ノ ー ト

Die Swell of Low Density Polyethylene through Converging Slit Die

by

Shinichi SUTO

*Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering,
Yamagata University, Yonezawa, Yamagata 992*

In order to discuss effects of branching and shear history on die swell, die swell has been determined for a series of low density polyethylenes characterized in terms of their molecular weights and branching indexes. Several slit dies with different gaps are arranged in series in order to form stepwise converging channels.

Die swell increased with branching. Die swell through the stepwise converging slit die depended almost solely on the final die, and effect of shear history on elasticity was not observed. Die swell of low density polyethylene was governed by Weissenberg number (ratio of principal normal stress difference to shear stress at the wall).

縮小型スリットダイにおける低密度ポリエチレンの ダイスウェル

須 藤 新 一*

(原稿受理：1981年11月13日)

1. 緒 言

工学的にも工業的にもダイスウェル現象への関心は高い。円管およびスリットにおけるダイスウェルの理論解析も、ニュートン流体^{1),2)}、非ニュートン流体^{3)~6)}ともにすでになされている。しかし、実際の成形加工ではダイ形状が縮小型や拡大型など単純でない場合も多い。そこで、ダイスウェルに対するダイ形状の影響に関する知見が必要となる。

Han⁷⁾や Banker⁸⁾らは縮小型ダイについて、ダイ流入角の出口圧やダイスウェルへの影響を、また Chee ら⁹⁾は縮小型および拡大型ダイについてダイスウェルへのせん断履歴の影響を報告している。筆者ら^{10),11)}も高密度ポリエチレンを用いて縮小型および拡大型スリットダイについて、エネルギー収支をもとにダイスウェルを予測し、実測値とのよい一致をみた。また、縮小型ダイの場合、ダイスウェルへのせん断履歴の影響は少ないという結果を報告した。

しかし、低密度ポリエチレンの異形ダイダイスウェルについて研究は少ない。これは低密度ポリエチレンの場合、分岐の影響が考えられ、現象が複雑なためと考えられる。高分子粘弾性への分岐の影響について、多くの報告はあるが、そのほとんどは粘度に関するもので^{12)~17)}、ダイスウェルについては少ない^{18)~20)}。特にせん断履歴の影響についてはほとんどない²⁰⁾。

そこで本報では市販低密度ポリエチレンについて、縮小型ダイを用い、ダイスウェルへの分子構造およびせん断履歴の影響を考察する。そのため、寸法の異なるスリットダイを重ねてダイスウェルを測定した。

2. 方 法

2.1 試 料

用いた試料は市販低密度ポリエチレン4種類で、そのメルトインデックス、密度およびゼロせん断粘度を Table I に示した。 $g\bar{M}_w$ は Mendelson ら¹³⁾の次式により求めた。

$$\log \eta_0 = -30.19 + (2.55 \times 10^3 / T) + 6.56 \log(g\bar{M}_w)$$

* 山形大学工学部高分子化学科 〒992 米沢市城南4丁目3-16

Table I. Characteristics of Low Density Polyethylenes.

Sample	MI	Density	η_0 (Pa·s)	$g \cdot \bar{M}_w^{(a)}$ $\times 10^{-4}$	$g \cdot \tau^{(b)}$ (sec.)
A	0.5	0.921	4.9×10^4	4.16	7.67×10^{-1}
B	3.6	0.920	5.5×10^3	2.98	6.17×10^{-2}
C	8.9	0.917	1.6×10^3	2.47	1.49×10^{-2}
D	19.4	0.916	7.1×10^2	2.18	5.86×10^{-3}

^{a)} Derived from η_0 by using Mendelson's eq.¹³⁾

^{b)} τ is Bueche's relaxation time.

