

同種・異種高分子の積層流れと高分子界面荒れに関する研究

Study of Multi Layer Flow and Interfacial Instability
Using Miscible and Immiscible Polymer System.

(山形大院) ○(学)小室綾平、(正)Sathish K. Sukumaran、(正)杉本昌隆、(正)小山清人

Abstract: We investigated interfacial slip and interfacial instability of miscible and immiscible polymer system during co-extrusion process. As seen from this study, we found that (1) the wave type interfacial instability is caused by normal stress difference at merging point, (2) the Zig-Zag type interfacial instability is caused by interfacial slip.

Keywords: Multi layer, Interface, Instability

緒言

一般に高分子多層フィルム製造プロセスは、複数台の押出機を用いて各高分子材料を熔融させて押出した後合流させて共に押し出し、場合によっては延伸工程を経てフィルム化する方法が多用される。しかし、この共押出成形法は、成形条件によっては Fig.1 のような界面不安定現象が発生する。この“界面の荒れ”は、多層フィルムの光学的・機械的特性、ガスバリア性、外観などを著しく低下させるため、これまで多くの研究が行われてきた¹⁻³⁾。これらの研究成果より、界面荒れ発生の原因として、合流地点における第一法線応力差の影響が大きい事が分かっている^{1),2)}。

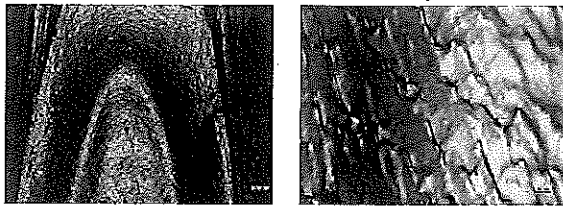


Fig.1 Interface of PET-PP film between PET and PP

一方で、特に異種高分子材料の組み合わせでは、界面での吸着力が弱いために、それらを共押し出した際に、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。事実、Hanらは、HDPE, LDPE, PSを用いて共押し出した際の圧力勾配のズレは、高分子界面間でのスリップが原因であろうと指摘している³⁾。しかし、これまでは共押し出成形プロセスの複雑さや、共押し出成形プロセス中における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、界面スリップ現象と界面不安定現象の関係性については未だに不明であった。

我々はこれまでに2層試料とキャピラリーレオメーターを用いる事で前述のような複雑さを解消し、界面スリップ現象と界面不安定現象の関係性について明らかにしてきた⁴⁾。

Ryohei KOMURO*, Sathish K. SUKUMARAN,
Masataka SUGIMOTO, Kiyohito KOYAMA
Graduate School of Science and Engineering,
Yamagata University,

* Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan

Tel.: +81-238-26-3058, Fax: +81-238-26-3411, E-mail:

komuro@yz.yamagata-u.ac.jp

本研究では、この結果を基に、実際の押出機を用いた共押し出成形プロセス中における界面荒れ発生に関して、“高分子界面スリップ”をも考慮した解析を試みた。

実験方法

試料は、Fig.2 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。また、ここで、第一法線応力差 N_1 は式(1)を用いて算出しており、各層が合流する直前での N_1 は、式(2)の見掛けのひずみ速度から算出した。

$$N_1(\dot{\gamma}) = 2 \times G'(\omega) \Big|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_A = 6Q/WH^2 \quad (2)$$

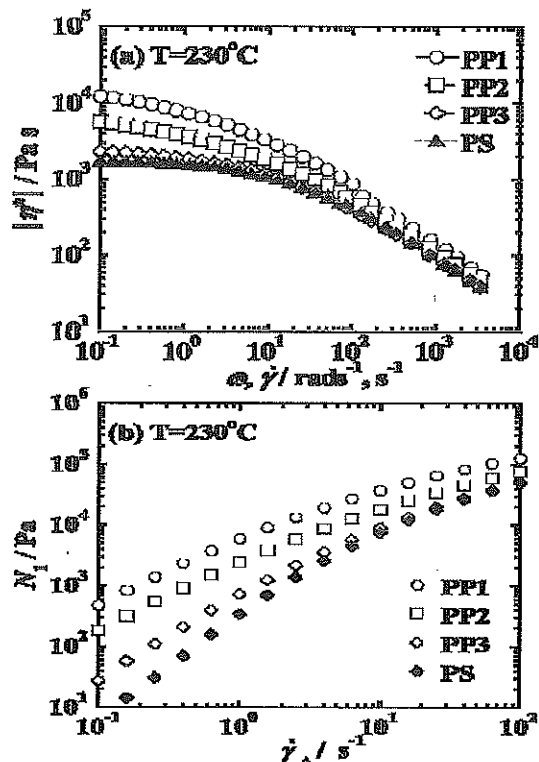


Fig.2 (a) Complex viscosity and steady shear viscosity (b) First normal stress difference, of PP1-4 and PS at 230°C

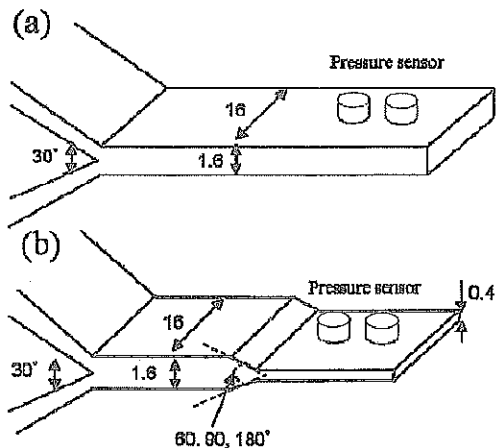


Fig.3 Shape of extrusion-die
(a) Type A and (b) Type B.

