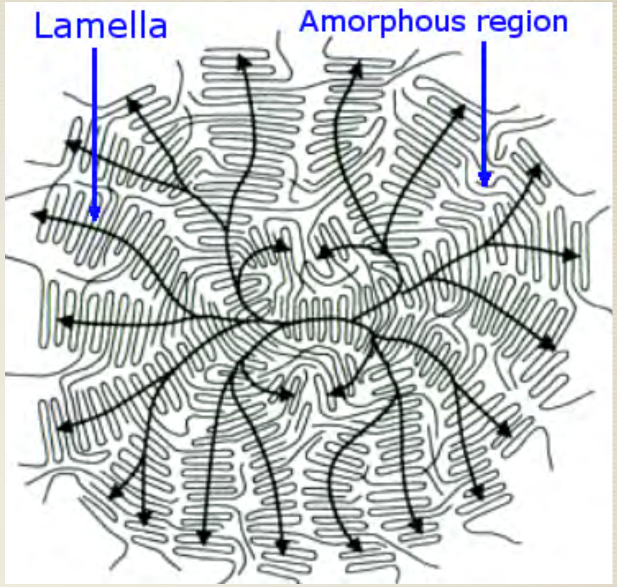
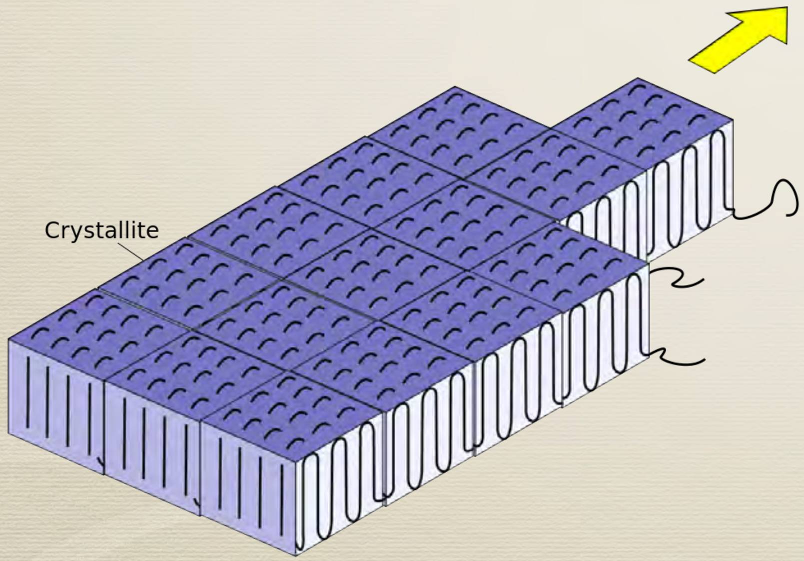
トポロジカル分子添加が高分子の結晶化に与える効果

滋賀県立大学　竹下宏樹、土田紗栄、徳満勝久
新成化学　丸山季浩

高分子の結晶化





結晶化速度（球晶成長速度）

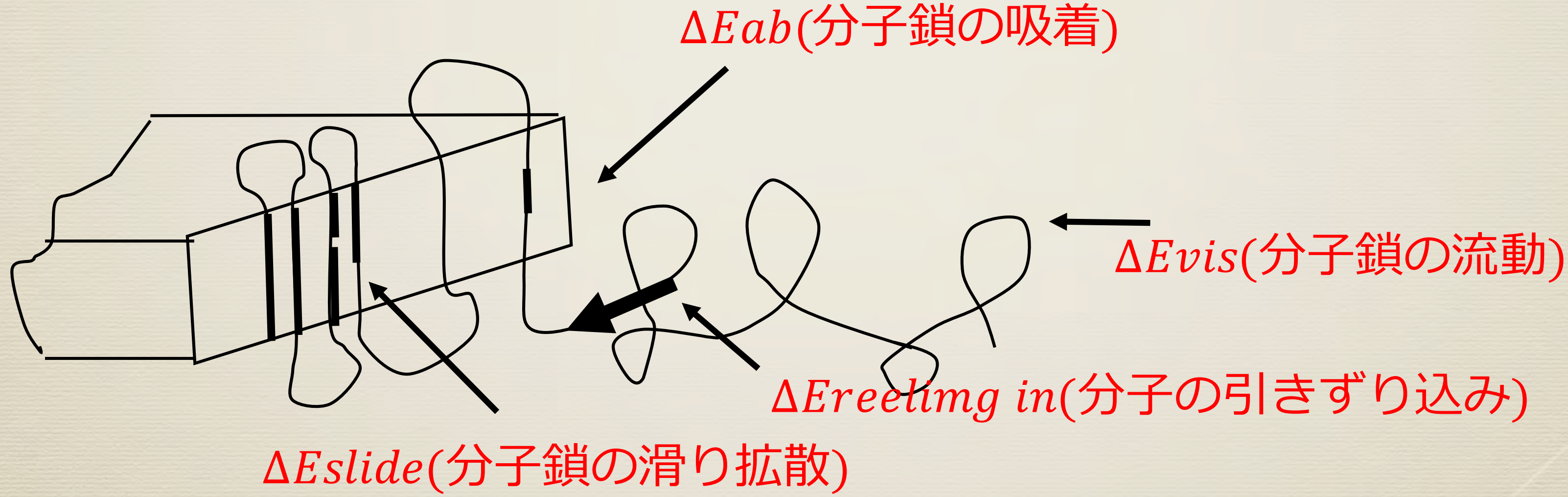
$$G = G_0 exp\left(\frac{-\Delta E_2}{RT} - \frac{k_2 T_m{}^0}{RT\Delta T}\right)$$

https://en.wikipedia.org/wiki/Crystallization_of_polymers
https://ja.wikipedia.org/wiki/球晶

