

# 変成ETFEの溶融レオロジー挙動とバッチ発泡挙動

## Melt rheological behavior and batch foaming of modified ETFE

(山形大院) ○加藤聖, (正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆, (正) 小山清人  
(旭硝子(株)) (賛) 佐藤崇, (賛) 西栄一

We investigated the rheological behavior and batch foaming of ethylene-tetrafluoroethylene(ETFE) and modified ETFE which was copolymerized with divinyl monomer. We observed significant changes in the rheological properties and batch foaming behavior. In case of foaming temperature of 210°C, cell diameter decreased from 78μm to 26μm for near and modified ETFE, respectively.

Keywords: batch foaming, ethylene-tetrafluoroethylene resin, melt rheology

### 1. 緒言

フッ素樹脂は、耐熱性、難燃性、耐薬品性など多くの特性を併せ持った材料である。それらのフッ素樹脂の中でも、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体（以降ETFE）は各種特性を保持しつつ、汎用熱可塑性樹脂と同様の各種成形方法による加工が可能なバランスの良い材料である<sup>[1]</sup>。しかし、ETFEは直鎖状高分子であると考えられ、自由表面下での押出加工性に劣ることがある。本研究では、加工性向上の観点からETFEの溶融レオロジー特性の改良を試みた。

ETFEは優れた電気的性質や耐候性を保有しているが、汎用ポリマーに比べて比重が大きい。一般にETFEは従来の直鎖状ポリマーと同様に発泡成形に向かないとさせてきたが、ETFEのレオロジー特性が改良されれば軽量化や低誘電率化を実現できる。

そこで本研究では、ジビニルモノマーを共重合することによって変成したETFE<sup>[2]</sup>の溶融レオロジー特性を把握し、バッチ発泡成形性の評価を行った。

### 2. 実験

Takashi Katou<sup>1</sup>, Sathish K. Sukumaran<sup>1</sup>, Masataka Sugimoto<sup>1\*</sup>, Kiyohito Koyama<sup>1</sup>, Takashi Satou<sup>2</sup> and Eiichi Nishi<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Graduate school of Science and Engineering, Yamagata University

<sup>2</sup>Asahi Glass Co.,Ltd.

\*4-3-16 Jounan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510

Tel:0238-26-3058, Fax:0238-26-3411

E-mail: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

### 2.1 サンプル

市販のETFE（旭硝子製、C-88AX）とこれと同様の組成でジビニルモノマーを0.06mol%共重合したETFE006を準備した。また、C-88AXにETFE006を30wt%ブレンドしたB30を二軸押出機によって調整した。

### 2.2 せん断動的粘弾性測定

せん断動的粘弾性は、回転レオメータMCR301（Anton Paar社製）を用いて行った。治具は直径25mmの平行プレートを用いた。プレート間のギャップは約1mmとし、窒素雰囲気下にて測定温度270°Cで行った。

### 2.3 一軸伸長粘度測定

一軸伸長粘度測定は、伸長粘度測定装置ARES-EVF（TA Instruments社製）を用いて評価した。窒素雰囲気下でひずみ速度は0.1~1.0s<sup>-1</sup>、測定温度270°Cで行った。

### 2.3 バッチ発泡実験

発泡実験は、バッチ式発泡装置を用い、発泡温度210°C、含浸圧力15MPa、含浸時間3時間で二酸化炭素を含浸させた。含浸後、容器内を急減圧することによって発泡させ、すぐに水中で冷却した。得られた発泡体は凍結破断し、断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。

## 3. 結果・考察

### 3.1 せん断動的粘弾性測定結果

図1に各試料の測定温度270°Cにおけるせん断動的粘弾性測定の貯蔵弾性率G'の測定結果を示す。C-88AXでは低周波数領域において終端緩

和を示すのに対して、B30とETFE006は周波数依存性が小さい。また、低周波数領域における傾きはジビニルモノマーの量の応じて小さくなることを確認できた。この結果から、ジビニルモノマーを共重合することにより長時間緩和成分が付与されたことがわかる。

