

JAERI-M

7055

ポリテトラオキサンの熱測定法による  
微細構造の研究

1977年5月

中瀬 吉昭

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

ポリテトラオキサンの熱測定法による微細構造の研究

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

中 瀬 吉 昭

(1977年3月31日受理)

ホルムアルデヒドの環状四量体であるテトラオキサン ( $T_EOX$ ) 結晶の放射線固相重合により得られる結晶性ポリテトラオキサン ( $PT_EOX$ ) の微細構造の解明を、エネルギー変化の観点から熱測定法で行ったが、常にX線的研究、および電子顕微鏡的解析結果と対比して検討を進めた。

融解挙動と重合条件 (雰囲気, 重合時間 (収率), 分子量分布など) との関係, 融解挙動の熱処理による変化などから,  $PT_EOX$  の微細構造を推定した。重合温度が  $90^\circ C$  以下ではフィブリル状主結晶と方位を異にした副結晶が生成し,  $80^\circ C$  以上では主結晶とそのC軸に平行に配位したラメラ状結晶が生成する。また  $80^\circ C \sim 90^\circ C$  で重合した場合, 上記三者の共存したポリマー結晶が生成する。また, これらをX線散乱挙動の検討, および電顕観察から確認した。本報告では熱測定における研究方法, および研究成果の概要を示した。

Fine Structure of Poly(tetraoxane) Examined by  
Calorimetry and Thermal Analysis

Yoshiaki NAKASE

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI.

(Received March 31, 1977)

Fine structure of the crystalline poly(tetraoxane) ( $PT_EOX$ ) obtained by radiation-induced solid-state polymerization of tetraoxane ( $T_EOX$ ), a cyclic tetramer of formaldehyde, has been studied by calorimetry and thermal analysis in the viewpoint of energy content, and also by X-ray diffraction and electron microscopy.

The texture of  $PT_EOX$  was revealed from the relationship between melting behavior of  $PT_EOX$  and polymerization conditions of  $T_EOX$  (atmosphere and polymerization time or polymer yield), molecular weight distribution of the polymer chains, and annealing effect on melting behavior of  $PT_EOX$ .

A sub-crystal oriented perpendicularly to the main-crystal (fibrillar crystal) is produced in the polymerization below  $90^\circ C$  in addition to the main, and a lamellar-type crystal parallel to the main above  $80^\circ C$ . Three different  $PT_EOX$  crystals are observable in the polymerization between  $80^\circ$  and  $90^\circ C$ . The polymer morphology is confirmed by X-ray diffraction and electron microscopy.

The methods of calorimetry and thermal analysis and the results obtained are described in this report.

Keywords: Poly(tetraoxane); Radiation-induced solid-state polymerization, Melting behavior, differential scanning calorimetry, Differential thermal analysis, Fine structure, X-ray diffraction, Electron microscopy.

## 目 次

1. はじめに	1
1-1) 熱測定の意味	1
1-2) 本研究の意味および重要性	1
2. 熱分解性物質の加熱曲線の解析	3
2-1) 熱測定の原理	3
2-2) 試料系の検討	5
3. 重合反応の特徴	10
3-1) モノマーおよびポリマーの結晶構造	10
3-2) 酸素の重合におよぼす影響	13
3-3) 重合温度の影響	16
4. ポリマーの熱処理	19
4-1) 熱処理温度と $T_g$ の関係	19
4-2) 熱処理時の雰囲気の影響	19
4-3) 熱処理による融解挙動の変化	21
4-4) 熱処理による長周期構造の変化	21
5. SAXS 子午線方向の散乱挙動	26
6. 放射線照射効果	29
7. ま と め	33
8. 謝 辞	34
9. 文 献	34

## Contents

1.	Introduction .....	1
1.1	Meaning of thermal measurements .....	1
1.2	Meaning and importance of the present work .....	1
2.	Analysis of heating curves of thermally unstable materials .	3
2.1	Basis of thermal measurements .....	3
2.2	Determination of sample pan systems .....	5
3.	Characteristics of polymerization reaction .....	10
3.1	Crystalline structures of monomer and polymer .....	10
3.2	Effects of oxygen on the polymerization results .....	13
3.3	Effects of polymerization temperature .....	16
4.	Annealing of the polymer .....	19
4.1	Relationship between annealing temperature and $T_S$ .....	19
4.2	Effects of atmosphere during annealing .....	19
4.3	Changes of melting behavior by annealing .....	21
4.4	Changes of long period by annealing .....	21
5.	SAXS behavior in the meridional direction .....	26
6.	Irradiation effect .....	29
7.	Summary .....	33
8.	Acknowledgements .....	34
9.	References .....	34

## 1. はじめに

### 1-1) 熱測定の意義

熱測定は、一定温度における物質の熱的性質（比熱など）を知るための測定、あるいは温度変化にともなう各種物性（融解挙動）の変化の測定など広範囲にわたっているが、ここでは高分子材料の融解挙動に限定して研究を進めた。融解挙動の研究とは融解前後の試料系の温度変化を検討し、融点、融解熱等を評価するとともに、高分子鎖の集合様式に関する情報を得ることである。

融点は熱力学的に  $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$  で定義される。すなわち、融点は融解時のエンタルピー変化およびエントロピー変化の比で与えられる。例えば、 $T_m$  を高くしようとするれば、 $\Delta H_m$  を大きく、かつ  $\Delta S_m$  を小さくすればよい。ここで、 $\Delta H_m$  は分子構造（分子の形、屈曲性など）、分子間力等に関連し、 $\Delta S_m$  は分子内回転の自由度、その配列の規則性等に関係することから、 $T_m$  の検討は、凝集エネルギーに関する知見を与え、これを通して、材料の微細構造を知ることができる。

融解挙動の研究手段は一定温度での温度変化を見るような静的なものと、一定速度で温度を上昇させたときの試料の温度変化を見る動的なものがある。ここでは、定量性は劣るが、測定が比較的容易で、また、測定時間の短い動的手段を用いて、融点挙動の検討をした。一定速度で試料を加熱すると、融解時には融解潜熱により、試料温度は常に一定に保たれる。融解終了とともに試料（液体）の温度は上昇する。一方、再結晶化などが起ると、これは発熱であるため、系の温度はさらに上昇する。

それ以外に、試料の熱伝導度により温度変化は異なり、また、過熱（Super-heating）現象、結晶の変態、混晶の存在などによっても、試料の温度変化は非常に複雑になることは良く知られている。

本研究では、この複雑さ、すなわち融解挙動の多様性に注目し、その詳細な検討から、試料の微細構造を明らかにしようとするものである。勿論、熱測定は熱力学的情報であるから、決定的に判断できるような結果の得られる場合は少ないが、高分子鎖の凝集状態について推定することは可能である。これにX線回折、電子顕微鏡観察等構造研究手段を相補うことによって、その威力を発揮することができる。ここに熱測定の意義がある。

### 1-2) 本研究の意義および重要性

1960年代から放射線の工業利用の検討が始められた。その一例として固相重合が取り上げられ、先ず、トリオキサンが、次にテトラオキサンがその対象となった。両物質は室温で結晶であることから、結晶性モノマーから結晶性ポリマーが固相反応で得られる特殊性とともに、生成したポリオキシメチレンはエンジニアリングプラスチックとして有望視されているものである。しかし、一般的にポリオキシメチレンは熱に不安定であるため、実用材料として用いる場合、熱安定化処理がほどこされる。例えば、ホルムアルデヒドの触媒重合で得られたポリオキシメチレンの末端をアセチル化し、熱安定性を改良したプラスチックがデルリン、さらに、トリオキサンと1,3ジオキソランの触媒共重合物がジュラコンとして市販されている。（いずれも商品名である）

そこで、トリオキサン、あるいはテトラオキサンの放射線固相重合において、重合と同時に熱安定性の良好なポリオキシメチレンを合成すること（同時安定化重合）ができれば、放射線の工業的利用と同時に重合工程の短縮化等が可能となりそのメリットは非常に大きい。この目的の達成のために、熱安定化反応が効率よく起るための条件設定に固相重合機構の解明が重要である。また、生成ポリマーがエンジニアリングプラスチックとして有用であるためにはその物性が明確でなければならない、したがって、生成ポリマーの微細構造の解明も重要であり、これに基づいて成形条件などが決定される。これらは、いわば車の両輪であり両者の成果が相補って同時安定化重合プロセスの確立が可能となる。

各種予備実験の結果、テトラオキサンの同時安定化重合の可能性がトリオキサンを用いる場合より大であることから、ポリテトラオキサンの微細構造の解明を試みた。

ここに本研究の工学的な意義がある。

テトラオキサンの固相重合により生成したポリマー結晶( $PT_EOX$ )は3次元的配向を持ち、一般的な高分子結晶に特有な非晶域をほとんど含まず、かつ主結晶に対して副結晶が生成することがX線回折から報告<sup>1)</sup>されている。しかし、その微細構造は複雑であると考えられ、初期の研究では $PT_EOX$ は伸び切り分子鎖よりなる結晶(Extended chain crystal)とみなされていたが<sup>1)</sup>、最近、折りたたみ分子鎖よりなる結晶(Folded chain crystal)であると報告<sup>2)</sup>された。今までの形態学的研究のみによる方法ではなく、ポリマー分子の凝集エネルギーの面からみた研究、すなわち、融解挙動、および、その熱処理による影響などを各種重合条件で得られた $PT_EOX$ に対して行うことによって上述の問題に解答を与えることができる。ここに本研究の重要性がある。

勿論、前述のように、X線回折法、電顕観察、分子量(粘度)測定なども付随させて研究した。



## 2. 熱分解性物質の加熱曲線の解析

### 2-1) 熱測定の実理

融解挙動の研究に、示差熱分析 (DTA) 装置、および示差走査熱量計 (DSC) を用いた。

図1に本研究で用いたDTA装置の略図を示す。銅製ブロックの内部に設置した熱電対の先端の一方にアルミ箔につんだ試料を取りつけ、他方の先端は比較側としてアルミ箔のみを取りつける。銀ブロックの温度を一定速度で加熱すると、若干の遅れはあるが、試料等の温度も一定速度で上昇する。その時の比較側と試料側の温度差を記録する。その温度変化を模式的に図2に示す。図2aは、試料の融解時の温度変化を示し、融解中は一定温度であるが、融解終了後は急速に比較側の温度に近づく。Sは斜線部の面積である。図2bは、DTA装置で記録される温度変化であり、その開始点を $T_s$  (Starting temperature) とし、ピーク温度を $T_p$  とする。また、基線からずれ始める点 ( $\Delta T > 0$ ) を $t_s$  とし、融解終了後再び基線にもどる点 ( $\Delta T = 0$ ) を $t_e$  と記す。

比較側の温度と試料温度との差 ( $\Delta T$ ) の時間的変化 ( $d\Delta T/dt$ ) は次式で示される。

$$C_s \cdot d\Delta T/dt = dQ/dt - K \cdot \Delta T \quad \text{..... (1)}$$

ここで、 $C_s$  は試料系の熱容量、 $Q$  は融解による吸熱量、および $K$  は装置定数である。式(1)を $t_s$  と $t_e$  の間で積分をすると、左辺は0となり、

$$Q = K \int_{t_s}^{t_e} \Delta T dt \quad \text{..... (2)}$$

が得られる。これは記録された温度変化曲線と、基線でかこまれた面積が $Q$ を与えることを示す。すなわち、その面積と試料量 $W$ から融解熱 ( $\Delta H_m$ ) を求めることができることを示す。

一方、融解の終了点では $dQ/dt = 0$  であるから、

$$C_s \cdot d\Delta T/dt = -K \cdot \Delta T \quad \text{..... (3)}$$

が得られる。ここで、終了点を $t = 0$  とし、その後の温度差 ( $\Delta T$  (after peak)) の時間的な変化を求めると次式のようなになる。

$$\Delta T = \Delta T_p \exp(-t \cdot K/C_s) \quad \text{..... (4)}$$

ここで、 $\Delta T_p$  はピーク時の温度差である。また、 $K/C_s$  を非常に大きくするとピーク後の温度差の解消は非常に早い。この具体的方法としては、 $C_s$  を極端に小にすること、すなわち、微量の試料を用いる方法である。このような場合には、図2aで示した斜線部の面積 $S$ が近似的に式(2)で示される値に等しいと仮定できる。

同一試料で試料量が同じ場合、加熱速度 $H$ が異っても融解吸熱量 $Q$ は同一であること、また、試料量は異ってもその物質の融解熱 ( $\Delta H_m$ ) は同一であることから、

$$\Delta T_p \propto \sqrt{H \cdot W} \quad \text{..... (5)}$$

が得られる。すなわち、 $T_p$  と $T_s$  の差 ( $\Delta T_p$ ) は  $\sqrt{H \cdot W}$  に比例することがわかる。

図3は、DTA、およびDSCの温度、および融解熱の標準物質として用いられているインジュウ

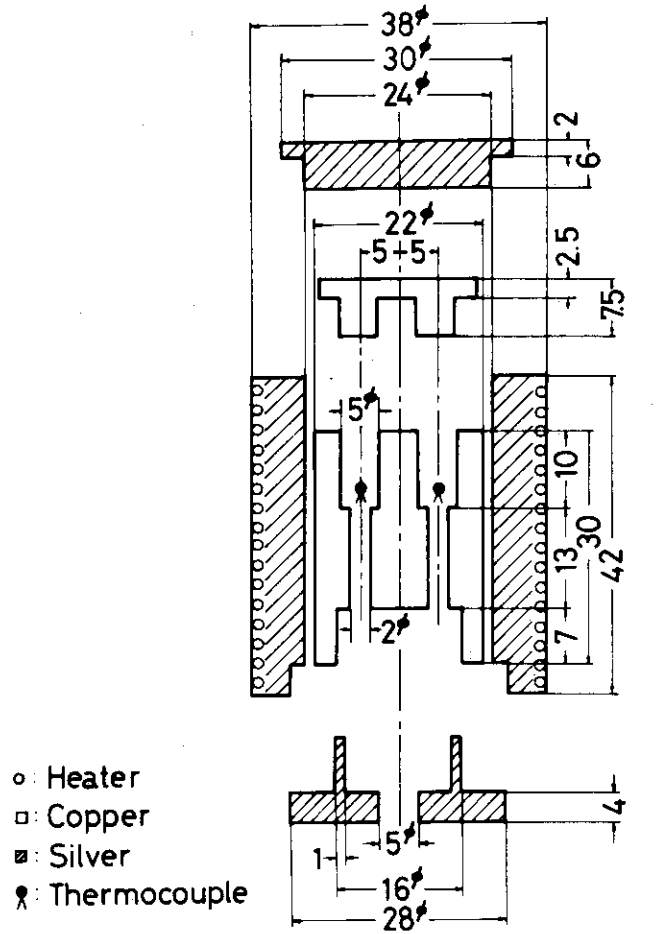
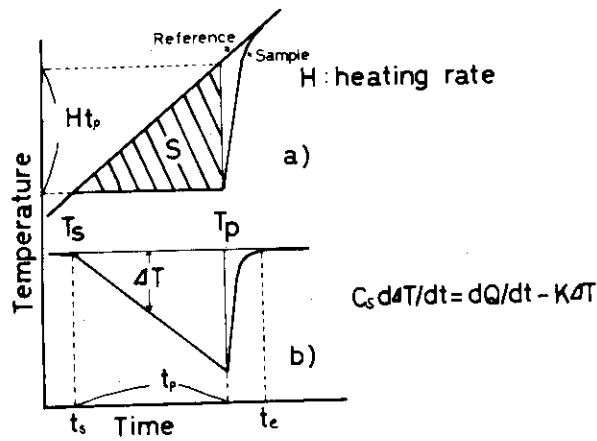


