

長鎖分岐を導入した ETFE の一軸伸長粘度特性

Properties of uniaxial elongational viscosity of ETFE with long-chain branches

(山形大学) ○今井悟、(正) 杉本昌隆、(正) 小山清人
(旭硝子 (株)) (賛) 佐藤崇、(賛) 西栄一

Keywords: fluoroethylene resin; long-chain branch; uniaxial elongational viscosity

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^[1]。これらの特性を単独で持つ材料は数多くあるが、複合的に兼ね備えている材料はフッ素樹脂のみである。そ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 と略記) は代表的なフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に匹敵する各種特性を保持しつつ、高い成形加工性も備えたバランスの良い材料である。そのためフッ素樹脂の優れた特性を保ちながら、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である。これらの成形加工を行う上で、材料の溶融レオロジー特性を把握することは大変重要である。材料の溶融レオロジー特性を把握することで、不良成形品の低減や成形サイクルの向上が期待できる。

このように様々な優れた特徴を有するフッ素樹脂であるが、溶融レオロジーに関する研究はこれまでほとんど行われていないのが現状である。また ETFE は自由空間が関与する成形法が多いにも関わらず、伸長変形に関する報告はこれまで行われていない^[2]。

そこで本研究では、ETFE の溶融レオロジーを把握した上で、ETFE の一軸伸長粘度の改質を行い、成形加工性を向上させることを目的とした。

2. 実験

2.1 サンプル

ETFE (旭硝子 (株) 製 以降 C-88AX と表記) と C-88AX にジビニルモノマーを重合時に 0.03、0.06、0.10mol%仕込んだ長鎖分岐系の試料 (以降それぞれ FF202、FF205、FF79 と表記) を準備した。C-88AX はテトラフルオロエチレンとエチレンのモル組成が、ほぼ 1:1 の交互共重合性 97% の試料である。Fig.1 に ETFE の構造を示す。

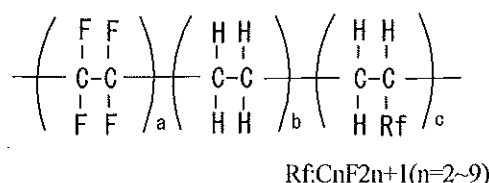


Fig.1 ETFE structure

2.2 せん断動的粘弾性測定

せん断動的粘弾性測定は、ひずみ制御型の回転レオメータ (ARES, TA Instruments (株) 社製) を用いて行った。治具は直径 25mm のパラレルプレートを用いた。プレート間のギャップは約 2mm 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 (株) 社製) を用い評価を行った。伸長粘度測定は、窒素雰囲気下でひずみ速度を 1.0 ~ 0.1 s⁻¹ まで変え、温度はせん断動的粘弾性測定と同じ 270°C で行った。

3. 結果・考察

3.1 せん断動的粘弾性測定結果

Fig.2、Fig.3 に C-88AX と各長鎖分岐系試料の測定温度 270°C における、せん断動的粘弾性測定結

Satoru IMAI*, Masataka SUGIMOTO* and Kiyohito KOYAMA*

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

Takashi Satou** and Eiichi Nishi**

**Asahi Glass Co.,Ltd.

Research & Development Div.

10Goikaigan, Ichihara-shi, Chiba 290-8566 JAPAN

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

*E-mail: imai@cckps.yz.yamagata-u.ac.jp

果の貯蔵弾性率 G' と複素粘度 η^* の値を示す。見てわかるように、長鎖分岐系の試料において低周波数側の各値が大きくなることを確認できる。これは、重合時にジビニルを仕込むことによって、長鎖分岐系の試料に架橋反応が起きたためであると考えられる。またその程度は、重合時のジビニルの仕込み量に依存して $FF79 > FF205 > FF202$ の順に大きくなることを確認できる。

