

ポリオレフィンの加工性 (第1報)

押出式粘度計によるポリブテン-1, ポリプロピレン,
ポリエチレン混合系の熔融粘度

江 村 徳 昭
松 村 正 之
小 坂 勇 次 郎

Processability of Polyolefins [1]

Melt Viscosity of Polybutene-1, Polypropylene and Polyethylene Blends
by Use of a Extrusion Viscometer

Noriaki Emura
Masashi Matsumura
Yujiro Kosaka

The apparent viscosity of two different blends in the molten state was measured using "Koka flow tester." One of the blends was made by mixing isotactic polybutene-1 with high density polyethylene, and the other one was made from isotactic polybutene-1 and polypropylene. The results showed;

1. The relationship between shear rate and shear stress of the polybutene-1 and polypropylene blends fully conformed to Dexter's equation, $D = A\tau + B\tau^n$.
2. It was found that dependency of the apparent viscosity of molten polymer on the composition of the blends under constant temperature and constant shear stress could not be satisfactorily shown by the equation $\log \eta_m = \phi \log \eta_A + (1-\phi) \log \eta_B$.
3. The density of the blends in molten state was found to be in proportion to their composition. Therefore, variation of the free volume was not detected.
4. The activation energy of the viscous flow of polybutene-1, polypropylene and high density polyethylene was 9.6, 13.0 and 6.2 Kcal/mol respectively. And the activation energy of the blends of these polymers was found to lie between the values of the original polymers.

1. ま え が き

ポリマーブレンドは製品の物理的・化学的性質の改良、加工性の改良、増量剤的な役割などを目的として、きわめて広範囲にわたって実施されている。たとえば、ポリオレフィン類に限定してみても、ポリエチレンの加工性改良のために低分子量ポリエチレンの添加、低密度ポリエチレンに高密度ポリエチレンを混ぜて剛さ、軟化温度、スリップ性、硬度の向上、ポリエチレンにポリプロ

ピレンまたはポリイソブチレンを加え耐ストレスクラッキング性の改良、ポリプロピレンの低温脆性を改良するためにアイソタクチックポリブテン-1の添加など非常に多い。ポリマーブレンドの基礎理論についてはすでに若干の研究¹⁾があるものの、工業に直結した定量的な取り扱いにはほど遠く、なお経験的に処理している場合が多い。とくに加工性につながる熔融ポリマーの粘性挙動についてはほとんど知られていない。

本報では、アイソタクチックポリブテン-1を中心と

して、高密度ポリエレンおよびポリプロピレンとのブレンド系について、高化式フローテスターを用いて熔融粘性を検討した結果について報告する。

2. 実験法

(a) 試料

実験に用いたアイソタクチックポリブテン-1 (P. B) は試作品で、ポリプロピレン (P. P) および高密度ポリエチレン (P. E) は何れも市販品でその性状を表1に示した。

表1 実験に用いた試料

種別	P B	P P	P E
メーカー名 グレード	試作品	新日窒, #1011	三井石油化学 ハイゼックス 2000J
比重*1	0.910	0.908	0.952
マルチイン デックス*2	0.36	0.45*3	2.8
[η]	2.03*4	3.55*5	1.4*6

*1 密度勾配管法による。23°C

*2 ASTM D 1238-57T による。190°C,
2160gr 荷重

*3 ASTM D 1238-57T による。230°C, 2160gr 荷
重

*4 115°C デカリン溶液で測定

*5 135°C デカリン溶液で測定

*6 130°C テトラリン溶液で測定

P PとP BおよびP EとP Bをそれぞれ重量比で1%, 8%, 9%, 2%, 4%, 2%, 9%の割合にませ、4"×8"ミキシングロールで15分間混練した。混練温度はP E~P B系では150°C, P P~P B系では170°Cであった。ロールから取出した試料を細断し以下の実験に供した。

(b) みかけの熔融粘度

高化式フローテスター²⁾を用いた。所定温度に保った加熱体の試料室に前記試料2grを入れ、5分間予熱した後所定の荷重を加え熔融ポリマーのノズルより流出する速度を測定した。ノズルは直径1mm, 長さ18mmのものを用いた。そしてみかけの粘度 η_a は次式で求めた。

$$\eta_a = \tau_w / D_w \quad (1)$$

$$\text{ただし } \tau_w = 4PR / 2L \quad (2)$$

$$D_w = 4Q / \pi R^3 \quad (3)$$

τ_w ; せん断応力, D_w ; せん断速度, P ; 圧力,
 R ; ノズルの半径, L ; ノズルの長さ, Q ; 押出速度
この場合ノズルの末端効果³⁾およびプランジャーとシ

