

二様サイズ分布を有する非相溶性ポリマーブレンド の流動下における構造変化

加藤, 毅
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

高橋, 良彰
九州大学大学院総合理工学研究科物質理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16748>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 26 (4), pp.395-397, 2005-03. Interdisciplinary
Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

二様サイズ分布を有する非相溶性ポリマーブレンドの 流動下における構造変化

加藤毅^{*1}・高橋良彰^{*2†}

Flow-induced structures of immiscible polymer blend having bimodal size distribution.

Tuyoshi KATO, Yoshiaki TAKAHASHI

[†]E-mail of corresponding author: ytak@mm.kyushu-u.ac.jp

Break up and coalescence behavior of immiscible polymer blend having narrow size distributions and their mixture, i.e., a blend having bimodal size distribution were directly observed and discussed in relation with transient viscosity behavior. At initial stage, smaller domains coalesce with larger ones and become extremely elongated domain and then break up. This is the reason for the existence of rather broad undershoots of the transient viscosity.

Key words: Immiscible polymer blends, domain size, break up process, coalescence process,

1. 緒言

高分子材料に対する物性上の要求は多様化の一途をたどり、新規高分子の開発のみでは対応しきれなくなっている。この為、既存の高分子を混合し性質の改良を行なうポリマーブレンドや、共重合体などの高分子複合系が多く用いられるようになってきた。

大多数のポリマーブレンドは非相溶系で、流動を加えると内部のドメイン構造は変形、分裂、合一を起こす。このようなドメイン構造の変化の検討は二成分の粘度比が1に近いモデル系で系統的に行われてきた。理論的には界面の変形と界面張力による緩和の考察などから、ずり応力と第一法線応力差がずり速度に比例するといったスケーリング関係と、ドメイン構造の特徴的な長さがずり速度に反比例することが、土井と太田¹⁾、小貫²⁾により予測された。

実験的にはブレンド成分の粘度が同程度の二成分系に pre-shear を与え、ドメインのサイズ分布を狭くした系で、pre-shear からずり速度を変化させドメインの分裂や合一を起こした場合の粘弾性測定と、ドメイン構造の直接観察などによる系統的な研究が行われてきた。その結果、粘弾性がスケーリング関係を満たす

ずり速度領域が存在することが確認されている^{3)~7)}。また、その領域ではドメイン構造の特徴的な長さ、すなわち流動下での分散液滴の短軸長あるいは流動を停止して緩和させた液滴の半径が、ずり速度にほぼ反比例する事が示された。一方、実際の工業では異なる流動履歴を持つ系同士のブレンドも行われている。そのため、ポリマーブレンドの流動による構造変化のより一般的な理解には、ドメインサイズに分布を持つ系に対する研究が必要になる。

本研究では、非相溶性ポリマーブレンドのモデル系としてシリコンオイルと合成樹脂油ゼネライトのブレンドを用い、ドメインサイズが二様分布を持ち合一と分裂が同時に起こりうる試料を調製し、ずり流動を加えた際のドメイン構造の変化とずり応力の変化を観察し、ドメインサイズが均一な系と比較検討した。

2. 実験

非相溶性ポリマーブレンドのモデル系として、信越化学社製シリコンオイル(約25℃で粘度:27.1 Pa·s, 密度:0.975 g/ml)とゼネラル石油社製合成樹脂油ゼネライト(約25℃で粘度:10.5 Pa·s, 密度:1.05 g/ml)のブレンドを用いた。ブレンド比は重量比で7:3とした。このポリマーブレンドをコーンプレート式レオメーター上でずり速度0.8 sec⁻¹および4.0 sec⁻¹で定常状態に

*1 物質理工学専攻修士課程

*2 物質理工学専攻

した試料 A, B, またそれらを重量比1:1で混合しドメインサイズに二様分布を持たせた試料Cを調整した。これら3つの試料に試料調整時のずり速度の中間の値 2.4 sec^{-1} を与え、ずり応力の変化とドメイン構造の変化を調べた。ずり応力の測定にはMCR 300レオメーター (Anton Paar社製) を用いた。コーンプレートは直系50mm, コーン角 3° のものを用いた。構造観察にはRGM-150-NF-S0レオメーター (日本レオロジー機器社製) にモニターマイクロスコープ (キーエンス社製) の中倍率ズームレンズ (倍率: 180-800倍) を組み込んだ装置を使用した。用いた石英製コーンの直径は80mm, コーン角は 3° である。ズームレンズを移動させ、プレート中心部および外周部で壁面や空気界面の影響を受けない部分で観察した。測定は全て室温 (約 25°C) で行った。Fig. 1に上記の装置で観察した、流動中のドメインの写真の一例を示した。このような写真を用いて流動中のドメインの長軸長 R_a , 短軸長 R_b , アスペクト比 R_a/R_b を測定した。ドメインの観察は流動方向に対して鉛直方向から行っているため、得られる像は流動方向に平行な面への射影である。そのため R_b は真の値であるが, R_a はドメインの流動方向に対する配向角 θ が零でない限り真の値からずれている。ここでは以前の研究と同様 θ があまり大きくないと仮定して観察した値をそのまま用いた。

