

ポリオレフィンの加工性 (第2報)

平行板プラストメーターによるポリエチレン,
ポリブテン-1 混合系の熔融粘度

佐藤昌利
江村徳昭
小坂勇次郎

Processability of Polyolefins [2]

Melt Viscosity of Polyethylene and Polybutene-1
Blends by Use of a Parallel Plate Plastometer

Masatoshi Sato
Noriaki Emura
Yujiro Kosaka

Polymer blends was made by mixing high density polyethylene with isotactic polybutene-1. Apparent viscosity of the polymer blends in the molten state was measured using a parallel plate plastometer. The relations between the viscosity and the composition of the blends was studied by using Takayanagi's model.

The activation energy of the melt flow was also calculated. The results of the studies shows ;

1. The apparent melt viscosity of the blends conforms to Takayanagi's model, i. e. it is shown by the parallel model in the region of less amount of polyethylene, while it approaches the series model in the region over 0.3 of the volume fraction of polyethylene.
2. The melt viscosity of the blends was found to satisfy Andrade's equation within the temperature range of 143~182°C, and the activation energy of the viscous flow was found to be 8.5~12.1 Kcal/mol.

1. ま え が き

前報¹⁾でのべたように、ポリオレフィンブレンド系の熔融粘度は厳密には混合組成の対数平均では示されなかった。この原因として混合ポリマーの相溶性、混合様式あるいは entanglement などが混合組成とともに変化することを予測した。

本報ではポリオレフィンを主体とした混合系のうち、高密度ポリエチレンとアイソタクチックポリブテン-1との混合系について、平行板プラストメーターにより低せん断速度領域すなわちニュートン流体域での熔融粘度

を求めた。そして、高柳の高分子混合系の理論³⁾から模型を考え、熔融粘度と混合組成比の関係より、その混合様式について検討した。

2. 実験方法

[1] 試料調整

試料として用いた高密度ポリエチレンおよびアイソタクチックポリブテン-1の性状は前報¹⁾に示した。この両者を一定の組成に混ぜ、4"×8"ミキシングロールで 150°C、20分間混練を行ない、次いで 160°C、150kg/cm²、10分間の条件のもとで厚さ 2 mm の

金型を用いて成形した。ポリエチレンとポリブテン-1の組成比はポリエチレンの重量分率で 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0の6つをとりあげた。

