

# 分子量の異なる PS ブレンドの LAOS 挙動と一軸伸長流動の関係性の評価

山形大学工学部 ○菊地康司、角田正樹、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

## Relation between LAOS and uniaxial elongational flow behavior of PS blend with different molecular weight

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

Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University

**ABSTRACT:** We investigated a relation between Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS) behavior of a polymer melt and its uniaxial elongational one, by using two types of polystyrene samples with a single and double peak molecular distribution functions. Consequently, we found that the change in stress response function is enhanced as the frequency in LAOS increases. However, we could not find a clear relation between the LAOS and uniaxial elongational behavior.

### はじめに

一般に、高分子溶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ことが出来る。線形粘弾性は高分子溶融体のレオロジー特性と、その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非常に有用な測定である。しかし、成型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、またひずみ速度は速い。線形粘弾性測定では微小ひずみ振幅を用いるので、同一ではないが類似構造を持つ高分子の差や、微量成分添加の影響の差はあまり顕著には現れない<sup>[1]</sup>。しかし、同様な線形粘弾性を持つ二つの材料が異なる非線形特性を示すことがある<sup>[2]</sup>。このことから、大変形のレオロジー特性を特定することが重要であるといえる。大変形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。一軸伸

長ひずみ測定は試料を伸長させ、その応力応答から伸長時の非線形レオロジー挙動を評価する測定である。しかし、低粘度の試料では、溶融の際に試料が垂れてしまい、正確な測定が出来ない等の実験的困難を伴う。一方、せん断流動印加による測定は、大振幅振動せん断（Large Amplitude Oscillatory Shear, LAOS）実験がある。この測定法は非線形応答を示す程度の大きなひずみの振動せん断を印加し、その応力応答から非線形状態のレオロジー挙動を評価するものである。この測定法は低粘度の試料でも測定可能である。LAOS測定も、一軸伸長粘度測定も共に非線形領域の測定であり、LAOS測定から一軸伸長流動特性を得ることが出来れば非常に有用な測定法となると言える。

### 1. 実験

実験に用いた試料は分子量 37 万 ( $M_w/M_n = 1.9$ ) のポリスチレン（以下PS37）とPS37に分子量 5 千のスチレンオリゴマー（PS05）を溶媒キャスト法により混練したPS37+PS05 の二種を用意した。それぞれの動的せん断粘弾性測定から、140°Cでの最長緩和時間の逆数 ( $1/\tau_d$ )、ラウス緩和時間の逆数 ( $1/\tau_R$ ) は、PS37 がそれぞれ  $1/6390[s^{-1}]$ 、 $1/99[s^{-1}]$ であり、PS37+PS05 が  $1/10[s^{-1}]$ 、 $1/0.3[s^{-1}]$ と算出した。この試料に対して、一軸伸長粘度測定、LAOS測定を行った。これらの測定は、温度が 140°C、周波数 0.01~1.0[rad/s]、ひずみ速度 0.01~1.0[ $s^{-1}$ ]で行い、 $1/\tau_d$ 、 $1/\tau_R$ の観点から一軸伸長流動とLAOS挙動の関係性について考

察した。

## 2. 結果・考察

Fig.1 に一軸伸長粘度測定から得られた各試料の伸長粘度曲線を示す。ひずみ硬化の大きさを示す度合いは、伸長粘度 $\eta_E$  (各プロット) と線形粘度 $3\eta_s$ の比 $\lambda$ で表される。Fig.1 から $\lambda$ を計算し、その傾き ( $K(\dot{\gamma}) = d\lambda/dt$ ) をひずみ速度の関数としたものをFig.2 に示す。Fig.2 から分かるように、PS37+PS05の $K$ 値は測定した全ての $\dot{\gamma}$ においてPS37 よりも小さいことが分かった。これはPS05 が可塑剤として働き、絡み合い点間分子量 (Me) が大きくなったためと考えられる。Fig.3, Fig.4 に各試料のLAOS測定の結果を示す。両試料とも周波数を大きくするに従い、波形の変化が強調された。

