

JAERI-M

7086

ポリトリオキサンの融解挙動および照射効果

1977年5月

中瀬 吉昭・栗山 将・西島 啓嘉*・小田島 晟*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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.

ポリトリオキサンの融解挙動および照射効果

日本原子力研究所高崎研究所開発試験場

中頼吉昭・栗山 将・西島啓嘉*・小田島辰*

(1977年4月21日受理)

放射線固相重合ポリトリオキサンの微細構造を融解挙動から検討した。融解挙動と重合条件(温度,あるいは時間)との関係,熱分析時の加熱速度依存性,あるいは照射による影響を研究した。ポリトリオキサンは低収率では2種の結晶の集合体であるが,高収率になると過熱現象を起し易いものに変化する。1MR以下の小線量の照射で,あるいは低加熱速度の場合,過熱現象が認められないことなどから,過熱現象を示す領域のポリマー分子は重合時の歪を持っていると考えられる。また,大線量照射で層状ボイドが周期的に発生することを小角X線散乱および電子顕微鏡観察で確認し,放射線損傷の受け易い領域が周期的にポリマー結晶のC軸にそって存在することを見出した。

*北海道大学工学部応用物理教室

この報告書は,日本原子力研究所と北海道大学工学部応用物理教室との協力研究の契約に基づいて行なった研究の成果である。

Melting Behavior and Irradiation Effect in Poly(trioxane)

Yoshiaki NAKASE, Isamu KURIYAMA,

Hiroyoshi NISHIJIMA* and Akira ODAJIMA*

Pilot Scale Research Station, Takasaki, JAERI.

(Received April 21, 1977)

The fine structure of poly(trioxane) obtained by radiation-induced polymerization in the solid state has been examined through the melting behavior. The relationship between melting behavior of the nascent polymer and the polymerization conditions (temperature and time), and influence of the heating rate during thermal measurement and of irradiation upon the melting behavior were studied.

Poly(trioxane) consists of two types of polymer crystallites at low polymer yield, while superheatable crystallites exist at high yield. The superheatability is reduced greatly after irradiation below LMR, and also in the thermal measurement at lower heating rate, indicating that the polymer molecules in a superheatable region retain the strain due to polymerization. Small-angle X-ray scattering and electron microscopic observations show periodical layer-like voids, indicating the periodical appearance of regions susceptible to irradiation along the c-axis of polymer crystals.

Keywords: Poly(trioxane), Melting Behavior, Irradiation Effect, Heating Rate Effect, Reduction of Superheatability, Periodic layer-like voids, Fine Structure, Polymerization.

*Department of Applied Physics, Faculty of Engineering,
Hokkaido University.

目 次

1. 序	1
2. 実 験	2
2. 1 試料の調製	2
2. 2 測定方法	2
3. 結果および考察	3
3. 1 測定時の熱分解	3
3. 2 融解挙動	3
3. 2. 1 加熱速度依存性	5
3. 2. 2 重合温度の影響	5
3. 2. 3 重合収率の影響	5
3. 3 熱処理効果	8
3. 4 γ 線照射効果(I) (1MR以下)	8
3. 5 γ 線照射効果(II) (1MR以上)	11
3. 5. 1 融解挙動	11
3. 5. 2 TG測定	11
3. 5. 3 赤外線吸収測定	11
3. 6 電子顕微鏡観察	14
3. 7 電子線照射効果	14
4. ま と め	17
謝 辞	17
文 献	18
Appendix	20
1. 1段レプリカ調整法	20
2. 測定用試料系の検討	21

Contents

1.	Introduction	1
2.	Experimental	2
2.1.	Preparation of samples	2
2.2.	Measurements	2
3.	Results and discussion	3
3.1.	Thermal decomposition during thermal measurements.	3
3.2.	Melting behavior	3
3.2.1.	Dependence on heating rate	5
3.2.2.	Effect of polymerization temperature	5
3.2.3.	Effect of polymer yield	5
3.3.	Annealing effect	8
3.4.	Irradiation effect (I) (less than 1MR)	8
3.5.	Irradiation effect (II) (more than 1MR)	11
3.5.1.	Melting behavior	11
3.5.2.	Thermogravimetry	11
3.5.3.	Infrared absorption	11
3.6.	Electron microscopy	14
3.7.	Irradiation effect of electron beam	14
4.	Summary	17
	Acknowledgement	17
	References	18
	Appendix	20
1.	Preparation of direct replica	20
2.	Determination of sample pan system	21

1. 序

ホルムアルデヒド (HCHO) の環状 3 量体であるトリオキサン ($\text{OCH}_2 \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{OCH}_2$: TOX) が固相で容易に重合し、ポリオキシメチレン (CH_2O)_n (POM) になることは古くから知られている。¹⁻²⁾ Okamura ら³⁻⁸⁾ は γ 線を照射した TOX 単結晶がその後の加熱により、あるいはイオン触媒により容易に重合し、3 次元的によく配向した POM 結晶となることを見出した。

一方、モノマーである TOX の結晶構造は Moerman⁹⁾ の研究によりその格子定数等が明らかになった。また、Buseti, Mammi and Carazzolo¹⁰⁻¹¹⁾ はさらに詳しく研究し、TOX の分子配列の固相重合に及ぼす影響等を検討した。

固相重合 POM (PTOX) の構造と、TOX の結晶構造との関係については Lando, Morosoff, Morawetz and Post¹²⁾, Carazzolo, Leghissa and Mammi¹³⁾, Nauta¹⁴⁾, Chatani, Uchida, Tadokoro, Hayashi, Nishii and Okamura¹⁵⁾, Jamison and Noether¹⁶⁾ らによって研究され、PTOX は 2 つの異った方向をもつ結晶から成っていることが明らかにされた。TOX 母相の 3 回転対称軸に平行な対称軸をもって生成した主結晶、それと、76.1° 傾いた対称軸をもつ副結晶 (または伝統的に双晶と呼ぶ) とが同時に得られる。照射された TOX をその後の加熱により生成するポリマー分子の成長 (後重合 - post polymerization) に関しては、Van der Heijde and Nauta¹⁷⁾, Van der Heijde and Van Kasteren¹⁸⁾, Van der Heijde¹⁹⁾ により、主に光学顕微鏡を用いて研究されている。

次に後重合の機構に関しては、モノマー結晶と生成ポリマー結晶の構造が良く似ていることから、この重合反応は Topotactic, あるいは Epitactic に重合が進むと云われているが、まだ明解ではない。また、Eastmond²¹⁾ は、edge dislocation が重合の方向、「双晶」の生成に関与していることを示唆しているが実験的証明はない。

PTOX の微細構造に関し、Colson and Reneker²²⁻²⁴⁾ は電子顕微鏡による観察から、主結晶と副結晶がそれぞれ独立に成長することを示した。一方、Wegner, Fischer and Munoz - Escalona²⁵⁾ は偏光顕微鏡等による観察から、一本のフィブリルが主結晶と双晶とが連続していること、すなわち "Kinked model" を提出した。

PTOX は、このように初期で推定されたような完全な結晶ではなく主結晶、副結晶、ボイド等が存在する複雑な構造をもつことが明らかになってきた。ここで、本研究では PTOX が結晶性高分子であることから、主として融解挙動から PTOX の構造的特徴を明らかにするため、 γ 線照射効果、熱処理効果等の検討を目的とした。その他、電子顕微鏡観察、赤外吸収測定等を行った。

2. 実 験

2. 1 試料の調製

TOX単結晶は昇華法によって調製し、大きさ約1~3mm ϕ ×10~50mm程の針状結晶を得た。また、より大きなTOX単結晶を得るためには、上述のようにして得られた針状結晶をガラス管に封入し、zone-melting法を用いた。²⁶⁾

上述の2種類の方法によって得られたTOX単結晶は全く同等であることが知られており、¹⁴⁾本研究においても、両者を特に区別せずに用いた。

このようにして得られたTOX単結晶は、ガラス管に大気圧下で封入し、⁶⁰Coからの γ 線を室温で前照射した。照射線量は0.5MRまたは1MRとした。その後、48°C~55°Cの恒温槽中で数分~数10時間加熱し重合させた(後重合-Post polymerization)。未反応モノマーはアセトンで除いた後、室温、真空中で乾燥しポリマー(PTOX)の収率を求めた。

PTOXの γ 線照射は大気圧下、室温で、所定線量率で所定時間行った。

2. 2 測定方法

熱測定として、DSC(Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量測定)に、Perkin-Elmer DSC-1BおよびTG(Thermogravimetry: 熱重量測定)に、TGS-1さらにTG-DSC同時測定には、理学TG-DSC標準型を用いた。測定は全て窒素気流中に行ない酸化の影響を除いた。試料はいずれの場合にも1.0mg~1.5mgの重さにPTOX結晶を切り出し、それぞれのアルミ製試料皿を用いて測定した。

