



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I852925 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：108110944

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C08F214/22 (2006.01)

C08F214/26 (2006.01)

C08F114/18 (2006.01)

C08F210/02 (2006.01)

C08F216/14 (2006.01)

C08F214/28 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/30

日本

JP2018-069585

(71)申請人：日商大金工業股份有限公司 (日本) DAIKIN INDUSTRIES, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：福嶋俊行 FUKUSHIMA, TOSHIYUKI (JP)；澤木恭平 SAWAKI, KYOUHEI (JP)；

岡西謙 OKANISHI, KEN (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 104704046A

WO 2010/084750A1

審查人員：簡昭莢

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：17 共 41 頁

(54)名稱

成形體

(57)摘要

本發明提供一種機械強度及耐熱性優異之成形體。本發明係一種成形體，其係含有含氟聚合物的結晶者，其特徵在於：上述含氟聚合物為選自由偏二氟乙烯/四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、乙烯/四氟乙烯共聚物、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物及四氟乙烯/六氟丙烯共聚物所組成之群中之至少一種，且上述結晶為尺寸 300 nm 以下之奈米配向結晶。

無

指定代表圖：

符號簡單說明：
MD . . . 伸長方向

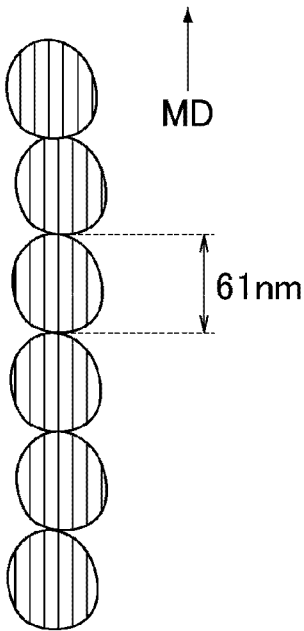


圖1



公告本

I852925

【發明摘要】

【中文發明名稱】 成形體

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明提供一種機械強度及耐熱性優異之成形體。本發明係一種成形體，其係含有含氟聚合物的結晶者，其特徵在於：上述含氟聚合物為選自由偏二氟乙烯/四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、乙烯/四氟乙烯共聚物、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物及四氟乙烯/六氟丙烯共聚物所組成之群中之至少一種，且上述結晶為尺寸300 nm以下之奈米配向結晶。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

MD：伸長方向

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 成形體

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種成形體。

【先前技術】

【0002】 由偏二氟乙烯/四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯等結晶性高分子所構成之含氟聚合物具有優異之非黏著性、耐熱性、低摩擦性、電特性等，因此可應用於各種用途。

已知結晶性高分子之成形加工品之特性取決於高分子之結晶化度及結晶結構，對其成形加工技術進行研究。

【0003】 例如，於專利文獻1～6、非專利文獻1～4中記載有同排聚丙烯（i-PP）、聚酯、聚偏二氟乙烯、及偏二氟乙烯與三氟乙烯之共聚物之成形加工技術。

先前技術文獻

專利文獻

【0004】 專利文獻1：國際公開第2007/026832號

專利文獻2：日本特開2008-248039號公報

專利文獻3：國際公開第2008/108251號

專利文獻4：日本特開2010-168485號公報

專利文獻5：國際公開第2016/035598號

專利文獻6：日本特開2002-219750號公報

非專利文獻

【0005】 非專利文獻1：K. Okada, J. Washiyama, K. Watanabe, S. Sasaki, H. Masunaga, M. Hikosaka Polymer J., 2010, 42, 464-473

非專利文獻2：M. Hikosaka, K. Okada Polym. Prepr., Jpn. 2011, 60 (2), 2185-2187

非專利文獻3：M. Hikosaka, K. Okada Polym. Prepr., Jpn. 2011, 60 (2), 3014-3015

非專利文獻4：Hikosaka, M. et al. Polymer Preprints, Japan 64 (2), 1G11 (2015)

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明之目的在於提供一種機械強度及耐熱性優異之成形體。

[解決課題之技術手段]

【0007】 本發明係關於一種成形體，其係含有含氟聚合物的結晶者，其特徵在於：上述含氟聚合物為選自由偏二氟乙烯/四氟乙烯共聚物、聚氯三氟乙烯、乙烯/四氟乙烯共聚物、四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物及四氟乙烯/六氟丙烯共聚物所組成之群中之至少一種，且上述結晶為尺寸300 nm以下之奈米配向結晶。

上述含氟聚合物較佳為高結晶性。

[發明之效果]

【0008】 本發明之成形體藉由具有上述構成，而使機械強度及耐熱性優異。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖1係表示奈米配向結晶（NOC）之結構之示意圖。

圖2係用於製作本發明之成形體之壓製裝置之側面示意圖。

圖3係表示使用輥裝置（夾持輥）而製造本發明之成形體之方法的示意圖。

圖4係表示使用輥裝置（夾持輥）而製造本發明之成形體之方法的示意圖。

圖5係實施例之試樣之偏光顯微鏡圖像（自through方向之觀察結果）。

圖6係實施例之試樣之小角度X射線散射圖像。

圖7係實施例之試樣之廣角X射線散射圖像。

圖8係表示PCTFE之實施例之耐熱性之測定結果的圖。

圖9係表示比較例之耐熱性之測定結果的圖。

圖10係表示針對實施例之試樣的拉伸破壞應力（ σ_B ）及拉伸彈性模數（ E_t ）之測定結果的典型圖。

圖11係表示針對PCTFE之比較例之試樣的拉伸破壞應力（ σ_B ）及拉伸彈性模數（ E_t ）之測定結果的典型圖。

圖12係實施例之試樣之小角度X射線散射圖像。

圖13係實施例之試樣之小角度X射線散射圖像。

圖14係實施例之試樣之小角度X射線散射圖像。

圖15係實施例之試樣之小角度X射線散射圖像。

圖16係實施例之試樣之小角度X射線散射圖像。

圖17係實施例之試樣之小角度X射線散射圖像。

【實施方式】

【0010】 以下，對本發明之成形體詳細地進行說明，但本發明之成形體並不限於該等說明，除以下例示以外，亦可於無損本發明之成形體之主旨之範圍內適宜變更並實施。又，將本說明書中所記載之全部公知文獻作為參考引用至本說明書中。

【0011】 具有來自偏二氟乙烯、四氟乙烯、氯三氟乙烯之聚合單位之含氟聚合物由於在主鏈具有偏二氟乙烯、四氟乙烯或氯三氟乙烯，故而表現耐熱性、阻燃性、耐化學品性、耐候性等優異之特性，另一方面，成形加工品之機械強度與其他工程塑膠、例如聚醚醚酮（PEEK）等相比時，止於小一位數之值。只要改善具有來自偏二氟乙烯、四氟乙烯或氯三氟乙烯之聚合單位之含氟聚合物之機械強度，便可藉由膜之薄膜化實現輕量化。

又，關於PVdF除外之氟樹脂單膜，由於若為通常之延伸方法則容易產生孔或裂縫，難以將膜厚均勻地延伸，故而物性改良之效果亦較低。

【0012】 本發明者藉由以臨界伸長應變速度以上之速度對含氟聚合物之熔融液進行伸長結晶化，而成功獲取包含極小之含氟聚合物之奈米配向結晶之成形體。並且，發現所獲得之成形體具有優異之機械強度及耐熱性，從而開發出本發明之成形體。

【0013】 本發明之成形體包含結晶尺寸為300 nm以下之含氟聚合物之奈米配向結晶。

【0014】 本發明之成形體中所含之含氟聚合物的結晶尺寸為300 nm以下。就成形體之機械強度及耐熱性更優異之方面而言，上述結晶尺寸較佳為200 nm以下，更佳為150 nm以下，進而較佳為100 nm以下，尤佳為70 nm以下。

上述結晶尺寸之下限並無特別限制，例如可為3 nm。就耐熱性進一步提高之方面而言，上述結晶尺寸較佳為5 nm以上，更佳為8 nm以上，進而較佳為10 nm以上。

上述結晶之尺寸可藉由公知之小角度X射線散射法（以下稱為「SAXS法」）而求出。

再者，SAXS法中之散射向量（ q ）-小角度X射線散射強度（ I_x ）曲線之一次峰值，相當於平均尺寸 d 之微晶無規地彼此擁擠之情形時之微晶間最接近距離（＝結晶尺寸 d ）（參考文獻：A. Guinier著，「X射線結晶學之理論與實際」，理學電機（股），p513，1967），因此自下述Bragg公式求出結晶尺寸 d 。

Bragg公式： $d = 2\pi/q$

【0015】 就成形體之機械強度及耐熱性更優異之方面而言，本發明之成形體較佳為高結晶性之含氟聚合物。

【0016】 上述含氟聚合物的結晶構成奈米配向結晶（nano-oriented crystal，NOC）。於本說明書中，NOC包含結晶尺寸300 nm以下且高分子鏈於伸長方向（machine direction，MD）配向之含氟聚合物的結晶（亦稱為奈米結晶（nano crystal，NC））。

【0017】 自X射線繞射之結果可知，上述NOC之結構為如圖1所示般球狀之結晶（NC）沿著伸長方向（MD）呈念珠狀相連之結構。

【0018】 就可獲得更優異之機械強度、耐熱性及透明性之方面而言，本發明之成形體較佳為含有含氟聚合物之NOC作為主體。

【0019】 關於構成成形體之NOC中所含之NC之高分子鏈、或構成NOC之NC本身是否配向，可藉由利用偏光顯微鏡之觀察、或公知之X射線繞射（小角度X射線散射法、廣角X射線散射法）進行確認。關於偏光顯微鏡觀察或X射線繞射（小角度X射線散射法、廣角X射線散射法）之具體方法，適宜參照下述實施例。

【0020】 NOC中所含之NC與NC中所含之高分子鏈大致於成形體（例如

片)之MD方向配向。

關於構成NOC之NC之結晶尺寸，只要測定MD之尺寸即可。例如，圖1所示之NOC之結晶尺寸可認為約為61 nm。

【0021】 關於構成成形體之NOC中所含之NC之高分子鏈、或構成NOC之NC本身是否配向，可藉由偏光顯微鏡之觀察、或公知之X射線繞射（小角度X射線散射法（SAXS法）、廣角X射線散射法（WAXS法））進行確認。根據利用WAXS幾乎未觀察到非晶暈環，可得出成形體為高結晶性之結論。關於偏光顯微鏡觀察或X射線繞射（小角度X射線散射法、廣角X射線散射法）之具體方法，適宜參照下述實施例。

