高密度ポリエチレン溶融体の臨界せん断応力の測定法 および分子量，分子量分布依存性

志 村 尚 俊*・高 取 永 一*・山 本 武 志*

A Method of Measuring the Critical Shear Stress of Molten High-Density Polyethylene (HDPE) and the Relationship between the Critical Shear Stress and Molecular Weight or Molecular Weight Distribution

Shimura, Takatoshi*/Takatori, Eiichi*/Yamamoto, Takeshi*

The flow curve of molten high-density polyethylene (HDPE) has the discontinuous point characterized by the critical shear stress. In this paper we propose a method for measuring the critical shear stress and discuss the relationship between the critical shear stress and molecular weight or molecular weight distribution of HDPE.

During the experiment at a constant shear rate, the pressure increases with maximum peak in the early stage of the extrusion. This peak appears at initial flow and the critical shear stress is calculated from the peak. The critical shear stress decreases when increasing the molecular weight and molecular weight distribution. It is clarified by GPC measurements that molecular weight of strand surface is smaller than that of the whole strand and this tendency becomes remarkable in accordance with decreasing the critical shear stress. Therefore it is concluded that the decrease of the critical shear stress is caused by the low molecular weight ingredient at the surface.

Key words : Critical shear stress, Slip, Flow curve, Polyethylene,

1. 緒 言

高密度ポリエチレンなどの高分子溶融体の流動曲線は，せん断速度が速くなると不連続点が現れたり，押出物表面の形状が複雑に乱れるなど，不安定な挙動を示すことがある．この不安定流動は成形加工条件に影響を与えるため，発生機構を含め，様々な検討が行われてきた^{1)~11)}．不安定流動が発生する機構としては，

- ①ダイ細管内面上でのスリップスティックの発生^{3)~5)}
 - ②ダイ細管入口で発生している流動渦のキャピラリー内への進入^{6),7)}
- などの説がある．

不安定流動の発生機構とは別に，その発生条件の評価は実用上，重要な課題である．不安定流動で認められる流動

曲線の不連続点は臨界せん断応力で特徴付けられ，その値は成形加工条件を見積もるうえで有用であるものの，臨界せん断応力を決定するためにはその近傍での測定を綿密に行う必要がある．本報告では，速度制御型のキャピラリーレオメータで簡便に臨界せん断応力を求める手法を提案し，分子量，分子量分布，キャピラリー壁面近傍の分子量との関係について考察した．

2. 実 験

2.1 材料

実験材料として，表1に示したチーグラー触媒を用いて工業的に重合された高密度ポリエチレンを用いた．試料の作成方法は既報に従い⁷⁾，熱安定剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のIrgafos 168，Irganox 1010を各々0.3 wt%を単軸押出機で溶融混練して得た．

試料の分子量，分子量分布は，東ソー製高温GPC (HLC-8121 GPC/HT) により決定した．溶離液には1, 2, 4-trichlorobenzeneを用いた．分子量の指標として固有粘度 $[\eta]$ 測定も行った． $[\eta]$ の測定は，溶媒1, 2, 4-trichlo-

* (株)東ソー分析センター
四日市市霞 1-8 (〒510-8540)
Tosoh Analysis and Research Center
1-8, Kasumi, Yokkaichi, Mie 510-8540, Japan
2009.7.22 受理

