

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体の弾性率及び相転移温度に関する構造化学的研究
Title(English)	
著者(和文)	新井清隆
Author(English)	Kiyotaka Arai
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4060号, 授与年月日:2011年12月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:平尾 明
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4060号, Conferred date:2011/12/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

エチレン-テトラフルオロエチレン  
共重合体の弾性率及び  
相転移温度に関する構造化学的研究

平成 23 年 9 月

新井 清隆



3-3	結果と考察	57
3-3-1	融点に及ぼす交互連鎖割合の影響	59
3-3-2	ガラス転移温度に及ぼす交互連鎖割合の影響	66
3-4	結論	70
	Appendix	72
	参考文献	
第4章	ETFE3元ポリマーの動的粘弾性挙動に及ぼす側鎖の影響	
4-1	緒言	79
4-2	実験	82
4-3	結果と考察	83
4-3-1	動的粘弾性挙動への熱履歴の影響	83
4-3-2	動的粘弾性挙動への側鎖長の影響	87
4-3-3	力学モデルを用いた弾性率挙動の解釈	97
4-4	結論	101
	参考文献	
第5章	総括	105
	謝辞	111
	論文リスト	112
	関連論文と学会発表	114

# 第 1 章

## 緒論

## 1-1. 本研究の背景

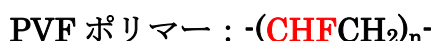
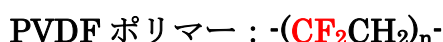
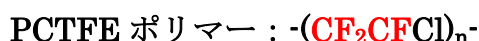
フッ素ポリマーの歴史は1938年に始まる。この年 Dupont 社の Plunkett は冷媒研究のためテトラフルオロエチレン (TFE、 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ) を合成したが、ボンベに保存中にこのガスがポリテトラフルオロエチレン (PTFE) となったことを偶然発見し、それが特異な特性を持つ結晶性ポリマーであることが判った。このセレンディピティーな発見が、実質的なフッ素ポリマーの嚆矢である。このポリマーは融点が高く、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、撥油性等のユニークな特性を有し、化学装置部材、半導体製造用部材やフライパンコーティング等に用いられている。この特性は C-H 結合に比べ C-F 結合の結合エネルギーが高く、また分極率が小さいことで分子間凝集力が低いことにより発現する。またこの特性は、フッ素原子のサイズと分極率が小さく、電気陰性度が高いこと由来する[1]。

PTFE ポリマーは優れた特性を有するが、分子量は極めて高く ( $M_n$ :1000 万以上)、通常の溶融成型ができない。溶融加工性を付与するための検討が行われ、先ず TFE と六フッ化プロピレン (HFP、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ) との共重合体が開発された。モノマーの含有量が 7 - 10 mol% で融点が 270°C 前後、350°C 程度で溶融加工可能なポリマーであり、通称 FEP ポリマーとして商品化されている。その後、TFE とパーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE、 $\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$ ) との共重合体である通称 PFA ポリマーが開発された。PPVE の含有量は 1 - 2mol% で融点は 305°C 前後、成型温度は更に高く、380°C 程度である。

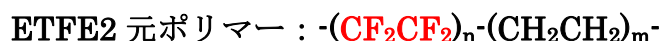
その他の熱可塑性フッ素ポリマーとしては、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) ポリフッ化ビニル (PVF) が商品化されている。これらのポリマーの融点は 170-220°C 程度であり弾性率は高いが、耐熱性や耐薬品性は劣る。

このように開発された熱可塑性フッ素ポリマーであるが、FEP と PFA はフッ

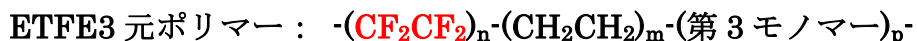
素ポリマーとしての優れた特性を保持しているが、強度や弾性率は比較的低く、成型温度は高い。一方、PVDF や PVF は反対に、弾性率が高いが耐熱性や耐薬品性が劣ることから、これらの物性のバランスの取れたポリマーが求められた。



エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) はすでに 1940 年代には合成されたが、水を媒体として高圧下で重合されており物性も注目されなかった。



1960 年代には重合方法を改良するために Dupont 社、旭硝子社等によりフッ素系溶剤(フロン)を媒体とする低圧重合が開発された。物性についても ETFE の優れた耐熱性、耐候性と耐薬品性を維持しながら、高温でのストレスクラック性や引っ張り強度・伸度を改良するために第 3 モノマーの導入が検討された。共重合可能で安価なコモノマーとしてフッ素化オレフィンモノマーやフッ素化ビニルエーテルなどが検討され、1970 年代初めに商品化された[2]。

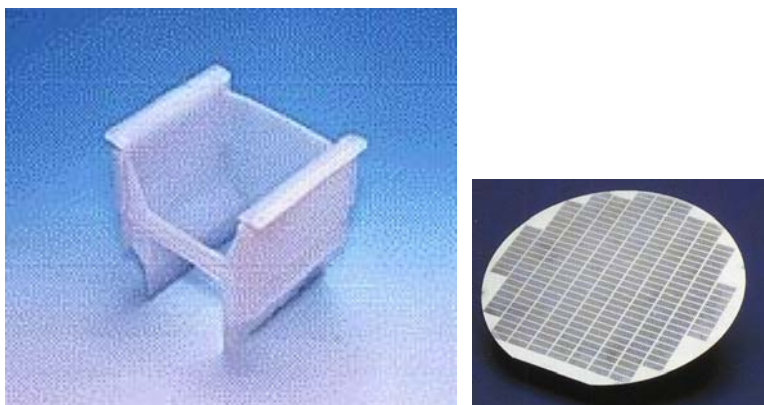


更に 1990 年代には、オゾン層保護の要請から、重合媒体にオゾン層破壊物質である従来のフロンを使用しないプロセスが必須となり、オゾン破壊係数が小さくかつ経済性の高い重合媒体の開発が行われ、これを用いたプロセスが開発された[3]。現在、旭硝子社、Dupont 社、ダイキン社、ダイネオン社等で生産が行われている。

ETFE 3 元ポリマーは、優れた電気特性、耐薬品性、機械的強度を有し、融点

は 260℃前後であり、300℃程度での熔融加工が可能である。PCTFE、PVDF、PVF と比べても強度とりわけ衝撃強度が高く、バランスの良いポリマーである。これらの特徴を生かして半導体製造用部材、プリント基板離型フィルム、薬液チューブ・ボトル、電線やケーブルの絶縁体、耐食ライニング、温室用フィルムなどに使用されている。また近年、巨大な膜構造体（ドーム）のフィルムシートとしても使用されている。現在、世界で約 1 万トンが使われている。

○耐薬品性用途



(a)半導体エッチング用ウエファーバスケット



(b)薬液チューブ



(c)薬液チューブジョイント

○フィルム用途



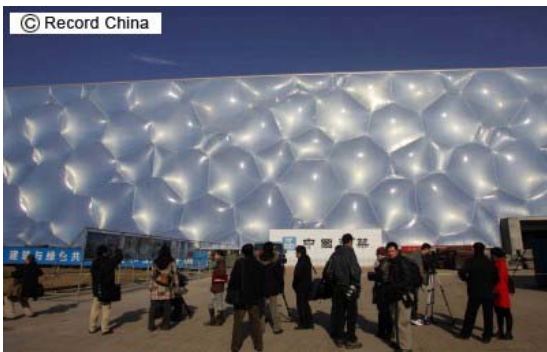
(d)温室用フィルム(耐久性、UV透過性)



(e) サッカースタジアム (ドイツ)



(f) オリンピックスタジアム (北京)



(g) オリンピック水泳会場ドーム (北京)



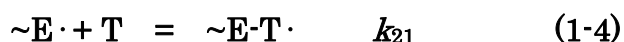
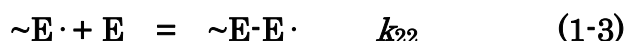
(h) 上海万博日本館ドーム

Figure 1-1 (a)~(h) Photos of various applications

## 1-2.ETFE 共重合体の合成と物性

テトラフルオロエチレン(TFE)とエチレン(E)の共重合体は、ラジカル重合により合成される。開始剤として有機過酸化物等を用い、重合温度は室温から80℃程度で、重合媒体として主にフッ素系溶媒を用いた溶媒スラリー重合で製造されている[4]。ポリマー組成はフッ素分析により決定し、仕込み組成とポリマー組成の関係から TFE とエチレンのモノマー反応性比と交互性(モノマー連鎖分布)が以下の如く算出できる[5-7]。

TFE モノマー(T)とエチレンモノマー (E) との共重合は、次の4つの成長反応からなる。



ここで  $\sim T \cdot$  は共重合体の TFE 末端、 $\sim E \cdot$  は E 末端である。 $k_{ij}$  はこれらモノマーの共重合反応速度定数である。反応速度が末端基のみに依存すると仮定すると、モノマー組成とポリマー組成の関係は Mayo-Lewis の式(1-5)で示される[8]。

$$f = (r_1 F + 1) / (r_2 / F + 1) \quad (1-5)$$

ここでモノマー1、2はそれぞれ TFE、エチレン、 $f$ はポリマー組成比  $P_1/P_2$ 、 $F$ はモノマー組成比  $M_1/M_2$  であり、モノマー反応性比  $r_1$ 、 $r_2$  は、以下で示される。

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad (1-6)$$

$$r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (1-7)$$

モノマー反応性比は、モノマー組成とポリマー組成の関係より Fineman-Ross 法により求められる[9]。この数値が1に近い時はランダム性が高く、1より小

さいほど交互性が高い。

また、モノマー単位の連鎖分布は、以下の如く算出できる[10]。

$$F_{11}(\text{TFE-TFE}) = r_1 F / (r_1 F + 2 + r_2 / F) \quad (1-8)$$

$$F_{12}(\text{TFE-E}) + F_{21}(\text{E-TFE}) = 2 / (r_1 F + 2 + r_2 / F) \quad (1-9)$$

$$F_{22}(\text{E-E}) = r_2 / F / (r_1 F + 2 + r_2 / F) \quad (1-10)$$

$$F_{11}(\text{TFE-TFE}) + F_{12}(\text{TFE-E}) + F_{21}(\text{E-TFE}) + F_{22}(\text{E-E}) = 1 \quad (1-11)$$

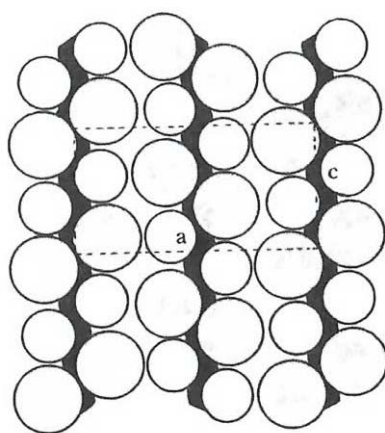
交互割合は、 $F_{12}(\text{TFE-E}) + F_{21}(\text{E-TFE})$  であり、これが 1 に近いほど交互性が高い。

Modena の報告では、ETFE ポリマーの交互性は非常に高く、重合温度が低いほど交互性が高くなる。65°Cでのモノマー反応性比は、 $r_1 = 0.045$ 、 $r_2 = 0.14$  であり、-30°Cでは  $r_1 = 0.013$ 、 $r_2 = 0.10$  とされた[5]。同様に山辺らの検討では、65°Cで  $r_1 = 0.06$ 、 $r_2 = 0.14$  と報告されている[6]。TFE 系交互共重合については、エチレン以外のコモノマーについても検討されており、イソブチレンやプロピレンの場合でモノマー反応性比がより小さな値となり、交互割合がより高くなる[7]。またクロロトリフルオロエチレンとエチレンとの交互共重合体も TFE 系と同程度のモノマー反応性比が算出されている[11]。TFE50mol%での交互割合は、Modena[5] と Starkweather[12]により報告されており、それぞれ 0.93, 0.92 と算出されている。また English らにより、 $^{19}\text{F-NMR}$  によっても確かめられており、TFE50mol%では交互連鎖割合は約 0.94 となる[13]。ポリマーの分子量とその分布については Chu らにより、光散乱測定によって重量平均分子量は 50-120 万で分子量分布は  $M_w/M_n = 1.3$  と極めて狭いと報告された[14]。これらの NMR や光散乱測定は、ポリマーを高温(250-290°C)のアジピン酸イソブチル に溶解して測定している。

1970 年代初めより、2 元ポリマーの結晶構造や結晶相転移、融点や熱分解温

度、動的粘弾性挙動やガラス転移温度について研究が行われた。

結晶構造については、先ず Wilson らにより TFE50mol%組成の 2 元ポリマーを用いて検討された。室温の X 線広角散乱測定 (WAXD) により結晶構造は斜方晶または単斜晶であり、結晶の密度は約  $1.9\text{g/cm}^3$ 、結晶格子定数は、 $a = 9.6 \text{ \AA}$   $b = 9.25 \text{ \AA}$   $c = 5.0 \text{ \AA}$   $\gamma = 96^\circ$ 、分子鎖コンホメーションは平面ジグザグ型であると報告された。結晶部の分子配列の b 軸投影図を図 1-2 に示す[15]。密な充填構造であり強い分子間力が期待される。



(a) b軸投影図

Figure1-2 結晶中の分子配列：b 軸投影図（大きな丸がフッ素、小さな丸が水素） [15]

次いで谷上らは、市販の ETFE ポリマーを用いて、WAXD の温度依存性の検討により結晶構造と結晶相転移現象について知見を得た。室温での結晶単位格子は斜方晶で、 $a = 8.57 \text{ \AA}$   $b = 11.20 \text{ \AA}$   $c = 5.04 \text{ \AA}$   $\gamma = 90^\circ$ 、コンホメーションは平面ジグザグ型であり、図 1-3 に示す如く、斜方晶ポリエチレンの充填構造に似た構造をとり、1 軸延伸を行うと擬六方晶となる。また高温では六方晶に可逆的に相転移する一次転移現象であると報告した。[16,17]。この市販の ETFE ポリマーは、2 元ポリマーではなく、長側鎖を有する第 3 モノマーを少

量含む 3 元ポリマーであるが、結晶構造の議論としては有効であり、後に Corradini、田代らにより 2 元ポリマーで同様の現象が確認されている。後述するように、長側鎖は結晶格子より排除されており、結晶構造は 2 元ポリマーに近いことから上述を裏付けるものである。

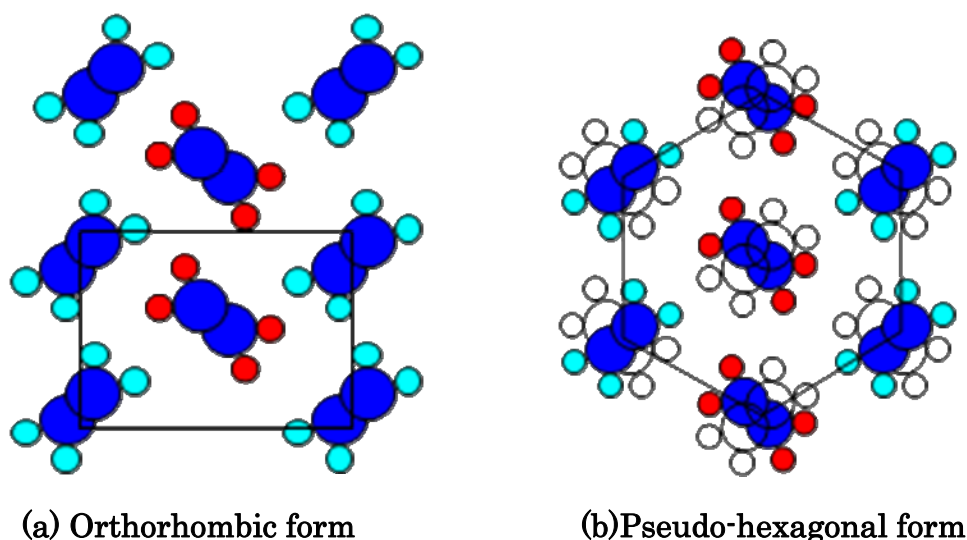


Figure1-3 Crystal structure of (a) orthorhombic and (b) pseudo-hexagonal forms of ETFE copolymer

1989 年には Corradini らにより TFE 組成 50mol% から 80mol% の 2 元ポリマーについて構造の検討がなされ斜方晶から六方晶への転移温度は TFE 組成が増大すると低下し、TFE80mol% では結晶転移は消失し六方晶のみとなること、また室温における結晶化度は、TFE 組成が変動しても 50 - 55% とほぼ一定で変化しないと報告された[18,19]。

田代、Phongtamrug らは、TFE 組成 39~71mol% の 2 元ポリマーを用い、1 軸延伸試料の広角 X 線回折測定 (WAXD)、小角 X 線散乱測定 (SAXS)、IR・ラマン分光測定での検討より、TFE50mol% 組成ポリマーの低温型結晶構造は単斜晶であり、高温型は擬六方晶であるとした。また TFE 組成増大に伴う転移温

度の低下は、嵩高い TFE 連鎖の存在により結晶単位格子が広がることで熱運動が容易になるためであるとしている[20-22]。更に 2011 年、田代、船木らは TFE 組成 50mol%ポリマーの 1 軸延伸試料を用いて 2 次元 X 線回折測定を行い、室温での結晶単位格子は、 $a = 8.46 \text{ \AA}$   $b = 5.67 \text{ \AA}$   $c = 5.00 \text{ \AA}$   $\alpha = 83.0^\circ$   $\beta = 97.0^\circ$   $\gamma = 89.7^\circ$  と報告した。結晶構造は三斜晶であり、C 軸投影図では単斜晶と同じであり斜方晶に近い。ポリマー鎖の結晶内分子配列を図 1-4 に示す[23]。

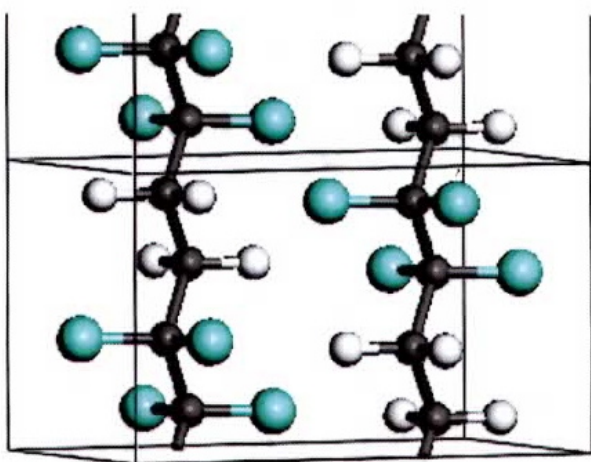


Figure1-4 Molecular arrangement in crystal phase

動的粘弾性挙動については、1973 年に Starkweather により TFE50mol%組成の 2 元ポリマーを用いて検討された。貯蔵弾性率の温度依存性測定においては、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の 3 つの緩和があることが報告された。急冷試料においては夫々約 110、-25、-120°C である。 $\alpha$ 、 $\gamma$  緩和のピークは非晶部の緩和に帰属され、 $\beta$  緩和は結晶部の緩和とされた[12]。その後、西村により数種類の TFE 組成の 2 元ポリマーを用いて検討され、 $\alpha$  緩和ピーク温度はガラス転移温度であり、等モル組成で最大となること、 $\alpha$  緩和と  $\beta$  緩和の間に  $\alpha'$  緩和がありこれも結晶部に由来するとされた。また低温での衝撃強度が高い理由は主鎖の局所運動による  $\gamma$  緩和の存在に依るとされた[24]。この  $\alpha'$  緩和は、谷上や Corradini により

詳細に検討された結果、緩和ではなくむしろ斜方晶から六方晶への結晶転移とされた[17,18]。α'緩和ピークは結晶転移挙動と同様に、TFE 組成の増大により低温側にシフトし、TFE80mol%以上ではこのピークが消失する [18]。以上の如く、緩和挙動と相転移の関係や TFE 組成の相転移温度への影響について検討が行われたが、貯蔵弾性率への TFE 組成の影響についての系統的な報告はない。

融点、熱分解開始温度については、Modena、山辺により TFE の組成 40-60mol%の 2 元ポリマーについて検討され、融点は TFE50mol%の組成で最大値約 280°Cであり、熱分解開始温度は 50mol%以上で急激に上昇すると報告された[5,25]。熱分解開始温度については、50mol%以上で、エチレン連鎖が減少することで熱分解が抑制されると報告している[5]。融点の最大値の生ずる原因としては、平面ジグザグコンホメーション構造が TFE またはエチレン組成の増大により局部的に乱れ、その結果融点が低下することによるとしている[18]。その後より広い TFE 組成範囲での検討により TFE70mol%前後に融点の極小値があると報告された[18,26]。しかし極大値と極小値を有するというユニークな挙動の原因については検討されていない。

共重合体の融点に関する理論式については Flory が式 1-12 を提案しているが [27]、この式はモノマーが結晶部から排除されるとして導かれた式である。Eby は側鎖を有するフッ素ポリマーである TFE と HFP(CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)) 共重合体の融点について検討し、HFP は結晶部にも存在し一種の結晶欠陥として作用するとして、新たに共重合体の融点の式 1-13 を導いた[28]。この式はフローリーの理論式と類似した式であった。

$$\text{Flory の式: } 1/T_m = 1/T_{m0} - (R/\Delta H) \ln X_a \quad (1-12)$$

$$\text{Eby の式: } 1/T_m = 1/T_{m0} - \alpha \ln X_b \quad (1-13)$$

ここで  $X_a$  は主モノマーのモル分率、 $X_b$  はコモノマーのモル分率であり、 $R$  はガス定数、 $\Delta H$  はホモポリマーの平衡融解熱、 $\alpha$  は定数である。本研究では、TFE50~67mol%の領域では完全交互ユニットを主モノマーとし、TFE ユニットのモノマーとしたランダム共重合体とみなせることから、この修正 Flory の式を用いて完全交互ポリマーの融点 ( $T_{m0}$ ) を推算した。

ガラス転移温度については、動的粘弾性測定より、融点と同様に TFE50mol% に極大値があることが報告されたが極小値については報告されていない[18]。又、融点と同様、そのユニークな挙動の原因については検討されていない。共重合体のガラス転移温度の推算に関しては、植松による修正 Gibbs-Dimazio の式 1-14 が知られている[29]。

$$\text{植松の式： } T_g = f_{aa} T_g^a + f_{bb} T_g^b + f_{ab} T_g^{ab} \quad (1-14)$$

$f_{aa}$ ,  $f_{bb}$ ,  $f_{ab}$  はそれぞれ E-E, TFE-TFE, TFE-E の連鎖割合であり、 $T_g^a$ ,  $T_g^b$ ,  $T_g^{ab}$  はそれぞれ連鎖 E-E, TFE-TFE, TFE-E のガラス転移温度である。本研究ではこの式を用いて、完全交互ポリマーの  $T_g$  ( $T_g^{ab}$ ) を推算した。

### 1-3.ETFE 3 元共重合体の合成と物性

既に述べたように、高温での機械的特性を改善するために第 3 モノマーの導入が検討された。第 3 モノマーの選定において、TFE、エチレンモノマーとの共重合性、耐熱・耐薬品性への影響、高温での引っ張り破断特性等の観点で検討された。共重合性についてはオレフィンやビニルエーテルが好ましく、先ず六フッ化プロピレン (HFP、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ) が検討され、改善効果が認められたが不十分であった。側鎖長の長いパーフルオロブテンなどは通常条件では共重合しないことから、長側鎖を有するパーフルオロビニルエーテルモノマーが検討された。パーフルオロプロピルビニルエーテル (PPVE、 $\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$ ) は共重合性、改善効果ともに優れたモノマーであるが、モノマーが比較的高価で

ある。一方部分フッ素化オレフィン ( $\text{CH}_2=\text{CHC}_n\text{F}_{2n-1}$ ) は比較的安価であり、共重合性、改善効果とも優れたモノマーであるとされている。代表的な例としては、ヘプタフルオロブテン ( $\text{CH}_2=\text{CHC}_2\text{F}_5$ ) やノナフルオロヘキセン (NFH、 $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_9$ ) がある。これらの第 3 モノマーの添加により、高温での引っ張り破断伸度とストレスクラック性が改善された。改善効果は第 3 モノマー含有量と分子量に依存している [2]。

Corradini らは、TFE/E 組成比が 1.1 の 2 元ポリマーに第 3 モノマーとしてパーフルオロプロピルビニルエーテル ( $\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$ ) を導入した 3 元ポリマーの結晶構造の検討を行っている。第 3 モノマーの添加とともに低温型の結晶構造は斜方晶から擬六方晶に変化するとしている。同時に結晶化度、結晶サイズが著しく小さくなり、高温での引っ張り破断伸度が向上すると報告している [19]。しかし動的粘弾性挙動への側鎖長や側鎖含有量の影響についての系統的な報告はされていない。

安藤らは、NMR を用いて市販の 3 元ポリマー(長側鎖を有する第 3 モノマーを含有)の結晶転移に伴うコンホメーション変化の挙動について報告している [30]。

また船木らは、第 3 モノマーとして短い  $\text{CF}_3$  側鎖を有する HFP ( $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ) と長い  $\text{C}_4\text{F}_9$  側鎖を有する NFH ( $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_9$ ) を選び、比較して検討した。この 3 元ポリマーの WAXD、SAXS、示差熱分析測定 (DSC) を行い、結晶転移挙動を報告した。 $\text{CF}_3$  側鎖の導入により結晶転移温度は著しく低下する。一方  $\text{C}_4\text{F}_9$  側鎖の場合、2 元ポリマーと比べて結晶転移温度は大きくは変化しない。この現象は、図 1-4 に示すごとく  $\text{CF}_3$  側鎖は結晶格子内に取り込まれることにより結晶単位格子が広がり、ポリマー鎖の熱運動が容易になり転移温度が低下する。一方、 $\text{C}_4\text{F}_9$  側鎖は非晶部または結晶部表面に排除され、従って結晶構造

と結晶単位格子の大きさや分子鎖の運動性はほとんど変化しないことに依ると提案した[31]。従来、動的粘弾性挙動への側鎖長や側鎖含有量の影響については検討されていない。本研究では上述の側鎖の結晶内取り込み・排除の視点から説明を行う。

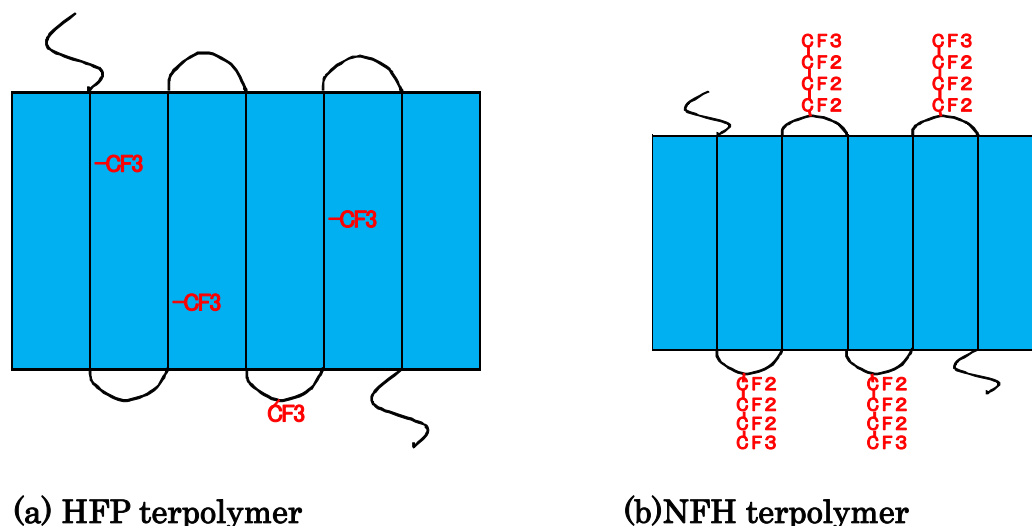


Figure1-4 Location of the side chain in crystal region of

(a) HFP terpolymer and (b) NFH terpolymer

パーフルオロフッ素ポリマーにおける側鎖の影響については、Eby らにより TFE と HFP 共重合ポリマー (FEP) において検討されている。側鎖  $\text{CF}_3$  は結晶格子内に取り込まれると報告され [28]、また結晶転移温度についても、低温型から高温型への転移温度は HFP の増大とともに低温側にシフト( $19^\circ\text{C}$ から  $-30^\circ\text{C}$ )すると報告している[32]。また Marigo らは TFE と HFP( $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ) および PPVE ( $\text{CF}_2=\text{CFOC}_3\text{F}_7$ ) 共重合体における側鎖の取り込について検討し、側鎖  $\text{CF}_3$  は結晶格子内に取り込まれるが側鎖  $\text{OC}_3\text{F}_7$  は非晶部に排除されると報告している[33]。

同様な検討が側鎖を有する炭化水素ポリマーであるエチレンと  $\alpha$  オレフィンとの共重合体についても検討されている。

エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体： $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-(\text{CH}_2\text{CHC}_n\text{H}_{2n-1})_m-$

$\alpha$ オレフィンの含有量が増大すると融点は低下するが、側鎖の長さにより融点の低下率は異なることが報告されている[34]。すなわち炭素数1の側鎖のプロピレンの場合で融点の低下率は相対的に小さいが、側鎖の炭素数が大きくなるに従いその低下率が大きくなる。これは側鎖長が長くなると側鎖が結晶部から排除される割合が大きくなり、ラメラ厚みがより薄くなることによるとされている。

このようにパーフロオロフッ素系ポリマーやエチレン系ポリマーについても側鎖長の取り込み・排除について検討されているが、動的粘弾性挙動への側鎖長や側鎖含有量の影響についての系統的な報告はされていない。

