



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104693650 A

(43) 申请公布日 2015.06.10

(21) 申请号 201510018848.1

(22) 申请日 2012.11.19

(30) 优先权数据

2011-254074 2011.11.21 JP

(62) 分案原申请数据

201280048315.2 2012.11.19

(71) 申请人 株式会社润工社

地址 日本茨城县

(72) 发明人 铃木雅弘 由利衡平 三好胜

(74) 专利代理机构 北京奉思知识产权代理有限公司

11464

代理人 吴立 邹轶蛟

(51) Int. Cl.

C08L 27/18(2006.01)

C08L 27/16(2006.01)

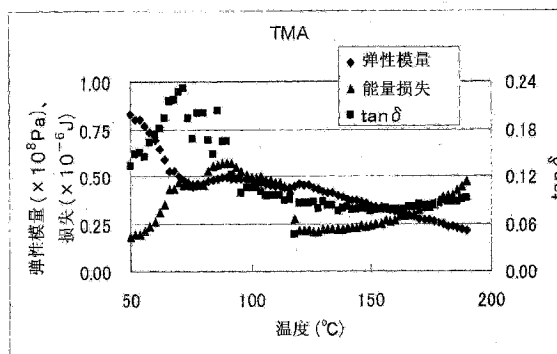
权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

具有撕裂性的热收缩管

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种撕裂性良好、在低温下热收缩率高的管。本发明的具有撕裂性的热收缩管，由氟树脂和与所述氟树脂种类不同的树脂的混合物构成，并且当温度从175℃变化至185℃时的能量损失的变化量 ΔE_{loss} 为正值。



1. 一种具有撕裂性的热收缩管,由氟树脂和与氟树脂种类不同的树脂的混合物构成,其特征在于,
主氟树脂为至少由三种单体制成的聚合物,作为构成单体单元,至少包含四氟乙烯和六氟丙烯。
2. 如权利要求 1 所述的具有撕裂性的热收缩管,其特征在于,
所述主氟树脂,作为构成单体单元,至少包含四氟乙烯、六氟丙烯和全氟代烷基乙烯基醚。
3. 如权利要求 1 所述的具有撕裂性的热收缩管,其特征在于,
所述主氟树脂,作为构成单体单元,至少包含四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯,且玻化温度为 40℃ 以上。
4. 如权利要求 1 所述的具有撕裂性的热收缩管,其特征在于,
所述主氟树脂之外的树脂含有四氟乙烯-乙烯共聚物或者聚偏氟乙烯。
5. 如权利要求 1 所述的具有撕裂性的热收缩管,其特征在于,
所述主氟树脂与所述主氟树脂之外的树脂的配合比为质量比 98 :2 至 70 :30。

具有撕裂性的热收缩管

技术领域

[0001] 本发明涉及一种氟树脂制的具有撕裂性的热收缩管,特别涉及一种管的材质由热塑性氟树脂构成的具有热收缩性的撕裂管。

背景技术

[0002] 撕裂管被用作多种物品使用之前的保护部件。其中氟树脂制的撕裂管,具有氟树脂所具有的耐热性、耐化学性、斥水斥油性、非黏着性、自润滑性等烃类合成树脂制的撕裂管所不能得到的特性。

[0003] 因此,利用这些特性,被作为精密器械、电子元器件等的保护用管,或者用于将探针、引导线等导入至体内的医疗器械导入用管等来使用。由于医疗器械导入用管不仅在将探针等导入至体内后不再需要,而且还存在要保持卫生状态的管理上的问题,因此,将探针导入至体内后,会将管撕裂并拔出。

[0004] 撕裂管被要求能够可靠地保护安装在内部的器械,并且不使用特殊的器具就能够很容易地撕裂,且保持氟树脂所具有的特性。现有的撕裂管是沿整个长度方向在其表面做出切口,所以并不能容易地撕裂。因此,日本特开 2008-20037 号公报公开了,不需要过度的切口就能够简单撕裂,将四氟乙烯树脂与低分子量的氟树脂的混合物挤压成形的氟树脂制的挤出管。为了将氟树脂覆盖在探针等器械的表面,需要通过将氟树脂制的热收缩管覆盖于器械的表面后进行加热,从而使氟树脂制的热收缩管热收缩,但在热收缩管的收缩率较小的情况下,存在热收缩管与器械的密合不充分,且操作性会恶化的问题。

发明内容

[0005] 本发明的课题在于提供一种氟树脂制的撕裂管,其作为氟树脂制的撕裂管,能够很容易地撕裂,且具有较大的热收缩性,并在安装在器械上时能够通过热收缩而可靠地密合并覆盖,并且在使用器械时能够很容易地撕裂。

[0006] 本发明的课题能够通过如下方案解决:方案 1 的具有撕裂性的热收缩管,由氟树脂和与所述氟树脂种类不同的树脂的混合物构成,其特征在于,施加周期 30s、振幅 10g 的正弦振动应力,以 5°C/min 的速度进行升温,温度从 175°C 变化至 185°C 时的能量损失的变化量 ΔE_{loss} 为正值。

[0007] 在所述方案 1 的管的基础上,通过 ΔE_{loss} 进一步为 0.05 μJ 以上的方案 2 的管,能够得到更好的撕裂性和热收缩性。

[0008] 在所述方案 1 的管的基础上,通过 50°C 的储能模量进一步为 100MPa 以下的方案 3 的管,能够得到更好的撕裂性和热收缩性。

[0009] 本发明的课题能够通过如下方案解决:方案 4 的具有撕裂性的热收缩管,由种类不同的多个氟树脂的混合物构成,其特征在于,主氟树脂是由至少 3 种单体制造的聚合物,作为构成单体单元,至少包含四氟乙烯和六氟丙烯。

[0010] 在所述方案 4 的管的基础上,通过主氟树脂,作为构成单体单元,至少包含四氟乙

烯、六氟丙烯和全氟代烷基乙烯基醚的方案 5 的管,能够得到更好的撕裂性和热收缩性。

[0011] 在所述方案 4 的管的基础上,通过主氟树脂,作为构成单体单元,至少包含四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯,且玻化温度为 40℃ 以上的方案 6 的管,能够得到更好的撕裂性和热收缩性。

[0012] 在所述方案 4 的管的基础上,通过主氟树脂之外的氟树脂为含有四氟乙烯-乙烯共聚物或者聚偏氟乙烯的方案 7 的管,能够得到更好的撕裂性和热收缩性。

[0013] 在所述方案 4 的管的基础上,通过主氟树脂与主氟树脂之外的树脂的配合比的质量比是 98:2 至 70:30 的方案 8 的管,能够得到更好的撕裂性和热收缩性。

