

JAERI-M

5422

テトラフルオリエチレン-プロピレン・
エラストマーの化学レオロジー

1973年10月

岡本 次郎・伊藤 政幸・松田 修・鈴木 伸武

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

テトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーの化学レオロジー

日本原子力研究所高崎研究所研究部

岡本次郎・伊藤政幸・松田修・鈴木伸武

(1973年9月25日受理)

放射線橋かけ反応で得られたテトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーの劣化機構を明らかにするために80°Cから150°Cの温度範囲で化学応力緩和測定を行った。その結果、連続応力緩和測定から切断反応は優先的に高分子主鎖で起っていること、このエラストマーの劣化速度は、空气中照射で得られたエラストマーより真空中照射で得られたエラストマーの方が大きいこと、9 Mrad 以上照射してエラストマーの場合は得られた切断数が 4×10^{-5} mole/cc であり殆んど温度依存性、初期網目鎖数依存性を示さないことなどを明らかにした。

また不連続応力緩和測定も行い、真空中放射線橋かけしたエラストマーの熱橋かけ密度はほぼ一定に保たれ、他のエラストマーにみられるような激しい温度依存性は認められないこと、真空中橋かけエラストマー、あるいは空气中橋かけエラストマーの切断個数、熱橋かけ密度等の結果から、応力緩和現象を支配する因子は、 γ 線照射中にすでに生成していることを指摘した。酸化劣化、熱劣化に対しては他の合成エラストマーに比べ優れていることを明らかにした。

Chemorheology of Tetrafluoroethylene-Propylene
Elastomer

Jiro OKAMOTO, Masayuki ITO, Osamu MATSUDA

Nobutake SUZUKI

Division of Research, Takasaki, JAERI

(Received September 25, 1973)

The chemical stress relaxation of radiation-cured tetrafluoroethylene-propylene elastomer was measured at temperatures of $80^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$, to study degradation mechanism. The copolymer is scissioned at the links of polymer chains and the degradation rate of elastomer irradiated in vacuo is higher than that in air. For the doses of above 9 Mrad, the number of chain scissions in the elastomer is 4×10^{-4} mole/cc; it is not dependent on temperature and initial crosslinking density.

In the measurements of intermittent stress relaxation at the same temperature, the amount of thermal crosslinking keeps constant for the elastomer radiation-cured in vacuo, independent of the temperature.

These results indicate that the factor governing the relaxation and degradation is already during the process of irradiation.

The elastomer has thermal properties superior to those other synthetic elastomers.

目 次

| | |
|--------------------|----|
| 1. 緒 言 | 1 |
| 2. 実験方法および試料 | 1 |
| 3. 実験結果および考察 | 1 |
| 4. 結 論 | 14 |
| 参考文献 | 15 |

1 緒 言

新しいエラストマーとして、テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の反応、物性に関する開発研究を行なってきた。^{1~5)} この共重合体はバイトン(フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体)に類似しているが、フッ素含有量が後者に比べ少ないにもかかわらず優れた耐熱性と耐薬品性を示し、その将来性における期待は大きい。この共重合体は放射線によって極めて容易に橋かけすることが可能であり、⁶⁾ 化学加硫法によって得られるエラストマーに比べ諸性質の上で優れた弾性体を得ることができる。このように優れた諸性質を有するテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の放射線橋かけによって得られたエラストマーの酸化劣化を化学レオロジーの立場から研究することは基礎、応用両面から意義があると考えられる。

本報では化学レオロジーの結果を報告されている2・3のエラストマー^{7~9)}と比較してその特徴を明らかにした。

2 実験方法および試料

本実験で使用したテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体は放射線乳化共重合反応で合成したもの⁵⁾で、共重合体組成比は、50モル% テトラフルオルエチレン、50モル% プロピレンで平均分子量は94000である。この試料を100°Cでロール練し、ホットプレスを用い140°C、空气中で1mm厚、4mm巾の試験片としCo-60γ線(線量率 1×10^6 R/hr)で、真空または空气中で、3 Mrad, 9 Mrad, 13 Mrad, 17 Mradで照射を行ない橋かけ数の異なる橋かけ共重合体を調整した。これらの試料について各温度における応力緩和測定を東洋精機製の応力緩和測定装置を用いて行なった。なお、試料の伸張率は25%であり、不連続応力緩和測定時の時間間隔は3.2秒である。

3 実験結果および考察

Tobolsky^{10, 11)} および他の研究者^{7~9)}によりすでに報告されているように相対応力 $f(t)/f(0)$ の時間 t に対する減衰曲線は20.0%伸張率まで伸張率に無関係であることが知られている。著者らのテトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーの試料の場合は10~25%の範囲において線形性が存在することを確認した。したがって以後の実験では特記しない限り伸張率25%で行なった。

初期応力緩和測定から単位体積中に生成する総網目鎖数 $n(0)$ を動力学的に求められている¹¹⁾ (I)式を利用して計算しその値と橋かけ線量との関係を Fig. 1, Fig. 2に示した。

1 緒 言

新しいエラストマーとして、テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の反応、物性に関する開発研究を行なってきた。^{1~5)} この共重合体はバイトン(フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体)に類似しているが、フッ素含有量が後者に比べ少ないにもかかわらず優れた耐熱性と耐薬品性を示し、その将来性における期待は大きい。この共重合体は放射線によって極めて容易に橋かけすることが可能であり、⁶⁾ 化学加硫法によって得られるエラストマーに比べ諸性質の上で優れた弾性体を得ることができる。このように優れた諸性質を有するテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の放射線橋かけによって得られたエラストマーの酸化劣化を化学レオロジーの立場から研究することは基礎、応用両面から意義があると考えられる。

本報では化学レオロジーの結果を報告されている2・3のエラストマー^{7~9)}と比較してその特徴を明らかにした。

2 実験方法および試料

本実験で使用したテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体は放射線乳化共重合反応で合成したもの⁵⁾で、共重合体組成比は、50モル% テトラフルオルエチレン、50モル% プロピレンで平均分子量は94000である。この試料を100°Cでロール練し、ホットプレスを用い140°C、空气中で1mm厚、4mm巾の試験片としCo-60r線(線量率 1×10^6 R/hr)で、真空または空气中で、3 Mrad, 9 Mrad, 13 Mrad, 17 Mradで照射を行ない橋かけ数の異なる橋かけ共重合体を調整した。これらの試料について各温度における応力緩和測定を東洋精機製の応力緩和測定装置を用いて行なった。なお、試料の伸張率は25%であり、不連続応力緩和測定時の時間間隔は3.2秒である。

3 実験結果および考察

Tobolsky^{10, 11)} および他の研究者^{7~9)}によりすでに報告されているように相対応力 $f(t)/f(0)$ の時間 t に対する減衰曲線は200%伸張率まで伸張率に無関係であることが知られている。著者らのテトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーの試料の場合は10~25%の範囲において線形性が存在することを確認した。したがって以後の実験では特記しない限り伸張率25%で行なった。

初期応力緩和測定から単位体積中に生成する総網目鎖数 $n(0)$ を動力学的に求められている¹¹⁾ (I)式を利用して計算しその値と橋かけ線量との関係を Fig. 1, Fig. 2に示した。

1 緒 言

新しいエラストマーとして、テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の反応、物性に関する開発研究を行なってきた。^{1~5)} この共重合体はバイトン(フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体)に類似しているが、フッ素含有量が後者に比べ少ないにもかかわらず優れた耐熱性と耐薬品性を示し、その将来性における期待は大きい。この共重合体は放射線によって極めて容易に橋かけすることが可能であり、⁶⁾ 化学加硫法によって得られるエラストマーに比べ諸性質の上で優れた弾性体を得ることができる。このように優れた諸性質を有するテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の放射線橋かけによって得られたエラストマーの酸化劣化を化学レオロジーの立場から研究することは基礎、応用両面から意義があると考えられる。

本報では化学レオロジーの結果を報告されている2・3のエラストマー^{7~9)}と比較してその特徴を明らかにした。

2 実験方法および試料

本実験で使用したテトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体は放射線乳化共重合反応で合成したもの⁵⁾で、共重合体組成比は、50モル% テトラフルオルエチレン、50モル% プロピレンで平均分子量は94000である。この試料を100°Cでロール練し、ホットプレスを用い140°C、空気中で1mm厚、4mm巾の試験片としCo-60γ線(線量率 1×10^6 R/hr)で、真空または空気中で、3 Mrad, 9 Mrad, 13 Mrad, 17 Mradで照射を行ない橋かけ数の異なる橋かけ共重合体を調整した。これらの試料について各温度における応力緩和測定を東洋精機製の応力緩和測定装置を用いて行なった。なお、試料の伸張率は25%であり、不連続応力緩和測定時の時間間隔は3.2秒である。

