



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
滋賀県立大学 工学部

1. 測定実施日

2016年 6月29日 10時 - 16時30分 (2シフト) , BL8S3
2016年 8月 4日 10時 - 16時30分 (2シフト) , BL8S3
2016年 9月29日 10時 - 16時30分 (2シフト) , BL8S3
2016年10月 5日 10時 - 16時30分 (2シフト) , BL8S3

2. 概要

高分子材料の性能や成形加工において、結晶性と結晶加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。

3. 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。このような環状や星型の構造を有する分子は、トポロジカル分子ともよばれ、線状高分子とは異なるレオロジー特性を有することが注目され始めている。

本研究では、これら分子構造が分子密度向上、末端運動性低下、絡み合い密度変化に与える影響に注目し、線状高分子に少量の環状・星型高分子を添加したときの結晶化挙動を検討した。今回は、特に結晶核生成速度と球晶成長速度に与える影響に注目した。放射光を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 実験は、主

として結晶ラメラ構造の評価に用いた。

4. 実験内容

線状高分子 (L-PEG) には数平均分子量 9800 のポリエチレングリコール (PEG) を用いた。PEG は平衡融点がおおよそ 60°C であり、また球晶が比較的大きく成長することから、高分子の結晶化の研究によく用いられる高分子の一つである。この線状高分子に添加する分子として、様々な分子量を有する環状 PEG (R-PEG) および腕鎖が 3 本の星型分子(数平均分子量 12000) (S-PEG) を用いた。環状 PEG の合成は(有)新成化学 (<http://www.schem.jp>) が担当した。

添加後の高分子濃度が 5wt% となるように調整したクロロホルム溶液から溶媒キャストしたものを測定試料とした。転移温度の決定には示差走査熱量測定 (DSC) を、結晶構造の解析には WAXD を用いた。球晶成長速度 G 、核生成数 N 、核生成速度 I の測定には偏光顕微鏡 (POM) を用いた。結晶ラメラ構造の解析のための SAXS 実験を BL8S3 において行った。

5. 結果および考察

L-PEG/S-PEG ブレンド系の DSC 測定より、S-PEG 分率増加にともない転移温度は低下した。このことから、このブレンド系は全組成において相溶することが分かる。WAXD 測定の結果、線状 PEG、星型 PEG は同様の回折ピ

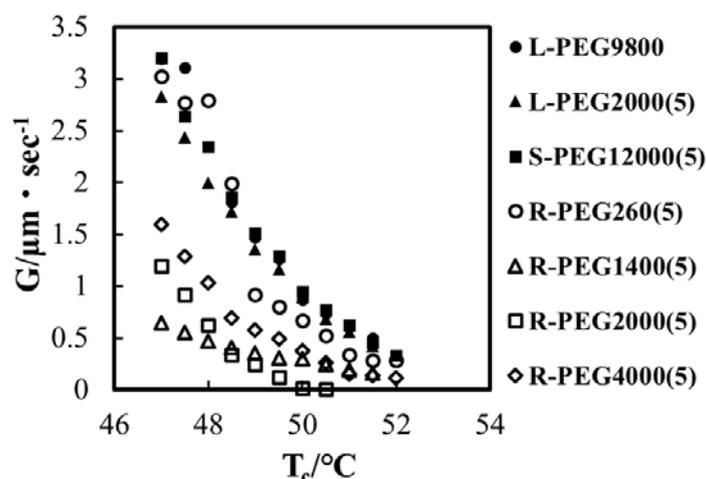


Fig. 1 分子量 9800 の L-PEG に各種トポロジカル PEG を添加した時の球晶成長速度の温度依存性。試料名の数字は添加した PEG の分子量、括弧内の数字は添加量を示す。

ークを示し、どちらも同じ結晶形を有することが分かった。

結晶化速度を成長速度 G と核生成速度 I の両面から検討した。POM 観察より求めた G を Fig.1 に示す。L-PEG に R-PEG または S-PEG を添加するにつれ、結晶化速度が低下する傾向が見られる。特に環状分子を添加した系においてはその低下傾向が特に顕著であった。結晶成長のみかけの活性化エネルギーをアレニウス型プロットにより評価したところ、分子量 2000 の環状分子を添加した系において、特異的にみかけの結晶成長活性化エネルギーが大きくなることが分かった (Fig. 2)。これは線状分子が環状分子に入り込むことによ