[2] 試験装置

装置は東洋精機製の平行板プラストメーターを使用した。二枚の金属板の間に試料を入れて熔融粘度を測定する装置でこの略図を図1に示した。

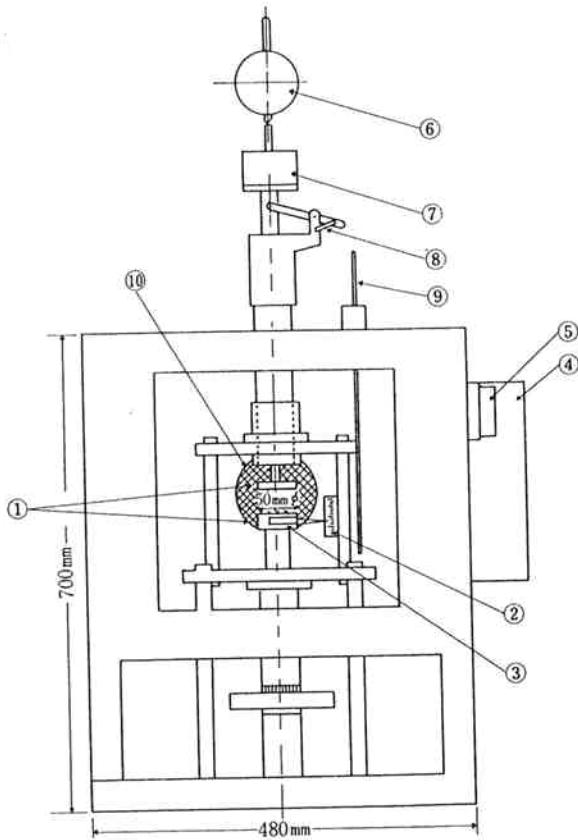


図1 平行板プラストメーター

- ①平行板 ②目盛板 ③指針 ④配電盤
- ⑤パイメタル ⑥ダイヤルゲージ
- ⑦荷重 ⑧荷重レバー ⑨温度計
- ⑩攪拌用プロペラカバー

[3] 試験法

[1] で作った厚さ 2 mm の板を室温で 2 日以上放置した後、直径 5.0 cm の円板を切りとり、試料とした。装置温度を少なくとも 1 時間以上設定値に保った後、この試料をセロファンにはさんで 2 枚の平行板の間にそう入した。15 分間放置後一定荷重 2.0 kg をかけ、厚さ h (cm) の時間的変化を上部のダイヤルゲージにより追跡した。

ここでは試料が平行板よりはみだす場合を採用した。この場合の厚さ h の時間的変化は Dienes ら⁴⁾に

よれば次式であらわされる。

$$1/h^2 = (4F/3\pi a^4) \cdot \frac{t}{\eta} + c \quad \dots\dots (1)$$

ただし

- h : 時間 (sec)
- F : 荷重 (dyne)
- a : 平行板の半径 (cm)
- η : 熔融粘度 (poise)
- c : t = 0 のときの 1/h² の値

したがって、熔融粘度を求めるためには 1/h² と t との関係図を描き、直線部分の勾配 m から(1)式より η を算出することができる。

$$m = (4F/3\pi a^4) \cdot 1/\eta \quad \dots\dots (2)$$

ここに F = 980 × W (g · cm/sec²)

W = 2.0 × 10³ (g)

a = 2.5 (cm)

であるから(2)に代入して

$$\eta = (2.12 \times 10^4) / m \quad \dots\dots (3)$$

となる。ただし m は勾配 (1/sec · cm²)

以下、熔融粘度は式(3)より求めた。

試料をセロファンではさんだ理由は、試料が平行板に粘着するのを防ぐことと、板上に正しく置き易いためである。セロファンの代りに Al 箔、薬包紙で行なっても同様の結果が得られた。

測定温度は 143°C, 161°C, 182°C の 3 点をとった。

3. 実験結果および考察

[1] 厚さの時間的变化

1/h² の時間的变化の一例を表 1 に示した。

これらの表より、縦軸に 1/h² を、横軸に t をとりグラフに描き、小出ら⁵⁾の方法にしたがい四要素模型を考え、グラフの直線部分が粘性変形にあずかるとして勾配 m を求め、この m を(3)式に代入して熔融粘度 η を算出した。この方法の矛盾について荒井ら⁶⁾により報告されているが、現在なお不明な点が多く、ここでは直線部分がニュートン流であるとして解析した。したがってここで求めた熔融粘度 η は平行板プラストメーターで測定したみかけの熔融粘度を意味している。

[2] 熔融粘度と混合組成の関係

[1] で求めた勾配 m および熔融粘度 η を表 2 に示した。

高分子混合物の粘度は野原⁷⁾によると、対数平均の式が成立すると報告されている。ポリエチレン-ポリブテン-1 の混合体の熔融粘度 η_m は、ポリエチレンお

表1 1/h²の時間的变化 (温度161°C)

