

発泡ポリマーの溶融流れに関する研究

TSUTSUI, Makoto / ITO, Katsuhiko / 筒井, 誠 / 崎野, 清憲
/ SAKINO, Kiyotaka / 伊藤, 勝彦

(出版者 / Publisher)

法政大学工学部

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

Bulletin of the Technical College of Hosei University / 法政大学工学部研究集報

(巻 / Volume)

19

(開始ページ / Start Page)

17

(終了ページ / End Page)

23

(発行年 / Year)

1983-03

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00004099>

発泡ポリマーの溶融流れに関する研究

崎野清憲^{*}・伊藤勝彦^{*}・筒井誠^{*}

Study on Extrusion Flow of Foamed Polymer Melts

Kiyotaka SAKINO, Katsuhiko ITO and Makoto TSUTSUI

Abstract

Experimental study was performed to investigate extrusion flow behavior through capillary die and barus effect of foamed polymer melts. Conical dies having capillary ratio of 5 were used. Entrance angles of the conical region in the dies were 180, 120, 90, 60, 45 and 30 degrees. Test polymer used in this experiment was polyvinylchloride (PVC) with azodicarbonamide as chemical blowing agent. The concentrations of blowing agent in PVC were 0.3 wt.% and 1.0 wt.%. The extrusion load was applied to reservoir by cantilever system. The volumetric flow rate through capillary was measured by using a digital counter with a sensor. Extrusion temperatures in this experiment were carried out at 170 °C. The swelling of the extrudate on emerging from capillary exit is expressed as die swell ratio.

The bulk viscosity of polymer melt containing blowing agent is lower than that of the melt without blowing agent and the melt viscosity decreases with increasing concentration of the blowing agent. The maximum values of shear rates at die wall increase with the increase of blowing agents and the corresponding entrance angles shift to lower values for polymer melts with blowing agents of 0.0 wt.%—1.0 wt.%. Die swell ratio increases with increasing concentration of the blowing agent, extrusion pressure and decreases with decreasing entrance angle of conical region. The recoverable elastic strain of polymer melt containing blowing agent is lower than that of the melt without blowing agent.

§1. 緒言

発泡剤を含んだ溶融ポリマーは発泡剤からのガス発生により、流動特性やダイスウェル挙動を非常に複雑で顕著にすることが良く知られている。近年、それらの挙動は Han, CHANG DAE^{ら¹⁻²⁾}によって、発泡剤の分解とガス気泡の成長度合という観点より徐々に解明されてはきているが、発泡ポリマーのダイスウェルに影響を与える押し出しダイの形状変化等についての詳しい報告はあまりない。

そこで、本研究ではダイの形状変化が発泡ポリマーに及ぼす影響をダイ細管路への流入角度

* 機械工学科

を 180, 120, 90, 60, 45, 30 degrees と変えることにより実験的に解析してみた。

§ 2. 実 験

2.1 試 料

実験試料はわが国で最も一般的に用いられている三菱樹脂(株)製の塩化ビニル樹脂 (PVC) に発泡剤を添加したものを用いた。発泡剤としては化学発泡剤のアゾジカルボンアミド (ADCA) を用いた。ADCA は通常固体であるが、空気中では 200°C 前後で熱分解しガスを発生する。本実験の PVC 中では発泡助剤を加えることにより、概略数十度の範囲内に分解温度を下げている。発生したガスは、ほとんどが二酸化炭素と二酸化窒素であり無色、無臭、難燃性、保存性が良好である。

2.2 実験装置と方法

本実験における発泡ポリマー押し出し装置概略図を Fig. 1 に、押し出しレオメーター本体を Fig. 2 に示す。

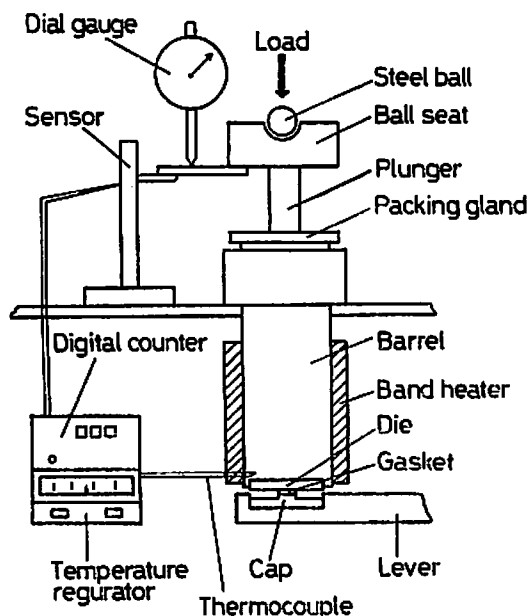


Fig. 1 Diagram of experimental device.

