

同心二層流動におけるポリプロピレン/ポリスチレン溶融体界面スリップ

山形大院[○]小室綾平、Sathish K. Sukumaran、杉本昌隆、小山清人

Interfacial Slip between Polypropylene/Polystyrene Melts in Two-phase Concentric Flow

[○]Ryohei Komuro, Sathish K. Sukumaran, Masataka Sugimoto, Kiyohito Koyama

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University,

ABSTRACT: We have investigated slip at the interface between two immiscible polymer melts in capillary flow. We have modified the Mooney method [1], to enable the measurement of the interfacial slip velocity at the polymer/polymer interface. We found that the PP/PS interfacial slip occur above critical stress, $\sigma_{a-i}^* \approx 10^4$ Pa, and critical stress and power-law relationships between the interfacial slip velocity and the interfacial shear stress were not sensitive to the viscosity.

【1】緒言

高分子多層化技術は、異なる材料を積層させる事で、製品に様々な特性を併せ持たせる技術であり、包装、電子部品、医療品など様々な分野の製品に用いられている。その成形方法の一つとして、多層押出成形がある。多層押出成形は、各高分子材料を溶融させて押出した後合流させて共に押出す方法である。この時、特に異種高分子材料の場合、界面での吸着力が弱いために、条件によっては界面でスリップが発生すると考えられる。しかし、これまでは多層押出成形プロセスの複雑さや、界面スリップの評価方法が十分に確立されていない事などの要因から、多層流動における界面スリップ現象については不明点が多かった。

【2】目的

我々は、2層試料(Fig.2 参照)とキャピラリーレオメーターを用いて多層流動プロセスを単純化させ、非相溶系高分子溶融体界面間でのスリップ現象について検討した。

本研究では、非相溶系であるポリプロピレン(PP)とポリスチレン(PS)を用いて、液/液界面間でのスリップ挙動を明らかにする事を目的とした。

【3】実験方法

<試料・装置>

Fig.1に示すような粘弾性特性を持った数種のポリプロピレン(PP)とポリスチレン(PS)を用いた。各試料の分子量(M_w)と分子量分布(M_w/M_n)をTable1に示す。また、全ての試験において内層にPPを、外層にPSを用いた。装置はキャピラリーレオメーター(東洋精機製作所株式会社、キャピログラフ)を用いた。また、ダイは $L/D=40$, $D=1, 1.5, 2\text{mm}$ を用いた。

Table1 M_w and M_w/M_n for PP and PS.

Sample name	M_w	M_w/M_n
PP-A	410,000	4.19
PP-B	355,000	4.29
PP-C	289,000	3.64
PS	195,000	2.22

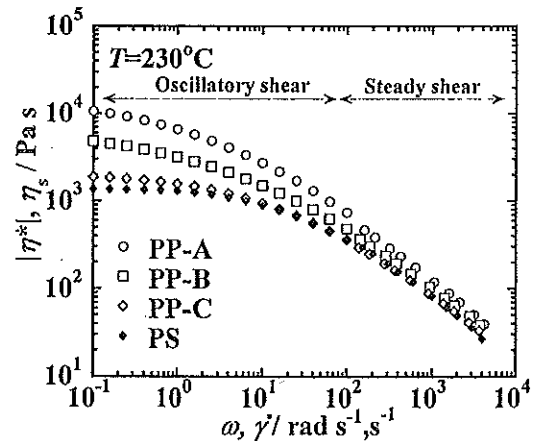


Fig.1 Complex Viscosity and steady shear viscosity for each sample at 230°C.

<界面スリップ速度>

Fig.2に、2層試料の断面図とキャピラリー内流速分布の模式図を示す。ここで、ダイの半径を R 、内層(PP)の半径を R_i 、試料全体の流量を Q 、PPとPSの流量をそれぞれ Q_{PP} 、 Q_{PS} 、PPとPSの流速をそれぞれ V_{PP} 、 V_{PS} とおくと、 Q は次式に従う。

$$Q = Q_{PP} + Q_{PS} = \int_0^{R_i} 2\pi r V_{PP} dr + \int_{R_i}^R 2\pi r V_{PS} dr \quad (1)$$

ここで、壁面スリップと界面スリップを考慮すると、式(1)は

$$Q = \pi \left[R_i^2 V_{s-i} + R^2 V_{s-w} - \int_0^{R_i} r^2 \left(\frac{dV_{PP}}{dr} \right) dr - \int_{R_i}^R r^2 \left(\frac{dV_{PS}}{dr} \right) dr \right] \quad (2)$$