融点への第3モノマーの影響については、PPVE (OC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>側鎖) を共重合することにより融点が低下することは特許に報告されている[4]が、系統的な検討はなかった。2008年に船木らにより初めて系統的な検討が行われた。先に述べたようにHFP (CF<sub>3</sub>側鎖) とNFH (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>側鎖) を導入した一連の3元ETFEポリマーの検討により、融点の低下は同一側鎖含有量では長い側鎖のNFHの方が大きく、これはラメラ厚みの低下と結晶表面の構造の乱れに依ることが明らかとなった[30]。

#### 1-4. 本研究の目的

本研究の究極の目的は、ETFEポリマーの高性能化のために、ポリマー設計に関する知見を得ることである。設計技術としては、E/TFE組成や第3、第4モノマーの構造・添加量などの化学組成の最適化技術、核剤や熱処理や延伸技術等の加工技術、補強材による複合化技術等であり、これらを駆使することで目標の物性を得ることができる。第一は化学構造（主鎖と側鎖）と物性の関係の本質を把握することが必要である。

ここまで述べたように、ETFE ポリマーは耐熱性の観点から TFE 組成は 50~60mol%程度が好ましく、熱ストレスクラック性改善のため長側鎖を有する第 3 モノマーの添加が好ましいことが判っている。しかし、材料デザインにとって大変重要であるポリマーの剛性すなわち弾性率は、どのような構造因子に支配されているかについては検討されていない。

本研究の目標は ETFE ポリマーの TFE 組成（主鎖構造）ならびに側鎖長が弾性率と相転移挙動に及ぼす影響について明らかにすることである。

TFE 組成（主鎖構造）の相転移挙動への影響については、既に述べたように多くの検討が行われており、融点とガラス転移温度は TFE 組成 50mol%で極大値を示し、結晶転移温度は極大値を示さず TFE 組成が増大するに従い低下する。しかしこれらの相転移挙動の生ずる原因や弾性率との関係について系統的な研究はなされていない。本研究において高 TFE 組成で弾性率の特異な挙動が観測され、この挙動を含めてその原因について検討を行う。

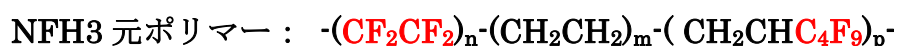
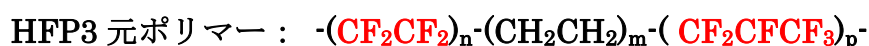
側鎖の長さについては、上述したように側鎖の炭素数 1 の場合、ETFE 共重合体ばかりでなく、直鎖結晶ポリマーであるパーフルオロフッ素ポリマーやエチレン系ポリマーにおいても側鎖は結晶格子内に取り込まれやすいことが判っている。しかし、側鎖の長さが弾性率にどのように影響するかについては、系統的な検討はされておらず、本研究は直鎖結晶ポリマーへの鎖長の異なる側鎖の導入による弾性率への影響について初めての系統的な研究である。

#### 1-5. 本研究の概要

測定に用いた 2 元 ETFE ポリマーは、従来検討された組成より広い E/TFE 組成のポリマーを合成した。2 章において詳述するが、山辺らの合成方法[6]と同様に、圧力容器を用い、フッ素系溶媒と開始剤としてパーオキシエステルを用い 65°Cで重合を行った。重合中のポリマー組成を一定に保つために、消費さ

れたモノマー量を補給してモノマー組成を一定に保ち、TFE 組成 39 ~ 71mol% の組成分布の少ないポリマーを合成し測定試料とした。このような共重合ポリマー組成を一定に保つため重合方法は、通常工業的に用いられている。

3元 ETFE ポリマーの第3モノマーとしては、側鎖長の異なる六フッ化プロピレン (HFP、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ ) とノナフルオロヘキセン (NFH、 $\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{F}_9$ ) について検討する。2元共重合と同様に消費されたモノマー量を補給することでモノマー組成を一定に保った。エチレン含有量は  $45 \pm 1\text{mol}\%$  に制御し、NFH は 0.8 - 2.5mol%、HFP は 2.7 - 8.5mol% の3元ポリマーを合成して試料とした。



これら試料を用いて、弾性率の温度依存性、結晶格子面間隔の温度依存性、結晶転移温度、ガラス転移温度及び融点などの相転移温度測定し、TFE 組成及び側鎖の影響について検討する。

第2章においては、TFE 組成 (主鎖構造) の影響について検討した。TFE 組成 39 - 71mol% の2元ポリマーの動的粘弾性測定、広角 X 線回折測定を行い、弾性率の TFE 組成依存性についてモノマー配列の交互連鎖割合の観点から解析した。TFE 65mol% 以上では結晶転移温度が室温付近に低下し、この転移温度で弾性率の急激な低下が観察され、TFE 70mol% 以上のポリマーは室温においても著しく軟化する。この特異な現象について検討する。

第3章においては、融点とガラス転移温度の特異な挙動について検討した、TFE 50mol% で極大値、TFE 70mol% 付近に極小値が存在する特異な挙動を示すことから、TFE 組成、交互連鎖割合の観点から解析する。仮想的完全交互ポリマーを仮定して解釈を試み、この完全交互ポリマーの融点とガラス転移温度を推算し、それぞれ修正 Flory 式、修正 Gibbs-Dimazio 式を用いて検証する。

これらの結果から、ETFE ポリマーは、仮想的完全交互モノマーユニットに TFE またはエチレンがランダム共重合したポリマーであることを示す。

第 4 章においては、側鎖の影響について検討した。CF<sub>3</sub> 側鎖 (HFP モノマー) や C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖 (NFH モノマー) を導入した 3 元ポリマーを用いて側鎖長の影響を検討する。従来 3 元ポリマーの合成において組成を制御しながら広い組成範囲のポリマーを合成することは容易ではなく、これまで弾性率に及ぼす側鎖長の影響を系統的に検討した例はない。C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖を含有する 3 元ポリマーでは、少量の第 3 モノマー添加でガラス転移温度、結晶化度は著しく低下し、また弾性率は結晶化度に依存して低下する。一方、CF<sub>3</sub> 側鎖を含有する 3 元ポリマーでは、弾性率はその含有量や結晶化度にほとんど依存しない。この特異な現象を側鎖の結晶格子内取り込み・排除の観点から検討する。

第 5 章では本研究の総括を行う。

## 参照文献

- [1] 里川孝臣 機能性含フッ素高分子 1982 ; 4
- [2] フッ素樹脂ハンドブック 1990; 464.
- [3] 旭硝子 特開昭 6-157609、特開昭 6-184239
- [4] Du Pont 特公昭 47-23671
- [5] Modena M, Garbuglio C, Ragazzini M. J Polym Sci. Polym Lett. 1972; 10: 153.
- [6] Miyake H, Yamabe M. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.,Ltd. 1980;30:51
- [7] Wall L. A. J Polym Sci. Polym Phys. 1974;12: 1303.
- [8] Mayo F.R, Lewis F.M J Amer. Chem. Soc., 1944 ; 66 : 1594
- [9] Fineman M, Ross S D, J Polymer Sci., 1950; 5 : 269
- [10] Wall F T, J Amer. Chem. Soc., 1944 ; 66 : 2050
- [11] Ragazzini M. Garbuglio C. Carcano D. Minasso B. Cevidalli Gb. European Polymer J 1967; 3: 129
- [12] Starkweather Jr. H. W. J Polym Sci. physics 1973; 11: 587.
- [13] English A. D., Garza O.T. Macromolecules 1979; 12: 352
- [14] Chu B. Wu C. Macromolecules 1986; 20: 93
- [15] Wilson F. C, Starkweather Jr. H. W. J Polym Sci. physics 1973; 11: 919.
- [16] Tanigani T, Yamaura S, Matsuzawa S, Ishikawa M, Mizoguchi K. Polymer 1986; 27: 1521.
- [17] Tanigani T, Yamaura S, Matsuzawa S, Ishikawa M, Mizoguchi K. Polymer 1986;27:999.
- [18]Iuliano M, Rosa De C, Guerra G, Petraccone V, Corradini P.

- Macromol.chem. 1989; 190: 827.
- [19] Aniello D'C, Rosa DeC, Guerra G, Peteraccone V, Corradini P. Polymer 1995; 36: 967.
- [20] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K, Aida S. Macromol Symp. 2006; 242: 268.
- [21] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K, Aida S. Polymer 2008; 49: 561.
- [22] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K. Polymer 2008; 49: 5072.
- [23] Funaki F, Phongtamrug S, Tashiro K. Macromolecules 2011, 44, 1540
- [24] Nishimura H. Yamabe M. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.,Ltd. 1974;24:59
- [25] Yamabe M. Miyake H, Ukihashi H, Tabata Y Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.,Ltd. 1973;23:61
- [26]Galperin Ye.L. Tasvankin D.Ya. Vysokomol Soyed. 1976; A18: 2691
- [27] Flory P J. Principle of Polymer Chemistry, Cornell Univ Press, New York, 1953
- [28] Eby R K. J Appl Physics 1963; 34:2442
- [29] Uematsu I. Rep. Prog. Polymer Phys Japan 1965; 8: 111
- [30] Aimi K, Ando S. Magn Reson Chem. 2004; 42: 577.
- [31] Funaki A, Arai K, Aida S, Phongtamrug S, Tashiro K. Polymer 2008;49:5497.
- [32] Weeks J J, Snches I C, Eby R K. Plymer 1981; 21: 325
- [33] Marigo A, Marega C, Zannetti R, Ajroldi G, Macromolecules 1996; 29 :2197

[34] Hosoda S, Nomura H, Gotoh Y, Kihara H. *Polymer* 1990; 31:1999

## 第 2 章

# ETFE の動的粘弾性挙動に及ぼす TFE 組成の影響

## 2-1 緒言

ETFE ポリマーは、エチレンと TFE が交互に並んだユニットからなる交互共重合体として知られている。交互ポリマーの物性はランダムポリマーとは著しく異なることから、交互ユニットの割合を規定している E/TFE の組成の物性への影響を明らかにすることは非常に重要である。本章では、ETFE ポリマーの弾性率と相転移挙動への交互連鎖割合の影響について述べる。

既に述べたように貯蔵弾性率の温度依存性において、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  の 4 つの緩和が報告されている [1, 2]。 $\alpha$ 、 $\gamma$  緩和は非晶領域の緩和であり、 $\alpha$  緩和はガラス転移温度、 $\gamma$  緩和は主鎖の局所運動によるとされている。また  $\alpha'$ 、 $\beta$  緩和は結晶領域の緩和であり、 $\alpha'$  緩和は低温型から高温型への結晶相転移による緩和とされている [3-10]、ブロードな  $\beta$  緩和の詳細は不明である。また TFE 組成の相転移挙動への影響については、TFE 組成の増大により  $\alpha'$  ピークが低温側にシフトし、TFE 80mol% 以上では消失することが報告された [5] が、その原因も含めて詳細な報告はなされていない。

以上の如く ETFE ポリマーの貯蔵弾性率については、結晶相転移における構造変化と非晶領域でのガラス転移温度変化の影響を受ける。

結晶相転移はポリマー鎖を軸とした回転運動やトランス-ゴーシュのコンホメーション変化に由来し、転移温度は TFE 組成に依存していることが赤外・ラマン分光測定や熱分析、X 線回折測定により明らかになっている [5, 6, 12, 13]。この結晶構造については、既に述べたように、低温型は単斜晶（斜方晶）であり、高温型は擬六方晶（六方晶）であると報告されている [3, 5, 12, 13]。

同様に融点やガラス転移温度も TFE 組成に依存して変化する [5, 13]。また動的粘弾性挙動に影響する結晶化度は、TFE 組成に依らず 50 - 55% とほぼ一定で変化しない [5]。しかし、上述の相転移挙動と動的粘弾性挙動との関係については詳細な報告はなされていない。

本章では広い組成範囲の2元ポリマーについて動的粘弾性測定 (DMA)、広角 X 線回折測定 (WAXD) を行い、動的粘弾性と結晶面間隔の温度依存性を比較し、弾性率と結晶構造変化との関係について考察した。特に、TFE 組成 65 mol%以上における弾性率の特異な挙動について TFE 組成並びにモノマー配列の交互連鎖割合の影響について述べる。またこの挙動について、弾性率の力学モデルを用いて説明を試みた。

従来このような研究は報告されておらず、ETFE 共重合体の物性を理解するための重要な情報を提供するはずである。

モノマー配列の交互連鎖割合については1章で記述したように、モノマー組成、ポリマー組成とモノマー反応性比より算出した。モノマー反応性比は TFE がモノマー1、エチレンがモノマー2で、 $r_1$ 、 $r_2$ はそれぞれ0.06、0.14である。図2-1に示すごとく交互連鎖割合は TFE 50 mol%のとき、最大値0.92となり、ポリマーのモノマー連鎖分布は以下の如く表すことができる。



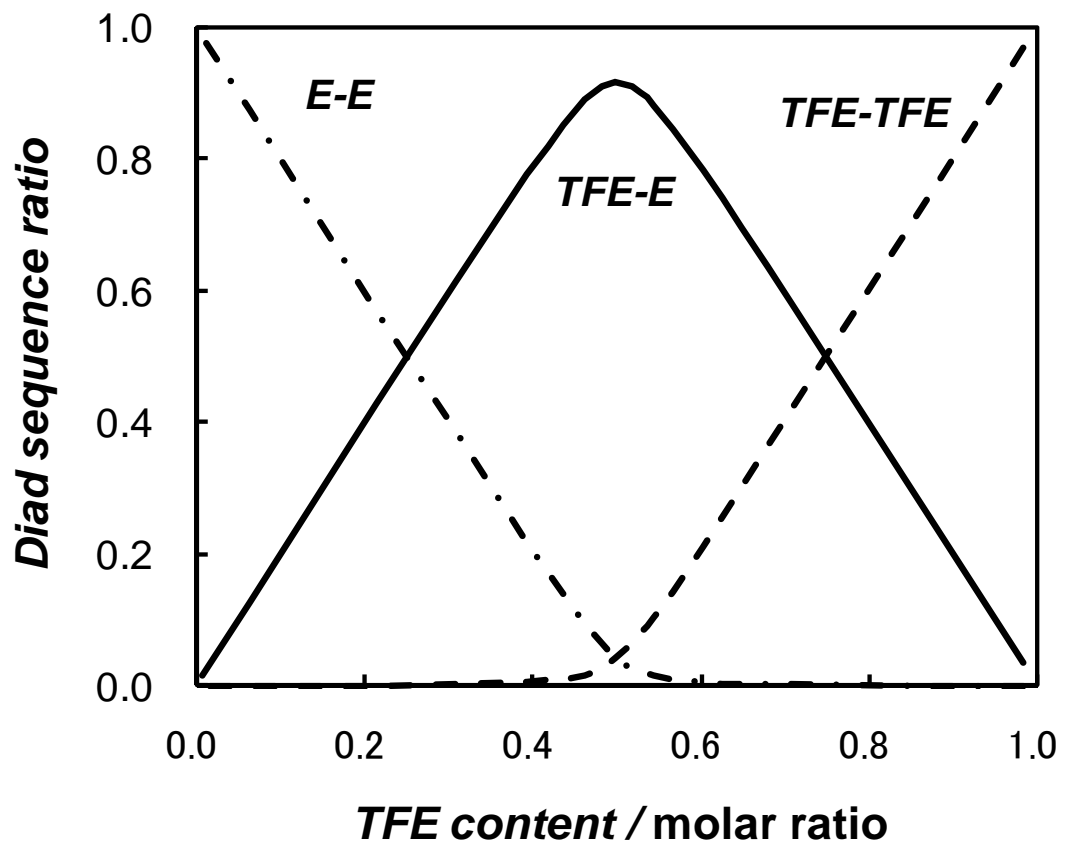


Figure 2-1 Diad sequence ratios calculated for ETFE copolymer, where the monomer reactivity ratios  $r_1=0.06$  and  $r_2=0.14$  were used (TFE is the monomer 1 and E is the monomer 2 )

## 2-2 実験

ETFE 共重合体は一般的にフロン溶媒中、有機過酸化物を開始剤としてラジカル重合で合成される[14-18]。本 ETFE 共重合体の製造方法の詳細は公開することはできないが、山辺らの合成方法と同様に合成した[17]。その概要を以下に記載する。

1L の圧力容器に TFE モノマー、エチレン、フッ素系溶媒と開始剤としてパーオキシエステルを仕込み、溶媒中の溶存酸素を除去するため凍結・脱気を繰り返したのち 65℃まで昇温し重合を開始する。重合中のポリマー組成を一定に保つために、消費されたモノマー量を混合ガスとして補給することで初期圧力を保持し、モノマー組成を一定に保った。消費されたモノマー組成は共重合反応を初期で停止したポリマー組成から確認した。生成ポリマー量は補給ガス重量から推算し目標ポリマー量に達した時に、冷却及び残存モノマーを系外に除去することにより重合を停止する。ポリマーをフッ素系溶剤で充分洗浄後、減圧乾燥し白色パウダーのポリマーを得る。TFE 組成 39 ~ 71mol%のポリマーを合成し測定試料とした。分子量 ( $M_w$ ) は溶融ポリマー粘度の指標として (株) 東洋精機製のメルトインデクサーを用いて 300℃での溶融ポリマーの容量流速 ( $Q, \text{mm}^3/\text{sec}$ ) を測定し、溶融粘弾性により測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と容量流速との関係式より、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は概ね 50-100 万である。共重合組成はフッ素元素分析により決定した。共重合組成曲線を図 2-2 に示す。図 2-2 の実線は、モノマー反応性比 ( $r_1 = 0.06$ 、 $r_2 = 0.14$ ) からの理論曲線であり、実験データはほぼこの曲線上にあり、本試料のモノマー連鎖分布を算出するに際して、このモノマー反応性比を用いた。以後ポリマーの表記は、例えば TFE 50 mol% の ETFE ポリマーは TFE50 ポリマーとする。PTFE 試料は、市販の切削フィルムを用いた。

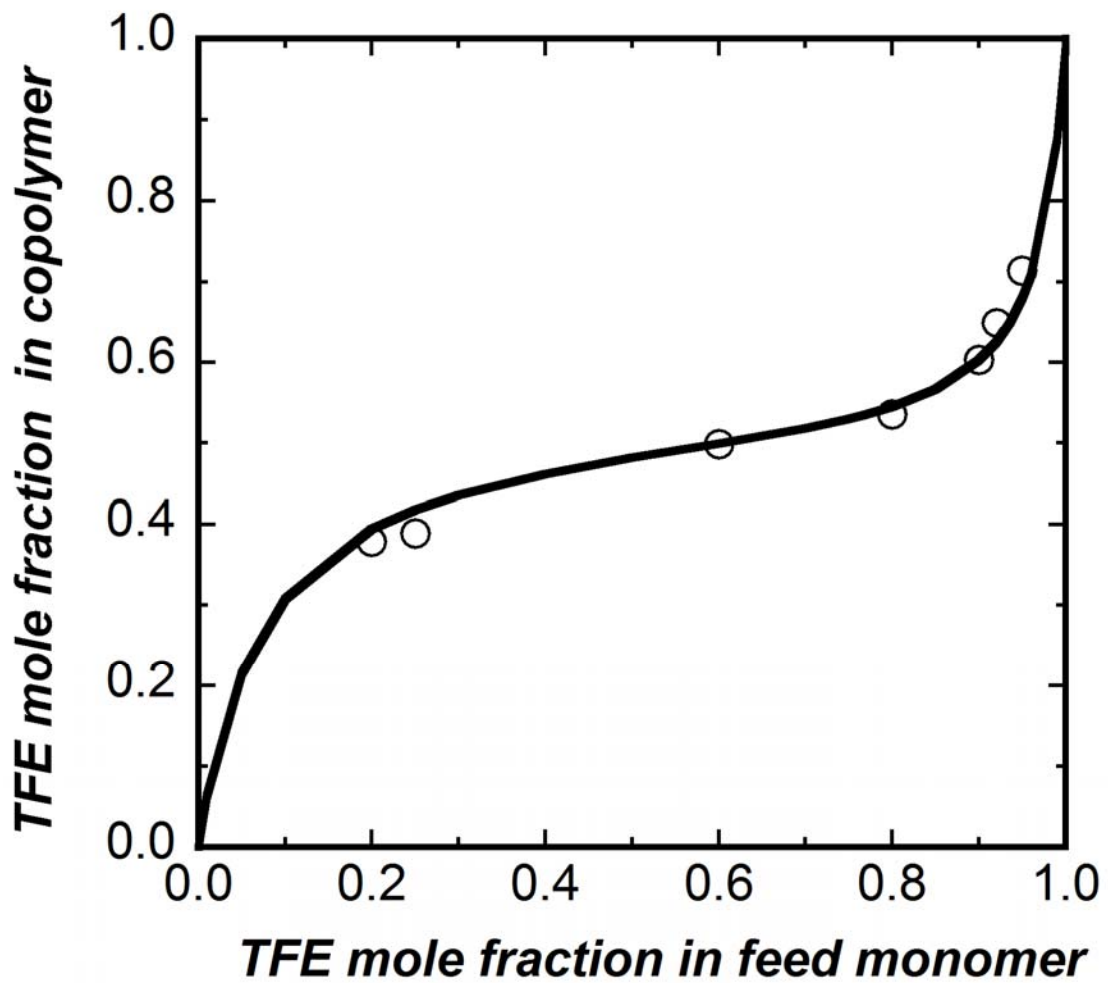


Figure 2-2 Copolymer composition as a function of monomer composition: Solid line is the copolymer composition curve by  $r_1 = 0.06$  and  $r_2 = 0.14$  and experimental data is indicated by circle.

試料としては、300℃で溶融プレスした後、水冷プレスにて急冷した無配向フィルム（厚さ約 200 μm）、及び 2℃/分で室温まで徐冷した無配向フィルム（厚さ約 200 μm）を作成し、測定に供した。融点は、DSCQ100 (TA instrument inc.) により測定した。サンプルを 320℃に加熱した後 25℃まで冷却し、再加熱時の吸熱ピークを融点とした。昇温、冷却速度は共に 10℃/分である。TFE65 ポリマーの 2 回目の昇温曲線を図 2-3 に示す。融点の他に 43℃付近に結晶転移による吸熱ピークが認められる。

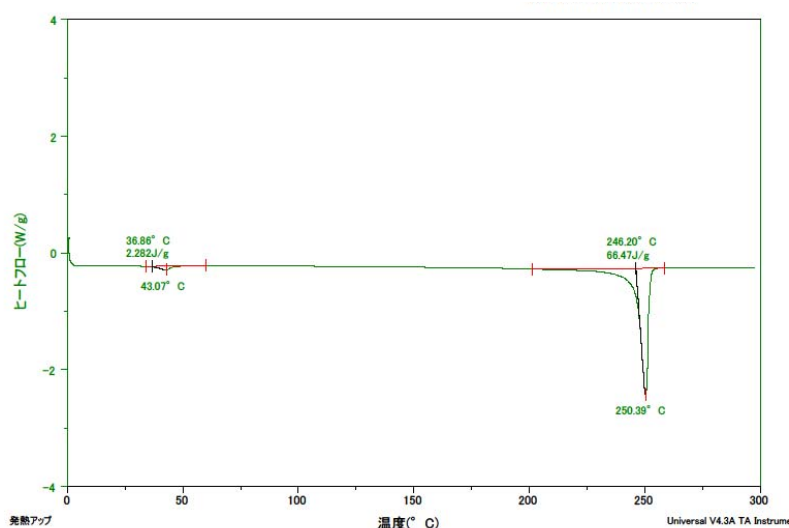


Figure 2-3 DSC diagram of TFE65 polymer. (2<sup>nd</sup> heating)

貯蔵弾性率と  $\tan \delta$  は、アイティー計測 (株) のレオメーターDVA200 を用い、35、10、1Hz の周波数にて、2°C/分の昇温速度で-150°Cより 200°Cまで測定し、 $\tan \delta$  ピーク温度をガラス転移温度とした。

結晶化度はリガク (株) の RINT2500 広角 X 線回折測定装置を用いて室温にて測定し、結晶と非晶のピーク分離を行い算出した。また結晶格子面間隔の温度依存性は、リガク (株) の RINT/TTRIII を用いて-40°Cから 200°Cまで 2°C/分の昇温速度で測定した。TFE54 ポリマーの室温での結晶、非晶ピーク分離の例を図 2-4 に示す。

表 2-1 に使用したポリマーの組成、熔融ポリマーの容量流速、融点 ( $T_m$ )、結晶転移温度 ( $T_c$ )、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を示す。

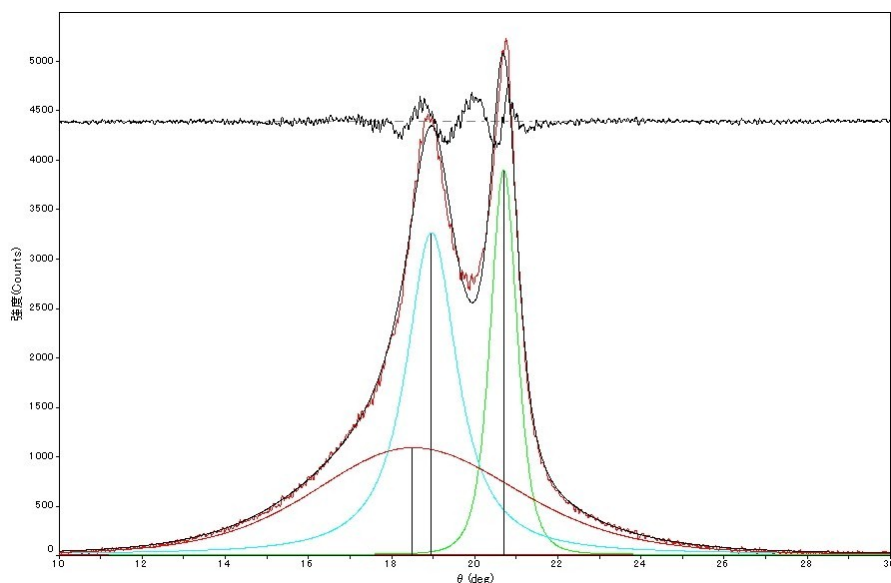


Figure 2-4 Peak separation of WAXD pattern for evaluating crystallinity of TFE54 polymer.

