ポリプロピレン-ポリテトラフルオロエチレン ブレンド系の溶融特性と発泡特性†

村田 崇 洋* 滝 本 淳 一* 小 山 清 人**

Melt Property and Extrusion Foaming Processability of Polypropylene Blended with Polytetrafluoroethylene

by

Takahiro MURATA*, Jun-ichi TAKIMOTO* and Kiyohito KOYAMA**

Polypropylene (PP) has a wide range of application because of its high stiffness and high heat resistance. PP is, however, not suitable for extrusion foaming process, because the cells of PP have low resistance to rupture during expansion.

In order to give good processability to PP under extrusion foaming, PP is blended with polytetrafluoroethylene (PTFE). PTFE turns into many thin fibers during the mixing process, and these fibers may increase the resistance to rupture. Various samples of the blends were prepared by using three PP's with different viscosity values (melt index = 0.4, 7.0 and 20) and various amounts of PTFE. As the indicators of the processability, the melt tension and the crystallization temperature of the blends were measured. The melt tension of the blends increased with PTFE content. The crystallization temperature also increased with PTFE content, especially when the PP with high viscosity was used.

The extrusion foaming process of these blends was studied by using a tandem extruder. It was found that the blends of low viscosity PP can be successfully made into foamed products. The expansion ratio of the products increased with PTFE content. However, the size of the cells in the foamed products had a wide distribution, and the volume fraction of the closed cells decreased with PTFE content. These problems of wide cell size distribution and low content of closed cell may be caused by the inhomogeneous distribution of PTFE fibers in the PP matrix.

Key words : Melt tension, Crystallization temperature, Extrusion foaming process

1 緒 言

蒸発型発泡剤を用いた押出発泡法による高分子樹脂発泡体は、ポリスチレン系樹脂やポリエチレン系樹脂を主な材料として、断熱材、緩衝材、食品容器などの用途に広く用いられている。

しかし、これらのポリスチレン系樹脂あるいはポリエチレン系樹脂の発泡体は耐熱性に乏しく、また、耐衝撃性に乏しいことなどの難点があり、これらの特性が良好な樹脂発泡体が求められている。

この要求に応える発泡体材料樹脂として、ポリスチレンやポリエチレンなどに比較して融点が高く熱的に安定であり剛性等の機械的特性が良好なポリプロピレン (PP) が挙げられる^{1)~3)}。しかしポリプロピレンはこのような優れた特性にもかかわらず、その発泡化に際しては困難な場合が多かった。その最大の理由としてポリプロピレンは溶融された状態で伸長変形を受ける際、その強度が乏しいことが挙げられる。このために押出発泡法による発泡化プロセスにおいては樹脂気泡 (セル) の破裂が生じやすく、閉じたセルを形成したまま高倍率に発泡化させることができなかった。さらに、結晶性樹脂の押出発泡では発泡剤を含んだ溶融樹脂はその膨脹過程に

おいて外気との接触や発泡剤の断熱膨張によって冷却され、溶融状態から固化状態へと移行し、そのことによってセルが固定化されるものと考えられる。したがってこの固化状態への移行を表す指標としての結晶化温度も結晶性樹脂の発泡性を左右する重要な因子であり、結晶化温度の高いものほど速やかに固化が生じ、発泡体の形成に有効と考えられる。

これらの事情に鑑み、その難点を克服したのがカナダのハイモント社による高溶融強度ポリプロピレンである^{4),5)}。この樹脂の特徴はポリプロピレンに電子線を照射し、長鎖分岐を生じさせ、高い溶融強度を付与した点にある。また、この高溶融強度ポリプロピレンは結晶化温度が通常のポリプロピレンと比較して高温であるという特徴がある。このポリプロピレンはすでに市販されており、これを用いた発泡体の製造も可能となっているが、このような処理を施した樹脂は製造原価が高く、したがって製品コストの高額化を招く。

そこでこの高溶融強度ポリプロピレンが持つ溶融体特性と結晶化特性に着目し、より簡単な手段により安価な原料ポリプロピレンを発泡化に適したものに改質する事を目的として汎用ポリプロピレンにポリテトラフルオロ

† 原稿受理 平成 8 年 4 月 3 日 Received Apr. 3, 1996

* 山形大学工学部物質工学科 〒992 米沢市城南, Dept. of Mat. Sci. and Eng., Yamagata Univ., Jonan, Yonezawa, 992

