

令和7年度 卒業論文

球状シリカ粒子を分散した非からみあい  
ポリスチレン溶融体の非線形伸長レオロジー

名古屋大学 工学部 物理工学科  
増淵研究室

082220367 長尾晴

# 要旨

本研究では高分子複合材料（ポリマーコンポジット）のフィラー体積分率が伸長粘度に与える影響を調査することを目的とした。先行研究によると、フィラーは高分子メルトの粘弾性特性に大きく影響し、フィラーの大きさ・異方性・体積分率の違いによってその影響の仕方も異なる。多くの場合は、動的粘弾性測定も含め、せん断流動場における挙動に主眼が置かれており、成形加工プロセス等の理解に不可欠な伸長流動場におけるフィラー充填系の挙動に関する報告は、せん断流動に比べて極めて限定的である。そのため、フィラー体積分率が伸長粘度、特にひずみ硬化挙動に与える体系的な影響については不明な点が多い。

本研究ではポリマーコンポジットのモデル系として、非からみあい領域にあるポリスチレンメルトをマトリックスとし、シリカ球を分散した試料を調製した。フィラー体積分率  $\phi$  を系統的に変化させた試料に対し、一軸伸長レオメーターを用いて異なる一定ひずみ速度条件における伸長粘度成長を測定し、非線形領域におけるひずみ硬化挙動を評価した。

結果として、作製した試料の非線形伸長流動挙動にはフィラーの体積分率依存性が確認されなかった。すなわち、本モデル系の範囲では、ポリマーコンポジットの流動はフィラーによる増粘とマトリックス単体が持つ粘弾性の単なる掛け合わせのみで整理できることが示された。すなわち、従来からみあい系で報告されているフィラーによるひずみ硬化の抑制は発現しないことがわかった。

# 目次

要旨	1
第1章 序章	4
1.1 ポリマーコンポジット	4
1.2 伸長変形とせん断変形	4
1.3 線形粘弾性測定	6
1.4 フィラー添加に伴う粘度上昇挙動	7
1.5 スタートアップ流れと粘度成長関数	7
1.6 ポリマーコンポジットの非線形せん断流動挙動	8
1.7 ポリマーコンポジットの非線形伸長流動挙動	9
1.8 本研究について	9
第2章 実験	10
2.1 使用材料	10
2.2 マトリックスのキャラクタリゼーション	10
2.3 試料の作成	11
2.4 光学顕微鏡観察	12
2.5 線形粘弾性測定	12
2.6 伸長粘度測定	12
2.7 せん断粘度成長測定	13
第3章 実験結果	14
3.1 マトリックスのキャラクタリゼーション	14
3.2 光学顕微鏡観察	15
3.3 線形粘弾性測定結果	16
3.4 伸長粘度測定結果	20
3.5 せん断粘度成長測定	25
第4章 考察	27
4.1 非線形流動特性に対する結果の解釈	27
4.2 ひずみ硬化の抑制に関する考察	28
第5章 結論	30

目次	3
謝辭	31
参考文献	32

# 第1章

## 序章

### 1.1 ポリマーコンポジット

ポリマーコンポジットとは、高分子をマトリックスとして固体粒子（フィラー）を分散させた材料の総称であり、身の回りのプラスチック製品が幅広く含まれる。フィラーの添加は、材料に対し様々な性質の変化をもたらす。外観においては着色や不透明化、物理的には密度の増大などが見られるが、コンポジット化の主目的は、固体状態における弾性率の向上にある [1]。フィラーを充填することで、高分子マトリックスの柔軟性を補い、弾性率の高い材料の設計が可能となる。一方で、引張強度や耐衝撃強度といった破壊強度は、マトリックスとなる高分子単体に比べて低下する場合が多いことが知られている [2]。これらのポリマーコンポジット材料を工業的に利用する際、その成形加工プロセスは、主に材料を加熱溶解させたメルト状態において行われる。フィラーの添加は、メルト状態での粘度上昇を引き起こし [3]、特にその非線形粘弾性挙動は成形加工性に多大な影響を及ぼしうるため、ポリマーコンポジットの溶融状態におけるレオロジー特性を深く理解することは極めて重要であると言える。

### 1.2 伸長変形とせん断変形

成形加工プロセスにおいて、材料は極めて複雑な流動履歴を経る。そこで生じる実際の流動場は、単一の変形様式ではなく、様々な変形モードが重なり合った状態にある [4]。このように複雑多岐にわたる流動場の全てを忠実に再現し、定量的に測定することは極めて困難である。そのため、複雑な流動を構成する基本的なモードとして、せん断流動と伸長流動の二つに着目し（図 1.1 参照）、それぞれの単純な流動場における特性を評価することで、実際のプロセスにおける材料挙動を予測・理解するアプローチが一般的にとられる。

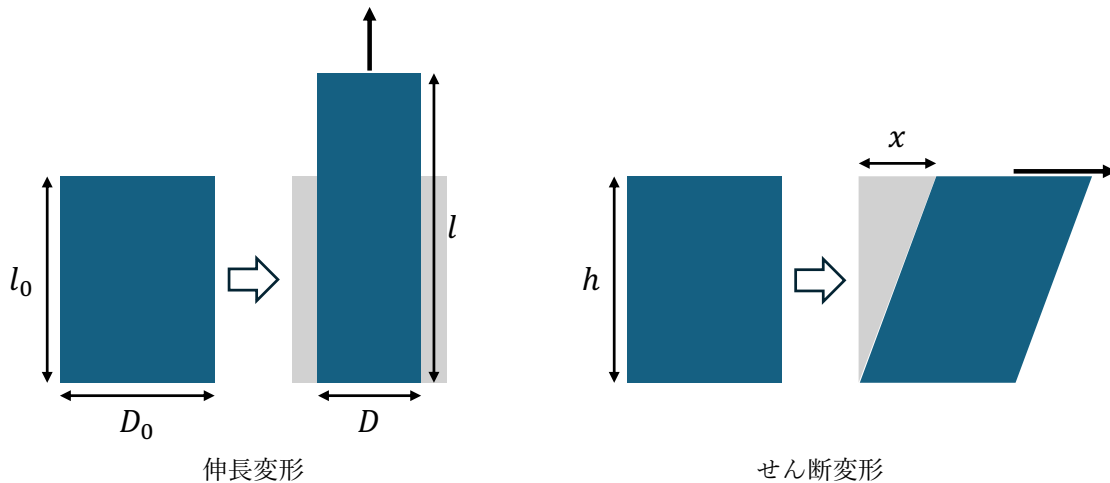


図 1.1 伸長変形とせん断変形の模式図 (伸長変形:  $l_0, D_0$  は初期寸法、 $l, D$  は変形後の寸法 せん断変形:  $h$  は試料厚さ、 $x$  は変位を表す)

まず、せん断流動について述べる。試料の厚み  $h$  に対し、せん断方向への変位を  $x$  とするとき、せん断ひずみ  $\gamma$  は次の式で定義される [5]。

$$\gamma = \frac{x}{h} \quad (1.1)$$

次に、伸長流動について述べる。伸長変形前の長さを  $l_0$ 、変形後の長さを  $l$  とするとき、公称ひずみ  $\varepsilon_N$  は、長さの初期長に対する変化率として次式のように定義される。

$$\varepsilon_N = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{l}{l_0} - 1 \quad (1.2)$$

公称ひずみは固体の力学試験でよく用いられる。一方、成形プロセスにおける溶融体は液体であり、液体に対しては、変形がかかる瞬間の長さに対する変化率を積算した Hencky ひずみ  $\varepsilon_H$  を用いることが一般的である。Hencky ひずみは次式で定義される。

$$\varepsilon_H = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \left( \frac{l}{l_0} \right) \quad (1.3)$$

ここで、式 (1.2) と式 (1.3) より、公称ひずみと Hencky ひずみの間には次の関係が成り立つ。

$$\varepsilon_H = \ln(1 + \varepsilon_N) \quad (1.4)$$

本研究においては、伸長ひずみ  $\varepsilon$  としてこの Hencky ひずみを採用する。

ひずみの定義と同様に、応力の定義についても公称応力と真応力の二種類が存在する。伸長変形において、試料にかかる力を  $F$ 、初期断面積を  $A_0$  とするとき、公称応力  $\sigma_{EN}$  は初期断面積に基づく値として次式で定義される。

$$\sigma_{EN} = \frac{F}{A_0} \quad (1.5)$$

しかし、大変形を伴う高分子溶融体の伸長流動においては、変形に伴って試料の断面積が著しく減少するため、これを無視することはできない。そのため、ある変形状態における実際の断面積  $A$  を基準とした真応力  $\sigma_T$  を用いる必要がある。

$$\sigma_{ET} = \frac{F}{A} \quad (1.6)$$

ここで、高分子溶融体は非圧縮であると仮定できるため、初期体積と変形後の体積の間には  $A_0 l_0 = A l$  の関係が成り立つ。これより、変形中の断面積  $A$  は  $A = A_0 \frac{l_0}{l}$  と表される。これを真応力の定義式に代入し、式 (1.2) および式 (1.3) の関係を用いると、公称応力  $\sigma_{EN}$  と真応力  $\sigma_{ET}$  の間には次の関係が導出される。

$$\sigma_{ET} = \frac{F}{A_0 \frac{l_0}{l}} = \sigma_{EN} \frac{l}{l_0} = \sigma_{EN}(1 + \varepsilon_N) = \sigma_{EN} \exp(\varepsilon_H) \quad (1.7)$$

本研究における伸長粘度の評価では、大変形領域における正確な材料応答の評価が不可欠であるため、応力としてこの真応力  $\sigma_{ET}$  を採用する。

### 1.3 線形粘弾性測定

線形粘弾性測定では、試料に微小な振動ひずみを与え、得られた応力から試料の粘弾性特性を評価する[5] (図 1.2 参照)。この測定手法は、せん断変形および伸長変形の双方に適用可能である。

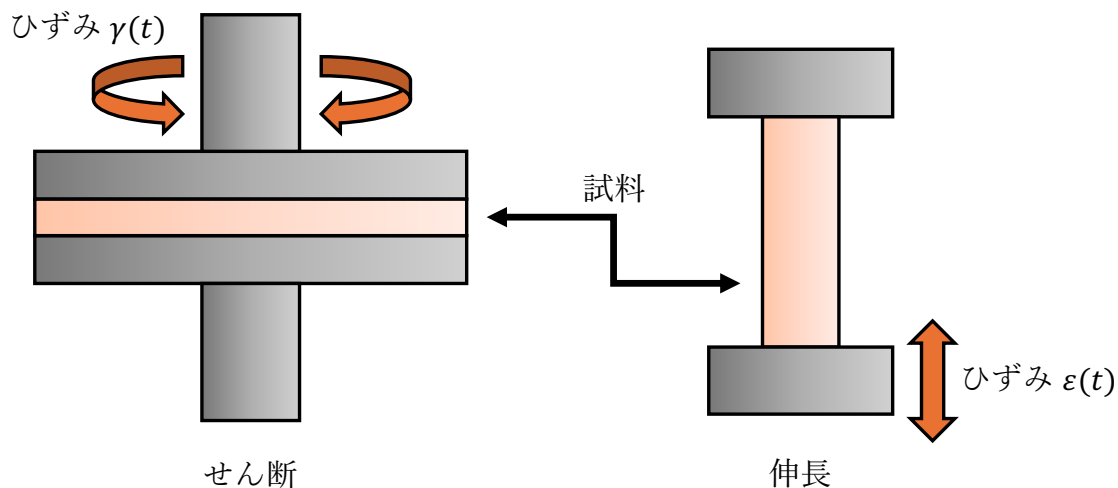


図 1.2 線形粘弾性測定の概略図 ( $\gamma(t), \varepsilon(t)$  はそれぞれせん断変形と伸長変形におけるひずみを表す)

まず、せん断変形について考える。試料に線形領域内の十分に小さな振幅  $\gamma_0$  を持つ正弦波ひずみ  $\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$  を印加したとする。ここで  $\omega$  は角周波数である。粘弾性体における応答応力  $\sigma(t)$  は、弾性体 (同位相) と粘性流体 ( $\pi/2$  の位相差) の中間的な挙動を示し、位相差  $\delta$  ( $0 < \delta < \pi/2$ ) を伴って観測される。この応力を同位相成分と  $\pi/2$  遅れた成分に分解すると、次の式のように表される。

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0 \cos \delta \sin(\omega t) + \sigma_0 \sin \delta \cos(\omega t) \end{aligned} \quad (1.8)$$

ここで、弾性的な性質を表す貯蔵弾性率  $G'(\omega)$  および粘性的な性質を表す損失弾性率  $G''(\omega)$  を次式で定義する。

$$\sigma(t) = \gamma_0 G'(\omega) \sin(\omega t) + \gamma_0 G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (1.9)$$

同様に、伸長変形においても、微小ひずみ振幅  $\varepsilon_0$  に対する貯蔵弾性率  $E'(\omega)$  および損失弾性率  $E''(\omega)$  が定義され、その応答応力  $\sigma_E(t)$  は以下の式となる。

$$\sigma_E(t) = \varepsilon_0 E'(\omega) \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E''(\omega) \cos(\omega t) \quad (1.10)$$

