

ポリブテン-1のせん断誘起結晶化における異方性球晶形成のせん断速度依存性

山形大院 ○志鎌寿樹、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

Effect of shear rate on anisotropical crystal growth of polybutene-1 under shear flow.

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

Yamagata University

ABSTRACT: It is known that spherulites grow up anisotropically under a shear flow. In this study, we investigated the relation between shear rate and crystal morphology. First we measured a linear viscoelastic characterization. We applied a shear flow on PB-1 melt, and then we observed the crystal growth. We found that both ordinary and anisotropic spherulites arised in non-Newtonian region under lower supercooling.

1. はじめに

高分子の結晶化において、結晶形態に影響を与える条件は樹脂自身の分子量、分岐度等以外に外部因子（成型条件）がある。後者は大きく2つに分けられる。樹脂に与えられる熱履歴と変形による物理的な履歴である。

近年、Watanabeら¹⁾はせん断流動場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。しかしながら、その球晶の異方的成長機構の詳細は明らかになっていない。

本研究では、せん断誘起結晶化の直接観察と共にレオロジー測定を行い、異方性球晶の形成がせん断速度やひずみ、結晶の回転速度等にどのように影響されるかを調査した。

2. 実験

試料は結晶性高分子材料であるポリブテン-1（以下、PB-1）を用いた。試料の物性を Table1 に示す。

Table 1 characterization of PB-1

	Mw	Mw/Mn	Tm(°C)	Tc(°C)
PB-1	1.8x10 ⁵	3.3	123	79

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。

3. 結果と考察

DSC による等温結晶化測定を 90~110°Cの範囲で行った。Fig.1 に結果を示す。100°C以下では動的粘弾性測定のタイムスケールで結晶化が進行するのに対して、110°Cでは10 時間もも顕著な結晶化発熱のピークが見られなかった。せん断により誘起される結晶化に着目するため、結晶化温度を 110°Cとした。

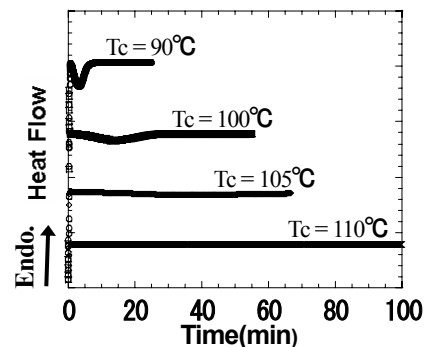


Fig.1 DSC thermograms of PB-1 crystallized at various temperatures.

次に、レオロジーの測定として動的粘弾性測定を行った。Fig.2 に基準温度 Tr を 110°Cとしたときのせん断粘度を示す。融点以下での測定にもかかわらず、110~190°Cのデータはお互いに重ね合わせることができ、温度-時間換算則が成り立つことがわかる。せん断粘度に対する結晶化による影響は見られなかった。

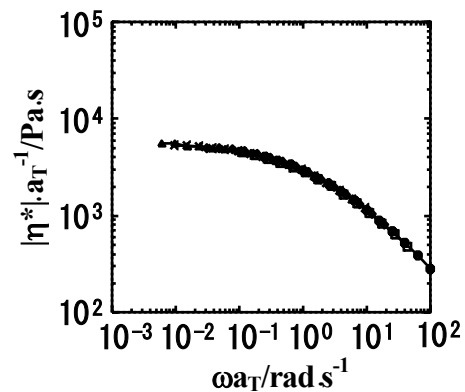


Fig.2 Shear viscosity as a function of ω .

以上、2つの測定結果を考慮し、結晶化観察条件はFig.3のように決定した。まず、160°Cまで試料を昇温し、10分間保持した。その後、110°Cまで-5°C/minで除冷した。110°Cに達した時点でせん断を印加した。

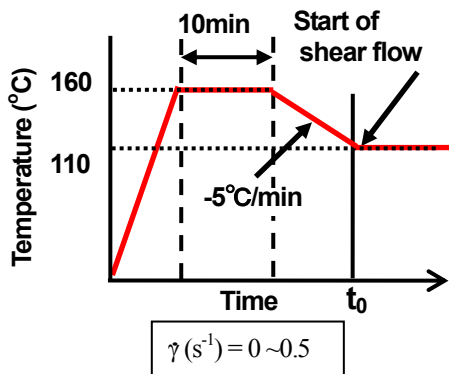


Fig.3 Schematic diagram of thermal program.

