非相溶高分子混合系分散液滴の配向角と形のずり速度依存性[†]

高橋 良彰* 村山 武史**
井村 直友** 野田 一郎**

Shear Rate Dependence of Orientation Angle and Shape of Dispersed Droplets in Immiscible Polymer Blends under Steady Shear Flow

by

Yoshiaki TAKAHASHI*, Takeshi MURAYAMA**, Naotomo IMURA** and Ichiro NODA**

Structural changes of dispersed domains in immiscible polymer blends under steady shear flow are directly observed by using cone-plate and coaxial cylinder geometries to analyze the orientation angle and the detailed shape of the domains. It was observed that the orientation angle have rather broad distributions even at the high shear rate. The ellipsoidal domains are not ellipsoid of revolution. At a certain steady state, domains having larger volume than the average volume are more elongated in the flow direction than the smaller ones. Shear stress and first normal stress difference cannot be calculated from average shape of observed domains.

Key words: Immiscible polymer blend, Ellipsoidal domain, Orientation angle, Steady shear flow

1 緒 言

非相溶高分子混合系内には相分離によるドメイン構造が存在し、流動下では構造変化に伴う界面張力の応力への寄与が出現するので、系の粘弾性挙動は高分子単体や相溶系のものとは複雑になる。我々は最も単純な二成分非相溶高分子混合系として、比較的低粘度でニュートン粘性を示す成分を組み合わせ、二成分の粘度比がほぼ1になる条件下で、ずり流動による構造変化とそのレオロジー挙動の関係について検討してきた。^{1)~5)}その結果、定常ずり流動下において、ずり応力ならびに第一法線応力差の定常値（増分）はずり速度 $\dot{\gamma}$ の絶対値に比例すること、さらにずり速度のステップ変化後の非定常応力は、ずり速度の比が一定なら歪みを用いて重ね合わせることができること、そして流動で制御された分散相は楕円体でその特徴的な長さは短径で代表でき、その大きさは粘度 η とずり速度 $\dot{\gamma}$ の1乗、界面張力 Γ の-1乗に比例することなどを報告した。これらの結果は土井と太田⁶⁾の理論の予測とも定性的に一致している。

上記の研究では構造観察をコンプレート、あるいはパラレルプレートの上から行なったので、楕円体の配向角の変化は検討されていない。1個の液滴の2方向からの同時観察による詳細な形状変化の検討や^{7), 8)}固化試料による研究⁹⁾は行われているが、分散ドメインが多数存在する通常の混合系の場合の平均的な配向角や形状の詳細はまだ十分明らかになったとはいえない。本研究では従来のコンプレートによる構造観察に加えて、浅い2重円筒セルによる観察を行うことで、Fig. 1に示した二方向からの観察で構造を検討した結果を報告する。

Fig. 1 Schematic drawing for two directions of domain observation.

2 実 験

測定に用いた試料は信越化学工業(株)製ポリジメチルシロキサン (PDMS), JSR(株)製ポリイソブレン (PI), およびリビングカチオン重合法により合成したポリイソブチレン (PIB) である。これらの試料中、粘度がほぼ等しい組み合わせを選び、重量比で $a : b = 7 : 3$ の混合系を調製した。各系の界面張力はペンダントドロップ法で決定した。混合系試料の室温（約 25℃）における成分粘度 η , 粘度比, 界面張力 Γ を Table 1 に示した。混合試料は前報^{1)~5)}と同様にスパチュラでゆっくりかくはんして調製し、真空乾燥器で脱泡して用いた。

各試料の定常流動下の粘弾性はレオメトリックサイエンティフィック社製メカニカルスペクトロメータ RMS-800 でコンプレートを用いて測定した。流動下の構造観察はサンガモ社製ワイゼンベルグレオゴニオメータ R-17 に、

[†] 原稿受理 平成 18 年 4 月 21 日 Received Apr. 21, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 九州大学先端物質化学研究所先端素子材料部門・大学院総合理工学研究院物質理工学専攻 〒816-8580 春日市春日公園, Inst. for Materials Chem. and Eng., and Dept. of Molecular. & Material Sci., Kyushu Univ., Kasugakoen, Kasuga, 816-8580