3 実験結果および考察

Tobolsky^{10, 11)} および他の研究者^{7~9)}によりすでに報告されているように相対応力 $f(t)/f(0)$ の時間 t に対する減衰曲線は20.0%伸張率まで伸張率に無関係であることが知られている。著者らのテトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーの試料の場合は10~25%の範囲において線形性が存在することを確認した。したがって以後の実験では特記しない限り伸張率25%で行なった。

初期応力緩和測定から単位体積中に生成する総網目鎖数 $n(0)$ を動力学的に求められている¹¹⁾ (I)式を利用して計算しその値と橋かけ線量との関係を Fig. 1, Fig. 2に示した。

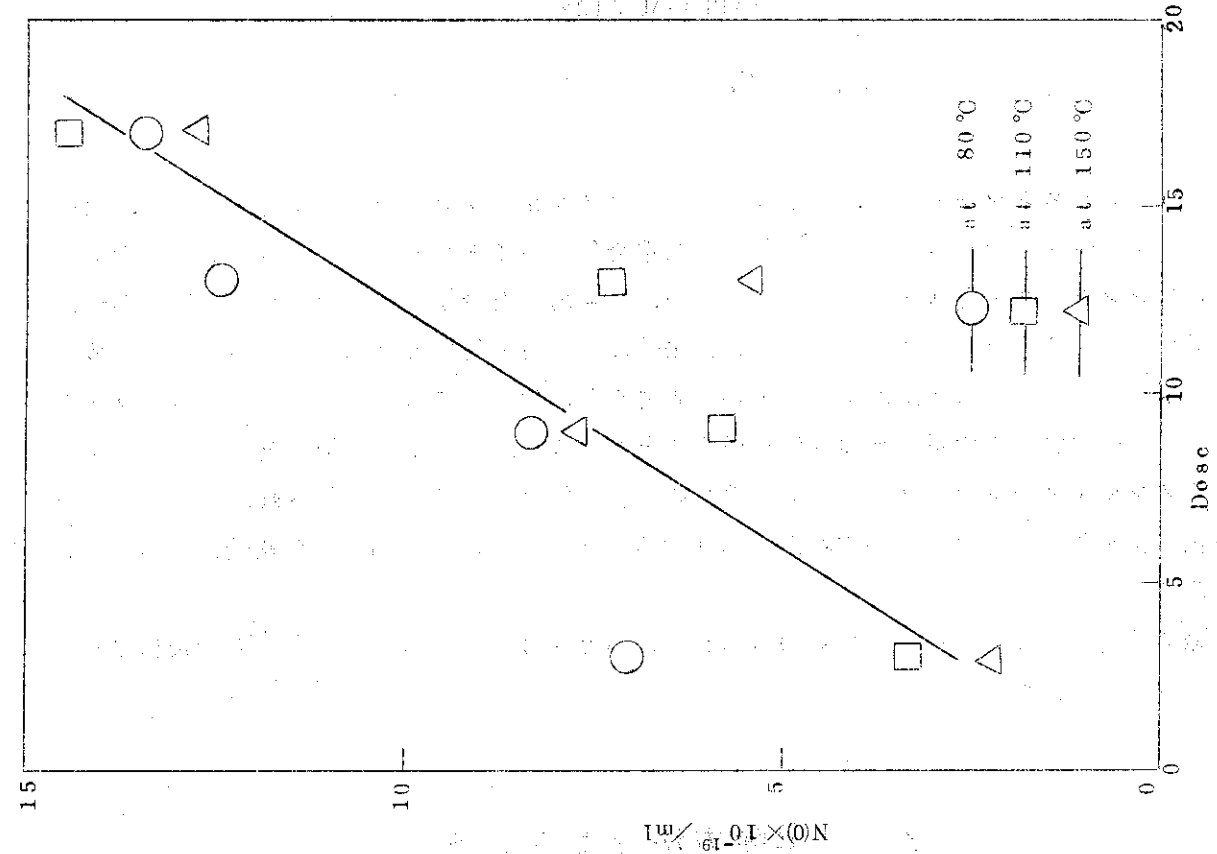


Fig. 2 N(0) vs irradiation dose for tetrafluoroethylene-propylene copolymer irradiated in air

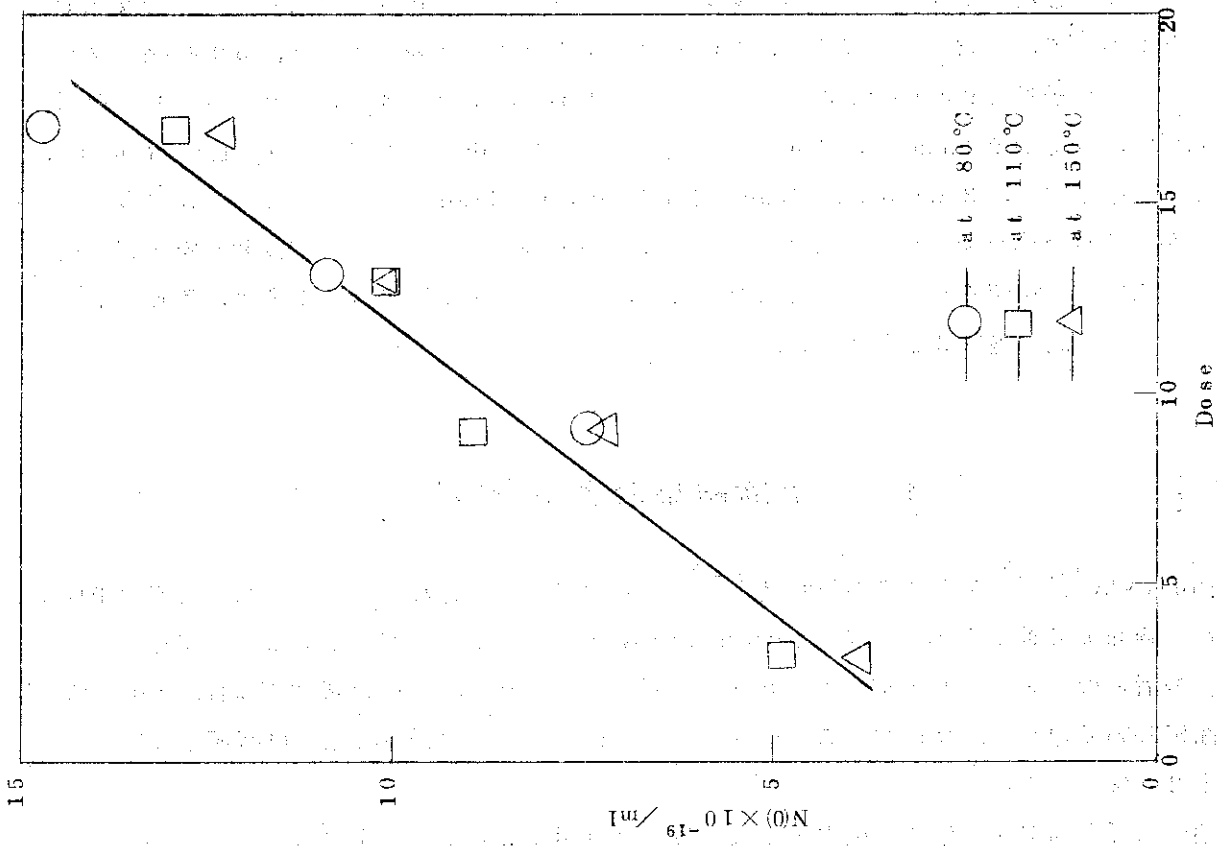


Fig. 1 N(0) vs irradiation dose for tetrafluoroethylene-propylene copolymer irradiated in vacuo

$$n(t) = \frac{f(t)}{RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)} \quad (1)$$

