論 文

The Effect of the Degree of Gelation on the Capillary
Flow Properties of PVC Melts

by

Mitsuyoshi FUJIYAMA and Satoshi NAGOU

(Research and Development Center, Tokuyama Soda Co., Ltd., Tokuyama)

The change of the gelation state of PVC particles during mixing with a Brabender plastograph was observed by eye and with an electron microscope. At the same time mixtures with different degrees of gelation were prepared with reference to the torque curve, and the effect of the degree of gelation on the capillary flow properties was examined by means of a Koka flow tester.

At the peak position of the torque curve, gelation was incomplete and some particle structure still remained. At a position a little past the peak, a homogeneous structure was attained and gelation was complete.

With increasing gelation, the viscosity increased and also the Barus effect and melt fracture distortions, which are due to melt elasticity, became more noticeable. Moreover, these properties were more pronounced in a material prepared by a tin formulation than in one prepared by a lead formulation; the former is easier to gelate than the latter.

These experimental results support Berens's hypothesis namely, that an increase of gelation causes the particle flow mechanism to shift to a homogeneous flow mechanism, with a resulting increase in the viscosity and elasticity.

However, the end correction coefficient, which is another measure of elasticity in capillary flow, decreased with an increase of gelation and was larger in the lead formulation than in the tin formulation. Consequently, it may be assumed that the end correction coefficient is an inadequate measure of elasticity, at least in materials such as PVC compounds which have inhomogeneous structure and exhibit dilatant flow behavior.

PVC の流動性に及ぼすゲル化度の影響

藤 山 光 美*・名 郷 訓 也*

(原稿受理：1973年12月27日)

1. 結 言

PVC は、その微結晶融点が200℃以上であるため¹⁾、通常の成形温度においても粒子構造が堅固で、ゲル化度が流動性に影響を及ぼすことが実際の成形の際観察されている。例えば押出成形においてゲル化が不十分の場合は融着不足で、きれいな押出物が得られないが、逆にゲル化が進み過ぎても押出トルクの上昇や肌荒れの発生がみられる²⁾。

Berens ら³⁾は種々の温度で圧縮成形した乳化重合 PVC の毛管流動特性を測定し、プレス温度が高くなり均一構造に近づくにつれて、粘性、弾性 (Barus 効果) とともに増大することを見出し、

* 徳山曹達株式会社技術研究所 徳山市御影町一番一号

“粒子流動”という概念を提出した。すなわち、通常の高分子溶液物では、流動単位は分子鎖セグメントでありその移動により流動を生じているが、低温で圧縮成形した乳化重合 PVC では粒子が流動単位となり、それらが互に相対的位置をかえながら流動しているというものである。

本研究においては、懸濁重合 PVC につき、ブラベンダー・プラストグラフを用い、そのトルク-時間曲線を参考にして、混練温度一定で混練時間を変えることによって種々のゲル化度の試料を作り、その毛管流動特性に及ぼすゲル化度の影響を実験的に検討した。なおゲル化状態は肉眼的観察およびその微細組織を電子顕微鏡により観察し、プラストグラフにおけるゲル化の過程を追跡した。また押出物の引張試験からもゲル化状態を推定した。

2. 実験

PVC は、懸濁重合 PVC であるサンアロー化学製 Ryuron-S, 800B ($\bar{P}=800$) を用いた。硬質 PVC の配合には大別して Sn 系配合と Pb 系配合とがあるが、本研究においては複雑な配合はさけ、なるべく基本的なものとして以下に示す二種の配合を用いた。

Sn 配合	PVC 樹脂	100部
	ジブチル錫マレエート系安定剤	3部
	ステアリン酸ブチル	1部
Pb 配合	PVC 樹脂	100部
	三塩基性硫酸鉛	3部
	ステアリン酸	1部

上記コンパウンドを乳鉢で十分混合し、ブラベンダー・プラストグラフにより混練を行なった。混練条件は、ジャケット温度；155°C，ローター回転数；30rpm (Pb 配合では 30rpm ではゲル化しなかったので 60rpm とした)，試料仕込量；60g である。