V_{s-w} は壁面スリップ速度、 V_{s-i} は界面スリップ速度である。ここで、半径方向におけるせん断応力分布は次式に従う。

$$\frac{\sigma_w}{R} = \frac{\sigma_{a-i}}{R_i} = \frac{\sigma(r)}{r} \quad (3)$$

σ_w は壁面応力である。本研究では、外層(PS)の厚みがダイ半径と比較して非常に小さいことから $(R-R_i)/R \approx 10^{-3}$ 、 $R_i \approx R$ 、 $\sigma_{a-i} \approx \sigma_w$ と仮定する事が出来る (つまり $Q_{PS} \approx 0$)。式(2)中で、壁面スリップが発生しない場合 ($V_{s-w} = 0$)、 V_{s-i} は $Q/\pi R^3$ と $1/R$ プロットの傾きから評価する事が出来る。

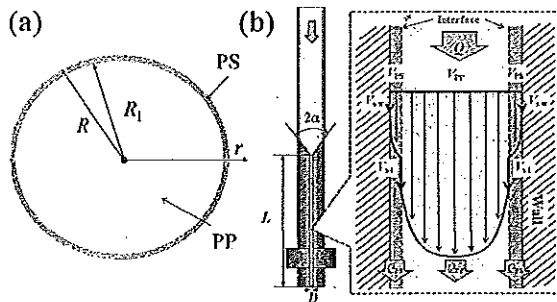


Fig.2 (a)Cross-section of PP/PS sample,(b)Cartoon of velocity distribution in capillary die.

【4】実験結果

粘度のおおよそ等しいPP-CとPSに関して、図3(a)にPP-C/PSの $Q/\pi R^3$ 対 $1/R$ プロットを示す。図3(a)より、グラフの傾きは、ある臨界せん断応力付近 ($\sigma_{a-i} \approx 10^4$ Pa) から増加し始めることが分かった (※同じせん断応力範囲内では、PP-C及びPSは壁面スリップは起きなかった)。この結果は、PP及びPS単体では壁面スリップが発生しない ($V_{s-w} = 0$) が、PP/PS積層流れにおいてスリップが発生することを示唆しており、式(2)より、図3(c)の傾きは、PP/PS積層界面間でスリップが発生していることを意味する。

同様の方法で他の試料系においても界面スリ

ップ速度を評価し、図3(b)にPP-A/PS, PP-B/PS, PP-C/PS界面スリップ速度の界面せん断応力依存性を示す。結果より、PP/PS界面スリップは $\sigma_{a-i} \approx 10^4$ Pa 以上で発生し、この臨界応力は、どの粘度比 (分子量比) に対して殆ど変わらないことが分かった。この臨界応力は、これまでに報告されている壁面スリップ発生時の臨界応力 ($\sigma_w \approx 10^5$ Pa) よりも一桁程小さい値であった。また、 V_{s-i} の σ_{a-i} 依存性はべき乗則 ($V_{s-i} = K\sigma_{a-i}^n$) に従い、そのべき乗則指数 n はおおよそ2であり、粘度比 (分子量比) に対して殆ど変わらないことが分かった。この結果より、液/液界面スリップ挙動は、(本研究で用いた分子量範囲内では) 分子量比の影響は殆ど無い事が分かった。

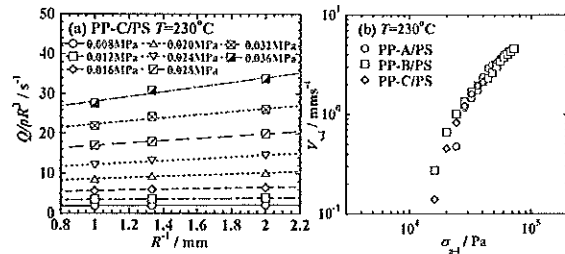


Fig.3 (a) $Q/\pi R^3$ vs $1/R$ plot of PP-C/PS, (b) V_{s-i} of PP-A/PS, PP-B/PS, PP-C/PS.

【5】結言

- ・PP及びPS単体では壁面スリップが発生しないが、PP/PS界面スリップは $\sigma_{a-i} \approx 10^4$ Pa 以上で発生する。
- ・界面スリップ発生時の臨界応力及び、べき乗則指数 n は、粘度比 (分子量比) の影響は殆ど無い。

【6】謝辞

本研究は、文部科学省による若手研究者の自立的な研究環境整備促進プログラム(山形大学)の一環として実施したものであり、関係者各位に感謝いたします。

【7】参考文献

- [1] Mooney, M., J. Rheol., 2, 210 (1931)