

〔72〕 ポリプロピレン溶融物の毛細管流動現象

第3報 分子量と分子量分布の影響

(1965年1月6日受理)

上出 健二*・稲本 義彦*・大野 邦夫*

要 旨 溶融ポリプロピレンの毛細管流動現象に及ぼす分子量と分子量分布の影響を検討した。市販ポリプロピレン ($\bar{M}_v=2.39 \times 10^5$, n -ヘプタン抽出残分 98.5%) を p -キシレン~ポリエチレングリコール系で分別して得た分子量 $\bar{M}_v$ 範囲 ($1.0 \times 10^5 \sim 7.7 \times 10^5$) の7個の分別試料および分布の幅を調整した5個のブレンド試料を用いた。実験装置には高化式フローテスターを利用した。これまでに提案されているゼロずり応力粘度 η_0 決定法のポリプロピレンへの適用性を検討した。ポリプロピレンでは $1/\log \eta_a = 1/\log \eta_0 + a\tau$ (η_a : 見かけの粘度, τ : ずり応力, a : 非ニュートン性のパラメーター) が成立する。分別試料ではこれより決定した η_0 と $\bar{M}_v$ との間に $\log \eta_0 = -12.2 + 3.12 \log \bar{M}_v$ が成立する。 η_0 を $\lim_{\tau \rightarrow 0} \eta_a$ より決定すると $\log \eta_0 = -13.4 + 3.36 \log \bar{M}_v$ となる。ポリプロピレンでもまた Bueche 理論の 3.4 乗則がほぼ成立する。分別試料, ブレンド試料ともに見かけのずり速度 D_N , 見かけのずり応力 τ_{ap} の間には $D_N = k'\tau_{ap}^{N_{ap}}$ (N_{ap} : 見かけの非ニュートン性指数) が成立する。 N_{ap} は分子量, 分子量分布の増大とともに増加する。 $a = d(1/\log \eta_a)/d\tau$ は分子量分布の増大とともに著しく増大する。分別試料の臨界ずり応力 τ_c は分子量にかかわらずほぼ一定で $1.0 \sim 1.4 \times 10^6$ dyne/cm² であった。Barus 効果が分子量とともに増大することは, 前報の理論の予想と一致した。

1. 結 言

一般に高分子物質の物性は, 平均分子量と分子量分布の影響を受けて広い範囲にわたり変化する。熱可塑性高分子物質の溶融物性もまた例外ではなく, その物理的意味を明らかにするためには, まず, 分子量と分子量分布の影響を明らかにしなければならない。現在までに溶融物性と分子量との関係については, 理論, 実験ともかなり研究が行なわれてきており, 分子論的解釈も可能となっている。しかし, 分布との関係について論じられた例は多くない。著者らは本論文においてポリプロピレンを大量分別し, 分子量と分子量分布を人為的に調整した試料を用いてポリプロピレン溶融物の毛細管流動現象を取り扱い, 非ニュートン性, Barus 効果, 臨界現象などに及ぼす分子量と分子量分布の影響を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

市販ポリプロピレン(粘度平均分子量 $\bar{M}_v=2.39 \times 10^5$, n -ヘプタン抽出残分 98.5%) を原試料とし以下述べる方法で分別し調整した。

2.1.1 分別

分別は分別沈殿法(沈殿剤添加法と温度降下法とを併用)を採用した。以下に分別操作法の詳細を述べる。

乾燥 N_2 ガス(流量 2 l/min) で十分置換した三口ナス型 30 l 容フラスコに原試料 170 g を入れ, これを p -キシレン(bp 137~139°C) 15 l で 120°C で溶解した。分別時の解重合を防止するため, 溶解キシレン 1 l あた

りイオノール(2, 4-di-tert-butyl- p -cresol) 500 ppm を同時に添加した。ポリマーを完溶させた後, あらかじめ 120°C に加熱したポリエチレングリコール(分子量約 200) を沈殿剤として添加し, 沈殿を生じせしめた。この場合, 液-液 2 層分離が完全に起こり, 高分子濃厚層は透明で上層側にあった。125°C に昇温し, 高分子濃厚層を再溶解した後, 徐々に 120°C まで降温し, 1 時間 120°C に保ち, 再び 2 液相分離せしめた。上層の高分子濃厚層をサイホンで取り出し, これを第 1 区分とした。順次ほぼ同一操作をくり返し, 第 15 区分まで分別した。ただし分別温度は分別途中で 120°C から 110°C までに低下させ沈殿剤の過大の使用を防いだ。各分別区分には, キシレン 1 l を加えて, 130°C で溶解した。これを徐冷し(急冷するとポリマーが固くなり脱溶媒が困難となる), 大量のメタノール中に投入して沈殿を生成させろ過後, 50°C, 48~75 時間真空乾燥した。このような操作を 5 回くり返し, 計 850 g の原試料を分別した。分別効率はおおの 98% 以上であった。

2.1.2 試料の調整

2.1.1 で得た各分別区分を混合して分布の幅と型を変化させ, 粘度平均分子量をほぼ同一とした試料を作成した。すなわち, 平均分子量 $\bar{M}_v$ を $(1.90 \pm 0.15) \times 10^5$ として対称型分布で分布の幅が狭いもの(SB-2), 広いもの(SB-3), 極端に広いもの(SB-9) および非対称型分布の試料として高分子量部分が多いもの(SH-5)*¹, 低分子量部分が多いもの(SL-4)*¹ を試算から調整した。ポリプロピレン-デカリン系の Mark-Houwink 式の指数

*¹ いいかえると, 逆に SH-5 は超高分子量部分を除去した試料であり, SL-4 は極低分子量部分を除去した試料であるといえる。

* 旭化成工業株式会社繊維研究所(大阪府高槻市安満 118)

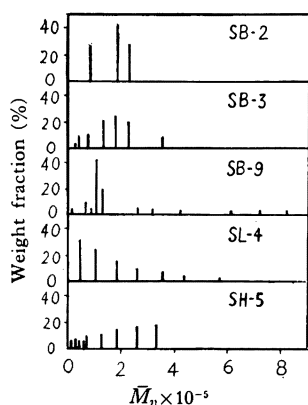


Fig. 1. The molecular weight distribution of blends.