【0022】 本發明之成形體之熔點較佳為高於較含氟聚合物之靜置場的平衡熔點低15°C之溫度之高溫。成形體之熔點更佳為高於較靜置場的平衡熔點低10°C之溫度之高溫，進而較佳為高於較靜置場的平衡熔點低5°C之溫度之高溫。又，本發明之成形體之熔點亦較佳為高於含氟聚合物之靜置場的平衡熔點。本發明之成形體藉由具有上述構成，亦可使成形體之熔點高於含氟聚合物之靜置場的平衡熔點。

再者，所謂靜置場的平衡熔點（ T_m^0 ）意指於高分子之分子鏈（以下，亦適宜稱為「高分子鏈」）完全伸長之狀態下結晶化而成之宏觀尺寸之完全結晶的熔點，並利用下述式算出。

$$T_m^0 = \Delta H_u \div \Delta S_u, \Delta H_u: \text{熔解焓}, \Delta S_u: \text{熔解熵}$$

具體而言，藉由使用偏光顯微鏡觀察之彥坂等人之方法而確定上述靜置場的平衡熔點。

再者，上述熔點係與單體組成比相同之含氟聚合物的平衡熔點進行對比。

【0023】 上述含氟聚合物通常為能夠進行熔融加工者。於本說明書中，所謂能夠進行熔融加工，意指能夠使用擠出機及射出成形機等習知加工機器將

聚合物進行熔融、加工。亦包括能夠加熱至熔點以上之溫度使之熔融，並藉由壓縮成形機等進行加工之情況。

【0024】 上述含氟聚合物係選自由偏二氟乙烯（VdF）/四氟乙烯（TFE）共聚物、聚氯三氟乙烯（PCTFE）、乙烯/TFE共聚物（ETFE）、TFE/全氟(烷基乙烯基醚)（PAVE）共聚物（PFA）及TFE/六氟丙烯（HFP）共聚物（FEP）所組成之群中之至少一種。

【0025】 就機械強度及耐熱性顯著提高之方面而言，上述含氟聚合物更佳為選自由PCTFE、VdF/TFE系共聚物及ETFE所組成之群中之至少一種，進而較佳為PCTFE。以下，對各含氟聚合物進行說明。

【0026】 〔VdF/TFE系共聚物〕

上述VdF/TFE系共聚物係包含來自VdF之聚合單位（以下亦稱為「VdF單位」）及來自TFE之聚合單位（以下亦稱為「TFE單位」）之共聚物。

就成形體之機械強度、耐熱性及透明性更優異之方面而言，VdF/TFE系共聚物較佳為相對於VdF單位與TFE單位之合計100莫耳%，VdF單位為50～95莫耳%，TFE單位為5～50莫耳%。VdF/TFE系共聚物更佳為VdF單位為60～95莫耳%，TFE單位為5～40莫耳%；尤佳為VdF單位為70～90莫耳%，TFE單位為10～30莫耳%。

上述VdF/TFE系共聚物可僅由VdF單位及TFE單位構成，亦可包含來自能夠與VdF及TFE共聚合之單體（其中，VdF及TFE除外）之聚合單位。上述VdF/TFE系共聚物較佳為相對於總聚合單位，VdF單位及TFE單位之合計為90莫耳%以上，更佳為95莫耳%以上，進而較佳為98莫耳%以上。

作為能夠與上述VdF及TFE共聚合之單體，可列舉：六氟丙烯（HFP）、乙烯、丙烯、烷基乙烯基醚、乙酸乙烯酯、氯乙烯、偏二氯乙烯、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{H}$ （ $n=3\sim 7$ ）、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{F}$ （ $n=1\sim 8$ ）等。

其中，較佳為選自由HFP及 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 所組成之群中之至少一種，更佳為HFP。

作為來自能夠與上述VdF及TFE共聚合之單體之聚合單位的含量，就成形體之機械強度、耐熱性及透明性更優異之方面而言，較佳為0~10莫耳%，更佳為0.01~5莫耳%，進而較佳為0.1~2莫耳%。

【0027】 本發明中所使用之VdF/TFE系共聚物之重量平均分子量較佳為10,000以上，更佳為50,000以上。較佳為800,000以下，更佳為600,000以下，進而較佳為400,000以下。上述重量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法（GPC）測定之值。

【0028】 於含氟聚合物為VdF/TFE系共聚物之情形時，本發明之成形體較佳為拉伸斷裂強度為100 MPa以上。拉伸斷裂強度更佳為150 MPa以上，進而較佳為190 MPa以上。

【0029】 於含氟聚合物為VdF/TFE系共聚物之情形時，本發明之成形體較佳為彈性模數為1.0 GPa以上。彈性模數更佳為1.2 GPa以上，進而較佳為1.5 GPa以上，尤佳為2.0 GPa以上。

再者，於本說明書中，拉伸斷裂強度及彈性模數係使用顯微鏡用加熱延伸台（Linkam Tensile Testing system TST350，System Controllers T95-PE）與軟體（Linksys 32 System Control and Image Capture Software），使用寬2 mm、厚0.01~0.3 mm之試片以夾頭間距離2 mm進行測定所得之值。拉伸速度為0.1 mm/s。

【0030】 於含氟聚合物為VdF/TFE系共聚物之情形時，本發明之成形體較佳為耐熱溫度為90℃以上。耐熱溫度更佳為110℃以上，進而較佳為130℃以上。

再者，於本說明書中，所謂「耐熱溫度」意指藉由使用光學顯微鏡之試片尺寸直讀法所測得之耐熱溫度。上述「試片尺寸直讀法」係使用光學顯微鏡

(Olympus股份有限公司製造之BX51)、顯微鏡用加熱延伸台(Linkam Tensile Testing System TST350, System Controllers T95-PE、Linksys 32 System Control and Image Capture Software)、及可定量畫面上之尺寸之圖像解析軟體(Linksys 32 System Control and Image Capture Software)而實施。關於試片之尺寸,使用縱0.6 mm、橫0.4~0.7 mm之試片。以升溫速度10 K/min將試片加熱至150℃,於150℃保持30分鐘,以10 K/min進行加熱。此時,將試片於縱向(MD)或橫向(TD)上產生3%以上應變(收縮或膨脹)時之溫度設為耐熱溫度。

【0031】 於含氟聚合物為VdF/TFE系共聚物之情形時,本發明之成形體之熔點較佳為130℃以上,更佳為135℃以上,進而較佳為140℃以上。

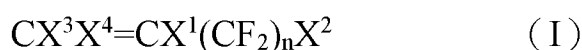
再者,於本說明書中,成形體之熔點係與使用示差掃描熱量計〔DSC〕以10 K/min之速度升溫時之溶解熱曲線上之極大值對應之溫度。

【0032】 [PCTFE]

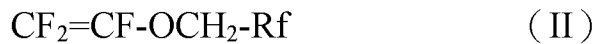
作為上述PCTFE,可列舉氯三氟乙烯(CTFE)均聚物、及來自CTFE之聚合單位(「CTFE單位」)與來自能夠與CTFE聚合之單體(α)之聚合單位(「單體(α)單位」)的共聚物。

【0033】 PCTFE較佳為CTFE單位為90~100莫耳%。就防濕性更優異之方面而言,更佳為CTFE單位為98~100莫耳%,進而較佳為CTFE單位為99~100莫耳%。

【0034】 於PCTFE為CTFE單位與單體(α)單位之共聚物之情形時,作為單體(α),只要為能夠與CTFE共聚合之單體則無特別限定,例如可列舉:四氟乙烯(TFE)、乙烯(Et)、偏二氟乙烯(VdF)、全氟(烷基乙烯基)醚(PAVE)、下述通式(I):



(式中， X^1 、 X^3 及 X^4 相同或不同，表示氫原子或氟原子， X^2 表示氫原子、氟原子或氯原子， n 表示1~10之整數)所表示之乙烯基單體、及下述通式(II)



(式中， Rf 為碳數1~5之全氟烷基)所表示之烷基全氟乙烯基醚衍生物等。

【0035】 作為上述PAVE，可列舉：全氟(甲基乙烯基醚)〔PMVE〕、全氟(乙基乙烯基醚)〔PEVE〕、全氟(丙基乙烯基醚)〔PPVE〕、及全氟(丁基乙烯基醚)。

【0036】 作為上述通式(I)所表示之乙烯基單體，並無特別限定，例如可列舉：六氟丙烯(HFP)、全氟(1,1,2-三氫-1-己烯)、全氟(1,1,5-三氫-1-戊烯)、下述通式(III)：



(式中， X^5 為H、F或 CF_3 ， Rf^5 為碳數1~10之全氟烷基)所表示之全氟(烷基)乙烯等。作為上述全氟(烷基)乙烯，較佳為全氟(丁基)乙烯。

【0037】 作為上述通式(II)所表示之烷基全氟乙烯基醚衍生物，較佳為 Rf 為碳數1~3之全氟烷基者，更佳為 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 。

【0038】 作為上述能夠與CTFE聚合之單體(α)，較佳為選自由TFE、Et、VdF、PAVE、及上述通式(I)所表示之乙烯基單體所組成之群中之至少一者。又，上述單體(α)可為一種或兩種以上。

【0039】 又，作為上述單體(α)，亦可使用能夠與CTFE共聚合之不飽和羧酸類。作為上述不飽和羧酸類，並無特別限定，例如可列舉(甲基)丙烯酸、丁烯酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸、中康酸、烏頭酸等碳數3~6之不飽和脂肪族羧酸類等，亦可為碳數3~6之不飽和脂肪族多羧酸類。

【0040】 作為上述不飽和脂肪族多羧酸類，並無特別限定，例如可列舉馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸、中康酸、烏頭酸等，亦可為馬來酸、伊康酸、檸康酸等之酸酐。

【0041】 上述單體（ α ）亦可為兩種以上，但於其中一種為VdF、PAVE或HFP之情形時，亦可不與伊康酸、檸康酸及其等之酸酐併用。

【0042】 本發明中所使用之PCTFE之流動值較佳為 1×10^{-5} （cc/s）以上，更佳為 1×10^{-4} （cc/s）以上，進而較佳為 5×10^{-4} （cc/s）以上。又，較佳為1（cc/s）以下，更佳為 1×10^{-2} （cc/s）以下，進而較佳為 5×10^{-3} （cc/s）以下。

上述流動值係藉由高架式流動測試儀測定之值，測定溫度為 230°C 、負載為980 N、噴嘴直徑為1 mm ϕ 。

【0043】 於含氟聚合物為PCTFE之情形時，本發明之成形體較佳為拉伸斷裂強度為120 MPa以上。拉伸斷裂強度更佳為130 MPa以上，進而較佳為150 MPa以上。

【0044】 於含氟聚合物為PCTFE之情形時，本發明之成形體較佳為彈性模數為1.0 GPa以上。彈性模數更佳為1.2 GPa以上，進而較佳為1.5 GPa以上，尤佳為2.0 GPa以上。