電子顕微鏡観察には1段レプリカ法を用い、日立HU11-DS等で観察した。この詳細についてはAppendixの1に示す。

赤外線吸収には試料を微粉末にした後、KBr錠剤成形法で調製し、日立EDI-G2型で測定した。

3. 結果および考察

3.1 測定時の熱分解

PTOXは熱安定性の良くないことが知られているので、先ず融解挙動の測定時における熱分解について検討した。

図1にPTOX（重合温度55℃、収率80%）のTG-DSC同時測定の加熱曲線およびTG曲線を示す。

加熱曲線には190℃付近にあるシャープな2つの吸熱ピークと、220℃と320℃付近の2つのブロードな吸熱ピークとが認められる。

一方、TG曲線では2段階で重量減少が起っていることがわかる。また、その微分曲線DTG (Derivative TG) 曲線はその重量減少に対応し2つのピークが存在する。したがって220℃以上のブロードな吸熱は2つとも熱分解による吸熱である。また、PTOXの融解と同時に熱分解が始まっているのがわかるが、それぞれは明確に区別できる。

Iguchi²⁷⁾の場合のように熱分解による吸熱が融解ピークの2重ピークの一つであると云うことはない。このようにPTOXのTG-DSC同時測定の結果が異なったのは、Iguchi²⁷⁾はTGを主体とした測定系（試料皿）を用いたが、我々はDSCを主体とした測定系を用いたことによる。すなわち、DSC試料皿は試料への熱伝達を重視するが、TG試料系では、分解による生成ガスの散逸を重視するために生じた差異である。²⁸⁾ この詳細については、Appendixの2に示す。

3.2 融解挙動

PTOXの加熱曲線で融解は2重の吸熱ピークを示した。

Jaffe and Wunderlich²⁹⁾は、高分子結晶が融解の際に複数の吸熱ピークを示す場合について、次のような理由を挙げている。

- a) 原試料に2つ以上の完全度の異なる結晶が存在する場合
- b) 部分融解の後に再配列する場合
- c) 非晶部分が昇温過程で結晶化する場合
- d) 相転移のある場合

a) の場合には、完全度の異なる程度により、2つの吸熱ピークの重なる程度は色々と変化する。b) の場合、再配列は一般的に発熱であるから、非常に鋭いピークが発熱側に生じるため、発熱および吸熱の差として2重ピークになる。c) の場合についても、再結晶化は発熱であり、b) と同様のプロファイルになる。さらにd) の場合、ポリマー鎖の分子運動が他の測定手段で見出されるのが普通である。PTOXの場合このような測定結果はない。²⁶⁾

PTOXはほぼ100%の結晶化度をもつECC (Extended Chain Crystal) より成る結晶であるので、¹⁵⁾ b), c), d) の場合は考えられない。そこで、a) の場合である可能性が高いので、次にこれを検討する。

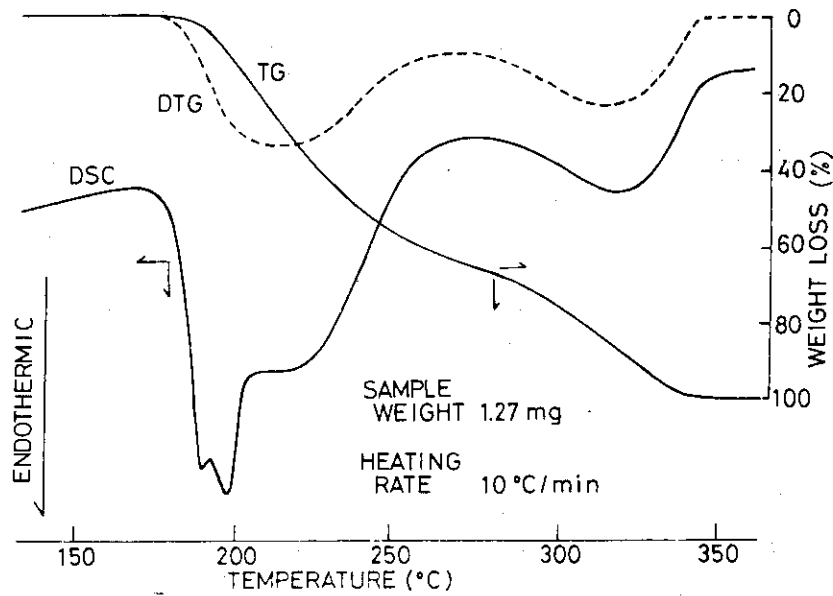


Fig. 1 Thermogravimetric (TG), derivative TG(DTG) and heating (DSC) curves of poly(trioxane) (preirradiated LMR and polymerized at 55°C for 30h, polymer yield of 80%): sample weight used, 1.27mg; heating rate, 10°C/min.

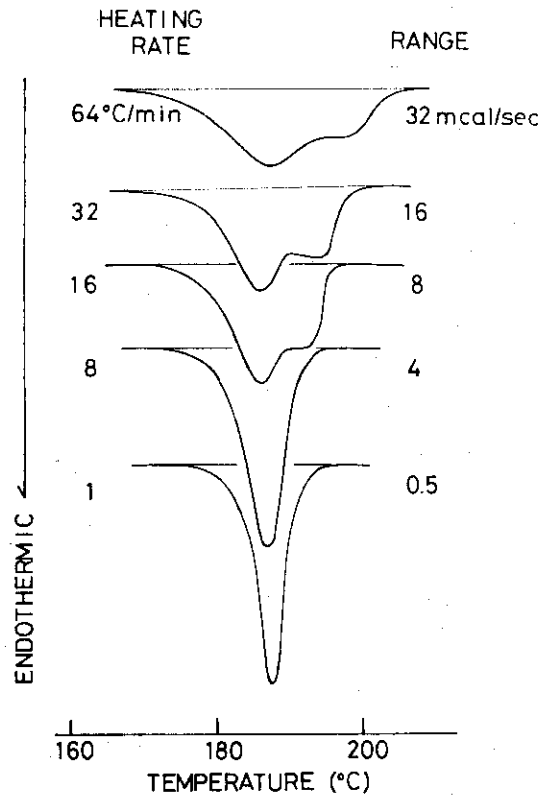


Fig. 2 Heating curves of poly(trioxane) with various heating rates (normalized to a horizontal baseline): the same sample as used in Fig.1; sample weight, 1mg; heating rates and ranges (sensitivity) are indicated in the figure.

3. 2. 1 加熱速度依存性

図2に加熱速度を $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ から $64^{\circ}\text{C}/\text{min}$ まで変化させた時の吸熱プロファイルの変化を示す。なお、図は重量を 1mg に、また、ベースラインを水平にして規格化したものである。

$8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下の加熱速度では高温側ピークは観測されないが、 $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の加熱速度で高温側ピークが現われ、しかも高温側ピークは加熱速度の上昇と共にさらに高温側へ移動している。一方、低温側ピークはほとんど位置を変えない。この結果はAmano, Fischer, Hinrichsen³⁰⁾の結果と一致しているが、彼らはこの2重ピークの高温側ピークはECCの融解による吸熱であり、低温側ピークは、ECCが昇温過程で再配列したラメラ晶の融解による吸熱としている。

しかし、再配列にともなう熱の出入が見出されていないこと、再配列して低温側ピークを与えるような結晶が生成することは理論上推定できても、その仮定に疑問があることなどから、ここでは別種の原因を推定する。

図3に、図2の吸熱面積から求めた試料の融解熱を示す。融解熱は $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の場合を除き約 $1.8\text{Kcal}/\text{mol}$ と一定である。

$1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ での標準試料インジウム(In)の融解熱を基準として補正すると、約 $2\text{Kcal}/\text{mol}$ が得られ、融解熱は加熱速度に依存せず、かつECCの融解熱の文献値とも一致し、FCC(Folded Chain Crystal)の値より大きい。²⁷⁾

したがって、融解挙動で認められた2重ピークは完全性の異なる2種の結晶の融解吸熱によるものと考えられる。

3. 2. 2 重合温度依存性

図4は 48°C 、 50°C 、 55°C で重合したPTOX(収率80%)の加熱曲線(加熱速度 $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$)を示す。 50°C 以下で重合したPTOXは単一ピークを示すが、 55°C で重合したPTOXは明らかに2重吸熱ピークになる。

平均分子量Mwの測定からは 45°C と 53°C で重合したPTOXに大きな差のないことはVoigt-Martin³¹⁾によって示されたが、分子量分布の測定からは高分子量フラクションが増加していることが知られている。³²⁾

一方、Iguchiら³³⁾はカチオン重合PTOXはECCであるにもかかわらず過熱を示さないと報告している。このPTOXの平均分子量(Mw)は 4×10^4 である。しかし、過熱を示したJaffeら²⁹⁾の試料、あるいはAmanoら³⁰⁾の試料のMwはそれぞれ 7×10^4 以上、あるいは 1.7×10^5 であることから、高分子量ポリマー鎖よりなる結晶の場合に過熱を示すものと考えられる。図4で示した 55°C 重合PTOXは高分子量フラクションを多く持っているため、³²⁾過熱(2重ピーク)を示したものと推定する。

3. 2. 3 重合収率依存性

図5は重合温度(55°C)を一定にし、15分~30時間重合して得られた収率の異なるPTOXの加熱曲線である。

前照射線量は 0.5MR であるが、80%収率PTOXの場合は 1MR としたものである。

低収率の場合2重ピークであるが、収率の増加とともにブロードな単一ピークとなるが、さら

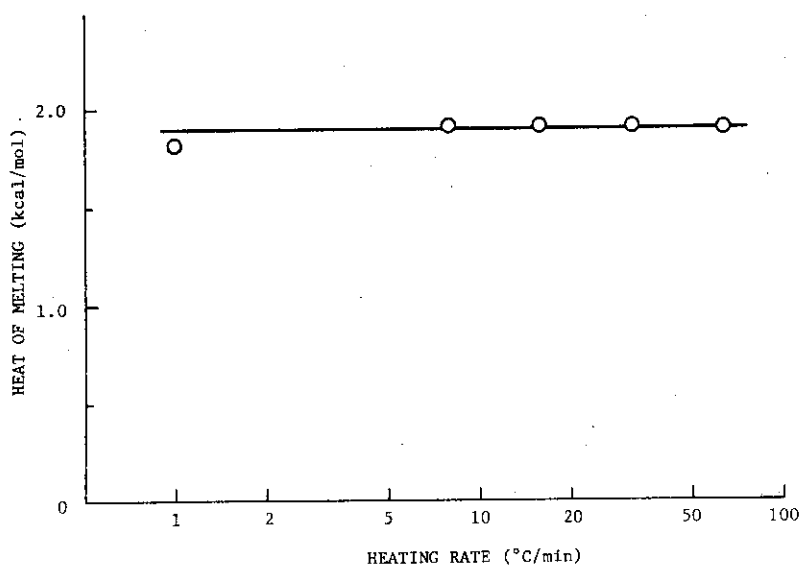


Fig. 3 Relationship between heating rate and heat of melting (calculated from the area surrounded by the baseline and the peak in Fig.2).