ここで $f(t)$; 初期応力 (dyne/cm^2), R ; 気体定数, T ; 絶対温度, α は伸張比 L/L_0 である。

Fig. 1 は Co-60 γ -線による真空中橋かけを行なった試料について得られた結果であり、初期応力測定時の温度により多少の差は認められるが $n(t)$ と線量とは直線関係にあることがわかる。一方空気中における橋かけ反応の場合は Fig. 2 に示した通りであるがかなりのバラツキが認められた。このテトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体の γ -線による橋かけ反応ではゲル分率測定から橋かけの G 値は真空中, 空気中, いずれの場合も 1.7 であるが, 分解の G 値は真空中において, 0.7, 空気中において 1.4 であった。このことから前述した空気中での初期応力のバラツキは放射線照射の際の空気中に存在する酸素の影響によるものと考えられる。真空中照射により得られた初期網目鎖数 (照射線量) の異なる試料についての $f(t)/f(0)$ と $\log t$ の関係を Fig. 3, また空気中照射の結果を Fig. 4 に示した。

これらの図から明らかのようにテトラフルオールエチレン-プロピレン共重合体の真空中, 空気中橋かけ反応で得られたエラストマーの酸化劣化は初期網目鎖数に依存し, 後者に比べ前者の方が若干低下傾向の速い減衰曲線を示す。これは照射中において酸素の関与しない活性点, または照射により切断して生成した切断点がこの緩和現象を支配していると思われる。Fig. 5 には真空中橋かけしたエラストマーの空気中あるいは真空中での緩和現象の結果を示した。この結果によれば殆んど差はみとめられず緩和現象を支配する要因はすでに照射中に生じていることを裏づけるものである。

つぎに温度依存性の結果を Fig. 5, 6 に示した。テトラフルオールエチレン-プロピレン・エラストマーは従来良好な耐熱性が示されていたことから予想されるように, この本実験範囲では殆んど温度依存性は認められなかった。

一般にエラストマーの劣化を論ずる場合, 切断反応が網状橋かけ高分子の主鎖で起っているか, 橋かけ分子, あるいはその近傍での切断が起こっているかを判断する必要がある。この点に関しては古くから多くの議論と解釈がなされている。^{12~15)}

Tobolsky¹⁰⁾ 一派は, 一般に橋かけ高分子では, ある条件下における主鎖分子の切断反応によって, 相対応力 $f(t)/f(0)$ と切断数 $Q_m(t)$ との間には式(2)で示される関係があるとし例えば反応前の橋かけ密度がそれぞれ $n_1(0), n_2(0), n_3(0)$ である三種の高分子試料を考えると,

$$\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-Q_m(t)/N(0)} \quad (2)$$

これらが t 時間反応後の主鎖分子切断数をそれぞれ $Q_1 m(t), Q_2 m(t)$ および $Q_3 m(t)$ とする, また t 時間経過後の相対応力値をそれぞれ $f_1(t)/f(0), f_2(t)/f(0)$ および $f_3(t)/f(0)$ とし, それぞれの橋かけ間の重合度を x_1, x_2, x_3 とし, $x_1 > x_2 > x_3$ の関係があるとすれば, $N_m = x N(0)$ であるから

$$N_1(0) < N_2(0) < N_3(0) \quad (3)$$

の関係が成立する。主鎖切断の場合, t 時間後の等条件下での切断個数は橋かけ密度に無関係

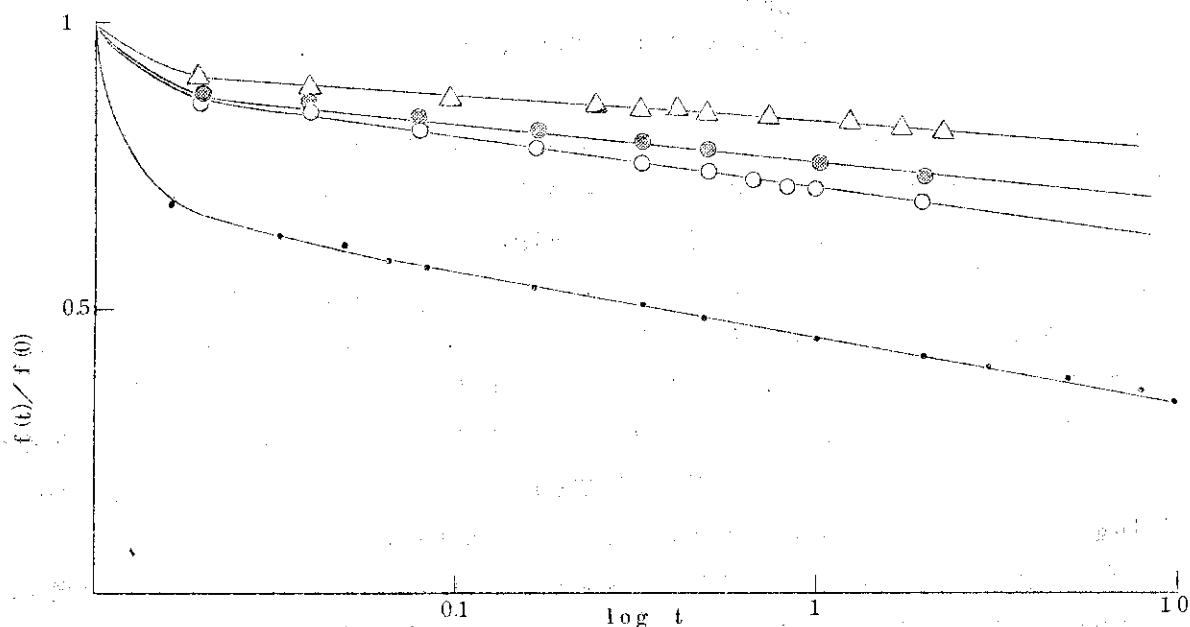


Fig. 3 Stress decay curves in air for tetrafluoroethylene-propylene copolymer irradiated in vacuo

- 3 Mrad at 80 °C
- 9 Mrad "
- 13 Mrad "
- △— 17 Mrad "

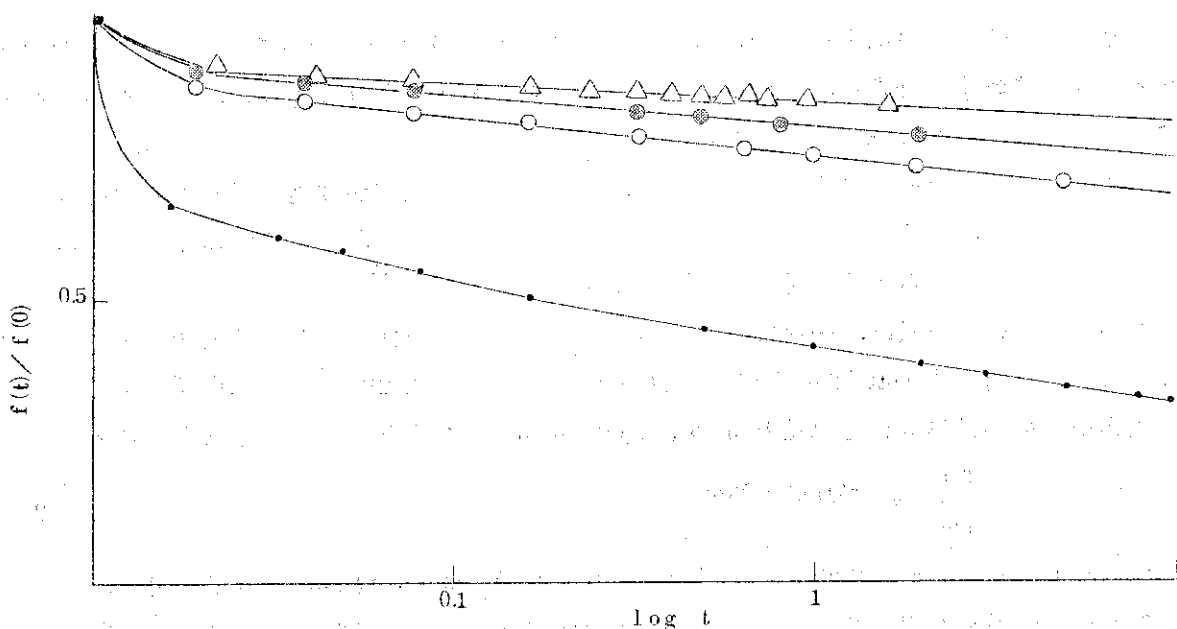


Fig. 4 Stress decay curves in air for tetrafluoroethylene-propylene copolymer irradiated in air

- 3 Mrad at 80 °C
- 9 Mrad "
- 13 Mrad "
- △— 17 Mrad "

