

# PA6/EVOH/変成 ETFE リアクティブブレンドのレオロジー挙動

## Rheological behavior of PA6/EVOH/modified ETFE reactive blends

(山形大) ○ 阿部直貴, (正) Sathish K. Sukumaran, (正) 杉本昌隆  
(AGC(株)) (正) 西栄一

As ethylene vinyl alcohol (EVOH) offers greater hydrogen barrier than the currently used Polyamide 6 (PA6), it is a promising candidate for use in the gas barrier layer of high-pressure hydrogen storage tanks. As H<sub>2</sub> is refueled at -40°C, the tank must possess adequate mechanical strength and toughness at these temperatures. As ethylene tetrafluoroethylene (ETFE) possesses good low-temperature mechanical properties and can be modified to act as a reactive compatibilizer, we have investigated the effect of adding modified ETFE on the rheology, mechanical properties and morphology of PA6/EVOH blends.

Keywords: Ethylene tetrafluoroethylene, Polymer alloy, Rheology

### 1. 緒言

近年の温室化ガス削減対策、カーボンニュートラル政策により、クリーンエネルギーである水素を自動車、船舶、鉄道、飛行機等あらゆるモビリティの燃料とすることが期待されている。現在、燃料電池自動車 (FCV) の高圧水素貯蔵・輸送部材にはポリアミド6 (PA6) 系コンパウンド材料が用いられているが、その普及の為にはより高いバリア性と低温機械特性を両立し、成形加工性に優れたポリマーアロイが求められている。低温タフネスが求められるのは、水素ガスはジュールトムソン効果の逆転温度が低く、充填時の温度上昇抑制の為に予め低温下にさらされるためである。ガスバリア性を改善する材料としてエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) が挙げられるが、脆性的であり、一定ひずみ下で繰り返し疲労試験後にガスバリア性が著しく低下する。また、低温タフネス性を改良する材料としてエチレンテトラフルオロエチレン交互共重合体 (ETFE) が挙げられる。タンクのプラスチックライナーを押出成形で一体成形ができれば製造の効率化、低コスト化にもつながる。そこで我々は、PA6/EVOH/酸無水物変

成 ETFE (m-ETFE) 3成分ポリマーアロイについて検討を行っている。今回は成形性とモルフォロジーに与える影響をレオロジーの観点から報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料作製

サンプルとして宇部興産 (株) 製の PA6 (MFR=10.5g/10min)、三菱ケミカル (株) 製の EVOH (MFR=7.4g/10min) (エチレン含有量 32mol%)、AGC (株) の ETFE (MFR=25g/10min)、酸無水物変成 m-ETFE (MFR=4.1g/10min) を用いた。混練は二軸押出機で 260°C、200rpm で行った。その後、熱プレスを用い、240°C、1.5min 溶解後、15MPa で 1min プレスを行い、25°C、15MPa で 1min 冷却プレスを行った。

#### 2.2 ポリマー間の化学反応解析

熱プレスにより厚さ 40μm のフィルムを作製、FT-IR を用いて積算回数 512 回で分析を行った。

#### 2.3 一軸伸長粘度測定

回転型レオメーターと伸長粘度フィクスチャー (EVF) を用いて測定した。温度は 240°C で測定を行った。

#### 2.4 モルフォロジー観察

プレスサンプルを液体窒素中で凍結破断した破断面を FE-SEM 観察し、粒子の特定の為の元素分析を行った。

\*Naoki Abe, Sathish K. Sukumaran,  
Masataka Sugimoto, Eichi Nishi  
Graduate School of Organic Materials Science,  
Yamagata University  
\*4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan  
Tel: 0238-26-3058, Fax: 0238-26-3411  
Email: sugimoto@yz.yamagata-u.ac.jp

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 ポリマー間の化学反応の解析

図1にブレンドサンプルのFT-IR測定の結果を示す。m-ETFE 添加系では  $1790\text{cm}^{-1}$  に酸無水物 C=O 伸縮ピーク、 $1710\text{cm}^{-1}$  に酸無水物と PA6 のアミン  $\text{NH}_2$  が反応したイミド C=O 伸縮、酸無水物と EVOH の水酸基 OH が反応したエステル C=O 伸縮の合ピークが確認された。このことから PA6/EVOH/m-ETFE では m-ETFE の無水物に PA6 もしくは EVOH がグラフト反応していることが確認された。