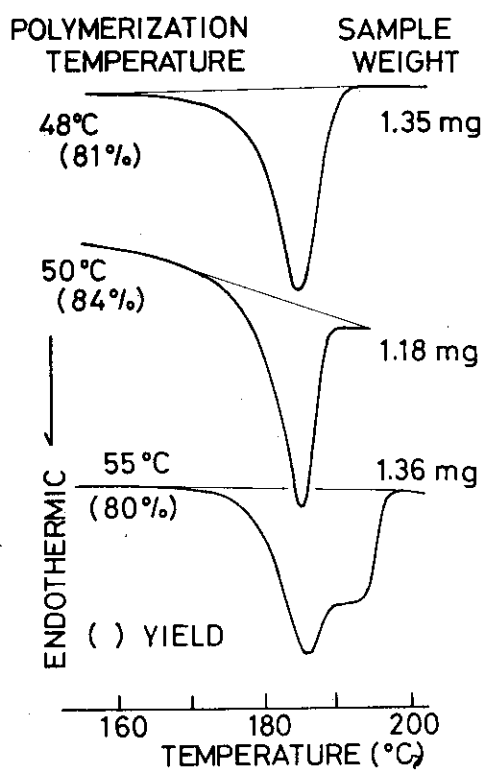


Fig. 4 Heating curves of poly(trioxane) obtained at various temperatures: T_EOX was preirradiated with 1 MR and postpolymerized; heating rate, 16°C/min; polymerization temperature, polymer yields and the sample weight used are indicated in the figure.

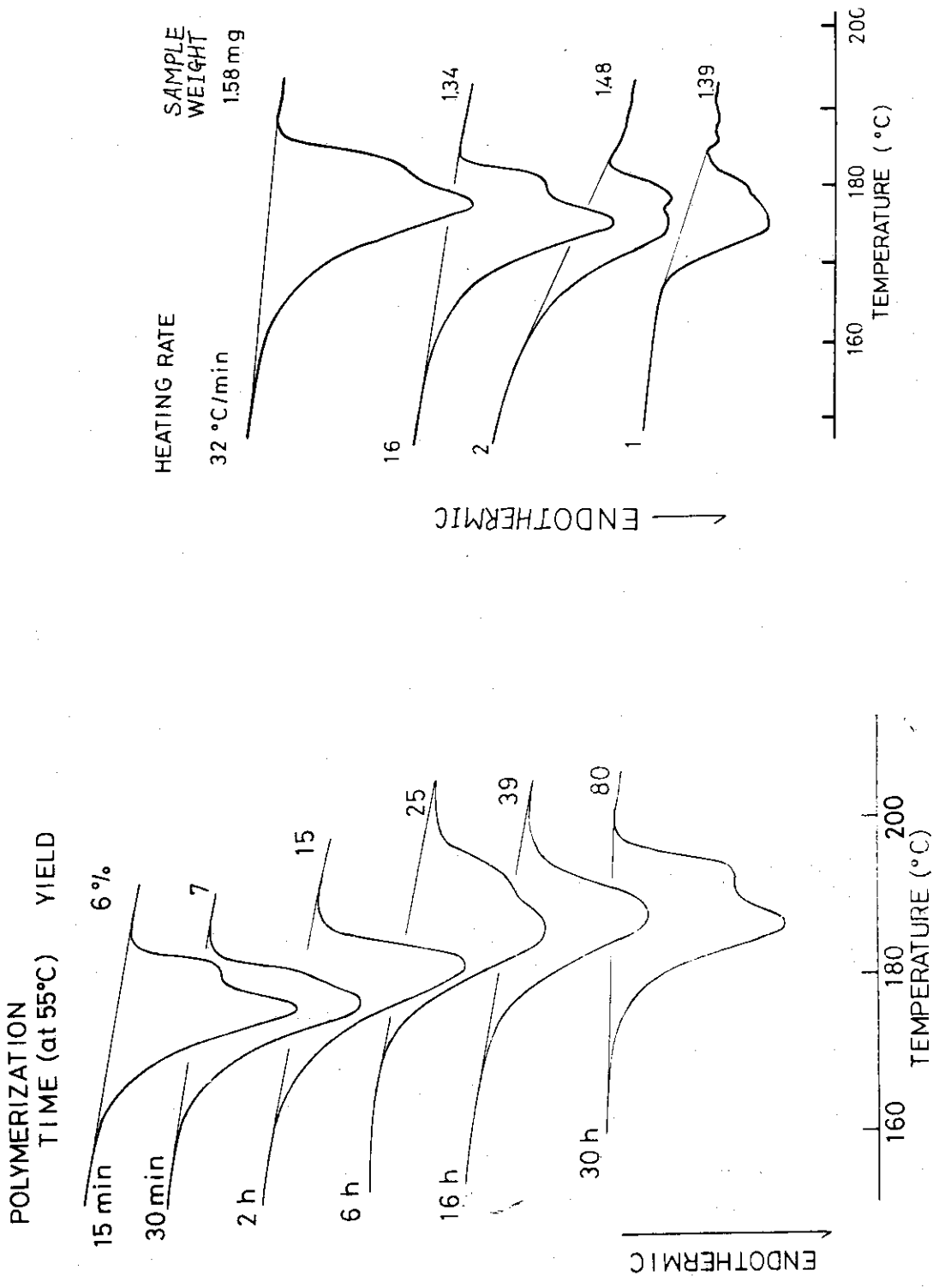


Fig. 5 Heating curves of poly(trioxane) with various polymer yields: heating rate, 16°C/min; polymerization times (at 55°C after preirradiation of 0.5 MR(15 min-16 h) and 1 MR(30 h) and yields are indicated in the figure.

Fig. 6 Heating curves of poly(trioxane) with a low yield(6%): heating rates and sample weight used are indicated in the figure.

に高収率になると再び2重ピークになる。すなわち、重合初期に生成した低融点結晶が重合進行とともに高融点結晶に変化し、さらに反応が進行すると別種の集合様式に変化することが考えられる。

収率6% PTOXの2重ピークは、図6に示すように、加熱速度が大きく変化しても常に2つのピークのままであり、図2の80% PTOXとは全く異なり、また、図7で示すように γ 線照射によっても2重ピークのままであり、後述するように収率80% PTOXの照射効果とは異なっている。すなわち、低収率の場合、2種の結晶であるが、高収率になると加熱、あるいは照射により変化を受けやすい集合様式が生成すると考えられる。

3.3 熱処理効果

高収率 PTOX の高温側吸熱ピークを与える集合様式を明らかにするため、熱処理による融解挙動の変化を検討した。

図8は16°C/minの加熱速度で昇温して行き、それぞれの温度(a~e)に達した後、急冷(64°C/min以上)し、再び16°C/minで加熱したときの融解挙動である。いずれの場合(a~e)も170°C付近に吸熱が認められるが、これは一般的な融解結晶化試料(折りたたまれ型結晶 FCC)の融解と同等である。

一方、高温吸熱ピークは、それぞれの温度付近(a~c)で鋭い吸熱の開始(標準試料 In と同じ)を示す。このことは、試料がある温度に達した後に急冷すると、部分融解が起っているが、未融解部分はほとんど変化していないことを示す。原試料の高温側吸熱ピーク温度にまで加熱した場合でも若干の未融解部分が存在しているが、吸熱終了点ではほとんど融解してしまっている。したがって、高温側吸熱ピークを与える集合様式は、短時間の加熱に対しても比較的安定であることがわかる。原試料の低温側吸熱ピークは、Amano³⁰⁾が推定したような部分融解再配列結晶によるものでないことは明らかであり、重合結晶化により生成したものである。

3.4 γ 線照射効果(1)(1MR以下)³⁴⁾

図9は空气中で各種線量照射した PTOX の加熱曲線を示す。線量の増加とともに高温側ピークは低温側へ移行するとともに、その吸熱ピークはシャープになる。10⁵R(100KR)の照射では非常にシャープな単一のピークになる。一方、低温側ピーク的位置は500KR照射しても変化せず、1MRの照射で初めて数°C低温側へ移行するが、プロフィールはシャープなままである。

