

フッ素樹脂の押出発泡形成技術

材料技術研究所 近藤 智紀¹・渡邊 知久¹・高橋 克彦²・國村 智³
メタルケーブル事業部 大保 雅載⁴・本庄 武史⁴

Study on Foaming Mechanism of Perfluorocarbon-Polymer

T. Kondo, T. Watanabe, K. Takahashi, S. Kunimura, M. Daibo & T. Honjo

携帯電話基地局のアンテナフィードに使用される同軸ケーブルを開発している。良好なケーブル電気特性を得るためには、微細で均一な発泡状態が必要である。当社ではこの用途に適したパーフロロポリマを使用して発泡技術を検討した。発泡セルの微細・均一化技術は重要であるにもかかわらず、良好な発泡体を得るための発泡過程の学術的な調査は非常に少ない。当社では発泡状態を独自の方法で解析し、押出工程における発泡メカニズムについて調査した。その解析データをもとに、発泡度70%を超える発泡絶縁体を作製した。

We are developing coaxial cables for use in cellular phone base stations. To obtain cables with favorable electric properties, fine and uniform foaming is crucial. We used a perfluorocarbon polymer appropriate for this application to compare foaming techniques. Although technology to make fine and uniform foams is very important, there is very few academic works on foam processing. We analyzed using an original method for representing the state of foaming under various conditions, and investigated the foaming mechanism during extruding process. Using the analyzed data, we fabricated foam with more than 70% degree of foaming.

1. ま え が き

近年、携帯電話に使用される周波数は高周波へ移行し、携帯電話基地局に使われるケーブルの伝送損失が大きくなっている。また同時に基地局の小型化も進んでいるため、ケーブルの細径化も要求されている。ケーブルの伝送損失は、導体損失と絶縁体損失に分けることができ、高周波になるに従って伝送損失にしめる絶縁体損失の割合も増大してくる。そのためより低損失である絶縁体材料が求められている。また携帯電話基地局に使用される同軸ケーブルは、伝送電力量も膨大で、100 以上に発熱することもあるため、高耐熱性も求められている。このような要求に対しては、低損失かつ高耐熱性を有するパーフロロポリマが適している。さらに低損失にするために絶縁体を発泡させることが有効である。しかし、ケーブルとして良好な伝送特性を得るためには、できるだけ均一な発泡状態が必要である。パーフロロポリマを均一に発泡させ、さらなる低損失を実現することで、ケーブルの細径化も可能となり、

基地局を小型化できるメリットがある。

以上のことから低損失で耐熱性を兼ね備えたケーブルを安定した性能で作成するために、当社ではパーフロロポリマの一つで溶融押出可能なヘキサフロロプロピレン テトラフロロエチレン共重合体 (FEP) を使用して、押出工程における発泡メカニズムの調査を行った。発泡のメカニズムを解明し、均一な発泡状態を得るための知見をもとに発泡度70%超の高発泡度化検討を行ったので報告する。

2. 実 験

2.1 材 料

パーフロロポリマには、ポリテトラフロロエチレン (PTFE)、ヘキサフロロプロピレン テトラフロロエチレン共重合体 (FEP)、パーフロロアルキルビニルエーテル テトラフロロエチレン共重合体 (PFA) がある。PTFEは誘電特性において最も優れているが、成形方法が溶融押出でなくラム押出であるため、長尺を連続成形できない。当社では生産性の観点から、連続溶融押出できるFEP、PFAを候補として検討を行った。本検討では発泡コンバウンドとしてデュボン社から市販されているFEPを用い、窒素を超臨界状態で注入することで発泡体を得た。

1 化学機能材料開発部

2 化学機能材料開発部グループ長

3 化学機能材料開発部長

4 商品開発グループ

2.2 誘電特性の測定

GHz帯におけるPTFE, PFA, FEPの誘電特性を図1に示す. FEP, PFAの誘電正接はPTFEに若干劣るが, 誘電率はほぼ同等であった. また, FEP, PFAの分子末端の極性官能基をフッ素化することで, 未フッ素化樹脂に対して1/3程度まで誘電正接を低減可能であることがわかった.