Table 2-1

## Composition and physical properties of ETFE copolymers

	Polymer composition / mol%		Q mm <sup>3</sup> /sec	Mw 万	T <sub>m</sub> °C	T <sub>g</sub> °C
	TFE	E				
TFE 39	38.9	61.1	3.1	96	233	63
TFE 50	50.0	50.0	36.0	47	282	132
TFE 54	53.5	46.5	9.3	70	277	125
TFE 60	60.2	39.8	9.1	70	262	未測定
TFE 65	64.9	35.1	9.0	70	250	95
TFE 71	71.4	28.6	9.6	69	252	101

## 2-3 結果と考察

## 2-3-1 動的粘弾性挙動への測定周波数及び熱履歴の影響

TFE50 ポリマーの急冷試料を用いて、測定周波数 35、10、1Hz にて測定した貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と  $\tan \delta$  ( $=E''/E'$ 、 $E''$ :損失弾性率) の温度依存性を図 2-3 に示す。既に報告されているが、 $\alpha$ 、 $\gamma$  緩和ピーク温度が周波数に依存していることから粘性項を含む非晶領域の緩和であり、 $\alpha$  緩和はガラス転移温度である。 $\alpha'$ 、 $\beta$  緩和は周波数に依存せず弾性体である結晶領域の緩和に依るものである。

TFE50 ポリマーの急冷試料と徐冷試料を比較して図 2-5 に示す (測定周波数:10Hz)、結晶化度は夫々49、65%である。 $\alpha'$ と $\beta$ 緩和の  $\tan \delta$  ピーク高さは結晶化度に比例しており、一方 $\alpha$ と $\gamma$ 緩和の  $\tan \delta$  ピーク高さは結晶化度に反比例しており、それぞれ結晶相及び非晶相の緩和であることを示している。ガラス転移温度は結晶化度とともに高温側にシフトするが、これは非晶部の運動性

が結晶部により制限されたことによる。

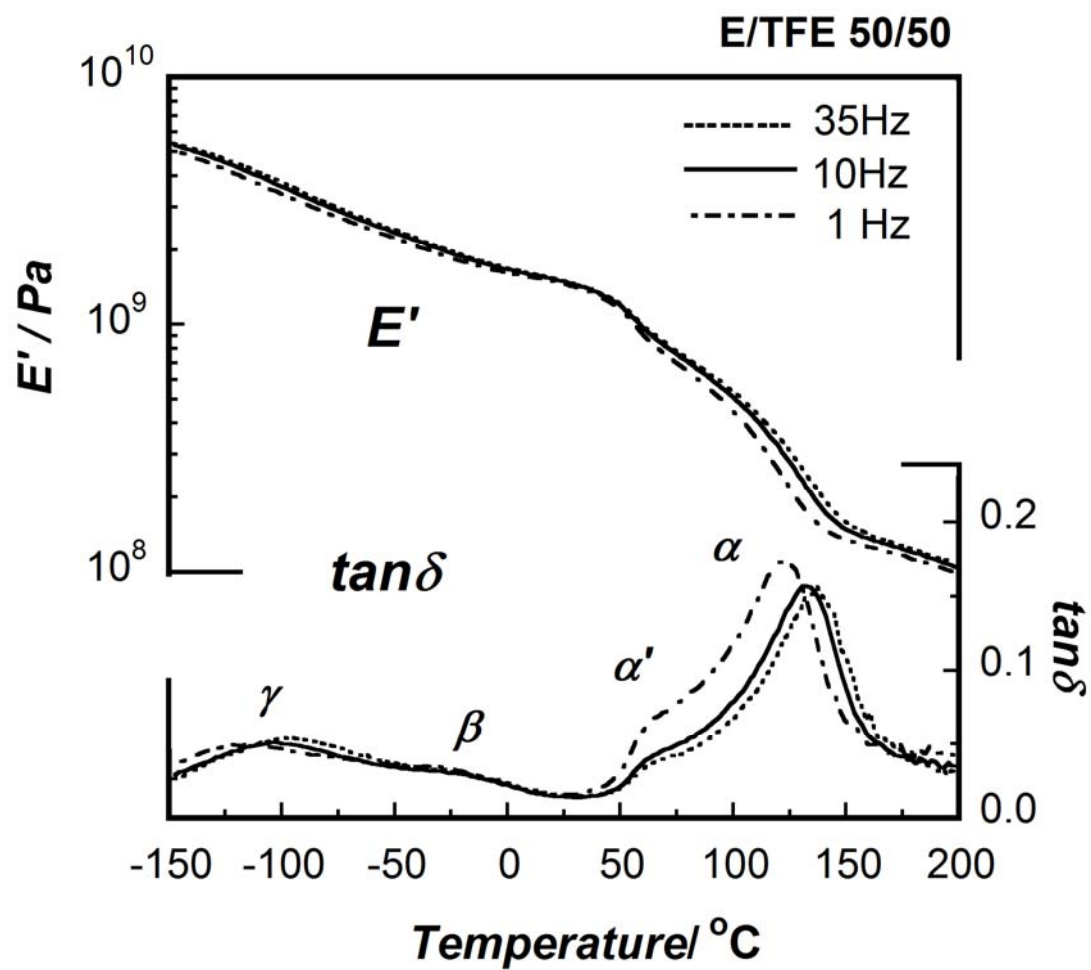


Figure 2-5 Temperature dependence of the storage modulus and  $\tan \delta$  measured for the melt-quenched sample of 50mol% TFE copolymer at 35, 10 and 1 Hz

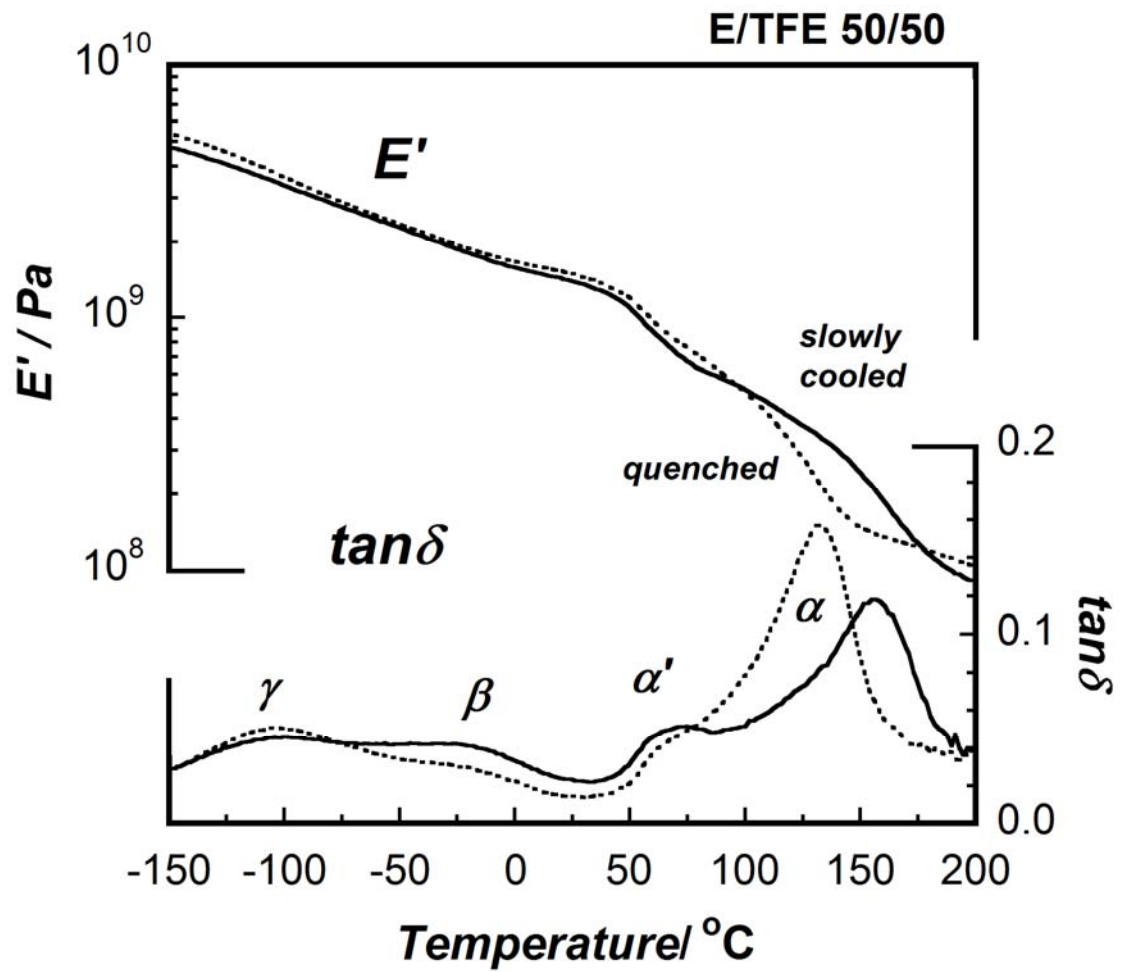


Figure 2-6 Comparison in temperature dependence of the storage modulus and  $\tan \delta$  of 50mol% TFE copolymer between the samples prepared under the different conditions (the frequency 10 Hz)

### 2-3-2 動的粘弾性・相転移挙動への TFE 組成の影響

TFE 組成が 39、50、65、71mol% のポリマーの貯蔵弾性率と  $\tan \delta$  の温度依存性を図 2-7(a)～(d) に示す。X 線回折測定より求めた結晶格子面間隔の温度依存性も比較して示した。格子面間隔データは結晶相転移温度で明確に低温型から高温型に転移することを示している。

TFE65 と TFE71 ポリマーでは室温付近で弾性率の著しい低下が認められる。この  $\alpha'$  緩和ピークは X 線回折データより明らかに結晶相転移である。反対に  $\alpha$  緩和（ガラス転移）での弾性率変化は小さい。一方 TFE50 ポリマーの結晶相転移温度は 60-70°C であり、このときの弾性率の変化は小さく、ガラス転移での弾性率変化は大きい。TFE39 ポリマーについては  $\alpha'$  緩和ピークと  $\alpha$  緩和ピークは重なっており、X 線回折データより高温側が結晶転移に伴う変化であることが判った。しかし弾性率の変化はどちらの転移で大きいのかについては評価できなかった。既に報告されたように結晶相転移温度は TFE 組成が増大すると低下するが、転移温度での弾性率変化は TFE 組成により著しい違いがあり、なぜこのような挙動をするのかについては報告されていない。

図 2-7 に示す如く、結晶格子面間隔も TFE 組成により著しい違いが認められる。図 2-8 に TFE65 ポリマーと TFE50 ポリマーの結晶格子面間隔を示す。図中の添え字の LT, HT は、それぞれ低温型結晶と高温型結晶を意味する。結晶面間隔は図 2-9 に示す如くであり、結晶転移温度で面間隔  $120_{LT}$  と面間隔  $200_{LT}$  は面間隔  $100_{HT}$  と一致し、単斜晶から擬六方晶に転移する。

TFE65 ポリマーの面間隔  $120_{LT}$  及び  $100_{HT}$  は TFE50 ポリマーと比較してともに拡大している。また結晶転移温度における面間隔の変化も TFE65 ポリマーでは著しい。TFE71 ポリマーの場合も TFE65 ポリマーと同様の挙動である。このように結晶転移温度において結晶格子面間隔が大きく広がることにより、結晶内の分子間相互作用が小さくなり結晶弾性率が低下し、貯蔵弾性率が低下したもの

と考えられる。(2-3-4節で詳細に述べる)

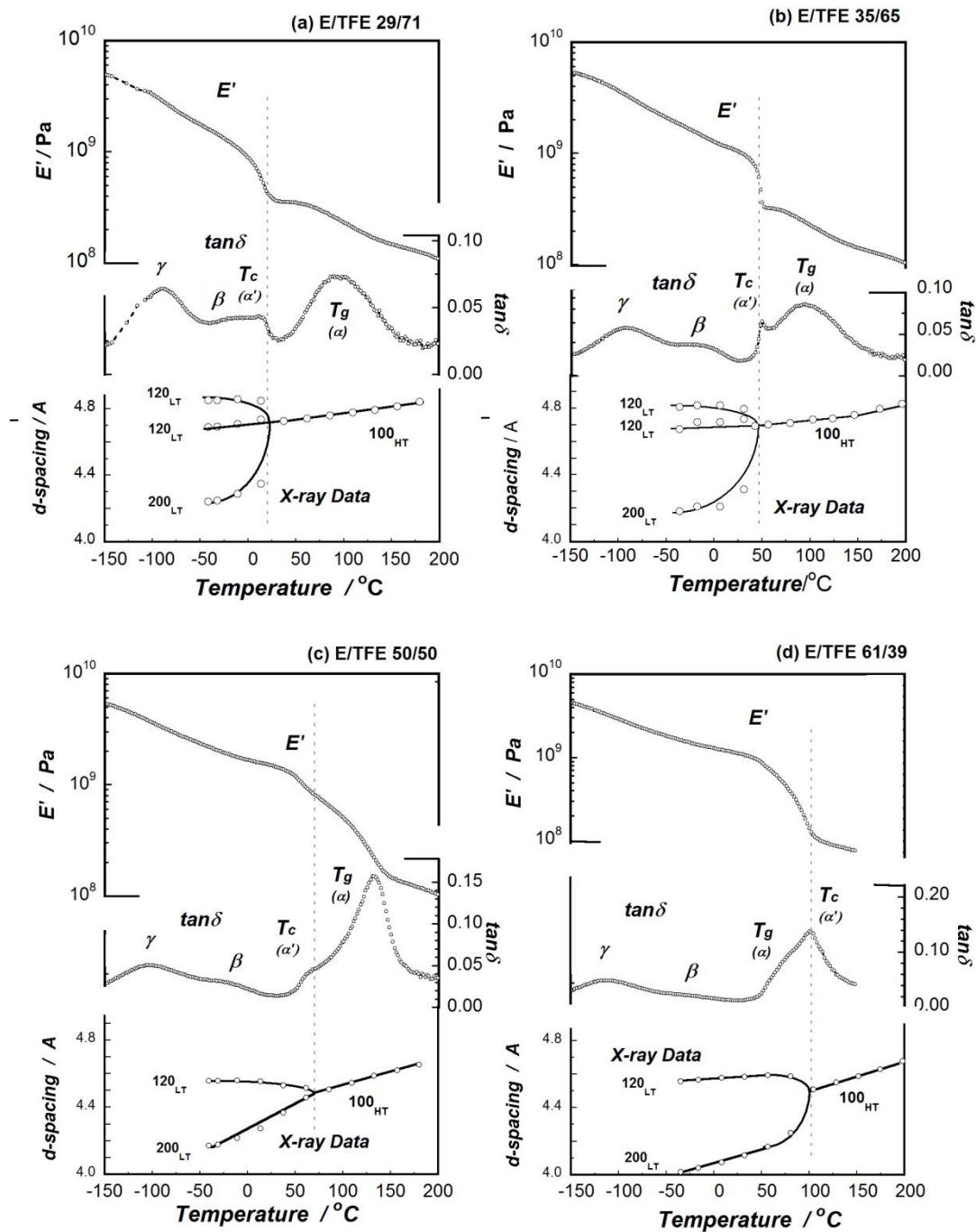


Figure 2-7 Temperature dependence of the storage modulus and  $\tan \delta$  measured for the melt-quenched samples of ETFE copolymers with various TFE content; (a) 71mol%, (b) 65mol%, (c) 50mol%, and (d) 39 mol% TFE content (the frequency 10 Hz)

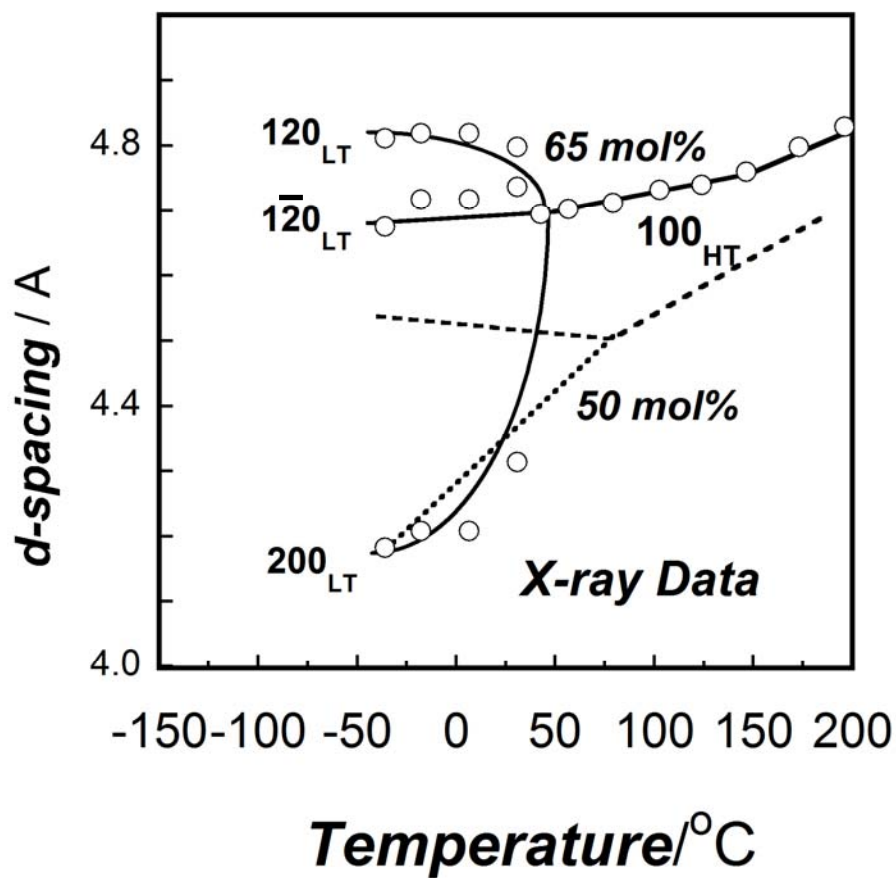


Figure 2-8 Temperature dependence of the d-spacing measured for the melt-quenched samples of ETFE copolymers with 65mol% and 50mol%TFE content

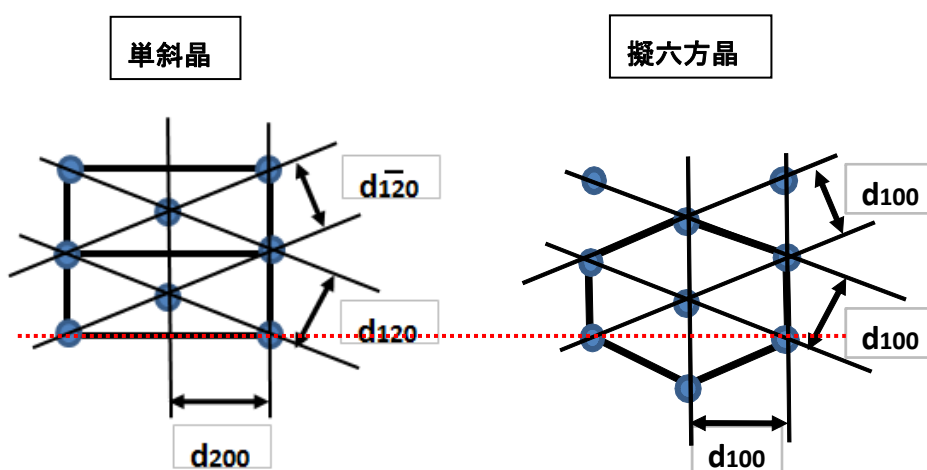


Figure 2-9 D-spacing of a monoclinic phase and pseudo-hexagonal phase

この結晶転移温度は既に報告[13]している示差熱分析の吸熱ピークともほぼ一致しており、その結晶転移熱は TFE 組成 65、71mol%では相対的に大きく結晶構造変化が大きいことを示唆しており、上述の考察と矛盾しない。

結晶相転移温度 ( $T_c$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) の TFE 組成依存性を PTFE 試料も含め図 2-10 に示す。TFE 組成 40-100mol%の範囲では  $T_g$  は  $T_c$  より高く、一方 0-40mol%では  $T_g$  は  $T_c$  より低い。このように  $T_g$  と  $T_c$  はポリマー組成に大きく依存しており、40mol%付近で交差している。これらの挙動は以下の如く説明できる。

$T_g$  と  $T_c$  は非晶領域と結晶領域の固有の転移温度であり互いに独立しており依存関係にはない。 $T_g$  はミクロブラウン運動が生ずる温度領域に相当し、C-C 結合周りの回転運動のエネルギー障壁 ( $E_{\text{torsion}}^{\ddagger}$ ) に主に支配されている。一方、 $T_c$  は主にポリマー鎖を軸とした回転運動が生ずる温度であり、ポリマー鎖の分子間相互作用エネルギー ( $E_{\text{inter}}$ ) に支配されている。

ETFE ポリマー鎖のコンホメーションはほとんど平面ジグザグ型で安定であり、ゴーシュ型への変化は少ししか起こらない[12,13]。図 2-7、2-8 に示すように TFE 組成が増えると TFE 連鎖が増大し、結晶格子面間隔は広がり隣接ポリマー鎖の間隔が広くなり分子間相互作用は弱くなる。結果としてポリマー鎖を軸とした回転運動やコンホメーション変化は容易になり  $T_c$  は大きく低下し、71mol%では約 20°C となる。一方、低 TFE 組成では転移温度は上昇する。これはポリエチレンと同じ平面ジグザグコンホメーションであることから、低温型結晶はエチレン連鎖の増大でむしろ安定化するものと思われる。一方非晶領域のポリマー鎖の回転運動性は、C-C ボンド周りの局所的回転エネルギー障壁に支配されている。既に指摘した通り、TFE50 ポリマーは平面ジグザグ型が安定でありコンホメーション変化におけるエネルギー障壁が高い。同様に非晶領域の交互ポリマー鎖の捻じれ運動性も低く、剛直であるといえる。交互性の低下により剛直性が

低下するが、エチレン鎖の増大は剛直性を低下させ、 $T_g$  はポリエチレンの  $-128^\circ\text{C}$  に漸近する。これらの結果  $T_g$  と  $T_c$  は TFE40mol%付近で交差する。 $T_g$  の極小値の生ずる原因については3章で述べる。

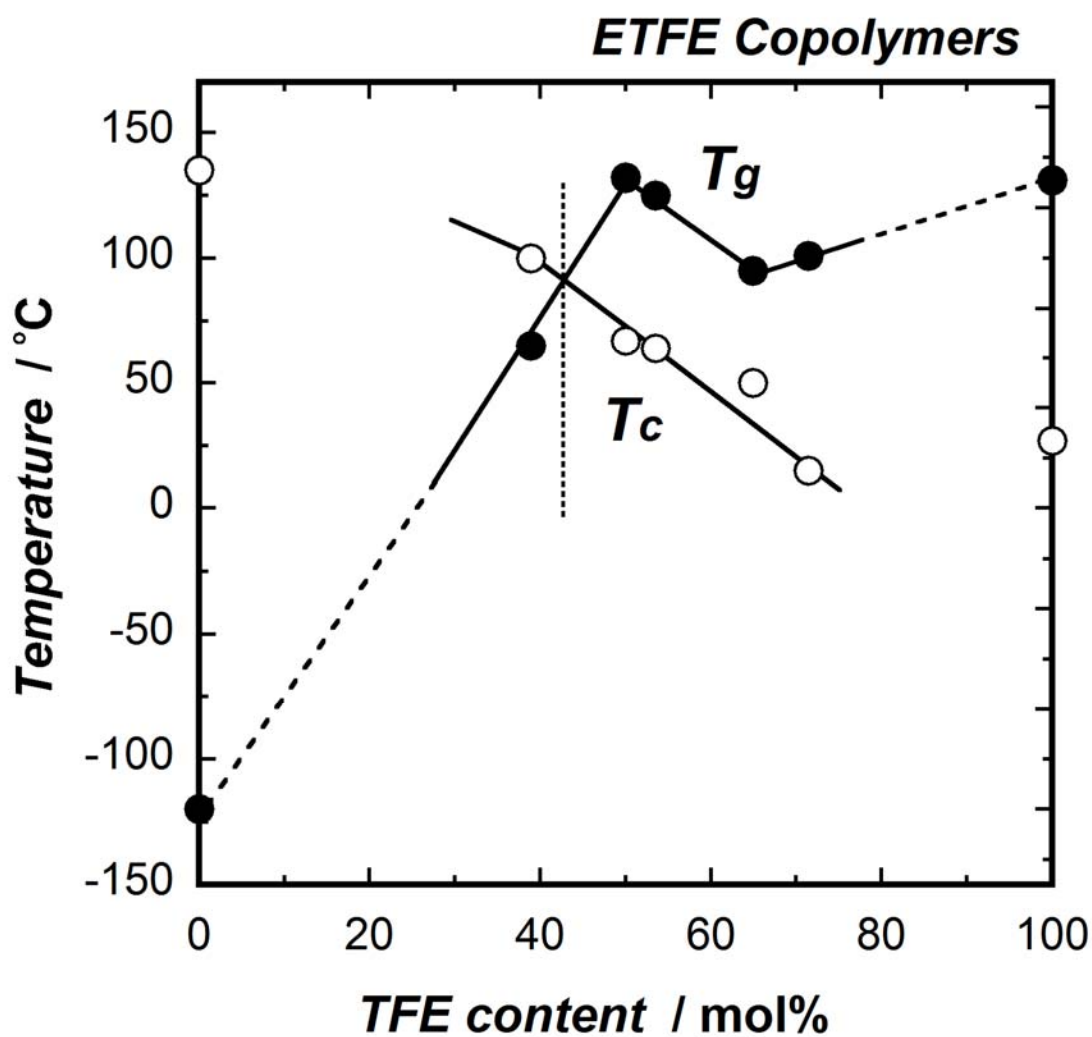


Figure 2-9 Influence of TFE content on  $T_c$  and  $T_g$  of the melt-quenched samples of ETFE copolymers (the frequency 10 Hz)

### 2-3-3 弾性率への TFE 組成・交互連鎖割合の影響

図 2-10 に TFE39-65 ポリマーの 25°C における弾性率を示す。貯蔵弾性率は、TFE50mol% で極大値を示す。弾性率は結晶弾性率、非晶弾性率及び結晶化度に依存するが、更に相移転での構造変化の影響を受ける。TFE39-65 ポリマーの場合この温度 (25°C) では低温型の結晶構造をとっているが、TFE71 ポリマーでは弾性率の低い高温型結晶であり、他の組成と比較することはできない。

図 2-10 の弾性率の TFE 組成依存性を交互連鎖割合依存性として書き直すと図 2-11 となる。弾性率は交互連鎖割合と直線関係にあり、交互連鎖割合が減少すると、表 2-2 に示すごとく結晶面間隔 (120 面) が広がりポリマー鎖間の分子間相互作用が弱まり結晶弾性率が低下し、また非晶部においては、ポリマー鎖の運動性が增大し非晶弾性率も低下することに依り、貯蔵弾性率が低下するものと考えられる。ここで S は、25°C におけるポリマー鎖一本当たりの専有面積であり、結晶面間隔 120 と 200 より算出した。S の増大は a, b 軸平均のポリマー鎖間隔の拡大を示している。

このように交互性が高いほど弾性率は高く、完全交互ポリマーでは貯蔵弾性率は約 1500MPa と推算できる。

表 2-2 結晶格子面間隔の TFE 組成依存性

TFE mol%	E(25°C) Mpa	d(120) Å at25°C	d(200) Å at25°C	S(25°C) Å <sup>2</sup>
65	1040	4.80,4.72	4.31	24.6
54	1170	—	—	—
50	1400	4.52	4.3	22.9
39	1140	4.57	4.1	22.6

S: ポリマー鎖一本当たりの専有面積

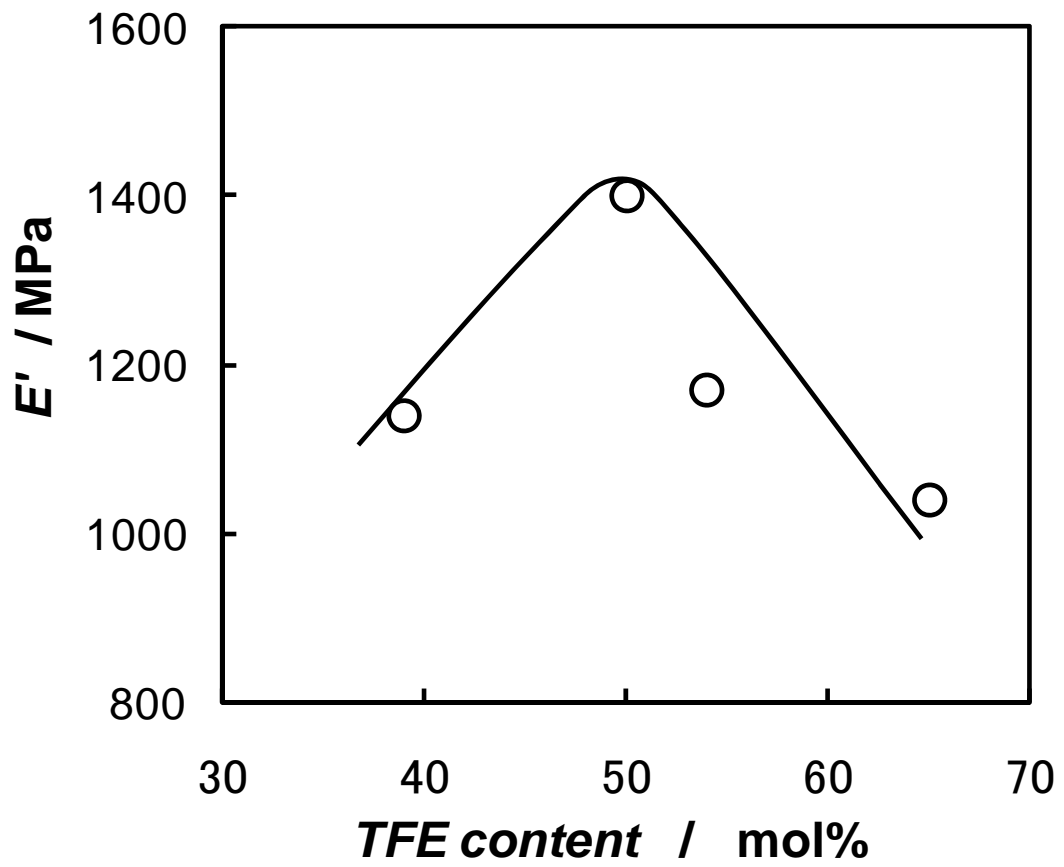


Figure 2-10 TFE content dependence of the storage modulus of melt-quenched and unoriented ETFE copolymer samples measured at 25°C

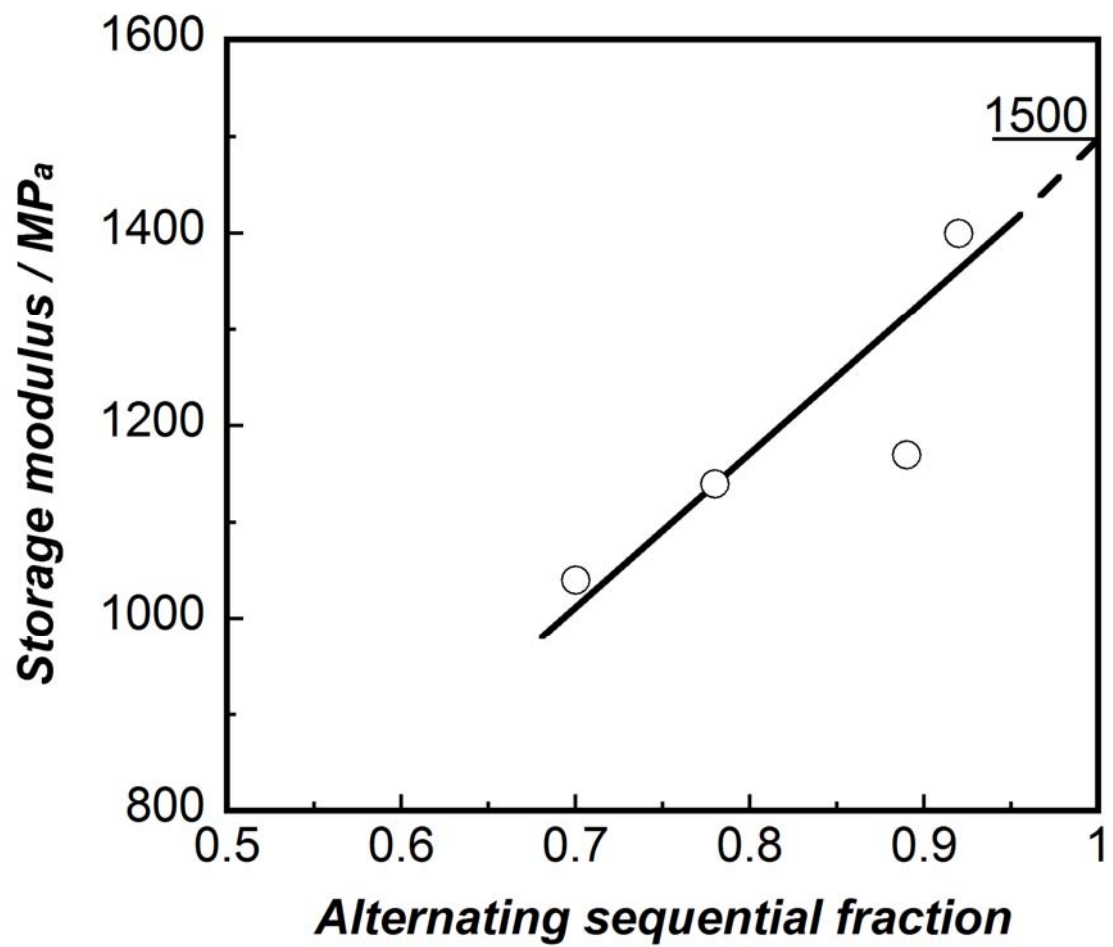


Figure 2-11 Alternating sequential fraction dependence of the storage modulus measured for unoriented ETFE copolymers at 25C°

