ポリマーブレンド溶融体の流動特性の測定

村田 康一・中島 国博†
船津 和守・篠原 久

九州大学工学部 化学機械工学科*

ポリマーブレンドとして、ポリエチレン (PE)-ポリプロピレン (PP) 系、ポリエチレン (PE)-ポリスチレン (PS) 系を用いて、基礎的流動特性として、粘度・法線応力差を測定するとともに、押し出し物の内部形態を電子顕微鏡写真で観察した。

粘度の組成依存性は、既往の研究と同様な結果を得た。流動複屈折法を用いて測定された法線応力差では、第1法線応力差のみが得られ、純成分よりブレンドのほうがおおむね小さくなることがわかった。さらに、粘度と法線応力差の剪断速度依存性を指数法則にあてはめると、PE 分率 0.6 で指数に大きな変化が現れ、流動機構に違いがあることが示唆された。流動複屈折法を用いるさい必要な光弾性定数も実験的に求め、ゴム弾性理論の傾向と一致することがわかった。内部形態を電子顕微鏡写真で観察し、ある程度流動特性と対応する知見が得られた。

緒 言

さまざまな種類の高分子材料が発見されている現在、まったく新しい材料の出現の可能性はきわめて小さくなってきている。そこで最近では、各材料の長所を生かし欠点を補うといった品質改良を目的とした複合材料が注目されている。そのうちの一つのポリオレフィン系ポリマーブレンドは、耐衝撃性、加工性に優れた特性を示すので、フィルムや2相繊維射出成型用の素材として多く用いられている。そこで、それらの流動特性を把握しておくことは成型加工の面から重要な問題となる。ポリマーブレンドは、粘弾性流体として取り扱われるので、粘度の測定に加えて、その弾性的特性を示す法線応力差の測定が必要である。ここでは、2成分ポリマーブレンドとして、ポリエチレン (PE)-ポリプロピレン (PP) 系、PE-ポリスチレン (PS) 系を用い、粘度と法線応力差の組成依存性、温度依存性を測定し、また、押し出し物の分散形態を電子顕微鏡写真で観察し、流動特性との関係を調べたので報告する。

1. 実験装置および測定

1・1 溶融粘度の測定

ノズルと光学系の関係と、スリット流路の拡大図を Fig. 1 に示す。ポリマーの溶融体は、押し出し機で加熱混練され、ノズルへ送り出される。

PE-PP 系は、Fig. 1 中の⑤に示すスリット状のノズルを用い、圧力と流量を測定し、無限平行平板間ポアズイユ流れを仮定し、Eqs. (1), (2) を用いて剪断応力と

剪断速度を求めた。

$$\tau_w = \frac{P}{(L/H)} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{3Q}{2WH^2} \quad (2)$$

押し出し機本体での混練の程度を一定にするために、スクリュウの回転数は全実験を通してほぼ一定とし、圧力と流量はオーバーフローバルブで変化させた。また、回転数を変化させて押し出し物の状態を調べる予備的な実験を行い、圧力・光弾性パターンを観測し、スリットノズル内で同じ剪断速度の場合、これらが変化しない回転数の範囲を見いだした。この回転数の範囲で測定を行った。

PE-PS 系では⑤のノズルを Fig. 2 のノズルに変えて圧力と流量を測定し、Eqs. (3), (4) を用いた。

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{4(L/d)} \quad (3)$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (4)$$

この場合、圧力計がレザerva内にあるため (L/d) の異なるノズルを用いて実験を行い、バークレープロットにより入口補正を行い、流入圧力損失を求め剪断応力を計算した。

試料は、PE-PP 系では高密度ポリエチレン (Hi-zex 2,100GP; Mw: 4×10^4 , MI: 6.5) とアイソタクチックポリプロピレン (Noblene TFL; Mw: 24.9×10^4 , MI: 7.6) を用いた。また、PE-PS 系では、高密度ポリエチレン (Hi-zex 5,000H; Mw: 7×10^4 , MI: 0.3) とポリスチレン (Diarex HF-77; MI: 5.5) を用いた。

