

# フッ素の特性を活かした汎用合成樹脂の加工性改良

ダイキン工業株式会社  
化学事業部テクニカルサービス部

岡 西 謙

## 1. はじめに

1938年にPlunkett博士により発見されたポリテトラフルオロエチレン (PTFE:  $-(CF_2CF_2)_n-$ ) は、フッ素材料を代表するポリマーである。

その発見以来、数多くのフッ素材料が開発され、そのユニークな特性を生かして、家庭の台所用品や衣料品から自動車・半導体・情報通信・航空など数多くの産業分野に応用されている<sup>1)</sup>。

フッ素材料を部材に成形して使用することに加えて、他材料にフッ素材料を複合・添加することにより相手材料にはない機能を付与する使い方が広がりを見せている。

その一つとして、フッ素の持つ「滑り性」を活かして、ポリエチレンなど汎用合成樹脂（以下、樹脂と記す）に添加することで、その成形性を向上させるPPA (Polymer Processing Additives: 加工助剤) の機能、および新開発した高性能PPA新商品を紹介する。

## 2. フッ素材料の特性

フッ素原子は、ハロゲン元素の一つである。

その特徴は、①原子半径は水素について小さい、②分極率が小さい、③電気陰性度があらゆる元素の中で最も大きい、ことである<sup>2)</sup>。

フッ素材料の基本となる炭素との結合 (C-F 結合) エネルギーが大きいので、化学的安定性や耐熱性が高くなる。得られた化合物の分子間力は小さく、非粘着性、滑り (潤滑) 性、撥水撥油性などの性質を示す。

フッ素材料の分極率が小さいため、光など電磁波によって誘起される逆分極などの相互作用が小さく結果として光が透過しやすく、低屈折率となる。

C-F 結合は双極子モーメントをもつので、対称性の高い分子構造では誘電率は極めて低いが、 $-(CH_2CF_2)-$  のような構造の場合には、高誘電率を示す。

フッ素材料の代表的な特性を図1に示した。

これらの特性を有するフッ素材料は、多くの産業分野になくてはならない存在となっている。

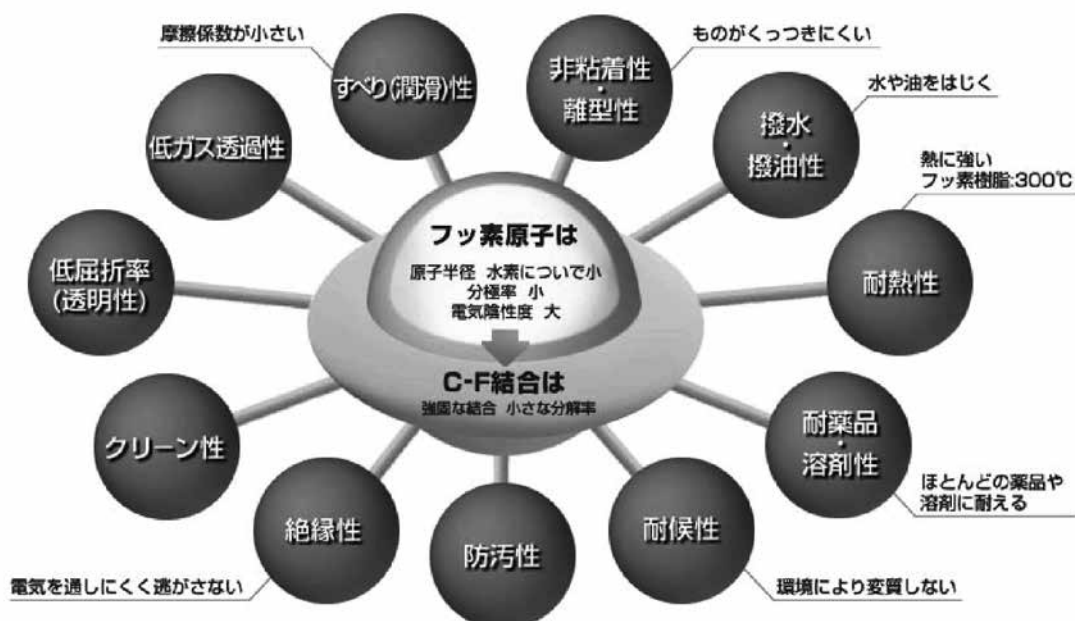


図1 フッ素材料の特性

### 3. PPA（加工助剤）とは

PPAは、ポリエチレン・ポリプロピレンなどポリオレフィン樹脂を押出成形によりフィルム・チューブ・パイプ・電線などへの加工、ブロー成形により容器への加工の際に、グローバルに広く用いられている。