高分子の結晶化

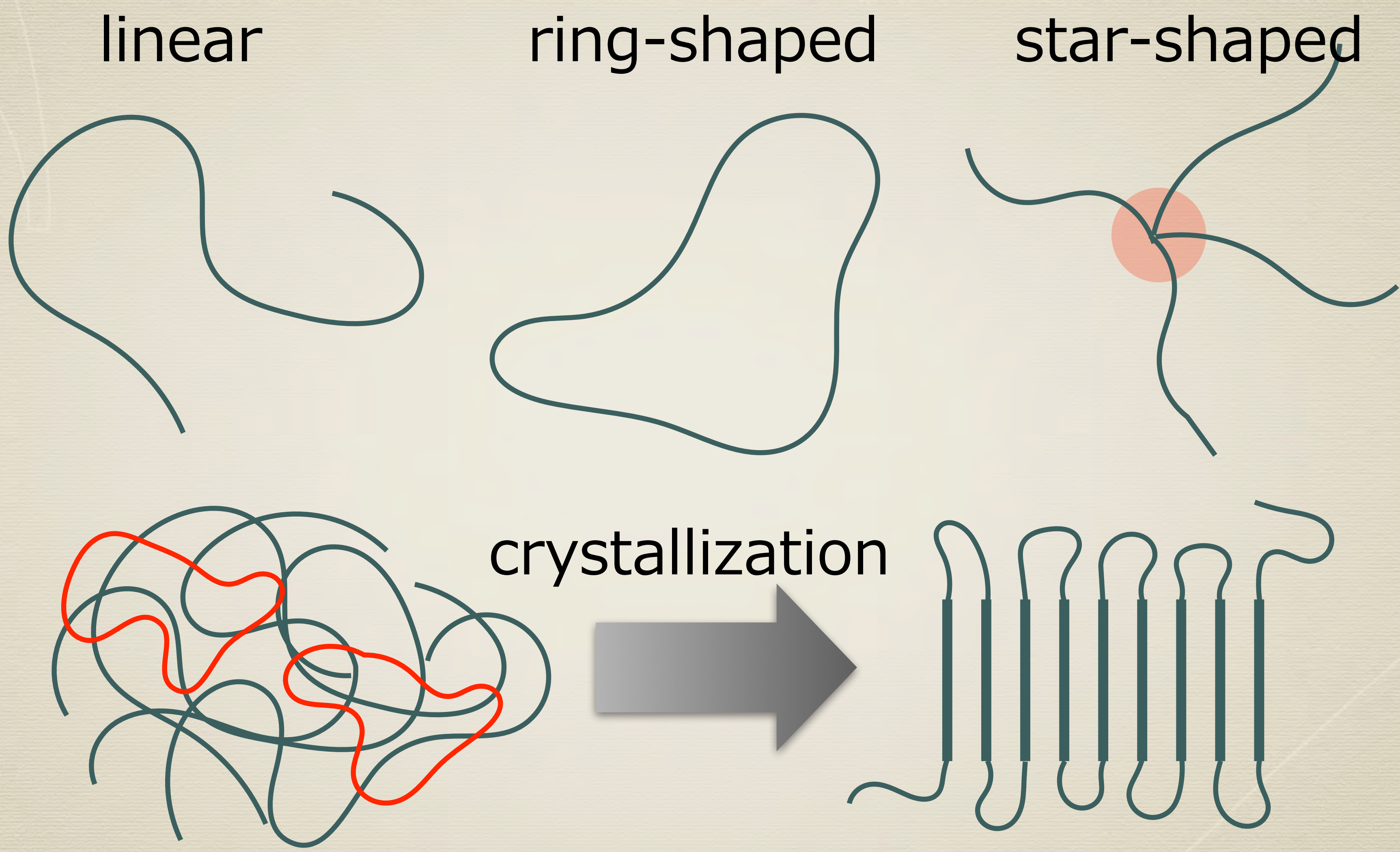
高分子鎖・・・分子鎖軸方向に一次元のブラウン運動に基づく
自己拡散運動(レプテーション)により絡み合い状態から脱出が可能

分子鎖の移動
- 分子鎖全体の並進運動
- 分子鎖方向へ連続して移動する自己拡散運動
- 分子鎖の滑り拡散運動



$$G = G_0 exp\left(\frac{-\Delta E_2}{RT} - \frac{k_2 {T_m}^0}{RT\Delta T}\right)$$