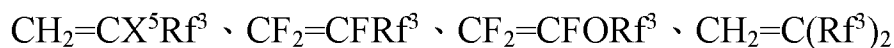
【0045】 於含氟聚合物為PCTFE之情形時，本發明之成形體較佳為耐熱溫度為 120°C 以上。耐熱溫度更佳為 150°C 以上，進而較佳為 170°C 以上。

【0046】 於含氟聚合物為PCTFE之情形時，本發明之成形體之熔點較佳為 220°C 以上，更佳為 225°C 以上，進而較佳為 230°C 以上。

亦可藉由利用如下文所述之製造方法進行伸長結晶化，而使成形體之熔點高於PCTFE之靜置場的平衡熔點。於為CTFE均聚物之情形時，上述方法中所測定之PCTFE之靜置場的平衡熔點為 228°C （M. Hikosaka et al. Polymer Preprints, Japan 1989, 38 (10), 3308-3310）。

【0047】 [ETFE]

作為上述ETFE，較佳為TFE單位與乙烯單位之莫耳比（TFE單位/乙烯單位）為20/80以上且90/10以下之共聚物。更佳之莫耳比為37/63以上且85/15以下，進而較佳之莫耳比為38/62以上且80/20以下。ETFE亦可為由TFE、乙烯、以及能夠與TFE及乙烯共聚合之單體所構成之共聚物。作為能夠共聚合之單體，可列舉下述式：



（式中， X^5 表示氫原子或氟原子， Rf^3 表示亦可包含醚鍵之氟烷基）所表示之單體，其中，較佳為 $\text{CF}_2=\text{CFRf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^3$ 及 $\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3$ 所表示之含氟乙烯基單體，更佳為HFP、 $\text{CF}_2=\text{CF-ORf}^4$ （式中， Rf^4 表示碳數1～5之全氟烷基）所表示之全氟(烷基乙烯基醚)及 Rf^3 為碳數1～8之氟烷基之 $\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3$ 所表示之含氟乙烯基單體。又，能夠與TFE及乙烯共聚合之單體亦可為伊康酸、伊康酸酐等脂肪族不飽和羧酸。能夠與TFE及乙烯共聚合之單體相對於含氟聚合物較佳為0.1～10莫耳%，更佳為0.1～5莫耳%，尤佳為0.2～4莫耳%。

【0048】 本發明中所使用之ETFE之MFR較佳為0.1 g/10分鐘以上，更佳為0.5 g/10分鐘以上，進而較佳為1 g/10分鐘以上。又，較佳為120 g/10分鐘以下，更佳為80 g/10分鐘以下，進而較佳為40 g/10分鐘以下。

上述MFR係藉由ASTM D 3307測定之值。

【0049】 於含氟聚合物為ETFE之情形時，本發明之成形體較佳為拉伸斷裂強度為100 MPa以上。拉伸斷裂強度更佳為120 MPa以上，進而較佳為130 MPa以上。

【0050】 於含氟聚合物為ETFE之情形時，本發明之成形體較佳為彈性模數為1 GPa以上。彈性模數更佳為1.3 GPa以上，進而較佳為1.5 GPa以上，尤佳為1.6 GPa以上。

【0051】 於含氟聚合物為ETFE之情形時，本發明之成形體之熔點較佳為255°C以上。

【0052】 [PFA]

作為上述PFA，並無特別限定，但較佳為TFE單位與PAVE單位之莫耳比（TFE單位/PAVE單位）為70～99/30～1之共聚物。更佳之莫耳比為80～98.5/20～1.5。進而較佳之莫耳比為97～98.5/3～1.5。上述PFA亦較佳為源自能夠與TFE及PAVE共聚合之單體之單體單位為0.1～10莫耳%，且TFE單位及PAVE單位合計為90～99.9莫耳%之共聚物。作為能夠與TFE及PAVE共聚合之單體，可列舉： HFP 、 $\text{CZ}^3\text{Z}^4=\text{CZ}^5(\text{CF}_2)_n\text{Z}^6$ （式中， Z^3 、 Z^4 及 Z^5 相同或不同，表示氫原子或氟原子， Z^6 表示氫原子、氟原子或氯原子， n 表示2～10之整數）所表示之乙烯基單體、及 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{Rf}^7$ （式中， Rf^7 表示碳數1～5之全氟烷基）所表示之全氟烷基乙烯基醚衍生物、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^7$ （式中， Rf^7 表示碳數1～5之全氟烷基）所表示之烷基全氟乙烯基醚衍生物等。

【0053】 於含氟聚合物為PFA之情形時，本發明之成形體較佳為拉伸斷裂強度為30 MPa以上。拉伸斷裂強度更佳為40 MPa以上，進而較佳為45 MPa以上。

【0054】 本發明中所使用之PFA之MFR較佳為0.1 g/10分鐘以上，更佳為0.5 g/10分鐘以上，進而較佳為1.0 g/10分鐘以上。又，較佳為120 g/10分鐘以下，更佳為80 g/10分鐘以下，進而較佳為40 g/10分鐘以下。上述MFR係藉由ASTM D 3307測定之值。

【0055】 於含氟聚合物為PFA之情形時，本發明之成形體較佳為彈性模數為0.4 GPa以上。彈性模數更佳為0.5 GPa以上，進而較佳為0.7 GPa以上，尤佳為0.8 GPa以上。

【0056】 於含氟聚合物為PFA之情形時，本發明之成形體之熔點較佳為

306°C 以上，更佳為310°C 以上，進而較佳為312°C 以上。

【0057】 [FEP]

作為上述FEP，並無特別限定，但較佳為TFE單位與HFP單位之莫耳比（TFE單位/HFP單位）為70/30以上且未達99/1之共聚物。更佳之莫耳比為75/25以上且98/2以下，進而較佳之莫耳比為80/20以上且95/5以下。上述FEP亦較佳為源自能夠與TFE及HFP共聚合之單體之單體單位為0.1～10莫耳%，且TFE單位及HFP單位合計為90～99.9莫耳%之共聚物。作為能夠與TFE及HFP共聚合之單體，可列舉：PAVE、烷基全氟乙烯基醚衍生物等。

【0058】 本發明中所使用之FEP之MFR較佳為0.1 g/10分鐘以上，更佳為0.5 g/10分鐘以上，進而較佳為1 g/10分鐘以上。又，較佳為100 g/10分鐘以下，更佳為40 g/10分鐘以下，進而較佳為30 g/10分鐘以下。

上述MFR係藉由ASTM D 3307測定之值。

【0059】 於含氟聚合物為FEP之情形時，本發明之成形體較佳為拉伸斷裂強度為35 MPa以上。拉伸斷裂強度更佳為40 MPa以上，進而較佳為45 MPa以上。

【0060】 於含氟聚合物為FEP之情形時，本發明之成形體較佳為彈性模數為0.4 GPa以上。彈性模數更佳為0.5 GPa以上，進而較佳為0.6 GPa以上，尤佳為0.7 GPa以上。

【0061】 於含氟聚合物為FEP之情形時，本發明之成形體之熔點較佳為258°C 以上，更佳為265°C 以上，進而較佳為272°C 以上。

【0062】 上述共聚物之各單體單位之含量可藉由根據單體之種類適宜組合NMR、FT-IR、元素分析、螢光X射線分析而算出。

【0063】 上述含氟聚合物可藉由先前公知之溶液聚合法、懸濁聚合法（分散聚合法）、乳化聚合法等獲得。又，所使用之聚合起始劑亦可根據聚合

法自習知慣用者中適宜選擇。

【0064】 作為聚合起始劑，例如可列舉：雙(氟氯醯基)過氧化物、雙(全氟醯基)過氧化物、雙(ω -氫全氟醯基)過氧化物、過氧化異丁酸三級丁酯、過氧化二碳酸二異丙酯等有機過氧化物；偶氮二異丁腈等偶氮化合物等。聚合起始劑之使用量可根據種類、聚合反應條件等適宜變更，但通常相對於供聚合之單體整體採用0.005~5重量%、尤其0.05~0.5重量%左右。

【0065】 作為聚合反應條件，可無特別限定地採用較廣範圍之反應條件。例如，聚合反應溫度可根據聚合起始劑之種類等選定最佳值，但通常可採用0~100℃左右、尤其30~90℃左右。反應壓力亦可適宜選定，但通常採用0.1~5 MPa，尤其採用0.5~3 MPa左右。本發明中所使用之含氟聚合物可於上述反應壓力有利地進行聚合，但亦可於更高之壓力進行，反之，亦可於減壓條件下進行。又，聚合形式亦可採用批次式、連續式等之任一者。

【0066】 又，為了調整含氟聚合物之分子量而亦可使用鏈轉移劑。作為鏈轉移劑，可使用常用者，例如可列舉：正己烷、環己烷等烴類；甲苯、二甲苯等芳香族類；丙酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯等乙酸酯類；甲醇、乙醇等醇類；甲硫醇等硫醇類等。添加量可能會根據所使用之化合物之鏈轉移常數之大小而變化，但通常相對於聚合溶劑在0.01重量%至20重量%之範圍內使用。

【0067】 聚合溶劑可根據聚合法使用習知慣用之液狀溶劑。但就所獲得之成形體之耐熱性優異之方面而言，本發明中所使用之含氟聚合物較佳為於氟系溶劑之存在下進行懸濁聚合（分散聚合）。

藉由乳化聚合法所獲得之含氟聚合物較佳為藉由氟氣體將聚合物之不穩定末端穩定為 $-\text{CF}_3$ 而使用。

【0068】 本發明之成形體可僅由含氟聚合物構成，亦可於不妨礙本發明之效果之範圍內含有含氟聚合物以外之成分。

【0069】 本發明之成形體可為片、管、纖維等，但就製造相對容易之方面而言，較佳為片。

片之厚度並無特別限制，只要根據使用目的以擠出量等進行適宜調整即可。具體之厚度可較佳地列舉 $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \text{mm}$ 之範圍，進而為 $2\ \mu\text{m}\sim 5\ \text{mm}$ ，尤其為 $3\ \mu\text{m}\sim 1\ \text{mm}$ 之範圍。

片之厚度可藉由使用測微計而測定。

【0070】 本發明之成形體藉由具有上述構成而具有優異之機械強度及耐熱性，因此可應用於各種用途。

例如，於含氟聚合物為VdF/TFE共聚物之情形時，除具有優異之機械強度及耐熱性以外，還具有優異之電特性、鐵電性，因此作為駐極體亦適於麥克風、揚聲器用之壓電膜、或壓電感測器類、高速切換元件、振動發電元件、圖像元件、可穿戴式感測器、電潤濕器件用之膜、薄膜電容器用之膜等。又，亦適於熱電膜等。