[0014] 本发明的课题能够通过具有撕裂性的热收缩管来解决:该具有撕裂性的热收缩管以四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物为主成分,而且含有四氟乙烯-乙烯共聚物。所述热收缩管为四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物、与四氟乙烯-乙烯共聚物的配合比的质量比是 98:2 ~ 70:30。

[0015] 本发明的氟树脂制的撕裂管,由于撕裂性和在 200℃ 左右的低温下的热收缩性良好,所以安装在器械上时,能够与被装体紧密地安装,操作性优良。另外,由于本发明的氟树脂制的撕裂管能够通过将掺有不同类型的热塑性氟树脂的原料熔融挤压成形来制造,因此能够得到一种制造容易,撕裂性稳定的氟树脂制的撕裂管。

附图说明

[0016] 图 1 是涉及本发明的 DMA 测定,用于说明正弦波应力的图。

[0017] 图 2 是表示将所述正弦波应力施加在样品上时、应力与形变的关系的图。

[0018] 图 3 是实施例 1 的管的粘弹性图表。

[0019] 图 4 是比较例 1 的管的粘弹性图表。

[0020] 图 5 是实施例 3 的管的粘弹性图表。

具体实施方式

[0021] 在日本特开 2008-20037 号公报中公开了具有撕裂性的热收缩管。然而,其中公开的管的热收缩率(内径的变化率)仅仅 30% 左右,非常不充分。

[0022] 本发明的管在 200℃ 左右的低温下的热收缩率能够达 40% 以上,为此, $\Delta E_{loss} > 0$ 最为重要。 $\Delta E_{loss} > 0$ 是指在玻化温度附近(低温侧)未断开的分子链聚集态结构,在 150℃ 以上的高温侧缓缓释放,外力所引起的物体的形变会变大,其意味着,这样的形变的增大与在高温侧的能量损失增大相关联。另外,从其他角度而言,可以认为本发明的管即使在 200℃ 附近,既将分子彼此的缠结维持在某种程度上,分子也在某种程度上自由运动,根据这样的特性,在加热至 200℃ 附近时,容易回到成形时的状态,得到高的收缩率。此处, ΔE_{loss} 是指施加正弦振动应力,以 5℃ /min 的速度使其升温,温度从 175℃ 变化到 185℃ 时的能量损失的变化量。该测定样不是所述原管本身,而是热熔加压后的管;由于测定样品经历了热过程,因此不是求出进行热收缩、在 200℃ 附近的能量损失的变化,而是求出更低温侧的 180℃ 附近的能量损失的变化。现有的管的 ΔE_{loss} 为负值。这样的现有产品在 150℃ 以上的高温侧,分子链的缠结变为几乎消失的状态,难以产生回到成形时的状态的能力,热收缩率低。由于能够得到更高的热收缩率,优选 ΔE_{loss} 为 0.05 μ J 以上的情况。

ΔE_{loss} 为 $0.2 \mu\text{J}$ 以上的情况,为更优选的形态。 ΔE_{loss} 较大地依存于后续说明的“主氟树脂”的特性。

[0023] 本发明的具有撕裂性的热收缩管,在管成形后要进行扩张,如果此时弹性模量太高,即使扩张也会瞬间回到原来的尺寸,难以得到高的扩张率,结果是,难以得到高的热收缩率。优选的是在 50°C 时的弹性模量在 100MPa 以下。

[0024] 作为 200°C 这样的低温下热收缩率大的主氟树脂的材料,可以例举出四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物。此处所说的主氟树脂是指,在种类不同的多个氟树脂中配合比例最多的树脂。所述共聚物是指向构成四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP) 的单体里,添加了全氟代烷基乙烯基醚单体的三元共聚物,通过全氟代烷基乙烯基醚部分与其他分子致密缠结,形成分子链的聚集态结构。利用该分子链的聚集态结构,在成形后,从在 100°C 时被扩张的状态加热至 200°C 时,回到成形时的大小的力产生作用。此处,从已形成了适当的分子链的聚集态结构的观点出发,优选的是四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物的玻化温度 (T_g) 为 68°C 以上。另一方面,作为具有类似的组成的物质,能够考虑到在作为二元共聚物的四氟乙烯和六氟丙烯里,混合进四氟乙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物,但仅将它们混合还不会产生分子级别的缠结,不能期待高扩张时的防破裂效果。

[0025] 作为主氟树脂的其他材料,可以例举出四氟乙烯、六氟丙烯、与偏二氟乙烯 (VDF) 的三元共聚物 (THV)。THV 是指,在构成 FEP 的单体里进一步添加了 VDF 的三元共聚物,但 VDF 部分大部极化为正和负,形成以此为起点的分子链的聚集态结构。利用该分子链的聚集态结构,从成形后在 100°C 时被扩张的状态,加热至 200°C 时,回到成形时的大小的力产生作用。但是,在 THV 的情况下,需要玻化温度 (T_g) 为 40°C 以上,更优选为 45°C 。在 T_g 小于 40°C 时,由于上述适度的分子链的聚集态结构不能形成,因此不能得到足够的热收缩率。例如像 3M 集团的 Dyneon 公司制造的 THV221 的 T_g 为 5°C , 3M 集团的 Dyneon 公司制造的 THV610 的 T_g 为 34°C 那样,现有的 THV 的 T_g 较低。在 THV 的情况下,若提高四氟乙烯的比率,则会看到 T_g 升高的倾向。

[0026] 四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯-全氟代烷基乙烯基醚四元共聚物 (四元 THV) 也有与 THV 样同的倾向。

[0027] 如上所述,在三元以上的聚合物的情况下,容易形成分子链的聚集态结构,能够达到本发明的目的。

[0028] 如本发明所示,通过混合含氟三元 (四元) 共聚物,而能够得到特性优良的、具有高收缩率的氟树脂制的热收缩管的原因虽然并不明确,但可以认为,三元共聚物中的,例如四氟乙烯-六氟丙烯中的全氟乙烯醚 (PVE) 成分增加了分子的缠结,并在高扩张时热收缩管也变得难以破裂是原因之一。

[0029] 另外,在对如上所述通过本发明而得到的特性优良、具有撕裂性的管的原因进行探讨时,可以认为是由不同种类的氟树脂的各自分子内的 C-H 键或者 C-F 键的长度之差、或者聚集能之差的差异等而引起的氟树脂间的相溶性所造成的。因此,与主氟树脂组合的氟树脂只要是:1) 熔点接近、2) 不相溶、3) 与主氟树脂的关系为具有分子内的 C-H 键或者 C-F 键的长度之差、或者聚集能之差的氟树脂即可,没有特别限定。例如,可以例举出四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物,与四氟乙烯-乙烯共聚物的组合;THV 与聚偏

