

# せん断流動場下および停止後の球晶成長挙動

山形大工 志鎌寿樹、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

## Spherulite growth under shear flow and after stopping shear.

T. Shikama, M. Sugimoto, T. Taniguchi and K. Koyama

Dept of Polymer Science and Engineering Yamagata University

**ABSTRACT:** It is known that shear flow influences morphology as well as nucleation and growth of polymer crystal, for example, anisotropic spherulite. Generally, it is considered that a morphological formation of spherulite under shear flow is affected by rotation rate and growth rate of spherulite. In this study, crystal growths of polymer under shear and after stopping shear flow are observed by using an optical microscope to investigate a relation between rotation rate and growth rate of spherulite .

### 1. はじめに

高分子の結晶化に流動場が与える影響は大きい。流動場は、特に結晶形態に大きな影響を及ぼすことが知られている。近年、渡辺ら<sup>1)2)</sup>はせん断流動場下における高分子の結晶化の研究において、せん断面（流動面に垂直な面）を直接観察できる二重円筒型の装置を用い、異方的な形をした球晶が存在することを発見した。

この異方性球晶が形成されるメカニズムに関しては、せん断流動場下における球晶（結晶）の回転速度と結晶成長速度の関係から考察されている。しかしながら、同じ実験条件下においても球晶によって回転速度は異なり、どの球晶も時間に対して一定の回転速度ではなかったために定量的なメカニズムの解明までは進んでいない。

本研究では、球晶周辺の溶融体の流動挙動を調べることで不均一な回転速度が何に起因するのかを明らかに出来ると考えた。はじめに、上述した球晶の回転速度と結晶成長速度の時間変化を詳細に調べるために新たな結晶化観察装置を作製した。その構造を Fig.1 に示す。この観察装置は、せん断を与える壁面が等速でお互いに逆方向に可動する二重円筒型の構造である。新たな装置は、視野内の中央付近で流速が0となるため、結

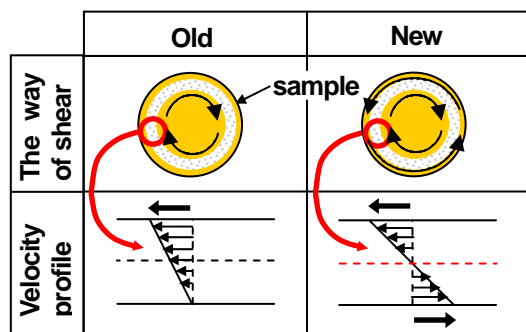


Fig.1 Difference between an old device and a new one.

晶（球晶）の形成過程を既存の装置よりも長時間の観測が可能である。

結晶化の実験を行う前に、作製した装置がせん断印加装置として十分な信頼性があるかどうかを調べるため、試料中の速度勾配をトレーサー粒子の運動を測定することにより測定した。まず、このトレーサー粒子のサイズの流動場への影響を調べるために、粒径の異なる2種類のトレーサー粒子を用意し、それぞれの粒子のみを含んだ2種類の試料を作製した。また、せん断流動場下での結晶化観察において、球晶周辺の溶融体の流動挙動を調べる前に、Fig.2のように径の大きい粒子を球晶に、小さい粒子をトレーサー粒子に見立ててモデル実験を行った。作製したモデル試料中の流動挙動を結晶成長過程のものと比較した。

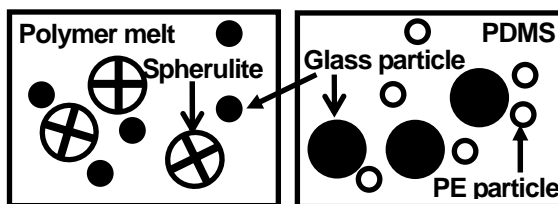


Fig.2 Schematic picture of crystalline polymer with glass particles (left) and a model system that consists of a host fluid (PDMS), glass and PE particles (right).

### 2. 実験

#### 1) 速度勾配の測定

試料はシリコンオイル (PDMS) (97.7Pa・s、信越化学製 KF-96H) にほぼ単分散のポリエチレン (PE) 粒子 (平均粒径 27 $\mu$ m、三井化学製) を 2wt% 分散させたものとガラス粒子 (粒径は 105~125 $\mu$ m 内に分布) を 2wt% 分散させたものを使用した。装置に組み込まれているモーターの回転速度は 0.2(rpm)、つまりせん断速度が約 0.087(s<sup>-1</sup>) となるように設定した。以下の実験 2)、3) も同じせん断速度で行った。

#### 2) モデル実験

試料は上記と同じ PDMS に 2種類の粒子を分散させたものを用いた。

#### 3) せん断流動場下での結晶化観察

試料は結晶性高分子材料のポリブテン 1 (以下、PB-1) を用いた。PB-1 の化学式は  $-\text{[CH}_2\text{CH(C}_2\text{H}_5\text{)]}_n-$  である。静止場下において結晶形態は球晶である。試料の物性を Table1 に示す。

融点、結晶化温度はどちらも示差走査熱量測定 (DSC)により求めた。測定装置はDSC7(Parkin Elmer 社製)である。観察条件を Fig.3 に示す。

Table 1 characterization of PB-1

	Mw	Mw/Mn	Tm( )	Tc( )
PB-1	$1.8 \times 10^5$	3.3	123	79

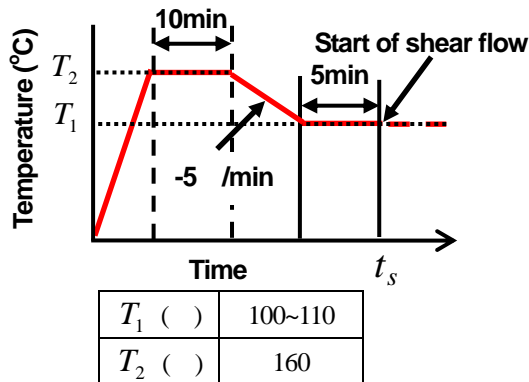


Fig.3 Schematic diagram of thermal program.

