論

文

A Consideration on the Behavior of Capillary Flow Fracture on the Basis of Distribution and Vibration of Pressure in Reservoir of Polymer Melt

by

Yasushi OYANAGI and Yukisaburo YAMAGUCHI

(Kogakuin University, 1-24-2 Nishishinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo)

The objective of the present study is to confirm the hypothesis presented by one of the authors that the initiating mechanism of melt flow fracture is affected by the behaviors of distribution and vibration of pressure in shear flow field of high density polyethylene melts. It was recognized that the pressure at reservoir wall and in the reservoir, which was measured in rectangular direction with the flow direction, varied with the positions of measurement points *i.e.*, the pressure distribution curves were similar to the profile of shear rate distribution curves under normal flow region or low shear rate region. The mean pressure in a pressure distribution curve increases with the increase of shear rate. The pressure vibrations occurred at particular measurement points, which were presented in the previous paper as fracture region at the critical condition of normal flow to spiralling flow under moderate shear rate. At these positions of measurement points the vibration phenomena generally initiated near the capillary inlet under low shear rate, and moved to the reservoir wall from the reservoir axis with the increase of shear rate and ultimately, disappeared with further increase of shear rate. The larger melt index of high density polyethylene, the larger pressure vibration becomes. Both flow rate excess induced by the melt flow fracture and the effects of L/D of capillaries upon flow rate excess can be explained by the hypothesis utilizing the particular fracture surface in shear flow field.

リザーバー内圧分布とその変動に基づく溶融高分子の
細孔流動破壊についての一考察

大 柳 康・山 口 章三郎*

(原稿受理：1974年9月4日)

1. 緒 言

さきに高密度ポリエチレンなどの溶融高分子の細孔流動破壊性について、直接観察結果に基づいた一つの発生機構論¹⁾を提唱した。

この中で、とくに線状高分子構造をもつものでは、その構成分子形態上、せん断応力による分子相互間の相対的ずれが発生し易く、さらに高速流動下では、この局部的なずれが巨視的にまで成長し、リザーバー内のみならず、細孔内部にまで発達した形態をとるようになる。すなわち、流動分子間のすべり面の発生とも

考えられるような特異面の発生とその形態が、押出物形状における spiralling や脈動性に関連を及ぼすことなどを指摘した。またこのような局部的状態変化は、瞬間弾性効果²⁾³⁾などから、正常流から異常流への過度現象において、圧力などの状態に変動をとまうことを提示した。

これら溶融破壊性の発生因および発生機構については、従来から Tordella⁴⁾ ほかの多くの研究があり、種々提唱され論議されてきた⁵⁾。

しかし、すべての現象を十分に説明し得るに足る汎用定説はまだ得られていないのが現状のようである。これらの説の中で、とくに注目すべきものの一つとして slip-stick 説があげられる。

* 工学院大学 東京都新宿区西新宿 1-24-2

これはおもに Cogswell-Lamb⁸⁾ ほかによって提唱されたもので、その概要は、流動体がつまみ弾性効果その他が引き金になって、ある程度せん断応力が増した状態でひずみが不平衡化し、そのため細孔出口近くの壁面で slip を生じ、それに付随した stick 現象をもたらす、押出物形状に不定形を形成するというものである。

この説にもある種の妥当性が認められるが、Bagley⁷⁾, Tordella⁴⁾⁸⁾ 以後の研究結果、たとえば White-Ballenger⁹⁾, Han¹⁰⁾ よおよび Oyanagi¹¹⁾ らによって行われたリザーバー内流動模様の直接観察では、リザーバー内流路急変部にその発生因が認められ、とくに筆者らは、その発生個所が壁面よりむしろ少し内部にあることを提唱している。すなわち、Cogswell らの slip-stick 説と発生場所などで本質的に相違している。これらの現象はかなり複雑であり、また材料の多様性も加わるため、より多くの現象的把握を必要とするのはいうまでもない。

本研究はこのような観点から、前報¹¹⁾ に引続いて、熔融流動破壊性をより現象論的に確かめるべく、リザーバー内圧の分布状態およびその変動を3種の高密度ポリエチレンに例をとって、種々の流動条件下で実験的に求め、上記流動破壊機構との関連性を検討するとともに、これに付随した一、二の現象を実験的に検討した。