図10は図9に示した各種線量照射した試料の吸熱面積(融解熱)を示す(○)、また、比較のため溶融結晶化試料(2nd run)の値(●)も示す。

100KRまでは融解熱に顕著な差はでないが、それ以上の線量で、1st runでの融解熱に若干の減少が、2nd runで融解熱の増加が見られる。

1st runにおいて線量100KR以上で融解熱が減少したことは、原試料(as-polymerized PTOX)結晶内へ欠陥等が導入されたためと考えられる。また、溶融結晶化試料の融解熱が増加したのは、切断によりポリマー鎖が短くなり、溶融状態からの再結晶化が容易になったためと考えられる。100KR以下で融解熱が変化しないのは主鎖切断等が多くないことを示す。

Jaffe³⁵⁾はECCのPTOXにX線を照射し融点のSuperheatingが減少することを報告して

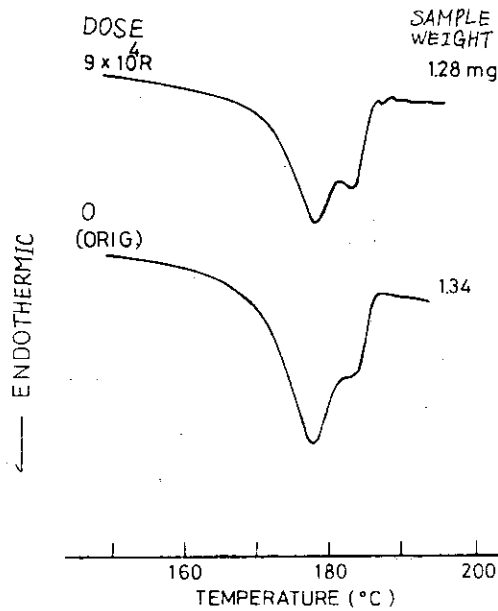


Fig. 7 Heating curves of poly(trioxane) (6% yield) as-polymerized and irradiated (9×10^4 R): heating rate, $16^\circ\text{C}/\text{min}$; sample weights used are indicated in the figure.

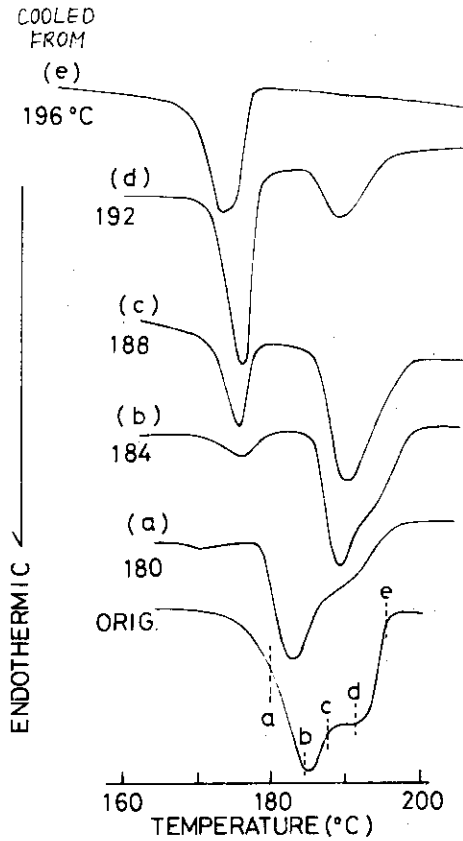


Fig. 8 Heating curves of poly(trioxane) heated ($16^\circ\text{C}/\text{min}$) up to a given temperature (a - e) and cooled ($64^\circ\text{C}/\text{min}$) immediately to room temperature: the same sample used in Fig.1; heating rate, $16^\circ\text{C}/\text{min}$; sample weight, 1.50 ± 0.05 mg; the given temperatures are indicated in the figure.

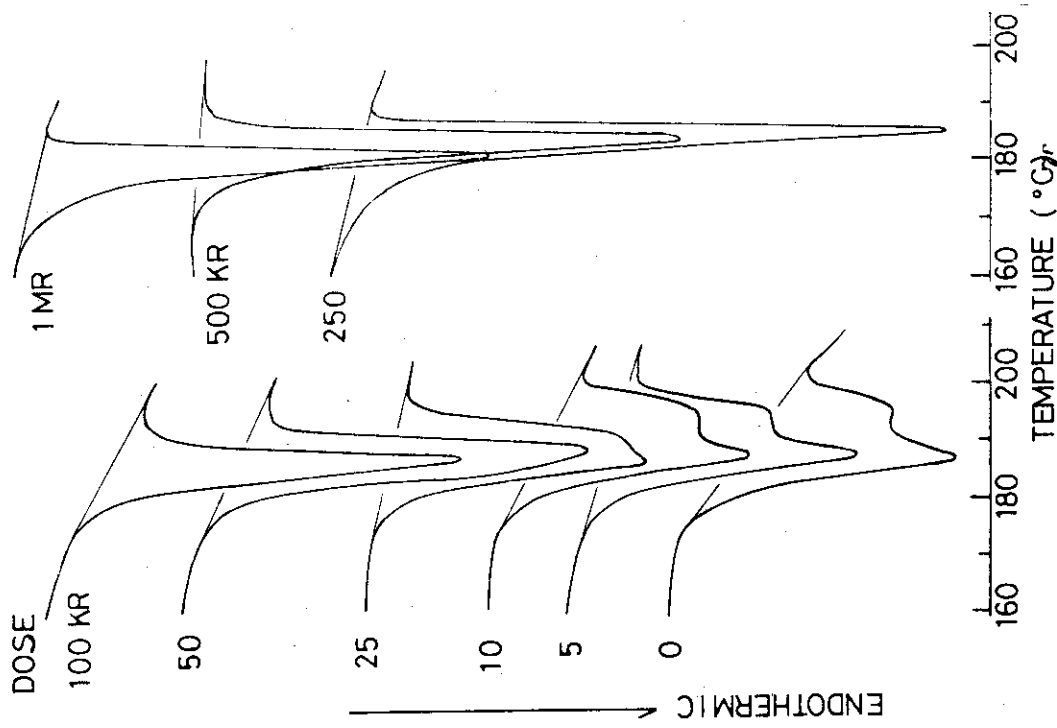


Fig. 9 Heating curves of poly(trioxane) irradiated with various doses: the same sample as used in Fig.1; dose rate, 10^4 R/h; heating rate, $16^\circ\text{C}/\text{min}$; the exposures are indicated in the figure.

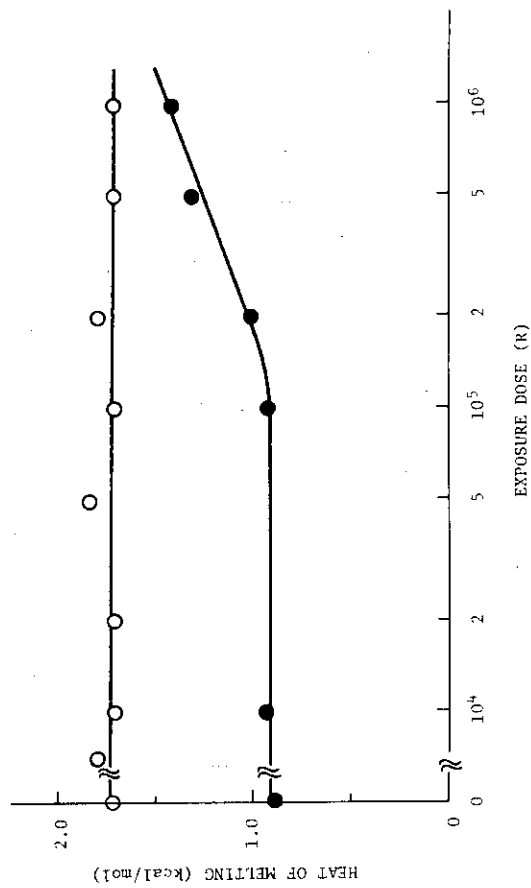


Fig. 10 Relationship between dose and heat of melting: open symbols, as-irradiated (1st run); filled symbols, melt-crystallized (2nd run).

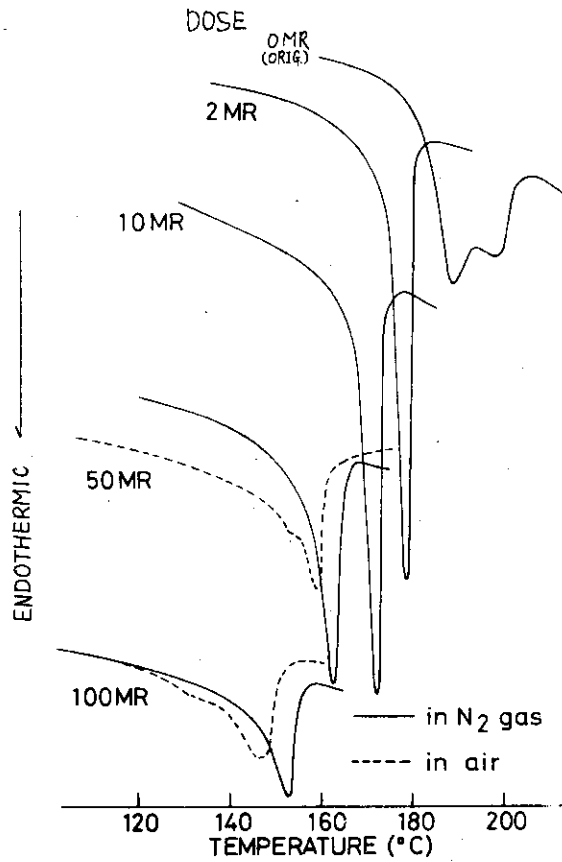


Fig. 11 Heating curves of poly(trioxane) irradiated with a dose more than 1 MR in air or in nitrogen gas atmosphere: the same sample as used in Fig.1; heating rate, 16°C/min; sample weight, 1.00±0.05 mg.