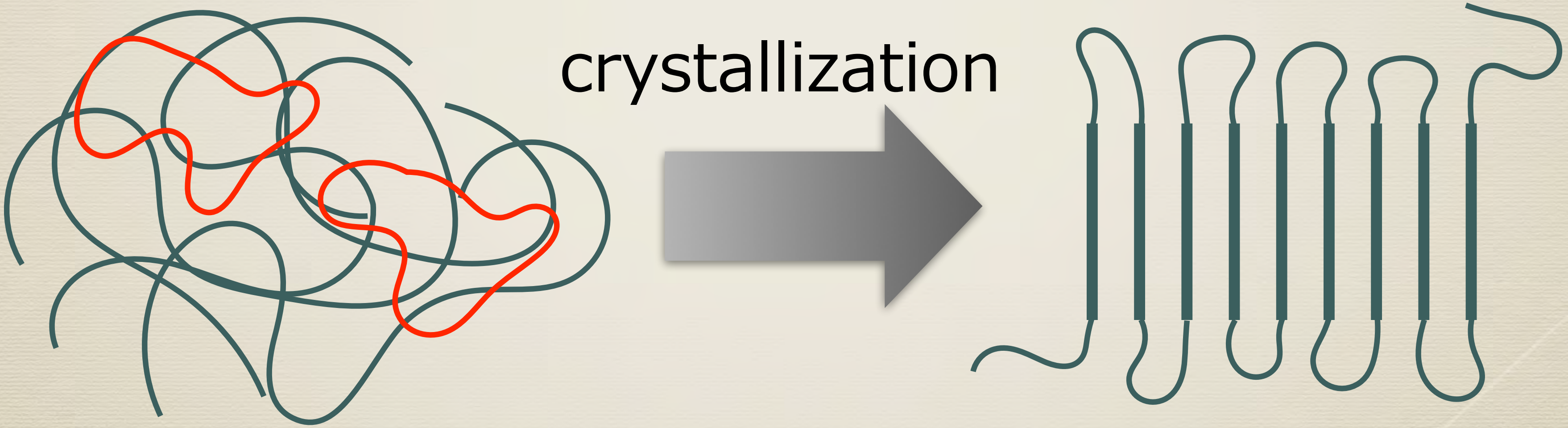
様々なかたちの高分子



$$G = G_0 exp\left(\frac{-\Delta E_2}{RT} - \frac{k_2 {T_m}^0}{RT\Delta T}\right)$$

目的

線状高分子の結晶化挙動におけるトポロジカル分子添加の効果を、添加するトポロジカル分子の構造および分子量に着目して検討。



$$G = G_0 exp\left(\frac{-\Delta E_2}{RT} - \frac{k_2 {T_m}^0}{RT\Delta T}\right)$$

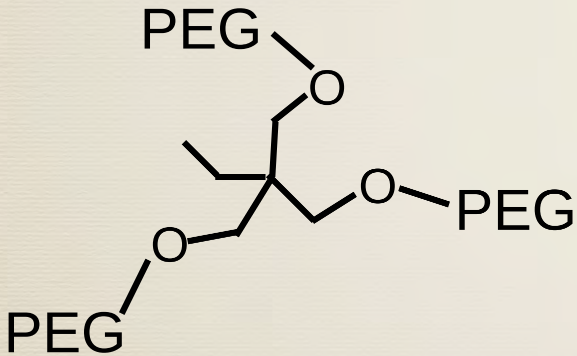
試料

Poly(ethylene glycol) (PEG)

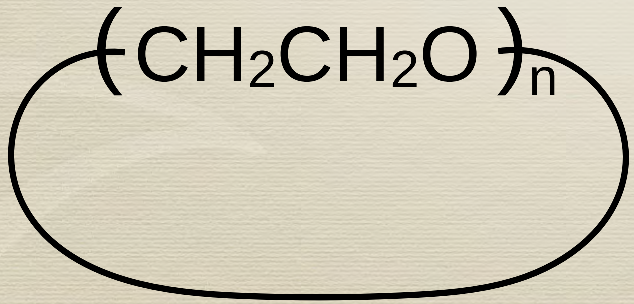
Linear PEG

$$-\!\left(CH_2CH_2O\right)_n\!-$$

Star-shaped PEG



Ring-shaped PEG



	Mn	Mw/Mn
L-PEG9800	9800	1.05
L-PEG2000	2000	-
S-PEG12000	12000	1.05
R-PEG4000	4000	1.00
R-PEG2000	2000	1.00
R-PEG1400	1400	1.00
R-PEG260	260	1.00

実験

L-PEG9800 / X-PEGXXX
+
クロロホルム

5 wt%

真空乾燥@40 ℃

ブレンドサンプル名

R-PEG2000(5)

R-PEG1400(5)

S-PEG12000(10)

