

フッ素系ハイパーブランチポリマー添加HDPEの 押出スリップ及び不安定流動

山形大院 ○渡邊圭太 杉本昌隆 Sathish K. Sukumaran 小室綾平 小山清人

Effect of fluorinated hyperbranched polymer on unstable flow and extrusion slip of HDPE.

○K. Watanabe, M. Sugimoto, S.K. Sukumaran, R. Komuro, and K. Koyama.

ABSTRACT: We studied the effect of fluorinated hyperbranched polymer on unstable flow and extrusion slip of HDPE by using capillary rheometer. Slip velocity was calculated by Mooney method. The slip velocity was increased with the addition of FA200. Roughness of the extrudate surface was suppressed by adding FA200.

1. 緒言

フッ化ビニリデンやヘキサフルオロプロピレンなどをベースにしたポリマーを樹脂に添加することでスリップを促進でき、その結果シャークスキン等の不良が発生しにくくなるというメリットがあることは知られている¹⁾。本研究で用いたフッ素系ハイパーブランチポリマーは高度な枝分かれ構造で低粘度であり、マトリックス表面への高い移動性を持つため樹脂に添加した際少量で高いスリップ促進の効果が期待される。

本研究では、フッ素系ハイパーブランチポリマー添加がスリップ速度及び不安定流動へ与える影響の解析を目的とする。

2. 実験方法

2-1 サンプル

サンプルはHDPE(日本ポリケム社製、 $M_w=15.64 \times 10^4 \text{g/mol}$ $M_n=2.67 \times 10^4 \text{g/mol}$)、FA200(日産化学工業社製、フッ素系ハイパーブランチポリマー $M_w=1.6 \times 10^4 \text{g/mol}$)を用い、ラボプラストミル(東洋精機社製)で、FA-200を0~10wt%添加し、180°Cで5分間熔融混練した。混練したサンプルは、板状にプレス成形した後細かく裁断した。

3. 実験方法

3-1 スリップ速度解析

スリップ速度を算出するためにキャピログラフ1C(東洋精機社製)を用いて流動曲線を求めた。測定は180°Cで10分間熔融し直径 $D=1.0, 1.5, 2.0 \text{mm}$, $L/D=20$, 流入角 $\phi=90^\circ$ の3種類のダイを用いて行った。その後、流動曲線から得られたデータをもとにMooney法を用いてスリップ速度を算出した。

3-2 押出物表面粗さ測定

スリップ速度を求める際に行った流動曲線を求めるための実験で得られた押出物の表面を、レーザー顕微鏡(KEYENCE社製)を用いて算術平均粗さ R_a を求めた。

4. 結果・考察

4-1 スリップ速度解析結果

FA200を0~10wt%添加した場合のスリップ速度 V_s と応力 σ の関係を図1に示す。

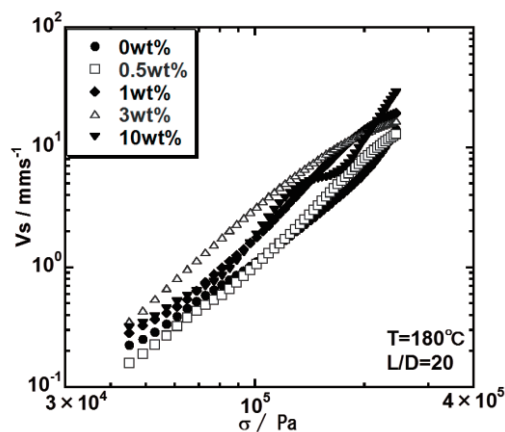


Fig.1 Wall slip velocity plotted against stress for HDPE / FA200

スリップ速度 V_s は以下の式で表される。

$$\dot{\gamma} = 4V_s \frac{1}{D} + C(\sigma) \quad \dots (1)$$

ここでの $\dot{\gamma}$ は見かけの剪断速度、 D はダイの直径、 $C(\sigma)$ はせん断応力の関数である。図1よりFA200を0.5~1wt%添加した場合には無添加と比べてスリップ速度 V_s は大きく上昇することが確認できた。さらにFA200の添加量を上げると、3wt%添加でスリップ速度 V_s は最大となり、それ以上の添加量ではスリップ速度 V_s が低下した。1つの可能性として、FA200を3wt%より多く添加すると、押出される際にFA200のドメインが凝集してドメインサイズが増加するため相対的に表面積が低下し、FA200が壁面に移動し難くなり V_s が低下したのではないかと考えた。