於為PCTFE之情形時，除具有優異之機械強度及耐熱性以外，還具有優異之水蒸氣阻隔性，因此適於藥包膜等。

於為ETFE之情形時，除具有優異之機械強度及耐熱性以外，還具有優異之耐候性，因此適於脫模膜、塑膠棚等之建材片、建築物之屋頂材料、藥液容器或罐之內襯材料、藥栓之內襯材料等。

於為PFA之情形時，除具有優異之機械強度及耐熱性以外，還具有優異之耐化學品性，因此適於固定、壓製輥、脫模膜、藥液容器或罐之內襯材料、包覆電線、扁平電纜等。

於為FEP之情形時，除具有優異之機械強度及耐熱性以外，還具有優異之低介電常數、低介電損耗正切，因此適於脫模膜、絕緣膜、包覆電線、扁平電纜等。

【0071】 本發明之成形體可藉由以下說明之本發明之製造方法較佳地製造。本發明之製造方法可藉由對含氟聚合物進行伸長結晶化，而製造由結晶之尺寸為300 nm以下之含氟聚合物所構成之成形品。

【0072】 藉由本發明之製造方法獲得之成形體與伸長結晶化前之含氟聚合物相比，可提高拉伸斷裂強度。例如，可提高至2倍以上。拉伸斷裂強度越高越佳，但拉伸斷裂強度提高之上限通常為8倍左右。

【0073】 伸長結晶化前之含氟聚合物之形狀並無特別限定，但就機械強度、熔點及耐熱性容易提高之方面而言，較佳為片或膜。

【0074】 上述伸長結晶化較佳為藉由包括以下步驟之方法而實施：

將上述含氟聚合物加熱至伸長結晶化前之含氟聚合物之熔點（ t_0 ）以上之最高溫度（ t_1 ）而使之熔融之熔融步驟；

以冷卻速度（ r_1 ）將已熔融之含氟聚合物冷卻至100°C之冷卻步驟；

於上述冷卻步驟中，在含氟聚合物熔融液達到溫度（ t_2 ）時以特定之伸長應變速度（ R_2 ）對含氟聚合物熔融液進行伸長結晶化之步驟；及

將已冷卻至100°C之含氟聚合物冷卻至室溫之步驟。

【0075】 藉由上述伸長結晶化而獲得之成形品大多具有片或膜之形狀。

【0076】 上述最高溫度（ t_1 ）只要為含氟聚合物之熔點以上之溫度則無特別限定，例如可採用高於下述溫度（ t_2 ）之溫度。

上述最高溫度（ t_1 ）例如較佳為較含氟聚合物之熔點高5°C以上之溫度，更佳為高10°C以上之溫度，進而較佳為高35度以上之溫度。

上述最高溫度（ t_1 ）之上限只要為含氟聚合物不劣化之程度之溫度則無特別限定，例如可為較含氟聚合物之熔點高100°C之溫度。

【0077】 冷卻速度（ r_1 ）較佳為0.1 K/min以上且500 K/min以下，更佳為1 K/min以上且300 K/min以下。若冷卻速度（ r_1 ）過小，則有所獲得之成形體之

機械強度未提高之虞，若冷卻速度（ r_1 ）過大，則有難以控制伸長結晶化溫度之虞。

【0078】 溫度（ t_2 ）係開始含氟聚合物之伸長結晶化之溫度，未達 $[t_0 + 35]^{\circ}\text{C}$ 且超過 $[t_0 - 35]^{\circ}\text{C}$ 。由於可將拉伸斷裂強度設為伸長結晶化前之含氟聚合物之2.0倍以上，故而更佳為未達 $[t_0 + 15]^{\circ}\text{C}$ 且超過 $[t_0 - 20]^{\circ}\text{C}$ 。若溫度（ t_2 ）過高，則有結晶化度及機械強度未提高之虞，若溫度（ t_2 ）過低，則有難以進行伸長結晶化之虞。

【0079】 上述伸長結晶化可使用壓製裝置或夾持輥而實施。作為本發明之製造方法中可較佳地使用之壓製裝置，可列舉以使具備對含氟聚合物進行加熱之加熱手段、對含氟聚合物進行冷卻之冷卻手段、及檢測模具之溫度之溫度檢測手段的一對模具上下對向之方式所設置之壓製裝置。就容易以所需之速度將含氟聚合物均勻地壓碎之方面而言，模具較佳為平板狀。於上述壓製裝置中，加熱手段較佳為內置於模具之加熱器，冷卻手段較佳為藉由在內置於模具之管中流通水或空氣等冷媒而進行。於上述壓製裝置中，藉由將溫度檢測手段內置於模具之壓製面之附近，可將藉由溫度檢測手段所檢測之模具的溫度與含氟聚合物的溫度（ t ）設為大致相同之溫度。

作為本發明中可較佳地使用之夾持輥，可列舉以使具備對含氟聚合物進行加熱之加熱手段、對含氟聚合物進行冷卻之冷卻手段、及檢測輥溫度之溫度檢測手段的一對金屬輥上下對向之方式所設置之輥壓延裝置。

【0080】 使用上述壓製裝置之伸長結晶化例如可藉由包括以下步驟之方法而進行：

於上下對向之一對模具之間設置含氟聚合物之步驟；

藉由加熱手段將含氟聚合物加熱至含氟聚合物之熔點（ t_0 ）以上之最高溫度（ t_1 ）而使之熔融之熔融步驟；

藉由冷卻手段以冷卻速度（ r_1 ）將已熔融之含氟聚合物冷卻至 100°C 之冷卻步驟；

於上述冷卻步驟中，在藉由溫度檢測手段所檢測之模具之溫度達到溫度（ t_2 ）時，以伸長應變速度（ R_2 ）驅動下部模具使之朝向上部模具移動，而對含氟聚合物進行伸長結晶化之步驟；及

將已冷卻至 100°C 之含氟聚合物冷卻至室溫之步驟。

上述方法例如可使用如圖2所示之裝置進行。

【0081】 使用上述壓製裝置之伸長結晶化之伸長應變速度（ R_2 ）較佳為 40 s^{-1} 以上且 4000 s^{-1} 以下，若為該範圍，則可將拉伸斷裂強度設為壓碎前之含氟聚合物之2倍以上。

若伸長應變速度（ R_2 ）過小，則有所獲得之高結晶化成形品之拉伸斷裂強度降低之傾向，若伸長應變速度（ R_2 ）過大，則有因對含氟聚合物施加過大之衝擊導致獲得被破壞之成形品之虞。

伸長應變速度（ R_2 ）例如可藉由以下方式進行調整，即，對驅動上述壓製裝置之下部模具之積蓄器之封入壓力進行調整。

於使用上表面及底面為真圓之圓筒狀之含氟聚合物試樣之情形時，伸長應變速度（ R_2 ）可藉由 $R_2 = r^2 V / (r_0^2 I)$ 算出。此處， V （ mm/s ）為厚度方向之壓碎速度， I （ mm ）為伸長結晶化前之試樣之厚度， r_0 （ mm ）為距離伸長結晶化前之試樣中心的距離， r （ mm ）為距離伸長結晶化後之成形品中心的距離（參照圖2）。

【0082】 使用上述夾持輥之伸長結晶化可藉由包括以下步驟之方法而進行：

於對向之輥之一者設置含氟聚合物之步驟；

藉由加熱手段將含氟聚合物加熱至含氟聚合物之熔點（ t_0 ）以上之最高溫

度 (t_1) 而使之熔融之熔融步驟；

將藉由溫度檢測手段所檢測之利用冷卻手段熔融之含氟聚合物之輥溫度冷卻至溫度 (t_2) 之冷卻步驟；於輥溫度達到溫度 (t_2) 時，以輥旋轉速度 (V_R) 驅動一對輥，其後縮短輥間距離，藉此以伸長應變速度 (R_2) 對含氟聚合物進行伸長結晶化之步驟；及將含氟聚合物冷卻至室溫之步驟。

上述方法例如可使用如圖3及4所示之裝置進行。

【0083】 例如，使用上述夾持輥之伸長結晶化亦可使用由過冷熔融液供給機（具備將含氟聚合物熔解並供給含氟聚合物之熔融液之擠出機、及將來自擠出機之熔融液冷卻至過冷狀態之冷卻轉接器）及夾持輥所構成之裝置而連續地進行。於上述過冷熔融液供給機中，在擠出機之噴出口處設置有狹縫模（slit die），該狹縫模之前端之形狀成為方形。自該狹縫模噴出之含氟聚合物熔融液於通過冷卻轉接器內時被冷卻至過冷狀態（將冷卻狀態之熔融液稱為「過冷熔融液」），且過冷熔融液朝向夾持輥噴出。上述夾持輥係以能夠旋轉之一對輥對向之方式具備，可夾住自過冷熔融液供給機供給之過冷熔融液，於輥之旋轉方向進行伸長而成形為片狀。

【0084】 使用上述夾持輥之伸長結晶化之伸長應變速度 (R_2) 較佳為 4 s^{-1} 以上且 1000 s^{-1} 以下，若為該範圍，則可將拉伸斷裂強度設為壓碎前之含氟聚合物之2倍以上。

若伸長應變速度 (R_2) 過小，則有所獲得之高結晶化成形品之拉伸斷裂強度降低之傾向，若伸長應變速度 (R_2) 過大，則有因對含氟聚合物施加過大之衝擊導致獲得被破壞之成形品之虞。

伸長應變速度 (R_2) 例如可藉由上述輥壓延裝置之輥旋轉速度 (V_R) 進行調整。

伸長應變速度 (R_2) 可藉由 $R_2 = V_R / (RL)^{1/2}$ 算出。此處， R 為輥之半

徑，L為伸長結晶化後之成形品之厚度（參照圖4）。

實施例

【0085】 繼而，列舉實施例對本發明進行說明，但本發明並不僅限該實施例。

【0086】 於實施例中，使用下述含氟聚合物。

[ETFE]

乙烯/TFE共聚物，商品名 EP546，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造

[VdF/TFE共聚物（1）]

VdF/TFE＝80/20（莫耳比）

[VdF/TFE共聚物（2）]

VdF/TFE＝93/7（莫耳比）

[PCTFE]

聚氯三氟乙烯均聚物，商品名 M300H，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造，流動值 1.5×10^{-3} cc/s（230℃，980 N，噴嘴直徑1 mm ϕ ）

[PFA]

TFE/PPVE共聚物，商品名 AP230，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造，MFR 2（g/10分鐘）

[FEP]

TFE/HFP共聚物，商品名 NP30，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造，MFR 3（g/10分鐘）

