

iPS/aPS 混合系の結晶化と構造形成

立命館大院理工 ○佐藤健太・井上寛子・櫻本啓二郎・深尾浩次

<諸言>

結晶化された高分子のラメラ厚は結晶化温度によって決定されるので等温結晶化の際には単一のラメラ厚を持つ高次構造の形成が期待される。その場合、形成された結晶の融点はそのラメラ厚に依存して一つの値を示すだろう。しかし、示差走査熱量測定で熱流束の温度依存性は複数の融解ピークを示す。時分割 X 線散乱実験では、等温結晶化中に形成されるラメラ厚が減少する報告がされており、ラメラ厚の分布に対する課題が提起されてきた。一方、複数の融解ピークは以前より結晶化可能温度が広い事によって融解・再結晶化が昇温中に発生する事が原因とされてきた。近年、行われた超高速昇温による熱量測定では単一の融解ピークが確認された。このようにラメラ厚の分布については様々な議論がなされてきた。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、時分割 X 線散乱測定と示差走査熱量測定によって等温結晶化中の高次構造について議論していく。

<実験>

用いた試料は Polymer Source 社製の iPS($M_n=4.00\times10^5$) と aPS ($M_n=3.95\times10^5$, $M_w/M_n = 1.10$) である。これらを乳鉢ですり合わせ、真空溶融プレスを用いてフィルム状に成形した。時分割小角・広角 X 線散乱実験 (SAXS, WAXS) は SPring-8 の BL40B2 で行なった。波長は 0.9 Å であった。SAXS, WAXS 測定ではフィルム状の試料を 0.8 mm 厚に重ねて使用した。DSC 測定には TA 社製 Q200 を使い、X 線測定と同じ結晶化温度に設定し、様々な結晶化時間で等温結晶化させた後、室温まで冷却し、その後の昇温過程で測定を行った。

<結果・考察>

図 1 には融解熱から得られた結晶化度の結晶化時間依存性を示した。熱量から見る結晶化過程は aPS の増加により結晶化時間は遅くなっていた。ここで見えているものは融解熱を起こす構造の結晶化中における形成過程である。一方、実際の結晶化過程における熱量の出入りを観測しているわけではない。等温結晶化以外での測定過程で形成された結晶の発熱も含まれる。図 2 には長周期の aPS 分率を示した。aPS の増加によって長周期は減少していた。これは Cebe らの報告にあった長周期の分率依存性に対して正反対な結果を示した。先行研究で主張されていた aPS がラメラ内に残った状態での構造形成はこの結果からは考え難い。aPS をラメラの外へ排除しながら結晶が形成されているために DSC では結晶化の遅れが起き、SAXS では長周期の増加は見えなかった。

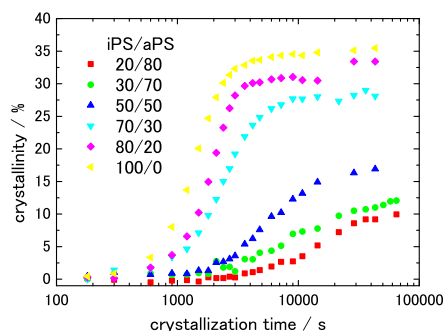


Fig. 1 Crystallinity of iPS/aPS blends crystallized for various crystallization times at 175°C.

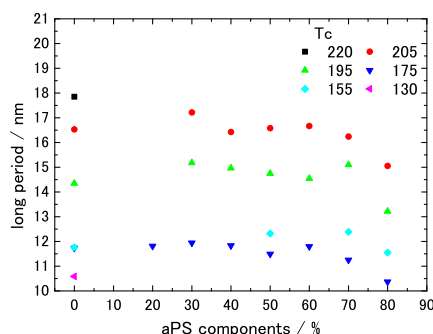


Fig. 2 Long period for iPS/aPS blends at various crystallization temperatures obtained from SAXS.

Crystallization and structure formation in isotactic polystyrene blends with atactic polystyrene

Kenta SATOH, Hiroko INOUE, Keijiro SAKURAMOTO, and Koji FUKAO (Department of Physics, Ritsumeikan University, Noji-Higashi 1-1-1, Kusatsu 525-8577, Japan) E-mail: rp004070@ed.ritsumei.ac.jp

Key Word: polystyrene / crystallization / Blends / X-ray / DSC

Abstract: We studied crystallization and structure formation in isotactic polystyrene (iPS) blends with atactic polystyrene (aPS) using time-resolved wide and small X-ray scattering (WAXS/SAXS) and differential scanning calorimetry. For iPS/aPS blends, the crystallinity obtained from the measured heat of fusion from DSC expressed the sigmoidal dependence of crystallization time. Furthermore, the rate of structure formation became slower for the iPS/aPS blends than for pure iPS. Long period for blends decreased with increasing fraction of aPS. Structure formation was disrupted by aPS during crystallization.