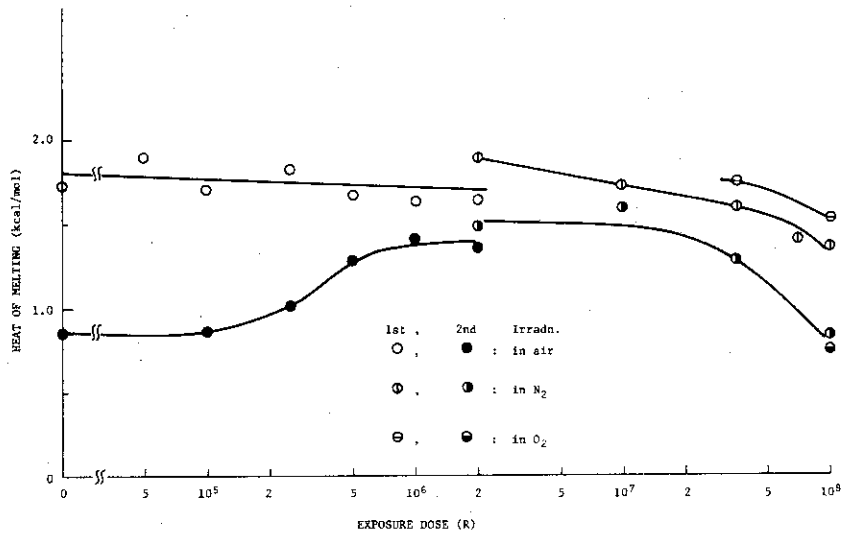


Fig. 12 Relationship between dose and heat of melting calculated from the area surrounded by the baseline and peak in Fig.11, and the data on the sample irradiated in oxygen gas atmosphere are not illustrated in the figure: open symbols, as-irradiated (1st run); filled symbols, melt-crystallized (2nd run).

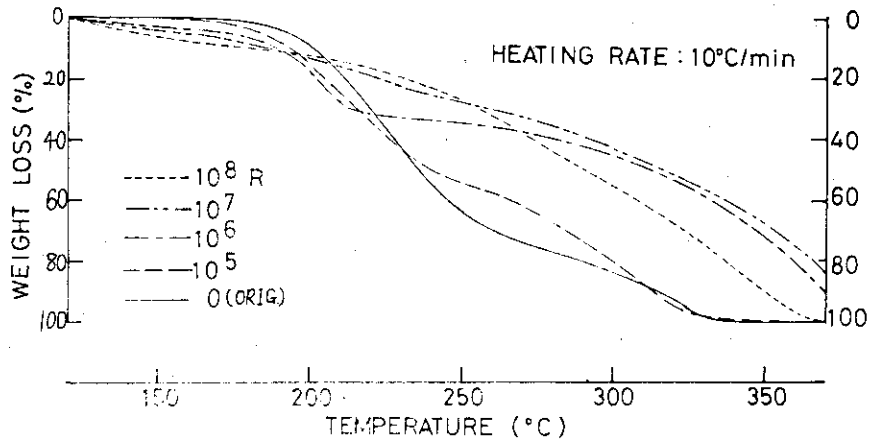


Fig. 13 Thermogravimetric curves of poly(trioxane) irradiated with various doses: heating rate, 10°C/min; sample weight, 1.0±0.5 mg; doses are indicated in the figure.

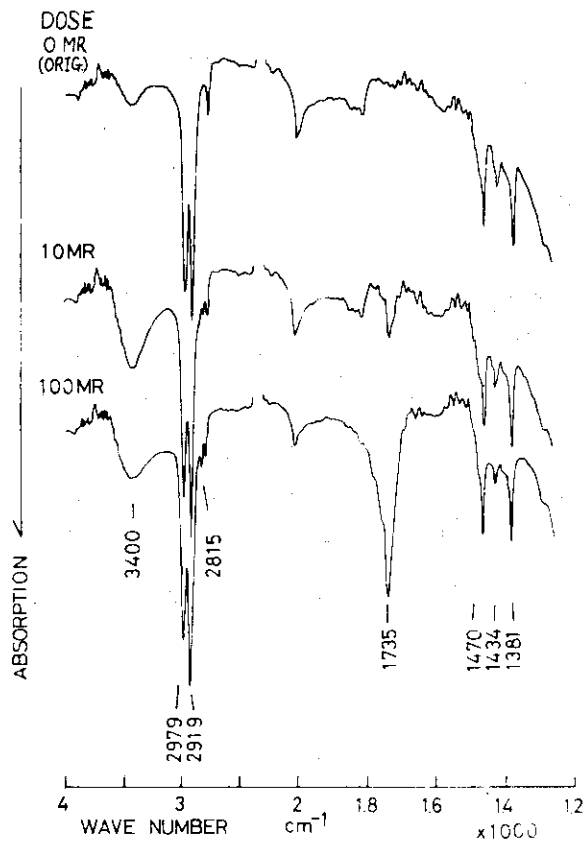
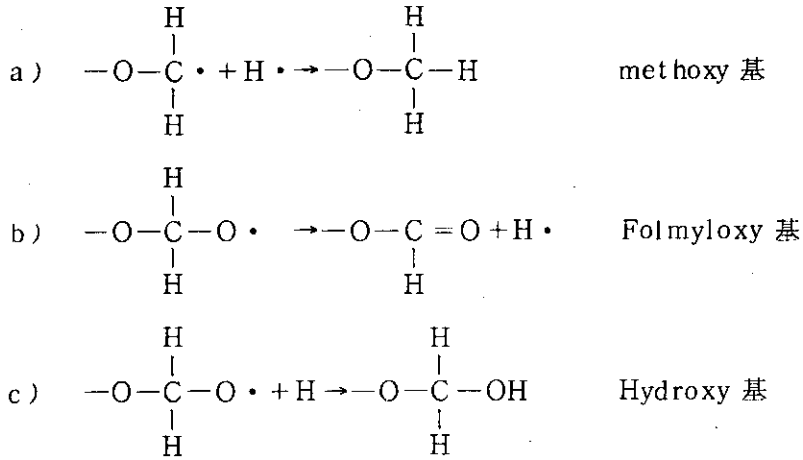


Fig. 14 Infrared absorption spectra of poly(trioxane) as-polymerized and irradiated (10 and 100 MR) in air.



なお、Hが取れた場合、隣接のラジカル同志の再結合（架橋）の起る可能性もある。

3.6 電子顕微鏡観察

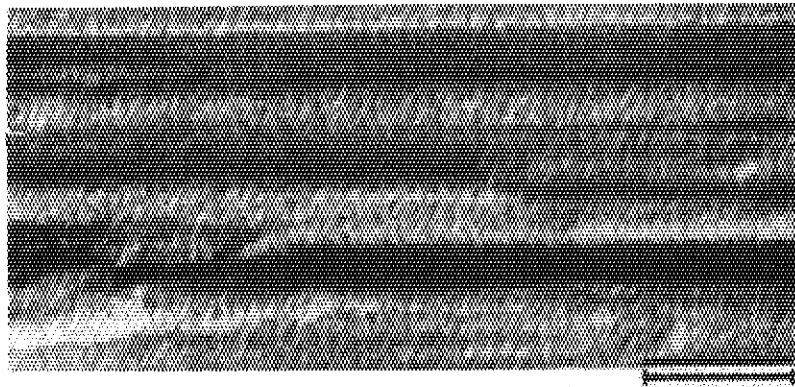
図15はレプリカ法により調製したPTOXの表面写真を示す。Original PTOXはまっすぐにのびた直径約1000 Å程度のフィブリルの集合体であることがわかる。10MRの照射ではフィブリルに変化はほとんど認められないが、50MRおよび100MRの照射でフィブリルにVoidが発生し、虫喰い状の比較的規則正しい構造が認められる。Void間の周期は約1000 ÅでX線小角散乱挙動の研究から、30MR以上の照射で子午線散乱曲線に鋭いピークが見われ、それから求めた周期の約1000 Åの値とよく一致する。³⁸⁾

3.7 電子線照射効果

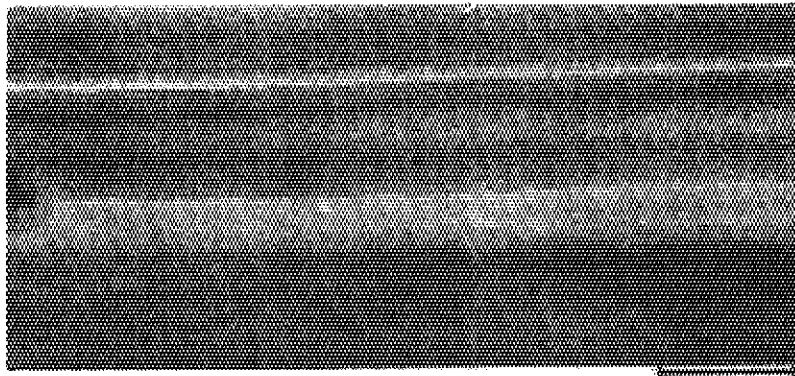
図16は電子顕微鏡内で電子線を照射しながら回折パターンの変化を観察した写真である。

