

非相溶系高分子溶融体の積層押出流動と液/液界面滑り

山形大院理工 ○小室綾平、Sathish K. Sukumaran*、杉本昌隆、小山清人

Relationship between the Coextrusion Flow in Immiscible Polymer Melts and the Liquid/Liquid Interfacial Slip

○Ryohei Komuro, Sathish K. Sukumaran*, Masataka Sugimoto, Kiyohito Koyama
Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University

ABSTRACT: We investigated interfacial slip using Polypropylene(PP)/Polystyrene(PS) with matched shear viscosity. As seen from this study, we demonstrated the existence of PP/PS interfacial slip in co-extrusion process by the visualization technique. Furthermore, we found that the interfacial slip does not depend on the flow geometry.

1. 緒言

非相溶系高分子の液/液界面スリップ挙動は、これまで主に回転型レオメーター[1]やスライディングプレート型レオメーター[2]を用いて検討されてきた。しかし、これらの研究手法では、液/液界面スリップ速度を評価するために、各層の粘度の平均値を“界面スリップが発生しない場合の積層材料の粘度(No-slip値)”とした、仮想値を算出する必要があった。そのため、従来の液/液界面スリップ速度評価法では、各層材料の粘度差が大きい場合の適用は困難であった。更に、従来法では多層押出成形過程のような比較的高ひずみ速度領域($>10s^{-1}$ 程度)での液/液界面スリップ速度の評価は困難であった。

したがって、実用的(工業的)には(1)粘度の異なる材料間、(2)多層押出流動過程、の両方において適用可能な液/液界面スリップ速度評価法によって、界面スリップ速度を評価する事が望ましいといえる。しかしながら、多層流動挙動の複雑さに起因して、現在まで多層押出流動での液/液界面スリップ速度評価方法は確立されなかった。

そこで、近年我々は(1)粘度の異なる材料間、(2)多層押出流動過程、の両方の場合において適用可能な液/液界面スリップ速度評価方法を提案し、非相溶系高分子溶融体の液/液界面スリップ挙動について検討を行ってきた

[3,4]。本稿では、「粘弾性がおおよそ等しい非相溶系高分子溶融体間の液/液界面スリップ」について可視化結果と応力測定結果の両方の結果から述べ、次稿[6]で「液/液界面スリップの粘度比の影響」について述べる事とした。

2. 実験方法

2.1 試料・装置

Fig.1 に示すように、殆ど同じ粘弾性を持ったポリプロピレン(PP)とポリスチレン(PS)を用いた。図1中の実線は、次式の Carreau-Yasuda モデルをPPとPSに対してフィッティングさせたものである。

$$\eta = \eta_0 \left\{ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right\}^{(n-1)/a} \quad (1)$$

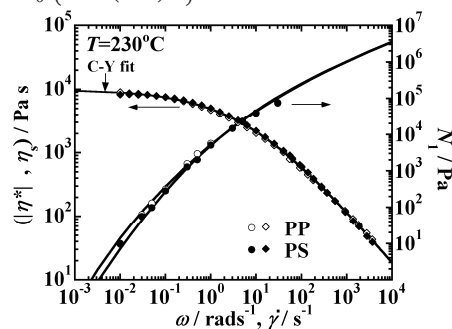


Fig. 1 $|\eta^*|$, η_s , and N_1 for PP and PS at 230°C.

共押出実験には小型の押出成形機(株式会社テクノベル製 ULT nano)を2台用いた。また、可視化実験では、試料に平均径 $3\mu m$ の蛍光粒子を少量添加し、粒子の流れを共焦点レーザー顕微鏡(横河電機株式会社製)で撮影する事によって、厚さ方向の流速分布を評価した(文献[3,6]参照)。

同心円二層流動において、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、キャピラリーダイは $L/D=40$, $D=1, 1.5, 2mm$ を用いた(文献[4]参照)。

2.2 液/液界面スリップ速度評価法

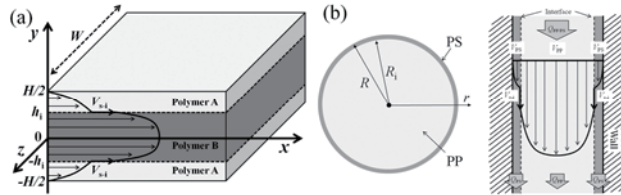


Fig. 2 Flow velocity distribution during (a) three-layer flow and (b) two-phase coaxial flow.