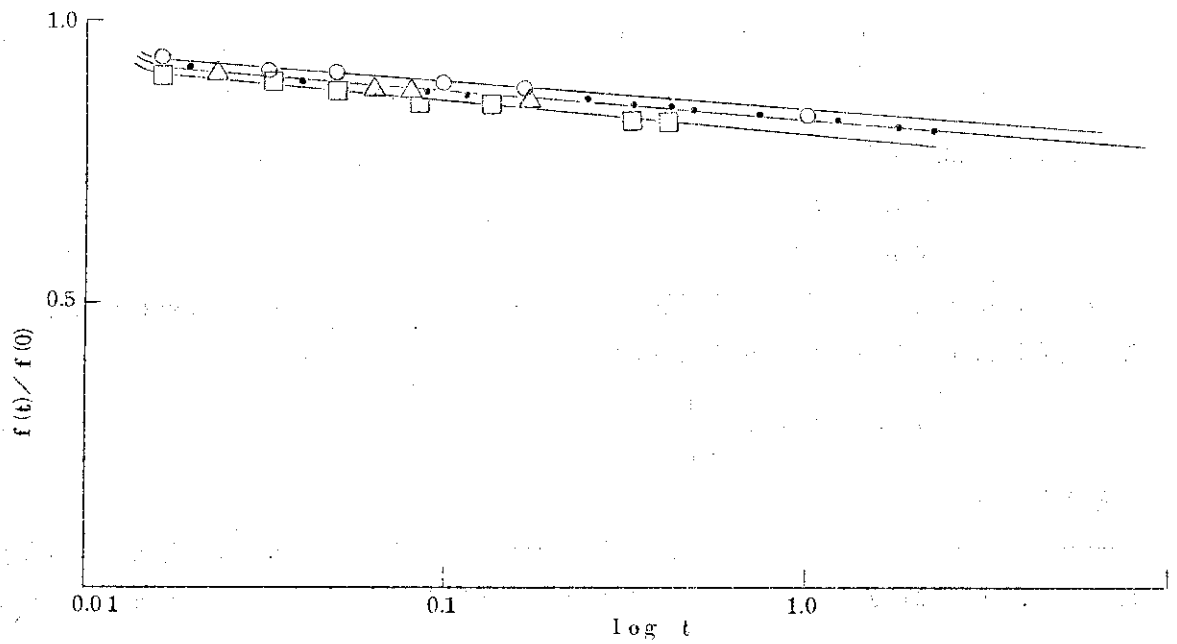


Fig. 5 Stress decay curves for tetrafluoroethylene-propylene copolymer irradiated in vacuo at 17 Mrad

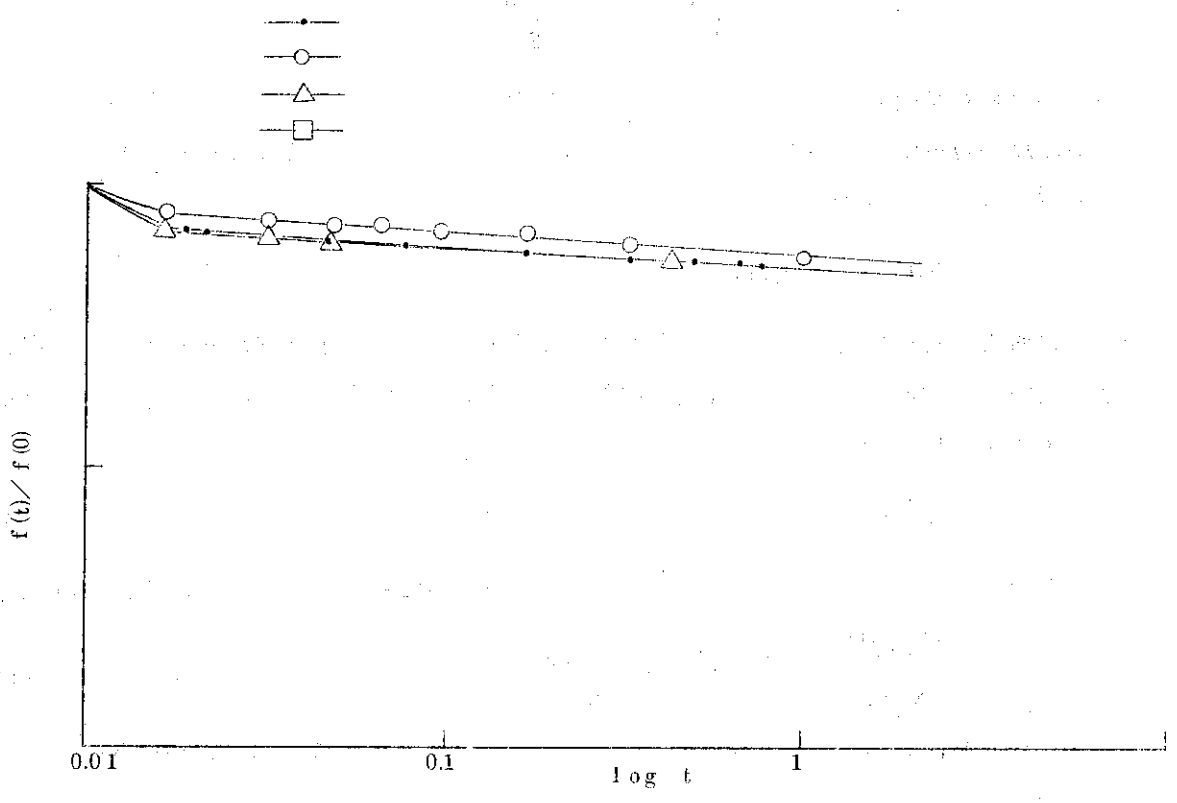


Fig. 6 Stress decay curves for tetrafluoroethylene-propylene copolymer irradiated in air at 17 Mrad

- at 80°C
- at 110°C
- △— at 150°C

であるから

$$Q_1 m(t) = Q_2 m(t) = Q_3 m(t) \quad (4)$$

である。

したがって(3), (4)式から

$$\frac{f_1(t)}{f(o)} < \frac{f_2(t)}{f(o)} < \frac{f_3(t)}{f(o)} \quad (5)$$

が得られ、主鎖切断の場合は初期網目密度依存性が相対応力の時間変化に現われてくる。またこの場合には t 時間後の切断分子数 $Q_m(t)$ は

$$Q_m(t) = -N(o) \ln \frac{f(t)}{f(o)} \quad (6)$$

で与えられる。

一方橋かけ分子またはその近傍で優先的に切断反応が起こる場合、前述と同様の取り扱いを行なうと、 t 時間後の橋かけ高分子の切断状態は等条件下では、橋かけ点切断のみが生ずるから、

$$\frac{Q_1 c(t)}{\frac{N_1(o)}{2}} = \frac{Q_2 c(t)}{\frac{N_2(o)}{2}} = \frac{Q_3 c(t)}{\frac{N_3(o)}{2}} \quad (7)$$

の関係が得られ切断確率は等条件下では橋かけ密度に無関係に一定であることが示される。また橋かけ点が $Q_c(t)$ 個切断することによって、応力に関与して失われた有効鎖数 $Q'_m(t)$ と未切断の有効鎖数 $N(t)$ との間には

$$N(t) = N(o) - Q'_m(t) \quad (8)$$

の関係がある。これは橋かけ点の切断は主鎖切断とは異なり、1回切断をうけたら2度と切断をうけないことである。すなわち、橋かけ点切断によって失われる有効鎖数は常に一定であることを示す。したがって

$$Q'_m(t) = k Q_c(t) \quad (9)$$

の関係が得られ k は一定試料の場合橋かけ密度に無関係に一定であるから、(7)式と(9)式から

$$\frac{Q_1 m(t)}{N_1(o)} = \frac{Q_2 m(t)}{N_2(o)} = \frac{Q_3 m(t)}{N_3(o)} \quad (10)$$