ひずみ硬化強度 $\lambda$ の変化とLAOS測定の応力応答の違いを、 $Me$ 、 $1/\tau_d$ 、 $1/\tau_R$ の観点から考察した。PS05 を入れることで弾性率が下がり、それに伴い $\tau_d$ 、 $\tau_R$ が短くなったと考えられる。PS37+PS05の一軸伸長粘度で、 $1/\tau_d$ より遅いひずみ速度ではひずみ硬化が確認できないのに対して、LAOS挙動では、すべての周波数で類似の波形を示した。また、PS37 で波形がやや後ろに傾き始める周波数と一軸伸長の対応するひずみ速度での挙動を比較したが関連性は見出せなかった。

## 3. 結論

今回の実験結果より、LAOSにおいて、周波数を変化させることにより応力応答の変化が確認された。これまでの報告で<sup>[3]</sup>LAOS挙動は分子鎖の分岐等の微小構造の影響により変化するとされてきたが、周波数にも依存する可能性がある。この推論の妥当性を確かめるために数値計算を行い、ポスターにて詳しく述べる予定である。

## 4. 参考文献

- [1] T. Matsuda, Y. Masubuchi, J. Takimoto, K. Koyama., *Polym. Prep. Jpn.*, **9**,2508, (2000)
- [2] A. J. GIACOMIN, R. S. JEYASEELAN, and O. STANFILL, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 888, (1994)
- [3] K. Hyun, A Study on the Nonlinear Response of Viscoelastic Complex Fluids under Large Amplitude Oscillatory Shear, 学位論文 (2005)

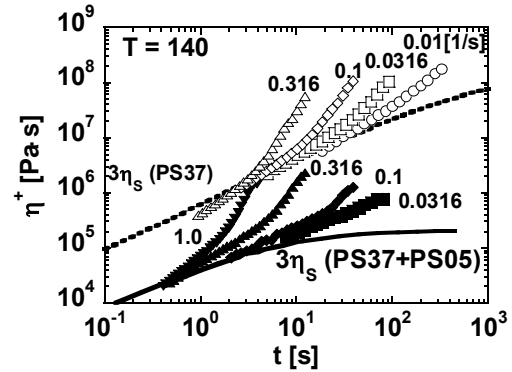


Fig.1 Uniaxial elongational viscosity for PS37 and PS37+PS05

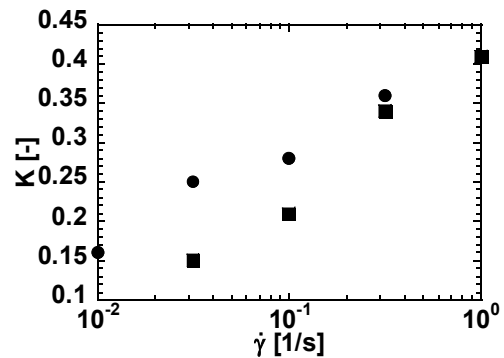


Fig.2 Strainhardening parameter (K) as a function of strain rates [1/s] for PS37 (closed circle) and PS37+PS05 (closed square)

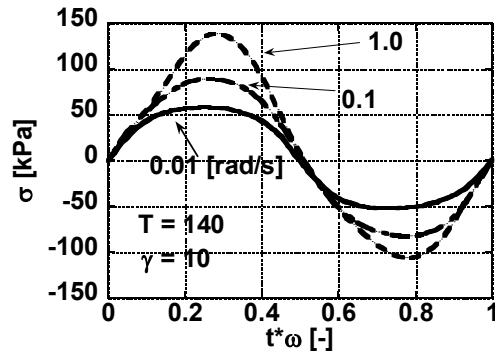


Fig.3. Shear stress versus time plot for PS37 under various strain rates

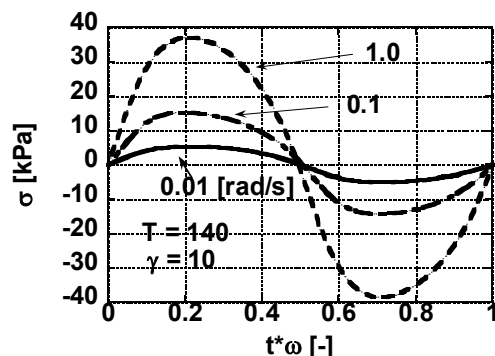


Fig.4 Shear stress versus time plot for PS37+PS05 under various strain rates