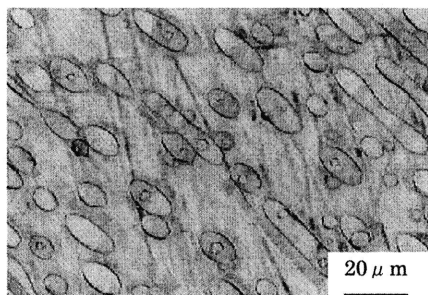


Fig.1 Snap shot of domain structure observed in shear flow.

3. 結果および考察

Fig.2にずり速度 2.4 sec^{-1} で流動を開始した後の初期のずり応力の時間変化を示した。試料Aの測定は従来の研究の分裂過程に相当する。前報³⁾⁻⁶⁾と同様の流動開始後の初期段階でのずり応力の低下が見られた。Fig.3に試料Aの流動開始10秒後とずり応力の低下が最も大きかった開始30秒後のドメインサイズのヒストグラムを示した。緒言でも述べたようにドメインの分裂過程でドメインが長く引き伸ばされたために、界面張力のずり応力成分への寄与が減少し、Fig.2に示したずり応力の低下が起こったと考えられる。そのことを反映してFig.3に示したヒストグラムでは、30秒後では分裂が進行しつつあり、ドメインサイズのピーク値が10秒後と比べて小さくなっている。

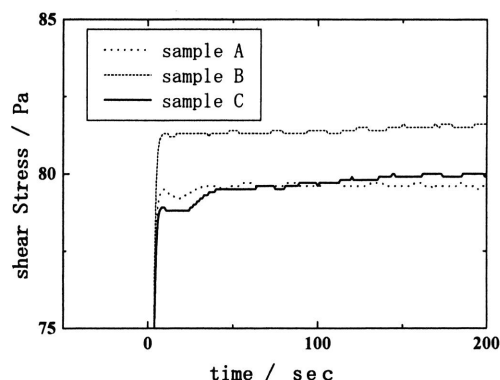


Fig.2 Transient shear stress after the onset of shear flow. Shear rate is 2.4 sec^{-1} .

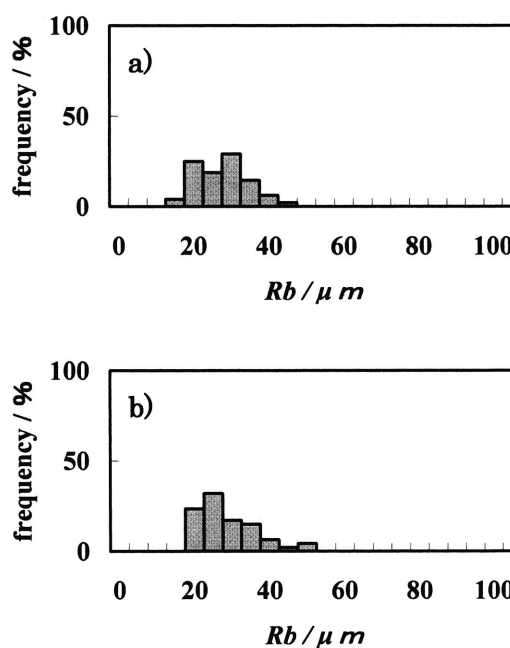


Fig.3 Domain size (R_b) distribution of sample A. at (a): 10 sec and (b): 30 sec after onset of steady shear flow.

一方、Fig.2の試料Bでは従来の合一過程の結果^{3),7)}と同様に流動初期で非常に緩やかなずり応力の上昇が見られた。合一過程ではドメインサイズが小さいうちはドメインはあまり変形しておらず、界面張力のずり応力成分への寄与も小さい。合一が進みドメインサイズが大きくなるに従いドメインが変形し始め界面張力のずり応力への寄与が大きくなり、ずり応力は緩やかに増加していく。Fig.4に各試料の R_b の平均値の時間依存性を示した。上にも述べたように、試料Aではずり応力が極小を示した30秒以降で急な減少が見られる。一方、試料Bでは R_b は緩やかに増加している。そして長時間経過後は3つの試料とも同じ値に収束していく。

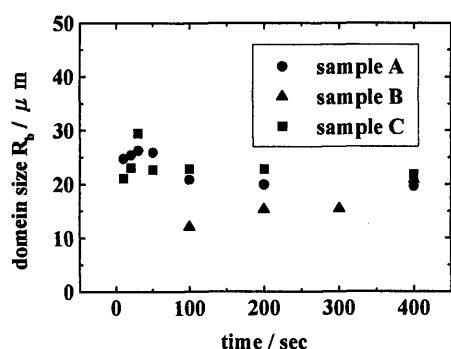


Fig.4 Time dependences of R_b after the onset of steady shear flow. The shear rate is 2.4 sec^{-1} .