Table 1

No.	Mw	Mz	Mw/Mn	[η] ²⁾	σ_c	
					average	Standard deviation
	$\times 10^4$	g/mol	—	dL/g	Pa	
10-6	9.6	45	6.3	1.36	3.11×10^5	2.17×10^4
15-6	15	60	6.0	1.82	3.15×10^5	1.53×10^4
19-6	19	85	6.2	2.26	2.92×10^5	3.04×10^4
23-6	23	98	6.3	2.61	2.99×10^5	1.90×10^4
HM	(34) ¹⁾	—	—	3.66	2.63×10^5	3.83×10^4
14-9	14	81	8.9	1.72	2.96×10^5	1.99×10^4
21-9	21	100	9.3	2.52	2.74×10^5	1.24×10^4
23-9	23	130	9.1	2.49	2.75×10^5	1.18×10^4
23-10	23	150	9.5	2.51	2.97×10^5	6.91×10^4
23-24	23	140	24	2.42	2.01×10^5	5.40×10^4
24-34	24	140	34	2.50	1.91×10^5	4.78×10^4
26-33	26	220	33	2.46	1.61×10^5	1.31×10^4
12-3	12	22	2.6	1.61	3.46×10^5	4.40×10^4

1) Extrapolation from the relationship between Mw and intrinsic viscosity

2) Calculated from single point method

robenzene, 測定温度 135℃, 条件でウベローベ型粘度管を用いて測定した. 得られた M_w , M_z , M_w/M_n , $[\eta]$ は表 1 に示した.

以下, 試料の表記には, 例えば, M_w が 23 万, M_w/M_n が 6 の試料は No.23-6 と表記した. 分子量が高く高温 GPC による測定が出来なかった試料は HM と表記した. HM については $[\eta]$ と M_w の関係から推定した M_w を解析に用いた.

2.2 測定

流動挙動の評価には東洋精機製作所製キャピログラフを用いた. 装置の模式図を図 1 に示す. 樹脂を充填するバレル部の直径は 9.55 mm, 測定温度は 190℃, 用いたキャピラリーは流入角 90°, L/D が 20 mm/2 mm, 40 mm/2 mm, 80 mm/2 mm, 10 mm/1 mm, 20 mm/1 mm, 40 mm/1 mm, 60 mm/1 mm の 7 種類である. L はキャピラリーの長さ, D は直径である.

線形粘弾性の評価には, レオメトリックス社製粘弾性測定装置 SR 2000 を用いた. 試料は 160℃ で平板に成形し, 円盤状に切り抜いて評価した (直径 25 mm ϕ , コーン角 0.1 rad のコーン・プレートを用いた). 測定は 160, 190℃ で行った. 190℃ を基準温度とした温度時間換算則を用い, 190℃ における貯蔵弾性率, 損失弾性率と角周波数 ω の関係を得た.

得られた関係から Cox-Merz 則¹³⁾を用い, せん断応力 σ とせん断速度 $\dot{\gamma}$ の関係に換算した ($G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$ を σ , ω を $\dot{\gamma}$ と読み替えた).

3. 結果と考察

3.1 流動曲線の解析

流動挙動は, 190℃ に設定したバレルに樹脂を所定量充てんし, 十分な時間を置いて, ピストンを一定速度で駆動

Fig. 1 Schematic diagram of capillary rheometer
Used capillaries have a 90 deg entry angle and length-to-diameter ratio L/D of 10, 20, 40 with diameter $D = 2$ mm and L/D of 10, 20, 40, 60 with $D = 1$ mm

し, 全ての樹脂を押し出し, 測定した. 押出の際の荷重変動をキャピラリー入口からピストンまでの距離 x に対してプロットした. 一例を試料 No.23-6 について図 2 に示した. 十分時間が経過した後の荷重は, 多くの場合, x に対して直線を描いて減少する. この直線部の荷重はバレルにおける圧力損失, キャピラリーにおける圧力損失, これら以外の圧力損失の三つの寄与からなっている. すなわち, 荷重 F は式 (1) で表される.

$$\frac{F}{S_{\text{barrel}}} = \frac{4 \sigma_{\text{barrel}}}{D_{\text{barrel}}} x + \frac{4 \sigma_{\text{capillary}}}{D_{\text{capillary}}} L + \Delta P \quad (1)$$

