



全フッ素化共重合体の結晶化挙動に対する造核剤添加効果

乳井 樹, 伊澤 理, 藤森 厚裕

(受取日: 2011年2月10日, 受理日: 2011年5月3日)

Nucleator Effect to the Crystallization Behavior of Perfluorinated Copolymers

Tatsuki Nyuui, Osamu Isawa, and Atsuhiko Fujimori

(Received Feb. 10, 2011; Accepted May 3, 2011)

The crystallization of perfluorinated polymers in the presence of polytetrafluoroethylene (PTFE) particle as nucleator was studied. Spherulitic textures of poly(tetrafluoroethylene-co-[perfluoroalkyl vinyl ether]) (PFA) were examined in detail using polarized optical microscopy (POM). The PFA consisting of random comonomer units among the tetrafluoroethylene units crystallizes as spherulites composed of lamellae, although polytetrafluoroethylene usually forms extended-chain crystals (ECC) because of the rigid nature of 13/6 helices. The PFA spherulites obtained exhibit positive birefringence since the polymer crystal has a larger refractive index in the direction normal to the chain than that along it. Nucleator effect by adding PTFE particle induces PFA to rise a crystallization temperature. From the results of POM and atomic force microscopy (AFM), it is found that PFA particle become minute. These phenomena bring about epitaxial growth of polymer chain of PFA from nucleator surface.

Keywords: poly(tetrafluoroethylene-co-[perfluoroalkyl vinyl ether]), crystallization, spherulite, nucleator, differential scanning calorimetry

1. はじめに

フッ素樹脂の代表格として認識の深いポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は, 1938年, R. J. Plunkett¹⁾ によって初めて合成された。PTFEは耐熱性, 耐薬品性, 表面特性, 電気絶縁性において, 汎用ポリマーの中でも抜群の性能を有することから, 瞬く間に工業用途を始めとして広範囲に使用されるようになった。PTFEの結晶構造についてはC. W. Bunnら²⁾ によってX線回折による構造や比重に関する報告が行われたことを皮切りに, その後数多くの研究者により結晶における原子の配置や分子のパッキング, コンフォメーション等が明らかになった。^{3,4)}

しかしこの様な優れた特性を持つPTFEには, 現在においては工業的にもよく知られる, 大きな欠点があった。一般に乳化重合によって合成されるこのポリマーは極めて分子量大く, 溶融粘度が 10^{11} Pa·s以上であり, 溶融成形が困難である。従って粉末冶金と同様に素材を成形し, それ

を切削加工により製品に仕上げなければならず, 他のプラスチックのような成形性の改善が望まれていた。

そこで溶融粘度を下げるため, 低分子量PTFEや, オリゴマーや可塑剤との複合体の研究が精力的に行われ,⁵⁻⁷⁾ その1つとしてモノマーとの共重合法が開発された。6-フッ化ビニリデンとの共重合体であるFEP樹脂,⁸⁾ エチレンとの共重合体である部分フッ素化樹脂のETFE,⁹⁾ そしてパーフルオロアルキルエーテルとの共重合体であるPFA¹⁰⁾ 等である。当初これら結晶性フッ素系共重合体は, 溶融成形が可能である¹¹⁾ が, PTFEに比べ, 耐熱性, 力学物性などの物性低下は否めなかった。しかし現在, 分子鎖末端をフッ素終端化した, ある種のモノマー比率のPFA樹脂において, PTFEとほぼ同等の各種性能を示しつつ, これを凌駕する易加工性から, 全フッ化結晶性樹脂としての工業材料の主役をPTFEから奪いつつある。PFAは $[-CF_2-CF_2]_n-[-CF_2-CF(OR)]_m-$ の構造式で表されるテトラフルオロエチレン (TFE) とパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重

合体である。PFA の分子構造上の特徴は、パーフルオロアルキル基 (R_f) が酸素原子を介して主鎖 ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) と結合していることである。また、FEP 樹脂の場合、大きな $-\text{CF}_3$ 側鎖があるため、主鎖との結合において立体的に障害を起こすのに対し、PFA は $-\text{O}-$ を介して主鎖と R_f 基が結合しており、側鎖に起因する構造的な不安定性の原因が回避されている。このため、PTFE と同じ温度で連続使用でき、化学的にも安定な物質となる。