** 正 会 員 山形大学工学部物質工学科 〒992 米沢市城南, Dept. of Mat. Sci. and Eng., Yamagata Univ., Jonan, Yonezawa, 992

エチレン (PTFE) を混練し⁶⁾、その熔融特性を評価し、さらにその発泡化特性を検討した。

発泡体の特性に関しては、断熱材や緩衝材としての用途に必要な高い発泡倍率と独立気泡率、均一なセルサイズを持つ発泡体を形成させることを目的とした。

ポリテトラフルオロエチレンはその特異な性質から多方面での用途拡大が進んでいるが、その注目すべき性質としてせん断力を加えると極細繊維化 (フィブリル化) するという特性を持つ。従ってこれをポリプロピレンに混練した際、フィブリル化したポリテトラフルオロエチレンが分散しこれが絡み合うことによって熔融強度を付与することが期待できる。それと同時にポリテトラフルオロエチレンが結晶化の際の核剤として作用し、熔融樹脂を冷却した際に速やかに結晶化が生じることも期待できる。

2 実 験

2・1 試料

試料は MI の異なる 3 種の汎用ポリプロピレン (住友化学 D501, W501, Z101A) のペレットとパウダー状のポリテトラフルオロエチレン (ダイキン ポリフロン F104) とを所定の重量比でドライブレンドし、さらに 2 軸押出機 (Fig. 1 池貝鉄工 PCM-30) にて混練したブレンド体を用いた。

なお、良好な発泡性を示す高熔融強度ポリプロピレン (Himont PF-814) も発泡特性、熔融強度特性、熱的特性等の比較のために測定対象とした。

Table I にそれぞれのポリプロピレンのメルトインデックス (MI), Z 平均分子量 M_z および分子量分布のパラメータ M_z/M_w を示す。

2・2 熱的特性の評価

各試料の融点、結晶化温度を示差走査型熱量計により

測定した。窒素雰囲気下において試料を室温から 200°C まで 10°C/min の昇温速度で加熱した際に発現する発熱反応のピーク温度を融点 (T_m) とし、さらに 200°C から室温まで 10°C/min の降温速度で冷却した際に発現する吸熱反応のピークを結晶化温度 (T_{cc}) とした。

2・3 せん断粘度とメルトテンションの測定

各試料のせん断粘度を東洋精機製作所製のキャピラリー型レオメーターであるキャピログラフによって測定した。この装置はせん断粘度を測定できると同時に、メルトテンションを測定することができる。

メルトテンションの測定方法は Fig. 2 に示すように、ヒーター内において加熱熔融された樹脂をピストンによりキャピラリー (口径 1 mm, 長さ 10 mm) から紐状に押し出し、ついでこれをキャピラリーの下方の位置するプーリーに通過させた後、巻き取りロールで引き取る間にプーリーに付属する張力検出器により測定される張力をメルトテンションとするものである。

この測定に際しては樹脂を加熱熔融するヒーター温度を 180°C, ピストンの降下速度を 10 mm/min, 巻き取り速度を 1 m/min として張力を測定した。

2・4 押出发泡実験

押出发泡実験には 40-50 φ タンデム型押出機を用いた。これはホッパーと発泡剤圧入部を有する第一押出機と、先端にスリット状の開口部を持つダイスを有する第二押出機とが継続管により連結されたものである。

第一押出機のホッパーより供給された樹脂は熔融され、その後発泡剤圧入部から添加される発泡剤とともに継続管へと送られる。継続管を通過した樹脂はさらに第二押出機へと送られ、ここで樹脂と発泡剤の混合、さらに適正な発泡化のための樹脂温度あるいは圧力の調整がなされる。

熔融樹脂はダイスより押し出され、発泡剤が急激に膨張することにより発泡体が形成される。

Table I. Melt index and molecular weight for each polypropylene sample.

sample	MI(g/10min)	$M_z(\times 10^6)$	M_z/M_w
D501	0.4	2.3	2.7
W501	7	1.6	3.2
Z101A	20	1.7	4.2
PF-814	2~4	2.2	3.4

Fig. 1. Twin screw extruder (PCM-30).

Fig. 2. Schematic diagram of Capilograph.

ブレンド体の押出発泡実験の際には発泡剤としてブタンを使用した。また、押出機の吐出量は8~9 kg/hとした。

発泡体の特性は密度と独立気泡率により評価した。密度とは発泡体の小片の重量と水没体積から算出したものである。独立気泡率とは発泡体中に樹脂の膜により形成された閉じたセルがどの程度の割合で存在するかを示すもので、エアークノメーターで求めた実体積を水没体積で除算することによって算出される。

