

## ***n*-アルカン-楕型高分子混合系における構造形成**

山口大院創成科 元村 勝登・○野崎 浩二・山本 隆 日本精蠟 西村 佳真

**【緒言】** ワックスに楕型高分子を少量添加することでワックスの力学物性を改質することが行われている<sup>1,2</sup>。一方、楕型高分子にワックスを少量添加した系の高次構造形成にも興味もたれている<sup>3,4</sup>。上記で用いられている楕型高分子は合成の容易さから主鎖部に極性を有するものがほとんどである。そのため、ワックスの物性改質や楕型高分子の高次構造形成が、この極性基とワックスの相互作用に支配されているのか、それとも楕型高分子の幾何学的な特徴によるものであるのかについては不明である。

そこで本研究では、鎖状分子と楕型高分子の幾何学的な特徴が混合系の構造形成に与える影響を調べるため、鎖状分子に *n*-アルカン( $n\text{-C}_N\text{H}_{2N+2}$ )、楕型高分子にポリオレフィンを用い、それら混合系の構造形成を示差熱量計分析(DSC)と X 線回折法(XRD)によって調べた。

**【実験】** 試料の *n*-アルカンには東京化成工業社製の *n*-docosane ( $n\text{-C}_{22}\text{H}_{46}$ , (98%<): 以下 C22), *n*-tetracosane ( $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ , (98%<): 以下 C24), *n*-octacosane ( $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$ , (98%<): 以下 C28), *n*-triacontane ( $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ , (98%<): 以下 C30), *n*-dotriacontane ( $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ , (98%<): 以下 C32), *n*-hexatriacontane ( $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ , (98%<): 以下 C36), を用いた。楕型高分子(以下、CLP30)は平均分子量が 33,380、主鎖の平均炭素数が 150 個程度、アルキル側鎖の平均炭素数は 30 程度であり、側鎖がアタクチックに付加しているものを用いた。炭素数 *N* の *n*-アルカンに CLP30 を *X* wt% (以下、CN-*X*CLP30 と表記) を添加した試料を 0 wt% ≤ *X* ≤ 100 wt% の範囲で調製した。相転移挙動の観測は示差走査熱量分析(DSC)装置(TA instruments: DSC2920)を用いて 1°C/min で測定した。XRD プロファイルは X 線回折装置 (RIGAKU Ultima IV) を用いて試料温度を PID コントローラで制御しながら測定した。

### **【結果・考察】**

Fig. 1 は C28/CLP30 の相図である。DSC 降温曲線と XRD プロファイルの降温過程の温度変化から求めた、*n*-アルカン単体結晶相と CLP30 側鎖+*n*-アルカン分子の固溶体結晶相 (β相) に相分離する共晶系の相図を示す。共晶点組成は楕型高分子の濃度 5 wt% 付近である。本研究で用いたすべての *n*-アルカンと CLP30 の混合系では基本的に同様の共晶系の相図を示した。

Fig. 2(a)-(c)は CLP30, C28 アルカンに CLP30 を 40 wt% 添加した C28-40<sub>CLP30</sub>、C28 に CLP30 を 80 wt% 添加した C28-80<sub>CLP30</sub> の室温での XRD プロファイルを示す。CLP30 の XRD プロファイルは  $2\theta = 21.4^\circ$  と  $23.7^\circ$  付近に結晶性の Bragg 反射が見られる。また、 $2\theta = 15\text{-}25^\circ$  付近には幅広い散乱が見られる。2 つの Bragg 反射はポリエチレンの斜方晶系相の 110 反射と 200 反射と同じ散乱角と散乱強度比である。CLP30 の側鎖が凝集してポリエチレンの斜方晶系相と同じ herringbone packing を形成していると考えられる。ここではこの結晶相をβ相と呼ぶ。幅広い散乱強度は非晶が残存していることを意味している。おそらく CLP30 の主鎖と側鎖の根元に使い部分が非晶として残存していると考えられる。 $2\theta = 1^\circ$  付近に散乱ピークが見られる。これは、CLP30 の側鎖の結晶領域と主に主鎖からなる非晶領域が相分離し、高次構造を形成しており、その相分離の長周期に相当する散乱ピークと考えられる。C28-80<sub>CLP30</sub> では XRD プロファイル (Fig. 2(b))、は基本的に CLP30 と同様である。非晶の散乱ピークが弱く、高次構造の長周期散乱ピークが強くなっている。Bragg 反射の位置や強度比は CLP30 と同じである。おそらく CLP30 の側鎖と C28 分子が固溶体結晶相を形成していると考えられる。基本的には CLP30 の単体と結晶構造は同じであり、β相が出現している。C28-40<sub>CLP30</sub> の XRD プロファイルでは、低角側に *n*-アルカン単体結晶相の積層長周期 Bragg 反射(00*l*)が出現している。β相の固溶限界を超えた *n*-アルカン分子が相分離して結晶化したと考えられる。