上述MFR係藉由ASTM D 3307測定之值。PCTFE之流動值係藉由高架式流動測試儀所測得之值。

【0087】 實施例及比較例之各評價係依據以下方法進行。

【0088】 （1）偏光顯微鏡觀察

對實施例中所獲得之各試樣進行偏光顯微鏡觀察。偏光顯微鏡係使用 Olympus（股）製造之BX51並利用正交偏光鏡進行觀察。為了定量地測定延遲變化，而將靈敏色試板插入至偏光顯微鏡之起偏器與檢偏器（Analyzer）（偏光板）之間（參考文獻：高分子素材之偏光顯微鏡入門 栗屋 裕，Agne Gijutsu Center，2001年，p.75-103）。利用偏光顯微鏡進行之觀察係於室溫25℃進行。自片厚度方向（ND、through方向）對試樣進行觀察。

【0089】 （2）X射線繞射（小角度X射線散射法）

使用SAXS法觀察各種試樣。SAXS法係基於「高分子X射線繞射 角戶 正夫 笠井 暢民，丸善股份有限公司，1968年」或「高分子X射線繞射 第3.3版 增子 徹，山形大學生協會，1995年」記載而進行。更具體而言，二維小角度X射線散射測定係使用X射線繞射裝置（Rigaku公司製造，NANO Viewer），於X射線之波長 $\lambda=0.1542$ nm、攝影機長度1 m之條件下，使用二維半導體X射線檢測器作為檢測器在室溫25℃進行。對與MD及TD垂直之方向（through）進行觀察。X射線之曝光時間設為10分鐘。

更高解析度之二維小角度X射線散射測定係於（財）高輝度光科學研究中心（JASRI）SPring-8、光束線 BL40B2中，於X射線之波長 $\lambda=0.15$ nm、攝影機長度3 m之條件下，使用成像板（Imaging Plate）作為檢測器在室溫25℃進行。對與MD及TD垂直之方向（through）進行觀察。X射線之曝光時間設為180秒。利用RIGAKU股份有限公司製造之讀取裝置與讀入軟體（RIGAKU股份有限公司製造，2DP）讀取成像板，而獲得二維圖像。

一維小角度散射測定係使用X射線散射測定裝置（Rigaku公司製造，RINT-2500），於X射線之波長 $\lambda=0.1542$ nm、攝影機長度0.3 m之條件下，在室溫25℃對與MD及TD垂直之方向（through）進行測定。

【0090】 （3）X射線繞射（廣角X射線散射法）

使用WAXS法觀察各種試樣。WAXS法係使用X射線繞射裝置（Rigaku公司製造，R-Axis VII），於X射線之波長（ λ ）為 $\lambda=0.07107\text{ nm}$ 、攝影機長度為890 mm、室溫25°C且X射線之曝光時間為10分鐘之條件下對through方向進行測定。

【0091】 （4）結晶尺寸及NOC之結構

自小角度X射線散射圖像之MD方向之2點圖像求出PCTFE之結晶尺寸（d）。自小角度X射線散射圖像之MD方向之散射向量（q）求出ETFE、VdF/TFE系共聚物及PFA之結晶尺寸（d）。SAXS法中之散射向量（q）-小角度X射線散射強度（I_x）曲線之一次峰值相當於平均尺寸d之微晶無規地彼此擁擠之情形時之微晶間最接近距離（=結晶尺寸d）（參考文獻：A. Guinier著，「X射線結晶學之理論與實際」，理學電機（股），p513，1967），因此自Bragg公式求出結晶尺寸d。

Bragg公式： $d=2\pi/q$

【0092】 （5）耐熱溫度

藉由使用光學顯微鏡之試片尺寸直讀法測定實施例及比較例之試樣之耐熱溫度。具體而言，使用顯微鏡用加熱延伸台（Linkam Tensile Testing System TST350，System Controllers T95-PE）與軟體（Linksys 32 System Control and Image Capture Software），於高溫載台內放置試片（縱0.6 mm、橫0.4 mm或0.7 mm），以升溫速度10 K/min將試片加熱至150°C，並於150°C保持30分鐘，以10 K/min進行加熱。此時，利用可定量畫面上之尺寸之圖像解析軟體（Linksys 32 System Control and Image Capture Software）進行觀察與記錄。定量地測量試片之縱向（MD）、及橫向（TD），將於MD或TD開始收縮（或膨脹）3%以上時之溫度設為耐熱溫度T_H。

【0093】 （6）熔點

成形體之熔點係作為與使用示差掃描熱量計〔DSC〕以10 K/min之速度升

溫時之熔解熱曲線之極大值對應之溫度而求出。

【0094】 (7) 拉伸破壞應力

依據JIS-7127進行測定。

【0095】 (8) 拉伸彈性模數

其係藉由依據JIS-7127之方法所測得之值。

【0096】 [藉由壓製進行之伸長結晶化實驗中所使用之熔壓試樣之製作]

製作例1

稱量9.8 g之乙烯-四氟乙烯共聚物(商品名 EP546, DAIKIN INDUSTRIES 公司製造), 利用上下 ϕ 60 mm之模具夾住, 於300°C加熱20分鐘後, 於300°C重複進行5次1 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而, 於300°C以3 MPa進行3分鐘加壓保持後, 以3 MPa進行10分鐘水冷。獲得厚度2.2 mm之乙烯-四氟乙烯共聚物片。

【0097】 製作例2

稱量20 g之VdF/TFE共聚物(1), 利用上下 ϕ 120 mm之模具夾住, 於190°C加熱20分鐘後, 於190°C重複進行5次2 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而, 於190°C以2 MPa進行1分鐘之加壓保持後, 以2 MPa進行10分鐘水冷。獲得厚度1.1 mm之VdF/TFE共聚物片(1)。

【0098】 製作例3

稱量20 g之VdF/TFE共聚物(2), 利用上下 ϕ 120 mm之模具夾住, 於190°C加熱20分鐘後, 於190°C重複進行5次2 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而, 於190°C以2 MPa進行1分鐘加壓保持後, 以2 MPa進行5分鐘水冷。獲得厚度1.1 mm之VdF/TFE共聚物片(2)

【0099】 製作例4

稱量4.8 g之聚氯三氟乙烯均聚物（商品名 M300H，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造），利用上下 ϕ 60 mm之模具夾住，於280℃加熱20分鐘後，於280℃重複進行5次3 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而，於280℃以3 MPa進行5分鐘之加壓保持後，以3 MPa進行5分鐘水冷。獲得厚度0.78 mm之聚氯三氟乙烯均聚物片。

【0100】 製作例5

稱量14 g之TFE/PPVE共聚物（商品名 AP230，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造），利用上下 ϕ 60 mm之模具夾住，於360℃加熱20分鐘後，於360℃重複進行5次3 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而，於360℃以3 MPa進行3分鐘之加壓保持後，以3 MPa進行15分鐘水冷。獲得厚度2.3 mm之TFE/PPVE共聚物片。

【0101】 製作例6

稱量7.9 g之TFE/HFP共聚物（商品名 NP30，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造），利用上下 ϕ 60 mm之模具夾住，於330℃加熱20分鐘後，於330℃重複進行5次3 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而，於330℃以3 MPa進行3分鐘之加壓保持後，以3 MPa進行15分鐘水冷。獲得厚度1.3 mm之TFE/HFP共聚物片。

【0102】 〔藉由壓製進行之伸長結晶化實驗〕

實施例1

使用圖2所示之壓製裝置，以10 K/min將 ϕ 10 mm、2.2 mm厚之乙烯-四氟乙烯共聚物（商品名 EP546，DAIKIN INDUSTRIES公司製造）升溫至305℃而使之熔融並保持5分鐘後，以208 K/min冷卻至100℃之過程之235℃，以壓碎速度230 mm/s進行壓延，而獲得經伸長結晶化之膜狀之成形物。成形物端部之伸長應變速度為1366 s⁻¹。

將製造條件示於表1，將成形物之各種測定結果示於表2。

【0103】 實施例2～7、13、14

變更為表1所示之含氟聚合物及條件，將壓製前之試樣厚度變更為VdF/TFE共聚物1.1 mm、聚氯三氟乙烯均聚物0.78 mm、TFE/PPVE共聚物2.3 mm、TFE/HFP共聚物1.3 mm，除此以外，藉由與實施例1相同之方式獲得經伸長結晶化之膜狀之成形物。

將製造條件示於表1，將成形物之各種測定結果示於表2。

【0104】〔藉由輥壓延進行之伸長結晶化實驗中所使用之熔壓試樣之製作〕

製作例7

稱量11 g之VdF/TFE共聚物（1），利用上下 ϕ 120 mm之模具夾住，於190℃加熱20分鐘後，於190℃重複進行5次2 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而，於190℃以2 MPa進行1分鐘之加壓保持後，以2 MPa進行10分鐘水冷。獲得厚度0.5 mm之VdF/TFE共聚物（1）之片。

【0105】 製作例8

稱量11 g之VdF/TFE共聚物（2），利用上下 ϕ 120 mm之模具夾住，於190℃加熱20分鐘後，於190℃重複進行5次2 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而，於190℃以2 MPa進行1分鐘之加壓保持後，以2 MPa進行5分鐘水冷。獲得厚度0.5 mm之VdF/TFE共聚物（2）之片。

【0106】 實施例8

稱量12 g之聚氯三氟乙烯均聚物（商品名 M300H，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造），利用上下 ϕ 120 mm之模具夾住，於280℃加熱20分鐘後，於280℃重複進行5次3 MPa下之加壓與釋壓而進行排氣。繼而，於280℃以3 MPa進行5分鐘之加壓保持後，以3 MPa進行5分鐘水冷。獲得厚度0.5 mm之聚氯三氟乙

烯均聚物片。

【0107】 使用如圖3及4所示之夾持輥裝置，將縱8 cm、橫3 cm、厚0.5 mm之PCTFE片以長度方向成為輥旋轉方向之方式設置，於250°C使之熔融並保持5分鐘後，以3 K/min冷卻至215°C，以輥旋轉速度40 m/min進行輥壓延，而獲得經伸長結晶化之膜狀之成形物。成形物端部之伸長應變速度為326 s⁻¹。

此處，輥之半徑R為100 mm，V_R為40 m/分鐘，L為0.042 mm。

將製造條件示於表3，將成形物之各種測定結果示於表4。

【0108】 實施例9～12

變更為表3所示之含氟聚合物及條件，除此以外，藉由與實施例8相同之方式獲得經伸長結晶化之膜狀之成形物。

【0109】 比較例1

使用PCTFE之膜（商品名 DF-0025C1，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造）進行各種測定。

【0110】 [表1]

