中低圧法ポリエチレンの異常な流動特性とすべり流動*

石丸 征彦** 宇井 純** 森 芳郎**

Discontinuous Flow Properties of High-Density Polyethylene Caused by Slippage Flow

by

Yukihiko ISHIMARU, Jun UI, and Yoshio MORI

(Department of Chemical Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

In the processing of thermoplastic polymers, materials are to be deformed in the very state of melts. From this point of view, thorough studies on polymer melts are necessary to understand the flow phenomena of melts in the practical processing. We have been investigating the capillary flow phenomena of polymer melts by means of a kind of rheometer which is a screw extruder modified to measure the relation between pressure and flow rate in wide range.

Each polymer has its distinctive features in the flow phenomena differing from those in other polymers, such as flow properties, entrance pressure loss or end effects correction factor, melt fracture and Barus effect. For instance, the flow property of high-density polyethylene is not in a single curve but in two separated curves, one corresponding to the lower shear rate region with smooth extrudates, and the other corresponding to the higher shear rate region with melt fracture.

In Fig.1 is shown the typical relation between the pressure and the flow rate obtained in the case of various length nozzles with the same diameter. With increasing pressure in the experiment, a little wavy roughness is recognized on the surface of extrudates from *S* point on figure. Further increase of pressure causes a sudden jump of flow rate, and at the same point (*F* point in Fig.1) melt fracture is recognized and some decrease of pressure follows this discontinuity. Consequently, two values of flow rate exist under the same pressure in the transient region.

Figs. 2, 3, 4 show the flow properties of high-density polyethylene which are independent of nozzle dimensions below *F* point but dependent on nozzle diameter above *F* point.

If we presume that the jump of flow rate of high-density polyethylene is caused by slippage at capillary wall, the equation (4) gives successfully the slippage velocity at wall which is independent of nozzle diameter and the function of only shear stress at wall as shown in Fig.7 and equation (10).

Not so many reports on the flow properties of high-density polyethylene have yet been published, but they will be important along the development of the resin. And there remain now many unsolved problems in the field of the flow phenomena of polymer melts for investigation.

(Received Feb. 17, 1964)

熱可塑性高分子の成形加工は、押出成形にしる射出成形にしる、常温で固体であるものを加熱可塑性溶融体として成形するものであり、そこには必ず溶融体の流動というプロセスを含んでいる。したがって、高分子成形加工の研究を材料の方からみると、溶融体の諸物性といろいろなプロセスにおける諸現象の研究が重要な役割をもっている。従来、成形加工が「技術ではなく芸術である」といわれるくらいに経験と勘に頼ってきた原因の一つは、溶融体に関する研究の不充分さにあると思われる。溶融体を取り扱う場合には、そ

のレオロジー的性質と熱的性質を理解する必要がある。一般的に高分子溶融体は、レオロジー的には比較的高粘度の粘弾性体であり、熱的には不安定で、おまけに熱伝導度が低い。(10⁻⁴ cal/sec. cm²°C程度) これらのことは、実際の成形加工においては利点にもなるし、またしばしば多くの困難の原因にもなっていて、それぞれの加工プロセスの中にこうした要因が複雑な形で現われる。

高分子溶融体の流動にみられるいろいろな現象のうちで、成形加工上重要であると思われるものに、流動性(粘度)、流入圧損失(または管長補正係数)、メルトフラクチュア、バラス効果などがある。これらのものは高分子の種類によってそれぞれ特徴があり、現在は熱可塑性高分子一般について論じられる段階ではなく、

* 原稿受理 昭和39年2月17日

** 東京大学工学部化学工学科 東京都文京区本富士町

各高分子ごとに実験によって正確に観察し記述整理する段階である。そのうち流動特性について言えば、筆者らが実験した高圧法ポリエチレン、中圧法ポリエチレン、一般用ポリスチレン、耐衝性ポリスチレン、ポリプロピレンのうち、中圧法ポリエチレンだけが他と著しく異なった挙動を示した。筆者らは実験結果に考察を加えてある説明を与えた。もちろん、中圧法ポリエチレン以外の高分子の間にも、構造粘性指数や温度依存性などに説明できない相違が存在している。

1 実験と解析

1.1 装置

実用の35mm押出機を改造した流動特性測定装置を用いた。押出機は $L/D=20$ 、一定ピッチ型で圧縮比が3.5のスクリーを備えている。この装置の特徴は、流量および圧力をオーバーフローバルブによって広い範囲に変えることのできるダイヤスを取り付けたこと、溶融体の温度と圧力をノズル流入部直上で直接測定すること等である。流量は押出物をはさみで切り取り、同時に時間測定を行なうことによって求めた。温度計はクロメルアルメル熱電対と mV計を用い、圧力計はストレインゲージ式（東洋測機製）を用いた。

1.2 測定条件

おもな測定条件は次のとおりである。

a) 試料はスタフレン E-605（古河化学製品）

M.I.=0.5, 比重=0.958, ホモポリマー

b) 測定温度 150°C, 190°C, 210°C, 240°C

c) ノズルの管径 $d(=2R)$ と長さ L は Table I のとおりである。

Table I. Specifications of nozzles used (mm).