F は荷重, S_{barrel} はバレルの断面積, σ_{barrel} はバレル壁面におけるせん断応力, D_{barrel} はバレルの直径, $\sigma_{\text{capillary}}$ はキャピラリー壁面におけるせん断応力, $D_{\text{capillary}}$ はキャピラリーの直径, x はキャピラリー入口からピストンまでの距離, L はキャピラリー長, ΔP はバレル, キャピラリー内部以外の圧力損失の寄与を表し, その主成分はキャピラリー入口での圧力損失である. 式 (1) の右辺第一項はバレル内, 第二項はキャピラリー内の流動による圧力損失である. 式 (1) を用いて図 2 の直線部分の傾きから σ_{barrel} を算出できる. さらに, キャピラリーの長さ L を変えて, 同一の x における F/S_{barrel} に Bagley プロット¹⁴⁾を応用し, F/S_{barrel} を L に対してプロットして得られた勾配から $\sigma_{\text{capillary}}$ を評価した. 得られた σ_{barrel} と $\sigma_{\text{capillary}}$ を Cox-Merz 則を用いて線形粘弾性と比較した結果を図 3 に示す. バレル内流動 (図中に in barrel と表示), およびキャピラリー内流動 (図中に in capillary と表示) の低せん断速度領域は線形粘弾性と良く対応し, Cox-Merz 則が成立した. 一方, キャピラリー内流動の高せん断速度側では Cox-Merz 則が成立

Fig. 2 Extrusion load
The results of flow experiments with sample No. 23-6.
Used capillary has length-to-diameter ratio L/D of 10 with diameter $D = 2$ mm.
The experiments are performed from the distance = 27 cm to 0 cm with various piston speeds

せず、流動曲線の不連続領域にあることがわかった。これらの挙動は高分子溶融体の典型的な挙動と一致し、本解析法は妥当であると考えられる。

3.2 臨界せん断応力の解析

臨界せん断応力は不安定流動を特徴付けるパラメータの一つである。本報告では臨界せん断応力を評価する手法として、流動開始直後に現れる荷重ピークに着目した。図2の矢印に見られるように、不安定流動領域では試験開始直後に鋭い荷重ピークが現れる。図4にこの時の押し出し物（ストランド）形状を、圧力変動と対応させて示した。流動開始から荷重ピーク発生までは、ストランドはゆっくりと押出され、表面は艶消し状であった。そして荷重ピーク発生以後では、ストランドは噴出するように押出された。その表面状態は、荷重ピーク直後ではスムーズで光沢状となり、その後はさめ肌状となった。

せん断流動開始後にせん断応力が極大値を示す現象はストレスオーバーシュートとして知られている¹⁵⁾。しかし図2で観察された荷重ピークは鋭く、ストレスオーバーシュートとは異なる特徴を示す。荷重ピーク発生前後でストランドの押出速度が大きく変化する観察結果から、荷重がピークに達するときにキャピラリー内で大規模な滑りが起きていると考えられる。そこで、この荷重ピークから臨界せん断応力の評価を試みた。ピーク荷重そのものには式(1)で示したようにバレルでの流入圧力損失(σ_{barrel})、キャピラリーでの圧力損失($\sigma_{\text{capillary}}$)、キャピラリー流入部の圧力損失(ΔP)の寄与が含まれていると考えられる。このうちキャピラリー長さ L に依存している。したがって、Bagley補正にならない、 F をキャピラリー長さ L に対して

Fig. 3 Flow Curve
Closed circles : capillary diameter $D = 2$ mm
Open circles : capillary diameter $D = 1$ mm.
The line represents shear stress calculated by Cox-Merz theory and circles represent shear stress

Fig. 4 Schematic diagram of extrusion load and shape of strand

プロットし、その勾配から $\sigma_{\text{capillary}}$ を求めることができる。この際、 σ_{barrel} は L に依存しないと仮定し、また同一の x において計算することにより、 σ_{barrel} を含む項は定数とみなせる。図5に試料 No. 23-6 についてキャピラリー長さに対して、ピーク荷重をプロットした結果を示した。せん断速度を変化させても、勾配一定の直線が得られた。この結果得られたピーク荷重におけるキャピラリー部のせん断応力を試料 No. 23-6 についての流動曲線である図6に×印で示した。図中の破線で示すように、せん断速度を変えてもピーク荷重から求めたせん断応力(×印)は、せん断