非圧縮性と等方性を仮定すると、ポアソン比は 0.5 となるため、伸長弾性率とせん断弾性率の間には次の関係が成り立つ。

$$E'(\omega) = 3G'(\omega), \quad E''(\omega) = 3G''(\omega) \quad (1.11)$$

## 1.4 フィラー添加に伴う粘度上昇挙動

ポリマー溶融体に限らず、液体中に粒子が分散したサスペンションのゼロせん断粘度は、粒子の体積分率  $\phi$  の増加に伴って増大する。この増粘効果に関する最も基礎的な理論として、希薄系における剛体球を仮定した Einstein の粘度式 [5] が挙げられる。さらに、これを粒子間相互作用が無視できない高濃度領域への拡張として、Batchelor の理論 [6] や Krieger-Dougherty の経験式 [7] などが知られている。Einstein の粘度式、および Batchelor の式（ブラウン運動なしの場合）により、マトリックスのゼロせん断粘度  $\eta_{m0}$  に対するサスペンションのゼロせん断粘度  $\eta_0$  はそれぞれ以下のように記述される。

$$\eta_0 = \eta_{m0}(1 + 2.5\phi) \quad (1.12)$$

$$\eta_0 = \eta_{m0}(1 + 2.5\phi + 7.6\phi^2) \quad (1.13)$$

このように、 $\phi$  の増加に伴ってゼロせん断粘度が増大することが古くから知られている。これらの理論式は、元来ニュートン流体を媒体として導出されたものであるが、線形領域においては、粘弾性流体や弾性体をマトリックスとする系に対しても適用可能である [8]。したがって、本研究においても、粘度の体積分率依存性を評価する際の基準とした。

## 1.5 スタートアップ流れと粘度成長関数

高分子溶融体のような粘弾性体に対して、時刻  $t = 0$  から一定の伸長ひずみ速度  $\dot{\epsilon}$  (またはせん断ひずみ速度  $\dot{\gamma}$ ) で変形を与える流動履歴をスタートアップ流れと呼ぶ。完全な弾性体であれば変形と同時に応力が発生し、完全な粘性流体であればひずみ速度に比例した一定の応力が即座に生じる。しかし、高分子溶融体の場合は、高分子鎖の熱運動による緩和を伴う過渡応答を示すため、ステップ状にひずみ速度を印加すると応力は遅れて徐々に増加する [5]。そして、十分な時間が経過した後に、変形と緩和が釣り合う定常状態へと到達する。このスタートアップ流れにおいて、時刻  $t$  における過渡的な伸長応力  $\sigma_E^+(t, \dot{\epsilon})$  を、印加した一定の伸長ひずみ速度  $\dot{\epsilon}$  で除した物理量を、伸長粘度成長関数  $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$  と呼び、次式で定義される。

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon}) = \frac{\sigma_E^+(t, \dot{\epsilon})}{\dot{\epsilon}} \quad (1.14)$$

同様に、時刻  $t$  における過渡的なせん断応力  $\sigma^+(t, \dot{\gamma})$  を、印加した一定のせん断ひずみ速度  $\dot{\gamma}$  で除した物理量を、せん断粘度成長関数  $\eta^+(t, \dot{\gamma})$  と呼び、次式で定義される。

$$\eta^+(t, \dot{\gamma}) = \frac{\sigma^+(t, \dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (1.15)$$

次に、線形粘弾性測定で得られた  $G'(\omega)$ ,  $G''(\omega)$  から、過渡応答である粘度成長曲線を算出する方法について述べる。一定のせん断速度  $\dot{\gamma}$  が印加された際のせん断応力  $\sigma(t)$  は、ボルツマンの重畳原理に基づき、緩和弾性率  $G(t)$  を用いて次の式で記述される [5]。

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt' \quad (1.16)$$

時刻  $t = 0$  でステップ状に一定のせん断速度  $\dot{\gamma}$  を印加する場合 ( $\dot{\gamma}(t') = 0$  for  $t' < 0$ ,  $\dot{\gamma}(t') = \dot{\gamma}$  for  $t' \geq 0$ )、式 (1.16) は次のようになる。

$$\sigma(t) = \dot{\gamma} \int_0^t G(s) ds \quad (1.17)$$

線形粘弾性エンベロープ (LVE envelope) としてのせん断粘度成長関数  $\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0)$  は、せん断速度をゼロに近づけた極限として定義され、次式で与えられる。

$$\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0) \equiv \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \frac{\sigma(t)}{\dot{\gamma}} = \int_0^t G(s) ds \quad (1.18)$$

よって、線形粘弾性の測定データから  $\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0)$  を求めるには、まず緩和弾性率  $G(t)$  を決定する必要がある。線形粘弾性測定によって得られる  $G'(\omega), G''(\omega)$  と緩和弾性率  $G(t)$  の間にはフーリエ変換の関係があり、以下の逆変換式を用いて算出することが可能である [5]。

$$G(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G'(\omega)}{\omega} \sin(\omega t) d\omega \quad (1.19)$$

$$G(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{G''(\omega)}{\omega} \cos(\omega t) d\omega \quad (1.20)$$

理論上、式 (1.19) および式 (1.20) から得られる  $G(t)$  は一致するが、これらの式における積分範囲が周波数  $\omega = 0$  から  $\infty$  であるのに対し、実際の測定できる周波数範囲は有限である。積分範囲の制限に起因する差異が生じるため、本研究では両者から算出された値の平均値を用いて  $G(t)$  を決定した。また、伸長粘度成長関数  $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon} \rightarrow 0)$  についても同様に定義され、非圧縮性の仮定 (式 (1.11)) を用いることで、せん断粘度成長関数との間に次の関係 (Trouton 則) [9] が成り立つ。

$$\eta_E^+(t, \dot{\epsilon} \rightarrow 0) = \int_0^t E(s) ds = 3 \int_0^t G(s) ds = 3\eta^+(t, \dot{\gamma} \rightarrow 0) \quad (1.21)$$

## 1.6 ポリマーコンポジットの非線形せん断流動挙動

高分子融体にガラス繊維などの剛体フィラーを充填したポリマーコンポジットのせん断レオロジー挙動は、流動場におけるフィラーの配向状態やネットワーク構造に強く依存するため、純粋な高分子メルトとは異なる非線形性を示す。微小変形下における線形粘弾性挙動について、フィラーの添加による顕著な変化が報告されている。純粋な高分子融体では、低周波数領域において貯蔵弾性率  $G'$  が周波数の2乗に比例する終端挙動を示すのに対し、大量のフィラーを充填した系では  $G'$  の周波数依存性が消失し、平坦な領域が発現する [10]。これは、マトリックス中においてフィラー同士が物理的に接触・相互作用し、三次元的なネットワーク構造を形成することで、系全体が擬固体的な応答を示すようになるためであると言われている。定常せん断流動においては、せん断速度の領域によって粘度挙動が大きく異なることが示されている。高せん断速度領域では、流動場によってフィラーが流動方向へと高度に配向し流動抵抗が減少するため、コンポジットの粘度は純粋なマトリックスと同様のシアニング挙動を示す。一方で、低せん断速度領域においては、フィラーのランダムな配向やフィラー間の相互作用によって形成されたネットワーク構造に起因して、定常せん断粘度はせん断速度の低下に伴い、両対数プロットにおいて傾き  $-1$  で増大し、純粋な高分子に見られるようなニュートン流動から乖離することが確認されている [11]。

## 1.7 ポリマーコンポジットの非線形伸長流動挙動

高分子溶融体の非線形伸長流動において重要となるひずみ硬化挙動に関して、フィラーの添加が及ぼす影響には議論の余地がある。ひずみ硬化が発現しやすい条件については、これまで数多く検討されてきた。純粋な高分子系においては、高分子鎖に長鎖分岐が多数存在する場合や、分子量分布が広い系において、顕著なひずみ硬化を示すことが広く知られている [12, 13]。このような、マトリックス単体でも明確なひずみ硬化を示す系において、フィラー添加の影響は粒子サイズと分散状態に強く依存する。マイクロメートルオーダーのフィラーを添加した場合、ひずみ硬化は抑制されたと報告されている [14]。しかしその機構については未だ考察の域を出ない。ナノフィラーを用いた場合も、粒子が凝集していればマイクロフィラーと同様に硬化を抑制する傾向を示すが、その一方、ナノフィラーがマトリックス中に良好に分散している場合には、ひずみ硬化を促進させることが報告されている [15]。しかしながら、これらポリマーコンポジットにおける伸長粘度、およびその非線形挙動に関しては、未だ統一的な理解には至っていないのが現状である。特に、先行研究の多くはマトリックス自体がひずみ硬化をよく示す系に焦点を当てており、本研究で用いるような分子鎖のからみあいを持たないマトリックスを用いた系における伸長挙動、とりわけフィラー充填率が伸長粘度成長に与える影響に関する研究例はまだない。

## 1.8 本研究について

以上の背景を踏まえ、本研究では単純なモデル系を用いることで、フィラー充填に伴う純粋なレオロジー変化を抽出・評価することを目的とする。マトリックスには、からみあいのない直鎖状のポリスチレンを用いた。フィラーには、粒径  $1\mu\text{m}$  の球状シリカ粒子を選定した。作製したコンポジット試料に対してせん断および一軸伸長粘度測定を行い、フィラー充填率が粘度成長挙動とその非線形性に与える影響を体系的に調査する。

## 第2章

# 実験

### 2.1 使用材料

マトリックスには、ポリスチレン（Sigma-Aldrich、重量平均分子量  $M_w = 35,000$ ）を用いた。ポリスチレンの構造は図 2.1 に示す。

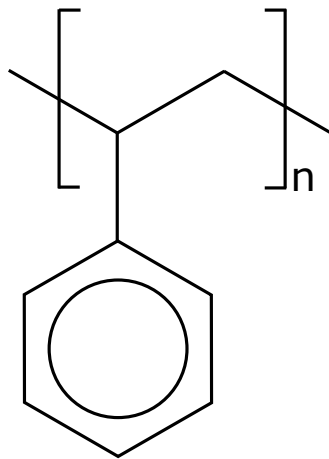


図 2.1 ポリスチレンの構造式

充填剤（フィラー）としては、表面未処理の球状シリカ粒子（株式会社日本触媒製、平均粒径  $1 \mu\text{m}$ 、密度  $1.9 \text{ g/cm}^3$ ）を用いた。

### 2.2 マトリックスのキャラクタリゼーション

#### 2.2.1 密度測定

マトリックスの密度評価には、ガス置換ピクノメータ Ultrapyc5000（Anton Paar 製）を用いた。本装置は、ヘリウムガスの置換により試料の真密度を精密に測定するものである。測定は  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  の温度一定条件下で行い、測定ガスにはヘリウムガスを使用した。

### 2.2.2 分子量分布測定

マトリックスとして使用するポリスチレン (Sigma-Aldrich、重量平均分子量  $M_w = 35,000$ ) の分子量分布を測定した。分子量分布の測定には、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC システム：島津製作所製 HPLC システム) を用いた。カラムには、TOSOH 製 TSKgel G4000HHR (1 本) および G3000HHR (2 本) を直列に接続して使用した。溶離液にはテトラヒドロフラン (THF) を用い、流速は 1.0 mL/min、カラムオープン温度は 40 °C とした。検出器には示差屈折率計 (RI 検出器) を使用した。試料溶液は、THF を用いて濃度約 1.0 mg/mL に調製し、装置に 100  $\mu$ L 注入した。分子量の算出には、標準ポリスチレン (Shodex 製, STANDARD SM-105, Lot No. 170301;  $M = 2,970, 6,320, 19,500, 45,100$ ) を用いて作成した較正曲線を使用した。

### 2.2.3 ガラス転移温度測定

マトリックス試料のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、示差走査熱量測定 (DSC) により決定した。測定装置には Discovery DSC 25-MU (TA Instruments) を用いた。試料 2.030 mg をアルミニウム製パン、Tzero Pan に入れて Tzero Lid で封入し、基準試料には空のパンを用いた。測定温度範囲は 40 – 140 °C とし、昇温速度は 10 °C/min とした。測定手順として、まず 1 度目の昇温を行うことで試料の熱履歴を消去し、その後 40 °C まで冷却した。続いて 2 度目の昇温を行い、得られた Heat Flow のベースラインシフトの midpoint をガラス転移温度  $T_g$  と定義した。

## 2.3 試料の作成

試料の調製にあたっては、シリカ粒子の体積分率  $\phi$  が 5 vol% および 15 vol% となるよう、次式を用いて、マトリックスの質量  $W_m$  を基準とした時の、添加すべきフィラーの質量  $W_f$  は次式により算出し、各成分を電子天秤にて精秤した。

$$W_f = W_m \left( \frac{\rho_f}{\rho_m} \right) \left( \frac{\phi}{1 - \phi} \right) \quad (2.1)$$

ここで、 $\rho_f$  および  $\rho_m$  はそれぞれフィラーとマトリックスの密度である。試料の混練は、ホットプレートを用いた加熱下での手動混合により行った。本実験では、試料への熱伝導を均一にするため、アルミビーズを満たしたアルミ容器をホットプレート上に設置し、その中にポリスチレンを投入したガラス瓶を埋め込むことで、周囲全体から加熱を行う手法を採用した。アルミビーズの温度を計測し、150°C 前後で安定した状態で熔融したポリスチレンに対し、所定量のシリカ粒子を添加した。添加後、スパチュラを用いて 30 分間手動で混合を行い、粒子をマトリックス中へ分散させた。混練終了後、混合物を瓶ごと取り出し、室温にて徐冷することで複合材料試料を得た。図 2.2 に混練時の様子と得られた試料を示す。

