

Title	低分子量成分を含んだ相溶系/非相溶系ポリマーブレンドの特異的なレオロジー特性と構造形成
Author(s)	MOONPRASITH, NANTINA
Citation	
Issue Date	2022-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18149
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	MOONPRASITH, Nantina		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 550 号		
学位授与年月日	令和 4 年 9 月 22 日		
論文題目	Anomalous rheological response and structure development for miscible/immiscible polymer blends having a low molecular weight component		
論文審査委員	主査	山口政之	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		金子達雄	同 教授
		谷池俊明	同 教授
		松村和明	同 教授
		Pisanu Toochinda	タマサート大学 准教授

論文の内容の要旨

Blending of two different polymers is a common and simple method for enhancing polymer characteristics. The final morphology of mixtures is the most essential aspect in determining its qualities. Miscible polymer blends and immiscible polymer blends are the two main types of polymer mixtures. Molecular weight is one of the key factors to decide the miscibility and the structure. Moreover, molecular weight and its distribution affect the properties of polymers. In this study, a role of a low-molecular-weight polymer in polymer blends including both miscible and immiscible systems is focused.

Some systems are miscible because of the influence of the mixing entropy. Recently, it was revealed that a miscible polymer blend exhibited a flow-induced segregation behavior without phase separation. In specifically, surface of an injection-molded product was enriched with a low-molecular-weight fraction. This phenomenon was revealed using binary blends of PC and PMMA, in which one of them has low molecular weight. In the study, miscible blends of PC and low-molecular-weight PMMA were used to investigate the effect of processing variables such as shear rate, residence time, and temperature on segregation behavior. A capillary rheometer with a rectangular die was utilized for extrusion, and ATR-IR was used to measure the PMMA content at surface. It was found that the PMMA segregation occurred during flow, resulting in a PMMA-rich surface. The PMMA content at surface increased at high shear rates and high temperatures. In contrast, the residence time in a die barely affected the segregation. The effect of PMMA molecular weight on separation was also investigated. The experimental results indicated that lower molecular weight PMMA was segregated significantly. Furthermore, there was no segregation seen in the extrudate of PC/PC-L (“L” in the sample code denotes that the molecular weight is low), i.e. the blend system consisting of the same polymer species with low molecular weight. These results suggest that segregation phenomena occurs in a miscible blend with a positive Flory-Huggins parameter. Furthermore, the PC/PMMA blends of high and low molecular weights with a blend ratio of 90/10 were used to study the segregation phenomena at injection-molding. It was found that products obtained by injection molding from PMMA-H/PC-L (90/10) had more PC-L content on the surface than films produced via compression molding from the same blend. Furthermore, the injection-molded products obtained from PC-H/PMMA-L (90/10) had a higher concentration of PMMA-L on the surface than the compression-molded films prepared from the same blend. Moreover, the segregation was pronounced near the gate, i.e., the region with a high shear rate.

In the case of immiscible mixtures containing a low-molecular-weight component, the influence on shear viscosity was studied. High and low molecular weights of polypropylene (PP) and polystyrene (PS) including with low molecular weight polyethylene (PE) were used in the experiment. A low viscosity dispersion deformed significantly into a fibrous shape, which increased the interface area between immiscible polymers. Because of a high interfacial tension, interfacial slippage occurred, resulting in low shear viscosity. Decrease in the shear viscosity is desired significantly at injection molding.

For a miscible blend, a low-molecular weight polymer has a high potential on segregation to the surface under

pressure-driven shear flow. In an immiscible blend, it plays an important role on viscosity drop due to an enlarge interfacial area with a high interfacial tension. Although this thesis effectively defined the rheological behaviors under shear flow for polymer blends incorporating a low-molecular-weight polymer, the mechanical characteristics of these samples should be validated in future.

Keywords: low-molecular-weight, miscible/immiscible blend, surface segregation, viscosity decrease, interfacial tension

論文審査の結果の要旨

Moonprasith さんの学位論文では、分子量の低いポリマーを含んだ異種高分子ブレンドにおいて特異的に観測される現象について纏めてある。特に、熱力学的に相溶となる系、さらには非相溶であり相分離構造を形成する系のそれぞれについて、工業的にも応用可能な普遍的な現象を学術的に解明した。

相溶系ブレンドでは、速度勾配下において低分子量成分が高せん断速度側に偏析する（相分離を生じずに濃度が高くなる）ことを明らかにした。偏析現象は低分子量成分の粘度が低いほど、また、せん断速度が高いほど顕著になる。一方、速度勾配下に晒される時間にはほとんど影響を受けない。なお、本研究では上限共溶臨界温度（LCST）を示す系を対象として実験を行ったが、この系では高温側（LCST 以下）で偏析現象が顕在化することも見出した。さらに、比較として実施した分子量の異なる同種高分子のブレンドでは、偏析現象が観測されないことも明らかにした。以上の結果より、偏析現象は相互作用パラメータが正となる系で観測される可能性が高いことを突き止めた。さらに、この現象はプラスチックの一般的な成形加工方法である射出成形においても観測されることを実験的に証明した。射出成形の場合も、せん断速度が高い領域で偏析は強く生じる。プラスチック製品の表面改質などへの応用が期待される。

非相溶系ブレンドでは、分子量が低く連続相との界面張力が高い高分子を分散相として混合すると、系全体のせん断粘度が大きく低下することを明らかにした。この現象はこれまで一部のブレンド系のみで報告されていたが、どのような非相溶系ブレンドでも観測されることが実験により明らかになった。粘度の低い分散相は、連続相の変形に従って大きく変形し界面の面積を増やす。粘度比が大きな系では分散相の分裂が生じにくいいためである。さらに、界面張力が高い系では相界面の厚みが十分に薄く、からみ合い相互作用がほとんど生じない。その結果、相界面での滑りが生じ、系全体の粘度が大きく低下することになる。可塑剤やオリゴマーなどの相溶する低分子化合物を添加してもせん断粘度は低下するものの、その効果は低せん断速度（低せん断応力）側で顕著である。一方、分散相の粘度が低い系では、高せん断速度（高せん断応力）側でスリップが激しく生じて粘度低下が顕在化する。粘度低減のニーズは射出成形など高せん断速度で行われる加工方法で強い。すなわち、本研究で明らかにした現象は、まさに工業的な要請に応えるものであり、数多くのプラスチックやゴム材料への応用が期待される。

以上、本論文は、高分子ブレンドのレオロジー特性と構造形成において、分子量の低いポリマーの役割を学術的に解明したものであり、工業的にも有用である。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。