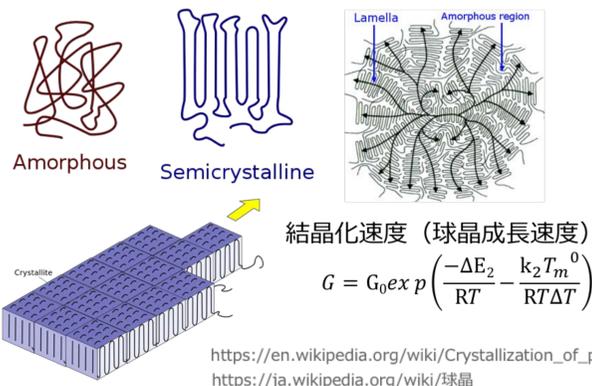


# トポロジカル分子添加が高分子の結晶化に与える効果

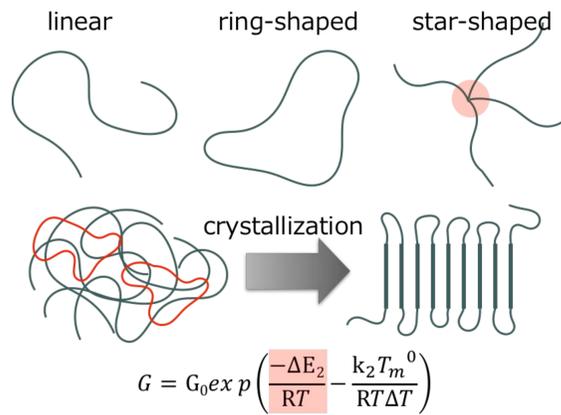
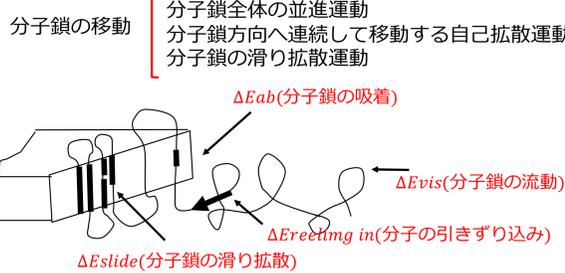
竹下宏樹<sup>1)</sup>、土田紗栄<sup>1)</sup>、徳満勝久<sup>1)</sup>、丸山季浩<sup>2)</sup>

滋賀県立大学<sup>1)</sup>、(有)新成化学<sup>2)</sup>

## 背景・経緯



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

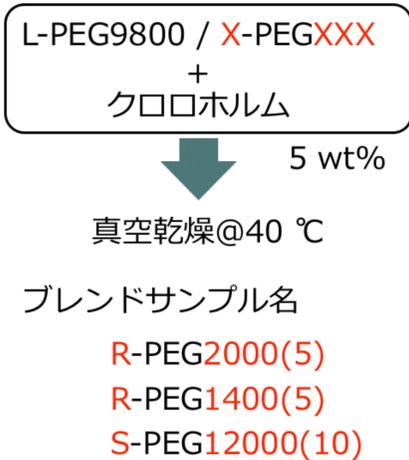


高分子材料の性能や成形加工において、結晶性と結晶化速度の制御は重要な課題であり、一般には、高分子の一次構造制御や結晶核剤の添加等により結晶化速度の制御が行われている。本研究では、線状高分子に環状および星型といった特殊な構造を有する高分子を添加することにより、融体における絡み合い状態が変化し結晶化速度の制御が可能であることが明らかとなった。SAXSでは、結晶ラメラ構造の評価を行った。

## 実験

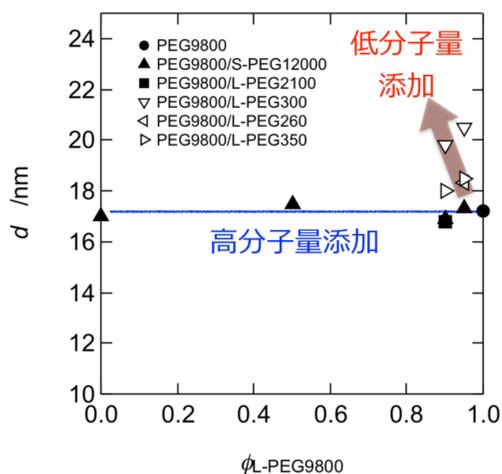
Poly(ethylene glycol) (PEG)

Linear PEG	Mn	Mw/Mn
L-PEG9800	9800	1.05
Star-shaped PEG		
L-PEG2000	2000	-
S-PEG12000	12000	1.05
R-PEG4000	4000	1
Ring-shaped PEG		
R-PEG2000	2000	1
R-PEG1400	1400	1
R-PEG260	260	1