2. 実験

2.1 試料

用いた試料は前報¹⁾ と同じく、メルトインデックス (M. I.) をそれぞれ異なる3種の高密度ポリエチレンで、その詳細を Table I に示す。

2.2 内圧測定装置と測定法

本装置の外観 (一部) を Fig. 1, またそのリザーバー部の内

Table I Materials used

Material	Commercial grade No.	Average molecular weight ^{a)}	Melt index ^{b)}
High density polyethylene	HIZEX-3300F	about 6.5×10^4	0.90
	HIXEZ-5000F	" 6.5 "	0.50
	HIZEX-7000F	" 12.0 "	0.04

a) by viscometer

b) by ASTM D1238-65T

A: Extruder die head

B: Reservoir

C: Pressure measurement pin

Fig. 1. The out-side view of reservoir and its pressure measurement system.

Fig. 2. The schematic figure on pressure measurement points and measurement apparatus.

部構造と圧力測定装置の概略を Fig. 2 に示す。熔融樹脂は、スクリュー径 40mm の押出成形機から一定スクリュー回転速度のもとで、ダイヘッドに連結された一定温度のリザーバー (20×20mm 正方形断面) 内に送りこまれる。リザーバー最下端には、ねじによって適当にその位置を加減できるダイがあり、その細孔から熔融樹脂は大気中に自由放出される。

リザーバー内壁面および樹脂内部の圧力は、流れ方向に対して直角方向に、2 mm 径の感圧ピンを直接樹脂に接触させ、それにかかる樹脂圧を片持り式圧力変換器を介して記録計に記録した。感圧ピンとホルダ間の摺動面には、シリコングリスを注入し、摩擦と樹脂の洩れとを低減させた。なお、この圧力変換器 (自家製) は、検定実験によれば、実験範囲内で、圧力-出力関係に正比例的直線関係が示された。

リザーバー壁面および内圧の測定個所は、同一流動条件下で、ダイのねじおよびリザーバー内に挿入^{*1}した感圧ピンホルダの位置を壁面から中心部にまで種々に変えることによって変化し、Fig. 2 の○印の示すように、流れ方向に 2 mm 間隔で 4 レベル (Fig. 2 の A, B, C, D の各測定点)、リザーバー壁面から中心軸線上に至る流路の片側で、2 mm 間隔に 6 レベル (Fig. 2 の W, 1, 2, 3, 4, C)、計 24 個所を測定した。この各測定点の圧力は、測定点記号を下付のサフィクスとした $P_{WA}, P_{C'}$ のように表わした。

本実験に使用したダイは、径 3 mm、長さ 18 mm ($L/D=6$) および同径で長さが 35 mm ($L/D=11.7$) の細孔寸法をもったステンレス・スチールの 2 種である。また試験温度はリザーバー壁面近くに感熱部をもつ温度計で 180~200°C の範囲 ($\pm 2^\circ\text{C}$) とし、とくに標準試験温度を 185~190°C とした。

押出成形機のスクリュー回転速度 $N(\text{rpm})$ は、14, 18.5, 26 および 35 の 4 段階に変えた。またその流出量は単位時間あたりの押出重量から求め、さらに次式によって細孔壁面での見掛けのせん断速度 $\dot{\gamma}_w'(\text{sec}^{-1})$ を算出した。

*1 感圧ピンをリザーバー内に挿入することによる流動状態の変化は、多少あるものと考えられるが、今回はホルダの抵抗をできるだけ少なくするようにして、その影響は考慮しなかった。

$$\dot{\gamma}_w' = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (\text{sec}^{-1}) \quad (1)$$

ただし、 Q は容積流出量 (cm^3/sec), D は細孔径 (cm) である。

3. 結 果

3・1 各試料の τ_w' - $\dot{\gamma}_w'$ 関係線図と本実験範囲との対応

各実験試料の細孔壁面での見掛けのせん断応力 $\tau_w' = (\rho D/4L, \text{kg/cm}^2)$ と同場所における見掛けのせん断速度 $\dot{\gamma}_w'$ との関係を Fig. 3 (H_2 3300F), Fig. 4 (H_2 5000F) および Fig. 5 (H_2 7000F) に示す。これらの図はいずれも $L/D=40$ の標準ダイ ($D=1.28\text{mm}$, $L=51\text{mm}$, 焼結合金, 流入角 90°) をもつ Instron Capillary Rheometer (Instron 社, 2ton) で得た結果である。これらの図中に示す s. および m.f. の記号は、既報¹⁾と同様に、押出物形状から判定した spiralling (規則状らせん構造体) と melt fracture (不規則状不定形構造体) の生じたものを示す。