#### 2-3-4 相転移に伴う弾性率変化への TFE 組成・交互連鎖割合の影響

図 2-7 において結晶転移温度 ( $T_c$ ) 及びガラス転移温度 ( $T_g$ ) 領域における弾性率を比較すると、相転移の前後での弾性率の変化 ( $\Delta E$ ) は組成により著しく異なる。図 2-10 に相転移の前後での弾性率の変化 ( $\Delta E'$ ) と TFE 組成の関係を示す。TFE 組成が 65mol% と 71mol% では  $T_c$  における  $\Delta E'$  は大きく、 $T_g$  における  $\Delta E'$  は小さい。一方、TFE 組成が 50mol%、54mol% では逆の傾向となる。

また図 2-12 の  $\Delta E (T_c)$  の TFE 組成を交互連鎖割合に書き直すと図 2-13 となる。 $\Delta E (T_c)$  は交互割合が低下すると大きくなっている。このように相転移に伴う弾性率の変化は、TFE 組成や交互連鎖割合に依存することが判った。

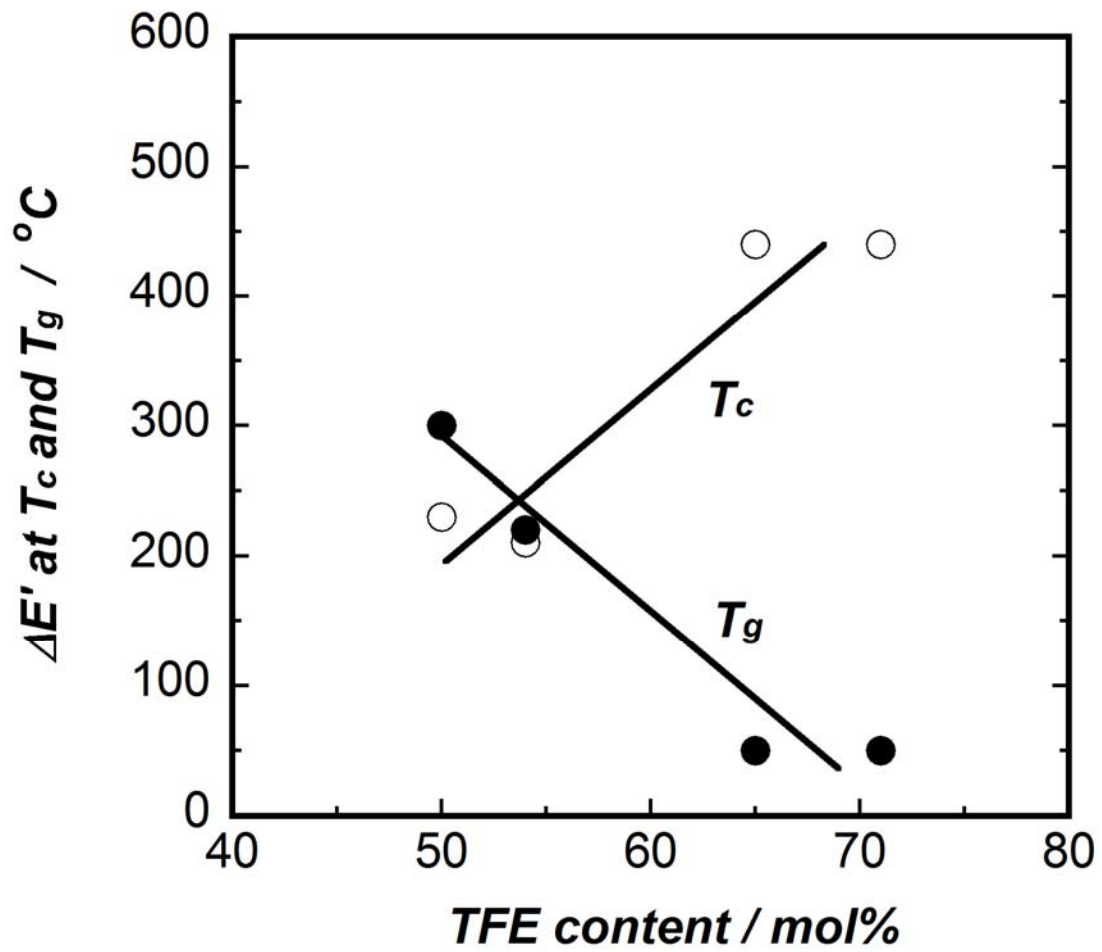


Figure 2-12 TFE content dependence of the magnitude of storage modulus drop at the phase transition point of the unoriented ETFE copolymer samples (the frequency 10 Hz)

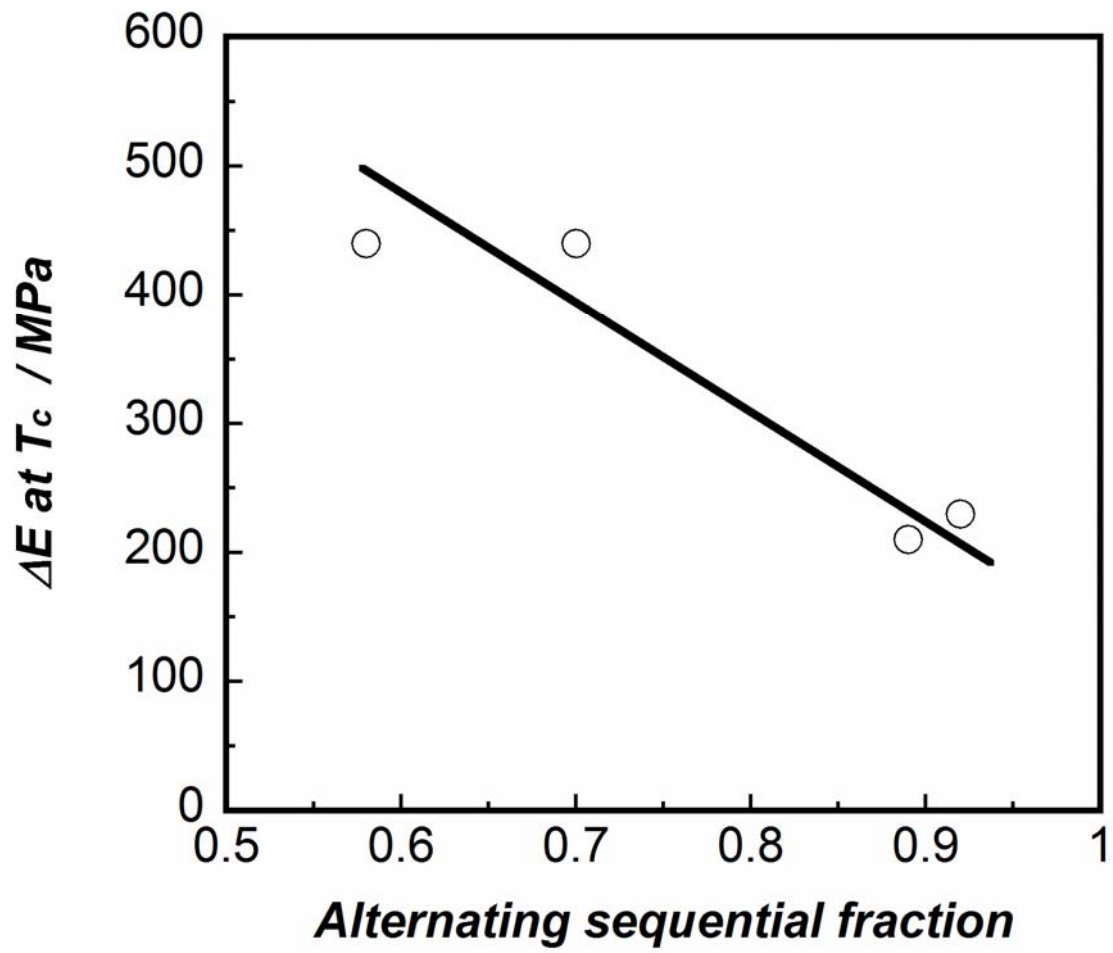


Figure 2-13 Alternating sequential fraction dependence of the reduction magnitude of the storage modulus measured for unoriented ETFE copolymers at  $T_c$

図 2-13 に示すように  $T_c$  における  $\Delta E$  (or  $\Delta E_p$ ) は交互割合が減少すると増大するが、この挙動は以下のごとく解釈できる。

結晶転移温度 ( $T_c$ ) での結晶面間隔の変化を表 2-3 に示す。ここで結晶面間隔 200、ポリマー鎖専有面積の変化量 ( $\Delta S$ ) は、 $T_c$  より 25°C 低い温度からの変化量である。図 2-8 を再掲して示す。

$T_c$  における結晶面間隔の変化は TFE50 ポリマーでは比較的小さく、高 TFE 組成の共重合体では大きい。TFE 組成の増大により交互性が低下し、TFE 連鎖が増大して結晶面間隔が広がるとともに  $T_c$  における結晶面間隔、ポリマー鎖専有面積の変化が大きくなり、貯蔵弾性率も大きく低下する。TFE39 ポリマーでは弾性率変化は評価できなかったが、結晶面間隔、ポリマー鎖専有面積は TFE50 ポリマーより大きく増大していることから弾性率の大きな変化が予測される。

表 2-3  $T_c$ での弾性率、結晶面間隔およびポリマー鎖専有面積変化量

TFE mol%	$\Delta E$ Mpa	$\Delta d(200)$ Å ( $\Delta T:25^\circ\text{C}$ )	$\Delta S$ % ( $\Delta T:25^\circ\text{C}$ )
71	440	0.36	4.4
65	440	0.36	3.7
54	210	—	—
50	230	0.08	0.6
39	—	0.26	2.2

S: ポリマー鎖1本当たりの専有面積

$\Delta S$ :  $T_c-25^\circ\text{C}$ から $T_c$ での拡大率(%)

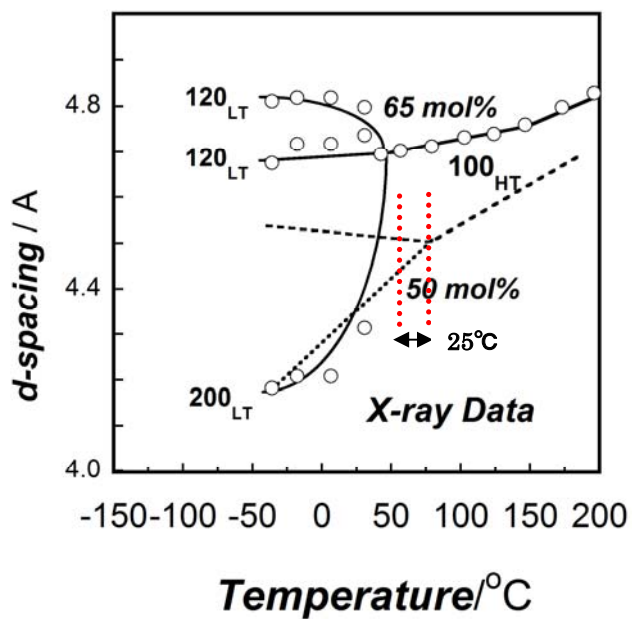


Figure 2-8 Temperature dependence of the d-spacing measured for the melt-quenched samples of ETFE copolymers with 65mol% and 50mol% TFE content

この挙動について、力学モデルを用いて説明する。結晶相と非晶相からなる力学モデルとして、比較的良い近似として用いられる図 2-14 に示す直列力学モデルを採用する [19]。(Appendix 参照) 以後、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) を判りやすくバルク弾性率 ( $E_b$ ) と記載する。 $E_b$ は式 2-1 与えられる。

$$1/E_b = X/E_c + (1-X)/E_a \quad (2-1)$$

$E_c$ と  $E_a$  はそれぞれ結晶と非晶領域の弾性率である。 $X$ は結晶化度である。

弾性率の変化は、次の式で与えられる。

$$\Delta E_b = X (E_b / E_c)^2 \Delta E_c + (1-X) (E_b / E_a)^2 \Delta E_a \quad (2-2)$$

$(E_b / E_c)^2$  は、その共重合体においては一定であることからバルク弾性率の変化 ( $\Delta E_b$ ) は  $E_c$  と  $E_a$  の変化と直線的な関係にあることが理解できる。

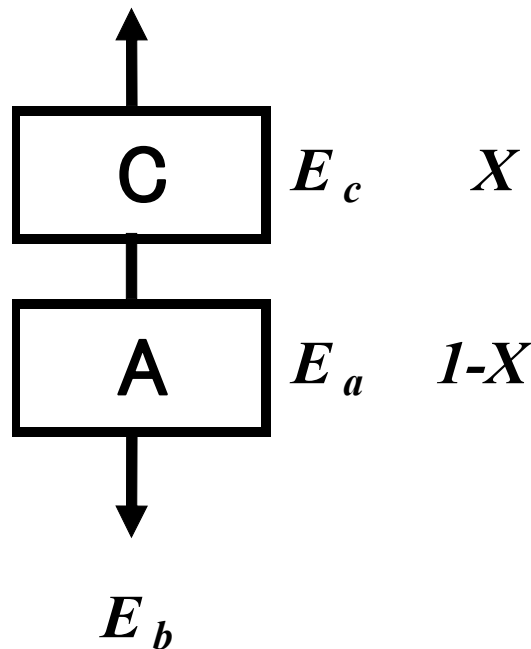


Figure 2-14 Mechanical series model of semicrystalline polymer

無配向ポリマーの結晶弾性率 ( $E_c$ ) について直列モデルを用いて検討する。ポリマー鎖の方向がランダムである無配向試料の結晶弾性率は式 2-3 と表現

できる。ポリマー鎖軸方向の弾性率  $E_{chain}$  はポリマー鎖軸と垂直方向の弾性率  $E_{lateral}$  よりはるかに大きい[19]。(Appendix 参照)

これを考慮すると結晶弾性率は式 2-4、2-5 として表現でき、結局結晶弾性率は垂直方向の弾性率  $E_{lateral}$  に依存する。

$$1/E_c = 0.33/E_{chain} + 0.33/E_{lateral(a)} + 0.33/E_{lateral(b)} \quad (2-3)$$

$$1/E_c = 0.33/E_{chain} + 0.67/E_{lateral} \approx 0.67/E_{lateral} \quad (2-4)$$

$$E_c \approx (3/2)E_{lateral} \quad (2-5)$$

結晶面間隔の拡大は、垂直方向の弾性率  $E_{lateral}$  を低下させ、また高温型結晶への転移における結晶面間隔の著しい拡大は結晶弾性率の大きな低下を起こすと考えられ、結果として  $T_c$  におけるバルク弾性率変化 ( $\Delta E_b$ ) はより大きくなる。

一方、TFE 組成が 50mol% 付近の交互連鎖割合の高いポリマーではポリマー鎖の結晶内充填密度は相対的に高く、高温型結晶への転移におけるポリマー鎖の結晶内充填密度の変化は小さい。これはポリマー分子鎖がよりスリムであり、高温型結晶への転移点においてもより密に充填していることに依り、結晶弾性率の変化は小さく、結果として  $\Delta E_b$  は小さくなると考えられる。

$T_g$  でのバルク弾性率変化 ( $\Delta E_b$ ) は、また図 2-12 に示したように  $T_c$  と反対の挙動であるが、同様に共重合体の TFE 組成に依存する。C-C 結合周りの回転運動のエネルギー障壁は、 $CF_2-CF_2$  結合のほうが  $CH_2-CH_2$  結合より大きい[20-22]。それ故、非晶領域のマイクロブラウン運動は、高 TFE 組成では起こりにくく、また  $T_g$  での非晶弾性率変化が小さくなり、結果としてバルク弾性率の変化 ( $\Delta E_b$ ) は小さくなると考えられる。

## 2-4 結論

ETFE ポリマーの弾性率及び相転移温度に対する TFE 組成、交互連鎖割合の影響について検討した。弾性率は結晶弾性率、非晶弾性率、結晶化度に依存し、また相転移挙動が大きく影響する。25°Cでの弾性率の極大値は TFE50mol%にあり、高い交互連鎖割合による結晶領域の強い分子間力及び非晶領域の分子鎖の低い運動性に由来すると考えられる。

結晶転移温度は、高 TFE 組成では低下するが、これは TFE 連鎖により平面ジグザグコンホメーションが乱れることにより、ポリマー鎖軸周りの運動が容易になることによる。一方、低 TFE 組成（高エチレン組成）では転移温度は高くなるが、これは ETFE とポリエチレンは同じコンホメーションであり、エチレン組成が増大してもコンホメーションの乱れはなく低温型結晶はむしろ安定化するものと思われる。

ガラス転移温度は TFE50mol%で最大値となる。これは交互連鎖割合が高く、ポリマー鎖の低い運動性に依ると考えられる。交互連鎖割合の低下はポリマー鎖の運動性を増大させ、更なる TFE 連鎖の増大は運動性を低下させる。この二つの因子により TFE70mol%付近に極小値が生ずると考えられる。（次章で詳述する）

TFE 組成が 65mol%以上では結晶転移温度が低下するとともに、転移温度での弾性率が著しく低下する。これは 65mol%以上では TFE 連鎖が多くなり、結晶転移温度において結晶面間隔（ポリマー鎖間隔）が大きく広がり、ポリマー鎖間の分子間力が低下して結晶弾性率が著しく低下する。71mol%ではこの転移温度は約 20°Cとなり、室温で著しく軟化する。

無配向試料における弾性率については力学モデルを用いて考察し、結晶弾性率は主にポリマー鎖と垂直方向の弾性率に支配されていることから結晶面間隔が広がることにより結晶弾性率が低下することを示した。

貯蔵弾性率について更に詳細に論ずるには、より高次の構造変化を明らかにすることも必要であるが、本研究により ETFE バルク試料の弾性率を理解するに際し、化学構造と結晶及び非晶領域の分子運動・相転移挙動との関連が明らかになった。

## Appendix

PTFE の結晶弾性率測定と直列モデルの妥当性[19]。

結晶弾性率は、ポリマー鎖軸方向では 160GPa でコンホメーションに依存している。一方ポリマー鎖と垂直方向では、4GPa ( $T < T_c$ ) , 3GPa ( $T > T_c$ ) であり結晶転移により変化し、ポリマー鎖間の分子間力 (FDW 力、水素結合力) に依存する。これらの測定において貯蔵弾性率の直列モデルの妥当性が示された。

$T_g$  以下での PTFE の貯蔵弾性率は 1.5-2GPa 程度であり、結晶転移温度 (19, 30°C) 以上では低下する。PTFE の非晶弾性率は測定されていないが、他の非晶性フッ素樹脂は 1-2GPa である。貯蔵弾性率は一般の無配向結晶性ポリマーと同様に主に非晶弾性率に依存すると言え、これからも直列モデルは妥当と考えられる。

ETFE ポリマーでも貯蔵弾性率は 1-2GPa であり、同様に主に非晶弾性率に依存すると考えられる。

## 参照文献

- [1] Starkweather, Jr. H. W. J Polym Sci. physics 1973, 11, 587.
- [2] Nishimura, H. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.,Ltd. 1974,24(1),
- [3] Tanigani, T.; Yamaura, S.; Matsuzawa, S.; Ishikawa, M.; Mizoguchi, K. Polymer 1986, 27, 1521.
- [4] Tanigani, T.; Yamaura, S.; Matsuzawa, S.; Ishikawa, M.; Mizoguchi, K. Polymer 1986,27,999.
- [5] Iuliano, M.; Rosa, De. C.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Corradini, P. Macromol.chem. 1989, 190, 827.
- [6] Aniello, D'. C.; Rosa, De. C.; Guerra, G.; Peteraccone, V.; Corradini, P. Polymer 1995, 36, 967.
- [7] Peteraccone, V.; Rosa, De. C.; Guerra, G.; Luliano, M.; Corradini, P. Polymer 1992, 33, 22.
- [8] Scheerer, K.; Wilke, W. Colloid & Polymer Sci. 1987, 265, 206.
- [9] Pieper, T.; Heise, B.; Wilke, W. Polymer 1989, 30, 1768.
- [10] Rosa, De. C.; Guerra, G. D'Aniello, C.; Peteraccone, V.; Corradini, P.; Ajroldi, G. J Appl Polym Sci.,1995,56,271.
- [11] Phongtamrug, S.; Tashiro, K.; Funaki, A. Arai K.; Aida, S. Macromol Symp. 2006, 242, 268.
- [12] Phongtamrug, S.; Tashiro, K.; Funaki, A.; Arai, K.; Aida, S. Polymer 2008, 49, 561.
- [13] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K. Polymer 2008; 49: 5072.
- [14] Tabata, Y.; Shibano, H.; Sobue, H. J Polym Sci 1964, 2, 1977.
- [15] Modena, M.; Garbuglio, C.; Ragazzini, M. J Polym Sci Polym Lett

1972, 10, 153.

[16] Wall, L. A. J Polym Sci Polym Phys 1974, 12, 1303.

[17] Miyake, H.; Yamabe, M. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd.  
1980,30(1),

[18] Kostov, G. K.; Nikolov, T. J Appl Polymer Sci 1995, 55, 1529.

[19] Sakurada I. Ito T. Nakamae K. J polymer Sci 1966, C15, 75

[20] Tashiro, K. Chapter 2 in Ferroelectric Polymers; Marcel Dekker, Inc.  
New York, 1995.

[21] Lovinger, A.J. Jpn. J Appl Phys Suppl 1985,24-2,18.

[22] Farmer, B. L.; Lando, J. B. J Macromol Sci Phys 1975, B11, 89.

## 第 3 章

# ETFE の融点とガラス転移温度に 及ぼす TFE 組成の影響

### 3-1 緒言

本章では、E T F E 共重合体の融点 ( $T_m$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) への TFE 組成の影響を構造化学的に明らかにする。その特異な挙動を仮想的な完全交互共重合体を仮定して説明を試みる。また完全交互共重合体の  $T_m$  と  $T_g$  を推算する。

ETFE ポリマーは、エチレンと TFE が交互に並んだユニットからなる交互共重合体であり、この交互性は E/TFE の組成に依存し、TFE 組成が 50mol% の場合でも、その最大値は 0.92 にとどまる[1,2]。現在のところ、完全交互共重合体は合成されていない。基礎的な熱特性である  $T_m$  と  $T_g$  の挙動と TFE 組成、交互連鎖割合との関係を明らかにすることは ETFE ポリマーを理解する上で非常に重要である。 $T_m$  と  $T_g$  の組成依存性は、すでに一部の組成について報告されており[2,4,7]、また第 2 章でより広い組成範囲での  $T_g$  の組成依存性を述べた[14,17]。 $T_m$  はポリエチレンの 137°C から PTFE の 327°C まで、また  $T_g$  は同様に -128°C から 131°C まで変化する。 $T_m$  と  $T_g$  は共に TFE 組成が 50mol% で極大値、70mol% 付近で極小値を特異な挙動を示す。これらの挙動は、ETFE ポリマーのみで認められ、他の共重合体では観測されていない。例えばポリエステルとポリアミドの共重合体の  $T_m$  は最小値のみを示し、スチレン-メチルメタクリレート共重合体の  $T_g$  は最小値のみ、塩化ビニリデン-メチルアクリレート共重合体の  $T_g$  は最大値のみを示す。(Appendix1 参照) また、イソブチレンと TFE 交互共重合体では、50 モル% TFE 組成で  $T_m$  と  $T_g$  の最大値が報告されているが、最小値は認められていない[21]。また、この報告では、完全交互共重合体の  $T_m$  を Flory の式を用いて算出している。しかし、この式はモノマーユニットが結晶から排除されることを前提としており、ETFE 共重合体に適用するには必ずしも適当ではない。モノマーユニットが結晶中に存在する場合の式は、Eby らが導いており[26]、本研究ではこの式を用いて検証する。 $T_g$  に

についても、これらの議論を基に、仮想的な完全交互ポリマーの  $T_g$  を推算し、植松による修正 Gibbs-Dimazio の式[28]を用いて検証する。

### 3-2 実験

ETFE 共重合体は 1 章と同一のポリマーであり、表 3-1 に使用したポリマーの組成、熔融ポリマーの容量流速、融点 ( $T_m$ )、結晶転移温度 ( $T_c$ )、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) を再掲する。1 章と同様に TFE 50mol% の ETFE ポリマーは TFE50 ポリマーと表記する。

Table 3-1

Composition of ETFE copolymers determined by elementary analysis

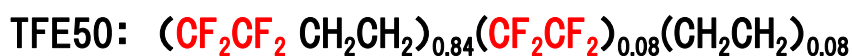
	Polymer composition / mol%		Q mm <sup>3</sup> /sec	T <sub>m</sub> °C	T <sub>c</sub> °C	T <sub>g</sub> °C
	TFE	E				
TFE 39	38.9	61.1	3.1	233	100	63
TFE 50	50.0	50.0	36.0	282	-	132
TFE 54	53.5	46.5	9.3	277	-	125
TFE 60	60.2	39.8	9.1	262	-	-
TFE 65	64.9	35.1	9.0	250	43	95
TFE 71	71.4	28.6	9.6	252	21	101

試料は 300°C でプレスした後、水冷プレスにて急冷して 200 μ の無配向フィルムを作成した。融点は、DSCQ100 (TA instrument inc.) を用いて測定した。サンプルを 320°C に加熱した後 25°C まで冷却し、再加熱時の吸熱ピークを融点とした。昇温、冷却速度は共に 10°C/分である。

### 3-3 結果と考察

$T_m$ と $T_g$ の TFE 組成依存性を図 3-1 に示す。 $T_m$ は 6 種の TFE 組成についての測定データを示し、 $T_g$ は 2 章で報告したデータを示す。 $T_m$ と $T_g$ とも 50mol%で最大値となり、約 70mol%で最小値となる。 $T_m$ については既に報告されている挙動と同様であるが、 $T_g$ についても $T_m$ と同様な特異な挙動をとることがわかった。図 3-1 に示すように、ETFE の相転移挙動は、A,B,C の 3 領域に分けることができる。

ここで仮想的完全交互ポリマーを仮定してこれらの挙動の説明を試みた。領域 A と B は完全交互ポリマーにエチレン又は TFE モノマーを共重合したポリマー、領域 C は PTFE ポリマーに交互ユニットモノマーが共重合したポリマーと言い換えることができる。



ここで $n > m$ である。

領域 A と B においては、仮想的完全交互ポリマーに TFE またはエチレンが共重合されることにより $T_m$ 、 $T_g$ ともに低下する。領域 C においては PTFE に仮想的 (E-TFE) ユニットモノマーが共重合することにより $T_m$ 、 $T_g$ が低下するといえる。

領域 B の共重合体について、仮想的な E-TFE モノマーと TFE モノマーとのランダム共重合体と仮定し、この仮想的共重合体のモノマー反応性比を算出する。仮想的な E-TFE モノマーをモノマー1、TFE モノマーをモノマー2 とするとモノマー反応性比は $R_1=15$ 、 $R_2=0.07$ となる。(Appendix2 参照)

このモノマー反応性比は Appendix2 に示すように TFE/E 交互共重合のモノマ

一反応性比を用いて推算することもできる。これらが良く一致することから領域Bのポリマーは仮想的完全交互ポリマーにTFEを共重合したポリマーと表現することは妥当と考えられる。