3 結果と検討

3.1 ブレンド体の熔融特性

ポリプロピレンとPTFEとの混練温度による影響を把握するために2軸押出機の温調条件を変化させてブレンド体を作製した。

用いた2軸押出機PCM-30にはFig. 1のようにシリンダーを加熱するヒーターが3つ(C1~C3)とさらにダイスを加熱するヒーターがある。このうち押出機の樹脂投入口に近接するC1ヒーターの温度を120~250°Cに変化させ、C2, C3, そしてダイスのヒーター温度を180°C一定として混練を行った。C1ヒーターの温度範囲を120~250°Cと設定した理由として、120°C以下にすると樹脂の押出機へのフィード不良が予測され、また250°C以上にすると樹脂の分解が進行する可能性が考えられたためである。この際ポリプロピレンとしてD501を使用した。添加したPTFE量を1 wt% または3 wt%とした。

C1ヒーター温度が180°Cの条件で混練したブレンド

体の断面を走査型電子顕微鏡によって観察したところ、Fig. 3のようにPTFEがフィブリル化し長い繊維がポリプロピレン中で分散していることがわかった。

Fig. 4にそれぞれの温調条件において得られたブレンド体のメルトテンションを示す。これより1 wt%, 3 wt%ともに混練時のC1ヒーター温度が高温のときほどメルトテンションが上昇する傾向にあることがわかった。

このD501とPTFEの混練温調とメルトテンション値の関係から、C1ヒーター温度が120~250°Cの範囲内でしかもメルトテンション値がもっとも高かった条件、すなわちC1ヒーター温度が250°Cでその他のヒーター温度が180°Cの条件を混練条件として選択した。続いてこの混練条件下でそれぞれのポリプロピレンに対して添加するPTFE量がブレンド体のメルトテンションに与える影響を検討するためにD501, W501, Z101Aに対して添加するPTFE量を変化させてブレンド体を作製した。得られたブレンド体のメルトテンションをFig. 5に示す。これよりいずれのポリプロピレンを用いた場

Fig. 3. SEM images of D501 blended with PTFE.

Fig. 4. Relationship between melt tension and C1 heater temperature.

Fig. 5. Relationship between melt tension and PTFE content for three PP samples.

合でも添加する PTFE の量が多くなるにしたがってメルトテンション値が上昇することがわかった。

なお、良好な発泡性を示す高熔融強度ポリプロピレン PF-814 のメルトテンションを測定したところ 16.6 g であった。

Fig. 6~8 に PF-814 および D501, W501, Z101A とその PTFE ブレンド体それぞれのせん断粘度を示した。その結果いずれのポリプロピレンにおいても PTFE 量を多く添加するほどせん断粘度は上昇することがわかった。

3・2 結晶化温度の変化

D501, W501, Z101A に PTFE の添加量を変化させたブレンド体の結晶化温度を Fig. 9 に示す。D501 は 1 wt% 以下の領域では添加量が多いほど結晶化温度が上昇したが、1 wt% から 3 wt% では 130°C 前後では一定の結晶化温度を示した。この傾向は W501 でも同様であった。また、Z101A については無添加の場合と PTFE を添加した場合とを比較して結晶化温度はいずれも 130°C 前後であり大きな変化は観察されなかった。

PF-814 の結晶化温度は 128°C と測定され、PTFE を 1 wt% から 3 wt% 添加したブレンド体とほぼ同じ結晶化温度を示した。

これらの結果から D501 や W501 に見られた結晶化温度の上昇は添加された PTFE が不均一核生成のための結晶化核剤として作用することによるものと考えられる。その一方で MI の高い Z101A は D501 や W501 と比較して分子量が小さく、従ってより結晶化が生じやすく、PTFE を添加しなくても高い結晶化温度を示したものと考えられる。

3・3 メルトテンションに及ぼす PTFE の効果

メルトテンションの測定においては、加熱された樹脂溶融体がキャピラリーから押し出されロールで巻きとられる間に大きな延伸変形を受け、それと同時に外気との接触によって冷却がなされる。従って、伸長粘度が大きなひずみ硬化性を持つものほど、また結晶性樹脂においては結晶化温度の高いものほどメルトテンションが大きな値として検出されるものと考えられる。ひずみ硬化性は一般的に長鎖分岐を有し分子鎖の絡み合いの度合いが大きいものや、超高分子量分を含有し長時間緩和成分を有するものに発現する。

PF-814 の高いメルトテンション値の発現は、高い結晶化温度を有することと共に、分子中に長鎖分岐構造を持つことによるひずみ硬化性が因子の一つとして作用しているものと考えられる。

PTFE を添加した D501 の場合、Fig. 4 に示したように C1 ヒーター温度が高温の時ほどメルトテンションが上昇した。この際、PTFE は C1 ヒーター温度が高温の時ほど軟化し、従ってフィブリル化の進行の度合いも高くなるものと考えられる。また、Z101A の場合、結晶化温度は PTFE の添加に影響を受けなかったが、D501, W501 の場合と同様に添加量が増えるに従ってメルトテンションの上昇が観察された。

Fig. 6. Shear viscosity of PF-814, D501 and its blends.