試料別にみると、これら τ_w' - $\dot{\gamma}_w'$ 線図における曲線の傾きは、低せん断速度領域ではほぼ直線で表わすことができ、また次式で表わすべき法則¹⁵⁾の定数 n は、M.I.の小さいものほど一般に大きいことがわかる。

$$n = \frac{\log \dot{\gamma}_w'}{\log \tau_w'} \quad (2)$$

また高せん断速度領域では、線状高分子構造物の特徴の一つとして、温度が低いほど低い $\dot{\gamma}_w'$ で生じる流出量またはせん断速度の急増現象⁹⁾がある。とくに H_2 3300F と H_2 7000F において著しい流出量の過多現象がみられる。

これらの τ_w' - $\dot{\gamma}_w'$ 線上で、内圧を測定した本実験範囲を対応させてみると、スクリュ回転速度を4段階に変えた場合の $\dot{\gamma}_w'$ は、同じ流動条件下でも溶融粘度の高低から試料によって多少の差はあるが、その上限および下限を求めると、以後の実験結果にも示

Fig. 3. The relation between apparent shear stress τ_w' and apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$ at the capillary wall of Instron Capillary Rheometer for H_2 3300F.

Fig. 4. The relation between apparent shear stress τ_w' and apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$ at the capillary wall for H_2 5000F.

Fig. 5. The relation between apparent shear stress τ_w' and apparent shear rate $\dot{\gamma}_w'$ at the capillary wall for H_2 7000F.

されるように $300 \sim 1000 \text{sec}^{-1}$ にあるため、一般に各試料とも spiralling と melt fracture の発生領域 (温度が低い場合) または正常流動から spiralling への遷移領域内 (温度が高い場合) にあることがわかる。

3・2 リザーバー内圧変動と内圧分布の一般的形態

Fig. 6 はチャート紙上に記録された内圧変動例である。

一般に測定された圧力は、スクリュ回転速度が大きいほど総体的に増すが、壁面および内部における圧力は、測定個所によって相当に変化する。その測定圧の分布状態の例を、Fig. 7 および Fig. 8 に示す。これらの図は、Hz 5000F の試料、 $200 \sim 195^\circ\text{C}$ 、 $L/D=11.7$ の細孔を用いた場合の各測定点での圧力を、スクリュ回転速度別に三次元的直角座標表示をしたものである。図中に示す縦の細線 ($N=35\text{rpm}$ の図参照) は、その測定点において、圧力に変動を伴うこと、またその線の長さはその変動幅を示したものである。

この圧力変動は、押出物形態上、spiralling を生じた場合には、必然的に付随する一般的な共通結果¹⁾ であるが、その発生個所は、試料や試験条件によって、異なっていてしかも局所的に限られる。

すなわち各測定点のいずれもがすべて変動を生じるとは限っていない。spiralling の発生限界を境として、その上下の $\dot{\gamma}_w'$ 領域で、測定圧には断層または不連続性を生じる。そしてこれら圧力が変動する個所とその $\dot{\gamma}_w'$ 増加にともなう推移は、これらの発

Fig. 6. Some results on the inner-pressure vibration phenomena under a constant shear flowing

Fig. 7. The inner-pressure distributions at various measurement points in the reservoir under various shear rates for HZ 5000F at 190°C .

生因を検討する上に重要な一つの手がかりを与えている。

以下これらについて、より詳しく検討した結果を示そう。

3・3 各試料の圧力分布形態とその $\dot{\gamma}_w'$ 依存性

標準温度 ($185 \sim 190^\circ\text{C}$) における各試料のリザーバー内中心軸を含む平面内の各レベルごとの圧力分布状態を Fig. 9 (Hz

Fig. 8. The inner-pressure distributions at various measurement points in the reservoir under various shear rates for HZ 5000F at 200°C .

Fig. 9. The inner-pressure distributions at various measurement points in the reservoir under various shear rates for HZ 3300F at 190°C .

