スクリー押出装置による熔融ポリエチレン の粘度測定*

吉 田 哲 夫**・林 田 建 世**

樋 口 由 次***・奥 村 忠 雄****

緒 言

熔融プラスチックの流動特性を知ることは、このような材料の押出機構の研究を行うためには不可欠であり、また押出などの加工を行う場合にも大いに参考になる。本研究においては熔融ポリエチレンの流動式が従来の流れ試験では、いまだ詳にされていない点に鑑み、これを新しい試みとして小型のスクリー押出装置を用いて求めてみた。流動式としては、擬塑性に対する村上の式¹⁾がよく適合することがわかった。

§ 1. 実験装置および 実験方法

Fig. 1は実験装置の全体図を示す。また押出装置本体の断面図を Fig. 2 に示す。ダイスの

円孔ノズルは内径 3mm、長さ 50mm、バレルの全長は 410mm、内径は 24mm で、スクリー溝の深さは前方へ向って 4mm から 2mm まで直線的に浅くなっている。ダイスとバレルとは滑り嵌合をなし、ダイスはフランジおよび 3本のテンションバー並にナットによって、固くバレルに圧しつけられており、またバレルとダイスの間からの熔融樹脂の漏洩防止のため、パッキンを施してある。補助加熱用ニクロム線においては、特にノズルの入口および出口付近に挿入してある 2本の温度計が同一示度を示すように、主加熱用ニクロム線とは別管に電流を加減できる。温度計挿入用の孔はノズル壁面から約 1.5mm のところまで達しているから、温度計の示度はほとんど樹脂温度とみなしてよいと考えられる。またテンションバ

① Motor ② V-Belt ③ Ring Cone ④ Worm & Wheel
⑤ Chain ⑥ Screw Shaft ⑦ Frame ⑧ Extruder Proper
Fig. 1 General View of Experimental Apparatus

① Hopper ② Screw ③ Barrel ④ Electric Heater
⑤ Die ⑥ Flange ⑦ Tension Bar ⑧ Nut ⑨ Thermometer
⑩ Asbestos ⑪ Supplementary Electric Heater ⑫ Cooling Water Pipe ⑬ Strain Gauge
Fig. 2 Sectional Extruder Proper

* 昭和 31 年 6 月 16 日受理 ** 大阪市立大学理工学部
*** 細川鉄工所 **** 日本水力工業株式会社

一のヤング率の変化を防止するために、これに銅パイプを巻いて冷却水を通し、その温度を常温付近に保持している。

さて、ダイス直前の圧力はダイスよりフランジを経てテンションバーに引張力として加わるから、その歪をこれに貼付したストレインゲージおよび抵抗線歪計によって運転時と停止時との読みの差から測定すれば、圧力は次式から算出できる。

$$P = (AE/S) \sum \epsilon \quad (1)$$

ここに $\sum \epsilon$ は3本のテンションバーの歪の合計で、圧力 P はダイス直前の圧力と大気圧との圧力差を意味する。

一方、押出量はストップウォッチおよび天秤で秤量した。スクリー回転数は10~120 r.p.m. の間で無段的に変化させ、ダイス温度は160°, 180°, 200°C の各場合につき実験した。

試料は分子量23000のペレット状 Eastman 製品を用いた。

なお本方法による粘度測定の利点として、次の事項が挙げられる。i) スクリーの攪拌による均一加熱ができ、また捏和効果も上げられること。ii) ピストンとシリンダーによる押出方式において起るようなピストンの速度の変化などの影響が避けられること。iii) 連続測定ができ、試料の交換および供給が容易であること。

§2. 実験結果

テンションバーの材料(S45C)のヤング率は、アムスラー万能試験機による別箇の実験から、 $E = 1.98 \times 10^6$ Kg/cm² (室温23°C)と求められた。また実物のテンションバーの両端にナットを付し、引張試験を行い荷重と抵抗線歪計から求められる歪との関係が計算と実測とで一致することをあらかじめ確かめた。