t (sec)	1/h ² (cm ⁻²)					
	PE	PE80	PE60	PE40	PE20	PB-1
0	22.3	19.5	21.3	21.3	18.2	21.4
30	31.6	25.8	—	22.8	20.3	—
40	33.8	—	—	—	—	—
50	35.9	—	27.1	—	—	24.8
60	37.8	30.1	—	24.6	21.2	—
80	41.9	33.1	—	—	—	—
100	46.0	—	31.9	26.7	21.9	—
120	49.6	38.3	33.8	27.6	22.4	26.2
150	55.7	42.4	—	29.1	22.8	26.5
180	61.0	46.2	39.1	30.4	23.4	27.1
210	67.2	50.3	—	—	—	—
240	73.1	54.0	44.5	33.1	24.5	27.9
300	85.0	61.5	49.6	35.6	25.5	28.7
360	—	69.4	54.5	38.1	26.5	29.5
420	108	77.6	59.6	40.8	—	—
480	119	85.7	65.0	43.3	28.6	30.9
540	—	—	—	46.0	—	—
600	144	102	75.7	—	30.5	32.5
720	169	119	85.7	—	32.5	33.8
840	—	135	97.0	—	34.5	—
1020	207	159	112	68.2	37.2	—
1200	272	185	130	77.6	40.1	39.3
1380	—	210	146	87.4	43.0	—
1560	—	240	164	97.0	45.7	—
1800	416	279	188	110	49.6	—

表2 勾配と熔融粘度

温度 [°C]	ポリエチレン 重量分率	勾配 m [cm ⁻² sec]	熔融粘度 η [Poise]
143	1.0	160×10 ⁻³	1.33×10 ⁵
	0.8	87.5×10 ⁻³	2.42×10 ⁵
	0.6	54.0×10 ⁻³	3.93×10 ⁵
	0.4	23.2×10 ⁻³	9.14×10 ⁵
	0.2	8.80×10 ⁻³	24.1×10 ⁵
	0	6.25×10 ⁻³	33.9×10 ⁵
161	1.0	196×10 ⁻³	1.08×10 ⁵
	0.8	134×10 ⁻³	1.58×10 ⁵
	0.6	86.0×10 ⁻³	2.47×10 ⁵
	0.4	44.0×10 ⁻³	4.82×10 ⁵
	0.2	15.6×10 ⁻³	13.6×10 ⁵
	0	11.6×10 ⁻³	18.3×10 ⁵
182	1.0	340×10 ⁻³	0.624×10 ⁵
	0.8	222×10 ⁻³	0.955×10 ⁵
	0.6	136×10 ⁻³	1.56×10 ⁵
	0.4	68.0×10 ⁻³	3.12×10 ⁵
	0.2	29.2×10 ⁻³	7.26×10 ⁵
	0	21.2×10 ⁻³	10.0×10 ⁵

よびポリブテン-1の粘度をそれぞれ η_e, η_b, ポリエチレンの容量分率を φ とすれば

$$\log \eta_m = \phi \log \eta_e + (1-\phi) \log \eta_b \dots (4)$$

の式が成立するはずであるが、実際には log η_m と φ の間には直線関係が成り立たず、図2のような曲線となる。

そこで白木ら²⁾が行なった方法で高柳²⁾の混合理論により考察した。この混合理論によると二種の分子の混合状態の極端な場合としてシリーズ混合とパラレル混合との2種があり、それぞれ図3、図4に示した。