成形する樹脂に、あらかじめ1-5%でPPAを混合して熔融混練することにより、PPA微粒子（粒径10 $\mu$ m以下）が均一に分散したマスターバッチペレットを作製する。次に、成形する樹脂ペレットに対してマスターバッチペレットを1-2%で混合して押出機に供給し成形を行う。通常、成形する樹脂に対して、200ppm～1,000ppmの濃度で添加することで、樹脂の成形性を改良する効果が得られる。

#### (1) PPAの効果

樹脂の押出成形加工の生産性を高め、省エネルギー化を図るには、押出速度を高くすることが有効である。ところが、押出速度を高めて臨界剪断速度を超える押出速度になると、メルトフラクチャー現象によりシャークスキン（サメ肌）が発生し、良好な外観を有する成形品を得ることができない。そこで成形する樹脂の分子量に応じてメルトフラクチャー現象を発生させない成形速度を選択して成形加工が行われる。あるいは、樹脂の分子設計を変更し、低分子量体を多く含む分子量分布を広げた樹脂が用いられる。

一般に、樹脂材料は分子量が高いほど成形品の機械特性に優れるが、臨界剪断速度は逆に低くなり、成形速度が犠牲となる。PPAを添加することにより、成形速度を低下させることなく、高分子量樹脂が有する優れた機械特性を活かした成形品を生産することができる。

フィルムでは、強伸度を維持したまま薄膜化するかわり使用原料を削減することも可能となる。

また、省エネルギー、ロス削減の観点から、押出成形では途中停止することなく長期間連続で生産するこ

とが望まれる。しかし、長期間連続運転を行うと、押出機口金（ダイ）に樹脂の分解物や配合された配合剤などが付着堆積し、結果として成形品の外観を損なう。そこで滞留物（目ヤニ）を除去するために定期的に生産を停止するので、生産性が悪くなる。

PPAを添加することで、目ヤニの発生を抑制し、長期間の連続生産が可能となる。

#### (2) 機能発現メカニズム

加工助剤の機能発現については、次の通り考えられている。

- ① 樹脂に分散したPPA微粒子が、金属壁面に吸着する。

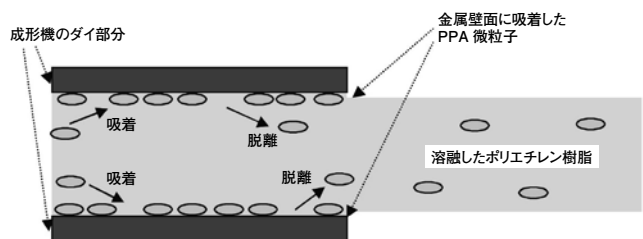


図3 PPAの機能発現メカニズム1

- ② PPAが吸着した金属壁面では、フッ素があるために樹脂が滑りやすくなり、金属壁面近傍を流動する樹脂の速度が低下せず、中央部と金属壁面近傍との樹脂の速度差が小さくなり、メルトフラクチャー現象を抑制する。

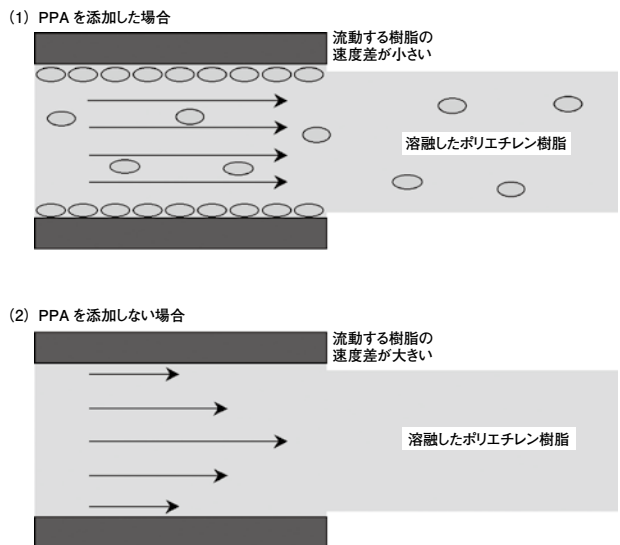


図4 PPAの機能発現メカニズム2

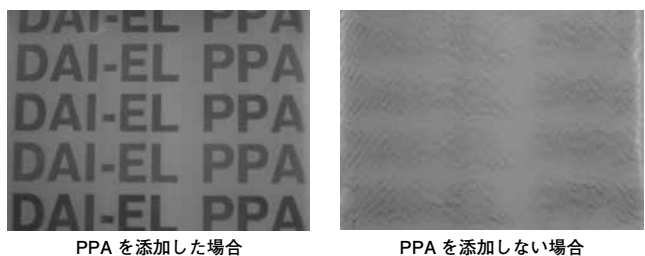


図2 成形フィルムの平滑性と透明性

PPA 添加による効果をまとめると、以下の通りとなる。

- i) メルトフラクチャー現象、シャークスキン（サメ肌）の発生を抑制する。
- ii) 押出機のダイに蓄積していく目ヤニを抑制する。
- iii) 成形品の外観や光沢、透明性を向上する。
- iv) 押出圧力やトルクを低減する。
- v) 押出速度を向上する。
- vi) 低い温度での加工を可能とする。
- vii) 電力消費を低減する。