氟乙烯 (PVDF) 的组合,但作为与主氟树脂组合的氟树脂不限于此。作为与主氟树脂组合的树脂,只要 1) 熔点接近、2) 非相溶,那么也可以是氟树脂以外的树脂,但更优选与主氟树脂的基本构造类似,并在聚集能等方面有差异的氟树脂。

[0030] 作为本发明的一个形态,可以例举出含有四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物和四氟乙烯-乙烯共聚物的具有撕裂性的热收缩管,作为另一形态,可以例举出含有 THV 与 PVDF 的具有撕裂性的热收缩管。

[0031] 另外,通过使主氟树脂(例如四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物)、与主氟树脂以外的氟树脂(例如四氟乙烯-乙烯共聚物)的配合比的质量比为 98:2 至 70:30,能够得到各阶段的热收缩性和撕裂性优良的氟树脂制的具有撕裂性的热收缩管。而且,优选主氟树脂(例如四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物)与主氟树脂以外的氟树脂(例如四氟乙烯-乙烯共聚物)的配合比为 98:2 至 80:20,更优选 95:5 至 80:20。

[0032] 本发明的氟树脂制的具有撕裂性的热收缩管在混合进原料后,能够使用缸径 20mm 的单轴熔融挤压机,螺杆转速为 10rpm,通过平面精压法进行管成形。

[0033] 关于温度条件,能够使模具温度为 360 ~ 400℃。

[0034] 另外,能够根据树脂的配合比,考虑到成形状态从而通过调节温度,来增大成形时的稳定性。

[0035] 接下来,能够在成形的氟树脂制的管的内部,通过填充加压氮等进行扩张,赋予热收缩性。扩张时供给到氟树脂制的管内部的气体压力,能够通过在不损坏各氟树脂制的管的范围内进行。

[0036] 下面示出实施例、比较例来说明本发明。

[0037] 实施例

[0038] (1) 能量损失、弹性模量、 $\tan \delta$

[0039] 通过使用ブルカーエイエックスエス (Bruker AXS K. K.) 公司制造的热机械分析装置 TMA4000 的 DMA (动态粘弹性) 测定,求出粘弹性数据。

[0040] <测定样品>

[0041] 创建方法:用东邦マシナリ一制的热压机,在设定温度 310℃ (其中,在实施例 3 中为 260℃)、压力 200 ~ 400N/cm²下对试验管进行熔融加压,之后立即用水冷加压冷却,获取测定样品。

[0042] 尺寸(纵×横×厚度):20mm×5mm×200 ~ 400 μm

[0043] <样品的固定>

[0044] 卡盘间的距离:15mm.

[0045] <温度程序>

[0046] 升温速度:5℃ / 分

[0047] <载荷程序>

[0048] 载荷模式:正弦波的周期载荷(定周期应力)

[0049] 偏移值:-3g

[0050] 振幅:10g(-3 ~ -13g)

[0051] 周期:30sec

[0052] ※ 参照图 1

[0053] <分析方法>

[0054] 对于 1 个周期,将正弦波应力施加在样品时的应力和形变的数据表示在应力-形变坐标中,则得出如图 2 所示的椭圆。

[0055] 此处,椭圆的斜率表示弹性模量,椭圆的面积表示能量损失。由应力数据和形变量据的相位差求出 $\tan \delta$ 。

[0056] 附带的分析软件,从所测定的数据中,将数据自动分割为每一个周期,并对这些各周期的粘弹性数据进行计算。

[0057] (2) 玻化温度

[0058] 从利用上述的 DMA 测定的 $\tan \delta$ 图,求出相当于其峰值的温度作为玻化温度。

[0059] 实施例 1

[0060] (样品的制作)

[0061] 准备四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物(三井デュポンフロロケミカル(Mitsui Fluorochemicals Co.,Ltd)制 FEP-130J、 $T_g 72^\circ\text{C}$)与四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE:旭硝子制 C-55AP)的配合比例变化的混合物,使用缸径 20mm 的 2 轴挤压机,在螺杆转速 45rpm、模具温度 320°C 下使各混合物进行颗粒成形后,将该颗粒利用缸径 20mm 的单轴挤压机,在螺杆转速 10rpm、模具温度 390°C 下利用平面精压法进行管成形,制作为内径 0.5mm、外径 0.9mm、壁厚 0.2mm 的样品。

[0062] (撕裂强度试验)

[0063] 在进行了在不使用器具仅用手能否撕开的检查后,对于仅用手无法撕开的对象,利用剃刀切出切口后,试验能否从切口部撕裂。对于能撕裂的对象,在长度 100mm 的样品的一个末端做出 40mm 的切口,利用拉伸试验机,以 200mm/min 的速度进行撕裂,测定此时的最大的力,作为撕裂强度。

[0064] 另外,在撕裂时,未断裂的撕裂长度作为撕裂直线性。另外,对于同一组成的样品进行 3 次测定,求出其加权平均值,如表 1 所示。

[0065] 表 1

[0066]

样品号	ETFE 比例(质量 %)	撕裂性	撕裂直线性 (mm)	撕裂强度(N)
1-1	5	需要切口	~20	2.9
1-2	7	需要切口	~900	2.7
1-3	10	需要切口	1000 以上	2.4
1-4	20	需要切口	1000 以上	1.7
1-5	30	需要切口	1000 以上	0.7
1-6	40	仅用手撕开	1000 以上	0.5

[0067] (扩张和热收缩性试验)

[0068] 制作改变原料混合量的试验管,装在扩张试验装置上,向内部注入加压氮,测定能否不产生损坏地扩张,其结果如下表所示。

[0069] 能够确认,试验所使用的四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物(三井デュポンフロロケミカル制 FEP-130J)与四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE:旭硝子制

C-55AP) 的混合物, 只要四氟乙烯-乙烯共聚物占整体 5 质量%以上时, 就能得到撕裂性和热收缩性。

[0070] 因此, 制作四氟乙烯-乙烯共聚物 (ETFE) 分别为整体的 5 质量%、7 质量%、10 质量%、20 质量%、30 质量%的样品各 5 个, 向各样品供给加压氮, 在不损坏的程度内尽可能地进行大幅扩张后, 测定其大小, 接下来将各样品在 200℃、20min 的条件下加热进行热收缩, 同样测定热收缩后的大小, 关于 ETFE 的浓度为 5 质量%的样品 2-1 ~ 2-5, 其结果在表 2 示出。关于 ETFE 的浓度为 7 质量%的样品 3-1 ~ 3-5, 其结果在表 3 示出。关于 10 质量%的样品 4-1 ~ 4-5, 其结果在表 4 示出。关于 20 质量%的样品 5-1 ~ 5-5, 其结果在表 5 示出。关于 30 质量%的样品 6-1 ~ 6-5, 其结果在表 6 示出。