	含氟聚合物	壓製前之含氟聚合物之熔點 (t0) /°C	最高溫度 (t1) /°C	冷卻速度 (r1) /Kmin ⁻¹	溫度 (t2) /°C	壓碎速度 (V) /mms ⁻¹	伸長應變速度 (R2) /s ⁻¹
實施例1	ETFE	253	305	208	235	230	1366
實施例2	VdF/TFE共聚物 (1)	137	158	126	115	230	1512
實施例3	VdF/TFE共聚物 (2)	150	206	172	130	230	1742
實施例4	PCTFE	214	266	200	195	360	3138
實施例5	PFA	305	346	210	300	230	1320
實施例6	FEP	266	319	242	260	360	2092
實施例7	FEP	266	325	31	260	230	973
實施例13	PCTFE	214	256	208	200	230	402
實施例14	VdF/TFE共聚物 (1)	137	158	126	140	230	1826

【0111】 [表2]

	含氟聚合物	拉伸破壞應力 (σB) /MPa	拉伸彈性模數 (Et) /GPa	伸長結晶化成形體之熔點 (Tm) /°C	耐熱溫度 TH /°C	結晶尺寸 /nm
實施例1	ETFE	131	1.65	255	-	21
實施例2	VdF/TFE共聚物 (1)	149	1.25	137	-	29
實施例3	VdF/TFE共聚物 (2)	210	1.05	167	164	56
實施例4	PCTFE	123	1.2	219	-	38
實施例5	PFA	47	0.8	312	-	44
實施例6	FEP	-	-	272	-	32
實施例7	FEP	45	0.70	269	-	26
實施例13	PCTFE	104	1.5	218	-	56
實施例14	VdF/TFE共聚物 (1)	-	-	137	-	42

【0112】 [表3]

	含氟聚合物	壓延前之含氟聚合物 之熔點 (t0) /°C	最高溫度 (t1) /°C	冷卻速度 (r1) /Kmin ⁻¹	溫度 (t2) /°C	輾旋轉速度 (V) /mmmin ⁻¹	伸長應變速度 (R2) /s ⁻¹	試樣厚度 (L) /mm
實施例8	PCTFE	214	250	3	215	40	326	42
實施例9	PCTFE	214	250	3	210	40	342	38
實施例10	PCTFE	214	250	3	215	10	79	45
實施例11	VdF/TFE共聚物 (1)	138	160	2	134	10	136	20
實施例12	VdF/TFE共聚物 (2)	150	190	3	135	40	406	36

【0113】 [表4]

	含氟聚合物	拉伸破壞應力 (σ _B) /MPa	拉伸彈性模數 (E _t) /GPa	熔點 (T _m) /°C	耐熱溫度 (T _H) /°C	結晶尺寸 (d) /nm
實施例8	PCTFE	213	1.6	232	-	55
實施例9	PCTFE	360	2.0	230	-	56
實施例10	PCTFE	219	1.6	229	180	61
實施例11	壓延前VdF/TFE共聚物 (1)	32	0.29	137	-	-
	VdF/TFE共聚物 (1)	151	1.4	141	135	-
實施例12	壓延前VdF/TFE共聚物 (2)	43	-	150	-	-
	VdF/TFE共聚物 (2)	116	1.2	165	-	46

【0114】 偏光顯微鏡觀察

關於上述所獲得之各試樣，自片厚度方向（ND、through方向）對試樣進行偏光顯微鏡觀察。作為實施例之試樣之代表例，對實施例9中所獲得之PCTFE之試樣進行偏光顯微鏡觀察，並將結果示於圖5。圖5（a）係將MD相對於靈敏色試板平行地放置之情形時之偏光顯微鏡圖像，圖5（b）係消光角之情形時之偏光顯微鏡圖像。

【0115】 藉由於插入有靈敏色試板之狀態下使試樣旋轉，伸長方向（MD）之顏色（即延遲）由紫紅變化成黃色（圖5（a）），並且又變化成紫紅，而示出明確之消光角（紫紅色）（圖5（b））。因此，自該延遲之變化可知，實施例之試樣於伸長方向（MD）配向有高分子鏈。

【0116】 X射線繞射（小角度X射線散射法）

使用SAXS法觀察實施例之試樣。將實施例10中所獲得之PCTFE之試樣之SAXS圖像作為使用X射線繞射裝置（Rigaku公司製造，NANO Viewer）而觀察之代表例示於圖6。將實施例13、1、14、3、8、9作為使用SPRING-8、光束線BL40B2而觀察之代表例分別示於圖12、13、14、15、16、17。圖6、12~17係自through方向之觀察結果。於MD觀察到較強之2點圖像。其為實施例之試樣之結晶（NC）於MD配向之證據。因此，可知實施例之試樣形成有NOC。

【0117】 X射線繞射（廣角X射線散射法）

使用WAXS法觀察實施例之試樣。將實施例10中所獲得之PCTFE之試樣之WAXS圖像作為代表例示於圖7。圖7表示自through方向之觀察結果。圖7中示出了纖維圖案，故而表示高分子鏈（結晶之c軸）於MD高配向。因此，可知實施例之試樣形成有NOC。

【0118】 結晶尺寸與結構之研究

自圖6之MD方向之2點圖像求出PCTFE之實施例之試樣之結晶尺寸（d）。

作為PCTFE之實施例之試樣之代表例，求出實施例10中所獲得之PCTFE之試樣之 d ，結果可知為61 nm。同樣地，自圖12、13、14、15、16、17之2點圖像求出實施例13、1、14、3、8、9之結晶尺寸(d)。實施例13之 d 為56 nm，實施例1之 d 為21 nm，實施例14之 d 為42 nm，實施例3之 d 為56 nm，實施例8之 d 為55 nm，實施例9之 d 為56 nm。

藉由實施例2、4、5、6、7及12之試樣之一維小角度散射測定，而自散射向量 q 求出結晶尺寸(d)。實施例2之試樣之 d 為29 nm，實施例4之試樣之 d 為38 nm，實施例5之試樣之 d 為44 nm，實施例6之試樣之 d 為32 nm，實施例7之試樣之 d 為26 nm，實施例12之試樣之 d 為49 nm。

【0119】 自顯微鏡觀察及X射線觀察之結果推定出，含氟聚合物之實施例之試樣為如圖1之大致球狀之NC於MD伸晶地排列而成之結構。

【0120】 耐熱溫度之研究

藉由使用光學顯微鏡之試片尺寸直讀法測定VdF/TFE共聚物(2)之實施例3之試樣、VdF/TFE共聚物(1)之實施例11之試樣、PCTFE之實施例10之試樣及PCTFE之比較例1之試樣(商品名 DF-0025C1，DAIKIN INDUSTRIES(股)製造)之耐熱溫度。定量地測量試片之縱向(MD)及橫向(TD)，將於MD或TD開始收縮(或膨脹)3%以上時之溫度設為耐熱溫度 T_H 。

【0121】 VdF/TFE共聚物(2)之實施例3之試樣之耐熱溫度 T_H 為164℃，具有高耐熱性。VdF/TFE共聚物(1)之成形物具有耐熱溫度 T_H 為135℃之高耐熱性。

將PCTFE之實施例10之試樣之耐熱性的測定結果示於圖8。將PCTFE之比較例1之耐熱性的測定結果示於圖9。實施例10之試樣產生3%以上應變時之耐熱溫度 T_H 約為180℃。另一方面，PCTFE之比較例1之試樣之耐熱溫度 T_H 約為110℃。關於耐熱溫度，可知實施例之試樣遠高於比較例之試樣。

【0122】 熔點

關於實施例之試樣之熔點 T_m 及伸長結晶化中所使用之片之試樣之熔點 t_0 ，作為與使用示差掃描熱量計〔DSC〕以10 K/min之速度升溫時之熔解熱曲線上之極大值對應之溫度而求出。將結果示於表2、4。

【0123】 PCTFE之成形物具有較已揭示之靜置場的 平衡熔點 $T_m^0 = 228^\circ\text{C}$ (M. Hikosaka et al. Polymer Preprints, Japan 1989, 38 (10), 3308-3310.) 高 $+4^\circ\text{C}$ 之 T_m 。

關於熔點，可知實施例之試樣遠高於伸長結晶化前之片之試樣。

【0124】 拉伸破壞應力、拉伸彈性模數

測定含氟聚合物之實施例之試樣及PCTFE之比較例之試樣（商品名DF-0025C1，DAIKIN INDUSTRIES（股）製造）之拉伸破壞應力、拉伸彈性模數。將結果示於表2與表4。將針對實施例9之試樣的拉伸破壞應力（ σ_B ）與拉伸彈性模數（ E_t ）之測定結果示於圖10。將表示針對PCTFE之比較例之試樣的拉伸破壞應力（ σ_B ）與拉伸彈性模數（ E_t ）之測定結果的圖示於圖11。當對PCTFE之實施例9之試樣與比較例1進行比較時，關於拉伸破壞應力（ σ_B ）及拉伸彈性模數（ E_t ），實施例9之試樣遠高於比較例1之試樣。

【0125】 ETFE、VdF/TFE共聚物及PCTFE之成形物具有拉伸破壞應力為120 MPa以上且拉伸彈性模數為1 GPa以上之高強度。

PFA及FEP之成形物具有拉伸破壞應力（ σ_B ）為45 MPa以上且拉伸彈性模數為0.7 GPa以上之高強度。

[產業上之可利用性]

【0126】 本發明之成形體與習知由含氟聚合物所構成之成形體相比，具備優異之機械強度及耐熱性，因此可應用於習知含有含氟聚合物的結晶的成形體之用途、例如成為高溫之場所處之防濕膜等，此外，亦可較佳地用於建材片