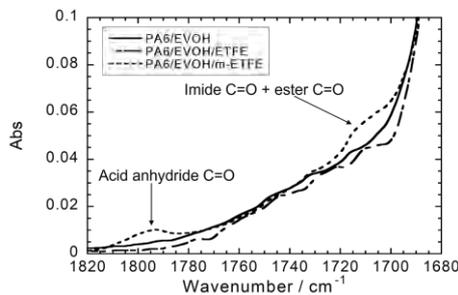


Fig. 1 FT-IR spectrum of PA6/EVOH, PA6/EVOH/ETFE and PA6/EVOH/m-ETFE

#### 3.2 一軸伸長粘度測定

図2に各ブレンドサンプルの一軸伸長粘度測定の結果を示した。ETFE 添加では伸長粘度の立ち上がりは見られないが、m-ETFE 添加系では伸長粘度の立ち上がるひずみ硬化性が確認された。これはグラフトコポリマー生成によりマトリックスとドメインが接着され、伸長時にドメインを引き伸ばす応力に起因すると考えられる。

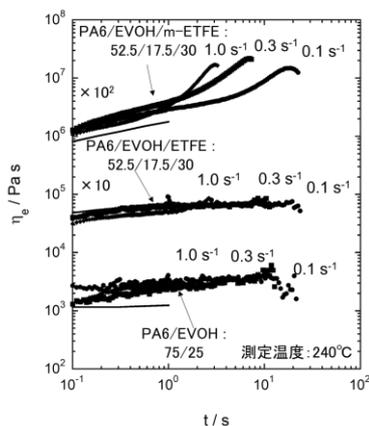
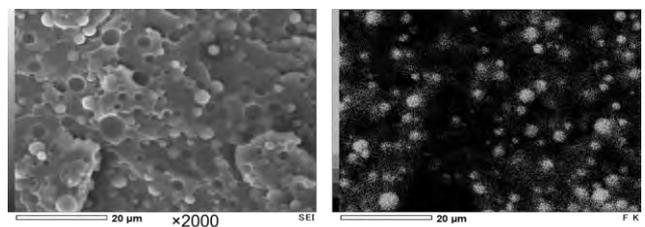


Fig. 2 Elongational viscosity of PA6/EVOH/m-ETFE, PA6/EVOH/ETFE and PA6/EVOH (from upper side)

#### 3.3 モルフォロジー観察

図3に各ブレンドサンプルのSEM観察を行った結果を示す。PA6/EVOHの2成分系ではEVOHのドメインは確認されず、この比率ではPA6/EVOHが相溶性であることが示唆される。ETFE 添加系ではドメインが確認されたが、m-ETFE 添加系では倍率を上げてても明確なドメインは確認されなかった。また、フッ素原子でマッピングした元素分析の結果から、今回観察されたドメインはETFEであり、m-ETFE 添加系ではETFEがより微細化していることが確認された。これはグラフトコポリマー生成が界面張力を低下させたためと考えられる。

(a) PA6/EVOH/ETFE



(b) PA6/EVOH/m-ETFE

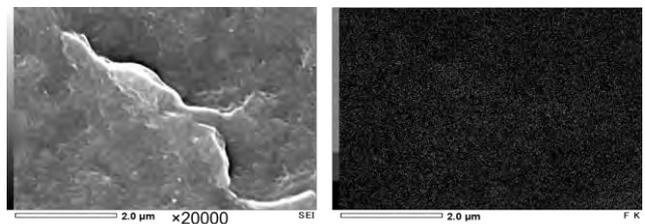


Fig. 3 (Left)SEM photomicrographs and (Right) EDS mapping of (a)PA6/EVOH/ETFE, (b)PA6/EVOH/m-ETFE

### 4. 結言

PA6/EVOH/m-ETFE ブレンドは溶融混練によってグラフトコポリマーを生成し、伸長粘度におけるひずみ硬化性が発現することが確認された。このことから押出成形性の向上が期待される。