

論文内容要旨（和文）

平成22年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 機能高分子分野

氏 名 西 栄一



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レオロジー特性と成形性改良

フッ素樹脂の特徴は、汎用熱可塑性樹脂と比較して、低い表面エネルギー由来の非粘着性、C-F 結合由来の耐熱性、耐薬品性、難燃性並びに耐候性などの耐久特性に優れた多くの特性を併せ持った材料である。そのフッ素樹脂の中でも、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) は代表的なフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と同様な優れた特性を保持しながら、一般の熱可塑性樹脂と同様の成形加工が可能なフッ素樹脂である。様々な優れた特徴を持つ ETFE であるが、熔融レオロジーに関する研究は極めて少ない。ETFE は自由表面下での成形法が多いにも関わらず、伸長変形に関する報告は見当たらない。そのために ETFE を用いた成形方法は限られ、応用例も少ない結果となっている。ETFE 含め市販されているフッ素樹脂のほとんどが直鎖状と考えられ、伸長流動下での粘度は低く、成形加工性向上並びに新たな成形加工への応用の観点から伸長粘度特性の改良が求められる。そこで本研究では、新たに ETFE の伸長粘度特性改良を検討し、さらに、フィルム成形性、発泡成形性にどのような影響を与えるか明らかにすることを目的とした。

本論文は、全 6 章から構成されている。主な内容と明らかになった点について以下に示す。

第 1 章「序論」においては、フッ素樹脂の特徴(各種機能、特性)、開発の歴史並びに ETFE の基本特性(結晶構造、分子量)及びレオロジー特性と成形加工性に関して述べ、本研究に至った背景、目的を述べた。

第 2 章「高熔融張力 ETFE の試料調整」においては、直鎖状の ETFE、極微量のジビニルモノマーを ETFE に共重合し分岐構造を導入する方法、超高分子量成分の少量添加法、無水イタコン酸変成 ETFE にポリアミドが分岐するように加えたポリマーアロイについて検討した。その結果、ひずみ硬化性は確認できたが、超高分子量添加法では分散性の問題、ポリマーアロイ法ではナノオーダーの微分散したドメインサイズを得ることができたが、フィルム成形品の不透明性、ETF の E 相手材となるポリアミド由来の耐熱性低下、低温衝撃性低下、非粘着性低下等の問題があり、ジビニルモノマーを ETFE に共重合する方法が最も伸長粘度改良効果が大きいことが明らかとなり、この処方を選択した。また、原料コスト低減の目的で直鎖 ETFE (汎用 ETFE) とのブレンド品で検討を行なった。

第 3 章「変成 ETFE の熔融レオロジー特性」においては、少量のジビニルモノマーを添加した変成 ETFE における低周波数領域の動的粘弾性の G' 、 G'' の値が直鎖状 ETFE と比較して 1 桁以上大きく変化し、添加量を増やした場合にさらに長時間緩和成分が多く生成することが判った。伸長粘度測定において、直鎖状 ETFE がいずれのひずみ速度においても定常せん断粘度で得られた粘度の 3 倍と一

致しているのに対して、ジビニルモノマーを添加した系では、線形領域から急激な上昇（ひずみ硬化現象）が見られ、さらに添加量が増えるに従って、より劇的に向上することが明らかとなった。以上のことから、ジビニルモノマーを共重合することにより分岐構造が形成され、その添加量を増やすことで分岐構造が成長することが示唆された。階段状応力緩和測定のダンピングファンクション解析では、直鎖 ETFE と比較してひずみ依存性が小さくなっていることが分かった。また、伸長応力-ひずみ曲線は、すべて一本の曲線に重なり、架橋ゴムと同様の挙動を示したが Mooney-Rivlin プロットにおいて、大変形では neo-Hookean 領域 ($1/\lambda > 0.7$) から逸脱した。これは、伸長変形のような大変形では、理想的なゴムとは大きく異なり、絡み合いに基づく接合点が減少したためだと考えられる。ここでは、実用的な観点から直鎖・分岐のブレンド物について検討した。これは、コストや流動変成抑制のためである。

第4章「ETFE の高溶融張力化がフィルム成形に与える影響」においては、第2,3,4章で検討した試料を用いて成形性の評価を行った。フィルム成形では、分岐構造を導入により、表面の凸凹やネックイン量を抑制することができた。これはひずみ硬化性を付与したことによる溶融張力の増加が、ネックイン量抑制等の成形安定性の向上に寄与したためであると考えられる。

