

Title	エチレン - テトラフルオロエチレン交互共重合体の熱安定性と不安定流動に関する研究
Author(s)	小寺, 省吾
Citation	
Issue Date	2015-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/12969
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

博士論文

エチレン-テトラフルオロエチレン
交互共重合体の熱安定性と不安
定流動に関する研究

小寺 省吾

主指導教員 山口 政之

北陸先端科学技術大学院大学

マテリアルサイエンス研究科

平成27年9月

主査 山口 政之 教授
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

審査員 松見 紀佳 教授
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

篠原 健一 准教授
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

松村 和明 准教授
北陸先端科学技術大学院大学
マテリアルサイエンス研究科

徳満 勝久 教授
滋賀県立大学工学部材料科学科

ABSTRACT

Fluoropolymers are categorized in one of the oldest high-performance materials, and the history dates back to discovery of polytetrafluoroethylene (PTFE) in 1938. Although their commercial market is smaller than typical commercial polyolefin resins such as polyethylene and polypropylene, fluoropolymers are becoming more and more important materials industrially because of their unique properties.

In this study, ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE), an industrially important material, is focused to elucidate the basic properties and obtain the basic knowledge about melt processing through the analysis of rheological properties.

In Chapter 1, the historical background of the research on ETFE through the literature review and the problems left unfinished are mentioned.

In Chapter 2, the oscillatory shear modulus in the molten state is evaluated carefully considering the rheological change during the measurement at high temperature for ETFE. The results provide the information on the molecular weight distribution as well as the degradation behavior, which is affected by the environmental condition, i.e., the existence of oxygen. Even under a nitrogen atmosphere, ETFE is thermally unstable in the molten state; ETFE shows random chain scission reaction without crosslinking. The steady-state shear compliance J_e^0 , which depends on the molecular weight distribution greatly, is not changed during the chain scission. It suggests that the chain scission occurs with keeping the molecular weight distribution. Considering the classical theory on the random scission reaction, the experimental result indicates that M_w/M_n of the initial ETFE sample, prior to the exposure to thermal history, is closed to 2. In contrast, under air condition, ETFE shows crosslinking reaction even in a cone-and-plate rheometer. The degree of crosslinking is quantitatively estimated by the plateau modulus G'_{plateau} in the low frequency region. The result suggests that the crosslinking occurs as a first order reaction.

In Chapter 3, Flow instability of ETFE at the capillary extrusion is evaluated. It is found that ETFE shows several types of flow instabilities. In relatively low shear rate region, the shark-skin failure appears beyond the critical shear stress 7.9×10^4 Pa, which usually decides the maximum production speed at extrusion. Furthermore, the slip-stick failure occurs at 1.8×10^5 Pa and wavy melt fracture, originated from the flow instability at die entrance, appears over 3.5×10^5 Pa. It is interesting to note that quasi-stable flow region, so-called super-extrusion, is detected between slip-stick and wavy melt fracture regions. Since the surface of the extruded strand is smooth enough without volumetric distortion, ETFE can be processed at a high out-put rate condition by the steady slippage. The slip velocity is characterized by the Mooney method. The critical shear stress of the slippage

on the wall is found to be 1.8×10^5 Pa, which corresponds to the onset stress of the slip-stick failure.

Key Word : rheology, ETFE, polydispersity, flow instabilities, critical shear stress

目次

第1章 序論

- 1. 1 緒言
- 1. 2 フッ素樹脂
- 1. 3 エチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体 (ETFE)
 - 1. 3. 1 ETFE の基礎物性
 - 1. 3. 2 ETFE の分子量及び分子量分布解析とその課題
- 1. 4 ETFE の成形加工
 - 1. 4. 1 電線被覆成形
 - 1. 4. 2 フィルム・シート成形
- 1. 5 押出成形における流動安定性
 - 1. 5. 1 Melt fracture
 - 1. 5. 2 典型的な Flow curve と流動不安定の様式
- 1. 6 レオロジー測定
 - 1. 6. 1 回転型レオメーター
 - 1. 6. 2 毛管レオメーター
- 1. 7 本研究の目的

第2章 エチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体の線形粘弾性

- 2. 1 序論
- 2. 2 実験
 - 2. 2. 1 試料
 - 2. 2. 2 測定
- 2. 3 結果と考察

- 2. 3. 1 窒素雰囲気下におけるレオロジー特性の安定性
- 2. 3. 2 空気雰囲気下におけるレオロジー特性の安定性
- 2. 3. 3 ゴム状平衡弾性率
- 2. 4 結論

第3章 エチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体の流動不安定現象について

- 3. 1 序論
- 3. 2 実験
 - 3. 2. 1 材料
 - 3. 2. 2 測定
- 3. 3 結果と考察
 - 3. 3. 1 ETFE の毛管流動特性
 - 3. 3. 2 壁面での Slip 速度解析
 - 3. 3. 3 “Super-extrusion”
- 3. 4 結論

第4章 結言

本論文に係る研究成果

謝辞

第1章 序論

1. 1 緒言

フッ素樹脂は最も古い高機能樹脂の部類に含まれ、その歴史は1938年のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の発見にまでさかのぼる。その後のフッ素樹脂材料技術の進展により、2012年現在では、年間21.6万トンのフッ素樹脂が販売されている[1]。ポリエチレンやポリプロピレンのような汎用ポリオレフィン樹脂と比較すればその生産量は小さいものの、フッ素樹脂はその特徴ある性質故に、工業的にも科学的にも重要な材料であることは間違いない。フッ素樹脂の示すその特徴ある性質としては、優れた化学的安定性、低誘電率に代表される電気的特性、低エネルギー表面由来の非接着性、力学強度や難燃性が挙げられる。これらの特徴を生かし、フッ素樹脂は、電子・電気関連用途、特に電線被覆や、化学プロセス機器や実験器具類、さらには屋根材などに用いられている[2,3]。

テトラフルオロエチレンのホモポリマーである PTFE は、1950年に DuPont 社から“Teflon”という商品名で工業化された。PTFE は、現在知られているいかなる溶媒に対しても不溶であるとともに、非常に高い化学的耐久性、低表面エネルギー表面、耐熱性を示すユニークなポリマーである。

一方、PTFE は 327°C という高い融点を示し、それ以上では、溶融体としてふるまうが、通常、極めて高い分子量を有することから、その溶融粘度は非常に高い値を示すことが知られている[4]。それ故、一般的な溶融加工プロセスを適用することができず、その成形性改良が必須とされていた。

この PTFE の成形加工性の改良を目的に各種の共重合体が提案されている。テトラフルオロエチレン (TFE) -ヘキサフルオロプロピレン (HFP)

共重合体 (FEP)、TFE-パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE) 共重合体 (PFA)、部分フッ素化樹脂として、TFE-エチレン共重合体 (ETFE)、フッ化ビニル重合体 (PVF) やフッ化ビニリデン共重合体 (PVDF) などが開発材料として例示される。さらには、環状構造を導入することにより結晶性を示さない非晶性樹脂が生み出された。これらの樹脂は、一般に共重合モノマーの影響で実現された低融点化により、PTFE の示す優れた特質と熔融加工性とを併せ持つ。それらは、化学プロセス用途関連のパイプやその他の装備、ロールライニング、航空機用の Hookup 電線やプレナムケーブル、火災報知ケーブル、フラットケーブル等といった電線やケーブル被覆などに広く用いられている。

この中で、ETFE は、フッ素樹脂の中でも特に化学的不活性と機械強度のバランスに優れ、かつ、比重が他のパーフルオロポリマーより小さい。さらには、多くのフッ素樹脂が分子鎖切断による崩壊傾向を示す高エネルギー放射線処理において、逆に架橋構造を形成する傾向を示す。その結果、力学特性の著しい改良が可能であり、特に電線用途において、傑出した性能を示すことが知られている[5]。

また、高い光線透過率を有する透明基材としても使用可能なことから、膜構造物などの建築材料として、また、農業用ビニールハウスの展張用シート材料として適していることが知られている。

本論文では、このような工業的に重要な ETFE 材料に着目し、主にレオロジー特性の解析を通して、その基礎物性の解明及び熔融成形に関する基礎的な知見を得ることを目的とする。さらに得られた知見より、ETFE 材料に関する材料技術、高分子加工技術の深化を進め、その産業展開へ役立つ重要な知見を見出すことが最終的な目標である。

まず、第1章において ETFE に関する学術報告について調査、レビューを通して、ETFE に関する技術的知見を整理し、残された数々の課題の抽出を行う。次に第2章において ETFE のレオロジー特性の経時的安定性に着目し、不活性ガス雰囲気下や空気環境下における ETFE のレオロジー特性の変化を検討、その結果から ETFE の分解、架橋といった化学構造の変化に関する研究の結果を報告する。さらに続く第3章においては、熔融成形の1種である押出成形性に直結する毛管流動特性に関する研究を通して、ETFE の定常流動安定性、及び、不安定流動について詳細に調査した結果を報告する。

1. 2 フッ素樹脂

フッ素樹脂はニッチな市場を形成する材料であるにも関わらず、驚くべき特性を示す。そのため、いわゆるハイテク分野に多く適用されつつある。近年は、特にこれらフッ素系材料について新しい高機能材料の合成とその応用について著しい進歩が見られ、これら特殊材料について、ここ数十年で花開き、実をつけ始めているといえる[2]。

フッ素系材料は、その類まれなる特性を生かし、様々な用途に適用されている。特にそれらの材料は、高い熱安定性や化学的不活性性、低屈折率や低摩擦係数、撥水・撥油性、低エネルギー表面などの特性を示す。さらに、それらに加え、種々の薬品に対する耐性を示すことが知られている。

それ故、フッ素材料は、様々な用途に用いられている：塗料、繊維、不織布、多孔体、高性能ゴム、絶縁材料、潤滑剤、航空機、燃料電池、電子機器など多岐にわたっている。

しかし、これらの材料の多くは、溶媒で溶解できない、或いは、高温でないと熔融しないなどの特性から、それらの加工はそれほど簡単ではない。材料コストが高いことも、加工技術の進展を阻害する要因でもあった。

それ故、近年も含フッ素材料に対して、学問的・工業的の両面から興味の対象となり続けている。特に近年は、高分子フッ素化学を中心に発展しつつあり、フッ素系高分子の発展が著しい。Figure 1-1 に 2012 年におけるフッ素樹脂の世界市場について示す、PTFE が約 6 割を占めており、残り 4 割を熱可塑性フッ素樹脂で占めている[1]。

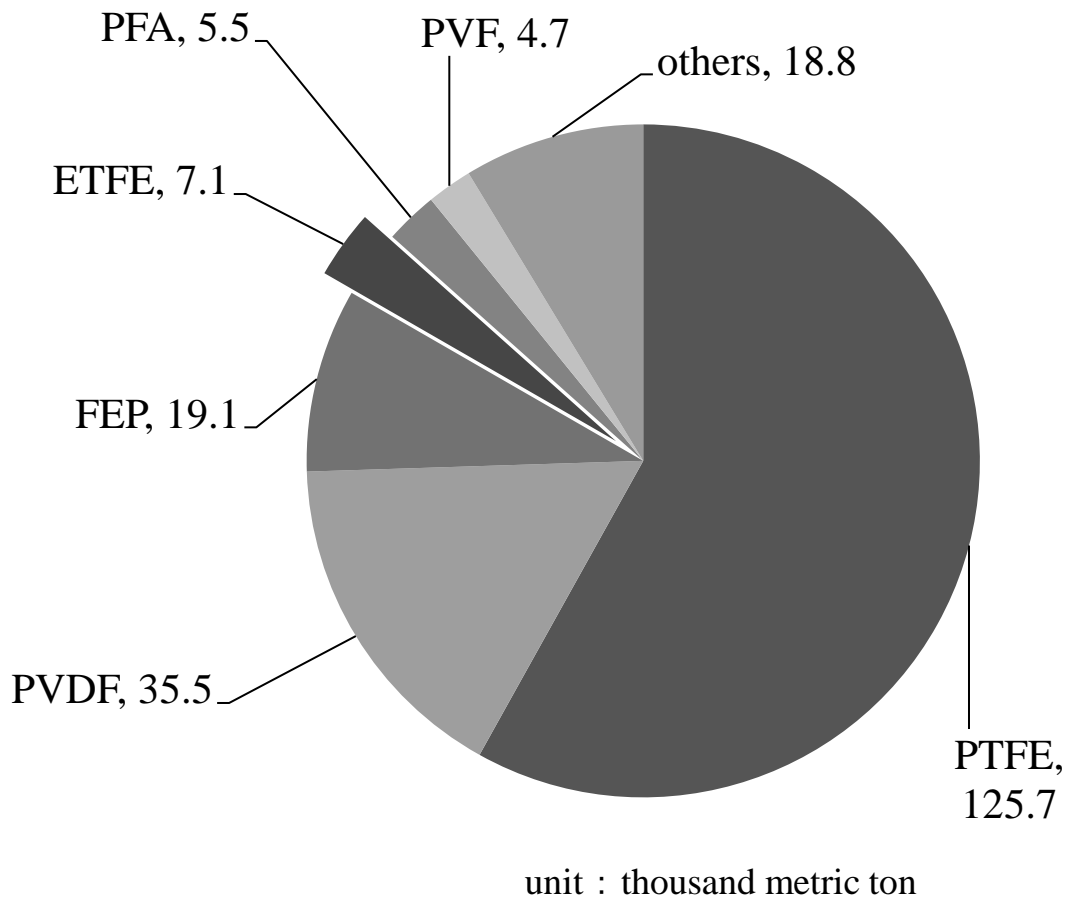


Figure 1-1 World consumption of fluoropolymers in 2012

PTFE は、テトラフルオロエチレンのラジカル重合によって得られる完全にフッ素化されたポリマーで、融点が 327°Cの直鎖状の線状結晶性高分子である。比重は 2130~2190kg/m³ の範囲の値をとる。誘電率 2.1 と誘電正接は低く、広い温度範囲及び周波数範囲において安定である。繰り返しになるが、PTFE は、現在知られているいかなる溶媒に対して不溶であるとともに、非常に高い化学的耐久性、低表面エネルギー表面、耐熱性を示すユニークなポリマーである。

一方、前述のように融点以上での熔融粘度は極めて高い値を示すことが知られている[2,4]。Figure 1-3 に典型的な PTFE の熔融粘度、及び、緩和時間を示す。このような高い熔融粘度のために、一般的な熔融加工プロセスを適用することができず、冷温プレス、シンタリングプロセス等の加工プロセスで、ブロック状の成形体を作成の上、切削加工や削り出し等により成形品を形成する場合や、エタノール、ナフサ等の有機溶媒に PTFE 粉末をペースト状に分散させ、それを流動・成形するペースト押出などによるシート成形などが適用されている。これらの成形方法では、生産性向上に限界があることから、その成形性改良が必須とされていた。

FEP は TFE と HFP の共重合体である直鎖状高分子である。結晶融解温度は 265°Cであり、密度は 2150kg/m³ である。FEP は、他のエンジニアリングプラスチックより引張強度が低い一方、引き裂き強度が高く、また、耐クリープ性に優れる比較的柔らかいプラスチックである。FEP は幅広い温度領域、周波数領域で低い誘電率を示す化学的に不活性なポリマーである。

PFA は比較的新しく工業化された熔融成形可能フッ素樹脂に分類される。その融点は 305°Cで、密度は 2130~2160kg/m³ の範囲を示す。PFA は FEP や PTFE とよく似た性質を示すが、高温で FEP よりもよい力学特性を示す。

耐薬品性はほぼ PTFE に準ずる。近年、TFE/HFP/PAVE の 3 元系ポリマーが工業化された。それらは、FEP と PFA の力学特性を合わせた性質を示す。

PVDF は、ホモポリマーの場合、融点 172°C の比較的低い温度で熔融させることができるフッ素樹脂である。PVDF の特徴は、フッ素樹脂でありながら、溶媒に可溶であること、さらにはポリメチルメタクリレート樹脂 (PMMA) と相溶性を示し、かつ PMMA とポリマーブレンドすることにより、塗膜形成性が向上し、塗料用途において大きく発展した。また、Kawai らの発見により PVDF の一部の共重合体は圧電性を示すことが知られており、 piezoelectric elements 等に应用されている[31]。

PVF は、DuPont 社によって開発商品化されたフッ素樹脂のうちの一つであり、2 軸延伸フィルムとして今日幅広い用途に適用されている。特に太陽電池関連部材や航空機・車両関連内装材等に用いられている[32]。

代表的なフッ素樹脂の一般構造式を Figure 1-2 に示した。

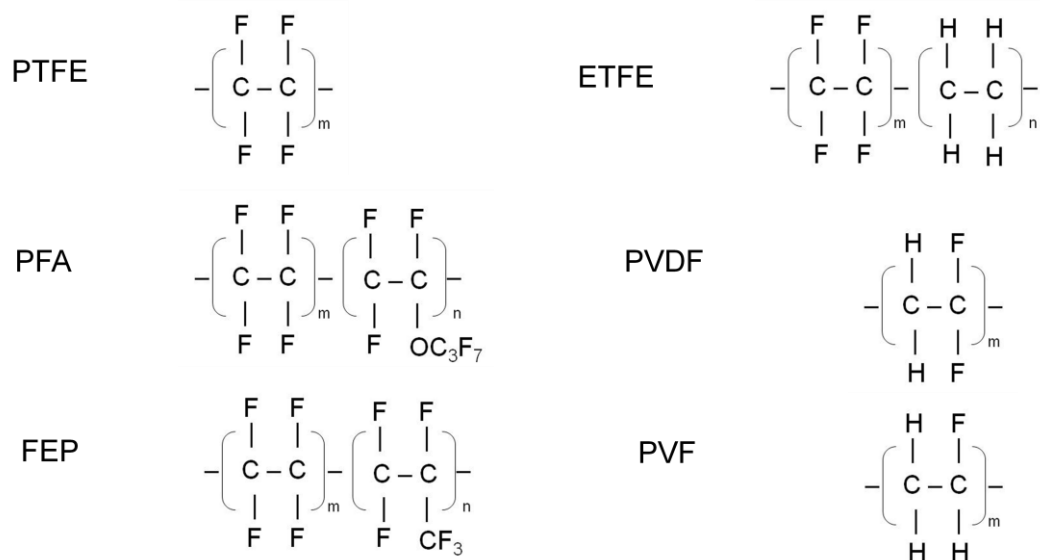


Figure 1-2 Chemical structure of fluoropolymers

Table 1-1 Physical properties of fluoropolymers

項目	単位	測定方法 ASTM	ETFE	PVdF	FEP	PTFE
比重	-	D792	1.74	1.77	2.16	2.1
引張強度	MPa	D638	48	55	20	22
引張伸び	%	D638	430	250	280	380
引張弾性率	MPa	D638	800	970	350	400
融点	℃	-	260	180	290	327
耐薬品性	-	D543	◎	○	◎	◎
誘電率 (23℃,1MHz)		D150	2.6	6.4	2.1	2.1
誘電正接 (23℃,1MHz)		D150	0.005	0.16	0.0007	0.0001>
絶縁破壊 電圧	kV/0. 1mm	D149	12	9	12	9

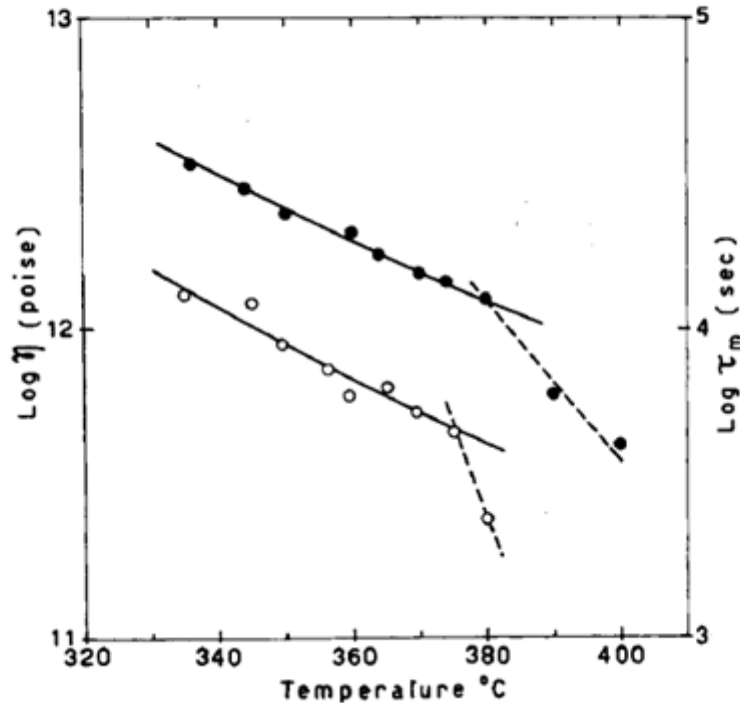


Figure 1-3 Experimental dependence of the melt viscosity η (○) and the relaxation time τ_m (●)(Tobolsky) on the temperature and predicted by the WLF equation(full line) in ref.[4]

1. 3 エチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体 (ETFE)

ETFE は、TFE とエチレンとの交互共重合体で、フッ素樹脂の中でも特に化学的不活性と機械強度のバランスに優れ、かつ、比重が他のパーフルオロポリマーより小さく、さらには、多くのフッ素樹脂がなしえない高エネルギー放射線による力学特性の著しい改良効果が期待できる特徴を有し、特に電線用途において、傑出した性能を示すことが知られている[5]。

1. 3. 1 ETFE の基礎物性

ETFE は半結晶性樹脂の一つであり、結晶構造に由来する融点 T_m と非晶領域の相転移に起因するガラス転移点 T_g を示す。Arai らによれば、ETFE の融点は、ETFE 比率に依存し、ETFE=50/50 (モル比) の場合、極大値をとり、その融点は 280°C を示す[6]。 T_m と T_g は ETFE の組成比のみならず、ETFE 連鎖のモル分率、即ち交互共重合性の完全度に依存しており、理想的に完全交互共重合した ETFE は、 $T_m=293\text{-}295^{\circ}\text{C}$ 、 $T_g=143^{\circ}\text{C}$ を示すことを示した。

一方、ETFE はエチレン-テトラフルオロエチレンの 2 元共重合組成では、実用熱応力クラック耐性が十分ではなく、その改良のため第 3 成分モノマーを含む 3 元共重合体とすることで同特性が劇的に改良することが知られている[7]。Funaki らは、第 3 成分モノマーの構造と共重合量によって、融点及びガラス転移点が低下することを示した。第 3 モノマーの構造、特に側鎖の長さが短いと結晶構造内に取り込まれるのに対し、逆に長いと結晶構造に取り込まれないということを示した[8]。