1・2 法線応力差の測定¹⁾

流路の3軸に直角な面に耐熱ガラスを用い、流動複屈

* 〒812 福岡市東区箱崎 6-10-1

† 東京芝浦電気(株)

Fig. 1 Schematic diagram of flow of polymer blends and optical alignment

Fig. 2 Shape and dimension of circular nozzles

折法で $(P_{11}-P_{22})$, $(P_{22}-P_{33})$ の二つの法線応力差を求める。装置を Fig. 1 に示し、光学系は市販の複屈折装置を用いた。ブリュースターの法則と光学方程式より Eq. (5) が得られる。

$$\left[\left(\frac{\lambda \delta}{2\pi C w} \right)^2 - 4\tau_w^2 \right]^{1/2} = -(P_{22}-P_{33}) \tan^2 \gamma + (P_{11}-P_{22}) \quad (5)$$

Eq. (5) を用いて, $[\{\lambda \delta / (2\pi C w)\}^2 - 4\tau_w^2]^{1/2}$ vs. $\tan^2 \gamma$ のグラフの切片と傾きより, それぞれ $(P_{11}-P_{22})$ と $(P_{22}-P_{33})$ が求まる。

1・3 光弾性定数

流動複屈折法によって法線応力差を求めるには, 光学量から力学量への媒介変数 (光弾性定数) が必要である。

そこで, PE-PP 系の光弾性定数を求めた。実験は, 厚さ 2 mm のプレートに成型した試料を線照射で架橋させ, Fig. 3 による装置で延伸させて, その際の複屈折度と応力の関係を求め, Eq. (6) より光弾性定数を求めた。求められた光弾性定数と照射量をプロットし, 照射量 0 に外挿して, 熔融状態の光弾性定数とした³⁾。

$$\Delta n = C \Delta \sigma \quad (6)$$

2. 結果と考察

2・1 熔融粘度の測定

1) PE-PP 系 Figs. 4, 5 に粘度の組成依存性を示した。パラメータには, 剪断応力は界面で連続であるという仮定より, 剪断応力を用いた。これによると, ポリマーブレンドの粘度は両純成分の粘度内にだいたいおさまっているが, 大きさは両純成分を結んだ直線 (加成性値) より小さな値となっている。

2) PE-PS 系 Fig. 6 に PE-PS 系の 200°C における粘度の組成依存性を示した。PE-PP 系と同様 PE 分率の小さな部分では, 加成性の値より小さな値となっている。しかし, PE 分率が大きくなると PE 純成分の粘度よりわずかに大きくなっている。このことは低剪断応力のところで顕著であり, ポリマーの剪断依存性に大きく関連していると考えられる。また既往の研究にみられるような S 字型のカーブとなっている²⁾。

2・2 光弾性定数の測定

1) 温度依存性 Fig. 7 に, 光弾性定数の温度依存性を示した。これより光弾性定数は温度の上昇とともに小さくなるのがわかる。これは Eq. (7) に示したゴム弾性理論式からも推定されることである⁴⁾。

$$C = \frac{\Delta n}{\Delta \sigma} = \frac{2\pi}{45kT} \frac{(\bar{n}^2 + 2)^2}{\bar{n}} (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (7)$$

このグラフには下記のデータを Eq. (7) に代入して求

Fig. 4 Dependency of viscosity on PE volume fraction at 200°C

Fig. 5 Dependency of viscosity on PE volume fraction at 220°C

めた PE と PP の理論線が併記してある。

PE: $\bar{n}=1.536$, $(\alpha_1-\alpha_2)=75 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$

PP: $\bar{n}=1.490$, $(\alpha_1-\alpha_2)=30 \times 10^{-25} \text{ cm}^3$

測定値は、これら二つの曲線の間におさまリ、PE の増加とともに光弾性定数の値が上昇している。

2) 組成依存性 Fig. 8 に光弾性定数の組成依存性を示した。PE 分率 0~0.5 と 0.5~1 では挙動に違いが見られ、0~0.5 では光弾性定数が大きく変化しているが、0.5~1 ではその変化は小さい。これは PE の粘度

