

# ETFE溶融体の液-固、液-液界面スリップに関する研究

## Wall slip and interfacial slip of ETFE

(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、八百板隆俊

**Abstract:** We studied wall slip of ethylene-tetrafluoroethylene (ETFE), and interfacial slip of ETFE/PS coaxial flow. Wall slip velocity and interfacial slip velocity were evaluated by the Mooney method and expansion Mooney method. The critical stress for wall slip was found to be  $\sigma_{c-w}=1.0 \times 10^5$  Pa, at which the sharkskin was observed. The interfacial roughness of ETFE/PS were observed over the critical stresses of  $\sigma_{c-i}=4.0 \times 10^4$  Pa. The slip velocity showed power-low behavior against the interfacial stress.

**keywords:** ETFE, wall slip, interfacial slip

### 1. 緒言

高分子溶融体はせん断応力の増加により金型壁面で滑る(壁面スリップ)ことが一般的に知られており、1931年にMooneyによってスリップ速度評価方法(Mooney法)が提案されてから、壁面スリップに関する研究報告は急激に増加し、樹脂の種類や分子量依存性、温度依存性など様々な条件で解析が行われている。また、高分子溶融体をダイ内で合流させて多層フィルムを成形する共押出法において、しばしば樹脂どうしの界面で荒れることが問題として挙げられているが、高分子特有の粘弾性挙動により多層流動が非常に複雑になるため、原因の特定には至っていない。界面荒れの原因の一つとして樹脂どうしの界面での滑り(液-液界面スリップ)が挙げられており、樹脂、温度依存性など様々な条件で研究が行われている<sup>1,2)</sup>。これまでの報告によると、PP/PSにおける界面スリップ速度はべき乗則( $V_{s-i}=K\sigma^m$ )に従い、また、ある臨界応力においてべき乗則指数mが変化することが知られている。

本研究では、耐熱性、低接着性、絶縁性など様々な特性に優れるフッ素樹脂の中で、溶融成形が可能なエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)に着目し、壁面スリップ速度、液-液界面スリップ速度を測定し、また得られた押出物の粗さ測定を行った。

### 2. 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。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、キャピログラフ1C)を用い、ダイは $L/D=20, 30, 40$ ( $D=1.0, 1.5, 2.0$  mm)、流入角 $\alpha=60^\circ$ 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)に調整された2層円心棒(内層:ETFE(9.1~9.2 mm), 外層:PS(0.1~0.2 mm))を作製した。この試料を用いて界面スリップ測定を行った。界面スリップ測定の算出式として、式1に示す拡張Mooney法<sup>1)</sup>を使用した。

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

Takuya Ito<sup>1</sup>, Sathish K. SUKUMARAN<sup>1</sup>, Masataka Sugimoto<sup>1\*</sup>, Seigo Kotera<sup>2</sup>, and Toshitaka Yaoita<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

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

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

ここで $Q_{\text{ETFE/PS}}$ は流量、 $R_i$ は内層ETFEの半径、 $V_{s,i}$ は界面スリップ速度、 $\sigma_i$ は界面応力を示す。また、押出物の界面粗さ測定はPS層をTHFで除去した後、レーザー顕微鏡(株式会社キーエンス製、VK-X100)を用いて二乗平均平方根粗さ $R_q$ を求めた。

### 3.結果と考察

#### 3.1 壁面スリップと押出物形状

図1に $L/D=20$ ,  $d=1\text{mm}$ ,  $\alpha=60^\circ$ ,  $T=260^\circ\text{C}$ で測定したETFEの流動曲線と光学顕微鏡で撮影した押出物写真、図2に $L/D=20, 30, 40$ ,  $T=260^\circ\text{C}$ で測定したETFEの壁面スリップ速度測定の結果を示す。図1,2より、ETFEの壁面スリップ臨界応力値は $L/D$ に依らず $\sigma_w \approx 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ であり、臨界応力値付近からシャークスキンが発生し、その後 $\sigma_w = 5.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 付近でメルトフラクチャーが発生した。HDPEやLLDPEでも、壁面スリップが発生する臨界応力値付近でシャークスキンが発生しており、壁面スリップとシャークスキン発生には関連性があると考えられる。

#### 3.2 液-液界面スリップと押出物形状

図3に $L/D=30$ ,  $\alpha=60^\circ$ ,  $T=260^\circ\text{C}$ で測定したETFE/PSにおける界面スリップ速度と、押出物の界面粗さ、レーザー顕微鏡で撮影した押出物写真( $D=1.5\text{mm}$ ,  $\sigma_i=2.0 \times 10^4 \text{Pa}$ ,  $5.0 \times 10^4 \text{Pa}$ )を示す。臨界応力値 $\sigma_{c,i} \approx 4.0 \times 10^4 \text{Pa}$ でべき乗則次数 $m$ が変化し、この応力値以上から押出物に界面荒れが見られ、二乗平均平方根粗さ $R_q$ が増加することを確認した。今後は $L/D$ による依存について検討を行う。

