熔融高分子の異常流動性に関する研究*

大 柳 康** 山 口 章 三 郎**

Irregular Flow Behaviors of Polymer Melts

by

Yasushi OYANAGI and Yukisaburo YAMAGUCHI

(Kōgakuin University, Tokyo)

It is the object of the present study to inquire experimentally into the irregular flow behaviors of polymer melts in short capillary passages. The polymers tested are polyethylenes of high density, and three kinds of experimental methods, such as the flow property test by using KÔKA-type flow tester, the observation on flow patterns in a reservoir or on extrudates by using a test piece with flow marker of carbon black, and observation on the fringe patterns at the capillary inlet or in the capillary passage by using polarized light were used.

The results obtained are as follows ;

(1) Four kinds of the types of extrudates, such as normal flow, spiraling flow, melt fracture flow and solid state fracture flow induced by the pressure were observed.

(2) The polarizing fringe at the capillary inlet is similar to a horse's hoof in shape in the normal flow region, and the number of fringes is directly proportional to the amount of apparent shear rate at the capillary wall.

(3) The polarizing fringe under spiraling or in the melt fracture flow regions has an unsteady special shape, such as twisting or pulsation, and it seems reasonable that twisting of the polarizing fringe is induced by a small slippage or local high shear rate at or near the capillary inlet and causes the extrudate to flow spiraling. The pulsation of polarizing fringe is induced by the large slip or high shear rate which is generated on an inversed conical surface with a vertex angle about 30 degree in a reservoir and causes the extrudate to augment the melt fracture.

(Received Jan. 28, 1971)

1 緒 言

熔融高分子を圧力によって細孔から流出させる場合に、ある限界値以上の高せん断速度範囲において、流出樹脂形状が、らせん状、脈動状さらには断続状となる異常性を生じる。これらの現象は不安定流動あるいは melt fracture^{1,3)} などと呼ばれ、物性および成形加工上、重要な問題点の一つになっている。これらの異常性あるいはこれに関連した流動性などの諸問題については、すでに多くの報告があり、その中には異常流動発生起因を提唱したものも二、三みうけられる。たとえば、臨界 Reynold's Number⁵⁾ によるとする乱流説、弾性回復性にもとづく座屈説および弾性破損によるとする熔融破壊説などである。その中で、最も妥当と考

えられているものは、熔融破壊説であるが、詳しくはなお不明のため、定説とするまでにはなっていない。本研究は、熔融高分子の異常流動性の発生原因とその機構とを、流動過程での樹脂の挙動をできるだけ詳しく観察することによって、実験的に明らかにしようとするもので、本報はその第1報として、平均分子量が異なる4種の高密度ポリエチレンを用い、その流動特性、異常流動発生領域、発生形態の観察ならびに偏光による流動挙動の解明などを試みようとするものである。

2 実験の方法

2・1 試料

用いた試料は、Table I に示すように、平均分子量の異なる4種の高密度ポリエチレンである。

2・2 実験装置および実験範囲

本実験に用いた装置は、高化式フローテストで、温

* 本報を「高密度ポリエチレンについて(第1報)」(On the High Density Polyethylene, I) とする。

原稿受理 昭和46年1月28日

** 正 会 員 工学院大学 東京都新宿区西新宿

Table I. Polymer tested.

Polymer	Melt Index	Mean molecular weight	Melt pt.	Grade No.
High density polyethylene	0.90	6.5×10^4	130°C	Hizex 3300 F
	0.25	7.9×10^4	132 "	" 5000H
	0.04	12.0×10^4	132 "	" 7000H
	<0.01	100.0×10^4	137 "	" Million

度130~230°C, 加圧力 10~120 kg/cm² (一部 350 kg/cm² まで) の範囲において実験を行なった. またこれに用いたダイは, いずれもステンレス鋼製で, 細孔径 1 mmφ および 0.5 mmφ, 細孔長さが 1, 2, 5 および 10 mm のものを用いて流動特性を求めた. このほかレーザー内部および細孔内での流動状態を観察する目的で, 次の3種の実験を行なった.

(1) 白黒平板積重ね法による観察. 冷却管をつけたフローテスター炉体を用い, 同一材質の押出成形品から, 打抜きによって作成した厚さ 2 mm の白と黒 (カーボン粉末, 0.5%混入) の円板を, 10枚程シリンダ内で交互に積重ねて流動実験を行ない, 流動中にレーザー部を冷却固化し, その部分を取り出して切断することによって内部の流動状態を観察する. 同様に流出樹脂の内部の流動状態もみる.

