

# 二様分子量分布を有するPSのLAOS挙動

山形大院理工 ○菊地康司、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

LAOS analysis of polystyrene with a bimodal molecular weight distribution.

K. KIKUCHI, M. SUGIMOTO, T. TANIGUCHI, K. KOYAMA

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

## ABSTRACT:

We investigate effects of a small amount of an ultra high molecular weight component of a polystyrene sample with a bimodal molecular weight distribution on stress responses to a large amplitude oscillatory shear (LAOS). We observed a clear deviation of the stress response from the sinusoidal function having the same frequency with that () of imposed oscillatory shear flow. However, the amplitudes of higher frequency component such as ... of stress response in the polymeric system with the bimodal molecular weight are found to be quite smaller than those previously reported in polymer melts.

### 1. はじめに

一般に、高分子熔融体のレオロジー特性は、微小ひずみ（線形ひずみ）に対する線形粘弾性と、大ひずみ（非線形ひずみ）に対する非線形粘弾性に大別する事が出来る。線形粘弾性は高分子熔融体のレオロジー特性と、その高分子熔融体の分子の分岐構造や、メソスケールの相分離構造がどのようなものであるか、ということを理解するのに有用な測定である。しかし、成形加工時の大部分で与えられる変形様式は、ひずみが大きく、ひずみ速度も速い。このことから、線形粘弾性測定と併せて、大変形下でのレオロジー特性も特定する事が重要である。大変形下でのレオロジー特性を評価する方法として、せん断ひずみ印加によるレオロジー測定と、一軸伸長ひずみ印加によるレオロジー測定がある。その中でも一軸伸長粘度測定は、ブロー成形性にひずみ硬化性が重要な因子であることが分かっているから、かなり詳しく研究が進められてきた<sup>[1]</sup>。本研究でも超高分子量成分を少量添加することで、ひずみ硬化性の発現機構の解明の研究と共に、ひずみ硬化性の向上の研究

が行われてきた。しかし、せん断印加による大変形レオロジー特性への超高分子量成分の影響はほとんど報告されていない。本研究の目的は、大変形のせん断印加におけるレオロジー特性への超高分子量成分の影響を調査することである。

### 2. 実験

実験に用いる試料として分子量20万 ( $M_w / M_n=1.04$ ) のポリスチレン（東ソー製 F-20、以下F20）と、F20に分子量550万 ( $M_w/M_n=1.15$ ) のポリスチレン（東ソー製 F-550、以下F550）を溶媒キャスト法により1wt%混練したブレンド物F20/F550と、比較のための分岐PS（日本ポリスチレン BX930、以下PS-B）の3種を用意した。これらの試料に対して、動的粘弾性特性、LAOS測定を行った。動的粘弾性測定は180～260℃で測定を行い、基準温度200℃でマスターカーブを作成した。またLAOS測定は温度200℃、周波数0.1、1.0 [rad/s]、 $\gamma=10$ で測定を行った。このとき、装置をオシロスコープにつなげるにより、生の電圧値を得られるようにし、応力を測定した。以上の条件でLAOS測定で得られる応力応答に対する超高分子量成分の影響を調べた。

### 3. 結果・考察

Fig. 1に各試料の動的粘弾性測定結果を示す。Fig. 1から分かるように、超高分子量成分を添加した試料は、緩和時間が延びている事が分かる。LAOS測定は、Fig. 1でF20とF20/F550の $G'$  がほぼ同様の挙動を示す領域の代表として、周波数が1.0 [rad/s]と、 $G'$  の挙動が異なる領域の代表として0.1 [rad/s]で測定を行った。

Fig. 2にF20とF20/F550の、周波数1.0[rad/s]での測定結果を示す。この周波数では、線形領域である動的粘弾性測定の結果に超高分子量成分

の影響が現れていない領域である。この領域ではLAOS測定に対して共に「Forward形」の波形を取り、超高分子量成分の影響が現れていない事が分かる。この結果をもとにフーリエ変換したところ、非線形性を表すパラメータが確認できた。しかし、超高分子量成分の影響は見られなかった。