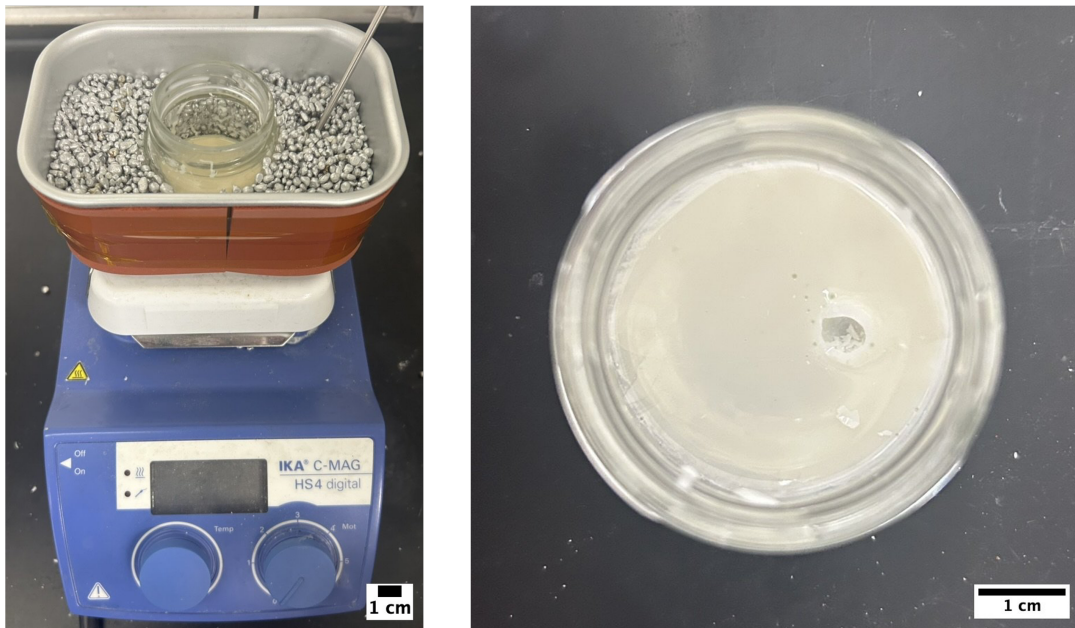


図 2.2 混練時のセットアップ (左) と得られた試料 (右)

## 2.4 光学顕微鏡観察

混練後の試料におけるシリカ粒子の分散状態を確認するため、光学顕微鏡観察を行った。観察用試料として混練後の試料の一部を採取し、小型熱プレス機（東洋精機製作所製 Mini Test Press MP-2FH）を用いてフィルム状に成形した。成形条件は、温度 200 °C、圧力 15 MPa、予熱 2 min、加圧 5 min とした。得られたフィルム試料について、光学顕微鏡（OLYMPUS BX53）を用いて観察を行い、マトリックス中におけるシリカ粒子の分散状態を評価した。

## 2.5 線形粘弾性測定

線形粘弾性測定には、回転型レオメーター DHR-2（TA Instruments 社製）を用いた。測定治具には直径 25 mm の平行プレートを用い、ギャップ幅は 1.0 mm とした。測定温度は 100, 110, 120, 130 および 140 °C とした。あらかじめひずみ分散測定を行い、各温度における線形粘弾性領域を確認した。これに基づき、印加するひずみ振幅は 100 °C および 110 °C では 1.0%、120, 130 および 140 °C では 5.0% に設定した。測定は角周波数  $\omega$  を 0.1 から 100 rad/s の範囲で変化させて行い、貯蔵弾性率  $G'(\omega)$  および損失弾性率  $G''(\omega)$  の周波数依存性を調査した。

## 2.6 伸長粘度測定

一軸伸長粘度の測定には、伸長粘度計 VADER1000（RheoFilament 社製）を用いた。測定治具には直径 6 mm の円形プレートを使用した。図 2.3 に VADER1000 の治具付近の様子を示す。本装置は、レーザー寸法測定器で試料の最小直径をリアルタイムでスキャンしながら、変形を制御できる点に特徴がある。

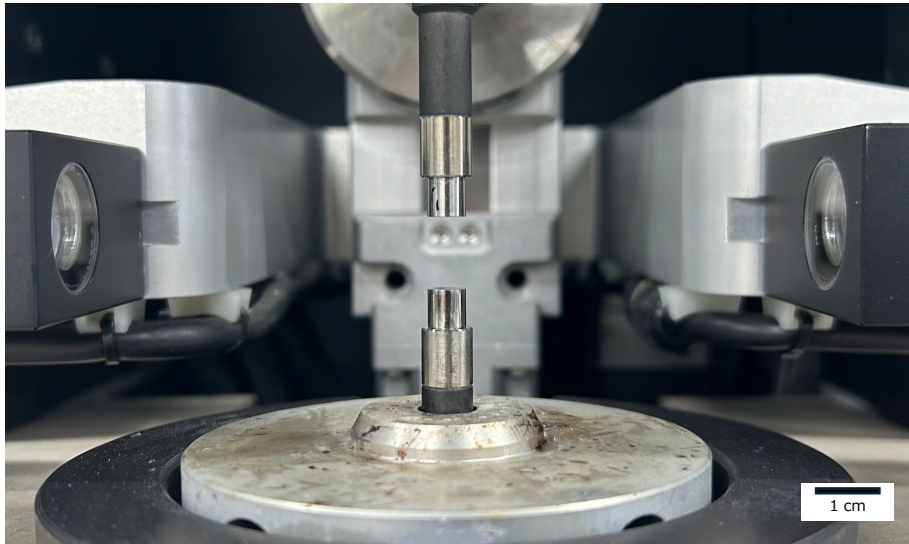


図 2.3 VADER1000 の測定部外観

本研究の実験系では、試料の体積が変化しない非圧縮性を仮定している。このとき、伸長変形による試料長の増大は断面積（直径）の収縮に対応する。変形前の試料直径を  $D_0$ 、変形後の最小直径を  $D$  とすると、体積保存則より次式が成り立つ。

$$l_0 D_0^2 = l D^2 \quad (2.2)$$

式 (2.2) より、変形前後の長さの比（伸長比）は  $\lambda = l/l_0 = (D_0/D)^2$  と表される。したがって、直径の変化を用いた Hencky ひずみ  $\varepsilon$  の算出式として次式が得られる。

$$\varepsilon = \ln \lambda = \ln \left[ \left( \frac{D_0}{D} \right)^2 \right] = 2 \ln \left( \frac{D_0}{D} \right) = -2 \ln \left( \frac{D}{D_0} \right) \quad (2.3)$$

本装置では、レーザー計測によって得られる直径  $D$  から式 (2.3) を用いてひずみを決定している。実際の測定にあたっては、まず  $150^\circ\text{C}$  において試料のロードを行った後、測定温度である  $100^\circ\text{C}$  まで徐冷した。この降温過程において、 $130^\circ\text{C}$  付近でプレストレッチを一定速度 ( $0.1 \text{ mm/s}$ ) で施し、フィラメント径が約  $3 \text{ mm}$  となるように調整した状態で測定を開始した。測定温度は  $100^\circ\text{C}$  とし、Hencky ひずみ速度  $\dot{\varepsilon}$  を  $0.001, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1$  および  $0.3 \text{ s}^{-1}$  の範囲で変化させ、一軸伸長粘度  $\eta_E^+(t, \dot{\varepsilon})$  の時間発展挙動を評価した。

## 2.7 せん断粘度成長測定

せん断粘度成長曲線の測定には、回転型レオメーター DHR-2 (TA Instruments 社製) を用いた。測定治具には直径  $25 \text{ mm}$ 、コーン角  $2.305^\circ$  のコーンプレートを使用し、測定温度は  $100^\circ\text{C}$  とした。測定は、せん断速度  $\dot{\gamma}$  を  $0.003, 0.01, 0.03, 0.1$  および  $0.3 \text{ s}^{-1}$  の範囲で変化させて行い、せん断粘度  $\eta^+(t, \dot{\gamma})$  の時間発展挙動を評価した。

## 第3章

# 実験結果

### 3.1 マトリックスのキャラクタリゼーション

#### 3.1.1 密度測定

得られた測定結果は密度  $1.0485 \text{ g/cm}^3$  であった。この値は目的の体積分率のコンポジット試料を得るために式 (2.1) にて使用した。

#### 3.1.2 分子量分布測定

図 3.1 に、本研究で使用したポリスチレンの GPC 測定より得られた分子量分布曲線を示す。分布は  $M \approx 6.2 \times 10^4$  付近の主ピークに加え、 $M < 1000$  の低分子量領域にオリゴマー成分等に由来すると考えられる複数のピークを有する多峰性の分布を示した。得られたクロマトグラム全域 ( $M > 100$ ) を用いて平均分子量を算出すると、低分子量成分の影響により重量平均分子量  $M_w$  は  $2.2 \times 10^4$  となった。一方で、低分子量成分 ( $M < 800$ ) を除外した主ピーク領域について解析を行うと  $M_w = 3.5 \times 10^4$  となり、メーカー公称値 ( $M_w = 35,000$ ) と良い一致を示した。以上の結果から、本試料は分子量 35,000 程度のポリスチレンを主成分とするものの、低分子量の短鎖成分を少なからず含んでいることが確認された。

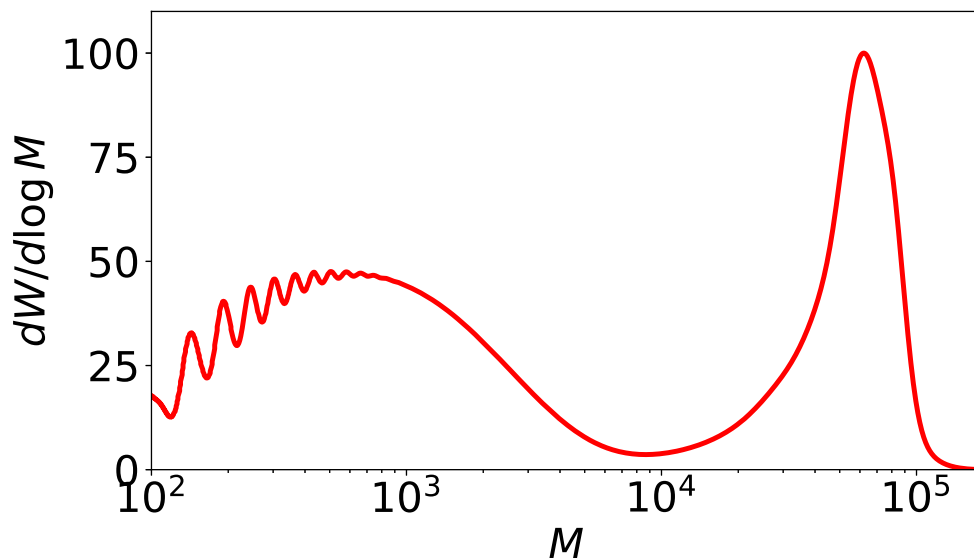


図 3.1 使用したポリスチレンの分子量分布

### 3.1.3 ガラス転移温度測定

図 3.2 に、使用したポリスチレンの 2 回目の昇温過程における熱流を示す。約 60 – 70 °C の温度範囲において、ガラス転移に伴う吸熱方向へのベースラインシフトが明確に観測された。変曲点より求めたガラス転移温度  $T_g$  は 64.1 °C であった。一般的な高分子量ポリスチレンの  $T_g$  (約 100 °C) と比較して本試料の  $T_g$  は著しく低い値を示した。これは、前節の GPC 測定で確認されたように、本試料がオリゴマー等の低分子量成分 ( $M < 1000$ ) を多量に含んでいることに起因すると考えられる。本研究におけるレオロジー測定は、すべての試料について 100 °C で行った。この温度は、本測定で得られたガラス転移温度  $T_g$  (64.1 °C) よりも約 36 °C 高く、試料が溶融状態にある温度領域に相当する。

