

キャピラリー流動におけるETFE/PSの液-液界面スリップ挙動

Polymer-polymer Interfacial slip behavior of ETFE/PS in capillary flow

(山形大院) ○(学)伊藤拓哉、(正)Sathish K. Sukumaran、(正)杉本昌隆、

(旭硝子) 小寺省吾

Abstract: We investigated an interfacial slip in ethylene-tetrafluoroethylene/PS coaxial flow and wall slip in ETFE, PS by a capillary rheometer. The critical for stress wall slip of ETFE and PS was 9.3×10^4 Pa and 5.3×10^4 Pa, respectively and critical stress for interfacial slip of ETFE/PS was 9.0×10^3 Pa.

keywords: Interfacial slip, wall slip, ETFE, PS

緒言

我々の身の回りにあるフィルム製品の多くは、異なる樹脂どうしを重ねた多層フィルムとして成形されている。この成形方法としてコーティング法、ラミネート法、共押出法等が挙げられるが、共押出法では一度の工程で樹脂を重ねることが出来るためコストダウンに繋がり、また層の厚みを制御しやすいことが利点として挙げられる。欠点として、しばしば樹脂と樹脂の界面で荒れが生じ、品質(見た目)の悪化や機械物性の低下を引き起こすことがある。この界面荒れの原因の一つとして、樹脂どうしの界面で起こる滑り(液-液界面スリップ)の可能性が挙げられる。液-液界面スリップに関する研究は過去にPP, PS, HDPE等汎用プラスチックで多く行われており、界面で流速の不連続が生じ(図1)、これが原因で界面荒れが生じたと報告されている¹⁾。

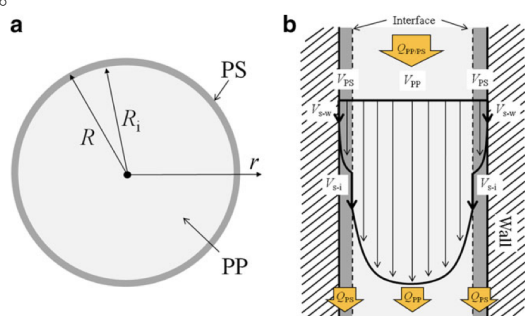


図1. a Cross section of PP coated with PS and b flow velocity profile during two-phase coaxial flow¹⁾.

Takuya Ito*, Masataka SUGIMOTO, Sathish K. SUKUMARAN, and Seigo Kotera. Graduate school of polymer Science and Engineering, Yamagata University, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan E-mail: Ito@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

このような液-液界面スリップの研究は、従来回転型レオメータやスライディングレオメータで測定されていたが、このような測定方法では実際の成形に相当する高せん断側での液-液界面スリップ速度の測定が困難であった。近年、小室らによりキャピラリーレオメータを用いた液-液界面スリップの測定方法が提案された¹⁾²⁾。

フッ素樹脂に関する界面スリップの研究は過去にも行われている³⁾が、高せん断領域における液-液界面スリップ挙動の報告例は極端に少ない。本研究ではフッ素樹脂の中でも比較的融点が低く、成形加工性に優れたエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)と、ポリスチレン(PS)を用いて高せん断領域における液-液界面スリップ速度の測定を行った。

実験方法

本研究では、低融点ETFE(旭硝子製, T_m =約190 °C)と、PS(PSジャパン製, G9305)の2種類の試料を使用し、温度260°Cにおける壁面スリップ速度測定と液-液界面スリップ測定を行った。液-液界面スリップの試験では、内層にETFE、外層にPSを使用した。各サンプルの粘度曲線を図2に示す。外層のサンプル(PS)の粘度が内層(ETFE)の粘度より高ければ、低粘度層が高粘度層を包み込む”包み込み現象”が生じ、液-液界面の測定が不可能になってしまうが、粘度測定の結果より広いせん断領域で外層(PS)の方が内層(ETFE)の粘度よりも約2倍程度低い値を示した

ため、本研究で使用したPSはETFEを包み込まないサンプルであることが推測できる。

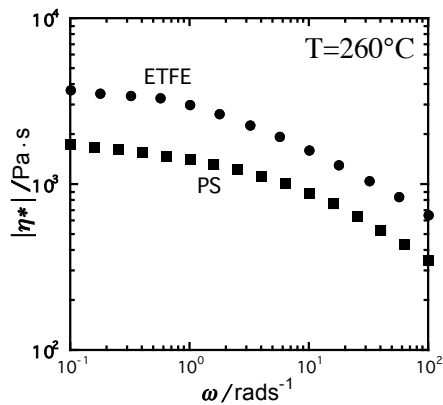


図2. The complex viscosity $|\eta^*|$ of ETFE and PS ($T=260^\circ\text{C}$)