3300F), Fig. 10 (H_z 5000F) および Fig. 11 (H_z 7000F) に示す。図の縦矢印は、その測定点での圧力変動とその幅を示している。これらの圧力分布曲線から、一般的傾向として、下記のことがいえる。

すなわち、(1) 圧力分布は $\dot{\gamma}_w'$ の大小で変化する。一般には $\dot{\gamma}_w'$ の小さいものほど圧力分布における高低の差が著しいが、 $\dot{\gamma}_w'$ の

Fig. 10. The inner-pressure distributions at various measurement points in the reservoir under various shear rates for H_z 5000F at 185°C.

Fig. 11. The inner-pressure distributions at various measurement points in the reservoir under various shear rates for H_z 7000F at 190°C.

増加にともなう、漸次その差は少なくなる。この傾向は H_z 3300F において顕著であるが、 H_z 5000F と H_z 7000F とではそれほどではない。

(2) Fig. 7 と Fig. 8 および Fig. 10 を比較することによって、一般に L/D が大きいほど同じ測定レベル (測定点 A~D) での最高と最低との圧力差は大きくなる傾向にある。

(3) Fig. 9 の H_z 3300F の結果が示すように、圧力振幅をともしなう場所は、 $\dot{\gamma}_w'$ の低い場合には流入端部に近い中心軸部分に生じるのに対して、漸次 $\dot{\gamma}_w'$ が増加する場合には、それとともに壁面に移行して行く現象が認められ、 $\dot{\gamma}_w' = 900 \sim 1000 \text{ sec}^{-1}$ のような高い $\dot{\gamma}_w'$ のもとでは、もはや消失してしまう。この傾向は、いずれの試料においても同じように認められるが、 H_z 5000F と H_z 7000F の場合には、 H_z 3300F ほど著しいものではない。すなわち、圧力振幅は、試料の M.I. および分子量などによって相当に異なってくる。

(4) 試験温度が高くしかも L/D が大きい場合には、Fig. 7, 8 および 10 を比較するとわかるように、軸心部での圧力に上向きの凸部を生じ、中心部と壁面間に大きな谷部を生じる傾向がある。

Fig. 12 および Fig. 13 はそれぞれ、スクリュ回転速度別 (ただし、試料により $\dot{\gamma}_w'$ に多少の差がある) に三つの試料をパラメータとして p_A と p_D を比較したものである。

一般に同種の試料においては、その流動曲線 (Fig. 3~5) に示すように、分子量が大きい試料ほど n が大きく、spiralling および melt fracture に対する限界せん断速度が低下する¹⁴⁾。同一スクリュ回転速度下 (たとえば、Fig. 12 の $N=14 \text{ rpm}$ の場合など) において、 n の大きい H_z 5000F および H_z 7000F ではいずれもこの条件ですでに spiralling または melt fracture 発生限界領域内にあるため、 n が小さく、したがって限界せん断速度が大きい H_z 3300F の同じ条件下での壁圧 p_w よりかえって低くなるこ

Fig. 12. A comparison of inner-pressure distribution curves for three kinds of samples under various shear rates at the measurement point A.

Fig. 13. A comparison of inner-pressure distribution curves for three kinds of samples under various shear rates at the measurement point D.

ともある。この傾向は流入口に近い測定レベルDよりも、より流入口から離れたレベルAにおいて著しい。

4. 考 察

4.1 平均壁圧、最高圧および最低圧の $\dot{\gamma}_w'$ 依存性

本実験における測定圧はいずれも、いわゆる一般の直交座標の表示法¹²⁾に従えば p_{22} (法線応力に該当した圧力成分) と考えられ、流れ方向の押出圧力 p_{11} と相違している。

同じ流動条件のもとで、種々の測定レベルでの壁面圧力 p_w の平均を p_w (mean), その条件下で、同一測定レベルでの圧力分布における最高圧力と最低圧力とを p_{max} および p_{min} で表わし、これらの値と $\dot{\gamma}_w'$ との関係を検討してみた。その一例を Fig. 14 に示す。この図は主に H_z 5000F についてまとめたものであり、一部比較のため H_z 7000F も加えた。

この図の示すように、 p_{max} と p_{min} との差は、本実験範囲内では、8~30 kg/cm² の範囲にあって、 $\dot{\gamma}_w'$ が増すほど小さくなる傾向を示す。