これら多くの特異な性質を併せ持つフッ素樹脂について、我々はこれまで全フッ素化共重合体である PFA 樹脂群において、結晶性高分子の結晶構造の中でも特に重要な主題である球晶成長の可能性を見出してきた。¹²⁻¹⁴⁾ 熱可塑性の汎用結晶性高分子では、熔融状態から徐冷すると分子鎖が約 100 Å で折り畳まれ、ラメラ晶、更には球晶を形成し、更に造核剤と呼ばれる球晶の核発生剤添加によって球晶が微細化され、結晶化温度・力学特性向上等の様々な機能増強効果が確認されていた。¹⁵⁾ 一般に結晶性高分子に造核効果が発現する際には、融体からの結晶化の際に分子鎖が核発生剤に吸着して、それを結晶核として分子鎖が折り畳まれたラメラが厚く成長する。この際、造核剤添加量は僅か 1 wt% 以下においても有効にその効果を発現出来るため、工業的にも広く様々な結晶性高分子に対する造核剤の研究が行われており、特にポリプロピレン (PP) に対する造核剤の研究等は、多様かつ奥深い例がある。^{15,16)} PP は結晶化の際、時には mm オーダーの球晶を形成し、表面平滑性や透明性を失ってしまうが、造核剤を添加することでこれがポリマー中に潜在する結晶核となる不均質性を二次的に促進し、過冷度が小さいうちに結晶化を開始させる働きを示す¹⁷⁾ (不均一核形成)。造核剤を添加して熔融結晶化を行うと、添加しない場合に比べて冷却条件に著しい影響を受けずに、高温で結晶化が進行できる。¹⁸⁾ この為、球晶の成長は速く、しかも発生核が多いため球晶は小さくなる。こうして球晶の微細化を行い、可視光の波長以下のサイズにまで球晶成長を抑制すれば透明性の向上に繋がる技術として知られている。また造核剤の添加効果¹⁹⁾ は溶融物が結晶化するときの発熱作用を熱解析することによって判定できる。造核剤を僅かに添加するだけで結晶化温度の向上が確認されれば、製品の製造サイクルを早める上でも大いに役立ち、耐熱性の向上にも寄与できる。

一方、PTFE に代表される結晶性フッ素樹脂ではどうかだろうか？ 元来フッ素樹脂は剛直な螺旋状分子鎖を有し、伸びきり鎖結晶 (ECC) 構造をとると考えられ、^{12,13)} 球晶成長の報告は極めて稀であったが、側鎖を導入することにより分子鎖が大きくルーズに折れ曲がった配電盤状の構造をとってラメラ晶を形成し (スイッチ・ボードモデル^{12,20)})、観察可能なサイズにまで成長した球晶を形成する。更に結

晶性高分子に対する造核剤の添加は上述の多くの効果をもたらすが、その効果発現の起源は未だ未解明であり、過去の研究報告は try and error の繰り返しであったともいえる。¹⁴⁾

そこで本研究では、結晶性フッ素系共重合体の球晶形成、更に造核剤を添加した際の変化を偏光顕微鏡 (POM) 観察、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察、および示差走査熱量測定 (DSC) 測定の観点から検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

試料は三井・デュポンフロロケミカル社から提供された全フッ素化結晶性樹脂である PFA、FEP、PTFE の圧縮成形シートをもとに形成された。本論文では、PFA 樹脂のうち、側鎖となるコモノマーユニットのアルキル鎖長がプロピル基の物をそのまま PFA、エチル基のものを特に EFA と呼称し、¹²⁾ 区別した。PFA、EFA、FEP は球晶の成長を一つの基準として、コモノマー比を数 wt% ~ 10 wt% 程度まで様々に変えたランダム共重合体を用いた。末端はフッ素終端化が施されてある。これらの結晶性フッ素樹脂群の化学構造を Fig.1 に示す。

また、造核剤 (結晶核発生剤) としては Fig.2 に示す、直

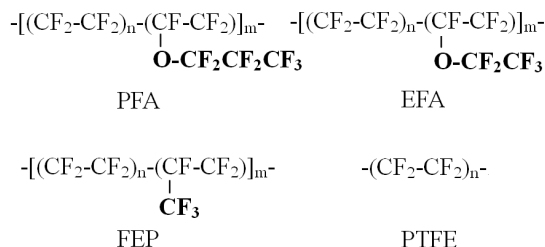


Fig.1 Chemical structures of several crystalline perfluorinated polymers used in this study.