の関係が得られ、この式から明らかに t 時間後の切断網目鎖数は初期網目鎖数 $N(o)$ に無関係に一定である。

一方化学変化により t 時間後に初期橋かけ密度 $n(o)$ から $n(t)$ に変化したとき、

$$\frac{f(t)}{f(o)} = \frac{n(t)}{n(o)} = \frac{N(t)}{N(o)} \quad (11)$$

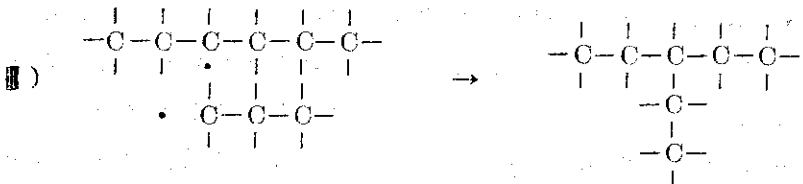
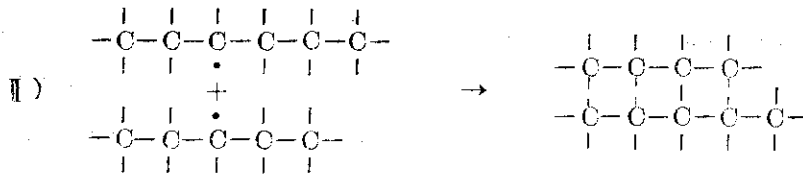
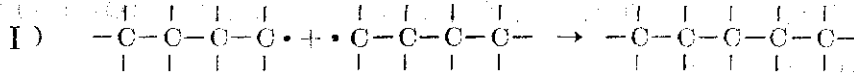
の関係があるから(8)式と(11)式から容易に(12)式が得られ

$$\frac{f(t)}{f(0)} = 1 - \frac{Q' m(t)}{N(0)} \quad (12)$$

る。

相対応力 $f(t)/f(0)$ は $N(0)$ に無関係に一定値を示す。また $Q' m(t)$ と t との関係は式 (12) より明らかのように $N(0)$ に応じて変化することが明らかである。

さて一般に化学的加硫をのぞいて橋かけ助剤を用いない放射線橋かけ反応は模式的に次のように表現できる。



いずれの場合も主鎖を構成している C-C 結合が他分子との間に生成することになる。ゲル分率測定実験から、テトラフルオルエチレン-プロピレン共重合体の場合橋かけの確率 q_0 、すなわち単位線量当り (Mrad) の高分子の橋かけ効率は 5×10^{-4} である。単位線量当りに高分子 1 個中に生ずる橋かけ点の数 n_0 は高分子の重合度を u_1 とすれば

$$n_0 = q_0 u_1 \quad (13)$$

で与えられる。ここで使用した共重合体の重合度は 662 であるから n_0 は

$$n_0 = 5 \times 10^{-4} \times 662 = 0.33 \quad (14)$$

すなわち 1 個の高分子鎖中に 1 個の橋かけ点を作るには少なくとも 3 Mrad の照射が必要となる。一般にゴム状弾性を有するに必要な高分子鎖中の橋かけによる網目鎖数は構成分子 100 個単位に 1 個以上存在すればその性質を満足できると考えられている。したがって、ここで用いた共重合体に関しては、 $3 \text{ Mrad} \times 6 = 1.8 \text{ Mrad}$ 、程度の照射により満足されるゴム状弾性体を得られることになる。(但し生成橋かけ点全てが橋かけ反応に関与すると仮定した。) すなわち橋かけ数が制限されていること、また橋かけ反応の際 C-C 結合が生成するのみであることから新しく生成した C-C 結合は同一主鎖に含まれると考えた方が妥当であろう。

以上のことから異種の橋かけ分子の関与しない場合、(例えば、イオウ、二官能基を有する鎖の長い分子など) すなわち不活性気体中での放射線橋かけ、および、過酸化物による橋かけ反応により生成したゴム状弾性体においては主鎖分子が優先的に切断していると考えてよい。

すでに図6、図7は初期網目鎖数の異なるテトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーの $f(t)/f(0) - \log t$ の関係を示したものであるが、図から明らかにこのエラストマーは Tobolsky の説での主鎖切断形の減衰、すなわち初期網目鎖数に依存して $f(t)/f(0)$ が変化する。

今主鎖切断のみが起こる場合の t 時間後に生成する切断分子数 $Q_m(t)$ は(6)式で与えられる。この式を用いて初期網目鎖数の異なる試料についての単位体積中の切断分子数 $Q_m(t)$ を真空中、空气中についてそれぞれ示したのが Fig. 7 と Fig. 8 である。

これらの図から、3 Mrad 照射した試料の場合は完全なネットワークが生成しておらず、初期の物理的からみ合いがとけた後は主鎖の切断が激しく起こり、ゆっくりと飽和値 $Q_m(t) = 10^{20}$ コ/セ = 2×10^{-4} mole/セ の値に達する。

一方他の 9 Mrad 以上照射した試料においては、いずれも短時間の内に一定の飽和値 $Q_m(t) = 2.5 \times 10^{19}$ コ/セ = 4×10^{-5} mole/セ に達しその値は初期網目鎖数によらず一定である。またいずれの試料についても真空中橋かけエラストマーの方が空气中橋かけエラストマーに比べ切断反応が起こりやすい傾向を示した。また単位体積中の試料の切断分子数 $q(t)$ の温度依存性は $f(t)/f(0) - \log t$ の関係から、この温度範囲ではほとんどないと判断してよい。

一般に高分子材料などの場合、熱、および化学的反応を伴う切断と同時に橋かけ反応も起きていることは Tobolsky¹¹⁾ の成書にすでに述べられ、また多くのレオロジストによって色々なエラストマーについて検討されてきている。ここでは種々の履歴をもつテトラフルオルエチレン-プロピレン・エラストマーについて Tobolsky¹¹⁾ の理論にもとづいて橋かけ反応量を不連続応力緩和測定から定量した。

一般に不連続応力 $f_i(t)$ は式で与えられる。

$$f_i(t) = [2c(0) - q(t) + 2c(t)] RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (15)$$

同様に連続法において $f(t)$ は

$$f(t) = [2c(0) - q(t)] RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (16)$$

で与えられる。ここで $2c(0)$ は網状高分子中における反応前の単位体積当りの網状分子モル数、 $q(t)$ は前述のごとく時間 t における切断分子数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 α は弾張比を示す。

一方初期応力は(1)式から

$$f(0) = n(0) RT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (17)$$

であるから、これらの式を整理して式(18)をうる(但し $n(0) = 2c(0)$)。

$$\frac{f_i(t)}{f(0)} - \frac{f(t)}{f(0)} = \frac{2c(t)}{n(0)} \quad (18)$$

初期網目鎖数の異なる試料の各温度における新生橋かけ量と時間との関係を Fig. 9 ~ Fig. 15 に示した。

これらの図から明らかのように真空中 γ -線橋かけを行なったエラストマーでは初期網目数

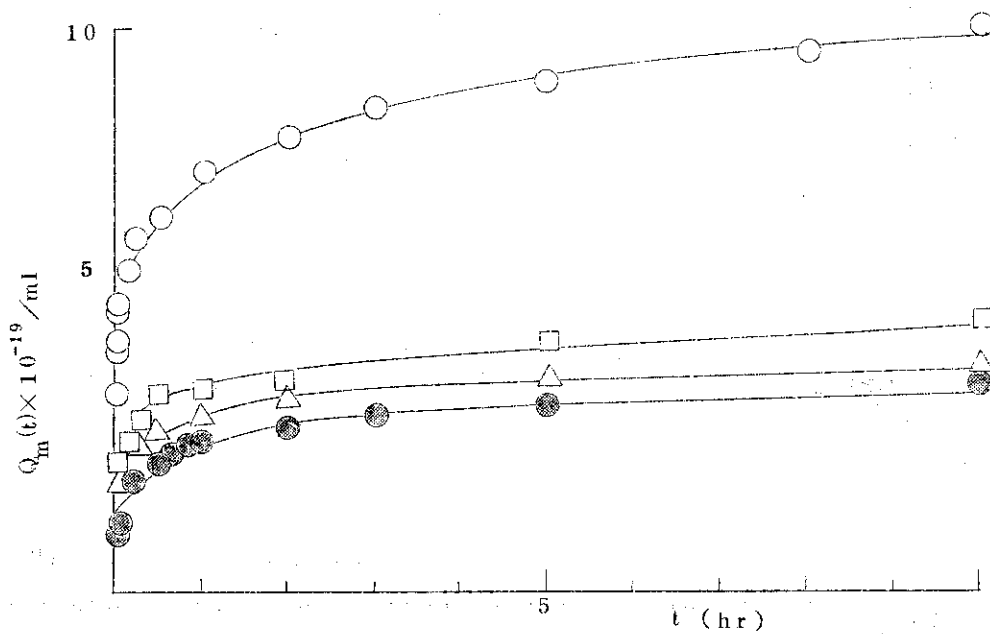


Fig. 7 $Q_m(t)$ vs t for tetrafluoroethylene-propylene copolymer irradiated in vacuo (at 80°C)