用途。

【符號說明】

【0127】

1、1'：上部模具

2：下部模具

3：壓延後之試樣

3'：壓延前之試樣

31：壓延前之試樣

34：壓延後之試樣

35：輥

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種成形體，其係含有含氟聚合物的結晶者，其特徵在於：

上述含氟聚合物為選自由下述各者所組成之群中之至少一種：

聚氯三氟乙烯，其相對於含氟聚合物含有90～100莫耳%之氯三氟乙烯單位；

乙烯/四氟乙烯共聚物，其相對於含氟聚合物含有0.1莫耳%以上10莫耳%以下之能夠與四氟乙烯及乙烯共聚合之單體；

四氟乙烯/全氟(烷基乙烯基醚)共聚物，其相對於含氟聚合物含有0.1莫耳%以上10莫耳%以下之能夠與四氟乙烯及全氟(烷基乙烯基醚)共聚合之單體；

四氟乙烯/六氟丙烯共聚物，其相對於含氟聚合物含有0.1莫耳%以上10莫耳%以下之能夠與四氟乙烯及六氟丙烯共聚合之單體；且

上述結晶為尺寸300 nm以下之奈米配向結晶。

【第2項】如請求項1所述之成形體，其中，上述含氟聚合物為高結晶性。

【發明圖式】

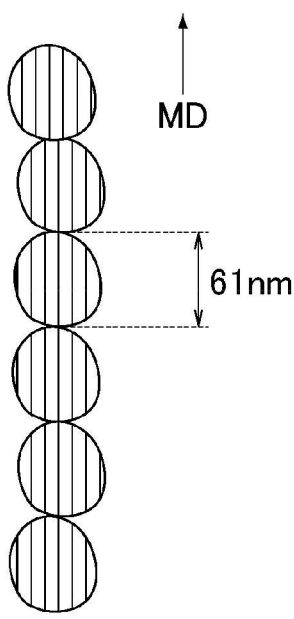


圖1

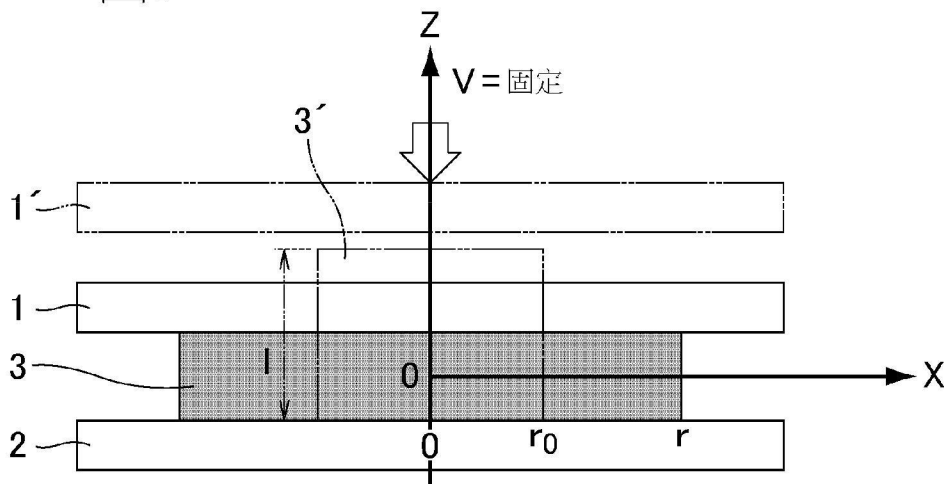


圖2

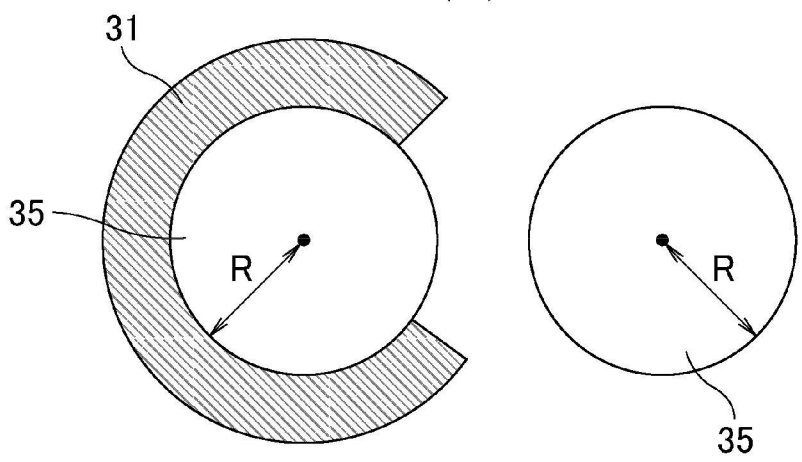


圖3