すなわち、 $\dot{\gamma}_w'$ が比較的大きくなった状態においては、内圧分布曲線の形状は、平均化または平坦化する傾向にある。

またこの p_{max} は、一般に同一条件下で測定された平均壁圧 p_w (mean) よりも大きく、さらには p_{min} は p_w (mean) ならびに p_w (min) よりも小さい。この傾向は壁面で測定された圧力変化幅よりも、内部における樹脂圧の変化幅の方がより大きいことを示している。

平均壁圧 p_w (mean) は、一般に M.I. が小さいものほど大きい。すなわち、同種材料では分子量が大きく、熔融粘度が増したもののほど p_w (mean) は大きくなる。ただし、同じ $\dot{\gamma}_w'$ の条件下でも、試料によって正常流動域にあるか、あるいは spiralling などの異常流動域にあるかによって、遷移条件で生じる圧力急減現象

Fig. 14. The relation between shear rate $\dot{\gamma}_w'$ and mean wall pressure P_w (mean), maximum inner-pressure p_{max} , minimum inner-pressure p_{min} and minimum wall pressure $p_{w(min)}$, respectively, for H_z 5000F at 185-190°C.

Fig. 15. The relation between shear rate $\dot{\gamma}_w'$ and mean wall pressure P_w (mean), maximum inner-pressure p_{max} and minimum inner-pressure p_{min} , respectively, for H_z 3300F at 190°C.

象をともなうこともあるので、広い $\dot{\gamma}_w'$ の領域内で上記関係が必ずしも成立しない。

正常流動から spiralling への遷移条件で生じる p_w (mean) の急減現象は、Fig. 15 に示すように H_z 3300F について著しいものがある。

この図の示すように、 p_{max} と p_{min} とでは、 $\dot{\gamma}_w'$ の増減による不連続性は、 p_w (mean) の曲線ほど明瞭ではない。 p_w (mean) の同曲線が $\dot{\gamma}_w' = 500 \sim 600 \text{ sec}^{-1}$ 近くで示す大きな不連続性は、この条件を境とした二つの領域での流動形態の相違性を検討する上に、一つの手がかりを示したものとといえよう。

Fig. 16 は H_z 3300F の 190°C におけるリザーバー内部での圧力変動個所を説明図的に示したものである。ただし、本図は本実験範囲内で測定された圧力は、流路の半分についてだけ測定したものであるが、その分布形をより明示するため、流路の中心軸に対称に図示したものである。この図中で黒丸で示す個所は、内圧変動を、その程度によって3種に分類して示したものである。

Fig. 16. A schematic figure of the positions with vibration phenomena of inner or wall pressure under various shear rates for Hz 3300F.

この図の示すように、内圧変動領域は、 $\dot{\gamma}'_w$ の増加にともなって初期的には中心軸部分から、漸次壁面の方に押しやられ、遂には消失する過程が表わされている。

この図の $\dot{\gamma}'_w = 400 \text{ sec}^{-1}$ 程度の低いせん断速度領域内での内圧変動箇所は、同図破線で示すように、流入口を截頭頂角にもつ逆三角錐体内（頂角は約 30° 近くにあると考えられる）に存在する。この現象は既報で¹⁾、偏光による流動縞の発生状態から類推したリザーバー内での流動模様あるいは White ら⁹⁾ならびに Han¹⁰⁾らが示したリザーバー内流動模様によく似ている。このように初めには細孔直上の中心軸上で生じた内圧変動領域は、以後 $\dot{\gamma}'_w$ の増加にともなって漸次壁面へと移行する。これらの現象は、単に壁面圧のみでは計り得ない樹脂内部の複雑な挙動を示したものと考えることができる。

またこれらの分布図に示すように、内圧変動を生じる境界領域の内外にある内圧不変動部を、その発生形態上異種のものと考え、初期（内圧変動以前）を 1st. 不変動部（正常流動¹⁾に対応）、後期（内圧変動以後）を 2nd. 不変動部（異常流動¹⁾に対応）として区別した。

4・2 細孔内流動状態と流量過多現象についての一考察

以上のような諸結果から、また前報¹⁾との関係から、リザーバー内での圧力分布その他が、直接押出物形態に関連を及ぼしていると考ええることに基くと、当然細孔内部での流動状態にも、上記の諸現象に相当した影響がもたらされるものと考えられる。すなわち、リザーバー内に形成された内圧変動をともなった異常現象などが、流動分子相互間の相対的なずれにはじまり、これがさらに成長発達し、分子間すべりのような特異な破壊面の発生を生じたとすると、このずれをともなった破壊面が細孔内流動過程においても、流動にともなって移動することが想定できる。これらについては、直接観察に基づいた現象的論述を前報において示したが、本報ではさらに内圧変動性との関連から検討を加える。

Fig. 17. The theoretical velocity profiles¹³⁾ for polymer melts with various constants of power law index n , in a capillary estimated by the inclination of flow curve.