Fig.4 にせん断流動場で形成された結晶の様子を示す。せん断速度が0.05~0.2s⁻¹のとき、PB-1 溶液の中を回転しながら流動する球晶が観察された(Fig.4(a)~(c))。その中には等方性の球晶も異方性を有する球晶もどちらも存在した。一方、せん断速度が0.3s⁻¹以上のとき、観察領域全体が明るくなる現象が見られた(Fig.4(d))。これは分子配向が強くなっていることを示している。

結晶化観察と動的粘弾性の結果を合わせて、次のように考察した。結晶化観察において球晶が観測されたのは、せん断速度が0.05s⁻¹以上であるが、これはFig.2の粘度カーブにおいてシアシニングを起こす領域に相当する。したがって、本研究のように低過冷却度では、ニュートン領域となるせん断速度では物理的な結晶化の誘起は困難である。一方、非ニュートン領域では分子鎖が伸ばされ、結晶核を形成しやすくなる。そのため、配向結晶化が生じると考えられる。

また、形成された球晶の異方性を定量的に評価するために、それぞれのせん断速度で形成された球晶のアスペクト比をひずみ(せん断印加時間)でまとめた(Fig.5)。アスペクト比は画像解析ソフト Mac-View ((株)マウンテック製)で求めた。

すべてのせん断速度でひずみが増加すると共に異方的から等方的へと近づいていくことがわかった。

せん断速度 0.1~0.2s⁻¹の範囲での印加ひずみの増加に伴う異方的から等方的への変化は結晶の回転速度と成長速度の関係も影響すると考えら

れる。こちらは当日発表する。

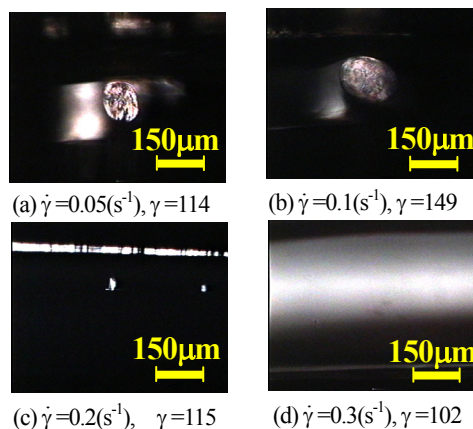


Fig.4 Polarized optical micrographs of crystal of PB-1 under shear flow.

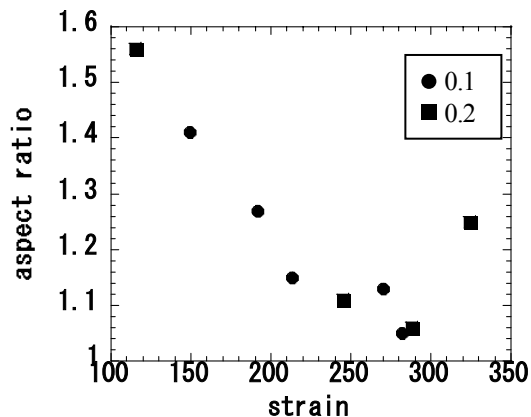


Fig.5 Aspect ratio as a function of strain for various shear rates.

4. まとめ

- 過冷却度が小さい場合、せん断誘起結晶化はせん断粘度が非ニュートン領域となるせん断速度で生じることがわかった。
- 配向結晶化によって形成された球晶は、印加ひずみの増加と共に異方的から等方的へと近づくことがわかった。

5. 参考文献

- 1) K. Watanabe, T. Takahashi, J. Takimoto, and K. Koyama, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **42**, 1111, (2003)
- 2) K. Watanabe, K. Okada, A. Toda, S. Yamazaki, T. Taniguchi, K. Koyama, K. Yamada, and M. Hikosaka, *Macromolecules*, **39**, 1515, (2006)