ここで、 $\bar{M}_w$ は重量平均分子量で、 g は分岐指数で、同一分子量を有する分岐高分子および盛鎖高分子の慣性半径の2並平均の比で定義される²¹⁾。分岐が多くなると g は小さくなる。また、 τ は Bueche の緩和時間である²²⁾。

2・2 定常せん断粘弾性の測定

コーン・プレート型ワイセンベルグレオゴニオメーター R-17 型を用い、低せん断応力領域における粘度、および主法線応力差 $N_1 (= \sigma_{11} - \sigma_{22})$ を 184°C で測定した。結果を Fig. 1 に示した。 N_1 はせん断応力に対して、実験範囲内ではほぼ直線関係を示した。

Fig. 1 Plots of steady shear viscosity η and principal normal stress difference N_1 versus shear stress σ for low density polyethylene at 184°C.

Fig. 2 Plot of η/η_0 vs. $\tau \cdot g \cdot \dot{\gamma}$.

Fig. 2 に換算粘度 η/η_0 を $\tau g \dot{\gamma}$ に対してプロットした。ここで $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。分岐指数 g や緩和時間 τ を考慮すると、ほぼ一本のマスターカーブに重ね合わせられたことから、各試料の τg および $g \bar{M}_0$ の精度は高いと思われる。値の正確さについては本報では検討を加えないこととする。

2・3 ダイスウェルの測定

段階的縮小型ダイを Fig. 3 に示した。スリット幅が同一で、スリット厚の異なる複数個のダイを重ねた。用いたダイの寸法を Table II に示した。試料をリザーバー中で6分間予熱後、定荷重押出しを行い、そのシート厚を読み取り顕微鏡にて測定した。試料を約 1.5 cm 押し出したところで荷重を除去し、ダイから約 1.0 cm 下部のところのシート厚を固化開始前に測定した。Fig. 4 に熔融時のダイスウェルと冷却固化後マイクロメーターで測定したダイスウェルの比較を示した。ここで、 $W_2 + W_3$ は W_2 のダイを W_3 のダイの上部に重ねたことを示す。せん断速度は $\dot{\gamma} = (2n+1/n)(2Q/WH^2)$ から求めた。 n はべき法則指数、 W 、 H はそれぞれダイの幅、厚さで、 Q は流量である。縮小型ダイの場合、 H は下部ダイの値を用いた。Fig. 4 にみられるように、冷却後に比べ熔融時のダイスウェルは約 5% ほど大であった。本報では通常行う密度補正、アニーリングは省略した。

Fig. 3 Schematic diagram of our converging slit die.

Table II. Dimensions of slits.

Die Designation	Length L mm	Width W mm	Gap H mm
W_1	10.0	17.3	0.92
W_2	8.00	17.3	0.62
W_3	2.05	17.3	0.33

Fig. 4 Comparison of die swell in molten state with die swell in frozen state. In combined die, the upper die is listed first.

3. 結 果

Fig. 5に単独ダイにおけるダイスウェルをせん断応力に対しプロットした。いずれの試料もせん断応力の増加とともにダイスウェルは増大した。同一結果をワイゼンベルグ数 N_1/σ に対してプロットし直すと、Fig. 6に示したように実験誤差内ではほぼ一本のマスターカーブに合成された。実線は White らの理論曲線である⁶⁾。実線の場合、実測値に比べ理論値は小さい。そこで同じく White らの方法⁶⁾に準じ、 $N_1 = A\sigma^a$ (ここで A, a はともに定数) が成立するとして、Fig. 1に示した結果をもとに a を求め補正したのが破線である。高いワイゼンベルグ数で理論値と実測値にずれはみられるが、実線の場合に比べよりよい合致をみた。

Fig. 7に段階的スリットダイにおけるダイスウェルをせん断速度に対してプロットした。スリットダイの組み合わせを変えてもダイスウェルはほぼ一本の線上に並び、下部のダイ単独の場合とはほぼ同一の値を示した。他の試料についても同様に、ほぼ一本の線に整理できた。

Fig. 5 Die swell through die W_3 vs. shear stress at the wall for four low density polyethylenes.

Fig. 6 Die swell plotted against Weissenberg Number (ratio of principal normal stress difference to shear stress at the wall).

Fig. 7 Die swell plotted against shear rate. In the combined die, the upper die is listed first.