[0071] 此外, 在 30 质量%和 40 质量%的样品中, 由于用颗粒成形法树脂容易纤维化而难以颗粒化, 故受制造性方面所限, 认为上限至 20 质量%左右为稳定的制造范围。

[0072] 表 2

[0073]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
2-1	1.02	1.32	100.0	0.58	0.97	117.0	43.14	26.52	-17.00
2-2	1.05	1.33	100.0	0.57	0.97	117.0	45.71	27.07	-17.00
2-3	1.07	1.35	100.0	0.56	0.97	117.0	47.66	28.15	-17.00
2-4	1.12	1.39	100.0	0.56	0.97	117.0	50.00	30.22	-17.00
2-5	1.14	1.42	100.0	0.56	0.98	116.0	50.88	30.99	-16.00
平均	1.08	1.36	100.0	0.57	0.97	116.8	47.48	28.59	-16.80

[0074] 表 3

[0075]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
3-1	1.08	1.35	100.0	0.57	0.96	116.0	47.22	28.89	-16.50
3-2	1.08	1.37	100.0	0.57	0.97	116.5	47.22	29.20	-16.50
3-3	1.09	1.36	100.0	0.57	0.97	116.0	47.71	28.68	-16.00
3-4	1.10	1.39	100.0	0.57	0.97	116.0	48.18	30.22	-16.00
3-5	1.12	1.39	100.0	0.57	0.97	116.5	49.11	30.22	-16.50
平均	1.09	1.37	100.0	0.57	0.97	116.2	47.89	29.44	-16.20

[0076] 表 4

[0077]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
4-1	1.05	1.32	100.0	0.58	0.97	115.0	44.76	26.52	-15.00
4-2	1.06	1.34	100.0	0.57	0.97	115.5	46.23	27.61	-15.50
4-3	1.07	1.34	100.0	0.57	0.97	115.5	46.73	27.61	-15.50
4-4	1.07	1.33	100.0	0.57	0.97	115.0	46.73	27.07	-15.00
4-5	1.12	1.38	100.0	0.57	0.97	115.5	49.11	29.71	-15.50
平均	1.07	1.34	100.0	0.57	0.97	115.3	46.71	27.70	-15.30

[0078] 表 5

[0079]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
5-1	0.99	1.30	100.0	0.56	0.96	115.0	43.43	26.15	-15.00
5-2	0.99	1.29	100.0	0.56	0.96	115.0	43.43	25.58	-15.00
5-3	0.99	1.30	100.0	0.56	0.96	115.0	43.43	26.15	-15.00
5-4	0.98	1.28	100.0	0.56	0.96	115.0	42.86	25.00	-15.00
5-5	0.99	1.29	100.0	0.56	0.96	115.0	43.43	25.58	-15.00
平均	0.99	1.29	100.0	0.56	0.96	115.0	43.32	25.69	-15.00

[0080] 表 6

[0081]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
6-1	0.66	1.03	100.0	0.53	0.95	103.0	19.70	7.77	-3.00
6-2	0.67	1.04	100.0	0.54	0.95	103.0	19.40	8.65	-3.00
6-3	0.68	1.04	100.0	0.53	0.95	103.0	22.06	8.65	-3.00
6-4	0.68	1.04	100.0	0.53	0.94	103.0	22.06	9.62	-3.00
6-5	0.68	1.04	100.0	0.53	0.94	102.5	22.06	9.62	-2.50
平均	0.67	1.04	100.0	0.53	0.95	102.9	21.06	8.86	-2.90

[0082] 实施例 2

[0083] (样品的制作)

[0084] 准备四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物(大金工业制 FEP-NP120、 $T_g 74^\circ\text{C}$)与四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE:旭硝子制 C-55AP)的配合比例变化的混合物,利用缸径 20mm 的 2 轴挤压机,使各混合物在螺杆转速 45rpm、模具温度 320°C 下进行颗粒成形。

[0085] 接下来将所得到的颗粒利用缸径 20mm 的单轴挤压机,在螺杆转速 10rpm、模具温度 390°C 下利用平面精压法进行管成形,制作内径 0.5mm、外径 0.9mm、壁厚 0.2mm 的样品 7-1 至样品 7-4。

[0086] (撕裂强度试验)

[0087] 在进行了利用剃刀切出切口、能否从切口部撕裂的试验后,对于能撕裂的对象,在长度 100mm 的样品的一个末端做出 40mm 的切口,利用拉伸试验机,以 200mm/min 的速度撕裂,测定此时的最大的力,作为撕裂强度。另外,对于同一组成的样品进行 3 次测定,求出其加权平均值,如表 7 所示。另外,在利用剃刀切出切口并撕裂时,未断裂的撕裂长度作为撕裂直线性,如表 7 所示。

[0088] 表 7

[0089]

样品号	ETFE 比例(质量 %)	撕裂性	撕裂直线性 (mm)	撕裂强度(N)
7-1	2	需要切口	~50	3.19
7-2	5	需要切口	~400	2.92
7-3	7	需要切口	~900	2.67
7-4	10	需要切口	1000 以上	2.34

[0090] (扩张和热收缩性试验)

[0091] 制作改变原料混合量的试验管,装在扩张试验装置上,向内部注入加压氮,测定能否不产生损坏地扩张,其结果如下表所示。

[0092] 能够确认,在制成的四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE:旭硝子制 C-55AP)与四氟乙烯-六氟丙烯-全氟代烷基乙烯基醚共聚物(大金工业制 FEP-NP120)的混合物中,只要四氟乙烯-乙烯共聚物占整体的 2 质量%以上时,就能得到撕裂性和热收缩性。

[0093] 因此,制作四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)为整体的 2 质量%、5 质量%、7 质量%和 10 质量%的样品各 5 个,向各样品供给加压氮,在不损坏的程度内尽可能地大幅扩张后,测定其大小,接下来将各样品在 200℃、20min 的条件下加热进行热收缩,同样测定热收缩后的大小。