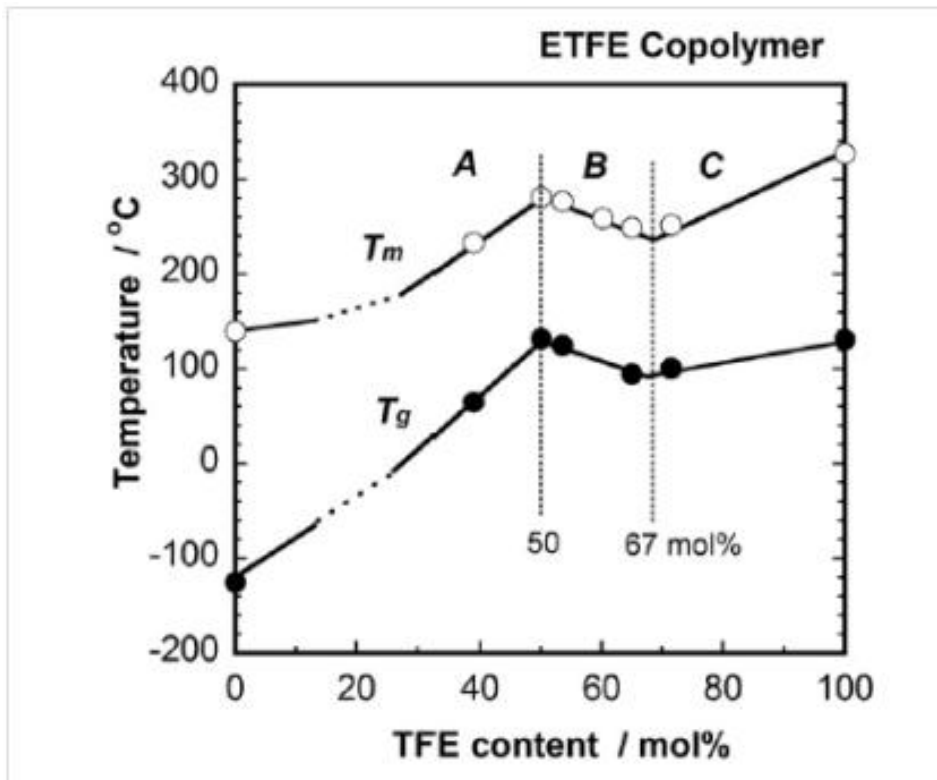


Figure 1-4 TFE content dependence of T_m and T_g for ETFE alternative copolymers in ref.[6]

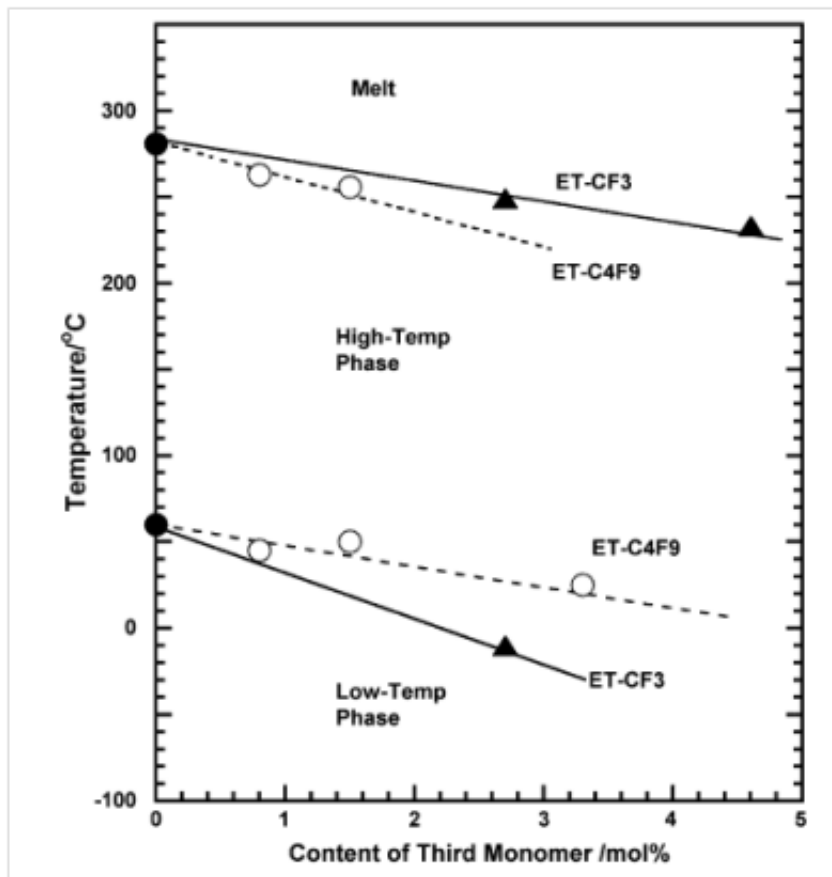


Figure 1-5 Dependence of melting and phase transition temperatures on the third monomer content for ETFE terpolymers in ref.[8]; ET-C₄F₉: CH₂=CH-C₄F₉, ET-CF₃: CH₂=CH-CF₃

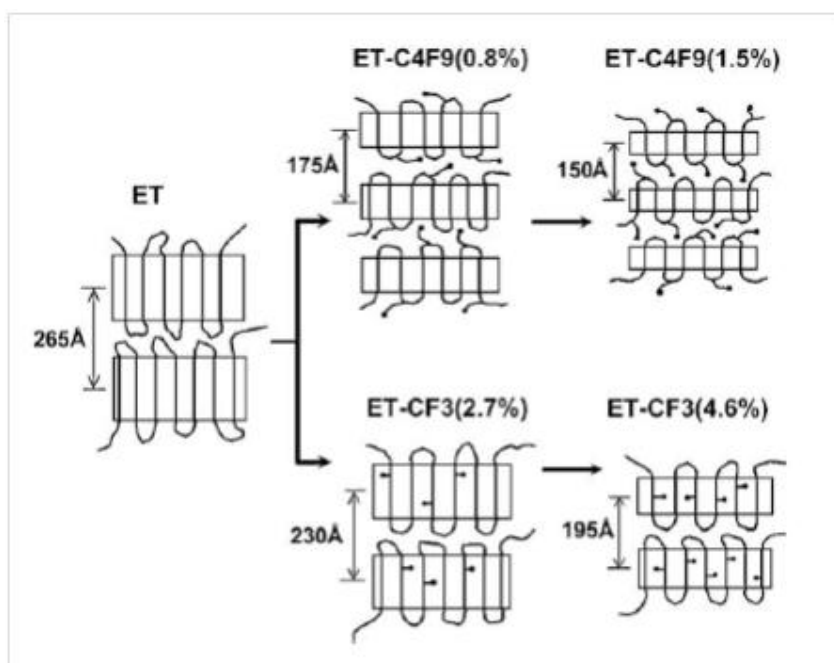


Figure 1-7 Schematic illustration of stacked lamellae of ETFE copolymers including the third monomer content. In the case of ET-CF₃, the CF₃ groups are included in the crystal lattice. The long side chains (-C₄F₉) are excluded from the crystal lattice in ref. [8].

1. 3. 2 ETFE の分子量及び分子量分布解析とその課題

ETFE はじめとする半結晶性フッ素樹脂は、結晶の存在の影響により、一般的な溶媒に対してはほとんど不溶である。このため GPC などの分子量測定に関する材料解析が適用できず、これまでも検討された例はない。その中で、Chu らは、レーザー光散乱法(Laser Light Scattering: LLS)を用いて、Poly(1,4-phenylenetereptahlamide)や、Polyethylene を含むいくつかのポリマーにおいて、その分子量・分子量分布の解析を試みた[9]。LLS は、10 オングストロームからミクロンまでの幅広いダイナミックレンジを有しており、分布関数の形の仮定を適用することなく、任意の多分散型分子量分布に関して polydispersion の同定が可能である。特に、LLS は 200°C 以上といった

高温での高分子溶液の特性解析に有効である。

この手法は、いかなる一般的な溶媒に対して不溶であることから、特性解析ができなかった結晶性を有する主なフッ素樹脂に対して、特に ETFE の特性詳細に有効であると考えられ、静的/動的の両方の性質に解析に適用検討されている。Chu らは、240°Cのジイソブチルアジペート中における ETFE の高温光散乱測定を通して、時間相関関数測定から ETFE 分子量分布を決定した。

一方、Tuminello らは、熔融粘弾性測定結果から分子量分布を導き出す解析モデルを構築し、PTFE、FEP や ETFE などの溶媒に不溶または難溶なフッ素樹脂に適用した[10-12]。分子量分布を示すポリマーは、単分散ポリマーの集合体で、各々の単分散ポリマーはそれぞれが示す緩和時間に応じた緩和周波数 ω において緩和するとし、さらに緩和した分子は弾性率発現に寄与せず希釈効果のみ発現すると仮定することにより、以下の式を導き出した。

$$W_u = \sqrt{G'(\omega_i)/G_N^0} \quad (1-1)$$

ここで、 ω_i は、分子量 M_i 以下の分子が緩和する緩和周波数、 $G'(\omega_i)$ は緩和周波数 ω_i におけるせん断貯蔵弾性率、 G_N^0 は平衡弾性率である。 W_u は緩和していない分子鎖の重量分率である。このとき、分子量 M_w と角周波数 ω との間に次の関係が成立するとした、

$$\frac{1}{\omega} \propto M_w^{3.4} \quad (1-2)$$

式(1-1)及び(1-2)に基づいて、換算弾性率 $G'(\omega_i)/G_N^0$ を用いて、分子量分布

を得た。

Tuminello らは彼らの検討結果と Chu らによる光散乱法による検討結果とを比較し、特に分子量分布評価において、重大なずれが生じていることを明かにした。

Chen らは、Tuminello が LLS の結果をもとに分子量をもとめたのに対し、Rouse 緩和時間モデルを用いることにより、レオロジー測定結果のみから直接的に分子量、及び分子量分布を導き出す手法を提案した[13]。その結果、彼らの検討した市販の ETFE では、 $M_w/M_n=10.3$ であることを示した。Chen らはこの違いは ETFE の材料差による違い、特に、供給している会社が異なることによる製造条件の違いに由来すると推定している。

Table.1-2 Summary of weight-averaged molecular weight and molecular weight distribution obtained by LLS method and rheological method

sample	LLS data		rheological data	
	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n
PETFE-1	5.4	1.4	5.3	2.9
PETFE-2	9.0	1.4	9.1	2.6
PETFE-3	12	1.4	12	2.7
PETFE-4	32	2.0	110	11
PETFE-1F (filtered)			4.9	2.7

以上により、やはり溶媒に不溶・難溶なフッ素樹脂については、依然としてその基礎的な材料解析に困難が伴うこと、特に材料設計を進める上で非常に重要な設計因子と考えられる分子量分布についてはさらなる検討が必要であることは明白である。

1. 4 ETFE の成形加工

ETFE をはじめとする溶融成形可能なフッ素樹脂は、その耐熱性や耐薬品性、難燃性や低摩擦表面などの特性を生かした用途に適用される。このようなフッ素樹脂の最も大きな用途として、電線被覆やフィルム・シートなどが挙げられる。

1. 4. 1 電線被覆成形

電線被覆成形では、ポリマーを溶融状態で連続押出被覆することにより、導電ワイヤーやケーブルに被覆絶縁層を形成するものである。これらの溶融被覆のための押出ダイについては、大きく分けて圧力被覆型とチューブ被覆型の2つの形式が存在する。前者では、一般に電線はダイの中で加圧状態に置かれ、1次被覆層とともに押出される。この技術は、ダイの中で高温・高圧で電線と被覆材とが接触することから、両者の間に高い接着力の導入が期待できる。一方、複数の1次被覆導線や絶縁層テープなどを束ねたケーブルも、同様の溶融樹脂を用いて被覆・形成することができる。この場合は、被覆層と内部導線等とはことさら強い密着がならず、逆に、被覆時の溶融樹脂から伝導する熱をできるだけ抑制し、内部の構成導線や絶縁フィルムを保護する必要がある。この場合は、Figure 1-9(b)に示すようなチューブ被覆型を用いる。この場合、ダイの外側で形成された溶融樹脂コーン (melt cone) によって被覆される。

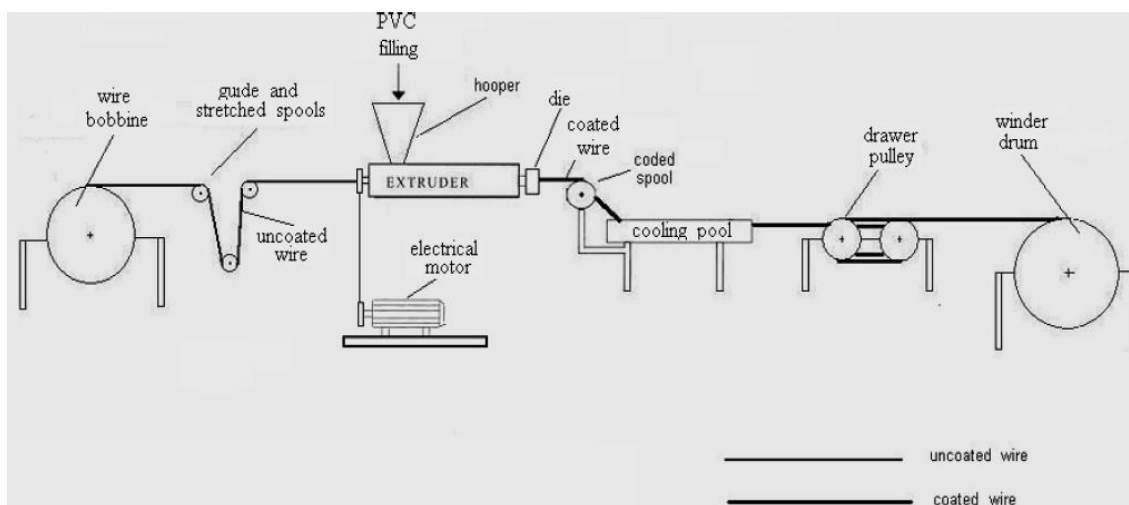


Figure 1-8 Schematic illustration of production line for wire coating in ref.[14]

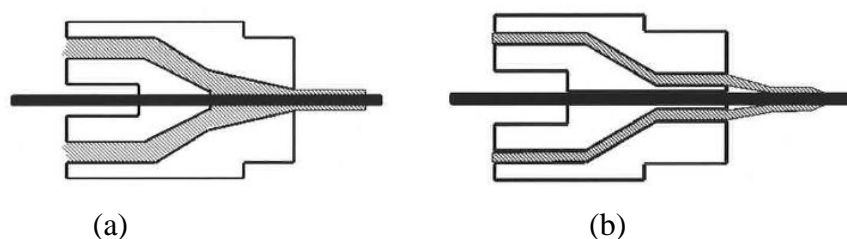


Figure 1-9 Sketch of wire coating dies: (a) Pressure tooling die and (b) Tube-tooling die in ref.[15]

電線被覆の成形速度は、その生産性に直結しており、長年その高速化が検討されてきた。低密度ポリエチレン (LDPE) が初めて電線被覆材として用いられた 1950 年には既に表面荒れといった流動不安定現象が報告された。単純な電線被覆プロセスでは、1950 年代では 300m/min をいわゆる”high-speed”成形と呼んでいたが、1970 年代には 3000m/min レベルの高速成形が実現された。このレベルの押出成形になると、実験的な直接観察

が困難になり、有限要素法（FEM）による流動解析が多く検討されるようになった。その結果、純粘性モデルによる解析も重要ではあるが、樹脂の *elasticity* や圧縮性を考慮することが必要と報告されている。

1. 4. 2 フィルム・シート成形

フィルム・シート成形では、ポリマーメルトを熔融状態でスリットダイから押出し、冷却ロールで巻き取りながら冷却固化する。その工程を Figure 1-10 に模式的に示した。ダイの出口から冷却ロールとの接触点までの距離 L を引き落とし距離、または、エアーギャップと呼ぶ。巻き取り速度と熔融樹脂の押出速度の比を一般にドロー比と呼ぶ。ドロー比が 1 以上に大きくなることで、熔融状態のフィルムは延伸され、引き落とされる。ダイを出た直後の熔融ポリマーフィルムは、厚み方向と幅方向の両方で変形し、特にダイを出た直後にネックインという急激な変形をおこすことが知られている。その時、フィルム端部は **Bead** と呼ばれる厚みの厚い部分を形成する。一般的には、ダイのリップ部の開度が 1 mm オーダーに設定され、25~100 μm の厚みのフィルムまで引き落とされる[16]。

フィルム・シートを成形するためのダイは、T ダイ、コートハンガーダイといった専用のダイが用いられる。最も汎用的に用いられるコートハンガーダイの内部流路構造の模式図を Figure 1-11 に示す。上部の樹脂注入口から注入された樹脂は、**MANIFOLD** と呼ばれる横方向へ樹脂を広げるための流路部分を介して、ダイリップ全体に均一に樹脂が流動するような構造が採用される。ダイリップは前述の通り、最終製品の厚みの 10 倍~20 倍程度のリップ開度で設定されるが、ダイ内部では最も高いせん断応力で樹脂が流動させられるところである。それ故、リップ部の流動安定性が、フィ

ルム・シート製品の品質を左右する重要なファクターであるということは間違いはない。

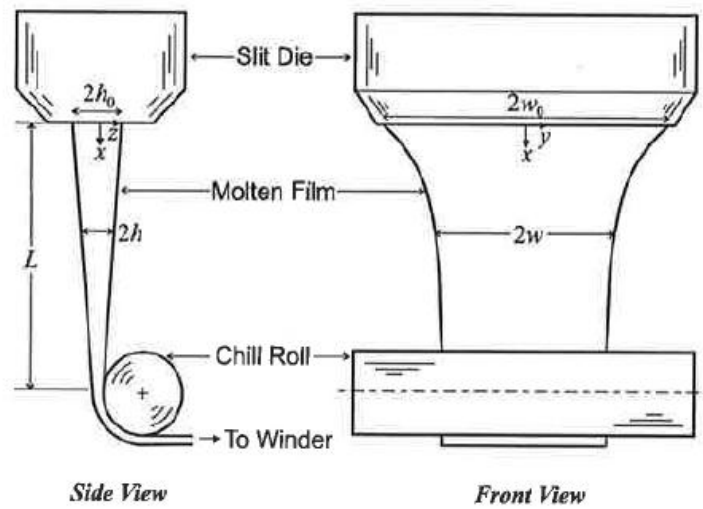


Figure1-10 Schematic illustration of the film casting process in ref.[15]

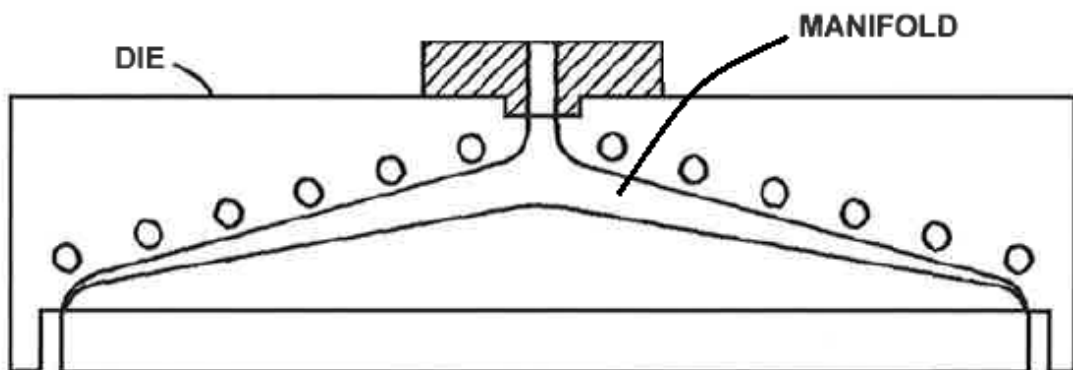


Figure 1-11 Flow channel in the typical coat-hanger die for sheet production in ref.[15]

1. 5 押出成形における流動安定性

電線被覆プロセスでは、必要とされる被覆厚みやその均質性を、可能な限り高い生産速度において実現ために、如何に安定流動を実現するかが重要である。種々の条件において、ポリマーは、電線被覆厚みの不均一性につながる不安定流動を示すことが知られている。このような現象は、電線被覆とは全く異なるダイ形状が適用される他の押出プロセスでもみられ、押出成形プロセス全般にかかわる。

1. 5. 1 Melt fracture

フッ素樹脂のみならず、多くの重要な市販ポリマーが電線被覆プロセスに適用された場合、不安定流動が発生することが Petrie や Denn らによって報告されている[34]。これらのプロセスでは、ポリマー溶融体がダイやスリットから押し出される際、ある臨界値以上の吐出速度で押し出されると、表面にゆがみが生じることが示されている。これらの不安定流動の結果、最終製品は商品性を失う。このような不安定流動現象を一般に “Melt fracture” と呼ぶ。

定常流動においてこのような流動不安定現象が発生することは、Nason によって発見され、1945 年に初めて報告された[17]。低せん断速度で押し出した場合では表面が平滑な溶融押出物が得られるが、せん断速度を上げていった時に、乱流遷移を起こす臨界レイノズル数より著しく小さいのにも関わらず、得られる押出成形物の表面が荒れ、全体の形状が波打つような形を示すことを報告した。

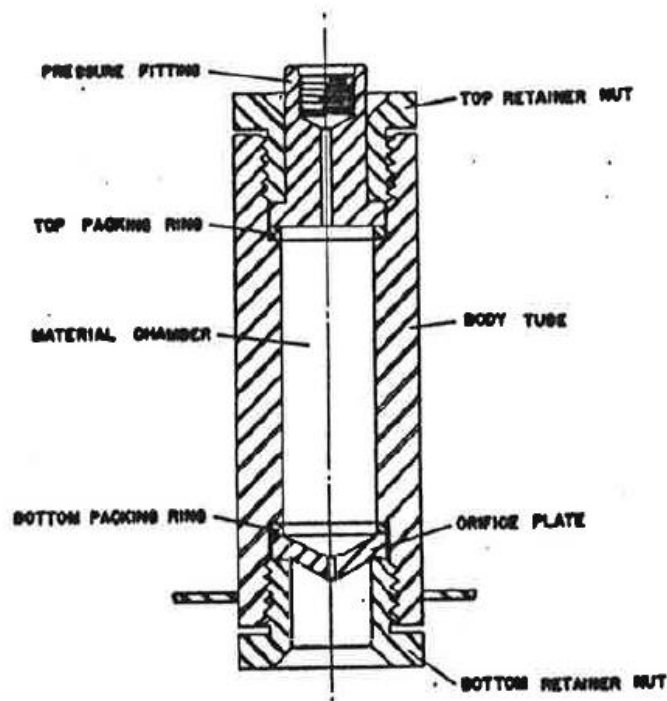


Figure 1-12 Schematic drawing of the capillary rheometer used by Nason in ref.[17]