α は 0.80 であるから¹⁾, 粘度平均分子量 $\bar{M}_v \doteq$ 重量平均分子量 $\bar{M}_w$ と近似することができる。ゆえに各区分の分子量は全体の平均分子量に対し, 重量的に寄与するとしてさしつかえない。ここではこの性質を利用して試算した。分布の型をヒストグラムで表わすと Fig. 1 のごとくなる。試算で得た各区分の重量を精秤し, N_2 ガスふんい気中, 130°C でキシレンに溶解させ (抗酸化剤

500 ppm 添加) 2% 溶液とした。これをかきまぜを続けながら徐冷し常温となつてから, ホモミキサー^{*2}でゲル状物を粉碎し, 大量の冷メタノール中で析出させ, これをさらにミキサーにかけて微粉末状とした。グラスフィルターでろ過後大量のメタノールで洗浄した。洗浄, 粉碎の操作を数回くり返した。 70°C で数日真空乾燥し, 溶媒をできるだけ除去した。一方, 分子量分布のない均一試料として SS-6, SS-7, SS-8 もほぼ同様に調整した。各分別区分 および試料の分子量はデカリン 135°C 溶液における固有粘度から次式²⁾

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.80}$$

を用いて決定した。溶液粘度の測定には著者らが試作した改良ウベローデ粘度計を用いた³⁾。各試料の平均分子量およびそれを構成している各分別区分が均一試料であるとして算出した分子量分布の幅のパラメーター, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ を Table 1 に示す。分布の幅のパラメーター $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ または $\bar{M}_z/\bar{M}_w$ は真の平均分子量の比ではないが, だいたいそれに比例する値であるとみなすことができるから^{*3}, やはり分布のパラメーターである。真の値と区

^{*2} ホモミキサー: T. K. Homo-Mixer, Type M 特殊機械工業株式会社製。

^{*3} 分別区分のうち第1区分は利用していないから, 一応分別効果の分子量依存性はないものと考えられる。

Table 1. Average molecular weight and distribution parameter of the samples.

Sample	$[\eta]$	$\bar{M}_v \times 10^{-5}*$	$\bar{M}_n \times 10^{-5}**$	$\bar{M}_w \times 10^{-5}**$	$\bar{M}_z \times 10^{-5}**$	$\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}***$	$\{\bar{M}_z/\bar{M}_w\}***$
SS-1	1.990	2.10	—	—	—	1.0	1.0
SB-2	1.699	1.72	1.261	1.583	1.800	1.26	1.14
SB-3	1.929	2.02	0.867	1.667	2.152	1.92	1.29
SL-4	1.735	1.77	0.708	1.672	2.163	2.36	1.29
SH-5	1.750	1.79	0.562	1.546	2.370	2.75	1.53
SS-6	0.862	1.07	—	—	—	1.0	1.0
SS-7	2.953	3.44	—	—	—	1.0	1.0
SS-8	5.435	7.37	—	—	—	1.0	1.0
SB-9	1.775	1.72	0.584	1.722	3.412	2.95	1.98
O-1 ⁺	2.012	2.13	—	—	—	—	—
BF-8	3.089	3.64	—	—	—	1.0	1.0
AF-1	5.60	7.65	—	—	—	1.0	1.0
DF-6	5.13	6.85	—	—	—	1.0	1.0

* Calculated from $[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.80}$.

** $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ and $\bar{M}_z$ have been calculated from the molecular weight distribution, appeared in Fig. 1, according to

$$\bar{M}_n = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{M_i} f(M_i)}, \quad \bar{M}_w = \sum_i M_i f(M_i), \quad \bar{M}_z = \frac{\sum_i M_i^2 f(M_i)}{\sum_i M_i f(M_i)}$$

where, $f(M_i)$, the weight fraction of the sample which has the molecular weight M_i and polydispersity of the fractions has been neglected.

*** Parenthesis { } has been added in order to distinguish from the true value.

⁺ Original sample.

別するために { } をつけて表示した。Table 1 で $\bar{M}_v$ が $\bar{M}_w$ と必ずしも一致しないのは、1) 分別区分の $[\eta]$ が一点で決定されたこと (η_{sp}/c を 1 個の濃度で決定し Huggins の $k' \sim \eta_{sp}/c$ のあらかじめ与えられている関係⁹⁾を用いて $[\eta]$ を決定した)、2) 分別区分より試料を調整するさいに熱崩壊がある程度はさけられないこと、3) 分別沈殿法の分別効果には理論的にも限度があることなどのためである。分子量としては $\bar{M}_v$ の値が正しい。 $\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}$ を分布の幅のパラメーターとしてとるかぎり $\bar{M}_n$, $\bar{M}_w$ に及ぼす誤差要因はあまり問題にはならないであろう。

2.2 流動特性の測定と解析

2.2.1 装置および測定法

一種のプランジャー式レオメーターである高化式フローテスター(島津製作所製)を利用した。ダイとしては径 1 mm ϕ , 長さ 10 mm のストレートダイを用い、測定温度は $250 \pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。測定にさいしてできるだけポリマーの分解を防ぐよう留意した⁴⁾。測定法の詳細は成書にゆずる⁴⁾。