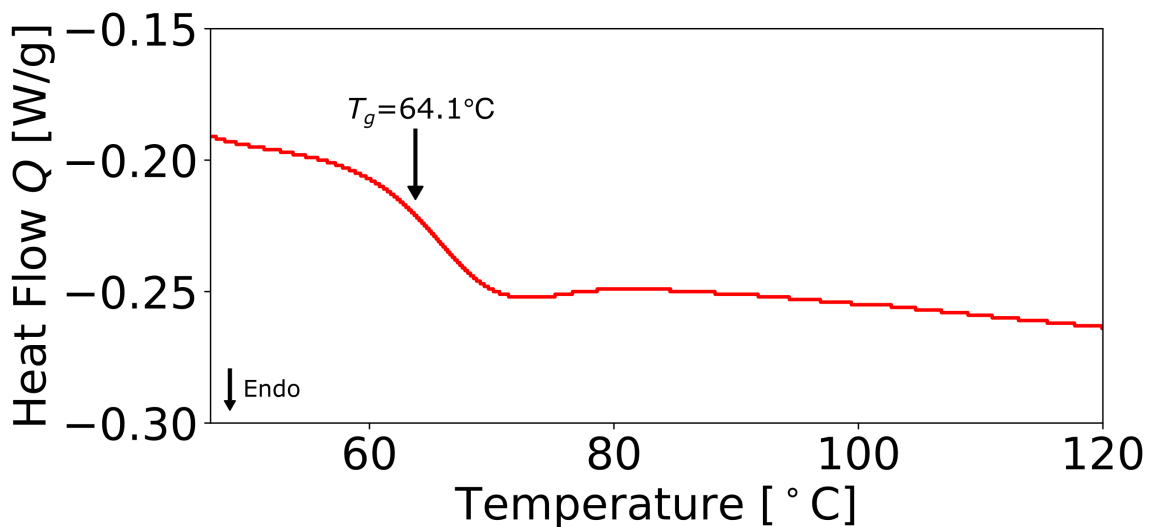


図 3.2 使用したポリスチレンの熱流

## 3.2 光学顕微鏡観察

図 3.3 に、作製したシリカ充填率 5 vol% のコンポジット試料の光学顕微鏡透過像を示す。観察像において、背景の明るい領域はポリスチレンマトリックスに、点在する黒色のコントラストはシリカ粒子およびその凝集体に対応する。画像より、シリカ粒子はマトリックス全体に分布している様子が確認できるが、同時に数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  程度の比較的大きな凝集体が多数確認された。この原因としては、シリカ粒子間に働くファンデルワールス力や、表面シラノール基に由来する水素結合などの粒子間引力が強く、凝集構造を形成しやすいことが挙げられる。これに加え、本研究における試料調製がホットプレート上での手動混練によって行われたため、これらの強い粒子間引力に打ち勝ち、一次粒子レベルまで解砕・分散させるのに十分なせん断力が作用しなかったことに起因すると考えられる。したがって、得られたコンポジット試料は良好な分散状態ではなく、凝集構造を内包した組織を有していると言える。この凝集体の存在は、実効的なフィラー体積分率の増加やネットワーク形成等への寄与を通じて、レオロジー測定の結果に影響を及ぼす可能性があることに留意する必要があるだろう。

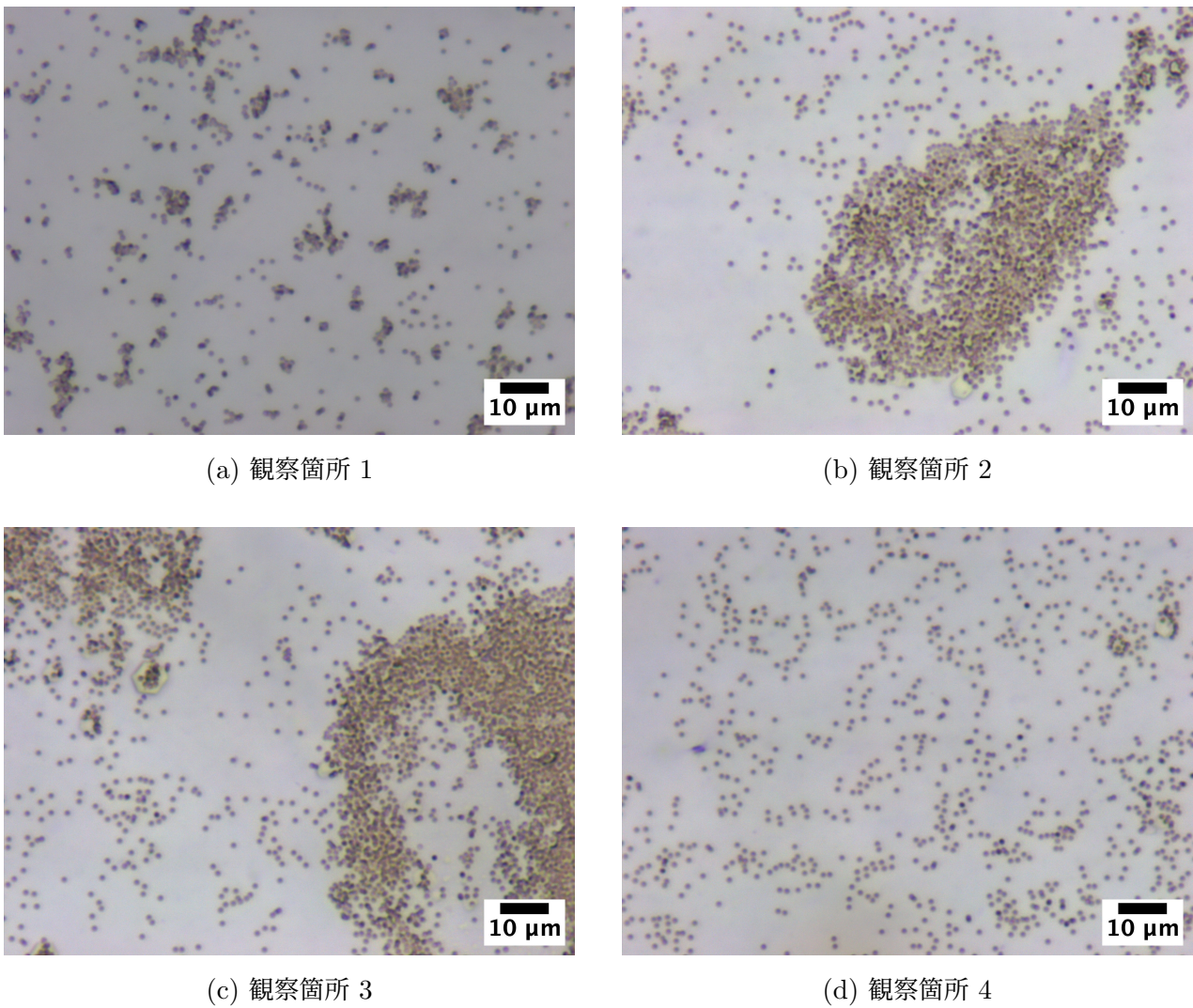


図 3.3 シリカ 5vol% 充填試料の光学顕微鏡観察像

### 3.3 線形粘弾性測定結果

マトリックス単体の線形粘弾性測定より得られた温度ごとの貯蔵弾性率と損失弾性率の周波数依存性を図 3.4 に示す。ここで、 $\omega$  は角周波数、 $G'$  と  $G''$  はそれぞれ貯蔵弾性率と損失弾性率である。次に図 3.5 に時間温度換算により作成したマスターカーブを示す。 $a_T$  および  $b_T$  は時間温度換算に用いたシフトファクターである。 $G'$  と  $G''$  の傾きがそれぞれ 2 および 1 となる終端領域を延長して交点を求め、その周波数の逆数から 2 次平均緩和時間  $\tau$  を求めた。その結果、100 °C において以下を得た。

$$\tau = 43.2 \text{ s} \quad (3.1)$$

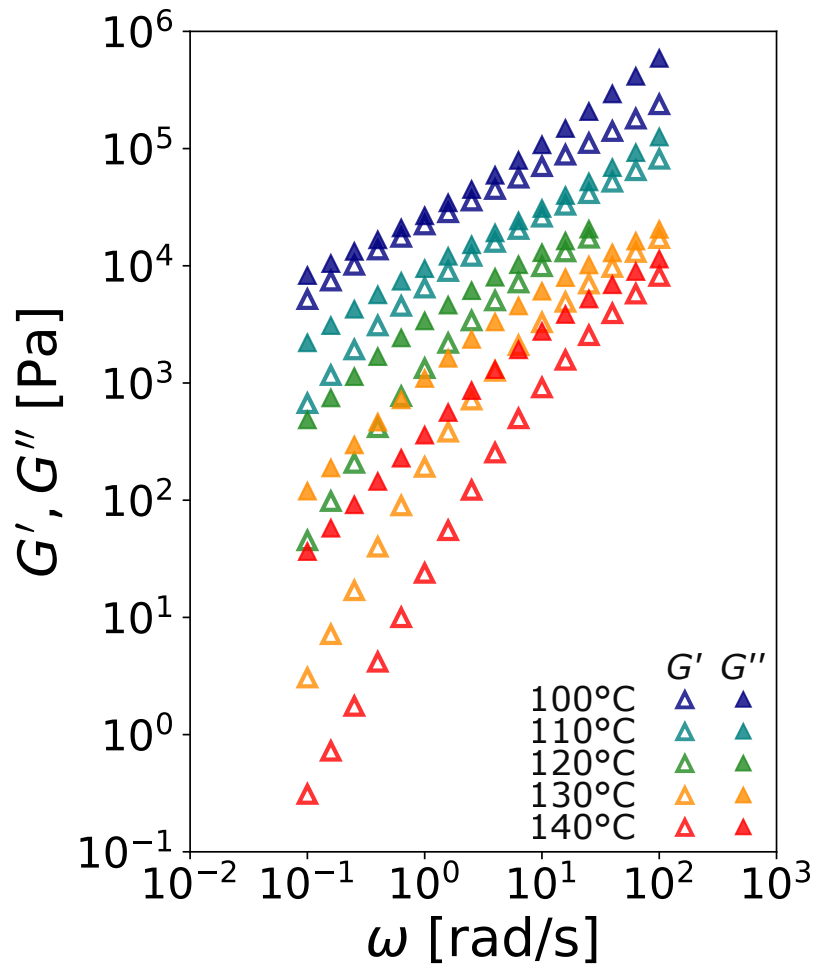


図 3.4 異なる温度におけるポリスチレンの線形粘弾性の周波数依存性

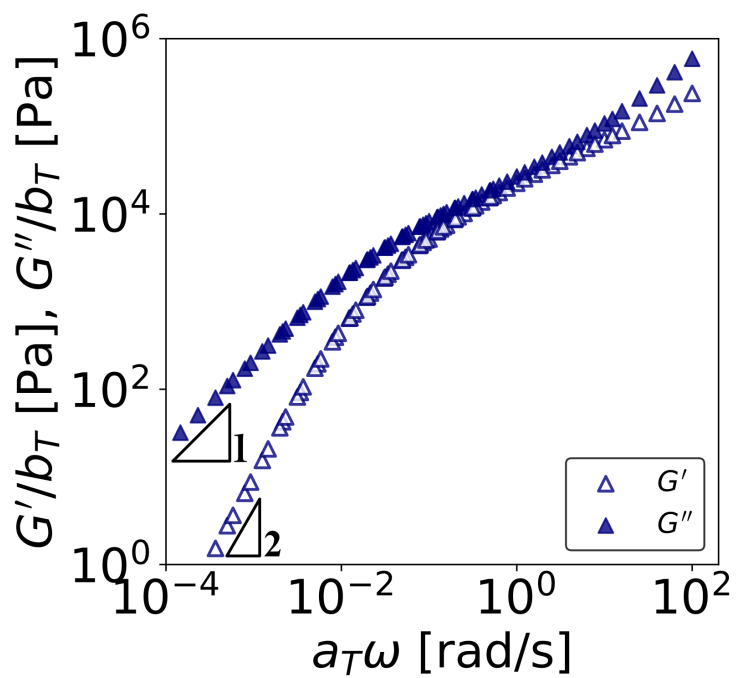


図 3.5 ポリスチレンの線形粘弾性マスターカーブ (基準温度は  $T_{ref} = 100$  °C)

次に、シリカ粒子を添加した試料の線形粘弾性測定結果を、マトリックス単体のデータと併せて図 3.6 に示す。シリカの体積分率が增加するにつれ、 $G'$  および  $G''$  は全周波数領域で増大した。特に、15vol % のデータの低周波領域において  $G'$  がマトリックス単体と異なり、

$$G' \propto \omega^2 \quad (3.2)$$

という形の終端挙動が見られなかった。これはシリカ粒子が系内でネットワーク構造を形成している可能性を示唆している。

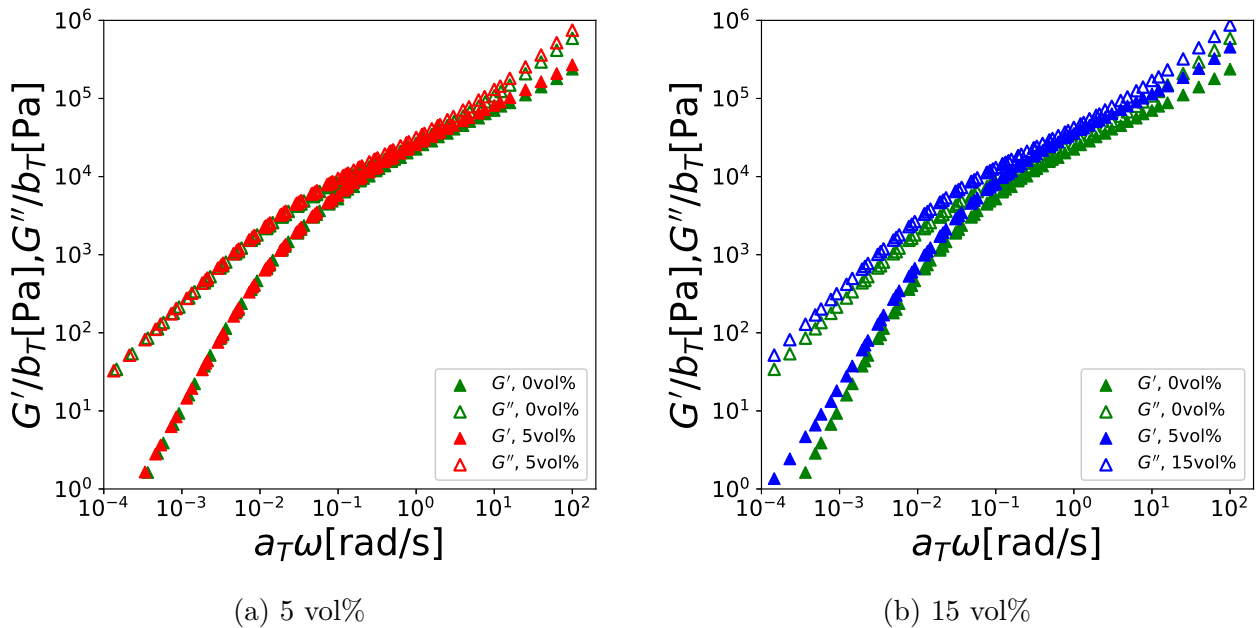


図 3.6 シリカ粒子を添加したポリスチレンの線形粘弾性マスターカーブ。(a)  $\phi = 5\text{vol}\%$ , (b)  $\phi = 15\text{vol}\%$ 。比較のため、シリカ粒子を含まないポリスチレンのデータも示す。

