T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	結晶性2元ブロック共重合体/結晶性ホモポリマーブレンド系の低融点成分の結晶化挙動
Title(English)	
著者(和文)	権藤覚
Author(English)	Satoru Gondo
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10113号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:野島 修一,扇澤 敏明,中嶋 健,川内 進,古屋 秀峰
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10113号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

平成 27 年度博士論文

結晶性 2 元ブロック共重合体/結晶性ホモポリマーブレンド系の低融点成分の結晶化挙動

東京工業大学大学院　理工学研究科

有機・高分子物質専攻　野島研究室

権藤　覚

A-B 2 元ブロック共重合体と A ホモポリマーの 2 成分ブレンドでは、A ホモポリマーの分子量が A ブロックのそれより十分小さい場合には、A ホモポリマーはミクロ相分離構造内で A ブロックと相溶して”Wet brush”を形成する。また、A ホモポリマーと A ブロックの分子量がほぼ等しい場合には、A ホモポリマーは A ブロックの中心付近に局在化して”Dry brush”を形成する。一方、結晶性-結晶性 A-B 2 元ブロック共重合体において B ブロックの融点が A ブロックの融点より十分に高い場合、B ブロックが先に結晶化してラメラくり返し構造を形成し、この構造中で A ブロックが結晶化する。これらを組み合わせると、B ブロックの結晶化によって形成するラメラくり返し構造中で A 鎖(A ブロックと A ホモポリマー)を結晶化させることができる。本研究では、B ブロックの融点が A ブロックの融点よりも十分に高い結晶性-結晶性 A-B 2 元ブロック共重合体と A ホモポリマーをブレンドした 2 成分系において、溶融状態から急冷した際に形成する高次構造と A 鎖の結晶化挙動を調査した。

融点の十分離れた結晶性-結晶性 2 元ブロック共重合体として Poly(ε-caprolactone)-*block*-polyethylene (PCL-*b*-PE)を用い、これに PCL ホモポリマー(h-PCL)をブレンドした。PCL 鎖(PCL ブロックと h-PCL)の融点はおよそ 60 ℃、PE ブロックの融点はおよそ 100 ℃であるので、ブレンドを溶融状態から急冷すると PE ブロックが先に結晶化してラメラくり返し構造を形成し、そこで PCL 鎖が結晶化する。PCL-*b*-PE は、まずリビングアニオン重合により前駆体である PCL-*block*-polybutadiene を合成し、それを水素添加することで得た。h-PCL はアルコールを開始剤とし、酸触媒を用いたモノマー活性機構により重合した。ブレンドはベンゼンを用いたキャスト法にて行い、h-PCL のブレンド量を調整することにより、PCL 鎖に対する h-PCL の体積分率(φ)の異なる種々のブレンドを調製した。

ブレンドの高次構造を決定するために小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。溶融状態の PCL-*b*-PE/h-PCL ブレンドは、PCL-*b*-PE の分子特性に応じて Wet brush または Dry brush を形成することが分かった。これらのブレンドを 70 ℃に急冷して PE ブロックのみを結晶化させると、ミクロ相分離構造からラメラくり返し構造への高次構造再配列が起こったが、h-PCL はこのラメラくり返し構造外へ排出されなかった。続いて 30 ℃へ急冷して PCL 鎖を結晶化させると、h-PCL はラメラくり返し構造中で結晶化した。示差走査熱量測定から得られた PCL 鎖の融点は、Wet brush と Dry brush のどちらもひとつで

あり、PCL-*b*-PE と h-PCL のマクロ相分離は起こっていないことが確かめられた。Wet brush では、φ の増加と共に PCL 鎖の融点が単調に減少し、PCL ブロックと h-PCL が混晶(Mixed lamellae)を形成していることが示唆された。一方 Dry brush では、PCL 鎖の融点が φ の増加に対して不連続に変化し、PCL ブロックと h-PCL が別々の結晶(Separated lamellae)を形成していると考えられる(図 1)。