Melt fracture という言葉を、初めて用いたのは Tordella であった[18]。彼は PTFE の押出成形性の研究の中で、押出成形物が周期的な波打ち形状を形成する現象をみて”Fracture (破壊)”という言葉で表現したものであった。

1. 5. 2 典型的な Flow curve と不安定流動の様式

Melt fracture の研究はいろいろな研究者によって進められた[35-49]。Kalika と Denn は、低密度ポリエチレンに関して、定常流動時における壁面での Slip 及び押出物の変形に関する詳細な研究を行った[19]。彼らの研究によれば、低密度ポリエチレンは、低せん断速度から、安定流動、Shark-skin 欠陥、Slip-stick 欠陥、さらには Wavy melt fracture 欠陥と流動様式が転移していくことを示した。Hatzikiriakos らは、高密度ポリエチレン

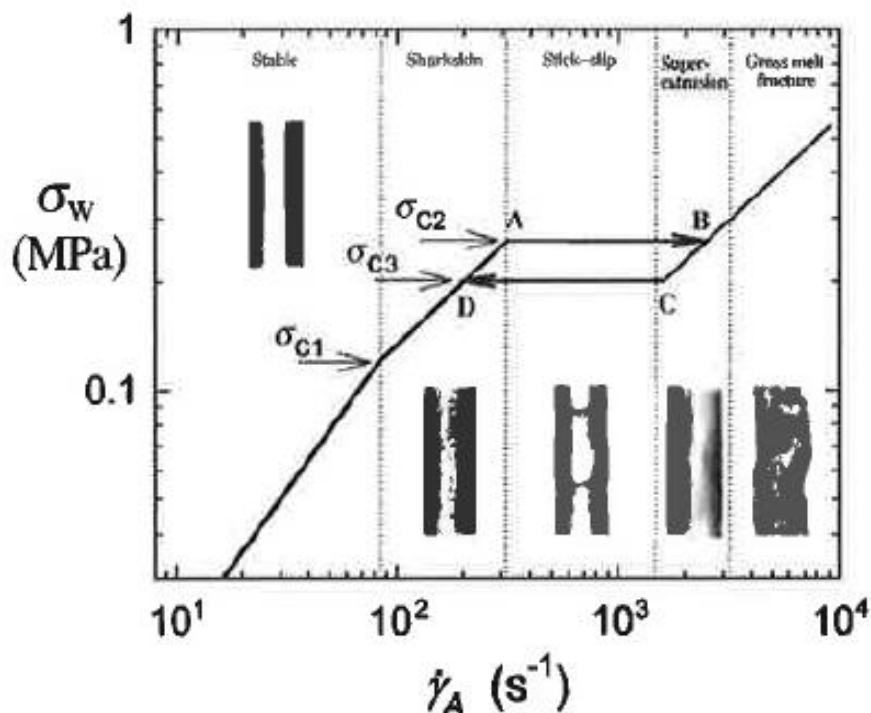


Figure 1-11 Flow curve of typical HDPE in ref.[15]

(HDPE) の毛管流動に関する研究を詳細に行い、前述の 4 つの様式に加え、さらに Super-extrusion という第 5 の流動様式の存在を見出し報告した [20-22]。

各々の流動様式の発生メカニズムについても数多くの研究がなされている。Vinogradov らは、円偏光を用いた平行平板での流動の可視化と毛管型レオメーターでの流動現象との比較を通して、流動不安定現象の発生メカニズムを詳細に考察した [23]。彼らの検討によると、毛管の入口や出口領域に生じる高せん断流動時の応力集中が流動不安定現象を引き起こしていること、壁面近傍を流れるポリマーが高弾性体として振る舞うようになることで、Slip-stick や連続的な Slip を引き起こすこと、さらに高せん断領域

で生じる Wavy melt fracture が毛管入口における応力集中から生じた流線

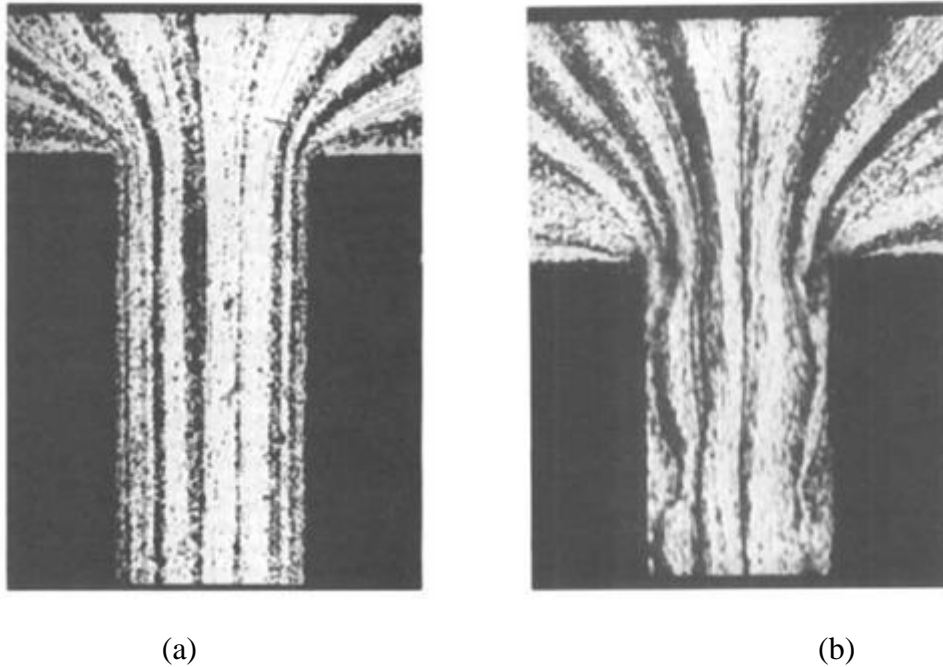


Figure 1-12 Visualization results of the streamline in the duct-flow observed by circular-polarized light: (a) stable flow condition and (b) wavy melt fracture condition in ref [23]

の乱れによって生じると報告した。

Piau らは、毛管の壁面の性状と流動不安定現象との関係を報告した[24]。彼らは、金属壁面からなる毛管と PTFE で被覆した壁面からなる毛管を準備し、その時の毛管流動における不安定流動挙動を詳細に研究している。彼らによると、壁面を PTFE で被覆することにより、低エネルギー表面を形成することができ、その結果壁面での連続的な滑りを生じさせ、Slip-stick 欠陥や Wavy melt fracture 欠陥を抑制できると報告している。また、彼らは表面エネルギーが高い金属表面の毛管で、かつ表面粗度の高い

毛管を用い、圧力一定の条件での流動において、周期的な不安定流動を示すことを実証した。

Slip-stick 欠陥は毛管レオメーターで、一定流量で流動させたときに周期的な圧力損失変動が生じる現象のうちのひとつである。Hatzikiriakos らは、毛管の L/D や Reservoir 部の長さ と Slip-stick 欠陥発生時の圧力上昇時間と降下時間、及び全周期との間に線形関係を見出した[22]。併せて、Durand らは Hatzikiriakos らの実験結果を基にモデル化を進め、押出圧力の経時変化など Slip-stick 欠陥現象の数値解析を進めた[36]。

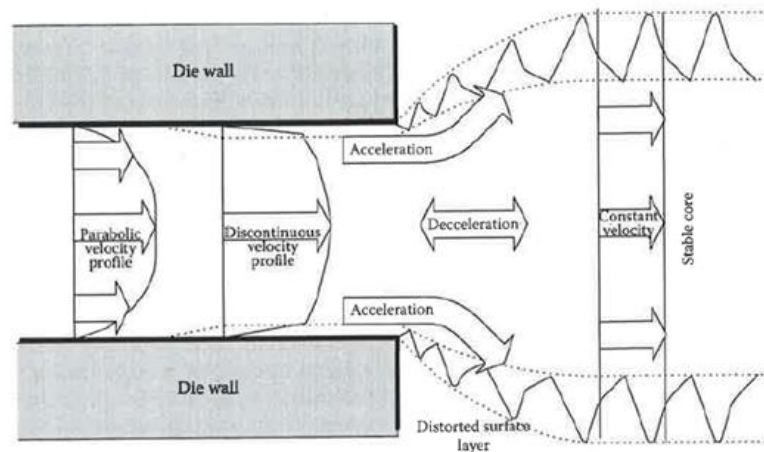


Figure 1-13 Macroscopic representation of surface distortions induced through a rapid-stretching and cohesive failure of a surface layer in ref. [25]

Tordella によって提唱された “Fracture” という仮説は、その後、Cogswell によって発展させられ、Figure 1-13 に示すような表層の延伸及び凝集破壊による表面変形によって Shark-skin 欠陥が発生するという考えに至った。この仮説は、その後、Gogos らによってダイスウェルに関連付けた検討の中で、実験的に確認した。Cogswell らも、溶融弾性の Shark-skin 欠陥の発

生条件への影響に関する研究の中で、同様式での発生を実験的に確認している[26]。

一方、Kurtzらは、全く異なるメカニズムを提唱した[16]。彼らは、一般的に非常に高粘度のポリマー溶融体が壁でSlipすることが知られていることから、毛管の出口における表面層の周期的なSlip-stick欠陥起因する破壊と応力緩和によって生じると結論付けた。

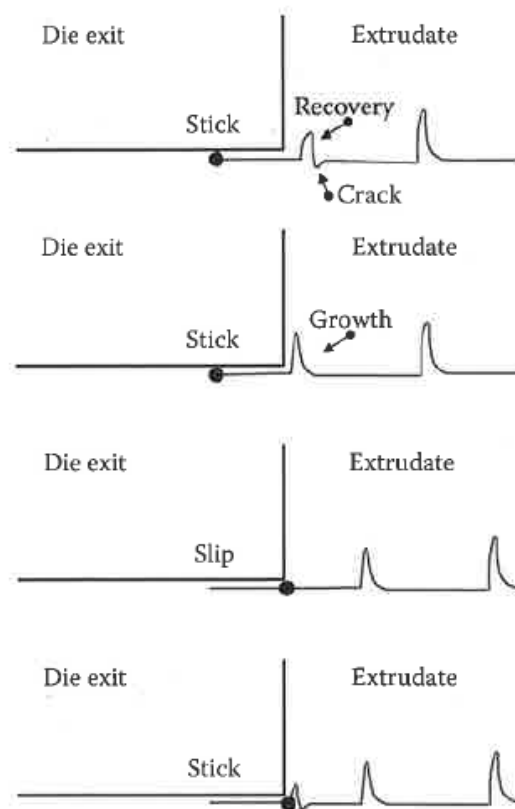


Figure 1-14 A visual representation of the formation of surface distortions resulting from Slip-stick mechanism in ref. [16]

さらには、Brochard と de Gennes は、分子運動論を通して、ある種の凝集破壊というべきポリマーメルト中のバルクポリマー鎖と壁面に接着した

ポリマー鎖との間の分子鎖からみ合いの解消 “disentanglement” が表面型不安定流動の原因であると主張した[27]。

以上のように、粘弾性流体における不安定流動は過去数十年にわたり、検討されてきた主要な研究対象であった。しかしながら、Nason の発見からはや半世紀以上たつが、十分に解明されたとは言い難い。これらの不安定流動の発生メカニズムに関しては、樹脂のレオロジー特性だけではなく、ポリマー熔融流動を支配する壁面との境界条件、及びその両者の相互作用を含んでいることがメカニズム解明を阻んでいる。そのため、多くの場合、ポリマー流動における不安定流動の理解は推測の域をでていない。しかし、**Melt fracture** はいくつかの独立した機構を含む複合現象であることは証明されており、その起源を理解するためにはさらなる検討が求められている。

1. 6 レオロジー測定

レオロジーは、力が材料に加わったときの材料の変形と流動について取り扱う学問である。この意味でのレオロジーにおいて、重要な key word は、変形（流動）と力である。材料のレオロジー特性について研究する場合は、加えた力に対して生じた変形を測定するか、与えられた変形に対して生じた力を測定するかによってなされる。力の測定では、作用面に加えられた力を作用面の面積で除した応力が一般的に用いられる。変形としては歪が用いられ、流動を取り扱う場合には歪速度が用いられる。

Figure 1-15 に示したように、片側を固定し、もう片方を他方から距離 h の間隔のまま平行に速度 u 、力 F で Δx だけ変形させた時を考える。このような単純なせん断流動の場合で、かつ、ポリマーと壁との間に Slip が生じない条件の場合、歪とせん断速度は次式で表わされる。

$$\gamma(t) = \frac{\Delta x}{h} = \frac{ut}{h} \quad (1-3)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{u}{h} \quad (1-4)$$

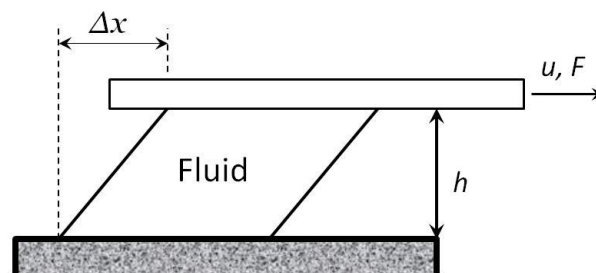


Figure 1-15 Schematic drawing of simple shear flow

ポリマー溶融体は多くの場合、非ニュートン性を示す。これは、以下の式で表わされるニュートンの法則に従わないということを意味している。

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1-5)$$

ここで、 η は一定の粘度を示す。

そのため、通常の高分子溶融体は複雑な溶融レオロジー挙動を示し、その挙動を明らかにするためには、非常に注意深く、正しく制御された種々のレオロジー-測定を実施し、解析することが必要である。

また、一般的な成形加工プロセスは、その種類に応じて異なるせん断速度領域の流動を伴うことが知られている。溶融樹脂を用いる主な成形加工手法の代表である押出成形や射出成形は、 $10^1 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ のせん断速度で使用材料が変形（流動）させられていると考えられる。一方、レオロジー特性の解析に用いられるレオメーターにもいくつか種類があるが、もっとも基本的なものに、回転型レオメーター及び毛管レオメーターがある。

この両者では測定可能範囲が異なるため、測定したい対象に応じて適宜、選択或いは補完すべきものと考えられている。

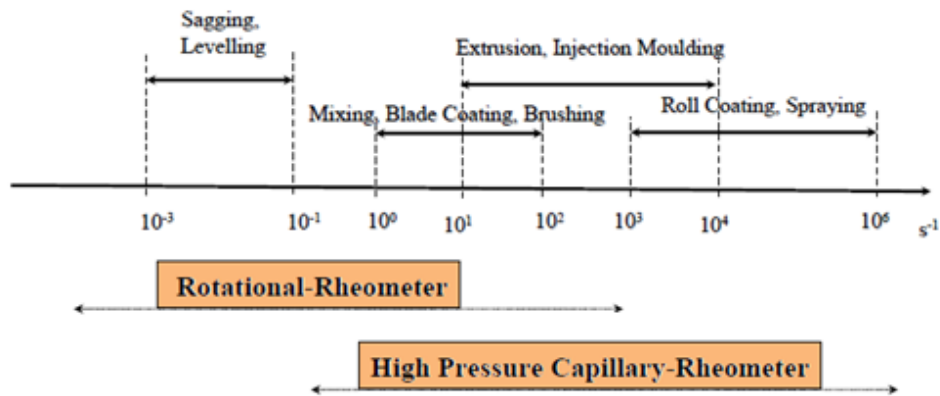


Figure 1-16 Relationship between deformation rate range and measurement range of rheometers (www.marvelin.com)

1. 6. 1 回転型レオメーター

低せん断速度領域でのレオロジー特性の測定には、cone-plate 或いは parallel-plate レオメーターのような回転型レオメーターが通常適用される。回転型レオメーターでは2つの円盤型平板2枚が共軸上に揃うように配置され、その間に測定サンプルが挿入され、溶融される。上部円盤は所定の角速度 $\omega(t)$ で回転され、その結果、サンプルにせん断変形が加わる。

線形粘弾性特性を測定するためのもっとも幅広く用いられている実験手法として、微小変形振動せん断試験がある。この実験では、以下の式で表わされる正弦波ひずみが与えられる。

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1-6)$$

ここで、 γ_0 は振幅歪、 ω は周波数を表す。応力は時間の関数として測定される。せん断応力は、歪に依存しない応力正弦波として検出される。

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (1-7)$$

ここで、 σ_0 は振幅応力、 δ は位相差あるいは機械的な損失角を意味する。

この時、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ を用いること以下のように書き換えられる。

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (1-8)$$

これら2つのパラメーターは次の関係式より求めることができる。

$$G_d = \sigma_0 / \gamma_0 \quad (1-9)$$

$$G' = G_d \cos \delta \quad (1-10)$$

$$G'' = G_d \sin \delta \quad (1-11)$$

この結果、複素弾性係数 $G^*(\omega)$ は次の式表わされる。

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (1-12)$$

粘度についても同様に以下の通り示される。

$$\eta^*(\omega) = \eta'(\omega) - i\eta''(\omega) \quad (1-13)$$

1. 6. 2 毛管レオメーター

最も広く用いられているのはレオメーターに毛管レオメーターがある。これは、金属性のリザーバタンク、あるいは、バレルで樹脂を溶融し、プランジャー或いはピストンで樹脂を押し出すというものである。

先端のオリフィスの形状で、直径を D 、長さを L 、流量を Q 、圧力損失 ΔP をとしたとき、非圧縮性のニュートン流体の場合、壁面でのせん断応力 σ_w は次の式で計算できる。

$$\sigma_w = \frac{D\Delta P}{4L} \quad (1-14)$$

同様に壁面でのせん断速度 $\dot{\gamma}_w$ は、次の式で計算できる。

$$\dot{\gamma}_w = \frac{32Q}{\pi D^3} \quad (1-15)$$

非ニュートン流体の場合、上式で与えられるせん断速度を見かけのせん断速度と呼ぶ。また、非ニュートン流体の場合、その材料の示す粘度特性から、流動時の速度分布が放物線形状から大きくずれているため、壁面のせん断速度を正しく評価するためには、補正が必要になる。この補正をラビノウィッチ補正という。

$$b = \frac{d(\log \dot{\gamma}_a)}{d(\log \sigma_a)} \quad (1-16)$$

ここで、 b は補正係数で、見かけのせん断速度 $\dot{\gamma}_a$ に依存する量である。

この時、壁面でのせん断速度は、次式で表わされる。

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3+b}{4} \dot{\gamma}_a \quad (1-17)$$

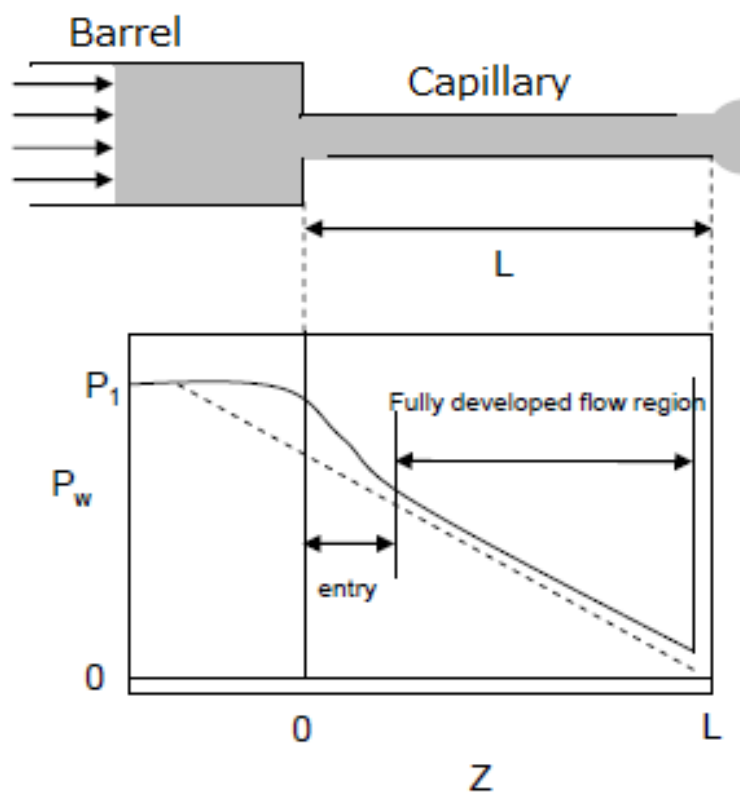


Figure 1-17 Pressure profile in a capillary rheometer

また、圧力損失についても補正が必要と考えられている。Figure 1-17 に示したように、直径の太いバレルから、直径の細いオリフィスに“流入”する場合、その入り口付近で余分の圧力損失が発生することが知られている。Bagleyはこの影響を補正するために、直径は同じであるが長さ L の異なるオリフィスをいくつか使い、流入圧力損失を補正する方法を確立した [30]。

1. 7 本研究の目的

上記で議論した流動不安定性現象のため、生産速度が制限されるは明らかである。工業的な観点から、生産速度を上げるため、**Melt fracture** の抑制や臨界せん断速度の増加や高速流動時での流動安定化が望まれる。

本論文では、このような工業的に重要な **ETFE** 材料に着目し、主にレオロジー特性の解析を通して、その基礎物性の解明及び溶融成形に関する基礎的な知見を得ることを目的としており、その結果、**ETFE** 材料に関する材料技術、高分子加工技術の深化を進め、その産業展開へ役立つ重要な知見を見出すことにある。

まず、第2章において **ETFE** のレオロジー特性の経時的安定性に着目し、不活性ガス雰囲気下や空気環境下における **ETFE** のレオロジー特性の変化を検討、その結果から **ETFE** の分解、架橋といった化学構造の変化に関する研究の結果を報告する。さらに続く第3章においては、溶融成形の1種である押出成形性に直結する毛管流動特性に関する研究を通して、**ETFE** の定常流動安定性、及び、不安定流動について詳細に調査した結果を報告する。

Reference

1. T. Kälın, R.K. Will, Y. Yamaguchi, Fluoropolymers, CEH Marketing research report, 2012.
2. B. Ameduri, B. Boutevin, Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2004.
3. J.G. Drobny, Technology of Fluoropolymers, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, 2009.
4. G. Ajiroldi, C. Garbuglio, M.J. Ragazzini, J. Appl. Polym. Sci. 14 (1970) 79-88.
5. A. Oshima, S. Ikeda, T. Seguchi, Y. Tabata, Radiat. Phys. Chem. 50 (1997) 519-522.
6. K. Arai, A. Funaki, S. Phongtamrug, K. Tashiro, Polymer 51 (2000) 4831-4835.
7. H. Uchihashi, M. Yamabe, H. Miyake, Japan Patent, JP1273050.
8. A. Funaki, K. Arai, S. Aida, S. Phongtamrug, K. Tashiro, Polymer 49 (2008) 5497-5503.
9. B. Chu, C. Wu, Macromolecules 20 (1987) 93-98.
10. W.H. Tuminello, T.A. Treat, A.D. English, Macromolecules 21 (1988) 2606-2610.
11. W.H. Tuminello, Polym. Eng. Sci. 29 (1989) 645-653.
12. W.H. Tuminello, W.H. Buck, D.L. Kerbow, Macromolecules 26 (1993) 499-503.
13. X.-Y. Chen, Y.-M. Zhang, J. Appl. Polym. Sci. 125 (2012) 2442-2448.
14. B. Sirak, R. Kozan, Modern Applied Science 3 (2009) 52-66.