2.3 許容電力

ケーブルの許容電力は絶縁体を使用する樹脂の融点に依存している. つまり, 高融点であるほど許容電力は大きくなり, 有利となる. ポリエチレン (PE), ポリプロピレン (PP) とパーフロロポリマの許容電力を比較すると図2のようになり, パーフロロポリマを使用した場合の許容電力が著しく大きいことがわかる.

3. 押 出 発 泡

3.1 成形方法

通常, 電線の絶縁体は生産性の面から連続押出で行われ, FEPやPFAでも同様である. しかし, FEP, PFAはPEなどの汎用ポリオレフィンと異なり被覆方法が異なる. PEでは充実押出で押し出すが, FEPはパイプ押出で押し出す. その理由として, せん断特性の違いがあげられる. 溶融PEと溶融FEPのせん断速度とせん断応力の関係を図3に示した概念図で比較する. 滑らかな外観で押出される状態を通常領域 (図3実線領域), メルトフラクチャが生じる状態を過せん断領域と呼ぶ (図3破線領域). PEでは通常領域はせん断速度の広い領域に渡っている. 一方, FEPの通常領域は非常に狭い低せん断域のみであり, すぐに過せん断領域に突入する. しかし, FEPではさらに高せん断速度領域になると再度通常領域と同様に滑らかな外観で押し出される. この領域をスーパーシェア領域と呼ぶ (図3太線領域). FEPはこのスーパーシェア領域で押し出すことが重要となる.

充実押出では目的の絶縁径より若干小さい径のダイを使用するので, 高せん断になる. PEでは十分に通常領域に入るが, FEPではスーパーシェア領域を超えて過せん断領域に入るため, メルトフラクチャを発生させずに押出すことは非常に難しい. また, 通常領域で押出すことは線速を著しく遅くしなければならないため, 生産性が悪く実際上不可能である.

一方, パイプ押出ではダイの径を変えることができるので, せん断速度をスーパーシェア領域に合わせることができる. そのため, FEPなどパーフロロポリマの被覆方法として使用されている. このパイプ押出では引き伸ばしながら被覆するため, ダイを出る時の樹脂断面積と被覆後の樹脂断面積比を適切な値に設定することが重要であり, その比はDraw-Down Ratio (DDR) と呼ばれる¹⁾. また, ダイから被覆されるまでの引き伸ばし部分は形状からコーンと呼ばれる.

3.2 押出ライン

本検討では樹脂温度と線速, 導体予熱の有無, 冷却温度, チューブ押出時の真空度を条件変数とした. これらの条件のうち, 線速と押出時の真空度が発泡状態に大きく寄与していることが知られている²⁾.

パイプ押出, ニップルのサイズは次の手順で選定した.

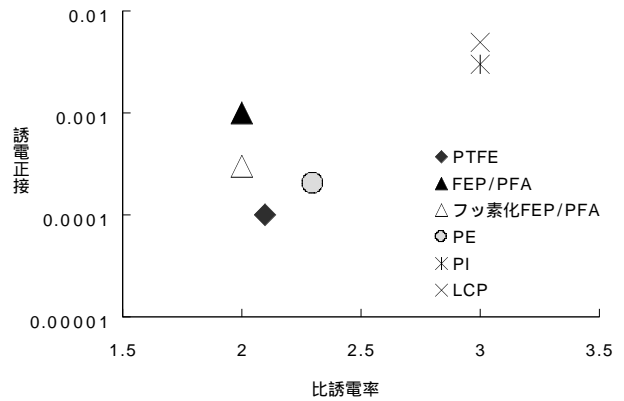


図1 2.45GHzにおける誘電特性
Fig. 1. Dielectric properties of several kinds of polymers.