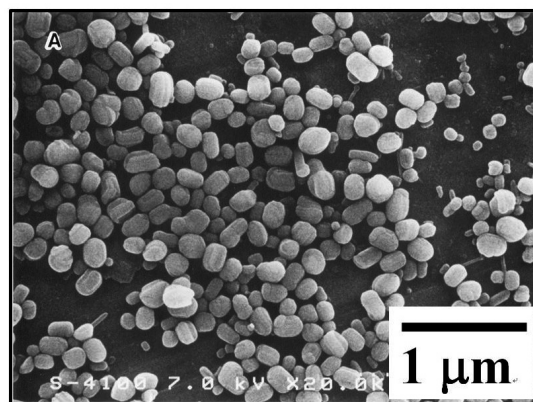


Fig.2 Scanning electron micrographs of PTFE particle.

径約200 nm程度のPTFE一次微粒子を用いた。添加量は対象樹脂に対し、1.0 wt%とした。

2.2 実験方法

2.2.1 POM観察

(1) 薄膜の作成

POMにより球晶観察を行う場合、バルク状態からfree surfaceのもとで球晶を成長させる三次元成長に対し、薄切した試料をスライドガラス等にはさみ込んで、二次元成長させるケースがある。今回は球晶の二次元成長による分子鎖配列の議論を主目的とし、試料を膜厚10 μm に設定して、JEOL製ウルトラミクロトームEM-SUPER NOVAにガラスナイフを装着して薄切することで、POM観察用試料を作成した。また、この比較となる三次元成長させた球晶観察用試料としては、膜厚40 μm の薄片試料を準備し、測定に使用した。

(2) 球晶観察

オリンパス光学製BH-5型顕微鏡とリンカム社製YHM600型ホットステージを用いて、(1)で作成した膜厚10 μm 、40 μm に薄切した試料の球晶形成の有無を確認した。

2.2.2 AFM測定

SII(株)製SPA-300原子間力顕微鏡にSPI-3800 Probe stationを付随させた測定機により、DFMモード(tapping mode, Si tip, バネ定数1.4 Nm^{-1})を用いて、(1)で準備した試料の表面形態観察を行った。

2.2.3 DSC測定

SEIKO電子工業(株)製DSC-200を用いてDSC測定を行った。測定温度範囲は30 $^{\circ}\text{C}$ ～380 $^{\circ}\text{C}$ 、昇温、降温速度は10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 、窒素雰囲気中で測定を行った。試料はサンプルパンの形状に合わせて円盤状に切り取った。

3. 結果と考察

3.1 結晶性フッ素系共重合体の球晶形成能の検討

Fig.3に各試料の等温結晶化によって得られた球晶に対するPOM観察の結果を示した。PTFE造核剤を添加した試料をPFA/PTFEあるいはEFA/PTFEのように表し、重合結晶化により得られたPTFEをas-polymerizedの意味から、as-PTFEと記した。ここで示す球晶形成樹脂中のコモノマー含量はそれぞれPFA 3 wt%, EFA 7 wt%, そしてFEP10 wt%であり、これらのランダム共重合体が最も成長した球晶を形成した。図中の温度は結晶化温度を示している。これらの試料は全て、常温から昇温速度50 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で380 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温させ、10分間保持することで微結晶核を完全に融解させてから、結晶化を行った。複屈折観察のため、鋭敏色検板を挿入したPOM像を主に示している。

この実験からPFAでは観測可能なサイズの球晶が正の複屈折と共に確認され、Fig.3(a)右図のように鋭敏色検板を

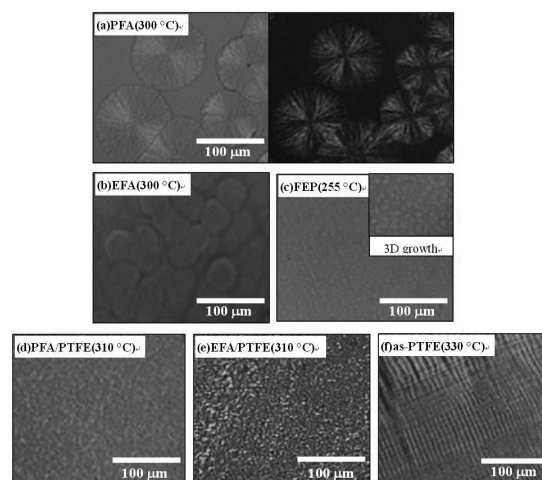


Fig.3 Polarized optical micrographs with sensitive color plate of several crystalline perfluorinated polymers.