4. 考 察

4.1 分子構造の影響

分岐高分子の弾性挙動については相反する報告がある。すなわち、分子量や分子量分布が同一の場合、長鎖分岐の増大とともに弾性は減少するという Mendelson らの報告^{13), 18)}と、増大するという Wild ら¹⁹⁾の報告である。また、最近六代はせん断履歴の違いにより長鎖分岐の増大とともにダイスウェルが増大する場合と減少する場合があると報告しており、それを流動単位サイズの变化に原因を求めている²⁰⁾。

本報では長鎖分岐の弾性への影響を検討するため、パラメーター $g\bar{M}_w$ に対してダイスウェルをプロットし Fig. 8 に示した。ダイスウェルは $g\bar{M}_w$ の増大とともに減少した。さて、パラメーター $g\bar{M}_w$ は分岐指数 g と重量平均分子量 $\bar{M}_w$ の積の形で示されている。そこで、 g とダイスウェルの関係を以下で検討する。Ram²³⁾は低密度ポリエチレンのコンプライアンスは長鎖分岐に影響され、分子量や分子量分布に影響されず、また g の減少とともにコンプライアンス (ダイスウェル) は増大の傾向を示すことを報告している。また、六代²⁰⁾は逆に分子量や分子量分布が長鎖

Fig. 8 Die swell plotted against modified molecular weight : shear stress at the wall = 2×10^4 (Pa).

分岐よりダイスウェルへの影響が大で、 $\bar{M}_w$ の増大とともにダイスウェルは増大する結果を示している。

今、パラメーター $g\bar{M}_w$ の値が減少する場合を考えると次の三通りである。(i) g も $\bar{M}_w$ も減少する。(ii) g は増大するが $\bar{M}_w$ は g の増大に比し極端に減少する。(iii) $\bar{M}_w$ は増大するが g は $\bar{M}_w$ の増大に比し極端に減少する。Ram の報告 (g の減少とともにダイスウェルは増大する) を採ると、Fig. 8 の結果に合致するのは上記(i)、(ii)の場合である。六代の報告 ($\bar{M}_w$ の増大とともにダイスウェルは増大する) を採ると、Fig. 8 の結果に合致するのは(iii)の場合である。Ram, 六代いずれの報告を採っても Fig. 8 の結果と合致するのは g の減少する場合である。よって、Fig. 8 は分岐が大なほどダイスウェルは増大することを示す。これは Wild らの報告、すなわち分岐の増大とともに弾性は増大するという結果を支持する。

さて、低密度ポリエチレンの場合、分岐がダイスウェルに影響することを述べたが、より重要なことは Fig. 6 に示されたようにダイスウェルがワイセンベルグ数によって規定されたという事実である。理論上、ダイスウェルはワイセンベルグ数の関数とされている^{4),6)}。典型的分岐高分子である低密度ポリエチレンもポリスチレンやポリプロピレン⁶⁾と同様にその理論が適用された。これはダイスウェルを単に予測するだけなら分子構造の検討が重要でないことを意味する。ただし、Fig. 6 で高いワイセンベルグ数ほど実測値と理論値の合致がよくないのは N_1 と σ との直線性が高いせん断領域で変化するためと思われる^{6),24)}。

4・2 セン断履歴の影響

Rudin²⁵⁾は塩化ビニルのダイスウェルに試料調整法が影響することを示し、ポリスチレン⁹⁾のダイスウェルにはせん断履歴の影響が少ないと報告した。また、架橋アセタールを用いた Prichard²⁶⁾や低密度ポリエチレンを用いた Howard²⁷⁾の研究は、せん断

履歴記憶効果として藤木、六代の総説²⁸⁾にくわしい。ポリスチレンの場合を除いて、いずれもせん断履歴の影響が認められた。

しかし、本報での段階的縮小流の場合、Fig. 7 にみられたように低密度ポリエチレンのダイスウェルはダイ上流のせん断履歴よりは出口のダイ寸法に支配され、これは筆者らが高密度ポリエチレンですでに得た結果¹⁰⁾と同じであった。前報¹⁰⁾では緩和時間と滞留時間の比較によりせん断履歴の影響のない現象を説明したが、本報でも同じ説明が適用可能であった。すなわち、せん断速度が 10 sec^{-1} の時、緩和時間は約 0.21 秒で、下部ダイ内滞留時間は 1.24 秒であった。