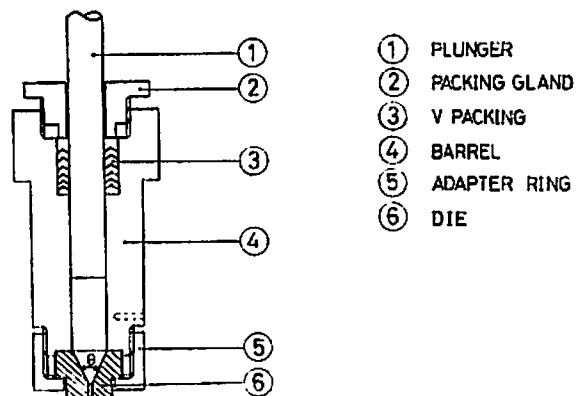


Fig. 2 Cross sectional view of the extrusion barrel with a die.

実験に使用する発泡剤は熱分解によりガスを発生するので、試料挿入部分であるバレル内部とプランジャーの間には、テフロン製のVパッキンを

数個設置して密封性を保持してある。また、ダイ出口からの樹脂やガス洩れを防ぐためにガスケットを介して、てこ式レバーで水平に、そして強力に出口を密封してある。なお、実験開始の時はこのレバーを素速くはずして測定を行う。バレル下端にねじ込み式リングにより固定されている押し出しダイの形状寸法は、細管路内径が $D=1\text{mm}$ 、長さ $L=5\text{mm}$ で、流入部分がコニカル状になっている。本実験では、ダイ細管路部分の $L/D=5$ の比は一定とし、コニカル部分の流入角度を6種類に変化させている。各ダイの断面形状を Fig. 3 に示す。

バレル内部に充てんされた試料は、バレル外壁に取り付けられたバンドヒーターによって加熱

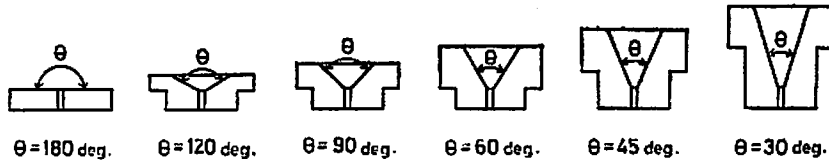


Fig. 3 Cross sectional view of various dies.

溶融され、クロメルアルメル熱電対を検出端とする温調器により測定温度が保たれる。測定温度は PVC の熱分解温度と発泡剤のガス発生温度を考慮に入れ、 $T=170^{\circ}\text{C}$ を選んだ。

溶融ポリマー押し出しに用いる荷重伝達機構は片持はり式を用い、プランジャー上部に作用する荷重方向がアームの角度変化に影響を受けずに、常に垂直荷重であるように球座を介してある。試料がプランジャーより受ける荷重は $L=19.5\sim 43.5\text{ kg}$ の範囲である。

押し出されたポリマーの容積流量は、一定区間に作動するセンサー付デジタルカウンターを用いて、プランジャーの下降速度より求めた。

流動特性に用いる関係式は以下のごとくとする。

$$\eta_a = \tau_w / \dot{\gamma}_w \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_w = 4Q / (\pi R^3) \quad (2)$$

$$\tau_w = (-\partial p / \partial z) \cdot R / 2 \quad (3)$$

ここにおいて

η_a : 溶融ポリマーの見かけの粘性 (dyne·sec/cm²)

τ_w : 管壁における剪断応力 (dyne/cm²)

$\dot{\gamma}_w$: 管壁における剪断速度 (sec⁻¹)

Q : 容積流量 (cm³/sec)

R : 管路半径 (cm)

