



結晶性-結晶性2元ブロック共重合体の 等温結晶化による高次構造変化

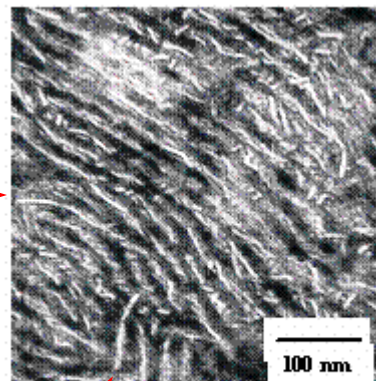
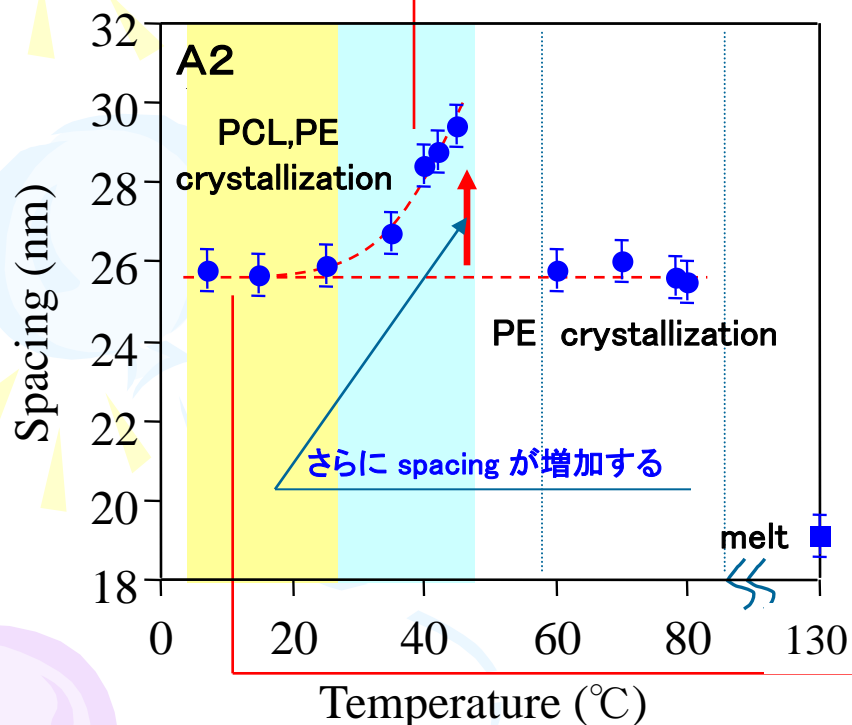
東工大 理工 〇野島 修一、桜井拓也、大熊 雄也

序2 結晶性-結晶性2元ブロック 共重合体の結晶化

poly(ϵ -caprolactone)-*block*-polyethylene

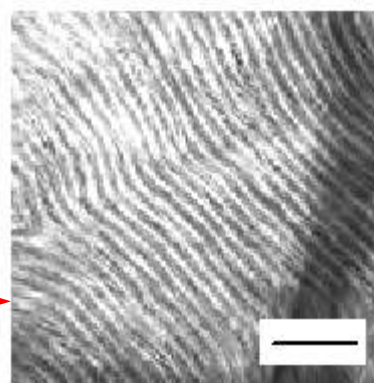
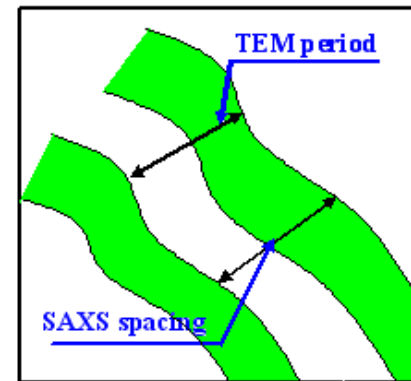
$T_{m,PCL} \sim 59^\circ\text{C}$