15. J.M. Dealy, S. Kim, Polymer processing instability edited by S.G. Hatzikiriakos, and K.B. Migler, Marcel Dekker, New York, 2005, Chapter 7 226-230.
16. A. Co, Polymer processing instability edited by S.G. Hatzikiriakos, and K.B. Migler, Marcel Dekker, New York, 2005, Chapter 10 287-291.
17. H.K. Nason, J. Appl. Physics 16 (1945) 338-343.
18. J.P. Tordella, Unstable flow of molten polymers, in: F.R. Eirich (Ed.), Rheology Vol.5, Academic Press, New York, 1969, 57-92.
19. D.S. Kalika, M.M. Denn, J. Rheol. 31 (1987) 815-834.
20. S.G. Hatzikiriakos, J.M. Dealy, J. Rheol. 35 (1991) 495-523.
21. S.G. Hatzikiriakos, J.M. Dealy, J. Rheol. 36 (1992) 703-741.
22. S.G. Hatzikiriakos, J.M. Dealy, J. Rheol. 36 (1992) 845-884.
23. G.V. Vinogradov, N.I. Insarova, B.B. Boiko, E.K. Borisenkova, Polym. Eng. Sci. 12 (1972) 323-334.
24. J.M. Piau, N.E. Kissi, Rheol. Acta 34 (1995) 40-57.
25. R. Koopmans, J.D. Doelder, J. Molenaar, Polymer melt fracture, CRC press, New York, 2010.
26. F.N. Cogswell, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 2 (1977) 37-47.
27. F. Brochard, P.G. de Gennes, Langmuir 8 (1992) 3033-3037.
28. C.G. Gogos, B. Maxwell, Polym. Eng. Sci. 6 (1966) 353-358.
29. J.M. Delay, K.F. Wissbrun, Melt rheology and its role in plastic engineering: theory and application: Reinhold, New York, 1990.
30. E.B. Bagley, J. Appl. Phys. 28 (1957) 624-627.
31. H. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 8 (1969) 975.

32. S. Ebnesajjad, Polyvinyl fluoride: Technology and Applications of PVF, Elsevier, Amsterdam, 2013
33. V.L. Simril, B.A. Curry, J. Appl. Polym. Sci. 4 (1960) 62-68.
34. C.J.S. Petrie, M.M. Denn, AiChE journal 22 (1976) 209-236.
35. P.J. Doerphinghaus, D.G. Baird, Rhoel. Acta 42 (2003) 544-56.
36. V. Durand, B. Vergnes, J.F. Agassant, J. Rheol. 40 (1996) 383-394.
37. C. Venet, B. Vergnes, J. Rheol. 41 (1997) 873-892.
38. D. Hertel, H. Münstedt, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 153 (2008) 73-81.
39. D. Hertel, R. Valette, H. Münstedt, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 153 (2008) 82-84.
40. E.B. Bagley, J. Appl. Polym. Sci. 7 (1963) S8-S7.
41. D.G. Hassell, J. Embery, T.C.B. McLeish, M.R. Mackley, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 157 (2009) 1-14.
42. M. Ansari, Y.W. Inn, A.M. Sukhadia, P.J. DesLauriers, S.G. Hatzikiriakos, Polymer 51 (2012) 4195-4201.
43. Z. Tao, J.C. Huang, Polymer 44 (2003) 719-727.
44. R. Komuro, K. Kobayashi, T. Taniguchi, M. Sugimoto, K. Koyama, Polymer 51 (2010) 2221-2228.
45. H.-y. Lee, D.H. Kim, Y. Son, Polymer 47 (2006) 3929-3934.
46. J. Kim, D.H. Kim, Y. Son, Polymer 50 (2009) 4998-5001.
47. S. Kim, J.M. Dealy, Polym. Eng. Sci. 42 (2002) 482-494.
48. S. Kim, J.M. Dealy, Polym. Eng. Sci. 42 (2002) 495-503.
49. F. Baldi, F.B.-Vangosa, A. Francescini, Polym. Eng. Sci. 54 (2014) 364-377.

第2章 エチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体の線形粘弾性

2.1 序論

エチレンとテトラフルオロエチレンの交互共重合体 (ETFE) は溶融成形可能なフッ素樹脂のうち最も重要なポリマーの一つである。優れた化学的及び熱的な安定性、電気特性や表面特性を示すがゆえに、ETFE はケミカルプラントのライニングや高耐久電線被覆材料、太陽電池や半導体封止プロセスの離型フィルムなどの様々な工業用途に用いられている [1-4]。

ETFE の固体状態における構造と性質については Tanigami ら[5,6]、Arai ら[4,7,8]や Funaki ら[9,10]によって詳細に検討されている。彼らは結晶構造とその相転移についてその力学特性に与える影響を明らかにした。

Chen らは、ポリエチレンやパーフルオロポリマーとの比較を通して、ETFE のキャピラリー押出特性について調べた[11]。彼らは、フッ素含有量の高いパーフルオロポリマーでは比較的低いせん断応力でさえ、不安定流動を示すことを示した。さらにフッ素含有量の増加とともに、スウェル比が低下し、流動の活性化エネルギーが増加することを報告した。

しかしながら、ETFE は熱履歴の影響により、異なる溶融挙動を示すことが知られている [12]。それ故、溶融状態の ETFE のレオロジー特性の測定を実施するのは簡単ではない。また、融点が高いことも問題の一つで、熱分解によって測定中に試料のレオロジー特性が変化する。その一方、その優れた耐薬品性故にいかなる溶媒にも溶解が困難であるという特徴を有する ETFE の場合、その加工性のみならず分子の特性を理解する点において、レオロジー特性は非常に重要である。また、サイズ排除クロマトグラムなどの構造解析手段が適用できず、分子量及び分子量分布に関する正確

な情報が得ることができない等の課題が存在する。

Tuminelo らは ETFE を含む溶媒に不溶なフッ素樹脂に対して、レオロジー特性から分子量分布を求める手法を開発した[13-15]。彼らは重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比、 M_w/M_n が、ETFE では約 2.8 であることを見出した。さらに、Chen らもよく似た手法を用いて、粘弾性特性から polydispersity M_w/M_n が、市販の ETFE の場合、10 を超えることを報告している。彼らは、ETFE が非常にブロードな分子量分布を示すが故、熔融成形性に優れると結論付けた[16]。一方、Chu らは、レーザー光散乱法を採用し、約 250°Cでの ETFE の分子量とその分子量分布を評価した。彼らは ETFE が非常に狭い分子量分布 $M_w/M_n \sim 1.4$ 、或いは $M_z/M_w = 1.4 \sim 1.8$ であることを明らかにした。[17-20].

ETFE において、これまでの報告例に見られる分子量分布の評価結果の矛盾は、ETFE の分子設計において非常に重大な問題であり、解決が強く望まれている。本研究では、高温でのレオロジー特性の変化についての現象解析を通して、熔融状態における動的せん断弾性率の詳細評価を注意深く行った。得られた結果は、酸素の存在の有無などの環境条件によって影響を受ける ETFE の熱分解挙動のみならず、その基礎的な分子特性について重要な知見を提供するものである。

2. 2 実験

2. 2. 1 試料

本研究に用いたポリマーは市販で購入可能である、エチレン、テトラフルオロエチレン、及び、3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexene ($\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{F}_9$; NFH) からなる 3 元系共重合体で、フッ素系炭化水素を溶媒として溶液重合によ

って合成した[21]。重合物のモル分率比は、溶融 ^{19}F 核磁気共鳴法による分析により、エチレン/テトラフルオロエチレン/NFH=44.6/54.5/0.9 mol%との結果が得られている [22]。

ASTM D3159 に準じ、297 °C, 49 N の条件で測定したメルトフローレートは 11.8 [g/10 min]であった。示差走査熱量計 DSC による熱分析の結果、10°C/min の温度走査条件で、258.7°Cの融解点、238.7°Cの結晶化温度を示した。試料は、溶融押出法によりペレット形状とし、さらに圧縮成形機を用いて、500 μm 厚みのシート形状に溶融成形している。得られたシート試料は、室温真空条件で 16 時間以上の試料調製を経た後に、レオロジー測定に供した。

2. 2. 2 測定

動的せん断弾性率の周波数依存性を、窒素雰囲気下 300°Cにおいてコーンプレート型レオメーター (Anton Parr 社製 MCR301) を用いて測定した。コーン及びプレートの直径は 25 mm、コーン角は 2°であった。測定直前の予備加熱時間は 5 分とした。熱的な安定性を把握するために、サンプル交換をせずに連続して同じ測定を繰り返した。角周波数は、314 s^{-1} から 0.132 s^{-1} へ変化させて動的測定を実施した後、次に 0.132 s^{-1} から 314 s^{-1} へと増加させながら同じく動的測定を行った。同じ測定プロトコルを、同じ試料に 10 回繰り返して適用し、レオロジー特性の経時変化を測定した。なお、1 サイクルの測定時間は約 20 分であった。

また、同様の測定を空気環境下でも行った。このとき測定角周波数は、314 s^{-1} から 0.0188 s^{-1} へ減少させた後、次に 0.0188 s^{-1} から 314 s^{-1} へ増加させるサイクルを 5 サイクル実施した。

さらに、プレートプレート型レオメーター(TA instrument 社製, Ares GII)を用いて、260~300°Cの温度範囲で、動的せん断弾性率の周波数依存性を測定した。用いたプレートの直径は 25mm であり、コーン角は 2° である。測定前に 5 分間予備加熱をしてから測定を行った。角周波数は 628 s⁻¹ から 0.314 s⁻¹ へ低下させながら測定を実施した。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 窒素雰囲気下におけるレオロジー特性の安定性

300°Cにおける窒素雰囲気下の動的せん断弾性率の周波数依存性を Figure 2-1 に示す。貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' は、低周波数領域において、各々 ω^2 及び ω と比例関係があることが分かり、その結果、レオロジー終端領域が観察されていることが明らかとなった。それ故、終端領域の特性値であるゼロせん断粘度 η_0 や定常状態コンプライアンス J_e^0 、重量平均緩和時間 τ_w が次式に従って得ることができる。

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''}{\omega} \quad (2-1)$$

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{(G' / \omega^2)}{(G'' / \omega)^2} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'}{G''^2} \quad (2-2)$$

$$\tau_w = \eta_0 J_e^0 \quad (2-3)$$

直鎖状ポリマーの場合、 η_0 と重量平均分子量 M_w とは次式の関係が成立することが知られている。ここで、 M_e は絡み合い点間の平均分子量である。

$$\eta_0 \propto M_w^{3.4} \quad (M_w > 2M_e) \quad (2-4)$$

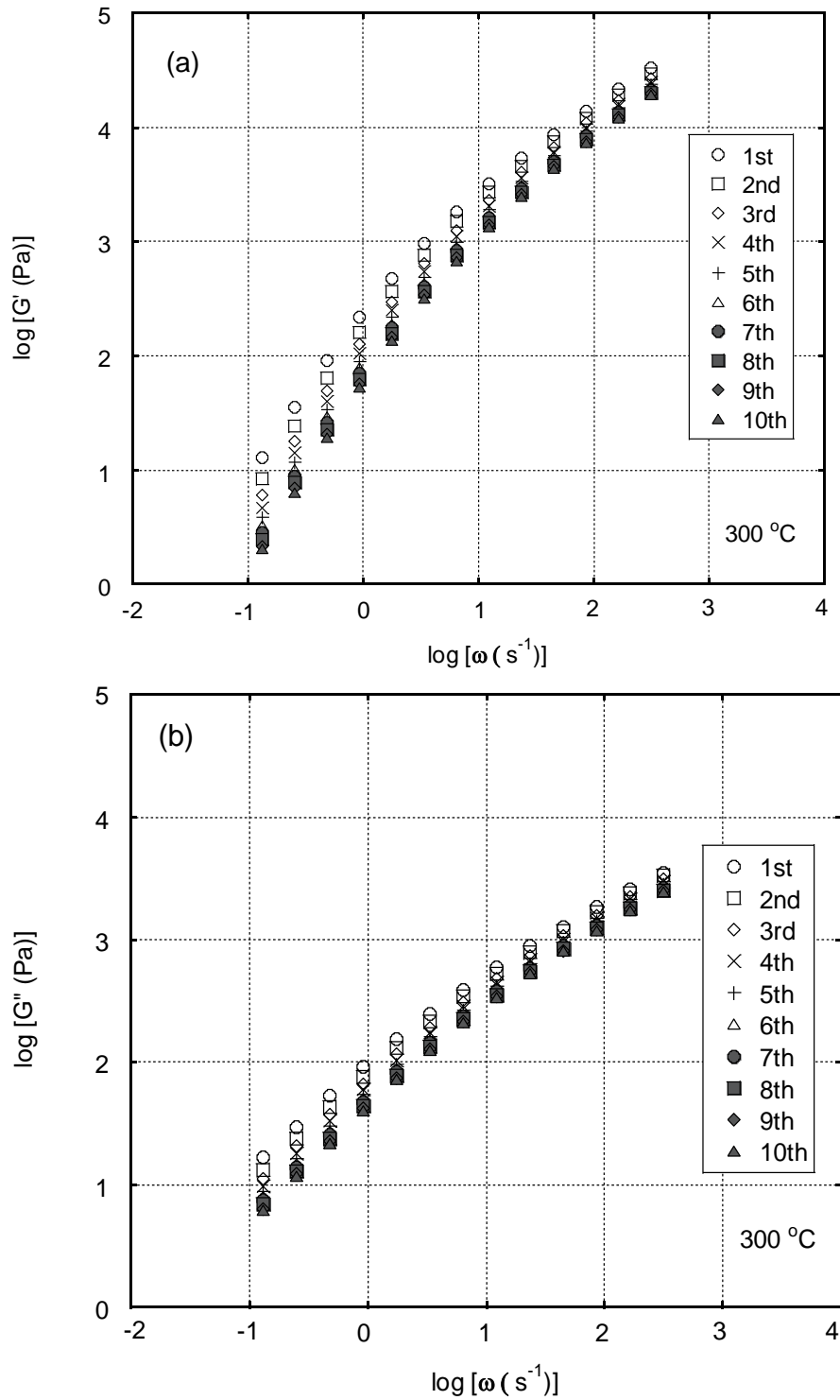


Figure 2-1 Frequency dependence of (a) shear storage modulus G' and (b) loss modulus G'' for ETFE at 300 °C under a nitrogen atmosphere. The measurements were performed from 314 s⁻¹ to 0.132 s⁻¹, and then increases from 0.132 s⁻¹ to 314 s⁻¹, which was applied to the same sample for 10 cycles.

Figure 2-1(b)に示したように、レオメーターの中で保持時間が増加するにつれて、せん断弾性率は低下することが分かった。この挙動は、ETFE の分子内結合エネルギー[26]が高いが故にポリエチレンと比較してもそれほど顕著な変化とは言えない。しかしながら、明らかに主鎖が切断していることが明らかとなった[23-25]。そこで、分解挙動を把握するため、初期の分子量と主鎖切断後の分子量との比によって反応量を定量化することとし、規格化重量平均分子量 $M_w(t)/M_w(0)$ を(2-5)式に従って計算、その結果をレオメーター内保持時間に対してプロットした結果を Figure 2-2 に示した。なお、この時、ETFE は長鎖分岐を持たず、かつ、 $M_w \gg M_e$ であるとの仮定を採用している。

$$\frac{M_w(t)}{M_w(0)} = \left[\frac{\eta_0(t)}{\eta_0(0)} \right]^{1/3.4} \quad (2-5)$$

Figure 2-2 により、ETFE の規格化 M_w がレオメーター内の滞留時間と共に単調に減少していることから、主鎖の切断が生じていることが確認できた。

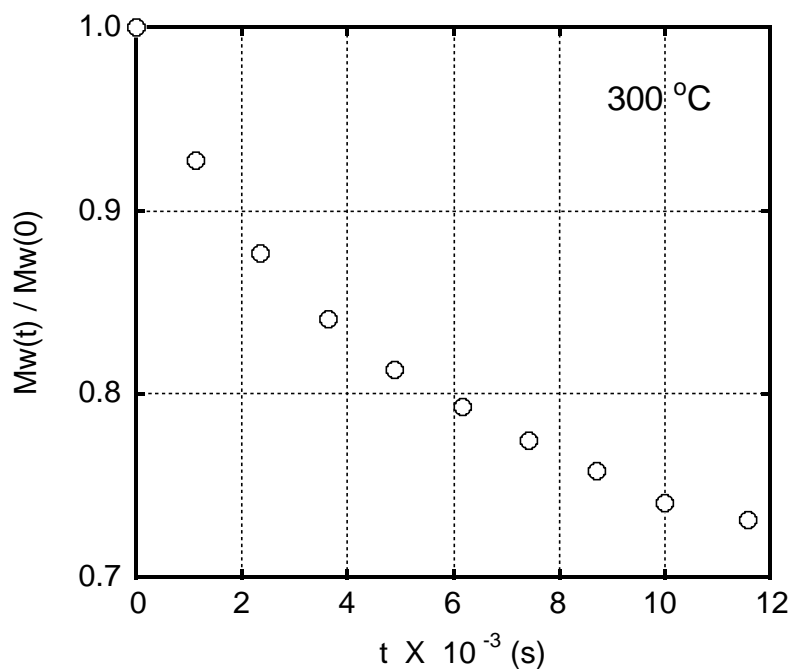


Figure 2-2 Residence time dependence of the normalized weight-average molecular weight $M_w(t) / M_w(0)$, calculated from the results in Figure 2-1.

さらに、 J_e^0 についても同様に経時時間変化を評価した。線状高分子の J_e^0 は次式で示すように分子量分布に非常に強く依存することが知られている[27];

$$J_e^0 \propto \left(\frac{M_z}{M_w} \right)^{3.4-3.7} \quad (2-6)$$

J_e^0 の時間変化を Figure 2-3 に示した。明らかに、試料はレオメーター内での保持時間とは無関係に一定の値を示している。このことは、300°C、窒素雰囲気下での長時間サイクル測定の間、ETFE が主鎖切断を起こしているにもかかわらず、その分子量分布が変化していないことを示している。

さらには、 J_e^0 が長鎖分岐構造の発生により敏感に増加することから、この結果は長鎖分岐もこの測定中に生じていないことをも意味している [27]。

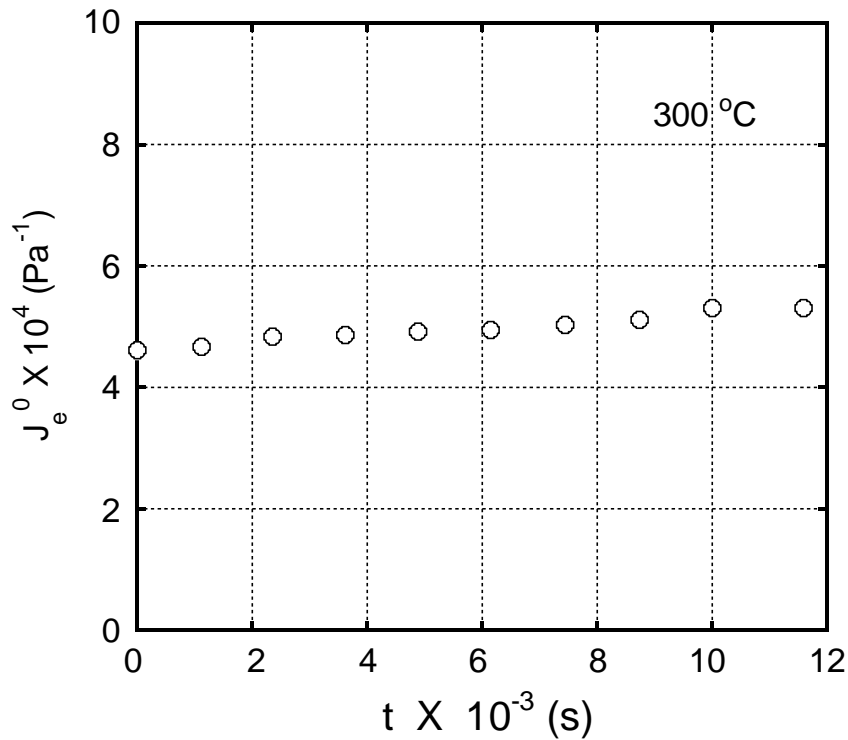


Figure 2-3 Residence time dependence of the steady-state shear compliance J_e^0 , calculated from the results in Figure 2-1.

