Note

Effects of Cell Destruction on Compression Moduli of Closed-Celled Polyethylene Foams

Hiromasa ADACHI*, and Teruo HASEGAWA*

*Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya 456-0058, Japan

Effects of cell destruction on compression moduli of four closed-cell polyethylene were studied by the dynamic viscoelastic measurements in compression mode and the static compression test. In the dynamic viscoelastic measurements, dynamic modulus after cell destruction was smaller than that before cell destruction, and in foams after cell destruction the relations with the dynamic modulus and the initial shrinkage for foams of small elastic modulus was different from those for foams of large elastic modulus. In the static compression test, stress-strain curves of virgin foams gave a bend in the small strain region as observed for expanded polystyrene foams, whereas after cell destruction the stress monotonically increased with strain for foams having low elastic modulus. On the other hand for foams of high elastic modulus, stress-strain curves gave a bend in the small strain region as observed for virgin foams after cell destruction. It is considered that the ratio of the resistance against the pressure inside the cells to the total resistance varies with the elastic modulus of foams.

Key Words: Polyethylene foam / Plastic foam / Elastic modulus / Viscoelastic measurement / Dynamic compression

独立気泡ポリエチレンフォームの圧縮弾性率に及ぼす気泡破壊の影響

足立 廣正*, 長谷川 照夫*

(原稿受理: 2002年7月12日)

1. 緒 言

気泡が閉じている独立気泡発泡体をもつ独立気泡ポリエチレンフォームは、同じように独立気泡をもつ硬質ポリウレタンフォーム、ポリスチレンフォームより弾力性が大きく、緩衝性、耐水性、耐候性、浮揚性、耐薬品性が優れているため土木建築用品資材、包装梱包資材、日用雑貨用品資材、海洋船舶資材、一般産業資材等の広い分野で使用されている。¹⁾最近、発泡プラスチック、発泡ゴムの使用が多くなり、力学特性の解明の重要性が高まっているが、十分に解明されていないのが現状である。²⁾⁴⁾動的な力学特性の研究としては、三平ら⁵⁾⁶⁾による独立気泡高分子発泡体の圧縮変形についての実験的研究、倉内ら⁷⁾による硬質ポリウレタンフォームの衝撃圧縮試験によるエネルギー吸収特性の検討、河西ら⁸⁾による動的試験による荷重-変位線図からの自動車内装材の衝撃吸収特性の評価がある。

著者は独立気泡ポリエチレンフォームの動的粘弾性パラメータの一つである動的弾性率と力学特性との関係について検討して、動的圧縮弾性率が動的引張弾性率、圧縮かたさと正相関の関係にあることを明らかにした。⁹⁾また、硬質ポリウレタンフォームにおいて静的弾性率と動的弾性率との比較を行ったところ、気泡破壊前のフォーム試料において

動的弾性率は静的弾性率より大きい、気泡破壊後のフォーム試料において座屈による非線形現象のため気泡破壊前とは逆に動的弾性率は静的弾性率より小さくなることがわかった。¹⁰⁾さらに、ビーズ法ポリスチレンフォームにおいて静的弾性率と動的弾性率との比較を行ったところ、硬質ポリウレタンフォームと比較して気泡破壊により座屈を生じるスケルトン(骨格)の数が多くなって粘弾性挙動が現れにくくなり、気泡破壊前後のフォーム試料とも動的弾性率は静的弾性率より大きくなることがわかった。¹¹⁾

本研究においては、独立気泡ポリエチレンフォームについて、粘弾性測定器により測定した動的圧縮弾性率と初期ひずみとの関係を明らかにし、静的圧縮試験から求めた応力-ひずみ線図について検討した。

2. 試料と実験方法

4種類の独立気泡ポリエチレンフォームは三和化工(株)の商品名“サンペルカ”で、物性をTable Iに示す。Sample 1, 2, 4は加圧二段法と呼ばれる方法で低密度ポリエチレンに発泡剤アゾジカルボンアミド、架橋剤ジクミルパーオキサイドを添加した組成物をロール上で混練して均一に分散せしめた後、その混練物を圧縮成型機中の金型に充填し、橋かけ剤の分解温度に近い150~160℃にて15~40分加熱して発泡剤の分解を抑えたまま橋かけ反応を進め、そのまま冷却固化して、

