発泡ポリスチロール融体の流動特性*

林 田 建 世** 加 藤 順 一***

Flow Characteristics of Foam Polystyrene Melt

by

Kensei HAYASHIDA and Jun'ichi KATO

(Faculty of Textile Science, Kyoto University of Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto)

The flow characteristics of foam polystyrene which contains 1.5 wt % butane were investigated and compared with those of polystyrene used for general purpose.

The apparent viscosity of foam polystyrene was lower than that of general polystyrene. This may be due to that the Brownian motion of polymer molecules becomes more active by the existence of minute bubbles and reduces the intermolecular force or friction (shearing stress). The non-Newtonian flow index of foam polystyrene was smaller than that of general polystyrene. This may be due to that the random Brownian motion of molecules becomes more active and thus makes harder the imperfect orientation of molecules arising from the increase in shear rate. The activation energy of flow of foam polystyrene was slightly smaller than that of general polystyrene, which may be due to that the molecules of foam polystyrene melt become more movable by the existence of minute bubbles.

Besides, the influences of pressure and temperature upon foaming pattern and foaming ratio were investigated, and it was found that the greatest foaming ratio can be obtained at the optimum temperature (215°C) for extruding general polystyrene, and, at constant temperature, a good skin of extrudate can be obtained only when the extruding pressure exceeds a certain limit value.

(Received Oct. 28, 1972)

1 緒 言

最近高分子と他の物質との複合材料が注目されてきたが、発泡ポリマーもポリマーとガスとの複合体と考えられる。さて、発泡ポリマーの溶融体の流動特性を知ることは、成形機およびダイの設計、あるいは成形の管理等においてきわめて重要であるばかりでなく、このような複合体の流動性を調べることにより非ニュートン性流動機構等に関する知見も得ることができると考えられるが、これに関する報告はまだきわめて少ない。本研究においては発泡ポリスチロールおよび一般用ポリスチロールの溶融物の見掛け流動特性の比較を行ない、ガスの存在が流動特性、見掛け粘度等に及ぼす影響を検討し、若干の考察を試みた。また発泡状態および発泡倍率に及ぼす温度、圧力の影響についても検討を行なった。

2 実 験

2・1 計算式

融体の非ニュートン流動特性は次式で表わされる。

$$\eta_*' D_w' = \tau_w' n' \quad (1)$$

ここに、 n' は見掛け非ニュートン性指数、 η_*' は見掛け粘性係数、また D_w' および τ_w' は管壁面における見掛けせん断速度および見掛けせん断応力で、それぞれ次式で計算される。

$$D_w' = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

$$\tau_w' = \frac{PR}{2L} \quad (3)$$

ここに、 L は円管長、 R は管半径、また P および Q はそれぞれ押出し圧力および押出し容積流量である。

また見掛け粘度 η_a は次式で計算される。

$$\eta_a = \frac{\tau_w'}{D_w'} \quad (4)$$

2・2 試料

使用した試料は平均分子量が53.3万、密度が1.0525 (30°C) である一般用ポリスチレン (以下 PSGP で示す) および平均分子量が53.3万、気体 (ブタン) 含有率が 1.5 wt % である発泡ポリスチロールのビーズ

* 原稿受理 昭和47年10月28日

** 正 会 員 京都工芸繊維大学繊維学部

京都市左京区松ヶ崎御所海道町

*** 京都工芸繊維大学繊維学部 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

(以下 FPS で示す) である。なお気体含有率は減量重量法により、 $\{(G-g)/G\} \times 100$ (%) から求めた。ここで、 G は発泡ビーズの重量、 g は発泡ビーズから気体の一部が逸脱した後の重量である。

2・3 実験装置

実験装置は Fig. 1 に示すようなスクリュウ押し機を使用した。Table I はその仕様を示す。スクリュウはメタリング型のものを使用した。またホッパー付近での樹脂の融着とビーズの発泡を防止するためにスクリュウ冷却とバレル冷却を行なった。回転数はリングコロン無段変速機で変化させた。使用したダイは長さ $L=14$ mm, 直径 $2R=2.8$ mm ($L/R=10$) の円孔ノズルを有するもので、ノズルの流入部分は半円すい角 45° のテーパをつけてあり、流入端効果、すなわち管長補正係数ができるだけ小さくなるようにした。

Fig. 1. Experimental Apparatus.

Table I. Specifications of experimental extruder.