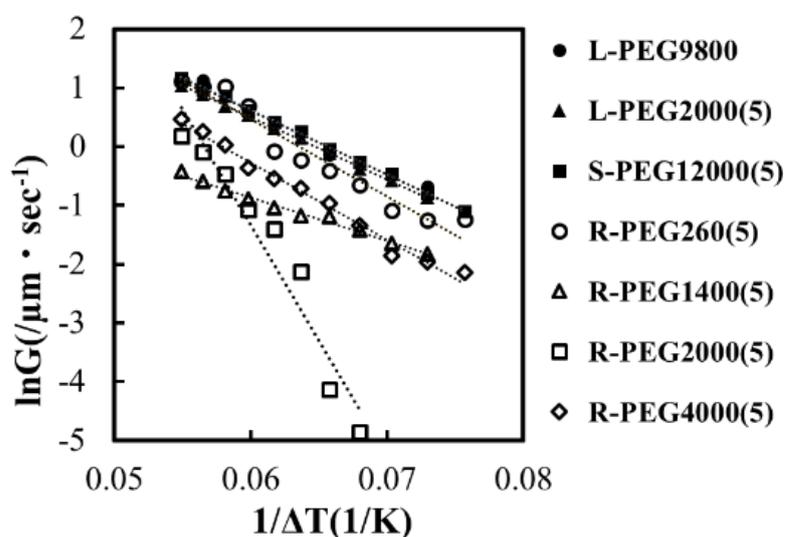


Fig. 2 分子量 9800 の L-PEG に各種トポロジカル PEG を添加した時の球晶成長速度のアレニウス型プロット。みかけの活性化エネルギーは、分子量 2000 の環状分子を添加した試料において際立って高い。

って絡み合いが増加し分子拡散が妨げられることにより、球晶の成長が妨げられたためであると考えられる。またこの傾きの異常は高温においてより顕著であり、からみ合い効果が結晶加速度の遅い高温側でより顕著であることを示す。環状分子添加が結晶化速度に影響を与えることが出来る条件が、分子の絡み合いが解ける時間と関係するのかもしれない。

トポロジカル分子添加によって、球晶生成数 N (個/mm²) が増大した。これは環状分子、星型分子においては、自由な末端が拘束され分子運動が抑制されていること、および分岐点周辺の分子密度の増大が生じやすいことによると考えられる。

SAXS 測定により決定された結晶ラメラ間距離(長周期)の組成依存性を Fig. 3 に示す。比較的分子量の添加物を加えると長周期は増大した。これは、添加物は結晶化せず PEG 結晶ラメラから排除されたことを意味する。一方で、比較的高分子量の PEG を添加したときは長周期は組成に依存せず、添加したトポロジカル分子も線状 PEG とともに結晶化していることを示唆した。

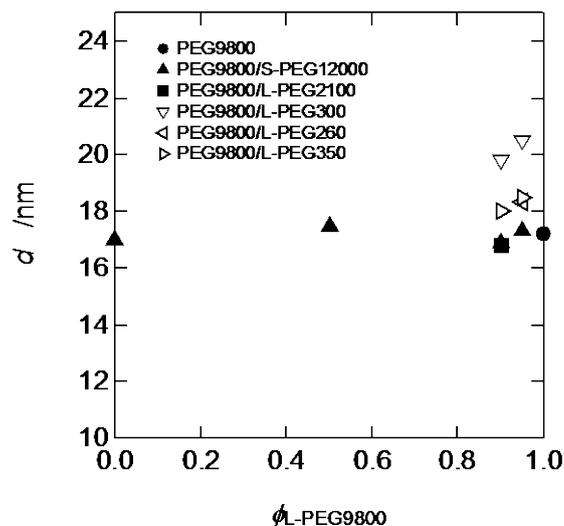


Fig. 3 線状 PEG に各種トポロジカル分子をブレンドした時の長周期の組成依存性。

6. 今後の課題

これまでの検討により、トポロジカル分子添加が高分子結晶の核生成と成長の両面に影響をあたえることが明らかとなった。またその時、加える分子の分子量がじゅうぶん高ければ、添加物も共に結晶化することがわかった。すなわち、形成される結晶構造には影響を与えず、結晶化速度のみの制御可能性が示唆された。今後は、結晶化速度変化のメカニズムを更に明らかにすべく、結晶化過程における構造変化を時間分割測定により明らかにしていきたい。

7. 参考文献

“Crystallization of Cyclic and Branched Polymers, H. Takeshita and T. Shiomi, Topological Polymer Chemistry: Progress of cyclic polymers in syntheses, properties and functions, Chapter 15, World Scientific Publishing (2013)