#### 4. PPA の高性能化

PPA の主成分であるフッ素ポリマー〔vinylidene fluoride-hexafluoropropylene 共重合体： $-(CH_2CF_2)_m-(CF_2CF_2CF_2)_n-$ 〕を高分子量化すると性能が向上することが知られている。しかし高分子量化することにより熔融混練による微粒化が困難となり、結果として目ヤニ防止効果に課題が残る。

今回、フッ素の特性である「滑り（潤滑）性」を活かしながら、金属壁面により強固に吸着させることができれば PPA の高性能化が図れると考え、PPA の主成分であるフッ素ポリマーに金属と親和性のある極性官能基を導入する方法で課題の解決を図った。

このような方針で新たに開発したのが、ダイエル PPA DA-410 / DA-910 である。

##### (1) ダイ圧力の低減とシャークスキン抑制

DA-910 を添加すると、従来品（DA-810X）に比べて、添加開始から急速に圧力が低下し、到達圧力も低い（図 5）。成形品表面のシャークスキンも短時間で消失する。

実用的には、従来品の 1/2 の濃度で添加しても従来品同等以上の加工性改良効果を示すことがわかった。

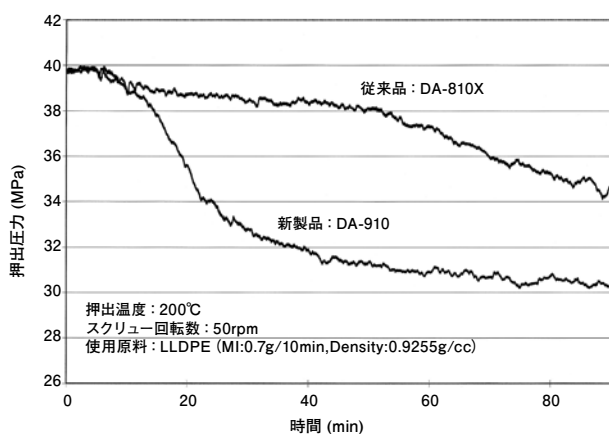


図 5 押出圧力低減効果

##### (2) 目ヤニ抑制

無機物を高濃度配合したポリエチレンをロッドダイで押出成形を行い、ダイに堆積する目ヤニを観察した。

PPA 無添加の場合（図 6 右）には、1 時間後には突起状の目ヤニが堆積しているのに対し、DA-410 を 500ppm 添加した場合（図 6 左）には、ほとんど目ヤニが堆積していない。

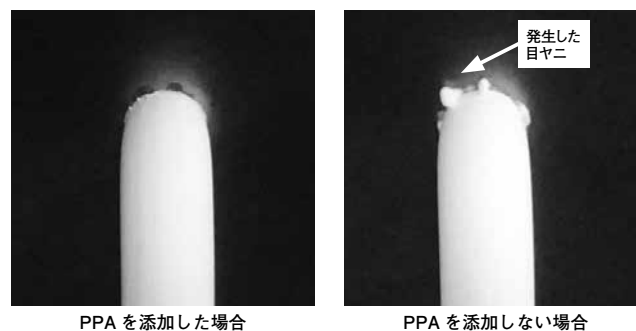


図 6 目ヤニ抑制効果

##### (3) さらに高性能化への挑戦

今後ともフッ素材料の機能を追求し、成形温度・成形速度の適用可能範囲をさらに広げていく技術開発を進め、汎用エンジニアリングプラスチックをはじめ多様な樹脂の多様な成形条件下においても成形加工改良効果を発揮する PPA を提供していきたい。

#### 5. おわりに

今回紹介した PPA 以外にもフッ素の特性を活かす添加剤として、(1)難燃性を付与するドリップ防止剤、(2)摺動性改善剤、(3)撥水撥油剤、(4)親水化剤、(5)防霧剤、など多くのフッ素材料が用いられている。

フッ素材料は、一般に高価な材料であるといわれているが、機能発現に必要な量だけを用いることで、大きなコストアップなく応用することが可能となる。

他材料にフッ素材料を複合、添加することにより相手材料にはない機能を付与することができれば新しい用途開発につながり、新市場が拡大する期待は非常に大きいと考えている。

##### <参考文献>

- 1) 山辺監修、トコトンやさしいフッ素の本、日刊工業新聞社 (2012)
- 2) 独立行政法人日本学術振興会 フッ素化学第 155 委員会編、フッ素化学入門 2010、三共出版 (2010)

(精化 昭和 60 年卒 62 年修士)