2.2.2 データ解析法

ニュートン性流体が毛細管内を流れるとき、ダイ管壁における見かけのずり応力 τ_{ap} , ずり速度 D_N はおのの次式で与えられる⁵⁾。

$$\tau_{ap} = \frac{PR}{2L} \quad (1)$$

$$D_N = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (2)$$

ここで、 P は圧損失、 L はダイの長さ、 R はダイの半径、 Q は押し出し速度である。非ニュートン性流体の場合には D_N は見かけのずり速度となる。末端効果の補正をすると真のずり応力 τ は

$$\tau = \frac{PR}{2(L + \nu R)} \quad (3)$$

で与えられる⁵⁾。 ν は末端補正係数であり本報では、前報⁹⁾でえられた $\nu \sim D_N$ 関係⁴⁵⁾から ν をきめて τ を求めた。見かけの粘度 η_a は

$$\eta_a = \frac{\tau_{ap}}{D_N} \quad (4)$$

となる (τ/D_N でも見かけの値である)。ポリプロピレン溶融物の毛細管流動では $\log P \sim \log Q$ が直線的である

⁴⁴⁾ たとえば、試料は N_2 気流中で圧縮成型し、押出装置のピストン内部も N_2 置換した。

⁴⁵⁾ 前報と同一原試料を用いているから許される近似である。厳密には $\nu \sim D_N$ 関係はポリマータイプ、分子量、分子量分布によって変動するが、これについては別に述べる⁷⁾。

から⁹⁾近似的に

$$D_N = k' \tau_{ap}^{N_{ap}} \quad \text{または} \quad D = k \tau^N \quad (5)$$

が成立する。ここで、 N_{ap} , N は非ニュートン性の程度を表わすパラメーターである。(5) 式が成立する場合には D_N と D の間には

$$D = \left(\frac{3 + N_{ap}}{4} \right) D_N \quad (6)$$

の関係がある⁵⁾。真の粘度 η は

$$\eta = \frac{\tau}{D} \quad (7)$$

で与えられる。ゼロずり応力粘度 η_0 を

$$\eta_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{\tau}{D} \quad (8)$$

で定義し、Spencer 法⁹⁾および後述の著者らの方法によって決定した。Barus 効果のパラメーターとしては $\overline{d_{max}}/d_0$ ($\overline{d_{max}}$ は押出物の平均最大直径、 d_0 はダイの直径 ($=2R$)) をとり、解析には著者らが前報⁹⁾で述べた方法を用いた。また、押出物の表面に乱れが現われるときのずり応力(臨界ずり応力 τ_c という)を実験的に決定した。

3. 実験結果

$\log \eta \sim \log \tau$ の関係を Fig. 2 に示す。 $\log \eta \sim \log \tau$ はほぼ直線関係を与え、前報で指摘したように溶融ポリプロピレンの流動がポリエチレン^{10)~12)}と同様近似的に(5)式を満足することがわかる。ただし、押出物にラセン状、波状模様が現われるいわゆる臨界ずり応力 τ_c において

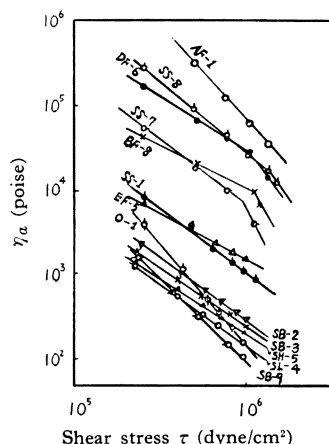
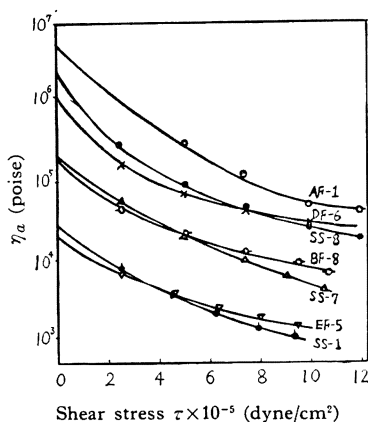
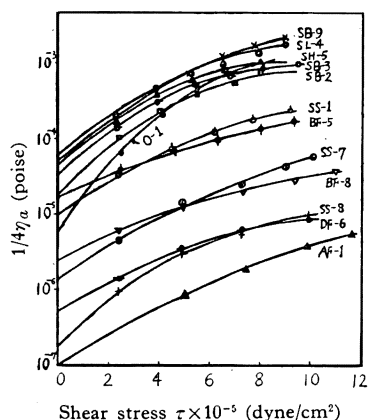
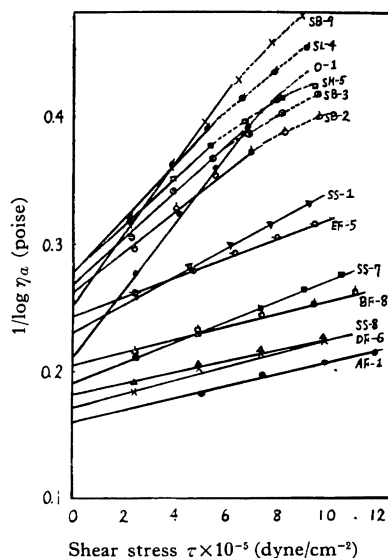


Fig. 2. Plots of apparent viscosity η_a vs. shear stress τ for polypropylene at 250°C .

Fig. 3. Plots of $\log \eta_a$ against shear stress τ .Fig. 4. Plots of $\log (1/4 \eta_a)$ against shear stress τ .