4-2 押出物表面粗さ測定結果

HDPE 単体でシャークスキンが発生した際のせん断応力 $\sigma \doteq 1.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ での押出物の写真と表面粗さのプロファイルを図2に示す。押出物をレーザー顕微鏡で表面観察したところ0wt%(図2a)では $\sigma \doteq 1.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ で発生していたシャークスキンがFA200を0.5wt%以上加えることによって発生しなくなることが確認できた(図2b)。また、FA200を3wt%以上加えた際の押出物では表面にシャークスキンは現れなくなったがメルトフラクチャーとみられる不良が発生するようになった。

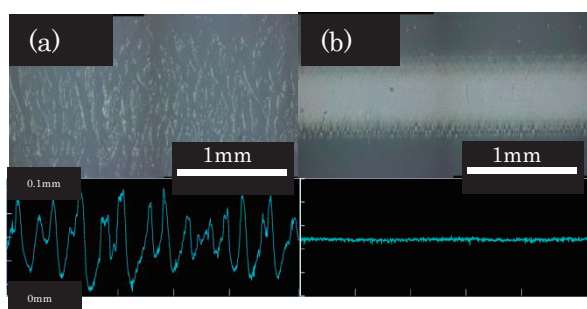


Fig2. Roughness profile of extrudate surface (a)0wt%(shark-skin) (b)0.5wt%(regular extrude)

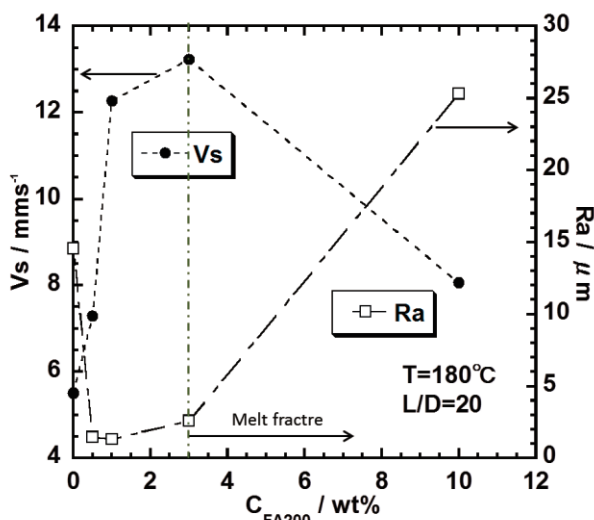


Fig.3 Slip velocity and surface roughness as a function of FA200 concentration

図3には $\sigma \doteq 1.9 \times 10^5 \text{ Pa}$ におけるFA200添加濃度に対するスリップ速度 V_s 、押出物表面粗さ Ra のプロットを示す。図3の表面粗さ Ra よりシャークスキンが一番抑制されたのはFA200を1wt%添加した場合であった。そして、FA200を3wt%以上添加すると表面粗さ Ra は増加した。これは押出物に含まれるFA200がHDPEの流動に何らかの影響を与えているのではないかと考えられる。この結果より、スリップ速度 V_s と表面粗さ Ra は基本的に相関関係があるようだが、高濃度領域では単純に両者は説明できない。

5. 結言

- ・一定濃度以上のFA200をHDPEに添加することで明らかにスリップ速度が促進された。しかし、3wt%では流動が不安定となった。
- ・スリップ速度 V_s が上昇し始めた0.5, 1 wt%では表面粗さ Ra が最小となったがそれ以上では表面粗さ Ra は増加する傾向を示した。

参考文献

- 1) K. B. Migler, C. Lavallée, M. P. Dillon, S. S. Woods, C. L. Gettinger, *J. Rheol.*, **45**, 565 (2001)