

Title	マイクロ相分離構造を有する ϵ -カプロラクトン-スチレン2元ブロック共重合体の結晶化と高次構造
Author(s)	垣平, 洋
Citation	
Issue Date	1999-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2589
Rights	
Description	Supervisor:野島 修一 助教授, 材料科学研究科, 修士

マイクロ相分離構造を有する ϵ -カプロラクトン-スチレン 2元ブロック共重合体の結晶化と高次構造

垣平 洋 (野島研究室)

【緒言】

結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体の結晶化挙動と最終高次構造は、結晶性鎖の融点 (T_m) 以上で存在するマイクロ相分離構造に大きく影響を受ける。ガラス転移温度 (T_g) が約 100 であるポリスチレンブロック (PS) と T_m が約 55 であるポリ (ϵ -カプロラクトン) ブロック (PCL) から成る 2 元ブロック共重合体 (PCL-*b*-PS) では、PCL が結晶化する前にポリスチレン領域がガラス化しているため、マイクロ相分離構造を維持したまま結晶化が進行すると予測される。本研究では種々の組成を持つ PCL-*b*-PS を合成し、様々なマイクロ相分離構造から PCL 鎖を結晶化させ、最終高次構造とその融解挙動を調べる。これらの結果より、PCL-*b*-PS の組成と結晶化後の高次構造との関係を明らかにすることを目的とする。

【実験】

PCL-*b*-PS は高真空下でアニオン重合法により合成した。Table 1 に本研究で用いた試料の分子特性を示す。これらの試料を、マイクロ相分離構造を有する溶融状態から T_m 以下の様々な結晶化温度 (T_c) に急冷し、24 時間等温結晶化した。試料の T_m 、及び、(重量分率) 結晶化度 (χ) は示差走査熱量計 (DSC) を用いて調べた。また結晶化後に形成する高次構造は、小角 X 線散乱 (SAXS) 法と透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により評価した。

【結果と考察】

PCL-*b*-PS を溶融状態 (マイクロ相分離状態) から急冷した時、PCL ブロックの体積分率 (ϕ_{PCL}) の大きい CL64 と CL70 では、 T_c が 20 から 50 の範囲で結晶化が認められた。結晶化した PCL 鎖の T_m はホモポリマーと同様に T_c と共に上昇したが、結晶化度は $\chi = 0.5$ 前後で T_c 依存性は認められなかった。等温結晶化した CL64 と CL70 からの SAXS 曲線は、ともに溶融状態と同じ位置に散乱ピークを持つ。すなわち、PCL 鎖はマイクロ相分離構造内で結晶化していると推察できる。Fig. 1 に室温で結晶化した CL64 の TEM 写真を示す。白い部分が RuO_4 によって染色された PS ドメインで、ラメラくり返し構造を形成していることが分かる。TEM 写真から得られた長周期は、SAXS 測定で得られた値と良く一致している。一方 ϕ_{PCL} の小さい CL31 は、20 から 50 の範囲では結晶化が起こらなかった。以上の結果より、この系では ϕ_{PCL} が大きい場合、溶融状態で存在するマイクロ相分離構造内で PCL 鎖が結晶化し、 ϕ_{PCL} の減少と共に結晶化が起こらなくなることが分かった。

Table 1. Characterization of polymers used in this study.

notation	polymer	total M_n^a	M_w / M_n^a	PCL : PS ^b (vol.%)
CL70	PCL- <i>b</i> -PS	39,000	1.35	70 : 30
CL64	PCL- <i>b</i> -PS	34,000	1.29	64 : 36
CL33	PCL- <i>b</i> -PS	33,000	1.15	33 : 67
CL31	PCL- <i>b</i> -PS	25,000	1.36	31 : 69
PCL1	PCL	7,000	1.57	—

^aDetermined by GPC. ^bDetermined by ¹H-NMR.

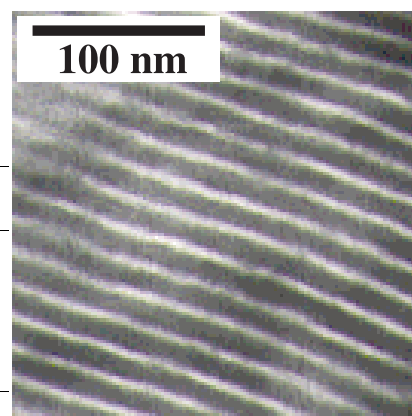


Fig. 1 Transmission electron microscopy image of CL64.

keywords

結晶性-非晶性 2 元ブロック共重合体, ミクロ相分離構造, ガラス化, 結晶化