第5章「変成 ETFE のバッチ発泡挙動」においては、直鎖状 ETFE と比較して、変成 ETFE ブレンド系では平均気泡径が 90 から 40 μm に著しく減少し、気泡数密度も一桁以上に増加し、ひずみ硬化性の高い変成 ETFE 単独では、局所的に破泡・合一が生じ、この原因は、気泡成長終了後、膜の両端部の弾性回復による延伸切れの可能性はあるが、これについてはさらなる見当が必要である。発泡温度 230℃においてブレンド比 30%で発泡倍率 8.7 倍の発泡体を得られ、軽量化と低コスト化を実現できる可能性がある。二酸化炭素の溶解性が良く、短時間含浸で発泡体を得ることができることも分かり、成形時間の短い押出發泡成形への応用が可能であることが判明した。

第6章が総括であり、本論文で得られた結果より、ETFE の伸長流動特性を改良するための方法として、分岐構造を導入することは非常に有用であり、溶融レオロジー特性を制御できる事が判った。

論文内容要旨 (英文)

平成22年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 機能性高分子分野

氏 名 西 栄一



論 文 題 目

Rheological Behavior and Enhanced Processabilities of Ethylene-tetrafluoroethylene Copolymer

The fluoropolymers have excellent properties such as non-sticky derived from low surface-energy as a typical characteristic, high heat resistance, chemical resistance, flame retardance, and various durability (weatherability), comparing with general-purpose polymers. Ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE) is one of fluorine thermoplastic polymers and alternative copolymer comprising of tetrafluoroethylene and ethylene, and has also various excellent properties as well as PTFE. Unlike PTFE, ETFE is melt processable polymer same as commodity thermoplastics such as polyethylene and polypropylene. However, few studies have been focused on melt rheology of ETFE up to the present, especially the elongational behavior that have a great influence on polymer processings has never been reported. Therefore, the processing of ETFE has been limited to some fields. ETFE is believed to be linear polymer and an improvement of the elongational viscosity of ETFE has been required in terms of the processability. In this thesis, we studied the improvement of elongational viscosity of ETFE and furthermore the drastic effect on film processabilities and foaming behavior as applications. The thesis consists of 6 chapters and the main contents in each chapter are briefly shown as below,

Chapter 1; "Introduction"

First of all development history of fluoropolymers and the fundamental properties including crystal structure, molecular weight, rheology properties, and their processabilities are summarized. Lastly, the background and the purpose of this thesis were described.

Chapter 2; "Sample preparation for enhanced melt tension"

We prepared conventional ETFE and novel samples modified by three methods: 1) introduction of divinyl monomer to ETFE in the polymerization process, 2) an addition of a small amount of ultra-high molecular weight ETFE, 3) grafting reactive extrusion of itaconic anhydride ETFE with PA12. Although all samples exhibited somewhat strain hardening phenomenon, a few important problem occurred for regarding methods 2) and 3). In method 2), poor dispersion of the ultra-high molecular weight ETFE component was observed, giving rise to a "fisheye". In method 3), declined various properties such as thermal-resistance and non-sticky property were derived from a presence of polyamide. According to these results, we selected the method of 1) that showed the highest effective improvement of the elongational viscosity.

Chapter 3 "Melt rheology of modified-ETFE and its blends"

In frequency sweep measurements, storage modulus (G') and loss modulus (G'') of conventional ETFE at the low

frequency range approached slope of 2 and 1 as terminal relaxation, respectively. On other hand, G' and G'' curves at the low frequency range of modified-ETFE by introducing with a very small amount of divinyl monomer in the polymerization process of linear-ETFE showed distinct increase in comparison with those of ETFE. With increasing amount of divinyl monomer, the long relaxation time mode was highly generated. The elongational viscosity η_E^+ of linear-ETFE just show a smooth increase with time and almost independent of strain rates. η_E^+ curves are in good agreement with linear $3\eta^+$. The modified-ETFE surprisingly shows a steep increase of η_E^+ , so called strain hardening at a certain strain even at lowest strain rate in spite of a very small amount of divinyl monomer incorporation. This is the first result of the enhanced elongational flow behavior of ETFE melts. According to the rheological analysis of modified-ETFE as mentioned above suggested a presence of highly branched chain structure. In analysis of damping function by step-strain stress relaxation measurements, the strain dependence is lower than that of linear-ETFE. Although the stress-strain curves for each strain rates of modified ETFE were superposed on one curve as similar to the behavior of chemically crosslinked rubber, Mooney-Rivlin plot of modified-ETFE did not show a straight line and was very different from the behavior of chemically crosslinked rubber. The region of neo-Hookean was limited to small deformation of $1/\lambda > 0.7$. This can be speculated that a number of the entangle points was changed according to the strain under elongational flow. In this thesis we researched linear-ETFE, modified-ETFE and these blends with various ratio to control flowability and reduce material cost from the perspective of practical use.