(2) 透明ガラスシリンダおよびダイによる流動状態直接観察, 炉壁にあげた穴をとおして, カーボン粒のフローマーカーを混入した樹脂の流入口近くの流動挙動を, 8mm シネカメラによって直接連続的に記録する.

(3) 偏光鏡による直接観察, Fig. 1 に示すような装置で, 偏光を用い, 流動にともなう生じる偏光縞の流入口近くまたは細孔内での変動過程を, 連続的に観察記録する.

Fig. 1. Heating and compression equipment, and polarized light system.

3 実験の結果と考察

3.1 異常流動発生領域および流動特性曲線

流出樹脂の外観から, 正常 (normal flow, ×印), ラセン状 (spiralizing, ○印) および脈動状 (melt fracture, ▲印) の3種ならびに特に低温範囲でみられる表面滑らかで同じ断面形状をもち, 径が細孔径に

Fig. 2. Occurring regions of the irregular flow in a high density polyethylene (Melt Index 0.04).

比し5倍以上にも異常に増す形態のもの (×印), 低温高压で生じる断続状形態を示すもの (■印) の計5種に分類し, 加圧力と温度との関係で表わした発生領域の一例を Fig. 2 に示す. これらの傾向は, Tordella および Porter⁸⁾ が示した結果と同じように, 一般に同一材質のものでは, 細孔長径比 (l/d) の大きいものほど, また同一の l/d のダイを使用した場合では, 分子量の小さいものほど高压側にその発生限界線が移行する. 加圧速度と多分に関連して生じる傾向のみられる spiralizing 発生限界線および特に l/d の小さな範囲での melt fracture 発生限界線は, いずれも温度が 230°C 以上のような比較的に高い場合には, かえって低压側に移行する傾向もみられる. これらの流動実験における流出量 (Q) 対加圧力 (p) との関係曲線から, 一定の細孔壁面での見かけのせん断速度 $D_w' = (4Q/\pi R^3, \text{sec}^{-1})$ における p と l/d との関係曲線を求め, さらに Bagley⁹⁾ の方法によって流入圧力損失 p_0 を補正した細孔壁面での正味のせん断応力 $\tau_w = [(p - p_0)R/2l, \text{kg/cm}^2]$ と D_w' との関係を求めた結果について, Fig. 3 に示す. 本図において, 矢印 S および F は spiralizing および melt fracture 発生点を示している. 各種試料の実験結果から, 高密度ポリエチレンの限界せん断応力 τ_w^* は, 分子量の大小にかかわらず, spiralizing が 2~3.5 kg/cm², melt fracture が 4.5~5.0 kg/cm² のほぼ一定値が得られた. なお, Fig. 3 に示すように, 融点近くの比較的に低い温度における流出量特性は, 圧力が増すほど流出量の増加率が減少し, より高压になると一気に全部流出してしまう現象がある. これは融点直上の温度範囲で生じる圧力による結晶化にもとづく流出量低下現象と考えられ, さらにより高压範囲では固体状樹脂が管壁などで滑りを生じ一挙に流出するものと考えられる. 滑り流出し

*1 流動中に圧力を急速に変化させて行なった実験のために, 変化点で spiralizing を生じ, 以後消失することもあった.

Fig. 3. Relations between shear rate and shear stress at capillary wall under various temperatures of a high density polyethylene (M. I. 0.90).

た樹脂の形状は、高温範囲で生じる melt fracture とよく似た形態を示している。この滑り流出現象は、また超高分子量試料 (Hizex Million) においても観察でき、これは半固体状態における流動破壊現象と考えられる。

3・2 レザーバおよび流出樹脂内部における流動状態

白黒円板法によって求めたレザーバ内部および流出樹脂内部における流動状態の一例を Fig. 4 ならびに Fig. 5 に示す。一般にレザーバ内においては、特に圧縮状態 (未流出) について求めた Fig. 4 (a) に示すように、加圧することだけで軸心部分に大きなせん断変位が生じ、さらに流動にともなって変位がさらに著しくなる。