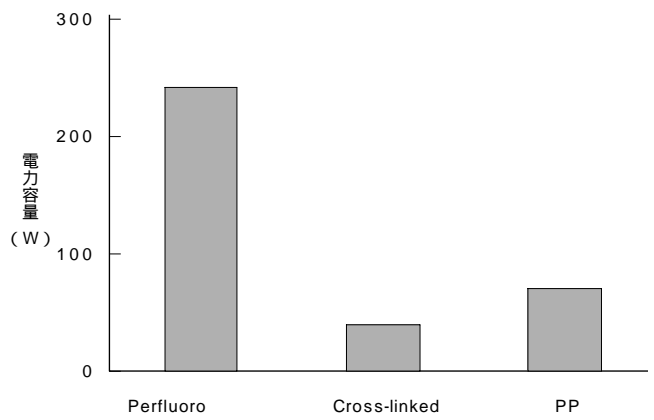


図2 許容電力
Fig. 2. Allowable power.

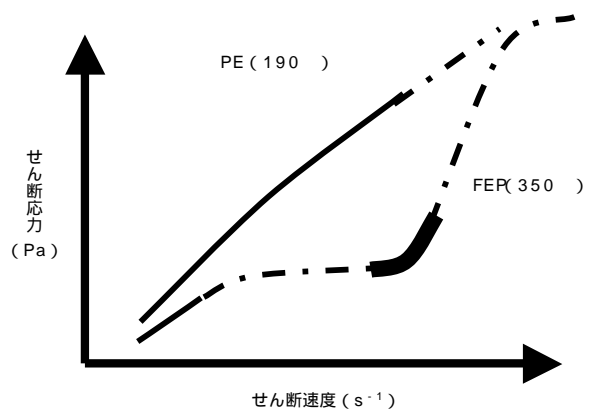


図3 せん断速度 せん断応力概念図
Fig. 3. Shear rate - shear stress curves.

使用する樹脂のせん断速度 せん断応力曲線をキャピラリーレオメータで作成し、スーパーシェア領域のせん断速度範囲を見積もる。

目標線速を設定し、樹脂の吐出量を定める。

で求めたせん断速度付近で、DRB 1となるダイ・ニップルの組み合わせを数点作製する。

DRB¹⁾：引落バランス (Draw Ratio Balance) と呼び、次式で表される。DRBが1に近いほど樹脂の内側と外側をバランスよく引き落とすことができる。

$$DRB = (D_d/D_n) / (D_{core}/D_{cond})$$

D_d ：ダイ径, D_n ：ニップル外径,

D_{core} ：絶縁外径 (未発泡換算), D_{cond} ：導体外径

組み合わせの中で適切なDDRを選択する。

3.3 押出

良好な発泡体を得るために押出ラインで様々な条件を検討したが、今回は線速と発泡状態との因果関係に焦点をあててまとめたので報告する。

線速と発泡状態との関係を調べるために、各線速での発泡度を等しくすることにした。その方法として次の2点を実施した。

方法 1：線速ごとに目付けとガス量を調節する。

方法 2：ガス量と吐出量を固定して線速のみ変更する。

上記2点の要点を表1にまとめた。試行の結果、方法1では吐出量によってはスーパーシェア領域から外れるため被覆できない場合もあり、線速の違いを比較することは困難であった。一方、方法2は線速が速くなるほど被覆厚が薄くなるため、発泡に使用した窒素ガスが外に漏れやすく

なり、一定発泡度を保てる線速に限界があったが、発泡状態を比較することが可能なデータを得ることができた。

3.4 発泡体解析方法

一般に、押し出し長手方向に垂直な断面の発泡セル径と発泡セル密度をパラメータとして解析する。しかし、長手方向に垂直な断面のみの解析では、線速や発泡までの時間が反映されないため、本来の発泡状態を表現できない。本来の発泡状態を表現し、発泡メカニズムを調査するために、われわれは長手方向に平行な断面を解析した。解析に当たり、発泡セルの形状を考慮する必要があると考え、発泡セルのアスペクト比をパラメータとして導入した。押出で作製した発泡体は通常長手方向に歪んでいるので、長手方向に平行なセル長と垂直なセル長の比をアスペクト比と定義した。