スリップ測定はキャピラリーレオメーター(東洋精機製作所株式会社、キャピログラフ)を用い、

ダイは壁面スリップは $L/D=20$ ($D=1.0, 1.5, 2.0\text{mm}$)、液-液界面スリップの測定には $L/D=40$ ($D=1.0, 1.5, 2.0\text{mm}$)を使用した。界面スリップ速度測定用の試料として、外径がキャピラリーレオメータの炉体の直径(室温時 9.55mm)にちょうど収まるように調整された2層円心棒(内層:ETFE($9.1\sim 9.2\text{mm}$), 外層:PS($0.1\sim 0.2\text{mm}$))を

作製した。この試料を用いて液-液界面スリップ測定を行った。液-液界面スリップ測定の算出式として、式1に示す修正Mooney法¹⁾を使用した。

$$\frac{Q_{ETFE/PS}}{\pi R_i^3} = \frac{V_{s-i}}{R_i} + \frac{1}{\sigma_i^3} \int_0^{\sigma_i} \sigma^2 \left(-\frac{dV_{ETFE}}{dr} \right) d\sigma \quad (1)$$

ここで $Q_{ETFE/PS}$ は流量、 R_i は内層ETFEの半径、 V_{s-i} は界面スリップ速度、 σ_i は界面応力を示す。

結果と考察

本予稿では各サンプルにおけるスリップ速度測定の結果を示す。図4に温度 260°C におけるPS、ETFEと壁面でのスリップ速度 V_{s-w} 、ETFE/PS界面でのスリップ速度 V_{s-i} を示す。壁面でスリップが発生する臨界応力値は、PSは $5.3 \times 10^4 \text{Pa}$ 、ETFEは $9.3 \times 10^4 \text{Pa}$ であった。一方、ETFE/PS界面でスリップが発生する臨界応力値は約 $9.0 \times 10^3 \text{Pa}$

であった。PP/PSにおいて、壁面でのスリップが発生する臨界応力値よりも、液-液界面でスリップが発生するときの臨界応力値の方が約 10^{-1} 倍となることが知られており、ほぼ同等な結果が得られた。

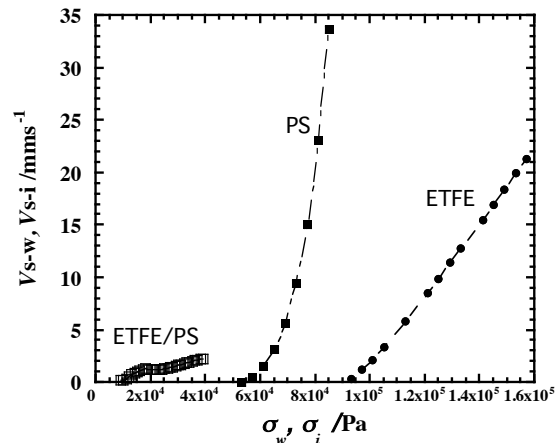


図4. Wall slip V_{s-w} of ETFE, PS and interfacial slip V_{s-i} of ETFE/PS at 260°C .

また、過去の研究(PP/PS)では界面スリップ速度 V_{s-i} の σ_i 依存性はべき乗則($V_{s-i}=K\sigma_i^m$)に従い、べき乗則次数 m が $\sigma_i=2.0 \times 10^4 \text{Pa}$ において3から2に変化し、界面荒れが生じたと報告されている¹⁾。今後この関係性について詳細に検討する。

結言

液-液臨界スリップが発生する臨界応力値(約 $9.0 \times 10^3 \text{Pa}$)は、ETFEが壁面でスリップをするときの臨界応力値($9.3 \times 10^4 \text{Pa}$)よりも約 10^{-1} 倍となる値であった。

参考文献

- 1) R. Komuro, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama *Rheol Acta*, **42**, 23-30 (2014)
- 2) R. Komuro, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama *J. Society of Rheology, Japan*, **42**, 151-156 (2014)
- 3) P. C. Lee, H. E. Park, D. C. Morse and C. W. Macosko *J. Rheol*, **53**, 893-915 (2009)