$T_{m,PE} \sim 97^\circ\text{C}$



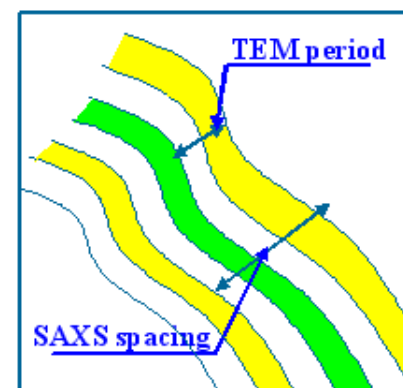
$T_c = 42^\circ\text{C}$

PEラメラくり返し構造→PCLラメラくり返し構造
の構造再配列が起こる

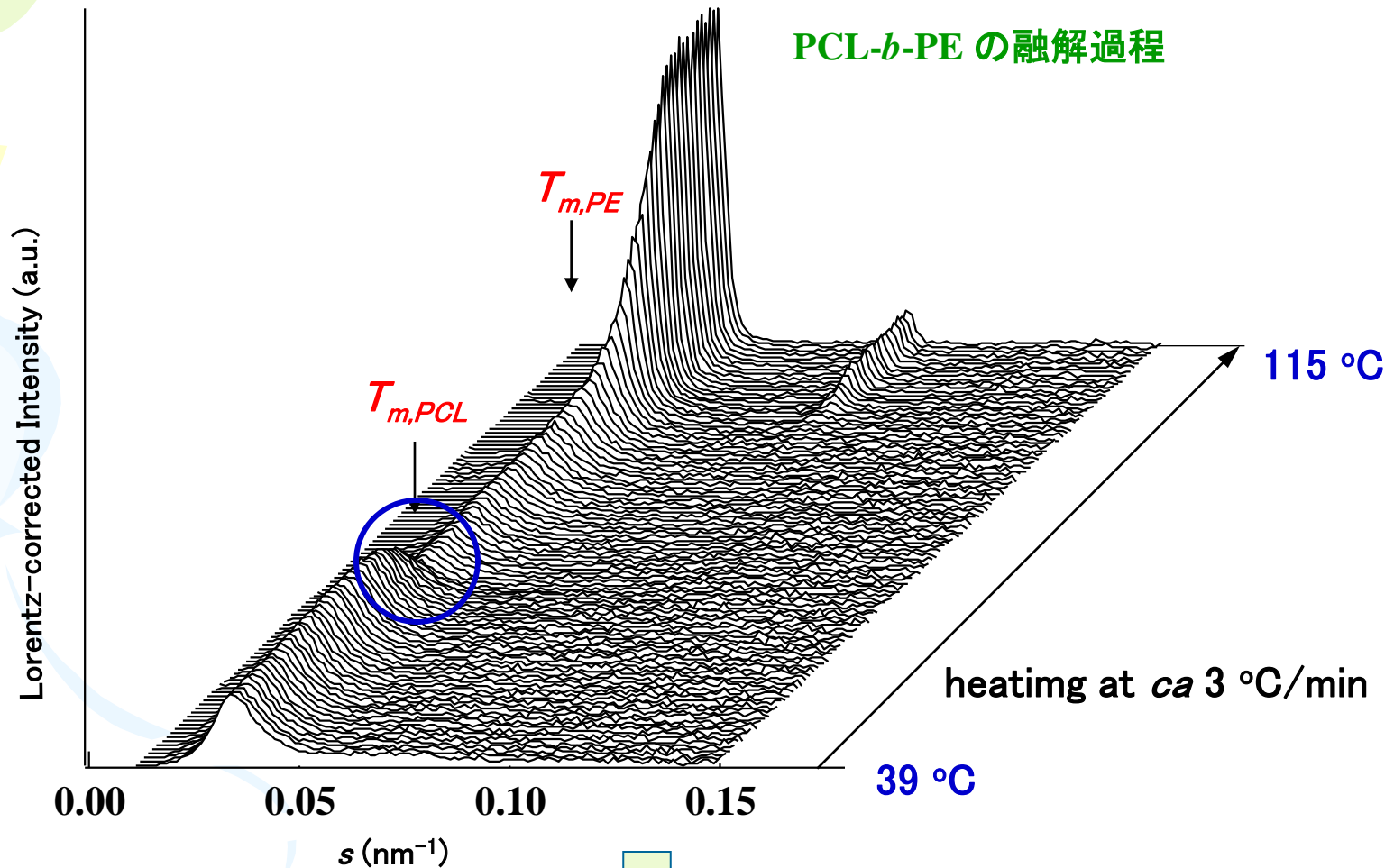


$T_c = 7^\circ\text{C}$

PEラメラくり返し構造内でPCLブロックが
結晶化する



序3 結晶性-結晶性2元ブロック 共重合体の融解1

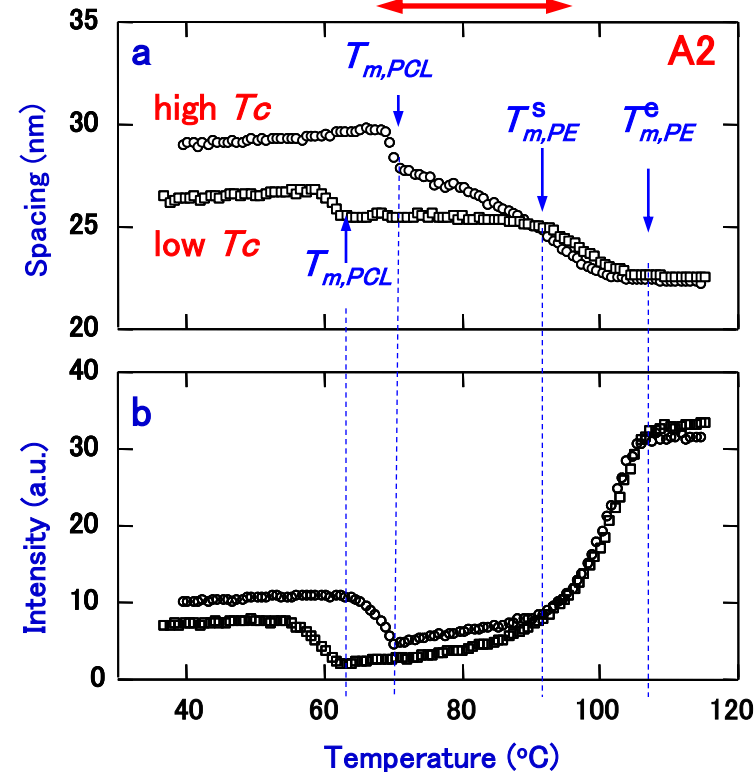


PCL ブロックの融解時に散乱曲線が大きく変化する

序4 結晶性-結晶性2元ブロック 共重合体の融解2



PCL blocks melt but PE crystals still exist



この原因は、融解前の長時間にわたる等温結晶化による高次構造変化である
と考え、この高次構造変化を明らかにすることを本研究の目的とする。



○ サンプル

Poly(ϵ -caprolactone)-*block*-polyethylene 2元ブロック共重合体 (PCL-*b*-PE)

	M_n	M_w/M_n	PCL:PE	$T_{m,PCL}$	$T_{m,PE}$
E36	13,000	1.16	64 : 36 (vol%)	59 (°C)	97 (°C)

○ 測定方法

○ ラメラくり返し構造周期の測定

a) 放射光X線小角散乱法 (SR-SAXS) (結晶化初期過程)

KEK・PF BL-10C (課題 No. 2006G078)

b) 通常のX線小角散乱法 (C-SAXS) (結晶化中・後期過程)

○ 結晶化度の測定

a) 示差走査熱量計 (DSC)