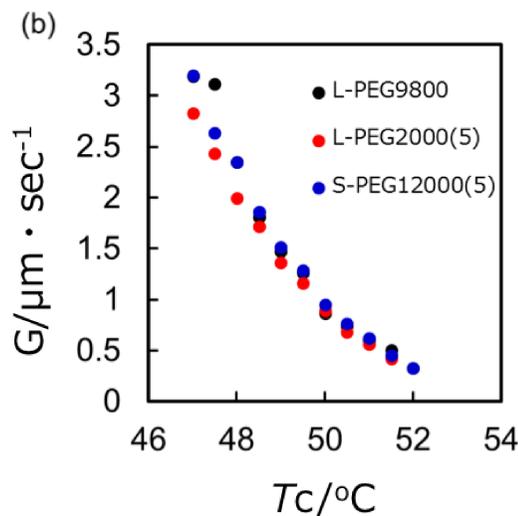
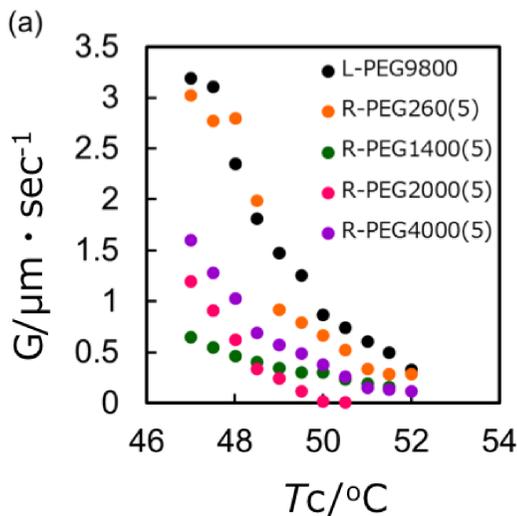
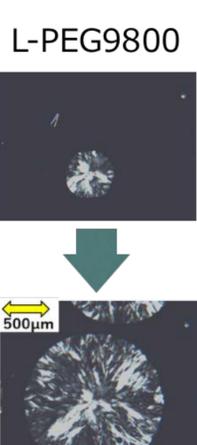
- 示差走査熱量測定 (DSC)
  - 結晶化温度
  - 島津製作所 DSC-60A
- 広角X線回折 (WAXD)
  - 結晶構造
  - リガク RINT2500
- 偏光顕微鏡観察 (POM)
  - 球晶成長速度
  - OLYMPUS BX53
- 小角X線散乱 (SAXS)
  - 結晶ラメラ構造
  - AichiSR BL8S3

## 結果・考察



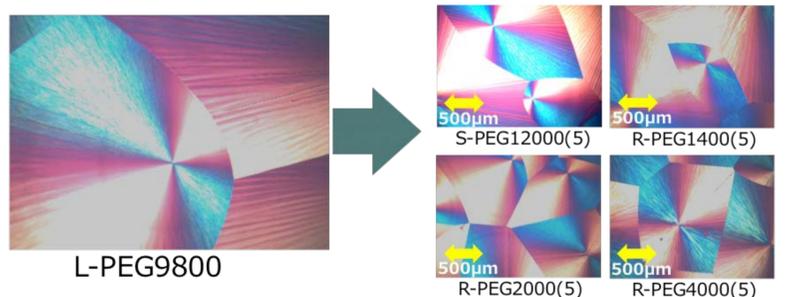
SAXSにより求めた長周期のブレンド組成依存性

低分子量を添加した場合は、添加分子は結晶ラメラ間へと排除されるが、高分子量を添加した場合は、線状PEGと共に結晶化する。



各種トポロジカル分子を添加したときの球晶成長速度の温度依存性

環状低分子量物 (R-PEG260) および線状PEG (L-PEG2000)、星型PEG (S-PEG12000) 添加時  
 球晶成長速度変化せず。  
 環状高分子量物 (R-PEG1400、R-PEG2000、R-PEG4000) 添加時  
 球晶成長速度は著しく低下。  
 成長速度低下の度合いは、環サイズに強く依存。

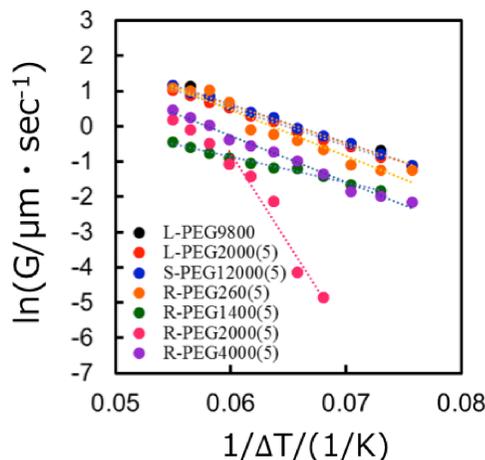


球晶数N

核生成速度I \* 球晶成長速度G

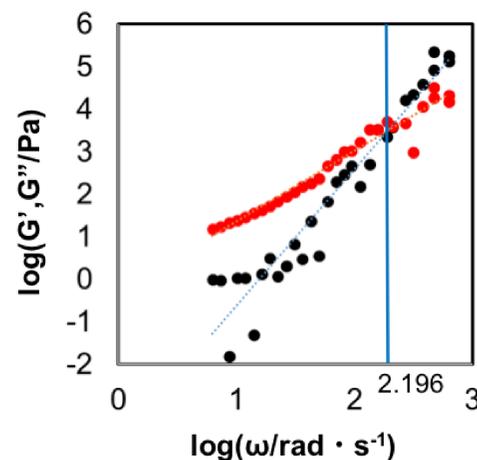
Sample	Number of nucleation N(個/mm <sup>2</sup> )
L-PEG9800	0.28
R-PEG1400(5)	1.34
R-PEG2000(5)	1.15
R-PEG4000(5)	1.20
S-PEG12000(5)	0.88

トポロジカル分子添加により、球晶発生速度 (~核形成速度) 増加。  
 分子末端の欠乏による分子運動性の低下によると考えられる。



球晶成長速度のアレニウス型プロット

L-PEG2000添加時のみ、成長速度は著しく低下。  
 特にΔTが小さい時 (結晶化温度が高い時) にその傾向が顕著。  
 結晶化速度が遅い時に、環状分子添加効果が現れる。



PEGのG', G''の周波数依存性

高温側 (低結晶化速度領域) での球晶成長速度の変化は、PEGの最長緩和時間と関連か。