- 3 Mrad
- △ 13 Mrad
- 9 Mrad
- 17 Mrad

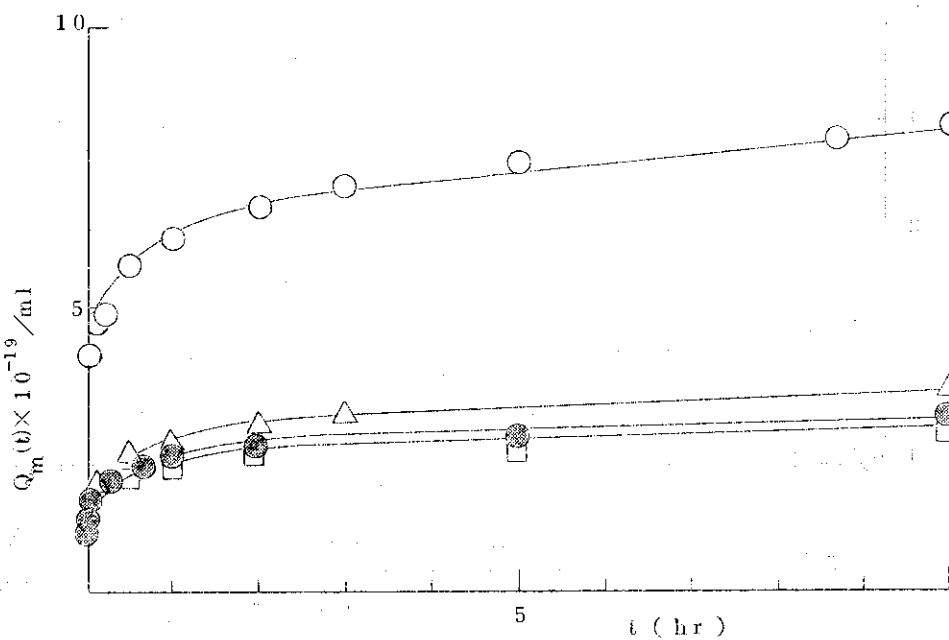


Fig. 8 $Q_m(t)$ vs t for tetrafluoroethylene-propylene copolymer irradiated in air (at 80°C)

- 3 Mrad
- △ 13 Mrad
- 9 Mrad
- 17 Mrad

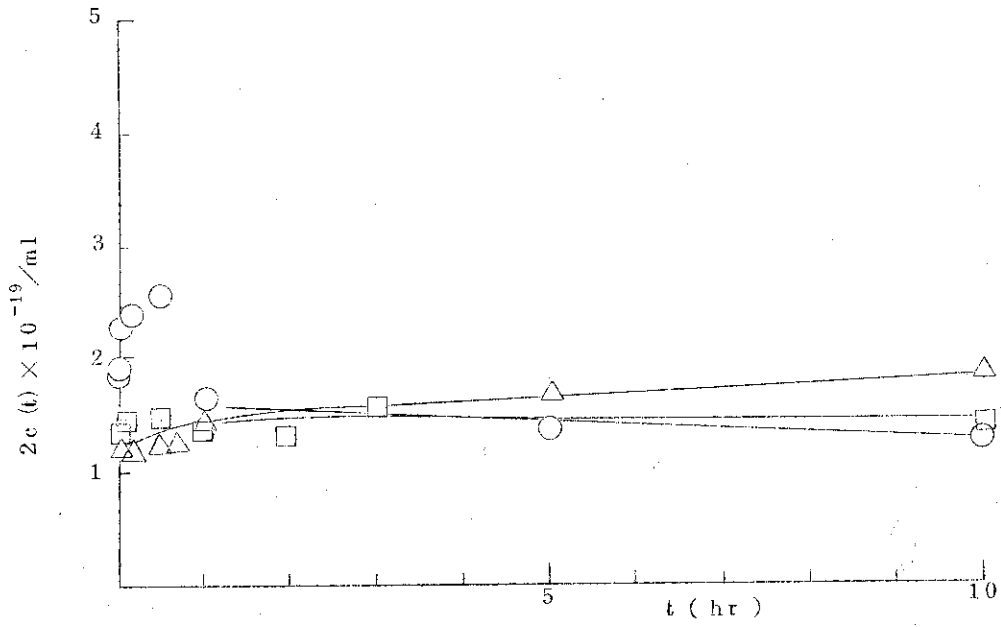


Fig. 9 Newly formed network chains for tetrafluoroethylene-propylene elastomer irradiated in vacuum at 3 Mrad

- 80°C
- 134°C
- △— 150°C

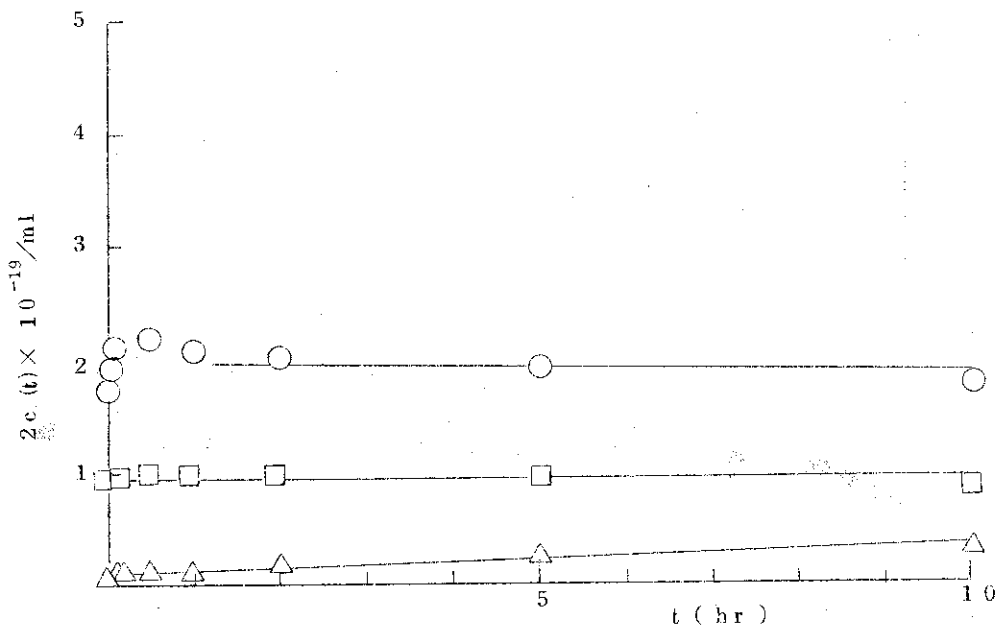


Fig. 10 Newly formed network chains for tetrafluoroethylene-propylene elastomer irradiated in air at 3 Mrad

- 80°C
- 134°C
- △— 150°C

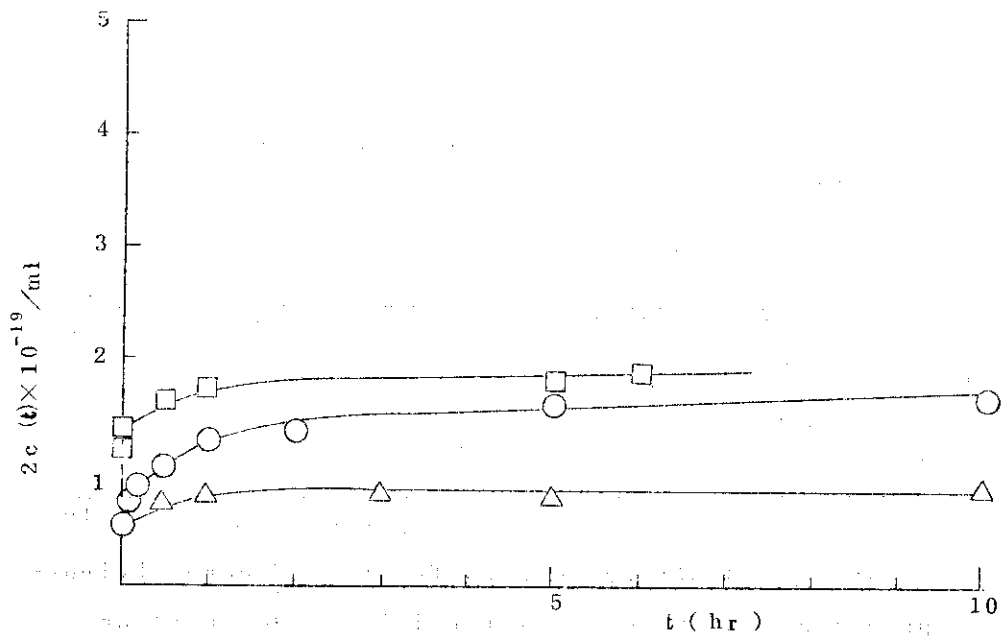


Fig. 11 Newly formed network chains for tetrafluoroethylene-propylene elastomer irradiated in vacuo at 9 Mrad

