論 文

Influence of an Assumed Size of a Dispersoid on the Calculated Flow Curves of Immiscible Polymer Blends by Concentric Multi-layer Model

by

Hideroh TAKAHASHI, Akihiko KOIWA, Osami KAMIGAITO^{*1}
and Kunihiro OSAKI^{*2}

^{*1} Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.,
Nagakute-cho, Aichi-gun, Aichi-ken 480-11, Japan

^{*2} Institute for Chemical Research, Kyoto University,
Uji 611, Japan

The effect of assumed size of dispersoid was investigated by the concentric multi-layer model proposed earlier for simulating the flow of immiscible polymer blend through a tube. The flow curves of PC, SAN and their blends were calculated by changing the diameter (d) of a dispersoid from $0.01\ \mu\text{m}$ to $100\ \mu\text{m}$. The influence of diameter on calculated results was negligible provided that the diameter was $1\ \mu\text{m}$ ($d/2R_1 = 2 \times 10^{-3}$, R_1 : radius of a capillary) or less. The calculated result was not affected by the order of layers, i.e., the matter of which component was in contact with the tube wall, when the assumed particle size was small, and was in good agreement with the observed result.

Key words: Viscosity / Polymer Blend / Flow Curve / Blending Law

非相容ポリマーブレンド系の流動特性の計算モデル —分散粒径の影響—

高 橋 秀 郎・小岩井 明 彦・上垣外 修 己^{*1}・尾 崎 邦 宏^{*2}

(原稿受理：1989年3月29日)

1. 緒 言

非相容なポリマーブレンドでは、少量成分は球の分散に近い。先にわれわれは、これをキャピラリー内の流れに直角な断面において、両成分が交互に配列した多層同心円で等価的に置き換えることにより、ブレンドの流動曲線が親成分のものから計算できることを報告した^{1)~3)}。非相容系ブレンドで実際に観察される少量成分の分散粒径は、 μm オーダーが大半なので^{4),5)}、粒径を $1\ \mu\text{m}$ ($d/2R_1 = 2 \times 10^{-3}$, d : 粒径, R_1 : キャピラリーの半径) として流動曲線を求め実測値と比較した。その結果、アクリロニトリルスチレンコポリマー (SAN)/ポリカーボネート (PC) ブレンド^{1),2)} と、ポリスチレン (PS)/高密度ポリエチレン (HDPE) ブレンド³⁾

で計算値と実測値は良い一致をみた。本報では、この計算モデルにおける分散粒径 (計算上の仮定値) の計算結果への影響と、多層同心円の最外層に親成分のどちらを採用するかによって生じる計算結果の差異を明らかにし、本モデルを他の非相容ポリマーブレンド系へ適用する際の指針とした。

2. 計 算

先に報告した SAN/PC ブレンド^{1),2)} を例として、粒径 d を $0.01 \sim 100\ \mu\text{m}$ の種々の値に変えて、ブレンドの流動曲線を親成分のものから計算した。SAN/PC ブレンドの流動曲線の測定に用いたキャピラリーは直径 0.5mm 、長さ 10mm のものである。Fig. 1 の流動曲線を適切な値域ごとにべき法則近似し、Rabinowitsch 補正により Table I の粘度とせん断速度の関係式を得た。この詳細は既報²⁾に示した。この $\eta-\dot{\gamma}$ 関係式を用いて、各粒径ご

^{*1} (株)豊田中央研究所 〒480-11 愛知県愛知郡長久手町

^{*2} 京都大学化学研究所 〒611 宇治市五ヶ庄

Fig. 1 Flow curves for SAN/PC blends in high-shear-rate region.

Table I. Power-law approximation of η - $\dot{\gamma}$ relationship for each component (Corrected by the Rabinowitsch method).

Component	Power-law Approximation
A (PC)	$\tau = 3.32 \times 10^4 \dot{\gamma}^{0.37}$ (Pa)
	$\eta = 3.32 \times 10^4 \dot{\gamma}^{-0.63}$ (Pa.s)
B (SAN)	(i) $\dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_{e1}$
	$\tau = 3.80 \times 10^3 \dot{\gamma}^{0.43}$ (Pa)
	$\eta = 3.80 \times 10^3 \dot{\gamma}^{-0.57}$ (Pa.s)
	(ii) $\dot{\gamma}_{e1} \leq \dot{\gamma} \leq \dot{\gamma}_{e2}$
	$\tau = 9.30 \times 10^{-1} \dot{\gamma}$ (Pa)
	$\eta = 9.30 \times 10^{-1}$ (Pa.s)
	(iii) $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_{e2}$
	$\tau = 2.95 \times 10^5 \dot{\gamma}^{0.2}$ (Pa)
	$\eta = 2.95 \times 10^5 \dot{\gamma}^{-0.8}$ (Pa.s)
	$\dot{\gamma}_{e1} = 3.6 \times 10^6 (\text{s}^{-1})$
	$\dot{\gamma}_{e2} = 4.1 \times 10^6 (\text{s}^{-1})$

Table II. Diameter of dispersoid (d) and total number of layers A and B ($2N+1$) for various blending ratios of A/B in the calculation.

d	$d/2R_1^*$	$2N+1$		
		B/A=30/70	B/A=50/50	B/A=70/30
100 μm	2×10^{-1}	5	8	11
10 μm	2×10^{-2}	45	75	105
1 μm	2×10^{-3}	451	751	1051
0.1 μm	2×10^{-4}	4501	7501	10501
0.01 μm	2×10^{-5}	45001	75001	105001

* $d/2R_1$: Ratio of diameter of dispersoid and capillary.