$(-\partial p / \partial z)$: 管路軸方向における圧力勾配 (dyne/cm³)

また、大気中に押し出されたポリマーのスウェル比 (N) は、以下のごとく定義した。

$$N = D' / D \quad (4)$$

ここにおいて、 D は細管路の直径で、 D' は押し出されたポリマーの直径である。なお、 D' は押し出されているポリマーを近接撮影によって測定したものである。

§ 3. 結果と考察

3.1 流動特性

Fig. 4 には発泡剤含有量 (G) を助変数とする剪断応力 (τ_w) と剪断速度 ($\dot{\gamma}_w$) の関係を示してある。同一量の G における $\tau_w - \dot{\gamma}_w$ 線図には曲線的関係があり、 τ_w が大きくなるほど $\dot{\gamma}_w$ は緩やかに増加している。 G による影響を考えた場合、一定の τ_w においては G が多い程 $\dot{\gamma}_w$ は増大

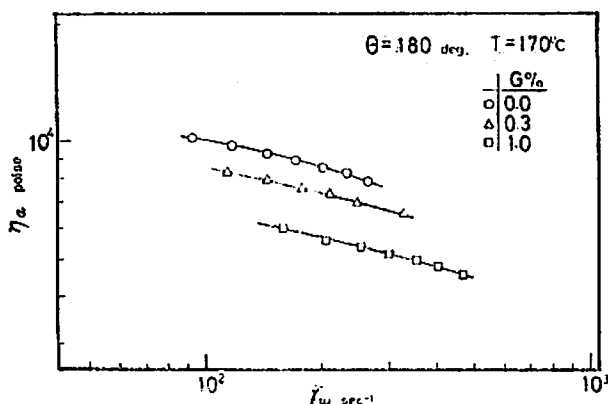


Fig. 4 Wall shear stress vs. shear rate for PVC with and without ADCA.

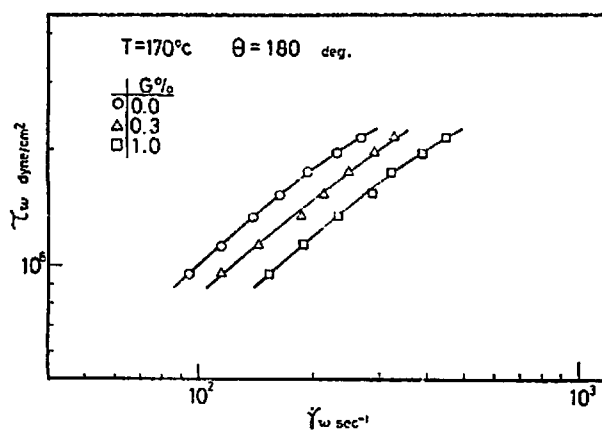


Fig. 5 Viscosity vs. shear rate for PVC with and without ADCA.

%の $\dot{\gamma}_w - \theta$ 線図は最初 θ が減少するにつれ $\dot{\gamma}_w$ を増加させているが、 $\theta = 90 \text{ deg.}$ を最大値として後は減少している。 $G = 0.3 \text{ wt.}\%$ の $\dot{\gamma}_w - \theta$ 線図においては $\theta = 60 \sim 45 \text{ deg.}$ 付近に $\dot{\gamma}_w$ の最大値が生じている。そして、 $G = 1.0 \text{ wt.}\%$ の $\dot{\gamma}_w - \theta$ 線図の場合、 $\theta = 60 \text{ deg.}$ 付近より急激に増加状態は減少しているが最大値を生じるまでには至っていない。このように θ の変化により $\dot{\gamma}_w - \theta$ 線図に最大値を生じるのは、 $\theta = 180 \text{ deg.}$ の時細管路入口で非常に乱れていたポリマー流線がコニカル状の入口が生じることにより、連続的に、そして滑らかに細管路部分に流入する。しかし、 θ が減少することはコニカル部分の壁面積が増大することであり、その増加した壁面より受ける摩擦抵抗により