Fig. 1 はプラストグラフによるトルクおよび樹脂温度の混練による時間的変化曲線を示す。図中矢印で示した各点において試料を採取した。電頭によるゲル化状態の観察は、プラストグラフから分取した試料約 3g を高化式フローテスターのシリンドラーの中に装填し、160°C で 60kg/cm² の荷重をかけて10分間圧縮成形して得た丸棒状の試片を液体窒素温度条件下で引張りながら曲げ破断し、破断面のレプリカ写真を撮った。流動特性は、高化式フローテスターを用いて測定した。使用したダイは、半径 $R=0.25$ mm 長さ $L=1, 2, 25, 3.5, 5$ mm ($L/R=4, 8, 10, 14, 20$) の5種の寸法のフラットダイである。測定温度は160°Cおよび190°Cである。190°Cで測定した試料については、みかけのせん断応力 τ_w' を Bagley の方法⁴⁾により有効せん断応力 τ に、またみかけのせん断速度 $\dot{\gamma}_w'$ を Rabinowitsch の式⁵⁾により真のせん断速度 $\dot{\gamma}$ にそれぞれ補正して真の流動曲線を求めた。引張試験は 190°C で押出した試料について、初期長3.0cm, 引張速度 20mm/min の条件で、室温 (23°C) において行なった。

Fig. 1. Torque and temperature curves from the Brabender plastograph. The solid line and the broken line are the torque and the temperature, respectively. The samples for the flow test were selected at the positions marked by arrows.

3. 実験結果および考察

3・1 混練物の肉眼による観察

各混練物の性状をFig. 2に示す。Sn 配合についてみると、Sn-1は乳鉢で混合しただけであり混練以前の粉末状である。プラストグラフのトルク曲線のピーク位置で採取した Sn-2 は部分的に融着した程度でまだ粉末性が大きくゲル化はわずかである。Sn-4になると完全にゲル化して融着し、Sn-3 は Sn-2 と Sn-4 の中間的な性状を示す。つぎに Pb 配合については Pb-1 は乳鉢で混合した混練以前のものである。トルク曲線の立上り部分の中間位置で採取した Pb-2 はわずかにゲル化してかたまりにはなっているが手でもむと粉末となる。トルク曲線のピーク位置で採取した Pb-3 ではほぼ融着してはいるが、粉末性がまだわずかに存在する。そして Pb-4 になると完全にゲル化が完了して融着したものとなる。以上の結果から Pb 配合の場合ではトルク曲線がピークを示す時間をゲル化時間とするのは適当であるが、しかしこれに対して、ピーク時間の非常に短い Sn 配合においては、トルク曲線がピークを示す時間をゲル化時間とするのは、本実験結果からは不適当のように思える。

Fig. 2. Mixtures selected at the marked positions in Fig. 1.

3・2 電子顕微鏡によるゲル化状態の観察

Fig. 3に各混練物の破断面レプリカ電顕写真を示す。Pb-1 試料はよく固まらなかったでレプリカがとれず、写真が得られなかった。Sn 配合、Pb 配合ともトルク曲線のピーク位置で採取した混練物 (Sn-2, Pb-3) においてもまだ不均一な構造をしておりゲル化は不十分である。ピークをかなり過ぎた試料 (Sn-3, Pb-4) ではじめて均一構造をとっておりゲル化が完了したことを示す。すなわちトルク曲線のピークを少し過ぎた点においてゲル化が完了する。このことからトルク曲線のピーク位置をゲル化時間とするのは便宜的には意味があろうが厳密には適切でないとえよう。これに対してトルク曲線が平衡値に達するゲル化終了時間においてはゲル化は完了している。このことは肉眼による混練物の観察結果とも一致する。

なお、落合⁶⁾によればトルク曲線のピーク位置の樹脂温度は配合、混練条件によらずほぼ一定値を示し、ゲル化の因子は温度だ

Fig. 3. Electron micrographs of the fracture surface replica, for the mixtures in Fig. 2.