L (length) d (diameter)								
	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0	10	20	30
0.5	○	○	○	○	○	○		
1.0	○	○	○	○	○	○	○	○
1.5	○	○	○	○	○	○	○	
3.0	○	○	○	○	○	○	○	○

d) 圧力と流量 用いた押出機では、流量 $10^{-4} \sim 10^0$ cc/sec, 最高圧力 400 kg/cm^2 である。

1.3 解析

解析の原理は毛細管型粘度計の原理である。解析は管径 d ごとに別々に行ないその影響をみた。

円管流動の流量 Q は、

$$Q = \int_0^R 2\pi r v dr = \left[\pi r^2 v \right]_0^R - \int_0^R \pi r^2 dv \quad (1)$$

ここで、せん断応力とせん断速度 D の関係を一般に

$$D = -\frac{dv}{dr} = f(\tau) \quad (2)$$

とすれば、

$$\tau = \frac{\Delta P r}{2L} \quad (3)$$

であるから、見かけのせん断速度 D' は、

$$D' = \frac{4Q}{\pi R^3} = \frac{4}{\pi R^3} \int_0^{\tau_w} v^2 f(\tau) d\tau + \frac{4V_w}{R} \quad (4)$$

である。ただし、 τ_w は円管壁面におけるせん断応力、 V_w は管壁におけるすべり速度である。管壁でのすべりがなければ $V_w=0$ であり、(4)式は第1項だけになる。次に Krieger-Maroon の式によって、

$$D = f(\tau) = \frac{D'}{4} \left(3 + \frac{d \log D'}{d \log \tau_w} \right) \quad (5)$$

本実験による測定圧力 P は、ノズル入口における流入圧損失 P_0 を含んだものである。Bagley の方法によって P_0 を求め管内正味圧損失 $\Delta P = P - P_0$ を求めた。これから管壁におけるせん断応力 τ_w は、

$$\tau_w = \frac{\Delta P R}{2L} = \frac{(P - P_0) R}{2L} \quad (6)$$

2 結果

測定圧力 P と流量 Q の関係の一例を Fig. 1 に示

Fig.1. An example of relations between pressure and flow rate of high-density polyethylene. S and F indicate starting points of wavy roughness and melt fracture of extrudates, respectively.

Fig. 2. Flow property (τ_w-D') of high-density polyethylene at temperature 150°C.

Fig. 3. Flow property (τ_w-D') of high-density polyethylene at temperature 210°C.

Fig. 4. Flow property (τ_w-D') of high-density polyethylene at four temperature levels in the case that nozzle diameter is 1mm.

した。これは、温度190°C、ノズル管径が1.0mmの場合で、長さの異なるノズル7個について測定したものである。図中のFと書いた点がメルトフラクチュアの起点である。メルトフラクチュアを伴う領域(F領域)となめらかな押出物を得る領域(S領域)は不連続である。また図中のSと書いた点以上で、押出物はさざ波状の表面になる。この不連続点付近で観察されることを整理すると(i)メルトフラクチュアが起こると、長いノズルほど流量は飛躍的に大きくなり、圧力はかえって減少するので、一定の圧力範囲ではS領域とF領域とで二つの流量が得られる。(ii)S・Fの中間の領域ではSとFが交互に現われ、圧力もそれに伴って振動する、(iii)溶融物のバラス効果の大きい150°C、170°Cでは $d=3, 1.5\text{mm}$ のノズルに限り、F領域にもかかわらずメルトフラクチュアのないきわめて平滑な押出物の得られる特異な現象がある。

流入圧損失は、ノズル径 d の影響が現われず、せん断速度のみによって決まり、S・F両領域は連続となった。しかし管長補正係数で表現すると不連続になる。

次に、(4)と(6)式で D' と τ_w を計算し流動特性を求

める。温度150℃と210℃の場合、およびノズル径 0.5 mmの場合について図示すると、Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 のようになる。Fig. 2 と Fig. 3 ではノズル径 d ごとに示してあるが、 S 領域では流動特性は d によらずに決まるが、 F 領域では d によって異なり、 d の小さいほど上にくる。 S 領域においては流動特性はノズルの寸法によらず決まるので、(5)式によって τ - D 線図を求めFig. 5 に示し、これから見かけ粘度 $\eta = \tau/D$ を計算して D に対して示したのがFig. 6 である。 S 領域

Fig. 5. Flow property (τ - D) of high-density polyethylene calculated in range under F point.

Fig. 6. Apparent viscosity of high-density polyethylene calculated in range under F point.