流動曲線に折れ曲りが認められる (Fig. 2, SS-7, SS-8, BF-8, DF-6)。しかし、ラセン状模様が押出物の表面全体にわたらず、一時期のみに発生するような場合は流動曲線上の折れ曲りは明りょうではない。著者らは τ_c として押出物に一部分でもラセンまたは波状模様が発生するときの τ をもって定義した。次に $\log \eta \sim \tau$ の関係の一部を Fig. 3 に示す。 $\log \eta \sim \tau$ プロットは曲線となり、これらのプロットの extrapolate から決定される η_0 はかなり誤差を含む。 η_0 の決定法としては、この他に Spencer⁹⁾ らが提案した $\log 1/4 \eta_a \sim \tau$ の関係を利用する方法がある。そのプロットの結果を Fig. 4 に示す。ポリプロピレン溶融物では直線関係を与えない。著者らは溶融ポリプロピレンでは $1/\log \eta$ (または $1/\log \eta_a$) $\sim \tau$ プロットがかなりよい直線関係を与え、このプロットの $\tau \rightarrow 0$ への extrapolate 値から η_0 が決定できることを見出した。各試料についてのプロットの結果を Fig. 5 に示す。溶融ポリプロピレンは実験的に次の流動の式に従うことになる。



The plots of the fractions are approximately linear and those of the blends deviate from the linearity in the range of $\tau \geq 6 \times 10^5$ dyne/cm². η_0 obtained from the plots is the most reliable (c.f., Fig. 3 and Fig. 4).

Fig. 5. Plots of $1/\log \eta_a$ against shear stress τ .

$$\eta_a = \exp \left\{ \frac{\ln \eta_0}{1 + a \tau \ln \eta_0} \right\} \quad (9)^{*6}$$

ここで a はニュートン流動からのずれを表わすあるパラメーターである。 a の物理的意味については 4.2 で述べる。Table 2 に N_{ap} , N , τ_c , η_0 などの値をまとめて示した。

4. 考 察

4.1 粘度-分子量関係

一般に高分子溶融物および濃厚溶液の粘度 η と分子量 M との間にはある限界分子量 M_c 以上では

$$\eta = KM^{3.4-3.5} \quad (10)$$

が成立する^{13), 14)} 試料が分子量分布をもつ場合、上式の M は実験的には $\bar{M}_w$ で表現され、

$$\eta = K\bar{M}_w^{3.4-3.5} \quad (11)$$

となる^{15a)}。2.1.2 で述べたように粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ ($a=0.80$) $\simeq \bar{M}_w$ ($a=1.00$) と近似して、ゼロずり応力粘度 η_0 との関係を Fig. 6 に示す。分別試料間で

*6 (9) 式は $\tau \rightarrow 0$ で $\eta_a \rightarrow \eta_0$ を与え、 $1/\log \eta_a$ 対 τ プロットは直線となり、 $\tau=0$ の切片値が $1/\log \eta_0$ となることを意味している。

Table 2. Characteristic properties of polypropylene melt with different average and distributions of molecular weight.

Sample	Non Newtonian parameter		Zero shear stress viscosity (poise)			Critical shear stress $\tau_c \times 10^{-5}$ dyne/cm ²	Critical shear rate $D_c \times 10^{-1}$ sec ⁻¹
	N_{ap}	N	from η_a	from $1/4\eta_a$	from $1/\log \eta_a$		
SS-1	2.50	2.52	2.8	2.56	2.33	—	—
SB-2	2.48	2.47	1.25	1.09	0.70	—	—
SB-3	2.46	2.43	0.91	0.75	0.56	—	—
SL-4	2.48	2.49	0.73	0.75	0.55	—	—
SH-5	2.43	2.33	0.68	0.56	0.70	—	—
SS-6	—	—	—	—	—	—	—
SS-7	2.77	2.60	21.5	26.5	17.3	10.5	25.4
SS-8	2.85	2.72	135	151	89.6	14.0	11.0
SB-9	2.63	2.98	0.82	0.64	0.63	—	—
O-1	3.30	2.44	6.7	4.45	3.16	—	—
BF-8	2.54	2.54	24.0	12.8	7.06	9.42	10.3
AF-1	—	—	4.80	—	213.2	12.3	2.89
DF-6	2.63	2.63	130	52.2	31.6	12.3	8.61

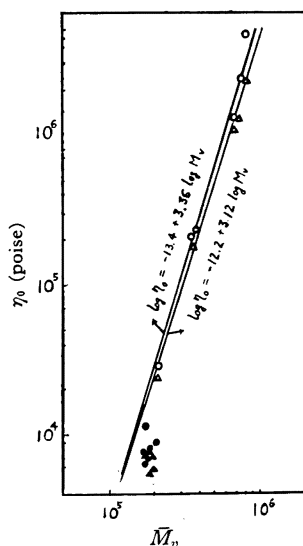
は $\log \eta_0$ と $\log \bar{M}_v$ との間に直線関係が成立する。この関係を最小二乗法で求めてみると、

$$i) \eta_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} \log \eta_a \text{ の場合,}$$

$$\log \eta_0 = -13.4 + 3.36 \log \bar{M}_v \quad (12)$$

$$ii) \eta_0 = \lim_{\tau \rightarrow 0} 1/\log \eta_a \text{ の場合,}$$

$$\log \eta_0 = -12.2 + 3.12 \log \bar{M}_v \quad (12')$$



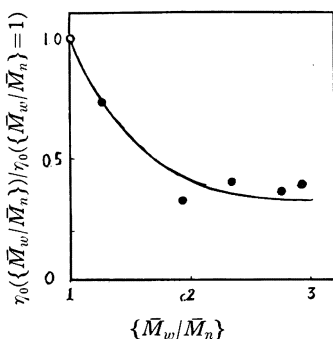
In this case, (○), (●), (▲) correspond to the fractions, (●), (▲) to the blends.

Fig. 6. Relationships between zero shear stress viscosity η_0 and molecular weight $\bar{M}_v$, in which η_0 has been calculated from the extrapolated value of the plots to $\tau=0$ in Fig. 3 (represented as (○), (●)) and from that in Fig. 5 ((△), (▲)), respectively.