図3の(1)でシリーズ混合系では応力方向に対してEとBとが交互に働く場合で、この状態に対するモデルとしては図3(2)のようになる。

図4(1)のパラレル混合系ではEとBが別々に応力方向に連続している状態で、この状態のモデルとしては図4(2)のようになる。

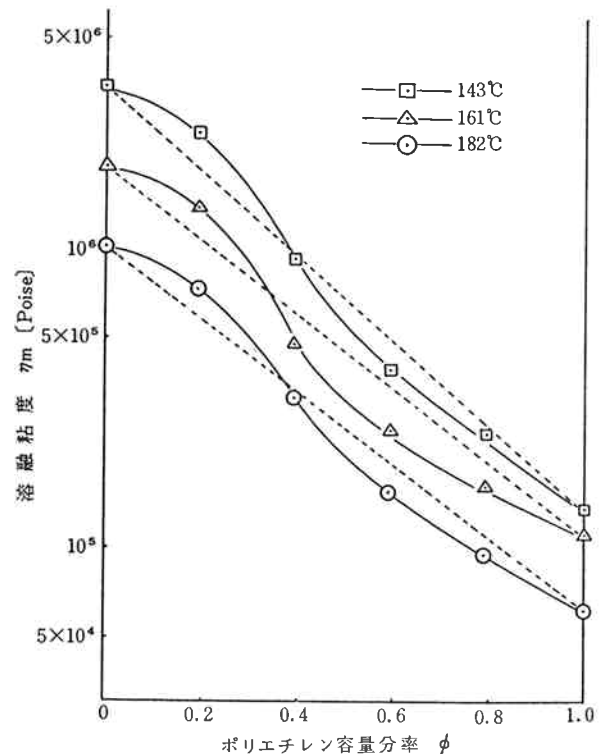


図2 熔融粘度と混合組成

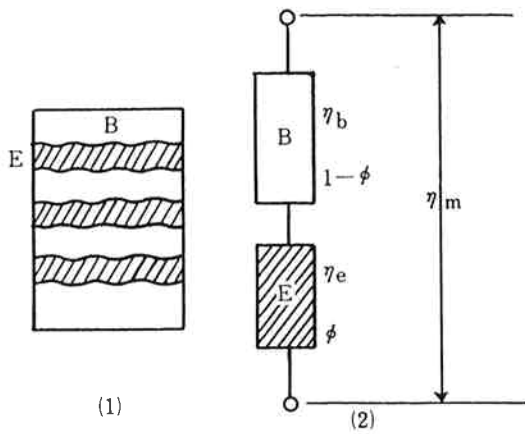


図3 シリーズ混合モデル
B: PB-1 成分 E: PE 成分

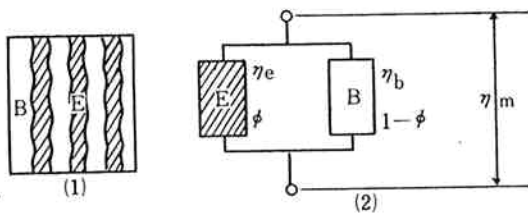


図4 パラレル混合モデル
E: PE 成分 B: PB-1 成分

この両者のモデルから混合体の熔融粘度 η_m は次式で与えられる。

$$\text{シリーズ系 } \eta_{m \cdot s} = \frac{1}{(1-\phi)/\eta_b + \phi/\eta_e} \quad \dots (5)$$

$$\text{パラレル系 } \eta_{m \cdot p} = (1-\phi)\eta_b + \phi\eta_e \quad \dots (6)$$

(5), (6)式を用いてポリエチレン-ポリブテン-1系につき η_m を計算した結果のうち、161°Cのものを図5に示した。図2でわかるように3つの曲線は同じ傾向を示しているので、以下161°Cのものについて検討する。

図5よりポリエチレンにポリブテン-1をわずかに混合したときはシリーズ系をとり、ポリブテン-1にポリエチレンを混合したときはパラレル系をとることがわかる。したがって、シリーズ系とパラレル系を同時に含むような模型を用いないと説明できない。そこで図6の模型を考える。

図6において、 ψ はパラレル系部分の容量分率、 λ はパラレル系部分のうちのポリブテン-1の容量分率で、 $\lambda\psi$ はポリブテン-1の容量分率 $1-\phi$ にひとしく、 λ あるいは ψ は B の形状係数に対応する。この模型の

