

# ポリ(*p*-ジオキサノン)のバンド球晶生成に及ぼすトポロジー効果

岡山大学院環境生命自然 木村茉由子・大野良悟・新史紀・○山崎慎一・木村邦生

＜緒言＞高分子の結晶化で見られる特徴的な高次構造の一つにバンド球晶がある。バンド球晶の生成は、ラメラ結晶の上下に応力の不均衡が生じ、これを緩和させるために、ラメラ結晶が球晶の半径方向にねじれながら成長することが根本的な原因であるとされている<sup>[1]</sup>。戸田らは、成長界面不安定性とラメラ結晶に内在するひずみのカップリングにより、ラメラ結晶の分岐とねじれが同時に引き起こされると考え、ラメラ結晶の界面が不安定化することによって枝分かれが起こり、一方向に再配向することを繰り返すことによってバンド球晶が発現するとした<sup>[2]</sup>。環状、星型や直鎖状といったトポロジーの違いが球晶成長速度に大きな影響を及ぼすことは以前報告<sup>[3]</sup>したが、バンド球晶生成に及ぼす影響はこれまでに検討は全くなされておらず、非常に興味深い。そこで本研究は、環状ポリ(*p*-ジオキサノン) (C-PPDX)、星型 PPDX (S-PPDX) および直鎖状 PPDX (L-PPDX) のバンド間隔  $P$  の結晶化温度 ( $T_c$ ) 依存性を比較し、そのトポロジー効果を明らかにすることを目的とした。

＜実験＞C-PPDX は環状 PCL の環拡大重合法<sup>[4]</sup>を参考に合成した。S-PPDX および L-PPDX は既報<sup>[5]</sup>を参考に開環重合法によって合成した。GPC-LS 測定によって各ポリマーの絶対分子量  $M_w$  を求めた。C-PPDX は  $M_w=6400\text{--}15400$  で 3 種、S-PPDX は  $M_w=4700\text{--}26100$  で 4 種、L-PPDX は  $M_w=1800\text{--}14500$  で 4 種を合成した。以下、例えば  $M_w=15400$  の C-PPDX を C-PPDX (15.4k) と略記する。結晶化実験では、試料を平衡融点  $T_m^0$  以上の  $T_{\max}$  まで昇温し、5 分間溶融保持後、結晶化温度  $T_c$  まで冷却し、等温結晶化した。その様子を偏光顕微鏡によって観察し、 $P$  および球晶成長速度  $G$  を求めた。

＜結果と考察＞Fig. 1 に、 $T_c$  に対して  $P$  をプロットした図を示す。全ての PPDX で  $T_c$  の増加および  $M_w$  の減少に対して、 $P$  は増加した。戸田らが提案したラメラ結晶の分岐と再配向に基づくバンド球晶形成モデルによると、 $P$  と  $G$  の関係は式(1)で表される。

$$P \propto \left(\frac{G}{D}\right)^{-0.5} \quad (1)$$

ここで、 $D$  は拡散係数である。Fig. 2 に  $P$  を  $GD^{-1}$  に対してプロットした図を示す。C-PPDX、L-PPDX および S-PPDX ともに  $M_w$  が増加するにつれて、直線の傾きが -0.5 に収束していき、式(1)に従うことがわかった。したがって、 $M_w$  の大きな PPDX では、トポロジー効果の影響を受けず、バンド球晶を発現する。戸田ら<sup>[14]</sup>は、ラメラ結晶の分岐と再配向をもたらす不安定性の起源はポリエチレンの場合、結晶-非晶の密度差に由来する圧力勾配であると結論付けている。結晶-非晶の密度差は、トポロジーの違いによらず同一のため、トポロジー効果による影響が顕著に表れないと推察される。

[1] F. Yasuna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 10–15 (1960) [2] A. Toda, et al., *Macromolecules*, **41**, 2484–2493 (2008) [3] 木村茉由子ら, 繊維学会年次大会 (2023) [4] E.J. Shin, et al., *Macromolecules*, **44**, 2773–2779 (2011) [5] H. Tsuji, et al., *Biomacromolecules*, **6**, 244–254 (2005)

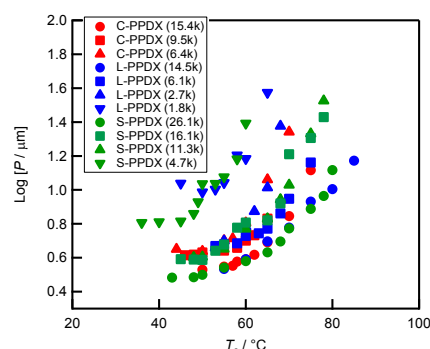


Fig. 1 Plots of  $P$  vs.  $T_c$  for C-PPDX, L-PPDX and S-PPDX

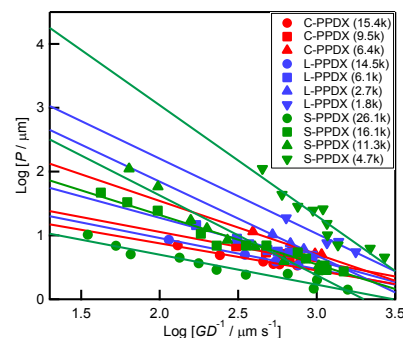


Fig. 2 Plots of  $\log P$  vs.  $\log GD^{-1}$  for C-PPDX, L-PPDX and S-PPDX

## Topological effects on the formation of banded spherulite of poly(*p*-dioxanone)

Mayuko KIMURA, Ryogo ONO, Hironori ATARASHI, Shinichi YAMAZAKI, and Kunio KIMURA

Graduate School of Environ., Life, Natural Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-Naka, Kita-Ku, Okayama 700-8530, Japan, Tel & Fax: +81-86-251-8901, E-mail: zaki@okayama-u.ac.jp