発泡セル形状、および発泡セル径、発泡セル断面積を解析するために断面をSEMで観察し、コンピュータ上でその画像中の発泡セルを読み込ませて統計処理を行った。

3.5 結果と考察

図4に線速と発泡セル形状との関係を示す。縦軸は頻度、横軸は発泡セルの長手方向と径方向のセル長の平均アスペクト比を表している。比が1に近いほど理想的な球形の発泡セルであり、比が大きくなるほど長手方向に細長いセルである。各線速でのアスペクト比のヒストグラムを比較すると、高線速になるほどヒストグラムのピークが低アスペクト側へシフトしていることがわかる。これらの関係を理解するためには樹脂がダイを出て圧力開放されてから発泡するまでの時間を考える必要がある³⁾⁻⁷⁾。パイプ押出で被覆するとき、樹脂はコーン部分で引き伸ばされる。

表1 方法の比較
Table 1. Comparison of methods.

項目	単位樹脂あたりのガス量	ダイでのせん断速度	目付け
	条件ごとに変動する可能性が高い。 発泡度、発泡状態が変化の可能性大	スーパーシェア領域から外れる可能性大	変化しない
	常に同条件なので変動しない。	変化しない	大きく変化する 外径の影響が出る可能性大

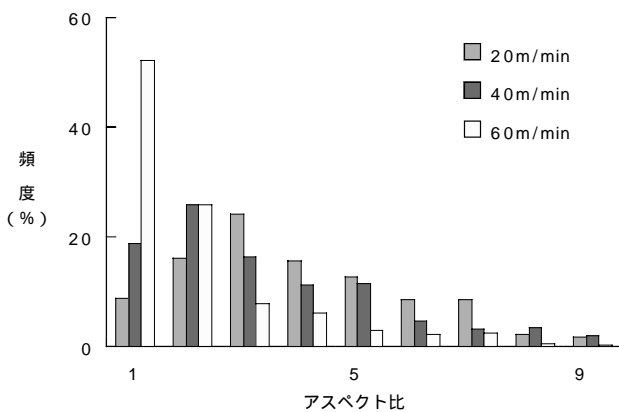


図4 線速とアスペクト比

Fig. 4. Aspect ratio at some line speeds.

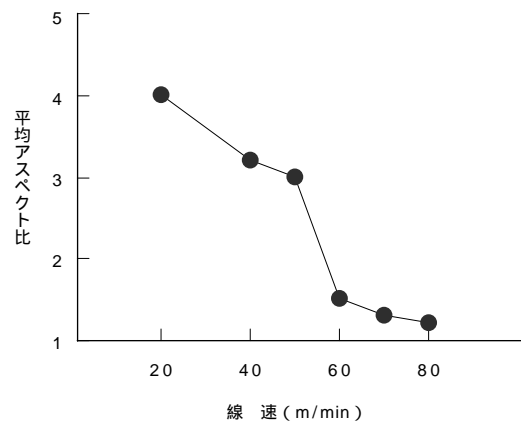


図5 線速と平均アスペクト比

Fig. 5. Averaged aspect ratio at each line speed.

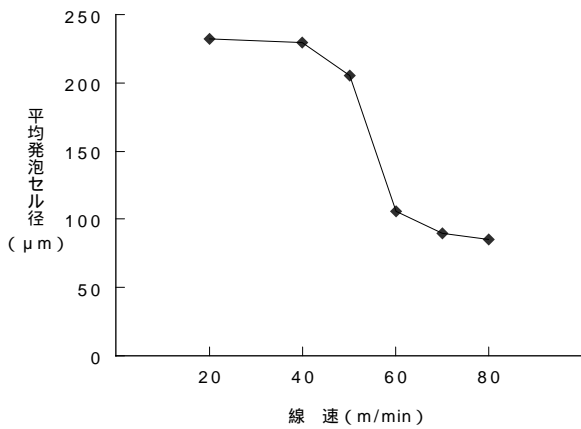


図6 線速と平均発泡セル径

Fig. 6. Averaged foam-cell radius at each line speed.