Figure 1. DTA sample holder (schematic)



$$Q = K \int_{t_s}^{t_e} \Delta T dt = \Delta H_w w$$

$$\Delta T = \Delta T_p \exp(-tK/C)$$

after peak

$$\Delta T = Ht \quad (\text{before peak})$$

$$C_s \ll K, \quad \Delta T_p \propto (H \cdot w)^{1/2} \quad T_p - T_s \propto H^{1/2} \cdot w^{1/2}$$

Figure 2. Temperature changes of the sample and the reference, and recorded heating curve of DTA (schematic)

$\Delta T_p$  (In) を用いて式5)の妥当性を検討した。すなわち、図3a で両対数目盛で  $\Delta T_p$  と  $H$  との関係は勾配  $\frac{1}{2}$  の直線となり、図3b から、 $\Delta T_p$  と  $W$  との両対数表示では  $H$  が異ってもほぼ勾配  $\frac{1}{2}$  の直線になることがわかり、式5)が成立することが確認できた。

図4は、Inについて  $\Delta T_p$ 、あるいは  $T_s$  と  $\sqrt{W}$  の関係を示すが、 $\lim_{W \rightarrow 0} \Delta T_p = 0$  となり  $T_p$  と  $T_s$  は一致し、 $T_s$  は  $\sqrt{W}$  に無関係に一定値を示す。

したがって、微量の試料を用いて得られた  $T_s$  は In の平衡融点とみなすことができる。

図5は、DSCの試料系の概略図であるが、DTAと異なる部分は、融解等により試料系の温度が変化する場合、この変化を検出し (Pt, sensors)、比較側との温度差 ( $\Delta T$ ) が0となるように電気エネルギー (Heater) を加える点である。記録はこの加えた電気エネルギー ( $dE/dt$ ) である。すなわち、 $C_s d\Delta T/dt$  に対応するエネルギーを加えるのであるから、上述の  $\Delta T_p$ 、吸熱量と面積の関係などはここでも成立する。したがって、本研究ではDTA、DSC いずれの場合も微量 ( $\leq 1$  mg) の試料を用い、融点の表示として  $T_s$  を用いることにした。

## 2-2) 試料系の検討

熱分解が容易に起る物質、例えば、ポリオキシメチレンの測定においては、融解と分解とが重なって起る可能性がある。とくに融解が広い温度範囲にわたって起る場合にはなおさらである。実際に、ポリトリオキサン (PTOX) で融解と熱分解とが重なって起るとした報告<sup>3)</sup>がある。

しかし、これは試料系によって生じた現象であると推定できるので、この点を確認するために、PTOXを試料として、各種試料系と融解、および分解挙動について検討した。

図6に示すような数種の試料系を用いて、熱重量測定 (Thermogravimetry - TG)、および示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry - DSC) の同時測定を行った。

Aは、TGにおいて一般的に用いられる試料系であり、熱分解により生成したガスが散逸し易いように上面は開放になっている。Bは、一般的なDSCで用いられる試料系であり、アルミ製蓋 (Al-plate lid) をのせ試料皿のふちを折りまげて固定したものである。この場合、分解生成ガスの散逸は蓋の固定のすき間から充分行える。Cは、試料系BのAl蓋の代りにステンレス製網蓋を使用した場合であり、Dは、BのAl蓋に穴 ( $0.4\text{mm}^{\phi}$ ) を十数個あけたものである。Eは、Cの系にAl微粉末を加えて分解ガスの散逸より、熱伝導を重視した系である。試料への伝熱有効断面積は、底面ではいずれの試料系についても同一 ( $15\text{mm}^2$ ) であるが、A以外では蓋の存在により、蓋を通しての伝熱があり、その有効断面積はBで  $15\text{mm}^2$ 、Cで  $11\text{mm}^2$ 、Dで  $12\text{mm}^2$ 、さらにEでは微粉末の接触面積も加わり  $17\text{mm}^2$  となる。

図7は試料系Aを用い、微粉末にしたPTOXを試料皿の底に押しつけ測定したTG/DSC曲線である。TG曲線から、熱分解が2段で起っていること、DSC曲線から約  $200^{\circ}\text{C}$  にピークを示すブロードな2重吸熱ピークと、約  $350^{\circ}\text{C}$  の小さな吸熱ピークの存在することがわかる。これらの両曲線の比較から、低温側の吸熱は融解と分解とが重なったものであることがわかる。このような場合には融解挙動の検討は非常に困難となる。

一方、試料系B、すなわち、一般的DSC試料系を用いて得た板状に圧迫したPTOXのTG/DSC曲線は、図8に示すようにシャープな吸熱とブロードな大、小2つの吸熱がDSC曲線で認められ、TGおよびその微分曲線 (DTA) から後2者は熱分解によるものであることがわかる。

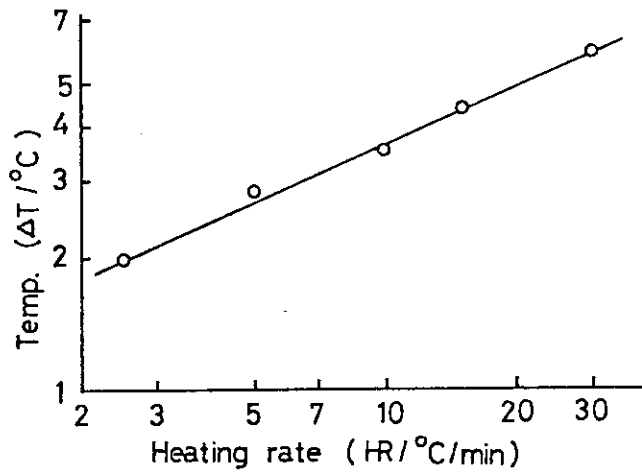


Figure 3-a) Relationship between the temperature difference ( $\Delta T = T_p - T_s$ ) and the heating rate.

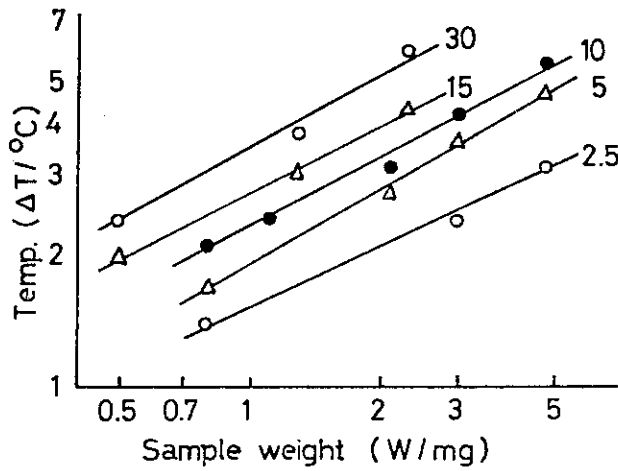


Figure 3-b) Relationship between the temperature difference ( $\Delta T$ ) and the sample weight used.

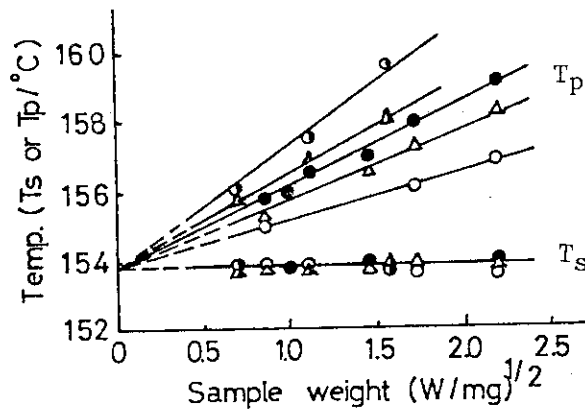


Figure 4. Variation of  $T_s$  and  $T_p$  with the sample weight used ( $In$ ) in DTA: heating rates are indicated in the figure in °C/min.

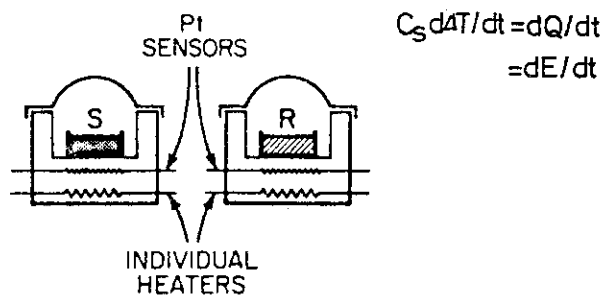


Figure 5. DSC sample holder (schematic)

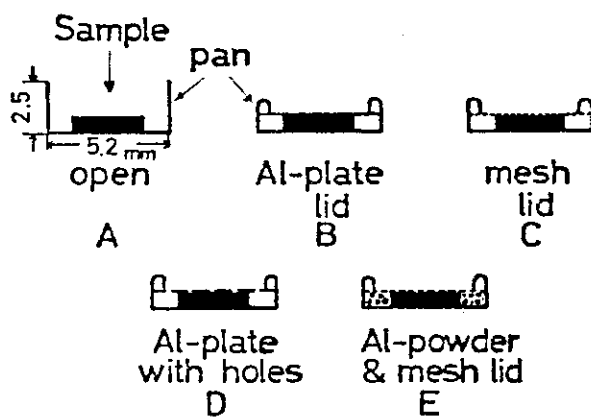


Figure 6. Sample pan systems examined in this work: sample weight of PTOX is about 6.0mg in each case.

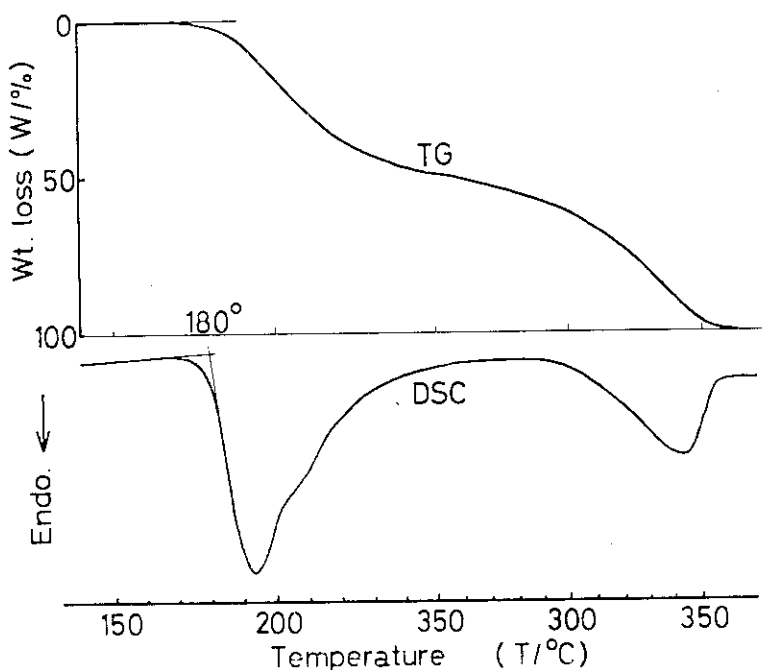


Figure 7. Thermogravimetric(TG) and Differential scanning calorimetric(DSC) curves of PTOX with an open sample pan system (A in Fig.6): heating rate, 10°C/min; nitrogen gas flow, 30ml/min.

低温側のシャープな吸熱はPTOXの融解によるものであり、ほとんど熱分解に影響されていない。図7の試料系C、DおよびEを用いた場合も図8の結果とほとんど同一であったので、融解挙動の検討には試料系Bで充分であることが確認できた。また、DTAの場合は、試料をアルミ箔に包む方法で測定すればよいこともわかった。熱分解により生成したガスは試料のすき間から散逸するだけで充分であり、特に、その通路を考慮する必要はない。図9は、一般的DSC用試料系を用いて得たPT<sub>E</sub>OXのTG/DSC曲線である。PT<sub>E</sub>OXの融解はPTOXの融解より約15℃低温で始まることもあって、融解による吸熱と分解による吸熱とは完全に分離している。したがって、PT<sub>E</sub>OXの場合にも熱分解の影響を受けずに融解挙動の検討が可能であることが明らかになった。また、吸熱面積より求めた融解熱は約50cal/gとなり、すでに報告<sup>3)</sup>されている値(PTOX)の約 $\frac{1}{2}$ であるが、これはPT<sub>E</sub>OXの結晶がPTOXと若干異なることを暗示する。

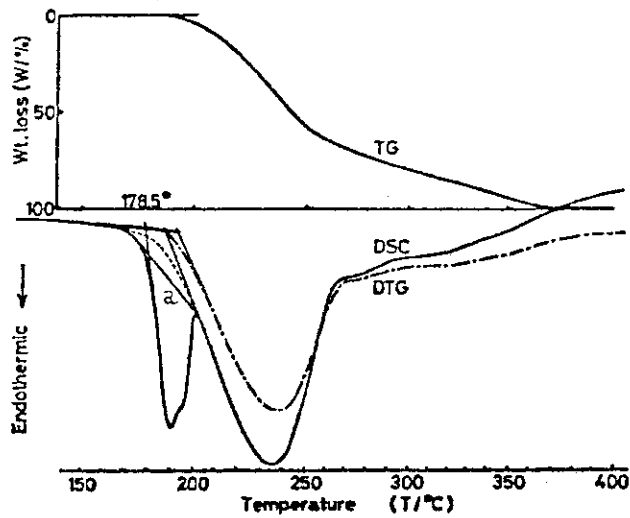


Figure 8. Thermogravimetric(TG), derivative thermogravimetric(DTG) curves and DSC heating curve of PTOX: heating rate,  $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; sample weight,  $6.43\text{mg}$ ; -----, estimated decomposition curve; a, conventional baseline.

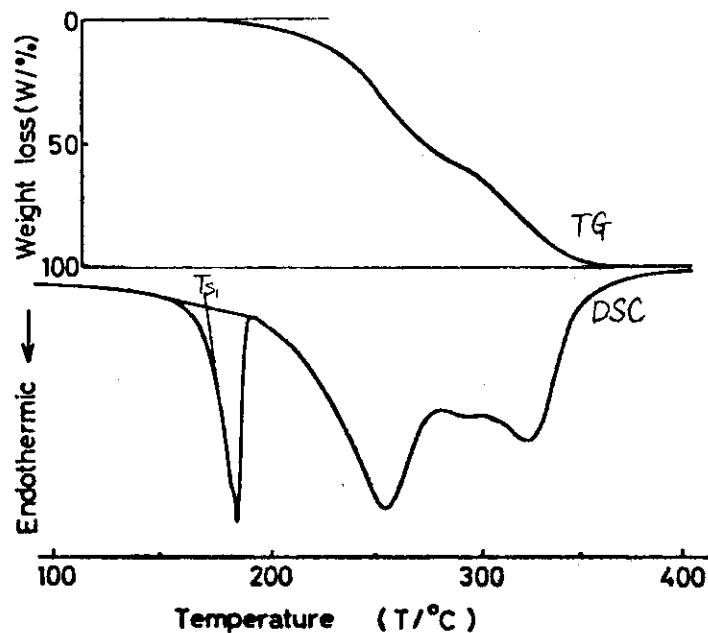


Figure 9. Thermogravimetric(TG) and DSC heating curves of polytetraoxane; heating rate,  $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; sample weight,  $1.00 \pm 0.05\text{ mg}$ .