*名古屋工業研究所
〒456-0058 名古屋市熱田区六番 3-4-41

発泡性架橋性シートを整形した。さらに、160~170°Cのメタルバス中で10~25分加熱し、発泡体を形成させた。Sample 3は加圧一段法と呼ばれる方法で低密度ポリエチレンに発泡剤アゾジカルボンアミド、架橋剤ジクミルパーオキサイドを添加して十分に混練して得られるシートを40分間加圧下で190°C加熱し、橋かけ剤と発泡剤の分解を同時に行った後、急激に除圧して膨張させて発泡体を形成させた。Sample 1, 2, 4において気泡径は大差ないが、発泡剤量により調節できる空孔率が異なる。Sample 3において気泡径はSample 1, 2, 4より大きく、空孔率がSample 1, 2, 4より小さい。また、発泡しない低密度ポリエチレンの一般的な物性値は密度0.91~0.94kg/cm³、融点107~124°C、ガラス転移点-125°Cである。¹²⁾

引張強さ、伸びは株式会社津製作所製オートグラフで引張速度500mm/min、標線距離40mmで試料を引張り、算出した。圧縮かたさはJISK6767-1995に規定されているように、10mm/minの速さで、はじめの厚さの50%だけ圧縮して静止後、そのままのひずみ状態で20秒経過した時の圧縮応力である。空孔率 V_f は、フォーム密度と固体部分のポリエチレン密度より求めた。

$$V_f = 1 - \rho_0 / \rho$$

ρ_0 : フォーム密度 ρ : ポリエチレン密度

使用した粘弾性測定装置は縦振動型の株式会社レオロジ製DVE-V4である。縦13mm、横13mm、厚さ10mmの四角柱の試料に対して圧縮用の治具を使用し、下の円盤状治具の上に試料を置いてから上の円盤状の治具を下げ、試料に初期ひずみを与えた。以下において圧縮モードと表現する。圧縮モードの場合においては上下の治具間隔を変えることにより試料に10%から90%の初期ひずみを与えて、複素弾性率の実数部である動的弾性率を求めた。測定条件において温度は常温、周波数は1Hz、ひずみ振幅は50 μ mである。静的圧縮試験は株式会社津製作所製小型卓上試験機EZ Testを使用して試験速度10mm/minで試験片を圧縮し、荷重-ひずみ線図を求めた。試料のサイズは動的粘弾性測定と同じである。

3. 結果と考察

独立気泡を連通させるため厚さ方向に荷重をかけ、厚みを1mmの状態に固定して人為的に気泡破壊したフォーム試料

Table I Physical properties of samples.

Sample code	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	50% Compression hardness (kg/cm ²)	Porosity
1	2	170	0.33	0.979
2	3.2	200	0.4	0.973
3	9.5	120	1.14	0.935
4	5.8	220	0.87	0.953

についても、固定状態から解放後動的弾性率の測定、静的圧縮試験を行った。気泡破壊後のフォーム試料は厚さ8.0~9.5mmである。Fig.1は気泡破壊前後のフォーム試料について圧縮モードにおける動的弾性率と初期ひずみとの関係である。ここで、気泡破壊前のフォーム試料の初期ひずみは厚さ10mmを基準としたものに対して気泡破壊後のフォーム試料の初期ひずみは厚さ8.0~9.5mmを基準としたものである。初期ひずみが大きいデータを一部欠いているのは初期荷重が測定器の限界値を示し、測定値に信頼性がなくなるためである。気泡破壊前のフォーム試料においてsample 1とsample 2, sample 3とsample 4の動的弾性率は近い値であり、ふたつのグループのフォーム間に動的弾性率の大きな差がある。初期ひずみ10%の動的弾性率は特に大きく、初期ひずみが大きくなるほど動的弾性率は小さくなるが、初期ひずみ30%以上で初期ひずみに対する変化率は小さくなり、sample 1, sample 2においては初期ひずみ60%以上で初期ひずみが大きくなるほど動的弾性率は大きくなる。気泡破壊後のフォーム試料において気泡破壊前より大きく動的弾性率が低下し、sample 1, sample 2においては気泡破壊前とは異なり初期ひずみの小さい領域から初期ひずみが大きくなるほど動的弾性率が大きくなり、初期ひずみの大きい領域において気泡破壊前後の動的弾性率の差は小さくなる。独立気泡ポリエチレンフォームが圧縮荷重を受けるときの抵抗はスケルトンの変形に対する抵抗と気泡部の圧縮に対する抵抗であるが、気泡破壊後のフォーム試料が圧縮荷重を受けるときの抵抗は、スケルトンの変形に対する抵抗のみである連続気泡ポリエチレンフォームと異なり、径の小さい気泡は破壊せず残っているた

Fig.1 Dependence of the dynamic compression modulus on initial shrinkage.

Vibration amplitude 50 μ m, frequency 1Hz. (○), Sample 1; (●), Sample 2; (△), Sample 3; (▲), Sample 4. Solid line, before destruction of cell; Dotted line, after destruction of cell.

