

ナノシリンダー内に拘束されたブロック鎖/ホモポリマー 混合系の結晶化挙動：シリンダーサイズの効果

Crystallization Behavior of Block Chain/Homopolymer Blends Confined in Nanocylinders: Effects of Cylinder Size

田中 匠¹、○中川 慎太郎¹、野島 修一¹

¹ 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。中でも球状やシリンダー状マイクロ相分離構造が作り出す孤立ナノドメイン内でのブロック鎖の結晶化は大きな制約を受けることが知られている。その制約は主にナノドメインによる空間的拘束に起因すると考えられるが、ブロック鎖の片末端がナノドメイン界面に固定されていることも結晶化に影響を及ぼすと思われる。我々は以前、ブロック間に光開裂性基を有するC-A共重合体を用いてナノシリンダー内に拘束されたブロック鎖とホモポリマーの結晶化挙動を比較し、ブロック間結合点の存在が結晶化に有意な影響を与えることを示した¹。またそれらの結晶化速度の違いはドメインサイズに強く依存することも分かった²。本研究では、ブロック間結合点が結晶化に与える効果をより深く理解するために、ナノシリンダー内にブロック鎖とホモポリマーのブレンドが拘束された系の結晶化挙動を、ブレンド中のホモポリマー分率の関数として調査した。

〈実験〉 *o*-nitrobenzyl 基(ONB 基)をブロック間に有する poly(ϵ -caprolactone)-*block*-polystyrene (PCL-*b*-PS) 2元ブロック共重合体を試料として用いた。この系は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。マイクロ相分離構造形成後、常温で紫外線を照射しONB基を開裂させることで、硬いPSマトリクスに囲まれたナノシリンダー内にPCLのブロック鎖とホモポリマーのブレンドが拘束された系を調製した。ブレンド中のホモポリマー分率は紫外線の照射時間を調節することで制御した。マイクロ相分離構造の同定はKEK-PF BL-10Cでの小角X線散乱(SAXS)測定によって行われ、等温結晶化挙動は示差走査熱量(DSC)測定により観察された。

〈結果・考察〉 SAXS測定から、試料はいずれもシリンダー状マイクロ相分離構造を形成すること、およびPCLブロックの融点以上(60℃程度)への昇温や紫外線照射を行なってもナノシリンダー構造が変化しないことが確認された。DSC測定による等温結晶化実験はいずれの試料においても結晶化が孤立ナノドメインに拘束された結晶化に特有の指数関数型で進行することを明らかにした。シリンダーサイズの異なるいくつかの系の結晶化速度のホモポリマー分率依存性から、ドメイン界面に固定された鎖末端は核化を促進するだけでなく鎖全体の運動性への寄与を通じて結晶化を阻害する効果も持ち、シリンダーサイズに応じてこれら2つの効果の大きさが相対的に変化することが示唆された。

¹ Nojima, S. et al. *Macromolecules*, 2008, **41** 1915

² Nakagawa, S. et al. *Macromolecules*, in press