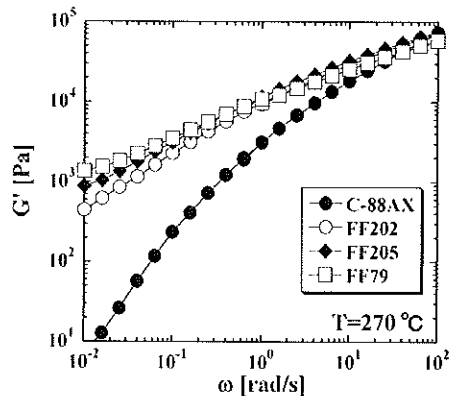


Fig.2 Storage modulus G' as a function of angular frequency for C-88AX, FF202, FF205 and FF79 at 270°C

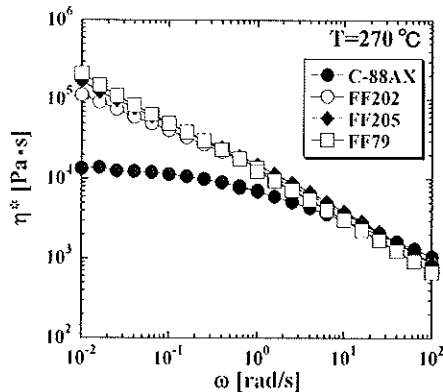


Fig.3 Complex viscosity η^* as a function of angular frequency for C-88AX, FF202, FF205 and FF79 at 270°C

このような結果は、長鎖分岐を持つ系や少量の長時間緩和成分を導入した相溶ブレンドにおいて観測されている^[3]。従って今回の実験結果から、ジビニルを重合時に仕込んだことにより長鎖分岐構造が形成されたことが考えられる。

3.2 一軸伸長粘度測定結果

Fig.4 に測定温度 270°C における C-88AX と FF205 の一軸伸長粘度測定の結果を示す。図中の実線は、せん断動的粘弾性測定で得られた複素粘度 η^* を 3 倍にしたものである。C-88AX は、い

ずれのひずみ速度においてもひずみ硬化性をほとんど示していない。しかし、長鎖分岐系の試料である FF205 は顕著なひずみ硬化性を示した。

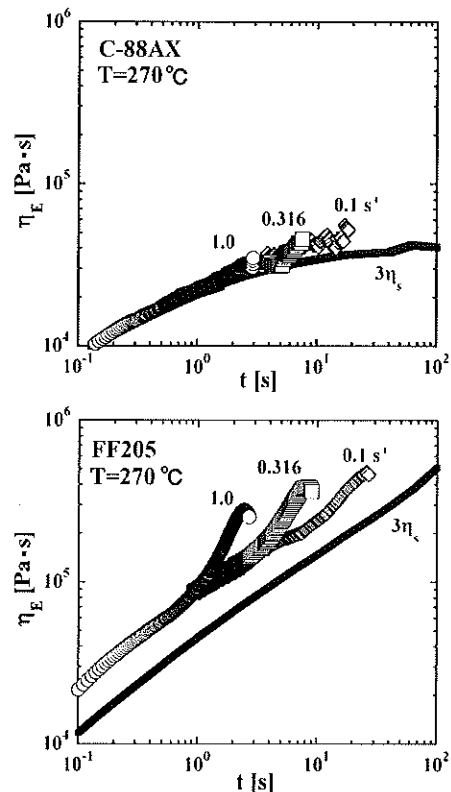


Fig.4 Uniaxial elongational viscosity under various strain rates for C-88AX and FF205. The solid line is calculated from the dynamic shear measurement in Fig.3

この結果より、ETFE にジビニルを添加することで、当初の狙い通り一軸伸長粘度を改質することが出来たと考えられる。なお発表時には、FF205 以外の長鎖分岐系試料の結果や、他の測定結果についても併せて発表する予定である。

4. まとめ

- 1) ETFE と各長鎖分岐系の試料のせん断動的粘弾性測定を行った結果、長鎖分岐系の試料の各値が大きくなることがわかった。
- 2) ジビニルを重合時に仕込むことによって、ひずみ硬化性が発現することが明らかになった。

5. 参考文献

- [1] 里川孝臣 ふっ素樹脂ハンドブック (1990)
- [2] 黒瀬隆 山形大学博士学位論文 (2004)
- [3] A. Minegishi et al., *Rheol. Acta.*, 40, 329-338 (2001)