



架橋フッ素樹脂の分子構造と接着状態の解明

Elucidation of Molecular Structure and Adhesion State of Cross-Linked Fluororesin

池田 一秋*
Kazuaki Ikeda

久保 優吾
Yuugo Kubo

岡本 健太郎
Kentaro Okamoto

PTFE (polytetrafluoroethylene) に代表されるフッ素樹脂は、固体中最小レベルの摩擦性、樹脂中最高レベルの耐熱性・耐薬品性・耐候性・電気特性を持つ優れたポリマーであるが、耐摩耗性が悪いこと、複合材料として用いる場合には基材と接着が難しいことが弱点である。特殊条件下で電子線照射を行うことでフッ素樹脂の架橋反応を促進させ、耐摩耗性を1,000倍近く向上、基材との接着も可能とした製品を開発した。今回、固体NMR (Nuclear Magnetic Resonance) にてその架橋状態を調査すると同時に、SPring-8の硬X線を活用して、基材との接着状態を解明したので、その内容を報告する。

Fluororesin, represented by PTFE (polytetrafluoroethylene), is an excellent polymer that has the lowest level of friction performance among solids and the highest level of heat resistance, chemical resistance, weather resistance, and electrical properties among resins. In contrast, it has poor wear resistance and hardly adheres to substrates when used as a composite material. Through electron beam irradiation under special conditions, we promoted the cross-linking reaction of fluororesin and developed a new material that features wear resistance improved nearly 1,000 times compared with the conventional material and good adhesion to substrates. This paper investigates the cross-linking state of the new material using solid-state nuclear magnetic resonance, and elucidates its adhesion state to substrates utilizing SPring-8 hard X-rays.

キーワード：架橋、フッ素樹脂、電子線照射、耐摩耗性、接着

1. 緒 言

PTFE (polytetrafluoroethylene) に代表されるフッ素樹脂は、**図1**に示すようにフッ素分子によって炭素分子鎖を隙間なく取り巻いた構造と一重結合中最も強固なC-F結合により、耐熱性、耐薬品性、耐候性において市販樹脂の中で最高レベルの優れた安定性を誇るポリマーである (**図2**)。

また、ファンデルワールス半径が小さいフッ素原子が表面に並びことから、表面に近づく物質との相互作用の大きさを表す表面自由エネルギーが樹脂中最も低く、優れた非粘着性や滑り性 (固体中最小レベルの摩擦係数) を示す⁽¹⁾。

しかし裏を返せば、フッ素樹脂の非粘着性や低摩擦性は、金属等の他の部材との接着や複合化を難しくして工業製品への利用の妨げとなっている。樹脂が安定であるため薬剤による化学修飾や電離性放射線等による物理的な修飾などの改質も難しい。

フッ素樹脂自身も、フッ素分子同士の結び付きも非常に弱いために**図2**のように表面のフッ素分子が外部からの力で剥がれて削れやすく、耐摩耗性に課題を持つ。

当社では、特殊条件下における電子線照射でフッ素樹脂を架橋し、フッ素樹脂の持つ弱点を克服した架橋フッ素樹脂 FEX (Fluoro Ethylene Crosslinking (X-linking)、フェックス) を開発、上市している。

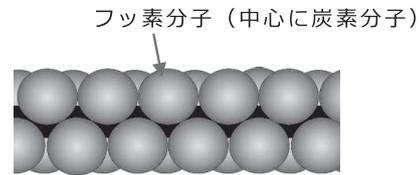


図1 PTFE分子イメージ

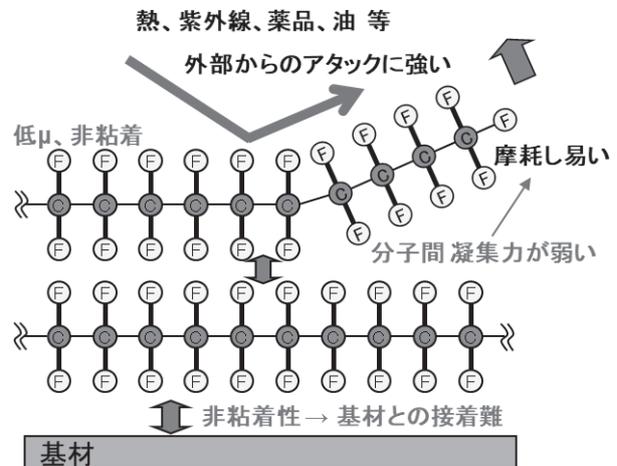
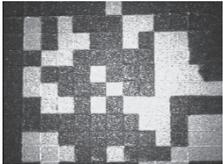