Fig. 6 Dependency of viscosity on PS weight fraction at 200°C

Fig. 7 Temperature dependency of stress-optical coefficient

が PP の粘度より大きいため、同じ大きさのひずみを得るためには、PP より PE に大きな応力を必要とするので、光弾性定数の大きな PE 相が強く影響していると考えられる。

2・3 法線応力差の測定

1) 第1法線応力差の組成依存性 Eq. (5) に従い、入射角度 γ を変えて法線応力差の測定を行ったが、デー

Fig. 8 Dependency of stress-optical coefficient on PE volume fraction

Fig. 9 Dependency of the first normal stress difference on PE volume fraction

タのばらつきが大きく、第2法線応力差は求めることができず、 $\tau=0$ のときの場合から求められる第1法線応力差のみを示す。

Fig. 9 に第1法線応力差の組成依存性を示した。

Fig. 10 Dependency of coefficient of the first normal stress difference on shear rate

200°CではPE分率0.5で最小点が生じているが、220°Cではそのような傾向はみられない。しかし、どの温度でもポリマーブレンドの法線応力差は純成分のそれよりも、おおむね小さくなっている。これらの傾向には、純成分のみの弾性・粘性特性、分散状態、界面における両成分間の接着性などが影響していると想像される。今回の結果には特に両成分間の接着性が最も影響していると思われる。これらの要因の関係についての系統的な研究はほとんどない。Hanら³⁾は出口圧より法線応力差を求めてはいるが直接今回の結果と比較できない。

2) 法線応力差係数 第1法線応力差を剪断速度の2乗で除した第1法線応力差係数と剪断速度の関係をFig. 10に示した。低剪断速度領域では第1法線応力差係数の値が、剪断速度によらず一定となっている。これは低剪断速度領域で粘度が一定であることとともに、多くの粘弾性流体理論で低剪断速度領域における挙動として予測されることである。Fig. 11では、温度によって組成依存性は一定の挙動を示しておらず、これらの原因は押し出し物内部の分散形態に依存すると考えられるが、その関連性は明確ではない。

2・4 指数法則による検討

剪断応力と法線応力差が、それぞれ剪断速度と指数法則の関係にあるとして、その指数の組成依存性を示したのが、Figs. 12, 13である。両者ともPEの分率が0.5~0.6の間で大幅な傾向の変化があり、この付近で流動機構および内部形態が変化していることを示唆している。温度をこの程度変化しても、これらの傾向は変わっていない。

2・5 内部形態の観察

Fig. 14に200°CにおけるPE-PP系、PE-PS系の

Fig. 11 Dependency of coefficient of the first normal stress difference on PE volume fraction

押し出し物断面の電子顕微鏡写真を示した。いずれも流れ方向断面を示している。いずれの系でも PE 分率 0.25, 0.75 では、連続相の中に滴状に分布する分散相があり、いわゆる海・島構造をなしている。PE 分率 0.5 では、その構造がはっきりせず、互に入り組んだいわゆるインターロック構造をなしている。剪断速度が写真ごとに異なっているが、概して PE 分率 0.75 のほうが 0.25 より分散相の大きさが大きいようである。法線応力差の大きな PP が大きな粒子となり、小さな PE は小さな粒子となっている。また相対的に粘度の大きな PE が小粒子を、小さな PP が大粒子をしているが、PE-PS 系では逆になっている。これについてはさらに詳細なデータの解析が必要である。

結 言

ポリマーブレンド溶融体の基礎的流動特性を、粘性特性、弾性特性の両面から調べた。粘度の組成依存性と法線応力差の組成依存性は非常に異なり、混合物に対する剪断変形と伸張変形の効果の相違を示唆した。さらに、粘性と弾性の両者を指数法則に適用したときの指数は、PE 分率 0.6 で大きな流れ特性の変化を示した。電子顕微鏡写真により内部形態を観察した結果、流動特性との厳密な対応はできなかったが、ある程度の知見が得られた。

