

iPS/aPS 混合系の結晶化と構造形成

立命館大理工、京大人環^A

佐藤健太、中村健二、小西隆士^A、深尾浩次

高分子結晶は高分子鎖方向の配向と折りたたみによって板状のラメラ晶となる。また配向部分は結晶に折りたたみ部分は非晶となり、2層の繰り返しは長周期をもつ高次構造を形成する。結晶化の際、ラメラ厚は結晶化温度によって決まり、等温結晶化したものは単一のラメラ厚となる。そして、その融点も一つだけ決まると期待できる。しかし、アイソタクチックポリスチレン(iPS)をはじめ、様々な結晶性高分子に対する示差走査熱量測定(DSC)の融解過程で、多重融解ピークが観測されてきた。また、等温結晶化過程の時分割小角・広角X線散乱実験(WAXS/SAXS)から長周期の減少が観測されており、これらの結果はラメラ厚の分布に対する課題を提起してきた。本研究では、熱流束の温度依存性に特徴的な挙動を生じさせる高分子混合系を用いて、SAXS/WAXSとDSCによって等温結晶化中の高次構造の形成過程について議論していく。

DSCを用いて様々な結晶化時間に175℃で等温結晶化したiPS/aPS:90/10混合系の全熱流束の温度依存性を図1に示した。結晶化時間によってピークの数や位置は変動し、それぞれが出現したタイミングも異なる。各ピークは結晶化の進行とともに高温から出現した。

図2は175℃で等温結晶化したiPS/aPS:90/10混合系のSAXSの回折像の q vs $I(q)$ 一次元プロファイルである。結晶化時間の増加とともにピークが大きくなっている事がわかる。ピーク位置の q は長周期に対応した散乱ベクトルである。少しピーク位置は広角側へシフトした。構造形成の過程で構造の増加とスケールの変化は同時に進行していた。

SAXSのピーク位置は平均的なもので、図2の結果の原因は短い長周期構造の増加によってピーク位置がシフトした可能性と初期に形成した長周期構造そのものが短くなった可能性の2つある。これらを踏まえて結晶化過程を議論していく。

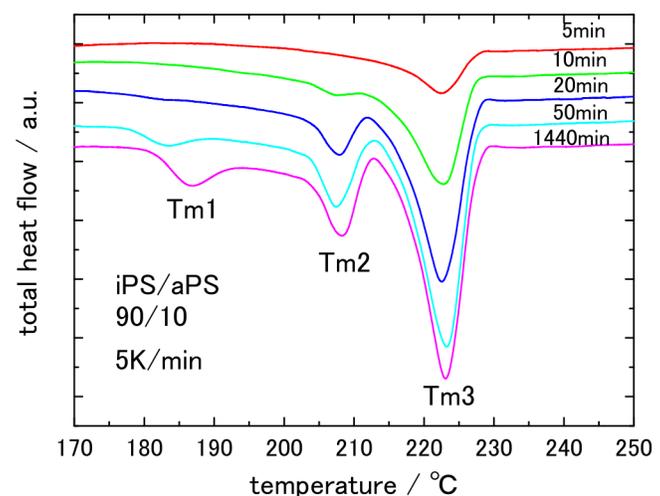


図1 DSCを用いて175℃で様々な時間、等温結晶化したiPS/aPS:90/10混合系を5K/minで昇温した時の全熱流束の温度依存性

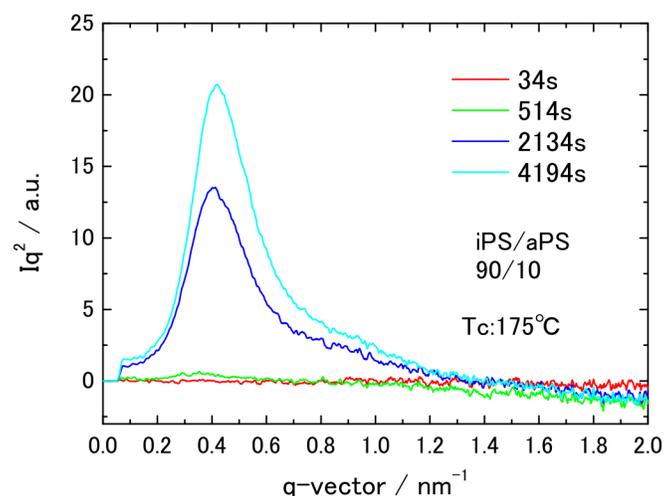


図2 175℃で等温結晶化した時のiPS/aPS:90/10混合系のSAXSの回折像の q vs $I(q)q^2$ 一次元プロファイル