試料PTOXは超音波で微粉末に粉碎し、カーボン膜をはったメッシュ上にスプレーした後、Pt-Pd-カーボン同時蒸着を行なった。フィルムはSSSを用い露出時間は約5秒、電子ビームの強度は回折パターンがやっと見える程度(5 μA程度)にバイアスを絞って(露出時間約5秒)とったものである。リング状散乱はカーボン結晶によるものであるが、その周辺にスポット状反射がある。照射時間の増加に伴って、高次反射は強度を減じ、結晶格子に歪が生じた事を示す。³⁹⁾

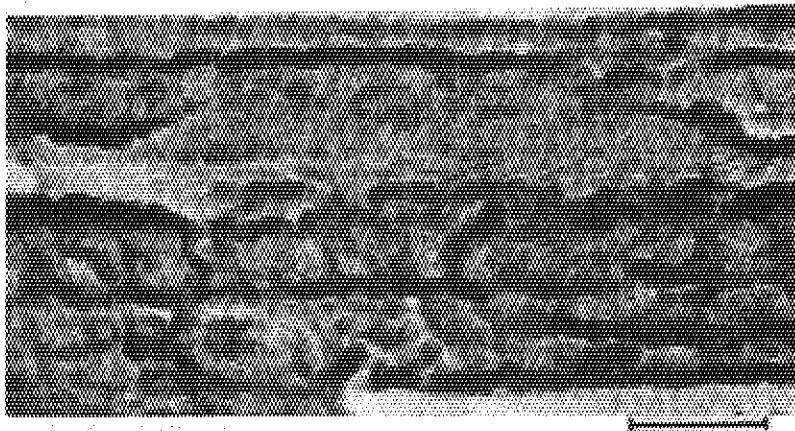
一方、副晶の(100)は90秒照射の後も残っており、照射によって副晶が特に早く分解することはない。酸素分子の存在が融解挙動に影響することを図11で示したが、副晶の分解にも酸素が影響し、比較的容易に分解させるものと考えられる。⁴⁰⁾



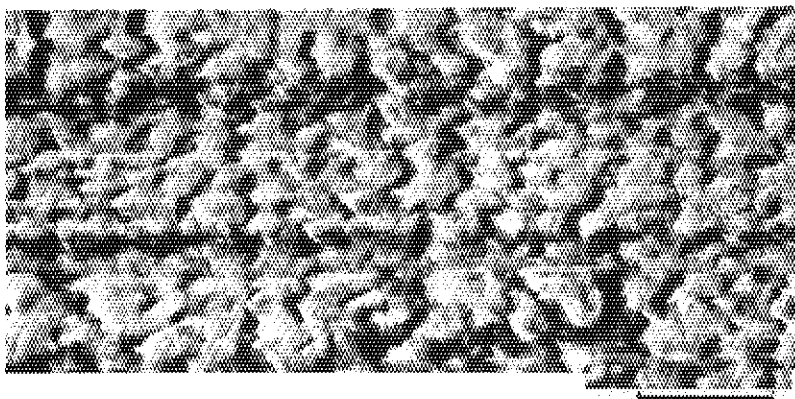
0MR
(ORIG)



10MR



50MR

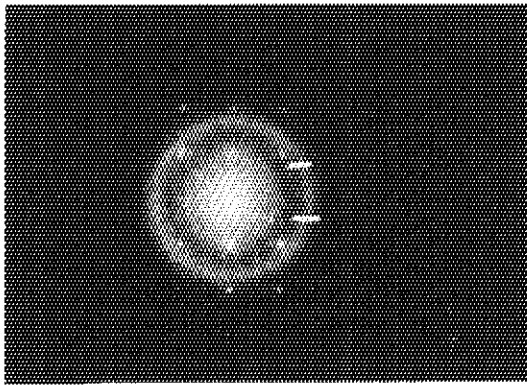
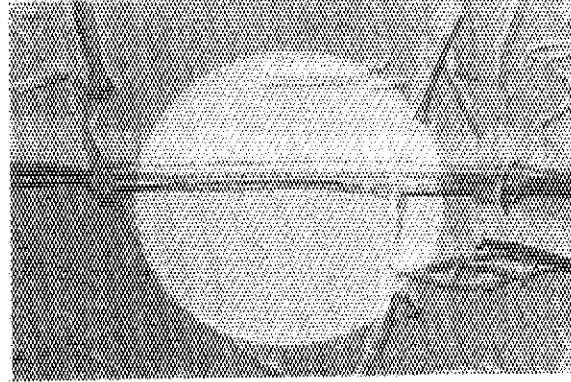


100MR

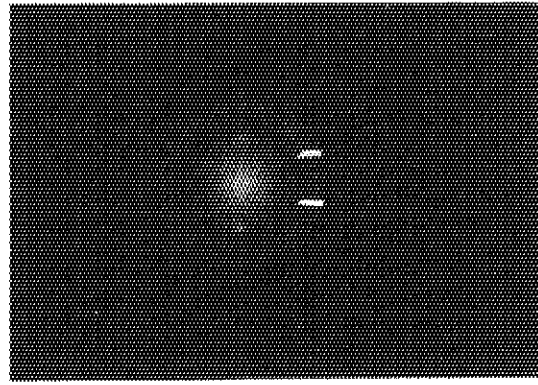
←→ C-axis

1 μ m

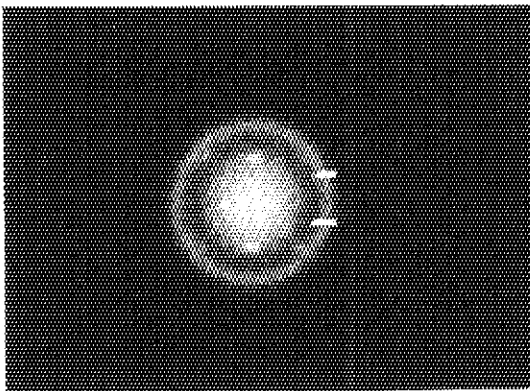
Fig. 15 Electron micrographs of poly(trioxane) as-polymerized and irradiated (10, 50 and 100 MR) in air.



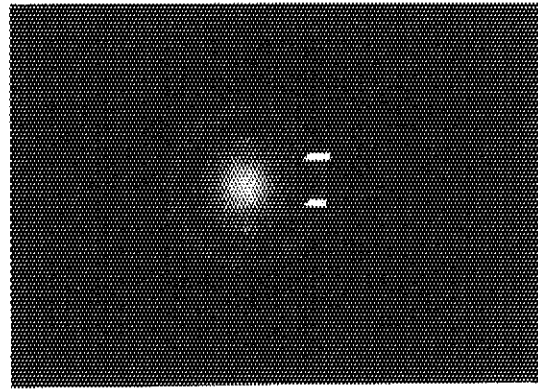
16 sec



49 sec



64 sec



90 sec

Fig. 16 Electron diffraction photographs obtained in the electron microscope with various exposure times: half-arrows indicate the diffraction spots due to the sub-crystal.

4. ま と め

放射線固相重合 PTOX は主結晶と副結晶とよりなるが、重合初期（低収率）では、それぞれの融解による吸熱と考えられるような 2 重ピークがその加熱曲線に認められる。

この 2 重ピークは加熱速度を変化しても、また、 γ 線を照射 (<1MR) しても消失しない。一方、重合後期（高収率）でも、その加熱曲線に 2 重ピークを示す吸熱プロファイルが得られた。しかし、この高温側ピークは低加熱速度 (<4°C/min) の場合に消失するが、 γ 線照射 (<1MR) PTOX では高加熱速度 (>8°C/min) であっても単一吸熱ピークになることから、高温側ピークは結晶の単純な融解とは考えられないことがわかった。そこで、高温側ピークは過熱現象により認められるものと仮定する。① tie molecule が存在する場合過熱が起るが、⁴¹⁾ PE の場合、硝酸処理等により tie molecule は消失し、それとともに過熱現象もなくなる。⁴²⁾ ② 高分子量鎖でポリマー結晶ができていいる場合、過熱しやすい。⁴³⁾ この①および②を考慮し、 γ 線照射が硝酸処理に代るものとするならば、上の仮定（すなわち PTOX における過熱現象）は成立し、過熱し易い領域と、しない領域の両者が存在すると考えられる。

一方、大線量照射した PTOX では Void が周期的に出現し、その変化は酸素により促進されることから、Void の発生し易い領域の存在が考えられる。広角 X 線回折の解析から求められた主結晶の大きさは分子鎖方向に約 500 Å、垂直方向に約 300 Å であり、また、副結晶はそれぞれ約 200 Å、および 400 Å である。⁴⁴⁾ したがって、PTOX は ECC であっても一様な密度のフィブリルでないため、照射による Void 発生も選択的に起るものと考えられる。この Void 発生の起り易い領域は現段階では明確ではないが、過熱現象を起す領域と関連していることが推定できる。例えば、低線量照射で影響を受け易いことを考えると、エントロピー抑制を受けた分子の存在が考えられ、それらが比較的多く集まった領域があると推定する。固相重合の特殊性から、重合にもなって発生した歪¹⁵⁾の集まる領域がポリマー結晶内に存在し得ることは容易に想像ができる。しかし、この実験的確認は今後の研究にまたねばならない。

