

Title	くし形高分子の溶融状態の構造語
Author(s)	松井, 政徳
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2766
Rights	
Description	Supervisor:佐々木 伸太郎, 材料科学研究科, 修士

くし形高分子の溶融状態の構造

松井 政徳 (佐々木研究室)

[目的] 側鎖にアルキル基を有する「くし形高分子」では、アルキル基の炭素数が8を超えると側鎖が六方晶状に凝集する。この側鎖層は非晶性の主鎖層と交互に繰り返し層構造を形成する。主鎖部の柔軟性、側鎖部の数密度、両者の比容などが構造を規制し、側鎖間の割り込みや側鎖の方位が多様に変化する。X線図には側鎖の凝集に由来する鋭い4.2Åの回折が広角に、層構造の繰り返しに由来する回折が小角に現れる。昇温により秩序層は融点 T_m を示し崩壊するが、 T_m 以上でも小角にピークが残る。この溶融状態の構造を明らかにすることを目的とする。

[実験] Poly(acrylate)s, poly(methacrylate)s, および、poly(vinylester)s系のくし形高分子を用いた。側鎖アルキル基の炭素数 m を付して、PAm, PMm, PVmと記す。 $m=6\sim 18$ の試料について、平面IPを装備した(株)リガクRAXIS-IIcを用いてX線測定を行い、二次元画像データから必要な情報を抽出した。分子パラメーターとして、 $m=1$ のポリマー密度より、主鎖部(エステル基まで)の体積 v_0 を推定した。 v_0 PA, PVで約 100\AA^3 、PMで約 125\AA^3 であった。乱れた状態のアルキル基の体積はポリエチレンの非晶密度より、 $v_0^a = 27.2\text{\AA}^3 / \text{CH}_2$ と推定した。試料の密度は浮沈法により水-メタノール混合液を用い、 $25\sim 60^\circ\text{C}$ の間の温度で測定した。上記のパラメーターの値から求めたモノマー単位当たりの体積より計算した密度は、実測値と良く一致した。

[結果] 溶融状態について測定した小角反射の面間隔 d_H を m に対してプロットした(図1)。 $m > 8$ では、 $d_H / \text{\AA} = m + 10$ となった。低温側で観測されたような単純な層構造では、切片/傾き $= d_H / a = 4\sim 5$ となるはずであり、高温側は単純な層構造ではない。そこで、ブロック共重合体のマイクロ相分離構造とのアナロジーから、側鎖の海の中に主鎖円筒が六方晶状に配列したモデルを検討した。 d_H^2 のに対するプロットは期待された一本の線に乗らず、 $m=6\sim 18$ の範囲について同形の六方晶モデルは適用できないことが分かった。

$m=6$ について六方晶モデルを適用し主鎖円筒の太さを推定した。PA系では主鎖円筒の直径は約 12\AA 、円筒軸方向のモノマー単位あたりの高さunit heightは約 0.9\AA と見積もられた。検討の結果、主鎖円筒間の距離は一定ではなく、主鎖円筒が間隔 b で並んだ面が d_H の間隔で繰り返す図2aの構造モデルが妥当なことが分かった。 m の増加と共に距離 b は、それ以上に d_H の増加の方が大きく、六方晶構造から大きく変形する(図2b)。この構造は低温型層構造のなごりを残し、剛直な α -helix主鎖形態をもつポリ- α -アミノ酸エステル系の系で明らかにされた構造に類似している。

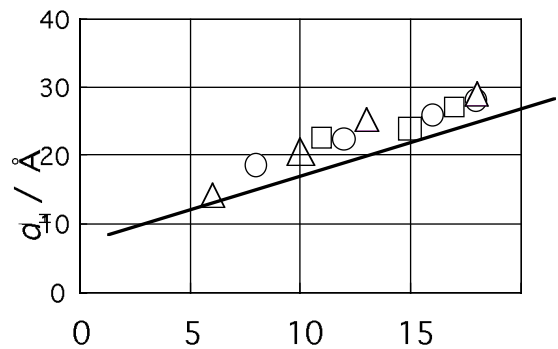
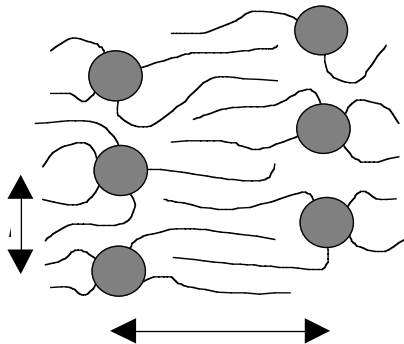


Fig. 1. Long spacing vs.

○: PA, □: PV, △: PM.

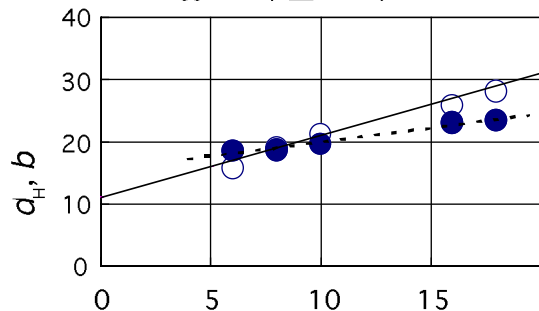


Fig. 2. (a) Packing model of main-chain cylinders in the amorphous state.

(b) Layer spacing d_H and side-by-side distance b for PA polymers.

Keywords: くし形高分子, 層構造, 溶融状態, X線回折