試料Cに 2.4 sec^{-1} のずり速度を与えた場合は、試料Aと同様に流動初期にずり応力の低下が見られた(Fig.2). 試料A, Cのずり応力の低下の度合いを比較すると試料Cの方がずり応力の低下の度合いがわずかに大きい. またFig. 4では試料Cの平均サイズに極大が見られるが、その値は試料Aのそれよりも大きい. この違いを検討するために、Fig.5に試料Cの流動開始10, 30秒後のドメインサイズ分布のヒストグラムを示した.

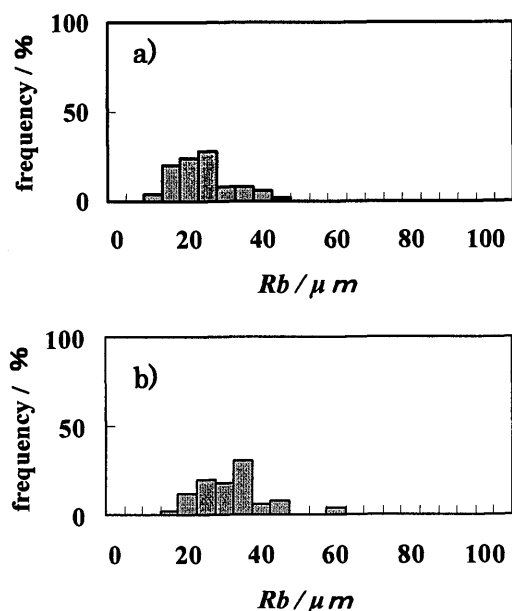


Fig.5 Domain size (R_b) distribution of Sample C. at (a): 10 sec and (b): 30 sec after onset of steady shear flow.

試料Aの結果とは異なり、試料Cでは10秒後の時に存在していた小さいドメインの存在割合が減少し、より大きな短軸長を持つドメインの存在割合が増している. これは前報⁸⁾で報告したサイズ分布の広い系の合一の結果と同様、小さいドメインと大きいドメインが速やかに合一していることを反映していると考えられる.

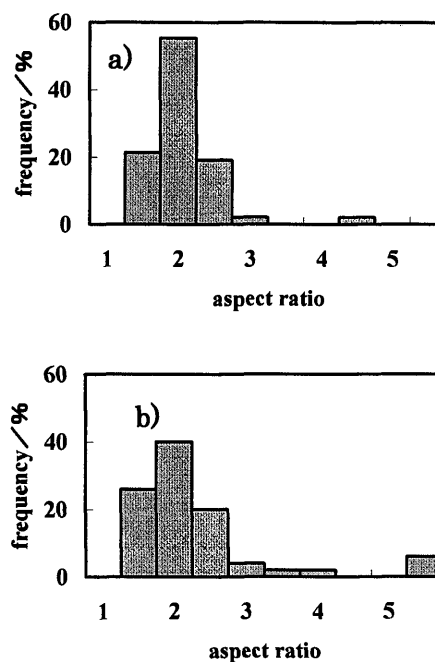


Fig.6 Aspect ratio (R_a/R_b) of domains for (a): sample A and (b): sample C at 30 sec after the onset of steady shear flow.

流動開始30秒後での試料A, Cのアスペクト比 R_a/R_b をFig6に示した. 試料A, Cのアスペクト比の比較から試料Cの方がアスペクト比の大きなドメインの数が多い、即ちドメインが試料Aの場合より大きく引き伸ばされていることが分かる. この結果はFig.5で観察された大きなドメインと小さなドメインの合一により生じたより大きなドメインが著しく引き伸ばされているためだと考えれば理解できる. 以上から試料Cでは小さいドメインが大きいドメインに吸い込まれる形で合一し、過渡的に大きなドメインに変化した後、大きく引き伸ばされて、分裂し定常化していくと考えられる.

参考文献

- 1) Doi, M., and Ohta, T., *J.Chem.Phys.*, **95**, 1242(1991).
- 2) Onuki, A., *Phys.Rev. A*, **35**, 5149(1987).
- 3) Takahashi, Y., Kurashima, N., Noda, I., and Doi, M., *J.Rheol.*, **38**, 699(1994).
- 4) Takahashi, Y., Kitade, S., Kurashima, N., and Noda, I., *Polymer.J.*, **26**, 1206(1994).
- 5) Takahashi, Y., and Noda, I., *ACS Symposium Ser.*, **597**, 140(1995).
- 6) Kitade, S., Ichikawa, A., Imura, N., Takahashi, Y., and Noda, I., *J.Rheol.*, **41**, 1039(1997).
- 7) Takahashi, Y., and Akazawa, Y., *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **33**, 17(2005).
- 8) 高橋良彰, 加藤毅, 日本レオロジー学会誌, **33**, 37(2005).