

長鎖分岐 ETFE のレオロジー測定と発泡成形への応用

Rheological measurements of LCB-ETFE and application to foaming

(山形大学) ○加藤聖、(正) Satish K. Sukumaran、(正) 杉本昌隆、(正) 小山清人
(旭硝子) (賛) 佐藤崇、(賛) 西栄一

Keywords: ethylene-tetrafluoroethylene resin; long-chain branch; elongational viscosity; foaming

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、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、材料の熔融レオロジー特性を把握することは大変重要である。しかし、熔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。また ETFE は優れた電気的性質や耐候性を保持しているのにも関わらず、発泡成形性に関する報告はこれまで行われていない。

そこで本研究では、長鎖分岐を導入した ETFE^[1]の熔融レオロジーを把握した上で、それが発泡成形性にどのように影響するか検討を行った。

2. 実験

2.1 サンプル

直鎖状の ETFE (旭硝子製、C-88AX) と C-88AX にジビニルモノマーを重合時に 0.06mol%仕込んで分岐構造の導入を試みた(B100)。さらに、直鎖 ETFE に B100 を 30wt%添加した試料(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

せん断動的粘弾性測定は、応力制御型の回転レオメータ(MCR, 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は 0.1~1.0 s⁻¹、温度は 270°Cで行った。

2.4 発泡実験

発泡実験は、バッチ式発泡装置を用い、温度 200~230°C、圧力 15MPa で 3 時間、CO₂ を含浸させた。含浸後、減圧することによって発泡させ、すぐに水中で冷却した。発泡した試料は凍結破断し、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結果の貯蔵弾性率 G'の値を示す。C-88AX で G'が低周波数側において傾き 2 に近いのに対し、B100 では周波数依存性がとても小さい。また、B30 においても低周波数側で値が大きくなっているのが確認できる。その程度は、長鎖分岐の量に依存して B100>B30>C-88AX の順で大きくなるのが確認できた。

Takashi KATO*, Satish K. Sukumaran*,
Masataka SUGIMOTO* and Kiyohito KOYAMA*

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

Takashi Satou** and Eiichi Nishi**

**Asahi Glass Co.,Ltd.

Research & Development Div.

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

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

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

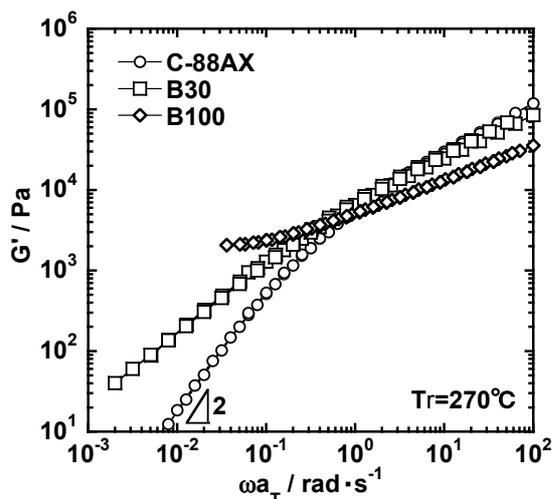


Fig.1 Storage modulus G' as a function of angular frequency for C88AX, B30 and B100 at 270°C.

3.2 一軸伸長粘度測定結果

図2にC-88AXとB30の測定温度270°Cにおける一軸伸長粘度測定結果を示す。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^* から算出した伸長粘度曲線である。C-88AXは、いずれのひずみ速度においてもひずみ硬化性を示していない。しかし、長鎖分岐成分を有するB100をブレンドすることにより顕著なひずみ硬化性を示した。

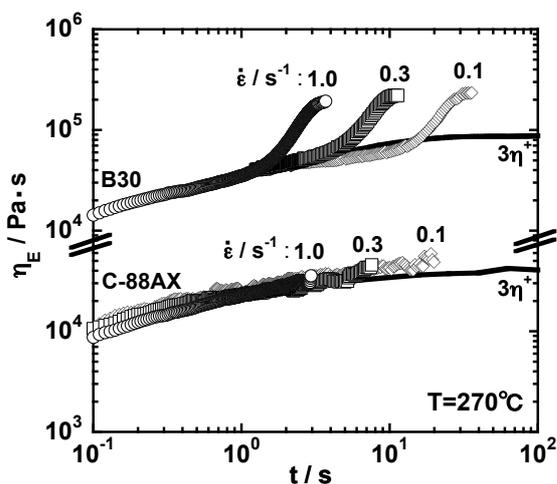


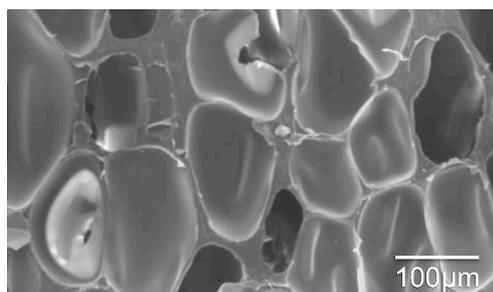
Fig.2 Uniaxial elongational viscosity under various strain rates for C-88AX and B30 at 270°C.

3.3 発泡実験結果

図3に(a)C-88AXと(b)B30の発泡温度210°Cで得られた発泡体のSEM画像を示す。SEM画像よ

りB30ではC-88AXに比べて微細化していることが確認できる。B30において、どの発泡温度においても平均気泡径は約1/4に減少し、平均気泡数密度は約10倍と気泡構造の大きな向上が確認できた。また、発泡倍率はB30において最大9倍の発泡体を得られた。よって、長鎖分岐成分を有するB100をブレンドすることにより平均気泡径などのパラメータが向上し、気泡構造も微細化することがわかった。

(a)



(b)

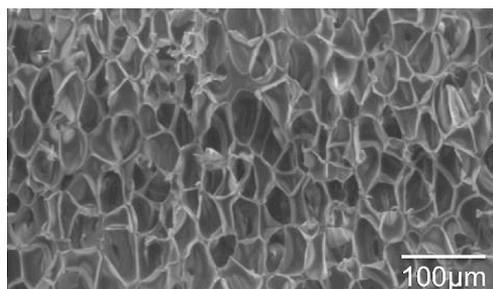


Fig.3 SEM images of foams for (a)C88AX and (b)B30 foamed at 210°C.

4. 結言

- 1) 動的粘弾性測定から分岐量の増加に従って、低周波数領域の G' が大きくなることがわかった。
- 2) 長鎖分岐を導入することで、伸長流れにおける大変形下でひずみ硬化性が発現することがわかった。
- 3) 発泡成形性において、分岐添加により気泡構造の微細化が確認できた。

5. 参考文献

- [1]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)