

超高分子量成分がLAOS挙動に与える影響の調査

山形大院理工 ○菊地康司、杉本昌隆、谷口貴志、小山清人

Influences of an addition of small amount of ultra high molecular weight component on
LAOS behaviors

K. KIKUCHI, M. SUGIMOTO, T. TANIGUCHI, K. KOYAMA
Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

Abstract:

We investigated influences of an addition of a small amount of ultra high molecular weight polystyrene to a pure polystyrene sample with $M_w = 200,000$ on the LAOS behaviors. We observed a third mode peak showing a non-linearity of the sample in the Fourier transformed data of the stress response obtained in two blends and the pure samples by LAOS measurement. As results of experiment, samples to which a small amount of ultra high molecular weight polystyrene was added do not show apparent differences in the third peak from the one of a pure polystyrene sample.

1. 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、その高分子溶融体の分岐構造や、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、ひずみ速度はともに大きい。このことから、線形粘弾性特性と併せて、大変形下でのレオロジー特性も測定することが重要である。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から、かなり詳しく研究が進められてきた^[1]。本研究室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 ($M_w/M_n=2.2$) のポリスチレン（ポリスチレンジャパン PS680、以下PS20）と、PS20に分子量550万 ($M_w/M_n=1.15$) のポリスチレン（東ソー製 F550、以下F550）を溶媒キャスト法により1.7wt%、3.3wt%混練した試料PS20-17、PS20-33の3種を用意した。これらの試料に対して、動的粘弾性、LAOS測定を行った。動的粘弾性測定は180~260°Cで測定を行い、基準温度180°Cでマスターカーブを作成した。またLAOS測定は温度180°Cと200°C、周波数1.0[rad/s]、最大ひずみ振幅を約1, 3, 6, 9で行った。この実験では測定装置にデータロガーを取り付け、直接電圧値

を得られるようにし、その応答を調べた。以上の条件下で、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

Fig.1に各試料の、基準温度180°Cで作成したマスターカーブを示す。超高分子量を添加するに従い、緩和時間が伸びている事が確認できる。Fig.2にPS20単体のLAOS測定結果を示す。ひずみが大きくなるにつれて、その応力応答が正弦的ではなくなっている事が確認できる。LAOS測定で得られた波形をフーリエ変換した図をFig.3に示す。Fig.3から分かる通り、ひずみが大きくなるにつれて非線形性を示す周波数3 [rad/s]のピーク(third mode peak)が大きくなっている事が確認できる。ここで、他の試料とも同様にフーリエ変換を行い、周波数1 [rad/s]のピーク(first mode peak)を基点とし、周波数3 [rad/s]のピークの比を取ったものをFig.4に示す。Fig.4から、超高分子量成分を添加した試料と添加していない試料では明確な差を見いだす事は出来なかった。

4. まとめ

基準試料であるPS20と二様分子量分布を有するPS20-17、PS20-33とを比較した結果、いずれの試料ともひずみを大きくすると非線形性が発現した。その非線形性をフーリエ変換を用いて比較した結果、超高分子量成分の影響は確認する事が出来なかった。

5. 参考文献

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

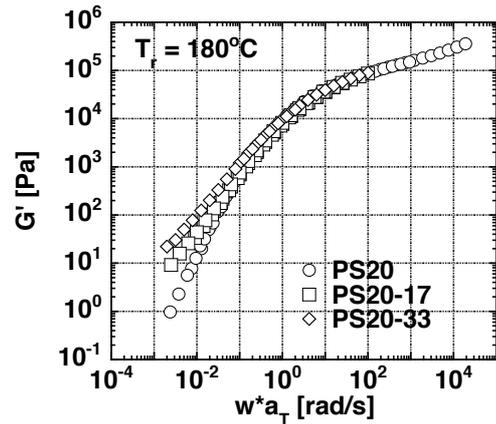


Fig.1 Master curves for PS20, PS20-17, PS20-33 at reference temperature 180°C

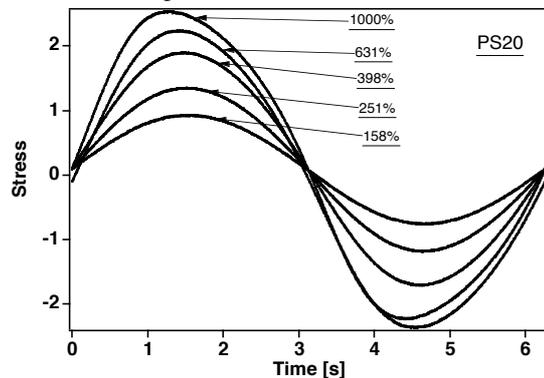


Fig.2 Wave shape test for PS20 under oscillatory shears with various strain amplitudes.

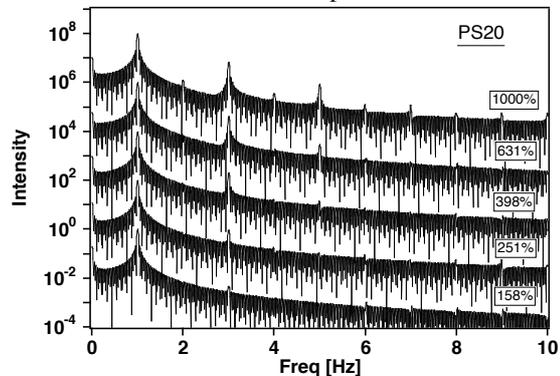


Fig.3 Fourier transformation of the data in Fig.2

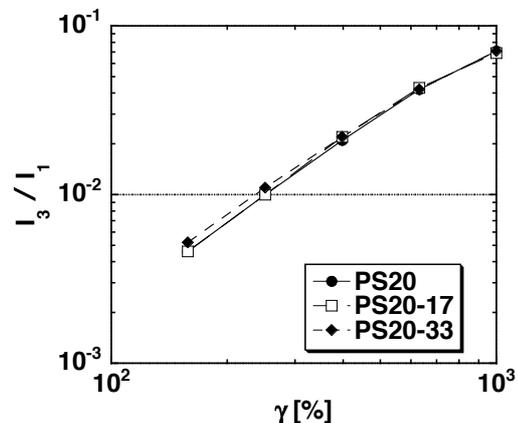


Fig.4 Strain versus non-linear parameter I_3/I_1