Fig. 2(a)に示すような二種三層流動における液/液界面スリップ速度は式(2)を用いた。液/液界面スリップ速度評価法は、文献[3]をご参照頂きたい。

$$\begin{cases} V_{s-i} = \frac{Q_{AB} - Q_{no-slip}}{2Wh_i} \\ Q_{no-slip} = 2 \int_0^{h_1} WyV_B^{(C-Y)} dy + 2 \int_{h_1}^{\frac{H}{2}} WyV_A^{(C-Y)} dy \end{cases} \quad (2)$$

また、Fig. 2(b)に示すような同心円二層流動での液/液界面スリップ速度は式(3)(4)を用いた。液/液界面スリップ速度評価法は、文献[4]をご参照頂きたい。

$$\begin{cases} V_{s-i} = \frac{Q_{PP/PS} - Q_{no-slip}}{\pi R_i^2} \\ Q_{no-slip} = \int_0^{R_i} 2\pi r V_{PP}^{(C-Y)}(r) dr + \int_{R_i}^R 2\pi r V_{PS}^{(C-Y)}(r) dr \\ Q_{PP/PS} = \pi \left[R_i^2 V_{s-i} + \frac{R_i^3}{\sigma_i^2} \int_0^{\sigma_i} \sigma^2 \left(-\frac{dV_{PP}}{dr} \right) d\sigma + \frac{R^3}{\sigma_w^2} \int_{\sigma_i}^{\sigma_w} \sigma^2 \left(-\frac{dV_{PS}}{dr} \right) d\sigma \right] \end{cases} \quad (3)$$

$$(4)$$

3. 結果と考察

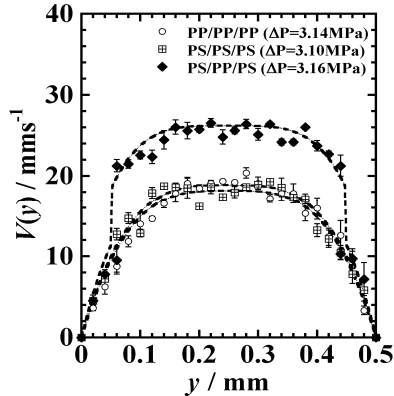


Fig.3 Velocity profiles for PP, PS, and PS/PP/PS at constant pressure gradient.

Fig. 3 に、PP/PP/PP、PS/PS/PS、PS/PP/PS のダイ厚み方向の流速分布（圧力勾配ほぼ一定）を示す。本研究で用いた PP と PS はほぼ等しい粘弾性を持つ事から、液/液界面スリップが発生しない場合、PP/PP/PP、PS/PS/PS、PS/PP/PS の厚み方向の流速分布は、全て同じになると予測できる。しかし、実際は PP/PP/PP

と PS/PS/PS の厚み方向の流速分布は同じであったが、PS/PP/PS の厚み方向の流速分布は、内層(PP)の流速が全体的に増加していることが分かった。この結果から、PP/PS 界面で液/液界面スリップが、実際に発生していることが分かった。

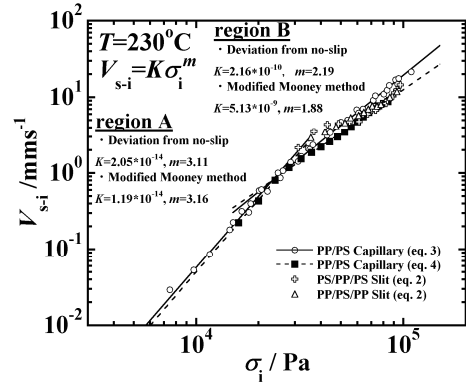


Fig.4 V_{s-i} as a function of σ_i for \blacksquare PS/PP/PS, \triangle PP/PS/PP, \circ PP/PS, and \blacksquare PP/PS.

Fig.4 に、二種三層系である PS/PP/PS (slit) と、その内層と外層を逆転させた PP/PS/PP (slit)、及び同心円二層流動(capillary)における PP/PS 系の界面スリップ速度の界面応力依存性を示す。結果より、界面スリップ速度は、ダイ形状や層構成に関わらず積層界面でのせん断応力によって関係づけられる事が分かった[4]。

4. 結言

- [1] PP/PS 界面において液/液界面スリップが実際に発生する事を、可視化実験により明らかにした。
- [2] 界面荒れの原因として、積層界面での粘弾性の差だけでなく、界面スリップもまた関与している。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (24350114) 及び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)の助成を頂き遂行された。

参考文献

- [1] Lee PC, Park HE, Morse DC, Macosko CW, *J. Rheol.*, 53:893-915, 2009
- [2] Park HE, Lee PC, Macosko CW, *J. Rheol.*, 54:1207-1218, 2010
- [3] Komuro R, Sukumaran SK, Sugimoto M, Koyama K, Measuring Slip at a Polymer/polymer Interface during Three-layer Flow, *Nihon Reorogi Gakkaishi* (to be published), 2013
- [4] Komuro R, Sukumaran SK, Sugimoto M, Koyama K, Slip at the Interface between Immiscible Polymer Melts I: Method to Measure Slip, *under review*, 2013
- [5] 小室綾平, Sathish K. Sukumaran, 杉本昌隆, 小山清人, 第61回レオロジー討論会, 2013, 米沢
- [6] Uematsu, H. Tanoue, S. Iemoto, Y. Sugimoto, M. Taniguchi, T. Koyama, K. *Appeared in International Polymer Processing* 2012/04, 434-441