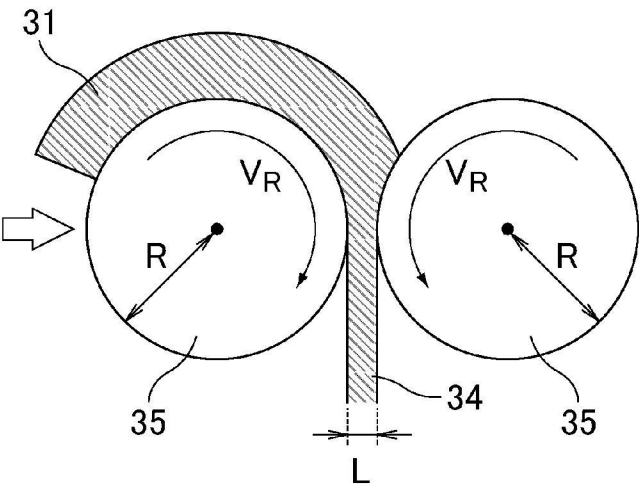


圖4

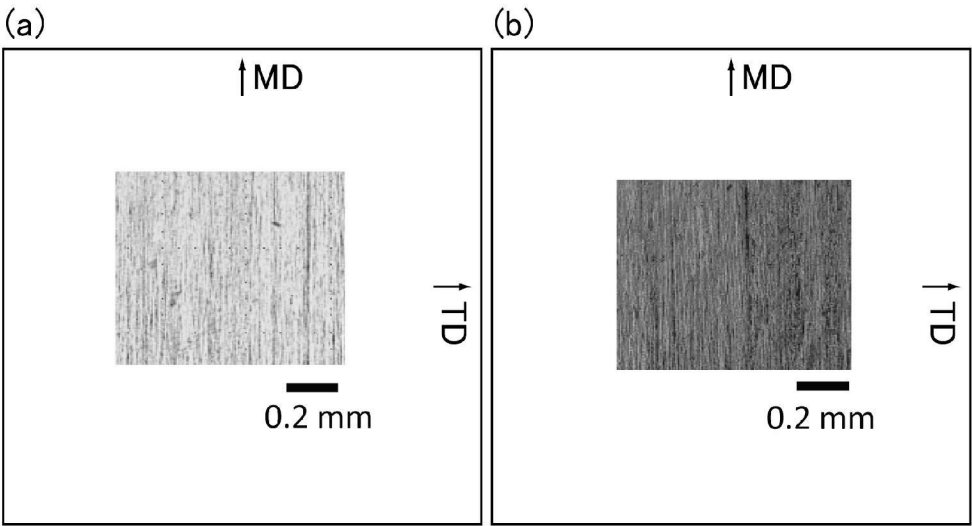


圖5

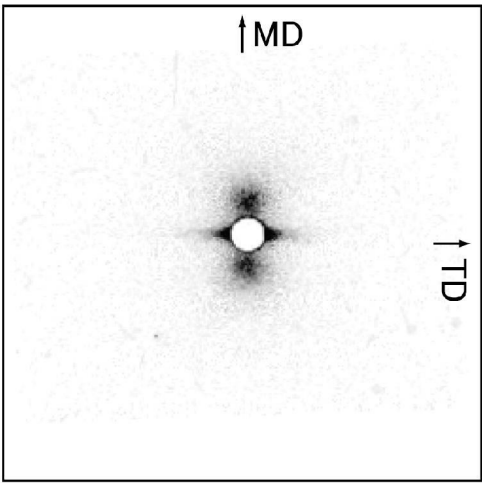


圖6

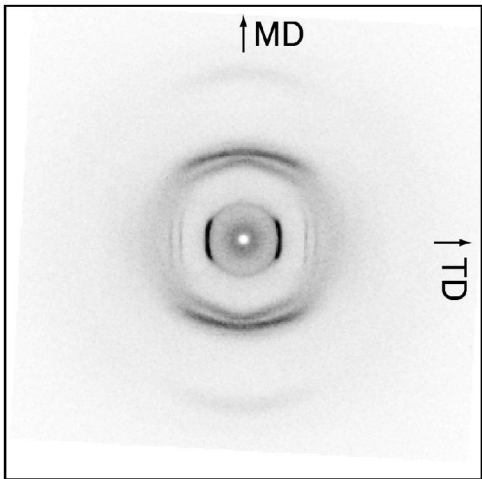


圖7

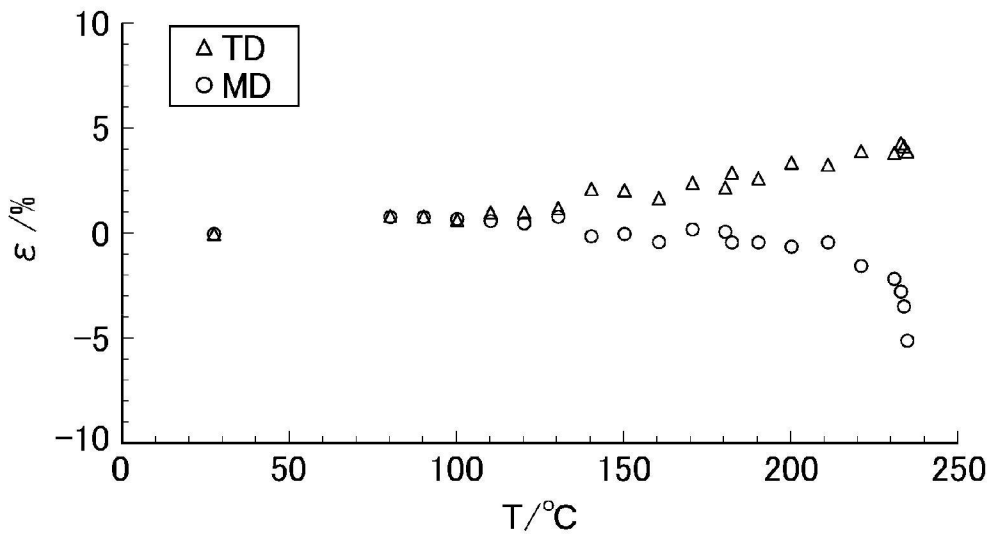


圖8

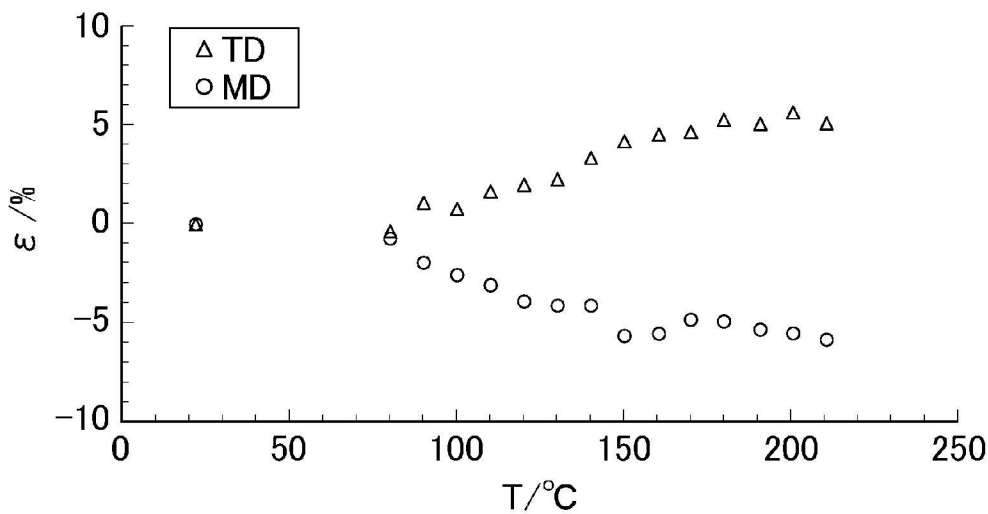


圖9

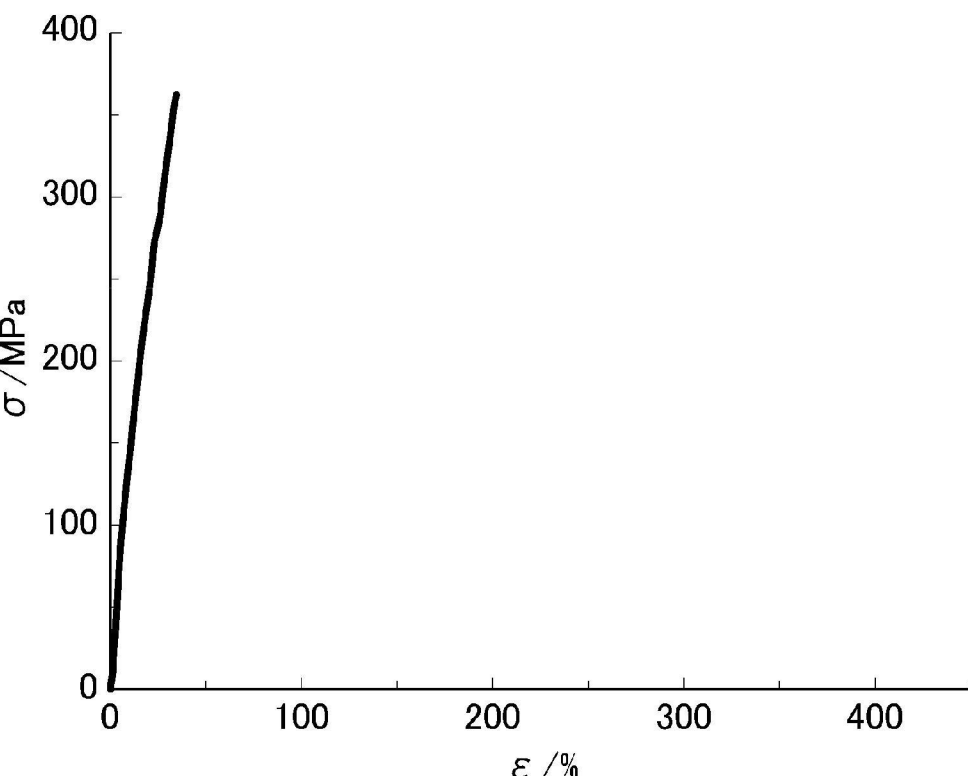


圖10

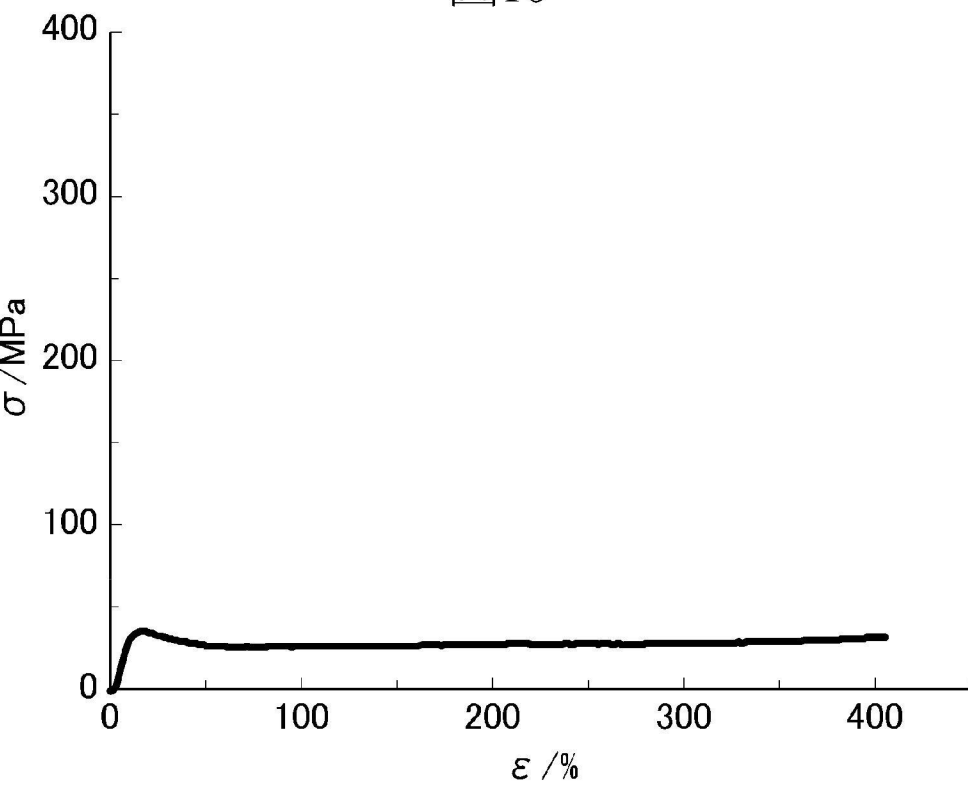


圖11

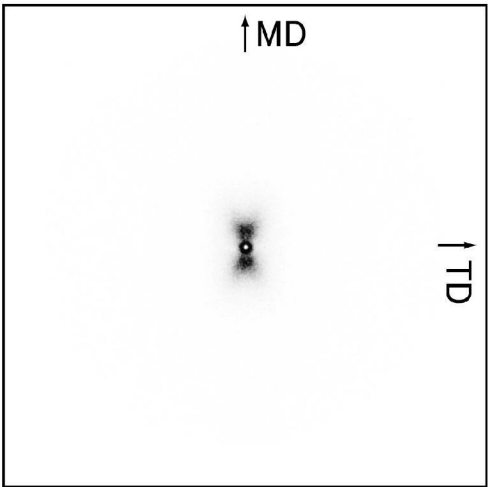


圖12

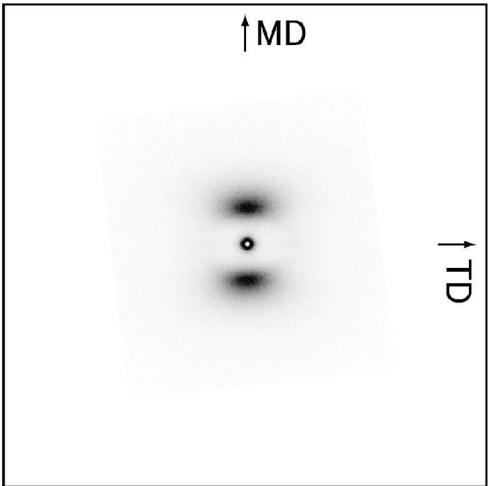


圖13

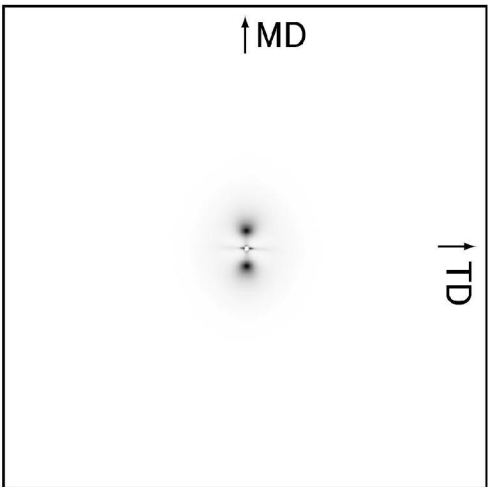


圖14

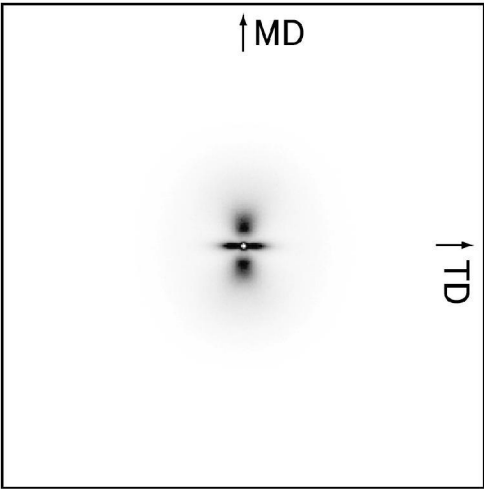


圖15

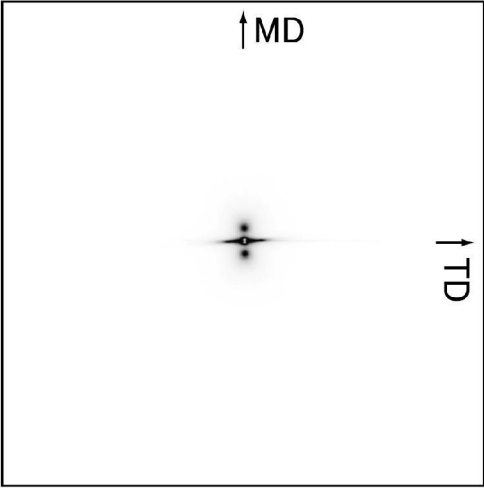


圖16

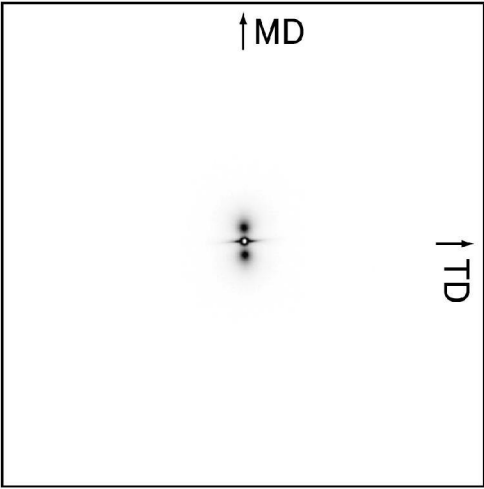


圖17