### 3. 重合反応の特徴

すでに述べたように、結晶性モノマーから放射線固相重合により結晶性ポリマーが生成することから、その重合の特徴を、モノマーとポリマーの結晶構造、さらに重合速度、また重合反応に及ぼす酸素の影響等について検討した。

#### 3-1) モノマーおよびポリマーの結晶構造

図10左に示すように、ポリオキシメチレンの化学構造は、ホルムアルデヒド ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) 単位のくり返しであり、9単位の5回ラセンで1周期を構成する。このポリマー分子の構造は、モノマーがトリオキサンでもあってもテトラオキサンでもあっても同一であり、得られたポリマー結晶は三方晶である。重合による格子の変化の様子を図10の右(単位格子)に示すが、(a)はトリオキサンとの関係であり、(b)はテトラオキサンとの関係である。さらにこれを詳しくモノマー結晶について検討した。図11にトリオキサンの結晶構造(三方晶)を示す。図中の数値は単位格子の値であり、重合がC軸に沿って進行し、いくつかのポリマー分子が集まってポリマー結晶を生成し、図10aで示した単位格子の結晶(主結晶)になる。一方、図11の( $c - b \sin \gamma$ )面で右下方へ重合が進行した場合、C軸と約 $76^\circ$ 傾いたポリマー結晶(副結晶)(3方向)が生成する。図12はテトラオキサンの結晶構造(単斜晶)を示す。b軸に沿って重合が進行して、ポリマー主結晶が生成するが、それ以外に、b軸に直角方向(4方向)に進んだ場合には副結晶が生成する。この重合方向の選択性については現在検討中である。

一般的に固相重合においては、反応温度により分子運動性が異なり、重合速度も大きく変化することが考えられる。この様子をテトラオキサンのポスト重合速度を例として図13に示す。

1MR室温で照射した後、所定温度で1h加熱したときに得られたポリマー収率で重合速度を代表させた。60℃以上で重合が進行し、空気系重合の場合、真空系重合の場合より重合速度は大である。90℃以上では重合速度は急激に大きくなり、融点(114℃)より約10℃低温で重合速度は極大値を示す。これは、融点に近くなると部分的にモノマー結晶が融解するためであり、融点以上の液相では放射線重合は起らないことによる。

このように、90℃以上で急激に重合速度が大になることから、モノマー分子の運動性の変化のおこることがこの温度を境として考えられる。

図14は単結晶状(針状)試料を束にしてテトラオキサン分子の運動性を広巾NMRで測定した結果である。測定磁場の方向を針状結晶の長軸(結晶のb軸)と平行( $0^\circ$ )にした場合と直角( $90^\circ$ )にした場合について検討した。70℃までは二次モーメント( $0^\circ, 90^\circ$ の場合とも)は単調に減少し、それ以上の温度ではほぼ一定の値になる。これは、分子の束縛回転運動が温度上昇とともに活発になり、70℃以上ではほぼ飽和してしまうと考えられる。すなわち、束縛回転運動がかなりはげしくなると重合反応が開始し、さらにその運動が十分に活発になると重合速度は急激に大になるとがわかった。



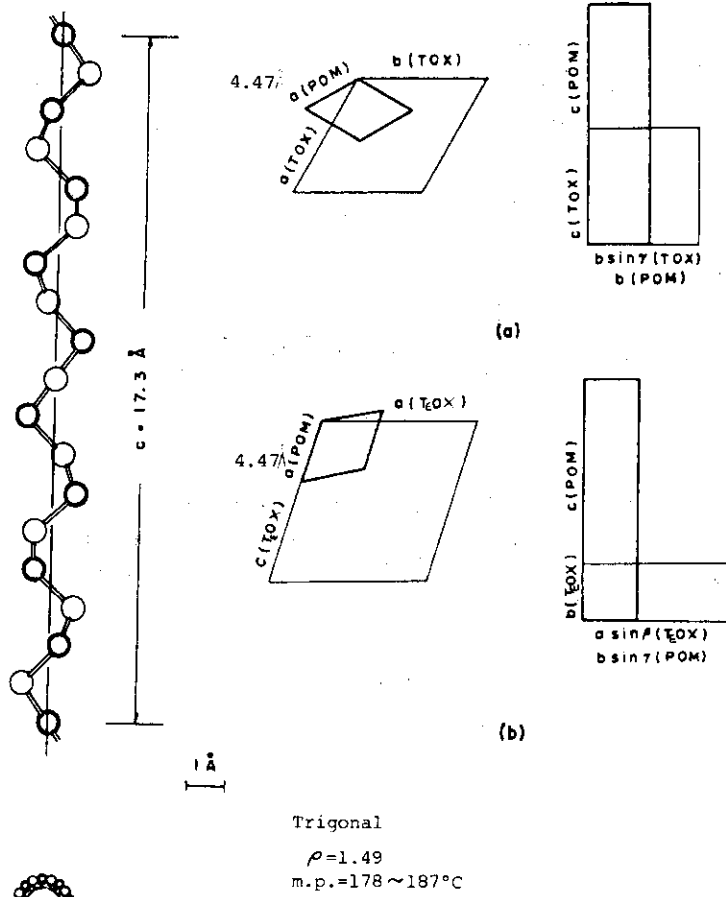


Figure 10. Crystal structure of polyoxymethylene(POM), and relative orientation of the unit cells of POM from (a) trioxane(TOX) and (b) tetraoxane(T<sub>4</sub>OX).

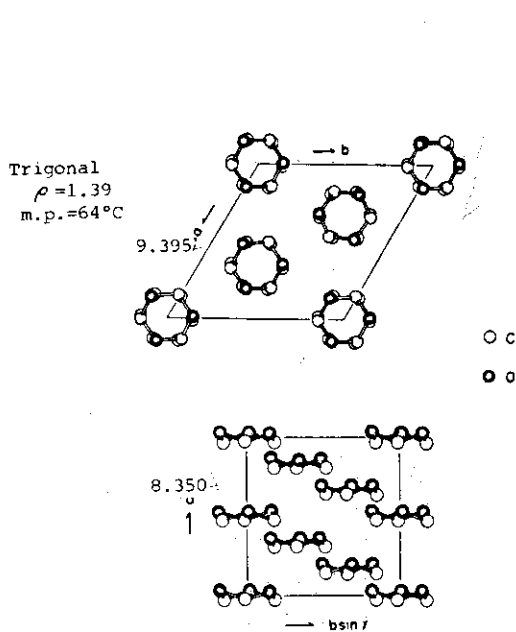


Figure 11. Crystal structure of trioxane<sup>1</sup>.

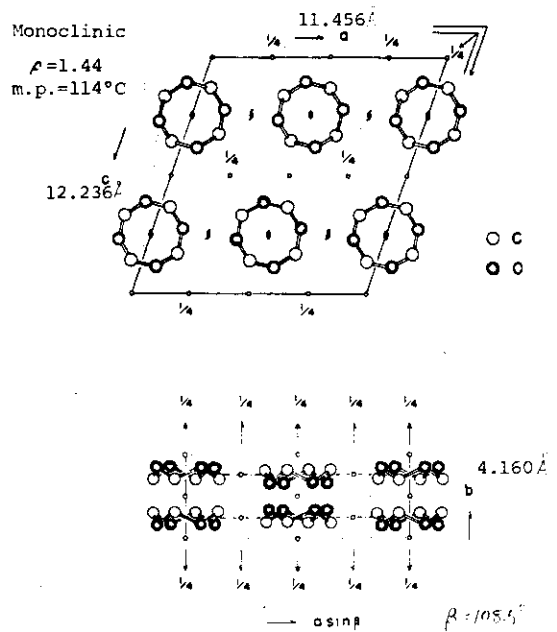


Figure 12. Crystal structure of tetraoxane<sup>1</sup>.

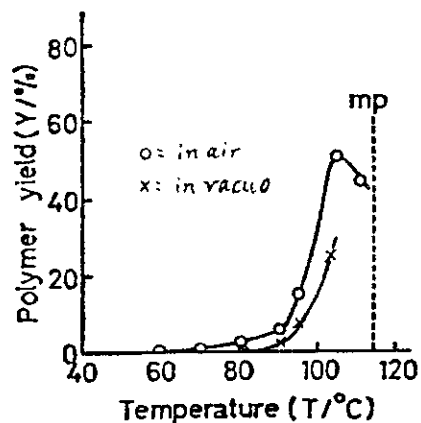


Figure 13. Influence of temperature on the polymerization rate of tetraoxane in the solid state: post-polymerization 1h (preirradiation, 0.1 MR at 25°C),

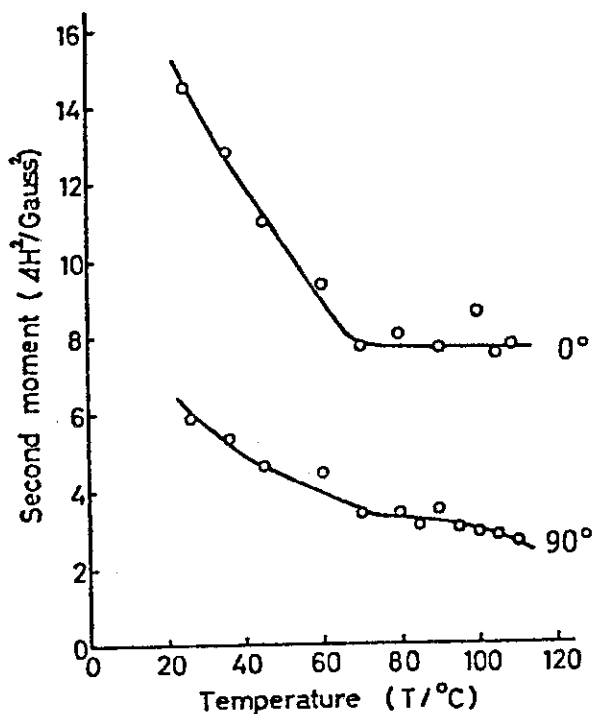


Figure 14. The second moment as functions of temperature at the two alignment angles indicated in the figure.

### 3-2) 酸素の重合におよぼす影響<sup>4)</sup>

図13で示したように、どの重合温度であっても重合温度は空気系重合の方が、真空系重合の場合より大であった。そこで両系についてポリマー収率、および得られたポリマーの平均分子量の時間的变化を求めた。それを図15に示す。ここで、平均分子量として還元粘度を用いたが、この値より容易に平均分子量 ( $M_n$ ) を求めることができる (一点測定法)<sup>5)</sup>。図15に示したポスト重合条件において、重合時間1h以内では空気系、真空系とも同一の収率、平均分子量を与えるが、それより長時間の重合では両系において収率は逐次増加するが、空気系の収率は常に若干大きく、収率の飽和するのも遅くなる。一方、平均分子量では大きな違いが認められる。すなわち、真空系では重合時間とともに単調に平均分子量は増加するが、空気系では重合時間1hの点を極大として、その後は急激に低下し、低分子量ポリマーの生成が認められる。このような平均分子量の低下は、重合系中の酸素によるものと考えられるので、系の圧力 (酸素の量) を変えて、得られたポリマー (ポスト重合、インソース重合) の平均分子量を比較した。その結果を図16に示す。系の圧力が0.1Torr以下ではほぼ一定の、かなり大きな値を示すが、それ以上の圧力になると急激に低下する。ポリマー収率は圧力に無関係にポスト重合の場合約40%、インソース重合の場合70%であった。このように重合系に酸素が存在 (分圧約0.01Torr以上) すると、生成ポリマーの平均分子量が低下する。このような低下が起る場合に得られたポリマーの加熱曲線 (融解挙動) を真空系重合ポリマーと比較して図17に示した。図17aは真空系重合ポリマーの加熱曲線であり、低収率では、非常にシャープな高温側吸熱ピークと小さな面積のブロードな低温側吸熱ピークが得られるが、収率の増加とともに低温側ピーク的面積が大になる。しかし、それぞれの吸熱ピークの開始温度 ( $T_g$ ) はほとんど一定値のままである。一方、空気系重合ポリマーの場合、低収率では真空系と同一の吸熱プロファイルであるが、収率の増加とともに、高温側吸熱ピーク的面積が小になり、かつ低温側に移行し、もとの低温側ピークはさらに低温になる。すなわち、生成ポリマーの平均分子量が低下する場合、主として高温側吸熱ピークを与える結晶が低融点化されることがわかった。

このように、重合系中の酸素はポリマー主鎖切断を起すとともに、高融点結晶の低融点化をもたらすことから、ポリマーの分子量分布も変化することが考えられる。

図18は空気系重合ポリマーの積算分子量分布 ( $I_p$ ) の重合時間による変化を示す。重合時間20 min及び30 minは平均分子量の増加する場合であり、 $I_p$ も高分子量フラクションの大になる方向へ移行する。それ以上の重合時間では、図15で示したように平均分子量が大きく低下する場合であり、 $I_p$ も順次低分子量側へ移行し、高分子量フラクションが消失したことを示す。すなわち、重合初期に生成した高分子量ポリマー鎖が重合中に切断されることが明らかになった。このような場合には、当然ポリマーの融解挙動も変化する。極端な例として、真空系の重合途中で酸素

(空気) の導入後、加熱 (重合) を続けて得たポリマーの場合には、重合収率の増加が起るかぎり生成ポリマーの平均分子量の低下は急激であり、その加熱曲線も図19に示すように2重吸熱ピーク (高融点結晶、および低融点結晶) の低温側への移行が明確になる<sup>6)</sup>。すなわち、高分子量ポリマー鎖よりできていと考えられる高融点結晶が、重合系の酸素による主鎖切断で低融点化されることが明確になった。このように、ポリマーの加熱曲線における2重吸熱ピークの低温側のものは、もともとからの低融点結晶に加えて高融点結晶の低融点化したものも含まれているこ