の関係が得られる。 η_0 決定法によって η_0 の分子量依存性がやや異なるが、分子量分布のほぼ均一な溶融ポリプロピレンでは (10) 式が適用できることがわかる。ポリエチレンでは (10) または (11) 式が適用できないとの報告¹⁶⁾ もあって、3.4~3.5 の代わりに 4.2 が提案されているが、これはすでに Billmeyer が指摘した¹⁶⁾ ように、分子量決定の基礎となる Mark-Houwink 式の信頼性が低かったためであろうと考えられる。分子量分布のある場合の $\eta \sim M$ 関係も Fig. 6 に同時に示した。分布に幅がある場合には、1) 非ニュートン性が大きくなること、2) η_a または $1/\log \eta_a$ の τ 依存性が低ずり応力側で大きいなどのために η_0 の精度はやや低下する。しかし、この点を考慮しても分布の幅が広がると η_0 は同一 $\bar{M}_v$ をもつ分別物の η_0 より低くなることは確実である (Fig. 7 参照)。 η_0 の違いと 1) の理由から分子量分布の幅が広がると、同一ずり応力に対する見かけの粘度は低下する。このことはポリオレフィン系で経験的に分子量分布の幅が広いほど、加工性がよいといわれていることを裏付けている。しかし、Bueche^{15b)} らの理論的研究によれば、分布の幅が広い場合には (10) 式の M と

して $\bar{M}_w$ よりむしろ $\bar{M}_w$ と $\bar{M}_z$ の中間のある値を用いるべきであり, $\bar{M}_w/\bar{M}_n > 2$ ならば $\bar{M}_z$ がより適当な近似値であるから, 理論的には同一平均分子量の試料でも分布の幅が広いほど, 熔融粘度はより大きくなる。これは本論文の実験結果に反する。Rudd¹⁷⁾ によれば, ポリスチレンのゼロずり応力粘度～分子量関係は分布の幅によらず, 同一の関係に従う。さらにポリエチレン^{18), 19)} で分布の幅の広がるほど, 見かけの粘度またはゼロずり応力粘度が分布の均一の場合より低下して Bueche の予測に反している。

著者らのポリプロピレンの場合に, 分布のある試料について η_0 を粘度平均分子量 $\bar{M}_v = 2 \times 10^5$ に換算して, $\eta_0(\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\})/\eta_0(\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}=1)$ と $\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}$ との関係を図 7 に示した。 $\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}$ の増加につれて $\eta_0(\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\})$ が急激に低下することがわかる^{*7}。 $\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}$



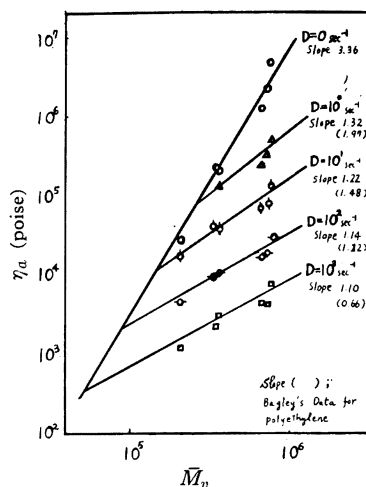
η_0 's in the plots have been obtained for the sample $\bar{M}_v = 2.0 \times 10^5$, by use of Fig. 6.

Parameters of MWD, $\{\bar{M}_w/\bar{M}_v\}$ have been calculated from Fig. 1.

Fig. 7. Dependence of zero shear stress viscosity η_0 on molecular weight distribution (MWD).

$\bar{M}_n\}$ > 2 のとき, η_0 はあまり $\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}$ に依存しないようにみえる。分子量分布の広い場合には, 低分子量物が一種の可塑剂的役割をして長い(分子量の大きい)分子鎖どうしがからみ合う確率を減らし, 結局, 同一ずり応力で比較すると分布の広いほど粘度が低下することになるのであろう。Ballman-Simon²⁰⁾ らによれば, 低分子量物, 高分子量物のブレンドポリスチレンでは, 高ずり速度においてその平均分子量は $\bar{M}_n$ に, 低ずり速度では $\bar{M}_w$ に近似できるといふ。この事実もまた低分子量物の disentanglement への寄与があることを意味している。すなわち, ずり速度が大きくなるに従い, 有効か

^{*7} ただし, 同一 $\bar{M}_n (= 2.0 \times 10^5)$ に対応する η_0 を, $\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}$ に対してプロットすると, η_0 は $\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}$ の増加につれて著しく増大する。したがって, η_0 を $\bar{M}_n$ で表現することはできない。むしろ, $\bar{M}_w$ と $\bar{M}_n$ の中間の $\bar{M}_w$ よりの平均値で表わせようである。



η_0 - $\bar{M}_0$ relationship deviates from 3.4 power law at smaller M_c' with increasing D .

Fig. 8. Dependence of zero shear stress viscosity η_0 on shear rate D .

らみ合い数が減少し粘度が低下して $\bar{M}_n$ に近似しうるようになると解釈できるからである。

分布の均一な試料について, 各ずり速度における $\eta_a \sim \bar{M}_0$ 関係を Fig. 8 に示す。ずり速度が増加するにしたがい, ある分子量 M_c' ($M_c' > M_c$) で 3.4 乗則からのずれが起こる。この現象はすでに他の高分子物質については認められている^{21), 22)}。分子量分布の比較的狭い試料でも, ずり速度が増加すると流動セグメント間のからみ合い数が減少して, 粘度の分子量依存性が小さくなるものと考えられる。分子量依存性は Fig. 8 に直線の勾配として示した。線状ポリエチレンに関する Bagley²¹⁾ らのデータも同時に示した。Bagley らは, 熔融粘度の分子量依存性はずり速度が増加するに従い, 小さくなり, ある臨界ずり速度以上では分子量に無関係になると述べている。しかし, Vinogradov²³⁾ らの最近の理論的研究によればずり速度無限大のとき, 熔融粘度は M に比例する。Fig. 8 で求めた M_c' と D との関係を Fig. 9 に示す。 $\log D$ と $\log M_c'$ との間には直線関係が成立し, ずり速度が大きくなるほど, M_c' は小さくなる。著者らの実験結果は Vinogradov らの考えを支持しているようにみえる。