### 4.緒言

ETFEの壁面スリップ臨界応力値は、 $L/D$ に依らず約 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ で、この臨界応力値付近からシャークスキンが見られた。ETFE/PSでは界面スリップが $2.0 \times 10^4 \text{Pa}$ 付近から発生し、 $V_{s,i}$ はべき乗則を示した。 $\sigma_i$ が大きくなるとべき乗則指数が変化し、このとき界面荒れが生じた。液-液界面スリップと界面荒れの関連性が示唆される。

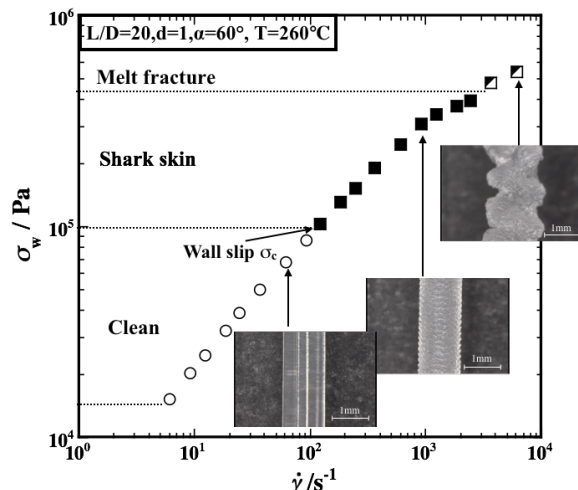


図1. Flow curve and picture of ETFE ( $L/D=20, D=1\text{mm}, \alpha=60^\circ, T=260^\circ\text{C}$ )

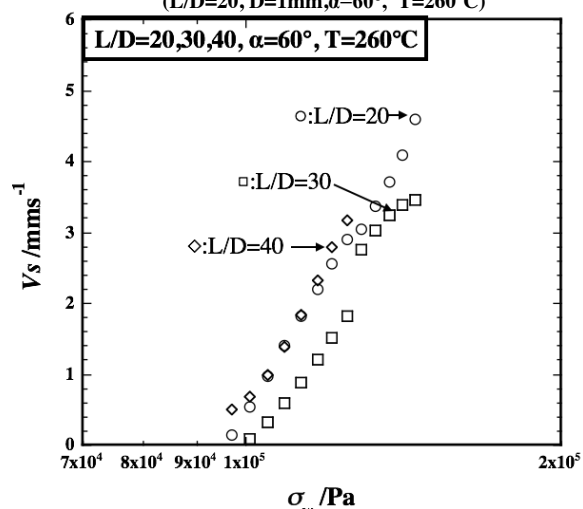


図2. Wall slip velocity of ETFE ( $L/D=20,30,40 \alpha=60^\circ, T=260^\circ\text{C}$ )

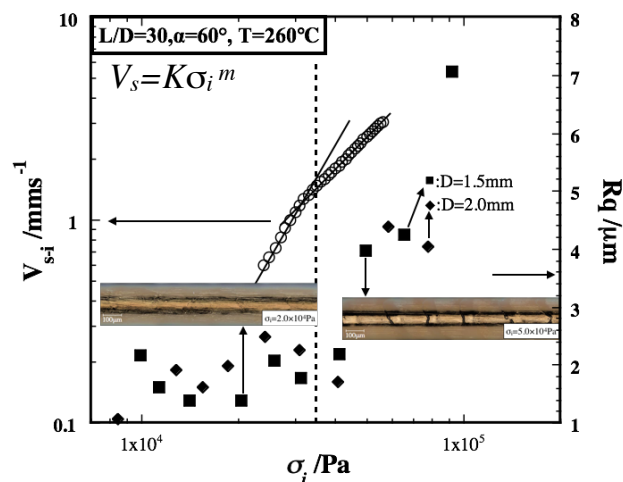


図3. Interfacial slip velocity and the root mean square roughness  $R_q$  as a function of interfacial shear stress  $\sigma_i$  for ETFE/PS ( $L/D=30, \alpha=60^\circ, T=260^\circ\text{C}$ )

### 参考文献:

- 1) R. Komuro, S. K. Sukumaran, M. Sugimoto, K. Koyama, *Rheol. Acta*, **42**, 23-30 (2014)
- 2) H. E. Park, P. C. Lee, C. W. Macosko, *J. Rheol.*, **54**, 1207-1218 (2010)