

(滋賀県立院・工) ○西村 暢哉、竹下 宏樹、徳満 勝久

【緒言】

ポリオキシメチレン (POM) の重合は、貧溶媒中で結晶ラメラを形成しながら進行する。その際結晶ラメラ上で起こる Back-Biting 反応により不可避免的に環状分子が副成されることが報告されている。この様にして環状分子が混入することは、局所的な分子密度や運動性さらには分子拡散速度に影響を与える可能性があり、それが結晶化挙動を促進または遅延させる可能性がある。このことより、成形加工性や各種物性が影響を受けることが予想される。本研究では、POM に含まれる環状分子が結晶化挙動へ与える影響を環状分子の含有率をパラメータとして検討した。

【実験】

ポリプラスチックス(株)より提供された線状高分子のみの POM および環状分子が 3wt%、5wt%、10wt% 含む POM を試料とした。DSC、偏光顕微鏡により結晶化過程の観察を行った。また、延伸時に発生するクレーズの観察を小角 X 線散乱法(SAXS)により行った。これらにより環状分子含有による結晶化挙動への影響を評価した。

【結果および考察】

環状分子増加に伴い、結晶化温度 T_c は上昇し、融点 T_m はやや低下した。 T_c の上昇は、環状分子を含むことが結晶化を促進したことを意味する。

偏光顕微鏡により球晶成長速度と核形成速度を評価した。球晶成長速度は環状分子含有により低温側で増大したが、高温では環状分子による効果は見られなかった。核形成速度は、環状分子含有により大きく増大した。また、球晶が空間を完全に埋め尽くす前に核形成は停止し、核数(球晶数)は飽和した。飽和核数(N_s)の環状 POM 含有率依存性を Fig.1 に示す。環状分子含有量増加に伴い核生成が促進された。核形成速度の評価の際は、この核飽和数を考慮する必要があると考え、ここでは式(1)により解析した。この式は、飽和核数を核の生成するサイトとみなし、このサイトを消費しながら核形成が進行すると仮定した式である。

$$N = N_s \{1 - \exp(-Jt)\} \quad (1)$$

ここで、 J は核形成速度である。求めた核形成速度から式(2)により核形成因子 K_1 を求めた (Fig. 2)。

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-\Delta E_1}{RT} - \frac{K_1 T_m^0}{RT \Delta T^2}\right) \quad (2)$$

環状分子含有量増加に伴い K_1 はやや増加した。 K_1 は一次核の表面自由エネルギーに起因する値である。よって、環状分子は一次核の大きさあるいは形状に影響を及ぼすと考えられる。一方で、環状分子を含むことは、分子輸送(式(2)中の ΔE_1)にも影響を与えると示唆され、同じ温度で核形成速度が増大するのはその効果のためであるかもしれない。

延伸条件下での SAXS 測定より、環状分子を含む方が延伸時にクレーズが生成し易いことが明らかとなった。

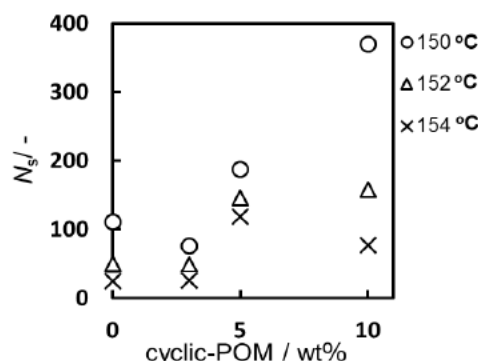


Fig.1 Saturated number of crystal nucleus for POM at indicated temperatures.

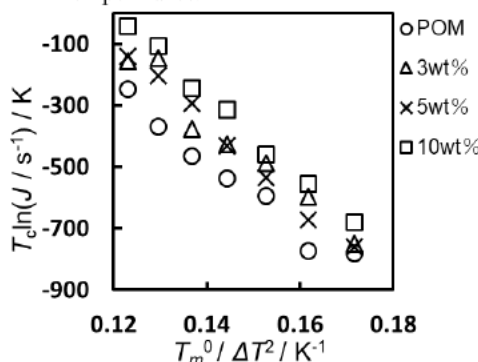


Fig.2 Temperature dependence of crystallization kinetics for various cPOM concentration.

Crystallization behavior of polyoxymethylene containing cyclic molecules, Nobuya NISHIMURA, Hiroki TAKESHITA and Katsuhisa TOKUMITSU: Graduate School of Engineering, The University of Shiga prefecture, 2500 Hassaka-cho, Hikone, Shiga 522-8533, Japan, Tel: 0749-28-8356, Email: takeshita.hi@mat.usp.ac.jp