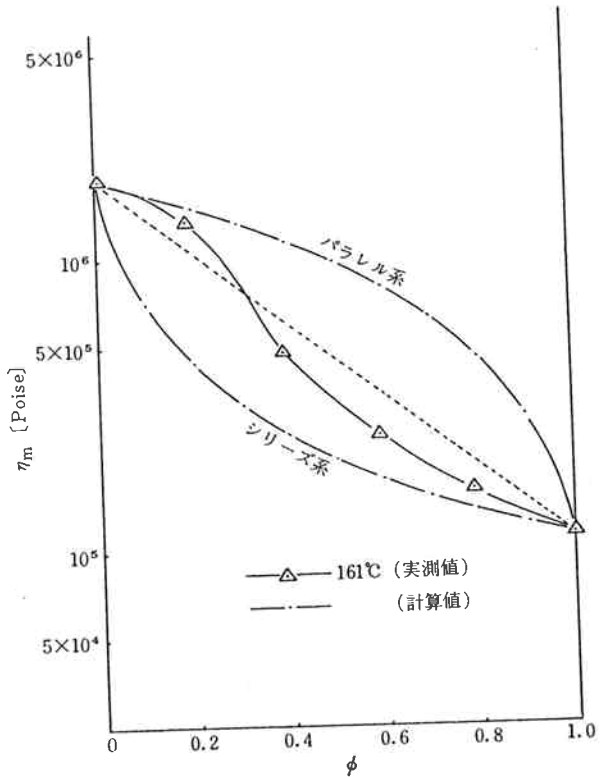


図5 シリーズ系、パラレル系の熔融粘度と組成

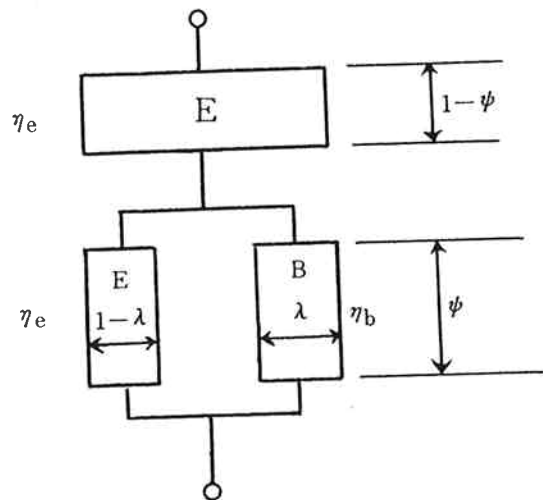


図6 複合模型
E: PE 成分 B: PB-1 成分

熔融粘度 η_m (7)式で表わされる。

$$\eta_m = \left[\frac{\psi}{\lambda\eta_b + (1-\lambda)\eta_e} + \frac{1-\psi}{\eta_e} \right]^{-1} \quad \dots (7)$$