示差走査熱量測定（DSC）

結晶化温度

島津製作所 DSC-60A

広角X線回折（WAXD）

結晶構造

リガク RINT2500

偏光顕微鏡観察（POM）

球晶成長速度

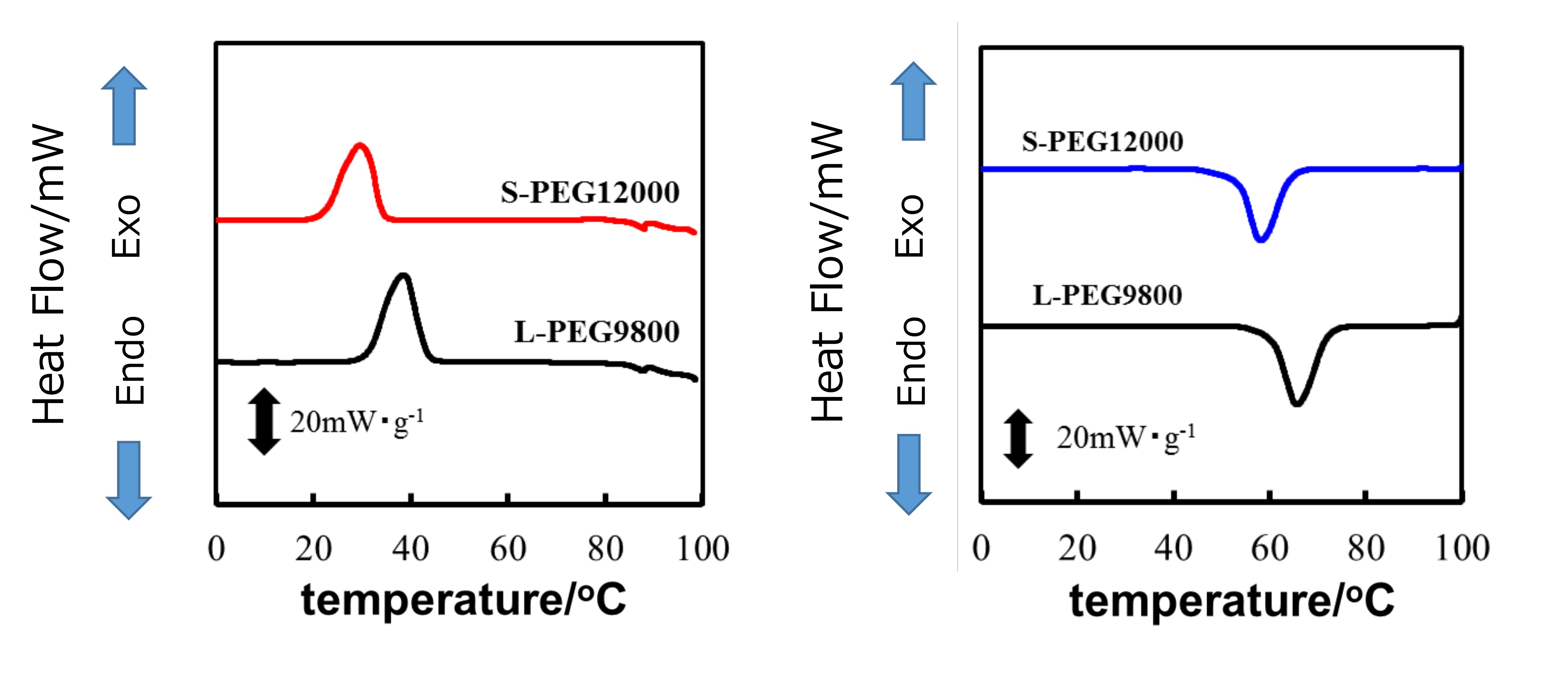
OLYMPUS BX53

小角X線散乱（SAXS）

結晶ラメラ構造

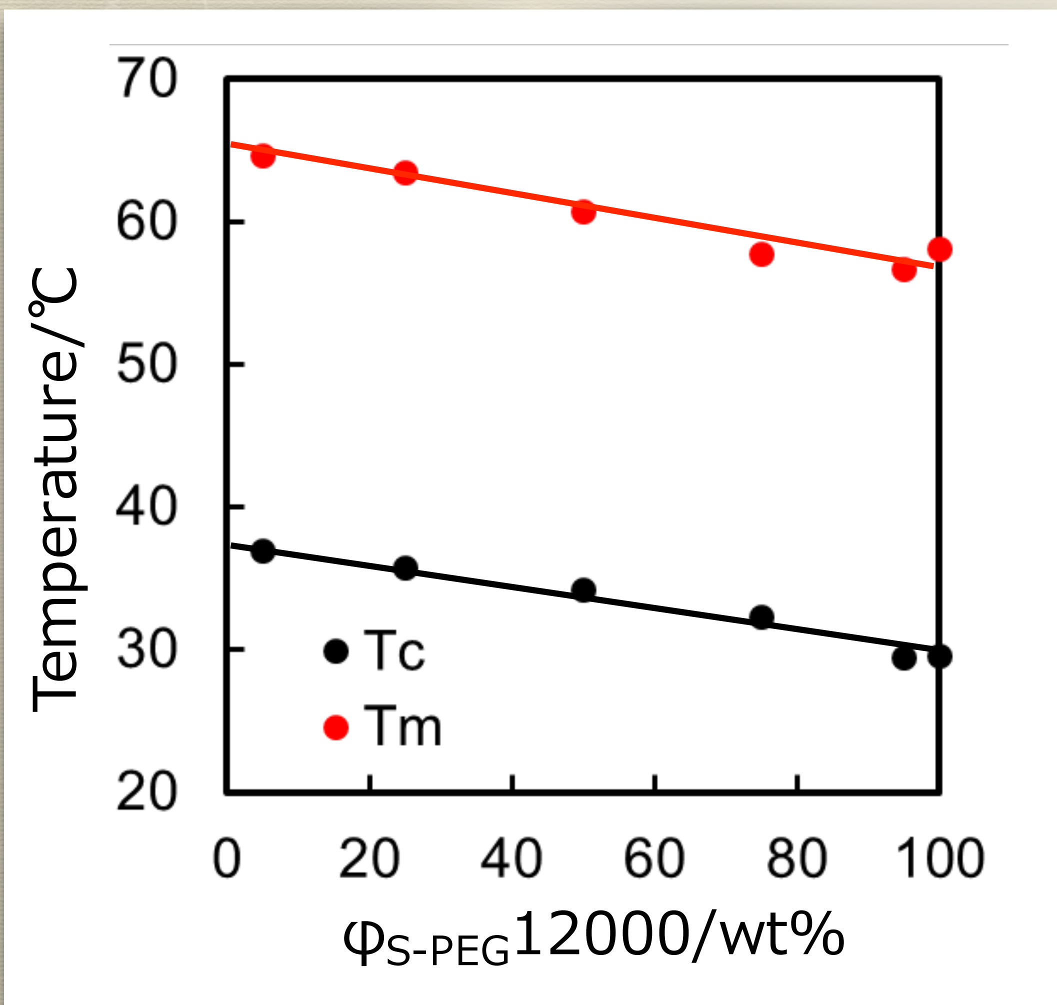
AichiSR BL8S3

融点（L-PEG, S-PEG）



Sample	T_c /℃	T_m /℃
L-PEG9800	41.29	65.21