マトリックス単体 (0 vol%) の線形粘弾性データにある定数  $c$  を乗じる (縦軸方向へのシフト) ことで、5 vol% および 15 vol% 充填系の線形粘弾性データと重ね合わせることを試みた。その結果、5 vol% 系では  $c = 1.12$ 、15 vol% 系では  $c = 1.54$  としたときに、末端領域における  $G'$  の上昇部分を除いて、マトリックスの挙動と各充填系のデータが良好に重なり合った。重ね合わせた結果を図 3.7 に示す。このように縦軸方向のシフトのみでデータがよく一致することから、フィラー添加による系の緩和時間そのものへの影響は極めて小さいとみなすことができる。したがって、本研究では各コンポジットの緩和時間をマトリックス単体と同一の  $\tau = 43.2\text{s}$  (式 (3.1)) と解釈した。さらに、得られたシフトファクター  $c$  から、式 (1.13) の Batchelor の理論式 [6] を用いて実効体積分率を逆算したところ、それぞれ 4.7 vol% および 14.8 vol% となった。これらは仕込みの体積分率 (5 vol% および 15 vol%) と概ね一致しており、本手法による評価が妥当であることを裏付けている。

図 3.8 に、基準温度を  $100^\circ\text{C}$  としたときの各試料におけるシフトファクター  $a_T$  の温度依存性を示す。フィラーの体積分率を 15 vol% まで増加させても、 $\log a_T$  の温度依存性は 1 つのマスターカーブに重なることが確認された。この結果は、本系においてフィラーを添加しても、マトリックス高分子の運動の温度依存性が変化していないことを意味している。すなわち、線形粘弾性領域におけるマトリックスの緩和挙動は、フィラーの存在による影響をほとんど受けていないと言える。加えて、WLF 式 [16] を用いた解析を行った。普遍定数 ( $C_1 = 8.86$ ,  $C_2 = 101.6\text{K}$ ) を固定し、本系の実測データに最も適合する標準基準温度  $T_s$  をフィッティングにより探索した結果、 $T_s = 97.5^\circ\text{C}$  で実測値と良好に一致した。WLF 理論に

において  $T_s$  はガラス転移温度  $T_g$  よりおよそ  $50^\circ\text{C}$  高い温度 ( $T_s \approx T_g + 50^\circ\text{C}$ ) として定義されるため、ガラス転移温度は  $47.5^\circ\text{C}$  となる。この値は、DSC 測定から求められた  $T_g$  ( $64.1^\circ\text{C}$ ) よりも約  $16^\circ\text{C}$  低い値を示した。

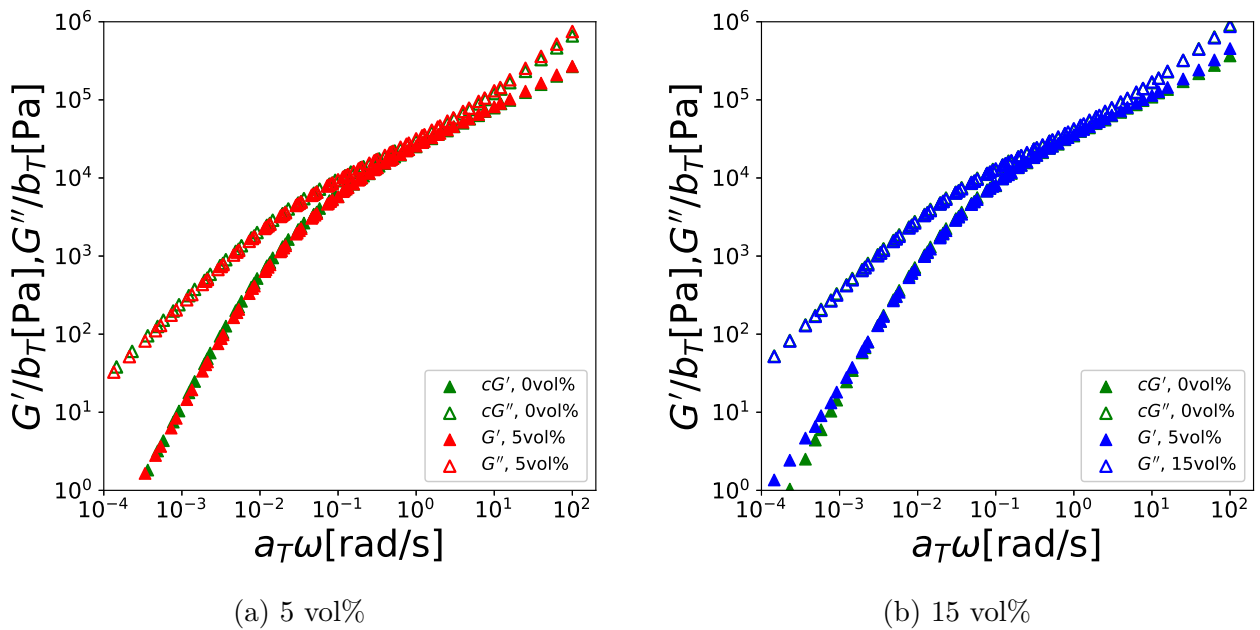


図 3.7 シリカを添加したポリスチレンの線形粘弾性とポリスチレンの線形粘弾性を定数倍したものの比較

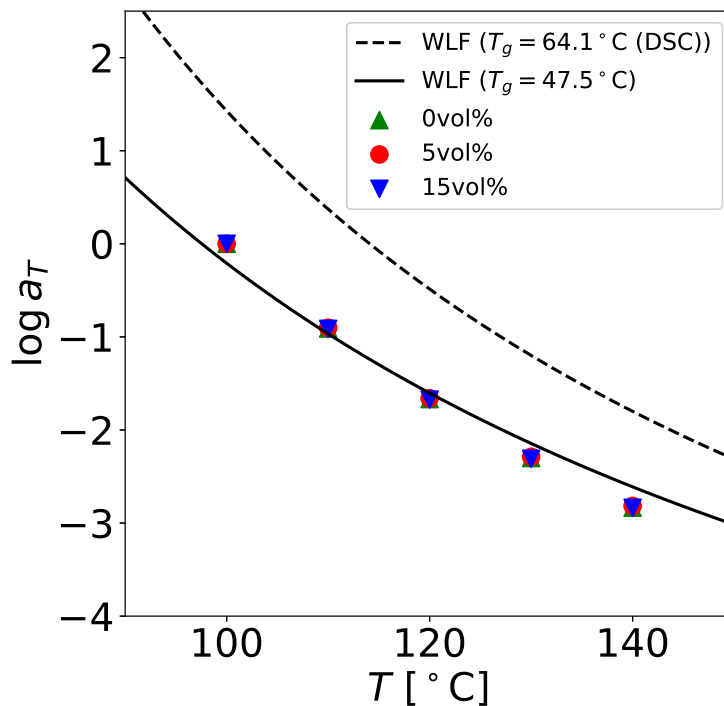
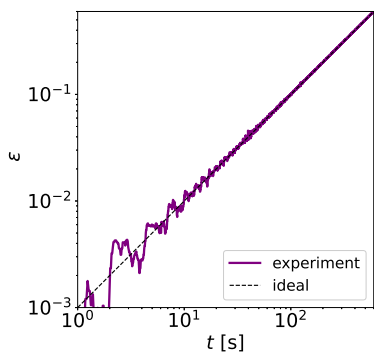


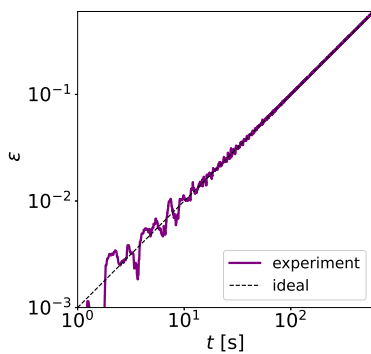
図 3.8 異なるフィラー体積分率 (0, 5, 15 vol%) におけるシフトファクター  $a_T$  の温度依存性。破線は DSC 測定により求めたガラス転移温度 ( $T_g = 64.1^\circ\text{C}$ ) を用いた WLF 式を、実線はマトリックス単体のデータに対する WLF 式のフィッティング結果を示す。

### 3.4 伸長粘度測定結果

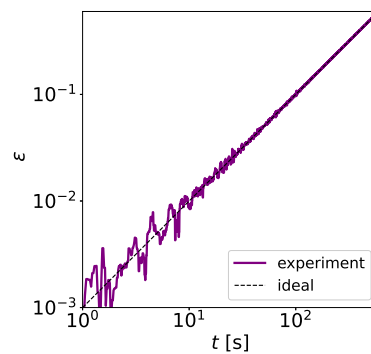
本研究における一軸伸長粘度測定では、試料に印加される伸長ひずみ速度  $\dot{\epsilon}$  が時間によらず一定に保たれていることが前提となる。測定データの信頼性を担保するため、粘度挙動の算出に先立ち、実験における変形制御の妥当性について検証を行った。図 3.9 および図 3.10 に、各シリカ充填率 ( $\phi = 0, 5, 15$  vol%) および各設定ひずみ速度 ( $\dot{\epsilon} = 0.001 \sim 0.3 \text{ s}^{-1}$ ) における、Hencky ひずみ  $\epsilon$  の経時変化を示す。ここで、Hencky ひずみはフィラメント直径  $D(t)$  の実測値より式 (2.3) を用いて算出したものである。一定ひずみ速度制御が理想的に行われている場合、ひずみ  $\epsilon$  は時間  $t$  に対して直線的に増加し、その傾きが設定ひずみ速度  $\dot{\epsilon}$  と一致するはずである。図に示されるように、各測定条件においてひずみが時間に比例して直線的に増加する領域が存在し、この範囲では設定通りのひずみ速度による均一な伸長変形が実現されていることがわかる。一方で、変形初期の立ち上がりの部分や、後期のあるひずみ量を超えた部分などで、試料の変形が理想的な直線関係から逸脱する挙動も観察される。そのため本研究では、このひずみの時間発展が設定値の直線とよく一致している区間を理想的な変形が印加されている有効範囲として評価し、その範囲内で得られた伸長粘度データのみを抽出して以降の解析および議論に用いた。



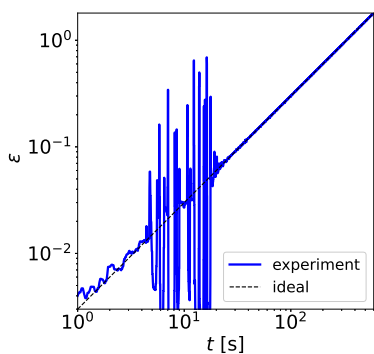
(a)  $\phi = 0\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.001\text{s}^{-1}$



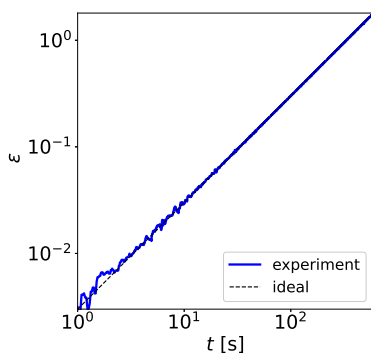
(b)  $\phi = 5\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.001\text{s}^{-1}$



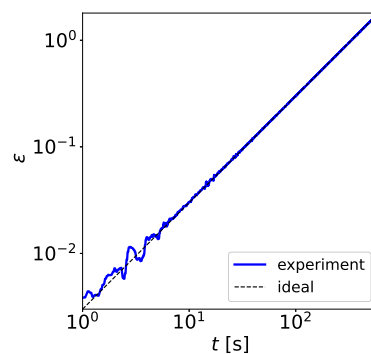
(c)  $\phi = 15\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.001\text{s}^{-1}$



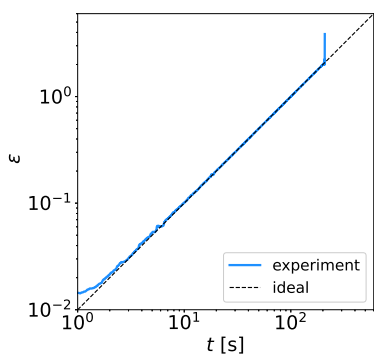
(d)  $\phi = 0\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.003\text{s}^{-1}$



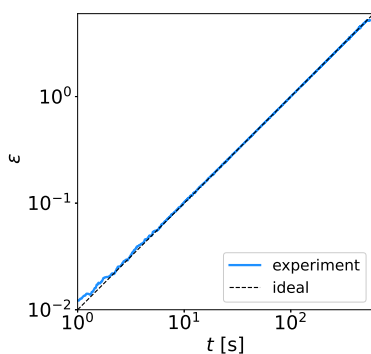
(e)  $\phi = 5\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.003\text{s}^{-1}$



