

架橋 LDPE の発泡成形に伸長レオロジーが与える影響

The Effect of Elongational Rheology of Crosslinking LDPE on Foaming

(山形大) ○(学)岩澤文也、(正)杉本昌隆、(正)小山清人
(アシックス) (正)立石純一郎

We studied rheological behavior of crosslinked low density polyethylene (LDPE) by elongational viscosity measurements and dynamic viscoelastic measurements. The critical gelation time of LDPE/peroxide blend was determined by Winter-Chambon's method. We investigate strain-hardening behavior of neat LDPE and crosslinked LDPE. Consequently, strain-hardening behavior was enhanced by crosslink treatment.

Key words: elongational rheology, foam, crosslink, LDPE

1. 緒言

靴の衝撃緩衝材として熱可塑性樹脂を架橋及び発泡した材料が用いられている。製品の物性を向上させるためには、架橋及び発泡時の材料特性の変化をより理解し、材料設計に応用することが重要である。

WinterとChambonらは材料のゲル化が進み、分子量無限大と見なせる網目が形成された瞬間をもって固体から液体への相転移が起こったとし、その時間をゲル化点と呼んでいる。彼らはゲル化点付近では以下の(1)式と(2)式が成立すると報告している^[1]。

$$G'(\omega) = G_c' \omega^n, G''(\omega) = G_c'' \omega^n \quad (0 < \omega < \infty) \quad (1)$$

$$\tan \delta = \tan(n\pi/2) \quad (0 < n < 1) \quad (2)$$

発泡成形の過程を理解する上でレオロジー特性を把握することは重要である。山口らは線状低密度ポリエチレン(以下LLDPE)に架橋したLLDPEを添加すると定常流におけるせん断レオロジーには僅かな影響しか与えず、伸長レオロジー特性であるひずみ硬化性や熔融張力が改善されると報告している。それらの物性の変化から発泡倍率が改善された。さらに、ひずみ硬化性の影響で気泡の合一を抑制して気泡径が均一になると報告している^[2]。

Fumiya IWASAWA*, Masataka SUGIMOTO and Kiyohito KOYAMA

*Dept of Polymer Science and Engineering Yamagata University, Yonezawa 992-8510, JAPAN

Junichirou TATEISHI**

**ASICS Corp.

6-2-1, Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651-2271, Japan

*TEL: 0238-26-3058, FAX: 0238-26-3411

*E-mail:iwasawa@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

実際の成形では架橋反応を進めながら発泡成形を行うことで成形時間を短縮し、成形加工の低コスト化を図っている。そのため、材料の架橋反応の進行度合い毎にレオロジー特性と発泡成形性を調査することは重要である。

本報告では架橋過程でのレオロジー特性と発泡成形性の関連を調査するため、低密度ポリエチレン(以下LDPE)の架橋過程でのせん断及び伸長レオロジー特性を調査した。

2. 実験

2-1 試料

LDPE(Mw=75,000g/mol)とLDPEに架橋剤としてジクミルパーオキサイド(以下DCP)を0~2wt%の割合で混練した試料を用いた。DCPの半減期は175°Cで1分間、135°Cで60分間、114°Cで600分間である。混練した試料の添加量に応じて、試料名をTable1に示した。

Table1 Samples

試料名	DCP 添加量[wt%]
LDPE	0
LDPE/DCP0.5	0.5
LDPE/DCP1.0	1.0
LDPE/DCP1.5	1.5
LDPE/DCP2.0	2.0

混練には樹脂混練機(LABOPLASTO MILL 東洋精機製作所社製)を用いた。温度は110°CでLDPEのみを5分間練り、その後10分間DCPを混ぜて混練し

た。一軸伸長粘度測定用にキャピラリーレオメーター(東洋精機製作所社製)を用いて 110°Cで円柱状の試料を作成した。また、発泡成形にはADCA系発泡剤、酸化亜鉛を使用した。