4.2 流動の非ニュートン性

熔融ポリプロピレンの非ニュートン性が大きいことは前報で詳しく述べた。非ニュートン性の程度は (5) 式の指数 N_{ap} をパラメーターとして表わされるが, 著者らは (9) 式の a もまた非ニュートン性のパラメーターであることを見出した。すなわち, a はニュートン性流体では $a=0$, 非ニュートン性流体では $a>0$ となる。いま, $\eta_0 =$

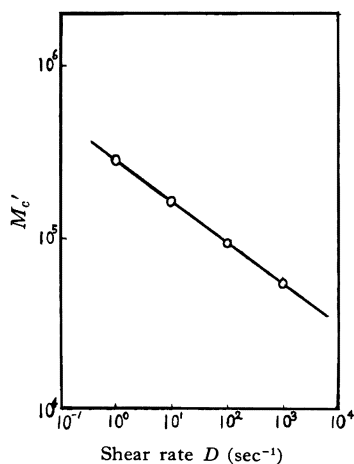
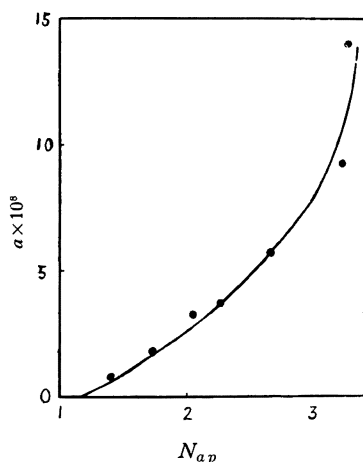


Fig. 9. Relationship between critical molecular weight M'_c , above which η_0 - $\bar{M}_v$ relationship deviate from 3.4 power law, and shear rate D .

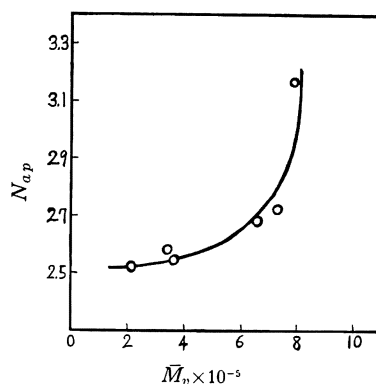


Both a and N_{ap} have been calculated from the several presumably assumed relationships between η and τ , which give the same value of η_0 , 10^6 poise.

a seems more sensitive than N_{ap} in certain range.

Fig. 10. Relationship between two non-Newtonian parameters, a and N_{ap} .

10^6 において N_{ap} を 1~3.5 まで変えて、いくつかの任意の $\eta_a \sim \tau$ を仮定する。この関係を利用して $1/\log \eta_a \sim \tau$ プロットを行ない、その直線の勾配より a を求め、これを N_{ap} に対してプロットした結果を Fig. 10 に示す。 a は N_{ap} とともに大きくなりある領域では a がより敏感に非ニュートン性を反映することがわかる。 N_{ap} の分子量および分子量分布依存性を Fig. 11, 12 に示す。 N_{ap} は分子量が大きいほど、また分布の幅



The deviation from Newtonian flow becomes large with increasing $\bar{M}_v$.

Fig. 11. Dependence of apparent non-Newtonian parameter N_{ap} on molecular weight $\bar{M}_v$.

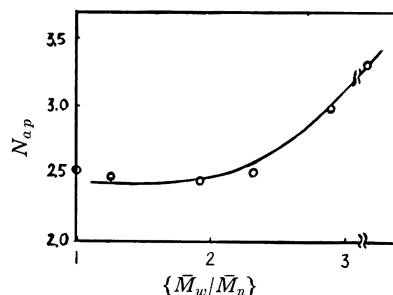
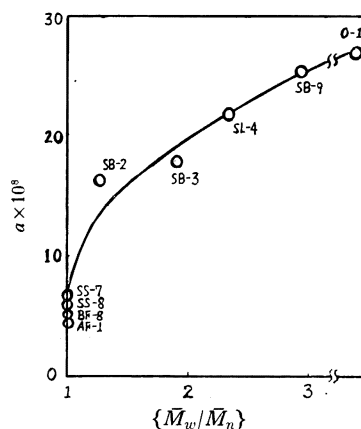


Fig. 12. Dependence of apparent non-Newtonian parameter N_{ap} on molecular weight distribution.



a strongly depends on MWD, but not on molecular weight.

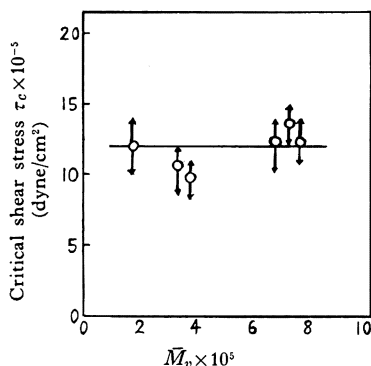
Fig. 13. Dependence of a on molecular weight distribution (MWD).

