

Title	結晶性鎖を含むABA型3元ブロック共重合体の結晶化
Author(s)	赤羽, 理朗
Citation	
Issue Date	2002-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2893
Rights	
Description	Supervisor:野島 修一, 材料科学研究科, 修士

結晶性鎖を含むABA型3元ブロック共重合体の結晶化

赤羽 理朗 (野島研究室)

【緒言】我々はAB型結晶性-非晶性2元ブロック共重合体の結晶化過程、融解過程における高次構造変化について研究してきた。その結果、結晶化後の最終高次構造は熔融状態でのマイクロ相分離構造の安定性と結晶化の駆動力のバランスによって決定されることが明らかになった。マイクロ相分離構造がそれほど安定ではない系では結晶化によりラメラくり返し構造への構造再配列が起こり、マイクロ相分離構造が安定な系ではマイクロ相分離構造内で結晶化が起こる。本研究では、結晶性-非晶性-結晶性ABA型3元ブロック共重合体を合成し、ブロック鎖の結晶化によって形成する高次構造を、小角X線散乱(SAXS)法と示差走査熱量測定(DSC)により調べた。この系では、AB型2元ブロック共重合体の場合と異なり熔融状態でのマイクロ相分離構造において、一本の分子が複数の結晶相にまたがるようなブリッジ構造や非晶相で分子が引き返すようなループ構造が存在する。そのため、結晶化の際には、より複雑な挙動を示すはずである。そこで、AB型共重合体との比較によってABA型共重合体の特異性について調査した。

【実験】結晶性成分としてポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)、非晶性成分としてポリブタジエン(PB)を選択し、両末端官能性開始剤であるテトラメチレンジリチウムを用いて、リビングアニオン重合法により3元ブロック共重合体(PCL-*b*-PB-*b*-PCL)を合成した(Table 1)。2元ブロック共重合体であるH5はT2を半分に切ったものとほぼ同じサイズであり、両者の結果を比較することで3元ブロック共重合体の特異性を見いだせるものと期待される。各結晶化温度におけるPCL鎖の結晶化度はDSC測定により求めた。SAXS測定では熔融状態及び結晶化状態における試料からの散乱曲線を求め、散乱ピークの位置から高次構造のくり返し周期を算出した。

【結果・考察】SAXS測定によると、熔融状態から等温結晶化させた際、3元ブロック共重合体の散乱ピークの位置と形状が結晶化前後でほとんど変化していなかった。このことからT1、T2、およびT3では結晶化による高次構造再配列が起こっていないと考えられる。一方、H5では構造再配列が起こっている。

DSC測定の結果は、調べたすべてのブロック共重合体について結晶化温度の上昇に伴って結晶化度が低下した。3元ブロック共重合体の場合、ほぼ同じ長さの結晶性鎖を持つ2元ブロック共重合体と比較して低い結晶化度を示した。SAXS測定の結果と併せて考えると、3元ブロック共重合体では結晶化の際にマイクロ相分離構造を保ったまま結晶化し、結晶化に有利な形のラメラ繰り返し構造への構造再配列が起こらずマイクロ相分離構造内で結晶化したため、結晶化度が小さくなっていると考えられる。また、T3はH5に比べても分子量が小さいにもかかわらず、マイクロ相分離構造を保ったまま結晶化している。3元ブロック共重合体では、ブロック鎖の両端で結晶化が起こると、ブロック鎖が両端から束縛を受け、それ以降の分子運動が2元ブロック共重合体に比べて大きく制限される。そのため結晶化の駆動力がマイクロ相分離構造を壊すほど大きくなり、分子量の小さなT3においても構造再配列が起こらないと考えられる。

Table 1 Characterization of PCL-*b*-PB-*b*-PCL

notation	total M_n^a	M_w/M_n^b	PCL : PB : PCL (vol.%) ^c
T1	86000	1.9	12.5 : 75 : 12.5
T2	40400	1.8	27 : 46 : 27
T3	10000	1.3	21 : 58 : 21
H5 (diblock)	17000	1.3	58 : 42 (PCL : PB)

a: determined by VPO b: determined by GPC

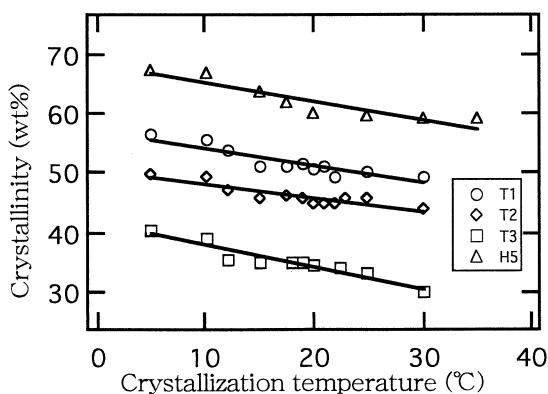
c: determined by ¹H-NMR

Fig. 1 Crystallinity of PCL blocks plotted against crystallization temperature for various block copolymers indicated.

Keywords : 結晶性、ABA型3元ブロック共重合体、小角X線散乱、DSC、結晶化度