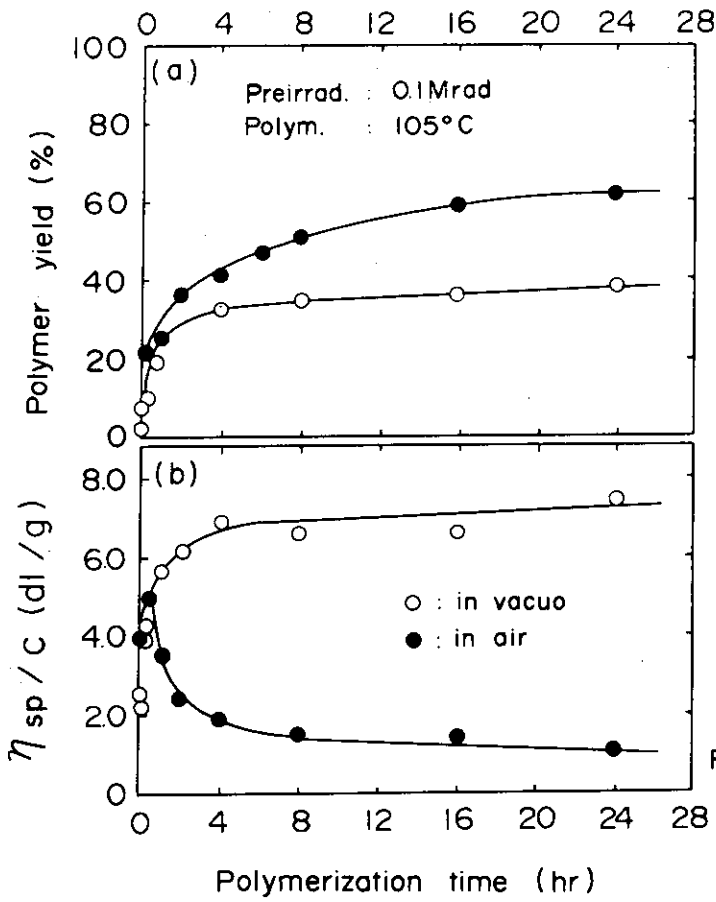


Figure 15. Postpolymerization of tetraoxane

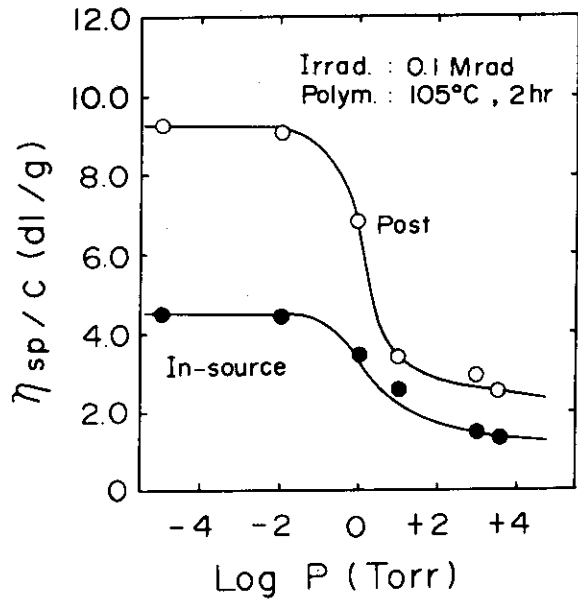


Figure 16. Relationship between pressure of air and η<sub>sp</sub>/c

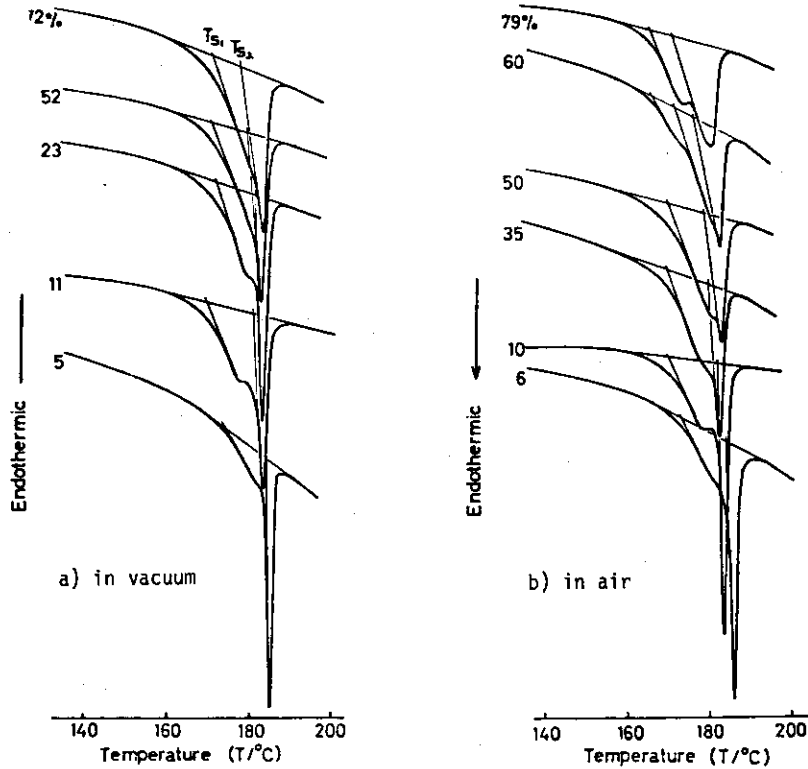


Figure 17. Heating curves of polytetraoxane with various polymer yields. I: preirradiation, 0.1 MR at room temperature; polymerization, 105°C, a) in vacuum, and b) in air; heating rate, 16°C/min; sample weight, 1.00 ± 0.05mg. Polymer yields are indicated in the figure.

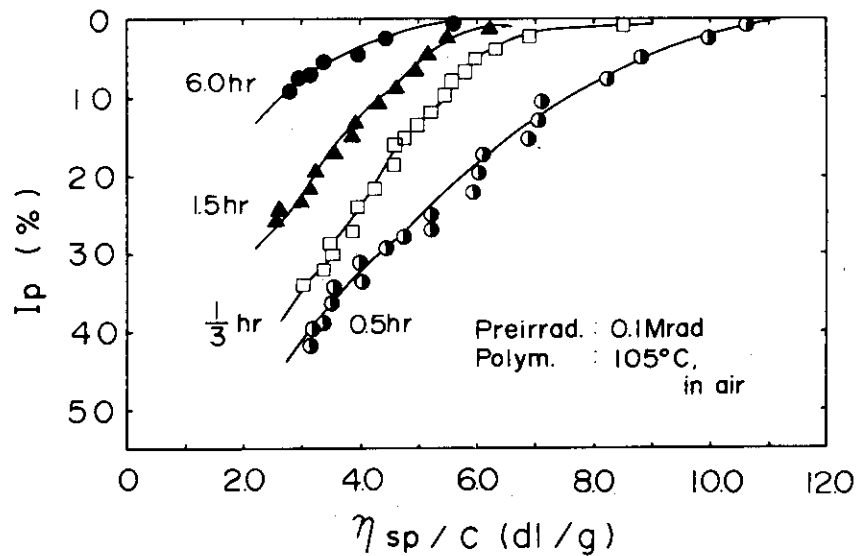


Figure 18. Integral molecular weight distribution curve.

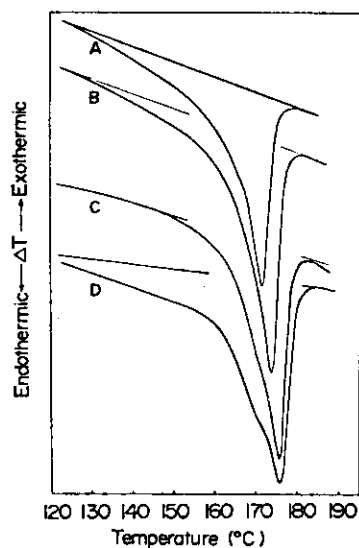


Figure 19. Melting endotherms of polytetraoxane obtained at various polymer yields with the same molecular weight (II) ( $\eta_{sp}/C$ ,  $0.5 \pm 0.3$ ); heating rate,  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ; sample weight,  $0.37 \pm 0.1$  mg; A, polymer yield, 11%; B, polymer yield, 25%; C, polymer yield, 36%; D, polymer yield, 65% (the same as D in Figure 2).

とがわかり、これは熱測定法により始めて明らかにできたことである。

### 3-3) 重合温度の影響

図14で示したようにモノマー分子の束縛回転運動が70°C以上で活発になった場合には、重合速度の増大に付随して生成ポリマーの物性にも変化が起っていることが考えられる。

重合初期、すなわち、ポリマー収率が約10%のものについて重合温度の融解挙動に及ぼす影響を検討した。1 MR 前照射した試料を各温度で所定時間加熱（空气中）したが、10%収率にいたる加熱時間（重合時間）は重合温度により異なる。図20はこのような試料の加熱曲線を示すが、そこに重合温度と重合時間を併記した。55°Cであっても長時間（121h）加熱すると10%収率でポリマーが得られるが、84°Cまでの温度で得られたポリマーの加熱曲線は低温側に非常にブロードな単一の吸熱ピークであり、その開始温度( $T_g$ )はしだいに高くなる。90°C以上で得られたポリマーの融解による吸熱は明確な2重ピークであり、それより高温で重合したポリマーの吸熱ピークは低温側に移行する。このように90°Cを境として、生成ポリマーの融解挙動が異なること、換言すれば、固相重合で生成するポリマー分子の集合様式、あるいは凝集状態は90°Cを境として大きく異なることがわかった。特に90°C以上では、少なくとも2種の融点のポリマー結晶が生成すると考えられるが、それぞれの結晶は明確に区別できるものではない。

図20の曲線でかこまれた各面積から求めた融解熱は重合温度に関係なくほぼ一定値（約50cal/g）を与える。

約10%の低収率で得られたポリマー結晶の凝集エネルギーは重合温度にそれほど影響しないと考えられる。

一方、図21には各種重合温度（インソース、及びポスト重合）で得られたポリマーの広角、及び小角X線散乱像（WAXS及びSAXS）を示す。90°C重合PT<sub>E</sub>OXのWAXS（ポスト重合）では双晶によるスポット（矢印）が認められるが、105°C重合物では全く認められない。この結果はインソース重合の場合も同様であり、60°C重合物では双晶スポットが明瞭である。

SAXSでは重合温度による差異が非常に大きく、60°Cインソース重合物、及び70°Cポスト重合物では子午線方向には、わずかな散漫散乱が認められるにすぎず伸び切り分子鎖よりなる結晶の生成が考えられる。一方、90°および105°C重合物（インソース、及びポスト）ではスポット状散乱（矢印）とかなりブロードな、しかし中心付近に極大値を示すような散乱がある。前者はBraggの関係式から約100 Åの長周期に対応し、後者は約500 Åに対応する。

このように90°C以上で重合したPT<sub>E</sub>OXには、100 Å長周期構造の結晶が生成していると考えられる。これまでの研究で、PT<sub>E</sub>OXについて、伸び切り分子鎖よりなる結晶と報告<sup>1)</sup>された場合と、折りたたみ分子鎖よりなる結晶と相反する報告<sup>2)</sup>が出されたが、図20および21で明らかにしたように、重合条件、特に重合温度を明確にしておかなかったために生じた混乱である。さらにT<sub>E</sub>OXの重合温度とPT<sub>E</sub>OXの融解挙動、X線散乱挙動のより詳しい検討から、①80°C以下では主結晶と、それと方位を異にする副結晶が生成すること、②80°C～90°Cでは主結晶、副結晶に加えて約100 Å長周期構造の結晶（100 Å晶）が主結晶と同一方向に生成すること、③90°C以上では副結晶は生成せず、主結晶と100 Å晶が生成することがわかった。また、主結晶の融点と副結晶あるいは100 Å晶の融点とは差があると考えられる。さらに、100 Å晶が生成し

た場合には、そのポリマーの加熱曲線はかなり明確な2重吸熱ピークを与えることがわかった。

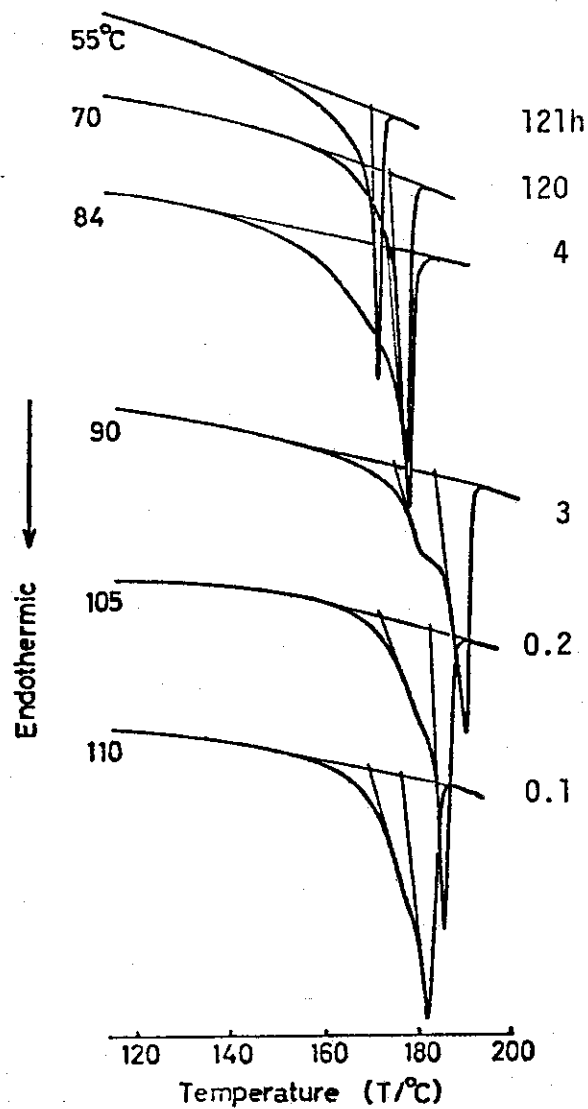
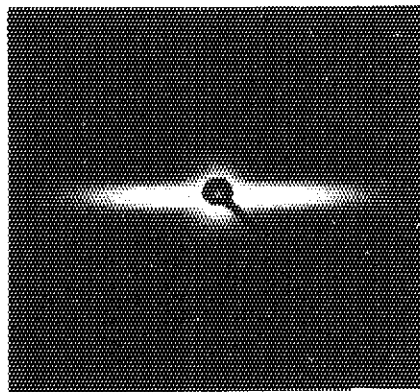
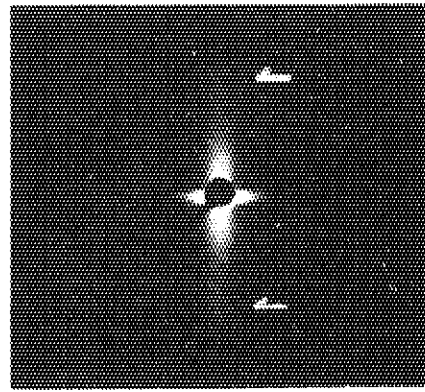


Figure 20. Heating curves of polytetraoxane obtained at various temperatures in air: preirradiation, 3 MR in the case of 55°C, and 0.1 MR in another cases, at room temperature; polymer yield,  $10 \pm 3 \%$ ; heating rate,  $16^\circ\text{C}/\text{min}$ ; sample weight,  $1.0 \pm 0.3\text{mg}$ . Polymerization temperatures and times are indicated in the figure.