Fig. 18. The schematic figures of melt flow fracture of high density polyethylene; upper, the velocity profile in a capillary under the irregular flow, lower, the graphical analysis on melt flow fracture mechanism and flow rate exceeding phenomena.

一般に円管流動における内部流動体の壁面から中心部に至る流速分布は、Fig. 17 に示すように、 n によってその形態に差があり、 n が大きいものほど中心部が平坦化した、いわゆる栓流形態をとる¹³⁾。

高密度ポリエチレンなどの熔融高分子の n は一般に 2～4 程度の値を有する。また同一分子構造をもつ材料では、分子量が増すほど n が大きくなる。

このような観点から円管内流動速度分布状態を眺めると、栓流形態をとった場合に、壁面近くと中心軸近くとでは、流動分子の応力状態あるいは流動形態に多少の差があるものと考えられる。

また Maxwell ら¹⁴⁾が直接観察したように、最大せん断速度が、壁面より少し内部において生じることは、従来からいわれている壁面せん断速度が最大になるとして結果を検討するより、より実際的でありまた妥当であるようにも思われる。

したがって、上記の破壊面が細孔内部にもたらされた場合に、壁面より多少内部に入った個所に発生したとの仮定に基づいて、本報ではこれら熔融流動破壊性およびこれから派生すると考え

られる流出量の過多現象を、圧力変動性との関連において考察してみた。

Fig. 18 は細孔内での流速分布と流出量過多現象について示した説明図である。

この図の示すように、中心軸 $00'$ から r^* だけ離れた円筒面上に、上記の発達したすべりをともなった破壊面が発生したと考える。

この場合の円管内流速は $xcbd x'$ (すべりを生じない場合), $xchg dx'$ (細孔内の容積に対するある比率ですべり部分を生じた場合) および $xcefd x'$ (すべりを生じない場合と生じた場合の時間平均的なもの) のように表わすことができる。

これらの場合の流出量は、一般には次式で表わせる。

$$Q_{tot} = Q_n + 4Q_s \quad (3)$$

ここで、 Q_n は Fig. 18 の速度分布から求められる流出量、 $4Q_s$ は破壊面によって生じた流出量増分とする。

また、式(3)は、平均流速によって表わすと次式のようなになる。

$$Q_{tot} = \pi R^2 \bar{v}_{op} + c\pi R^2 L \quad (4)$$

ただし、 $\bar{v}_{op}$ は平均流速、 a は細孔内体積に対する流出量増加割合、 c は単位時間内に発生する破壊面の発生回数とする。

これらの関係は、Fig. 18 下図に示すような流出量またはせん断速度と圧力またはせん断応力の両対数目盛表示線図上で、①→②はすべりを生じない場合、②→③→④および②→⑤→⑥は、すべり面の発生によって流出量が増加した場合を示している。

この線図上で、 $\tau = \tau^*$ の②点に着目してみる。ただし、 τ^* は材料特有な限界せん断応力とする。この状態でリザーバー内で生じた破壊面が細孔内にまで発達し、大きなすべりを生じたこととすると、流速分布はすべり発生面で不連続となり、流出量はその分だけ増す。

したがって、流動曲線上で③点または④点に移動したとすると、この遷移過程では実際には外圧に対応した応力状態から、局部的に流出量増分だけ瞬間弾性回復を生じ、それにともなって内圧が減少することになる。したがって結果的には $p = \text{一定}$ または $\tau = \text{一定}$ とならずに②→③または②→④のように状態変化をともなう。すなわち、局部的に内圧は④→③または④→②のような変動を生じることになる。またいったん内圧変動現象を通り越した領域 (③→④および⑤→⑥) では、もはや内圧の変動を生じない。これら内圧変動性は、まだ定量的に定められるような段階ではな

Fig. 19. The relation between the ratio of capillary length to diameter L/D and the excess shear rate with melt flow fracture $\Delta\dot{\gamma}_w$, estimated by the results of Tordella and this experimental results of same authors.