リンダー間に漏出した試料に基づく摩擦損失⁴⁾については考慮しなかった。

(c) 熔融ポリマーの比重

Gay-Lussac 型比重びんを用いて測定した。比重びんに試料を計りとり、気泡の混入に留意しつつ精製した水銀を減圧下で満たした後、ガラス円筒中に図1の如きホルダーを用いて倒立させる。このガラス円筒を190°Cに保った恒温油槽に入れ十分平衡させた後、比重びんを取り出しその重量を測る。そして予め求めておいた比重びんの内容積、水銀の比重および試料の重量より比重を算出した。

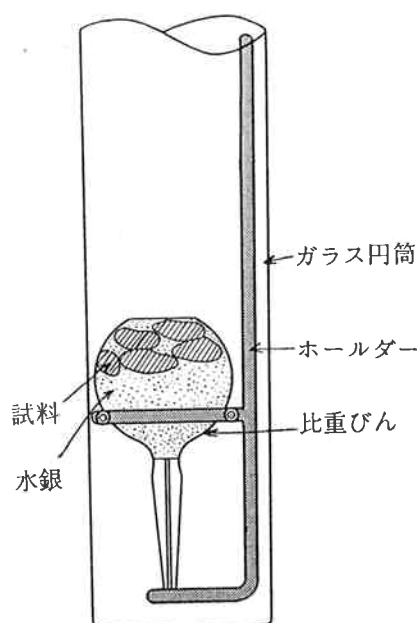


図1 比重測定用ホルダー

3. 結果および考察

(a) せん断応力依存性

図2にP P~P Bブレンド系における押出圧力と押出速度の関係を示した。通常log~logプロットでは直線関係が得られいわゆる Power law が成立するが、この場合ブレンド組成のいかんによらずいずれもわずかにわん曲し厳密に Power law は成立しなかった。

ここで、(2), (3)式でそれぞれせん断応力およびせん断速度を求めプロットすると図3のようになる。従来 $D_w \sim \tau_w$ の関係については様々な式が提出されているが図3の結果は、これらのうち Dextrer の式⁵⁾に最もよく適合した。

$$D_w = A\tau_w + B\tau_w^n \quad (4)$$

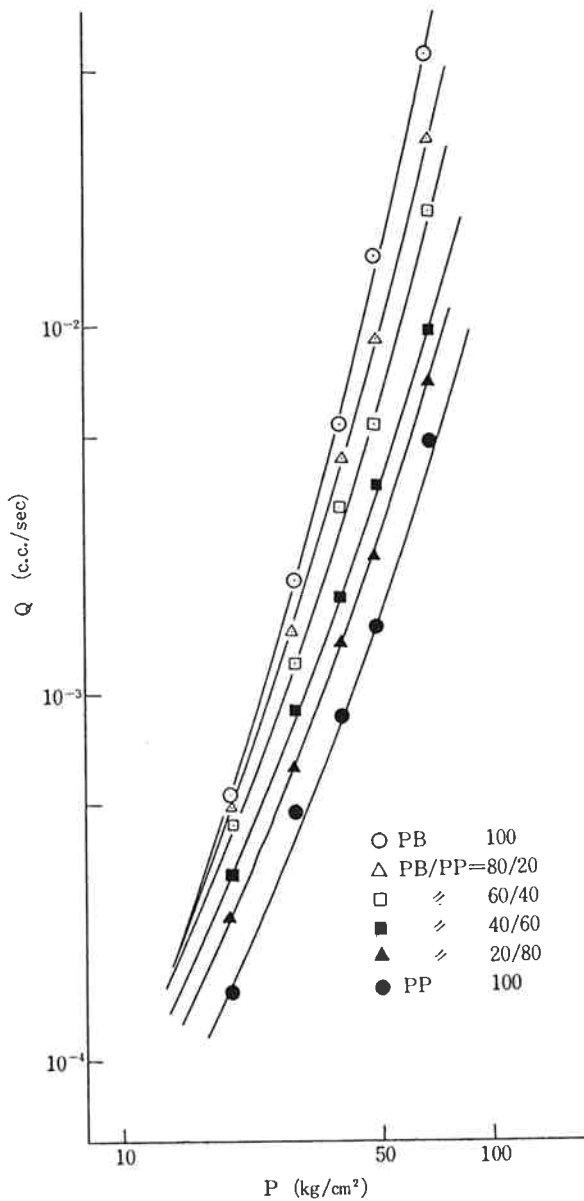


図2 PB~PP系の圧力と押出速度の関係
(温度; 190°C, ノズル 1 mm φ × 18 mm)

