

結晶性-結晶性 2 元ブロック共重合体のラメラ構造に 拘束された低融点ブロックの融点上昇

Significant increase in melting temperature of constituent blocks confined in crystallized lamellar morphology of crystalline-crystalline diblock copolymers

○桜井 拓也¹、野島修一¹

¹東工大院理工

<緒言> 両ブロックの融点が十分離れている結晶性 - 結晶性2元ブロック共重合体中で高融点ブロックが結晶化しラメラくり返し構造を形成する場合、低融点ブロックはこのラメラくり返し構造内で結晶化する。本研究では結晶性 - 結晶性 2 元ブロック共重合体である Poly(ϵ -caprolactone)-*block*-Polyethylene (PCL-*b*-PE) を用いて、PE ブロックの作るラメラくり返し構造中に拘束された PCL ブロックの融解挙動を調査した。この系では両ブロックの融点がそれぞれ $T_{m,PCL} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{m,PE} = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$ であり、PE ブロックの作るラメラくり返し構造中で PCL ブロックを結晶化、融解させることが可能である。

<実験> 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により、PCL-*b*-PE が与えられた熱履歴に対してどのような高次構造を形成するのかを追跡した。また示差走査熱量 (DSC) 測定を用い PE ラメラに拘束された PCL ブロックの融解挙動を調査した。PCL ブロックの融解挙動はその分子量や組成に強く依存するため、前駆体 PCL-*block*-Poly(1,3-butadiene) (PCL-*b*-PB) の融解挙動と比較させた。

<結果・考察> SAXS 測定では溶融状態 ($110\text{ }^{\circ}\text{C}$) でマイクロ相分離構造の形成が確認でき、その後 PE ブロックを $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下で結晶化させると、一部の系を除いて散乱ピーク位置の有意な変化が認められた(Fig)。すなわち、PE ブロックの結晶化により、マイクロ相分離構造からラメラくり返し構造への構造転移が起こった。DSC 測定において、結晶化温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ での PCL-*b*-PE の PCL ブロックの融点は、PCL-*b*-PB の融点に比べて有意に高くなった。また PCL ブロックの体積分率 (ϕ_{PCL}) の増加に従い、その差 ($\Delta T_{m,PCL}$) は徐々に大きくなっていく。これらの結果から、PCL ブロックは非摂動状態に比べラメラ垂直方向へ伸びており、この鎖の伸長が PCL ブロックの融点の上昇に起因していると考えられる。

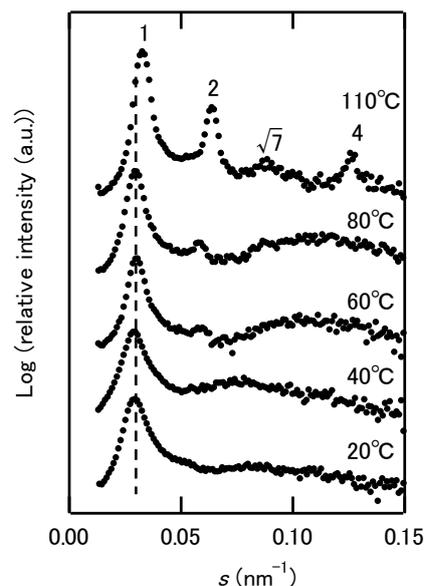


Fig. One-dimensional SAXS curves for PCL-*b*-PE measured at each temperature indicated.