Chapter 4 "Effect of modification of ETFE on film casting"

Using the blend of linear and modified-ETFE, we evaluated film-extrusion. We found the improvement of surface properties and suppress of the shrinkage of film-width due to neck-in at exit of film die. This is assumed that an increase of melt tension by the strain hardening contributed to the casting stability.

Chapter 5 "Effect of modification of ETFE on batch foaming"

We evaluated the batch foaming using blended-ETFE with various blend ratios by using CO_2 as a foaming agent. We gained the foam having minimum cell size, and highest expansion ratio and cell number density for blended-ETFE with 30wt% of modified-ETFE. In pure modified-ETFE with a strong strain hardening, average cell diameter slightly increased. We consider that this is due to locally collapsed foam membrane and coalescent, resulting from cohesive failure of the cell struts with very long relaxation time. Using this foam there are some various possibilities of weight-saving and cost-reduction of approx. 88%, and also high functionalization.

Chapter 6 "Summary"

According to the results mentioned already in this thesis, we summarized our novel methodology to enhance the melt rheology and processability of ETFE. This thesis is the first to reveal the enhanced rheological behavior and drastic change of the processability of ETFE. It can be expected that ETFE is applied to new processing fields by our method.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2017 年 8 月 7 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 杉本 昌隆

副査 瀧本 淳一

副査 スクマラン サティシュ K.

副査 鹿野 一郎

副査 落合 文吾



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論 文 申 請 者	有機材料工学専攻・機能高分子分野			氏名 西 栄一
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レオロジー特性と成形性改良			
学位論文審査結果	合格	論 文 審 査 年 月 日	2017 年 7 月 26 日 ~ 2017 年 8 月 1 日	
論 文 公 聴 会	2017 年 8 月 1 日	場 所	工学部グリーンマテリアル成形加工研究センター406会議室	
最 終 試 験 結 果	合格	最 終 試 験 年 月 日	2017 年 8 月 1 日	

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

フッ素樹脂は他の高分子材料と比べて、耐熱性、耐薬品性、耐光性、撥水撥油性、耐摩耗性、電気特性などがきわめて優れており、自動車、鉄道車両、建築、電気通信機器など幅広い分野で使用されている。この中でエチレン-テトラフルオロエチレン交互共重合体 (ETFE) は、パーフロロ系フッ素樹脂に比べれば耐熱性は劣るもののその他の物性はほぼパーフロロ系に匹敵し、さらに汎用樹脂と同様に熔融成形が可能な樹脂として注目されている。しかし、熔融張力が低く、フィルム成形や発泡成形といった自由表面下での成形性が劣り、これらの分野への応用ができていない。本申請者は特に伸長流動下での粘度挙動の観点に着目し、ETFE の熔融レオロジー挙動を改良する研究に取り組み、さらにはこれまで適用できなかった新たな成形加工法への応用についても検討を行っている。学位論文ではその背景、目的について明確に述べられている。ETFE のレオロジー改良手法について、これまでの当該分野の研究をもとに、自ら研究方針を立てて遂行している。研究の結果、特定の変成 ETFE が高い熔融張力と伸長流動下での強い非線形性を示すことから、微量の官能性モノマーにもかかわらず、複雑な長鎖分岐構造を有する枝分かれ鎖が生成していることを明らかにした。本論文で、申請者ははじめて長鎖分岐構造を有する ETFE を合成するのに成功し、レオロジー的キャラクタリゼーションを行っている。さらに本研究で行った手法は実際の成形加工性の向上にきわめて大きな効果があることを見出している。このように本論文は、ETFE のレオロジー特性の制御とその成形加工性向上という新規で独自性のあるテーマについて取り組んだものである。また、本学位論文の構成は適切であり、体裁が整っている。記述は論理的で、設定した研究テーマに対し明確な結論が述べられている。

上記の研究結果は、論文 2 報 (うち英語論文 1 報) の掲載が決定されているとともに、国際学会においても口頭発表がなされており、審査基準を満たしている。以上の通り、本論文は学術的、工業的に価値ある知見を多く含んでおり、博士論文として十分なものと認め合格と判断した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、口頭により本論文とそれに関連する分野に対して最終試験を行なった。本学位申請者は博士に値する基礎学力と英語力を有しており、未解決の課題に対して自らの思考により実験を計画、実行した上で学術的に考察する能力を備えており、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していることから合格と判断した。