図2 PTFEの分子構造と特徴

架橋による接着特性向上効果を、テープ剥離500回の基盤目剥離試験 (JIS-K-5400準拠) にて評価した。なお、架橋なしではフッ素樹脂が簡単に剥がれ評価できないため、金属表面のエッチング処理にて接着力を実用レベルに向上させた当社製スミフロンコートと比較対照とした。結果として、スミフロンコートは、基盤目のほぼ半分が剥離したが (表1の3行目写真の白色部が剥離したマス目)、架橋フッ素樹脂FEXコーティングでは剥離は全く見られない。

表1 接着試験結果

商品名	スミフロン	架橋フッ素樹脂FEX
接着方法	エッチング	電子線照射
基盤目試験結果		

耐摩耗性評価は、リングオンディスク式摩擦摩耗試験 (JISK-7218準拠) にて評価した (写真1、2、図3)。

炭素鋼S45C製リングをサンプルに10 MPaで押しつけた状態で、サンプルの回転数を徐々に上げ、サンプルの重量減少を測定した。結果を図4に示す。架橋によりフッ素樹脂の耐摩耗性が大幅に向上し、一般に摺動用に使用されている樹脂 (PEEK、POM、PPS) を大きく超える性能を示している。

本稿では、架橋フッ素樹脂の分子構造と基材との接着状態を解析、調査した結果について報告する。



写真1 リングオンディスク式摩擦摩耗試験装置

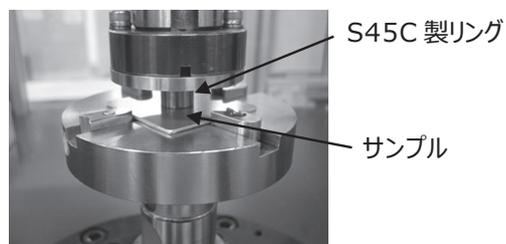


写真2 摩耗サンプルのセット状態

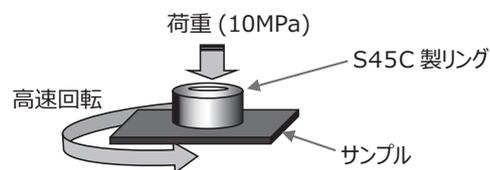


図3 摩耗試験の方法

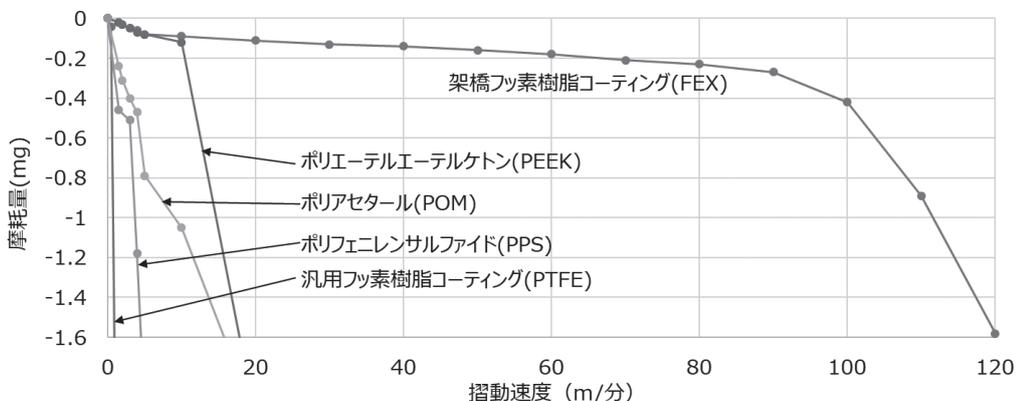


図4 リングオンディスク式摩擦摩耗試験結果

2. 架橋フッ素樹脂の分子構造の分析

PTFEの電子線照射による分子構造の変化について固体NMR (Nuclear Magnetic Resonance) を用いて評価を行った。図5に電子線照射前後のPTFEの固体 ^{19}F MAS NMRスペクトルを示す。電子線照射前のPTFEでは、 $\delta = -122$ ppmに1本のピークのみであるが、電子線を照射すると、小さなピークが複数検出されるようになる。各ピークに帰属される分子構造を図中に示した。電子線の照射によって、テトラフルオロエチレンユニットの分子鎖切断による末端基 ($\delta = -82$ ppm) の生成だけでなく、分岐構造 ($\delta = -72, -100 \sim -120, -185$ ppm) も生じていることを確認した⁽²⁾。PTFEは電子線照射によって分子鎖の切断だけが起こることが一般的であるが、今回の特殊条件下での電子線照射において、分子鎖の分岐、架橋構造の形成を示唆する結果が得られた。