Fig. 7. Shear viscosity of W501 and its blends.

Fig. 8. Shear viscosity of Z101A and its blends.

Fig. 9. Relationship between crystallization temperature and PTFE content for each blend sample.

以上のことから PTFE が添加されたポリプロピレンの場合には、フィブリル化された PTFE 繊維がメルトテンションに対して支配的に寄与するものと考えられる。すなわち、ブレンド体においてはフィブリル化した PTFE 繊維が絡み合うことなどによってひずみ硬化性が発現し、しかもそれはフィブリル化の進行の度合いや量に影響を受けるものと考えられる。

3・4 ブレンド体の発泡性評価

押出发泡特性を評価するために、D501, W501, Z101A それぞれに PTFE を 1 wt% あるいは 3 wt% 添加したブレンド体の押出发泡実験を行った。この際、W501 に PTFE を 3 wt% 添加したものが若干の発泡性を示したものの、おおむね発泡体の密度が高く、十分に膨張した発泡体は得られなかった。この理由として PTFE が多量に添加されたブレンド体ではメルトテンションと結晶化温度は上昇するものの、せん断粘度が高くなりすぎ、溶融体の伸びやすさが抑制されることによるものと考えられた。

そこで高い発泡倍率の発泡体を得るために、せん断粘度が比較的低い Z101A に PTFE を 0.1, 0.2, 0.5 wt% 添加したブレンド体の押出发泡実験を行った。Fig. 10

Fig. 10. Foam property of Z101A blended with PTFE.

にそれぞれのブレンド体の発泡体の密度と独立気泡率を示す。

PF-814 を同様の押出发泡条件で発泡化させた際の密度と独立気泡率はそれぞれ 0.052 g/cm^3 , 34.8 % であった。

Fig. 10 からわかるように Z101A 単体ではほとんど発泡しないが、PTFE の添加量が増えるにしたがって発泡体の密度は低下し、大きく膨張した発泡体を得られた。しかし、その一方で独立気泡率は低下する傾向にあった。

Fig. 11 に PF-814 と Z101A に PTFE を 0.5 wt% 添

foamed PF-814

foamed Z101A blended with PTFE

Fig. 11. Cross sectional photographs of foamed PF-814 and Z101A blended with PTFE.

加したブレンド体の気泡体の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。両者を比較すると PF-814 の発泡体はセルが均一な大きさで分布しているのに対して、ブレンドの発泡体はセルが不均一であり、しかもセル膜が非常に薄くなっている箇所やセル膜が破れてセル同士が連なっている箇所が多く観察された。

Han らは低密度ポリエチレンとタルクとのブレンド物を適切な温度条件下において押出発泡を行った際、タルクの添加によりそれが発泡造核剤として作用し、発泡体密度の低下が生じ、さらにその添加量の増大とともに発泡体の独立気泡率が低下することを示している⁷⁾。本研究においてもポリプロピレンに PTFE を添加するに伴って発泡体密度の低下と独立気泡率の低下が観察され、この傾向は Han らが得た検討と対応をなすものであり、PTFE 繊維はタルクと類似造核剤としての作用も発現したものと考えられる。

以上のようにポリプロピレンに PTFE をブレンドすることによりフィブリル化した PTFE 繊維がポリプロピレン中に分散し、良好な発泡性を示す PF-814 が持つ特性、すなわち高い結晶化温度とメルトテンションを付与することができた。さらにこれらのこととフィブリル化した PTFE 繊維が発泡造核剤としても作用したことから、ポリプロピレンのホモポリマーでは不可能であった押出発泡化が可能になったものと考えられる。但し、せん断粘度が高くなりすぎるものは発泡させること

ができなかった。また、発泡するものについてもセルサイズの不均一やセルの破れなどの問題があったが、この点は PTFE 繊維の分散を均一にすることや、PTFE と PP の界面の制御により改善することが期待できる。

5 結 論

ポリプロピレンにポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を混練することによりメルトテンションの付与と結晶化温度の上昇が観察され、適当な粘度を持つものについては押出発泡が可能になった。得られた発泡体の特性としては PTFE の添加量を増すにつれて発泡倍率は大きくなったが、それと同時に独立気泡率が低下する傾向があり、フィブリル化した PTFE 繊維が発泡造核剤として作用したものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 特開平4-363227.
- 2) 特開平6-15751.
- 3) 特表平5-506875.
- 4) 特開平6-234878.
- 5) E. M. Phillips, K. E. McHugh, K. Ogale and M. B. Bradley, *Kunststoffe German Plastics*, **82**, 671 (1992).
- 6) 特開平7-330935.
- 7) C. D. Han and C. Y. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2961 (1983).