

# 水平方向の温度勾配下で結晶化させた ポリエチレングリコールの結晶ラメラに関する研究

## Studies on Crystalline Lamellae of Poly(ethylene glycol) Crystallized Under a Horizontal Temperature Gradient

木村剛、佐々木園、櫻井伸一・京都工芸繊維大学

結晶性高分子を温度勾配下で結晶化させると、温度勾配方向に結晶ラメラが配向することが期待される。このことを検証するために、ポリエチレングリコール(PEG)を温度勾配下で結晶化させ、結晶ラメラ構造の配向状態の解析を2次元小角X線散乱(2d-SAXS)法によって行った。

用いた試料は分子量  $2.0 \times 10^4$  (和光純薬)のPEGであり、DSC測定で求めた融点は $63.5^\circ\text{C}$ である。この試料に直線的な温度勾配(高温側が $60^\circ\text{C}$ 、低温側が $40^\circ\text{C}$ になるように試料の左右の温度を設定した)を与えて結晶化させた。結晶ラメラの配向状態の解析はBL-9C, 15Aで2d-SAXS測定によって行った。具体的には、温度勾配方向にX線ビーム(ビームの直径は $0.50\text{mm}$ )の入射位置を $0.12\text{mm}$ ずつずらして室温で測定を行った。

図1は低温側から、(a)  $0.48$ , (b)  $0.72$ , (c)  $0.96$ , (d)  $1.20$ , (e)  $1.44$ , (f)  $2.04$  mmの位置にX線ビームを入射して測定した結果である。これらの位置での熱処理(結晶化)温度はそれぞれ、(a)  $43.3$ , (b)  $44.8$ , (c)  $46.4$ , (d)  $48.7$ , (e)  $51.4$ , (f)  $54.3^\circ\text{C}$  に対応する。

$q$ は散乱ベクトルの大きさであり、 $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ で定義される。 $\lambda$ はX線の波長、 $\theta$ は散乱角である。図1(a)から(f)のすべての領域では子午線方向に散乱が集中していることがわかる。この散乱は結晶ラメラの長周期に起因しており、結晶ラメラが図2のように温度勾配方向に配向していることを示している。図3に、図1の結果から評価した配向度と配向角を示す。結晶化温度が $40 \sim 48^\circ\text{C}$ の領域では、高温側のほうが配向度が高くなること、及び、配向角は $90^\circ$ に満たない(結晶ラメラは温度勾配に対して完全に平行ではない)ことがわかった。一方、 $48 \sim 54.3^\circ\text{C}$ の領域では、配向係数は $0.8$ 付近でほぼ一定、配向角はほぼ $90^\circ$ であることが明らかになった。

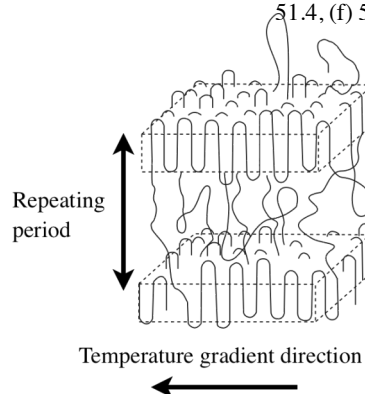


Fig.2 Schematic illustration of crystalline lamellae.

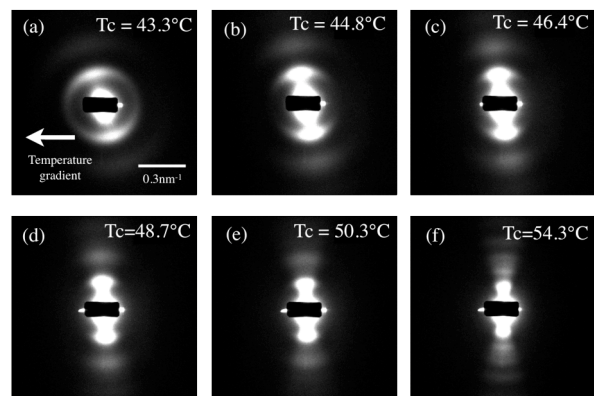


Fig.1 2d-SAXS patterns measured at room temperature for the PEG sample crystallized in a temperature gradient. The position of the incident beam is (a)  $0.48$ , (b)  $0.72$ , (c)  $0.96$ , (d)  $1.20$ , (e)  $1.44$ , and (f)  $2.04\text{mm}$  from the cooler side wall, corresponding to (a)  $43.3$ , (b)  $44.8$ , (c)  $46.4$ , (d)  $48.7$ , (e)  $51.4$ , (f)  $54.3^\circ\text{C}$ , respectively.

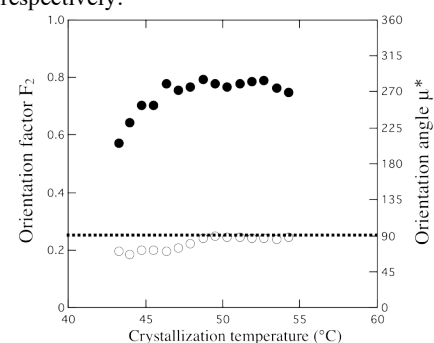


Fig.3 Orientation angle  $\mu^*$  (○) and the orientation factor  $F_2$  (●) as a function of crystallization temperature.