加圧力 10~20 kg/cm² の低圧範囲で生じる正常流動においては、細孔入口近くの流動縞模様が、Fig. 6 (a) に示すような中心軸に対称な全くの層流を示すのに対して、spiraling および melt fracture 発生範囲では、層流状態が消失して、Fig. 6 (b) に示すような中心軸に非対称な乱流状態を示す。また流出樹脂の流動方向における流動縞模様は、正常、spiraling、melt fracture とでは明らかに差がある。すなわち、レザーバ内部での流動縞模様を細長く引き伸ばしたような層流を示す正常流動に比べて、spiraling においては、表層だけの波状ピッチが比較的小さいものから、より

Fig. 4. Flow patterns in the reservoir by using a test piece of a high density polyethylene (M. I. 0.04) with flow marker.

Fig. 5. Flow patterns of the extrudates under normal flow, spiraling flow and melt fracture flow of a high density polyethylene (M. I. 0.04).

高圧範囲にみられる中心部にまで波状構造が進んだ粗い種々ならせん形状を示す。また melt fracture においては、上記と異なり、細孔長が短いダイを使用した場合にみられる珠状組織の連続した模様のもの [Fig. 5 (c)], あるいは細孔長が比較的長い場合にみられる左右交互に縞数の多い部分を生じた模様のもの [Fig. 5 (d)] などを生じる。

3・3 偏光による流入口近くの流動状態観察¹¹⁾

Fig. 7 および Fig. 8 は正常、spiraling および melt fracture の発生領域で観察した流入口近くにおける偏光縞ならびにその概略説明図をそれぞれ示したもので

(a) Normal flow Die center

(b) Melt fracture flow

Fig. 6. Flow patterns at capillary inlet under normal flow and melt fracture of a high density polyethylene (M.I. 0.04).

Fig. 7. Flow patterns of polarizing fringe under normal spiraling and melt fracture flow regions at the capillary inlet of a high density polyethylene (M. I. 0.04). (negative photographs, film speed 20 views per sec.).

Fig. 8. Schematic diagrams on the flow patterns of polarizing fringe under normal, spiraling and melt fracture flow regions of a high density polyethylene (M.I. 0.04).

ある。

一般にこれらの図の示すように、流動に伴って生じる偏光縞は、細孔壁面でのせん断速度に比例して縞数を増し、流入口近くにその発生源をもった馬蹄形状に生じ、正常流動範囲では、変動を生じないで安定しているのに対して、spiraling領域においては、中心軸の周りに回転する現象をともしう。この偏光縞の回転性は、流出樹脂のらせん構造の周期性と全く同じ周期で生じ、圧力が小さい範囲では動きが小さく、圧力が大きくなるとともに速くかつ大きくなる。この発生源としては、流入口近くで生じる斜め方向の比較的小さな局部的滑り面の発生あるいはこれに相当するような局部的に高いせん断速度部分が、順次伝ばして流入口の周囲に動いていく現象を推定できる。この滑り面が一個の場合には一条、二つ以上の対向したものによっては多条のらせん構造を示すことになると考えられる。

Melt fracture の発生範囲における偏光縞は、次に示すような4つの部分に分けることができる。

- (1) 流動方向に上下変動を生じるA部（流入口に対して頂角約30度の逆円錐体内の部分）
- (2) A部の周囲にあって、変動が少なく、偏光縞数が比較的多いC部。
- (3) A部とC部との中間にあって、偏光縞が周期的に不連続（滑りと考えられる）あるいは不明りょう（高せん断速度部と考えられる）を生じるB部。
- (4) 縞数も少なく、変動も生じないD部（この部分は滞留部分と考えられる）。

A部における偏光縞の変動過程で、その形状が凸面の馬蹄形状を示している場合には、その部分の流速は流動方向に著しく速いが、凹面を形成している場合には逆に遅くなり、ときには流入口近くで瞬間的に静止または逆流することもある。A部とC部の流入速度変化は、相関性があり、A部が速い場合にはC部は遅く、A部が遅いとC部が速く、これが交互に流入口に流動することによって脈動状を呈する。またこの現象に呼