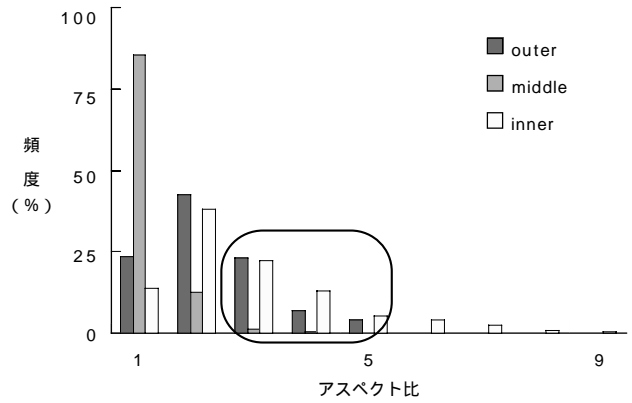


図7 発泡絶縁体厚み方向のアスペクト比 (スキン層無し)

Fig. 7. Aspect ratio of foam insulation without skin layer in direction of thickness.

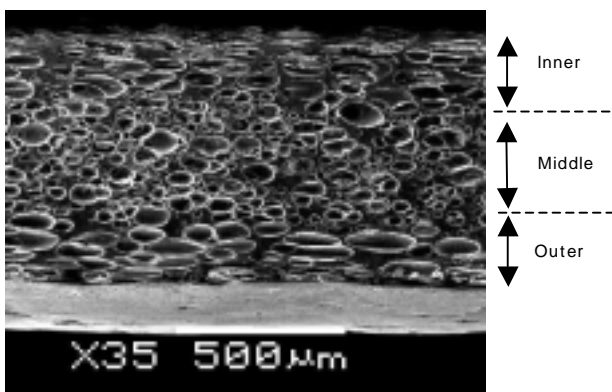


図8 発泡状態断面図 発泡度50% スキン層なし

Fig. 8. The cross-section photo of 50% foam without skin layer.

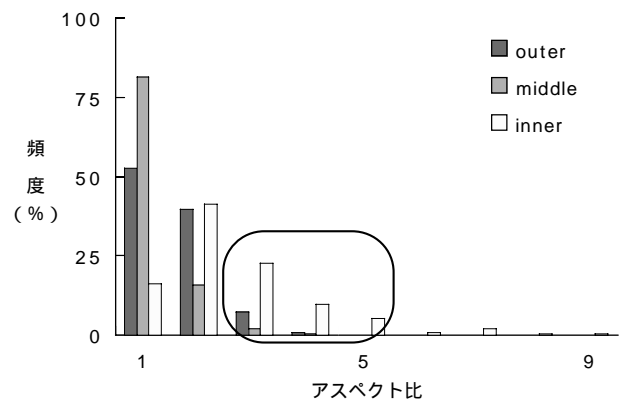


図9 発泡絶縁体厚み方向のアスペクト比 (スキン層あり)

Fig. 9. Aspect ratio of foam insulation with skin layer in direction of thickness.

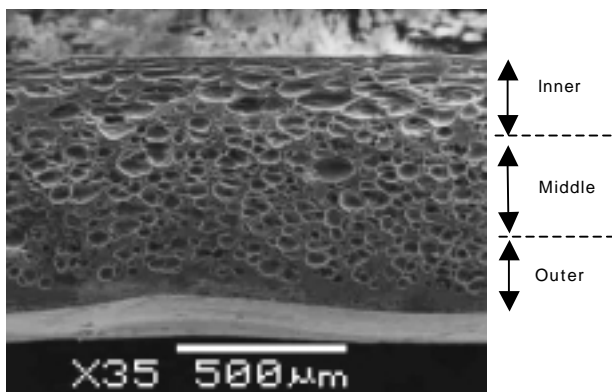


図10 スキン層を同時に押出した場合の発泡状態断面図 発泡度50% スキン層あり

Fig. 10. The cross-section photo of 50% foam with skin layer.