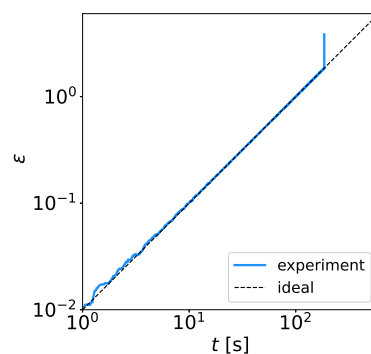
(f)  $\phi = 15\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.003\text{s}^{-1}$



(g)  $\phi = 0\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$



(h)  $\phi = 5\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$



(i)  $\phi = 15\text{vol}\%, \dot{\epsilon} = 0.01\text{s}^{-1}$

図 3.9 各設定ひずみ速度における Hencky ひずみの時間発展 1

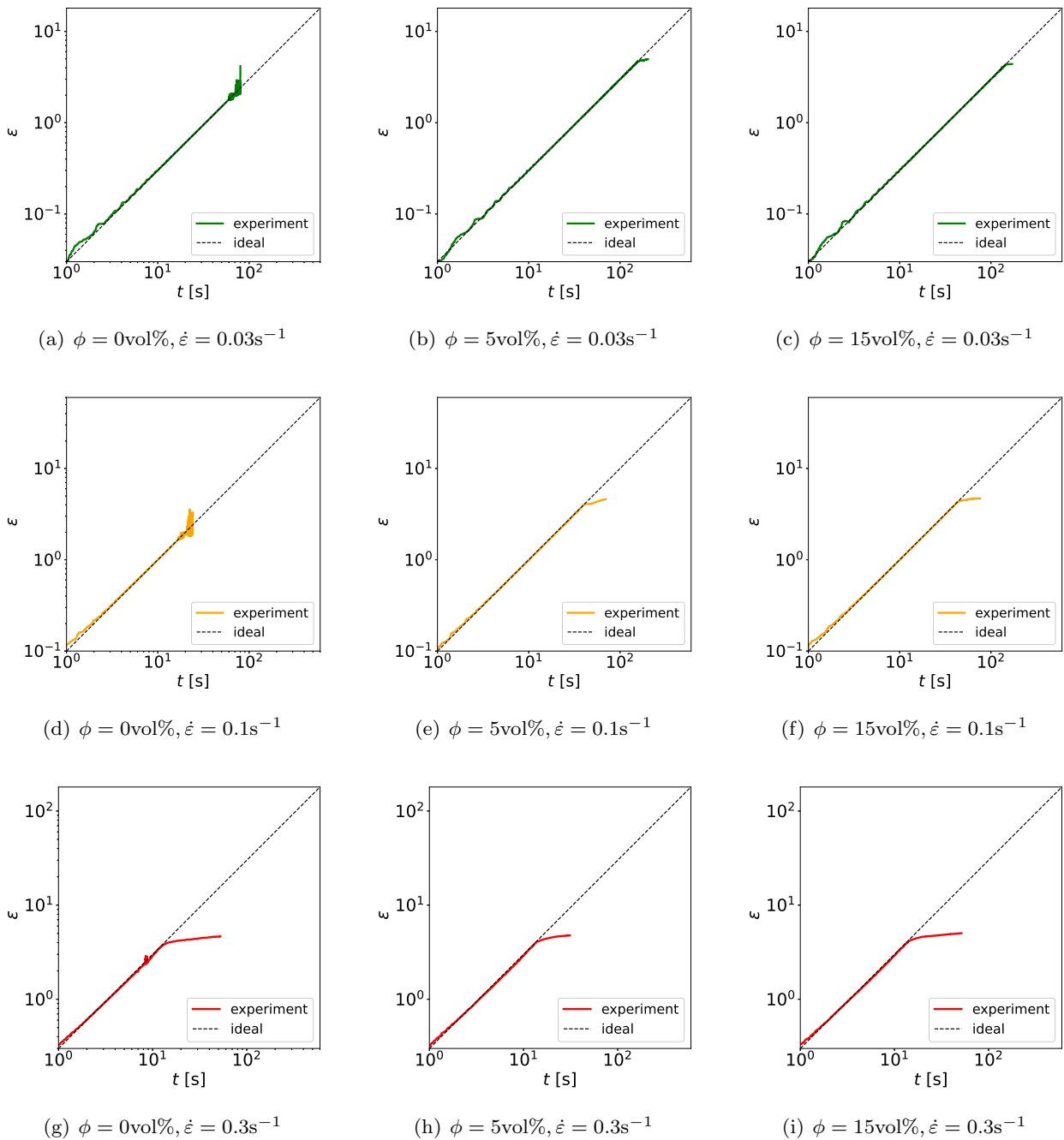


図 3.10 各設定ひずみ速度における Hencky ひずみの時間発展 2

伸長流動の強さを評価するために、無次元数であるワイセンベルグ数  $Wi$  を導入する。 $Wi$  は、伸長ひずみ速度  $\dot{\epsilon}$  と材料の特性時間  $\tau$  の積として、次式で定義される。

$$Wi = \dot{\epsilon}\tau \tag{3.3}$$

ここで、 $\tau$  には前節の線形粘弾性測定より求めたマトリックスの 2 次平均緩和時間  $\tau = 43.2\text{s}$  (式 (3.1)) を用いた。したがって、 $Wi \gtrsim 1$  の時は、材料の緩和よりも速い速度で変形が加えられていることを意味する。図 3.11 に、マトリックス単体における伸長粘度  $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$  の成長挙動を示す。ただし、ひずみ制御が不安定な領域のデータも含んでおり、定常状態が有効範囲に含まれているデータとそうでないデータがあることに注意が必要である。短時間領域では、全ての  $Wi$  において  $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$  は LVE エンベロープと同程度の粘度を示している。 $Wi < 0.2$  の低ひずみ速度領域では、 $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$  は線形挙動を維持したまま長時

間側で一定値に収束し、定常状態に達した。これに対し、 $Wi > 0.4$  の、ある程度ひずみが大きくなる領域では  $\eta_E^+(t, \dot{\epsilon})$  が LVE エンベロープを上回るひずみ硬化が確認された。 $Wi$  の増加に伴い、硬化の立ち上がりはより短時間側にシフトし、定常粘度も増大した。次に、シリカ粒子を 5 vol% 充填した試料の伸長粘度成長曲線を図 3.12 に示す。マトリックス単体と同様に、低  $Wi$  領域では長時間側で LVE エンベロープに沿った挙動が観測され、高  $Wi$  領域においてはひずみ硬化が確認された。続いて、シリカ粒子を 15 vol% 充填した試料の結果を図 3.13 に示す。15 vol% 充填系においても、基本的な  $Wi$  依存性はマトリックスや 5 vol% 系と同様の傾向を示した。線形粘弾性エンベロープ自体のレベルが充填効果により上昇しているが、非線形領域におけるひずみ硬化挙動は、低充填系と同様に見える結果となった。

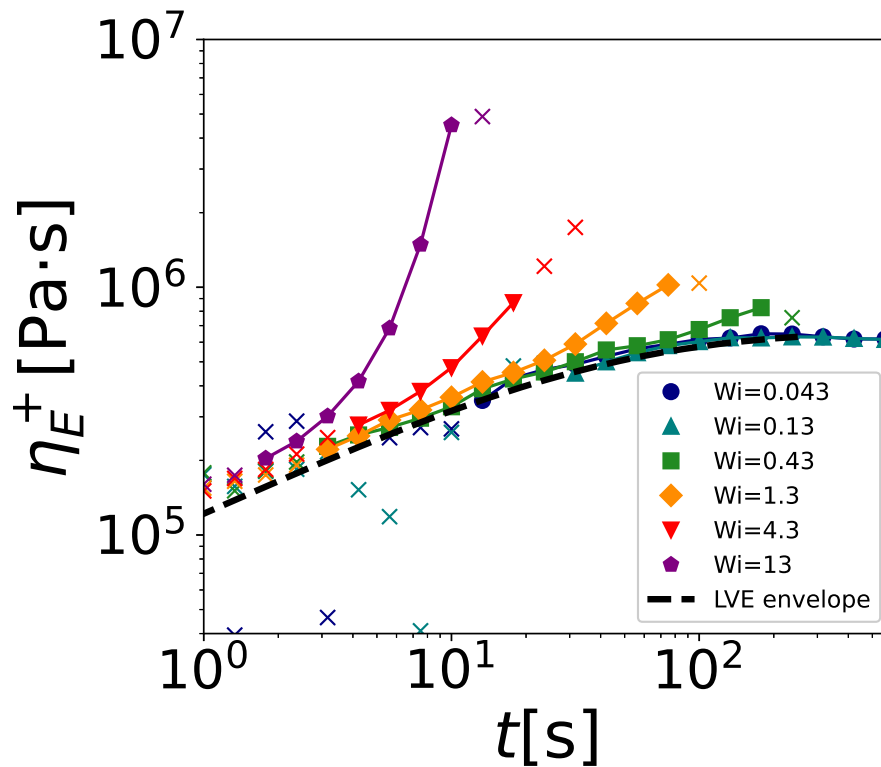


図 3.11 ポリスチレンの伸長粘度成長曲線。破線は線形粘弾性データから求めた LVE エンベロープ。ひずみ制御が不完全な領域のデータは異なるシンボル (×) で示している。

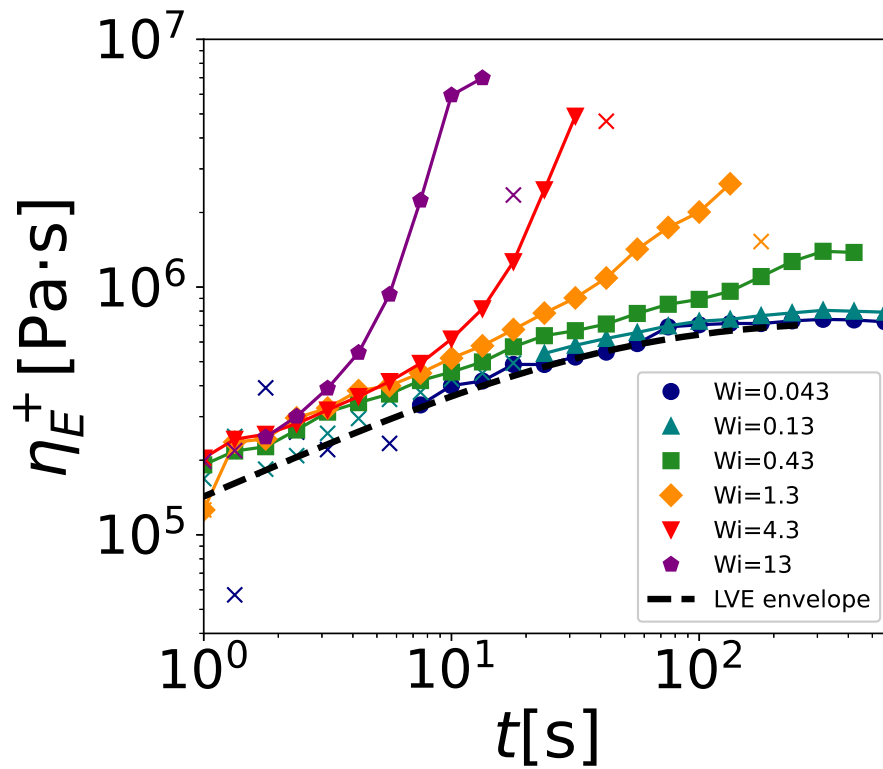


図 3.12 シリカを 5 vol% 添加したポリスチレンの伸長粘度成長曲線。破線は線形粘弾性データから求めた LVE エンベロップ。ひずみ制御が不完全な領域のデータは異なるシンボル (×) で示している。

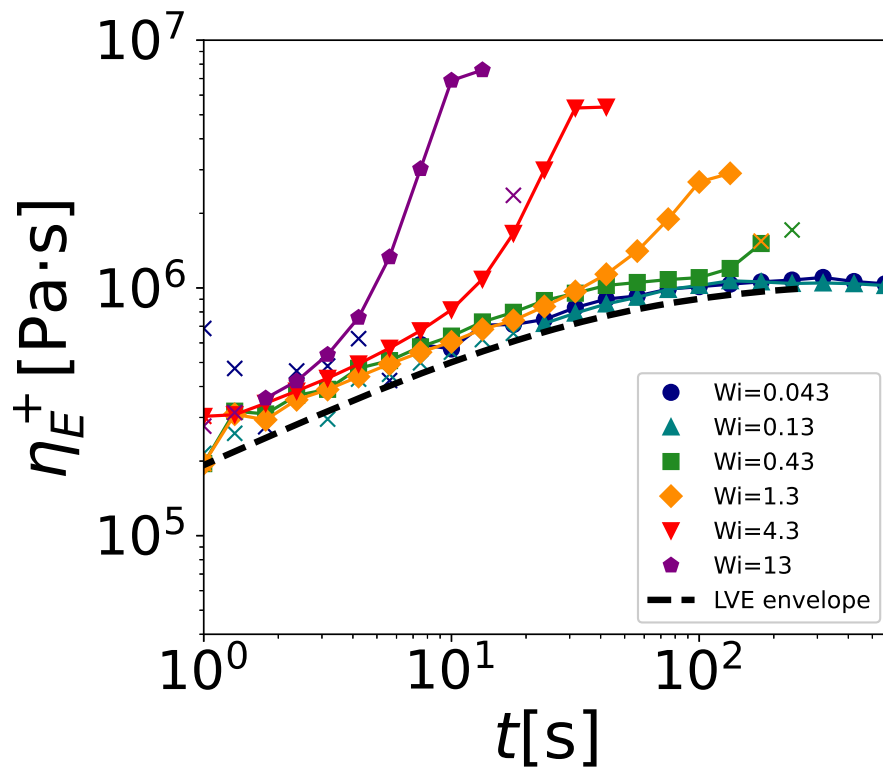


図 3.13 シリカを 15 vol% 添加したポリスチレンの伸長粘度成長曲線。破線は線形粘弾性データから求めた LVE エンベロップ。ひずみ制御が不完全な領域のデータは異なるシンボル (×) で示している。