Fig. 3にF20とF20/F550の、周波数0.1 [rad/s]での測定結果を示す。この周波数では動的粘性測定で緩和挙動が異なる領域である。その領域でのLAOS挙動は、動的粘性測定結果と対応するように波形が異なった。Fig. 3よりF20は正弦ひずみに対して正弦的な応力応答をしている。しかし、F20/F550は印加された正弦ひずみに対して、非正弦的な応力応答をしている。この違いは、超高分子量成分の添加による緩和挙動の変化に由来していると考えられる。しかし、この結果をもとに応力の波形をフーリエ変換をしたところ、両試料ともに非線形性を表すパラメータはかなり小さかった。また、緩和挙動の異なるものとの比較として、F20、F550と異なる、分岐構造を持つPS-Bを用いてLAOS測定を行った結果をFig. 4に示す。Fig. 4から分かるように、F20やF550と同様にForward形の波形の応答をしている事が分かる。従来の研究で分岐構造を持つ高分子溶融体は、波形が時間方向に対して後ろに傾く「Backward形」と呼ばれる波形を取ると報告されてきた<sup>[2]</sup>が、今回の結果ではその報告とは異なる「Forward形」の波形であった。このメカニズムに関しては今後の検討課題である。

#### 4. 結論

単分散試料と、単分散試料に超高分子量を少量添加した試料とを比較した結果より、LAOS測定では、緩和によって波形が変化するという結論を得た。しかし、フーリエ変換による解析の結果、少量の超高分子量成分添加の、非線形モードへの寄与はかなり小さかった。また、動的粘弾性特性が同様な振舞いをする領域では超高分子量成分の影響が現れなかった。

#### 5. 参考文献

[1] M. Shinohara, *J. Soc. Rheol. Jpn.*, **19**, 118, (1991)

[2] Hyun K, Nam JG, Wilhelm M, Ahn KH, Lee SJ, *KOREA-AUSTRALIA RHEOLOGY JOURNAL.*, **15**, (2), 97, (2003)

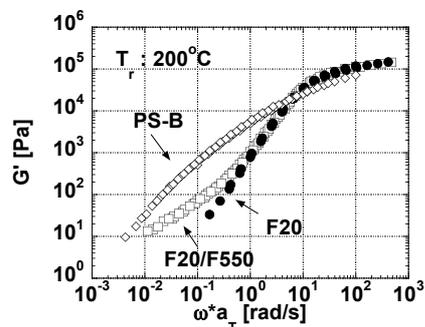


Fig.1 Master curves for F20, F20/F550 and PS-B at reference temperature 200°C

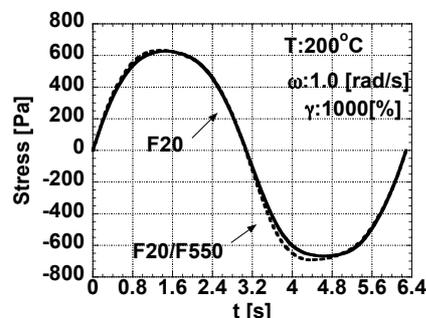


Fig.2 Shear stress versus time for F20(Line) and F20/F550(Dashed line) at frequency 1.0 [rad/s]

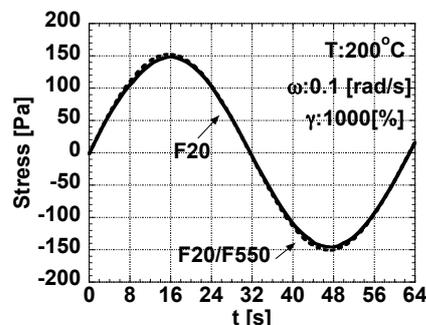


Fig.3 Shear stress versus time for F20(Line) and F20/F550(Dashed line) at frequency 0.1 [rad/s]

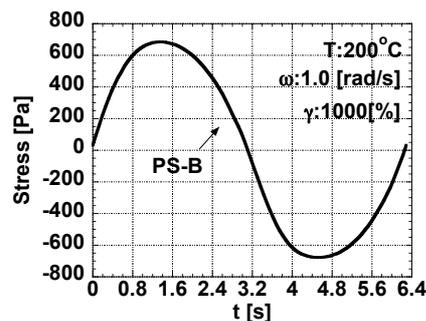


Fig.4 Shear stress versus time for PS-B at frequency 1.0 [rad/s]