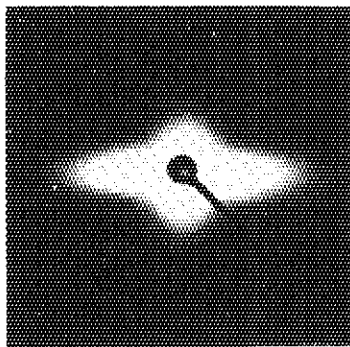


60°C

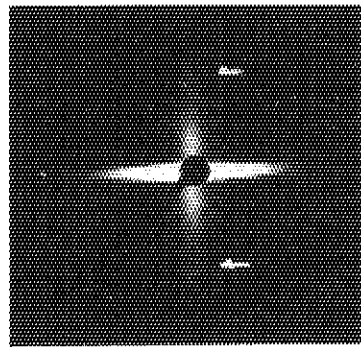


105°C

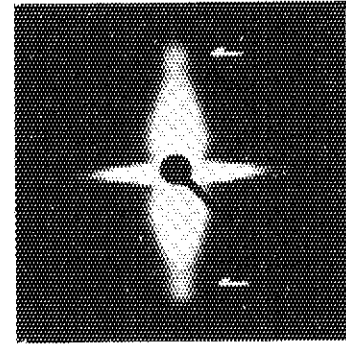
In-source polymerization



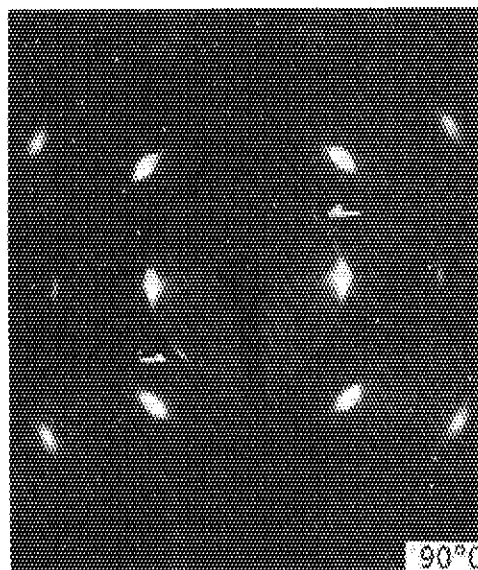
70°C



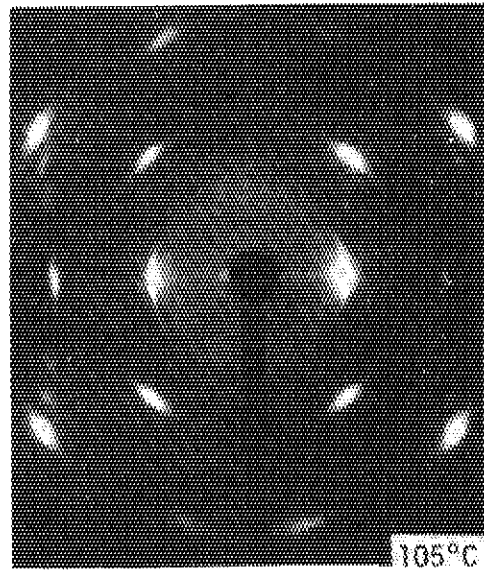
90°C



105°C



90°C



105°C

Postpolymerization

Figure 21. Small- and wide-angle X-ray scattering patterns of polytetraoxane obtained at various temperatures.



## 4. ポリマーの熱処理

PT<sub>E</sub>OXの微細構造は、熱処理によって変化する。そこで融解挙動、およびX線散乱挙動の変化の検討を行うことにより、原試料の微細構造を明らかにすることができる。ここで、PT<sub>E</sub>OXの加熱曲線における2重ピークについてその特徴等を検討した。<sup>7)</sup>

図22はPT<sub>E</sub>OXの加熱曲線の代表例(a)であり、それぞれの吸熱ピークの開始温度( $T_s$ )を低温側から $T_{s1}$  および  $T_{s2}$  とする。ピーク温度( $T_p$ )は一般に融点として用いられているが、これも低温側ピークに対し  $T_{p1}$ 、高温側ピークに対し  $T_{p2}$  とする。ただし、図22(a)においては  $T_{p1}$  の評価は困難である。図22(b)は  $T_{s1}$ 、 $T_{s2}$  および  $T_{p2}$  の試料量(平方根)依存性を示す。

$T_{s1}$  および  $T_{s2}$  は試料によらず一定であるが、 $T_{p2}$  は試料量の減少とともに直線的に低下し、PT<sub>E</sub>OXの場合においても式(5)を満足することが確認できた。

試料量を0 mgに外挿した $T_{p2}$  すなわち  $T_{p2}^0$  はPT<sub>E</sub>OXの場合には $T_{s2}$ と一致しない。Inの場合には図4で示したように一致したので、 $T_s$  および  $T_p^0$  は平衡融点である。

PT<sub>E</sub>OXの場合、両者は一致しないが、 $T_{s2}$  は試料の現状における平衡融点を与え、 $T_{p2}^0$  はPT<sub>E</sub>OXの理想的な結晶の平衡融点を与えると考えられる。しかし、その詳細については別報で明らかにする。

本研究では、今後は主として熱処理効果を $T_s$ の変化、および吸熱面積(融解熱)の変化から検討する。

### 4-1) 熱処理温度と $T_s$ の関係<sup>7)</sup>

図23は溶融結晶化POM(末端アセチル化物)の $T_s$ 前後の温度で熱処理をしたポリマーの吸熱プロフィールを示す。原試料(A)の $T_s$ は170.5℃であり、それ以下の温度(165℃、および168℃)の熱処理では吸熱ピーク(B、およびC)は非常にシャープになるとともに高温側へ移行する。しかし、 $T_s$ 以上の温度(171℃)で熱処理をした試料の吸熱ピーク(D)は原試料の吸熱ピークと、 $T_s$ およびプロフィール共に類似であり、熱処理中に融解していたことがわかる。このような結果から、溶融結晶化試料では $T_s$ 以下の熱処理では再配列が起り、 $T_s$ 以上では融解が起ることがわかった。

PT<sub>E</sub>OX(105℃重合、収率40%)の場合についてその $T_{s1}$ は165℃であるが、 $T_{s1}$ 以下の温度での熱処理では、図23の場合と同様に吸熱ピークはシャープになったが、 $T_{s1}$ 以上の温度170℃(10 min 窒素気流中)の場合でも図24示すように吸熱ピーク(B)はシャープになり、熱処理により再配列が起ったことがわかる。また、170℃の熱処理温度より直接加熱した場合の吸熱ピーク(C)がBと類似であり、その面積(融解熱)も一致することは上の結論を支持する。

### 4-2) 熱処理時の雰囲気の影響<sup>7)</sup>

図25は原試料の $T_{s1}$ (179℃)の近傍178℃(10 min 窒素気流中)で熱処理をした場合の結果を示す。熱処理後1度冷却した試料(B)では明瞭な、かつ分離した2重吸熱ピークである。このうち高温側の吸熱ピークは、熱処理温度(178℃)より直接加熱した場合(C)の吸熱ピークと同等

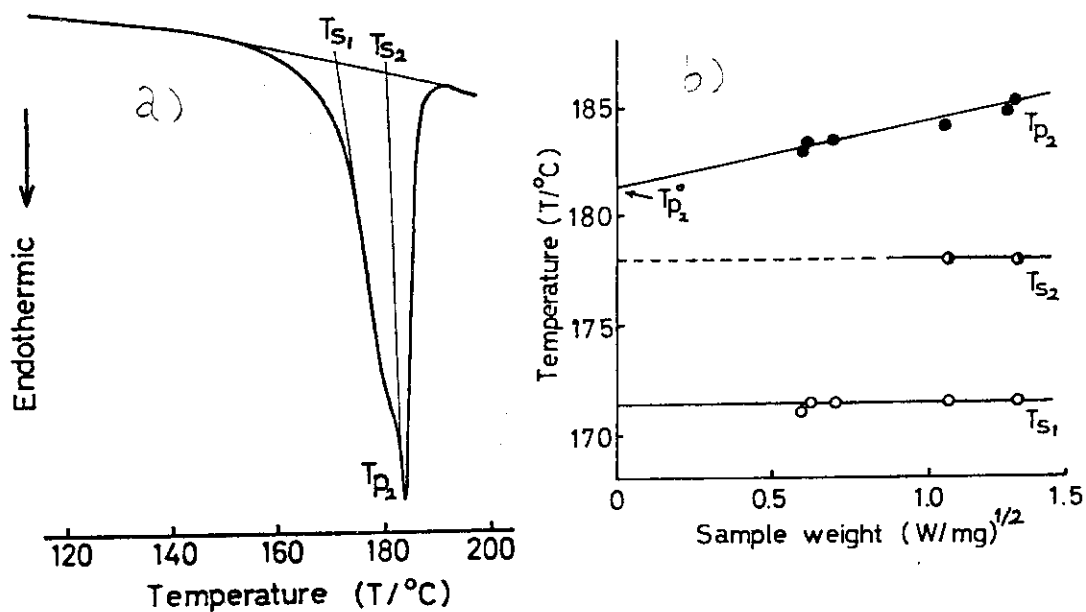


Figure 22. A typical melting endotherm of PTEOX: preirradiation; 0.1 MR, polymn. 105°C, 1 h; a) representation of  $T_{S1}$ ,  $T_{S2}$ , and  $T_{P2}$  in the endotherm; b) variation of  $T_S$  and  $T_P$  with the sample weight used.

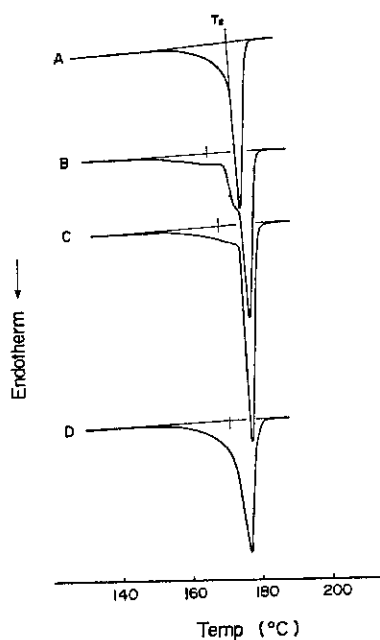


Figure 23. Melting endotherms of the melt-crystallized poly(oxyethylene), acetylated polytrioxane, annealed for 10 min at various temperatures under a nitrogen atmosphere: Heating rate, 16°C/min; A, original; B, annealed at 165°C ( $T_s - 5.5$ ); C, annealed at 168°C ( $T_s - 2.5$ ); D, annealed at 171°C ( $T_s + 0.5$ ).

( $T_{s_2}$  および融解熱) であることから、熱処理により、より高融点になった結晶によるものであることがわかる。

さらに、加熱曲線(B)の低融点側吸熱ピークは融解結晶化試料(D)の加熱曲線 (2ndrun) と同等 ( $T_{s_1}$  およびプロフィル) であることから、熱処理中に部分融解状態にあり、冷却過程で生成した結晶によるものであることがわかった。

一方、酸素気流中で  $170^\circ\text{C}$ 、および  $176^\circ\text{C}$  ( $178^\circ\text{C}$  では  $\text{PT}_E\text{OX}$  は完全に分解した) で熱処理 (10 min) をした場合の結果を図26に示す。 $170^\circ\text{C}$  では窒素気流中と同様に再配列を起すが(A)、若干分解していることも  $160^\circ\text{C}$  近辺の小さな吸熱、および  $170^\circ\text{C}$  より直接加熱した曲線(B)からわかる。また、 $176^\circ\text{C}$  での熱処理(C)では、低温側吸熱ピークのみであり、結晶がほとんど熱処理中に残存していないことは  $176^\circ\text{C}$  から直接加熱した場合(D)に吸熱ピークが明確でないこと、および溶融結晶化試料(E)の吸熱ピークと類似していることからわかる。このように、熱処理温度から直接加熱する方法は、試料の熱処理効果を直接的に知ることができ非常に有効な手段である。このように、POM の熱分解は主として酸化分解であること、特に、溶融状態では分解が激しいこともわかった。

さらに、一般の溶融結晶化試料とは異なり、 $\text{PT}_E\text{OX}$  では  $T_{s_1}$  以上の熱処理であっても再配列が起ったが、これは二種の結晶の存在を暗示し、低融点結晶は、高融点結晶の影響 (エピタキシャル的) を受けるものと考えられる。

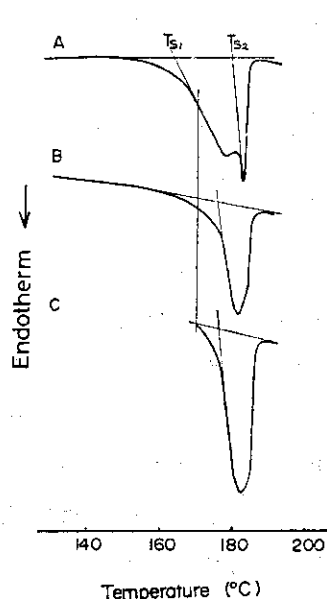
#### 4-3) 熱処理による融解挙動の変化<sup>8)</sup>

$105^\circ\text{C}$  空気系重合物 (収率21%) の熱処理 (窒素気流中) による  $T_{s_1}$  および  $T_{s_2}$  の変化を図27に示す。 $150^\circ\text{C}$  以上の熱処理で、 $T_{s_1}$  は高温側に、また  $170^\circ\text{C}$  以上では  $T_{s_2}$  も高温側に移行する。さらに、 $170^\circ\text{C}$  以上での熱処理ポリマーの加熱曲線には非常にブロードな吸熱が認められ、低融点結晶が部分融解状態より生成したことがわかる。また、 $195^\circ\text{C}$  での熱処理では、溶融が起っており、冷却による結晶化で約  $170^\circ\text{C}$  の  $T_s$  の球晶が生成する。一方、 $T_{s_2}$  にかかなり近い温度の熱処理では、低融点結晶の溶融が起りその後の冷却により結晶化する。この場合、高融点結晶が若干でも存在すると、そのc軸 (繊維軸) にそって配向結晶化が起りシシカバブ的に結晶が生成する。これは、 $195^\circ\text{C}$  以下で熱処理した試料のWAXS像に繊維状散乱スポットが認められることと対応する。

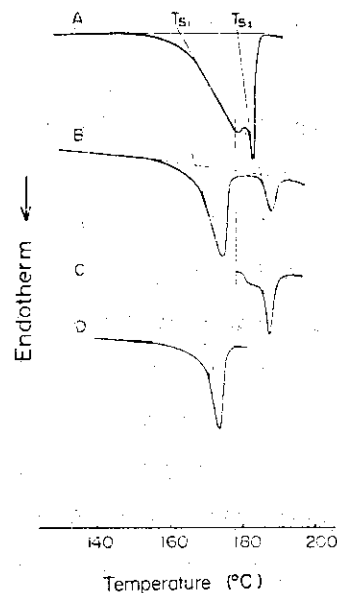
$\text{PT}_E\text{OX}$  ( $105^\circ\text{C}$  重合) の加熱曲線で認められた低温側吸熱 ( $T_{s_1}$ ) に対応する結晶には、 $100 \text{ \AA}$  晶、重合中ポリマー分子鎖の切断に伴って生成した結晶、さらに部分融解状態から結晶化したものがあり、融解挙動の研究で始めて明らかにされたものである。前二者の結晶と後者の結晶は熱処理効果から区別できる。すなわち、前者は  $T_{s_1}$  以上の温度であっても再配列を起すが、後者は  $T_s$  以下でのみ再配列を起し、 $T_s$  以上では融解する。