Table I. Tensile test of the extrudate

Samples	Yield Stress (kg/cm ²)	Elongation (%)	Young's Modulus (10 ⁴ kg/cm ²)
Sn-1	505	78	1.82
Sn-2	499	175	1.92
Sn-3	525	170	2.12
Sn-4	547	111	2.20
Pb-1	407	16	1.63
Pb-2	494	183	1.90
Pb-3	498	176	1.98
Pb-4	513	207	1.87

けであるとしているが、本実験では Sn 配合と Pb 配合とではそれぞれ175℃と193℃で約20℃も差を示すことから落合の結果と一致していない。

Table I に各混練物試料の押出物の引張試験結果を示す。降伏強度、破断伸度、ヤング率とも混練時間が長いものほど大きい値を示している。未混練物である Sn-1 (降伏強度を除いて) および Pb-1 は特に小さい値を示す。これらの実験結果は混練度が進むにつれて均一構造となっていることを意味する。

3・4 毛管流動特性

$L/R=20$ のダイを用いて得られたみかけの流動曲線をFig. 4, Fig. 5 に示す。Sn 配合の場合、ゲル化度は流動性にほとんど影響を及ぼさない。Pb 配合については160℃の場合、 $\dot{\gamma}_w' < 10^2 \text{sec}^{-1}$ ではゲル化度の影響を受けないが、 $\dot{\gamma}_w' > 10^2 \text{sec}^{-1}$ ではゲル化の進行とともに流動性は漸次低下する。190℃の場合、低せん断側で流動曲線の勾配が急になりダイラタントな流動⁷⁾を示す。また

Fig. 4. Apparent flow curves for the Sn formulation.

そのため $\dot{\gamma}_w' < 10^2 \text{sec}^{-1}$ におけるデータの再現性が良くない。再現性の良い $\dot{\gamma}_w' > 10^2 \text{sec}^{-1}$ の部分をみると、ゲル化の進行とともに流動性は漸次低下し、Berens ら³⁾の結果と同様な傾向を示す。Sn 配合と Pb 配合とでは Pb 配合の方が流動性が良く、Pb-4 と Sn 配合の流動曲線はほぼ一致する。

Fig. 5. Apparent flow curves for the Pb formulation.

Fig. 6. End correction coefficient ν vs. apparent shear rate $\dot{\gamma}'_w$ for the Sn formulation. Fig. 7. End correction coefficient ν vs. apparent shear rate $\dot{\gamma}'_w$ for the Pb formulation.

次に Bagley プロット⁴⁾により得られる末端補正係数 ν のせん断速度変化を Fig. 6, Fig. 7 に示す。Sn 配合では $\dot{\gamma}'_w \approx 3 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$ 付近に最小値を有する曲線となり、ゲル化度の影響は Sn-3 を除いて流動曲線の場合と同様ほとんどない。一方 Pb 配合ではせん断速度の減少につれて ν が増大し異常な挙動を示す(通常の高分子溶融物では ν は $\dot{\gamma}'_w$ とともに漸次増大する傾向を示す⁸⁾)。これは Fig. 8 の流動曲線からわかるように、低せん断速度においてダイラタントな傾向が強くなることに起因しているも

Fig. 8. True flow curves for the Sn formulation.

Fig. 9. True flow curves for the Pb formulation.

のと考えられる。ゲル化度の影響は、ゲル化が進行するにつれて ν は小さくなり、弾性が弱くなることを意味しており、Berens ら³⁾の仮説と一致しない。なお Pb 配合の場合には $\dot{\gamma}_w' < 3 \times 10^1 \text{ sec}^{-1}$ において Bagley プロットのばらつきが大きく ν を決定することが困難であった。Sn 配合と Pb 配合とを比較すると、Pb 配合の方が ν の値が大きく、Pb-4 と Sn 配合混練物とがほぼ同程度、同傾向の ν の $\dot{\gamma}_w'$ 変化を示す。流入圧損失 P_0 についても Sn 配合の場合にはゲル化度にはほとんど依存せず、Pb 配合においてはゲル化の進行とともに P_0 は減少する。