外した状態ではマルターゼクロス(maltese cross)も明瞭に観察された。また、コモノマー含有量が多く、側鎖の短いEFAでは明瞭な複屈折は示されなかったものの、球晶と呼べる結晶構造が確認された。コモノマー量の最も多く、トリフルオロメチル側鎖を有するFEPは、POMの観察スケールにおいては、二次元成長ではとして観察困難な球晶サイズであったが、三次元成長を行うと、観測可能なサイズにまで成長した球晶構造が確認できた。実はこうした例は全フッ素化結晶性樹脂に関しては非常によく見られる現象である。恐らく、スイッチボード状のラメラ形成^{12,13,20)}を行い、結晶化度は30～50%でありながら、小角X線散乱で検出される長周期値(ラメラ重心間距離)は約30 nm弱^{13,14)}と汎用樹脂の3倍もあるこの種のポリマーは、非晶領域のかさ張りによる空間的占有体積が大きいと思われる。このため、二次元成長を行う場合は空間的阻害が問題となり、充分な大きさの球晶が観測可能なまでには成長し難いが、フッ素樹脂加工製品の製造現場では、しばしばミクロンサイズの球晶組織の形成が、表面の平滑性を損なわせる問題ともなっている。また、低密度の非晶領域がかさ張っているという構造特性は、この種のポリマーがガスバリア材等としては適用され難い、“スカスカな”材料であることも裏づけている。兎に角、これまでに全フッ素化樹脂球晶の二次元成長に対する報告例が乏しいのは、そもそも二次元的に成長し難いという構造特性を反映していると思われる。

造核剤としてPTFE一次微粒子を添加したPFA/PTFE、EFA/PTFEにおいては、球晶が明らかに微細化された形態が確認された。更に、as-PTFEは球晶形成を示さず、フィブリル構造と呼ばれる繊維構造がみられた。

上述のようにPFAにおいて確認された球晶は直径約100 μm であり、鋭敏色検板を挿入してPOM観察を行うことにより、正の球晶であることがわかった。またそのマルターゼクロスからは単軸性屈折率楕円体が球晶内で球対称に配列しているとして説明され、¹⁸⁾ 屈折率の大きい配列構造が球晶の半径方向に向いている為、PFAでは正の球晶が確認されたと考えられる。本研究で用いているフッ素系共重合

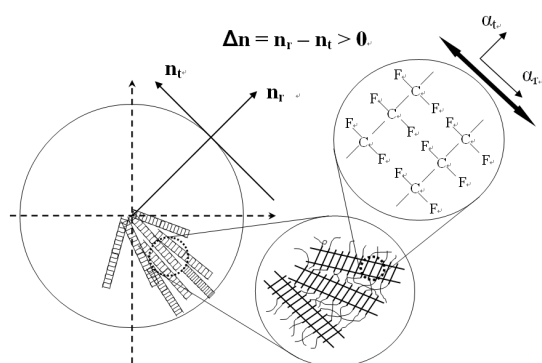


Fig.4 Schematic illustration of spherulite of PFA with positive birefringence.

ことができる。この**Fig.4**の様にラメラが円形に組織化されて球晶を形成しており、直径100 μm レベルまで成長したと考えられる。

3.2 造核剤添加効果に対する熱的検討

フッ素系共重合体に対する造核効果を確認する為に、DSC測定よりその熱挙動についての検討を行った。**Fig.5**に各種フッ素樹脂のDSC曲線結果を示し、**Table 1**にDSC測定結果から得られた熱力学的パラメータを示した。

フッ素樹脂全般に対して自由エネルギーの観点からいえることは、汎用ポリマーと比べ高融点で非常にエンタルピーが小さい故、融解した際の状態変化が小さい、即ちエントロピー変化が少ないと考えられる。更に13/6回転の螺旋を形成した-(CF₂-CF₂)-分子鎖間は分子間力が弱く、融解に要するエネルギーが少ない上、融解後も固体時の形態を保つことが出来る。恐らく融体の構造もisotropic liquidではないのであろう。加えて、上述のように汎用樹脂と比較すればその融点、結晶化温度の高さは群を抜き、スーパーエンジニアリングプラスチックに位置づけられているフッ素樹脂であるが、その中でも極めて異質な存在と言えよう。個別に見ていけば、最も高い融点を示したas-PTFEである

Table 1 Thermodynamic parameters of several crystalline perfluorinated polymers estimated by DSC.