一方、初期の試料の分子量分布に関係なく、ランダム切断によって変化した高分子材料は最終的に $M_w/M_n = 2$ になることが知られている[28]。高分子主鎖のランダム分解に関する古典的な理論によれば[28]、本研究の結果は、ETFEの初期試料の分子量分布指標 M_w/M_n が2近傍であると結論づけるものと考えられる。第2章の序論で言及したように、ETFEの分子量分布に関する議論があったが、本研究では市販のETFEでさえも比較的狭い分子量分布を示すことが明らかとなった。

2. 3. 2 空気雰囲気下におけるレオロジー特性の安定性

Figure 2-4 は空気雰囲気下 300°Cにおける周波数依存性の測定サイクル依存性を示している。図に示したように、同じ温度であるにも関わらず、熱履歴の影響がレオロジー特性に与える影響は窒素雰囲気下の場合と大きく異なることが明らかとなった。貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' ともに、測定サイクルが大きくなり、レオメーター内での保持時間が長くなればなるほど、低周波数領域で平坦部を示す傾向がある。一方で、高周波数側では両弾性率ともに変化は小さく、主鎖切断はそれほど顕著に生じていないことが分かる。

貯蔵弾性率の平坦部の値を G'_{plateau} とし、レオメーター内での保持時間に対する変化をプロットしたものを Figure 2-5 に示した。 G'_{plateau} は保持時間に依存して大きく増加していることが示された。この結果は空気中の測定中に ETFE の内部にネットワーク構造が現れたことを示しており、酸素ガスと ETFE との反応が分岐点及び/または架橋点の生成をもたらしたことを示唆している。

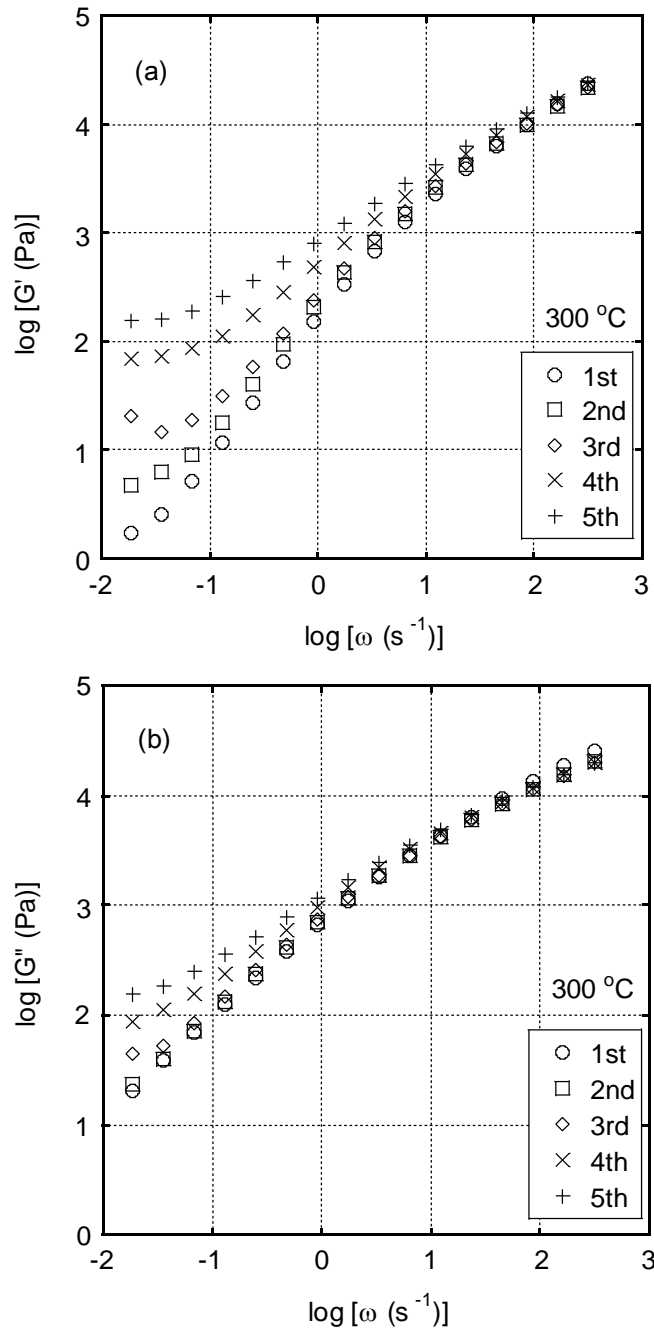


Figure.2-5 Frequency dependence of (a) shear storage modulus G' and (b) loss modulus G'' for ETFE at 300 °C in air condition. The measurements were performed from 314 s^{-1} to 0.132 s^{-1} , and then increases from 0.132 s^{-1} to 314 s^{-1} , which was applied to the same sample for 5 cycles.

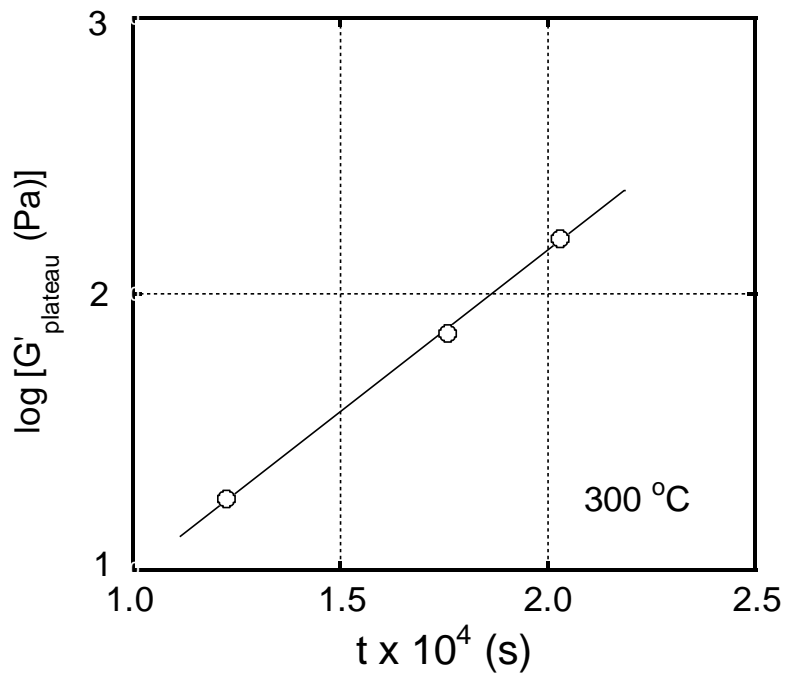


Figure 2-5 Residence time dependence of the plateau modulus in the low frequency region G'_{plateau} evaluated from Figure 2-4.

古典ゴム理論によれば、架橋ポリマーの場合、 G'_{plateau} は次式で示すように架橋点密度 ν_e に比例することが知られている [29]。

$$G'_{\text{plateau}} = \nu_e k_B T \quad (2-7)$$

ここで、 ν_e は架橋点密度 (mol/m^3)、 k_B はボルツマン定数である。

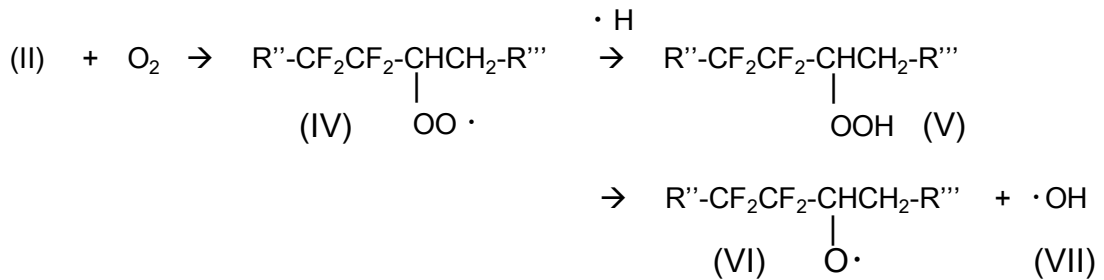
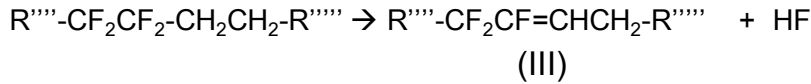
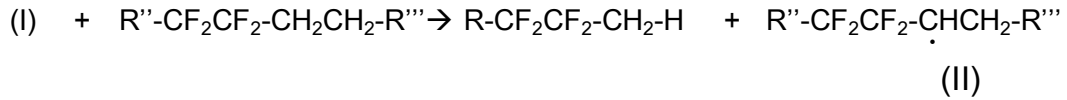
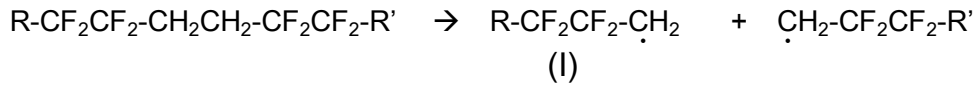
Figure 2-5 からわかるように、 G'_{plateau} と ν_e は以下の式に従い、保持時間の増加とともに対数的に増加することが明らかとなった。

$$\nu_e \propto \exp[k_1 t] \quad (2-8)$$

この結果は、架橋反応が反応速度定数 k_1 で定義される、すなわち、1次反応式に従って架橋反応が進むことを示しており、その反応速度が $2.68 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と定量化できることが分かった。

主鎖のランダム切断はその主鎖切断箇所にラジカル種を生成する。この主鎖切断は主鎖を構成する炭素原子間の結合エネルギーの大きさから、もっとも結合エネルギーが低いと考えられる $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ 結合で生じている可能性が高い[30]。得られた末端ラジカル(I)は、主鎖の他の部分より、水素原子を引き抜くことにより、分子内ラジカル(II)の生成を引き起こす。一方、Morellらは、ETFEの熱酸化分解について報告している[31]。ETFEでは、Random切断によって、炭素数4から16のfluorocarbonオリゴマーが生成するとしている。また、高温ではHFの脱離反応も生じる。低温ではオリゴマー生成より先に脱HFが進行することを実験的に確認している。250°C以上では、ランダム切断によるオリゴマー生成と、脱HFが同時に発生すると考えられる。

分子内ラジカルと反応する可能性のある $\text{C}=\text{C}$ 不飽和結合(III)はこの脱HF反応によって生成する。本研究で示したように、酸素が存在しない状態であるにもかかわらず、架橋構造は、(II)及び(III)の間での反応によって形成される可能性がある。酸素の存在下では、酸素分子と(II)との反応により過酸化物(V)及びヒドロキシラジカル(VII)が生成する[32,33]。ヒドロキシラジカル(VII)は、その高い反応性故に、分子内ラジカル(II)の生成を大きく加速する。その結果、酸素存在下において、分子内架橋反応により架橋構造形成が促進されると考えられる。さらに、(VI)と(III)の反応は、分子内架橋構造である $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 結合を生成することもできる。



2 (II) → crosslinked

(II) + (III) + ·H → crosslinked

(VI) + (III) + ·H → crosslinked

Figure 2-6 Degradation mechanism during the thermal treatment of ETFE at 300 °C

上記の反応の有無を詳しく検討するために、ETFE を空气中、窒素中それぞれで 2 時間 300°C で熱処理した試料の赤外吸収 IR スペクトルを測定した。その結果を Figure 2-7 に示す。

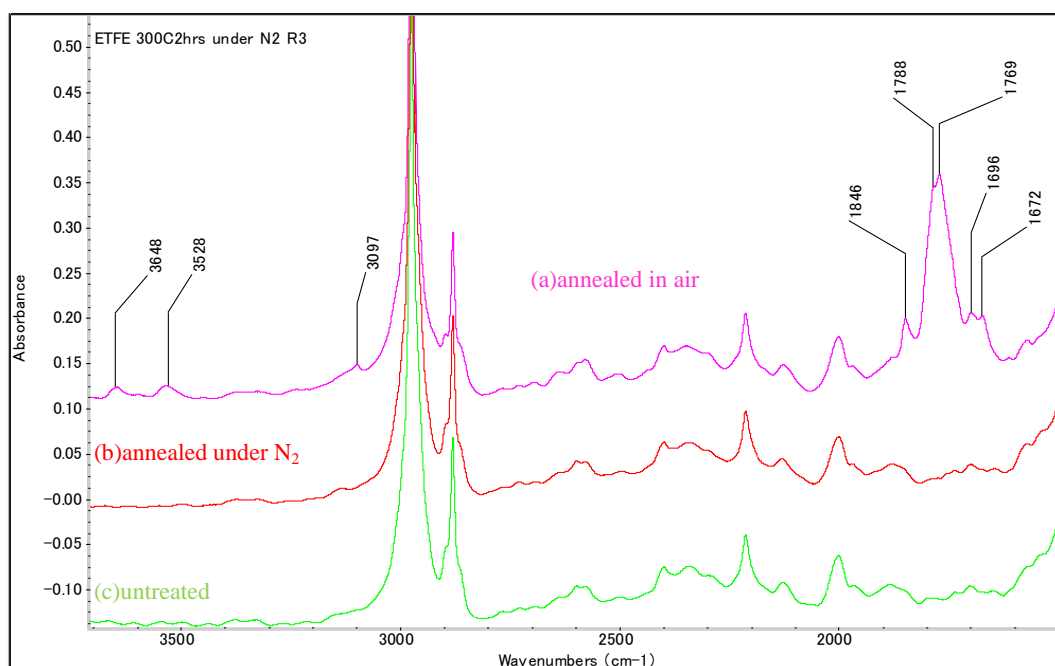
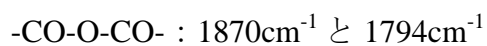
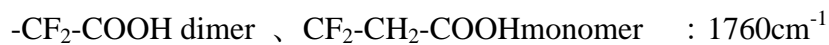
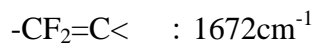
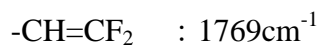
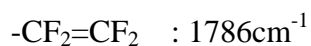


Figure 2-7 Infrared absorption spectra for (a) ETFE annealed in air at 300°C 2hrs (b) ETFE annealed under nitrogen at 300°C 2hrs and (c) untreated ETFE

1850~1750 cm^{-1} で観測される吸収は、分子内及び末端の2重結合と、カルボニル基に起因する吸収と考えられるが、主な吸収ピークは次のように帰属できる。



最も吸収増加が多かった1788, 1769 cm^{-1} は共に、不飽和2重結合末端の可能性が高いが、その一方、1672 cm^{-1} の吸収は分岐構造の生成を意味して

いると考えられる。また、それ以外にもカルボキシル基やその脱水物起因の吸収が含まれていると考えられ、酸素存在下での架橋構造促進の結果と推察できる。

なお、Figure 2-8 に示すように、指紋領域での I R 吸収スペクトルに大きな差異がみられなかったことから、 $-C-O-C-$ 結合(一般的には $1150-1085\text{cm}^{-1}$)のようなエーテル構造の生成は確認できなかった。

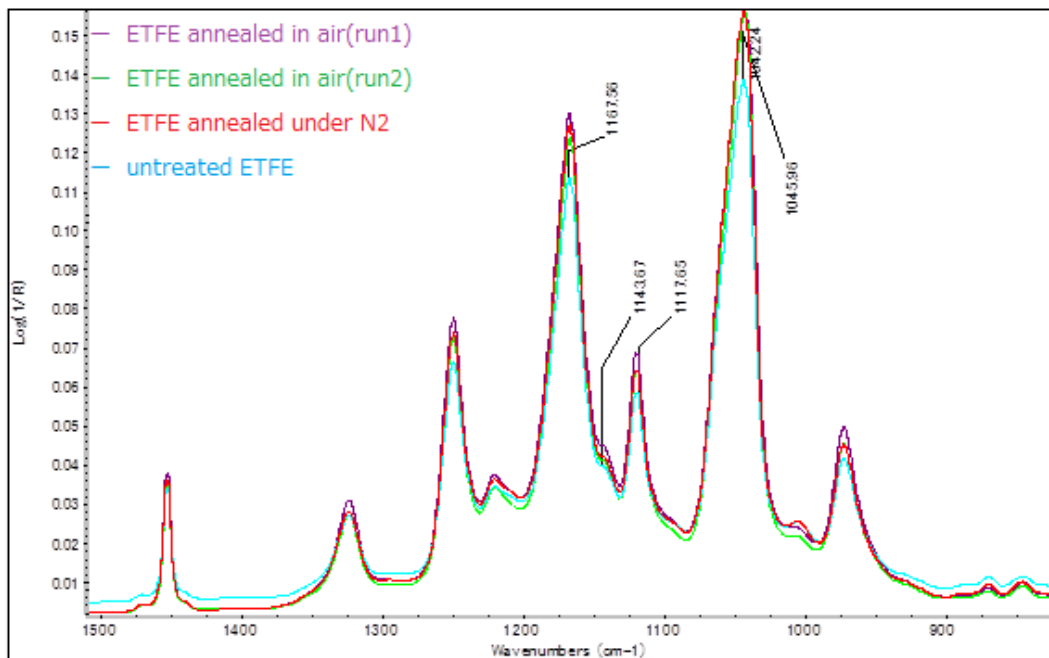


Figure 2-8 Infrared absorption spectra in the fingerprint region for ETFEs

2. 3. 3 ゴム状平衡弾性率

Figure 2-9 は動的せん断弾性率の角周波数依存性の 300°C を基準温度とする合成曲線を示している。 300°C では熱分解及び架橋反応進行が若干生じているにも関わらず、時間—温度換算則がこの温度範囲では適用可能であるといえる。得られた合成曲線上でも、低角周波数領域の貯蔵弾性率 G' 及

び損失弾性率 G'' は、それぞれ ω^2 及び ω に比例していることが確認でき、即ちレオロジー終端領域が観察されている。Andrade の式に従い、流動の活性化エネルギーを求めたところ、89 kJ/mol であることが分かった。この値は、過去に報告された値より若干大きなものであった [38]。しかしながら、これらの値は、直鎖状ポリエチレンの代表値(21-30 kJ/mol) と、同じく直鎖状である polytetrafluoroethylene (PTFE) の値(75-150 kJ/mol) との間に位置しており、フッ素含量に依存して流動の活性化エネルギーが増加するという Chen らの報告と一致する[39-44]。

G' カーブと G'' カーブは、角周波数 $1.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ の点で交差し、その交点の弾性率 G_x ($= G' = G''$) $= 1.3 \times 10^5 \text{ (Pa)}$ であった。Wu の提唱する経験式によれば[36]、ゴム状平坦弾性率 G_N^0 は、以下の式に従って求めることができる。

$$\log\left(\frac{G_N^0}{G_x}\right) = 0.380 + \frac{2.63 \log(M_w / M_n)}{1 + 2.45 \log(M_w / M_n)} \quad (2-9)$$

2. 3. 1 で明かとなったように、用いた ETFE の分子量分布指標 M_w/M_n は 2.0 と考えられることから、式(2-9)に従い、 $G_N^0 = 7.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ という結果が得られた。ポリエチレンの場合、 $G_N^0 = 2.3 \times 10^6 \text{ Pa}$ と報告 [35]されており、その結果、ETFE の G_N^0 はポリエチレンより顕著に低い値となることが分かった。

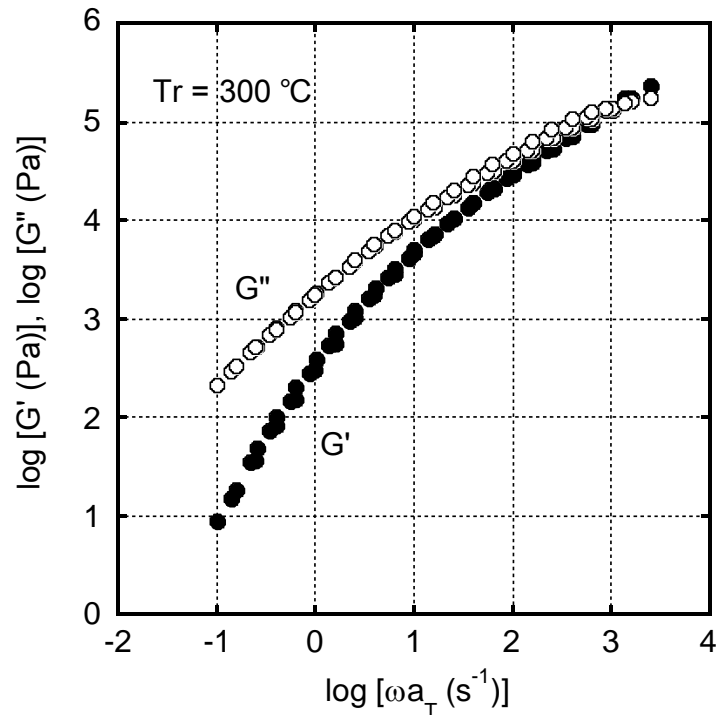


Figure 2-9 Master curves of the frequency dependence of the oscillatory shear moduli such as storage modulus G' and loss modulus G'' at 300 °C.

さらに、図では低角周波数領域ではレオロジー終端部を示していると考えられ、その領域ではゼロせん断粘度 η_0 や定常せん断コンプライアンス J_e^0 が式(2-1)及び(2-2)に従って計算することができる。

その結果、 η_0 は 300°C で 1.8×10^3 Pa s を示した。また、 J_e^0 は z 平均分子量 M_z と重量平均分子量 M_w とした時、 $(M_z/M_w)^{3.7}$ に比例することが知られている[37]。さらに、単分散ポリマーの定常せん断コンプライアンス J_e^{00} は G_N^0 と以下の関係を示す[3,24];

$$J_e^{00} = \frac{4}{G_N^0} \quad (2-10)$$

本研究の試料の分子量分布は Shulz-Zimm 分布に従う[34]。また、 M_w/M_n は既に 2.0 であることが示されている。その結果、 $M_z/M_w = 1.5$ という結

果が得られる。さらに Figure 2-3 より、本研究に供した ETFE は、 $J_e^0=1.45 \times 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$ を示すことから、 $G_N^0=1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ という結果が得られる。この結果は、 G_x から求めた値とよく一致した。

Tuminello ら[15]は、レオロジー法による分子量分布の予測手法の検討の中で、正確な G_N^0 について知見を持たなかったため、もっとも妥当性が高い値として $G_N^0=3.14 \times 10^5 \text{ Pa}$ を採用した。その一方、 G_N^0 の値の妥当性を検証するため、 G_N^0 と M_w/M_n との関係について検討した。その結果を Figure 2-10 に示す。彼らの結果では、明確な指数関係が得られている。

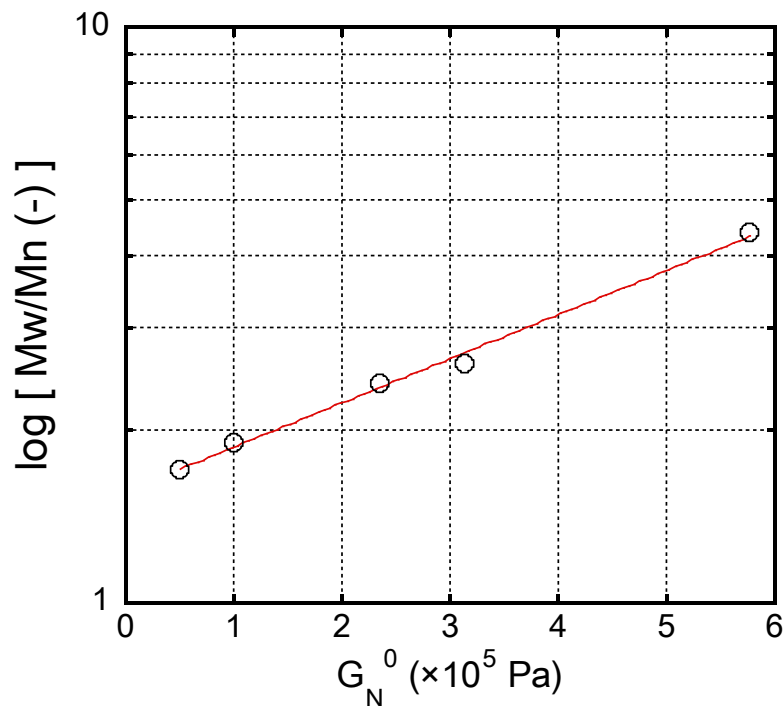


Figure 2-10 Relationship between G_N^0 and M_w/M_n for ETFE obtained by

Tuminello et al. [15]