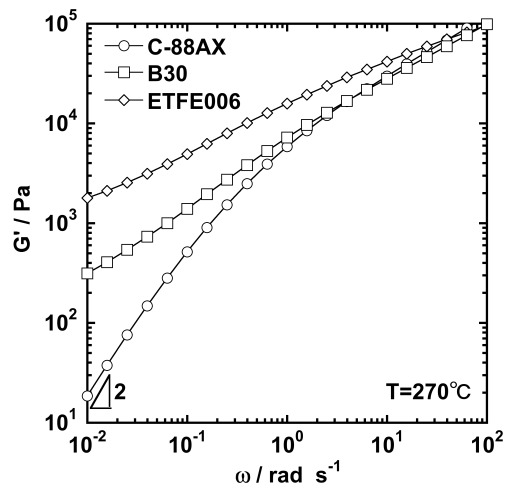


Fig.1 Storage modulus  $G'$  as a function of angular frequency for C-88AX, B30 and ETFE006 at 270°C

### 3.2 一軸伸長粘度測定結果

図2にC-88AXとB30の一軸伸長粘度測定結果を示す。図中の実線は動的粘弾性測定から計算された線形の伸長粘度曲線である。

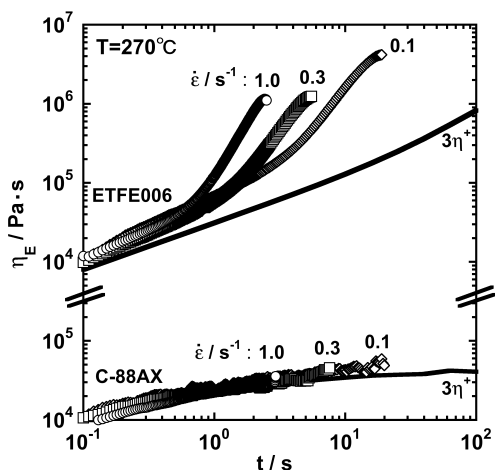


Fig.2 Uniaxial elongational viscosity of C-88AX and B30 at 270°C

C-88AXではいずれのひずみ速度においてもひずみ硬化性を示していない。しかし、ジビニルモノマーを共重合することによって顕著なひず

み硬化性を示した。図1及びこれらのレオロジー挙動解析より、ジビニルモノマーを共重合した変成ETFEは長鎖分岐構造が導入されていることが示唆される。

### 3.3 バッチ発泡実験結果

図3に(a)C-88AX、(b)B30の発泡温度210°Cで得られた発泡体断面のSEM画像を示す。B30の平均気泡径は26μmとC-88AXの78μmから大きく減少し、気泡数密度も上昇していることが確認できた。また、気泡径の分布はC-88AXに比べて比較的均一であることが確認できた。長鎖分岐構造の導入が気泡成長の抑制や気泡の破泡・合一の抑制に寄与しているひとつの要因であると考えられる。

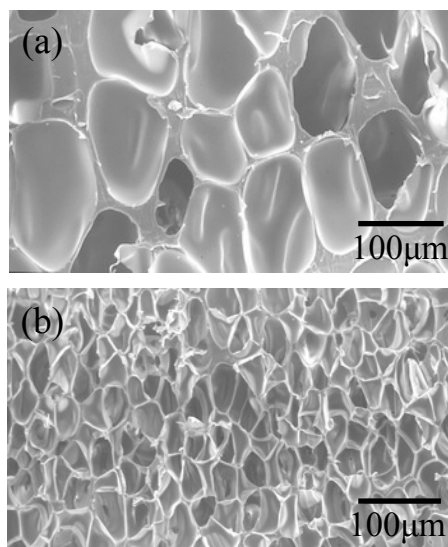


Fig.3 SEM images of foams for (a)C-88AX and (b)B30 foamed at 210°C with CO<sub>2</sub>

## 4. 結言

- ・ETFEにジビニルモノマーを共重合することで長鎖分岐構造が導入されたことが溶融レオロジー特性の解析でわかった。
- ・長鎖分岐構造の導入でより均一で微細な気泡構造を持つ発泡体が得られた。

## 5. 参考文献

- [1] 里川考臣:ふっ素樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社 (1990)
- [2] 今井悟, 杉本昌隆, 小山清人, 佐藤崇, 西栄一:成形加工シンポジウム'11, E-219, p.347-348 (2011)