試作改良型ワイセンベルク・レオゴニオメータによる高密度および低密度ポリエチレン融体の法線応力差の測定

林 田 建 世・奥 田 善 正*

京都工芸繊維大学繊維学部 繊維化学科†

円錐-円板型スクリュレス押し出し機において、円錐周縁の圧力が等方性に保持され、また別個の供給押し出し機から新鮮な高分子融体を供給し、試験済みの融体を 4 個の溢流弁から溢流させるように改良し、気泡の混入の防止とポリマーの熱劣化の防止が達成された。このような改良型装置を用いて、半径方向の圧力分布を測定することにより低密度および高密度ポリエチレン融体の第 1 種および第 2 種法線応力差が温度 180°C, 200°C, 220°C および比較的実用的せん断速度域 20~220 sec⁻¹ において測定された。両法線応力差の測定結果は再現可能で、第 2 種法線応力差と第 1 種法線応力差の比は $- (0.05 \sim 0.09)$ となったが、これは両法線応力差の値が合理的であるという一つの証拠である。

緒 言

高分子の成形加工においては高分子融体の流動特性ばかりでなく、その定常粘弾性に関する知見も必要である。後者に対しては法線応力差の測定が重要であるが、その測定方法として従来ワイセンベルク・レオゴニオメータによる測定^①、出口圧法^②、バラス効果法^③、流動復屈折法^④などが提案されている。この他、著者はさきにスクリュレス押し出し機(ワイセンベルク圧押し出し機)を利用した高分子融体の粘弾性測定法を提案し^⑤、さらに装置の部分的改修によって第 1 種および第 2 種法線応力差の測定が可能であることを示した^⑥。ワイセンベルク・レオゴニオメータは低せん断速度域の法線応力差の測定に用いられ本来スラストを測定するのに対して、本研究の方法ではワイセンベルク圧の分布を測定することによって法線応力差が求められる。本報ではこの測定装置を用いた低密度および高密度ポリエチレンの第 1 種および第 2 種法線応力差の実用的せん断速度域における測定について報告する。

1. 測定理論

Fig. 1 に示す測定装置において、固定したステータの円板面と回転するロータの円錐面との相対運動によって、両者の間隙内にある融体内にワイセンベルク圧^⑦が発生するが、円錐周縁のメルト・プール内では対向面間の相対運動が存在しないので、メルト・プール内の融体圧 $-\sigma_{33}(R)$ は等方性圧力となる。

しかるときステータとロータとの間隙内における微小融体素について、ロータ回転数一定の場合、半径 r 方向

(3 方向) の応力平衡から次の関係式が成立する^⑧。

$$\begin{aligned} P_{\theta}(r) &= -\{\sigma_{22}(r) - \sigma_{33}(R)\} \\ &= -(\sigma_{22} - \sigma_{33}) + \{(\sigma_{11} - \sigma_{22}) + 2(\sigma_{22} - \sigma_{33})\} \ln R/r \end{aligned} \quad (1)$$

ここに、 $P_{\theta}(r)$ は等方性圧力 $-\sigma_{33}(R)$ を基準とするゲージ圧で示される。Eq. (1) において $r=R$ とおき、さらに次のようにおく。

$$P_{\theta}(R) = -(\sigma_{22} - \sigma_{33}) = \beta \quad (2)$$

Eq. (1) より、一定せん断速度に対して $P_{\theta}(R)$ を $\ln R/r$ に対してプロットすれば直線となり、その直線の勾配 α と、その直線を $r=R$ に外挿したときの $P_{\theta}(r)$ の値 β を用いて、第 1 種法線応力差は

$$\sigma_{11} - \sigma_{22} = \alpha + 2\beta \quad (3)$$

から、また第 2 種法線応力差は Eq. (2) から求められる。

2. 実 験

Fig. 1 は実験装置の主要部分を示す。ロータの円錐面とステータの平面とのなす角は 3° で、円錐の半径は 63.5 mm である。融体温度は熱電対で、融体圧はストレーンゲージ式圧力計で測定する。ワイセンベルク圧 $-\sigma_{22}(r)$ の測定は円錐中心から 15, 20, 30, 40, 50 mm の 5 点で行い、メルト・プール内の等方性融体圧 $-\sigma_{33}(R)$ は半径方向から測定する。また $\dot{\gamma}$ は $\dot{\gamma} = 2N$ から計算される。