Figure 2-10 の結果をもとに、 $M_w/M_n=2.0$ となる G_N^0 を求めると、 $G_N^0 = 1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ と本研究の結果と非常に近い値となった。Chen ら[16]も同様にレオロジー手法に基づいて、ETFE の分子量分布を得ているが、彼らは 290°C の G', G'' の合成曲線から得た緩和スペクトルを基に得られた $G_N^0 = 4.15 \times 10^5 \text{ Pa}$ を採用している。

以上より、今回得られたゴム状平坦弾性率 G_N^0 が妥当性の高い値であること、そして、いずれの値もポリエチレンより顕著に低いことが示された。

2. 4 結論

市販の ETFE について、その溶融状態におけるレオロジー特性、及びレオメーター内での保持時間に対する経時変化を評価した。窒素雰囲気下でさえ、時間とともにレオロジー特性が変化すること、そして、ETFE が架橋構造生成や長鎖分岐構造の生成なしに、ランダム切断による分解反応を示すことを見出した。さらには、定常せん断コンプライアンス J_e^0 が、これらの測定中に変化せず、その結果、主鎖切断が生じているにもかかわらず、その分子量分布が変化しないことを示した。その結果、初期の熱履歴を加える前の ETFE において、その分子量分布指標である M_w/M_n が 2 近傍であると結論づけられることを示した。

一方、空気環境下では、ETFE はコーンプレート型レオメーターの中でさえ、明確に架橋反応を示すことが明らかとなった。架橋度は低周波数領域において一定値を示す平坦部の貯蔵弾性率 G'_{plateau} を用いて定量的に評価可能であることを見出した。架橋点密度は保持時間の増加とともに対数的に増加し、1 次反応式に従って増加することを見出した。この時の架橋反応速度は $2.68 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。

ETFE のゴム状平坦弾性率は、本研究では $1.2 \sim 7.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ と評価され、一般的なポリエチレンより顕著に低い値を示すことが明らかとなった。

References

1. C.W. Extrand, *J. Fluorine Chem.* 122 (2003) 121-124.
2. M. DeBergalis, *J. Fluorine Chem.* 125 (2004) 1255-1257.
3. B. Ameduri, B. Boutevin, *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier, 2004.
4. K. Arai, A. Funaki, S. Aida, S. Phongtamrug, K. Tashiro, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 1710-1716.
5. T. Tanigami, K. Yamaura, S. Matsuzawa, M. Ishikawa, K. Mizoguchi, K. Miyasaka, *Polymer* 27 (1986) 999-1076.
6. T. Tanigami, K. Yamaura, S. Matsuzawa, M. Ishikawa, K. Mizoguchi, K. Miyasaka, *Polymer* 27 (1986) 1521-1528.
7. K. Arai, A. Funaki, S. Aida, K. Tashiro, *Polymer* 50 (2009) 4612-4617.
8. K. Arai, A. Funaki, S. Aida, S. Phongtamrug, K. Tashiro, *Polymer* 51 (2010) 4831-4835.
9. A. Funaki, K. Arai, S. Aida, S. Phongtamrug, K. Tashiro, *Polymer* 49 (2008) 5497-5503.
10. A. Funaki, K. Tashiro, *Polymer* 53 (2012) 740-746.
11. X.-Y. Chen, W.Z. Yuan, F. Ai, L. Li, J. Wang, Y. Zhang, *Polym. Bull.* 69 (2012) 375-388.
12. R. Pucciarielo, *J. Appl. Polym. Sci.* 59 (1996) 1227-1235.
13. W.H. Tuminello, T.A. Treat, A.D. English, *Macromolecules* 21 (1988) 2606-2610.
14. W.H. Tuminello, *Polym. Eng. Sci.* 29 (1989) 645-653.

15. W.H. Tuminello, W.H. Buck, D.L. Kerbow, *Macromolecules* 26 (1993) 499-503.
16. X.-Y. Chen, Z.Y. Ming, *J. Appl. Polym. Sci* 125 (2012) 2442-2448.
17. B. Chu, C. Wu, *Macromolecules* 19 (1986) 1284-1285.
18. B. Chu, C. Wu, *Macromolecules* 20 (1987) 93-98.
19. C. Wu, W. Buck, B. Chu, *Macromolecules* 20 (1987) 98-103.
20. B. Chu, C. Wu, W. Buck, *Macromolecules* 22 (1989) 371-374.
21. H. Urahashi, M. Yamabe, H. Miyake, Japan Patent, JP1273050.
22. Y. Jitsugiri, T. Ogawa, S. Yonemori, Research Report of Asahi Glass Co. Ltd., 40 (1990) 75-82.
23. P. Rangarajan, D. Bhattacharya, E. Grulke, *J. Appl. Polym. Sci.* 70 (1998) 1239-1251
24. K. Ono, M. Yamaguchi, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 1462-1470.
25. M. Siriprumpoonthum, S. Nobukawa, Y. Satoh, H. Sasaki, M. Yamaguchi, *J. Rheol.* 58 (2014) 449-466.
26. E. Giannetti, *J. Fluorine Chem.* 126 (2005) 623-630.
27. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., Wiley, New York, 1980.
28. W. Schnabel, *Polymer Degradation Principle and Practical Applications*, Hanser International, Munich, 1981.
29. L.R.G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
30. J.A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, New

York, 1999.

31. J.J. Morell, C.G. Fry, M.A. Grayson, A.C. Lind, C.J. Wolf, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 601-611.
32. N.S. Allen, *Degradation and stabilization of Polyolefins*, Applied Science Publishers, London, 1983.
33. M.M. Nasef, H. Saidai, K. Zaman, M. Dahlan, *Rad. Phys. Chem.* 68 (2003) 875-883.
34. O. Saito, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1972.
35. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed., Wiley, New York, 1980.
36. S. Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 27 (1989) 723-741.
37. N.J. Mills, *Nature* 219 (1968) 1249-1250.
38. L.H. Tung, *J. Polym. Sci.* 46 (1960) 409-422.
39. B. Chu, J. Wang, W. Tuminello, *J. Appl. Polym. Sci.* 498 (1993) 97-101.
40. G. Ajiroldi, C. Garbugio, M. Ragazzini, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 79-88.
41. A.B. Tobolsky, D. Katz, M. Takahashi, *J. Polym. Sci. Part A 1* (1963) 483-489.
42. D.S. Kalika, M. M. Denn, *J. Rheol.* 31 (1987) 815-834.
43. K. Jordes, G.L. Willkes, J. Janzen, D.C. Rohlring, M.B. Welch, *Polymer* 41 (2000) 7175-7192.
44. D. Yan, W.-J. Wang, S. Zhu, *Polymer* 40 (1999) 1737-1744.

第3章 エチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体の流動不安定現象について

3. 1 序論

毛管押出における不安定流動は概ね2つの分類；Shark-skin 欠陥として知られる表面に現れる不安定流動や gross, volumetric 或いは wavy と呼ばれる狭義の Melt fracture に分けられる[1-4]。Meller らは、Shark-skin 欠陥 がダイの出口におけるせん断応力が臨界せん断応力を超えた場合に発生すること、また Wavy melt fracture 欠陥がダイ入口の伸長応力が臨界値を超えた場合に発生することを明らかにした[5]。それ故に、レオロジー特性、特に、伸長粘度における歪硬化挙動がその材料の流動不安定性に影響を与えると報告している。例えば、歪み硬化性を持たない直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）は低いせん断速度域で Shark-skin 欠陥を示す。ところが、長鎖分岐構造を含む低密度ポリエチレン（LDPE）は、伸長粘度特性において、著しい歪み硬化性を示すことが知られているが、Shark-skin 欠陥が発生する臨界せん断速度より低いせん断速度から Wavy melt fracture 欠陥が現れることが知られている[18,19]。さらには、Shark-skin 欠陥の発生原因には2つあることが知られている[2-4,6]。一つは、ダイ出口直後の成形物表面に加わる急激な伸長変形による表面凝集破壊、もう一つは局所的な不規則な Slip である。この2つのメカニズムについての臨界応力は Allal らによって議論されており、以下の式で表わされると報告している [7,8]。

$$\sigma_c = \frac{1}{2} G_N^0 \frac{N_e}{\sqrt{N_0}} \quad (3-1)$$

$$\sigma_s = \frac{9}{4\pi} G_N^0 C_{ad} \frac{N_e}{\sqrt{N_0}} \quad (3-2)$$

ここで、 G_N^0 はゴム状平行弾性率、 N_e は絡み合い点間のモノマー数、 N_0 はポリマー 1 本当たりのモノマー数、 C_{ad} は流路壁面に吸着しているポリマー分子間の摩擦を表現する係数である。

Yamaguchi ら[9]は、からみ合い点間平均分子量 M_e は G_N^0 の逆数に比例することから、 M_e が大きなポリマーほどより低いせん断応力で Shark-skin 欠陥が発生することを報告した。さらには、デボラ数の考え方に基づいた理論に基づき、分子量分布が狭いほどより低いせん断応力で流動不安定性を示すことも明らかにしている。

分子量分布の制御以外にも、不安定流動性は、さまざまな加工助剤を添加することで防ぐことができる。フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン共重合体のようないくつかのフッ素樹脂を加工助剤として用い、Shark-skin 欠陥の発生を抑制することができることが知られている[3]。特に LLDPE に対して非常に頻繁にこの技術が使われている[22]。これらの添加剤は、ダイ壁面での定常的な Slip 流動によって押出圧力の低下、即ち熔融ポリマーのダイ壁面でのせん断応力の低下を実現し、その結果、高速・大量押出条件でも Shark-skin 欠陥 を発生させずに押出成形等を可能にするものである。

フッ素樹脂そのものが押出成形等により加工される場合も、その生産速度等への影響ゆえに、フッ素樹脂そのものの流動不安定性については非常に大きな問題となる[23]。しかしながら、ポリオレフィン等と比較すると、フッ素樹脂に関するこの技術分野の報告は圧倒的に少ない。Hatzikiriakos ら は 、 poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoroalkylvinylether) (PFA) や poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP) といったパーフルオ

ロ樹脂について毛管流動について研究を行い、これらの樹脂が比較的低い臨界せん断応力で Shark-skin を発生させることを報告している[3]。彼らは窒化ホウ素などの特殊なフィラーを添加することで、臨界せん断応力を増加させることができること、その結果、高速・大量押出が可能となることを明らかにした。彼らによれば、窒化ホウ素はダイ出口でのポリマー流出における流線の安定化に寄与することで不安定流動発現を抑制する働きを示す[16-17]。また、同様の効果が nanoclay でも発現することも報告されている[20]。

彼らの同僚である Rosenbaum は FEP の毛管流動における不安定現象について詳しく研究した [10]。彼によれば、FEP の場合、“Super-extrusion” と呼ばれる準安定領域が、Slip-stick 欠陥を発現する領域と Wavy melt fracture 欠陥を発生する領域との間に存在することを報告している。Chen らは、パーフルオロ樹脂や部分フッ素樹脂、及びポリエチレンの比較を通して、フッ素樹脂の毛管流動におけるフッ素含量の影響について調査した [11]。彼らは、パーフルオロポリマーが低いせん断応力でさえも不安定流動を起こすこと、ethylene-tetrafluorethylene (ETFE) のような部分フッ素樹脂はフッ素含量に依存してパーフルオロ樹脂とは異なる流動不安定性を示すことを報告した。

その優れた電気特性、表面特性や化学的・熱的な安定性を持つがゆえに、その一方、近年、熔融成形可能なフッ素樹脂が様々な工業用途で用いられつつあるにもかかわらず、その不安定流動に関する知見の少なさは非常に大きな問題である。中でも、シート、フィルムや電線被覆などの押出成形品用途で ETFE が注目されている[12,13]。それ故、ETFE については、その流動不安定性を含む押出成形性の理解が非常に重要である。第2章にお

いて、ETFE が比較的狭い分子量分布を持つこと、さらに ETFE の G_N^0 はポリエチレンよりも非常に小さいことが示されたことから、Shark-skin 欠陥が非常に低いせん断速度で発生する可能性が高い[14,15,18,19,21]。工業的な押出成形プロセスを採用する場合、特に十分注意が必要だと予測される。以上の理由により、ETFE の毛管流動における不安定流動に関する詳細な研究は工業的にも非常に有益で、かつ、不可欠なものである。

3. 2 実験

3. 2. 1 材料

本研究に用いたポリマーは市販で購入可能である、エチレン、テトラフルオロエチレン、及び、3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexene ($\text{CH}_2\text{CHC}_4\text{F}_9$; NFH) からなる 3 元系高重合体で、詳細を参考文献に記載しているものを用いた [14]。ASTM D3159 に準じ、297 °C, 49 N の条件で測定したメルトフローレートは 11.8 [g/10 min]であった。示差走査熱量計 DSC による熱分析の結果、10°C/min の温度走査条件で、258.7°C の融解点を示した。

また、第 2 章で示したように、 M_w/M_n は 2 である。

3. 2. 2 測定

定常流動粘度は毛管レオメーター（東洋精機製作所製 Capirograph 1C) を用い、300 °C で Table 3-1 に示す様々な Die を用いて測定を実施した。

Table 3-1 Dies used in the present research

Die	D (mm)	L (mm)	Entrance Angle (degree)
#1	1	40	180
#2	1	20	180
#3	1	10	180
#4	2	20	90
#5	0.8	8	90
#6	0.5	5	90

せん断速度とせん断応力は、Bagley 及び Weissenberg-Rabinowitsch 補正を行いながら、Hagen-Poiseuille 則に従って計算により求めた。複素粘度は動的弾性率から求めた。また、角周波数 ω は、Cox-Merz 則 を適用することで、せん断速度 $\dot{\gamma}$ へ変換した。

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow \dot{\gamma}} \quad (3-3)$$

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}}{\omega} \quad (3-4)$$

押出ストランドの外観は、光学顕微鏡を用いて観察をし、不安定流動によって現れる形状を詳しく観察した。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 ETFE の毛管流動特性

Figure 3-1 は、Table 3-1 に示したダイ#1-3 を用いたときの毛管レオメーターによって評価した定常流動せん断粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ と、線形粘弾性測定を通して得られた複素せん断粘度 $\eta^*(\omega)$ とを併せてプロットしたものである。なお、測定温度は 300°C である。前者については、Bagley 及び

Weissenberg-Rabinowitsch 補正をし、真粘度として算出したものである。

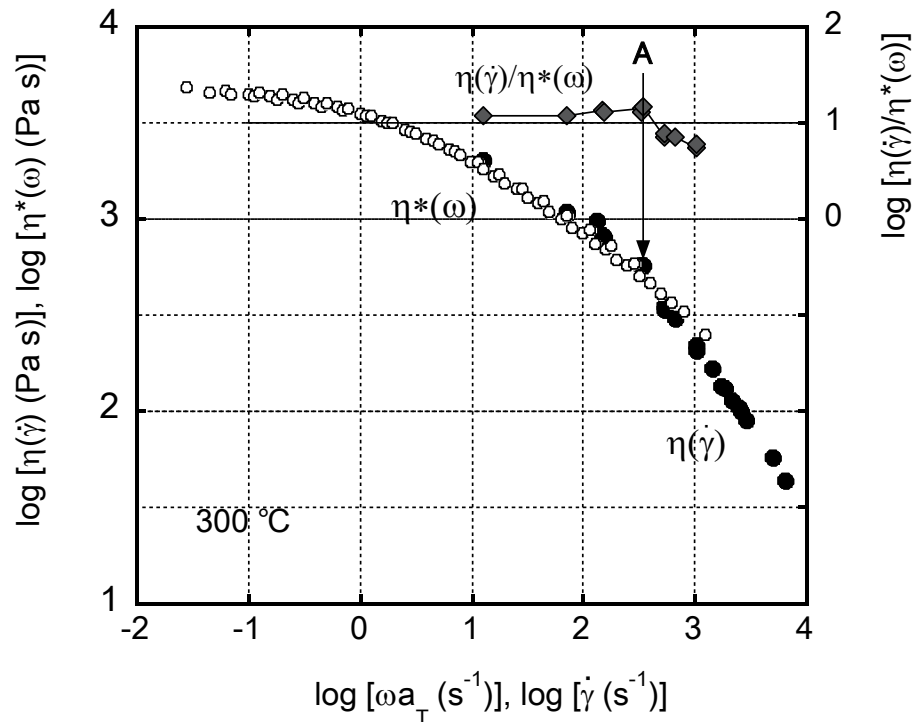
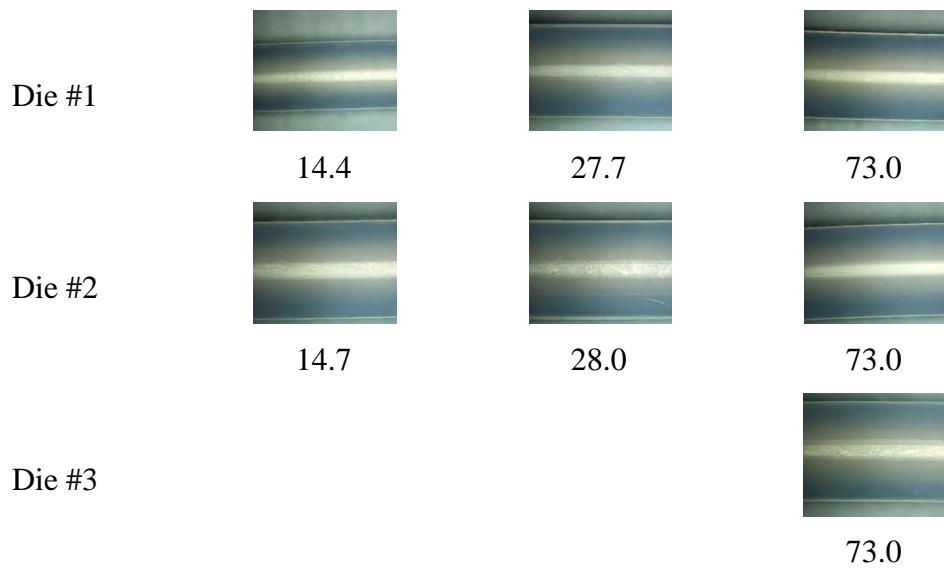
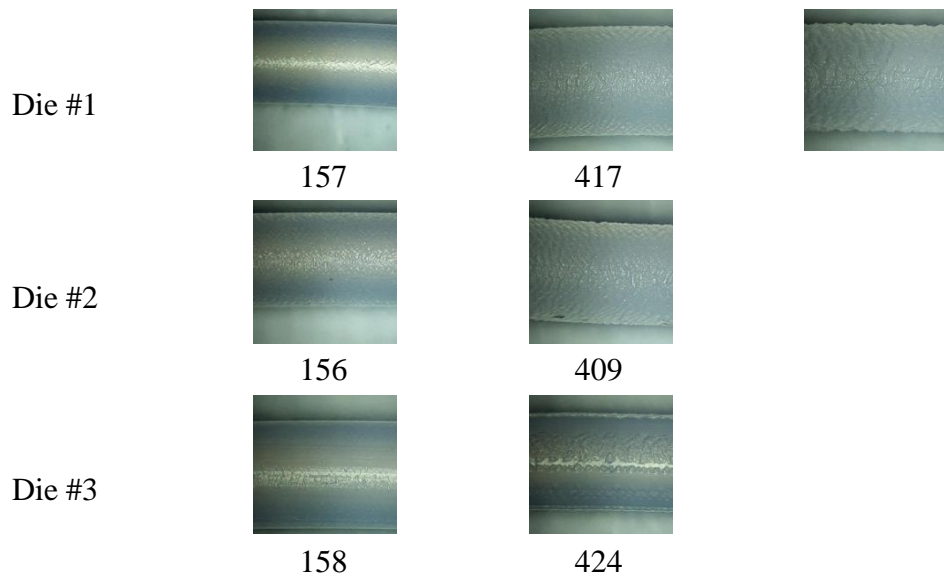


Figure 3-1 Flow curves at 300 °C. (closed circles) steady-state shear viscosity $\eta(\dot{\gamma})$ as a function of shear rate $\dot{\gamma}$ and (open circles) complex viscosity $\eta^*(\omega)$ as a function of angular frequency ω . The ratio of $\eta(\dot{\gamma})$ and $\eta^*(\omega)$ is also plotted.

幅広いせん断速度領域において、shear-thinning 挙動が明確に確認された。さらに Cox-Merz 則が、低せん断速度領域で適用可能であった。一方、高せん断速度領域では明らかに $\eta(\dot{\gamma})$ が $\eta^*(\omega)$ より低い値を示した。この傾向は、図中の A 点以上のせん断速度領域で見られるが、A は粘度比 $\eta(\dot{\gamma})/\eta^*(\omega)$ のせん断速度依存性の変局点により明確に認識できた。



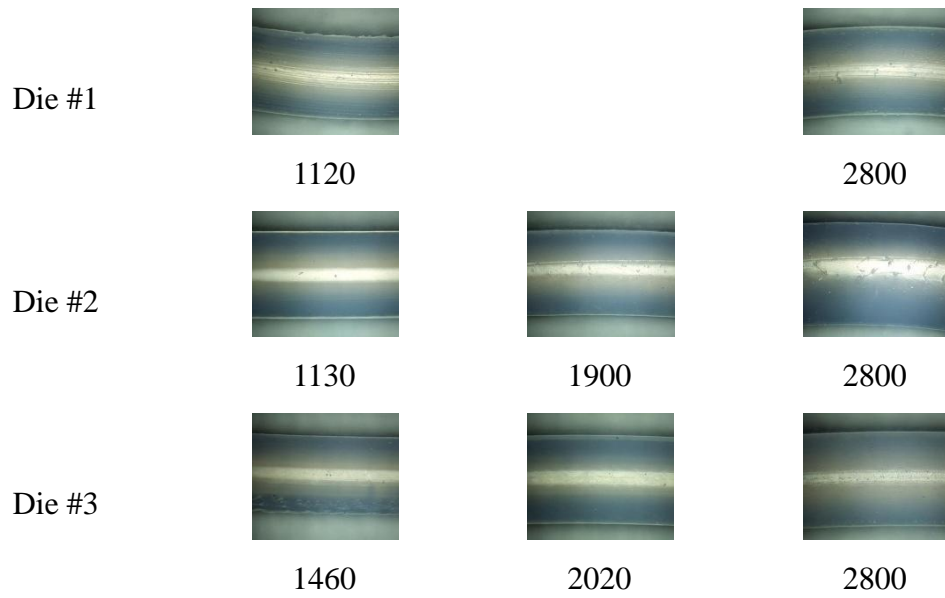
(a) Stable flow region 14.4 - 73.0 s⁻¹



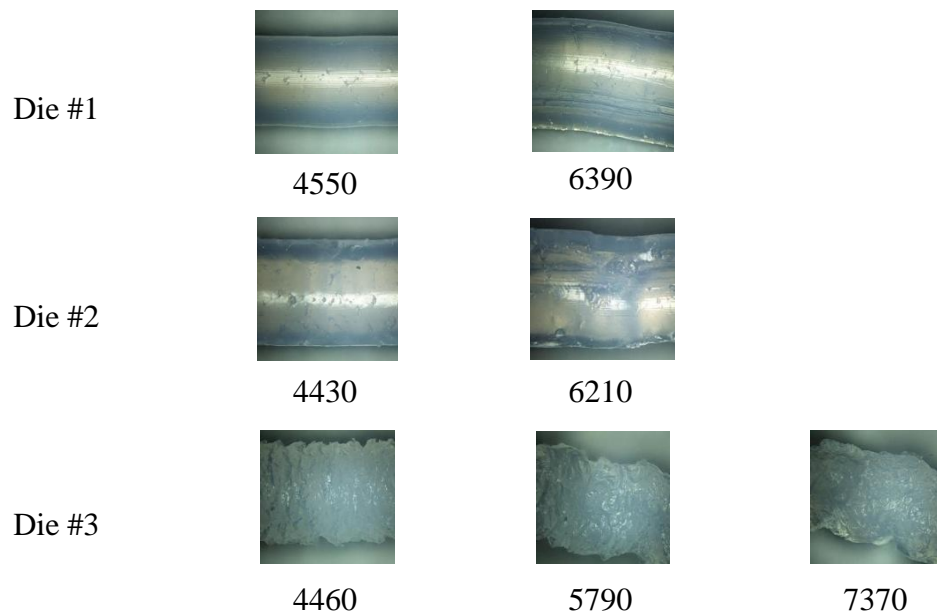
(b) Shark-skin region 156 - 620 s⁻¹



(c) Slip-stick region around at 591 s⁻¹



(d) Super-extrusion region 1120-2800 s⁻¹



(e) Wavy melt fracture region 4430-7370 s⁻¹

Figure 3-2 Optical micrographs of the strands extruded at various shear rates at 300 °C; (a) stable flow region 14.4 – 73 s⁻¹, (b) Shark-skin region 156 – 620 s⁻¹, (c) Slip-stick region 591 s⁻¹, (d) Super-extrusion region 1130 – 2800 s⁻¹, and (e) Wavy melt fracture region 4430 – 7370 s⁻¹. The numerals represent the shear rates on the wall, which are corrected by the Weissenberg-Rabinowitsch method.