Fig. 3 は各 *n*-アルカン/CLP30 混合系の高次構造長周期 *L* の CLP30 の濃度依存性である。CLP30 の濃度が減少 (*n*-アルカン濃度が増加) するにつれ、*L* が小さくなっている。これらの長周期 *L* の振る舞いから推測した *n*-アルカン/CLP30 混合系の高次構造イメージを Fig. 4 に示す。主鎖と側鎖の根元の非晶領域を中心としてその周りを側鎖と *n*-アルカンの固溶体結晶領域が取り巻くような円筒構造体が六方晶的に配列した高次構造を形成すると推測される。

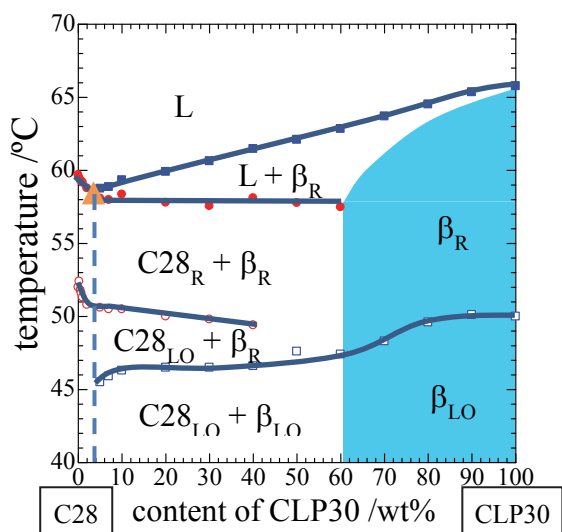


Fig. 1 Phase diagram of C28/CLP30 blends.

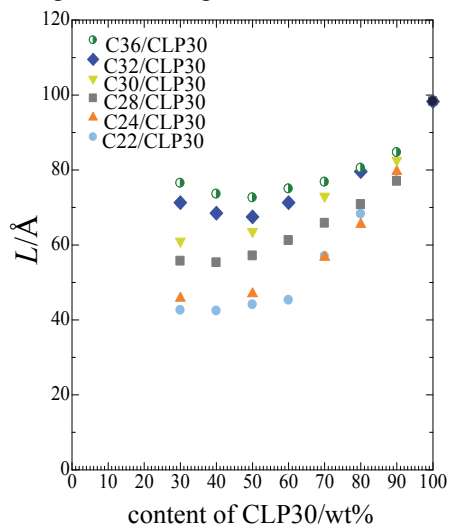


Fig. 3 Long spacing  $L$  vs. content of CLP30 of  $n$ -alkane/CLP30 blends.

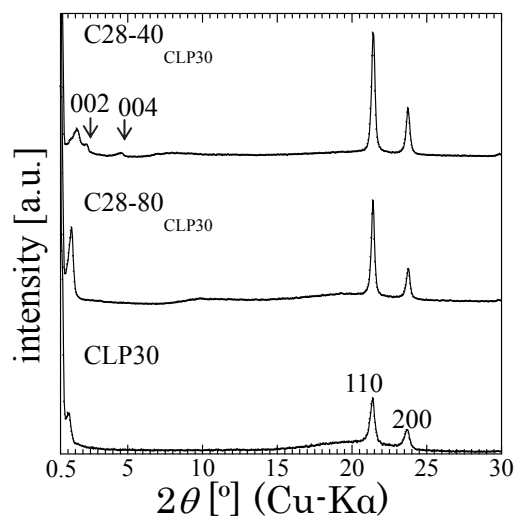


Fig. 2 XRD profile of (a): CLP30, (b): C28-40CLP30, and (c): C28-80CLP30 at room temperature.

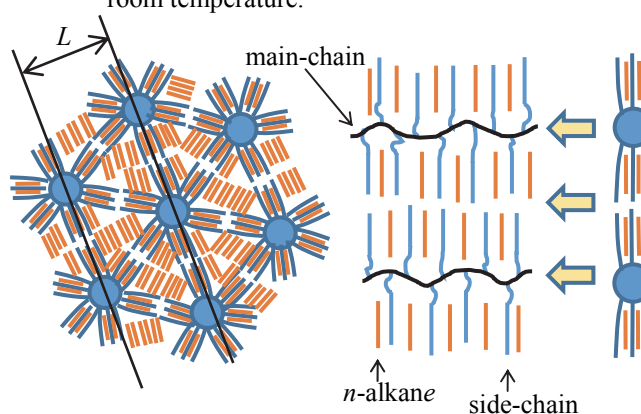


Fig. 4 Scheme of the higher-order structure of  $n$ -alkane/CLP30 blends.

1. Jun Xu, et al., Energy Fuels, 25 (2011) 573-579.
2. Jun Xu, et al., Fuel, 103 (2013) 600-605.
3. K. Inomata, et al., Polym. J. 28 (1996) 986-991.
4. K. Inomata, et al., Polym. J., 28 (1996) 992-999.