

# ポリオレフィンゲル中に束縛された溶媒の分子凝集サイズの定量

Coagulated size of free and bound solvents in polyolefine gels

中沖 隆彦<sup>1)</sup> 後藤直子<sup>1)</sup> 西村拓也<sup>1)</sup> 藤原愛美<sup>1)</sup> 中野達朗<sup>1)</sup>  
井上和子<sup>2)</sup> 小泉 智<sup>3)</sup> 山口 大輔<sup>3)</sup>

Takahiko NAKAOKI<sup>1)</sup> Naoko GOTO<sup>1)</sup> Takuya NISHIMURA<sup>1)</sup> Narumi FUJIWARA<sup>1)</sup> Tatsuro NAKANO<sup>1)</sup>

Kazuko INOUE<sup>2)</sup> Satoshi KOIZUMI<sup>3)</sup> Daisuke YAMAGUCHI<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>龍谷大学 <sup>2)</sup>早稲田大学 <sup>3)</sup>原子力機構

(要約)

アイソタクチックおよびシンジオタクチックポリプロピレン/*o*-ジクロロベンゼン- $d_4$  ゲル中に束縛された溶媒の凝集サイズの濃度依存性を SANS-J により測定し、Beaucage の式にフィットさせて、半径が 10nm と 200nm オーダーの凝集溶媒の存在が明らかになった。

キーワード : ポリプロピレン、ゲル、凝集構造、束縛溶媒、中性子小角散乱

## 1. 目的

アイソタクチック(iPP)およびシンジオタクチック(sPP)ポリプロピレン/*o*-ジクロロベンゼン- $d_4$  ゲル中に束縛された溶媒の凝集サイズを SANS 測定して、Beaucage の式に適用することにより凝集サイズの定量を行う。この結果と DSC の融点降下から求められた凝集サイズと比較を行ない、ゲル中の束縛溶媒が、高分子鎖の中で、どのような位置を占めているか考察を行う。

## 2. 方法

ゲルの濃度は 10, 30, 50wt% のものを用いた。溶媒の凝集サイズを求めることから散乱長の大きい重水素化物溶媒 (*o*-ジクロロベンゼン- $d_4$ ) を用いた。ポリプロピレン/*o*-ジクロロベンゼン- $d_4$  ゲルを石英窓板に挟んで、SANS-J により室温でカメラ長を 2m、10m、フォーカスカメラを用いて測定を行った。

## 3. 研究成果

ポリプロピレン/*o*-ジクロロベンゼン- $d_4$  ゲルの異なる濃度での散乱スペクトルを得ることができた。濃度が上昇すると共に  $q=0.2\text{nm}^{-1}$  付近の束縛溶媒からの寄与が高角側に少しシフトした。このことは束縛溶媒の凝集サイズが小さくなったことに対応する。この散乱曲線を Beaucage の式によりフィットして束縛溶媒と自由溶媒のサイズを求めたところ、前者で数十 nm、後者で 200nm 程度の凝集サイズの溶媒が確認され、濃度とともに凝集サイズが小さくなった。

## 4. 結論・考察

我々は、これまでに iPP/*o*-ジクロロベンゼンゲルのゲル中の溶媒の融解挙動に注目した DSC 測定の結果と熱力学的考察から溶媒の凝集サイズを報告している。その結果、10%ゲルでは凝集半径が 12nm で濃度が上がると共に数 nm のサイズに小さくなった。[1] 今回 SANS 測定で得られた結果からは、ほぼ同程度の凝集サイズが得られ、また濃度上昇に伴ない凝集サイズが小さくなることが確認された。高濃度では数 nm の凝集サイズとなるが、これは分子の凝集に換算して数百のオーダーになっており、これよりサイズが小さくなると不凍溶媒と見なされると考えられる。

## 5. 引用(参照)文献等

[1] T. Nakaoki, S. Harada, Polymer Journal, 37, 429-433 (2005).