Fig. 5 Bagley Plot
The load is evaluated from the peak appearing at initial flow

Fig. 7 Critical Stress as function of Mw
The error bar represents the standard deviation of critical shear stress.
Dashed line represents the data reported by S. Q. Wang *et al.*

Fig. 6 Flow curve
Closed circles : capillary diameter $D=2$ mm
Open circles : capillary diameter $D=1$ mm.
The line represents shear stress calculated by Cox-Merz theory and circles represent shear stress.
The cross symbols represent critical shear stress

Fig. 8 Critical Stress as function of M_w/M_n
The error bar represents the standard deviation of critical shear stress

速度に依存しない一定値を示した。また、Cox-Merz 則から得た関係 (実線) とピーク荷重から求めたせん断応力 (破線) の交点は不安定流動が始まる位置と良く対応した。すなわち荷重ピークから求めたせん断応力は大規模すべりを生じる臨界せん断応力として捉えることができるといえよう。以後、このせん断応力を臨界せん断応力と呼び、解析を行った。

3.3 臨界せん断応力の分子量、分子量分布依存性
分子量、分子量分布と臨界せん断応力の関係を調べた。結果は表 1 と図 7, 8 にまとめた。

$M_w/M_n=6.0\sim 6.3$ および HM の臨界せん断応力を M_w に対してプロットした結果を図 7 に、HM を除いた全てのデータを M_w/M_n に対してプロットした結果を図 8 に示した。

図 7 より臨界せん断応力は、分子量 M_w に対して緩やかに減少した。この依存性は図 7 に線で示した S. Wang らが報告している $M_w^{-0.5\sim 1.0}$ に比べて小さい。F. Brochard らは壁面への吸着分子と溶融体の相互作用に関する考察から、

臨界せん断応力が吸着分子数に比例すると考えた¹¹⁾。片末端が壁面に吸着した吸着分子数が $M_w^{-0.5}$ に比例すると、臨界せん断応力は $M_w^{-0.5}$ に比例し、S. Wang らの結果は単位面積あたりに吸着できる分子数の分子量依存性で説明できる。しかし、今回の実験で得られた傾きは明らかに小さく、吸着分子数では説明できないことを示している。岩倉らは、臨界せん断応力に分子量依存性はほとんど無い⁸⁾と結論しており、我々の結果に近い。

一方、図8に示すように、分子量分布は臨界せん断応力に強く影響した。同じ平均分子量であれば、分子量分布が広がるほど低分子量成分が多くなり、吸着分子数は多くなると予想される。しかし、分子量分布が広がると臨界せん断応力は増加せず、逆に低下した。このことから臨界せん断応力を吸着分子数で説明できないといえる。

分子量分布が臨界せん断応力に強い影響を与える原因について考察するため、押出実験後のストランドを回収した。

また押出直後のキャピラリー出口に削りかす状のものが析出したため、これをストランド表面部分が割れたものとして採取した。試験条件 $L/D=60\text{ mm}/1\text{ mm}$ 、せん断速度 $=2400/\text{sec}$ における試料表面とストランド全体の分子量を比較した結果を図9に示した。6枚の図は各々、同一試料のストランド表面とストランド全体の分子量を重ね書きしたもので、右に配置したものほど重量平均分子量が大きく、上に配置したものほど、分子量分布が広い。

図9からわかるように、ストランド表面部分の分子量はストランド全体と比較して低分子量側にシフトしており、その程度は、重量平均分子量が大きいほど、また分子量分布が広いほど大きい。分子量分布の違いを比較するため、式(2)を用いて変化の程度を指標化した。

$$\Delta \log M = \int |w_{\text{surface}} - w_{\text{strand}}| d \log M \quad (2)$$

Fig. 9 Molecular weight distribution
Full line represents MWD of surface sample.
Dashed line represents MWD of strand sample

なお w_{surface} はストランド表面, w_{strand} はストランド全体での分子量 M の重量分率を示す. ストランド表面に低分子量成分が多いほど, $\Delta \log M$ は大きな値になる. ストランド表面とストランド全体の分子量の違い ($\Delta \log M$) と臨界せん断応力を比較した結果を図 10 に示した.

