

小角と極小角散乱を用いた 超臨界 CO₂ 環境下におけるフッ素樹脂の構造解析

Structural Analysis of Fluorine Resin under Supercritical CO₂ using Small-angle and Ultra-small-angle Scattering

森田 剛^a, 鈴木 肯匡^a, 鈴木 拓也^a, 能美 政男^b
Takeshi Morita^a, Sakitada Suzuki^a, Takuya Suzuki^a, Masao Noumi^b

^a千葉大学, ^bダイキン工業(株)
^aChiba Univ., ^bDaikin Industries, Ltd.

超臨界流体環境下として超臨界二酸化炭素 (CO₂) 下におけるフッ素樹脂の構造変化その場観察により, 材料の劣化・変形機構を定量的かつ系統的に考察することを目的として, 基盤情報となる5種の共重合体の小角散乱および極小角散乱測定, および内2種のその場測定を行った. 超臨界環境下で初期の情報取得するため, 高圧試料容器への配管に工夫を施し, 反応直後からの測定に成功した. フッ素樹脂中に超臨界二酸化炭素が混入してくるものの, フッ素樹脂の骨格構造は極めて頑丈で, 開発品に至っては, その影響もかなり遅延される, ということが結論された. 非晶質部分の構造ゆらぎを有する部分により優先的にCO₂が侵入しやすく, 結晶質部分と非晶質部分の各部分で構造変化や壊れ方に大きな差異があることも分かった.

キーワード: フッ素樹脂, その場 (in situ) 測定, 時間分解測定, 超臨界二酸化炭素, CO₂

背景と研究目的:

本実験課題は, 時間分解かつその場 (in-situ) 小角 X 線散乱測定により CO₂ 超臨界流体環境下におけるフッ素樹脂の構造変化 (動的挙動) をその場観察し, 材料の劣化・変形機構を定量的かつ系統的に考察すると共に, 耐ストレス度を指標化することで最適な分子設計の探索を目的とするものである.

既往の研究より[1], フッ素材料は, 機械的強度, 耐薬品性, 耐候性など, 極めて特異的かつ高度な機能を有することが報告されている. この特性から, フッ素材料はあらゆる産業分野での利用が進み, 産業界に不可欠な高機能性エンジニアリングプラスチックとしての地位を確立している. 様々な新技術へのフッ素樹脂の適応や更なる高機能化の要望に対し, 広範に適応可能で, かつ, より優れた性能を持つ商品力向上が至上命題となっており, これは, 現状, ブレンド樹脂の技術, あるいは, 加工技術を獲得することによって機能発現が推進されている. 一方で, 「構造」, とりわけ「結晶構造」 「構造変化」といった構造情報[2]への取り組みへの注力も必要とされ, 昇温による変形特性は議論されているが[3], 特に, 下記二点についての必要性が高まっている.

- 1) 構造変化からのアプローチで「最適な配合比」を考察できる指標を得る.
- 2) in situで, 構造変化の時間分解の知見を得る (特に初動挙動)

特殊条件下として超臨界状態にある二酸化炭素 (CO₂) のフッ素樹脂への影響について, 構造科学的見地からの (1) 高分子の壊れ現象における高分子ネットワークの構造特性やその変化, (2) 分子量の違いや加工条件で変動する非晶部位 (空隙) の変化挙動, および (3) ラメラ構造の向きが支配因子に与える影響, である. これらに注目して超臨界流体に浸された場合での初期挙動や初動での壊れ現象との相関に対する情報の提供が求められている.

以上から, CO₂超臨界環境下におけるフッ素樹脂の構造変化について, 基礎科学的構造情報取得するため VdF (vinylidene fluoride) と TFE (tetrafluoroethylene) の共重合体についてブレンド比率を変化させた5種供試材について小角および極小角X線散乱実験を行い, 内2種サンプルについて超臨界CO₂環境下における in situ散乱測定を実施した.

実験：BL19B2の小角および極小角散乱の光学系を用い、以下の実験条件で測定を実施した。時間分解測定は、大坂 恵一 先生に特別に作成頂いたプログラム機能を用いて実施した。