Fig. 3は4ゲージ法(倍感度法)によって求めたテンションバーの歪の合計 $2\sum \epsilon$ と押出量 G との実測値の関係を示す。圧力の非常に低い範囲の測定値は求め難いが全体の傾向からみて、ほとんど擬塑性に近いと考えられる。実測点の散乱は、測定誤差で材料の流動特性はほぼその中間を滑らかな曲線で遷移するものと考えられるから、これから実線で示すような3本の滑らかな押出曲線がえられる。これから各温度におけるポリエチレンの比重(カタログから160°, 180°, 200°Cにおいてそれぞれ0.784, 0.775, 0.763なる値を用いた。なおこの値は後述する流動式中の3常数 η^* , m , n の中、 η^* の値にのみ影響し、 m , n の値には影響しない)を用いて押出重量 G を押出容積 Q に換算し、また(1)式を用いて歪 $2\sum \epsilon$ を押出圧力 P に換算すれば、容易に P - Q 線がえられるが、この曲線上の点をある間隔で取ったものが Fig. 7

に示す各実測点である。

§3. 流動式の決定

従来擬塑性に対する流動式としては Waelle-Ostwald²⁾, Rabinowitsch³⁾, Reiner⁴⁾, 村上⁵⁾などの式があるが、前2者は次の村上の式

$$-\frac{dv}{dr} = \frac{1}{\eta^*} \tau + \frac{m}{\eta^*} \tau^n \quad (2)$$

に包含される。したがってここでは一層一般的な実験式と考えられる(2)式を用い、またその3常数 η^* , m , n は桜田、曾根の方法⁶⁾によって求めてみたが、後に示すように計算値と、実測値とが良く一致することがわかった。

すなわち(2)式を積分して流量 Q を計算すれば、つぎの諸式がえられる⁵⁾。

$$\frac{Q}{R^3} = \frac{\pi}{4} \frac{1}{\eta^*} \tau_w + \frac{m\pi}{n+3} \frac{1}{\eta^*} \tau_w^n \quad (3)$$

$$\frac{Q}{R^3} \frac{1}{\tau_w} = \frac{\pi}{4} \frac{1}{\eta^*} + \frac{m\pi}{n+3} \frac{1}{\eta^*} \tau_w^{n-1} \quad (4)$$

$$\log \left(\frac{Q}{R^3} - \frac{\pi}{4\eta^*} \tau_w \right) = \log \frac{m\pi}{(n+3)\eta^*} + n \log \tau_w \quad (5)$$

さて、Fig. 4は実測値から $Q/R^3 \tau_w$ と τ_w との関係を点綴したもので、曲線を $\tau_w = 0$ まで外挿すれば、(4)式から $\tau_w = 0$ における縦座標は各温度における $\pi/4\eta^*$ の値を与えるので、これから η^* が算出できる。

Fig. 5は $(Q/R^3) - (\pi\tau_w/4\eta^*)$ と τ_w との実測値を対数目盛で点綴したもので、各温度に対し実測点がほとんど一直線上に並んだ。これは(2)式の適合性を示す訳で(5)式により各直線の勾配から各温度に対する n の値が求められる。したがってまた m の値も求められる。

Table 1にはこれらの値を総括してある。

また Fig. 6は η^* , m , n の温度による変化を図示した

Fig. 3 Plot G vs. $2\sum \epsilon$

Table 1

Quantity	Unit	Temperature °C		
		160	180	200
$\pi/4\eta^*$	cm ² /Gr.sec	0.0225	0.0360	0.0545
η^*	Gr.sec/cm ²	34.95	21.80	14.40
η^*	gr/cm.sec	34200	21350	14100
n	—	2.75	2.76	2.79
m	(Gr/cm ²) ¹⁻ⁿ	4.04×10^{-6}	3.65×10^{-6}	3.54×10^{-6}