が広がるほど大きくなる。一方、 a は分子量にはほとんど依存しないが、分子量分布には大きく依存する

(Fig. 13). この場合、分子量分布をもつ試料の $1/\log \eta_a \sim \tau$ プロットはずり応力の大きいところでは直線からずれるが、 a はプロットの直線部分の勾配より求めた。 $\{\bar{M}_w/\bar{M}_n\}$ が 1 から 3 になると a は約 5 倍変化するから逆に a の値から分子量分布の幅が推定できる可能性がある。

4.3 臨界現象

臨界ずり応力 τ_c と分子量の関係を Fig. 14 に示す。分子量均一の試料では τ_c は分子量にあまり依存せず、ほぼ一定値 $1.0 \sim 1.4 \times 10^6$ dyne/cm² となる。末端補正をしないと臨界ずり応力は一定とはならない。Spencer-Dillon⁹⁾, Tordella²⁴⁾ は臨界ずり速度が一定であると述べている。しかし、それは同一試料を用いた(異なる L/R のダイについて)ためであって、もし異なる試料を用いれば、臨界ずり速度は一定とはならなかったはずである。分子量や分布を変えた試料による著者らの結果では臨界ずり速度は約 10 倍も変化する。Spencer-Dillon, Tordella の結果も末端補正を行えば臨界ずり応力一定となる可能性がある。



τ is nearly constant (1.1×10^6 dyne/cm²), where the end effect has been taken into account.

Fig. 14. Plots of critical shear stress τ_c against molecular weight $\bar{M}_v$.

分布のある試料では $\tau = 9.1 \sim 9.5 \times 10^5$ dyne/cm² 以下では臨界現象は認められなかった。

臨界現象がなぜ発生するかについてはすでにいくつかの解釈がある。Spencer-Dillon⁹⁾ はダイの半径方向でのずり応力の分布を考慮し、流動方向への分子の配向度が中心で最小、管壁で最大となることから、ダイ流出後の配向回復にも半径方向で差があり、このため押出物にラセン模様が生ずるとした。しかし、ポリプロピレンの場合、配向効果が Barus 効果の一部の原因であるにすぎないことを考えると、この効果だけで臨界現象を引き起こすとは考えにくい。Clegg²⁵⁾ は押出物の表面乱れはダイ入口での不規則な流れに基く一種の弾性記憶現象である

とみている。一般に粘弾性体の記憶現象は緩和を伴うから、ダイを長くすると同じずり応力でも弾性回復は小さくなる。彼は緩和の因子を考慮していない。Tordella²⁴⁾ は臨界ずり応力以上では、ダイ入口で加えられる大変形によって流線の破断が起こり、不安定、不規則の流れとなりダイ流出後、そのひずみ回復が起こるため押出物の表面乱れが起こるとした。彼は流動の状態の転移(層流から乱流へ)が押出物のねじれの原因ではないといっているが、単純な Reynold 数の代わりに非ニュートン性流体の一般化 Reynold 数を用い、さらに弾性的寄与を考慮すれば、流動状態の転移がねじれの原因である可能性がある。Bagley²⁶⁾ はある臨界ずり応力以上では、ダイ入口で中心部の流線の一部が溶融物の弾性的性質のために Snap back または retrack し、その代わりにパレル周辺部の dead space にある溶融物がダイ中に流入して流線の破断を起こすとともに、流出後その貯蔵変形エネルギーを回復するために乱れが生ずると解釈したパレル周辺部での乱流状態の発生とそのダイへの流入が流れの定常性を失わせることは、多くの観察事実と一致するが、貯蔵エネルギーには緩和の項を考慮する必要がある。一定のずり応力(臨界ずり応力: τ_c)で臨界現象が生じることは、ダイ導入部における弾性変形に基く貯蔵エネルギーが一定値を越えるとき臨界現象が起こると考えるべきである。

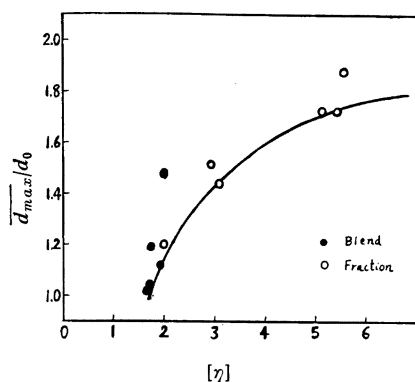
テーパーダイで τ_c が大きくなる⁹⁾ のはテーパー部分で弾性変形と応力緩和が同時かつ、連続的に起こっているため、全体として同じ変形を受けたとしてもテーパーダイのストレート部分の入口の内部応力がはるかに小さくなるためであろう。

4.4 Barus 効果

Barus 効果については前報⁹⁾ で詳細に検討し、ダイ導入部における弾性的変形と、配向の二つの効果が寄与していることを明らかにした。Barus 効果のパラメーター $\bar{d}_{max}/d_0$ ($\bar{d}_{max}$: 押出物の平均最大直径, d_0 ($=2R$): ダイの直径)は、ずり速度が増大するにつれて増加する。同一ずり速度における各試料の $\bar{d}_{max}/d_0 \sim \bar{M}_v$ の関係を Fig. 15 に示す。分子量の大きくなるに従い、Barus 効果は大きくなる。分布の影響はあまり明りょうではない。臨界ずり応力 τ_c が一定であるということから、貯蔵エネルギー $(\tau_c)^2/E$ が一定、したがって E は一定でなければならない。ここで E は弾性率である。前報で導いた理論より

$$\tau = \left(\frac{1}{E}\right) \left\{ \left(\frac{\bar{d}_{max}}{d_0} \right)^2 - \left(\frac{d_0}{\bar{d}_{max}} \right)^4 \right\} \quad (14)$$

一定の D に対する τ は実験的に求められ $(\bar{d}_{max}/d_0)$ は直接実測できるから、(14) 式の妥当性はただちに検証できる。一点で実験データと一致するように E の値を



(●), the experimental value, corresponding to shear rate $D=10^2 \text{ sec}^{-1}$, (—), the theoretical curve calculated from eq. (14), using the value of Young modulus E fitted to experiment at one point ($[\eta]=3.1$).

Fig. 15. Dependence of the parameter of Barus effect, $(\overline{d_{max}}/d_0)$ on intrinsic viscosity $[\eta]$ of decalin solution at 135°C , where $\overline{d_{max}}$, the maximum value of the diameter of the extruded filament, d_0 , the diameter of the die.

Table 3. Evaluation of elastic modulus E .