また、Han⁷⁾や Bankar⁸⁾は縮小型ダイの出口圧やダイスウェルへの流入角の影響を検討し、流入角には臨界角度があり、それ以上ではダイスウェルには顕著な影響を示さないと報告している。そこで、段階的縮小型ダイの場合にも流入角の問題を導入し検討する必要がある。

さて、藤木らのせん断履歴記憶効果は溶媒処理および熱処理で復元(処女試料の状態まで緩和)する。復元時間は保持温度、メルトインデックスに依存する。六代の報告²⁹⁾(図 5, 図 6) から判断して、リザーバー中で 6 分間予熱中に、それ以前の履歴はほぼ復元していると考えられ、ダイ内流動時のせん断履歴の影響だけをみたことになると思われる。

5. 結 論

低密度ポリエチレンのダイスウェルは分岐の増加とともに増大した。段階的縮小型ダイの場合、ダイスウェルは出口ダイの寸法に規定され、上流におけるせん断履歴の影響はなかった。また、分岐高分子の場合も直鎖高分子と同じくダイスウェルはワイセンベルグ数に支配された。

〔謝辞〕本研究に協力された井上みよ子技官に謝意を表します。

文 献

- 1) Horsfall, F., *Polymer*, **14**, 262 (1973).
- 2) Tanner, R.I., *J. Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **6**, 289 (1980).
- 3) Batchelor, J., J.P. Berry, and F. Horsfall, *Polymer*, **14**, 297 (1973).
- 4) Reddy, K.R., and R.I. Tanner, *J. Rheol.*, **22**, 661 (1978).
- 5) Racine, R., and D.C. Bogue, *J. Rheol.*, **23**, 263 (1979).
- 6) Huang, D.C., and J.L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 609 (1979).
- 7) Han, C.D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1403 (1973).
- 8) Bankar, V.G., and T.H. Forsyth, *SPE ANTEC paper*, **19**, 281 (1973).
- 9) Chee, K.K., Y.H. Yap, and A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1313 (1976).
- 10) Suto, S., and T. Fujimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1509 (1980).
- 11) 須藤新一, 藤村敏一, 山口和則, 高分子論文集, **36**, 429 (1979).
- 12) Graessley, W.W., and J.S. Prentice, *J. Polym. Sci., A-2*, **6**, 1887 (1968).

-
- 14) Mendelson, R.A., W.A. Bowles, and F.L. Finger, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **8**, 127 (1970).
 - 15) Miltz, J., and A. Ram, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 273 (1973).
 - 16) 熊崎昌治, 志賀 勇, 橋本 淳, 日本レオロジー学会誌, **3**, 97 (1975).
 - 17) 六代 稔, 日本レオロジー学会誌, **8**, 161 (1980).
 - 18) Mendelson, R.A., and F.L. Finger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 797 (1973).
 - 19) Wild, L., R. Ranganath, and D.C. Knobloch, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 811 (1976).
 - 20) Rokudai, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1427 (1981).
 - 21) Zimm, B.H., and W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1301 (1949).
 - 22) Bueche, F.J., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1959 (1952).
 - 23) Ram, A., *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 793 (1977).
 - 24) Han, C.D., *Trans. Soc. Rheol.*, **18**, 163 (1974).
 - 25) Rudin, A., *SPE-J.*, **26**(2), 57 (1970).
 - 26) Prichard, J.H., and K.F. Wissbrum, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 233 (1963).
 - 27) Howard, J.B., and H.M. Gilroy, *SPE-J.*, **24**(1), 68 (1968).
 - 28) 藤木時男, 六代 稔, 日本レオロジー学会誌, **6**, 146 (1978).
 - 29) Rokudai, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 463 (1979).