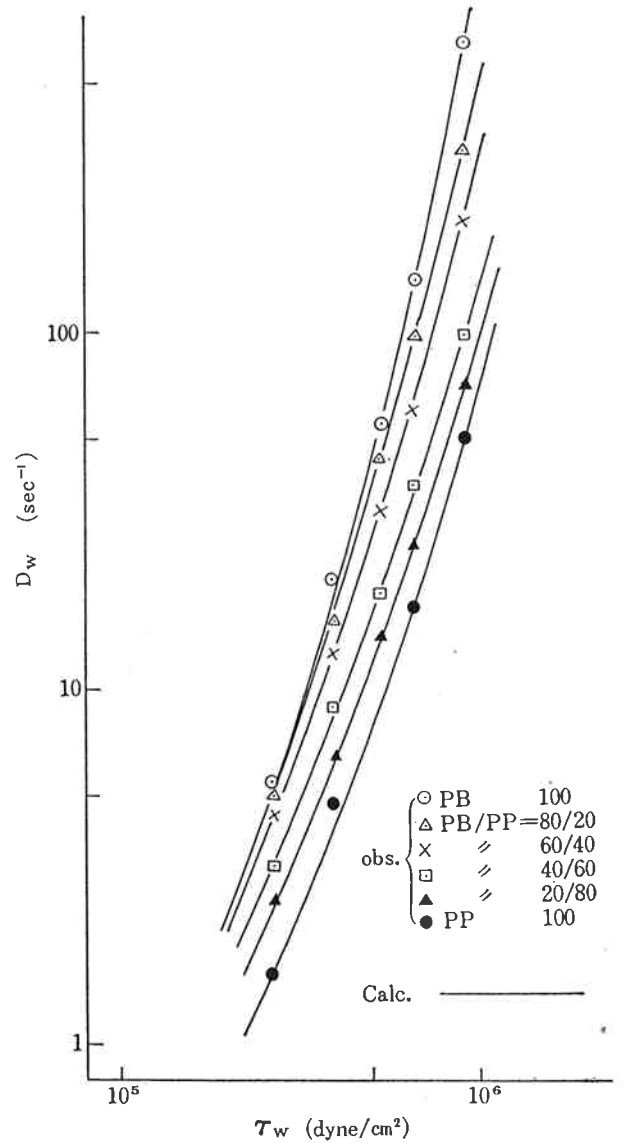


図3 PB~PP系のD~τ線図

ここでA, B, nはそれぞれ定数である。

(4)式に実測値を代入して求めた定数A, B, nの値を表2に示した。図3の実線はこの値を用いた計算値である。ここでA値は流動度に相当し, 1/Aは Shear の影響をうけない粘度と考えられる。この値を組成に対してプロットすると図4のようになる。この曲線は次項で説明する図5と比較される。形がわずかに異なり, Shear による分子鎖の uncoiling や orientation の粘度がブレンドの組成によって異なることを示す。しかし一般に押出式レオメーターでは管端効果が大きいので, 詳細についてはさらに検討を必要とする。

表2 Dexter 式の定数

組成	n	A	B
PB 100	4.63	1.28×10^{-5}	1.53×10^{-25}
PB/PP=80/20	3.62	0.64×10^{-5}	8.0×10^{-20}
60/40	3.50	0.65×10^{-5}	2.6×10^{-91}
40/60	3.21	0.58×10^{-5}	6.6×10^{-18}
20/80	3.17	0.47×10^{-5}	8.4×10^{-18}
PP 100	3.34	0.32×10^{-5}	5.1×10^{-18}