#### 4-4) 熱処理による長周期構造の変化<sup>8)</sup>

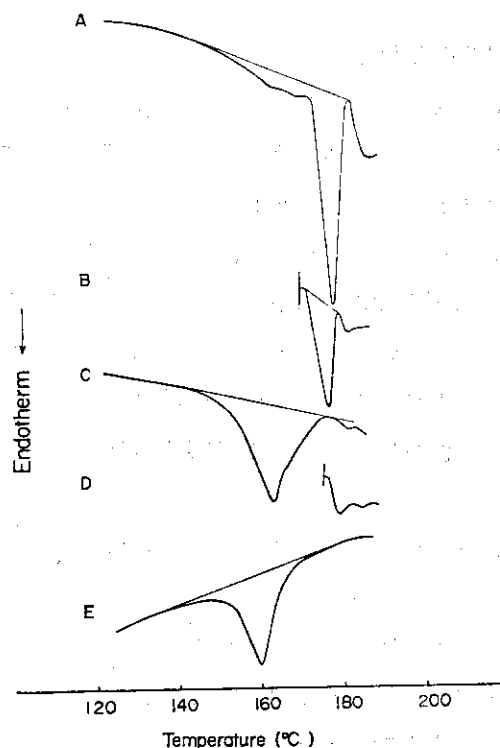
$105^\circ\text{C}$  重合  $\text{PT}_E\text{OX}$  の融解挙動から少なくとも2種の結晶の存在が明らかになり、SAXS の子午線方向の散乱、およびWAXSの繊維状散乱から  $100 \text{ \AA}$  長周期構造の結晶が主結晶と同じ方位に生成することがわかった。



**Figure 24.** Melting endotherms of polytetraoxane annealed at 170°C for 10 min under a nitrogen atmosphere: Polymer yield, 40% (polymerized in air); heating rate, 16°C/min; A, original (unannealed); B, annealed and cooled to room temperature with the rate of 64°C/min; C, annealed and heated up from 170°C.



**Figure 25.** Melting endotherms of polytetraoxane annealed at 178°C for 10 min under a nitrogen atmosphere: Polymer yield, 40% (polymerized in air); heating rate, 16°C/min; A, original; B, annealed and cooled to room temperature with the rate of 64°C/min; C, annealed and heated up from 178°C; D, melt-crystallized from 195°C.



**Figure 26.** Melting endotherms of Polytetraoxane annealed under an oxygen atmosphere: Polymer yield, 40% (in air); heating rate, 16°C/min; A, annealed at 170°C for 10 min and cooled to room temperature with the cooling rate of 64°C/min; B, annealed and heated up from 170°C; C, annealed at 176°C for 5 min and cooled to room temperature with 64°C/min; D, annealed and heated up from 176°C; E, 2nd run of C (melt-crystallized).

ここで、 $100 \text{ \AA}$  長周期の熱処理による変化を検討し、その結果を図28に示す。図26の  $T_{s_1}$  の場合と同様に  $150^\circ\text{C}$  以上で長周期が増大するが、これは一般的溶融結晶化試料（ラメラ晶）にみられる厚化現象と同一である。 $170^\circ\text{C}$  以上の熱処理では急激に増大し、約  $300 \text{ \AA}$  にまで達するが、それとともに約  $180 \text{ \AA}$  の長周期も出現する。これは部分融解状態から生成した結晶の長周期であり、すでに述べたように主結晶のまわりにエピタキシャル的に成長したものであるが、その長周期は溶融結晶化試料（球晶）と大差はないことがわかった。

このように熱処理による  $T_{s_1}$  と  $100 \text{ \AA}$  長周期の変化の開始する温度が同一（ $150^\circ\text{C}$ ）であるので両者の関係を検討した。 $T_{s_1}$  は平衡融点と考えられる。また、繊維軸方向の結晶長が長周期に比例すると考えられるので、融点は次式で与えられる<sup>9)</sup>。

$$T_{s_1} = T_{s_1}^{\infty} (1 - 2\sigma_e / \ell \cdot \Delta H_m) \quad (6)$$

ここで  $T_{s_1}$  は無限長の結晶の融点、 $\sigma_e$  は表面エネルギー、 $\ell$  は長周期、 $\Delta H_m$  は融解熱である。

図29は図27、および28から求めた  $T_{s_1}$  vs  $1/\ell$  の関係（PT<sub>E</sub>OX）および比較のために末端アセチル化POM（溶融結晶化試料）についても示した。両ポリマーとも直線関係を示し、式(6)の関係は満足されている。無限長（ $\ell \rightarrow \infty$ ）の結晶の融点（ $T_{s_1}$ ）が両ポリマーで一致し、約  $185^\circ\text{C}$  が得られた。したがって、 $100 \text{ \AA}$  長周期構造の結晶は溶融結晶化試料（球晶）と類似の形態をとっていることが推定できる。

ここで、両ポリマーの融解熱（ $\Delta H_m$ ）が同一とすれば、溶融結晶化で生成した球晶に比べて  $100 \text{ \AA}$  長周期結晶の表面エネルギー（ $\sigma_e$ ）が小になり、 $100 \text{ \AA}$  晶は主結晶フィブリル間に存在することが推定できる。

すなわち、 $105^\circ\text{C}$  重合PT<sub>E</sub>OXには  $100 \text{ \AA}$  長周期構造のラメラ晶が主結晶の間に生成していることが考えられる。次にこのラメラ晶の生成を確認するため、 $105^\circ\text{C}$  重合PT<sub>E</sub>OXと比較のため  $90^\circ\text{C}$  重合物の一段レプリカ法の電子顕微鏡観察を行った。

図30にそれらの電顕写真を示すが、 $90^\circ\text{C}$  重合物はフィブリルの集合体と並んでリップルの規則的な配列が認められる。

この周期は約  $200 \text{ \AA}$  であるが、ここで認められたリップル状結晶はSAXSより求めた  $100 \text{ \AA}$  晶に対応するものと考えられ、電顕観察で主結晶とラメラ晶との共存が確認できた。

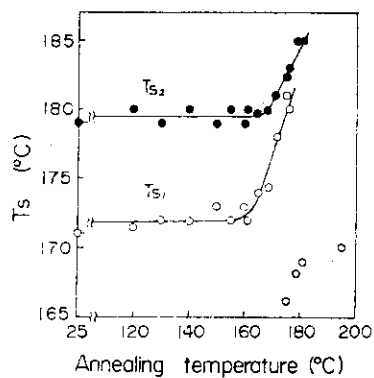


Figure 27. Effect of annealing on the starting temperature of the melting ( $T_s$ ).

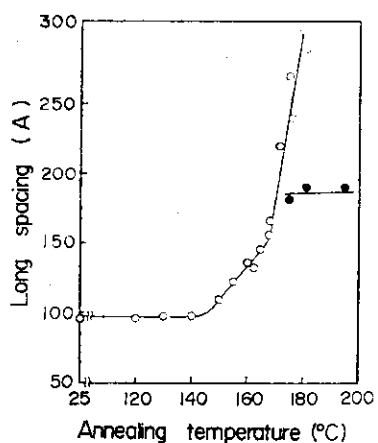


Figure 28. Relationship between annealing temperatures and long spacings of about 100 Å in an original sample (○), and the melt-crystallized (●).

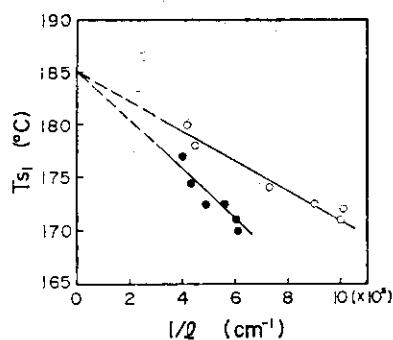
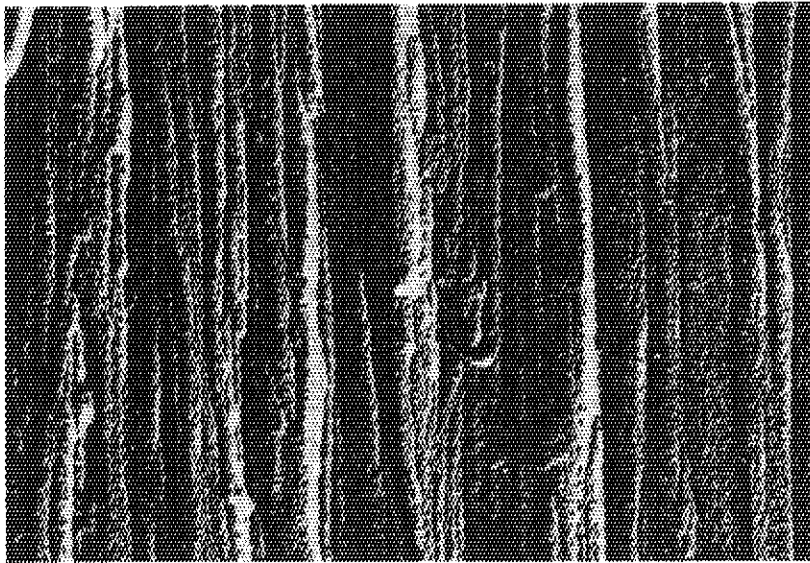
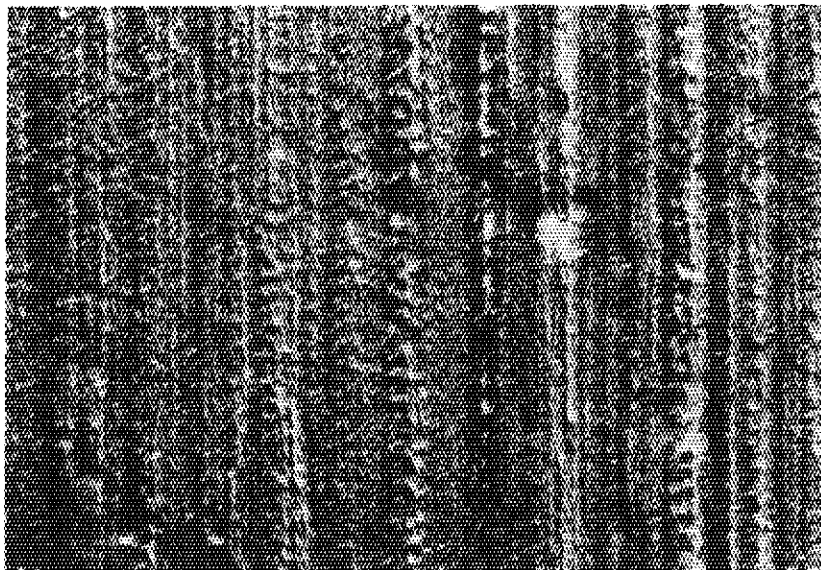


Figure 29. Relationship between starting temperature of the melting at the lower temperature ( $T_{sl}$ ) and the reciprocal of the long spacing: ○, poly(tetraoxane); ●, melt-crystallized poly(oxymethylene).



PTEOX 90°C



PTEOX 105°C

↑  
c-axis  
1μ

Figure 30. Electron micrographs of PTEOX obtained at 90° and 105°C: preirradiation, 0.1 MR, and polymerized for 3 h at 90°C and 15 min at 105°C.

## 5. SAXS 子午線方向の散乱挙動

すでに述べたように、SAXS 像の子午線方向の  $100 \text{ \AA}$  スポット状散乱の外に約  $500 \text{ \AA}$  spacing に対応するブロードな極大がある。ここでは主としてこの散乱について詳細に検討した。

図31はポスト重合 ( $105^\circ\text{C}/\text{h}$ )後の未反応モノマーを除去する前、および除去した後、さらにシリコン油を含浸させた場合の SAXS 像の変化を示す。

重合直後未反応モノマー共存下では弱い散乱が赤道及び子午線の両方向に認められ、さらに子午線方向のスポット状散乱も認められる。試料を  $80^\circ\text{C}$  の減圧下で加熱 ( $3 \text{ h}$  および  $5 \text{ h}$ ) し、未反応モノマーを除去すると両方向の散乱は強くなり、モノマーの抜けた後がポイドとして存在することを示す。このような試料 ( $5 \text{ h}$  加熱後) にシリコン油を含浸させると両方向の散乱は弱くなり、ポイドがかなり埋められることがわかる。この場合でも  $100 \text{ \AA}$  spacing のスポット状散乱は依然として認められ、シリコン油はラメラ晶の間にまで浸入し難いものと考えられる。

$100 \text{ \AA}$  長周期の熱処理効果の検討で  $150^\circ\text{C}$  以下ではその厚化現象等は認められなかったが、しかし、 $500 \text{ \AA}$  散乱の極大は中心に向かって移動するとともに試料重量も若干減少した。この重量変化と加熱温度 ( $140^\circ\text{C}$  以下,  $1 \text{ h}$ ,  $75^\circ\text{C}$  の場合  $8 \text{ d}$ ) の関係を表 1 に示す。

重量減少率を、使用した試料量を基準として示すと  $5\% \sim 15\%$  ( $75^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ ) である。一方、この値にポリマー収率 ( $33\%$ ) をかけると最高  $5\%$  になるが、これは今回の加熱で除去された未反応モノマー量となる。ここで前者のように  $15\%$  の減少がポリマーの分解等によるとするならば、融解挙動にも大きな変化のあることが推定できる。一方、 $5\%$  程度のモノマーの除去であれば、融解挙動にほとんど変化はないはずである。

図32はこのような試料の加熱曲線を示すが、融解による吸熱プロファイルは  $140^\circ\text{C}$  加熱 ( $1 \text{ h}$ ) 後も原試料とほとんど大差はないことがわかる。したがって、 $140^\circ\text{C}$  以下の加熱で生じた重量減少はポリマーの分解によるものではなく、未反応モノマーの除去が起ったことを示す。この場合の子午線方向の SAXS 散乱挙動の変化は図33に示すように、原試料(A)で認められた非常にブロードな  $2\theta \approx 12'$  の散乱ピーク (約  $500 \text{ \AA}$ ) が加熱温度の上昇とともに、すなわち、未反応モノマーの除去とともに低角度側へ移行する (B → D)。これらの結果は、 $\text{PT}_E\text{OX}$  のフィブリル間のポイドに若干のモノマーが残存したために  $500 \text{ \AA}$  散乱が現われたことを示し、また、このモノマーを除去したのちには大きなサイズのポイドが存在することを示す。このポイドサイズは SAXS 像の赤道散乱の子午線方向の強度分布の測定から約  $1,000 \text{ \AA}$  であることがわかった。

$105^\circ\text{C}$  重合  $\text{PT}_E\text{OX}$  には、主結晶フィブリルと  $100 \text{ \AA}$  晶とが生成するが、フィブリル間に約  $1000 \text{ \AA}$  の長周期のポイドが存在する。このポイドには未反応モノマーが残存しやすいと考えられる。また、未反応モノマーと同時に熱分解し易い低分子量ポリマーの存在も考えねばならない。