[0094] 关于 ETFE 的浓度为 2 质量%的样品 8-1 ~ 8-5,其结果在表 8 示。关于 ETFE 的浓度为 5 质量%的样品 9-1 ~ 9-5,其结果在表 9 示出。关于 ETFE 的浓度为 7 质量%的样品 10-1 ~ 10-5,其结果在表 10 示出。另外,关于 ETFE 的浓度为 10 质量%的样品 11-1 ~ 11-5,其结果在表 11 示出。

[0095] 表 8

[0096]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
8-1	1.01	1.32	100.0	0.56	0.96	116.5	44.55	27.27	-16.50
8-2	1.01	1.30	100.0	0.56	0.96	116.0	44.55	26.15	-16.00
8-3	1.04	1.33	100.0	0.57	0.96	116.0	45.19	27.82	-16.00
8-4	1.02	1.31	100.0	0.56	0.96	116.5	45.10	26.72	-16.50
8-5	1.04	1.32	100.0	0.57	0.96	116.0	45.19	27.27	-16.00
平均	1.02	1.32	100.0	0.56	0.96	116.2	44.92	27.05	-16.20

[0097] 表 9

[0098]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
9-1	1.03	1.32	100.0	0.57	0.96	115.5	44.66	27.27	-15.50
9-2	1.05	1.33	100.0	0.57	0.96	115.0	45.71	27.82	-15.00
9-3	1.05	1.34	100.0	0.57	0.96	115.5	45.71	28.36	-15.50
9-4	1.05	1.33	100.0	0.57	0.97	115.0	45.71	27.07	-15.00
9-5	1.06	1.35	100.0	0.57	0.96	115.0	46.23	28.89	-15.00
平均	1.05	1.33	100.0	0.57	0.96	115.2	45.61	27.88	-15.20

[0099] 表 10

[0100]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
10-1	0.96	1.28	100.0	0.56	0.95	113.5	41.67	25.78	-13.50
10-2	0.98	1.26	100.0	0.56	0.95	115.0	42.86	24.60	-15.00
10-3	0.99	1.27	100.0	0.56	0.95	115.0	43.43	25.20	-15.00
10-4	0.99	1.27	100.0	0.55	0.95	113.5	44.44	25.20	-13.50
10-5	0.99	1.28	100.0	0.55	0.95	114.5	44.44	25.78	-14.50
平均	0.98	1.27	100.0	0.56	0.95	114.3	43.37	25.31	-14.30

[0101] 表 11

[0102]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
11-1	0.93	1.23	100.0	0.55	0.95	113.5	40.86	22.76	-13.50
11-2	0.93	1.23	100.0	0.55	0.95	113.0	40.86	22.76	-13.00
11-3	0.93	1.22	100.0	0.55	0.95	113.0	40.86	22.13	-13.00
11-4	0.93	1.22	100.0	0.56	0.95	113.0	39.78	22.13	-13.00
11-5	0.93	1.22	100.0	0.55	0.95	113.0	40.86	22.76	-13.00
平均	0.93	1.23	100.0	0.55	0.95	113.1	40.65	22.51	-13.10

[0103] 比较例 1

[0104] (样品的制作)

[0105] 准备四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(三井デュポンフロロケミカル制 FEP-100J)与四氟乙烯-乙炔共聚物(ETFE:旭硝子制 C-88AX)的配合比例变化的混合物,利用缸径 20mm 的单轴挤压机,使各混合物在螺杆转速 10rpm、模具温度 390°C 下利用平面精压法进行管成形,制作内径 1.0mm、外径 1.4mm、壁厚 0.2mm 的样品。

[0106] (撕裂强度试验)

[0107] 在进行了不使用器具仅用手能否撕裂、或者利用剃刀切出切口,能否从切口部撕裂的试验后,对于能撕裂的对象,在长度 100mm 的样品的一个末端做出 40mm 的切口,利用拉伸试验机,以 200mm/min 的速度撕裂,测定此时的最大的力,作为撕裂强度。另外,对于同一组成的样品进行 3 次测定,求出其加权平均值,如表 12 所示。

[0108] 表 12

[0109]

样品号	ETFE 浓度 (质量%)	撕裂性	撕裂强度(N)
12-1	1	不能撕裂	—
12-2	2	不能撕裂	—
12-3	3	需要切口	3.89
12-4	5	需要切口	4.00
12-5	10	需要切口	3.26
12-6	20	需要切口	1.81
12-7	30	用手撕开	0.36
12-8	40	用手撕开	0.43
12-9	50	用手撕开	0.74
12-10	60	不能撕裂	—

[0110] (扩张和热收缩性试验)

[0111] 能够确认,向成形的管内通过扩张装置注入加压氮,测定能否不产生损坏地扩张时,在试验所使用的四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE:旭硝子制 C-88AX)与四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(三井デュボンフロロケミカル制 FEP-100J)的混合物中,只要四氟乙烯-乙烯共聚物占整体的 3 质量%~10 质量%时,就能得到撕裂性和热收缩性。

[0112] 因此,制作四氟乙烯-乙烯共聚物(ETFE)为整体的 10 质量%的样品 5 个,向各样品供给加压氮,在不损坏的程度内尽可能地进行大幅扩张后,测定其大小,接下来将各样品在 200℃、20min 的条件下加热进行热收缩,同样测定热收缩后的大小,关于 ETFE 的浓度为 10 质量%的样品 13-1~13-5,结果如表 13 所示。

[0113] 表 13

[0114]

	热收缩前			热收缩后			变化率 (%)		
	内径	外径	长度	内径	外径	长度	内径	外径	长度
13-1	1.09	1.45	150.0	1.00	1.40	151.0	8.26	3.45	-0.67
13-2	1.09	1.45	150.0	1.00	1.39	151.0	8.26	4.14	-0.67
13-3	1.11	1.46	150.0	1.00	1.40	151.0	9.91	4.11	-0.67
13-4	1.11	1.46	150.0	1.00	1.40	151.0	9.91	4.11	-0.67
13-5	1.11	1.47	150.0	1.00	1.40	151.0	9.91	4.76	-0.67
平均	1.102	1.458	150.0	1.00	1.40	151.0	9.25	4.11	-0.67

[0115] 实施例 3

[0116] (样品的制作)

[0117] 准备约 10 摩尔%的偏氟乙烯、约 70 摩尔%的四氟化乙烯、约 20 摩尔%的六氟化丙烯的三元共聚物(THV:Tg46℃)与聚偏氟乙烯(PVDF:ARKEMA(アルケマ)制 KYNAR740)的配合比例变化的混合物,利用缸径 20mm 的 2 轴挤压机,使各混合物在螺杆转速 45rpm、模具温度 280℃下进行颗粒成形。