し、 $\tau_w - \dot{\gamma}_w$ 線図は右に移行している。Fig. 5 は Fig. 4 における縦座標 τ_w を熔融ポリマーの粘性(η_a)に置き換えた $\eta_a - \dot{\gamma}_w$ 線図である。 η_a は $\dot{\gamma}_w$ の増加とともに減少している。また、同一 $\dot{\gamma}_w$ においても G が多い程 η_a は減少し $\eta_a - \dot{\gamma}_w$ 線図の位置を下降させている。以上の事柄より、 $\tau_w, \dot{\gamma}_w, G$ の増加は熔融ポリマーの粘性を低下させ、流れ易くしていることが分かる。

Fig. 6 は横座標にダイ細管路への流入角度 (θ) をとり、 $T = 170^\circ\text{C}$ 、 $\tau_w = 1.74 \times 10^6 \text{ dyne/cm}^2$ における G を助変数とした $\dot{\gamma}_w - \theta$ 線図である。各 θ における G による $\dot{\gamma}_w - \theta$ 線図の上下の位置関係は変わらないが、 $\theta = 90 \text{ deg.}$ 以降は各線図間のひらきが大きくなり、線図形状に大きな違いを生じている。 $G = 0.0 \text{ wt.}$

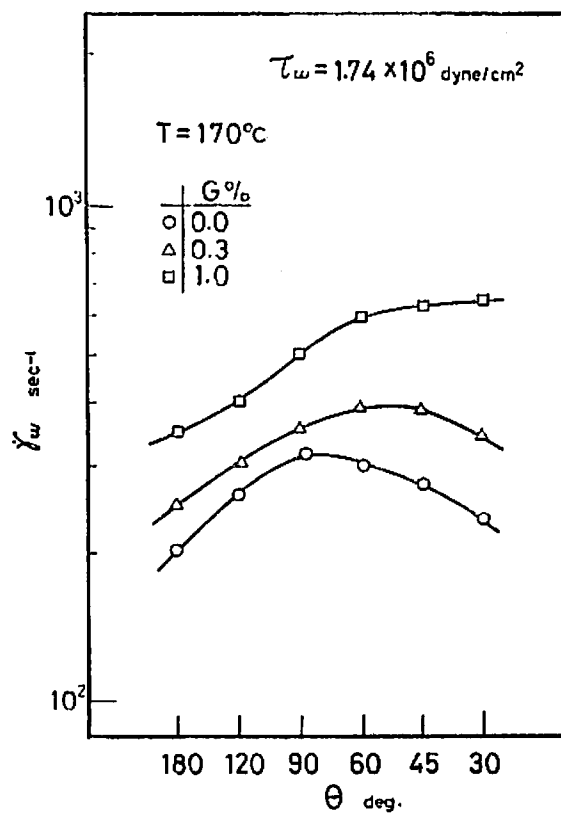


Fig. 6 Wall shear rate vs. conical entrance angle for PVC with and without ADCA.

逆にポリマーの流れは阻止される。この両者の関係が $\dot{\gamma}_w - \theta$ 線図に増減を生じさせる要因になっていると考えられる。発泡剤含有量が多くなる程 $\dot{\gamma}_w - \theta$ 線図に生じる $\dot{\gamma}_w$ の最大値が θ の小さい方に移行しているのは、ポリマー中に溶解している発泡剤が潤滑剤的作用により壁面との抵抗緩和を行っているからと思われる。

3.2 スウェル比

通常、加熱熔融されたポリマーは粘弾性流体となり、狭い所から広い所へ押し出されたとき大きく膨らむ特質、つまりスウェル現象を有することが知られている。この現象はポリマーの弾性回復に起因するといわれている。また、熔融ポリマー中に発泡剤が含まれると熱分解した発泡剤からのガス気泡の成長により、その挙動はいっそう顕しいものとなる。

Fig. 7にはダイ出口より大気中に押し出されている発泡ポリマーと無発泡ポリマーの状態図を示してある。 l はポリマーのスウェル現象が最大値、つまり D' が一定値に達したダイ出口からの距離である。

発泡剤の有無による N と l の関係は Fig. 8 に示す。発泡ポリマーは無発泡ポリマーに比べ最大値に達する l , N ともに大きいことが分かる。しかし、 l が約 2 mm の所まで無発泡ポリマーの N の方が大きく、その後は位置が逆転している。このことは、発泡剤がポリマー中に溶解することにより、ポリマー自身の弾性を低下させていると考えることができる。そして、 l が 2 mm 以降発泡ポリマーの N が次第に大きくなっているのは、ポリマー中で発泡したガス気泡が徐々に成長しているからである。