臨界せん断応力の低下とストランド表面の低分子量化の程度はよく対応した.

臨界せん断応力は, 図 4 に示したように大規模な滑り流動が始まる臨界点と考えられる. 岩倉らは壁面に存在するすべり層が厚いほどすべりやすいことを実験的に指摘している⁸⁾. 壁面に相対的に流動性の高い低分子量成分が濃縮され滑り層が形成されて, 大規模滑りを生じたと考えると, 図 10 の傾向を説明できる.

低分子量成分の濃縮は分子量分布が同じであっても分子量が大きくなるほど顕著になる (図 9 の中段). 同一分子量分布でも分子量依存性がわずかに見られたのは, 分子量が大きくなるほどキャピラリー壁面に低分子量成分が濃縮されたことと対応する.

分子量分布が広がると, 平均分子量に対して低分子量である成分の量が増加するため, 低分子量成分が壁面に析出しやすくなり, 滑り層が形成されて臨界せん断応力が大きく低下したと考えられる. すなわち臨界せん断応力の低下は主にストランド表面への低分子量成分の析出によると推察された.

4. 結 言

キャピラリーレオメータを用いた臨界せん断応力の評価を試みた. 荷重のピーク値から臨界せん断応力を評価することができた. 臨界せん断応力と分子量および分子量分布との関係について調べたところ, 分子量が大きくなるほど, 分子量分布が広がるほど臨界せん断応力が小さくなった. 試験後, 分子量を測定すると, ストランド全体に比べてストランド表面の分子量は低く, 臨界せん断応力が小さくなっているものほど平均分子量との差は拡大した. このことから, 臨界せん断応力の低下は表面への低分子量成分の析出によると推察された.

参 考 文 献

- 1) Tordella, J. P. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 215 (1963)
- 2) Kalika, D. S. ; Denn, M. M. : *J. Rheol.*, **31**, 815 (1987)
- 3) Benbow, J. J., Charley, R. V., Lamb, P. : *Nature*, **19**, 223 (1961)
- 4) Worth, R. A., Parnaby, J. : *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 257

Fig. 10 Critical Stress as function of $\Delta \log M$
The error bar represents the standard deviation of critical shear stress.
 $\Delta \log M$ defined by the expression (2) represents the molecular weight decrease of the surface of strand compared with whole of the strand

(1977)

- 5) Blyler, L. L., Hart, A. C. : *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 193 (1970)
- 6) 大柳 康, 山口 章三郎 : 日本レオロジー学会誌, **3**, 19 (1975)
- 7) Han, C. D., Lamonte, R. R. : *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 385 (1971)
- 8) 岩倉賢次, 阿部吉孝, 滝田雅則, 増子徹, 小林博行 : 成形加工学会誌, **1**, 220 (1989)
- 9) 梁躍, 大嶋正裕, 橋本伊織, 幸村幸夫, 三上俊宏, 阪本一秀 : 成形加工学会誌, **5**, 341 (1993)
- 10) Wang, S. Q., Drda, P. : *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 673 (1997)
- 11) Brochard, P., de Gennes, P. G. : *Langmuir*, **8**, 3033 (1992)
- 12) 高取永一, 志村尚俊 : 日本ゴム協会誌, **82**, 112 (2009)
- 13) Cox, W. P., Merz, E. H. : *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958)
- 14) Bagley, F. B. : *J. Appl. Phys.*, **28**, 624 (1957)
- 15) Meissner, J. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2877 (1972)