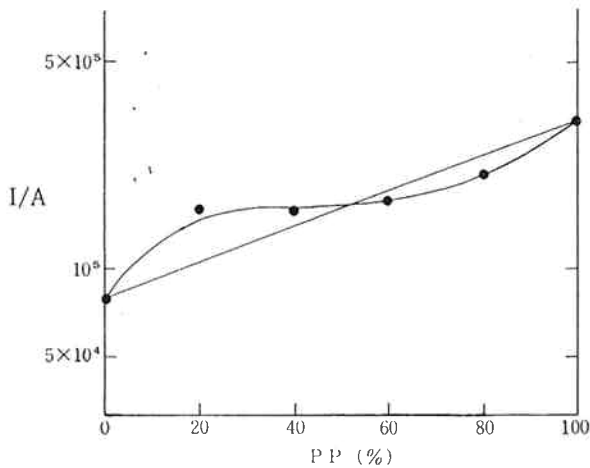


図4 Dexter 式の定数Aの変化

(b) 組成依存性

通常、粘度の異なる2種のポリマーをブレンドしたときその熔融粘度は対数平均で示される。⁶⁾

$$\log \eta_m = \phi \log \eta_A + (1 - \phi) \log \eta_B \quad (5)$$

η_A, η_B ; それぞれポリマーA, Bの粘度

ϕ ; Aポリマーの容量分率

ここで検討した系について、この式が成立するかどうかを調べるため図5, 6にPB-PP, PB-PEブレンド系の組成と熔融粘度の関係を示した。いずれの系も直線性からわずかにはずれている。

一般に、ポリマーの熔融粘度は free volume の関数として次式であらわされる。⁷⁾

$$\eta = A \exp(B/V_f) \quad (6)$$

A, B; 定数, V_f ; free volume

二種のポリマーをブレンドすることにより free volume に顕著な変化が認められるならば、その系の粘度も特異性を示すはずである。

free volume を相対的に比較するために熔融ポリマーの密度の測定を行なった。結果を図7に示した。PB-PP, PB-PE系ともに混合組成に比例している。すなわち、混合することにより顕著な容積の増加や減少はなく、free volume の変化は認められなかった。そこで(6)式において、 V_f が組成に比例するとし、なお、占有体積の項を含むB値は一定であると仮定すると次式が導かれる。

$$\log \eta_m = (\log \eta_A \cdot \log \eta_B) / [\phi \log \eta_B + (1 - \phi) \log \eta_A] \quad (7)$$

PB-PE系においてはかなりこの式に近い値を示すがPB-PP系では良好な一致はみられず、必ずしも free volume の変化で、満足に粘度変化は説明できなかった。Moor からも直鎖状および分枝ポリエチレンの熔融粘度の差は free volume では説明できなかつ

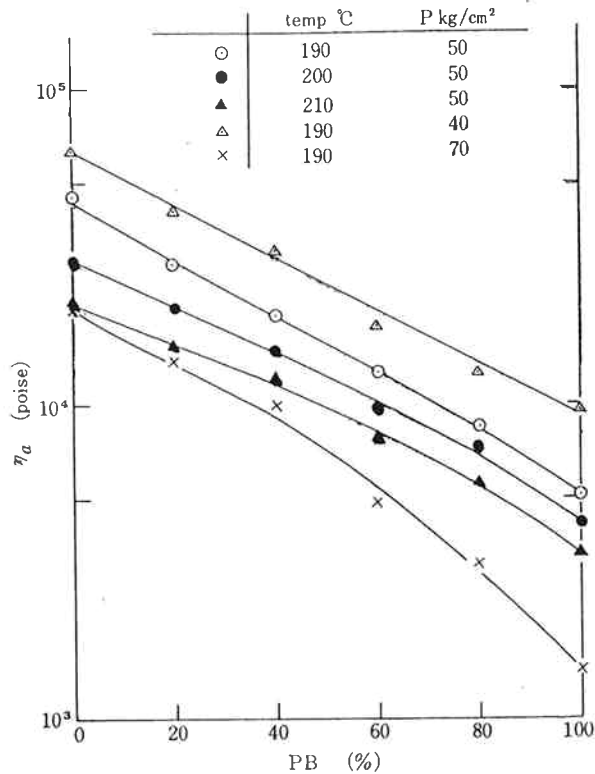


図5 PB~PP系のみかけの粘度

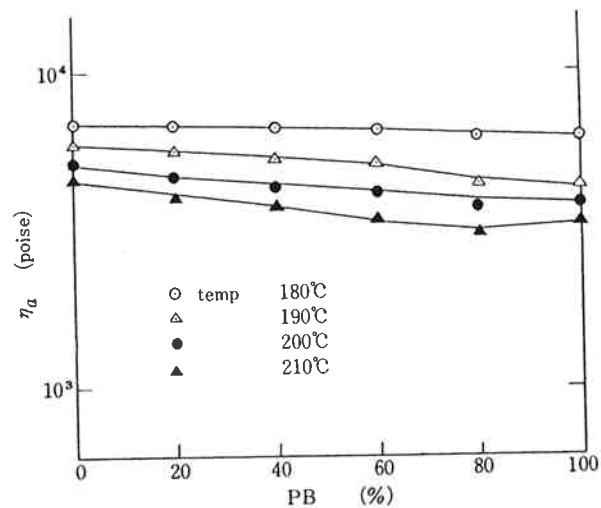


図6 PB~PE系のみかけの粘度 (P=50kg/cm²)