コーン部で発泡開始すると、樹脂が引き伸ばされるのと同時に発泡セルも引き伸ばされながら成長する。またコーンの外側で発泡するほど、樹脂が引き延ばされている距離が長いのでアスペクト比が大きくなる。しかしながら、コーンを出たところから発泡が始まるような十分速い線速では発泡セルのアスペクト比はほぼ1となり、分布も狭くなるはずである。この推定を実験により検証した。平均アスペ

クト比と線速との関係を図5に示す。アスペクト比と線速との関係が不連続になる線速(臨界線速)があり、アスペクト比も1に収束しつつある。つまり、線速をそれ以上速くしてもコーンを過ぎて発泡開始しているため、アスペクト比の分布も変わらないといえる。また、線速と発泡セル径の関係を図6に示す。アスペクト比と同様の曲線で高線速ほど発泡セル径も微細化していることがわかる。コーンを過ぎて発泡を開始してから冷却されるまでの時間が短いことにより、セルの成長が短時間で終了するためと考えられる。

臨界線速とコーン長の関係からダイを出てから発泡開始までの時間を見積もることができる。今回の場合、コーン長約15mm、臨界線速50m/minであるので発泡開始までの平均時間は18ms(ミリ秒)と推定できる。

次に、発泡体の厚み方向に3等分してアスペクト比の傾向を図7にヒストグラムで表し、断面を図8に示す。線速に関わらず厚みに対して中心部分ほど低アスペクト比の発泡セル発生頻度が高く、発泡状態が均一でないことがわかる。

また、その原因としては樹脂圧の減圧速度が考えられる。一般に溶融樹脂は低分子液体と異なり非ニュートン流体であるので、ダイから押出される押出方向と垂直方向に応

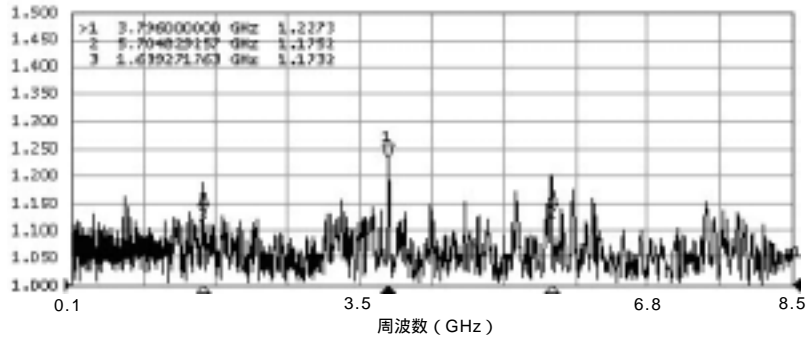


図11 巨大発泡セルをもつ発泡体のVSWR
Fig. 11. The VSWR chart of cable made of foam insulation with huge foam cell.

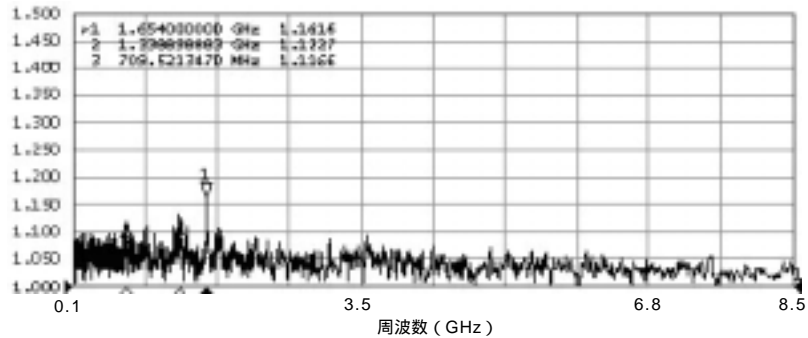


図12 微細均一発泡状態のVSWR
Fig. 12. The VSWR chart of cable made of foam insulation with fine foam cell.