[0118] 接下来将所得到的颗粒利用缸径 20mm 的单轴挤压机,在螺杆转速 10rpm、模具温度 340℃下利用平面精压法进行管成形,制作内径 0.5mm、外径 0.9mm、壁厚 0.2mm 的样品 14-1 至样品 14-3。

[0119] (撕裂强度试验)

[0120] 在进行了利用剃刀切出切口、能否从切口部撕裂的试验后,对于能撕裂的对象,在长度 100mm 的样品的一个末端做出 40mm 的切口,利用拉伸试验机,以 200mm/min 的速度撕裂,测定此时的最大的力,作为撕裂强度。另外,对于同一组成的样品进行 3 次测定,求出其加权平均值,如表 14 所示。

[0121] 表 14

[0122]

样品号	PVDF 比例 (质量%)	撕裂性	撕裂强度(N)
14-1	2	需要切口	3.2
14-2	20	需要切口	1.9
14-3	30	需要切口	1.0

[0123] (扩张和热收缩性试验)

[0124] 制作改变了原料的混合量的试验管,装在扩张试验装置上,向内部注入加压氮,测定能否不产生损坏地扩张,其结果如下表所示。能够确认,在制成的聚偏氟乙烯(PVDF: ARKEMA(アルケマ)制 KYNAR740)与 THV 的混合物中,只要聚偏氟乙烯占整体的 2 质量%以上时,就能得到撕裂性和热收缩性。

[0125] 因此,制作聚偏氟乙烯(PVDF)为整体的 2 质量%、20 质量%和 30 质量%的样品各 1 个,向各样品供给加压氮,在不损坏的程度内尽可能地进行大幅扩张后,测定其大小,接下来将各样品在 200°C、20min 的条件下加热进行热收缩,同样测定热收缩后的大小。

[0126] 关于 PVDF 的浓度为 2 质量%的样品 15-1,其结果在表 15 示出。关于 PVDF 的浓度为 20 质量%的样品 16-1,其结果在表 16 示出。关于 PVDF 的浓度为 30 质量%的样品 17-1,其结果在表 17 示出。

[0127] 表 15

[0128]

	热收缩前内径	热收缩后内径	变化率(%)
15-1	1.20	0.51	57.3

[0129] 表 16

[0130]

	热收缩前内径	热收缩后内径	变化率(%)
16-1	1.19	0.53	55.5

[0131] 表 17

[0132]

	热收缩前内径	热收缩后内径	变化率(%)
17-1	1.19	0.55	53.8

[0133] 各样品的特性数据如表 18 所示。

[0134] 表 18

[0135]

氟树脂(1)	氟树脂(2)	ΔE_{loss} (μJ)	50℃弹性模量 (MPa)	对应图
FEP-130J(98 质量%)	C-55AP(2 质量%)	0.08	82	
FEP-130J(80 质量%)	C-55AP(20 质量%)	0.06	83	图 3
FEP-NP120(98 质量%)	C-55AP(2 质量%)	0.03	83	
FEP-NP120(80 质量%)	C-55AP(20 质量%)	0.02	159	
FEP-100J(97 质量%)	C-88AX(3 质量%)	-0.51	60	图 4
FEP-100J(90 质量%)	C-88AX(10 质量%)	-0.52	60	
THV(98 质量%)	KYNAR740(2 质量%)	0.29	50	图 5
THV(70 质量%)	KYNAR740(30 质量%)	0.26	52	

[0136] 产业上的可利用性

[0137] 本发明的氟树脂制的撕裂管由于撕裂性和热收缩性均良好,故安装在医疗器械等上时,能够与被装体紧密地安装,操作性优良。另外,能够通过将掺有不同种类的热塑性氟树脂的原料熔融挤压成形来制造,因此能够提供一种制造容易,并且撕裂特性稳定的氟树脂制的撕裂管。