また、 λ , ψ とポリエチレンの容量分率の間には次の関係がある。

$$\lambda\psi = 1-\phi \quad \therefore \phi = 1-\lambda\psi \quad \dots (8)$$

λ あるいは ψ を一定にして(7), (8)式より η_m と ϕ との関係を求め、図示すると図7のようになる。

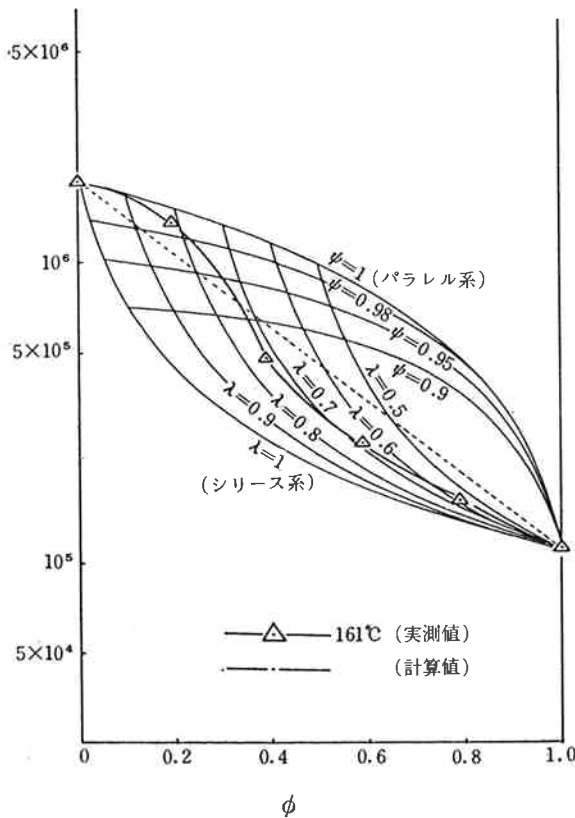


図7 複合模型の溶融粘度

図7から、実測値は ϕ の0近傍では平行系を示し、 ϕ がほぼ0.3以上になると $\lambda=0.7$ の曲線に近くなることがわかる。すなわち、 $\phi=0.3$ 以上では平行系部分のポリブテン-1の容量分率 λ は常に0.7の一定値をとる。このときの ψ は ϕ と(8)式より $\psi=1-0.7\phi$ の関係があり、1より0まで変化し、シリーズ系部分をなす割合を示している。

この溶融状態におけるブレンド体は、 ϕ が0.3付近で混合形態に大きな変化があるのではなからうか。

[3] 流れの活性化エネルギー

高分子混合体の溶融粘度 η_m の温度係数をしらべるために組成の異なったものについてそれぞれ $\log \eta_m$ と $1/T(^{\circ}k)$ との関係図をかいてみると、図8のようになった。

ポリエチレン単独のものを除けばほとんど直線となり、 $143^{\circ}C-182^{\circ}C$ の範囲ではいわゆる Andradeの式(9)が成立する。

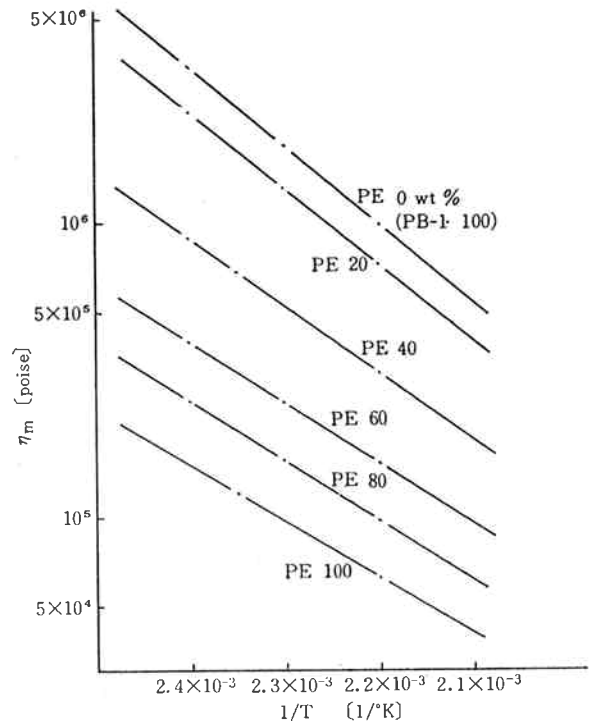


図8 溶融粘度と温度との関係

Andrade の式

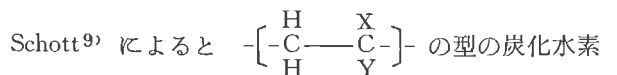
$$\eta_m = A e^{\frac{E}{RT}} \dots \dots \dots (9)$$

ここにEは粘性流れの活性化エネルギー

図8より直線の勾配を求めこれより流れの活性化エネルギー E (Kcal/mole) を計算した値を表3に示した。

高密度ポリエチレンの活性化エネルギーは6.5~7.5 Kcal/mol⁸⁾といわれており本報の値はやや高い。しかし、一般に分子量や分岐度が大きくなるとともに大きくなるので正確には比較し難い。

一方ポリブテン-1については、従来報告がないが



の活性化エネルギーは次式で示されるという。

$$\log E = 0.784 + 0.0060 V_{X+Y} \dots \dots \dots (10)$$

V_{X+Y} ; 二つの置換基X, Yの沸点におけるモル体

表3 ポリエチレン-ポリブテン-1系混合体の粘性流れの活性化エネルギー

ポリエチレン組成 (wt%)	0	20	40	60	80	100
E (Kcal/mole)	12.1	11.9	11.1	9.19	8.77	8.55

積の合計。

いまH原子のモル体積を 3.7ml, C原子のそれを 14.8ml とする¹⁰⁾ と $V_{x+y}=51.8\text{ml}$ となり $\Delta E=12.4\text{ Kcal/mol}$ をうる。この値は実測値とよく一致し、妥当な値と考えられる。