真の流動曲線を Fig. 8, Fig. 9 に示す。Sn 配合の場合ゲル化度の影響をほとんど受けないが、Pb 配合の場合ゲル化の進行とともに流動性が低下する。

Fig. 10, Fig. 11 に Barus 効果 D/D_0 (D : 押出物の直径, D_0 : ダイ孔径) のせん断速度による変化を示す。 D/D_0 は Sn 配合では $\dot{\gamma}_w' \approx 3 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$ 付近に、そして Pb 配合では $\dot{\gamma}_w' \approx 10^2 \text{ sec}^{-1}$ 付近にピークを有する上に凸な曲線となる。乳重合 PVC につ

Fig. 10. Swelling ratio D/D_0 vs. apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$ for the Sn formulation. D and D_0 are the diameters of the extrudate and capillary, respectively.

Fig. 11. Swelling ratio D/D_0 vs. apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$ for the Pb formulation.

Fig. 12. Extrudates at the apparent shear stress $\tau_w' = 7.35 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$.

いての Berens ら³⁾の結果は本実験結果とは逆で、 $\dot{\gamma}_w' \approx 10^2 \text{ sec}^{-1}$ 付近に最小値を有する下に凸な曲線となっている。Sn 配合、Pb 配合とも Barus 効果は、混練番号 3 まではゲル化度にはほとんど依存しないが、ゲル化の完全に進んだ 4 になると急に顕著になる。Sn 配合と Pb 配合の D/D_0 の値を比較すると、Sn 配合の方が大きく、Pb 配合においてゲル化の完全に進んだ Pb-4 と Sn 配合においてゲル化の不十分な Sn-1, 2, 3 とがほぼ同程度の値を示す。

Fig. 12 に 160°C 押出物 ($L/R=20$, $\tau_w' = 7.35 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$) の写真を示す。ゲル化の進行とともにメルト・フラクチャーが激しくなっている。Sn 配合と Pb 配合とでは Sn 配合の方がメルト・フラクチャーが激しい。この理由は、Sn 配合の方がゲル化しやすいため均一性が良く弾性的性質が強いことによるものと考えられる。

4. 結 論

懸濁重合 PVC のブラベンダー・プラストグラフによる混練において、トルク曲線のピークを少し過ぎた点においてゲル化が完了する。

毛管流動特性に及ぼすゲル化度の影響については、ゲル化が進むにつれて粘度は増大し、弾性に起因する Barus 効果およびメルト・フラクチャーは顕著になる。またゲル化性の良好な Sn 配合の方が Pb 配合よりこれらの諸性質はいずれも顕著である。したがってこれらの実験事実から、ゲル化が進むにつれて粒子流動から均一流動に移行し、その結果粘性、弾性とも増大するという Berens ら³⁾の仮説を支持することができる。ところが毛管流動における弾性の一尺度である末端補正係数はゲル化の進行とともに減少し、またゲル化しにくい Pb 配合の方が Sn 配合より大きい。このことから、ダイラント流動を示すような PVC 配合物にお

いて、末端補正係数を弾性の尺度とみなすのは不均一構造のものではあてはまらないものと考えることができる。

本研究の発表を許可された徳山曹達株式会社技術研究所長尾上康治博士、第一部長泊康雄氏および有益な助言をいただいた栗屋裕博士に深謝する。

(昭和48年10月24日、第21回レオロジー討論会で講演)

5. 文 献

1) Pezzin, G., *Pure and Applied Chemistry*, **26**, (2), 241 (1971).

- 2) 藤山光美, 未発表データ
- 3) Berens, A.R., and V.L. Folt, *Polym. Eng. Sci.*, **8** (1), 5 (1968).
- 4) Bagley, E.B., *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).
- 5) Rabinowitsch, B., *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **A145**, 1 (1929).
- 6) 落合周一郎, 第21回高分子学会年次大会講演要旨集, p. 236 (1972).
- 7) Lenk, R.S., *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957).
- 8) Lyder, L.B., *SPE Journal*, Dec., 1305 (1961).
- 9) Berens, A.R., and V.L. Folt, *Polym. Eng. Sci.*, **9** (1), 29 (1969).