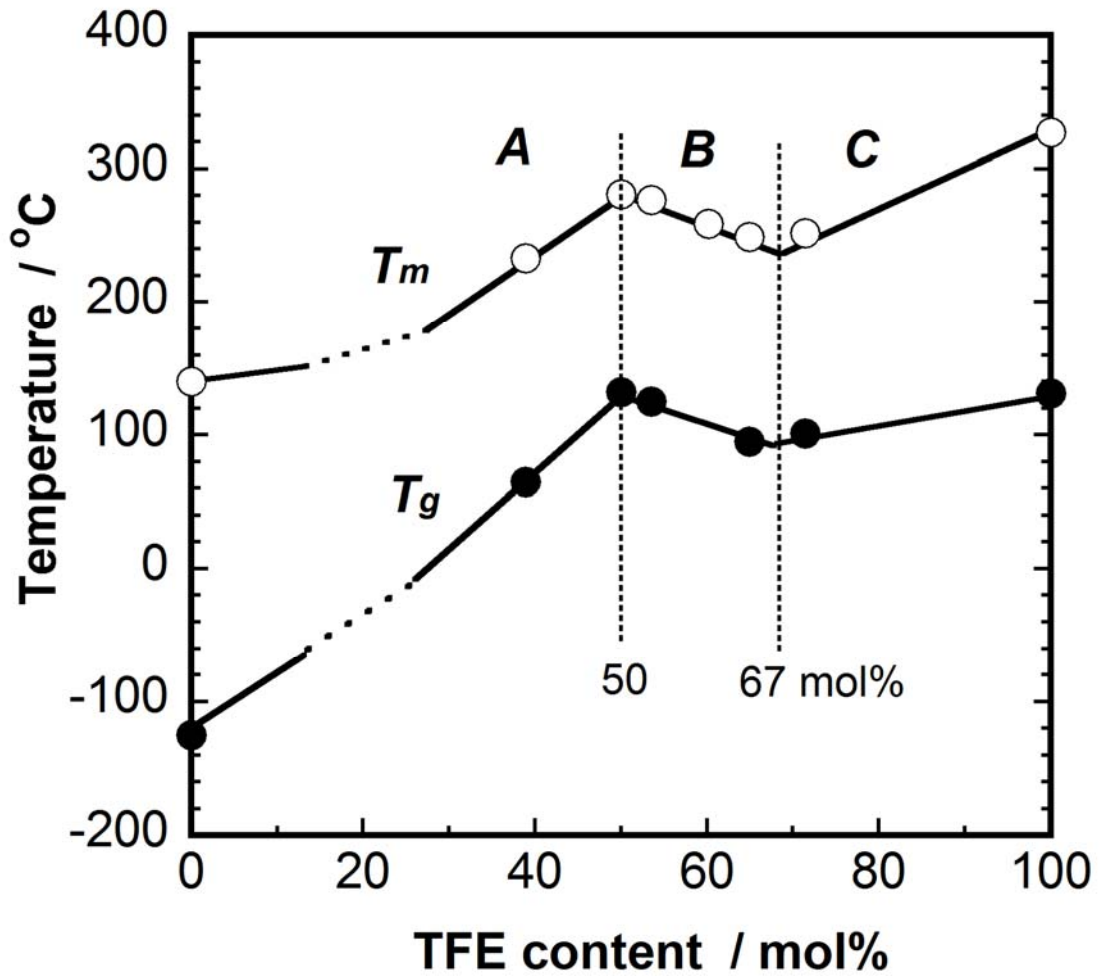


Figure 3-1 TFE content dependence of  $T_m$  and  $T_g$  observed for a series of ETFE copolymers

### 3-3-1.融点に及ぼす交互連鎖割合の影響

ETFE 交互ポリマーの挙動は、ランダムコポリマーとは異なる。例えば図 3-2 は、TFE とフッ化ビニリデン (VDF) のランダムコポリマー[23,24]と ETFE の融点を比較したものである。この VDF/TFE コポリマーの共重合モノマー反応性比は、 $r_1 = 0.38$ ,  $r_2 = 0.36$  (モノマー1 : TFE, モノマー2 : VDF) であり、ランダム共重合体と言える[24]。

VDF/TFE 共重合体の融点は、TFE が 30-100 モル%の範囲で TFE 組成に対して殆ど直線的に増加する。一方 ETFE の融点は、上述したように極大値と極小値を示す。50mol%で融点が最大値となるのは、この組成で交互連鎖割合が最大値(0.92)をとることによると考えられ、完全交互の理想的 ETFE 共重合体の融点はより高くなると予測できる。

領域 A (TFE50 モル%以下) では、融点はエチレン連鎖の増大とともに低下し、ポリエチレンの融点に近づく。

領域 B (TFE50~67mol%) では、仮想的完全交互ポリマーに TFE モノマーを共重合したポリマーと言え、融点は交互 (E-TFE) セグメントが TFE 連鎖により分断されることで低下する。

領域 B の  $T_m$  の低下は領域 A の低下より小さく、TFE 連鎖の影響はエチレン連鎖の影響より小さく、TFE 連鎖はエチレン連鎖より分子間力低下の影響が小さいと考えられる。(詳細は後述する)

ランダム共重合体と ETFE の  $T_m$  は 67%付近で乖離が始まることから、この付近が領域 B と C の境界と考えられる。

領域 C (67 mol%以上) では、PTFE ポリマーに交互ユニットモノマーが共重合したポリマーと言え、TFE セグメントが交互 (E-TFE) セグメントより分断されることにより、PTFE ポリマーの融点(327°C)より直線的に低下すると考えられる。この領域はもはや ETFE とは言えない。

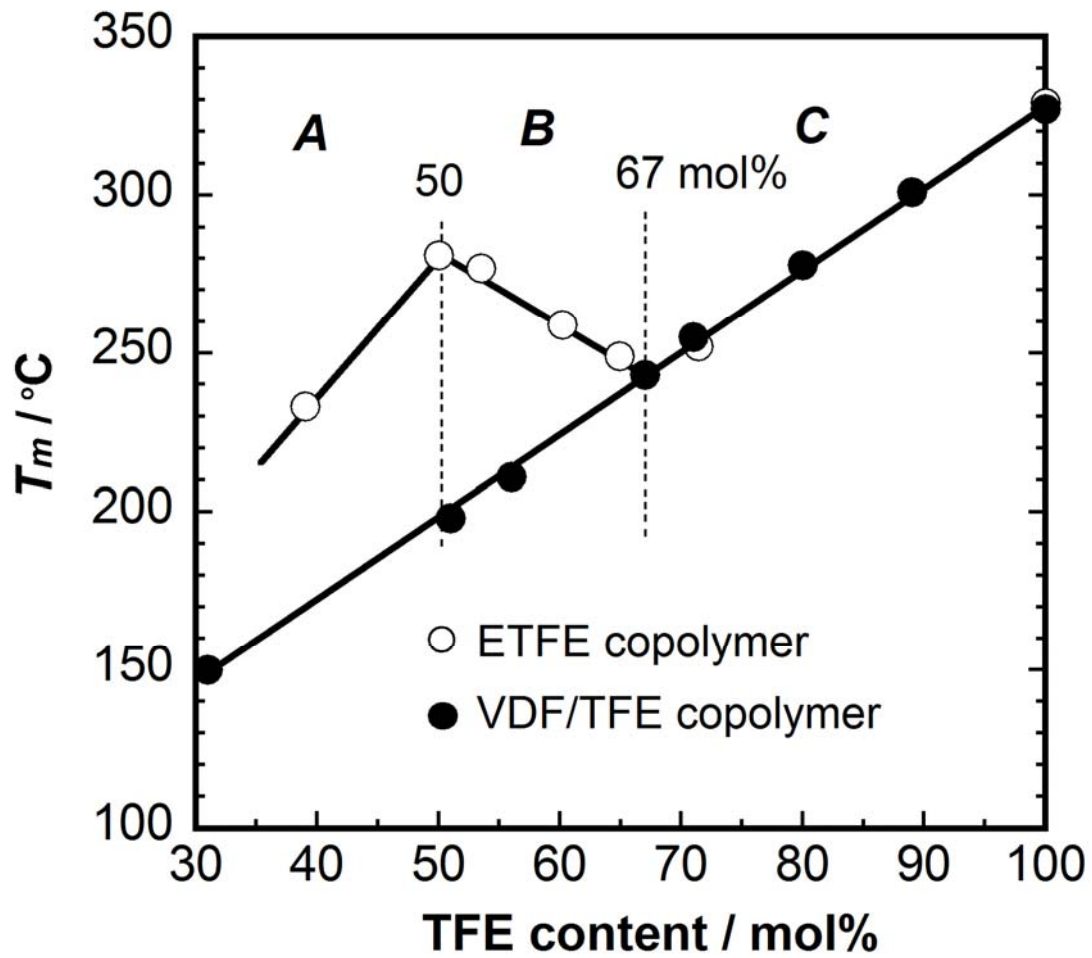
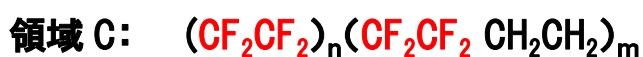


Figure 3-2 TFE content dependence of  $T_m$  of vinylidene fluoride - TFE random copolymers in comparison with that of ETFE copolymers

X線回折研究に依ると[14]、TFE71ポリマーのX線回折パターンには、平面ジグザグコンホメーションにPTFEらせんセグメントの寄与が認められ、平面ジグザグとらせんセグメントの共存が示唆される。そのようなPTFEらせんセグメントの増大は、図3-1、3-2のような融点の増大をもたらすと考えられる。図3-2でのETFEとVDF/TFE共重合体のTFE67mol%以上における融点の組成依存性が同一挙動であり、モノマーの構造に依存しない。これは結晶格子内でらせんセグメントの寄与が増大するという、同様な構造的な特性から生ずるものと思われる。



既に述べたように、TFE50ポリマーは最高の融点を示す。ここで融点と交互連鎖の関係を検討する。2章でも述べたように理想的な共重合反応を仮定すると、E-E, TFE-TFE, E-TFEの各連鎖の割合は図3-3に示すように算出される。モノマー反応性比  $r_1, r_2$  はモノマー1、2が夫々TFE、エチレンとして夫々0.06、0.14とした[22]。最大の交互連鎖割合は、TFE50ポリマーで0.92である。

図3-1の領域Bでの交互連鎖割合に対する融点の依存性を図3-4に示す。融点は交互連鎖割合とともにほとんど直線的に変化する。交互連鎖割合を1に外挿することで、完全交互ポリマーの融点は293°Cと推算した。

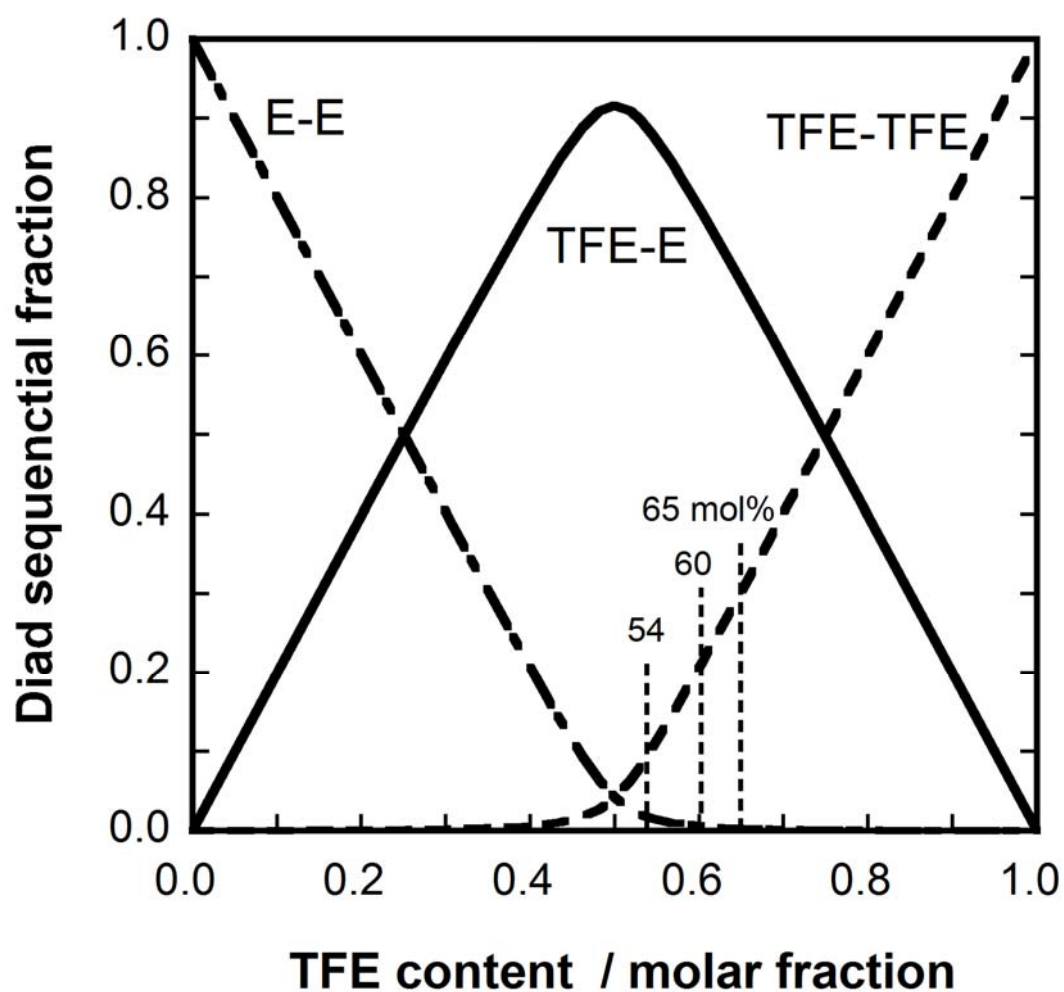


Figure 3-3 Diad sequential distribution (E-E, TFE-TFE and E-TFE) calculated for ETFE copolymers, where the monomer reactivity ratios  $r_1 = 0.06$  and  $r_2 = 0.14$  were used (TFE : the monomer 1, and E : the monomer 2 )

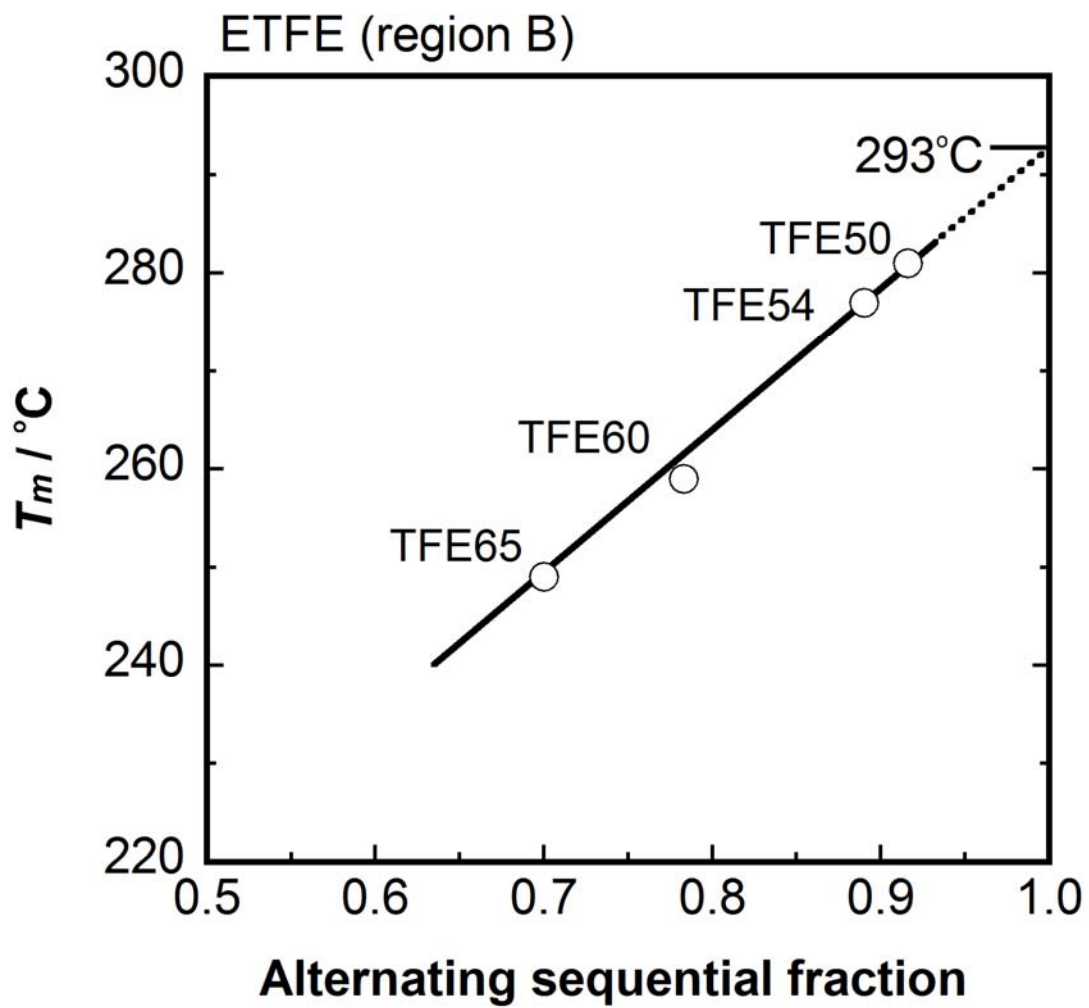


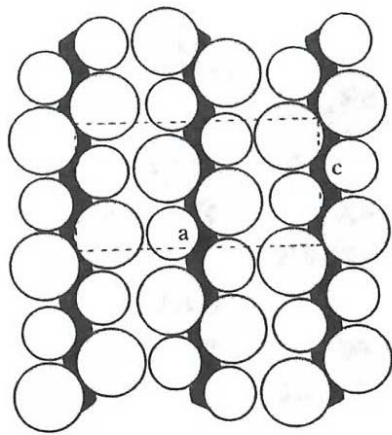
Figure 3-4. Dependence of  $T_m$  on the alternating sequential fraction estimated for ETFE copolymers in the region B

図 3-4 に示した融点の挙動は、ランダム共重合体の融点に関する修正フローリー式を使って検証する。フローリーの理論は、結晶格子内には主モノマーのみが含まれ、コモノマーは結晶格子より排除されるとの前提がある[25]。Eby はコモノマーが結晶格子内に含まれる場合の融点の式を導いた[26]。この式は、前提が異なるが、本質的にフローリーの式と同等である。完全交互共重合体の融点 ( $T_m^{\text{perfect}}$ ) は式 3-1 で示される。

$$1/T_m = 1/T_m^{\text{perfect}} - \alpha \cdot X \quad (3-1)$$

ここで  $X$  はコモノマー (TFE) のモル分率であり、 $\alpha$  は定数であり、 $T_m$  は測定した融点である。図 3-5 は、領域 B の共重合体についての  $X$  に対する  $1/T_m$  のプロットである。 $T_m^{\text{perfect}}$  は完全交互共重合体である  $X=0$  に外挿することにより 295°C と推算された。この値は図 4 の外挿値である 293°C にほぼ等しく、この値の妥当性が検証された。

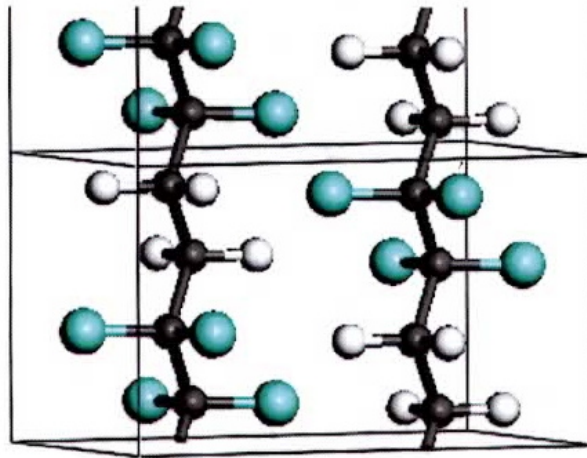
この高い融点は結晶領域の密な充填構造によると考えられる。図 3-5 は Wilson ら[3]と田代、船木ら[27]によるポリマー鎖の結晶内分子配列であり、C-H 結合と C-F 結合が互いに相補的な位置に収まっている。



(a) b轴投影图

a) Wilson(1973)

Orthorhombic or monoclinic form



b) Tashiro(2011)

Triclinic(Monoclinic) form

Figure3-5 Molecular arrangement : a) Wilson(1973) and b)Tashiro(2011)

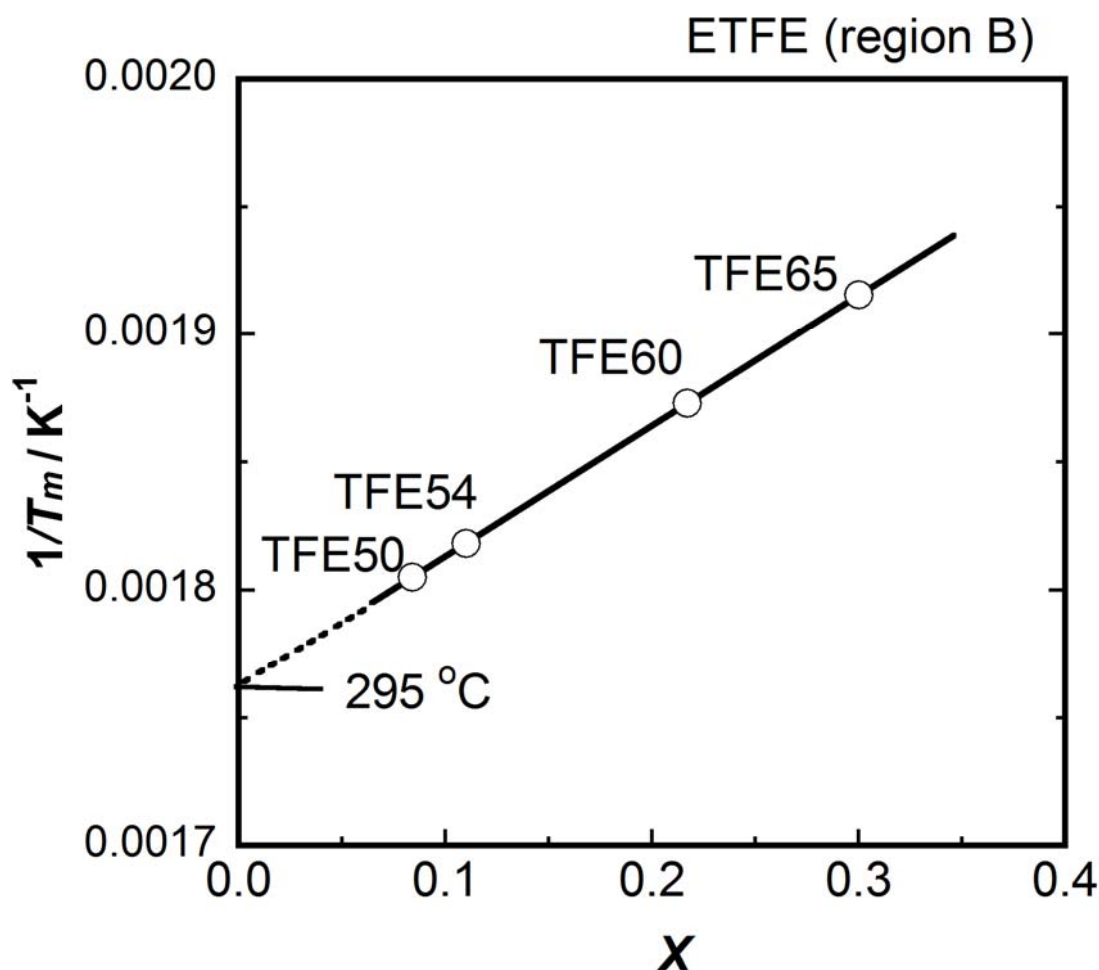


Figure 3-6 Dependence of  $1/T_m$  on the molar content of TFE unit ( $X$ ) observed for ETFE copolymers in the region B

### 3-3-2 ガラス転移温度に及ぼす交互連鎖割合の影響

2章でも述べたがガラス転移温度の挙動も融点と同様にユニークであり、図3-1の如くA,B,Cの3領域に分けられる。TFE50mol%で交互割合は最大となり、 $T_g$ は最大値132°Cとなる。 $T_g$ は交互性に依存して低下するが、領域Aの低下は領域Bの低下より大きく、エチレン連鎖はポリマー鎖の剛直性をより大きく低下させるといえる。

領域Bの共重合体の $T_g$ を交互連鎖割合に対してプロットしたのが図3-7であ

る。完全交互の 1.0 に外挿するとその  $T_g$  は  $145^\circ\text{C}$  となる。

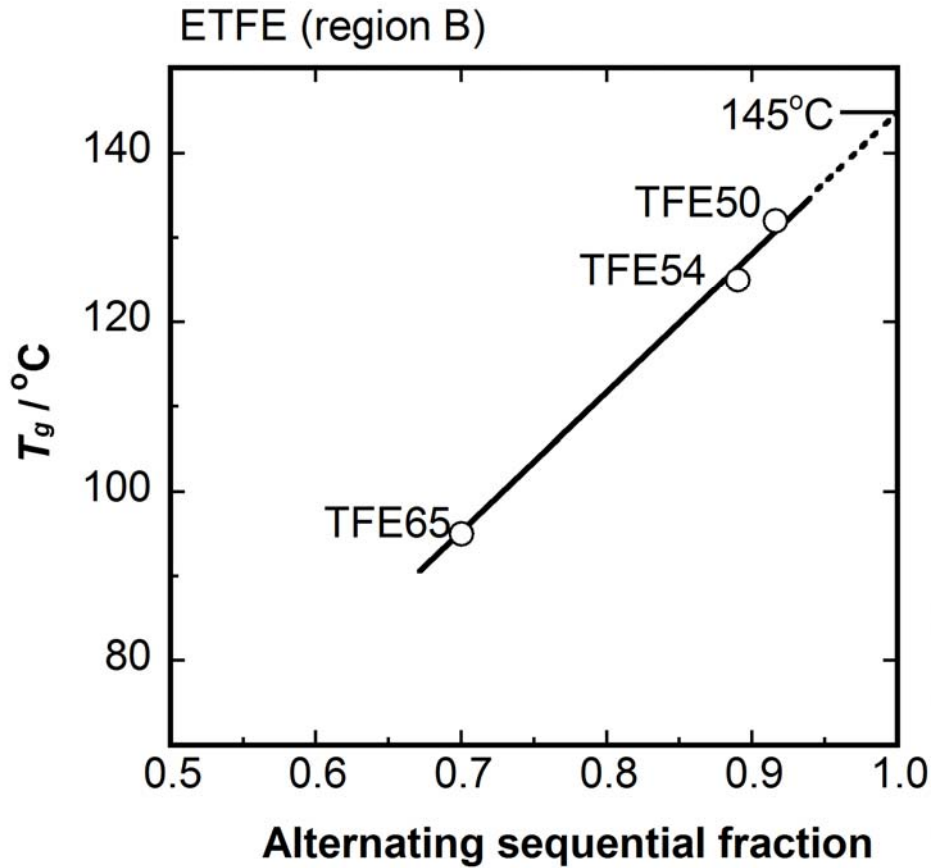


Figure 3-7 Dependence of  $T_g$  on the alternating sequential fraction estimated for ETFE copolymers in the region B

$T_g$  はミクロブラウン運動性、すなわ C-C 結合周りの回転エネルギー障壁に依存しており、共重合体の  $T_g$  の式は、はじめ Gibbs と Dimazio[28] によって提案されたが、共重合では異なったモノマー間の結合を考慮する必要があり、植松[29]により式 3-2 のように修正された。

$$T_g = f_{aa} T_g^a + f_{bb} T_g^b + f_{ab} T_g^{ab} \quad (3-2)$$

$f_{aa}$ ,  $f_{bb}$ ,  $f_{ab}$  は aa, bb, ab の連鎖割合である。 $T_g^a$ ,  $T_g^b$ ,  $T_g^{ab}$  は夫々連鎖 E-E, TFE-TFE, TFE-E のガラス転移温度である。

エチレン単位の  $T_g$  は一般的に使われている  $-128^\circ\text{C}$  とし[30]、TFE 単位の  $T_g$  は Wall により交互共重合体の  $T_g$  を解析して算出されており、 $-9^\circ\text{C}$  とした[21]。この式を TFE50-65mol% の B 領域のポリマーに適用し、図 3-3 に示した連鎖割合の値を用いて完全交互共重合体の  $T_g$  を算出すると表 3-2 となり、平均値は  $418 \pm 5\text{K}$  ( $145 \pm 5^\circ\text{C}$ ) となり、図 3-6 で得られた外挿値の  $145^\circ\text{C}$  とほぼ等しい。TFE 単位の  $T_g$  は PTFE の  $T_g$  より著しく低い。この理由は明らかではないが PTFE ポリマーの  $T_g$  は TFE 連鎖長に著しく影響されるものと考えられる。

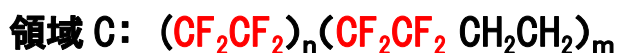
表 3-2 修正 Gibbs –Dimazio の式による交互連鎖のガラス転移温度の算出

TFE mol%	$T_g$ K	sequence			$T_{gab}$ K
		TT	EE	TE+ET	
64.9	368	0.30	0.00	0.70	413
53.5	398	0.09	0.02	0.89	417
49.9	405	0.04	0.04	0.92	423

$T_g(\text{E}):148\text{K}$     $T_g(\text{TFE}):264\text{K}$

仮想的な完全交互共重合体の  $T_g$  は 145°C と PTFE の  $T_g$  (131°C) より高いことから完全交互共重合体のポリマー鎖は剛直性が高くマイクロブラウン運動は PTFE より起こりにくいことを示唆している。

67mol% 付近の  $T_g$  の極小値については、以下の如くに解釈した。領域 B では交互連鎖割合が減少することでマイクロブラウン運動性が増大し、一方領域 C では TFE 連鎖の増大によりマイクロブラウン運動性が低下する[31]。  $T_g$  の極小値はこの二つの傾向が重なることから生ずると考えられる。  $T_m$  と同様に極小値は交互セグメントと TFE セグメントが等量の組成である TFE67mol% 付近となっている。



ここで  $n > m$  である。

### 3-4 結論

ETFE ポリマーの融点とガラス転移温度は、TFE 組成依存性において極大値と極小値が存在し、このユニークな挙動は仮想的完全交互ポリマーを仮定しまた三つの領域に異なる共重合体が存在すると仮定して説明を試み、この取り扱いにより説明可能であることが判った。

