ポリエチレン溶融物における定常流粘度と動的粘度との比較*

小野木重治** 藤井嗣雄*** 加藤秀雄****
荻原定秀*****

Relation between Steady-Flow and Dynamic Viscosity for Polyethylene Melts

by

Shigeharu ONOGI, Tsuguo FUJII, Hideo KATO and Sadahide OGIHARA
(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto)

The steady-flow and dynamic properties of polyethylene melts measured with a rotating cylinder type rheometer have been compared with the current theories and existing data on the relation between the steady-flow and dynamic viscosities. Contrary to the prediction of DeWitt, the dynamic viscosity η' vs. angular frequency (ω) curve decreases earlier than does the apparent viscosity η_a vs. rate of shear (D) curve, and these curves cannot be superposed by simple shifting along the abscissa. Pao's theory is not necessarily applicable to our experimental results: the dynamic fluidity $J''\omega$ (J'' is the loss compliance) vs. ω curve is not always the same as the apparent fluidity $1/\eta_a$ vs. D curve. The empirical law originated by Cox and Merz fits very well to our results, and the η_a vs. D curve coincides very well with the $|\eta^*|$ vs. ω curve, where $|\eta^*|$ is the absolute value of complex viscosity. Nevertheless, the consistency η_c or the differential viscosity η_d is not the same as η' , contrary to Strella's theory. Our finding might closely be connected with the essential difference in linearity between the steady-flow and the dynamic behavior. (Received Jan. 31, 1964)

1 緒 論

定常流粘度と動的粘度との関係は、今まで多数の研究者によって理論的および実験的に研究されてきた重要な問題であるが、残念ながらこれらの研究の結論はまちまちで、見掛けの粘度の本性を知るまでに至っていない。

われわれはさきにポリエチレン溶融物の種々の温度におけるレオロジー的性質を回転円筒型レオメーターを用いて測定し、主として温度および混合の影響について研究した¹⁾。この研究に使用されたレオメーターは、その駆動系の一部を変えることにより、広いせん断速度領域における定常流粘度の測定だけでなく、広い周波数領域における動的粘度および動的剛性率の測定をも可能とする²⁾。それゆえ、この装置を用いて測定された定常流粘度のせん断速度依存性と動的粘度の周波数依存性とは、相互に比較を行なうのに非常に都合である。何となれば、これらの測定値は、測定法の相違に基づくいかなる因子にも影響されていないからである。

本報においては、ポリエチレン溶融物の流動性に対するわれわれの実験結果を、定常流粘度と動的粘度との関係に関する二、三の理論および実験の結果と比較する。

2 実 験

この研究に使用されたポリエチレンの試料は、Dow-polyethylene 544 (Polymer A) と 910M (Polymer B) とで、前報¹⁾に報告されたものと全く同じである。測定法も同じで、正確な流動曲線は Krieger および Maron の single-bob method³⁾によって決定した。見掛けの粘度 η_a およびコンシステンシー η_c あるいは微分粘度 η_d はそれぞれ S/D および dS/dD として計算された。ただし、 S はせん断応力、 D はせん断速度、すなわち速度こう配を表わす。

3 結果と考察

前報¹⁾に述べたとおり、種々の温度で測定された η_a のせん断速度依存性を表わす曲線は、普通の時間—温度重ね合わせの方法に従って、温度の補正を要さずに、よく重なり合い、一本の合成曲線を与える。Fig. 1 は Polymer A および B について 140° , 160° , 180° , 200°C で測定された η_a の合成曲線である。基準温度は 160°C である。比較のために、同じポリマーの同じ温度における動的粘度 η' および動的剛性率 G' の合成曲線を

* 原稿受理 昭和39年1月31日

** 正員 京都大学工学部 京都市左京区吉田

*** 現在 東洋紡績繊維技術研究所 滋賀県堅田町

**** 京都大学工学部 京都市左京区吉田

***** 現在 宇都宮産校方樹脂研究所 枚方市中宮

Fig. 1. Master curves of η_a for polymers A (Dow-polyethylene 544) and B (Dow-polyethylene 910M). The reference temperature is 160°C.

Fig. 2. Master curves of η' and G' for polymers A and B. The reference temperature is 160°C.

Fig. 3. A comparison of steady-flow properties with dynamic ones for polymer A at 160°C.

Fig. 2に再録する。

Fig. 3には Polymer A の160°Cにおける見掛けの粘度 η_a および見掛けの流動率 $1/\eta_a$ のせん断速度 (D) 依存性を、動的粘度 η' 、動的流動率 $J''\omega$ (J'' は損失コンプライアンス) および複素粘性の絶対値

$$|\eta^*| = [\eta'^2 + (G'/\omega)^2]^{1/2}$$

の角周波数 (ω) 依存性と、 $D=\omega$ とみなして比較した。また Polymer B に対する同様の結果を Fig. 4 に示す。

Fig. 4. A comparison of steady-flow properties with dynamic ones for polymer B at 160°C.