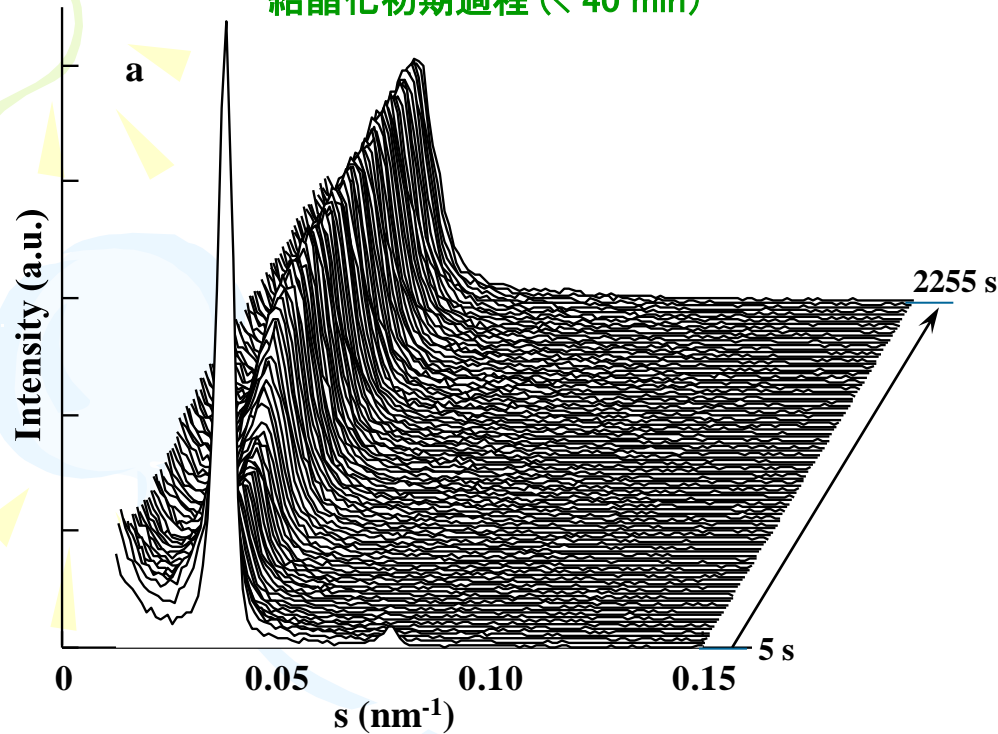
b) 赤外吸収法 (FTIR)

結果 1 長周期の結晶化時間依存性



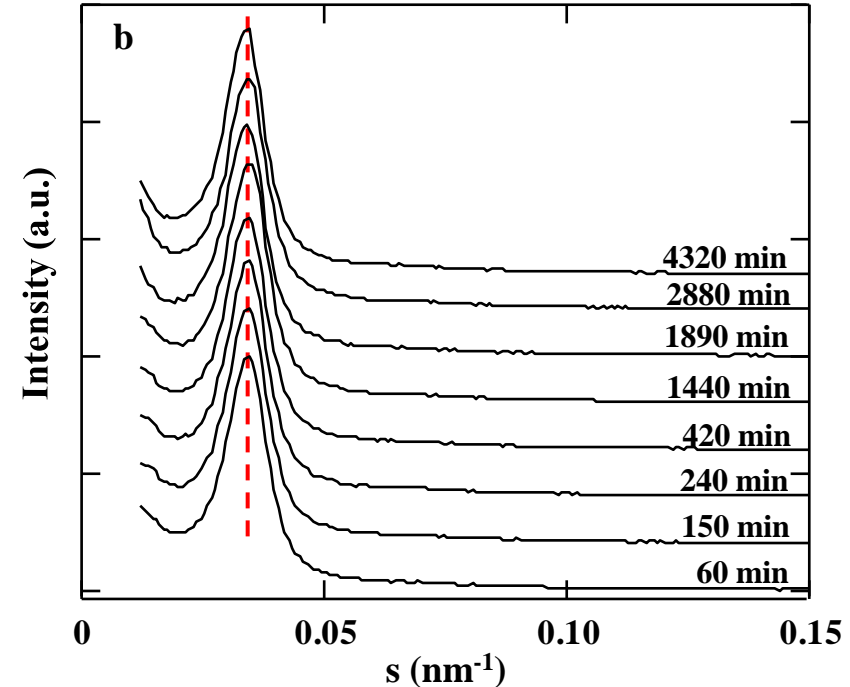
SR-SAXS

結晶化初期過程 (< 40 min)



C-SAXS

結晶化後期過程 (< 4320 min)