TFE50mol%のとき融点は最大値 281°Cを示し、このとき交互連鎖割合は最大値 0.92 となる。TFE 組成が 50mol%からシフトすると、交互連鎖割合が低下し融点は低下する。領域 A,B のポリマーは仮想的完全交互ポリマーに TFE 又はエチレンを共重合したポリマーと表現できる。領域 A の融点の低下は領域 B の低下より大きく、エチレン連鎖の影響は TFE 連鎖の影響より大きい。

領域 B の E-TFE 仮想モノマーと TFE モノマーのモノマー反応性比を算出し、交互共重合のモノマー反応性比と矛盾しないことから、上記の仮定は合理的と考えられる。完全交互ポリマーの融点を外挿法で 295°Cと推算し、Eby により導かれた修正フローリー式を用いて検証した。

領域 C は、PTFE に仮想的(E-TFE)ユニットモノマーが共重合したポリマーと表現できる。仮想的(E-TFE)ユニットモノマーの増大に伴って、PTFE の融点 327°Cから低下する。この領域は ETFE というより、むしろ PTFE 共重合体と言える。

ガラス転移温度も同様に TFE50mol%で最大値 132°Cとなる。領域 A、B では交互性が乱れることでマイクロブラウン運動 (C-C 結合周りの回転運動) が容易になり  $T_g$ が低下する。領域 A の  $T_g$ の低下は領域 B の低下より大きく、エチレン連鎖はポリマー鎖の剛直性をより減少させるといえる。完全交互ポリマーの  $T_g$ は外挿法により 145°Cと推算し、植松による修正 Gibbs-Dimazio の式を用いて検証した。この値は PTFE ポリマーの  $T_g$  (131°C)より高く、ETFE ポリマー鎖の剛直性が PTFE ポリマーより大きいためと考えられる。領域 C では

TFE 連鎖の増大によりこの運動性が低下することで再び  $T_g$  が上昇すると考えられる。

以上の如く、ETFE ポリマー（領域 A,B）は完全交互ポリマーに TFE またはエチレンを共重合したポリマーである表現できる。交互連鎖割合はそのコンホメーションやマイクロブラウン運動性に影響し、 $T_m$  と  $T_g$  に著しい影響を及ぼす。

ETFE 共重合体と同様な幾つかのフッ素系交互共重合体（クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、TFE-イソブチレン共重合体、TFE-プロピレン共重合体）が知られており、これらのポリマーの  $T_m$ 、 $T_g$  の挙動も本報告で検討した方法で説明できると考えられる。

## Appendix1 : 共重合体の融点、ガラス転移温度

通常のランダム共重合体では、 $T_m$ 、 $T_g$ は当該単独共重合体を結ぶほぼ直線関係にある場合やその途中で極大値又は極小値があることは認められている。

$T_g$ に極大値、極小値の有る共重合体を図 A-1 に、融点において極小値が有る共重合体を図 A-2 に示す。(共重合体の合成と物性 P144 化学増刊 27 (1968) 及び高分子の分子物性 p465 化学同人(1970)より)

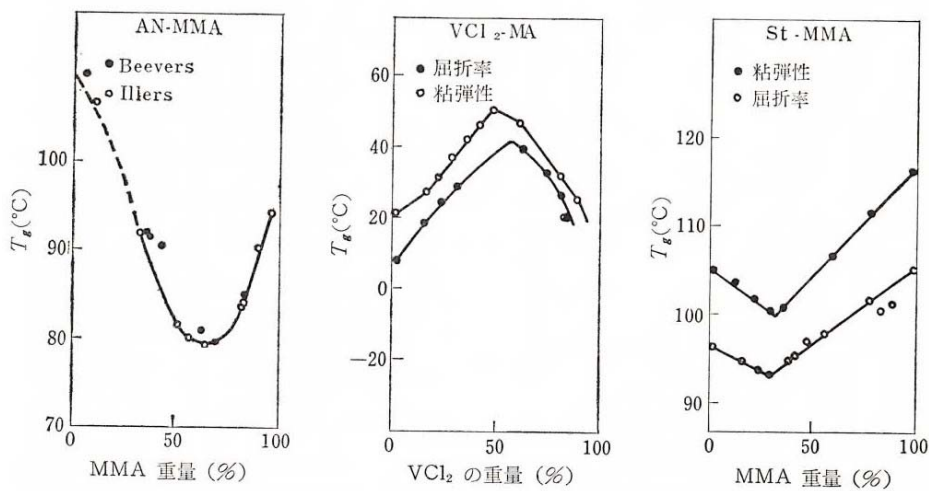


図1 AN-MMA, VCl<sub>2</sub>-MA, St-MMA 共重合体の  $T_g$

### 図 A-1 AN-MMA,ビニリデンクロライド-MA,St-MMA 共重合体の $T_g$

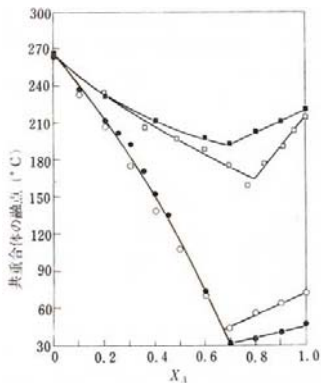


図15-7 種々のポリエステル共重合体およびポリアミド共重合体の融解温度と組成との関係<sup>22)</sup>

●:ポリエチレンテレフタレート-アジベート; ○:ポリエチレンテレフタレート-セバケート; ■:ポリヘキサメチレンアジバミド-セバカミド; □:ポリヘキサメチレンアジバミド-カプロアミド

### 図 A-2 ポリエステルとポリアミドの共重合体の $T_m$

## Appendix2 : 仮想的 E-TFE / TFE 共重合体のモノマー反応性比の算出

領域 B の ETFE 共重合体は、E-TFE 仮想モノマー(モノマー1)と TFE モノマー (モノマー2) とのランダム共重合体とみなすことができる。図 A-3 は仕込みモノマー中のモノマー1分率に対する共重合体中のモノマー1分率を示した共重合組成曲線である。このポリマーがランダムであることを示しており、Fineman-Ross 法によりモノマー反応性比  $R_1$  と  $R_2$  はそれぞれ 15, 0.07 と算出された。

このモノマー反応性比は以下のように検証することができる。

共重合反応は4つの成長反応からなる。

TFE モノマー(T)とエチレンモノマー (E) との共重合では



ここで  $\sim T \cdot$  は 共重合体の TFE 末端、 $\sim E \cdot$  は E 末端である。  $k_{ij}$  はこれらモノマーの共重合反応速度定数である。

モノマー反応性比は以下のように示される。

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = 0.06 \quad (A-5)$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = 0.14 \quad (A-6)$$

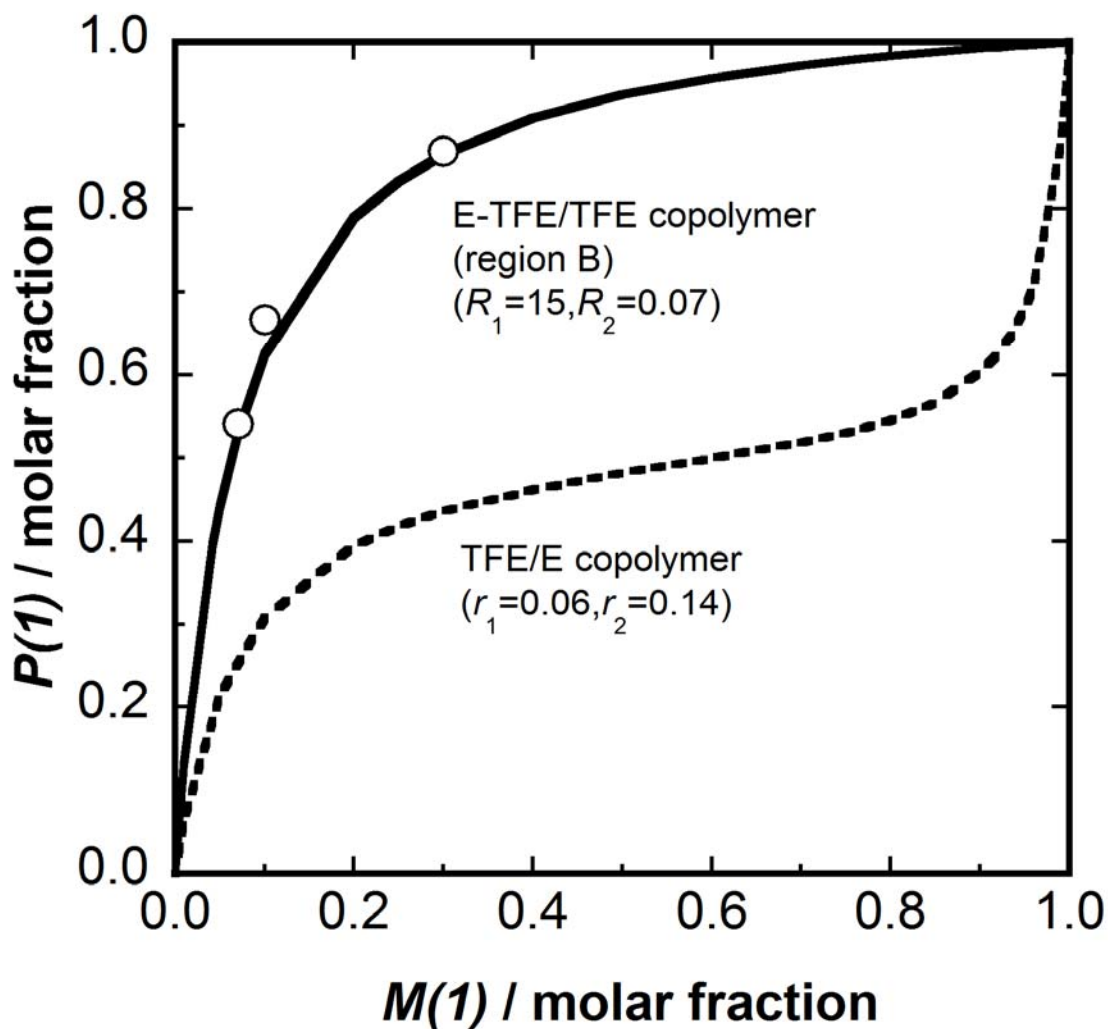
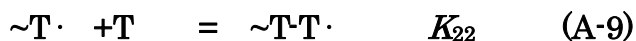
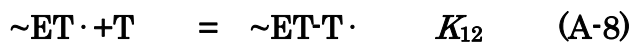


Figure A-3. Molar fraction  $P(1)$  of monomer unit 1 in the copolymer plotted as a function of monomer 1 content  $M(1)$  in the starting monomer mixture. Copolymerization of TFE and E monomers: broken line, and that of hypothetical E-TFE and TFE monomers: solid line. Monomer reactivity ratios are  $r_1 = 0.06$  and  $r_2 = 0.14$ , and  $R_1 = 15$  and  $R_2 = 0.07$ , respectively.

同様に仮想的モノマーE-TFE(ET)と TFE モノマー (T) との共重合では、仮想的に次のように看做すことができる。



ここで  $\sim\text{ET}\cdot$  は共重合体の ET 末端で、 $\sim\text{ET}\cdot\text{ET}\cdot$  は ET ダイアド末端である。 $K_{ij}$  はこれらモノマーの共重合反応速度定数である。

この共重合反応において、通常の共重合のように前末端基効果が無視できるなら、式 A-7 と A-10 は式 A-2 に相当し、式 A-8 と A-9 は式 A-1 に相当することから以下の関係式が得られる。 $R_1 = K_{11}/K_{12} = k_{12}/k_{11} = 1/r_1 = 1/0.06 = 16.7$  また  $R_2 = K_{22}/K_{21} = k_{11}/k_{12} = r_1 = 0.06$

これらの値は、計算値 ( $R_1 = 15$  and  $R_2 = 0.07$ ) にほとんど一致する。

参照文献

- [1] Starkweather Jr. H. W. J Polym Sci. physics 1973; 11: 587.
- [2] Modena M, Garbuglio C, Ragazzini M. J Polym Sci. Polym Lett. 1972; 10: 153.
- [3] Wilson F. C, Starkweather Jr. H. W. J Polym Sci. physics 1973; 11: 919.
- [4] Nishimura H. Yamabe M. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.,Ltd. 1974;24:59
- [5] Tanigani T, Yamaura S, Matsuzawa S, Ishikawa M, Mizoguchi K. Polymer 1986; 27: 1521.
- [6] Tanigani T, Yamaura S, Matsuzawa S, Ishikawa M, Mizoguchi K. Polymer 1986;27:999.
- [7] Iuliano M, Rosa De C, Guerra G, Petraccone V, Corradini P. Macromol.chem. 1989; 190: 827.
- [8] Aniello D'C, Rosa DeC, Guerra G, Peteraccone V, Corradini P. Polymer 1995; 36: 967.
- [9] Peteraccone V, Rosa DeC, Guerra G, Luliano M, Corradini P. Polymer 1992; 33: 22.
- [10] Scheerer K, Wilke W. Colloid & Polymer Sci. 1987; 265: 206.
- [11] Pieper T, Heise B, Wilke W. Polymer 1989; 30: 1768.
- [12] Rosa De C, Guerra G, Aniello D'C, Peteraccone V, Corradini P, Ajroldi G. J Appl Polym Sci.,1995;56:271.
- [13] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K, Aida S. Macromol Symp. 2006; 242: 268.
- [14] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K, Aida S. Polymer 2008; 49: 561.

- [15] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K. *Polymer* 2008; 49: 5072.
- [16] Aimi K, Ando S. *Magn Reson Chem.* 2004; 42: 577.
- [17] Arai K, Funaki A, Aida S, Phongtamrug S, Tashiro K. *J Appl Polym Sci.* 2009;114:1710.
- [18] *Fluoro-resin Handbook* 1990; 464.
- [19] Funaki A, Arai K, Aida S, Phongtamrug S, Tashiro K. *Polymer* 2008;49:5497.
- [20] Modena M, Garbuglio C, Ragazzini M. *J Polym Sci Polym Lett* 1972; 10: 153.
- [21] Wall L. A. *J Polym Sci. Polym Phys.* 1974;12: 1303.
- [22] Miyake H, Yamabe M. *Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.,Ltd.* 1980;30:51
- [23] Galperin Ye.L. Tasvankin D.Ya. *Vysokomol Soyed.* 1976; A18: 2691
- [24] Arai K. *Polymer Preprints Japan* 1992; 41: 944
- [25] Flory P J. *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell Univ Press, New York, 1953
- [26] Eby R K. *J Appl Physics* 1963; 34:2442
- [27] Funaki F, Phongtamrug S, Tashiro K. *Macromolecules* 2011, 44, 1540
- [28] Gibbs J H, Dimazio E A. *J Polym Sci.* 1959; 40: 121
- [29] Uematsu I. *Rep. Prog. Polymer Phys Japan* 1965; 8: 111
- [30] Stehling F C, Mandelkern L. *Macromolecules* 1970; 3: 242
- [31] Farmer B L, Lando J B. *Macromol Sci Phys.* 1975; B11:89-119

## 4 章

# ETFE の動的粘弾性挙動に 及ぼす側鎖の影響

#### 4-1 緒言

第 1 章で述べたように、ETFE2 元ポリマーは優れた特性を持っているが実用物性が十分でないため、市販品は、側鎖を持つ第 3 モノマーを共重合した 3 元ポリマーであり、これにより高温での引っ張り破断伸度とストレスクラック性が改善されている[1]。しかし側鎖の長さやその含有量が ETFE ポリマーの物性に与える影響は十分には解明されていない。特に基礎物性である弾性率への影響を検討することは、材料設計を行う上で重要である。

第 3 モノマーの側鎖長や含有量の結晶構造への影響については、船木らが第 3 モノマーとして CF<sub>3</sub> 側鎖を有する六フッ化プロピレン (HFP、CF<sub>2</sub>=CF(CF<sub>3</sub>)) と C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖を有するノナフルオロヘキセン (NFH、CH<sub>2</sub>=CH(C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)) について、X 線回折データを基に比較検討している。

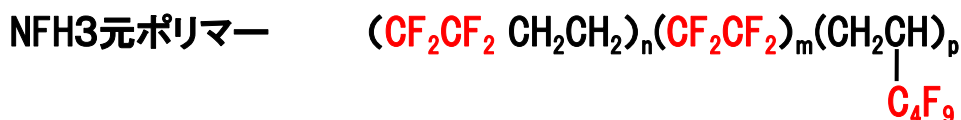
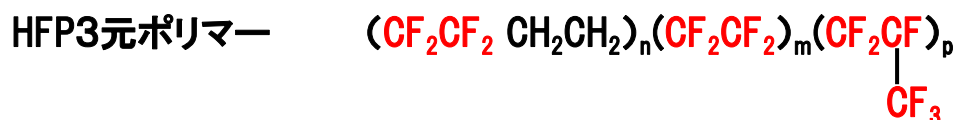


表 4-1 に側鎖導入によるラメラ長周期、ポリマー鎖専有面積、結晶転移温度の変化を示す。25℃におけるポリマー鎖間隔を比較するに際して、側鎖長により結晶系が異なる (CF<sub>3</sub> 側鎖は単斜晶と C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖は擬六方晶) ことから結晶面間隔を指標とすることは適切でない。そこでポリマー鎖 1 本当たりの専有面積を算出し比較した。

CF<sub>3</sub> 側鎖を導入することにより 2 元ポリマーと比べてのポリマー鎖間隔が広がり、結晶転移温度は低温側にシフトし、室温においても高温型を呈する。一方 C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖の導入ではラメラ長周期は著しく薄くなるが、ポリマー鎖間隔や結晶転移温度の大きな変化はない。このような挙動は、CF<sub>3</sub> 側鎖は結晶格子内に

取り込まれ、長鎖 (C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>) の側鎖は非晶部か結晶表面に排除されることによる  
と提案された[8]。1章の図 1-3 を再掲する。

表 4-1 側鎖導入によるラメラ長周期、ポリマー鎖専有面積、結晶転移温度の  
変化

	組成 mol%			ラメラ長周期 <sup>1)</sup> Å	ポリマー鎖専有 面積(25°C) <sup>2)</sup> Å <sup>2</sup> /本	T <sub>c2</sub> ) °C
	TFE	E	X			
TFE54	53.5	46.5		318	23.3	60~70
ET-C4F9 0.8	53.6	45.6	0.8	174	23.3	40~50
ET-C4F9 1.5	53.2	45.3	1.5	150	23.4	40~50
ET-CF3 2.7	53.2	45.2	2.7	232	24.4	-20~-10
ET-CF3 4.6	51.4	44.1	4.6	196	24.5	なし

1) SAXS測定 2) WAXD測定

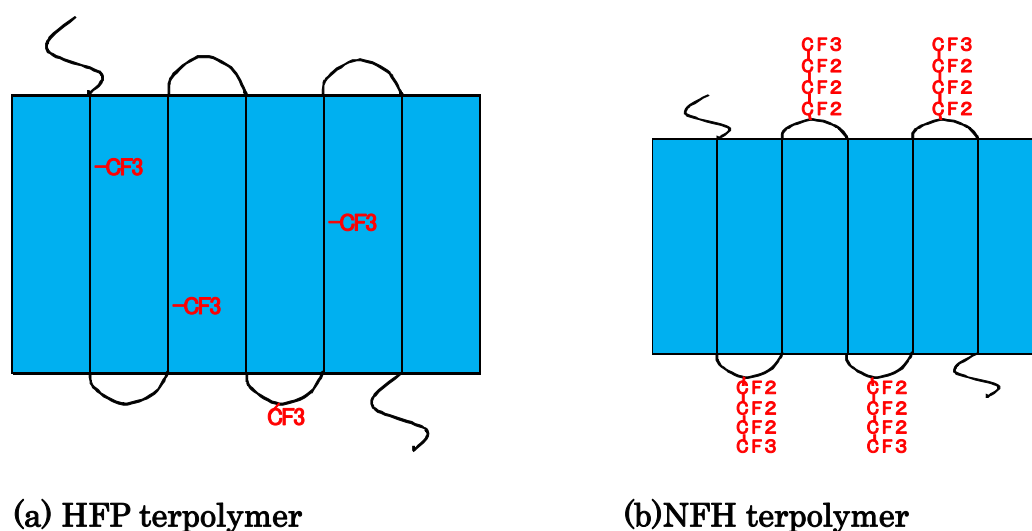


Figure1-3 Location of the side chain in crystal region of

(a) HFP terpolymer and (b) NFH terpolymer

このように側鎖の長さは結晶相の挙動に大きく影響を及ぼす。同様な側鎖の挙動については、パーフルオロフッ素ポリマー (FEP や PFA) やエチレン系ポリマー (エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体) でも報告されている[9-11]。

しかしながら、貯蔵弾性率への側鎖構造の影響については検討されていない。本章では、上記の側鎖長の異なる 2 種類の 3 元 ETFE ポリマーと対応する 2 元ポリマーとを比較して、弾性率に対する側鎖の影響について考察した。

## 4-2 実験

3元ポリマーは1Lの圧力容器に TFE モノマー、エチレン、第3モノマー (HFP,NFH)、フッ素系溶媒と開始剤としてパーオキシエステルを仕込み、2章と同様にして重合しパウダー状のポリマーを得た。共重合組成はフッ素元素分析及び溶融 NMR 分析により決定した。

分子量 ( $M_w$ ) は溶融ポリマー粘度の指標として (株) 東洋精機製のメルトインデクサーを用いて 300°Cでの溶融ポリマーの容量流速 ( $Q, \text{mm}^3/\text{sec}$ ) を測定した。分子量は2章で述べた容量流速と分子量の関係より、 $Q : 3.3 \sim 13$  で重量平均分子量は70-100万程度である。

試料は300°Cで溶融プレスした後、水冷プレスにて急冷(50°C/分)、又は0.4°C/分の速度で室温まで徐冷した無配向フィルム(厚さ約200 $\mu\text{m}$ )を作成した。

融点は、DSCQ100 (TA instrument inc.) により2章と同様に測定した。サンプルを320°Cに加熱した後25°Cまで冷却し、再加熱時の吸熱ピークを融点とした。昇温、冷却速度は共に10°C/分である。

動的粘弾性挙動は、アイティー計測(株)のレオメーターDVA200を用い、10Hzにて6°C/分の昇温速度で-150°Cより200°Cまで測定した。 $T_g$ は $\alpha$ 緩和ピーク温度として測定した。結晶化度は広角X線回折測定装置、RINT2500(リガク)を用いて25°Cにて測定し、2章と同様にして結晶部と非晶部のピーク分離により算出した。これらの値を表4-1に示す。3元ポリマーをET-CF<sub>3</sub>X、ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>Xと表記し、Xは第3モノマーのmol%である。

Table 4-1

## ETFE copolymer and terpolymers

	Monomer content / mol%				basic properties			
	E	TFE	Termonomer <sup>a</sup>		Q mm <sup>3</sup> /sec	Mw 万	Tm °C	Tg °C
			monomer	content				
ETFE	46.5	53.5	-	0	9.3	70	277	125
ET-CF <sub>3</sub> 2.7	44.1	53.2		2.7	3.7	91	249	97
ET-CF <sub>3</sub> 4.6	44.0	51.4	HFP	4.6	3.3	94	232	87
ET-CF <sub>3</sub> 8.5	43.8	47.7		8.5	4.8	85	193	72
ET-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> 0.8	45.6	53.6		0.8	3.9	90	263	104
ET-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> 2.5	44.9	52.6	NFH	2.5	13	63	244	87

<sup>a</sup> HFP Hexafluoropropene CF<sub>2</sub>=CFCF<sub>3</sub>

NFH 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexene CH<sub>2</sub>=CHC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>

## 4-3 結果と考察

## 4-3-1 動的粘弾性挙動に及ぼす結晶化度の影響

代表例として ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>0.8 ポリマーと ET-CF<sub>3</sub>2.7 ポリマーの異なった冷却条件(急冷、徐冷)で作成した試料の貯蔵弾性率と tan δ の温度依存性をそれぞれ図 4-1 と 4-2 に示す。図中に示したように、結晶化度は徐冷試料でより高い。

低温側領域において、ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーの貯蔵弾性率は徐冷試料でより高く、結晶化度に依存しているが、ET-CF<sub>3</sub> ポリマーでは、貯蔵弾性率はほぼ同等であり、結晶化度に依存しない。この特異な現象は、CF<sub>3</sub> 側鎖によるポリマー構造の特異な変化を示唆している。

3元ポリマーの緩和ピークは2元ポリマーと同様に、α、α'、β、γの4つのピークが存在する [5,6,17,18]。α、γ緩和は非晶領域の緩和であり、α緩和はガラス転移であり、γ緩和はポリマー鎖の局所運動による緩和であり、それはピーク温度が側鎖量にほとんど依存しないことから言える。α緩和ピーク(ガラス転移温度)は、2元ポリマーと同様、徐冷による結晶化度の増大に伴

い高温側にシフトし、同時にピーク高さは低くなる。

$\alpha'$ 、 $\beta$ 緩和は結晶領域の緩和であり緩和温度は結晶化度に依存せず、またピーク高さは結晶化度とともに高くなる。緒言で述べたように、ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>0.8 ポリマーの結晶転移温度は、2 元ポリマーと大差なく約 50°Cであるが、ET-CF<sub>3</sub>2.7 ポリマーは著しく低下し-10°Cとなる[8]。 $\alpha'$ 緩和ピークは ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>0.8 ポリマーでは 50-60°Cであり、2 元ポリマーと同様に結晶転移温度に近接している。一方、ET-CF<sub>3</sub>2.7 ポリマーの  $\alpha'$ 緩和ピークも 50-60°Cであるが、結晶転移とは別の緩和ピークである。

現在のところ 3 元ポリマーの  $\alpha'$ 緩和ピークと結晶転移温度との対応はなく、 $\beta$ 緩和ピークと同様、その本質は明確にはなっていない。

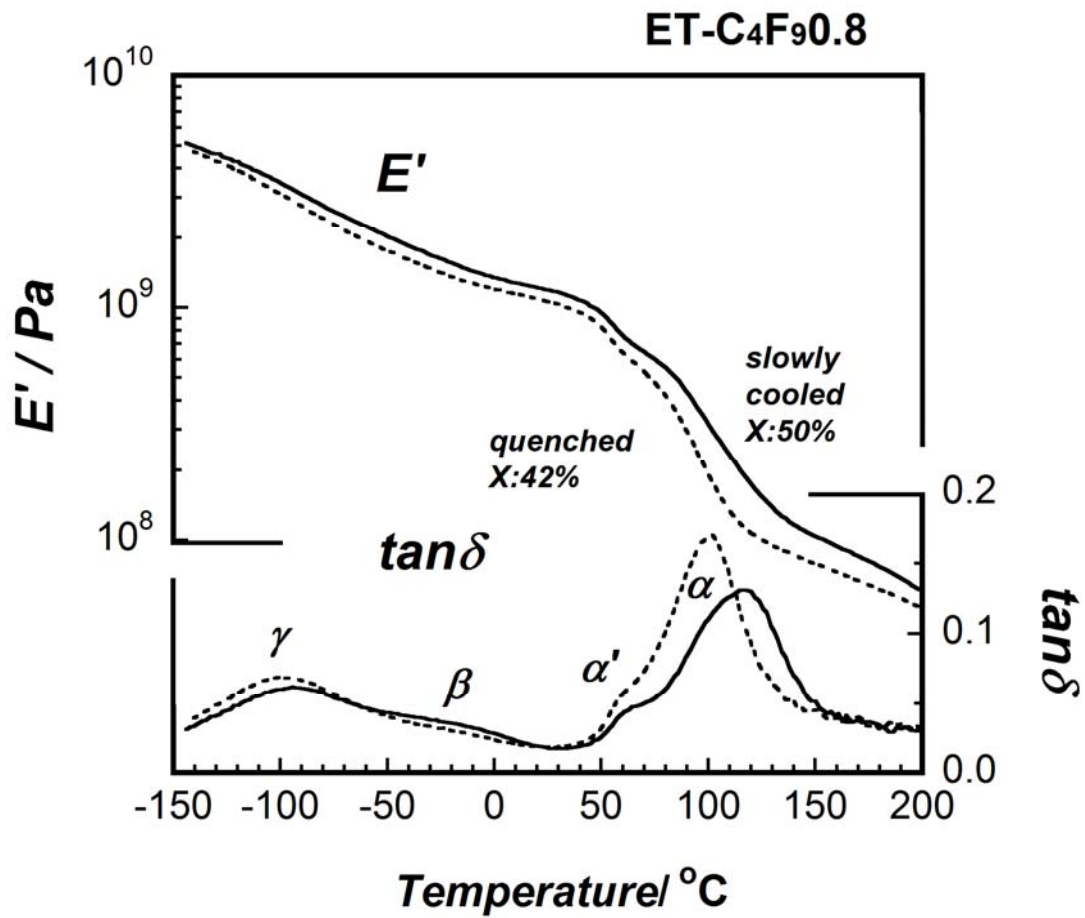


Figure 4-1 Comparison in temperature dependence of the storage modulus and  $\tan \delta$  of ETFE terpolymer with 2.7mol% HFP (ET-CF<sub>3</sub>2.7) between the samples prepared under the different conditions. The cooling rates were about 50°C/min and 0.4°C/min for the quenched and slowly-cooled samples respectively.