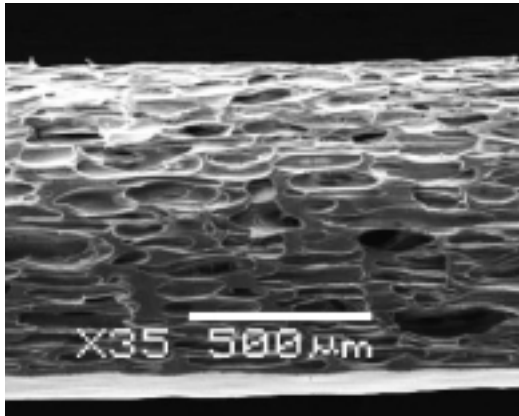


図13 発泡度75%絶縁体
Fig. 13. The cross-section of 75% foam insulation.

4. ケーブル特性

スキン層有りおよびスキン層無しの発泡度50%の絶縁コアに金属コルゲートを施し、同軸ケーブルを作製した。そのケーブルの電圧定在波比（VSWR）測定結果について、スキン層無しの場合を図11に、スキン層有りを図12に示す。アスペクト比の分布がより1に近い良好な発泡状態を持つスキン層有りの絶縁体を用いた方が低VSWRで、絶縁体の発泡状態の不均一性を原因とする信号反射が少ない特性の良いケーブルであることがわかる。

また、発泡状態は完全ではないが、絶縁体として発泡度75%を達成した（図13）。75%の高発泡状態での均一な発泡を得ることが今後の課題である。

5. む す び

当社では、様々な条件での発泡状態を解析することで、連続押出過程における発泡メカニズムを調査した。圧力開放から発泡開始までの時間を考慮することで、線速により発泡状態が大きく変化し、臨界線速以上で押出を行ったとき均一な発泡状態が得られることが明らかになった。また、発泡層単体で押出すと、外周部と導体付近では発泡セルが細長くなる頻度が高い。この問題は外部スキン層を同時に押出すことで解決した。最後に、発泡のメカニズムを解析することで押し出し条件を最適化して50%の発泡度で

力が働く。したがって、中心部分よりも外側の方が減圧速度は速いと考えられる。この場合、外側から発泡開始するので、外側ほどコーン部分で発泡する頻度が高くなる。

発泡層の外側にスキン層を同時に押出すと、発泡層はスキン層側ではすべて球形の発泡セルとなり、細長い発泡セルは導体側のみに残った。スキン層を同時に押し出したときの発泡セル径ヒストグラムを図9に、その断面を図10に示す。これらのことから、内部スキン層も同時に押出すことができれば、完全に全体が球形の発泡セルになると期待できる。

極めて良好な発泡状態を実現し、現在発泡度75%まで達成している。75%という高発泡度における均一な発泡状態の実現が今後の課題であるが、この課題を克服することで発泡PFA、発泡FEPを用いたケーブルをさらに低損失化でき、飛躍的に利用価値を高めることができると考えられる。

参考文献

- 1) フッ素樹脂 日刊工業新聞社, pp.244 ~ 254
- 2) DuPont : U.S.パテント134164 (1987)
- 3) プラスチック成形加工学会'02年次大会, II-208, p.99
- 4) プラスチック成形加工学会'03年次大会, II-109, p.91
- 5) プラスチック成形加工学会'03年次大会, II-202, p.109
- 6) プラスチック成形加工学会'04シンポジウム, G107 p.123
- 7) 樹脂の発泡成形技術 技術情報協会