より詳細にこの現象を理解するために、毛管レオメーター測定で押し出されたストランドの表面観察を、光学顕微鏡を用いて行った。その結果を Figure 3-2 に示す。ETFE は、せん断速度が増加するにつれて、3つのタイプの不安定流動と擬似安定流動を示すことが明らかとなった。Figure 3-2(a) に示すように、最も低いせん断速度領域の押出では、表面が平滑なストランドが得られている。測定した範囲内において安定流動を示した最大のせん断速度は 73 s^{-1} であり、 156 s^{-1} では明らかに Shark-skin 欠陥が現れている。このことから ETFE の Shark-skin 欠陥が現れる臨界せん断応力は $7.9 \times 10^4 \text{ Pa} \sim 1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ の間であることが分かった。

この値は、ポリエチレンで報告されている $1 \sim 2 \times 10^5 \text{ Pa}$ [4] より若干低い値を示しているが、それらの違いはそれほど大きくない。市販のポリエチレンと比較では、ETFE が狭い分子量分布を示しているながらも、市販のポリエチレンとよく似た臨界せん断応力を示すことは興味深い[9]。両者の G_N^0 の違いを考慮すると、ETFE の臨界せん断応力は式(3-1)及び(3-2)からポリエチレンより 10 倍程度低いことが予想される。このように、ETFE の分子量、例えば式中の N_0 が明らかでないにも関わらず、これらの理論が本研究で用いた ETFE には適用ができないと考えられる。

Figure 3-2 (b)、及び(c)に示したように、毛管流路の長さに関係なく、 620 s^{-1} までのせん断速度において Shark-skin 欠陥が発生している。同様に、Slip-stick 欠陥が die# 2 の 591 s^{-1} の時に観察された。さらに、Figure 3-2 (d) に示したようにせん断速度 $1120 \sim 2800 \text{ s}^{-1}$ の範囲で押し出されたストランドは、せん断速度が Shark-skin 欠陥発生領域や Slip-stick 欠陥発生領域より高いせん断速度領域であるにも関わらず、表面が平滑なストランドが得られた。この現象は、LLDPE、PTFE、FEP やポリブタジエン等で報告されて

いる”Super-extrusion“として知られている[20,27,28]。高いせん断速度領域、例えば 4430 s^{-1} では Wavy melt fracture 欠陥が現れる。Figure 3-2(e)に示すように、Wavy melt fracture 欠陥は毛管長さを長くすることで、低減することができる。これは、Wavy melt fracture 欠陥の発生原因がとなる流動不安定がダイの入口で発生し、その後流れるダイランドでいくらか形状が整えられるためと考えれば、合理的である。

3 種類の不安定流動と 1 種類の擬似安定流動についてその流動様式と併せて、せん断応力とせん断速度の関係を示した Flow curve を Figure 3-3 に示す。Figure 3-3 に示したデータは Bagley 及び Weissenberg-Rabinowitsch 補正を加えたものである。Figure 3-3 で示したように、広いせん断速度領で、Super-extrusion 現象が確認された。

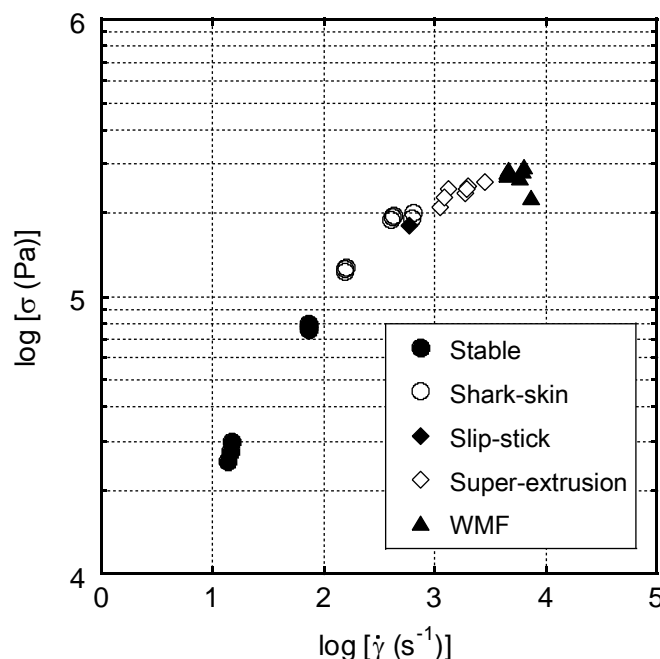


Figure 3-3 Flow curves at 300 °C with notification of flow behaviors; (closed circles) stable flow, (open circles) Shark-skin, (closed diamonds) Slip-stick, (open diamonds) Super-extrusion, and (closed triangles) Wavy melt fracture (WMF).

Rosenbaum は、FEP について流動様式の分類と併せて、同様の Flow curve を報告している[10]。Figure 3-4 に、本研究の ETFE と Rosenbaum の結果とを比較のためにプロットした。なお、比較のため、Figure 3-4 の横軸は、ダイ#1(L/D=40/1)を用いたときの見かけのせん断速度を用いている。この結果より、ETFE は、安定領域、Shark-skin 欠陥、Super-extrusion、や Wavy melt fracture 欠陥といった不安定流動について、FEP とよく似た挙動を示すことを確認した。しかしながら Slip-stick 欠陥については、ダイ#1を用いた試験において ETFE では観察されておらず、一方、FEP では非常に広い範囲で Slip-stick 欠陥を示す点が大きく異なることが明らかとなった。異なるダイ形状の場合、例えば#2 を用いたときでさえ、ETFE では限られたせん断速度範囲でのみ Slip-stick 欠陥が観察された。この結果は、両方でダイ壁面とポリマーとの間の摩擦挙動が異なること、それによって ETFE の場合は限られた範囲で発生するというを示唆している。

3. 3. 2 壁面の Slip 速度解析

ダイ壁面での Slip 速度は、Mooney 法を用いることで、定量的に評価することができる[3]。異なる半径 R のダイを用いて毛管流動試験において、式(3-10)で与えられる見かけのせん断応力 σ_a が一定の時、式(3-9)で与えられる見かけのせん断速度 $\dot{\gamma}_a$ は、式(3-11)で表わされるように、ダイ半径 R の逆数、 $1/R$ と直線関係を示す。この時、式(3-11)に従い、その直線関係の傾きより、壁面での Slip 速度を評価することができる。

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4Q}{\pi R^3} \quad (3-9)$$

$$\sigma_a = \frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{R}{2} \quad (3-10)$$

$$\dot{\gamma}_a = 4V_{\text{slip}} \frac{1}{R} + \dot{\gamma}_{a, \text{slip-corrected}} \quad (3-11)$$

ここで Q は体積流速、 $\Delta P/L$ はダイの中の圧力勾配、そして $\dot{\gamma}_{a, \text{slip-corrected}}$ は壁面での Slip を考慮した時の見かけのせん断速度を表わす。なお、 $\dot{\gamma}_{a, \text{slip-corrected}}$ は Weissenberg-Rabinowitsch 補正は加えられていない。

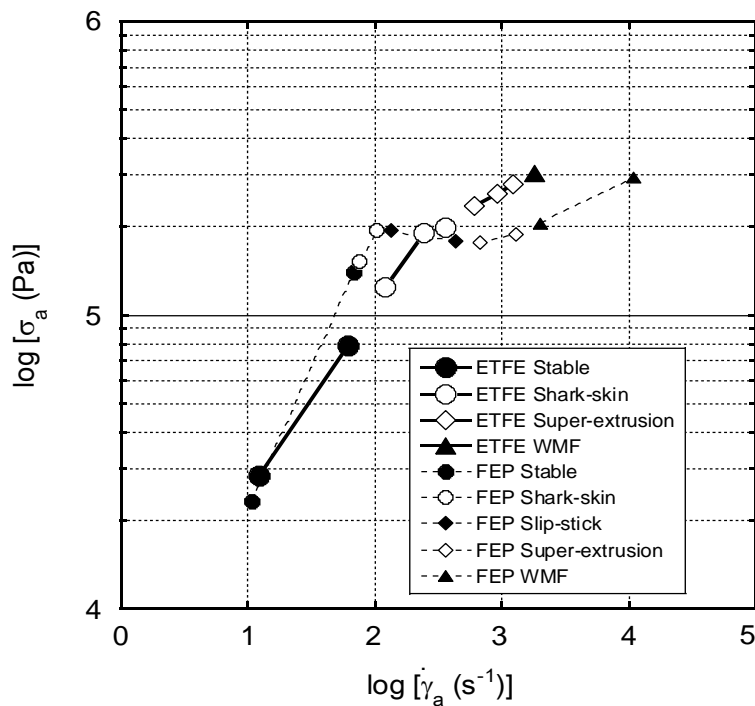


Figure 3-4 Comparison of flow behaviors for (bold lines) ETFE and (dotted lines) FEP [10]; (closed circles) stable flow, (open circles) Shark-skin, (closed diamonds) Slip-stick, (open diamonds) Super-extrusion, and (closed triangles) Wavy melt fracture (WMF). Both shear rate and shear stress represent the apparent values without the corrections.

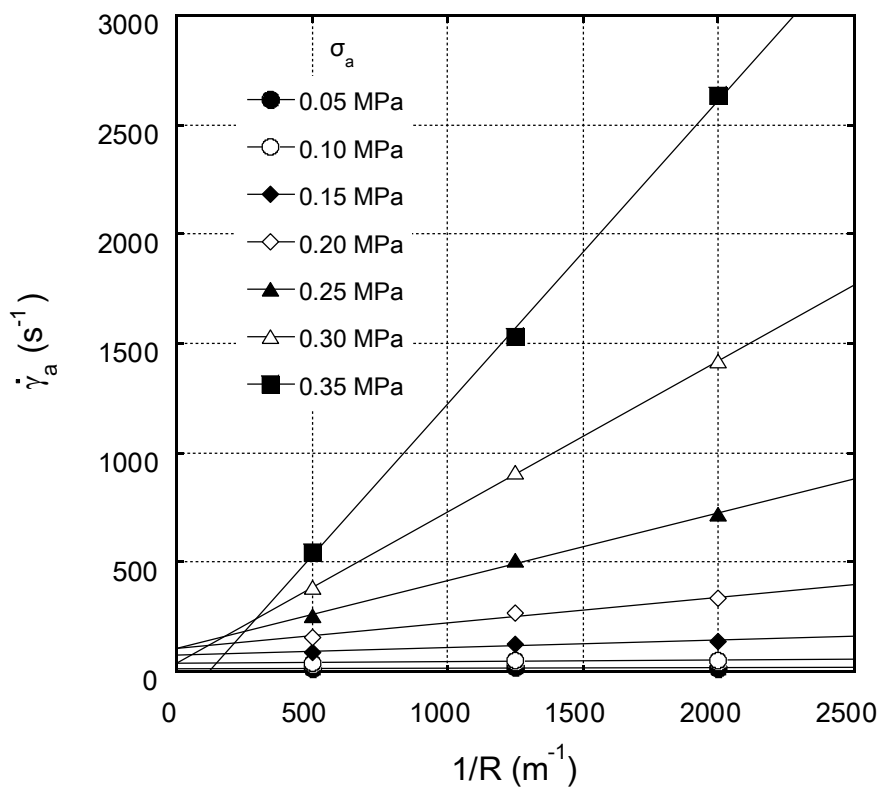


Figure 3-5 Mooney analysis at 300 °C using various dies #4-6; The stress levels are (closed circles) 0.05 MPa, (open circles) 0.10 MPa, (closed diamonds) 0.15 MPa, (open diamonds) 0.20 MPa, (closed triangles) 0.25 MPa, (open triangles) 0.30 MPa, and (closed squares) 0.35 MPa.

壁面での Slip 速度の評価のために、同一の L/D 比を有するダイ(#4~#6)を用いて、毛管流動試験を行った。それ故、ダイ入口及び出口での圧力損失の違いについては無視できる。

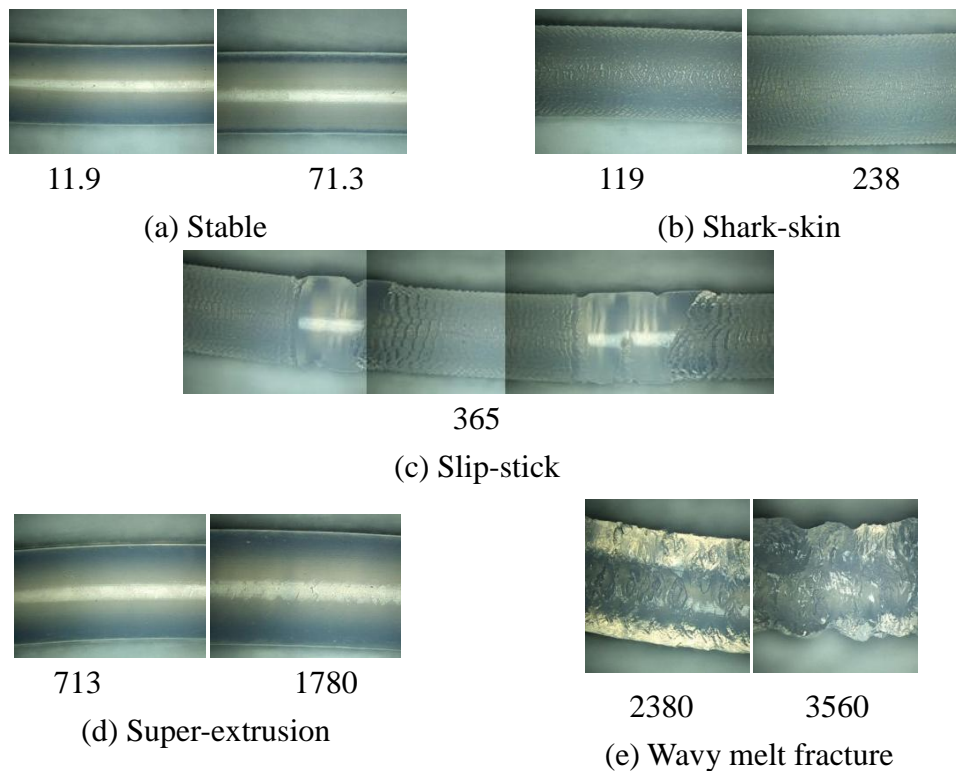


Figure 3-6 Optical micrographs of the strands extruded from die #5 at 300 °C; (a) stable flow region, (b) Shark-skin region, (c) Slip-stick region, (d) Super-extrusion region, and (e) Wavy melt fracture region. The numerals represent the apparent shear rate [s^{-1}] on the wall.

Figure 3-5 に示したように、見かけのせん断速度と $1/R$ との間にはきれいな直線関係が確認され、壁面での Slip 速度が同一の見かけのせん断応力時には一定であることを示唆した。 σ_a が 3×10^5 Pa より小さい場合は、両者の直線関係から得られる y 切片の値が σ_a の増加とともに単調増加することが判った。一方、 σ_a が 3.5×10^5 Pa を超えると、 V_{slip} が正しく評価できないことが明らかとなった。また、 σ_a の増加とともに、Super-extrusion 領域がこの実験でも観察された。本実験によって得られたストランドのうち、ダイ#4 で得られたストランドの外観観察結果を Figure 3-6 に例示する。

Figure 3-7 に示したように、 σ_a が $2.5 \times 10^5 \sim 3.5 \times 10^5$ Pa の範囲において、明らかに Super-extrusion が観察され、その結果からダイの流入角に関係なく定常的な Slip が生じることを示唆した。

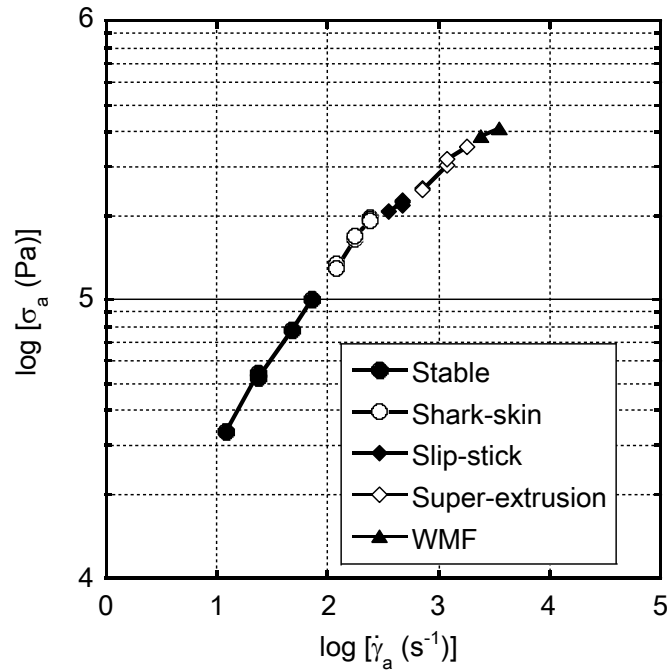


Figure 3-7 Flow curve obtained using die #4 at 300 °C; (closed circles) stable flow, (open circles) Shark-skin, (closed diamonds) Slip-stick, (open diamonds) Super-extrusion, and (closed triangles) Wavy melt fracture (WMF). Both stress and shear rate are the apparent values.

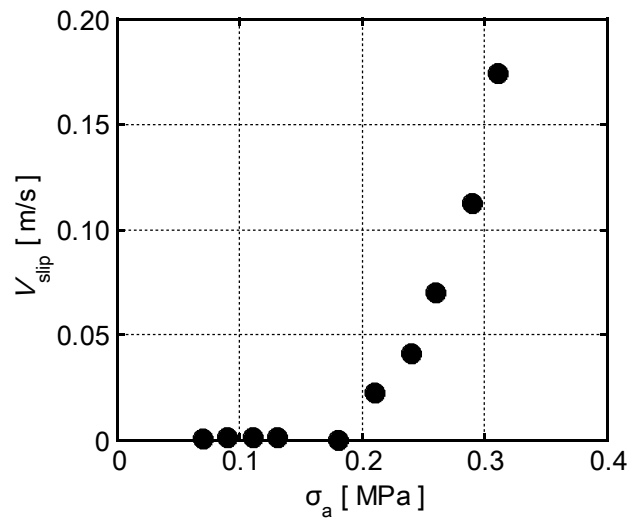


Figure 3-8 Slip velocity as a function of the apparent shear stress on the wall at 300 °C.