** 名古屋大学大学院工学研究科 〒464-8603 名古屋市千種区不老町, Graduate School of Eng., Nagoya Univ., Chikusa-ku, Nagoya, 464-8603

Table 1 Characteristics of samples.

sample	Components a:b = 7:3	η (Pa/s)	Γ (mN/m)
Blend-1	a: PDMS-2 b: PIB-30	31.5 37.8	1.7
Blend-2	a: PDMS-8 b: PIB-100	100 101	2.3
Blend-3	a: PDMS-5 b: PI-5	411 360	3.0

キーエンス社製モニタマイクロスコープ VH-5910 を組み込んだ装置で行った。上方向 (Fig. 1 Top view) からの観察には直径 10cm の石英製コーンと金属製プレートを用いた。各ずり速度の定常状態の楕円体ドメインと、流動停止後球になったドメインの画像を録画し、楕円体の短軸 a 、長軸 b_T 、球の直径 d を静止画上で測定した。ここで b_T は流動方向への長軸の射影である。

横方向からの観察 (Fig. 1 Side view) では金属製二重円筒 (ギャップ幅 3mm, 内筒の直径 10cm, 高さ 5mm) を用いた。試料の厚みを薄くしても光量が少なく構造を明確に観察できなかったため、レオメーターにて所定のずり速度で定常状態にした試料を少量取り出し、二重円筒に満たしたマトリックス成分に添加して観察を行った。しかし横方向からの観察は上方からの場合より難しく、測定可能なずり速度範囲は狭くなった。なお、この方法でドメインの大きさがほとんど変化しないことは静止状態の直径の比較で確認した。また、レオメーターで加えたずり速度と同じずり速度で流動すれば、すぐに定常状態に達することを付記しておく。¹⁾ この観察から短軸 c 、長軸 b_S 、配向角 θ を求めた。測定温度はいずれも室温 ($25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) である。

3 結果および考察

ずり応力 σ 、第一法線応力差 N_1 の $\dot{\gamma}$ 依存性を Fig. 2 に示した。従来の結果^{1)~5)}と同様、両者とも $\dot{\gamma}$ にほぼ比例している。上方から観察した分散相は比較的大きさがそろった楕円形で、短軸 a のヒストグラムは従来の結果と同様分布の狭いものになった。また流動停止後の直径 d の数平均と体積平均の値がほとんど変わらなかったため、これまでと同様に両者の値として数平均の値を用いる。Fig. 3 に a と d の $\eta\dot{\gamma}/\Gamma$ 依存性を示した。Blend-1, 2 のデータは一致しているが、粘度が高い Blend-3 のデータは傾きは同じだが若干大きくなっている。すなわち、 $\eta\dot{\gamma}/\Gamma$ 依存性は同じでも、粘度の値により絶対値が異なっている可能性を示唆している。さらに各系における a と d の値がそれぞれあまり変わらないことから、流動下のドメインが回転楕円体でないこと、変形の程度が系によって異なることがこれらの結果だけでも推察できる。

実験項で述べたように、横方向の観察では流動後の試料をマトリックスに少量添加して観察しており、上方向の結果と異なる可能性がある。そこで横方向と同様なやり方で上方向からも構造観察を行ったところ、試料をそのまま測定した場合に比べて若干ドメインの伸張が顕著、すなわちアスペクト比が大きくなるという結果が得られたが、以下の結果に影響を及ぼすほどではなかった。

上方向と横方向から観察した短軸 a と c は、回転楕円

Fig. 2 Shear rate dependence of (a) shear stress σ and (b) first normal stress difference N_1 for all the samples. Symbols are denoted in the figure. Filled symbols denote calculated values assuming ellipsoid of rotation. Solid lines denote slope of 1.

Fig. 3 Plots of (a) a and (b) d vs. $\eta\dot{\gamma}/\Gamma$ for all samples. Symbols are denoted in the figure.