Screw diameter, D (mm)	25
Effective length of screw, L (mm)	350
L/D (-)	14
Compression ratio, (-)	2
Motor output, (HP)	1
Range of revolutions, (r.p.m.)	4~45

2・4 実験方法

押し運転状態でヒータ I を調節し、Table II に示すように温度分布を設定し、各スクリュウ回転数に対して樹脂温度 (熱電対により直読) が所定の値になるようにヒータ II, III を調節し、各押し圧力 P (ブルドン管式圧力計により測定) と押し質量流量との関係を実測した。また比容積対温度の関係をデイトメータによって測定し、押し質量流量を押し容積流量 Q に換算した。なお発泡ポリスチロールのビーズの溶融体の場合には、ガス含有量が少なく、またわれ

Table II. Resin and barrel temperature.

Symbol for FPS temperature	A	B	C	D
Symbol for PSGP temperature	A'	B'	C'	D'
Resin temperature (°C) (Thermocouple)	192	205	215	228
Barrel temperature (°C) (Thermometer I)	115	115	115	115
Barrel temperature (°C) (Thermometer II)	170	170	170	170
Adapter temperature (°C) (Thermometer III)	180	190	200	210
Die temperature (°C) (Thermometer IV)	150	160	160	170

われの実験における観察によると、発泡はノズルを出た直後に起こっており、ノズル中の流動においてはまだガスが外周条件 (容器および融体の粘弾性) のために膨張を抑圧された状態にあるとみられることから、ノズル流動中のガスの容積は無視できるものとして、一般用ポリスチロール融体の比容積で代用した。またダイ温度はアダプター温度より約 30°C 低めに保ったが、これは押し物表皮部分の温度を下げて発泡を容易にするためである。

3 結果および考察

3・1 流動特性

Fig. 2 は見掛けせん断速度 D_w' と見掛けせん断応力 τ_w' との関係、すなわち見掛けの流動特性を示す。2・3 で述べたように本実験では流入端損失、または管長補正係数は小さいと考えられるので、これらの見掛けの流動特性は真の流動特性にかなり近いものと考えら

Fig. 2 Apparent flow characteristics of general (general purpose) polystyrene melt (GPPS) and foam polystyrene melt (FPS); D_w' : apparent shear rate, τ_w' : apparent shear stress.

れる。図中黒丸は一般用ポリスチロール融体，白丸は発泡ポリスチロール融体を示す（以下同様とする）。同一温度についてみれば白丸の方が黒丸より左側にあることから，発泡ポリスチロール融体の方が流れやすいことがわかる。これらの見掛けの流動特性は実験範囲内ではほぼ直線で表わされるから，そのこう配から見掛け非ニュートン性指数 n' が求められる。したがってまた見掛け粘性係数 η_* も求められる。

3・2 見掛け粘度

Fig. 3 は見掛け粘度 η_a と見掛けせん断速度 D_w' との関係を示す。各温度とも，見掛け粘度は一定せん断速度では発泡ポリスチロール融体の方が一般用ポリスチロール融体より低いことがわかる。さてブタンの熱力学的状態図から本実験で用いたノズル内温度および圧力においてはブタンはガス状態とみなされ，発泡ポリスチロール融体ではブタンガスが高分子鎖間に微細な気泡として分散していると考えられる。この微細な気泡の存在のために高分子鎖のブラウン運動が比較的活発となり，これが分子間力，すなわち摩擦力を緩めるので，同一温度，同一せん断速度で，発泡ポリスチロール融体の見掛け粘度の方が低くなるのであろうと考えられる。

Fig. 3. Relation between apparent viscosity η_a and apparent shear rate D_w' at several temperatures.

つぎに Fig. 3 においてせん断速度が増加する際に，見掛け粘度は両試料とも直線的に減少している。これはせん断速度の増加とともに，せん断方向に高分子鎖の未完成配向の増加を生じ，そのために速度こう配による運動量の伝達が減少するので，見掛け粘度が減少するという効果を生ずるものと考えられる。

しかし発泡ポリスチロール融体の方がその効果がやや小さいことが認められるが，その原因として微細な気泡の存在のために，高分子鎖のランダムなブラウン運動が比較的活発となるために，せん断速度（速度こう配）の増加による高分子鎖の未完成配向の増加が削減されて上記効果がより少なくあらわれるのであろう

と思われる。

いま(1)式を(4)式に代入すれば，非ニュートン性領域で次式が成立する。

$$\eta_a = \eta_*'^{1/n'} \cdot D_w'^{1/n'-1} \quad (5)$$

この両辺の対数をとれば

$$\log \eta_a = \frac{1}{n'} \log \eta_*' + \left(\frac{1}{n'} - 1 \right) \log D_w' \quad (6)$$

となり，一定温度で n' は一定値であるから，Fig. 3 の各直線のこう配は $(1/n'-1)$ となることがわかる。Fig. 3 で同一温度では発泡ポリスチロール融体の方が直線の傾きがやや緩やかである。すなわち $|1/n'-1|$ がやや小さく，これは非ニュートン性指数 n' は発泡ポリスチロール融体の方がやや小さくなることを意味する。