応して流出樹脂形状に不規則性が発生する。すなわち、A部は中心軸線上で上下変動し、流出時の速度が速い状態で自由放出すると、Fig. 5の(c)にみられるような珠状の一定ピッチ間隔で連なった組織部を形成するのに対して、C部はA部の外周部で縞数も多く、自由放出後は上記のA部が形成する珠状組織の中間部分をつないだ縞数の多い組織部を形成するものと考えることができる。また細孔長が増すと流動抵抗が大きくなって、上記のレザーバ内での変動がある程度制約され、A部と片方寄りのC部とが交互に流入するために、Fig. 5の(d)に示すような流出樹脂形態を示すものと推測できる。この流動挙動は、フローマーカーによる流入口近くでの流動挙動の直接観察結果からも同じ傾向となる。

3・4 総合的考察

以上を総括的に考察すると、レザーバ内および流出樹脂内部での流動状態は、Fig. 9のように示される。

すなわち、レザーバ内流入口近くでの流入速度分布状態は、その箇所での流動模様および偏光縞の発生状態などから、軸心上で最大、壁面に近づくほど小さくなり、いずれも流入口中心に向う馬蹄形状によって定性的に示すことができ、その際の流動は、細孔内をも含めて、いずれも層流（正常流動）と考えられる。

より圧力が高くなり、流出量がある限界値を越すようになると、流入口近くの斜め方向（圧縮によるせん断変位方向と考えられる）に滑りを生じ、その部分の流速が増すことによって、中心軸が曲げられ、滑り面に回転現象を生じるようになって、らせん状流動すなわち spiraling を呈する。さらにより高圧範囲では、流入口近くを頂点とする頂角約30度の逆円錐面上に大きな滑り面もしくはそれに相当するようなせん断速度部を生じることによって脈動状を呈し、melt fracture 現象を生じるものと考えられる。また図では示さな

ったが、細孔内での偏光縞の発生およびその変動状態などから、細孔内における流動状態を類推した結果についても Fig. 7 に示した。これらの滑り面は、これまでの文献^{3,4)}に示されているように、細孔壁面での滑りのほかに、樹脂内部¹²⁾で発生している。これは Maxwell および Galt, 土井らの報告で示されているように、細孔内でのせん断速度の分布状態が、壁面よりも少し内部の箇所¹³⁾で最大となり、また溶融時における摩擦係数が、壁面と樹脂との間のものより、樹脂内部におけるものの方がより小さいという結果の妥当性を示しているものといえる。しかも上記の傾向が、melt fracture を生じる範囲ではさらに大きくなって、その流動挙動に大きな影響をもたらしたものと考えられることができる。以上から、異常流動性の発生機構を考察すると、Fig. 10 のように示される。すなわち、限界せん断応力 τ_w^* 以上において生じるおもにレザーバ内での

Fig. 10. Block diagram on the generative mechanism of irregular flow of high density polyethylene.

小さな滑りまたはそれに相当する高せん断速度部の局部的発生によって、spiraling を生じ、より高圧の範囲においてはさらに大きな滑り面が発生して流出量過多現象を生じ、流入口近くの内圧低下を誘起し、一時的に定常流となった後、安定化すなわち外力に相当した元のせん断応力状態にもどる。この現象を周期的に繰り返すことによって脈動状を呈するものと推定できる。これらの起因として、筆者らが求めた溶融状態¹⁴⁾での容積圧縮性が、いずれの材質でも比較的に大きく、しかも圧力変化と同時に生じる瞬間弾性変形量は、全変形量のほぼ90~70%近くの値を示す容積圧縮弾性効果が、これらの異常流動発生状態にある流入口近くの、樹脂の流動挙動に多分に寄与しているものと推定することができる。

4 結 論

以上を総括すると、次の結論を得る。

(1) 流出樹脂形状は、高温範囲における正常、spiraling, melt fracture の3種ならびに低温範囲における半固体状態での流出の計4種にわけられる。

(2) 流入口近くにおける偏光縞模様は、樹脂の流動にともなって生じ、細孔壁面での見かけのせん断速度に比例して縞数を増

Fig. 9. Schematic diagrams on the irregular flow behaviors of a high density polyethylene (M. I. 0.04).