S-PEG12000	29.59	58.13

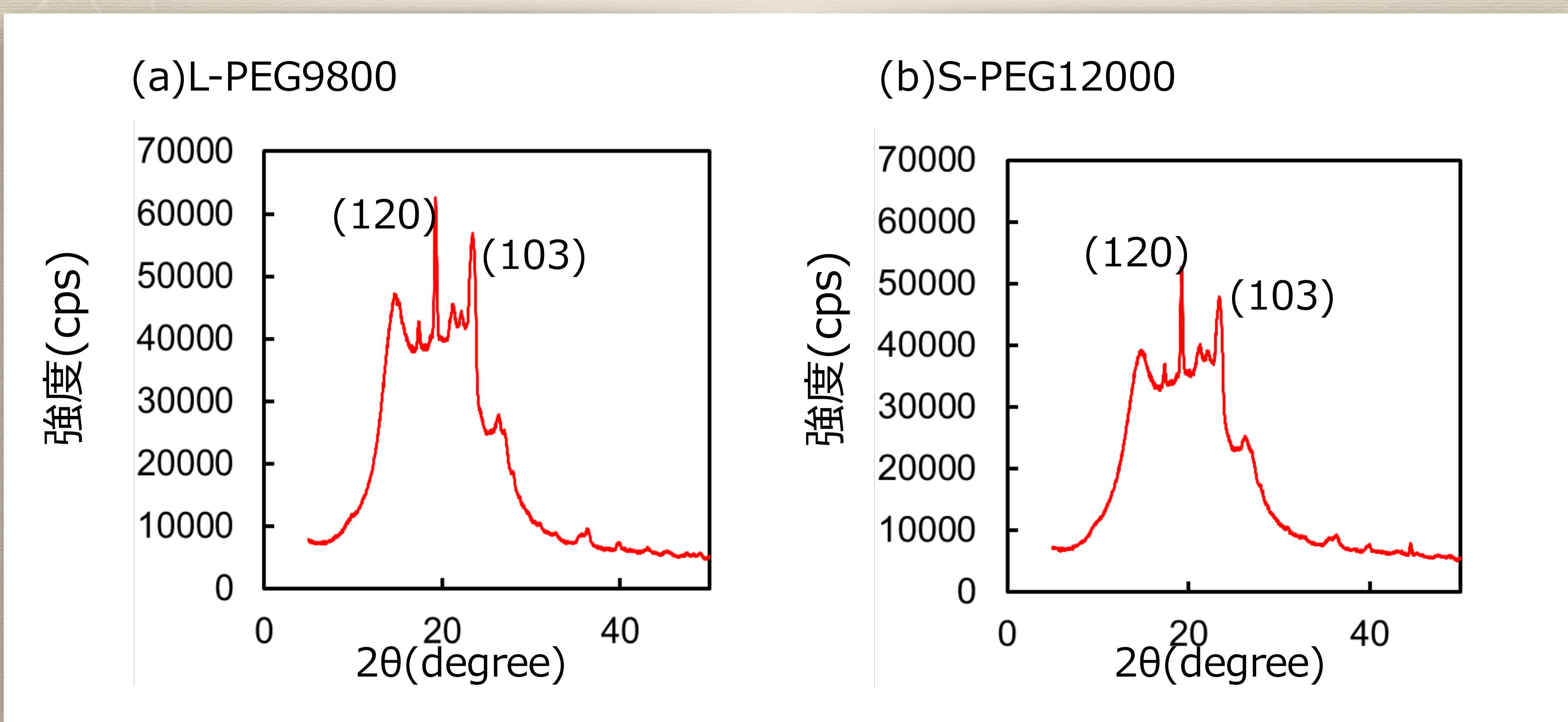
融点（L-PEG, S-PEG）



Sample	T_m /℃	T_c /℃
S-PEG12000(5)	36.90	64.61
S-PEG12000(25)	35.71	63.51
S-PEG12000(50)	34.28	60.72
S-PEG12000(75)	32.31	57.71
S-PEG12000(95)	29.49	56.73
S-PEG12000(100)	29.59	58.13