謝 辞

本研究を進める上で多大な御援助をいただいた北大工、石橋輝雄技官に感謝します。電子顕微鏡観察の便宜を計っていただいた技術開発課の頼口忠男氏に、また、一段レプリカ法等の特殊技術につき、御指導いただいた東京農工大高分子工学科坂奥教授に感謝いたします。

さらに、PTOX の TG-DSC 同時測定における問題点の解明に対し有益な御助言をいただいた工業技術院繊維高分子研究所井口正俊博士に、また、 γ 線の照射に御協力いただいた照射施設課田村直幸課長を始め、課員の方々に感謝いたします。

4. ま と め

放射線固相重合 PTOX は主結晶と副結晶とよりなるが、重合初期（低収率）では、それぞれの融解による吸熱と考えられるような 2 重ピークがその加熱曲線に認められる。

この 2 重ピークは加熱速度を変化しても、また、 γ 線を照射 (<1MR) しても消失しない。一方、重合後期（高収率）でも、その加熱曲線に 2 重ピークを示す吸熱プロファイルが得られた。しかし、この高温側ピークは低加熱速度 (<4°C/min) の場合に消失するが、 γ 線照射 (<1MR) PTOX では高加熱速度 (>8°C/min) であっても単一吸熱ピークになることから、高温側ピークは結晶の単純な融解とは考えられないことがわかった。そこで、高温側ピークは過熱現象により認められるものと仮定する。① tie molecule が存在する場合過熱が起るが、⁴¹⁾ PE の場合、硝酸処理等により tie molecule は消失し、それとともに過熱現象もなくなる。⁴²⁾ ② 高分子量鎖でポリマー結晶ができている場合、過熱しやすい。⁴³⁾ この①および②を考慮し、 γ 線照射が硝酸処理に代るものとするならば、上の仮定（すなわち PTOX における過熱現象）は成立し、過熱しやすい領域と、しない領域の両者が存在すると考えられる。

一方、大線量照射した PTOX では Void が周期的に出現し、その変化は酸素により促進されることから、Void の発生しやすい領域の存在が考えられる。広角 X 線回折の解析から求められた主結晶の大きさは分子鎖方向に約 500 Å、垂直方向に約 300 Å であり、また、副結晶はそれぞれ約 200 Å、および 400 Å である。⁴⁴⁾ したがって、PTOX は ECC であっても一様な密度のフィブリルでないため、照射による Void 発生も選択的に起るものと考えられる。この Void 発生の起りやすい領域は現段階では明確ではないが、過熱現象を起す領域と関連していることが推定できる。例えば、低線量照射で影響を受け易いことを考えると、エントロピー抑制を受けた分子の存在が考えられ、それらが比較的多く集まった領域があると推定する。固相重合の特殊性から、重合にもなって発生した歪¹⁵⁾の集まる領域がポリマー結晶内に存在し得ることは容易に想像ができる。しかし、この実験的検証は今後の研究にまたねばならない。

謝 辞

本研究を進める上で多大な御援助をしていただいた北大工、石橋輝雄技官に感謝します。電子顕微鏡観察の便宜を計っていただいた技術開発課の顔口忠男氏に、また、一段レプリカ法等の特殊技術につき、御指導いただいた東京農工大高分子工学科坂奥教授に感謝いたします。

さらに、PTOX の TG-DSC 同時測定における問題点の解明に対し有益な御助言をいただいた工業技術院繊維高分子研究所井口正俊博士に、また、 γ 線の照射に御協力いただいた照射施設課田村直幸課長を始め、課員の方々に感謝いたします。

文 献

- 1) H. W. Kohlschutter: *Ann. Chem.*, 75 482 (1930)
- 2) H. W. Kohlshutter and L. Sprenger;
Z. Physik. Chem., (Leipzig) B16 284 (1932)
- 3) S. Okamura, K. Hayashi, and Y. Kitanishi;
Isotopes and Radiation (Tokyo), 3 346 (1959)
- 4) S. Okamura, K. Hayashi, Y. Kitanishi and H. Watanabe;
Isotopes and Radiation (Tokyo), 4 73 (1961)
- 5) S. Okamura and K. Hayashi; *Makromol. Chem.*, 47 230 (1961)
- 6) S. Okamura, K. Hayashi and Y. Kitanishi;
J. Polym. Sci., 58 925 (1962)
- 7) S. Okamura, K. Hayashi and M. Nishii;
J. Polym. Sci., 60 526 (1962)
- 8) S. Okamura, T. Higashimura and K. Takeda;
Makromol. Chem., 51 217 (1962)
- 9) N. F. Moerman; *Rec. Trav. Chim.*, 56 161 (1937)
- 10) V. Busetti, M. Mammi and G. Carazzolo;
Z. Krist., 119 310 (1962)
- 11) V. Brsetti, A. Del Pra and M. Mammi;
Acta. Cryst., B25 1191 (1969)
- 12) J. B. Land, M. Morosoff, H. Morawetz and B. Post;
J. Polym. Sci., 60 524 (1962)
- 13) G. Carazzolo, S. Leghissa and M. Mammi;
Makromol. Chem., 60 171 (1963)
- 14) H. Nauta; *Phil. Mag.* 13 1023 (1966)
- 15) Y. Chatani, T. Uchida, H. Tadokoro, K. Hayashi, M. Nishii
and S. Okamura; *J. Macromol. Sci.*, B2 567 (1968)
- 16) S. E. Jamison and H. D. Noether; *Polym. Lett.*, 1 51 (1963)
- 17) H. B. van der Heijde and H. Nauta;
Phil. Mag., 13 1015 (1966)
- 18) H. B. van der Heijde and P. H. G. van Kasteren;
Phil. Mag. 13 1039 (1966)
- 19) H. B. van der Heijde; *Phil. Mag.* 13 1055 (1966)
- 20) a) 林 晃一郎; *高分子* 17 752 (1968)
b) G. Adler; *J. Polym. Sci.*, A-1 4 2883 (1966)
- 21) G. C. Eastmond; *Polymer J.* 4 392 (1973)
- 22) J. P. Colson and D. H. Reneker;
J. Appl. Phys. 41 4291 (1970)
- 23) D. H. Reneker and J. P. Colson;
J. Appl. Phys. 42 4606 (1971)

- 24) J. P. Colson and D. H. Reneker;
J. Appl. Phys., 44 4293 (1973)
- 25) G. Wegner, E. W. Fischer and A. Munoz-Escalona;
Makromol. Chem. Suppl., 1 521 (1975)
- 26) A. Tanaka, S. Uemura and Y. Ishida;
J. Polym. Sci., A-2 8 1585 (1970)
- 27) M. Iguchi; Makromol. Chem., 177 549 (1976)
- 28) Y. Nakase, I. Kuriyama, H. Nishijima and A. Odajima;
Japan. J. Appl. Phys., in press
- 29) M. Jaffe and B. Wunderlich;
Kolloid-Z. Z. Polym., 216/217 203 (1967)
- 30) T. Amamo, E. W. Fischer and G. Hinrichsen;
J. Macromol. Sci.-Phys., B3(2) 209 (1969)
- 31) I. Voigt-Martin; Makromol. Chem., 175 2669 (1974)
- 32) 小林, 岡村; 高化 25 313 (1968)
- 33) M. Iguchi, H. Kanetsuna, & T. Kawai;
Makromol. Chem., 128 63 (1969)
- 34) Y. Nakase, I. Kuriyama, H. Nishijima and A. Odajima;
J. Mater. Sci., 12 (1977)
- 35) M. Jaffe and B. Wunderlich;
J. Polym. Sci., A-2 6 825 (1968)
- 36) S. Torikai; J. Polym. Sci.,; A-2 239 (1964)
- 37) H. Fischer und W. Langbein;
Kolloid-Z. Z. Polym. 216/217 329 (1967)
- 38) a) 小田島・石橋・中瀬・栗山; 才23回高分子討論会 東京(1974) 要旨集 P749
b) A. Odajima, T. Ishibashi, Y. Nakase and I. Kuriyama,
J. Mater. Sci., 12 (1977)
- 39) H. Orth und E. W. Fischer; Makromol. Chem., 83 188 (1965)
- 40) 小田島・石橋・西島・中瀬・栗山; 才25回高分子討論会 大阪(1975) 要旨集 P695
- 41) 金網; 高分子 22 269 (1973)
- 42) 前田・金網; 才6回熱測定討論会 横浜(1970) 要旨集 P72
- 43) K. Kamide, K. Ohno and T. Kawai;
Makromol. Chem., 137 1 (1970)
- 44) 小田島・石橋・西島・中瀬・栗山; 才24回高分子討論会 大阪(1975) 要旨集 P957

Appendix

1. 1段レプリカ調製法

はじめに

1段レプリカ法は2段レプリカ法にくらべて試料を溶かし去る困難さがあるが、分解能にすぐれ、extractionレプリカ法を用いると像と回折パターンの両方がとれることなどの有利さがある。ここではPTOXの1段レプリカ法につき東京農工大、坂奥教授より御指導いただいた方法をメモとして記しておく。¹⁾