- ・ 試料名：VdF(-CH₂-CF₂-)とTFE(-CF₂-CF₂-)の共重合体 poly(VdF-co-TFE)
- ・ 実験方法：高エネルギーX線を用い、超臨界二酸化炭素中のフッ素樹脂、および、基礎的データとなる空気雰囲気下での固体状態のフッ素樹脂（複数のブレンド比）について、小角散乱と極小角散乱シグナルを取得した。具体的には、意図的に高温・高圧環境下にフッ素樹脂を晒し加速劣化させ、構造変化を動的に追従した。二酸化炭素加圧と同時に計測を開始するため、配管を工夫し、ハッチ外から圧力印加を開始できるようにセットアップした。印加開始直後から、10秒露光20秒間隔で測定した。この際、バックグラウンドを差し引くため、樹脂を設置しない超臨界状態、および樹脂のみにも同じ熱力学状態でシグナルを測定した。これを、圧力印加後20分後まで時間分解測定しin situの構造変化の情報を得た。開発品と従来品の2種類の測定を行った。フッ素樹脂は、ダイキン工業社製作のVdF(-CH₂-CF₂-)とTFE(-CF₂-CF₂-)の共重合体であり、ブレンド比が異なる樹脂であった。試料の厚みは±0.02 mmの精度でそろえ厚さ1.0 mmとし、ディスク状試料を用いた。
- ・ 使用装置：高圧測定用の試料ホルダーは申請グループが持ち込み、光学系の試料位置にセットした。また、極小角散乱では自動測定システムを用いた。
- ・ 実験条件：超臨界処理は温度 60°C、圧力 10 MPa で行った。