Materials	heating				cooling			
	$T_m(^{\circ}\text{C})$		$\Delta H(\text{J/g})$		$T_c(^{\circ}\text{C})$		$\Delta H(\text{J/g})$	
	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd	1st	2nd
PFA	305.3	308.0	27.1	33.5	281.6	281.6	36.5	31.0
PFA/PTFE	308.0	289.3	31.0	33.8	291.3	291.3	30.7	27.9
	314.9	310.8						
EFA	290.0	292.0	17.1	16.8	262.8	262.1	24.6	22.4
EFA/PTFE	—	281.7	—	29.0	269.8	269.1	36.7	30.5
		319.2						
FEP	258.1	258.1	16.8	15.2	235.2	234.7	13.5	13.5
PTFE	330.3	328.2	27.1	20.1	312.8	312.8	30.3	27.8
as-PTFE	343.4	324.6	58.8	24.7	312.5	312.0	23.4	23.6

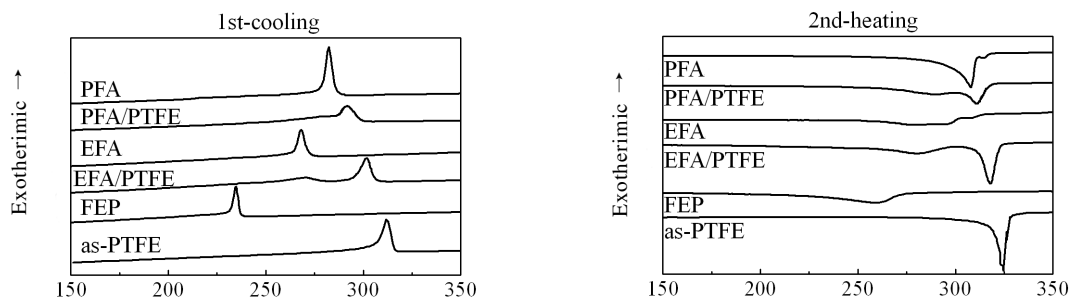


Fig.5 DSC thermograms of several crystalline perfluorinated polymers (scanning rate; 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

えられる。

造核効果に目を向けるとPFA, EFA に対し、造核剤としてPTFE 一次微粒子が僅かに添加されたPFA/PTFE, EFA/PTFE では T_m , T_c 共に向上しており、特に効果の高いEFA, EFA/PTFE では約40℃もの T_c の向上が確認され、熱容量の増加が覗えた。また、EFA/PTFE では特に降温過程に於いて2つの結晶化ピークが確認された。これは造核剤として付与したPTFE 一次微粒子の分散性が劣り、偏りがある為にこの様にピークが2つ検出される結果となったと思われるが、これについては後ほど深く考察していく。

3.3 造核効果に対する形態学的検討

次にタッピングモードAFM測定により、表面形態観察を行った。試料はウルトラミクロトームにて厚さ40 μmで薄切した後、溶融後結晶化させた。**Fig.6**に各種フッ素樹脂の球晶に対するAFM像を示す。また、**Fig.7**には造核剤を添加した際の、各種フッ素樹脂の微細化された球晶に対するAFM像を示す。

フッ素系共重合体のPFA, EFA では直径数十μmサイズの球晶が確認され、またPOM観察下で三次元での成長が見出されたFEPでは若干形は崩れているものの、同様の球晶likeな構造が確認された。これら共重合体の試料を更に拡大して観察を行ったところ、直系50~100 nm程度の米粒の様な小粒子構造が確認された。前述のように全フッ素化結晶性樹脂に対する球晶観察の研究は稀であるが、プローブ顕微鏡によりnmスケールで球晶形態観察が行われた例は皆無である。一方で、側鎖を持たないas-PTFEでは繊維状のフィブリル構造が確認され、その太さは300~600 nm程度であった。フッ素樹脂は $-\text{CF}_2-$ グループの分子間凝集エネルギーが非常に小さく、結晶内での束縛が大きいことから繊維化しやすいのではないかと考察される。

