



高分子の結晶化における環状分子添加の効果

竹下宏樹¹

1 滋賀県立大学工学部

1. 背景と研究目的

高分子のからみ合いは、高分子性が最も顕著に現れる現象のひとつであるとともに、材料の成形加工性という工業的にも極めて重要度の高い問題である。このからみ合いの密度は高分子の分子構造に強く依存するが、環状や星型といった特殊構造高分子の添加が結晶化に与える影響を系統的・定量的に明らかにした研究はほとんど存在しない。本研究では、環サイズを系統的に変化させた環状ポリエチレングリコール (R-PEG) を線状 PEG (L-PEG) に少量添加し、その影響を検討することを目的とした。合成の都合上、R-PEG の試料量が非常に少量であるため、放射光を利用した小角 X 線散乱測定を採用した。

2. 実験内容

R-PEG には (有) 新成化学により合成された分子量 2000 のものを、L-PEG には Polymer Source 社から購入した分子量 9800 のもの (L-PEG9800) を用いた。また、比較のために分子量 2100 の線状 PEG (L-PEG2100) および環サイズの異なるクラウンエーテル (R-PEG260, R-PEG350)、腕分子量 12000 の星型 PEG (S-PEG12000) も用いた。L-PEG9800 に重量で 5 wt% の各種 PEG を添加し、そのブレンド試料の結晶化速度 (球晶成長速度) を偏光顕微鏡により観察した。また、結晶化により形成された結晶ラメラ構造を BL8S3 における SAXS 測定により検討した。

3. 結果および考察

結晶性高分子ブレンドにおいては、結晶化にともない添加した物質が異物として結晶領域から排除され、結晶ラメラ繰り返し構造が変化する可能性がある。測定したブレンド試料においては、L-PEG9800 に環サイズの小さな環状分子を混合した場合 (▽, ▷, ◁) には長周期の増大が見られたのに対して、R-PEG2100 をブレンドしたも

のでは長周期は変化せず、線状 PEG とともに結晶化していることを示唆した

(Fig. 1)。これら試料の球晶成長速度を調べたところ、R-PEG2100 以外を添加した系においては、添加量とともに球晶成長速度は徐々に低下していったものの、結晶化のみかけの活性化エネルギーは PEG 単体とほとんど変化せず、結晶化機構自体は変化しないことがわかった。それに対して、R-PEG2100 添加系では、特に高い結晶化温度において、結晶化速度が大きく低下し、みかけの活性化エネルギーも著しく大きな値となった。これは、環状分子添加が熔融状態における絡み合い密度を増大させたためであると推測される。

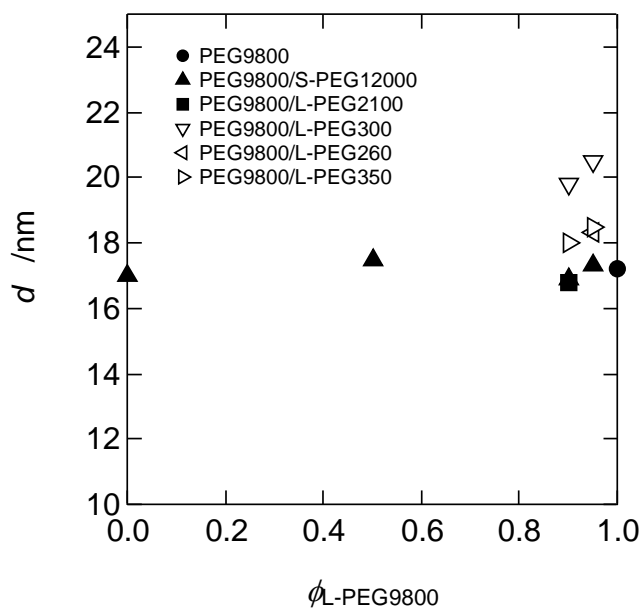


Fig. 1 PEG 結晶ラメラ長周期 (d) のブレンド組成 (ϕ L-PEG9800) 依存性