また表3の値を図示すると図9のようになる。この

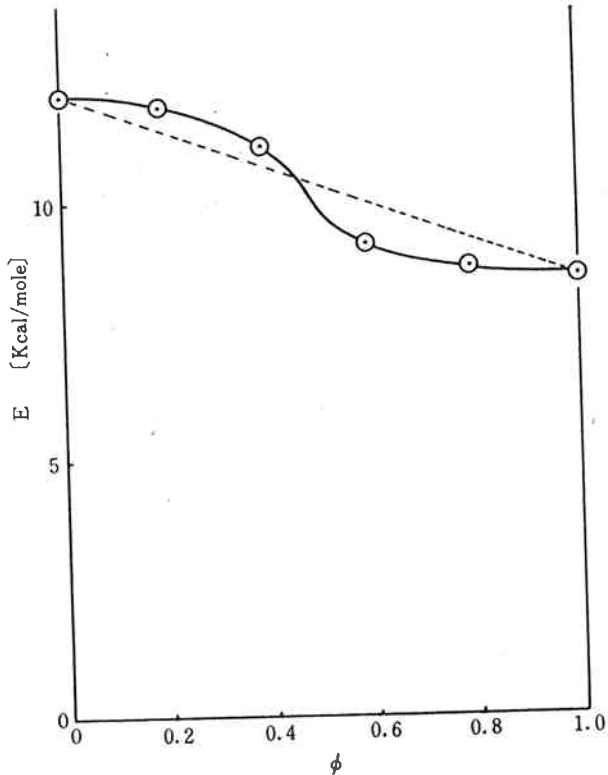


図9 活性化エネルギーと混合組成

曲線は活性化エネルギーの加成性を考えた点線の上下にある。すなわち ϕ が小さいときは直線の上側にあり ϕ が大きくなると直線の下に行く。図2の溶融粘度の

場合と同じである。流れの活性化エネルギーと混合様式の関係はほとんど研究されておらず、現象論的に説明もつけられるが、詳細については別に考察したい。

4. むすび

ポリエチレン-ポリブテン-1系混合体の溶融粘度を平行板プラスメーターを用いて一定荷重 2 kgのもとで温度をかえ測定した。

この系の混合体の溶融粘度は高柳の混合模型でよく説明される。すなわち、ポリエチレンの非常に少ないときはパラレル系の挙動を容量分率 0.3 以上では $\lambda=0.7$ となり、パラレル系部分の組成を一定にし、しかもシリーズ系の挙動を示す。

また、混合体の溶融粘度は 143-182°C の範囲で各組成ごとに Andrade の関係式が成立し、その活性化エネルギーは 8.5~12.1 Kcal/mol の間にあった。

文 献

- (1) 江村, 松村, 小坂: 東曹研報 8, 68 (1964)
- (2) 白木, 関本: 工化, 65, 444 (1962)
- (3) 高柳, 針間, 岩田: 材料, 12, 389 (1963)
- (4) G. J. Diene, H. F. Klemm: J. Appl. Phys., 17, 458 (1946)
- (5) 小出, 久保田, 高盛: 日本ゴム協会誌 24, 1 (1951)
- (6) 荒井, 中久ら: 工化, 63, 427 (1960)
- (7) 野原: 高分子化学 12, 527, 542 (1955)
- (8) H. Schott, W. S. Kaghan; J. Appl. Polymer Sci. 5, 175 (1961)
- (9) H. Schott: J. Appl. Polymer Sci., 6, S29 (1962)
- (10) S. Glasstone; The elements of physical chemistry p. 147 (1954), Maruzen.