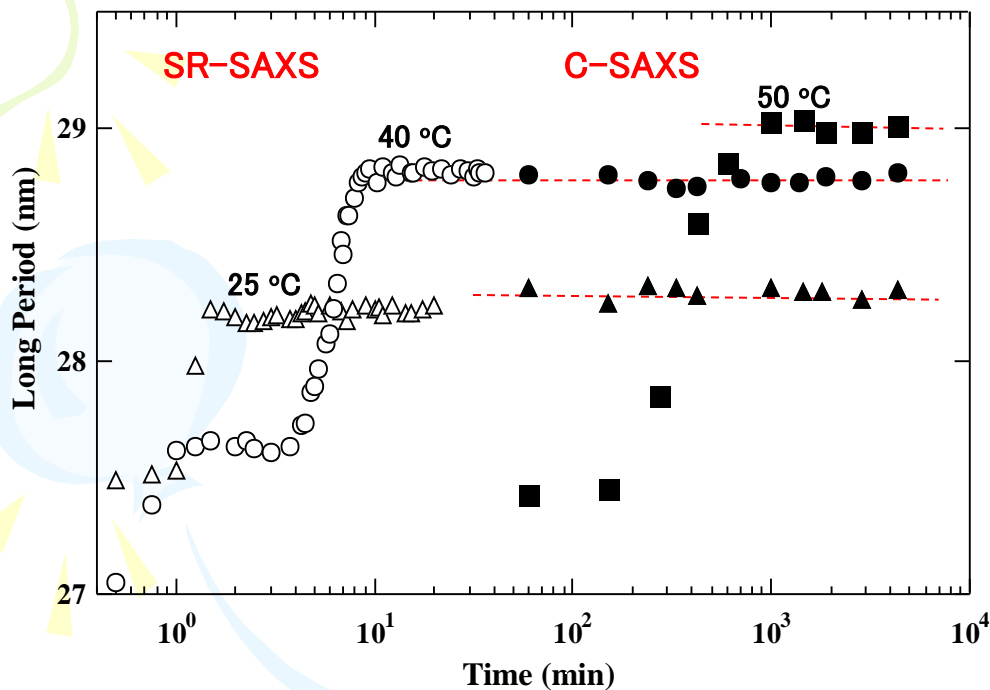


各結晶化温度において、ラメラくり返し構造の周期の
結晶化時間依存性を求める

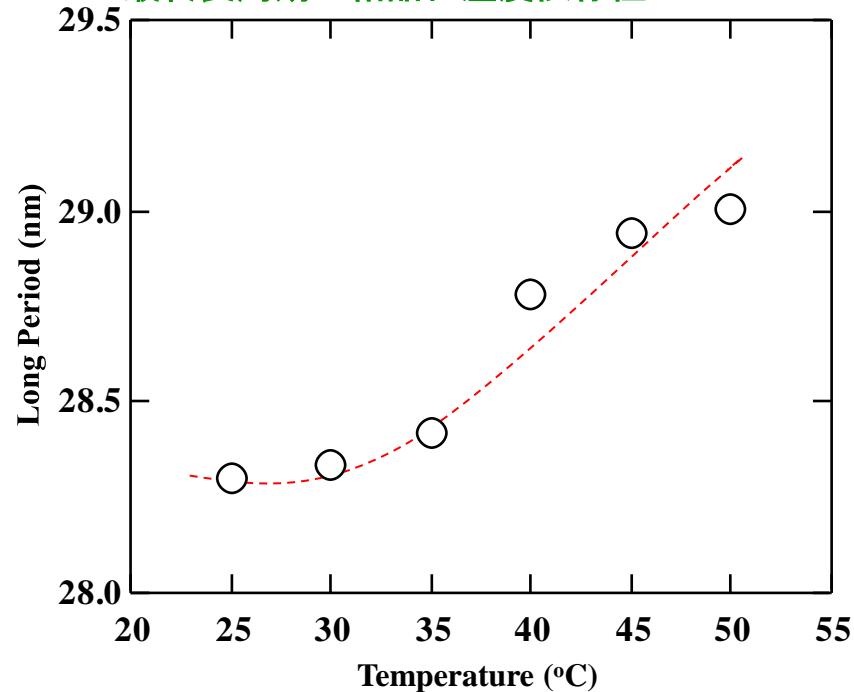
結果 2 長周期の結晶化時間依存性



長周期の結晶化時間依存性