- 80°C
- 110°C
- △— 150°C

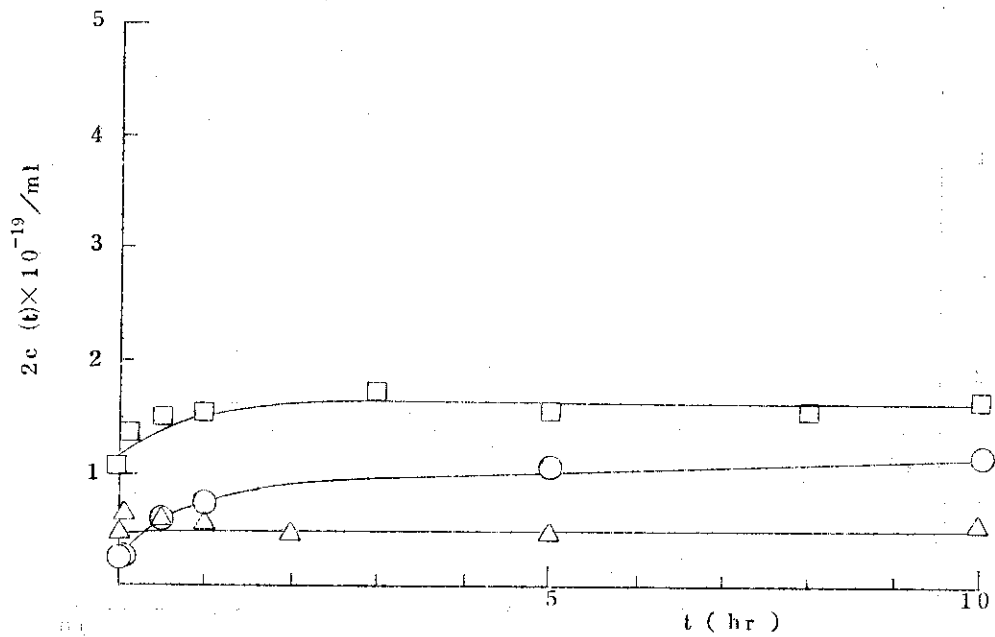


Fig. 12 Newly formed network chains for tetrafluoroethylene-propylene elastomer irradiated in air at 9 Mrad

- 80°C
- 110°C
- △— 150°C

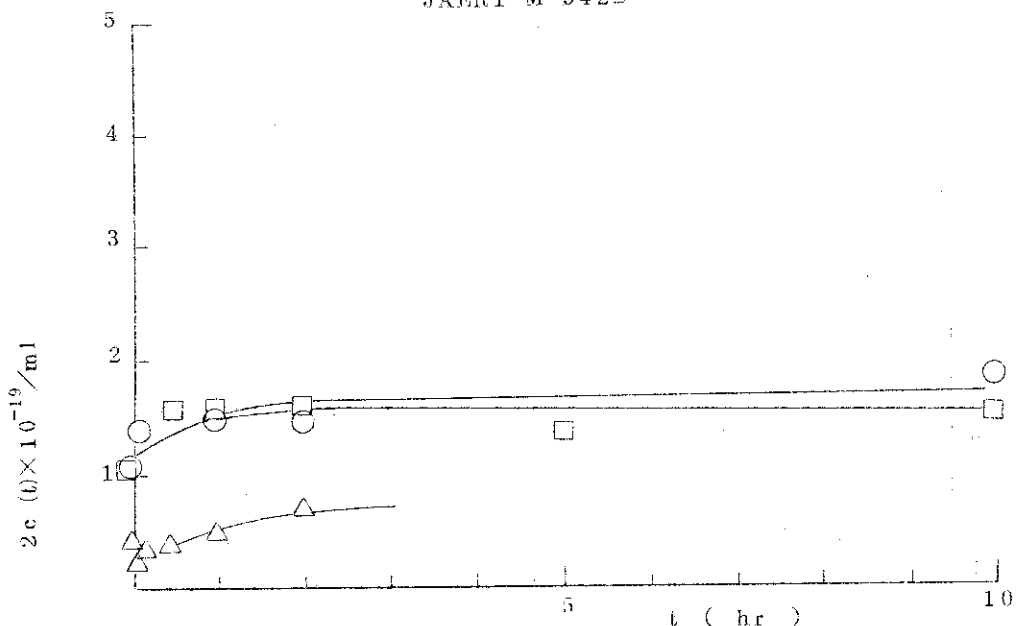


Fig. 13. Newly formed network chains for tetrafluoroethylene-propylene elastomer irradiated in vacuo at 13 Mrad

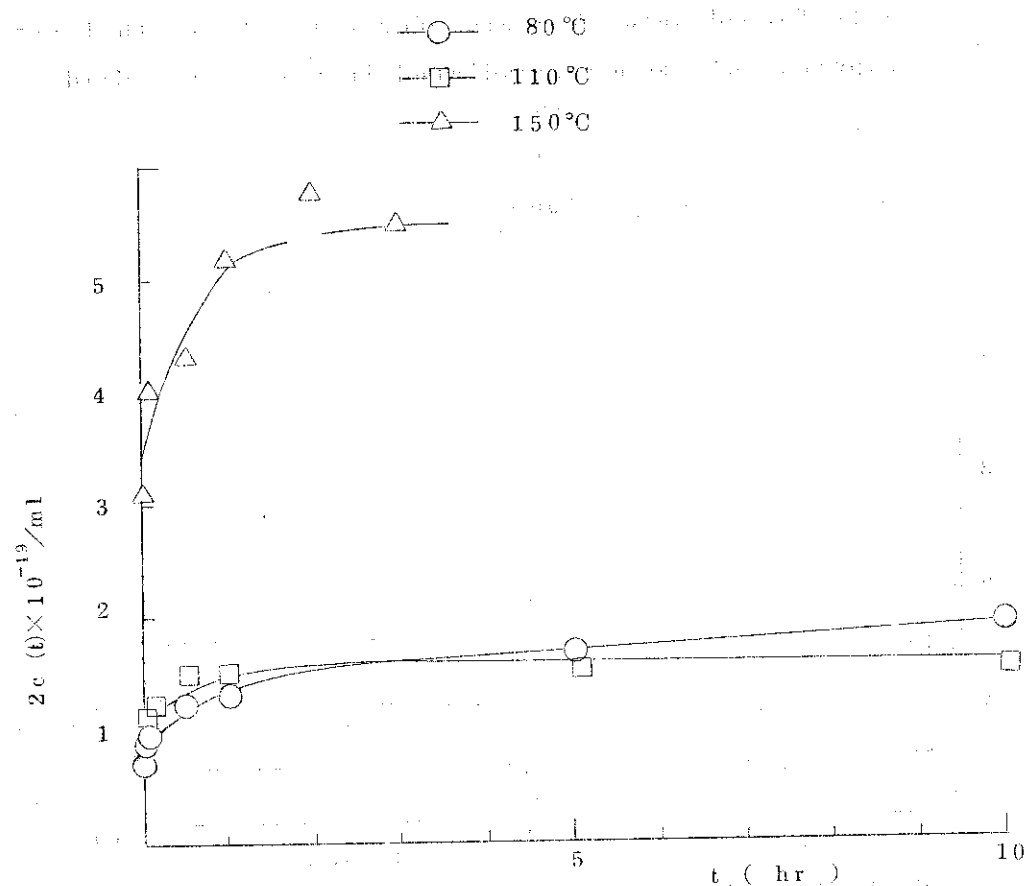


Fig. 14. Newly formed network chains for tetrafluoroethylene-propylene elastomer irradiated in air at 13 Mrad

