

結晶性 - 結晶性 2 元ブロック共重合体の長時間にわたる高次構造変化の追跡

東工大院理工 大熊雄也・桜井拓也・野島修一

長時間等温結晶化した結晶性 結晶性 2 元ブロック共重合体、poly(ϵ -caprolactone)-*block*-polyethylene (PCL-*b*-PE) を昇温すると、低融点ブロックである PCL の融解に伴い高次構造のくり返し周期 (長周期) の急激な減少が観察される [1]。この特徴的な融解過程は、昇温前の長期間にわたる結晶化による高次構造変化により引き起こされた可能性が考えられる。そこで本研究では、PCL-*b*-PE の長時間 (~5000 min) にわたる結晶化を、SR-SAXS、C-SAXS、WAXD、DSC、および、FTIR で追跡した。

用いた PCL-*b*-PE の分子特性は、 $M_n = 14,000$ 、 $M_w/M_n = 1.16$ 、PCL:PE = 64:36 (vol.%) である。PCL の融点は約 56 °C、PE の融点は約 95 °C である。このサンプルを両ブロックの熔融状態である 120 °C から結晶化温度 $T_c = 25$ °C または 40 °C まで急冷することで両ブロックを等温結晶化した。結晶化の初期過程を SR-SAXS により、後期過程を C-SAXS により測定した。

Fig. 1 に SR-SAXS の結果の一例を示す。一次ピークの位置から長周期を求め、C-SAXS からの結果と合わせた図が Fig. 2 である。Fig. 2 より結晶化初期 (~10 min) には PE の結晶化とそれに続いて起こる PCL の結晶化により長周期の増加が起こるが、その後の長周期の変化はほとんど観察されず、高次構造はほとんど変化していないと推測される。

しかし、同様の熱履歴に対して行った DSC と FTIR 測定により、結晶化の後期過程では PCL の結晶化がさらに進行し、同時に PE の結晶化度が徐々に減少していることが分かった。すなわち、PCL の結晶化に伴う PCL ラメラの厚化と PE の融解に伴う PE ラメラの薄化が起こり、見かけ上長周期が変化していないと予想される。

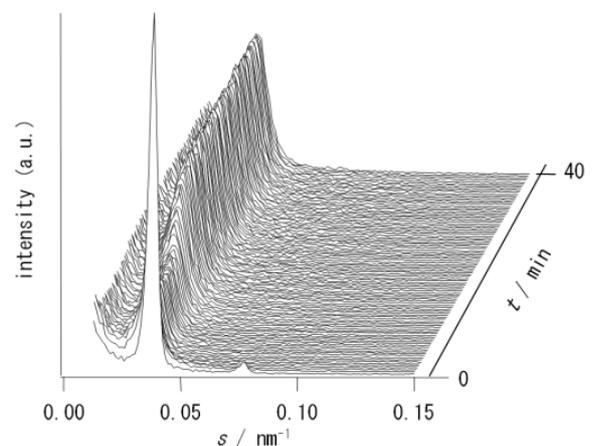


Fig.1 SR-SAXS curves from PCL-*b*-PE during crystallization at 40 °C

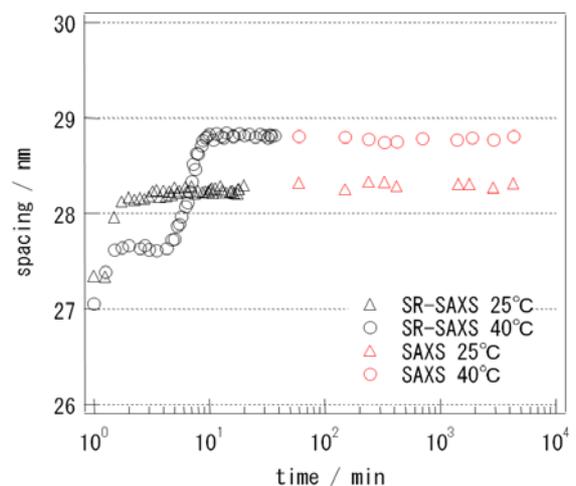


Fig.2 Crystallization time dependence of long period for PCL-*b*-PE crystallized at 25 °C (,) and 40 °C (,)

[1]. S. Nojima, et al., *Macromolecules*, **40**, 7566 (2007).