し、流入口をまたぐような馬蹄形状を呈する。定常流動範囲では安定していて変動しないが、spiraling 発生範囲では回転現象を伴う。Melt fracture 発生範囲では、流入口を頂点とする頂角約30度の逆円錐体を形成し、この部分が流動方向に大きく変動する。

(3) 流出樹脂の内部組織は、流入口近くの変動状態と関連していて、spiraling においては、(2)の項目で述べた偏光縞の回転現象に同期したらせん構造を形成し、melt fracture においては、逆円錐体部分の上下変動に応じて、中心部に珠状体の連続した形状あるいは流動縞の多い部分と少ない部分とが左右交互に発生した形状を示す。

(4) spiraling および melt fracture はいずれも流入口近くに発生する滑りまたはそれに相当する局部的に高いせん断速度部分によって誘起され、すべり面が小さい範囲では spiraling を、また大きい範囲では melt fracture を生じるものと考えられ、その発生状態にある流入口近くでの樹脂の流動挙動は、たぶん内容積圧縮弾性効果が寄与しているものと推定できる。

本研究は昭和45年10月9日、第18回レオロジー討論において発表を行なったもので、本試料の提供を受けた三井石油化学 K. K. の関係諸氏に感謝の意を表する。(昭和45年10月9日 第18回レオロジー討論会にて講演)

(658頁より)

Transactions of the Society of Rheology, Vol. 14

283. Response of Viscoelastic Materials to Piecewise Continuous Excitations, K. Yagii, N.W. Tschoegl, 1.
284. Interactive Numerical Methods for Some Integral Equations Arising in Rheology, R.I. Tanner, G. Williams, 19.
285. Fluid Suspensions: Flow Near an Oscillating Plate, S.J. Allen, K.A. Kline, 39.
286. Melt Transitions of Polypropylene, C.L. Siegleff, K.J. O'Leary, 49.
287. Time Dependence of Streaming Birefringence of Polystyrene Solutions in Aroclor, P. Munk, A. Peterlin, 65.
288. The Visco-Elastic Behavior of Confined Liquid Films in the Direction Normal to the Plane of the Film, E.J. Dickinson, 77.
289. The Effect of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on the Non-Newtonian Behavior of Ethylene-Propylene-Diene Polymers, C.K. Shih, 83.
290. Constitutive Equations for Viscoelastic Solids under Finite Uniaxial and Biaxial Deformations, C.W. McGurt, G. Lianis, 117.
291. Theoretical Analysis of Pressure Drop in the Laminar Flow of Fluid in a Coiled Pipe, J. Larrain, C.F. Bonilla, 135.
292. An Incremental Method for the Solution of Static Boundary Value Problems in Finite Elasticity, K.C. Valanis, P.J. Blatz, 149.
293. The Inflation of Axially Symmetric Membranes by Linearly Varying Hydrostatic Pressure, L.K. Yu, K.C. Valanis, 159.
294. Transient and Steady State Rheological Properties of Very Dilute Drag Reducing Polymer Solutions, R. Darby, 185.

(668頁へ)

参 考 文 献

- 1) Tordella, J.P., J. Appl. Phys., **27**, 454 (1956).
- 2) 富田幸雄, 日本機械学会論文集, **32**, 242 (1966).
- 3) 森 芳郎, 宇井 純, 他 2 高分子化学, **21**, 231, 385 (1964).
- 4) Westover, F.E., and B. Maxwell, S.P.E. J., **13**, 27 (1957).
- 5) Spencer, R.S., and R.E. Dillon, J. Colloid Sci., **4**, 241 (1947).
- 6) Tordella, J.P., Trans. Soc. Rheol., **1**, 202 (1957).
- 7) Brydson, J.A., "Flow Properties of Polymer Melts," Chap. 5 (1970) Iliffe, London
- 8) Porter R S., and J.F. Johnson, J. Appl. Poly. Sci., **3**, 8, 200 (1960).
- 9) Bagley, E.B., J. Appl. Phys., **28**, 5, 624 (1958).
- 10) Maxwell, B., and S. Matsuoka, S. P. E. J., **13**, 27 (1957).
- 11) Tordella, J.P., J. Appl. Poly. Sci., **7**, 215 (1963).
- 12) Maxwell, B., and J.G. Galt, J. Poly. Sci., **62**, S50 (1962).
- 13) 土井 浩, 三上陽一, 高分子化学, **23**, 252, 213(1966).
- 14) 山口章三郎, 大柳 康, 工学院大学研究報告, **16**, 17 (1964).
- 15) Myerholz, R.W., J. Appl. Poly. Sci., **11**, 683 (1967).