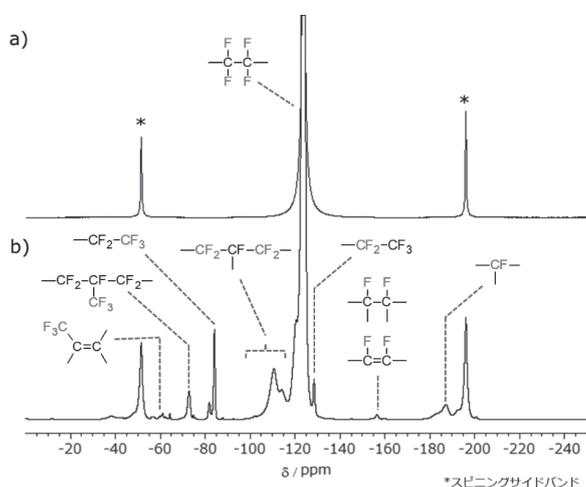


図5 架橋PTFEの固体 ^{19}F MAS NMRスペクトル
a) 照射前, b) 照射後

電子線照射によって分子鎖の切断との両方の反応が起きていることが示唆されたが、それぞれの反応の進行度を化学量論的に考察するため、帰属された各ピークの面積比 (分子構造のモル比に相当) から電子線照射に伴う結合構造別の結合量の変化について評価した。

照射量に伴う化学結合量比の変化を図6に示す。照射量を増やすことで分子鎖の末端である $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ 結合よりも分岐となる $-\text{CF}=\text{CF}-$ 結合が飛躍的に増加する。また、分岐した先の分子構造も、トリフルオロメチル基 ($-\text{CF}_3$) とする短鎖と炭素数2以上の長鎖と比較した結果、図7に示されるように照射により長鎖の分子構造が優先的に分岐点に再結合していく傾向も確認された。これらの変化から、PTFEは電子線により分子鎖が切断されるが (図8)、特殊条件下においては、生成した分子鎖の末端と分子鎖が再結合し、

図9に示すような分子鎖の分岐が進行していることが判明した。このような架橋高分子への分子構造変化の結果、PTFEの課題であった分子間の凝集力が改善し、耐摩耗性が大幅に向上したと考える。

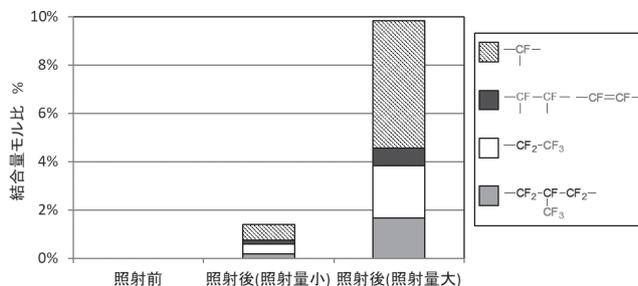


図6 電子線照射による化学結合量の変化

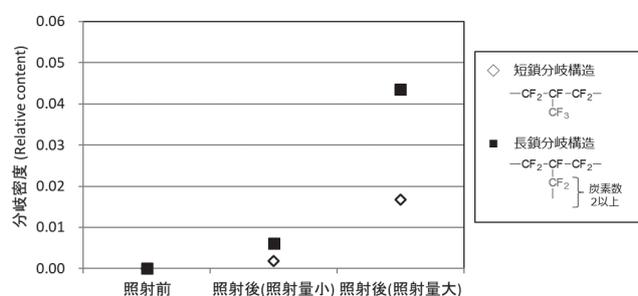


図7 電子線照射による分岐構造の変化

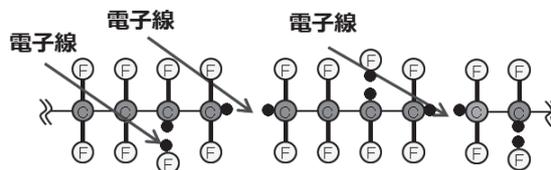


図8 電子線による分子の切断

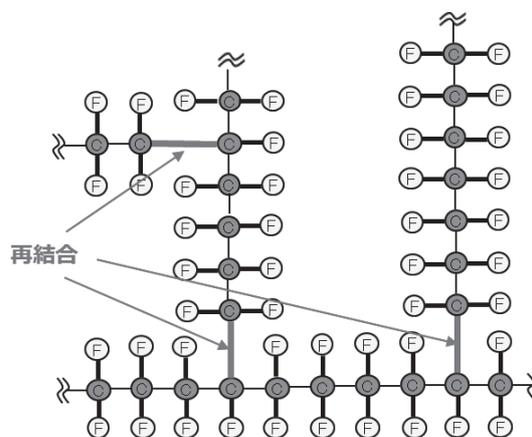


図9 架橋フッ素樹脂の分子構造

3. 架橋フッ素樹脂と基材間の接着状態の解明

電子線照射による金属基材との接着力向上(表1)のメカニズム解明を目的として、硬X線光電子分光(HAXPES)分析を実施した。HAXPESの分析深さは数十nm以内であるため、分析対象の界面はこの深さまでに存在する必要がある。この要件を満たしつつ、実際のプロセス(金属基材への樹脂コーティング)を模擬した分析用試料の作製方法を開発した。作製方法及び分析方法の概略を図10に示す。表面平滑なGaAs基板に形成したSiO₂薄膜層の上にFe層とフッ素樹脂層を順に重層し、特殊条件下で電子線を照射した試料からGaAs基板とSiO₂膜のみ除去した⁽³⁾。