とに Fig. 2²⁾ に示す多層同心円モデルの A, B 成分をそれぞれ PC と SAN または SAN と PC として流動曲線を計算で求めた。Fig. 2 のモデルでは A 成分が最外層を形成する。Table II に

$$A_i \quad R_{2i} < r < R_{2i-1}$$

$$B_i \quad R_{2i+1} < r < R_{2i}$$

Fig. 2 Concentric multi-layer model for binary system.

計算に用いた粒径 d と A, B 両成分の層数の和 $2N+1$ を示す。ここに, N は B 成分の層数であり, 多層同心円を球状分散と等価とするために, 両成分の接触面積の総和を同じとしたことと, 計算の簡便化のために層の厚さを各成分についてそれぞれ一定としたことにより, 次式で与えられる。

$$N = \frac{3R_1\omega_B}{d} \quad (1)$$

ここに, ω_B は B 成分の体積分率である。なお, N に小数点以下の端数が生じるときには, 端数を切捨てることとした。

3. 結 果

Figs. 3~6 に Table II の各々の粒径 d に対するブレンドの流動曲線の計算結果を示す。 $d=100, 10 \mu\text{m}$ の場合, A, B 成分をそれぞれ PC と SAN または SAN と PC としたときの両方の計算結果を示した (Figs. 3 と 4 および Figs. 5 と 6)。これら

Fig. 3 Calculated flow curves for blends of SAN and PC. ($d=100 \mu\text{m}$, A:PC, B:SAN)

Fig. 4 Calculated flow curves for blends of SAN and PC. ($d=100\mu\text{m}$, A : SAN, B : PC)

Fig. 5 Calculated flow curves for blends of SAN and PC. ($d=10\mu\text{m}$, A : PC, B : SAN)

Fig. 6 Calculated flow curves for blends of SAN and PC. ($d=10\mu\text{m}$, A : SAN, B : PC)

の図に見られるように、 $d=100\mu\text{m}$ ($d/2R_1=2\times 10^{-1}$) では A, B 成分の与え方により計算結果は大きく相違し、流動曲線は最外層を形成する成分の影響を大きく受ける。 $d=10\mu\text{m}$ ($d/2R_1=2\times 10^{-2}$) にても若干相違が認められた。しかし、 $d=1\mu\text{m}$ ($d/2R_1=2\times 10^{-3}$) では、A, B 成分の与え方による計算結果の違いは認められなかった。 $d=1\mu\text{m}$ の結果は、Fig. 6 とほとんど区別できないのでここには示さない。さらに、粒径を小さくしても計算結果は同じであった。これらの計算結果は、既に報告²⁾ したように第 2 次ニュートン流動から第 2 次非ニュートン流動への移行の仕方を除いて、Fig. 1 の実測値と定性的にも定量的にもよい一致をみた。Fig. 7 に A, B 成分の組み合わせを替えたときの粒径 d と粘度 η_a の計算値との関係を各ブレンド比について示す。Figs. 3~6 に見られるように粘度曲線は広い範囲に亘ってほぼ平行であるので、粘度 η_a の代表値として、せん断速度 $\dot{\gamma}_a=1\times 10^5\text{s}^{-1}$ における値をとって Fig. 7 に示した。この図からも $d\leq 1\mu\text{m}$ とすると A, B 層の選択に無関係な結果が得られることがよくわかる。

この結果、現実のブレンドでは $d\leq 1\mu\text{m}$ と考えられるので、われわれが提案した非相容ポリマーブレンド系の流動特性の計算モデルにおいて、B 成分の分散粒径を $1\mu\text{m}$ と仮定することにより、A, B 成分の与え方による計算結果の相違が認められなくなり、十分精度良くブレンドの流動曲線が親成分のものから計算できることが明らかとなった。

4. 結 論

分散状態を多層同心円に近似することにより、非相容系ブレンドの流動曲線を親成分のものから計算するモデルにおいて、少量成分の分散粒径が計算結果に及ぼす影響を検討した。その結果、粒径を $1\mu\text{m}$ ($d/2R_1=2\times 10^{-3}$) とすれば、多層同心円の最外層に親成分のどちらを採用しようが計算結果の差異はなく、流動曲線を十分精度良く計算できることが明らかになった。

Fig. 7 Influence of assumed diameter of dispersoids on the calculated viscosity of blends of SAN and PC. (Open symbols indicate that PC is assumed to locate at the nearest side of the capillary wall. Closed symbols indicate that SAN is assumed to be at the nearest side.)

文 献

- 1) Takahashi, H., T. Matsuoka, T. Ohta, K. Fukumori, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1837 (1989)
- 2) 高橋秀郎, 小岩井明彦, 上垣外修己, 日本レオロジー学会誌, **17**, 150 (1989).
- 3) 高橋秀郎, 小岩井明彦, 上垣外修己, 尾崎邦宏, 日本レオロジー学会誌, **17**, 162 (1989).
- 4) Kurauchi, T., and T. Ohta, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1699 (1984).
- 5) Heikens, D., and W. Barentsen, *Polymer*, **18**, 69 (1977).