試料調製

1. 試料は平らで巾の広いもの(1mm×1mm以上)が好ましい。
2. 試料をアルコール中で30秒～3分超音波洗浄する。
3. 走査電顕用試料台に両面テープを貼り、その上に試料をのせる。試料が2つ以上のときは区別できるよう番号等をつける。
4. 蒸着を次のようにする。
 - (i) Pt-Pd (白金-パラジウム)-カーボン同時蒸着
鉛筆削り等で先端を尖らせたカーボンロッドにPt-Pd線を1.5cm～2cmまきつけ、空气中で電流を流し融着する。
 - (ii) 融着したPt-Pdを試料に向け設置し、系を真空に引く。ここで、試料表面と蒸着金属との距離は15cm以上にして副射熱の影響を除く。金属蒸気の入射方向(シャドウイング角)は試料表面の凹凸が激しいときは60°程度、なめらかな時は30°程度とする。
 - (iii) 10^{-6} torr程度の真空度にし、試料にマスクをして一たん弱く赤熱させ脱ガスをを行い、真空度が元に戻ったら数秒～10数秒で一挙に蒸着する。
蒸着の程度はタイル、白い紙等を見ながら判断する。
 - (iv) 蒸着が終わったらただちにマスクし、副射熱を防ぐ。
 - (v) カーボン蒸着の場合、PTOXは表面が荒らいのでカーボンを回転させながら(ジンバル式)蒸着し補強する。
5. 蒸着の終わった試料表面にアロン(ポリアクリル酸アミドの10%溶液)をのせる(表面のみのせるよう注意する。)
その後室温で5h位乾燥させ、さらに45°Cで1昼夜乾燥させる。
6. 試料面からアロンをはがす。付着した試料をできるだけとる。
7. 水にうかし、アロンを溶かし去る(3回水をとりにかえる)。
8. メッシュにすくう。
9. 試料がほとんど取り除かれていると、このままでEM観察、回折がとれる。試料が付着しているときは試料を洗い流す。
- (j) DME (Dimethyl Formamide)の蒸気にさらして試料を溶かし去る(有毒、引火性につき注意)。

メッシュはDMFの水滴にあたらぬよう端におく。

(ii) DMFをとりかえて、沸とうさせて8時間位洗滌後、アセトンでメッシュを洗う。

10. このメッシュを試料として観察する。

1) 坂奥喜一郎, 繊維と工業 31 253 (1975)

2 測定用試料系の検討

はじめに

PTOXは本文にも述べたように熱安定性が悪く、融解と熱分解が重なる可能性がある。そこで測定用試料系により融解がどのように変るかを検討し、PTOXの融解挙動の研究に最適の試料系を決定した。

実験

試料は本研究で用いた55°C重合、80%収率のPTOXであり測定装置も同様に本研究で用いたものである。加熱速度はTGの場合10°C/min, DSCの場合16°C/minとした。これはTGとDSCを別々の装置で測定したためである。

試料皿としては次の3種を選んだ。

A) 試料を粉末にし、試料皿の底に一様に圧着する(TGで通常用いる試料系, 図1-A)

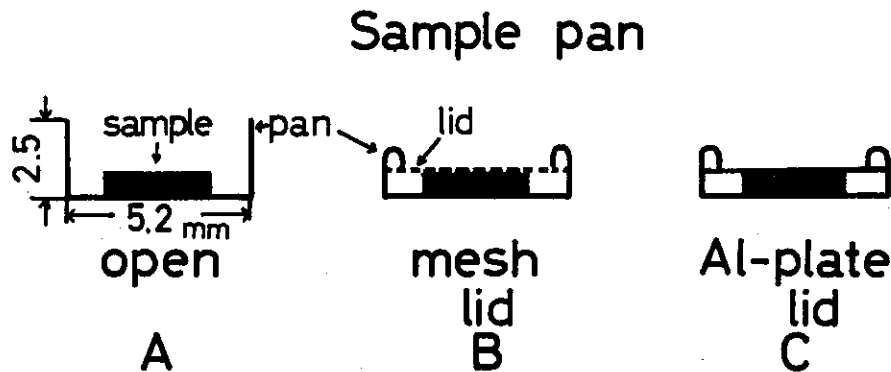


Fig. 1 Sample pan system examined.

B) 試料を約1mg切り出し、網布(SUS製)をして試料皿のまわりを折り曲げクランプする(図1-B)。

C) B)と同様であるが、網布の代わりにアルミ板製のフタを使用する(DSCに通常用いる試料系, 図1-C)。

結果および考察

図2に(A)~(C)の試料系で得られたTG曲線およびDSC加熱曲線を示す。

系Cは内田ら¹⁾が述べたように、発生したガスの分圧の上昇で試料の熱分解が抑制されるとともに、アルミ試料皿の接触面積が大きく熱伝達が良いため、融解の2重ピークが明瞭に認められ、分解による吸熱は非常に高温側にずれる。

系Bはアミ布により熱伝達の良い上に、発生ガスが容易に発散するため、熱分解、および融解によるそれぞれのピークがやや重なっているが両者の特徴は充分認められ、それらを検討することは比較的容易である。

系Aは単一の非常にブロードな融解ピークと熱分解による吸熱ピークが重なったものになり、それぞれを別々に検討することは困難である。

図3は系Aに関して、TG-DSC同時測定を行った結果を示し、その再現性を検討したものである。DSCの加熱曲線では、200°C前後の非常にブロードな吸熱と320°C近辺のブロードな吸熱が認められる。TG曲線の微分したもの(DTG)では約200°Cと約300°Cにブロードなピークが認められ、いずれも熱分解による重量減少の激しさを示す。このDTG曲線を考慮してDSC曲線を検討すると、約200°Cの非常にブロードな多重ピークは熱分解による吸熱と、融解による吸熱とが重なったものであることがわかる。この図から融解挙動の検討をすることは不可能であり、熱分解の吸熱分部を除いたとしても正確な値は求められないことがわかる。

結 論

以上のことから、PTOXの融解挙動は試料系によって結果が異なることが明らかになった。

本研究の目的である融解挙動の検討のためには、試料への熱の伝達が発生ガスの拡散より重要であることが明らかとなったので、ここでは通常のDSC試料系を用いることにより充分その目的を達することが来ると結論した。

- 1) 内田, 高橋, 関, 桃田, 古矢: 分析機器 9 323 (1971)

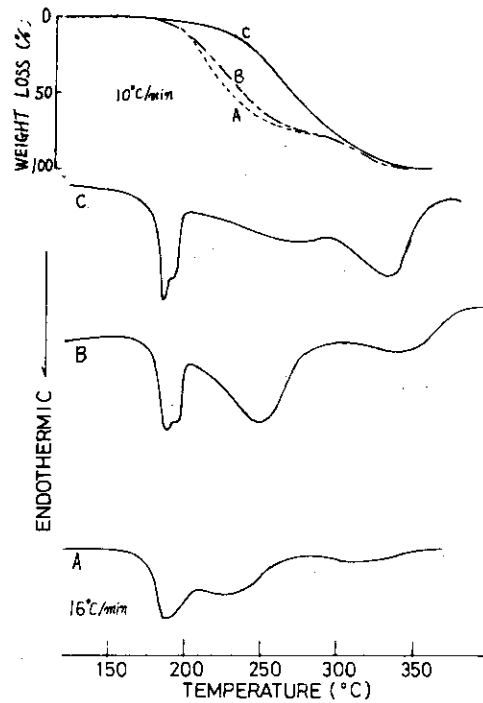


Fig. 2 Thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetric (DSC) curves of poly(trioxane) (with various sample pan systems (A, open; B, clamped mesh lid; and C, clamped Al-plate lid) illustrated in Fig. 1.

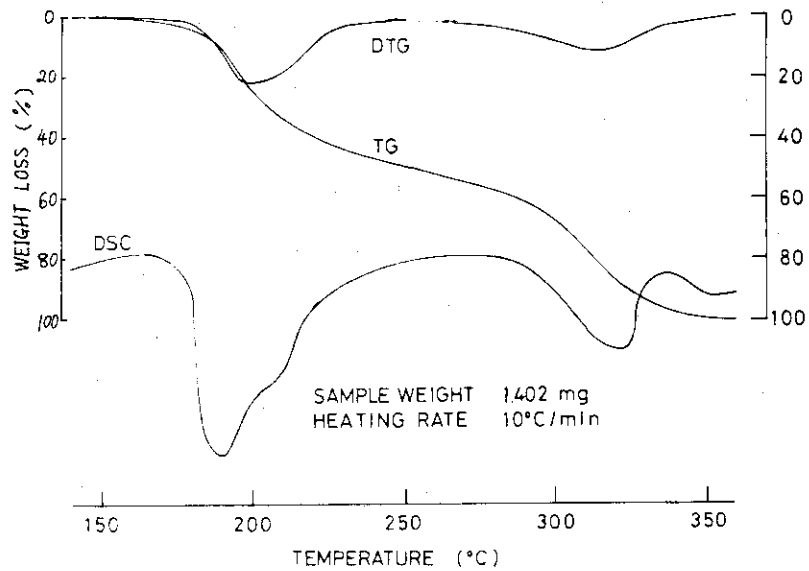


Fig. 3 Simultaneous TG and DSC heating curves of poly(trioxane) with the open pan system A, mesh lid B and Al-plate lid C: heating rate, 10°C/min; sample weight, 1.4 mg.