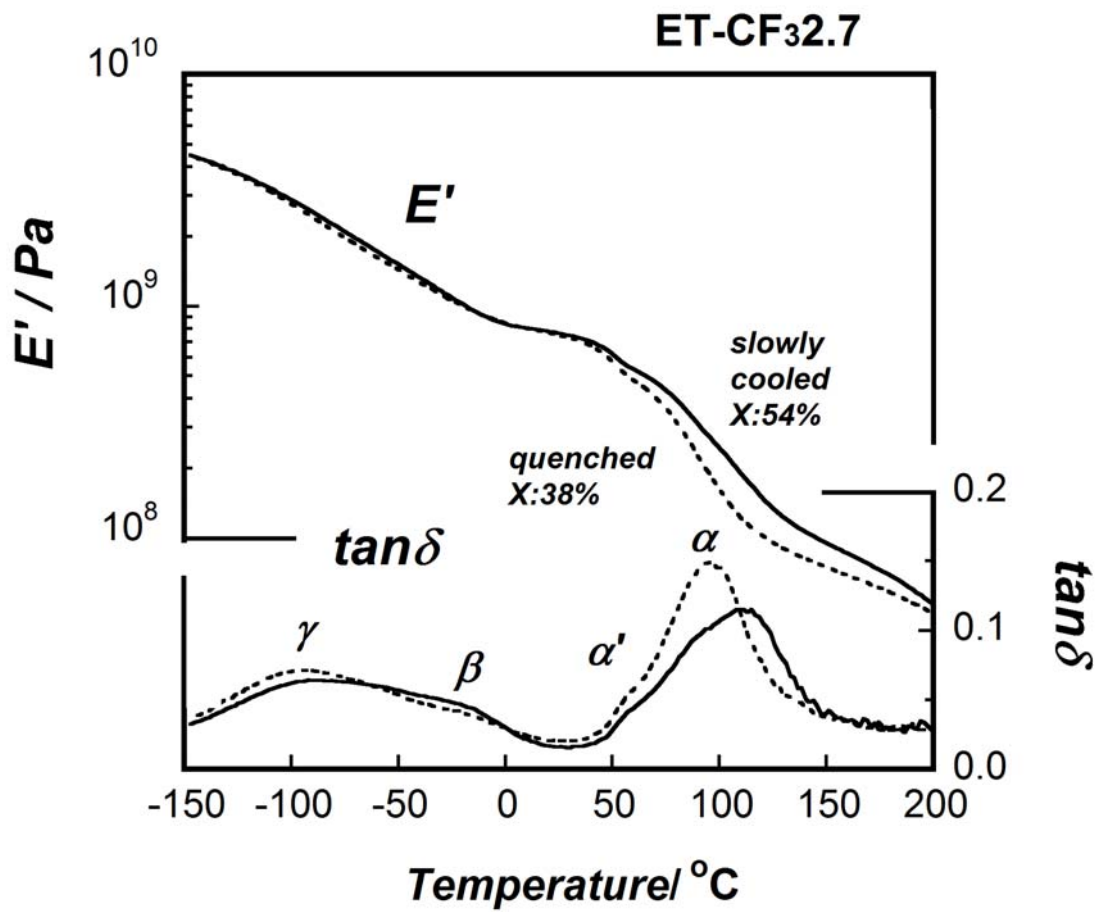


Figure 4-2 Comparison in temperature dependence of the storage modulus and  $\tan \delta$  of ETFE terpolymer with 0.8mol% NFH (ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>0.8) between the samples prepared under the different conditions. The cooling rates were about 50°C/min and 0.4°C/min for the quenched and slowly-cooled samples respectively.

#### 4-3-2 動的粘弾性挙動への側鎖長の影響

図 4-3 に側鎖量のほぼ同じ 3 元ポリマーの挙動を、2 元ポリマー (TFE53.5mol%) とともに示す。貯蔵弾性率は-50℃までの温度領域ではほぼ同等であり、 $\gamma$  緩和に依る影響は同等と考えられる。-50~50℃の温度領域では、ET-CF<sub>3</sub> ポリマーの貯蔵弾性率は結晶化度が高いにも係らず ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーより低く、特異な挙動である。この挙動の違いは、この温度領域にある結晶転移挙動の違いを強く示唆している。

側鎖を有する ET-CF<sub>3</sub> ポリマーと ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーの貯蔵弾性率と  $\tan \delta$  の温度依存性を、側鎖含有量をパラメーターとして、2 元 ETFE (TFE53.5mol%) とともにそれぞれ図 4-4 と 4-5 に示す、図中の X は結晶化度である。両側鎖ともに、 $\alpha$  緩和 (ガラス転移) と  $\gamma$  緩和のピーク高さは第 3 モノマー含有量の増大とともに高くなり、結晶化度の低下による非晶部増大と対応している。また  $\alpha$  緩和ピーク (ガラス転移温度) は大きく低温側にシフトする。

低温側領域(50℃以下)の貯蔵弾性率は側鎖長により大きく挙動が異なる。低温側領域の 25℃と高温側領域の 150℃における貯蔵弾性率の第 3 モノマー含有量依存性を図 4-6 に示す。25℃の貯蔵弾性率は、ET-CF<sub>3</sub> ポリマーの場合 HFP を 2.7mol% 導入することにより 2 元 ETFE より大きく低下するが、更に第 3 モノマーが増加してもほぼ一定であり、特異な挙動である。一方 ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーの場合、NFH 含有量の増加とともに減少するが、その低下は小さい。

ガラス転移温度以上である 150℃では、反対に ET-CF<sub>3</sub> ポリマーの貯蔵弾性率は同一含有量の ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーの弾性率より高く、両ポリマー共に第 3 モノマーの増加とともに低下する。これは後述するがこの弾性率は結晶化度に依存している。

このように温度領域により弾性率の挙動が著しく異なり、CF<sub>3</sub> 側鎖を有する ET-CF<sub>3</sub> ポリマーの 25℃の挙動は特異的である。

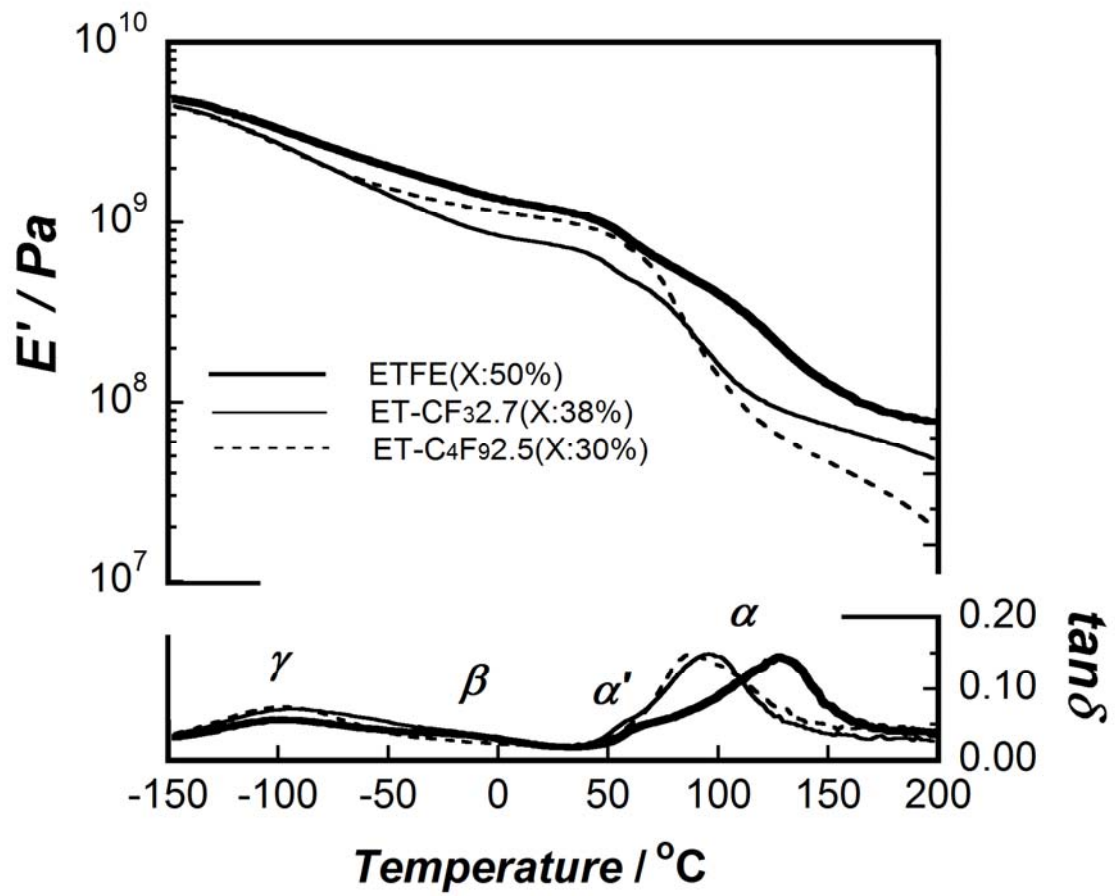


Figure 4-3 Comparison in temperature dependence of the storage modulus and  $\tan \delta$  between the ETFE copolymer, ET-CF<sub>3</sub> 2.7 and ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 2.5 terpolymers

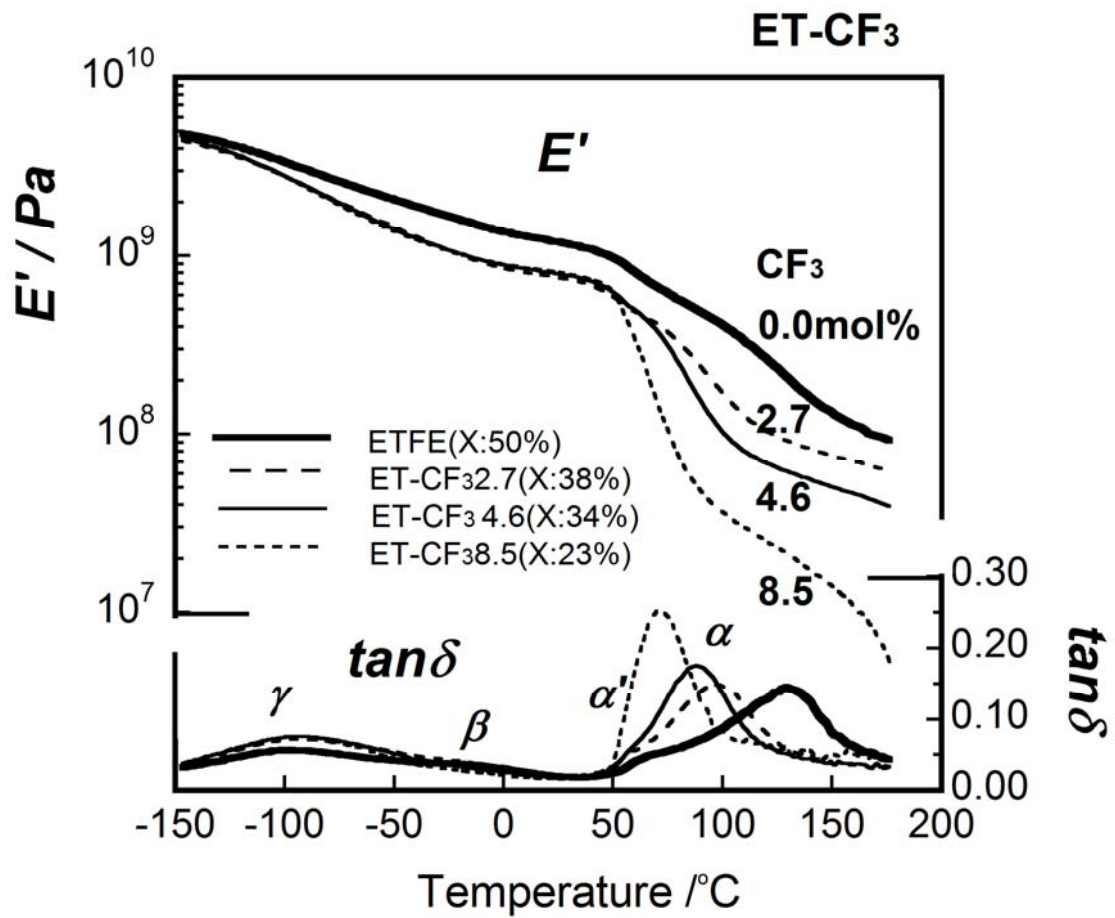


Figure 4-4 Temperature dependence of the storage modulus and  $\tan \delta$  for the ETFE terpolymers with various HFP content (ET-CF<sub>3</sub>)

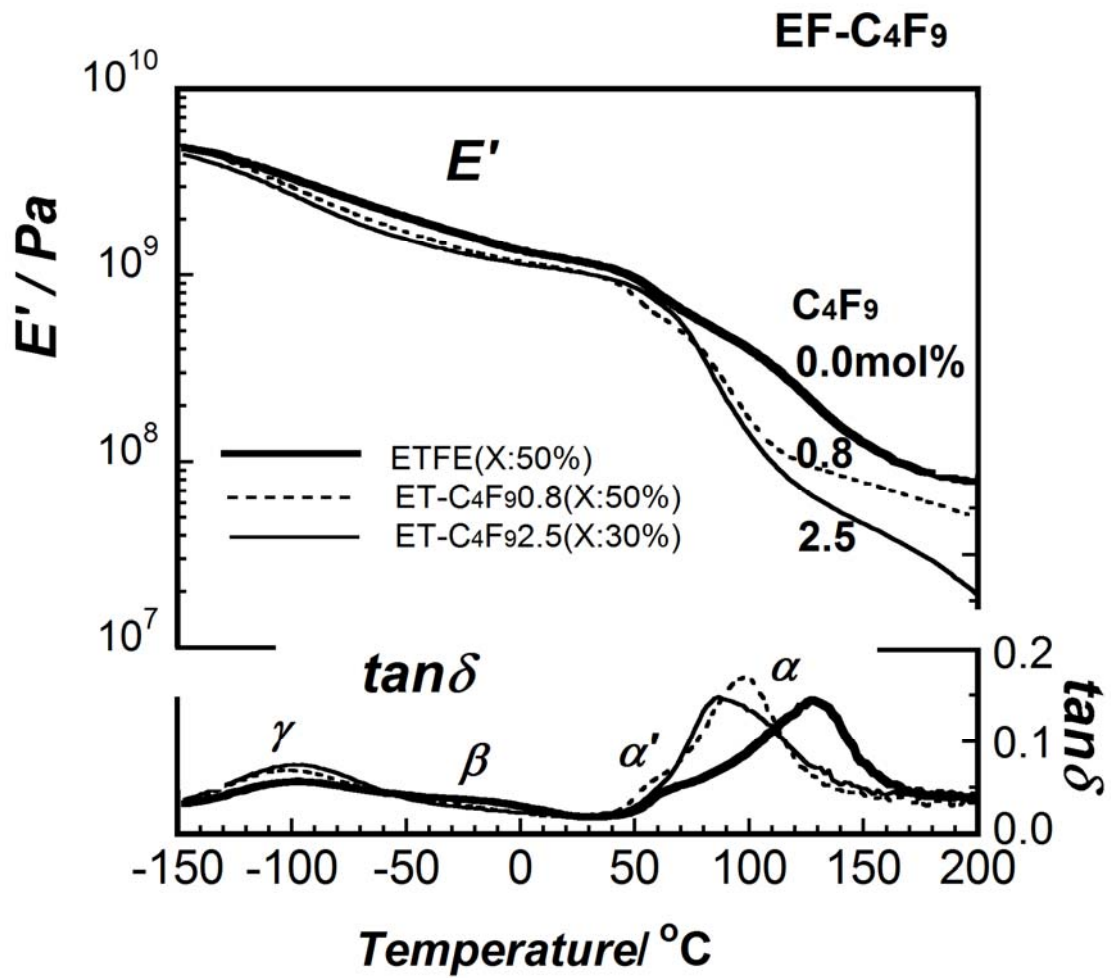


Figure 4-5 Temperature dependence of the storage modulus and  $\tan \delta$  for the ETFE terpolymers with various NFH content (ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>)

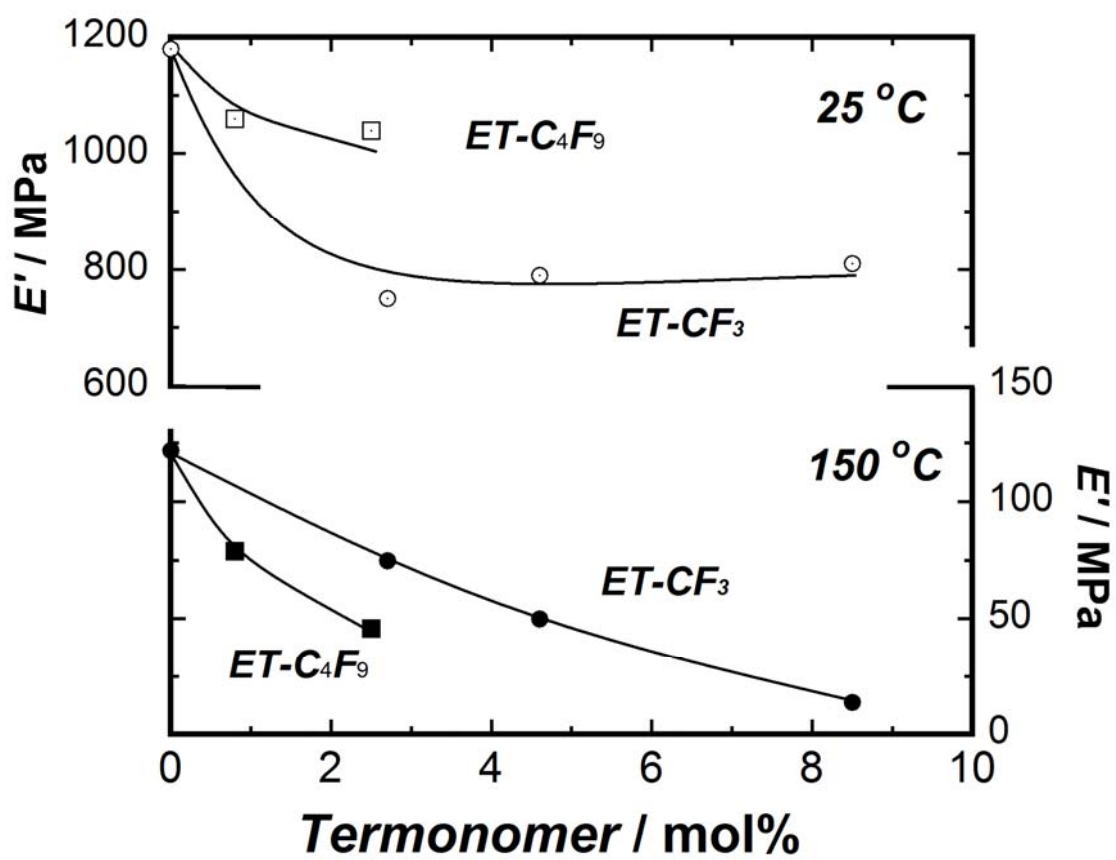


Figure 4-6 Termonomer content dependence of the storage modulus at 25 and 150 °C measured for ET-CF<sub>3</sub> and ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> terpolymers

室温での結晶化度 ( $X$ ) とガラス転移温度 ( $T_g$ ) は図 4-7 に示すように、第 3 モノマーの含有量とともに低下する。ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーの結晶化度とガラス転移温度は第 3 モノマー含有量に敏感であり、ET-CF<sub>3</sub> ポリマーより低下が大きい。これは緒言で述べたように C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖が非晶部に排除され結晶化が阻害されることにより結晶化度が大きく低下し、また非晶領域は長側鎖により可塑化されポリマー鎖の運動性は増大する。一方 CF<sub>3</sub> 側鎖は結晶領域中にも存在し、それらの効果は小さいと考えられる。

低温側領域の 25°C での貯蔵弾性率の結晶化度依存性を図 4-8 に示す。同一結晶化度において ET-CF<sub>3</sub> ポリマーの弾性率は ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーの弾性率より低く、かつ結晶化度にほとんど依存せず、特異な挙動であることが判る。

高温側領域の 150°C での貯蔵弾性率の結晶化度依存性は図 4-9 に示すように、貯蔵弾性率は結晶化度の増大とともにほぼ直線的に増大し、この 2 種類のポリマーはほぼ同一線上となる。言い換えると、25°C とは異なり弾性率は結晶化度のみ依存し、側鎖長に依存しない。

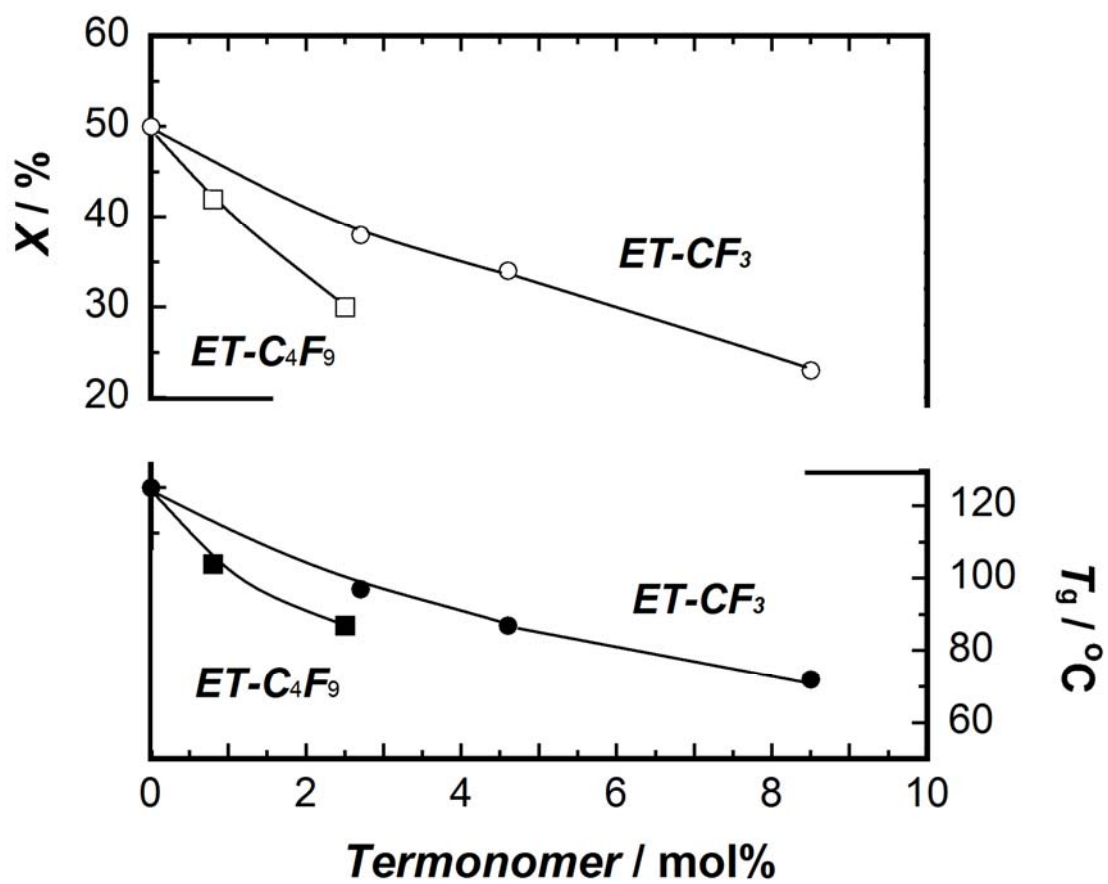


Figure 4-7. Termonomers content dependence of the degree of crystallinity and glass transition temperature measured for ET-CF<sub>3</sub> and ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> terpolymers

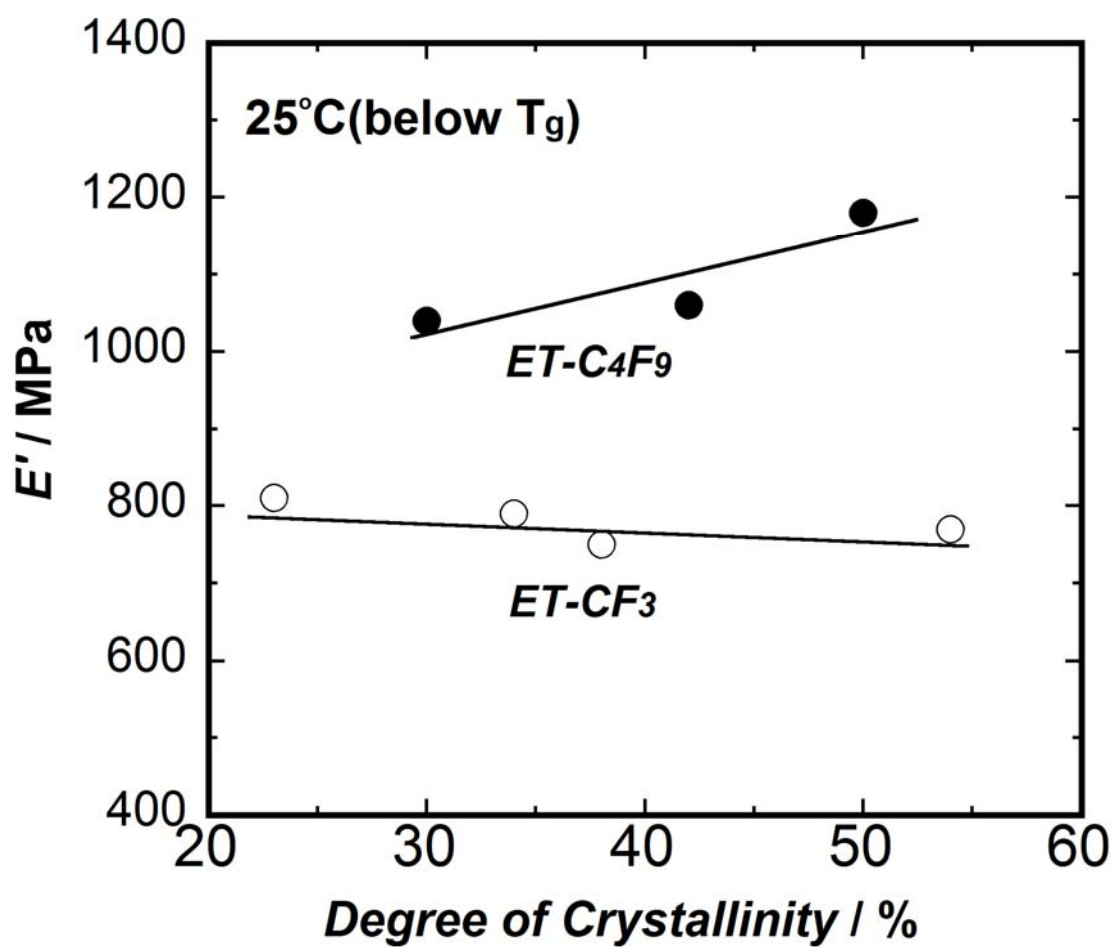


Figure 4-8. Dependence of the storage modulus on the degree of crystallinity at 25 °C for  $ET-CF_3$  and  $ET-C_4F_9$  terpolymers

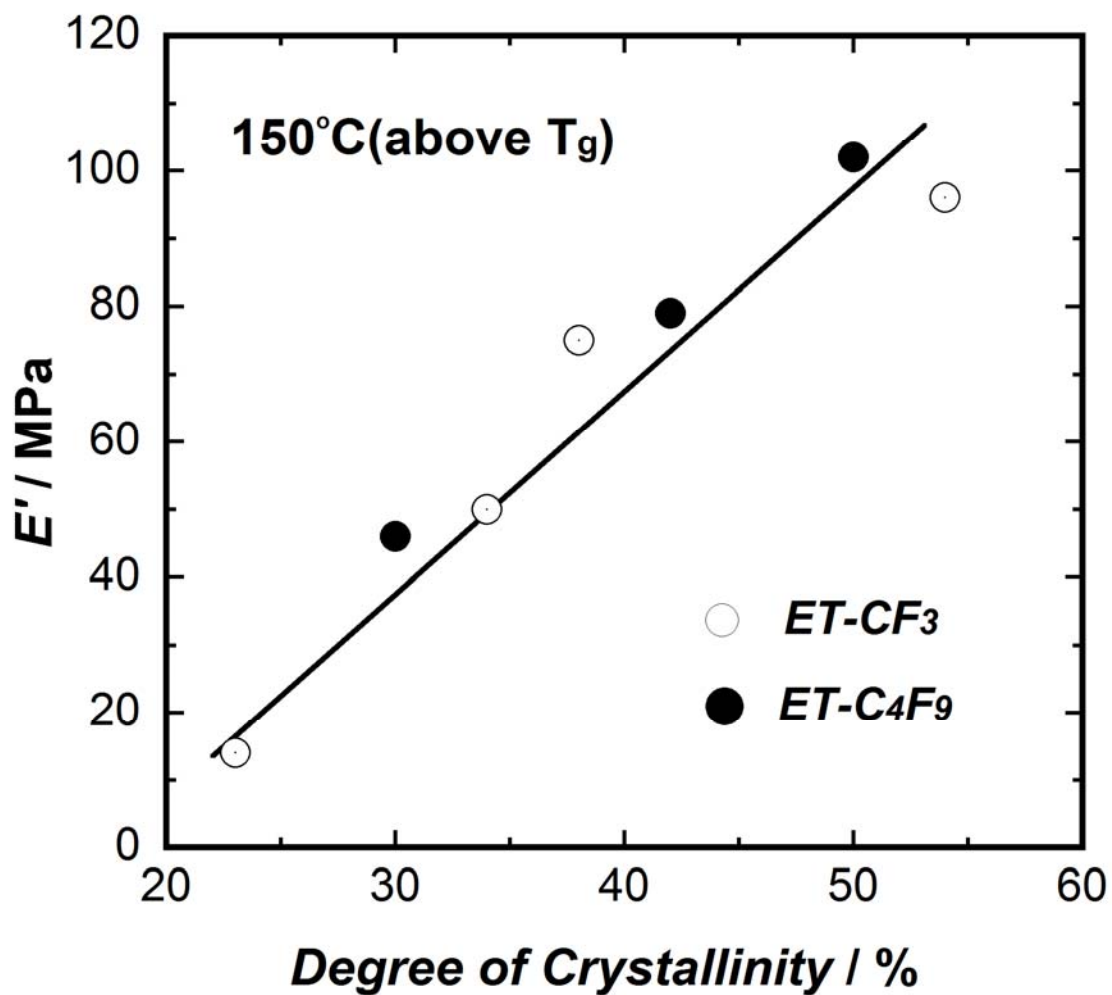


Figure 4-9 Dependence of the storage modulus on the degree of crystallinity at 150 °C for ET-CF<sub>3</sub> and ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> terpolymers