融体は供給押し出し機からバイパスコックを経てフィードパイプから供給され、ロータとステータとの間隙およびメルト・プール内に充満され、遂に中央バルブおよび 3 個の上部バルブより溢流する。この方法で気泡の混入が防止され、試料の交換が容易となる。次にバイパスコックがバイパスにされると同時に供給押し出し機の運転が停止され、中央バルブと上部バルブが開かれたまま融

* 〒606 京都市左京区松ヶ崎

* 川島織物(株)

Sample	Specific volume [cm ³ /g]	Table 1 Samples		
		M. I. [g/10 min]	Weight average molecular weight M_w [—]	Number average molecular weight M_n [—]
Low density Polyethylene	1.0804 at 20°C	5.1	46.5×10^4	3.1×10^4
Brand: Mirason 14	1.2945 at 180°C			
Symbol: LDPE	1.3114 at 200°C			
	1.3290 at 220°C			
High density Polyethylene	1.0314 at 20°C	6.0	9.5×10^4	1.25×10^4
Brand: Hi-zex 2200J	1.2812 at 180°C			
Symbol: HDPE	1.2992 at 200°C			
	1.3187 at 220°C

Fig. 1 Experimental apparatus

体圧が大気圧まで下がるのを待って、中央バルブだけが閉じられ、ロータが回転される。後述するように、ロータ回転後 2~3 min 後の定常状態においてワイセンベルク圧 $-\sigma_{22}(r)$ と等方性圧力 $-\sigma_{33}(R)$ の決定が行われる。圧力測定が終わると中央バルブは開放され、バイパスコックはフィードにされて、新鮮な融体が十分供給され、各バルブより融体の溢流が行われるとともに新鮮な融体が測定主要部分に充填され、次の測定が行われる。

Table 1 は使用した試料とその物性を示す。以下、低密度ポリエチレンは記号 LDPE で、高密度ポリエチレンは記号 HDPE で表す。

3. 実験結果

Figs. 2, 3 は各測定点におけるワイセンベルク圧 $-\sigma_{22}(r)$ および等方性圧力 $-\sigma_{33}(R)$ の経時変化を、ロータを回転させた瞬間を $t=0$ として例示する。 $-\sigma_{22}(r)$ は最初過渡的变化を示すが、 $t=2\sim4$ min においてほぼ定常値に達し、以後緩やかな勾配をもって減少するが、この減少の度合はせん断速度の大きいほど大きく、また LDPE の方がいくぶん HDPE より大きい。これは

Fig. 2 Change of pressure $-\sigma_{22}(r)$ and $-\sigma_{33}(R)$ with time t

Fig. 3 Change of pressure $-\sigma_{22}(r)$ and $-\sigma_{33}(R)$ with time t

内部発熱に基づく熱分解によるものと考えられる。ワイセンベルク圧 $P_\theta(r)$ の値を求める際には上記の定常域の初期の値をとった。等方性圧力 $-\sigma_{33}(R)$ も最初過渡的变化を示すが約 3~5 min 後に定常値に達する。この定常値はほとんど大気圧に近く、その相違は圧力計の誤差範囲内にある。これは 3 個の上方バルブがロータ回転

Fig. 4 Weissenberg's pressure $P_\theta(r)$ vs. $\ln(R/r)$; 1: $\dot{\gamma} = 165.3 \text{ sec}^{-1}$, 2: 105.4 sec^{-1} , 3: 64.7 sec^{-1} , 4: 40.6 sec^{-1} , 5: 25.5 sec^{-1}

Fig. 5 Weissenberg's pressure $P_\theta(r)$ vs. $\ln(R/r)$; 1: $\dot{\gamma} = 165.6 \text{ sec}^{-1}$, 2: 105.5 sec^{-1} , 3: 67.3 sec^{-1} , 4: 42.0 sec^{-1} , 5: 26.1 sec^{-1}

中にも常に大気中に開放されているためである。

Figs. 4, 5 はそれぞれ LDPE および HDPE の 200°C における一定せん断速度に対する $P_\theta(r)$ と $\ln R/r$ との関係を示すが、よい直線性を示しており、このことはワイセンベルク圧の測定が安定しており、測定理論の適用性がよいことを示している。Figs. 4, 5 の直線の勾配 α と直線を $\ln R/r=0$ に外挿したときの値 $P_\theta(R)=\beta$ から、Eq. (3) を用いて $\sigma_{11}-\sigma_{22}$ の値、Eq. (2) を用いて $\sigma_{22}-\sigma_{33}$ の値を求めた。その結果を Fig. 6 に示す。 $\sigma_{22}-\sigma_{33}$ は負の値となり、その絶対値 $-(\sigma_{22}-\sigma_{33})$ および $\sigma_{11}-\sigma_{22}$ はせん断速度の増加とともに増加するが、LDPE では特に温度上昇による $-(\sigma_{22}-\sigma_{33})$ の勾配の増加が見られる。また比 $-(\sigma_{22}-\sigma_{33})/(\sigma_{11}-\sigma_{22})$ の値もせん断速度の増加と