たとっている。⁸⁾

図5, 6のような直線性からのはずれは両ポリマーの混合様式,¹²⁾ 相溶性あるいは entanglement の程度の差が flow unit の大きさを変えるためと考えられる。

一方、また管端効果を見逃したための誤差かも知れない。しかし、管端効果は Couette の効果と熔融ポリマーの弾性回復歪の関数の和で示される⁹⁾ ことを考慮したとき弾性回復歪はポリマーの混合様式や entanglement

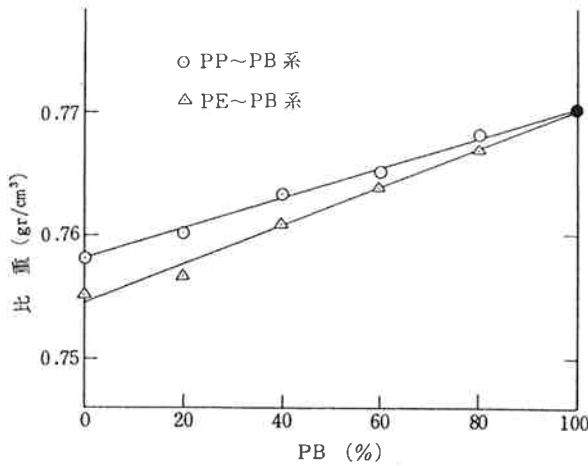


図7 溶融ポリマーの比重 (temp. 190°C)

の程度の差, 例えば擬架橋点の数の関数であると考えれば, 管端効果の組成依存性が直線的でなくなるのは, やはり混合様式や相溶性の問題に包含されてくる。

(c) 温度依存性

一般に, 粘度の温度依存性は Andrade の式で示される。

$$\eta = A \exp(\Delta E / RT) \quad (8)$$

A ; 定数, ΔE ; 活性化エネルギー

図8, 9にみかけの溶融粘度の温度依存性を示した。これらの図から求めた活性化エネルギーを表3に示す。

高密度PEの活性化エネルギーは 6.5~7.5 Kcal/mol¹⁰⁾といわれており本報の結果もこの値に近い。一方PPの活性化エネルギーは 8~10 Kcal/mol¹¹⁾で, われわれの求めた値はやや大きい。

PBについては今まで報告がないので比較することはできないが, Schott¹¹⁾の考えにもとづき, 粘性流動の活性化エネルギーが側鎖の大きさに比例すると考えるならばPBの活性化エネルギーはPPのそれより大きく, ポリイソブチレンの値に近いはずである。しかし, 得られた値は予測される値より若干低い。この原因は, 活性化エネルギーは shear 依存性を示すため, 正確には zero shear 時の値で比較すべきことやポリマーの種類によって entanglement の程度や flow unit の大きさが異なることなどに起因していると考えられる。