### 3.5 せん断粘度成長測定

各試料に対し、せん断粘度成長関数  $\eta^+(t, \dot{\gamma})$  を測定した。図 3.14 に、マトリックス (0 vol%) の 100°C におけるせん断粘度成長曲線を示す。図中には、比較の基準として LVE エンベロープを破線で示している。Wi = 0.13 の低せん断速度域においては、 $\eta^+(t, \dot{\gamma})$  は初期から LVE エンベロープに沿って成長し、長時間側で一定の定常値に収束した。これは、変形速度が緩和に対して十分に遅く、系が線形応答の範囲内にあることを示している。Wi = 0.43 においては、長時間側で LVE エンベロープから下方に逸脱し、定常粘度のわずかな低下が認められた。一方、 $\dot{\gamma} \geq 0.03 \text{ s}^{-1}$  の高せん断速度領域においては、変形初期の段階で粘度成長が LVE エンベロープから明確に逸脱する挙動が観測された。その後、 $\eta^+(t, \dot{\gamma})$  は時間の経過とともに極大値をとるオーバーシュートを示し、最終的にゼロせん断粘度よりも低い定常値へと漸近した。このオーバーシュートおよび定常粘度の低下は、高速せん断場においてポリマー鎖が流動方向に強く配向することに起因する、非線形粘弾性挙動である、せん断速度上昇に伴う定常粘度の減少はシアニングと呼ばれる。続いて、シリカ粒子を充填したコンポジット試料のせん断粘度成長曲線として、5 vol% の結果を図 3.15 に、15 vol% の結果を図 3.16 に示す。コンポジット系においてもマトリックス単体 (0 vol%) と同様に、 $\dot{\gamma} = 0.003 \text{ s}^{-1}$  における LVE エンベロープへの漸近、 $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$  でのわずかな粘度低下、そして  $\dot{\gamma} \geq 0.03 \text{ s}^{-1}$  における明瞭な応力オーバーシュートおよびシアニングが確認された。特筆すべき点として、シリカ粒子の充填率が 5 vol% および 15 vol% と増加するにつれて、系の粘度の絶対値は全体的に上昇しているものの、曲線の全体的な形状や非線形性の現れ方に、マトリックスからの劇的な変化は見られなかった。この結果は、本研究で対象とした未処理シリカの充填系 ( $\phi \leq 15 \text{ vol}\%$ ) におけるせん断流動場での非線形応答が、フィラーネットワークの崩壊といった構造変化などよりも、主にマトリックスポリマー自身の配向挙動とフィラー効果による粘度増大の重ね合わせによって支配されていることを示唆している。

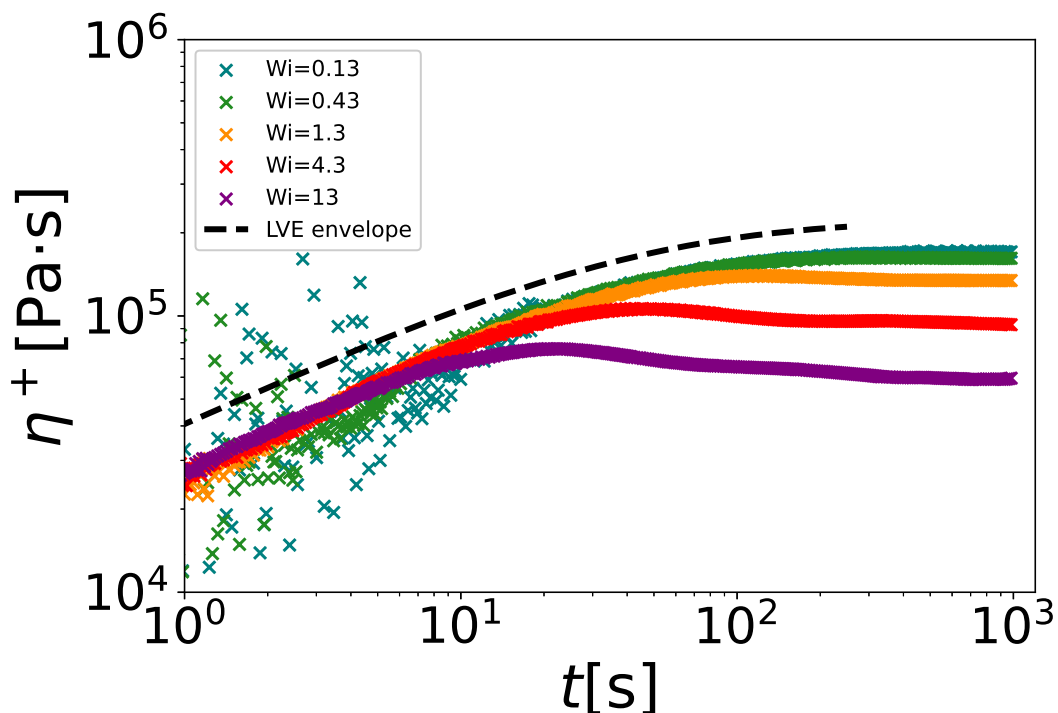


図 3.14 ポリスチレンのせん断粘度成長曲線。比較のため線形粘弾性データから求めた LVE エンベロープも示す。

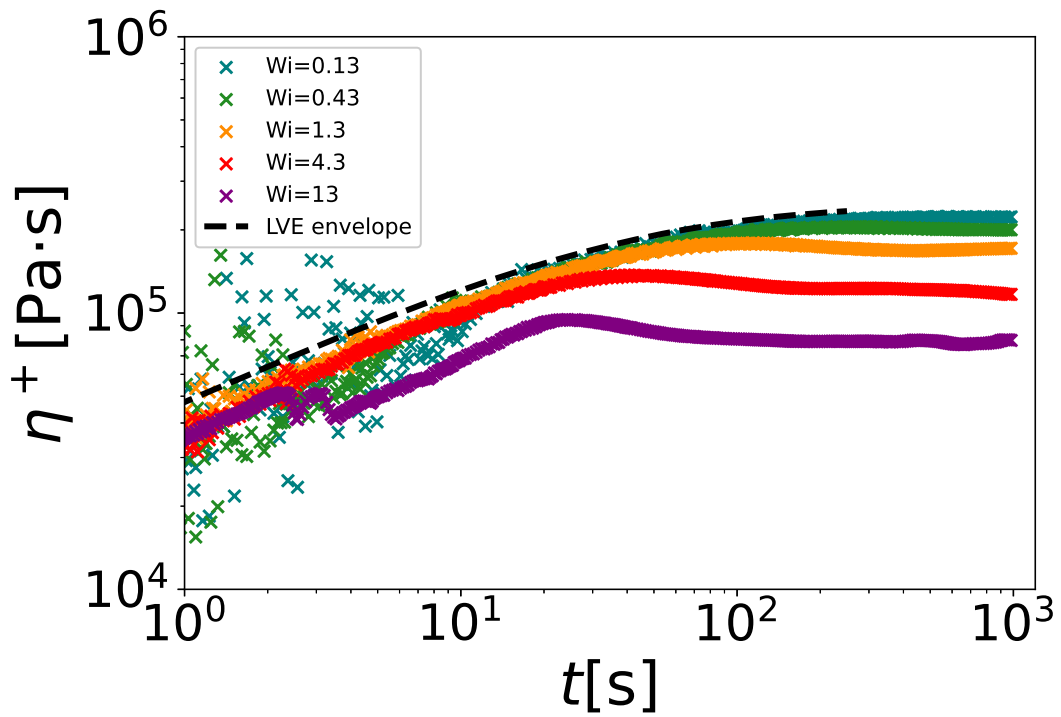


図 3.15 シリカを 5 vol% 添加したポリスチレンのせん断粘度成長曲線。比較のため線形粘弾性データから求めた LVE エンベロープも示す。

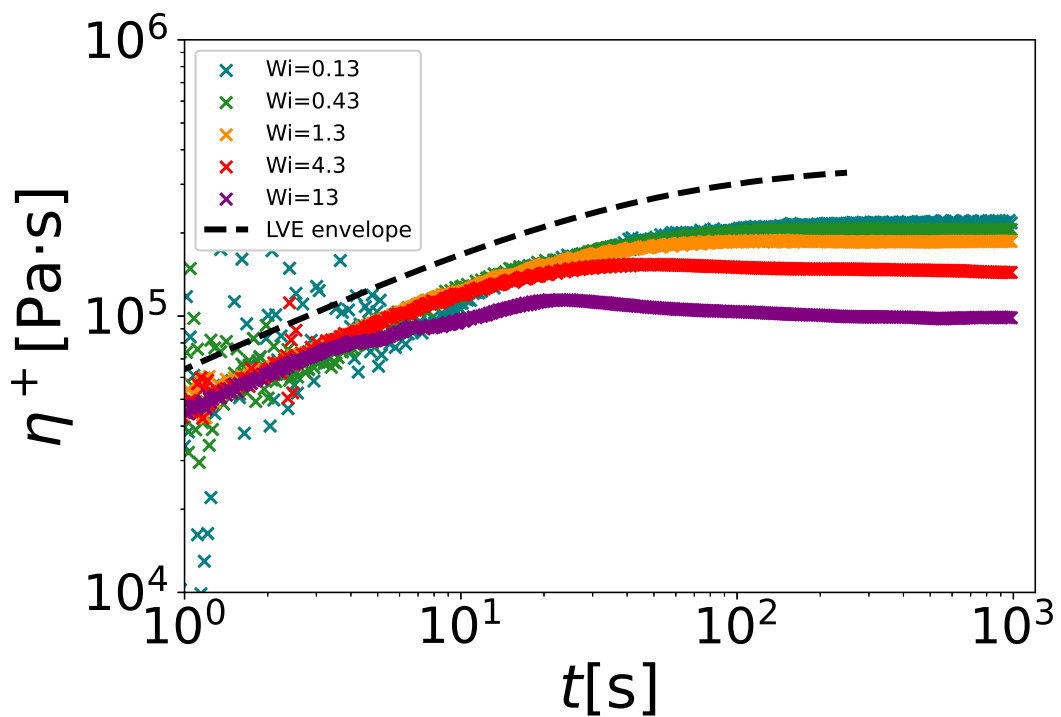


図 3.16 シリカを 15 vol% 添加したポリスチレンのせん断粘度成長曲線。比較のため線形粘弾性データから求めた LVE エンベロープも示す。

## 第4章

# 考察

### 4.1 非線形流動特性に対する結果の解釈

図 4.1 に、各試料の定常せん断粘度  $\eta(\dot{\gamma})$  および定常伸長粘度  $\eta_E(\dot{\epsilon})$  を、ワイセンベルグ数  $Wi (= \dot{\gamma}\tau$  または  $\dot{\epsilon}\tau)$  に対してプロットしたものを示す。ここで、縦軸はそれぞれのひずみ速度が一番低い時の粘度  $\eta_E(\dot{\epsilon} \rightarrow 0), \eta(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$  で規格化を行っている。両者を比較すると、せん断流動に比べて伸長流動の方が、より低  $Wi$  数側から粘度の上昇が生じており、非線形性が強く発現していることがわかる。しかし、規格化したせん断粘度  $\eta(\dot{\gamma})/\eta(\dot{\gamma} \rightarrow 0)$  および伸長粘度  $\eta_E(\dot{\epsilon})/\eta_E(\dot{\epsilon} \rightarrow 0)$  に着目すると、いずれの流動においてもシリカ充填率  $\phi$  によらず全てのデータがほぼ一本のマスターカーブ上によく重なる結果となった。これは、前節で述べた通り、本系におけるフィラーの添加が緩和時間や非線形レオロジー挙動そのものを大きく変化させるのではなく、フィラー効果として Einstein 的に粘度の絶対値を底上げしているに過ぎないことを示唆している [5, 6, 7]。フィラーにより  $T_g$  が変化することも考えられるが、図 3.8 に示すように本研究の試料ではその影響はない。すなわち、本研究で用いた非からみあいポリスチレンの単純なモデル系においては、先行研究で報告されているような充填率に依存した顕著な非線形性の変化（ひずみ硬化の抑制など）は、測定した体積分率の範囲では発現しないことが明らかとなった。なお、装置の測定限界により定常状態に達する前に測定が終了している点もあることに留意が必要である。