DeWitt の理論⁴⁾によれば、Fig. 3 および 4 の上の図の2本の曲線が一致しなければならないが、 η' の曲線は η_a の曲線より早く低下している。 η' のこのような傾向は他の研究者によっても報告され、 $c=1.4\sim 1.5$ あるいは $c=2.2\sim 2.3$ のとき $\eta_a(D)$ が $\eta'(c\omega)$ と一致すると述べられている。一方、Williams と Bird は3つの定数をもつ Oldroyd の模型を基礎にして、 $c=1.24$ を理論的に誘導した。しかし、Fig. 3 および 4 に示したわれわれの結果によれば、 c は一定でなく、 D または ω の増大とともに、Polymer A においては1から約3.1まで、Polymer B においては約2.7まで増大する。このことは、 η_a または η' の曲線を単に横軸に沿ってずらせるだけでは、2つの曲線が重なり合わないことを示している。ただ、粘度の変化が比較的少ない Polymer B の場合には、曲線の一方を $c\approx 1.5$ に相当するだけ移動させると、比較的よく重なり合うようである。

Pao の理論¹²⁾は、 $1/\eta_a(D)$ が $J''\omega(\omega)$ と一致すべきことを要求する。Fig. 3 の中央に示したわれわれの結果はこの要求を満足しない。特に、高い D あるいは ω においてそうである。しかし、Fig. 4 の中央に示した結果はよく満足している。2種のポリマーでこのような差異の生じる理由は明らかでない。

次に、Cox および Merz¹³⁻¹⁵⁾ はポリスチレンおよびポリエチレンの溶融物について $\eta_a(D)$ と $|\eta^*|(\omega)$ とが等しくなることを経験的に見出した。また、Williams と Bird¹⁰⁾ は $\eta_a(D)$ と $|\eta^*|(k\omega)$ とが等しいことを示した。ただし、 k は系によって0.91から1.12まで変化する定数である。上述の Cox らの実験結果では $k=1$ である。Fig. 3 および 4 の下の図から明らかなように、

Polymer A および B の $\eta_a(D)$ は $|\eta^*(\omega)|$ とよく一致し, われわれの場合にも $k=1$ であることを示している。

最近 Strella¹⁶⁾ は定常流粘度と動的粘度との関係について研究を行ない, Cox および Merz の経験則を Voigt 要素を基にして誘導した。彼によれば, コンシステンシー $\eta_c(D)$, すなわち微分粘度 $\eta_d(D)$ が $\eta'(\omega)$ と同じになり, その結果, $k=1$ のとき $\eta_a = \eta_c + (G'/\omega)$ になる。Fig. 5 には Polymer A の 160°C における η_c

Fig. 5. Comparisons of η_c with η' and of $[\eta_c + (G'/\omega)]$ with η_a or $|\eta^*|$ for polymer A at 160°C.

と η' , η_a と $[\eta_c + (G'/\omega)]$ を比較した。この図を見ればわかるように, 中間のせん断速度あるいは周波数においては, η_c は η' よりはるかに低く, 非常に低い非常に高いせん断速度あるいは周波数においてのみ η_c は η' とよく一致する。一方, $[\eta_c + (G'/\omega)]$ は, 中間周波数領域は別として, たいいていの周波数で η_a あるいは $|\eta^*|$ より数パーセント高い。測定誤差および時間-温度の重ね合わせを行なうときの誤差を考慮するならば, $[\eta_c + (G'/\omega)]$ は実験誤差の範囲内で η_a と一致すると結論すべきかもしれないが, 図の曲線を比較すればわかるように, 前者は後者と非常に違った傾向を示している。

結論として, われわれの結果の中で最も意味深い点は, 定数 c が一定でないことと, $\eta_c(D)$ と $\eta'(\omega)$ とが一致しない点である。これらの点は今までの線形理論では説明できない。最近, 山本¹⁷⁾ は三次元の非線形模型を基にして非ニュートン流の現象論を提出し, η_a の理論曲線と η' のそれとを比較した。彼の結果において

も c は一般に D または ω とともに増大する。それゆえわれわれは, 上述の実験結果と線形理論との相違が定常流および動的測定のタイムスケールの差異によるのではなくて, 定常流および動的挙動の本質的な相違に基づくのではないかと考えている。すなわち, 動的挙動は線形であるが, 定常流挙動は非線形である。

(昭和38年9月28日, 第12回レオロジー討論会において講演)

参考文献

- 1) Horio, M., T. Fujii, and S. Onogi, Paper Presented at the 145th National Meeting of the American Chemical Society in New York City (Sep. 1963); to be published.
- 2) Horio, M., S. Onogi, and S. Ogihara, J. Japan Soc. Testing Materials, **10**, 350 (1961).
- 3) Krieger, I.M., and S.H. Maron, J. Appl. Phys., **23**, 147 (1952); **25**, 72 (1954).
- 4) DeWitt, T.W., J. Appl. Phys., **26**, 889 (1955).
- 5) DeWitt, T.W., H. Markovitz, F.J. Padden, and J. Zapas, J. Colloid Sci., **10**, 174 (1955).
- 6) Markovitz, H., and B. Williamson, Trans. Soc. Rheology, **1**, 25 (1957).
- 7) Philippoff, W., J. Appl. Phys., **25**, 1102 (1954).
- 8) Onogi, S., I. Hamana, and H. Hirai, J. Appl. Phys., **29**, 1503 (1958).
- 9) Arai, T., Chem. High Polymers, **18**, 292 (1961).
- 10) Williams, M.C., and R.B. Bird, Phys. Fluids, **5**, No. 9 (1962).
- 11) Oldroyd, J.G., Proc. Roy. Soc. (London), **A245**, 278 (1958).
- 12) Pao, Y.H., J. Appl. Phys., **28**, 591 (1957).
- 13) Cox, W.P., and E.H. Merz, J. Polymer Sci., **28**, 619 (1958).
- 14) Cox, W.P., and E.H. Merz, Special Technical Publication of ASTM, No. 247, p. 178 (1958).
- 15) Cox, W.P., Official Digest of the Federation of Societies for Paint Technology, May issue, p. 2 (1960).
- 16) Strella, S., J. Polymer Sci., **60**, S9 (1962).
- 17) Yamamoto, M., Paper Presented at the 12th Annual Symposium on Rheology, Japan in Tokyo City, September, 1963.