最後に、壁面での Slip と流動不安定現象の関係をより明らかにするために、Slip の生じる臨界せん断応力の解析を試みた。Mooney 法によって評価される Slip 速度 V_{slip} を見かけのせん断応力 σ_a に対してプロットした結果を Figure 3-8 に示す。明らかに V_{slip} が 1.8×10^5 Pa を超えた点より増加し始めることが確認でき、この応力を 300°C における ETFE の Slip 臨界せん断応力と認知できることを見出した。一方、Shark-skin 欠陥 と Slip-stick 欠陥の境界点のせん断応力も 1.8×10^5 Pa であることから、ETFE の毛管流動においては壁面での Slip が Shark-skin 欠陥から Slip-stick 欠陥への変化の引き金となっていることが示唆された。さらには、壁面での Slip は Figure 3-1 で観察された $\eta(\dot{\gamma})$ と $\eta^*(\omega)$ の違いにも影響を及ぼしていると考えられる。言い換えれば、Figure 3-1 中の A 点以上のせん断速度領域では、Slip

によって定常せん断粘度 $\eta(\dot{\gamma})$ が、複素せん断粘度 $\eta^*(\omega)$ より小さな値を示したと結論できる。

3. 3. 3 Super-extrusion

Super-extrusion 現象については、詳細の発生メカニズムは依然明確ではない。しかしながら、この流動が起こる場合、相当量の定常的な Slip の発生が考えられ、それ故に毛管中では plug-type flow に近い流動速度分布を示すと考えられる[24]。Hatzikirioakos らは、高密度ポリエチレン (HDPE) に対して、Sliding plate レオメーターを用い、定常 Slip 時の応力-Slip 速度との関係を詳細に検討している。彼らによれば、[4,25], 次の指数関係が Super-extrusion 流動時に観察された。

$$V_{\text{slip}} = \alpha \sigma_a^m \quad (3-12)$$

ここで α と m は定数である。

本研究の試料についても、Figure 3-9 に示すように、壁面での Slip 速度と見かけのせん断応力との間には、明らかな指数関係が Super-extrusion 領域で確認された。

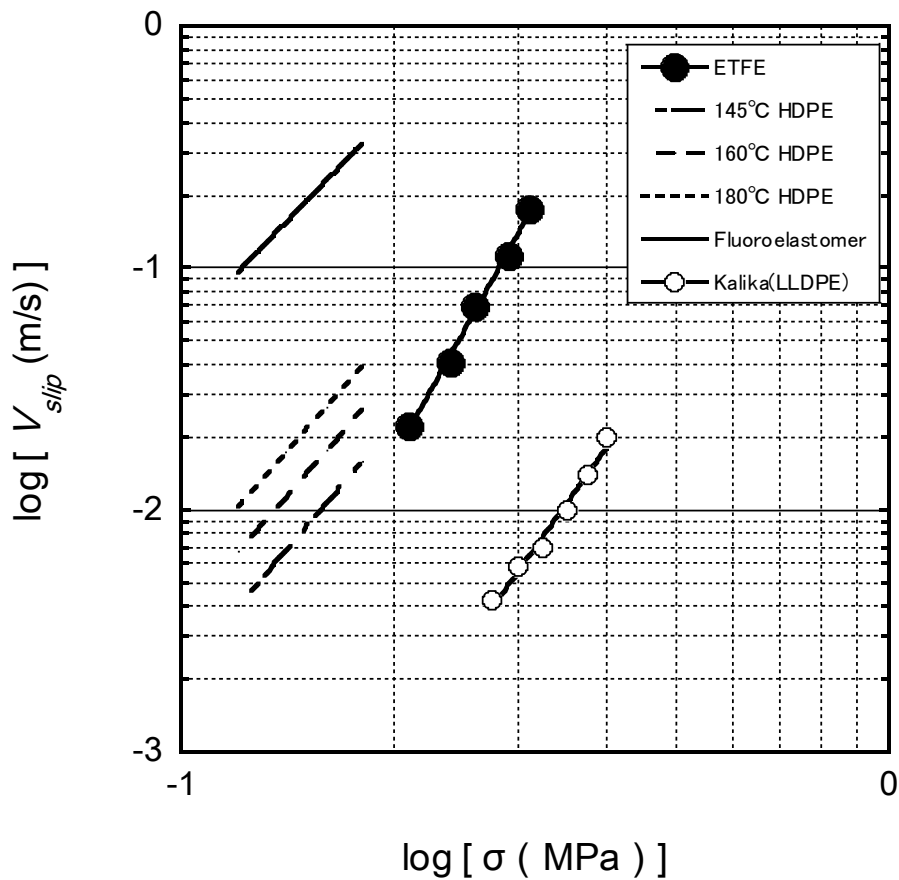


Figure3-9 Slip velocity as a function of the apparent shear stress on the wall at 300 °C in the Super-extrusion region.

非常に興味深いことに、Hatzikirioakos らが報告した HDPE よりも ETFE が高い Slip 臨界せん断応力を示し、かつ、Slip 速度も大きいことが明らかとなった。また、彼らは、同時に LLDPE の加工助剤のうちの一つである Fluorocarbon elastomer (Dynamar : 3M 社製 vinylidene fluoride -hexafluoropropylene copolymer) を同様に評価しているが、それらの挙動とは、

臨界せん断応力が異なるものの、Slip 速度そのものはほぼ一致することも明らかとなった[25]。一方、Kalika らが報告している LLDPE と比較すると、その Slip 速度が顕著に大きいことが示された[26]。これは両者の動摩擦時の摩擦係数特性の違いに起因すると考えられる。

定常 Slip が毛管流動に与える影響を定量的に把握するため、毛管流動時の全吐出流量に対する定常 Slip 起因の流量の比率を求めた。ETFE の粘度特性は顕著な非ニュートン性を示すため、次式で表わされるべき乗則流体近似を導入し、せん断流動起因の流量と Slip 起因流量を各々見積った。

$$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (3-13)$$

しかしながら毛管流動から求めた粘度は、その中に Slip 起因の流動を包含しているため、せん断流動のみの流量の見積りに用いるのは不適切である。そのため、複素粘度を Cox-Merz 則によって換算したものをを用いることとした。

$$\eta^*(\omega) \approx \eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (3-13')$$

また、毛管内のせん断流動による速度分布 $u(r)$ は以下の式で与えられる [27]。

$$u(r) = \frac{n}{n+1} \left(\frac{\Delta P}{2mL} \right)^{1/n} \left[R^{\frac{n+1}{n}} - r^{\frac{n+1}{n}} \right] \quad (3-14)$$

ここで、毛管の半径を R 、毛管の長さを L 、毛管を流体が流れたときの圧力損失を ΔP とし、 m 及び n は (3-13) 式の係数を指す。この時、 ΔP は壁面のせん断応力 σ_w との間には次の関係式が成立する。

$$\Delta P = 2L \frac{\sigma_w}{R} \quad (3-15)$$

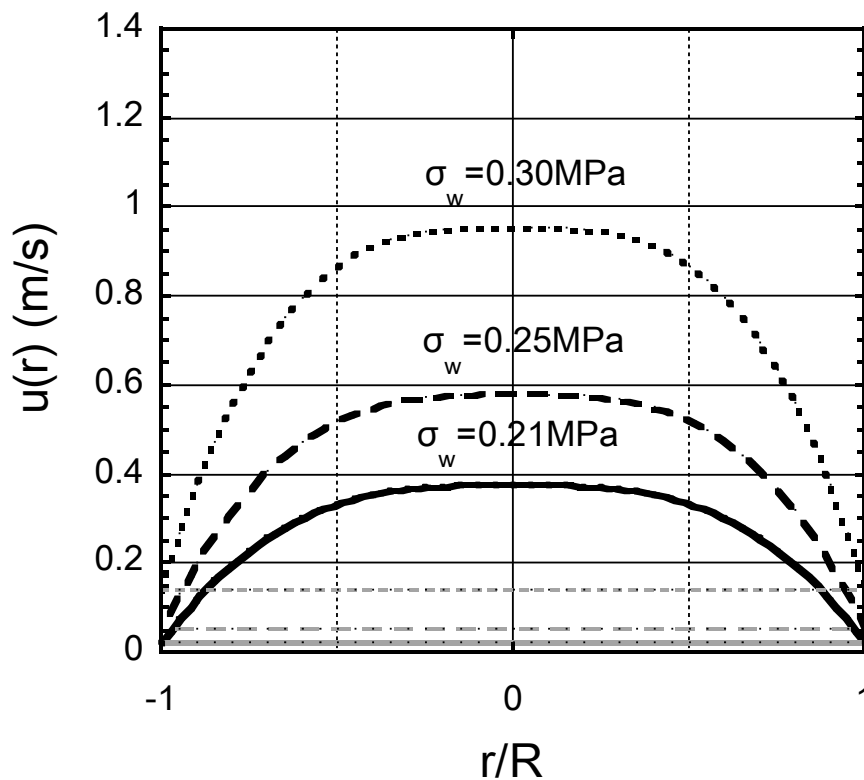


Figure 3-10 Predicted velocity profile in the capillary under the super-extrusion conditions for ETFE at 300°C with $L/D=40\text{mm}/1\text{mm}$ and $\sigma_w=0.21\text{MPa}$ (—), 0.25MPa (---) and 0.3MPa (···). Grey lines represent V_{slip} for each condition.

(3-14)、(3-15)を用いることで、壁面のせん断応力 σ_w の時の毛管内流動の速度分布が与えられ、それを積分することでせん断流動起因による流量が求められる。また、Slip 起因の流量は、Figure 3-9 の関係から壁面のせん断応力 σ_w が決まれば Slip 速度が評価でき、それに断面積をかけることで評価可能である。その結果を Figure 3-10 に示す。

せん断流動起因の流量と Slip 起因の流量とを比較するため、Figure 3-10 では、 V_{slip} を併せてプロットした。また、Slip 起因の流動が全流量に対する比率を次式に基づいて評価し、その結果を Figure 3-11 に示した。

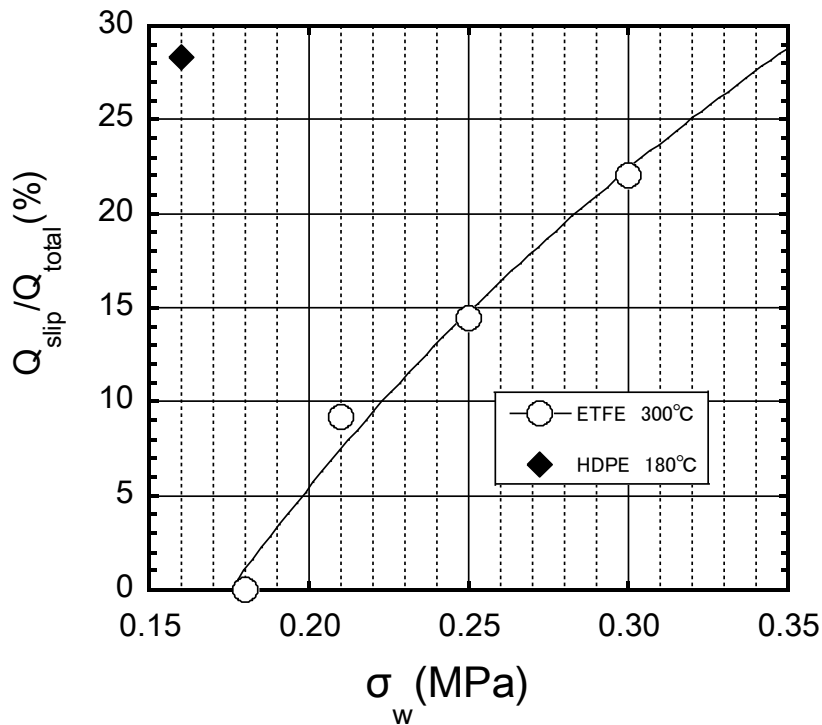


Figure 3-11 Shear stress dependence of Q_{slip}/Q_{total} for ETFE under the super-extrusion condition.

$$\frac{Q_{\text{slip}}}{Q_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{slip}} \pi R^2}{Q_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{slip}} \pi R^2}{\int_0^R u(r) dr} \quad (3-16)$$

Figure 3-11 に示したように、壁面でのせん断応力 σ_w が大きくなるとともに明らかに Slip による流動成分の割合が増加することが明らかとなった。Figure 3-5 で示したように、 σ_w が 0.35MPa を超えると定常的な Slip から Wavy melt fracture 欠陥へ変化することから、Slip 起因の流動成分が 22% を超えた領域で不安定化する可能性があることが示唆された。Hatzikirioakos らの報告[25]をもとに、同様の手法で Slip 起因による流動が全流動に占める割合を計算し結果を HDPE 180°Cの条件で評価し、その結果を併せて Figure3-11 に示した。この結果からも、ほぼ同様に定常流動の限界点付近で、Slip 起因の流動成分がおよそ 28%で、本研究の ETFE よりは若干大きかったが、ほぼ同程度の比率を占めることが明らかとなった。この結果から、少なくとも”super-extrusion”現象が安定的に現れる十分条件として、Slip 起因の流動成分が大きくなりすぎると不安定流動の原因になると推察できる。このことは、せん断流動成分を併せて大きくすることができれば、大きな Slip 起因の流動を安定的に発生でき得る可能性があることを示しており、ETFE の粘度を下げるような手法によってそれが実現できる可能性が示唆されたと考える。

3-4. 結論

ETFE の毛管流動における流動不安定性について評価した。ETFE はいくつかの異なる不安定流動様式を示すことを見出した。比較的低いせん断速度領域では、臨界せん断応力 7.9×10^4 Pa を超えると、Shark-skin 欠陥が生じる。さらに 1.8×10^5 Pa では、Slip-stick 欠陥が観察された。 3.5×10^5 Pa を超えるせん断応力では、ダイ入口での不安定流動に起因する Wavy melt fracture 欠陥が観察された。Slip-stick 欠陥の発生領域と Wavy melt fracture 欠陥の発生領域との間では、非常に興味深いことに、擬似安定流動領域というべき Super-extrusion 領域が観察された。この領域では、押し出されたストランドの表面が平滑で体積的な歪みがないことから ETFE は定常 Slip の生じる高い吐出領域での押出加工が可能であることを示した。Mooney 法によって壁面での Slip 速度の定量化を行った。壁面での定常 Slip は Slip 臨界応力 1.8×10^5 Pa を超えると発生することを見出すとともに、その臨界応力を超えると Slip-stick 欠陥が発生し、流動が不安定化することを明らかにした。Slip 速度は、HDPE や LLDPE より顕著に大きく、定常 Slip 状態が非常に幅広い範囲で生じることを見出した。この結果、ETFE が高速吐出条件の定常流動成形に適することを確認した。

Slip 起因による流動成分は壁面のせん断応力が増加するにつれ、全流動の中に占める割合が増加することを見出した。そして 25% を超える比率になると不安定流動が生じていることも明らかとなった。以上のことより、Slip 起因の流動の全流動に対する占める割合を維持するために、せん断流動起因の成分を大きくする手法、即ち、ETFE の粘度を下げることによって、さらに広い範囲で Super-extrusion が実現できる可能性が示唆された。

References

1. F.N. Cogswell, Polymer Melt Rheology, George Godwin, London, 1981.
2. J.M. Piau, J.F. Agassant, Rheology for Polymer Melt Processing, Elsevier, Amsterdam, 1996.
3. S.G. Hatzikiriakos, K.B. Migler, Polymer Processing Instabilities, Marcel Dekker, New York, 2005.
4. R. Koopmans, J.D. Doelder, J. Molenaar, Polymer melt fracture, CRC press, New York, 2010.
5. M. Meller, A. Luciani, A. Sarioglu, J.E. Manson, Polym. Eng. Sci. 42 (2002) 611-633.
6. F. Brochard, P.G. De Gennes, Langmuir 8 (1992) 3033–3037.
7. A. Allal, A. Lavernhea, B. Vergnesb, G. Marin, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 134 (2006) 127-136.
8. A. Allal, B. Vergnesb, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 146 (2007) 45-50.
9. M. Yamaguchi, H. Miyata, V. Tan, C.G. Gogos, Polymer 43 (2002) 5249-5255.
10. E. Rosenbaum, Rheology and processability of FEP resins for wire coating Ph.D. dissertation, The University of British Columbia, Vancouver, 1998.
11. X.-Y. Chen, Y.-M. Zhang, J. Appl. Polym. Sci. 125 (2012) 2442-2448.
12. B. Ameduri, B. Boutevin, Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications, Elsevier, Amsterdam, 2004.
13. J.G. Drobny, Technology of Fluoropolymers, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, 2009.
14. S. Kotera, M. Yamaguchi J. Fluorine Chem. 166 (2014) 117-121.

15. K. Linliu, B. Chu, *Polymer* 36 (1995) 2265-2269.
16. E.E. Rosenbaum, S. Randa, S.G. Hatzikirioakos, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 179-190.
17. I.B. Kazatchkou, F. Yip, S.G. Hatzikirioakos, *Rheol. Acta* 39 (2000) 583-594.
18. S.G. Hatzikirioakos, *Polym. Eng. Sci.* 40 (2000) 2279-2287
19. M. Ansari, S.G. Hatzikirioakos, A.M. Sukhaia, D.C. Rohlring, *Rheol. Acta* 50 (2011) 17-27.
20. S.G. Hatzikirioakos, N. Rathod, E.B. Muliawan, *Polym. Eng. Sci.* 45 (2005) 1098-1107.
21. I.B. Kazatchkov, N. Bohnet, S.K. Goyal, S.G. Hatzikirioakos, *Polym. Eng. Sci.* 39 (1999) 804-815.
22. K.C. Xing, H.P. Schreiber, *Polym. Eng. Sci.* 36 (1996) 387-393.
23. J.P. Tordella, Unstable flow of molten polymers, in: F.R. Eirich (Ed.), *Rheology Vol.5*, Academic Press, New York, 1969, 57-92.
24. G.V. Vinogradov, N.I. Insarova, B.B. Boiko, E.K. Borisenkova, *Polym. Eng. Sci.* 12 (1972) 323-334.
25. S.G. Hatzikirioakos, J.M. Delay, *J. Rheol.* 35 (1991) 497-523
26. D.S. Kalika, M.M. Denn, *J. Rheol.* 31 (1987) 815-834.
27. Z. Tadmer, C.G. Gogos, *Principles of polymer processing 2nd Ed.*, Wiley, New York, 2006

第4章 結言

本論文では、電線被覆や離型フィルムなどに用いられる工業的に重要な ETFE 材料に着目し、主にレオロジー特性の解析を通して、その基礎物性の解明及び熔融成形に関する基礎的な知見を得た。

まず ETFE のレオロジー特性の経時的安定性に着目し、不活性ガス雰囲気下や空気環境下における ETFE のレオロジー特性の変化を検討した。その結果、窒素雰囲気下でさえ、時間とともにレオロジー特性が変化すること、そして、ETFE が架橋構造生成や長鎖分岐構造の生成なしに、ランダム切断による分解反応を示すことを見出した。さらには、定常せん断コンプライアンス J_e^0 が、これらの測定中に変化せず、その結果、主鎖切断が生じているにもかかわらず、その分子量分布が変化しないことを示した。このことから初期の熱履歴を加える前の ETFE において、その分子量分布指標である M_w/M_n が 2 近傍であると結論づけられることを見出した。

一方、空気環境下では、明確に架橋反応を示すことが明らかとなった。架橋度は低周波数領域において一定値を示す平坦部の貯蔵弾性率 G'_{plateau} を用いて定量的に評価可能であり、架橋点密度は保持時間の増加とともに対数的に増加し、1 次反応式に従って増加することを見出した。また、基礎的なレオロジー特性である ETFE のゴム状平坦弾性率は、本研究では $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ と評価され、一般的なポリエチレンより顕著に低い値を示すことが明らかとなった。

また、押出成形特性に直結する毛管流動における流動不安定性について評価した。ETFE はいつつかの異なる不安定流動様式を示すことを見出した。比較的低いせん断速度領域では、臨界せん断応力 $7.9 \times 10^4 \text{ Pa}$ を超え

ると、Shark-skin 欠陥が生じる。さらに 1.8×10^5 Pa では、Slip-stick 欠陥が観察された。 3.5×10^5 Pa を超えるせん断応力では、ダイ入口での不安定流動に起因する Wavy melt fracture 欠陥が観察された。Slip-stick 欠陥の発生領域と Wavy melt fracture 欠陥の発生領域との間では、非常に興味深いことに、擬似安定流動領域というべき Super-extrusion 領域が観察された。この領域では、押し出されたストランドの表面が平滑で体積的な歪みがないことから ETFE は定常 Slip の生じる高い吐出領域での押出加工が可能であることを示した。Mooney 法によって壁面での Slip 速度の定量化を行った。壁面での定常 Slip は Slip 臨界応力 1.8×10^5 Pa を超えると発生することを見出すとともに、その臨界応力を超えると Slip-stick 欠陥が発生し、流動が不安定化することを明らかにした。Slip 速度は、HDPE や LLDPE より顕著に大きく、定常 Slip 状態が非常に幅広い範囲で生じることを見出した。この結果、ETFE が高速吐出条件の定常流動成形に適することを確認した。

各種不安定流動に関する臨界せん断応力が明らかとなったことは、ETFE にとって非常に重要な押出成形において非常に有益な知見である。これらの知見に基づき、押出機やダイの設計等に反映でき、最適な成形機的设计が可能となった。

本論文では、ETFE が比較的分子量分布が狭いポリマーであるにも関わらず、”Super-extrusion”を示すなど非常に熔融加工性の高いポリマーであることが示された。数多くの報告があるように、分子量分布を広げるとさらに成形加工性が向上することが知られており、ETFE についても低分子量ポリマーや高分子量ポリマーの添加など分子量の異なる ETFE をブレンドすることでさらに熔融成形性の向上が期待できる。このようなブレンドは

ETFE の特性を何ら損なうことなく改良ができる可能性もあり、今後の展開が期待される。

また、”Super-extrusion”については、ETFE が HDPE や LLDPE と異なる挙動を示すこと、FEP とよく似た挙動を示すことなどを明確化できたが、その一方、このような違いが生じるメカニズムについては未だ解明できていない。この現象は、フッ素樹脂の成形加工性飛躍的に向上することができる可能性を秘め、さらに詳細な検討を加え、工業プロセスへの応用を目指したいと考えている。

本博士論文に係る研究成果

[発表論文]

- [1] S. Kotera, M. Yamaguchi, J. Fluorine Chem. 166 (2014) 117–121
Title: Rheological Characterization on Thermal Degradation of Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymer
- [2] S. Kotera, M. Yamaguchi, J. Fluorine Chem. 176 (2015) 20–25
Title: Flow Instability of Ethylene–Tetrafluoroethylene Copolymer at Capillary Extrusion

[国際学会]

[Oral]

- [1] S. Kotera, M. Yamaguchi, Eurofillers 2013 August 25-29, 2013, Bratislava, Slovakia
Title: Study of Melt Blown Nonwoven Fabrics Based on Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymer and its Composites with Poly(methyl methacrylate)
- [2] S. Kotera, M. Yamaguchi, ANTEC 2015 March 23-25, 2015, Orlando, FL, USA
Title: Rheological Characterization on Thermal Stability and Flow Instability of Ethylene-Tetrafluoroethylene Copolymer

[受賞]

S. Kotera, Applied Rheology Division Best Paper Award ANTEC 2015, Orlando, FL

謝辞

本研究の遂行、および、本学位論文をまとめるにあたり、終始暖かい激励とご指導、ご鞭撻を賜りました北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 山口 政之教授に深く感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり有意義なご助言、審査をしていただきました、北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 松見 紀佳教授、篠原 健一 准教授、松村 和明 准教授、滋賀県立大学工学部材料科学科 徳満 勝久 教授に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるための環境を整えていただいた旭硝子株式会社 中央研究所 前所長 瀧川具也氏、同所長 渡辺広行氏、同化学領域技術グループ 前リーダー 寺田一郎氏、同 リーダー 立松伸氏、同高分子複合技術ファンクション 前リーダー 海田由里子氏、同 リーダー 近藤聡氏に厚く御礼申し上げます。

研究遂行にあたり、日々の作業から技術的なディスカッションまで多大なるご支援をいただいた高分子複合技術ファンクション 澤田敏亮君、中西智亮君、朱麗君博士、林知之君、眞貝哲雄君、柿崎直人君をはじめとする関連の方々、また、本研究の遂行にあたり日々協力をいただきました村松雄介君に深く御礼申し上げます。さらに、材料提供や研究成果の発表等の許可をいただきました旭硝子株式会社化学品カンパニー開発部機能商品開発室 前室長 松岡康彦氏をはじめとする関連の方々に深く御礼申し上げます。

海外での学会発表時や、石川キャンパス通学時に分け隔てなく懇意に
していただくとともに、いろいろなご支援、ご助力をいただいた山口研究室
の皆さまに御礼申し上げます。

最後に、50歳近くになってからの博士課程入学を快く承諾し、終始応
援してくれた妻 真美と子供たちに感謝し、謝辞と致します。