最終長周期の結晶化温度依存性

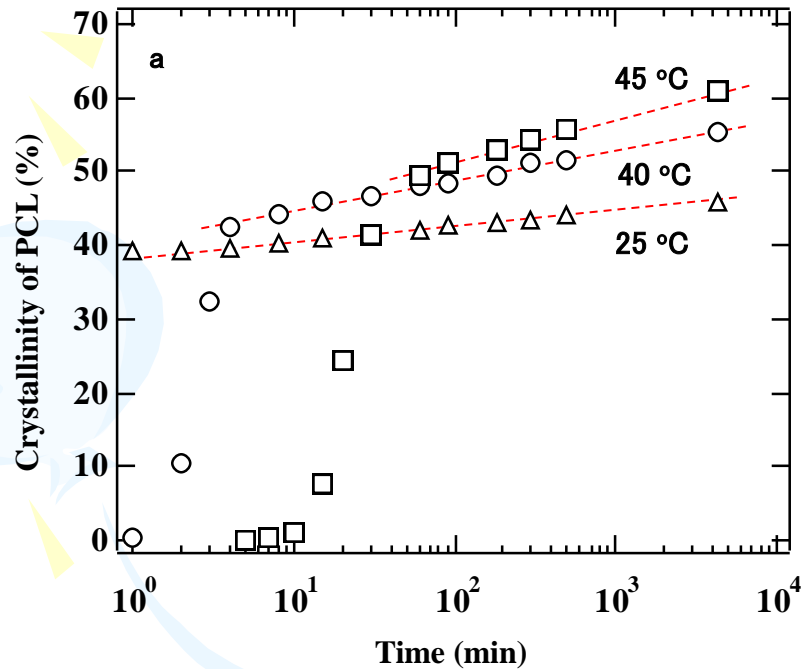


結晶化後期過程では長周期は一定であり、結晶化温度の上昇とともに増加する

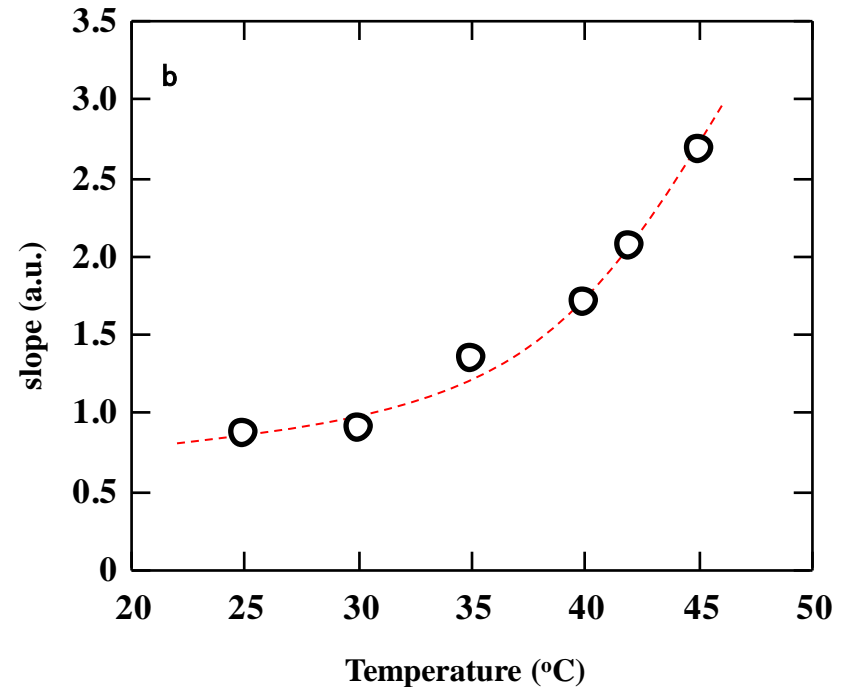
結果 3 結晶化度の結晶化時間依存性 (DSC)