Fig. 9 は τ_w を助変数とし、Fig. 10 は $\dot{\gamma}_w$ を助変数とした時の $T = 170^\circ\text{C}$, $G = 1.0 \text{ wt.}\%$ における $N - \theta$ 線図である。これらの図より、各 θ における N は τ_w , $\dot{\gamma}_w$ の増加とともに大きくなっている。これはポリマーの細管路流入の際受ける弾性ひずみが τ_w , $\dot{\gamma}_w$ に大きく支配されているからである。そして、 θ が小さくなるにしたがって N が減少しているのは、細管路流入部分においてポリマーが受ける弾性ひずみがコニカル状の θ が出現する

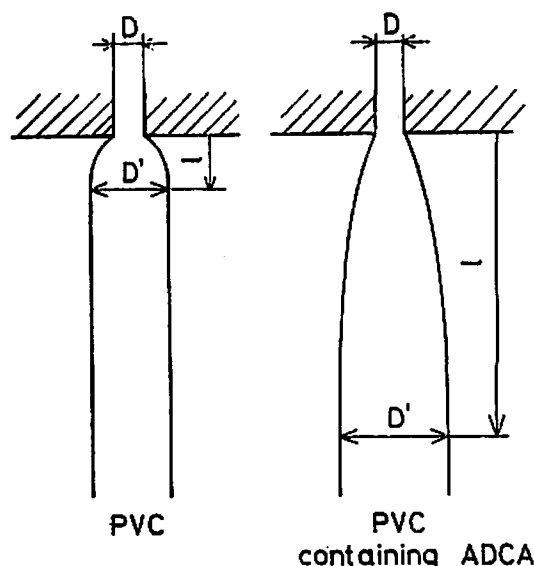


Fig. 7 Illustration of extrudates through die.

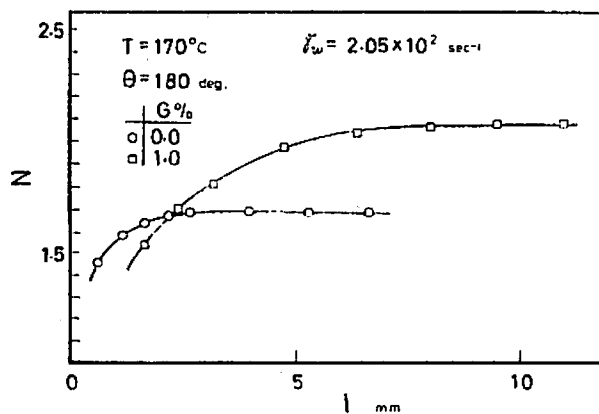


Fig. 8 Die swell ratio vs. length of extrudate for PVC with and without ADCA.

ことによって緩和されるからと思われる。Fig. 9 より τ_w 一定の場合 θ 減少による N 減少度合が小さいのは、Fig. 6 に示されるように θ 減少によって $\dot{\gamma}_w$ が実質的には増加しており、このことが Fig. 9 の N 減少を抑制しているのである。Fig. 10 図に示されるように、 θ による N 減少の度合は $\dot{\gamma}_w$ を一定として表した方が分かりやすい。また、 $\dot{\gamma}_w$ が高い領域ほど θ 減少による N の変化は少なく、 $\dot{\gamma}_w = 2 \times 10^2 \text{ sec}^{-1}$ を除くと $\theta = 60 \sim 45 \text{ deg.}$ 付近より N の減少率は小さくなり、 $\theta = 45 \text{ deg.}$ 以降一定状態になる傾向が見られる。