体なら等しくなるはずであるが、本研究の方法では同一のドメインを同時に観察できないので、直接両者を比較して判断することはできない。そこで流動停止後の直径 d をパラメーターとして両者の比較を行う。Fig. 4 に Blend-3

のずり速度 0.25sec^{-1} における a と c の d 依存性を示した。図中の縦の直線は直径の平均を示している。また Fig. 5 に同じ試料の上からの観察で得られた a と b_T 、横からの観察で得られた c と b_S を用いて回転楕円体を仮定して計算した体積 V の d 依存性を示した。

Fig. 4 で明らかなように a と c は一致せず、緩和させたドメインの直径 d 、すなわち体積が大きいほどその差は顕著になる。Fig. 5 の太い実線は直径から求めた体積の計算値であり、縦の直線は直径の平均を示している。上からの観察結果では回転楕円体とした体積の計算値が球の体積付近に分布しているが、この場合の長軸は流動方向への射影であり、真の値より小さいので実際の体積は実線より上にあるはずである。横からの観察結果では回転楕円体とした体積が球の体積よりも小さく、特に垂直な直線で示した直径の平均値以上においてその傾向が顕著に現れていることが分かる。

同一試料の他のずり速度における結果も Fig. 4, 5 とほぼ同様であった。さらに Blend-1, Blend-2 においてもず

り速度に依らずこれらの図と大差のない結果を得た。以上の結果からマトリックスと分散液滴の粘度比が 1 に近い非相溶高分子混合系の定常ずり流動下のドメインは扁平な楕円体になっており、緩和させた球の直径が平均値よりも大きいドメインでは c が a の 8 割程度、最も扁平な場合、すなわち最も大きいドメインでは 7 割程度になっていると言えるだろう。

Fig. 6 に Blend-3 のずり速度 0.25sec^{-1} における配向角 θ を c , d , およびアスペクト比 b_S/c に対してプロットした。他にも例えば a/c がパラメータとして考えられるが、上述のように本研究では a/c を直接求めることはできない。一方、Fig. 4 で議論したように a/c は試料やずり速度にほとんど依存せず、 d およびその平均値の関数として近似できる。従って、 d に対するプロットは a/c に対するプロットに相当すると考えることが可能である。

Fig. 6 (a), (b), (c) を比較すると、いずれの場合もばらつきが大きい。 (c) のアスペクト比との相関が比較的良いと言えるだろう。異なるずり速度で比べても同様な傾向が得られ、同じアスペクト比ならずり速度が異なってもそれほど θ は変化しないと考えられる。

各試料の全ずり速度における θ の b_S/c 依存性を Fig. 7 に示した。Blend-1 の最低ずり速度の場合を除けば、各系とも $b_S/c > 1.5$ の領域ではほぼ $30 \sim 10^\circ$ の範囲に収まっており、 b_S/c の増加に伴って減少している。また上

Fig. 4 Plots of a and c vs. d for Blend-3 at 0.25sec^{-1} . Vertical solid line denotes the mean value of d .

Fig. 5 Plots of V vs. d calculated from (a) top view data and (b) side view data for Blend-3 at 0.25sec^{-1} . Thick solid line denotes the volume calculated from d (spheres). Vertical straight line denotes the average value of d .

Fig. 6 Plots of orientation angle θ vs. (a) shorter diameter c of ellipsoid obtained from the side view, (b) diameter d of spherical domain observed after cessation of steady flow, and (c) aspect ratio b_S/c obtained from the side view for Blend-3 at 0.25sec^{-1} .