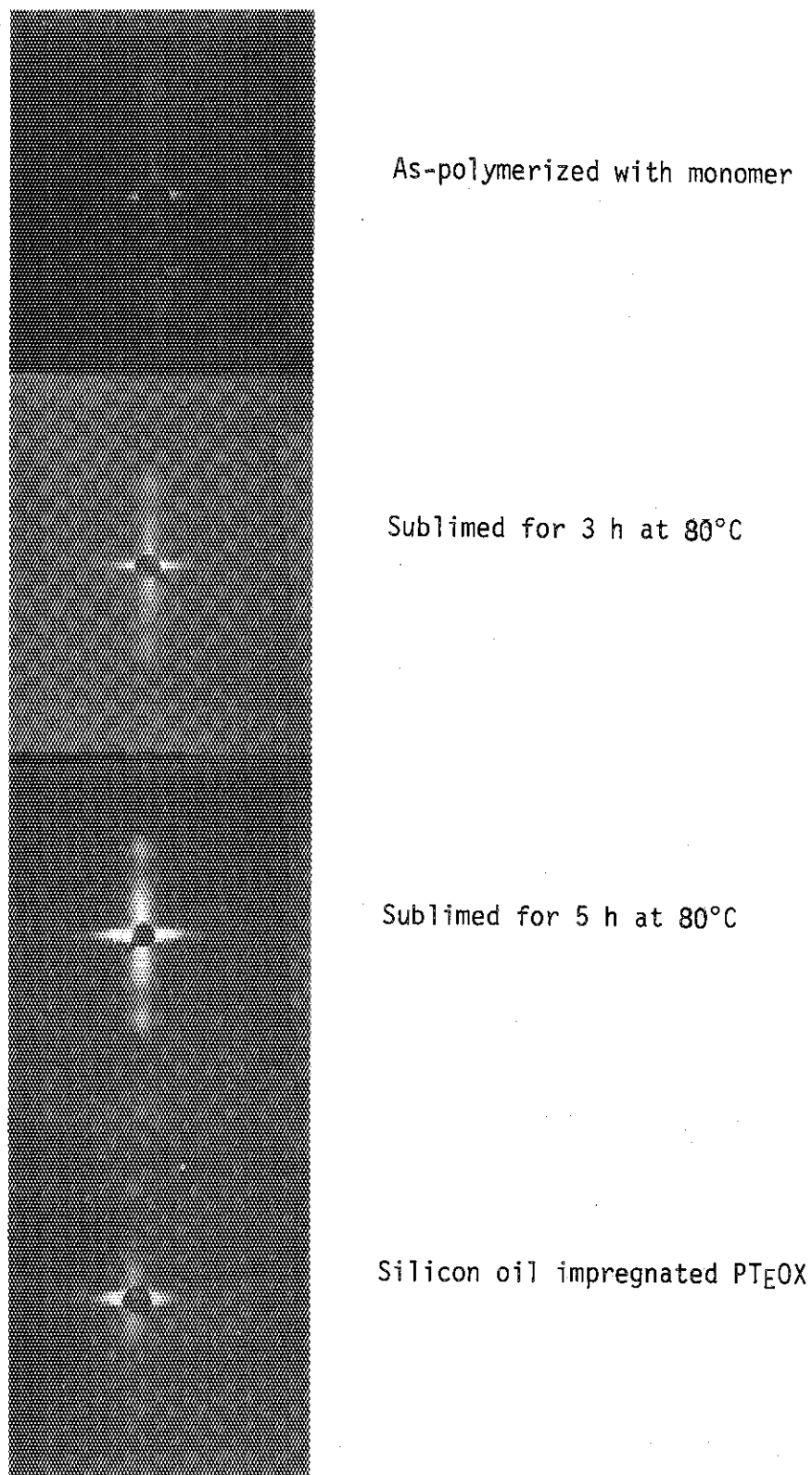


Figure 31. Small-angle X-ray scattering(SAXS) patterns of TEOX and PTFEOX system: and si-oil impregnated PTFEOX. preirradiation; 0.1 MR, polymerization; 105°C for 15 min, polymer yield; 25 %.

TABLE I. Weight loss during the annealing  
at various temperature

Annealing temperature	Weight loss based on polymer	Weight loss based on monomer
75°C	5%	1.7%
100	7	2.3
110	10	3.3
120	8	2.7
130	10	3.3
140	15	5.0

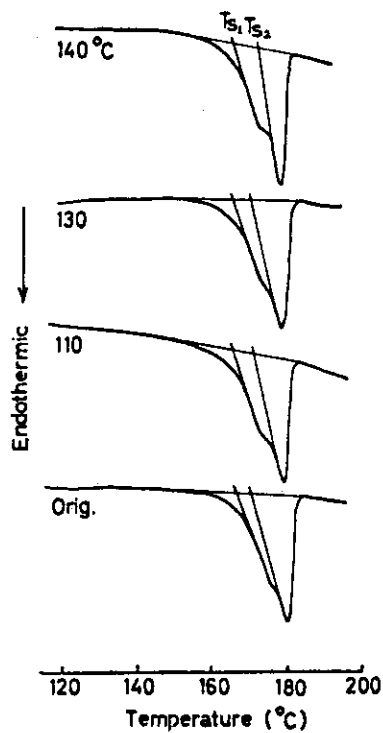


Figure 32. Heating curves of polytetraoxane (the same sample used in Table I): heating rate, 16°C/min, sample weight, 1.00±0.05 mg.

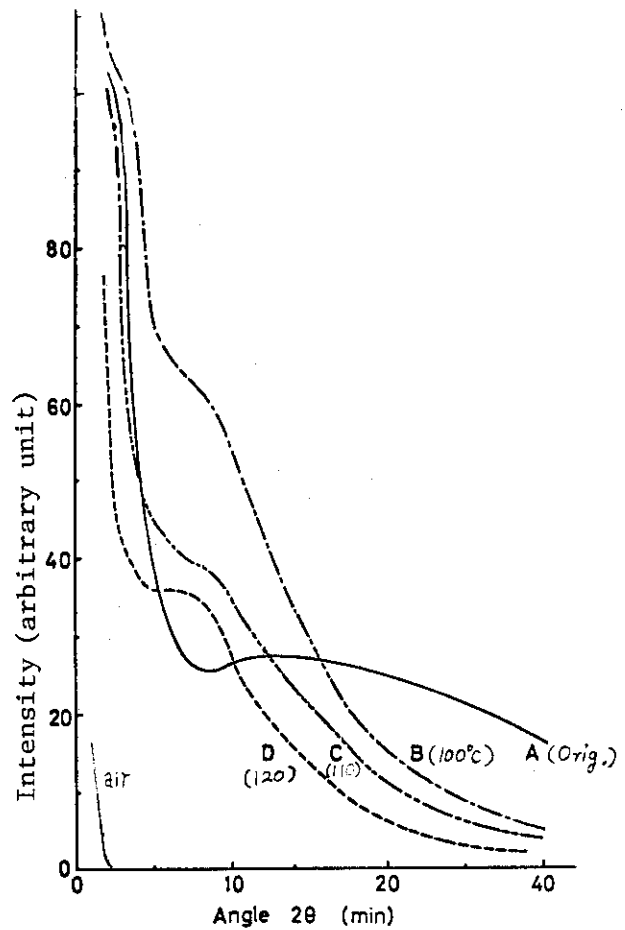


Figure 33. SAXS intensity curves of polytetraoxane (the same sample used in Figure 2): A, original (as-polymerized); B, annealed at 100°C; C, at 110°C; and D, at 120°C,

## 6. 放射線照射効果

PT<sub>E</sub>OX の微細構造を明確にする方法としてエッチング法が知られている。

例えば、ポリエチレンの発煙硝酸処理あるいはオゾン処理により、非晶部分が酸化切断され結晶部が残る。この融解挙動、X線の結晶サイズ、分子量測定などから放射線重合ポリエチレンはラメラ晶の集合体であることが明らかにされた<sup>10)</sup>。

POM は放射線により容易に主鎖切断が起る<sup>11)</sup>ことから、放射線でPT<sub>E</sub>OX のエッチングを行うことができ、微細構造の解明に有効であると思われる。

図34は各種線量で照射したPT<sub>E</sub>OX (105℃重合, 80%) の加熱曲線である。5および10 MR照射試料のT<sub>s1</sub>はやや低温側に移行するが、吸熱プロファイルはほとんど変化しない。すなわち、照射により若干の欠陥がPT<sub>E</sub>OX結晶内に生成してT<sub>s1</sub>が低下するが、2重ピークに対応する集合様式には変化を与えないものと考えられる。一方、50および100 MR照射物では、吸熱プロファイルが完全に変化するとともにT<sub>s1</sub>もかなり低温になる。これは照射によって欠陥が非常に多く導入され、T<sub>s1</sub>が大きく低下するとともに、その分布も広がったことを示す。

図35は一定重量に換算した (corrected) 各種線量照射試料の子午線方向のSAXS散乱曲線を示す。未照射試料は図33のDである。0.45 MRの照射で散乱ピークが認められ ( $2\theta \approx 6'$ )、10 MRでもその強度およびピーク位置は変化しない。しかし、100 MRでは散乱強度に大差はないが、そのピーク位置は広角度側に移行する。このような散乱ピークの出現は照射により層状ボイドが発生し、かつその長周期の分布もかなり狭い範囲にあることを示す。この長周期は10 MR程度までは約1,000 Åで変化しないが、50 MR以上では小さく約600 Åになる。これは加熱曲線の吸熱プロファイルが大巾に低温側に移行するとともに、非常にブロードになることから考えて、結晶サイズが小さく、かつ各種の大きさになるものとした推定と一致する。しかし、WAXS像にスポット状散乱が依然として認められることから、結晶の配向性はそれほど悪くなっていないことがわかる。

図36は未照射および照射のPT<sub>E</sub>OXのSAXS曲線を示す。50 MR照射した場合でも散乱強度にほとんど差がない。

50 MR照射物では結晶サイズが小さくなったことをのべたが、これは主として子午線方向 (結晶C軸方向) についてであり、フィブリル間のボイドサイズにはほとんど影響が認められないことがわかった。

図35および図36で用いたPT<sub>E</sub>OXは105℃重合物であり、ポリマー主結晶以外にラメラ晶が存在している試料である。しかし、層状ボイドの出現は主結晶に関与するものであるから、90℃以下で重合したPT<sub>E</sub>OX、すなわち、主結晶以外に副結晶の存在する試料についても同様な照射効果が期待できる。

図37は84℃重合PT<sub>E</sub>OXの未照射および照射 (10および50 MR)物の子午線方向のSAXS曲線である。84℃重合物のWAXS写真に副結晶による散乱スポットは明瞭に認められる。未照射物のSAXS強度曲線は散乱角度の増加とともに、一見単調に減少している。しかし、10 MR照射す

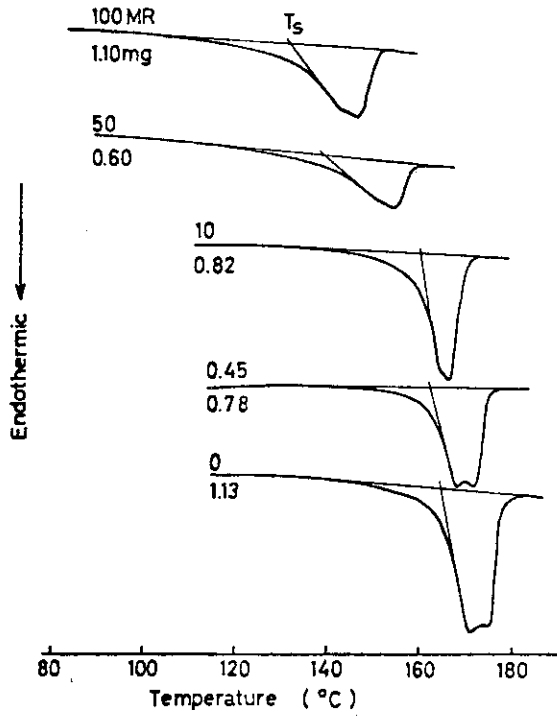


Figure 34. Heating curves of polytetraoxane irradiated with various doses at room temperature in air; heating rate, 16°C/min, doses and sample weight are indicated in the figure.

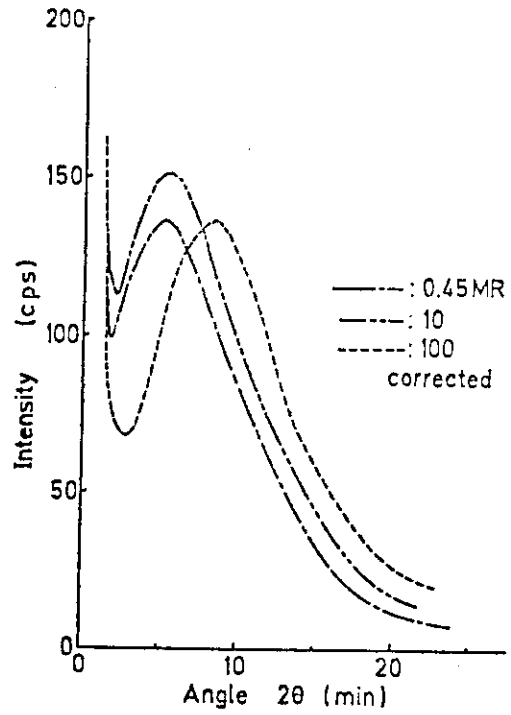


Figure 35. SAXS intensity curves corrected to a unit sample weight.

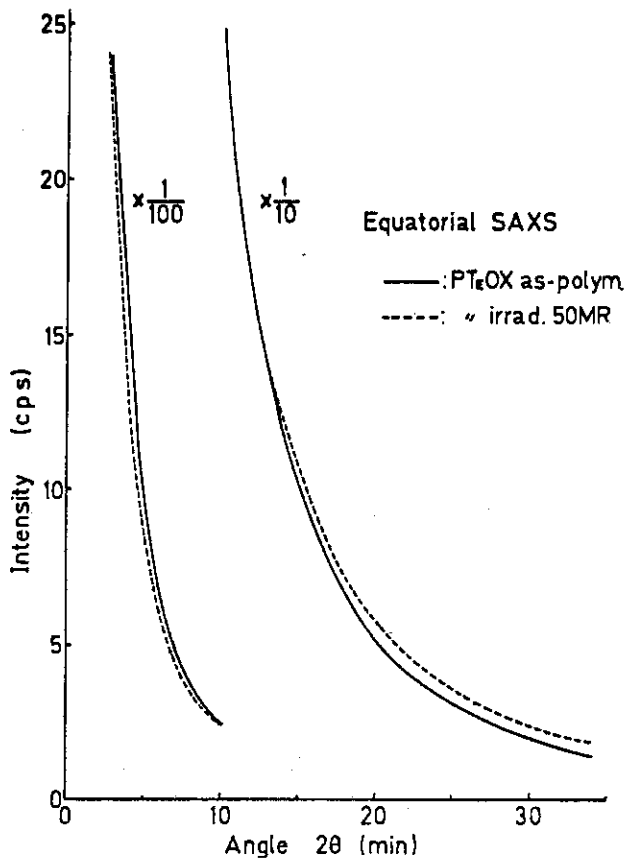


Figure 36. Variation of SAXS intensity curves of samples by the irradiation: equatorial direction. (corrected to a unit weight).