ものである。

なお、このようにして求めた3常数 η^* , m および n の値の妥当性を試すために、これらの値を用い、(3)式から P - Q の関係を計算して図示すると Fig. 7 の実線で示すとき曲線が描かれるが、実測値を示す各点は良く

Fig. 4 Plot Q/R^2 vs. τ_ω Fig. 5 Plot $Q/R^2 - \pi\tau_\omega/4\eta^*$ vs. τ_ω Fig. 6 Change of η^* , m and n with Temperature

計算曲線上に乗ってくる。

さらに、Fig. 8 は (2) 式を

$$\eta^* D = \tau + m\tau^n$$

と書いたときの D - τ 曲線を描いたものである。これから各常数の値の適用範囲は温度 200°, 180°, 160°C に対して、それぞれ剪断応力が 1.4, 1.8, 2.2 Kg/cm² までの範囲ということになる。

最後に上記温度範囲で活性化エネルギー E_a を求めて

Fig. 7 Plot Q vs. P and Calculated Curves

Fig. 8 Consistency Curves

Fig. 9 Plot $\ln \eta_r$ vs. $1/T$

みた。すなわち水の粘性係数を η_w とすると、 $\eta_r = \eta^* / \eta_w$ および、 $\ln \eta_r$ と $1/T$ の関係を図示すると、Fig. 9のごとく大体直線となるが、その勾配は $E_a/R_g = 3.63 \times 10^3$ °K となるから $R_g = 1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K} \cdot \text{mol}$ なる値を用いて $E_a = 7.21 \text{ kcal/mol}$ と計算された。

結 言

新しい試みとしてスクリュエ押出装置を用い、分子量 23,000 のポリエチレンに対し、温度 160° ないし 200°C において、剪断応力 1.4 ないし 2.2 Kg/cm² まで適合する流動特性を求めた。流動式としては、擬塑性に対する

$\eta^* D = \tau + m \tau^n$ が良く適合し、その3常数 η^* 、 m および n を求めた。なお本実験方法は粘度測定法としても § 1. で述べたような特長を有していると考えられる。

附記： 本研究に際して有益なご教示とご鞭撻を賜った東大工学部、森教授ならびに試料の斡旋をしていただき、かつ有益なご助言をいただいた横水化学工務課長村上健吉氏に対し深く感謝する。

Nomenclature

A : Sectional area of tension bar at strain gauge	[cm²]
$D = -dv/dr$: Velocity gradient	[1/s]
E : Young's modulus	[Kg/cm²]
E_a : Energy of activation	[kcal/mol]
G : Rate of flow	[Gr/min]
m : Flow constant	$[(\text{Gr/cm}^2)^{1-n}]$
n : Flow constant	[—]
P : Pressure	[Gr/cm², Kg/cm²]
Q : Rate of flow	[cm³/sec]
R : Radius of nozzle	[cm]
R_g : Gas constant	[cal/°K·mol]
S : Sectional area of barrel inside	[cm²]
T : Absolute temperature	[°K]
ϵ : Strain of tension bar	[—]
θ : Temperature of polyethylene	[°C]
η^* : Flow constant	[Gr·sec/cm², gr/cm·sec]
$\eta_r = \eta^* / \eta_w$: Relative viscosity	[—]
η_w : Coefficient of viscosity of water	[Gr·sec/cm², gr/cm·sec]
τ : Shearing stress	[Gr/cm², Kg/cm²]
τ_w : Shearing stress at nozzle wall	[Gr/cm², Kg/cm²]

Literature cited

- 1) Murakami, K.: *Trans. Chem. of High Polymer (Japan)*, 9, 360 (1952)
- 2) Ostwald, W.: *Koll. Z.* 36, 99, 157 (1925); Waele, A.: *J. Oil and Colour Chem. Assoc.*, 6, 33 (1923)
- 3) Rabinowitsch, B.: *Z. Phys. Chem.*, 145, 1 (1929)
- 4) Reiner, M.: *Twelve Lectures on Theoretical Rheology*, p. 133 (1948)
- 5) Sakurada & Sone: *Trans. Chem. of High Polymer (Japan)*, 10, 202 (1953)