造核効果に目を向けると、造核剤が添加されたPFA/PTFE, EFA/PTFEでは球晶の微細化が起こり、そのサイズは10 μm以下にまで減少している。特に変化の大きかったEFA/PTFEに注目すれば、一部では造核剤添加の無いEFAの様な小粒子構造が残っているものの、大部分は造核剤のPTFEから一軸線状にエピタキシャル成長した構造が確認された。PFA, EFAともに結晶領域においては、造核剤として用いたPTFEとほぼ等しい結晶構造と軸長を持つこと^{2,13)}から、エピタキシーの影響は受けやすいと考えられる。また、フッ素樹脂は耐熱性、耐薬品性、絶縁性、撥水、撥油性といった特性を備える極めて高機能な材料であるが、殆どの化合物と親和性を示さない。しかし、フッ素系共重合体と唯一親和性を持ち、且つ結晶構造の類似したPTFEホモポリマーの微粒子を添加すると造核剤分子への吸着能という化学的要因と、その後のエピタキシャル成長の為に結晶構造の類似という物理的要因の両者が満たされ、

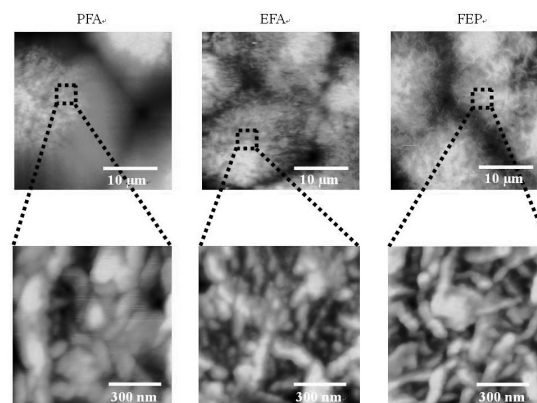


Fig.6 Atomic force microscopic images of spherulites for several crystalline perfluorinated polymers.

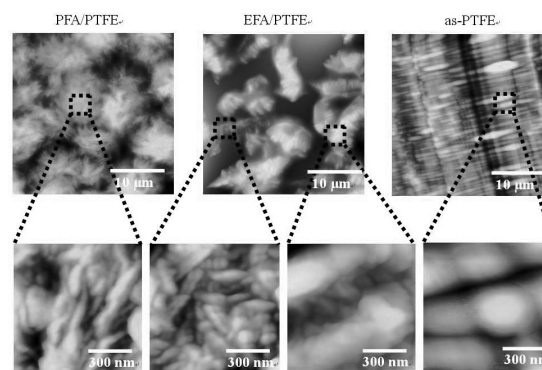


Fig.7 AFM images of spherulites for several crystalline perfluorinated polymers including nucleators.

造核効果が発現されたものと考えられる。加えていえば、現在、こうした全フッ素化樹脂にPTFE一次微粒子以外の有効な造核剤が発見されておらず、結晶構造の類似性と微弱ながらもfluorophilicな化学的親和性を示すPTFEのみが現在のところ唯一無二の核発生剤である。

これらDSC及びAFM測定結果から、造核効果発現のメカニズムについて考察した。その成長モデルを**Fig.8**に示す。溶融状態から冷却を行うと、(a)微量添加されたPTFE一次微粒子が約310℃で結晶化する。しかしその量が1.0 wt%と少なく、熱挙動には観察されないと推測される。更に冷却していくと、(b)約300℃で先に結晶化したPTFE造核剤に共重合体分子鎖が吸着し、エピタキシャル成長すると思われる。フッ素樹脂は殆どの化合物との親和性を持たないが、化学構造・結晶構造の類似するフッ素樹脂同士では唯一親和性を有し、その為分子鎖の吸着、更には結晶構造の類似によるエピタキシャル成長に繋がったのではないかと考える。更に冷却を行うと、(c)残った共重合体が一部

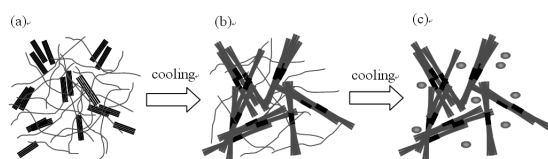


Fig.8 Schematic models of crystal growth of crystalline perfluorinated polymers including nucleators: (a) molten state, (b) epitaxial growth from nucleator surface of EFA copolymer, and (c) nucleation of free EFA isolated by PTFE particles.

