

大環状ポリオキシメチレンの結晶化挙動

(滋賀県大工) ○竹下宏樹、寺倉啓悟、徳満勝久
(ポリプラスチックス株式会社) 神田裕基、細井悠平

【はじめに】

環状高分子の結晶化挙動については、各種ポリエステル、ポリエーテル、ポリオレフィン等を対象として数多くの報告がなされている。分子末端の自由度の低下が結晶化時のコンフォメーション変化に与える影響や、融体における分子拡散速度の観点等から議論が行われているが、環状であることが結晶折りたたみ構造や結晶化速度に及ぼす影響が定量的に明らかになったとは言い難い。本研究では、線状および比較的低分子量の環状ポリオキシメチレン (POM) を対象とし、環状高分子が結晶化シラメラ晶を形成する際の分子鎖折りたたみ様式および結晶化速度に着目して検討した。

【実験】

ポリプラスチックス (株) により提供された、SEC ピーク分子量 $M_p = 2.0 \times 10^3 \sim 5.5 \times 10^3$ の環状 POM、および $M_p = 1.48 \times 10^3$ の線状 POM (分子量はいずれも PMMA 換算) を試料とした。融点 (T_m) と結晶化温度 (T_c) および等温結晶化挙動を DSC、偏光顕微鏡により観察した。また結晶高次構造を SAXS により評価した。SAXS 測定は PhotonFactory の BL-6A において実施した。

【結果と考察】

冷却過程において DSC で測定した T_c は、線状 POM よりも環状 POM において高い値となった。一方、 T_m は分子量増大とともに単調に増加し線状 POM の T_m へと漸近した。 T_c の挙動は、環状 POM において核形成が速いことを示唆している。また、環状 POM において低分子量ほど T_c が低いのは、環状 POM の特異性が結晶ラメラ厚として現れているためであると考えた。

Fig.1 は、熔融状態から T_q に急冷・結晶化した試料の T_m を示したものの (Hoffman-Weeks Plot) である。線状 POM では一般的なラメラ晶と同様に 0.5 に近い傾きとなっている。環状 POM では、高 T_q 側でやや上昇する傾向が見られるものの T_m の T_q 依存性はほとんど見られない。また、 T_m が分子量増大とともに上昇していくことも見て取れる。これらは、分子量が結晶ラメラ厚を規定していることを示している。

等温結晶化後の試料の SAXS 測定結果より求めた長周期 d をプロットしたものを Fig.2 に示す。破線は線状 POM における値を示している。環状 POM における d は、線状 POM における値よりも小さく、また分子量増大にともない単調に増加している。環状 POM では分子鎖の折りたたみ回数が少なく結晶ラメラ厚が分子量により決定されていることを示唆している。また、 d の分子量依存性が原点を通る直線にはなっていないことは、この分子量領域で折りたたみ回数が増えていることを意味しているかも知れない。

DSC および偏光顕微鏡により測定した環状 POM の結晶化速度は分子量増大とともに高くなる傾向にあった。

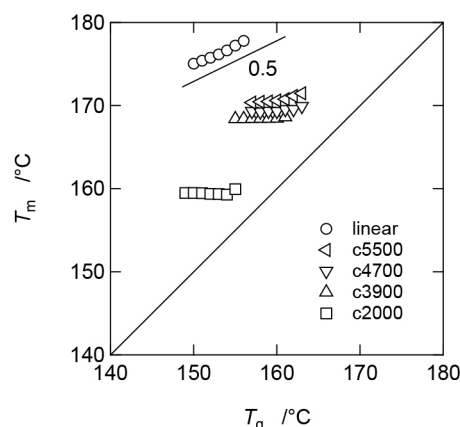


Fig.1 Hoffman-Weeks Plot for the linear and cyclic POMs.

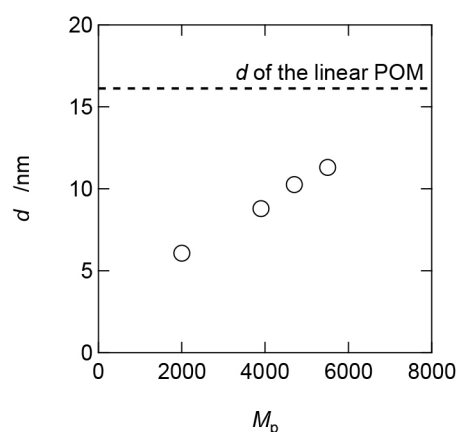


Fig.2 Molecular weight dependence of the long period d for the cyclic POMs.