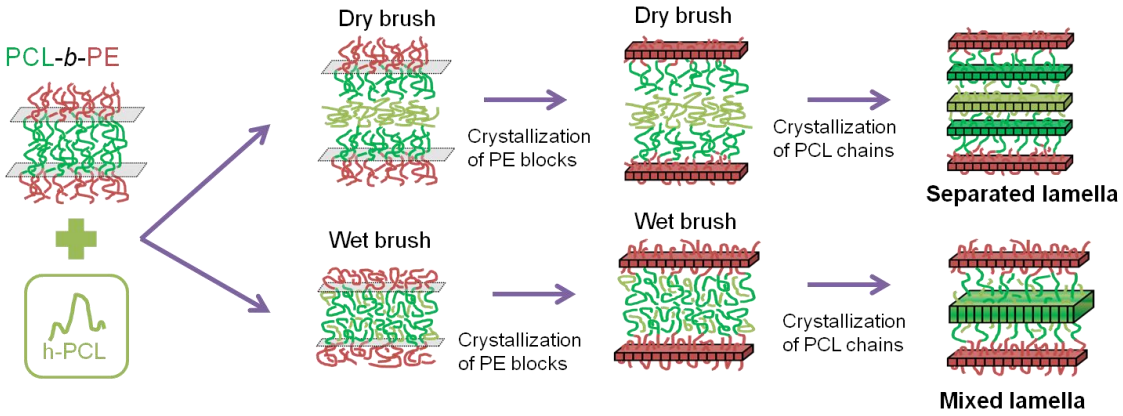

図 1. PCL-*b*-PE/PCL 2 成分ブレンドの高次構造の模式図

次に PCL 鎖の結晶化挙動を調査するために時分割 SAXS/広角 X 線回折(WAXD)同時測定を行った。ブレンドを溶融状態から 70 ℃へ急冷して PE ブロックのみを結晶化させてラメラくり返し構造を形成させ、引き続き 38 ℃へ急冷した後の PCL 鎖の結晶化挙動を追跡した。時分割 SAXS 測定から得られたラメラくり返し構造周期は、結晶化の進行に対しほとんど変化せず、PCL 鎖がラメラくり返し構造内で結晶化するという先の結果を支持した。結晶化度の指標となる SAXS の Invariant と WAXD の PCL 結晶に由来する(110)面からの回折ピーク強度は、いずれもシグモイダル型の時間発展を示した。規格化 Invariant が 0.5 に達する半結晶化時間($t_{0.5}$)を φ に対してプロットをすると、Dry brush では $t_{0.5}$ が φ の増加に伴い大きく減少したのに対し、Wet brush では φ によらずほぼ一定の値となった。求めた $t_{0.5}$ で結晶化時間を除算し、これに対して規格化した Invariant をプロットして結晶化メカニズムを比較すると、Dry brush と Wet brush の間に明確な差が見られた。すなわち、Dry brush では PCL ブロックと h-PCL が同時に結晶化を開始するが、両者の結晶化速度に有意な差があるため、結晶化の速い h-PCL の結晶化が終了した後も PCL ブロックの結晶化は続いた。一方 Wet brush では、PCL ブロックと h-PCL

が同時に結晶化を開始し同時に結晶化を完了するメカニズムが示唆された(図 2)。

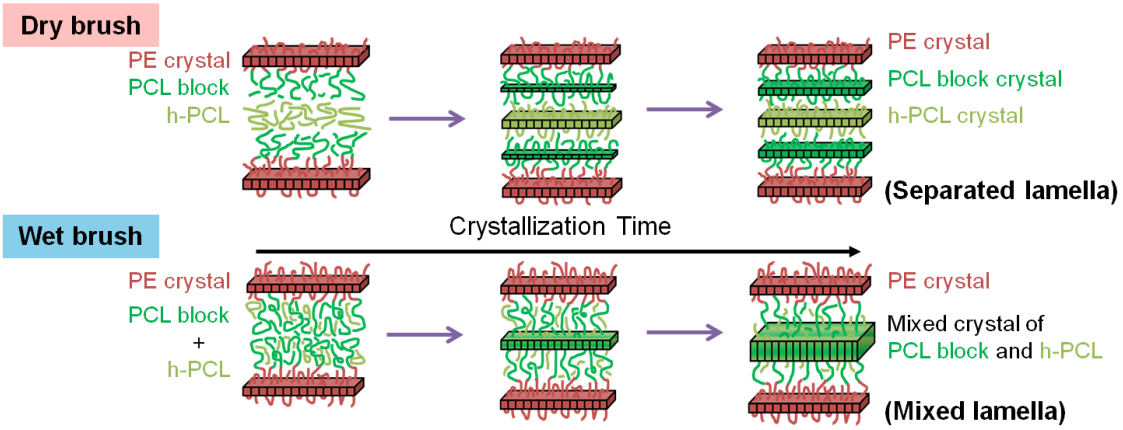

図 2. PCL 鎖の結晶化メカニズムの模式図

最後に PCL 鎖の結晶化温度(T_c)を変化させ、その結晶化挙動を時分割 SAXS 測定で追跡した。T_c を変化させてもラメラくり返し構造周期は大きく変化しなかったことから、h-PCL の結晶化は温度に因らず PE ブロックの作るラメラくり返し構造内で起こることが分かった。また、T_c の上昇に伴い PCL 鎖の結晶化速度が大幅に低下したため、$t_{0.5}$ の φ 依存性が顕著になった。しかしながら Dry brush と Wet brush のどちらにおいても、T_c による PCL 鎖の結晶化メカニズムの変化は見られなかった。

以上を要約すると、本研究では PCL-*b*-PE/h-PCL 2 成分ブレンドにおいて、結晶化に伴う高次構造と PCL 鎖の結晶化挙動を調査した。Dry brush を形成するブレンドでは、PE ブロックのラメラくり返し構造内で PCL ブロックと h-PCL は同時に結晶化を開始するが、それらの結晶化速度に有意な差があるため、結晶化の遅い PCL ブロックは h-PCL の結晶化が完了した後もゆっくりと結晶化した。一方、Wet brush を形成するブレンドでは、ラメラくり返し構造内での PCL ブロックと h-PCL の結晶化は終始同時に進行し、それらから成る混晶の形成を示唆した。PCL 鎖の結晶化温度を変化させてもこれらの結晶化メカニズムは変化しなかった。