小粒子化し、その為特にEFA/PTFEで約260～270℃で若干の結晶化ピークが観察されたと考えられる。

4. 結 論

本論文では、フッ素系共重合体の球晶形成能の検討、及び造核剤添加効果についての検討を行った。

フッ素系共重合体の球晶形成能の検討では、フッ素系共重合体は球晶を形成し、複屈折の明瞭だったPFAでは正の球晶を形成することが確認された。また、造核剤としてPTFEを添加すると、球晶が微細化することが確認された。

フッ素系共重合体の造核剤添加効果についての検討では、造核剤の添加により結晶化温度が高温側にシフトすることが分かった。造核剤の添加がない場合、熔融状態から冷却するとフッ素系共重合体は直径数十nmの小粒子を形成することが示唆された。造核剤を添加すると、造核剤からのエピタキシャル成長により、造核効果が発現した。

文 献

- 1) R. J. Plunkett, *U. S. P* 2, 230, 654 (1941).
- 2) C. W. Burn, and E. R. Howells, *Nature* **18**, 549 (1954).
- 3) R. H. H. Pierce, E. S. Clark, J. F. Whitney, and W. M. D. Bryant, *Meeting of the American Chemical Society*, Atlantic city. (1956).
- 4) M. Iwasaki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **4**, 1099 (1963).
- 5) T. Tervoort, J. Visjager, B. Graf, and P. Smith, *Macromolecules* **33**, 6460 (2000).
- 6) I. Ochoa, and S. G. Hatzikiriakos, *Powder Technol.*

- 153**, 108 (2005).
- 7) I. Ochoa, and S. G. Hatzikiriakos, *Powder Technol.* **146**, 73 (2004).
- 8) H. W. Starkweather, P. Avakian, R. R. Matheson, J. J. Fontanella, and M. C. Wintersgill, *Macromolecules* **24**, 3853 (1991).
- 9) A. Funaki, K. Arai, S. Aida, S. Phongtamrug, and K. Tashiro, *Polymer* **49**, 5497 (2008).
- 10) J. C. Lee, S. Namura, S. Kondo, and A. Abe, *Polymer* **42**, 5453 (2001).
- 11) N. Schicker, and G. M. Luraschi, *Plastverarbeiter* **25**, 743 (1974).
- 12) A. Fujimori, M. Hasegawa, and T. Masuko, *Polym. Int.* **56**, 1281-1287 (2007).
- 13) A. Fujimori, and Y. Hayasaka, *Macromolecules* **41**, 7606-7615 (2008).
- 14) A. Fujimori, K. Numakura, and Y. Hayasaka, *Polym. Eng. Sci.* **50**, 1295 (2010).
- 15) S. Nagasawa, A. Fujimori, T. Masuko, and M. Iguchi, *Polymer* **46**, 5241-5250 (2005).
- 16) 高分子材料・技術総覧, 宮田 清蔵ら編, (株) 産業技術サービスセンター版, (2004).
- 17) F. Bybniker, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 827 (1969).
- 18) 小島 盛男, 目でみる結晶性高分子入門, アグネ技術センター版 (2006); 栗屋裕, 高分子素材の偏光顕微鏡入門, アグネ技術センター版 (2001); 小野木重治, 中島章夫, 朝倉化学講座20 高分子化学, 朝倉書店 (1975).
- 19) H. N. Beck : *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 673 (1967).
- 20) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2857 (1962).
- 21) R. K. Eby, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **68A**, 269 (1964), L. H. Bolz, and R. K. Eby, *ibid.* **69A**, 481 (1965).

乳井 樹 Tatsuki Nyuui

山形大学工学部, Faculty of Engineering, Yamagata Univ.

伊澤 理 Osamu Isawa

山形大学大学院理工学部, Graduate School of Science and Engineering, Yamagata Univ.

藤森 厚裕 Atsuhiko Fujimori

埼玉大学大学院理工学研究科 Graduate School of Science and Engineering, Saitama Univ.,

E-mail: fujimori@fms.saitama-u.ac.jp