このように、貯蔵弾性率は側鎖長や側鎖含有量また結晶化度により大きな影響を受ける。これらの特性のポイントを以下にまとめた。

1. 低温側領域の 25°Cでの弾性率は、長い C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖の場合、側鎖含有量及び結晶化度に依存して変化するが、短い CF<sub>3</sub> 側鎖の場合、側鎖含有量や結晶化度に依存しない。
2. 低温側領域において、CF<sub>3</sub> 側鎖の場合、弾性率は2元ポリマーや C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖のポリマーの弾性率より著しく低い。
3. 高温側領域の 150°Cでの弾性率は、両側鎖ともに結晶化度に対して直線的に変化し、側鎖長に依存しない。

これらの挙動の違いは、結晶部における側鎖の存在状態の違いによると考えられ、力学モデルを用いて合理的に説明することが可能である。

### 4-3-3 力学モデルを用いた弾性率挙動の解釈

ここでは、2章でも用いた無配向結晶性ポリマーの挙動を表現できる結晶と非晶からなる直列モデルを適用する。図 4-10 に直列モデルを示す。

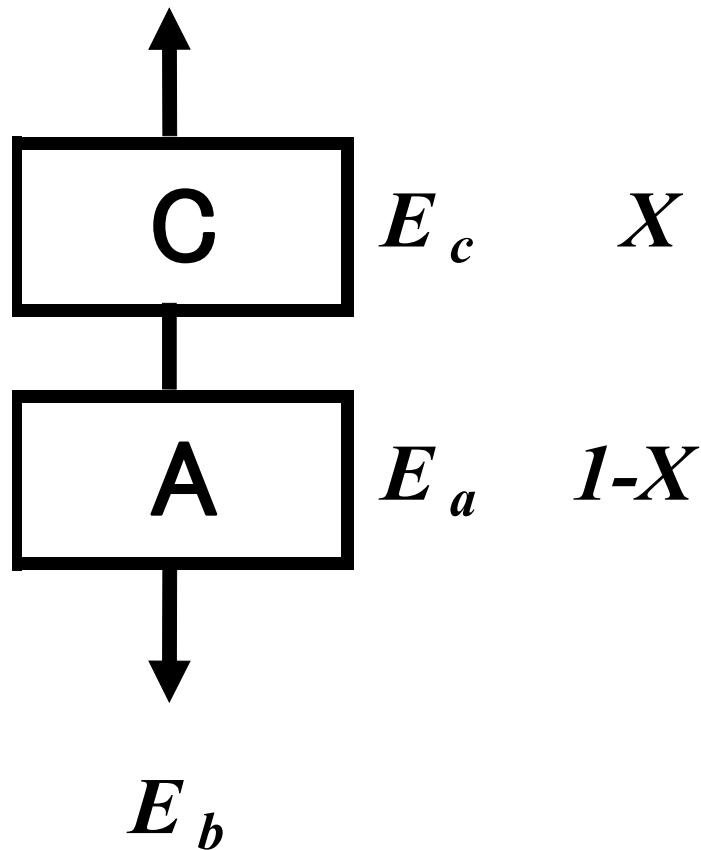


Figure 4-10. Mechanical series model of semicrystalline polymer

無配向試料の引っ張り弾性率 ( $E_b$ ) は式 4-1 で示される。

$$1/E_b = X/E_c + (1-X)/E_a \quad (4-1)$$

ここで  $E_c$  と  $E_a$  は、それぞれ結晶弾性率と非晶弾性率、 $X$  は結晶化度である。ET-CF<sub>3</sub> ポリマーでは、既に述べたように低温側領域における貯蔵弾性率は結晶化度に依存しない。もし  $E_c$  と  $E_a$  がほとんど同じであれば、式 4-1 から判るように、貯蔵弾性率は結晶化度に依存しない。

無配向試料において  $E_c \approx E_a$  の仮定は、低温側領域において可能である。すなわちポリマー鎖軸方向の弾性率  $E_{chain}$  は垂直方向の弾性率  $E_{lateral}$  よりはるかに大きいことから、無配向試料の結晶弾性率は 2 章でも示した様に式 4-2 のように表現される。

$$1/E_c = 0.33/E_{chain} + 0.67/E_{lateral} \approx 0.67/E_{lateral} \quad (4-2)$$

また  $E_a$  と  $E_{lateral}$  は、同じオーダーであり[17]、ここで  $E_{lateral} \approx E_a$  を仮定すると  $E_c$  は式 4-3 となる。

$$E_c \approx (3/2)E_{lateral} \approx E_a \quad (4-3)$$

ET-CF<sub>3</sub> ポリマーの場合、弾性率が結晶化度に依存しないのは、この関係式の適用が可能なポリマー構造にあるためと考えられる。

高温側領域においては、 $E_a$  は  $E_c$  及び  $E_{lateral}$  より著しく小さく、式 4-1 の第 1 項は無視でき、弾性率は式 4-4 で表される。すなわち、 $E_b$  は  $X$  と  $E_a$  のみに依存する。

$$E_b \approx E_a / (1-X) \quad (4-4)$$

この式に図 4-9 の  $E_b$  と  $X$  の関係を適用すると、 $E_a$  は 150°C で約 40MP<sub>a</sub> となる。

一方、ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーの場合は状況が異なり、低温側領域においては図 4-8 に示したように、 $E_b$  は結晶化度に依存し  $E_c$  は  $E_a$  より大きい。高温側領域では、ET-CF<sub>3</sub> ポリマーと同様に式 4-4 が適用できる。

上述の挙動を側鎖の存在状態の知見から説明する。ET-CF<sub>3</sub> ポリマーの場合、 $E_{lateral} \approx E_a$  であれば弾性率が結晶化度に依存しないことを説明した。一方、ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーでは  $E_c > E_a$  とした。この結晶弾性率の違いは、これら 3 元ポリマーの結晶構造の違いに由来する。ET-CF<sub>3</sub> の場合、既に述べたように CF<sub>3</sub> 側鎖は結晶格子内部に取り込まれ、これにより結晶転移温度が低下・消滅し、低温側領域においても高温型結晶となる。高温型結晶のポリマー鎖間隔は低温型結晶のそれより広くポリマー鎖間の VDW 力は弱くなり、 $E_{lateral} \approx E_a$  となると考えられる。

ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> ポリマーの場合、C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> 側鎖は結晶領域から排除され、室温でも低温型結晶を維持することより  $E_c > E_a$  の関係が成立する。

上述の議論をまとめ、3 元ポリマーの結晶内のポリマー鎖と側鎖の状態を模式的に図 4-11 に示した。 $E_b$  の結晶化度依存性の違いは、これらの 3 元ポリマーの  $E_c$  と  $E_a$  の関係の違いにより説明できる。議論に用いた直列力学モデルは、ここに示した実験データを解釈するうえで妥当であるといえる。

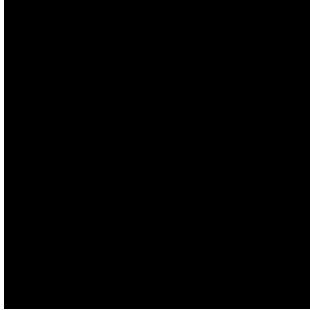
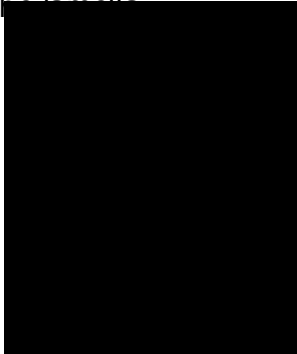
	ET-CF <sub>3</sub>	ET-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub>
Low temperature region	$E_c \sim E_a$ $E_b$ : constant (independent of crystallinity $X$ )	$E_c > E_a$ $E_b$ : proportional to $X$
High temperature region	$E_c \gg E_a$ $E_b \sim E_a / (1-X)$	$E_c \gg E_a$ $E_b \sim E_a / (1-X)$
Structure	CF <sub>3</sub> branches included in the lamella 	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> branches excluded out of the lamella 

Figure 4-11. Summary of the mechanical behavior and schematic illustration of stacked lamella estimated for ETFE terpolymers. In the case of ET-CF<sub>3</sub>, the CF<sub>3</sub> branches are included in the crystal lattice and so the lattice is expanded. In the case of ET-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, the long branches are excluded out of the crystal lattice, and the lattices do not very much expand.

#### 4-4. 結論

本章では、ETFE ポリマーの動的粘弾性挙動における側鎖の影響について検討した。側鎖炭素数 1 ( $\text{CF}_3$ ) と側鎖炭素数 4 ( $\text{C}_4\text{F}_9$ ) の一連の 3 元ポリマーを用いた。第 3 モノマーの含有量は 0.8-8.5mol%の比較的狭い範囲である。第 3 モノマー含有量の更に多い 3 元ポリマーは、現在のところ合成が非常に困難である。以下の結論は第 3 モノマー含有量が比較的低い範囲で有効である。

低温側領域（ガラス転移温度領域以下）での 3 元ポリマーの貯蔵弾性率の挙動は、側鎖の長さとその含有量により異なる。弾性率は短側鎖  $\text{CF}_3$  の導入により大きく低下するが、側鎖量と結晶化度に依存しない。一方、長側鎖  $\text{C}_4\text{F}_9$  では弾性率低下は小さいが、その含有量と結晶化度に依存する。

これらの挙動を、側鎖の結晶内取り込み・排除の挙動と無配向ポリマーにおける直列力学モデルを用いて説明した。ET- $\text{CF}_3$  ポリマーは  $\text{CF}_3$  側鎖が結晶格子に内包されて結晶格子面間隔が広がり、結晶転移温度は低下し更には消失する。結果としてすべての温度領域で高温型結晶となり結晶弾性率は低下する。結晶弾性率と非晶弾性率の差は小さくなり、貯蔵弾性率は結晶化度に依存しないという実験データを説明できる。一方、ET- $\text{C}_4\text{F}_9$  ポリマーは、 $\text{C}_4\text{F}_9$  側鎖が結晶格子内から排除され結晶格子面間隔、結晶転移温度はほとんど変化せず、結晶弾性率の変化も小さい。この結晶弾性率は非晶弾性率より大きく、貯蔵弾性率は結晶化度に依存することになる。

一方、高温側領域では、側鎖含有量に依存してガラス転移温度が低下し、非晶弾性率が低下し貯蔵弾性率も低下する。ガラス転移温度の低下は側鎖長が長いほうが大きい。これは  $\text{C}_4\text{F}_9$  側鎖は結晶格子内から排除され、結晶化度を低下させ、また非晶部の運動性を増大させるためと考えられる。ガラス転移温度以上の 150°Cでの弾性率は側鎖長によらず結晶化度のみに依存する。

このように、側鎖の長さの違いは動的粘弾性挙動に著しく影響し、側鎖の結晶格子内への取り込み又は排除が、ETFE ポリマーの低温側領域（ガラス転移領域以下）における力学的挙動に著しい違いをもたらすことに注目したい。

また緒言で述べたように、弾性率におけるこれらの挙動は直鎖結晶ポリマーに共通の挙動と考えられることから、これらの知見は TFE 系ポリマー（FEP や PFA）やエチレン系ポリマー（エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体）の動的粘弾性挙動を理解するために有用であり、これらのポリマーを設計するに際し有用な指針となりうる。

参照文献

- [1] フッ素樹脂ハンドブック 1990; 464.
- [2] Aniello D'C, Rosa DeC, Guerra G, Peteraccone V, Corradini P.  
Polymer 1995; 36: 967.
- [3] Starkweather Jr. H. W. J Polym Sci. physics 1973; 11: 587.
- [4] Wilson F. C, Starkweather Jr. H. W. J Polym Sci. physics 1973; 11: 919.
- [5] Nishimura H. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.,Ltd. 1974;24(1):
- [6] Tanigani T, Yamaura S, Matsuzawa S, Ishikawa M, Mizoguchi K.  
Polymer 1986; 27: 1521.
- [7] Pieper T, Heise B, Wilke W. Polymer 1989; 30: 1768.
- [8] Funaki A, Arai K, Aida S, Phongtamrug S, Tashiro K. Polymer  
2008;49:5497.
- [9] Weeks J J, Snches I C, Eby R K. Plymer 1981; 21: 325
- [10] Marigo A, Marega C, Zannetti R, Ajroldi G, Macromolecules 1996;  
29 :2197
- [11] Hosoda S, Nomura H, Gotoh Y, Kihara H. Polymer 1990; 31:1999
- [12] Tabata Y, Shibano H, Sobue H. J Polym Sci 1964; 2: 1977.
- [13] Modena M, Garbuglio C, Ragazzini M. J Polym Sci Polym Lett 1972;  
10: 153.
- [14] Wall LA. J Polym Sci Polym Phys 1974; 12: 1303.
- [15] Miyake H, Yamabe M. Reports Res. Lab. Asahi Glass Co.,Ltd.  
1980;30(1):
- [16] Kostov GK, Nikolov T. J Appl Polymer Sci 1995; 55: 1529.
- [17] Aniello D'C, Rosa DeC, Guerra G, Peteraccone V, Corradini P.  
Polymer 1995; 36: 967.

- [18] Arai K, Funaki A, Aida S, Phongtamrug S, Tashiro K.  
J Appl Polym Sci. 2009;114:1710.
- [19] Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K.  
Polymer 2008; 49: 5072.
- [20] K. Tashiro, *Prog. Polym. Sci.*, 18, 377 (1993)

# 第 5 章

## 総括

本研究では ETFE ポリマーの弾性率と相転移挙動に及ぼす TFE 組成及び側鎖の影響について構造化学の観点より検討した。弾性率は結晶弾性率、非晶弾性率、結晶化度に依存して決まり、結晶転移やガラス転移挙動はそれぞれ結晶弾性率、非晶弾性率に影響する。TFE 組成（主鎖）及び側鎖長は結晶構造と結晶転移温度に著しく影響し、またガラス転移温度にも影響していることが判った。これらの知見は、ETFE ポリマーを設計するに際して基本的な指針となる。

第 2 章「ETFE2 元ポリマーの動的粘弾性挙動に及ぼす TFE 組成の影響」においては、TFE 組成の動的粘弾性挙動への影響を検討した。TFE 39mol% から 71mol% の広範囲な組成のポリマーについて、動的粘弾性測定、広角 X 線回折測定を行い、弾性率、結晶転移温度、ガラス転移温度について交互連鎖割合が及ぼす影響を定量的に解析した。

25°C の弾性率は TFE 組成 50mol% で最大となるが、これは交互連鎖割合が高くポリマー鎖は最密な充填構造をとるため結晶弾性率が高く、またポリマー鎖のミクロブラウン運動性が低く非晶弾性率が高いためと考えられる。TFE 組成が 50mol% から離れると交互連鎖割合が低下し弾性率は低下する。

TFE 組成が増大すると TFE 連鎖の増大により結晶面間隔（ポリマー鎖間隔）が広がりポリマー鎖の分子間力が減少し、弾性率が低下するとともにポリマー鎖軸周りの運動が容易になり結晶転移温度は低下すると考えられる。一方、低 TFE 組成では転移温度は上昇する。これは ETFE とポリエチレンは同じ平面ジグザグコンホメーションであることから、低温型結晶はエチレン連鎖の増大でむしろ安定化するためと考えられる。一方、ガラス転移温度については、交互連鎖割合の最も高い TFE 50mol% で極大となり、TFE 70mol% 付近で極小となる。この挙動は 3 章で詳述する。

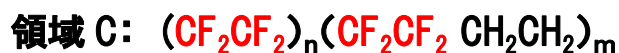
TFE 組成が 65mol% 以上では結晶転移温度での弾性率の低下が著しい。これは 65mol% 以上では高温型結晶への転移において結晶面間隔（ポリマー鎖間

隔)が大きく広がりポリマー鎖の分子間力が弱まり、結果として結晶弾性率が大きく低下することによると考えられる。

無配向試料における結晶弾性率については直列モデルを用いて考察し、結晶部の弾性率は主にポリマー鎖軸と垂直方向の弾性率に支配されていることから結晶面間隔(ポリマー鎖間隔)が広がると著しく低下することを示した。

第3章「ETFEの融点とガラス転移温度に及ぼすTFE組成の影響」においては、融点( $T_m$ )とガラス転移温度( $T_g$ )のTFE組成に対する特異な挙動について解析した。 $T_m, T_g$ 共に極大値はTFE組成50mol%、極小値は70mol%付近にある。このユニークな挙動は仮想的完全交互ポリマーを仮定し三つの領域に異なる共重合体が存在すると仮定して説明を試み、この取り扱いで説明可能であることが判った。

領域AとBは完全交互ポリマーにエチレン又はTFEモノマーを共重合したポリマー、領域CはPTFEポリマーに交互ユニットモノマーが共重合したポリマーと言い換えることができ、ETFEポリマーではなくむしろTFE共重合体である。



ここで $n > m$ である。

領域AとBにおいては、仮想的完全交互ポリマーにTFEまたはエチレンが共重合されることにより $T_m, T_g$ ともに低下する。 $T_m, T_g$ ともに交互連鎖割合の最も高いTFE50mol%で極大値となる。エチレン連鎖とTFE連鎖割合の増大とともに低下するが、エチレン連鎖の影響はTFE連鎖の影響より大きく、分子間力をより大きく低下させ、またポリマー鎖の剛直性を減少させると考えられる。

領域 C においては PTFE に仮想的 (E-TFE) ユニットモノマーが共重合することにより  $T_m$ 、 $T_g$  が低下すると考えられる。

領域 B と C の境界は、VDF/TFE ランダムポリマーの  $T_m$  との乖離が始まる 67mol% 付近と考えら、この組成は仮想的(E-TFE)ユニットと TFE ユニットが等量の組成である。 $T_m$  と  $T_g$  の極小値はこの境界に存在すると考えられる。

領域 B のポリマーは仮想的完全交互ポリマーに TFE モノマーを共重合したポリマーであると仮定することができ、E-TFE 仮想モノマーと TFE モノマーのモノマー反応性比を算出し、交互共重合のモノマー反応性比と矛盾しないことから、上記の仮定は可能であると考えられる。

完全交互ポリマーは現在のところ合成することができないが、外挿法と修正 Flory 式を用いて、その  $T_m$  を 295°C と推算した。同様に  $T_g$  については、外挿法及び修正 Gibbs-Dimazio の式を用いて、145°C と推算した。この値は PTFE の  $T_g$  (131°C) より高くなることが判った。このことは ETFE のポリマー鎖の剛直性が高くマイクロブラウン運動性 (C-C 結合周りの運動性) が PTFE のそれより低いことを示している。

2 章と 3 章の TFE 組成の影響について纏めると、仮想的完全交互ポリマーを仮定し三つの領域に異なる共重合体が存在すると仮定して説明可能である。

領域 A、B においては、弾性率、 $T_m$  と  $T_g$  は交互連鎖割合の最も高い TFE50mol% で最大値となる。これらの物性は交互連鎖割合の低下とともに低下する。交互連鎖割合が低下すると結晶領域では結晶面間隔(ポリマー鎖間隔)が広がり分子間力が低下する、また非晶領域ではマイクロブラウン運動性が容易となり結晶弾性率、非晶弾性率、 $T_m$ 、 $T_g$  は共に低下する。領域 A ではエチレン連鎖が増大すると  $T_m$ 、 $T_g$  が低下するが、その影響は領域 B の TFE 連鎖増大より大きい。一方結晶転移温度は TFE 連鎖の増大により低下するが、エチレン連鎖の増大ではむしろ上昇する。

TFE が 67mol%以上になると TFE 連鎖が更に増大し、 $T_m$ 、 $T_g$ 共に上昇に転ずる。この組成はもはや ETFE とは言えず、PTFE に仮想的 (E-TFE) ユニットの共重合されたポリマーといえる。また結晶転移温度において結晶面間隔(ポリマー鎖間隔)が大きく広がり、弾性率が著しく低下する。

第 4 章「ETFE の動的粘弾性挙動に及ぼす側鎖の影響」においては、側鎖長の弾性率への影響を検討した。側鎖の炭素数 1 ( $CF_3$ ) と炭素数 4 ( $C_4F_9$ ) の 2 種類の 3 元ポリマーを数種類の組成について検討した。これらポリマーの動的粘弾性測定を行い、その挙動は側鎖長により著しく異なることが判った。これらの挙動を、側鎖の結晶内取り込み・排除による結晶構造への影響と直列力学モデルを用いて説明した。

低温側領域 (ガラス転移温度領域以下) において、側鎖炭素数 1 の場合、弾性率は側鎖含有により著しく低下するが、含有量が増大してもほとんど変化しない。側鎖は結晶部に取り込まれることにより結晶転移温度が著しく低下・消失し、室温付近でも高温型結晶となり結晶弾性率が低下する。その結果、結晶弾性率と非晶弾性率の差は小さくなり、結果として貯蔵弾性率の側鎖含有量や結晶化度にほとんど依存しなくなる。

一方、側鎖の炭素数 4 の場合、側鎖含有量とともに結晶化度と弾性率は低下する。長い側鎖は結晶部から排除され非晶部や結晶表面部に局在化する。その結果、側鎖により結晶化度は低下するが結晶構造への影響は小さく結晶弾性率や結晶転移温度への影響は少ない。結晶弾性率は非晶弾性率より大きく、結果として貯蔵弾性率は結晶化度に依存する。

高温側領域 (ガラス転移温度領域以上) の場合は、非晶弾性率は著しく低下し、貯蔵弾性率は側鎖長に依らず結晶化度のみに依存する。

動的粘弾性挙動について、第2章、第4章を纏めると、ETFEポリマーの弾性率の挙動は、TFE組成や側鎖長、側鎖含有量に依存し、結晶領域と非晶領域の構造及び両領域でのポリマー鎖の運動性と相関していることが判った。弾性率は結晶弾性率、非晶弾性率と結晶化度に依存する。結晶弾性率は交互連鎖割合や側鎖長の影響、特に結晶部に取り込まれる $\text{CF}_3$ 側鎖の影響が大きく、非晶弾性率は交互連鎖割合や側鎖含有量の影響が大きい。また結晶化度は側鎖長の影響、特に結晶部から排除される $\text{C}_4\text{F}_9$ 側鎖の影響が大きい。無配向ポリマーの結晶弾性率は、主にポリマー鎖方向と垂直方向の弾性率に依存することを直列力学モデルを用いて示した。結晶面間隔（ポリマー鎖間隔）の拡大は、この垂直方向の弾性率を低下させ、結晶弾性率及び貯蔵弾性率を低下させると考えられる。

1章で述べたように、これら側鎖の挙動は直鎖結晶ポリマーに共通の挙動と考えられることから、これらの知見はTFE系ポリマー（FEPやPFA）やエチレン系ポリマー（エチレン- $\alpha$ オレフィン共重合体）の動的粘弾性挙動を理解するために有用であり、これらのポリマーを設計するに際し有用な知見を提供することができた。

貯蔵弾性率について更に詳細に論ずるには、より高次の構造変化を明らかにすることも必要であるが、本研究によりETFEバルク試料の弾性率を理解するに際し、化学構造と結晶及び非晶領域の分子運動・相転移挙動との関連が明らかになった。

## 謝辞

本論文をまとめるにあたり、特別なご配慮とご指導を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 平尾 明 教授に深く感謝申し上げます。また、本論文の審査にあたり、適切なお討議とご助言を賜りました東京工業大学大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 安藤 慎治教授、扇沢 敏明教授、石曾根 隆准教授、戸木田 雅利准教授に厚く御礼申し上げます。

本研究の当初より、懇切なご指導を賜りました豊田工業大学極限材料専攻 田代 孝二教授に深く謝意を表します。また共同研究者である旭硝子株式会社中央研究所の船木 篤氏、化学品開発センターの相田 茂氏 前豊田工業大学極限材料専攻ポスドクトラルフェロー（現タイ国 王立モンキット工科大学）Suttinun Phongtamrug 氏には格別の感謝の意を表します。

本研究の機会を与えていただいた、旭硝子（株）加藤専務取締役 CTO、斉藤知的財産センター長、神谷化学品開発センター長はじめ、多くの方々に直接また間接的にお世話になり深く感謝いたします。また、群馬大学工学研究科の上原 宏樹准教授にはE T F Eフィルムについて共同研究をさせていただく中で、貴重なご助言を賜り深く感謝いたします。

## 論文等リスト

各章は以下の論文等から纏めた。

2章：論文N o 1

3章：論文N o 2, N o 4、N o 5、学会発表N o 2

4章：論文N o 3, 関連論文N o 1

## 論文

1. **Influence of Monomer Sequential Distribution on the Mechanical Property and its Temperature Dependence of Ethylene -Tetrafluoroethylene Copolymer in Association with the Phase Transition Behavior**  
Arai K, Funaki A, Aida S, Phongtamrug S, Tashiro K.  
*J. Appl. Polym. Sci.* 2009, 114, 1710-1716.
2. **Influence of side branch on the elastic modulus of ethylene -tetrafluoroethylene terpolymers**  
Arai K, Funaki A, Phongtamrug S, Tashiro K.  
*Polymer* 2009, 50, 4612-4617.
3. **Influence of alternating sequential fraction on the melting and glass transition temperatures of ethylene - tetrafluoroethylene copolymer**  
Arai K, Funaki A, Phongtamrug S, Tashiro K.  
*Polymer* 2010, 51, 4831-4835
4. **Structural study of a series of ethylene - tetrafluoroethylene copolymers with various ethylene contents, Part 1:Structure at room temperature investigated for uniaxially-oriented samples by an organized combination od 2D-WAXD/SAXS and IR/Raman spectra**

Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K, Aida S.

*Polymer* 2008, 49, 561-569.

5. Structural study of a series of ethylene - tetrafluoroethylene copolymers with various ethylene contents, Part2:Phase transition behavior investigated by temperature dependent measurements of X-ray fiber diagrams

Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K.

*Polymer* 2008, 49, 5072-5083.

6. Structural study of phase transition behavior of uniaxially-oriented ethylene - tetrafluoroethylene alternating copolymer

Phongtamrug S, Tashiro K, Funaki A, Arai K, Aida S.

*Macromol. Symp.* 2006, 242, 268-273.

## 関連論文

1. Influence of third monomer on the crystal phase transition behavior of ethylene - tetrafluoroethylene copolymer  
Funaki A, Arai K, Aida S, Phongtamrug S, Tashiro K.  
*Polymer* 2008, 49, 5497-5503
2. Structural and property changes during uniaxial drawing of ethylene-tetrafluoroethylene copolymer films as analyzed by *in situ* X-ray measurements  
Yasunori Ono, Masaki Kakiage, Takeshi Yamanobe, Yasumasa Yukawa, Yoshiaki Higuchi, Hiroki Kamiya, Kiyotaka Arai and Hiroki Uehara  
*Polymer*, 2011 52 1172-1179
3. Oriented crystallization induced by Uniaxial Drawing from Poly(tetrafluoroethylene) Melt  
Morioka T, Kakiage M, Yamanobe T, Komoto T, Higuchi Y, Kamiya H, Arai K, Murakami S, Uehara H.  
*Macromolecules* 2007 40, 26, 9413-9419

## 学会発表

1. パーフルオロカルボン酸ポリマーの膨潤及び収縮挙動  
Arai K. *Polymer Preprints, Japan* Vol.36, No.9, 2888-2890(1987)
2. テトラフルオロエチレンとビニリデンフロライド共重合体の合成とその性質  
Arai K. *Polymer Preprints, Japan* Vol. 41, No.3, 944(1992)

3. エチレン・テトラフルオロエチレン交互共重合体の弾性率に及ぼす第3モノマーの影響  
Arai K. Funaki A. Aida S. Tashiro K.  
Polymer Preprints, Japan Vol. 54, No.2, 3699 (2005)
4. エチレン・テトラフルオロエチレン交互共重合体の熱的挙動に及ぼす第3モノマーの影響  
Arai K. Funaki A. Aida S. Tashiro K.  
Polymer Preprints, Japan Vol. 55, No.2, 3615 (2006)
5. エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体の物性に及ぼす組成の影響  
Arai K. Funaki A. Aida S. Tashiro K.  
Polymer Preprints, Japan Vol. 56, No.1, 785 (2007)
6. CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTY OF ETHYLENE AND TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER  
Arai K. Funaki A. Aida S. Tashiro K.  
2nd International Conference on Advances in petorochemicals and polymers (ICAPP2007 : Bangkok)
7. イソブチレン・テトラフルオロエチレン交互共重合体の結晶構造に及ぼす熱履歴の影響  
Arai K. Tashiro K.  
Polymer Preprints, Japan Vol. 56, No.2, 3806 (2007)
8. エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体の動的粘弾性挙動に及ぼす相転移の影響  
Arai K. Funaki A. Aida S. Phongtamrug S.Tashiro K.  
Polymer Preprints, Japan Vol. 57, No.1, 701 (2008)