

少量ポリマー評価装置の作製 ～ 1. 粘度測定、フィルム成形性評価～

Fabrication of Evaluation Apparatus for A Small Amount of Polymer ～ .Evaluation of shear viscosity and processability of film～

(山形大学) 植松英之、(正)杉本昌隆、(正)谷口貴志、(正)小山清人

Abstract

In this article, development of the extruder to evaluate shear viscosity and film processability by using a small amount of polymer (20~30g) have been reported. The co-rotating intermeshing twin screw extruder system consists of gear pump and second flow channel which polymer returns from downstream to upstream. The shear viscosity can be measured by controlling of flow rate with gear pump and detecting pressure difference with sensors in second flow channel. This extruder is possible to provide enough plasticization and precise flow rate. The viscosity measurement and film processability are successfully evaluated for a small amount of polymer.

Key word: A small amount of polymer/ viscosity measurement/ film processability

緒言

日本の化学産業は、競争力ある高付加価値の新規材料の創出に向けて、コンビナトリウムケミストリーなどの手法で膨大な種類の材料開発を進めているが、キログラム～トン単位を必要とする実製造評価がネックとなっている。通常、ラボスケールで重合されるポリマー量はグラム単位であり、これを用いて成形加工性能までできれば、開発のスピードは一気に高まり、また環境負荷が低減できる。しかし、現状では少量で加工性を評価できる装置（押出機）は少ない。

近年、食品包装や光学部品などへの機能性付与が盛んに取り組みられていることから、フィルム成形性を評価できる小型試験機の開発を目的とした。今回は、20～30gの材料を用いて、粘度測定とフィルム加工を同時に評価するための装置開発に関して報告する。

仕様決定と試験機設計

【仕様決定】

押し出し機は、熔融・混合性に優れることから、かみ合い型同方向回転二軸押し出し機（テクノベル社製 ULT nano）をベース装置として用いた。押し出し機には、戻り流路を設ける事で、L/D が短くて十分に可塑化できる。更に、スクリュウデザインも変更可能である事から、アロイ化・コンジット化へ対応できる。粘度は、戻り流路の流量と、その時発生する圧力勾配から粘度を計測する。そのため、流量を制御できるギアポンプ(GP)を導入し、

Hideyuki UEMATSU*, Masataka SUGIMOTO,
Takashi TANIGUCHI and Kiyohito KOYAMA
Dept. of Polymer Science and Engineering,
Yamagata University,
4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata,
992-8510, JAPAN
TEL:+81-238-26-3058, FAX:+08-238-26-3411
E-mail:uematsu@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

戻り流路へ圧力センサーを設置した。粘度測定におけるせん断速度範囲は、100～1000s⁻¹を目標にした。

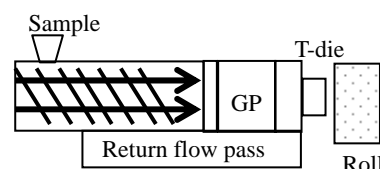


Fig.1 Illustration of the extruder in this study

【試験機設計】

Fig.1 に押し出し機全体の概要を示した。ベースの押し出し機のスクリュウ、バレル間の容積を考慮すると、GP 容積は 20cc 程度に制限される。ベースの押し出し機の耐圧性と同等、全体流路の耐圧は 35MPa 程度とし、フィルムグレードの材料の粘度測定及び押し出し成形を可能にする事を考慮しなければならない。GP の選定及び先端流路の最適化が、本試験機において非常に重要となる。

解析

【戻り流路】

スリット部を流れる流体の見かけのせん断速度 $\dot{\gamma}_{ap}$ 及び応力 τ を式(1)、(2)に示す¹⁾。ここでは、「樹脂量の制限」、「圧力センサーの設置」、「高せん断速度領域の粘度測定」を考慮し、流路をスリット形状にした。 W 、 h 、 L はスリット幅、ギャップ、長さを表している。式からわかるように、流量 Q とスリット形状でせん断速度が決まる。応力は、センサー間の距離 dL 、圧力差 dP で計算できる。

$$\dot{\gamma}_{ap} = \frac{6Q}{Wh^2} \quad \dots (1)$$

$$\tau = \frac{Wh}{2(W+h)} \frac{dp}{dL} \quad \dots (2)$$

[流路全体]