Sample	SS-1	SS-7	BF-8	SS-8
$M_v \times 10^{-5}$	4.05	7.9	9.3	13.8
$E \times 10^{-5}$ dyne/cm ²	4.17	4.27	4.76	5.50

仮定して Fig. 15 に (14) 式の理論曲線を示した。(14) 式はかなりよく実験値を説明できる。ただし、(14) 式の誘導には配向効果は無視した。配向の緩和時間 τ_r は M の増加につれて大きくなるから $D=$ 一定で比較すると配向効果は M の増加につれて増加するはずである。したがって広い分子量範囲で (14) 式より E を求めると、配向効果の分子量依存性のために E がわずかながらも見かけ上分子量依存性を示すものと予測される。(14) 式より E を求めた結果を Table 3 に示す。見かけの E はわずかながら M の増加につれて増加し、前報で述べた著者らの Barus 効果に関する理論が適用できることを示している。

付 記：本研究の実施にあたり、たえずご指導、ご鞭撻をいただいた当研究所次長池田佐喜男博士、当社合繊開発部紡糸研究室長福岡昇氏ならびに実験に協力された成川健一、藤井清、星野津江の諸氏に深く感謝する。なお、本研究の要旨は日本化学会第 17 年会 (1964 年 4 月、東京) で発表した。

文 献

- たとえば, 上出健二: 高分子, **11**, 49(1962)
- J. B. Kinsinger, R. E. Hughes: *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959)
- 上出健二: 高化, **21**, 152(1964)
- T. Arai: "A Guide to the Testing of Rheological Properties with Koka Flow Tester" (1958) 丸善
- たとえば, J. R. Watzner, J. W. Lyons, K. Y. Kim, R. E. Collins: "Viscosity and Flow Measurement" Chap. 4 (1963) Interscience pub.
- 上出健二, 稲本義彦, 大野邦夫: 高化, **22**, 410 (1965)
- 上出健二, 稲本義彦, 大野邦夫: 高化, 投稿予定 (本研究, 第 4 報)
- R. S. Spencer, R. E. Dillon: *J. Colloid. Sci.*, **4**, 241(1949)
- 上出健二, 稲本義彦, 大野邦夫: 高化, **22**, 505, (1965)
- W. Phillipoff, F. H. Gaskins: *J. Polymer Sci.*, **21**, 205(1956)
- 高橋正夫: 高化, **16**, 475, 478(1959)
- H. Schott, W. S. Kaghan: *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 175(1961)
- T. G. Fox, P. J. Flory: *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2384(1948)
- T. G. Fox, P. J. Flory: *J. Phys. Chem.*, **55**, 221 (1951)
- F. Bueche: *J. Chem. Phys.*, **25**, 599(1956)
- F. Bueche: *J. Polymer Sci.*, **43**, 527(1960)
- H. P. Schreiber, E. B. Bagley: *J. Polymer Sci.*, **58**, 29(1962)
- J. F. Rudd: *J. Polymer Sci.*, **44**, 459(1960)
- R. J. Martnowitch, P. J. Bocke, R. A. Mccord: *SPE. Journal*, **16**, 1335(1960)
- P. R. Mills, G. E. Moore, D. W. Pugh: *SPE. Trans.*, **1**, 40(1961)
- R. L. Ballman, R.H.M. Simon: *J. Polymer Sci.*, **A2**, 3557(1964)
- H. P. Schreiber, E. B. Bagley, D. C. West: *Polymer*, **4**, 355(1963)
- H. P. Schreiber: *Polymer*, **4**, 365(1963)
- A. Ya Malkins, G. V. Vinogradov: *J. Polymer Sci.*, **B2**, 671(1964)
- J. P. Tordella: *J. Appl. Phys.*, **27**, 454(1956)
- J. P. Tordella: *Trans. Soc. Rheol.*, **1**, 203(1957)
- P. L. Clegg: The Plastics Institute Transaction, 151 (April, 1958)
- E. B. Bagley: *Trans. Soc. Rheol.*, **5**, 355(1961)

Capillary Flow of Polypropylene

III. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Flow Behavior

By Kenji Kamide*, Yoshihiko Inamoto* and Kunio Ohno*

Seven fractions of isotactic polypropylene ranging in molecular weight from 1.1×10^5 to 7.7×10^5 and five blends with molecular weight of approximately 1.7×10^5 were used to investigate the melt flow behavior at 250°C through capillary. A non-newtonian parameter, $N(=d \ln \eta / d \ln D)$ increases with increasing molecular weight and molecular weight distribution (MWD), and another parameter proposed in this paper $a(=d\{1/\ln \eta\}/d \ln \tau)$ strongly depends upon MWD. The three methods of determining the zero-shear stress viscosity η_0 were discussed. η_0 from method 1 (plots of $\ln 1/4\eta_a$ vs. τ) and method 2 (plots of $\ln \eta$ vs. τ) were less precise than that from method 3 (linear plots of $1/\ln \eta$ vs. τ) because of the curvature of the former plots. The following equations were obtained between η_0 and viscosity average molecular weight $\bar{M}_v$, respectively

$$\log \eta_0 = -13.4 + 3.36 \log \bar{M}_v \text{ from method 2}$$

and

$$\log \eta_0 = -12.2 + 3.12 \log \bar{M}_v \text{ from method 3.}$$

Melt viscosity of blends is usually smaller than that of the fractions having the same $\bar{M}_v$. Irregular shapes of the extruded filaments appear at constant shear stress $\tau_c \approx 1 \times 10^6$ dyne/cm² for the fractions irrespective of $\bar{M}_v$. τ_c for the blends is greater than that of the fractions however. Dependence of Barus effect on molecular weight was well explained with the theory proposed in the preceding paper.

* Textile Research Laboratory, Asahi Chemical Ind. Co. Ltd., (118, Ama, Takatsuki, Osaka)