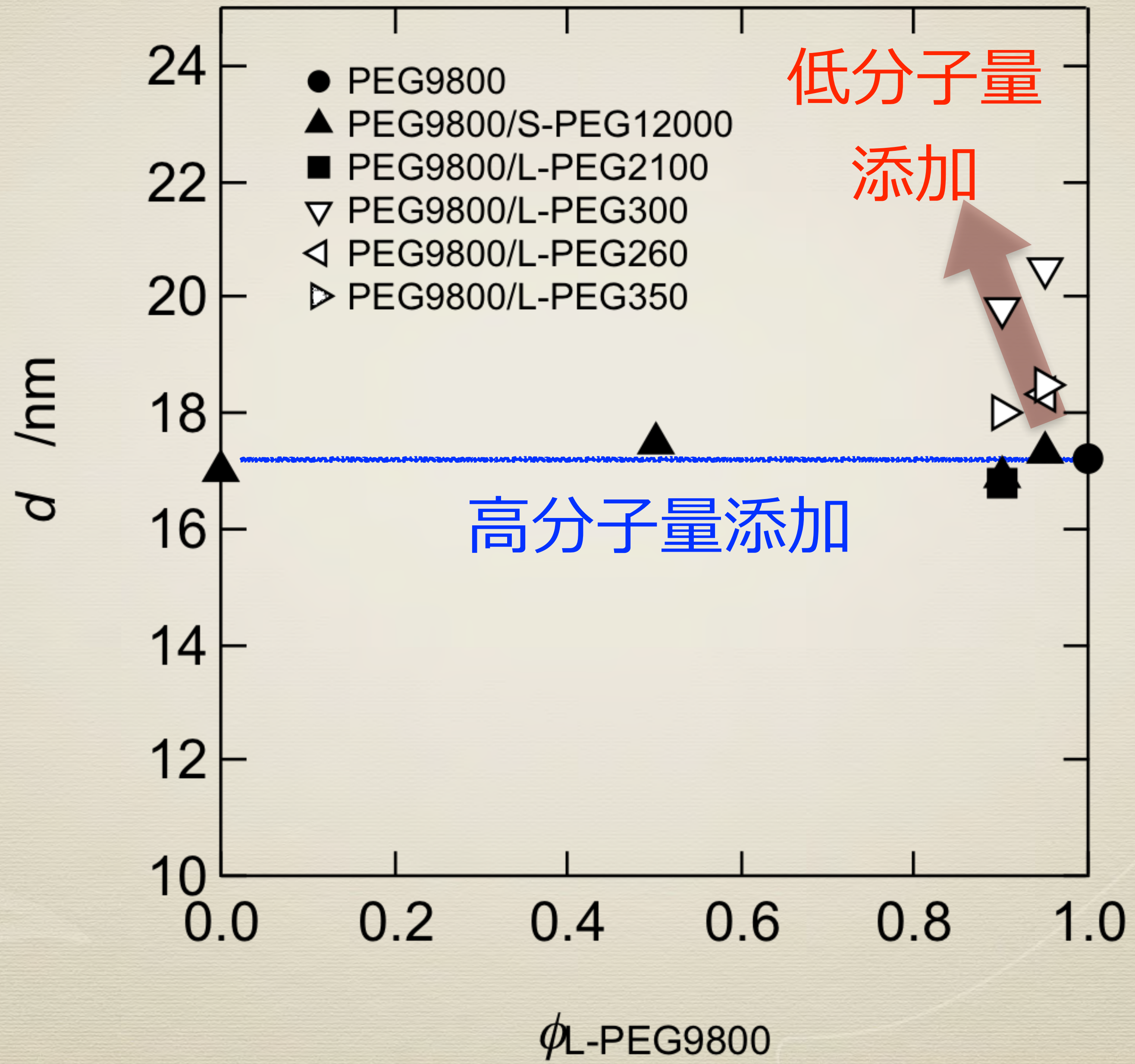
全組成で相溶

結晶構造（L-PEG, S-PEG）



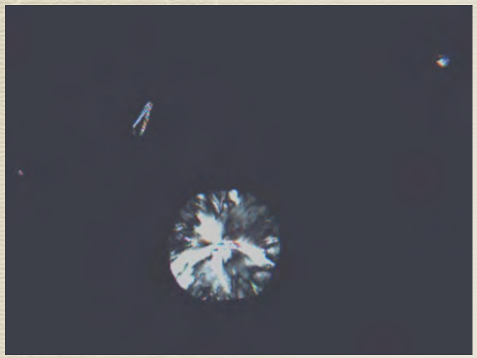
結晶構造は分子構造に依存しない

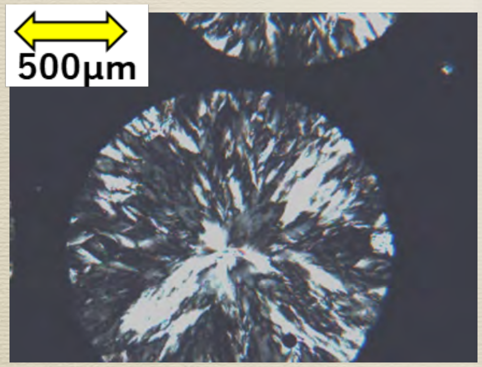
SAXSから求めた長周期

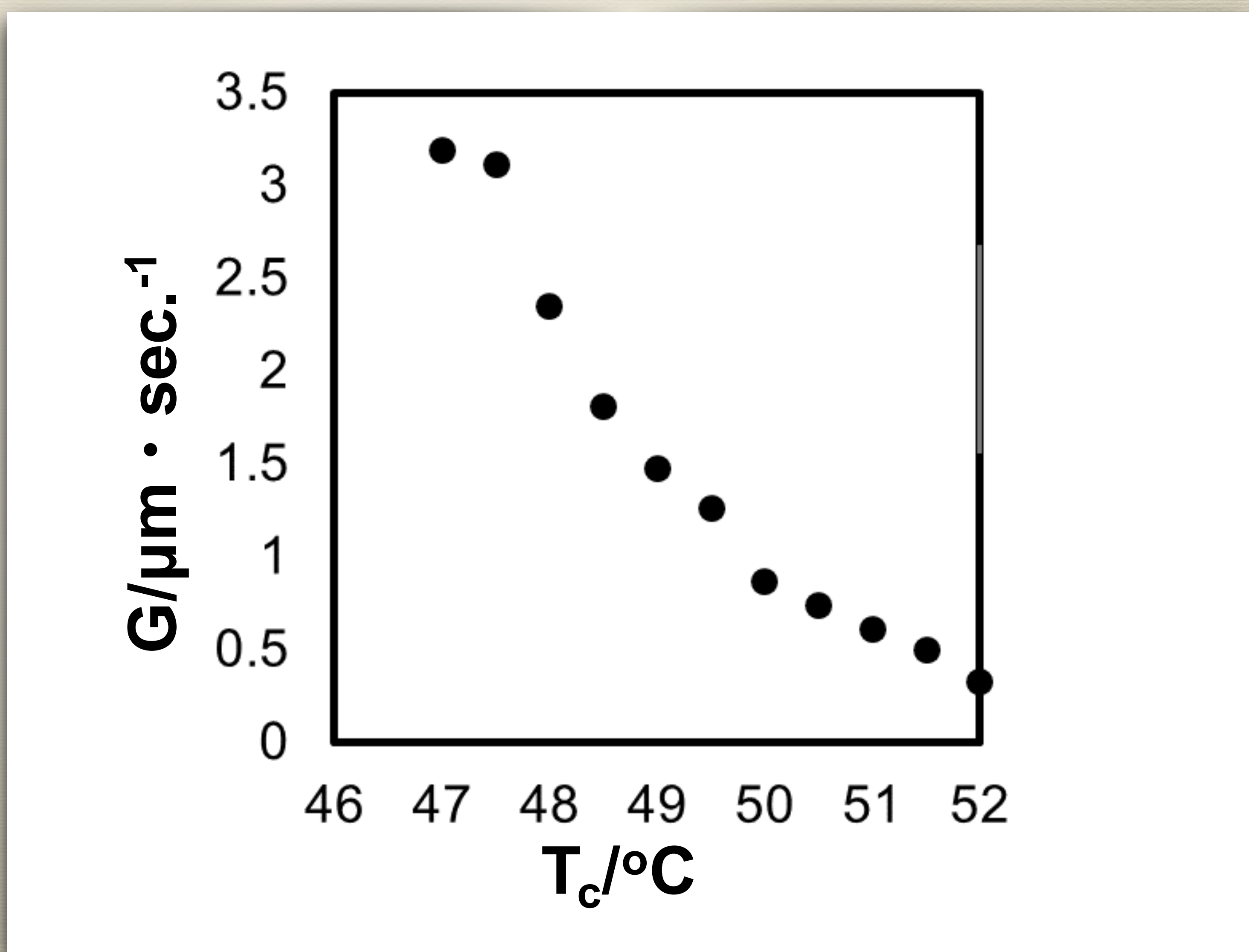


球晶成長速度測定

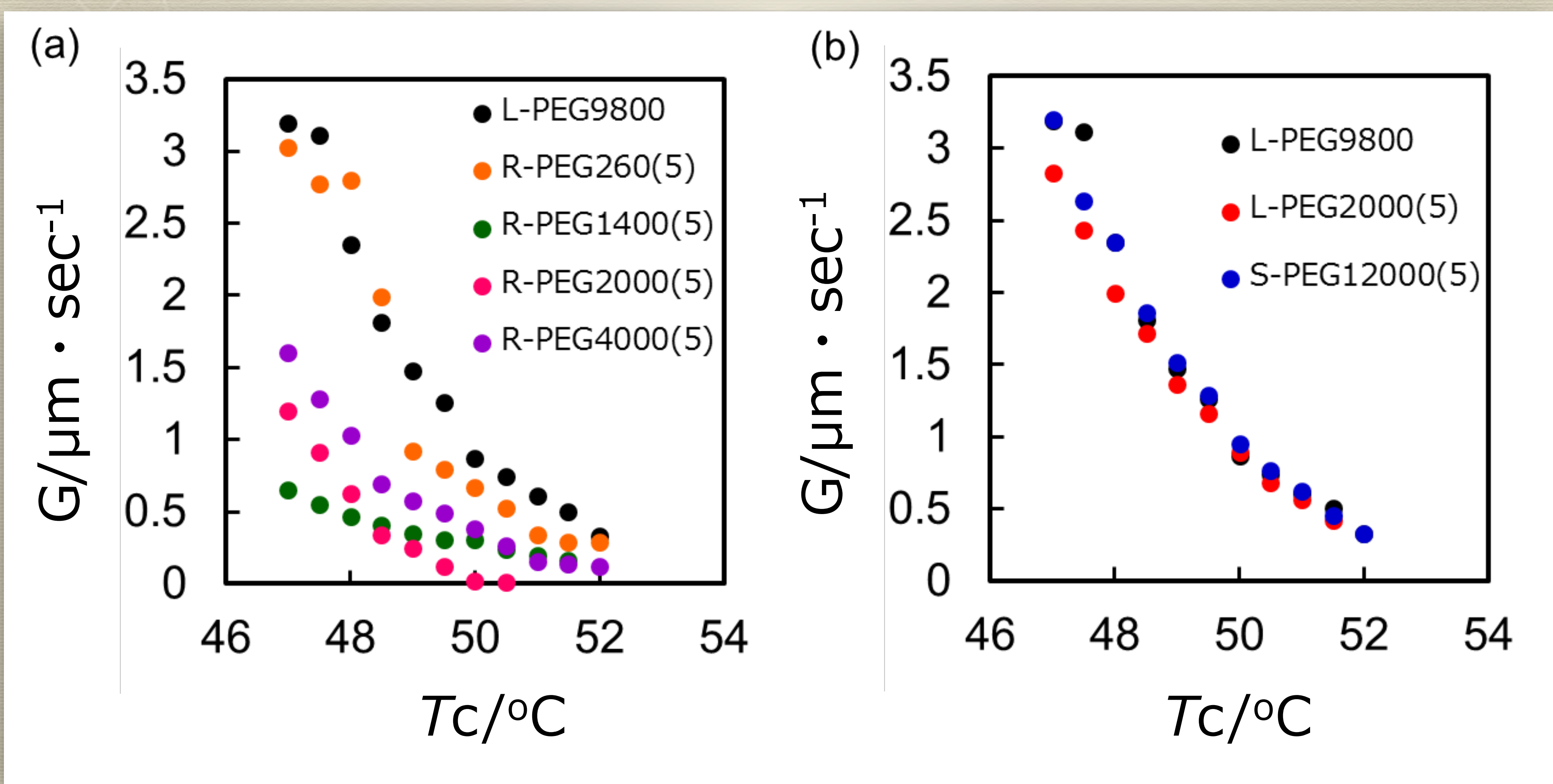
L-PEG9800







球晶成長速度



L-PEG/R-PEG系

