

# 様々な大きさのシリンダー状ナノ空間に拘束された ホモポリマーの結晶化

## Crystallization of Homopolymers Confined in Cylindrical Nanodomains with Various Dimensions

○嘉手納 賢一<sup>1</sup>、中川慎太郎<sup>1</sup>、野島修一<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 東工大院理工

〈緒言〉 結晶性-非晶性2元ブロック共重合体(C-A共重合体)において、非晶性ブロックのガラス転移点が結晶性ブロックの融点より十分高いとき、結晶性ブロックの結晶化は各種マイクロ相分離構造内で起こる。孤立ナノ空間(球状またはシリンダー状マイクロ相分離構造)内に拘束されたブロック鎖の結晶化は空間的制約により著しく阻害されることが知られているが、その結晶化には鎖末端のナノ空間界面への固定も影響していると考えられる。我々は以前、ブロック間に光開裂性基を有する C-A 共重合体を用いて、シリンダー状ナノ空間内に拘束されたブロック鎖とホモポリマーの結晶配向を比較することで、鎖末端のナノ空間界面への固定の影響について考察した<sup>1)</sup>。本研究では、様々な大きさのシリンダー状ナノ空間を創製し、この固定が結晶化挙動と結晶配向に与える影響を調査した。

〈実験〉 試料はブロック間に光開裂性基を有する poly( $\epsilon$ -caprolactone)-*block*-polystyrene (PCL-*b*-PS)2元ブロック共重合体であり、PSのガラス転移点以上でPCLブロックがシリンダー状に凝集したマイクロ相分離構造を形成する。PSのガラス転移点以下で紫外線を照射し光開裂性基を開裂させることで、シリンダー状ナノ空間内にPCLホモポリマーが拘束された系を調製した。このホモポリマー系と、紫外線照射前のブロック鎖が拘束された系の結晶配向と結晶化挙動を、シリンダー径の異なるいくつかの試料について調査した。マイクロ相分離構造は小角X線散乱(SAXS)測定を用いて同定し(Figure)、結晶配向はせん断によりシリンダーを一軸配向させた試料の広角X線回折(WAXD)測定により調査した。等温結晶化時の結晶化挙動は、示差走査熱量(DSC)測定により調査した。

〈結果・考察〉 すべての試料において、PCL結晶のc軸はシリンダー軸に対して垂直に配向した。シリンダー径の小さな試料ではb軸がシリンダー軸に対して平行に配向したが、シリンダー径が大きくなるにつれてb軸の配向の自由度が増加した。また、結合点を開裂させることによって、b軸の配向はより自由になる傾向が見られた。これらの傾向は、シリンダー状ナノ空間による空間的制約と鎖末端のナノ空間界面への固定が、結晶配向に影響を与えていることを示唆する。当日は結晶化挙動についても議論する。

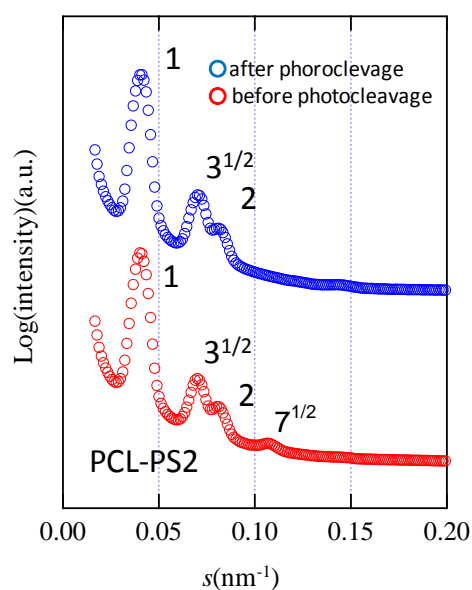


Figure. 光開裂前後の  
PCL-*b*-PS の SAXS 曲線

1) Nojima, S. et al., *Macromolecules* **2010**, 43, 3916