上記事象の要因を詳細に解明するには、可視的方法により、コニカルダイ内部におけるポリマーの流れ状態を知ることが望ましく、今後の期待される課題でもある。

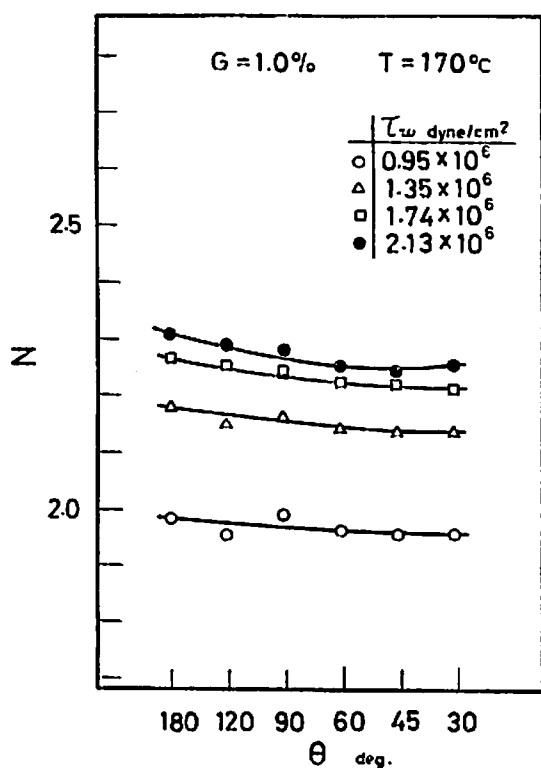


Fig. 9 Die swell ratio vs. conical entrance angle for PVC containing 1.0 wt.% of ADCA at various shear stress.

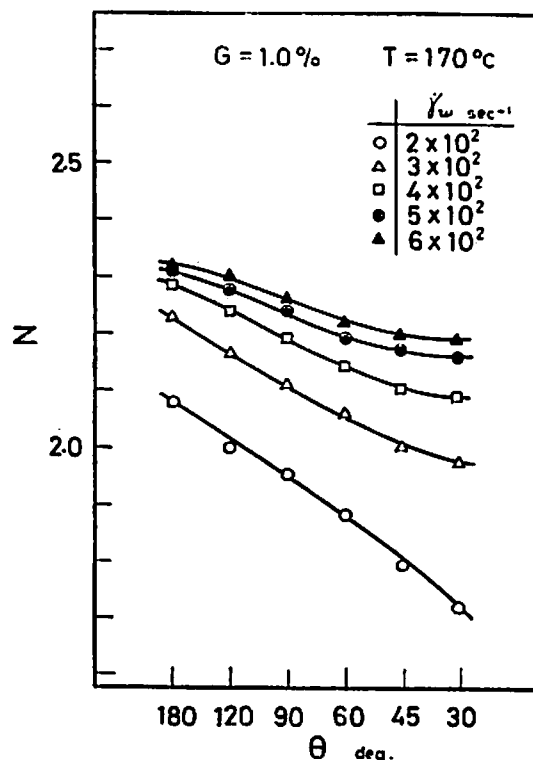


Fig. 10 Die swell ratio vs. conical entrance angle for PVC containing 1.0 wt.% ADCA at various shear rates.

§4. 結 言

発泡ポリマーの流動特性とスウェル比を種々の条件下で測定してきたが、結果を要約すると以下のごとくなる。

1. 発泡ポリマーの粘性は発泡剤含有量、剪断速度、剪断応力の増加とともに減少する。
2. ダイ細管路への流入角度変化による剪断速度の増減を調べると、無発泡ポリマーの場合、初め流入角度が小さくなるにつれ剪断速度は増大するが、流入角度 60 deg. 付近に最大値を生じた後は減少する。一方、発泡剤が含まれたり、含有量が増えると剪断速度が最大値を示

す流入角度は小さな方へと移行する。

3. 発泡剤の混入はポリマーのスウェル比を増大させるが、ポリマー自身の弾性力を減少させている。
4. 発泡ポリマーのスウェル比は剪断応力、剪断速度、特に発泡剤含有量に大きく支配される。また、ダイコニカル部の流入角度が小さくなるにしたがいスウェル比は減少する。そして、スウェル比の減少率は剪断速度の低い領域ほど顕著である。

謝 辞

本研究を行うにあたり、貴重なる試料を快く提供して下さった、三菱樹脂㈱の圓山氏に深く感謝の意を表す。

参考文献

- 1) C.D. Han and C.A. Villamizer, *Polymer Engineering and Science*, **18**, (1978) 687.
- 2) H.J. Yoo and C.D. Han, *Polymer Engineering and Science*, **21**, (1981) 69.