

【緒言】

高分子において球晶やラメラ晶などの高次構造の違いはポリマーの物性に大きな影響を与えるためそれらの構造制御は材料設計において重要である。超臨界 CO₂ は多くの高分子に対して高い溶解性を示し、高分子の結晶化や相分離を促進させて結晶高次構造を制御できることが知られている。例えば、非晶性高分子に分類されているポリカーボネート (PC) は高温の超臨界 CO₂ 下で結晶化する。

本研究では超臨界 CO₂ にさらに超高压の静水压を印加することによる結晶化や高次構造の制御を試みて、超臨界 CO₂ 処理との違いについて論じる。

【実験方法】

フィルム成形した PC を耐圧容器に入れ、所定の温度まで昇温した。等温下で所定の圧力の CO₂ ガスを注入したあとに静水压として水を超高压で印加して、等温熱処理を行った。得られた試料に対して偏光顕微鏡観察、Hv 光散乱測定、小角 X 線散乱測定 (SAXS)、広角 X 線回折測定 (WAXD)、示差走査熱量分析 (DSC) を行い、構造や物性を解析した。

【結果と考察】

160°C で 10MPa の CO₂ 下で等温熱処理した PC 試料 (CO₂-PC) と、60°C で CO₂ 10MPa に 140MPa の静水压を印加して超高压の 150MPa で熱処理した PC 試料 (HP-PC) の DSC 曲線を Fig.1 に示す。HP-PC では 60°C という HP-PC では結晶化できない温度領域で結晶化させることができ、CO₂-PC に比べて 60°C も低温に、極めて大きな融解ピークが現れることが見出された。この結果から CO₂ に加えて超高压の静水压を印加することで高压 CO₂ 下よりも PC の結晶化が促進され、薄いラメラ晶から成る結晶化度の高い PC 結晶が得られたと考えられる。

Fig.2 に CO₂-PC と HP-PC の偏光顕微鏡写真を示す。CO₂-PC では、一般的な球状の球晶構造は得られず、いびつな形状の微細な結晶が互いに連結した構造が得られた。それに対して HP-PC では、マルテークロスをもつサイズの大きな球状の結晶が得られ、Hv 光散乱測定により四葉状の散乱像が得られたことから、放射状に高い秩序性を有する球晶構造を形成していることがわかった。

PC の等温結晶化の経時変化に関する結果から、高压 CO₂ 処理ではスピノーダル分解と競争的に結晶化するためにサイズの小さな結晶が形成されるのに対して、CO₂ に加えて超高压の静水压を印加すると結晶化前にスピノーダル分解による液々相分離が生じることで微細な相互連結構造が形成されるが、その後、結晶化が支配的になることで大きな球晶へと成長することが示唆された。

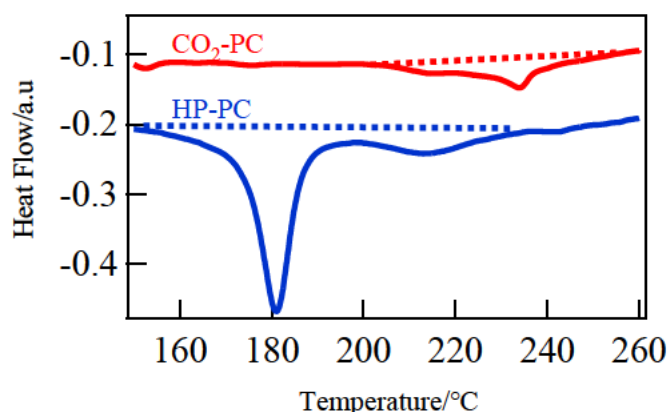


Fig.1 DSC thermograms of PC

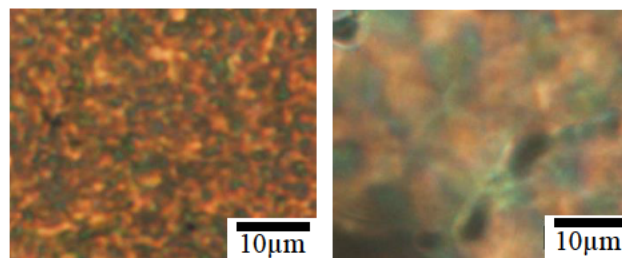


Fig.2 Polarized light micrographs of PC