今後は粘性と弾性(第1法線応力差)の組成依存性を表すモデルの検討、粘弾性流体のもう一つの特性を表す第2法線応力差の測定方法の改良、分散形態の詳細な観察が必要であり、分散相の形状、配向、分布などミクロな

Fig. 12 Power law exponent in viscosity vs. PE volume fraction

Fig. 13 Power law exponent in the first normal stress difference vs. PE volume fraction

立場から得られた知見を、マクロな立場から得られたポリマーブレンドのレオロジー物性に関連づけてゆく必要があると考えられる。

Nomenclature

C	= stress-optical coefficient	$[\text{m}^2/\text{N}]$
d	= diameter of a circular nozzle	$[\text{cm}]$
H	= half in height of a slit nozzle	$[\text{cm}]$
k	= Boltzmann constant	$[\text{J}/^\circ\text{K}]$
L	= length of a circular nozzle or a slit nozzle	$[\text{cm}]$
m	= power law exponent in the first normal stress difference	$[-]$
n	= power law exponent in viscosity	$[-]$
Δn	= birefringence	$[-]$
$\bar{n}$	= average refractive index	$[-]$
P	= pressure	$[\text{N}/\text{m}^2]$
ΔP	= pressure drop	$[\text{N}/\text{m}^2]$
$P_{11} - P_{22}$	= first normal stress difference	$[\text{N}/\text{m}^2]$

Fig. 14 Some examples of electron micrograph at 200°C

$P_{22} - P_{33}$ = second normal stress difference [N/m²]
 Q = volumetric flow rate [cm³/s]
 R = radius of a circular nozzle [cm]
 T = temperature [°K]
 W = width of a slit nozzle [cm]

Φ_{PE} = volume fraction of polyethylene [-]
 Ψ_1 = coefficient of the first normal stress difference [N·s²/m²]
 <Subscript>
 w = quantity on the wall

$\alpha_1 - \alpha_2$ = polarizability difference of segment of polymer chain [cm³]
 $\dot{\gamma}_a$ = apparent shear rate [1/s]
 γ = angle between light axis and 1 axis on the 1-3 plane [rad]
 δ = phase difference [rad]
 η = viscosity [Pa·s]
 λ = wave length [cm]
 $\Delta\sigma$ = difference in the principal stresses [N/m²]
 τ = shear stress [N/m²]

Literature cited

- 1) Funatsu, K. and H. Shinohara: *J. Soc. Rheol. Japan*, **4**, 111 (1976)
- 2) Han, C. D.: "Rheology of Polymer Processing", p. 172, Academic Press (1976)
- 3) Han, C. D. and Y. W. Kim: *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 2831 (1975)
- 4) Kuhn, W. and G. Grün: *J. Polymer Sci.*, **1**, 183 (1946)

(1979 年 11 月 25 日受理; 化学工学協会第 45 年会 (大阪, 1981 年 4 月 2 日) にて発表)

Measurement of Flow Characteristics of Molten Polymer Blends

Koichi Murata, Kunihiro Nakashima*, Kazumori Funatsu and Hisashi Shinohara

Dept. of Chem. Eng., Kyushu Univ., Fukuoka 812

Viscosity and normal stress difference of polymer blends such as polyethylene (PE)-polypropylene (PP) and polyethylene (PE)-polystyrene (PS) systems were measured and the morphology of extruded samples was observed with the electron microscope.

Fraction dependency of viscosity was the same as shown by the result of the previous work. In the measurement of normal stress differences with the flow birefringence method, only the first normal stress difference was obtained and it was found that normal stress differences of these blends were smaller than those of the pure components over most fractions.

Power law was used to study shear rate dependencies of viscosity and normal stress

difference. A great change in the power law exponents of these flow characteristics occurred at a PE fraction of 0.6. It was concluded that the flow mechanism changes near that fraction. The stress-optical coefficient necessary for the flow birefringence method was experimentally measured and its tendency was found to be the same as those predicted by the theory of rubber elasticity. The morphology observed with electron micrograph suggested some information on microscopic flow behavior.

* Toshiba Co., Ltd.

~~~~~