

平成 10 年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻 機能材料計測学講座

氏 名 嶺岸 明生 (Akinari MINEGISHI)

論文題目 Studies on the Strain-Hardening Control of Polystyrene

和訳題目 ポリスチレンのひずみ硬化制御に関する研究

- **Abstract**

Polystyrene is one of the famous polymer and used as housing of electric product and big formed-insulation. To obtain useful end products, the processing is needed. For thermoplastic polymeric materials, processing generally consists of three steps: the melting by heating, the flow of polymer melts, and the solidification by cooling. In these days, it is strongly demanded that control of flow property in order to make excellent and complicated end products. In this study, the author focused on elongational flow. Usually, when the melt polymer is elongated, rapid increase of elongational viscosity at large strain (strain-hardening) is observed. If the polymer material shows strain-hardening, extrusion form processability and blow processability is enhanced. The previous method of improvement of strain-hardening was not sufficient to enhance strain-hardening and in addition, it damages the balance of mechanical properties. Here, the author tried to control strain-hardening by using polystyrene through adding extremely high molecular weight component or block copolymer.

The thesis is composed of four chapters, and the main content and summaries are listed as follows:

Chapter 1 was the introduction of experimental studies on the elongational rheology of polymer melts. The purpose and approach of this thesis was stated.

Chapter 2 studied elongational flow behavior of PS/UHMW Ξ PS blends. The effect of bimodality, concentration of UHMW Ξ PS on dynamic viscoelasticity and uniaxial elongational viscosity was investigated and clarified. When higher molecular weight component was blended in PS matrix, relaxation time became longer, which corresponded to enhancement of strain-hardening under uniaxial elongational flow. The entanglement among high molecular weight component is not important, and if the miscibility of PS matrix and high molecular weight PS are good, enhancement of strain-hardening was observed even at high molecular weight PS of 0.5wt%.

Chapter 3 studies elongational flow behavior of PS/SBS blends annealed at high temperature. When the sample was not annealed at high temperature, that is, just blending each other, strain-hardening was quite similar to that of PS matrix. However, when the blend sample was annealed at high temperature more than 220°C, strain-hardening was dramatically enhanced. If the annealing temperature was below 260°C, as the annealing temperature become higher, the degree of strain-hardening was in the order of annealing temperature. Strain-hardening was enhanced even at the content of SBS of 5wt% when the sample was annealed at high temperature. The origin of enhancement of strain-hardening was analyzed by combining uniaxial elongational viscosity measurement and FT-IR of SBS annealed with various temperatures. As a result, they showed good correlation, therefore, highly branched structure via crosslinking of PB in SBS was determined to be the origin of enhancement of strain-hardening.

In Chapter 4, the author finally summarized elongational rheology of PS/UHMW-PS and PS/SBS blends. To make the application of PS/SBS blends to industry, elongational rheology of PS/SBS modified by dicyclopentadiene peroxide was briefly introduced and proposed as a future plan.

「和文要旨」

ポリスチレンは、三大汎用樹脂の一つであり、家電製品のハウジングや最近では大型の発泡断熱材として広く用いられている。高分子材料を実際に製品にするためには、熔融させて賦形することが必要不可欠であり、今日の多様化する製品群に対処するためには成形加工法に応じた流動特性の制御が求められている。本研究では、熔融物が管などによって拘束されない自由表面流れ下での流動特性、いわゆる伸長流動特性の制御に着目した。通常、熔融状態で高分子を伸長すると粘度が急激に増加するひずみ硬化が見られる。ひずみ硬化性が強いと発泡成形やブロー成形時の変形が安定すると言われている。従来のひずみ硬化の従来の改良では、効果が不十分であったり物性バランスが崩れるといった問題がある。そこで、解決策として、超高分子量成分あるいはブロック共重合体の少量添加によるひずみ硬化制御を試みた。

本論文は、全4章から構成されており、各章における主な内容と明らかになった点を以下に示す。

第1章では、高分子熔融体の伸長レオロジーに関する従来の研究と問題点を簡潔に述べた。また、本研究の目的とアプローチを述べた。

第2章では、ポリスチレン／超高分子量ポリスチレンブレンドのレオロジー特性を検討した。具体的には、動的粘弾性測定と一軸伸長粘度測定を行い、分子量分布の二様性と高分子量成分の濃度依存性を定量的に明らかにした。高分子量ポリスチレンを添加すると、緩和時間が長くなり、これがひずみ硬化の増大と相関していることを明

らかにした。また、高分子量ポリスチレンどうしのからみ合いは重要でなく、マトリックスのポリスチレンと良好に相溶していれば、高分子量ポリスチレンの添加量がわずか 0.5wt%でもひずみ硬化が増大することが分かった。

第3章では、ポリスチレンにスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体のレオロジー特性を検討した。ブレンドしたのみでは、ひずみ硬化はポリスチレンのみときと類似していた。しかし、ブレンドした試料を220°C以上の高温で熱処理すると、ひずみ硬化は顕著に増大した。260°C以下であれば、熱処理温度が高いほど、その程度は顕著であった。また、ブロック共重合体の添加量が 5wt%でも、顕著なひずみ硬化を示した。熱処理温度前後の透過型顕微鏡により行ったところ、分散相がわずかに粗大化した程度であり、ひずみ硬化の要因ではないことが分かった。ブロック共重合体のみを様々な熱処理温度で処理した試料を用意し、一軸伸長粘度と FT-IR 測定を行ったところ、ひずみ硬化の増大とブロック共重合体のブタジエン部分の架橋が相関しており、このわずかな架橋成分がひずみ硬化の増大の要因であることを明らかにした。

第4章では、第2章、第3章の成果を簡潔にまとめ、工業的に応用するための手法を提案した。すなわち、第2章におけるポリスチレン/超高分子量ポリスチレンブレンドのレオロジー測定の結果から、分子量分布の二様性が10以上であれば、高分子量成分は数%でも十分にひずみ硬化することを提案した。第3章におけるポリスチレンにスチレン-ブタジエン-スチレントリブロック共重合体のレオロジー測定の結果はさらに拡張させた。具体的には、高温熱処理の代わりに、ジクミルパーオキサイドという過酸化物をわずか 0.1wt%添加することを行い、ブロック共重合体の添加量を 1wt%にしたところ、高温熱処理同様のひずみ硬化増大の効果が得られることを示し、工業的応用が十分に可能であることを示した。特に、この系は、これまでの高分子系ではみられないほど大きいひずみ硬化をし、ひずみ硬化の新規制御方法として有効であることを実験的に示した。

本研究の成果は必要な成形加工性を持つように材料設計するための重要な指針となるものと期待される。