3・3 見掛け非ニュートン性指数および見掛け粘性係数

Fig. 4 は見掛け非ニュートン性指数 n' および見掛け粘性係数 η_* と温度 T との関係を示す。同一温度で n' は発泡ポリスチロール融体の方が一般用ポリスチロール融体より低い値を示す。これは 3・2 の後半で述べた理由によると考えられる。また温度が高くなるにつれて両者の隔たりも大きくなるのがみられる。これは温度が高くなるにつれて高分子鎖のブラウン運動がより活発となるので，両者とも非ニュートン性は減少するが，微細な気泡が存在する場合にはブラウン運動も一層活発になるのでその傾向が一層著しくなるものと思われる。また見掛け粘性係数 η_* は粘度の次元をもたないので真の物理的意味の粘度ではないが，工学的応用計算において n' と並んで重要性をもっている。

Fig. 4. Dependence of apparent non-Newtonian flow index n' and apparent coefficient of viscosity η_* upon temperature.

3・4 活性化エネルギー

Fig. 5 は見掛けせん断速度 $D_w' = 60 \text{ sec}^{-1}$ のときの見掛け粘度 η_a と絶対温度の逆数 $1/T$ との関係を示す。その他の見掛けせん断速度の場合も同様に直線となった。これらの直線のこう配から流動の見掛け活性化エネルギー E_a を求めた。Fig. 6 は見掛け活性化エネルギー E_a と見掛けせん断速度 D_w' との関係を示す。同一せ

Fig. 5. Relation between apparent viscosity η_a and $1/T$ (T : absolute temperature).

Fig. 6. Apparent activation energy of flow E_a vs. apparent shear rate D'_w .

ん断速度において、 E_a は発泡ポリスチロール融体の方が一般用ポリスチロール融体より少し小さいことが認められる。これは発泡ポリスチロール融体では微細な気泡の存在のために高分子鎖がやや動きやすくなっているためであろうと思われる。

3・5 発泡状態および発泡倍率

発泡は融体がダイを出た直後に起こり、小さい気泡が次々とより大きい気泡内に拡散し、融体粘度が適度であれば気泡が融体に囲まれた状態で適度な大きさに発泡し、まもなく表面から冷却固化して表面に比較的硬いスキンを持つ発泡体となる。Fig. 7は温度 205℃および 215℃の場合の発泡状態を示す。この場合、低圧域（約 15 Kg/cm² 以下）では同左図のようにダイ出口に接近して発泡が開始され、押し出し物表面はさめはだに近いスキンとなった。これに対して、上記以上の高圧域ではダイから 15~20mm 位離れて発泡が開始され、良好なスキンを持つ発泡体が得られた。

Fig. 7. Foaming patterns.

Fig. 8は各温度における発泡倍率 β と押し出し圧力 P との関係を示す。発泡倍率 β としては、常温における発泡押し出し物の比容積を一般用ポリスチロール(固体)の比容積で割った値を用いた。Fig. 8から、一般に温度、圧力が高いほど β は大きいこと、樹脂温度が高くなるにつれて低い圧力で高い発泡倍率が得られること、同一温度では圧力の増加につれて発泡倍率はあるところまではほぼ直線的に増加するが、それ以後の発泡倍率の上昇割合は減少すること、温度が高いほど発泡倍率上昇の直線部分のこう配が大きくなることがわかる。

Fig. 8. Relation between foaming ratio β and pressure P at several temperatures.

つぎに、温度が比較的低い場合(A)には、発泡に要する圧力は高くなるが発泡倍率は小さい。これは融体の粘度が高く、また弾性も大きいため発泡が押えられるためと考えられる。温度が比較的高い場合(D)には、融体の粘度は低く弾性も小さくなるので、押し出し圧力は低くなるが、発泡倍率は大きくなり、発泡はダイ出口に接近して開始され、大きな気泡を持つ表面に凹凸の多い悪い発泡体得られる。温度が適当な場合(B, C), 特に最適温度(C)の場合に、本実験における最大発泡倍率が得られた。これは一般用ポリスチロールの最適押し出し温度とだいたい一致する。

終わりに資料を提供していただき、また有益な御助言をいただいた積水化成品(株)の諏訪勝彦部長に感謝する。

(昭和47年7月8日 第18回高分子研究発表会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Blyler, L. L., JR., and T. K. Kwei, J. Polymer Sci., Part C, No. 35, 165 (1971).
- 2) Bernhardt, E. C., "Processing of Thermoplastic Materials", Sect. 1 (1960) Reinhold Publishing Corporation, New York