

ポリブテン 1 のせん断誘起渦巻き結晶の発現と成長プロセス

Appearance and growth of shear-induced spiral crystal of polybutene-1

(山形大工) (学)志鎌寿樹、(学)仁田好則、(正)杉本昌隆、(正)谷口貴志、(正)小山清人

It is known that shear flow influences morphology as well as nucleation and growth of crystal, for example, anisotropic spherulite and spiral crystal(spiralite). Generally, it is thought that the morphological formation of spiralite is affected by a rotation of spherulite by a shear flow. However, morphological formation of spiralite and its mechanisms under a shear flow are not clarified. In this study, to investigate a relation between rotation of spherulite and morphological formation of spiralite, crystal growths are observed by using an optical microscope at different shear histories. As a result, we found that the morphological formation of spiralite returns to that of spherulite at a quiescent condition after stopping the shear flow.

keywords : Rotation of crystal(spherulite), Crystallization, Shear flow

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もたらすことが知られている。近年、渡辺ら¹⁾²⁾はせん断流動場下における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作製し、異方性球晶や渦巻き結晶の存在を確認した。渦巻き結晶とはFig.1 のように球晶サイズの大きさであり、流動方向に対して常に同一方向に二重に渦を巻いた形態をとる結晶である。偏光顕微鏡に 1/4 波長板を挿入して渦巻き結晶を観察すると、正負の判別が出来ない混晶として存在する(今回の研究に使用するポリブテン 1 の場合)。



Fig.1 Spiral crystal(spiralite)

渦巻き結晶の形成メカニズムに関しては、結晶(球晶)の回転が起因すると考えられているが、まだ解明には至っていない。本研究では、結晶化観察過程で外場を変化させ(詳しくは、実験の項目にて説明する)、渦巻き結晶の発現における結晶(球晶)の回転の影響を調べた。

また、せん断を与える壁が等速でお互いに逆方向に可動する二重円筒型の結晶化観察装置を新たに作製した。その特徴を Fig.2 に示す。新たな装置で実験を行う目的は、渦巻き結晶の形成過程を既存の装置よりも長時間の観測を行うことである。

従来の装置と新装置の違い

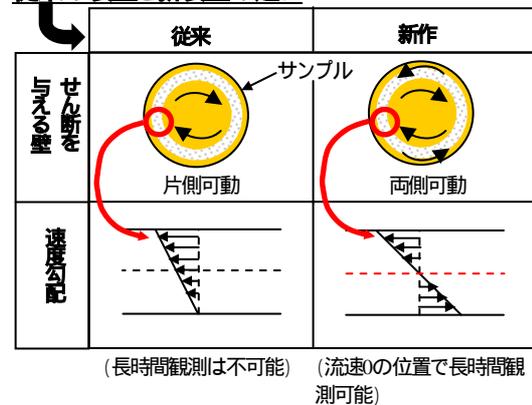


Fig.2 Difference between an old device and a new one.

2. 実験

渦巻き結晶が観察可能な試料として、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 $[-CH_2CH(C_2H_5)-]_n$ 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(Fig.3)。測定装置はDSC7(Parkin Elmer社製)である。

Table 1 characterization of PB-1

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

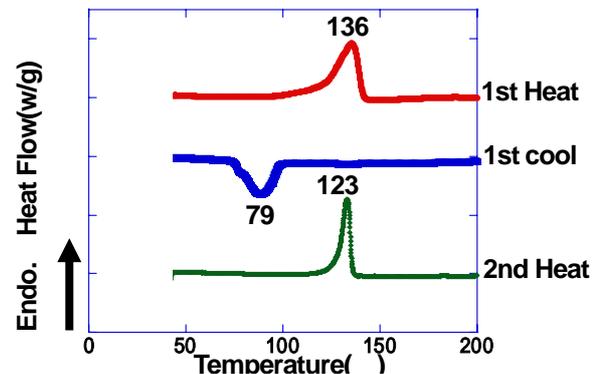


Fig.3 DSC thermograms of PB-1

Toshiki SHIKAMA*, Yoshinori NITA, Masataka SUGIMOTO, Takashi TANIGUCHI and Kiyohito KOYAMA
Dept of Polymer Science and Engineering
Yamagata University, Yonezawa 992-8510, JAPAN
TEL:0238-26-3058, FAX:0238-26-3411
E-mail:shikama@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