め気泡部の圧縮に対する抵抗がある。気泡破壊後のフォーム試料において sample 1, sample 2 と sample 3, sample 4 との動的弾性率と初期ひずみとの関係に差があるのは破壊されていない小さい径の割合は同じくらいであるが、フォームの弾性率が小さい sample 1, sample 2 は sample 3, sample 4 より全抵抗における気泡部の圧縮に対する抵抗の割合が大きいためと考えられる。このことからフォームの弾性率により全抵抗における気泡部の圧縮に対する抵抗の割合に差があり、例えば発泡ゴムのような基材が低弾性率である材料において気泡部の圧縮に対する抵抗の割合が極めて大きいと予測される。

Fig.2 は人為的に気泡破壊したフォーム試料と気泡破壊前のフォーム試料におけるひずみ速度 10mm/min での静的な圧縮試験による応力とひずみとの関係である。気泡破壊前のフォーム試料においてひずみ 0.1 までの領域に屈曲部があり、降伏領域はなくすぐに応力はゆるやかに上昇する。ビーズ法ポリスチレンフォームの場合は大きく屈曲するが、当フォーム試料の場合は屈曲が小さく特に弾性率の小さい sample 1, sample 2 において屈曲が小さい。ビーズ法ポリスチレンフォームが屈曲する領域はひずみ 0.1 以内であるので当フォーム試料と傾向が似ている¹⁰⁾が、ビーズ法ポリスチレンフォームの方が初期の傾き、つまり静的弾性率は大きく、屈曲する応力は小さい。気泡破壊後のフォーム試料において sample 1, sample 2 では屈曲部がなくなり、sample 3, sample 4 では屈曲部の応力は下がるが屈曲部は以前と変わらず存在する。気泡

破壊後に屈曲部がなくなる硬質ポリウレタンフォーム¹⁰⁾やビーズ法ポリスチレンフォーム¹¹⁾と異なり、sample 3, sample 4 のフォーム試料の屈曲部が残るのは、破壊されず残った小さい径の気泡の影響が大きいためと考えられる。また、sample 1, sample 2 のフォーム試料も sample 3, sample 4 のフォーム試料以上に小さい径の気泡が破壊されず残っているが、圧縮荷重を受けるときの抵抗に占めるスケルトンの変形に対する抵抗の割合が小さいため気泡破壊前後の応力-ひずみ線図の相違が顕著にみられないと考えられる。

4. 結 論

気泡破壊前後の独立気泡ポリエチレンフォームについて、粘弾性測定器により圧縮モードで測定した動的弾性率と初期ひずみとの関係、静的圧縮試験より求めた応力-ひずみ線図について検討した。人為的な気泡破壊により動的弾性率は大きく低下するが、動的弾性率の異なるフォーム試料間の初期ひずみとの関係に相違が出てくる。また、気泡破壊後の応力-ひずみ線図において弾性率の大きいフォーム試料は屈曲部が残るが、弾性率の小さいフォーム試料は屈曲部がなくなる。これは径の小さい気泡は破壊せず残っているため、気泡破壊後のフォーム試料が圧縮荷重を受けるときの抵抗における気泡部の圧縮に対する抵抗の割合がフォーム試料の弾性率の大小で異なるためである。

Fig.2 Dependence of the stress on strain. Strain velocity 10mm/min.
Solid line, before destruction of cell; Dotted line, after destruction of cell.

謝 辞

本研究を進めるに当たり、測定に関する助力をいただいた、独立行政法人名古屋農林水産消費技術センター名古屋センター、鬼頭茂芳氏および三和化工株式会社、小谷暢慶氏に謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 椎名直札, 中江博之, 野尻照夫, 日本ゴム協会誌, **48**, 477 (1975).
- 2) “特集 発泡ゴム”, 日本ゴム協会誌, **74**, 385 (2001).
- 3) 飯塚博, 国井剛, 林彰紀, 加部和幸, 日本ゴム協会誌, **73**, 152 (2000).
- 4) 塚博, 林彰紀, 星大介, 加部和幸, 日本ゴム協会誌, **74**, 29 (2000).
- 5) 三平和雄, 大沢直志, 中山晃, 高分子化学, **25**, 80 (1968).
- 6) 三平和雄, 中山晃, 大沢直志, 高分子化学, **26**, 443 (1969).
- 7) 倉内紀雄, 根木和彦, 材料, **33**, 986 (1983).
- 8) 河西純一, 高橋哲也, 自動車技術, **51**, 12 (1997).
- 9) 足立廣正, 長谷川照夫, 日本レオロジー学会誌, **28**, 13 (2000).
- 10) 足立廣正, 長谷川照夫, 日本レオロジー学会誌, **29**, 95 (2001).
- 11) 足立廣正, 長谷川照夫, 日本レオロジー学会誌, **29**, 153 (2001).
- 12) 高分子学会編, “新版高分子辞典”, 日刊工業新聞社, 東京 (1988).