

Title	2元ブロック共重合体を含む2成分混合系の高次構造
Author(s)	黒田, 雅啓
Citation	
Issue Date	1996-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2210
Rights	
Description	材料科学研究科, 修士

2元ブロック共重合体を含む2成分混合系の高次構造

黒田 雅啓 (野島研究室)

【目的】 ε -カプロラクトン-ブタジエン2元ブロック共重合体(PCL-*b*-PB)/ポリ ε -カプロラクトン(PCL)2成分混合系とPCL-*b*-PB/ポリブタジエン(PB)2成分混合系では、PCL-*b*-PB自身のミクロ相分離、成分間の液-液相分離、および、PCL鎖の結晶化が作用して複雑な高次構造を形成する。以前、PCL-*b*-PB/PCL系での球晶構造の定量的な解析から、成分鎖の結晶化後の高次構造中で、PCLとPCLブロック鎖はひとつのラメラを形成している(混晶形成)ことが示唆された。[†] 本研究では、PCL-*b*-PB/PCL系とPCL-*b*-PB/PB系において、成分鎖の結晶化前後の高次構造を解明することを目的とする。

【実験】用いた試料は、PCL-*b*-PB($M_w=11\,400$ 、 $M_w/M_n=1.22$ 、PCL:PB=66:34)、PCL($M_w=21\,000$ 、 $M_w/M_n=1.61$)、PB($M_w=8\,900$ 、 $M_w/M_n=1.07$)である。2成分混合系は、ベンゼンを共通溶媒とする溶媒キャスト法によって調製した。種々の組成のPCL-*b*-PB/PCL系、および、PCL-*b*-PB/PB系からの小角X線散乱(SAXS)曲線を種々の温度で測定し、融解状態でのミクロ相分離構造の周期 D (または、均一状態での濃度ゆらぎの周期)と結晶化後のラメラくり返し構造の周期 L を温度と組成の関数として算出した。さらに示差走査熱量計(DSC)測定により、種々の温度で結晶化した試料の融点 T_m と結晶化度を求めた。

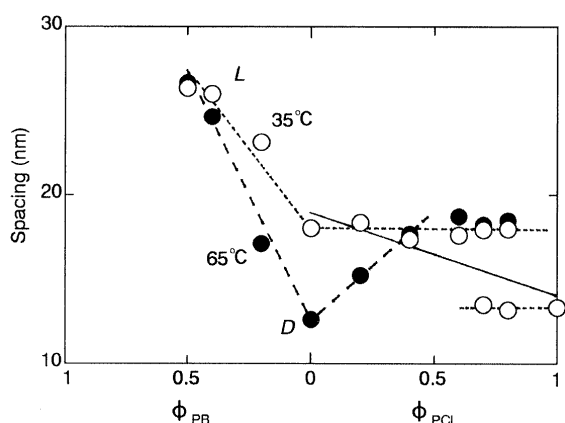


図1: SAXS法により求められた D (●)と L (○)の組成依存性。 ϕ_{PCL} と ϕ_{PB} はそれぞれ系中のPCLとPBの重量分率を表す。図中の実線は混晶を形成する時の L の組成依存性を示す。

【結果と考察】³⁵ ($< T_m$)と⁶⁵ ($> T_m$)における L と D の組成依存性を図に示す。(1)PCL-*b*-PB/PCL系では、 D は ϕ_{PCL} の増加と共に増加するが、 $\phi_{PCL} > 0.4$ ではほぼ一定になる。これは融解状態での成分間の液-液相分離を示唆している。一方、 L は ϕ_{PCL} の組成によらず一定であり、 ϕ_{PCL} の大きい系では、PCLのラメラくり返し構造に起因する L も現れる。この結果は、用いたPCL-*b*-PB/PCL系では、PCLとPCL-*b*-PBは別々の領域を作り結晶化し、混晶は形成していないことを示している。(2)PCL-*b*-PB/PB系では、 ϕ_{PB} の組成の増加に伴い D と L は増加する。したがって、融解状態では成分間の液-液相分離は起こらず、均一状態(または、ミクロ相分離した状態)である。結晶化後はラメラくり返し構造の非晶相中にPBが入ると考えられる。

[†] S. Nojima, D. Wang, and T. Ashida, *Polym. J.*, **23**, 1473 (1991).

keywords

結晶性-非晶性2元ブロック共重合体、2成分混合系、結晶化、高次構造