

Title	ポリオレフィン溶融体における伸長流動場でのレオロジー応答
Author(s)	Seemork, Jiraporn
Citation	
Issue Date	2016-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/13529
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏名	JIRAPORN SEEMORK		
学位の種類	博士(マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 393 号		
学位授与年月日	平成 28 年 3 月 24 日		
論文題目	Rheological Responses under Elongational Flow for Polyolefin Melts (ポリオレフィン溶融体における伸長流動場でのレオロジー応答)		
論文審査委員	主査	山口 政之	北陸先端科学技術大学院大学 教授
		篠原 健一	同 准教授
		谷池 俊明	同 准教授
		松村 和明	同 准教授
		瀧 健太郎	金沢大学 准教授

論文の内容の要旨

Various kinds of processing operations are known to be available in polymer industry. Among them, extrusion process is one of the most important operations for shaping a polymer melt into final products. Generally, the shape of a product is determined after passing through a die exit of an extrusion unit, in which elongational flow occurs. Therefore, rheological responses under elongational flow of a melt play a crucial role in polymer processing, because they decide the quality of products. One of the most important rheological responses is the viscosity. However, the data of elongational viscosity has been reported for only specific polymers with high molecular weight because of the difficulty in measurements. In industry, therefore, the drawdown force, defined as force required for uniaxial stretching of a polymer melt, is usually evaluated instead of the elongational viscosity because it has a close relation with elongational viscosity. Besides the elongational viscosity, the drawdown force contains the information on solidification process including crystallization because the drawdown force measurements are performed with non-isothermal condition. From the viewpoint of polymer processing, high level of the drawdown force is often required for good processability. Such situations lead to the confusion to understand the information on the drawdown force. In fact, the effect of the measurement conditions on the drawdown force has not been clarified yet.

Here, I study the measurement of the drawdown force and its enhancement. Firstly, the effect of extrusion condition and material parameters on the drawdown force was investigated. It was found that the drawdown force for polyolefins increases with the die length. This phenomenon is pronounced for the melt having high molecular weight at low extrusion temperature. The mechanism is attributed to the reduction of entanglement coupling density for the melt extruded from a long die, leading to rapid crystallization and thus, enhancement of the drawdown force. Moreover, the sensitivity of the drawdown force to the die length is found to depend on the difference between processing and crystallization

temperatures. In addition, the drawdown force of polypropylene is enhanced by blending acrylate polymers having low viscosity, due to prompt solidification of the acrylate polymer dispersion which acts as rigid filler at the extrusion process.

Keywords: Capillary extrusion, Drawdown force, Polyolefin, Elongational flow, Crystallization

論文審査の結果の要旨

本論文では、高分子溶融体の押出特性について、特に成形性や製品外観を決定づける溶融樹脂の吐出（押出機の出口）領域におけるレオロジー特性に着目して研究を行っている。

まず、結晶性ポリオレフィンを用いて、毛管粘度計から吐出された溶融押出物を一軸延伸するために必要な力（ドローダウン力）がどのようなメカニズムで決定するのかを検討した。なお、これまでは伸長変形に対する抵抗値である「伸長粘度」がドローダウン力を決定づけると考えられていた。また、剪断粘度が同じ樹脂を比較した場合、ドローダウン力の高い樹脂は、発泡成形やフィルム成形など自由表面での変形を伴う成形において加工不良が生じにくいことが知られている。

本研究により、毛管粘度計先端に備え付けられた吐出部（ダイ）の長さが長くなるほど、ドローダウン力は大きくなることが初めて明らかになった。押し出された樹脂の構造解析などから、ダイが長くなると溶融状態におけるからみ合い密度が低減し、その結果、結晶化が速く進むことが判明した。急速な結晶化により変形抵抗が増し、ドローダウン力は高くなったと考えられる。すなわち、結晶化はドローダウン力に大きな影響を及ぼす。さらに、本結果に基づき、結晶核剤を添加したところ、ドローダウン力は高くなることを確認した。また、ポリプロピレン（PP）に、剪断粘度の低いアクリル樹脂を添加してもドローダウン力は高くなることが判明した。溶融延伸のような急速冷却条件では、PPの結晶化よりもアクリル樹脂のガラス化が先に生じる。その結果、繊維状に分散したガラス状態のアクリル樹脂の間に存在する溶融PPが過剰なひずみを受けてドローダウン力は高くなる。これらの技術では、剪断粘度を高めることなくドローダウン力を高めることが可能であるため、成形性改良を目的とした工業的な応用が期待される。

さらに、本論文では、分子量が異なる同種高分子を用い、混合条件の違いが押出物の表面外観に影響を及ぼすことも明らかにしている。混合が十分ではない場合、押し出された樹脂の表面荒れはゆっくり吐出した場合でも生じる。これは、吐出部で急激な伸長変形を受けた押出物表面が凝集破壊を生じることに起因している。混合不足の系では、からみ合い相互作用の弱い領域が存在するためにこのような現象が生じると考察している。

以上、本論文では、結晶性高分子の溶融押出工程において、延伸時に必要となる力や押出物の表面荒れに着目して研究を行い、それらの決定因子を明らかにするとともに、その解決方法を実験的に示した。学術的・工業的に貢献するところが大きいことから、博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。