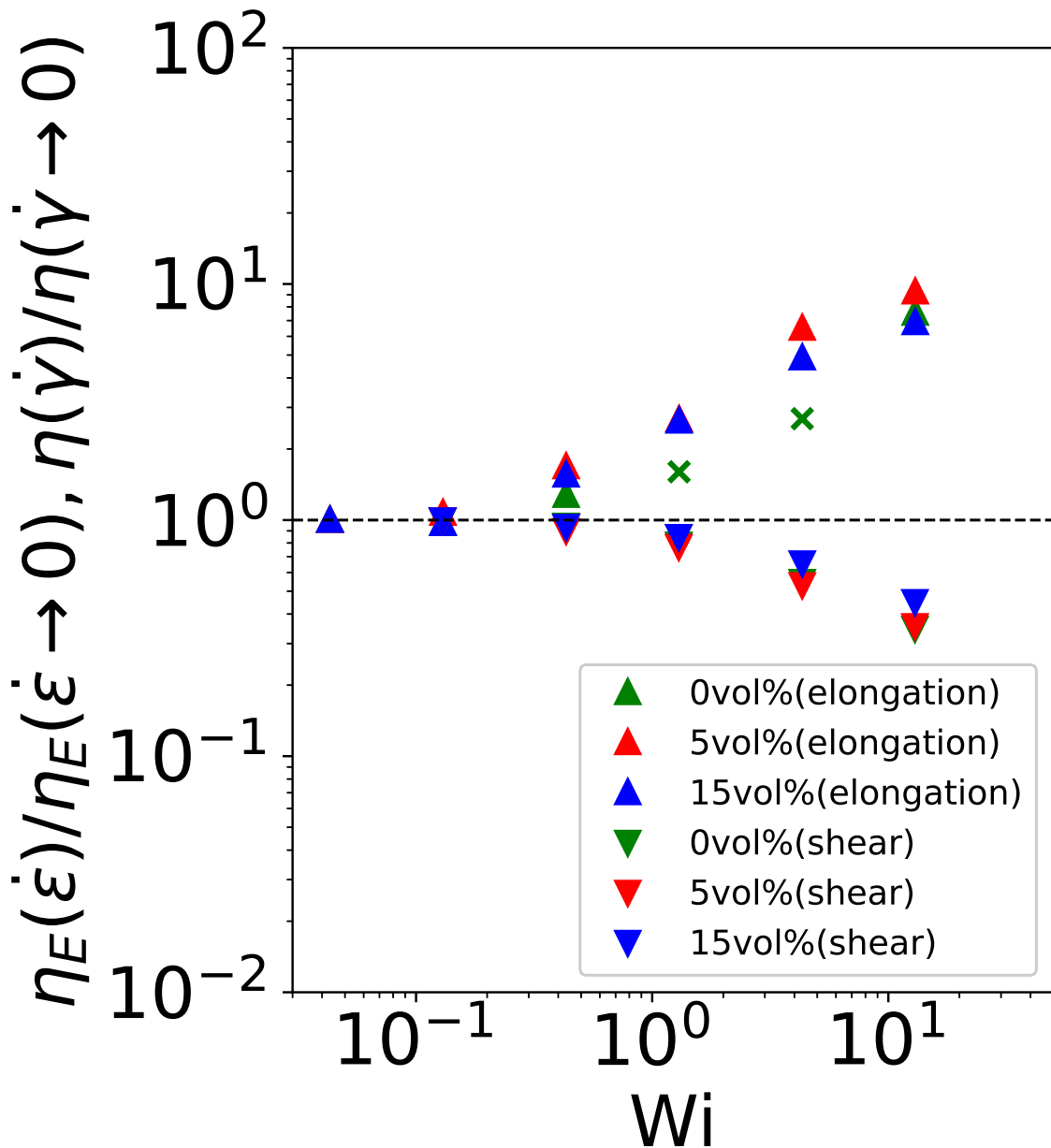


図 4.1 規格化されたせん断粘度および伸長粘度のワイゼンベルグ数依存性。ひずみ制御が不完全な領域のデータは異なるシンボル (×) で示している。

## 4.2 ひずみ硬化の抑制に関する考察

本研究において、ポリスチレンに球状シリカ粒子を充填した系では、フィラー添加に伴うひずみ硬化の抑制は観測されず、マトリックス固有の非線形性が維持されることが明らかとなった。この結果は、LDPE などのマトリックスにガラスビーズ等を充填した先行研究 [14] において顕著なひずみ硬化の抑制が報告されている事実と対照的である。この差異が生じた理由と、ひずみ硬化を支配する主要因子について、以下で考察する。

本研究で対象とした体積分率（最大 15 vol%）の範囲では、線形粘弾性に対する  $\phi$  依存性は比較的単純であり、フィラー充填による粘度の絶対値の底上げのみを考えればよかった。しかし、さらに  $\phi$  が高

い領域においては、異なる現象が発現すると推測される。粒子間距離がより短くなる高充填領域では、伸長変形に伴って粒子同士の直接的な衝突、あるいは強固なフィラーネットワークの破壊と再構築等がマクロな応力応答を支配するようになると考えられる。さらに、粒子間に挟まれた狭いギャップ領域にある高分子鎖には、マクロなひずみ速度より十分に大きな局所的なひずみ速度が付加されると予想でき、その結果、高分子鎖の激しいすべりやマトリックスの局所的な降伏が促進され、マトリックス本来のひずみ硬化が打ち消される形で、ひずみ硬化抑制へと転じる可能性が考えられる。

先行研究でひずみ硬化の抑制が報告されている系の多くは、LDPEのように長鎖分岐に起因する強力なひずみ硬化性を持つマトリックスに、ガラス繊維などのアスペクト比の高い異方性フィラーを高濃度で充填している [15]。LDPEにおけるひずみ硬化は、多分岐骨格中の主鎖が両端から分岐鎖によって牽引される結果、伸長緩和が起こりにくくなることに起因すると考えられている [17]。ここにガラス繊維が存在すると、繊維が流動方向に配向する過程で周囲のポリマーメルトに局所的なせん断流動や回転流動を誘起する。伸長流動場の中にせん断・回転流動場が混在することで、多分岐骨格の均一な伸張プロセスが阻害され、結果としてひずみ硬化が抑制されると解釈できる。仮に、LDPEとガラス繊維の系であっても  $\phi$  が極めて低い場合を想定すると、繊維間の距離が十分に離れていれば多分岐骨格の均一な伸張プロセスは乱されず、ひずみ硬化は維持されると予測される。すなわち、ひずみ硬化の抑制には、マトリックスの形状の広がりやフィラーが誘起する流動場の乱れのスケールの相対的な関係が決定的な役割を果たしていると考えた。

本研究の系（大量の低分子量成分を含み、からみあいを持たない直鎖 PS + 球状シリカ粒子）では、そもそもの広域的な弾性ネットワークが存在せず、またフィラーが等方的な球状であるため配向に伴う強い流動の乱れも生じなかった。その結果として、マトリックス固有の流動応答がそのまま観測されたと考えられる。本仮説は現在の実験事実から導かれる一つの推論であり、普遍的なメカニズムとして立証するためにはさらなる検証が必要である。今後の展望として、本研究のシンプルなモデル系を基盤としつつ、以下のような測定を行うことが有効であると考えられる。第一に、本研究の構成をベースとした、さらなる高充填系における検証である。本研究の濃度範囲ではフィラーの寄与は限定的であったが、充填率をさらに高めることで、粒子間の直接的な相互作用やフィラーネットワークの形成に伴う線形粘弾性への顕著な影響が新たに観測されるようになるかと予測される。第二に、マトリックスをからみあいの強い高分子量の直鎖ポリマーや分岐ポリマーに変更し、球状シリカ粒子の影響がマトリックスの分子構造によってどう変化するかを検証する。第三に、マトリックスは本研究と同じ低分子量ポリスチレンに固定したまま、フィラーをアスペクト比の高い繊維状フィラーに変更し、配向に伴う流動場の乱れが単独で非線形性に与える影響を抽出する。これらの系統的なレオロジー評価を通じて、複雑なフィラー充填系におけるひずみ硬化抑制の普遍的なメカニズムの解明に繋がることを期待される。

## 第5章

### 結論

本研究では、非からみあい直鎖状ポリスチレンと球状シリカ粒子からなる単純なモデル系を用い、フィラー充填がポリマーコンポジットの非線形伸長レオロジー挙動に与える体系的な影響を調査した。一軸伸長流動およびせん断流動における粘度成長挙動を評価した結果、いずれの流動様式においても、粘度成長関数の形状はフィラー充填率にはほとんど依存しないことがわかった。また、規格化した定常粘度はフィラー充填率によらず単一のマスターカーブ上に重なり合うことが明らかとなった。これにより、本研究で用いたモデル系の範囲内においては、コンポジットの非線形流動挙動がマトリックス固有の非線形粘弾性とフィラー充填による増粘効果の単純な重ね合わせのみで整理できることが示された。

# 謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、多くの方々に終始多大なるご指導とご鞭撻を賜りました。増淵雄一先生には、研究の立ち上げから方向性のお示し、さらには複雑な非線形レオロジー挙動に対する物理的な現象の解釈に至るまで、常に本質的で深いご議論をしていただきました。先生の熱心かつ温かいご指導のおかげで、本研究を無事に形にすることができました。畝山多加志先生には、日々のゼミやディスカッションにおいて常に鋭く的確なご指摘をいただいただけでなく、度重なる実験のご相談や本論文の大変丁寧なご添削を賜り、研究の考察をさらに深めるための多大なインスピレーションを与えていただきました。石田崇人先生には、日常的な研究活動や実験の進め方に関して親身になってご相談に乗っていただき、数々の有意義なアドバイスを賜りました。小井手祐介先生には、日々のデータ解析や結果の解釈において、多角的な視点から丁寧なご指導と温かいサポートをいただきました。

博士課程の大石さんには、研究室に配属されたばかりの右も左も分からない頃から、測定装置の使い方やデータ解析の手法、さらにはレオロジーの基礎的な知識に至るまで、一から丁寧にご指導いただきました。そして、日々の実験や研究生活において、多岐にわたるサポートと的確なアドバイスをしてくださった修士2年の油野さん、永井さん、晴枝さん、福田さん、ならびに修士1年の黒柳さん、城田さん、徳野さん、森口さんに心より感謝申し上げます。共に実験やゼミを乗り越え、日々の研究生活において切磋琢磨し、楽しく充実した時間を過ごさせていただいた同期の岩根さん、鈴置さん、富山さん、中宮さんに深く感謝いたします。学年を超えて教え合い、互いに助け合う温かい雰囲気が増淵研究室で過ごした日々は、私にとってかけがえのない財産です。皆様のおかげで、大変有意義な研究生活を送ることができました。

最後に、私をここまで支えてくださった家族に心から感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] C. DeArmitt and M. Hancock. Filled thermoplastics. In R. N. Rethon, editor, *Particulate-Filled Polymer Composites*, chapter 8, pp. 357–424. Rapra Technology, Shawbury, UK, 2nd edition, 2003.
- [2] L. Nicolais and M. Narkis. Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region. *Polymer Engineering & Science*, Vol. 11, No. 3, pp. 194–199, 1971.
- [3] T. Kitano, T. Kataoka, and T. Shirota. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers. *Rheologica Acta*, Vol. 20, No. 2, pp. 207–209, 1981.
- [4] プラスチック成形加工学会. 流す・形にする・固める (テキストシリーズ プラスチック成形加工学 1) . シグマ出版, 1996.
- [5] 日本レオロジー学会. 講座・レオロジー. 高分子刊行会, 1992.
- [6] G. K. Batchelor. The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. Vol. 83, No. 1, pp. 97–117.
- [7] I. M. Krieger and T. J. Dougherty. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. Vol. 3, No. 1, pp. 137–152.
- [8] E. Guth. Theory of filler reinforcement. *Journal of Applied Physics*, Vol. 16, No. 1, pp. 20–25, 1945.
- [9] F. T. Trouton. On the coefficient of viscous traction and its relation to that of viscous shear. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, Vol. 77, No. 519, pp. 426–441, 1906.
- [10] W. Lertwimolnun and B. Vergnes. Influence of processing conditions on the rheological behavior and morphology of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Polymer*, Vol. 46, No. 10, pp. 3462–3471, 2005.
- [11] H. M. Laun. Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics. *Colloid and Polymer Science*, Vol. 262, No. 4, pp. 257–269, 1984.
- [12] V. H. Rolón-Garrido, R. Pivokonsky, P. Filip, M. Zatloukal, and M. H. Wagner. Modelling elongational and shear rheology of two ldpe melts. *Rheologica Acta*, Vol. 48, pp. 691–697, 2009.
- [13] A. Bach, K. Almdal, H. K. Rasmussen, and O. Hassager. Elongational viscosity of narrow molar mass distribution polystyrene. *Macromolecules*, Vol. 36, No. 14, pp. 5174–5179, 2003.
- [14] T. Takahashi, J. Takimoto, and K. Koyama. Uniaxial elongational viscosity of various molten polymer composites. Vol. 20, No. 3, pp. 357–366.
- [15] H. Münstedt. Rheological properties and structure of polymer nanocomposites. Vol. 49, No. 19, pp. 1353–1395.

- 
- [16] J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, New York, 3rd edition, 1980.
- [17] 松下裕秀, 佐藤尚弘, 金谷利治, 伊藤耕三, 渡辺宏, 田中敬二, 下村武史, 井上正志. 高分子の構造と物性. 講談社, 2013.