Fig. 6 Normal stress differences vs. shear rate

ともにやや増加し、その値は本実験範囲で $0.05 \sim 0.09$ の範囲の値となったが、この値は妥当である⁷⁾。

結 言

円錐-円板型スクリュレス押し出し機において、円錐周縁部の融体圧を等方性に保持できるような構造を用い、また融体を別個の供給押し出し機から供給し、4 個の溢流弁より溢流させることによって、気泡混入の防止と試料交換の容易化をはかり、さらにワイセンベルク圧の測定時間を $3 \sim 5 \text{ min}$ 以内に行うことによって試料の熱分解の影響を防止し、低密度および高密度ポリエチレンについて温度 $180, 200, 220^\circ\text{C}$ における第 1 種および第 2 種法線応力差を、ワイセンベルク・レオゴニオメータよりも高い実用的せん断速度域 $20 \sim 200 \text{ sec}^{-1}$ において求めた。ワイセンベルク・レオゴニオメータでは本来スラストを測定するのに対して、本実験法ではワイセンベルク圧の分布を測定するが、ワイセンベルク圧の測定は定常状態で行われ、測定理論の適用性はきわめて良好であった。

Nomenclature

N	= revolutions of the rotor	[rpm]
$P_\theta(r)$	= Weissenberg's pressure vertical to the stator surface expressed by Eq. (1)	[Kg/cm²]
R	= radius of the cone	[cm]
r	= radial coordinate of the cone	[cm]
t	= time	[min]
$\dot{\gamma}$	= shear rate	[sec ⁻¹]
σ_{11}	= normal stress in the flow direction	[Kg/cm²]

σ_{22}	= normal stress vertical to the stator surface	[Kg/cm ²]
σ_{33}	= normal stress in the radial direction	[Kg/cm ²]
$\sigma_{11}-\sigma_{22}$	= first normal stress difference	[dyne/cm ²]
$\sigma_{22}-\sigma_{33}$	= second normal stress difference	[dyne/cm ²]

Literature cited

- 1) Funatsu, K. and Y. Mori: *Chem. of High Polymer, Japan*, **25**, 391 (1968)

- 2) Funatsu, K. and Y. Mori: *Chem. of High Polymer, Japan*, **29**, 638 (1972)
- 3) Funatsu, K., Y. Ogata, H. Hayashida and H. Shinohara: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **2**, 485 (1976)
- 4) Hayashida, K.: *Kagaku Kōgaku*, **35**, 481 (1971)
- 5) Hayashida, K. and J. Katō: *Kōbunshi Ronbunshu*, **31**, 406 (1974)
- 6) Kurata, M.: "Properties of High Polymer III (Kōbunshi Jikkengaku Kōza, No. 5)", p. 263, Kōbunshi Gakkai (1965)
- 7) Wales, J. L. S. and W. Philippoff: *Rheologica Acta*, **12**, 25 (1973)

(1978 年 6 月 5 日受理)

Measurement of Normal Stress Differences of High Density and Low Density Polyethylene Melts by Use of an Experimental Improved Weissenberg-Rheogoniometer

Kensei Hayashida and Yoshimasa Okuda*

Dept. of Textile Science, Kyoto Univ. of
Industrial Arts and Textile Fibers, Kyoto 606

A cone-and-plate screwless extruder was improved in such manner that the pressure around the cone rim was kept isotropic, and both intermixing of air bubbles and thermal degradation of polymer were prevented by feeding the fresh polymer melt from a feed extruder and by overflowing the tested melt through 3 overflow valves and a center valve. By measuring the radial distribution of pressure in the improved rheogoniometer the first and second normal stress differences of low-density and high-density polyethylene melts were determined for the temperatures 180°C, 200°C and 220°C and in the more practical shear rate region 20–220 sec⁻¹. The results for the first and second normal stress differences were reproducible. The ratio of the second to the first normal stress differences, which is a measure of reliability of the measured values, was $-(0.05-0.09)$. This is part of the evidence by which these values were shown to be reasonable.

* Kawashima Orimono Co., Ltd.