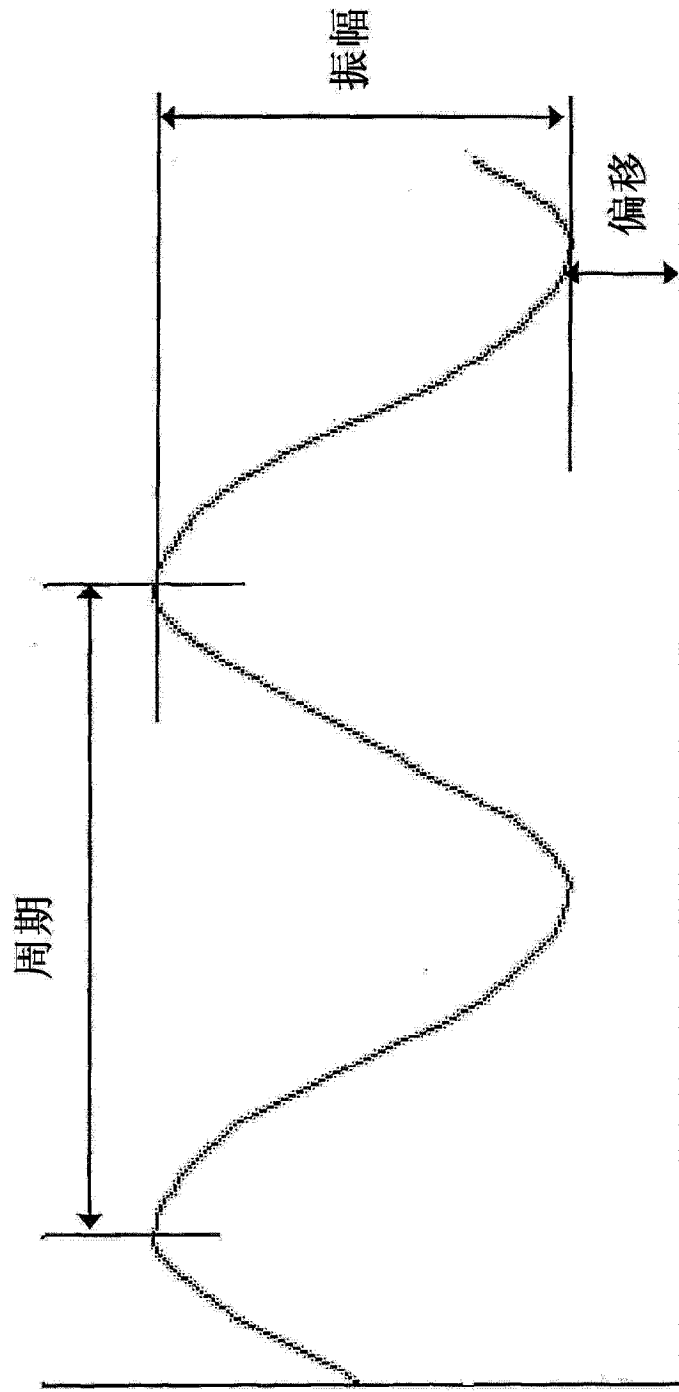


图 1

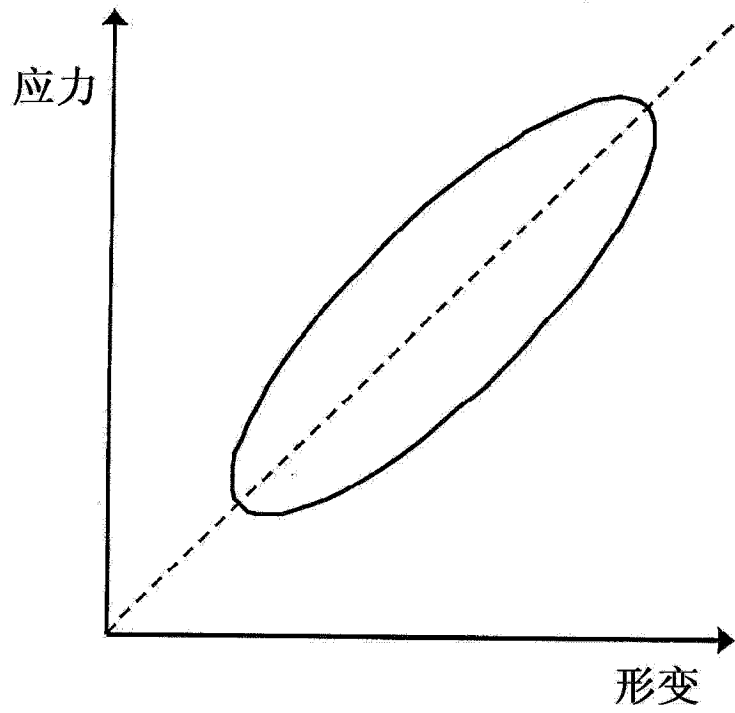


图 2

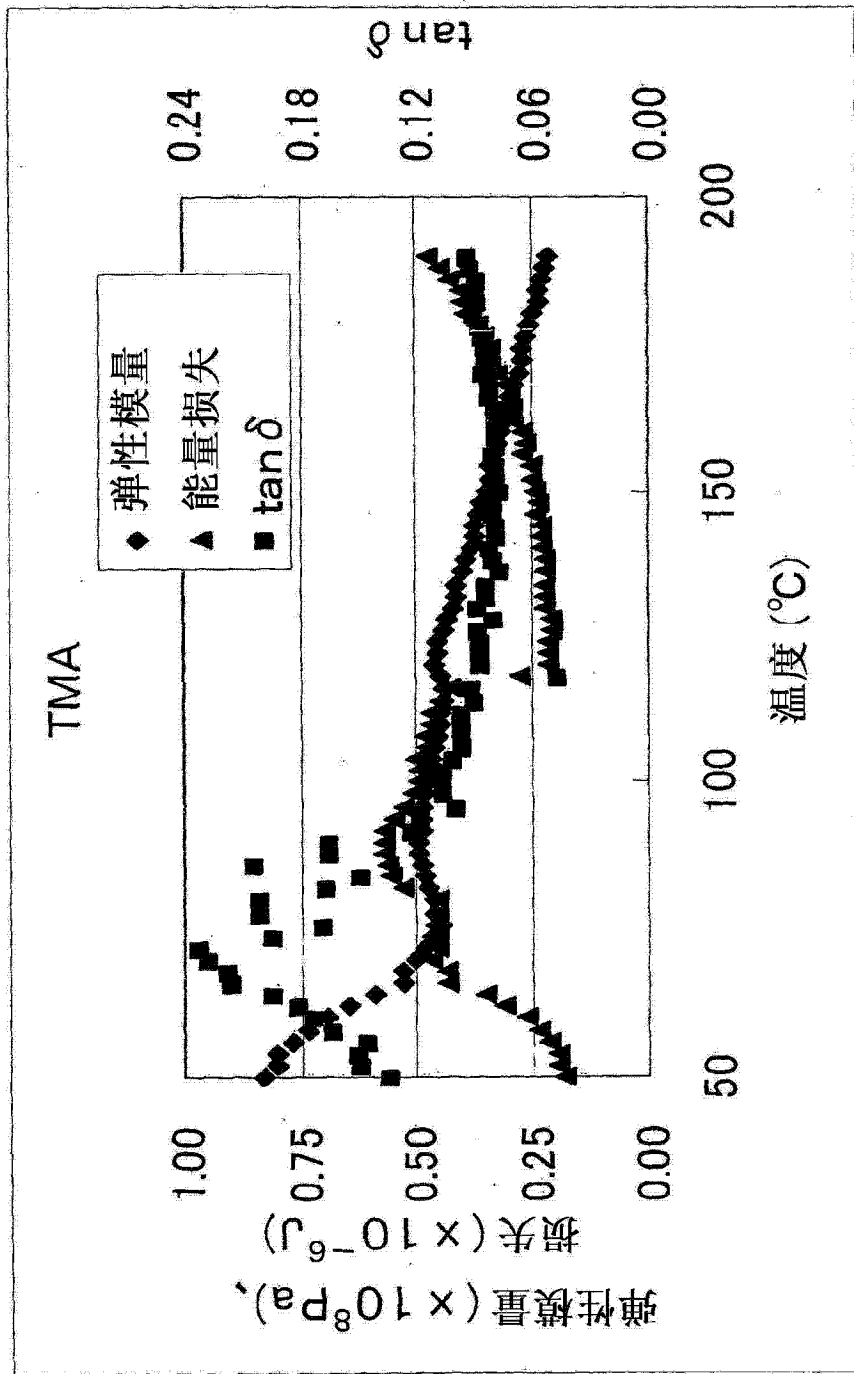