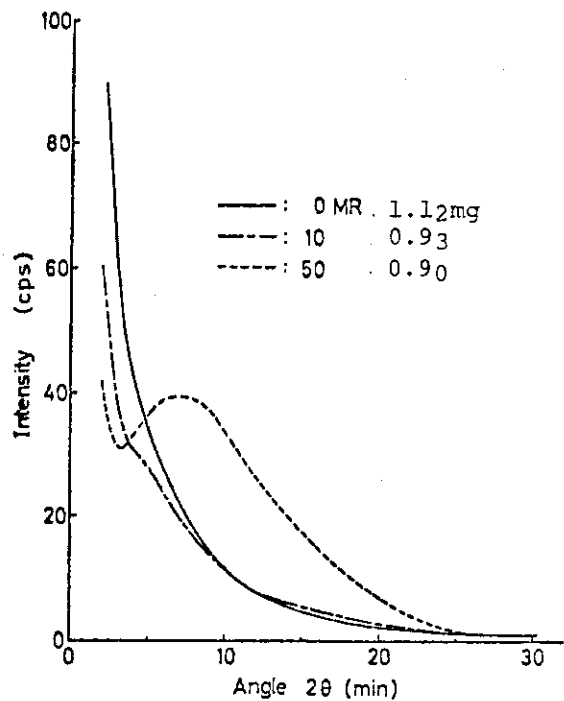


Figure 37. SAXS intensity curves in the meridional direction: sample is prepared under the condition; 84°C for 4h in air after 1 MR; polymer yield, 14%. Doses are indicated in the figure.

ることにより、 $2\theta \simeq 5'$  ( $1,000 \text{ \AA}$ ) にショルダーが出現し、50MR 照射では  $2\theta \simeq 8'$  ( $600 \text{ \AA}$ ) にピークが出現する。ピークの出現は上で推定したように、主結晶の放射線分解で層状ボイドが生成したことを意味する。

一方、PTOXは主結晶とともに常に副結晶が生成している。そこで副結晶の存在する  $PT_EOX$  と比較するため、PTOXの照射によるSAXS 曲線（子午線方向）の変化を検討した。その結果を図38に示すが、 $PT_EOX$  (84°C 重合, 収率25%) の場合と同様の照射効果が認められ、100MR 照射することにより、 $2\theta \simeq 6'$  ( $900 \text{ \AA}$ ) にピークが出現し、層状ボイドの出現が認められる。これをより確かなものとするため照射試料の電子顕微鏡観察を行った。

図39はその一例を示す。55°C ポスト重合 (1 MR 照射後 55°C で 30 h 加熱, 収率80%) PTOXはフィブリルの集合体であるが、しかし、100 MR 照射するとフィブリル軸 (C軸) に直角にキレットが生じ、その間隔は  $500 \sim 600 \text{ \AA}$  と見なせるものである。これは、PTOX結晶のC軸に対し層状にボイドが発生していることを明確に示す。

この結果はPTOXの主結晶においても  $PT_EOX$  の場合と同様に放射線分解により層状ボイドが発生し得る構造 (集合様式) であることがわかった。

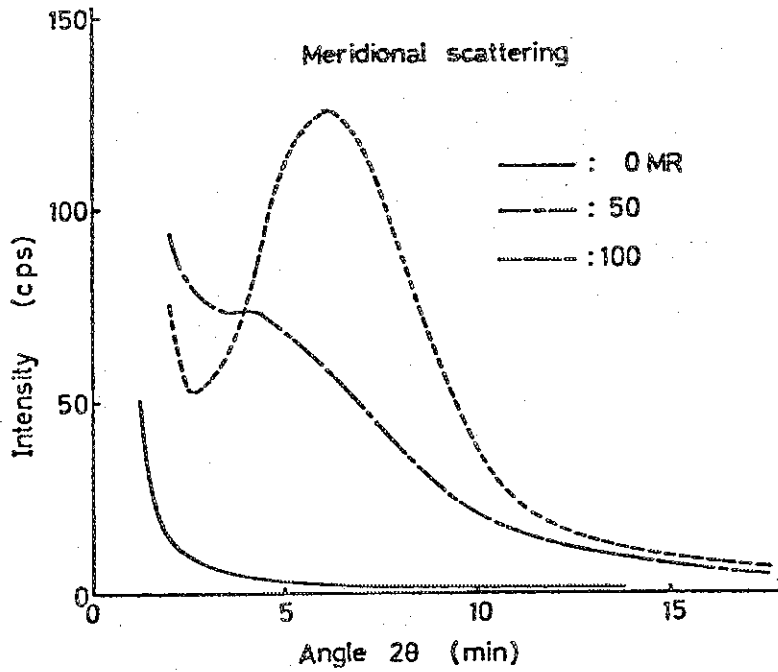


Figure 38. SAXS intensity curves (meridional direction) of polytrioxane irradiated with various doses in air.

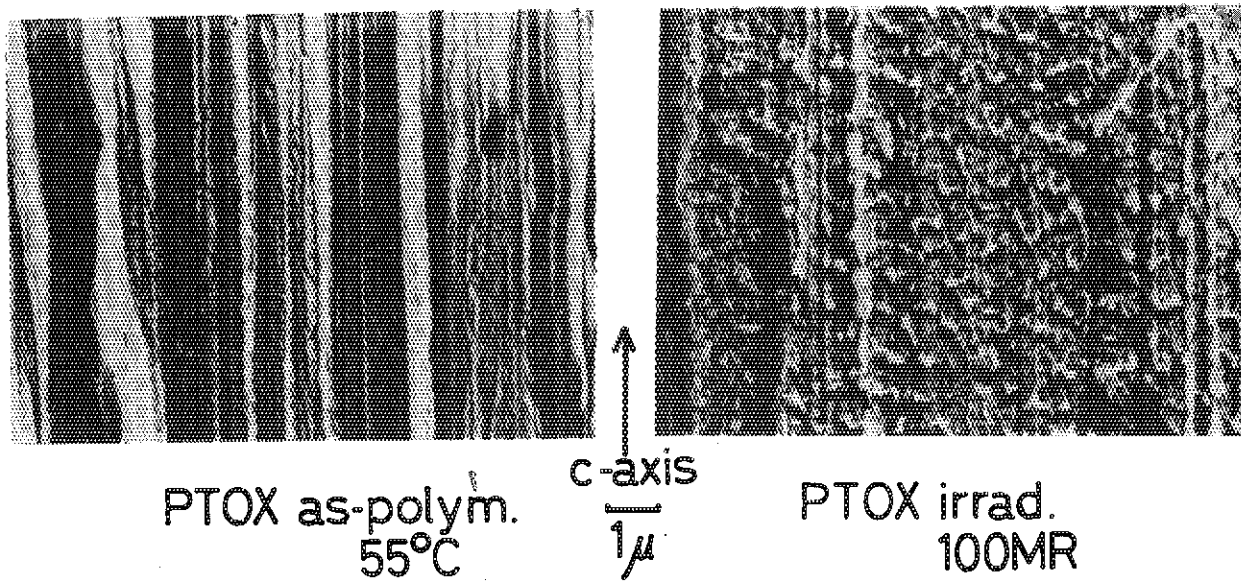


Figure 39. Electron micrographs of PTOX as-polymerized and irradiated 100 MR at room temperature in air: preirradiation, 1 MR; polymerization, 55°C for 30 h in air; polymer yield, 80%.

## 7. まとめ

熱測定法、主として融解挙動の検討、は結晶性ポリマーの微細構造の解明に対し有効な手法であることを示した。

すなわち、熱測定法の理論的な考察、また、研究対象の $PT_EOX$ が熱分解性ポリマーであるため、その測定用試料系の検討、さらに熱処理による融解挙動等の変化の検討から $PT_EOX$ の微細構造を明確にした。この場合、常にX線回折法、あるいは電顕観察によりその結論の妥当性を確認した。その結果を次にまとめる。

- ① 加熱曲線の融解吸熱プロファイルの外挿開始温度 ( $T_g$ )は試料量が変わっても変化せず平衡融点とみなせる。また、吸熱面積が融解熱を示す。さらにこれらに吸熱プロファイルの評価を加えたものが融解挙動を決定する。
- ② 一般的に融点として表示されている吸熱ピーク温度( $T_p$ )は試料量、あるいは加熱速度が変わるとそれぞれの平方根に比例して変る。
- ③  $PT_EOX$ の融解挙動(吸熱プロファイルの変化、 $T_g$ および吸熱面積)の a)重合条件依存性、b)分子量分布の影響、c)熱処理による変化、さらにd)照射による変化の検討を行い、これにe)X線(小角、広角)散乱挙動の検討、およびf)電顕観察を加えて、放射線固相重合 $PT_EOX$ の微細構造を次のように解明した。

$PT_EOX$ を $90^\circ\text{C}$ 以下で重合(ポスト、および、インソース)するとポリマー主結晶と副結晶が生成し、 $90^\circ\text{C}$ 以上では副結晶の代わりにラメラ晶が生成する。主結晶は放射線照射により層状ボイドが発生しやすい構造(集合様式)を持っている。また、 $90^\circ\text{C}$ 以上の重合温度で得られた $PT_EOX$ に存在するラメラ晶は長周期、約 $100\text{ \AA}$ の折りたたみ分子よりなる結晶で、主結晶と同じ方位に配向し、かつ、フィブリル結晶の間に生成している。

$PT_EOX$ の重合温度が $90^\circ\text{C}$ 以上になるとモノマー分子の束縛回転運動が非常に活発になるためラメラ晶が生成すると考えられる。

以上のように、ラメラ晶の生成している $PT_EOX$ の微細構造は明確になったが、副結晶の存在する場合は依然として不明である。これは主結晶と副結晶の融解が重なって起っているため、上述のような手法での熱測定では解明することができないので、新たな研究手法を開発する必要がある。さらに主結晶の放射線照射による層状ボイドの生成の仕易さの原因についても不明であるが、X線の研究手法の改良から今後解明されるものと思われる。

また、副結晶、あるいはラメラ晶が主結晶以外に生成する原因については重合機構との関連で解明できるものと思われる。

- ④ 融解挙動の検討から、ここで示したように材料の微細構造を明らかにすることができるが、これを通して、結晶性プラスチックの成形時に生成した結晶の性質等を知ることができ、実用材料の改良などにも有効な知見を与える。ここに大きな工学的実用価値が認められる。

## 8. 謝 辞

本研究は日本原子力研究所、高崎研究所（研究部及び開発試験場技術開発課）で約6年にわたって行われたものである。その期間、上司として適切な御指導を頂いた栗山将博士に、また、研究遂行に便宜を計って頂いた技術開発課諸氏に感謝いたします。

さらに、本研究の大部分を協力研究として遂行し、その間御指導を頂いた北海道大学工学部小田島巖教授、および本研究の重合と分子量測定の項で共同研究者として御指導頂いた大阪大学産業科学研究所林晃一郎教授、さらに全期間を通して暖かく御激励下さった京都大学工学部岡村誠三教授に感謝いたします。

## 9. 文 献

1. Y. Chatani, T. Uchida, H. Tadokoro, K. Hayashi, M. Nishii and S. Okamura ; J. Macromol. Sci. - Phys., B2 567 (1968)
2. T. Amano, E. W. Fischer and G. Hinrichen ; J. Macromol. Sci. - Phys., B3 209 (1969)
3. M. Iguchi ; Makromol. Chem., 177 549 (1976)
4. a) Y. Nakase, M. Yoshida, A. Ito and K. Hayashi ; J. Polym. Sci., A-1 9 465 (1971)  
b) Ibid 10 2181 (1972)
5. 伊藤彰彦, 中瀬吉昭共編 ; 「トリオキサンおよびそのポリマーの測定分析標準書」, 私信
6. Y. Nakase and I. Kuriyama ; Polym. J. 4 517 (1973)
7. a) Y. Nakase, I. Kuriyama and A. Odajima ; Polym. J., 8 35 (1976)  
b) 中瀬吉昭 ; 分析機器 14(3) 180 (1976)
8. T. Kato, Y. Nakase, O. Yoda, I. Kuriyama and A. Odajima ; Polym. J., 8 331 (1976)
9. J. D. Hoffman and J. J. Weeks ; J. Res. NBS, 66A 13 (1962)
10. a) Y. Nakase, H. Arai and I. Kuriyama ; J. Macromol. Sci. - Phys. B10 41 (1974)  
b) H. Arai, Y. Nakase and I. Kuriyama ; to be published
11. S. Torikai ; J. Polym. Sci., part A, 2 239 (1964)



## 8. 謝 辞

本研究は日本原子力研究所，高崎研究所（研究部及び開発試験場技術開発課）で約6年にわたって行われたものである。その期間，上司として適切な御指導を頂いた栗山将博士に，また，研究遂行に便宜を計って頂いた技術開発課諸氏に感謝いたします。

さらに，本研究の大部分を協力研究として遂行し，その間御指導を頂いた北海道大学工学部小田島晟教授，および本研究の重合と分子量測定の項で共同研究者として御指導頂いた大阪大学産業科学研究所林晃一郎教授，さらに全期間を通して暖かく御激励下さった京都大学工学部岡村誠三教授に感謝いたします。

## 9. 文 献

1. Y. Chatani, T. Uchida, H. Tadokoro, K. Hayashi, M. Nishii and S. Okamura ; J. Macromol. Sci. - Phys., B2 567 (1968)
2. T. Amano, E. W. Fischer and G. Hinrichen ; J. Macromol. Sci. - Phys., B3 209 (1969)
3. M. Iguchi ; Makromol. Chem., 177 549 (1976)
4. a) Y. Nakase, M. Yoshida, A. Ito and K. Hayashi ; J. Polym. Sci., A-1 9 465 (1971)  
b) Ibid 10 2181 (1972)
5. 伊藤彰彦, 中瀬吉昭共編 ; 「トリオキサンおよびそのポリマーの測定分析標準書」, 私信
6. Y. Nakase and I. Kuriyama ; Polym. J. 4 517 (1973)
7. a) Y. Nakase, I. Kuriyama and A. Odajima ; Polym. J., 8 35 (1976)  
b) 中瀬吉昭 ; 分析機器 14(3) 180 (1976)
8. T. Kato, Y. Nakase, O. Yoda, I. Kuriyama and A. Odajima ; Polym. J., 8 331 (1976)
9. J. D. Hoffman and J. J. Weeks ; J. Res. NBS, 66A 13 (1962)
10. a) Y. Nakase, H. Arai and I. Kuriyama ; J. Macromol. Sci. - Phys. B10 41 (1974)  
b) H. Arai, Y. Nakase and I. Kuriyama ; to be published
11. S. Torikai ; J. Polym. Sci., part A, 2 239 (1964)