フィルムグレードの材料を流す時の圧力は、流量だけでなく、材料に依存するので、材料の流動特性を考慮した戻り流路及び戻り流路を繋ぐバイパス流路全体の設計を行い、GP の選定を行う必要がある。そこで式(3)~(5)を用いた²⁾。

$$Q = \frac{\pi R^3}{(\frac{1}{n})+3} \left(\frac{\Delta PR}{2\lambda L}\right)^{\frac{1}{n}} \dots (3)$$

$$Q = \frac{2wh^2}{(\frac{1}{n})+2} \left(\frac{\Delta Ph}{2\lambda L}\right)^{\frac{1}{n}} \dots (4)$$

$$\eta = \lambda \dot{\gamma}^{n-1} \dots (5)$$

式(3)、(4)は、円管流路、スリット流路における流量をそれぞれ表している。R は、円管の半径を表す。式(5)は、粘度曲線のフィッティング式である。既存のフィルムグレードの材料(PP、PE、PMMA、PET)の粘度曲線へフィッティングし、パラメータ λ、n を決定し、式(1)~(4)へ代入し、GP を選定し先端流路を設計した。

実験

本研究で作成した装置を用いて、粘度測定及びフィルム成形を行った。材料と試験温度を Table1 に示す。また、本装置と市販の粘度測定器(TA instrument 製 ARES)で測定したせん断粘度データを比較した。

Table1 Sample and test temperature

Sample	PP	LDPE	LLDPE	PET
MFR(g/10min)	30, 8	4	4 (190°C)	(Iv:0.74)
Temperature(°C)	230	230	230	260

また、フィルム成形性評価として、ドロー比(引取り速度と押し出し速度の比)とフィルム幅の関係を、Table 1 の材料を用いて検討した。

結果

[粘度測定]

式(1)から得られる $\dot{\gamma}_{ap}$ はニュートン流体を仮定した場合のせん断速度であり、式(6)の補正が必要となる。式(1)、(2)から得られた値を縦軸 $\log \dot{\gamma}_{ap}$ 、横軸 $\log \tau$ でプロットし、直線の傾きから真のせん断速度 $\dot{\gamma}$ が得られる。

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}_{ap}}{4} \left(3 + \frac{d \log \dot{\gamma}_{ap}}{d \log \tau}\right) \dots (6)$$

Fig.2 に PP、LDPE、LLDPE を 25g 用いて得られた粘度と回転レオメーターから測定される粘度を、それぞれ黒、白のプロットで示す。LLDPE の粘度は高く、押し出し機内部での圧力が高くなり、せん断速度 $500s^{-1}$ 程度が限界であったが、回転粘度計から計測されるせん断速度 $100s^{-1}$ までの粘

度曲線と良好に一致している。非ニュートン性の高い LDPE、PP(MI30)も同様な結果である事が分かる。

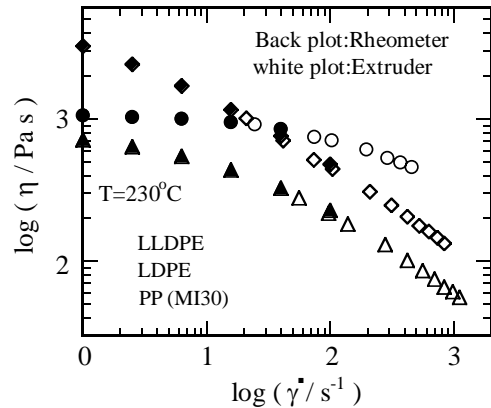


Fig.2 Shear viscosities derived from our extruding device and rotating disk rheometer at 230°C for LLDPE, LDPE and PP.

[フィルムの成形性評価]

PET、LLDPE、LDPE、PP のフィルム幅のドロー比依存性を検討した。LDPE は、ドロー比の増加に伴うフィルム幅の減少率が非常に小さく、高ドラフト比になるにつれ、フィルム幅がほぼ一定になった。一方、その他の試料は、ドロー比が増加するに従い、フィルム幅の減少率が大きく、PP、LLDPE、PET の順で、フィルム幅が減少した。このように、既存の装置における各材料の成形性が、本装置において再現できることが確認された。

結言

少量(20 ~ 30g)で様々な高分子材料を用いて試験した結果、十分に可塑化され、安定した押し出し量の制御が可能であった。既存の装置と比較して良好な粘度測定、フィルムの成形性が評価できる装置が作製できた。

謝辞

本研究は、NEDO 平成 17 年度大学発事業創出実用化研究開発事業(17 度新エネ第 0930004 号)によって遂行された。事業化事業者ならびに資金提供事業者による助言と支援に深く感謝します。

引用文献

- 1) JIS 規格(K 7199 準拠)
- 2) 奥博正 訳 小山清人 監修 (R.B.Bird, R.C.Armstrong, O.Hassager) “高分子の流動ダイナミクス 第 1 巻 流体力学的アプローチ” 1999 年 (株)プラメディアリサーチ