

## 結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体で観察される特異的融解挙動

東工大院理工 戸波敬子・比嘉友紀・野島修一、 日本ゼオン 角替靖男

<緒言> 我々は今まで、結晶性ブロックの融点と非晶性ブロックのガラス転移温度が共に同じ温度領域(110~140 )にある結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体、ポリノルボルネン(結晶性)-*block*-ポリノルボルネン誘導体(非晶性)(NB-*b*-NBX) の結晶化・融解過程を、放射光を用いた時分割 X 線小角散乱(SR-SAXS)法により追跡してきた。その結果、この系の昇温の際に、NB の融解温度付近で小角側の散乱が急激に増加する現象を見出した。この事実は結晶化した高次構造からミクロ相分離構造への構造転移の際に、第 3 の高次構造が出現することを示唆している。本研究ではこの小角側の散乱がどのような条件で観測されるかを詳細に調べることを目的とする。

<実験> 用いた試料は、分子量 21,000~60,000、NB の mol 分率 0.20~0.89 を持つ種々の NB-*b*-NBX である。これらの試料を 200 で 5 時間アニールした後徐冷(Fig.1-A)し、その後 5 /min で昇温した時の融解過程を SR-SAXS 法により測定した。また同じ昇温条件で DSC 測定も行った。さらに、NB の mol 分率が 0.75 の試料について、200 で 3 時間アニールした後、各結晶化温度(50~125 )で 7, 14 時間等温結晶化した場合(Fig.1-B, 1-C)と、200 で 5 時間アニールした後急冷した場合(Fig.1-D)の二つの熱履歴を与えた試料の昇温過程も追跡した。

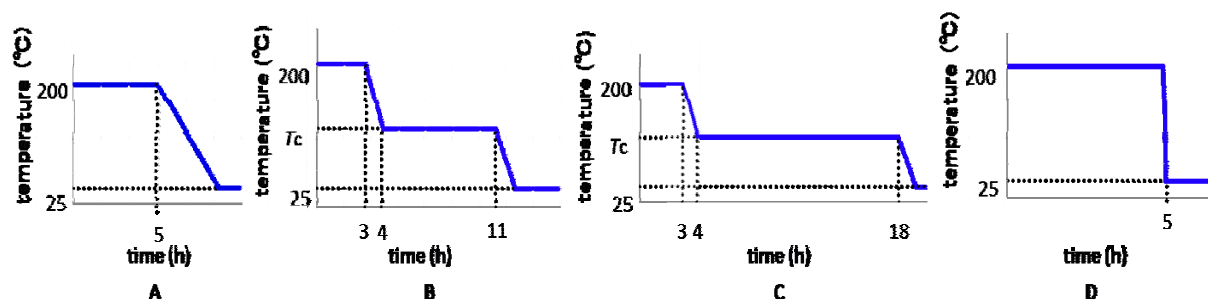


Fig. 1 Thermal history applied to the samples for crystallization

<結果・考察> NB の mol 分率が 0.65 を超える NB-*b*-NBX の融解時においてのみ、小角側に強い散乱が見られた(Fig.2 の赤矢印)。NB の mol 分率が増加するに従い、この散乱強度は大きくなった。また、その散乱が出現する温度領域は DSC 測定により得られた NB の融解温度領域と一致した。さらに、Fig.1 の熱履歴で等温結晶化した試料では、Fig.1-D, A, B, C の順に小角側に出現する散乱の強度が大きくなった。つまり、ミクロ相分離構造を維持したまま結晶化した場合よりも、結晶化時に構造再配列した場合の方が、小角側の散乱が強く出現した。

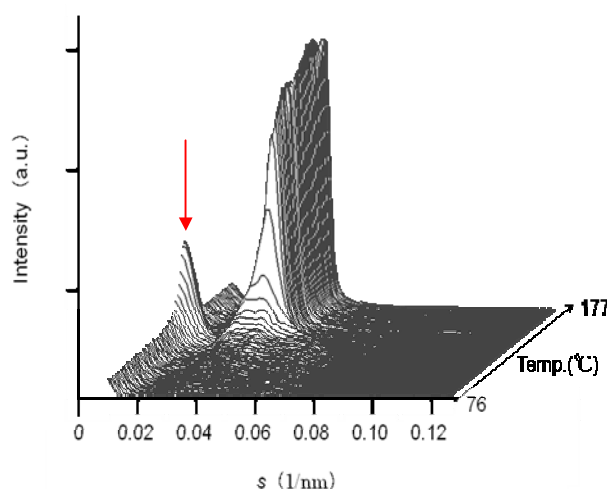


Fig.2 Time-resolved small-angle X-ray scattering curves from NB-*b*-NBX (NB:NBX=80:20) during heating from 76 to 177