ですすでに指摘したようにずり速度の違いによる明確な傾向は見出されない。なお上記の配向角の分布の範囲は、単一滴滴で異なる条件下で観察された配向角の範囲^{7), 8)}と一致している。定常流動下では系全体としては定常状態であっても、個々のドメインは合一と分裂を繰り返しており、それらの状態は異なる。そのことを反映してこのような広い分布となっているのかもしれない。

最後に応力の測定値と観察結果から計算した応力との比較について述べる。詳細は省略するが、変形した界面由来の応力の増分 $\Delta\sigma$ と ΔN_1 は、界面の異方性テンソルの相当する成分に界面張力を乗じて求めることができ、それらの値にマトリックスの値を加えて応力の計算値を求めることができる。⁶⁾そこで回転楕円体モデルを基準に短軸と長軸、配向角として観察結果の単純な平均値を用い、ドメインの形と大きさを若干変化させて解析的に異方性テンソルを求めて検討した。

Fig. 1 に短軸を a 、長軸を b_s とした回転楕円体モデルを用いて求めた計算値を示した。既に述べたようにドメインは回転楕円体ではないので計算値と実測値とは一致しない。この場合 N_1 の計算値と実測値の差が顕著であ

るが、扁平な楕円体を用いると N_1 の計算値は上昇し、 σ の計算値は低下する。用いた平均値を中心に軸長や配向角を様々に変化させても大きな改善は見られなかった。すなわち平均のとり方や誤差を考慮しても単一のドメインの形状では対応できないと言えるだろう。両者を一致させるには形状分布を含めた新たな理論的考察が必要であると考えられる。

4 結 言

コーンプレートと二重円筒を用いて非相溶高分子混合系のずり流動下の分散構造の観察を行った。その結果液滴の構造は扁平な楕円体で、流動停止後の球状ドメインと比較すると、その平均値より大きなドメインほど扁平になっていること、また配向角は広い分布を持っていることが明らかになった。

参 考 文 献

- 1) Y. Takahashi, N. Kurashima, I. Noda and M. Doi, "Experimental tests of the scaling relation for textured materials in mixtures of two immiscible fluids", *J. Rheol.*, Vol.38, pp.699-712 (1994).
- 2) Y. Takahashi, S. Kitade, N. Kurashima and I. Noda, "Viscoelastic Properties of Immiscible Polymer Blends under Steady and Transient Shear Flows", *Polymer J.*, Vol.26, pp.1206-1212 (1994).
- 3) Y. Takahashi and I. Noda, "Domain Structures and Viscoelastic Properties of Immiscible Polymer Blends under Shear Flow", *Flow-Induced Structure in Polymers*, ACS Symposium Series, Vol.597, pp.140-152 (1995).
- 4) S. Kitade, A. Ichikawa, N. Imura, Y. Takahashi and I. Noda, "Rheological Properties and Domain Structures of Immiscible Polymer Blends under Steady and Oscillatory Shear Flows", *J. Rheol.*, Vol.41, pp.1039-1060 (1997).
- 5) Y. Takahashi, N. Imura, K. Miyanishi, S. Kitade and I. Noda, "Domain Structures and Rheological Properties of Immiscible Polymer Blends under Shear Flow in Parallel Plates", *MSRI*, Vol.9, pp.278-281 (2003).
- 6) M. Doi and T. Ohta, "Dynamics and rheology of complex interfaces. I", *J. Chem. Phys.*, Vol.95, pp.1242-1248 (1991).
- 7) H. Yamane, M. Takahashi, R. Hayashi and K. Okamoto, "Observation of deformation and recovery of poly (isobutylene) droplet in a poly (isobutylene)/poly (dimethyl siloxane) blend after application of step shear strain", *J. Rheology*, Vol.42, pp.567-580 (1998).
- 8) R. Hayashi, M. Takahashi, H. Yamane, H. Jinnail and H. Watanabe, "Dynamic Interfacial Properties of Polymer Blends under Large Step Strains : Shape Recovery of a Single Droplet", *Polymer*, Vol.42, pp.757-764 (2001).
- 9) K. Okamoto, M. Takahashi, H. Yamane, H. Kashiara, H. Watanabe and T. Masuda, "Shape Recovery of a Dispersed Droplet Phase and Stress Relaxation after Application of Step Shear Strains in a Polystyrene/Polycarbonate Blend Melt", *J. Rheology*, Vol.43, pp.951-965 (1999).

Fig. 7 Plots of θ vs. b_s/c for (a) Blend-1, (b) Blend-2, and (c) Blend-3 at different shear rates. Symbols are denoted in the figure.