結果および考察：

超臨界処理については、従来品と開発品で、時間分解のシグナルを良好に取得することに成功した。図1に得られた時間分解小角散乱プロファイルを示す。

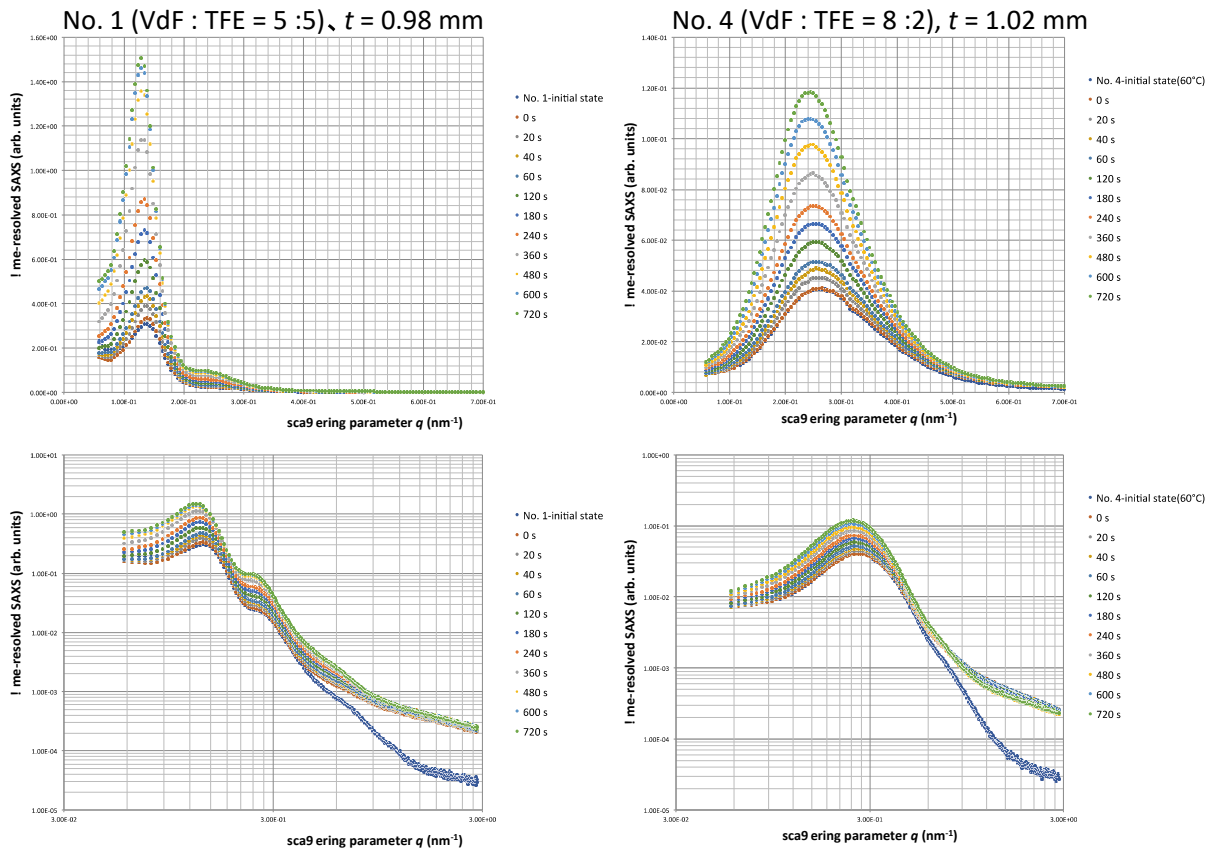


図 1. in situ 超臨界処理中のフッ素樹脂の時間分解小角散乱シグナル

超臨界環境下で初期の情報を取得するため、高圧試料容器への配管に工夫を施し、反応直後からの測定に成功した。また、結果としては、開発品では従来品に比べ、超臨界処理の影響に大幅な遅延が認められた。一方で、ラメラ構造由来のシグナル位置にはシフト等の変化は見られないことから、構造のゆらぎが増大しているものの、フッ素樹脂の骨格構造やラメラ構造は極めて丈夫であって、短時間の超臨界処理では影響が見られないことも分かった。また、広角散乱測定からの結晶構造変化の解析も加えると、ラメラ内の結晶部分の変化はほとんどなく、非晶質的なシグナルに変化がある一方で、その近距離秩序構造には長時間の超臨界処理でも変化は見られなかった。フッ素樹脂中に超臨界二酸化炭素が混入してくるものの、フッ素樹脂の骨格構造は極めて頑丈で、開発品に至っては、その影響もかなり遅延される、ということが結論された。非晶質部分の構造ゆらぎを有する部分により優先的にCO₂が侵入しやすく、結晶質部分と非晶質部分で部分部分で構造変化や壊れ方に大きな差異があることも分かった。

本研究課題にてフッ素樹脂の小角散乱から極小角散乱シグナルまでの広範な小角域で、系統的に組成比を変化させてシグナルを得ることに成功した。長距離構造を持つラメラや長周期繰り返し構造が存在する場合があります。極小角散乱まで測定することで、ピーク位置を全範囲で取得することができ、また、より広い範囲の高分子構造を正確に解析できるようになった。これは、サブミクロンの球晶領域までが含まれる。結晶質部分と非晶質部分での構造周期や様々な途中段階での構造転移を、正確に測定できる手法が確立したと考えられる。図2に示す通り極小角のプロファイルと小角のプロファイルを、良好に接合することにも成功した。これにより、周期的秩序構造を、幅広い組成で十分広範な領域で解析できることになる。

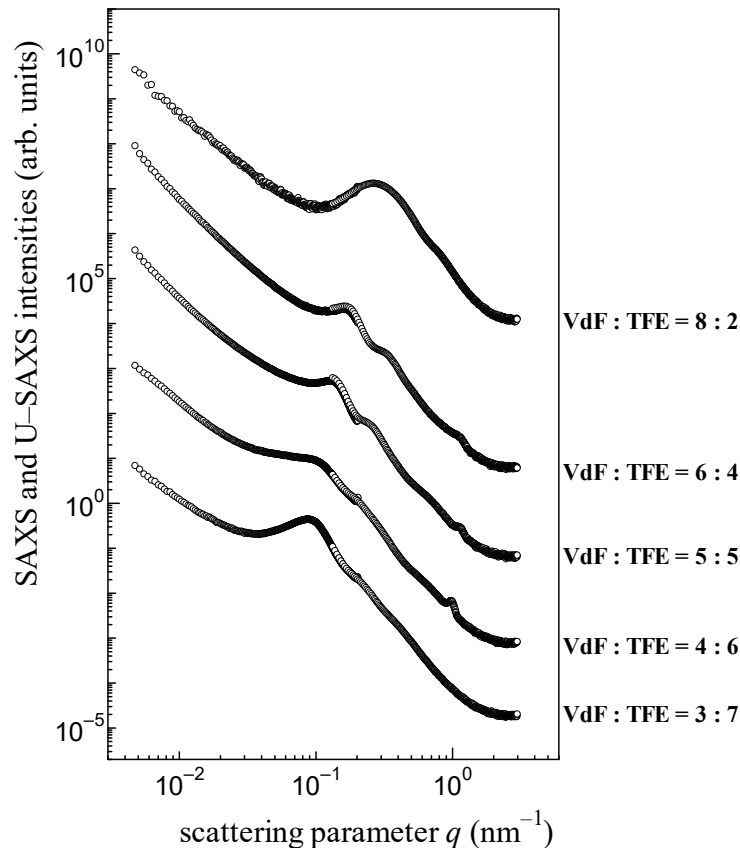


図2. フッ素樹脂の小角散乱および極小角散乱シグナル

今後の課題：

今後、系統的なその場観測での他のブレンド比での評価や、高温高圧下に限定せず、様々な化学的環境下でのその場観察によりフッ素樹脂の耐性評価が必要と考えられ、本共同研究で開発された極小角から小角までのその場時間分解計測技術がこれらに寄与し、フッ素樹脂について構造化学的な理解がより一層深まると考えられる。

参考文献：

- [1] B. Ameduri, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6632–6686.
- [2] G. G. Hougham, P. E. Cassidy, K. Johns, and T. Davidson (eds.), *Fluoropolymers 1: Synthesis*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [3] H. Freimuth, C. Sinn, and M. Dettenmaier, *Polymer*, **1996**, *37*, 831–836.