また、共押出実験では、Fig.3 に示した形状のダイを用いた。ダイには、圧力センサーを設置しており、圧力勾配を測定する事によって、高分子界面での応力値を見積った。更にダイには、可視化窓も設けているため、ダイ内及び出口での高分子溶融体の流動挙動を観測し、高分子多層流動挙動と高分子界面形状の関係性に関して検討を行った。

結果・考察

本予稿では、TypeA と TypeB の形状のダイを使用し、上層に PP1 を、下層に PP3 及び PS を用いて共押出した結果に関して報告する。Fig.2 より、この PP1/PP3 系と PP1/PS 系は、粘弾性比がおおよそ等しいが、同種・異種高分子の組み合わせとなっている。

Fig.4 に、Type B(流入角 60°)ダイを用いて PP1/PP3 と PP1/PS を共押出した際の押出物の写真を示す。この結果より、PP1/PP3 と PP1/PS は流量比の増加によって、まずは Wave Type の界面荒れが発生することが分かった。これは、Type A ダイを用いた検討結果から、Wave Type の界面荒れは合流部で発生しており、合流地点での第一法線応力差と相関があると考察できる。この傾向は、Wilson ら¹⁾、中村ら²⁾の研究結果でも確認できる。

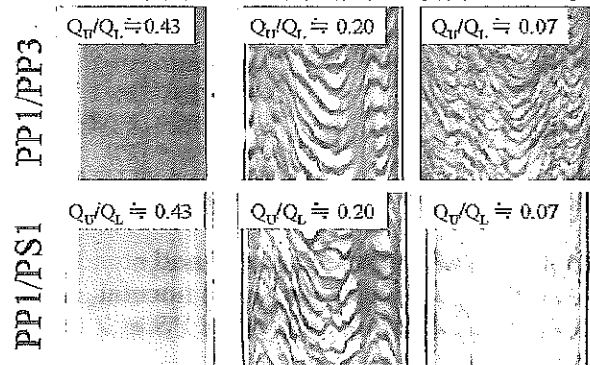


Fig.4 Interfacial shape of PP1/PP3 and PP1/PS extrudate using Type B die.

しかしながら、PP1/PP3 は流量比の増加と共に界面荒れ(波)の周期が減少する一方、PP1/PS はある臨界流量比以上から界面荒れ(波)の周期が増加し始め、Wave Type の界面荒れと共に Zig-Zag Type の界面荒れも確認できるようになった。今回用いた、PP1/PP3 と PP1/PS の粘性比および弾性比はおおよそ等しいため、第一法線応力差の影響だけではこの結果を説明できない。我々はこの結果を、PP1/PS 界面間でのスリップ発生によるものであると考察した。

PP1/PS 共押出中における圧力勾配値と流量比から、見かけの PP1/PS 界面応力と PP1/PS 界面スリップ速度を算出し、Fig.5 に示す。

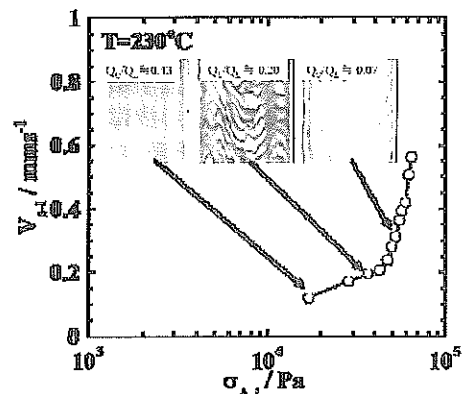


Fig.5 Effect of interfacial stress on interfacial slip velocity and extrudate of PP1/PS

Fig.5 より、界面スリップ速度は臨界面面応力(≒ 4×10^4 Pa)以上で急上昇し、スリップ速度の急増に伴い界面荒れ(波)の周期が増加し、Wave Type と共に Zig-Zag Type の界面荒れも発生することが分かった。我々のこれまでの結果⁴⁾と、今回の結果より、界面荒れ発生の原因として、第一法線応力差の影響だけでなく界面スリップも存在している事が明らかとなった。

結言

前述の検討により明らかとなった事を以下に挙げる。

- (1) Wave type の界面荒れは合流部で発生し、合流時点での第一法線応力差に相関がある。
- (2) 界面スリップ速度は臨界面面応力(≒ 4×10^4 Pa)以上で急上昇し、スリップ速度の急増に伴い Zig-Zag Type の界面荒れも発生する

参考文献

- 1) G. M. Wilson, B. Khomami *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **45**, 355 (1992)
- 2) 中村直貴、山崎英数、横山敦士、成形加工, **20**, 693, (2008)
- 3) C. D. Han, H. B. Chin, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 1156,(1976)
- 4) 小室綾平、Sathish K. Sukumaran、杉本昌隆、小山清人、プラスチック成形加工学会第 22 回年次大会, 293, (2011)