图 3

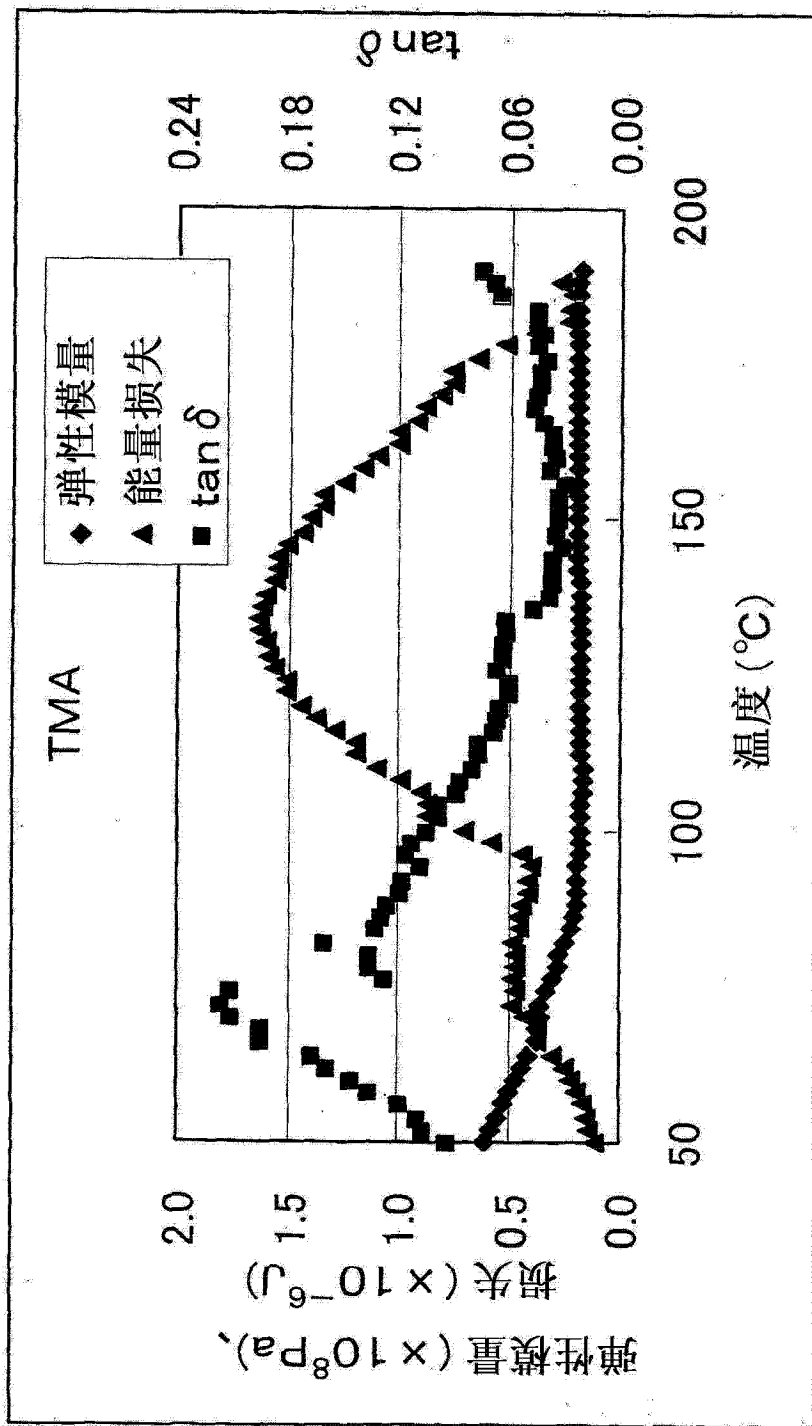


图 4

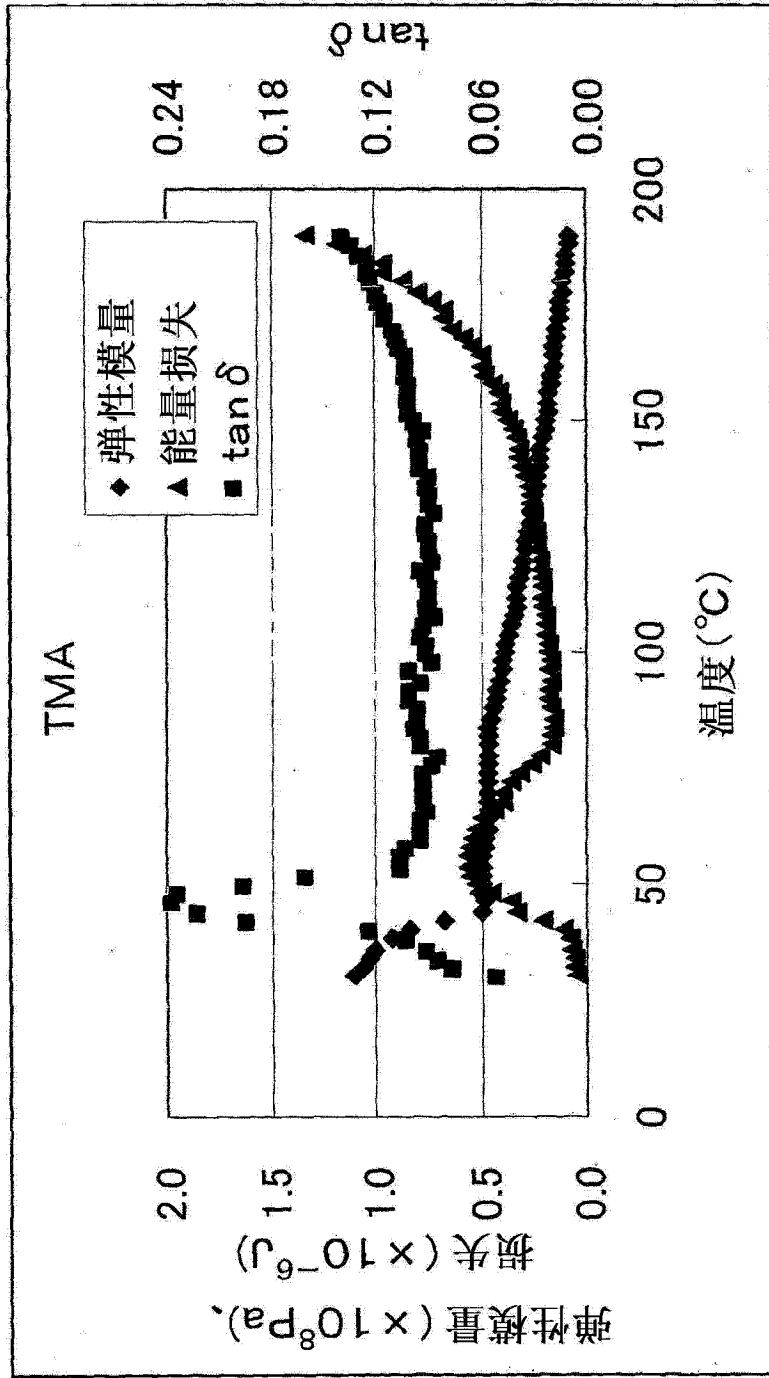


图 5