の見かけ粘度は温度が高いほど低くなるが、Fig. 4 に示すように、 F 領域では必ずしも温度が高い方が流動性が大きいといえない範囲がある。

3 考 察

3.1 流量の飛躍的増加の原因

Fig. 1, 2, 3, 4 にみられる流量の飛躍的増加または流動特性の不連続の現象は、定性的には次のように説明されよう。一定の流量では、全圧 P は流入圧損失 P_0 と質内圧損失 ΔP に一定の比率で分担されていて、

S 領域では流量の増加とともに両者が連続的に増加する。 P_0 がある領域に達すると（または流量、壁面せん断応力など）メルトフラクチュアが起こって、それに伴って管内流動の ΔP は急激な減少をきたすが、 P_0 は乱れが起こっても連続的に増加する。この実験に用いたような圧力制御型のレオメーターでは、 ΔP の減少した分に相当する流量の急増が生じて P_0 が増加し、 P_0 と ΔP の和が加えた圧力に等しくなるような流量で新しい定常状態に達する。

この現象の原因として、この領域で材料自体の流動性が突然増大することは考えられないので、何らかの流動機構の変化によると考えられる。流量の飛躍する機構として可能性あるものは、管壁における「すべり」である。すべり流動は Mooney によってゴムについて主張されたことである。そこで筆者らが観察した流量の飛躍的増加の原因がすべり流動であると仮定して、実験結果の検討を行なった。

3.2 壁面せん断応力 τ_w とすべり速度 V_w の関係

Fig. 2, 3において、同一の τ_w について S - F 両領域でせん断速度が得られている範囲があるが、この τ_w の範囲について解析する。見かけせん断速度 D' とすべり速度 V_w の関係を表わす(4)式において、 F 領域におけるせん断速度を粘性流による項((4)式の第1項)とすべり流動による項((4)式の第2項)にわけて考え、粘性流による項を τ_w それにおける S 領域のせん断速度とする。すなわち、同一の τ_w に対して、

$$(D')F \text{ 領域} = (D')S \text{ 領域} + (D') \text{ すべり} \quad (7)$$

$$(D')S \text{ 領域} = \frac{4}{\tau_w^3} \int_0^{\tau_w} \tau^2 f(\tau) d\tau \quad (8)$$

$$(D') \text{ すべり} = \frac{4V_w}{R} \quad (9)$$

として、 $(D') \text{ すべり}$ を求める。これを管径 d ごとに計算し、すべり速度 V_w を求めて図示したのが Fig. 7 である。この図から、すべり速度 V_w は管径 d によらず壁面せん断応力 τ_w のみの関数であることがわかる。 $V_w(\tau_w)$ は近似的に次の形の式で表わされる。

$$V_w = k(\tau_w - \tau_0) \quad (10)$$

ただし、 k と τ_0 は定数である。(Table II) 各温度とも $\tau_w > \tau_0$ ですべりが起こる可能性があると考えられるが、起こるか起こらないかは実験の諸条件によるものである。一般に同一の τ_w に対して温度の高いほど V_w は大きく、 V_w の増加のこう配も大きい。

3.3 メルトフラクチュアとすべり流動

現在のところ、メルトフラクチュアとすべり流動の関係ははっきりしていない。ただ、メルトフラクチュアがすべりを誘発するのか、あるいはすべりがメルトフラクチュアの原因になるのかについては、中圧法ポリエチレン以外的高分子でメルトフラクチュアがすべ

Fig.7. Slippage velocity at wall of high-density polyethylene in range above F point where flow curves depend on nozzle diameter. From the figure, however, it is found that slippage velocity depends only on shear stress at wall.

Table II. Constants τ_0 (kg/cm²) and k (cm³/kg·sec) of Eq. (10).

Temp.	τ_0	k
150°C	1.1	1.40
210°C	2.1	1.20
240°C	3.3	1.50

りを伴わないところから、おそらく前者であろうと思われる。しかし中圧法ポリエチレンだけがメルトフラクチュアによってすべりが起こるという特異性もっている原因は不明である。

4 文献について

高密度ポリエチレンの異常な流動特性についてはじめて報告したのは、1958年 E.B. Bagley らであって¹⁾、試料は M.I.=0.7 の鎖状ポリエチレンである。流動特性の測定結果として報告されているものもほかに二、三ある。中低圧法ポリエチレン以外でこれと同様な挙動を示すものにテトラ・フルオロ・エチレンとヘキサ・フルオロ・プロピレン共重合体があることを、1962年 Tordella⁴⁾ が報告した。Tordella は光弾性写真を用いて壁面でのすべりの可能性を示している。最近の Metzger らの研究も興味あるものである。彼らは定流量レオメーターを用いているので、流量と圧力の振動現象を適確に観察した。

(昭和38年9月28日、第12回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Bagley, E.B., I.M. Cabott, and D.C. West, J. Appl. Phys., **29**, 109 (1958).
- 2) Bernhardt (editor), E.C., "Processing of Thermoplastic Materials", p. 618~623 (1959).
- 3) 松田義朗, 丸沢広, 林 実, 石井清, 工業化学雑誌, **63**, 455 (1960).
- 4) Tordella, J.P., Prepaper Presented at the Regional Technical Conference of SPE at Newark, N.J., (1962).
- 5) 宇井純, 石丸征彦, 森芳郎, 第11回高分子討論会予稿 (1962).
- 6) Metzger, A.P., and C.W. Hamilton, H. Merz, SPE Trans., **3**, 21 (1963).