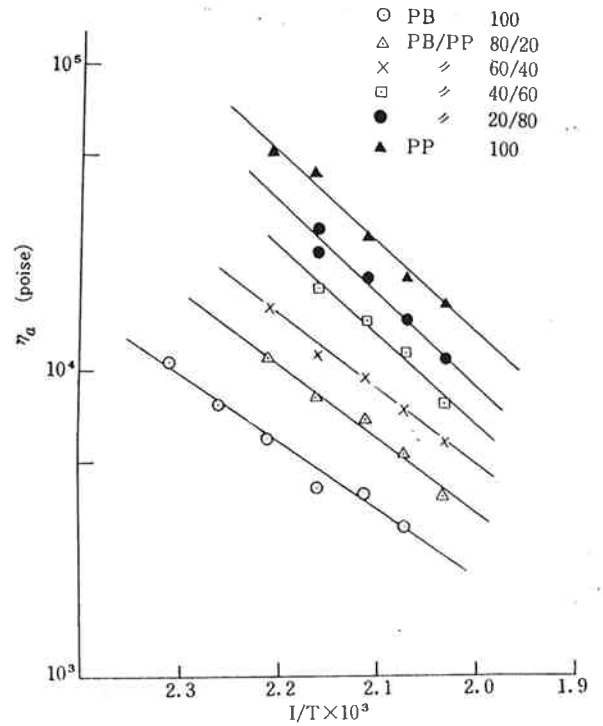


図8 PP~PB系のみかけの溶融粘度の温度依存性

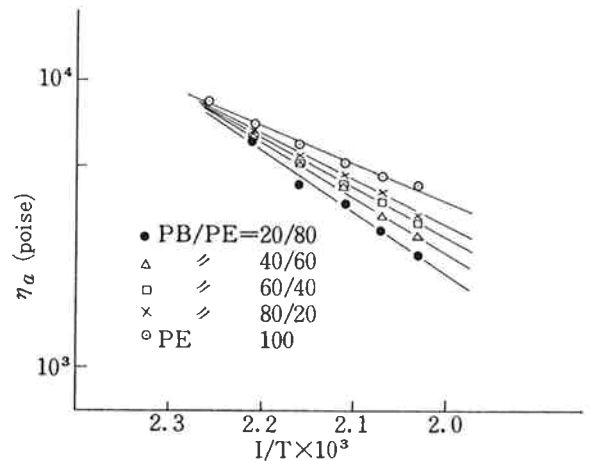


図9 PE~PB系のみかけの溶融粘度の温度依存性

表 3 粘性流動の活性化エネルギー

組成 ΔE Kcal/mol	PB100 9.6	PB/PP=80/20 10.5	PB/PP=60/40 10.6	PB/PP=40/60 12.7	PB/PP=20/80 13.0	
組成 ΔE	PP 13.0	PB/PE=80/20 9.7	PB/PE=60/40 8.8	PB/PE=40/60 7.9	PB/PE=20/80 7.3	PE100 6.2

ブレンド系については、多少のバラッキはあるものの
ほぼ両者の中間値を示した。

4. 結 び

アイソタクチックポリブテン-1~ポリプロピレン、
アイソタクチックポリブテン-1~高密度ポリエチレン
のブレンド系の熔融粘度を高化式フローテスターで測定
した。その結果、次の諸点が明らかになった。1) ポリ
ブテン-1~ポリプロピレンブレンド系のせん断速度と
せん断応力の関係は混合組成のいかによらず Dexter
の式 $D=A\tau+B\tau^n$ によく適合した。2) 同一温度、
同一せん断応力下における熔融粘度の組成依存性は対数
平均の式 $\log \eta_m = \phi \log \eta_A + (1-\phi) \log \eta_B$ からわずかに
はずれた。3) ブレンド系の熔融ポリマーの比重測定結
果は組成に比例し、ブレンドすることにより顕著な free
volume の変化は見出されなかった。4) 熔融ポリマー
の粘性流動の活性化エネルギーはそれぞれポリブテン-
1 9.6 Kcal/mol, ポリプロピレン 13.0 Kcal/mol, 高
密度ポリエチレン 6.2 Kcal/mol で、ブレンド系のそ
れはこれらの中間の値を示した。

文 献

- 1) 総説としてたとえば
河合；工化，59，779 (1956)
河合，小川；高分子，12，752 (1963)
二宮；高分子，12，760 (1963)
高柳；プラスチック，13，No.9，1 (1962)
- 2) T. Arai, A Guide to the testing of rheological
properties with Koka flow tester, Maruzen (1957)
- 3) たとえば E. B. Bagley: J. Appl. Phys. 28, 624 (1957)
- 4) たとえば L. Marker, R. Early, S. L. Aggarwall:
J. Polymer Sci. 38, 381 (1959)
- 5) F. D. Dexter: J. Appl. Phys. 25, 1124 (1954)
- 6) 野原；高分子化学，12，527，542 (1955)
- 7) A. K. Doolittle: J. Appl. Phys. 22, 1471 (1951)
- 8) L. D. Moore: J. Polymer Sci. 36, 155 (1959)
- 9) E. B. Bagley; Trans. Soc. Rheology 5, 355 (1961)
- 10) H. Schott, W. S. Kagham: J. Appl. Polymer Sci.
5, 175 (1961)
- 11) H. Schott: J. Appl. Polymer Sci. 6 S29 (1962)
- 12) 白木，関本：工化 65 444 (1962)