実験装置は緒言で述べた、渡辺らにより作製された装置を用いた。観察条件を Fig.4 に示す。外場(せん断流動場)を以下のように変化させた。せん断印加 渦巻き結晶の発現 せん断停止 渦巻き結晶の成長を観察(静止場下) また、この条件下での渦巻き結晶の成長速度を静止場下で生成した球晶のものと比較した。

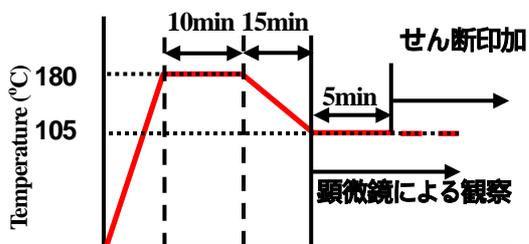
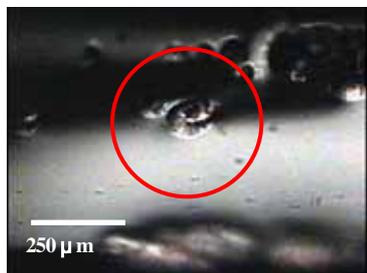


Fig.4 Condition of crystallization

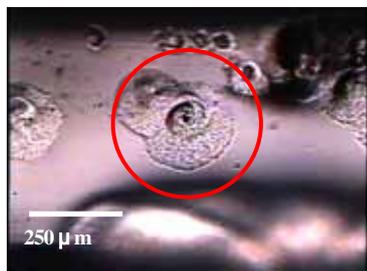
3. 結果と考察

せん断流動場の変化が渦巻き結晶形成へ及ぼす影響

Fig.5 は渦巻き結晶のせん断流動印加停止後の形態の変化を示している。渦巻き結晶が静止場で成長すると、通常の球晶の成長形態に戻ることが確認された。また、この写真からせん断流動場下無せん断場中に比べ、多数の球晶が生成していることがわかる。それは流動による分子鎖の配向度の増大によるものと考えられる。



(a) 0sec after stopping the shear flow



(b) 420sec after stopping the shear flow

Fig.5 Polarizing micrograph images of spiralite of PB-1 at (a) 0sec and (b) 420sec after stopping the shear flow.

Fig.6 は静止場下での球晶と渦巻き結晶の半径の成長を示している。どちらも時間と共に、結晶の半径は線形に増加している。しかし、結晶成長

速度は通常の球晶と比較して、渦巻き結晶のほうが若干遅いことがわかる。このことから、渦巻き結晶の形態が結晶の成長を阻害するような動きをすると考えられる。

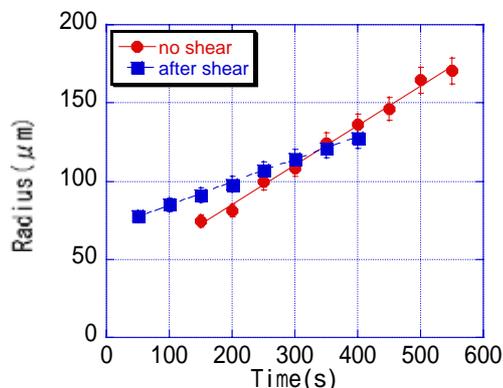


Fig.6 Growth of radius of spherulite at a quiescent condition and that of spiralite after stopping a shear.

新たな装置作製と実験

新たな装置の写真と概略図を Fig.7 に示す。

この装置を用いた結晶化観察に関してはまだ実験途中であるため、結果は当日発表する。

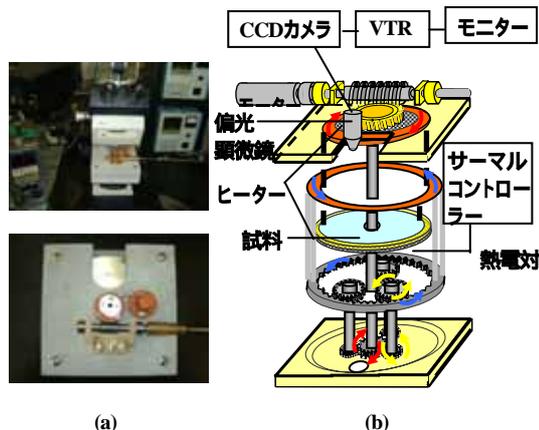


Fig.7 (a) Photograph of the a newly developed device. (b) Its schematic diagram.

4. まとめ

渦巻き結晶の成長には結晶(球晶)の回転が必要であることがわかった。

渦巻き結晶が静止場下で成長すると、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)