

# ポリブテン-1のせん断誘起結晶化においてせん断速度が球晶成長挙動に及ぼす影響

山形大学工学部 ○志鎌寿樹・杉本昌隆・谷口貴志・小山清人

## 【緒言】

せん断流動場下での熔融高分子の結晶化において、球晶が異方的に成長することがある。近年、渡辺ら<sup>[1]</sup>は、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、その事実を明らかにした。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。そこで、本研究ではレオロジー測定とせん断誘起結晶化の直接観察を行い、異方性球晶の形成がせん断速度に依存するかを調査した。

## 【実験】

試料はポリブテン-1(PB-1)を用いた。融点は123°Cである。レオロジーの測定として、動的粘弾性測定と定常粘度測定を行った。測定装置は共にARES (TA Instruments社製)を用い、全て窒素雰囲気下で行った。せん断誘起結晶化の直接観察では、初めにせん断を印加しながら結晶化を顕微鏡で直接可視化できる装置を作製した。結晶化条件をFig.1に示す。まず、DSC (Perkin Elmer社製)を用い、3つの温度(100,105,110°C)で等温結晶化測定を行った。その結果、105°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ことがわかった。そのため、今回は110°Cでレオロジー測定と直接観察を行うことにした。せん断速度は0.01~1.0s<sup>-1</sup>の範囲を選択した。

## 【結果・考察】

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。この結果より、ニュートン領域と非ニュートン領域からそれぞれせん断誘起結晶化の直接観察を行うせん断速度を選択した。Fig.3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 s<sup>-1</sup>では、球晶は回転していたが、等方的な球晶が形成された(Fig.3(a))。一方、せん断速度が約0.1 s<sup>-1</sup>のとき、球晶は回転しながら流動し、異方的に成長した(Fig.3(b))。このような

違いが見られた理由を以下のように考察する。ニュートン領域(せん断速度0.05 s<sup>-1</sup>以下)では、分子鎖はせん断を印加されてもすぐに緩和してしまうため、糸まり状のまま流動し、静置下と同様の球晶が形成されると考えられる。それに対して、非ニュートン領域(せん断速度約0.1 s<sup>-1</sup>以上)では、糸まり状の分子鎖が絡み合いにより流動方向に配向するため、異方性球晶が形成されると考えられる。せん断速度が1.0 s<sup>-1</sup>のときは結晶核が多数誘起された。そのため、球晶単体のサイズが小さくなり、異方性の判断は困難だった(Fig.3(c))。また、渡辺ら<sup>[1]</sup>によって報告された渦巻状の結晶(Fig.3(d))も観察されたが、今のところ形成される条件は一定していない。その理由として、渦巻き状の結晶は自由表面付近で観察されるため<sup>[1]</sup>、再現性が乏しいことが挙げられる。

[1] K.Watanabe, K.Okada, A.Toda, S.Yamazaki, T.Taniguchi, K.Koyama, K.Yamada, and M. Hikosaka, *Macromolecules* **39**, 1515, (2006)

## Effect of shear rate on spherulite growth of polybutene-1 under shear flow

Toshiki SHIKAMA, Takashi TANIGUCHI, Masataka SUGIMOTO, Kiyohito KOYAMA

(Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, JAPAN) Tel:0238-26-3058 E-mail:shikama@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

**Key Word** : Crystallization / Shear flow

**Abstract** : It is known that spherulites can grow up anisotropically under a shear flow. To investigate the relation between shear rate and crystal morphology, we first measured a linear viscoelastic characterization. Next, we applied a shear flow to polymer melt, and then we observed crystal growth of it. As results of observation, we found that crystal morphology is ordinary spherulite in Newtonian region and anisotropic spherulite in non-Newtonian region.

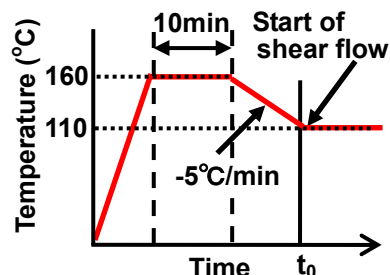


Fig.1 Schematic diagram of thermal program.

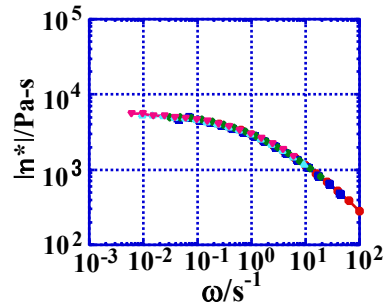


Fig.2 Shear viscosity as a function of  $\omega$ .

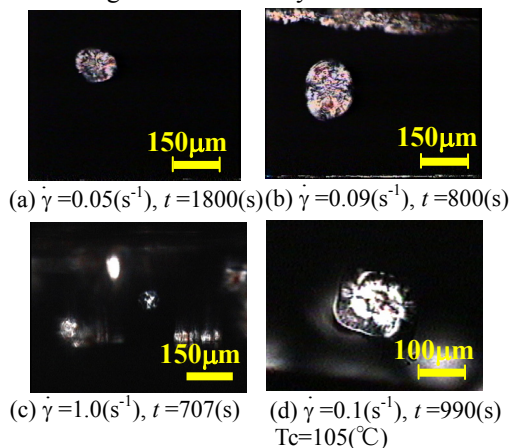


Fig.3 Polarizing microscope images of crystal of PB-1 under shear flow.