

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	<a href="http://hdl.handle.net/10119/12969">http://hdl.handle.net/10119/12969</a>
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	小 寺 省 吾
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)
学 位 記 番 号	博材第 380 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 27 年 9 月 24 日
論 文 題 目	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
論 文 審 査 委 員	主査 山口 政之 北陸先端科学技術大学院大学 教授
	松見 紀佳 同 教授
	篠原 健一 同 准教授
	松村 和明 同 准教授
	徳満 勝久 滋賀県立大学 教授

## 論文の内容の要旨

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  $G'_{\text{plateau}}$ .

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  $7.9 \times 10^4$  Pa, which usually decides the maximum production speed at extrusion. Furthermore, the slip-stick failure occurs at  $1.8 \times 10^5$  Pa and wavy melt fracture, originated from the flow instability at die entrance, appears over  $3.5 \times 10^5$  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  $1.8 \times 10^5$  Pa, which corresponds to the onset stress of the slip-stick failure.

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

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、エチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体に着目し、熔融状態におけるレオロジー特性を評価することによって一次構造を解析すると共に、熱分解による劣化挙動や押出成形加工性の特徴を調べている。

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体は、熔融状態で成形加工が可能なフッ素系樹脂として工業的な利用価値が高い。既に、さまざまな用途に使われているものの、耐溶媒性に優れていることが問題となり溶液物性を評価することがほぼ不可能である。そのため、分子量や分子量分布など高分子材料にとって最も基本的な特性が明らかにされていない。本研究では、熔融状態における動的粘弾性を詳しく調べることにより、(1) 重量平均分子量と数平均分子量の比がほぼ2程度であり汎用高分子と比較してかなり狭いこと、(2) からみ合い点間の平均分子量がポリエチレンとポリテトラフルオロエチレンの中間程度の値であることなどを明らかにした。

さらに、酸素が存在しない高温の条件下で動的粘弾性の時間変化を測定することにより、本物質がランダムな分子切断により劣化するとともに、その反応が見かけ上、一次反応的に進行することを明らかにした。一方、酸素が存在する条件の劣化挙動もレオロジー的手法により検討している。その結果、酸素が存在すると分解反応ではなく架橋反応が進行し、その架橋密度は加熱時間と共に指数関数的に増加することを解明した。

本研究では、毛管粘度計を用いた熔融押出成形性も評価している。その結果、高速成形の条件で、溶融体が安定した状態でスリップを生じて押し出される”super-extrusion”という現象を生じることが判明し

た。このスリップ現象をムーニー法と呼ばれる方法で解析し、スリップ発生の臨界応力を見積もるとともに、“super-extrusion”を示すせん断速度領域を調べている。その結果、これまでに他の熱可塑性樹脂で報告されている値よりも広いせん断速度領域で“super-extrusion”を示すことを明らかにした。本現象が生じると、押出物表面が乱れることがなく高速成形が可能になることから工業的な応用が期待できる。

以上、本論文は、エチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体について、その一次構造と加熱時の劣化挙動、さらには、成形加工性を熔融状態のレオロジー特性から明らかにしたものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。