The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Morphology of Polymer Blends under Electric and Shear Flow Fields
Author(s)	守屋, 悟
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41924
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名	守屋　悟（もりや　さとる）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　15197　号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学　位　論　文　名	Morphology of Polymer Blends under Electric and Shear Flow Fields （電場及びずり流動場におけるポリマーブレンドの相構造）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　足立桂一郎 （副査） 教　授　則末　尚志　　教　授　原田　明　　助教授　四方　俊幸

論　文　内　容　の　要　旨

非相溶な高分子ブレンド系の相構造に与える電場及びずり流動場の影響について検討した。

ポリマーブレンドの単純なモデルとして高分子溶液を媒体としこれに高分子溶液の液滴を注入した系を考え、これに電場を印加し液滴の変形挙動を観察した。系に低電圧を印加した時、液滴は電場方向に引き伸ばされ回転楕円体となり、その変形挙動は液滴界面に生じる電場による応力、界面張力、液滴内部及び外部のずり流動による応力のバランスより理論的に導いた次式でよく表された。

$$D(t)=\frac{9\epsilon_0 K_m}{16\gamma}bE^2\left[1-\exp\left[\frac{-\gamma}{(\eta_d+\eta_m)b}t\right]\right] \qquad (1)$$

ここで $D(t)$ は時間 t における液滴の変形度であり回転楕円体の長軸 y 及び短軸 x を用いて $(y-x)/(y+x)$ で定義した。ε_0、K_m、b、E、γ、η_d、η_m は各々、真空の誘電率、媒体の比誘電率、変形前の液滴半径、電場強度、界面張力、液滴粘度、媒体粘度を表す。本研究により電場下における液滴の変形挙動の時間依存性が初めて定式化され実証された。

高電場下で液滴は引き伸ばされて破裂する。この挙動は液滴の粘度、界面張力に依存してi）回転楕円体の先端部分からいくつもの液滴が派生するもの、ii）曳糸性を示すものに分類された。さらに、ポリスチレン（PS）とポリエチレンオキサイド（PEO）のブレンドフィルムを調製し、このフィルムにガラス転移温度以上の温度で電場を印加し、電場印加前後の分散相の粒度分布を調べた結果、電場印加により平均粒径は小さくなりその値は液滴の破裂理論で予測されたものと一致した。また、(1)式を利用してPS／PEO系、ナイロン（NY）／ポリシクロドデセンエチレン共重合体（PTCDE）、NY／無水マレイン酸をグラフトしたPTCDE（M－PTCDE）溶融物間の界面張力を測定した。

ずり流動場がポリマーブレンドの相構造に与える影響は2軸押出機を用いて得られたブレンド系を用いて検討した。NY／エチレンプロピレンラバー（EPR）及び無水マレイン酸変性されたEPR（M－EPR）、NY／PTCDE、NY／PTCDE／M－PTCDEブレンド物の重量平均分散粒半径 b_w は下記のWuの半経験式で良く表された。

$$b_w=\frac{4\gamma}{G\eta_m}\left[\frac{\eta_d}{\eta_m}\right]^{\pm 0.84} \qquad (2)$$

ここで G はずり速度を表す。べき乗の符号は $\eta_d/\eta_m>1$ では＋0.84、$\eta_d/\eta_m<1$ で－0.84である。M－PTCDE、

M－EPR の添加により NY との間に NY－PTCDE、NY－EPR グラフト共重合体が *in－situ* で生成し界面張力を低下させ分散粒径を微細化する。これらの系でも式(2)が成立していた。さらに NY／PTCDE／M－PTCDE／M－EPR においても式(2)が成立した。

衝撃強度、剛性、耐熱性に優れた高性能のポリマーブレンドを得るためにはマトリックス中に分散相が微分散し、かつ相構造が安定化している事が必要である。NY／PTCDE／EPR ブレンド系において M－PTCDE、M－EPR を *in－situ* の相溶化剤として添加し、さらに Matrix となる NY を押出機の途中から固体状態でフィードする事により高粘度の PTCDE、及び EPR 相が NY 中に微分散した相構造を持つブレンド物が得られた。フィード直後は高粘度の PTCDE が Matrix であり、その後、相反転が起って NY が Matrix となると考えた。この分散相の b_w は相反転を仮定して(2)式を用いて計算した b_w とほぼ一致した。このブレンドは高粘度の分散相が低粘度の Matrix 中に微分散しているため相構造が安定で、かつ衝撃強度、耐熱性、剛性、耐溶剤性に優れていた。また、相構造と弾性率の関係を有限要素法を用いて明らかにし、さらに衝撃強度発現の機構を Wu の臨界粒子壁間距離の考えから説明した。

論文審査の結果の要旨

高分子多成分系は種々の構造およびドメインサイズを持つミクロ相分離構造を形成する。守屋悟君は高分子混合系について、電場および流動場中におけるドメインの変形とバーストによるサイズの変化について系統的な研究を行い、高次構造制御のための基礎的知見を得た。特に、電場を印加した直後の変形度の経時変化が単一遅延式で表されることを導き、実験結果とよく合うことを実証した。さらに押し出し成型における高分子混合系のミクロ相分離構造と粘度および界面張力の関係について基礎的知見を得た。これらの成果により、この論文が理学博士学位論文として十分価値あるものと認める。