### 3. 結果と考察

#### 1)速度勾配の測定

Fig.4(a)に PE 粒子を分散させた PDMS の顕微鏡写真を、Fig.4(b)に測定した PE 粒子とガラス粒子を用いて測定した速度勾配を示す。2つの場合とも理論値からのずれはあるが、速度勾配に空間的な乱れはないことが確認できた。この結果からトレーサー粒子のサイズによる影響は 125 $\mu\text{m}$  程度までなら無視できると考えられる。より径の大きいガラス粒子を流動させて測定したせん断速度

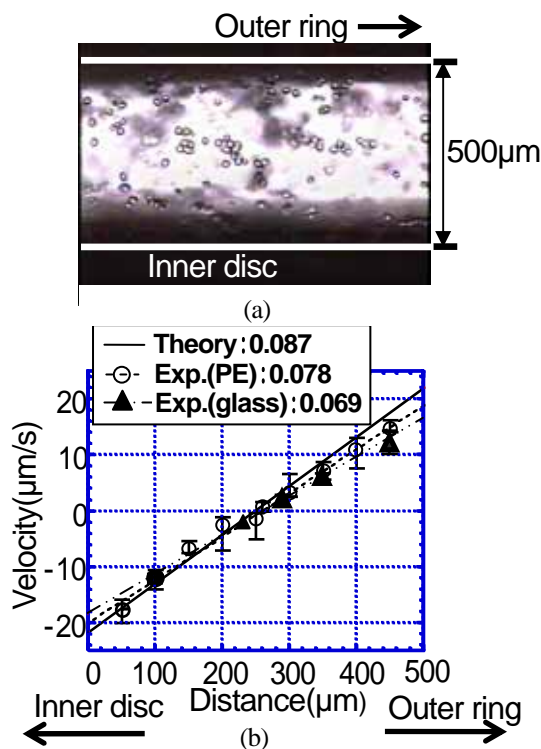


Fig.4 (a) Optical micrograph of the 2/98 PE/PDMS. (b) Velocity profile of PE and glass particles.

が径の小さい PE 粒子を用いて測定した場合よりも小さくなったのは、ガラス粒子の比重が PE 粒子よりも大きいこと動きづらいために原因と考えられる。過去の知見では、大きな球晶は速度勾配を乱す原因であると考えられているが、今回の実験ではそのような結果は得られなかった。以上の結果から、結晶化過程で観測される回転速度の不均一は球形物体の存在による流動の空間的な乱れではないと考えられる(径の大きさが 125  $\mu\text{m}$  までは)。よって、結晶化による空間時間的な粘度の不均一性が影響していると考えられる。

#### 2)モデル実験

Fig.5 にガラス粒子と PE 粒子を分散させた PDMS の顕微鏡写真を示す。トレーサー粒子の流速から求められた速度勾配、ガラス粒子の回転速度は、紙面残りとの関係上ここには書かないが、その結果は当日発表する。

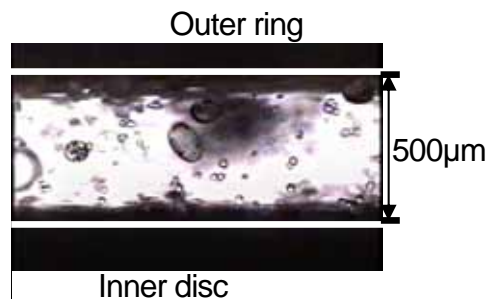


Fig.5 Optical micrograph of the 2/2/96 PE/glass/PDMS.

#### 3)せん断流動場下での結晶化観察

せん断流動場下で異方的に成長した球晶がせん断流動印加停止後も異方的に成長するかを調べた。異方性球晶が静止場で成長すると、通常の球晶のように等方的に成長することが確認された。また、詳細な結果は当日発表する。

#### 4.まとめ

- ・本研究グループで作製したせん断流動場下可視化装置は試料に均一なせん断を印加することが出来ることを確かめた。
- ・トレーサー粒子のサイズが速度勾配に及ぼす影響は 125 $\mu\text{m}$  までは無視できることがわかった。
- ・せん断流動場下で成長した異方性球晶を静止場で成長させると、通常の球晶の成長形態に戻ることがわかった。

#### 5. 参考文献

- 1) Kaori Watanabe, Tatsuhiro Takahashi, Jun-ichi Takimoto, and Kiyohito Koyama, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **42**, 1111, (2003)
- 2) Kaori Watanabe, Kiyoka Okada, Akihiko Toda, Shinichi Yamazaki, Takashi Taniguchi, Kiyohito Koyama, Koji Yamada, and Masamichi Hikosaka, *Macromolecules*, **39**, 1515, (2006)