- 80°C
- 110°C
- △— 150°C

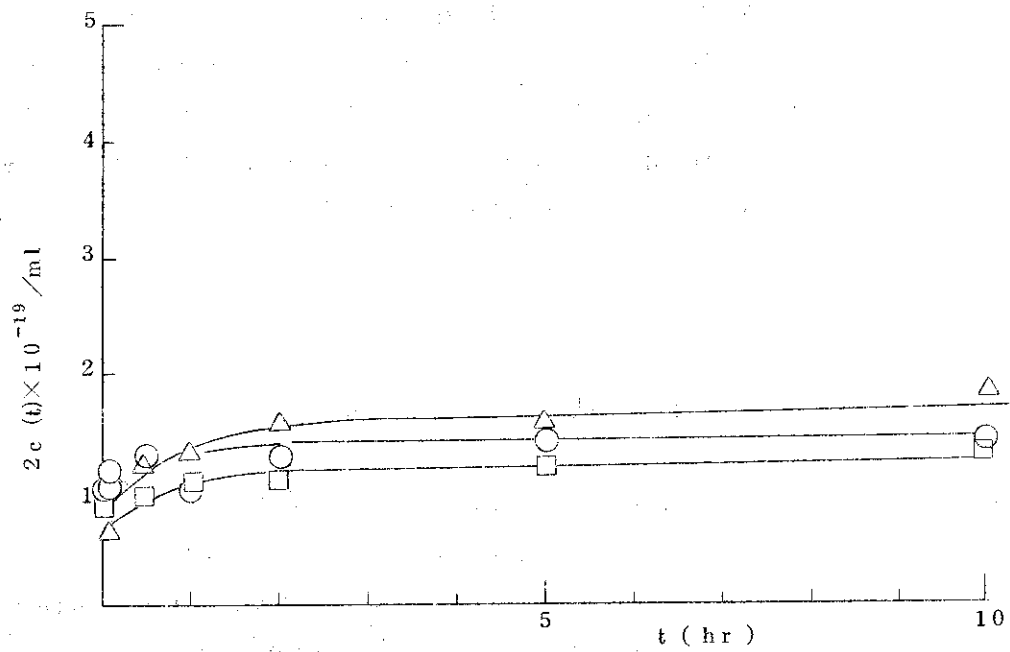


Fig. 15 Newly formed network chains for tetrafluoroethylene-propylene elastomer irradiated in vacuo at 17 Mrad

- 80 °C
- 110 °C
- △— 150 °C

に無関係に熱橋かけ量は一定値 $2c(t) = 1.5 \times 10^{19}$ 個/cc である。一方、空气中 γ -線橋かけ反応を行なったエラストマーの熱橋かけ量は一定でない。これは明らかに熱による橋かけ反応にあずかる活性点は照射時にすでに生成しており、前述した γ -線照射による分解の G 値が空气中で大きいこととも一致する。すなわち酸素が存在することにより照射損傷が起こりやすくなり、その際に生成した切断分子は熱によって再び橋かけをされると考えられる。真空中橋かけを行なったエラストマーではほとんど温度の影響を受けないが空气中橋かけエラストマーではその影響が大きい、特に 1.3 Mrad 以上照射したエラストマーは、恐らく照射中に酸素との反応で生成した活性点が 150°C に達して橋かけ反応を促進させる動きをするものと考えられる。

4 結 論

放射線で橋かけをしたテトラフルオロエチレン-プロピレン・共重合体は 150°C までは極めて酸化劣化を受けにくい主鎖切断形のエラストマーである。一般に cis-1,4-ポリブタジエンでは $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mole/cc⁷⁾、エチレン-プロピレン・ゴムでは 10^{-5} mole/cc^{8, 9)} 程度の切断が起るのに対し、本エラストマーでは $Q_m(t) = 2.5 \times 10^{19}$ コ/cc $= 4 \times 10^{-5}$ mole/cc であった。また熱橋かけも非常に小さく他のエラストマーでは温度依存性が極めて大きいのにに対し、 150°C まではその依存性がなくかなりの短時間の内に熱橋かけ反応は一定の飽和値に達する。

これらの点から他のエラストマーに比べ熱劣化、酸化劣化において非常に優れているとみてよい。

また、Co-60 γ 線の照射の際酸素に関係しない活性点あるいは照射により生成した切断分子末端にある活性点が後の緩和現象を支配している。すなわち真空中 γ 線橋かけを行なったエラストマーは空气中 γ 線橋かけを行なったものより主鎖切断個数、および熱橋かけ個数が大きく、みかけの劣化は真空中照射したエラストマーが空气中照射したエラストマーより大きい。しかし本エラストマーの機械的強度、橋かけ反応、照射による切断反応、耐薬品性など総合的に判断した場合、真空中 γ 線照射したエラストマーの方が優れている。これについては後ほど報告する。

に無関係に熱橋かけ量は一定値 $2e(t) \approx 1.5 \times 10^{19}$ 個/cc である。一方、空气中 γ -線橋かけ反応を行なったエラストマーの熱橋かけ量は一定でない。これは明らかに熱による橋かけ反応にあずかる活性点は照射時にすでに生成しており、前述した γ -線照射による分解の G 値が空气中で大きいこととも一致する。すなわち酸素が存在することにより照射損傷が起こりやすくなり、その際に生成した切断分子は熱によって再び橋かけをされると考えられる。真空中橋かけを行なったエラストマーではほとんど温度の影響を受けないが空气中橋かけエラストマーではその影響が大きい、特に 1.3 Mrad 以上照射したエラストマーは、恐らく照射中に酸素との反応で生成した活性点が 150°C に達して橋かけ反応を促進させる働きをするものと考えられる。

4 結 論

放射線で橋かけをしたテトラフルオロエチレン-プロピレン・共重合体は 150°C までは極めて酸化劣化を受けにくい主鎖切断形のエラストマーである。一般に cis-1,4-ポリブタジエンでは $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mole/cc⁷⁾、エチレン-プロピレン・ゴムでは 10^{-5} mole/cc^{8, 9)} 程度の切断が起るのに対し、本エラストマーでは $Q_m(t) = 2.5 \times 10^{19}$ コ/cc $= 4 \times 10^{-5}$ mole/cc であった。また熱橋かけも非常に小さく他のエラストマーでは温度依存性が極めて大きいのにに対し、150°C まではその依存性がなくかなりの短時間の内に熱橋かけ反応は一定の飽和値に達する。

これらの点から他のエラストマーに比べ熱劣化、酸化劣化において非常に優れているとみてよい。

また、Co-60 γ 線の照射の際酸素に関係しない活性点あるいは照射により生成した切断分子末端にある活性点が後の緩和現象を支配している。すなわち真空中 γ 線橋かけを行なったエラストマーは空气中 γ 線橋かけを行なったものより主鎖切断個数、および熱橋かけ個数が大きく、みかけの劣化は真空中照射したエラストマーが空气中照射したエラストマーより大きい。しかし本エラストマーの機械的強度、橋かけ反応、照射による切断反応、耐薬品性など総合的に判断した場合、真空中 γ 線照射したエラストマーの方が優れている。これについては後ほど報告する。

参考文献

- 1) 田畑, 石, 祖父江, 工業化学雑誌 65 130 (1962)
- 2) Y. Tabata, K. Ishigure, and H. Sobue. J. Polymer Sci., Part A 2, 2235 (1964)
- 3) 小島, 田畑, J. Macromol, Sci, Chem., A-6(3) 417 (1972)
- 4) 小島, 田畑, *ibid.*,
- 5) 松田, 鈴木, 伊藤, 岡本ら., JAERI-M 5071
- 6) G. Kojima and Y. Tabata, J. Macromol, Sci, Chem., A-5(6) 1087 (1971)
- 7) 村上, 草野, 中村ら, 工業化学雑誌 70, 188 (1967)
- 8) 祖父江, 村上, 右田ら, 高分子化学 21 602 (1964)
- 9) 村上, 草野, 一色ら 材料 15, 317 (1966)
- 10) A. V. Tobolsky, I. B. Prettymann, J. H. Pilon., J. Appl. Phys., 15, 324 (1944)
- 11) A. V. Tobolsky, Properties and Structure of Polymers, 233 (1960) Wiley Inc., N. Y.
- 12) A. V. Tobolsky, A. Mercurio, J. Polymer Sci., 36, 467 (1959)
- 13) J. P. Berry, W. F. Watson, *ibid.* 18 201 (1955)
- 14) M. M. Horikx, J. Polymer Sci., 19 445 (1956)
- 15) 村上, 田村, 高野ら, 高分子化学 24, 699 (1967)