DSC による PCL ブロックの結晶化度



傾きの結晶化温度依存性

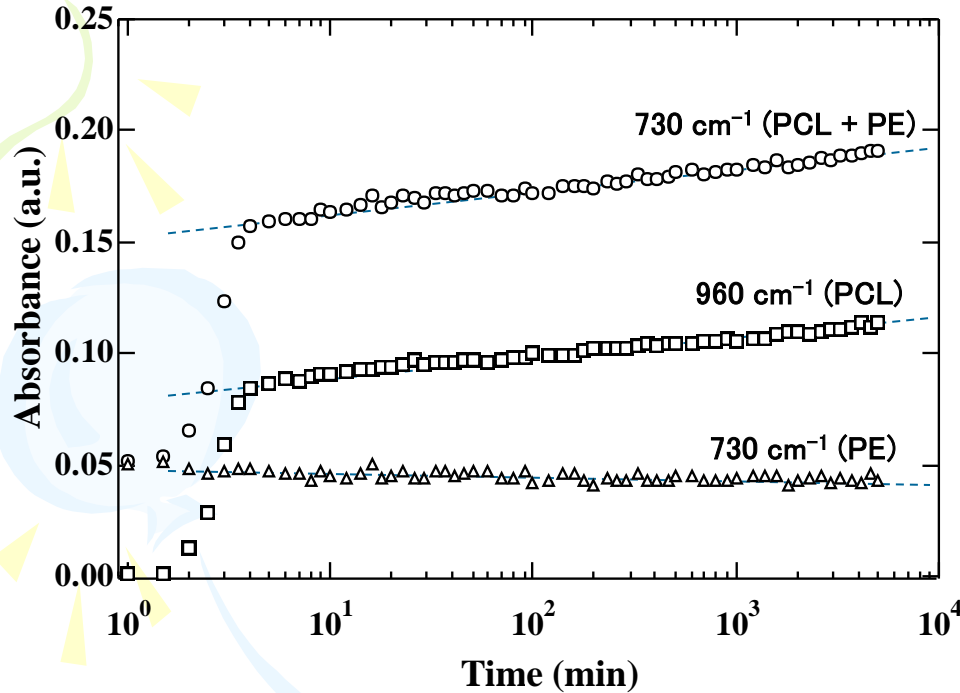


結晶化後期過程において、PCLブロックの結晶化度が有意に増加する。結晶化温度の上昇と共に増加の割合が増える

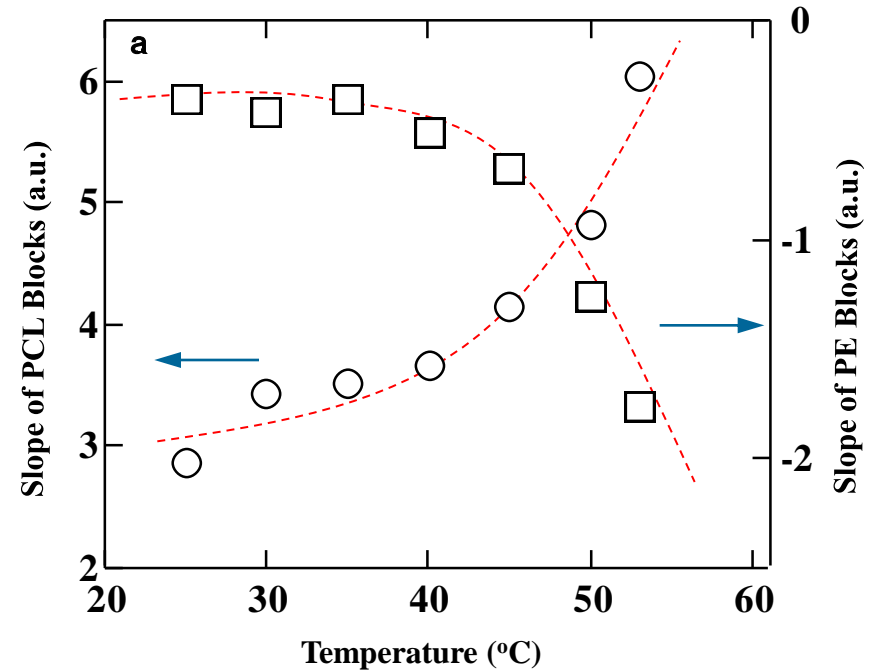
結果 4 結晶化度の結晶化時間依存性 (FTIR)