Studies on the Extrusion of Molten Plastics (1st Report)

—Viscosity Measurement of Polyethylene—

T. Yoshida,* K. Hayashida,*

Y. Higuchi & T. Okumura

To know the flow characteristics of molten plastics is very important for the study and the practice of extrusion of the like materials. In the present research work, the flow characteristics of polyethylene (Eastman, molecular weight=23000) were obtained for the temperature from 160° to 200°C with a small screw extruding apparatus. The pressure was calculated from the strain of tension bar by means of a strain meter. The rate of flow was also measured. Thus, the correlation between the rate of flow and the pressure was obtained, according to which three flow constants in the rheological equation¹⁾

$$-\frac{dv}{dr} = \frac{1}{\eta^*} \tau + \frac{m}{\eta^*} \tau^n$$

were calculated by the Sakurada-Sone method²⁾ as shown in Table I.

The merits of this method of viscosity measurement with the screw extruding apparatus are as follow:

1. Uniform heating and kneading effect are obtained by the stirring motion of the screw.
2. Continuous measurement is possible and feed and change of test material are very easy.
3. Change of piston velocity which occurs in the "piston and cylinder" apparatus can be avoided.

* Institute of Polytechnics, Osaka City University

Precoat Filtration

新しい話ではないが一筆。これは、ただ助剤のプレコートをした上で目的の原乳の濾過をするというだけのことではなく、Precoat-cutting filtration とでもいってもしらないとわかりにくい、初めに連続濾過機に助剤を厚くプレコートし、スクレーパーによるケーキの切りとりを完全にするために少しづつ助剤面をも含めて削りとりてゆく半連続の方法につけた名称である。

助剤をつけて濾過しても直ぐにベトリと目が塞がれてしまうような原液からの清澄濾液の取得には真空または加圧方式として好適であろう。このような濾しにくい原液には助剤を混入して圧濾機で無理に押すというのが普通の止むをえない対策であったように思うが、どうしても自動連続化を完遂したかったのである。

このためにはスクレーパーを少しづつ、移動させる必要があり、それは microscrew advancing cutting knife による由で、一例によると初めのプレコートの量は 3" くらいの厚さ (約 6 lb/ft²) で切りとり速度 0.5~0.025 lb/ft²·hr の程度であるから、1 回が 0.5~10 日間で、スクレーパーの送りは 6~0.3 mm/fr ということになる。このように範囲の広いのは、物によってケー

クになるべき固形分が助剤層に浸入したりする場合もありうるためかと思われる。

あまり大きな進歩の見られない濾過操作の一つの前通であったといってよいであろうが、大型の場合ならばスクレーパーの下に濾面に助剤乳を連続注加することによって、スクレーパーを動かしたり半連続にしたりする犠牲を払わずにすみはしないであろうか。また、切削も平板状のスクレーパーよりも、高速回転のスクリュウの周辺を使った方がよくはあるまいかという気がする。

なお、ついでながら、加圧式でも真空方式でも、助剤のプレコートをして運転する場合には従来の Blow back のための面倒な構造は必要がないわけである。

Perry, J. H.: "Chem. Engrs. Handb." 3rd. Ed., p 978~9, (1950)

Kirk, R. E. & Othmer, D. F.: "Ency. of Chem. Tech.", Vol. 6, p 523~4, (1951)

Grace, H. P.: *Chem. Eng. Progr.*, 47, 502~7, (Oct., 1951)

Nickolaus, N. & Dahlstrom, D. A.: *Chem. Eng. Progr.*, 52, 87~93, (Mar., 1956)

(文献摘録) 北条: 本誌, 20, 464, (No. 8, 1956)

(佐藤敬夫)