2-2 実験方法

2-2-1 動的粘弾性測定

それぞれの試料に対してひずみ制御型回転レオメーター(ARES, TA Instrument社製)を用いて動的粘弾性測定を行った。各測定の溶融時間は2minとした。Time Sweep Testを温度150°C、周波数1,10,100rad/sの3種類で行った。また、Frequency Sweep Testを架橋反応時間が0, 550, 1150sの試料を用いて、ひずみを線形領域である3%で行った。

2-2-2 一軸伸長粘度測定

一軸伸長粘度測定をMeissner型伸長レオメーター(メルテンレオメーター、東洋精機製作所社製)で測定した。測定用の試料をオイルバスで150°Cに加熱し、臨界ゲル化時間付近とその前後まで架橋反応を進行させた。測定温度は110°Cである。

3. 結果と考察

3-1 動的粘弾性測定

Fig.1(a)にLDPE/DCP1.0の150°CでのTime Sweep testの結果を示した。測定時間が430sでは各周波数での $\tan\delta$ が一致した。この結果は式(2)を満たすため、溶融時間の120sを含めLDPE/DCP1の臨界ゲル化時間を550sと考えた。550sを式(2)に代入すると $n=0.43$ である。Fig.1(b)にLDPE/DCP1.0の架橋反応時間の違いによるFrequency Sweep Testの結果を示した。550sの試料の貯蔵弾性率から(1)式を用いて求めた n の結果は0.44となり、式(2)から求めたものとはほぼ一致する。(1)(2)式両方を満たす為550sを臨界ゲル化時間とする。

3-2 伸長粘度測定

Fig.2にLDPE/DCP1.0の伸長粘度測定の結果を示す。Fig.2(a)に架橋反応を行っていない試料、(b)にゲ架橋反応を150°Cにて1150s進めた試料(臨界ゲル化時間550s+600s)のグラフを示した。図中の 3η は動的粘弾性測定の結果から得た線形の伸長粘度である。架橋させる以前の試料ではひずみ速度が1/s以上からひずみ硬化が見られるが、架橋させた試料ではど

のひずみ速度においても試料はひずみ硬化性を示しており、発泡成形への効果が期待できる。これはDCPの分解によってLDPEがゲル化して、架橋点が増加した為だと考えられる。

せん断及び伸長レオロジー特性と発泡成形性の関連性は当日発表する。

4. 結言

LDPEの臨界ゲル化時間が求まりLDPEの架橋反応を進行させることで、ひずみ硬化性が強まるのが分った。

参考文献

- [1] Winter, H.; Chambon, F., *J. Rheol.* **31**, 683 (1987).
- [2] Yamaguchi, M.; Suzuki, K., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **39**, 2159 (2001).

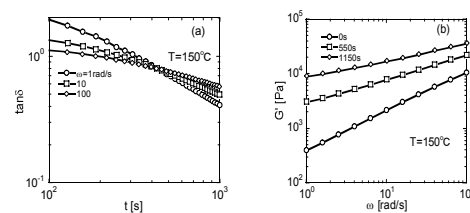


Fig.1 Dynamic viscoelastic measurements at 150°C.(a) Loss tangent $\tan\delta$ as a function of measurements time at constant angular frequency. (b) Storage modulus G' as function of angular frequency for crosslinked LDPEs.

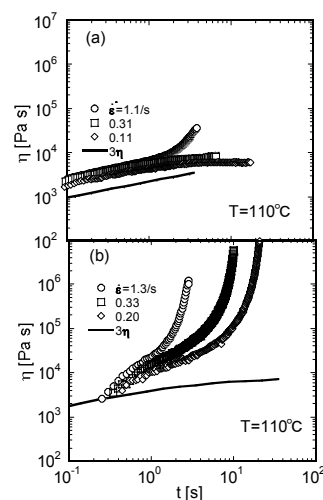


Fig.2 Uniaxial elongational viscosity under various elongational strain rates for LDPE/DCP1.0 at 110°C.(a) neat LDPE. (b) crosslinked LDPE for 1150s.