FTIR による PCL ブロックと PE ブロックの結晶化度



傾きの結晶化温度依存性

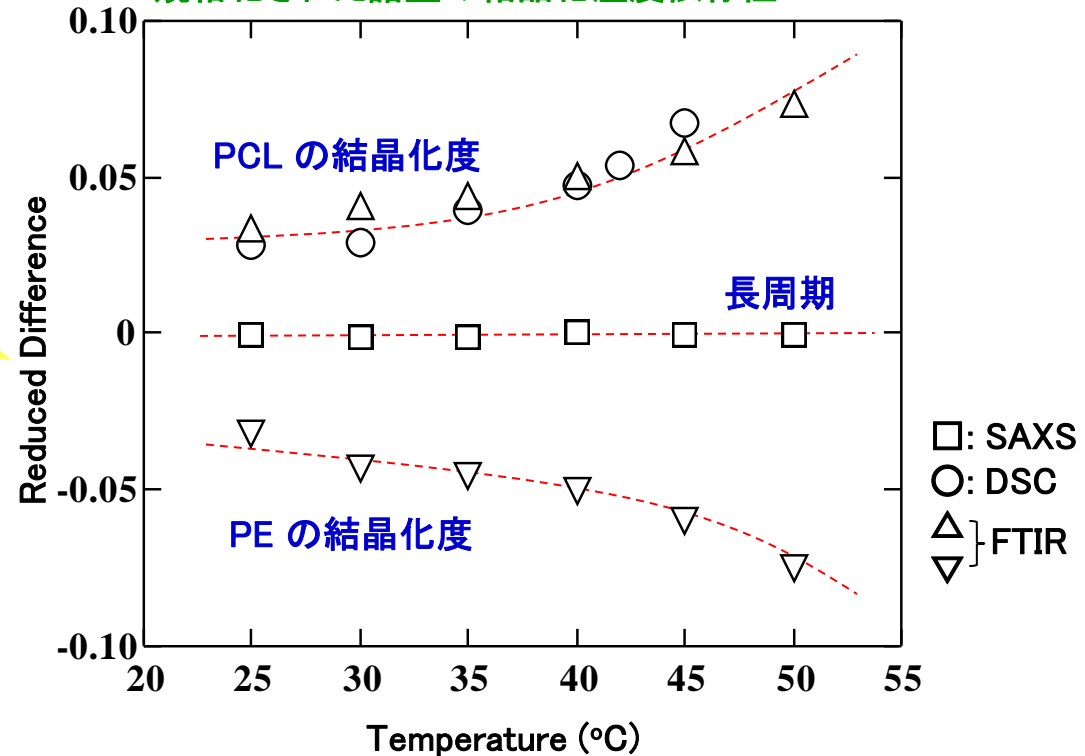


結晶化の後期過程では、PCLの結晶化はさらに進むが、同時にPEブロックの部分的融解が起こる

結果 5 高次構造の結晶化時間依存性 (FTIR)



規格化された諸量の結晶化温度依存性



$$\frac{A(4300) - A(1000)}{A(1000)}$$

(A = 長周期、結晶化度)

結晶化後期過程では、見かけ上高次構造は一定であるが、高次構造の詳細（結晶化度）は変化している。

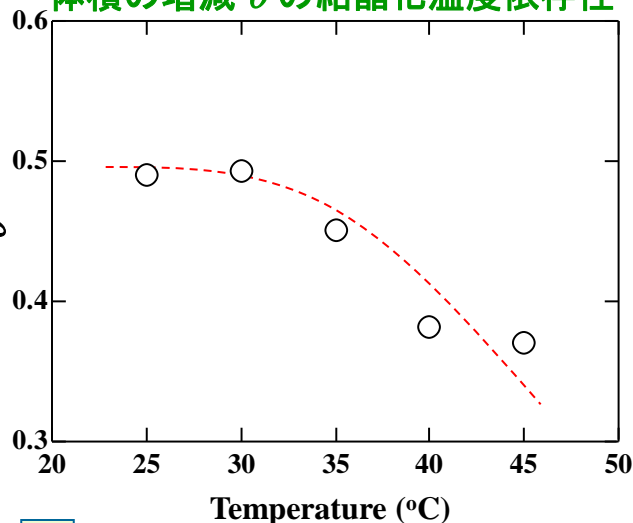
PCL-*block*-PE の長時間 (~ 3 days) にわたる等温結晶化では、
PCL ブロックの結晶化による体積減少によって、PE
ブロックの融解（体積増加）が誘発されると考えられる

PLLA-*b*-PCL での結晶化

I. W. Hamley et. al.
Macromol. Chem. Phys. **207** 941 (2006).

PE の融解による体積増加
PCLの結晶化による体積減少

体積の増減 θ の結晶化温度依存性



PCL ブロックの結晶化による体積減少は PE ブロックの
融解による体積増加より圧倒的に大きい

PCL-*b*-PE の長時間 (~ 3 days) にわたる等温結晶化では、

- 1) ラメラくり返し構造の周期は変化しない
- 2) PCL ブロックの結晶化度は徐々に増加する
- 3) PE ブロックの結晶化度は徐々に減少する
- 4) PCL ブロックの結晶化による体積減少は、PE ブロックの融解による体積増加より圧倒的に大きい