

ジビニルモノマーを共重合したETFEのレオロジー挙動と発泡セルサイズ

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

Rheological behavior and foamed cell size of ETFE with copolymerized divinyl monomer
○T. Kato, Sathish K. Sukumaran, M. Sugimoto, T. Sato*, E. Nishi* and K. Koyama
Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University and *Asahi Glass Co., Ltd.

ABSTRACT: We investigated the rheological behavior and foamed cell size of ethylene-tetrafluoroethylene(ETFE) which was copolymerized with divinyl monomer. We observed significant changes in the rheological properties and reduction of cell diameter 78 μ m to 26 μ m at foaming temperature of 210°C for the modified ETFE.

1. 緒言

フッ素樹脂系樹脂は、耐熱性、難燃性、耐薬品性など多くの優れた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(ETFE)はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)やフルオロエチレンプロピレン(FEP)に匹敵する各種特性を保持しつつ、汎用熱可塑性樹脂と同様の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。しかし、ETFEは直鎖状高分子と考えられ、自由表面下での加工では溶融張力が低いため使用が制限されてきた。そこで、加工性向上の観点からETFEのレオロジー特性の改良を試みた。

ETFEは優れた特性を有するが、汎用ポリマーに比べて比重が大きい。そこでETFEの発泡成形を行うことで軽量化、低誘電率化を実現でき、航空産業や自動車産業への応用が期待できる。

そこで本研究では、ETFEにジビニルモノマーを共重合し、その溶融レオロジー挙動変化の解析と発泡成形における気泡サイズについて検討を行った。

2. 実験

2.1 サンプル

市販のETFE(旭硝子製、C-88AX)とこれと同等

の組成でジビニルモノマーを0.06mol%共重合したB100を準備した。また、C-88AXにB100を30wt%ブレンドしたB30を二軸押出機によって調整した。

2.1 せん断動的粘弾性

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。

2.2 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⁻¹、測定温度270°Cで行った。

2.3 発泡実験

発泡実験は、バッチ式発泡装置を用い、発泡温度200~230°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に各試料の基準温度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では低周波数側において終端緩和を示すのに対し、B100は周波数依存性が小さい。B30は、低周波数側で周波数依存性が弱くなっている。

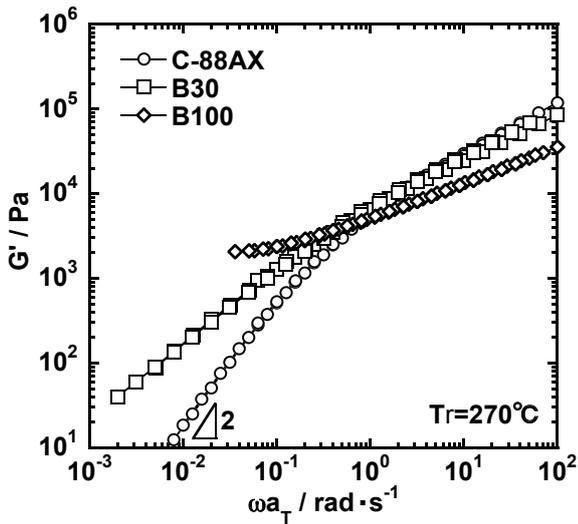


Fig.1 Storage modulus G' as a function of angular frequency for C-88AX, B30 and B100 at reference temperature of 270°C.

3.2 一軸伸長粘度測定結果

図2に各試料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から計算された線形の伸長粘度曲線である。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。これらのレオロジー挙動からETFEにジビニルモノマーを共重合したことで長鎖分岐構造が導入されたことが示される。

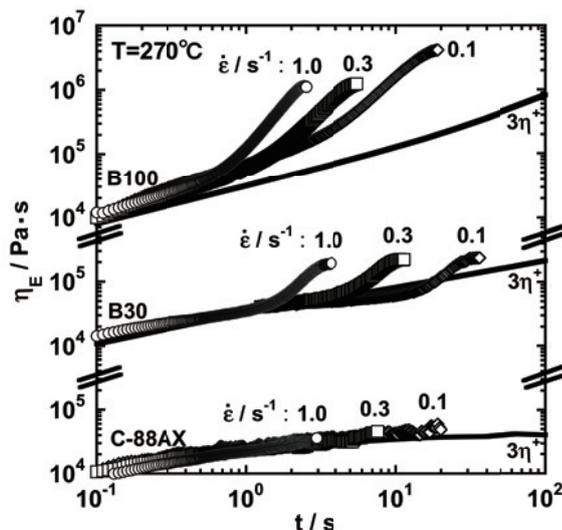


Fig.2 Uniaxial elongational viscosity of C-88AX, B30 and B100 at 270°C

3.3 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の平均セルサイズは26μmとC-88AXの78μmから大きく減少し、その分布はC-88AXに比べて比較的均一であることが確認できた。また、他の発泡温度においても同様にセルサイズの大きな減少がみられた。

長鎖分岐構造が気泡成長の抑制や気泡どうしの破泡・合一の防止に寄与し、セルサイズの減少が起きたと考えられる。

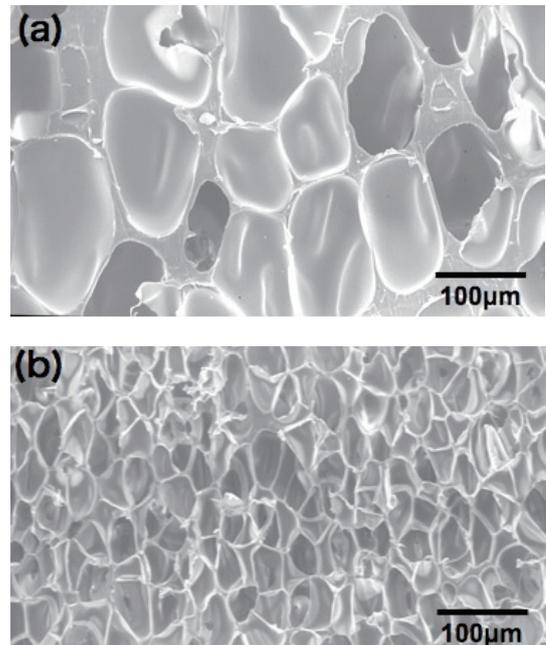


Fig.3 SEM images of foams for (a)C-88AX, (b)B30 foamed at 210°C with CO₂

4. 結言

- ・ジビニルモノマーを共重合したETFEに長鎖分岐構造が導入されていることがレオロジー挙動変化の解析をしたことでわかった。
- ・発泡成形性において、長鎖分岐構造の導入によってセルサイズが大きく減少し、均一な気泡構造を持つ発泡体を得ることができた。