いが、この種の現象の解明をある程度定性的に与えたものと考えられる。

これらの内圧変動領域においては、Instron タイプの $\dot{\gamma}_w'$ が一定の流動試験において、圧力変動がとくに明瞭に把握できるのに対して、高化式フローテスターなどの p または τ_w が一定の流動試験では、プランジヤの変位振幅現象としてとらえられるという経験的事実の理解にもある程度役立つものと考えられる。

またこのような細孔内でのすべりをともなった破壊面の形式が、細孔長径比 L/D によって変化することも想定できる。

この原理からみると、従来その起因が明らかとなっていない流出量過多現象の L/D 依存性もある程度定性的に解明するのに有用な一つの手がかりが得られたと考えることができる。

Fig. 19 は Tordella⁴⁾ らが示した細孔流動曲線から求めた流出量過多量またはせん断速度増分 $\Delta\dot{\gamma}_w'$ と L/D との関係および筆者らの行った³⁾ 同程度の M.I. の高密度ポリエチレンの同関係を示したものである。

5. 結 論

以上を総括すると、次の結論を得る。

- (1) 一定流動条件下におけるリザーバー内圧は、総体的にはせん断速度の増大にともなって大きくなるが、測定場所によって相当に変化する。
- (2) 正常流動から spiralling (押出物がらせん形となる流動状態) への遷移状態でリザーバー内の局部に圧力が変動する個所がある。
- (3) 圧力変動個所は、spiralling の初期状態では、流入口近くの中心軸上近くで生じるが、せん断速度が増すにつれて、漸次壁面に移行して行き、またさらに高いせん断速度範囲では圧力変動をもはや生じなくなる。
- (4) これらの圧力変動は、熔融粘度の小さい試料ほど振幅も大きく、またその周期も短い。
- (5) リザーバー壁面で測定した圧力は、一般に内部で測定した圧力の最高値より低く、またその最低値より高い。圧力分布曲線における最高位と最低値の差は、せん断速度が大きくなるにつれて小さくなる。
- (6) spiralling の発生限界を境として、その上下のせん断速度領域では、平均壁圧に不連続性が生じる。
- (7) これらの圧力変動現象は、既報¹⁾ で示した流動破壊面の発生形態と関連し、これを細孔流速分布において相対的ずれ面の発生原理を導入した流出量—圧力関係曲線を用いてある程度の解明ができた。

またこれらによって、線状高分子構造体の流動過程における特質の一つである流出量過多現象ならびにその細孔長径比の効果などの起因をある程度解明し得る一つの手がかりが得られた。

〔付記〕 本実験を遂行するにあたり、試料の提供を受けた三井石油化学㈱の関係各位および有益な助言を戴いた慶応大学荒井定吉教授ならびに実験に協力された当時の卒論学生、桑島正一君に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) Oyanagi, Y., *Appl. Polym. Sym.*, **20**, 123 (1973).
- 2) 山口章三郎, 大柳 康, 高分子化学, **28**, 315, 623 (1971).

- 3) 大柳 康, 山口章三郎, 第22回高分子討論会前刷, III-357 (1973).
- 4) Tordella, J.P., *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 203 (1957).
- 5) Metzner, A.B., E.L. Carley and I.K. Park, *Mod. Plast.*, **38**, 133 (1960, July).
- 6) Cogswell, F.N. and P. Lamb, *Trans. J. Plast. Inst.*, **35**, 809 (1967).
- 7) Bagley, E.B., *J. Appl. Phys.*, **28**, 5, 624 (1958).
- 8) Tordella, J.P. *J. Appl. Phys.*, **27**, 454 (1956).
- 9) Ballenger, T.F., and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1949 (1971).
- 10) Han, C.D., and L.H. Drexler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2329 (1973).
- 11) 大柳 康, レオロジー学会誌, **2**, 41 (1974).
- 12) 山本三三三, 物体の変形学 (日本材料学会編・材料科学と材料工学), **9**, 58, 誠文堂新光社 (1972).
- 13) 岩柳茂夫, レオロジー (基礎物理科学シリーズ 5), **58**, 朝倉書店 (1971).
- 14) Maxwell, B., and J.G. Galt, *J. Polym. Sci.*, **62**, S50 (1962).
- 15) Brydson, J.A., *Flow Properties of Polymer Melts*, Iliffe, London, 1970, Ch. 5.