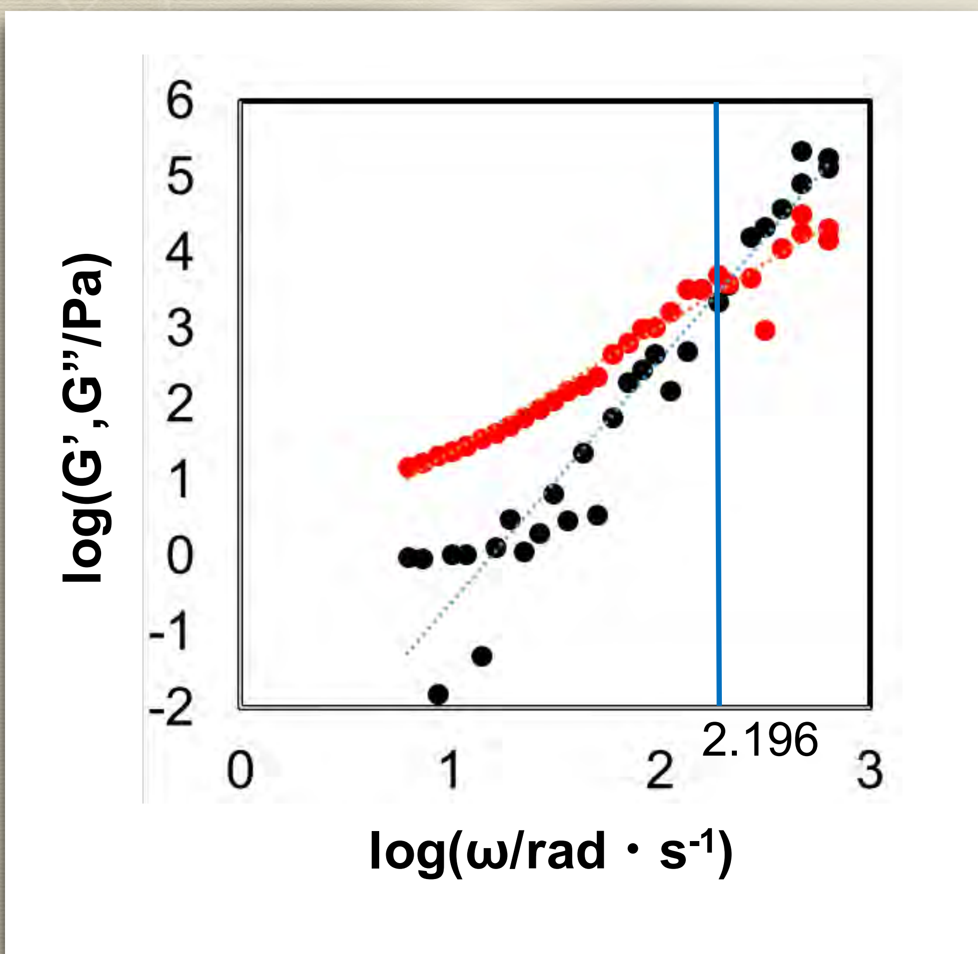
球晶成長速度低下

環サイズ依存

L-PEG/S-PEG系

球晶成長速度変わらず

球晶成長速度



$$G = G_0 exp\left(\frac{-\Delta E_2}{RT} - \frac{k_2 T_m{}^0}{RT\Delta T}\right)$$

低温側

　成長機構変化せず

高温側

　R-PEG添加系で成長速度

　が大きく変化

　環サイズ依存性

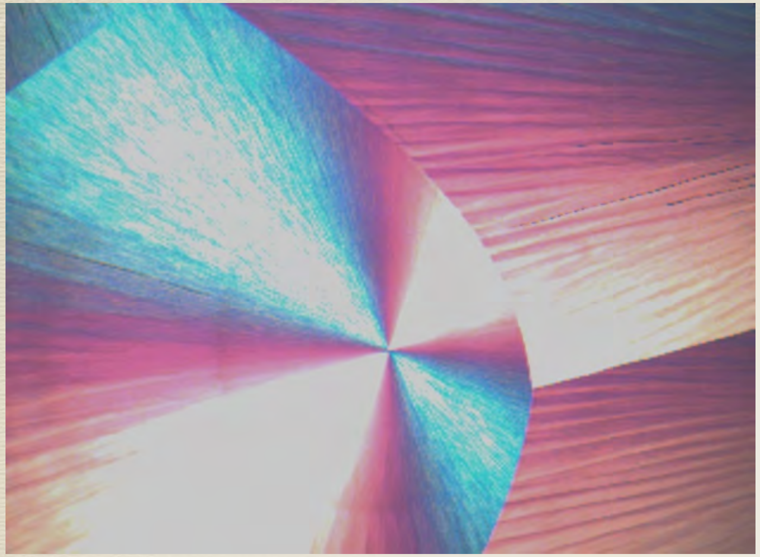
PEGの絡み合い点間分子量

　～1850

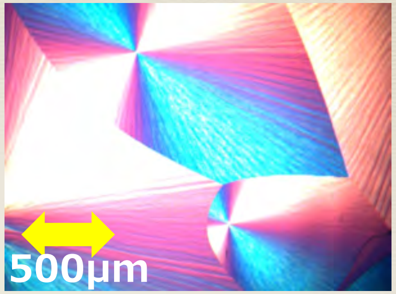
PEG(Mn=10000)の最長緩和時間

　～0.8秒

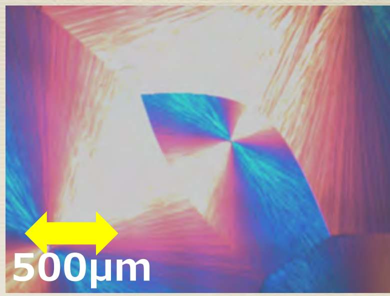
核生成速度（球晶数）



L-PEG9800

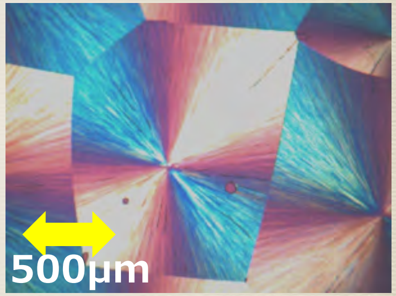


S-PEG12000(5)



R-PEG1400(5)

R-PEG2000(5)



R-PEG4000(5)

球晶数N

核生成速度I＊球晶成長速度G

Sample	Number of nucleation N(個/mm^2)
L-PEG9800	0.28
R-PEG1400(5)	1.34
R-PEG2000(5)	1.15
R-PEG4000(5)	1.20
S-PEG12000(5)	0.88