透過型電子顕微鏡(TEM)による試料断面の形態観察から、数10 μm厚のフッ素樹脂上に約は20 nm厚の均一なFe薄膜層が形成されており、想定通りの試料構造になっていることが確認できた(図11)。

この試料を用い、大型放射光施設SPring-8のHAXPESにてFe/樹脂界面の化学状態分析を実施した。入射X線エネルギー約8 keVのX線をFe薄膜の上側から入射し界面の光電子信号を検出した。その際、帯電による光電子ピークのシフトを防ぐため、電子銃を用いた中和を行った。

電子線照射がありなしの2種類の試料に関し、HAXPESを実施した結果(C1sスペクトル)を図12に示す。

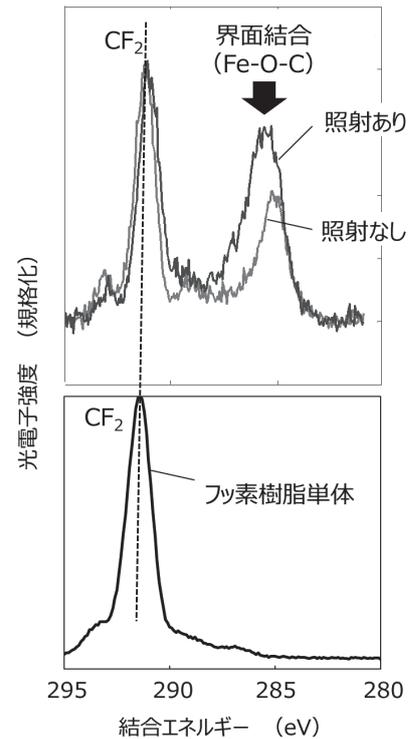


図12 Fe/フッ素樹脂試料のHAXPES分析結果
下図はフッ素樹脂単体の分析結果(C 1sスペクトル)

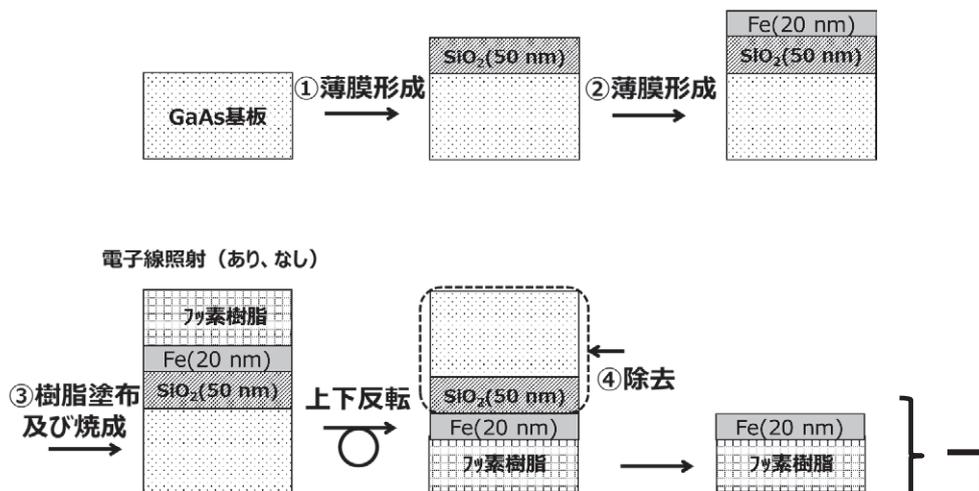


図10 試料作製方法及び分析方法の概略

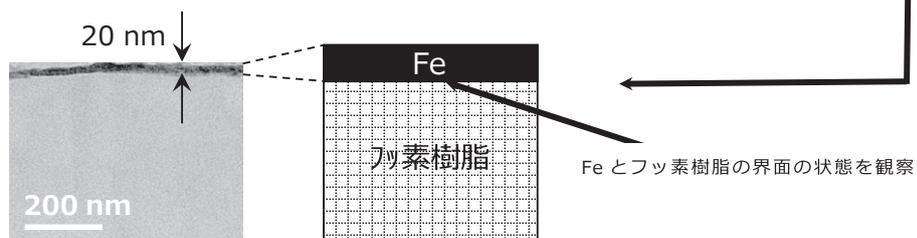


図11 Fe/フッ素樹脂試料の断面TEM観察結果と試料層構造の模式図

観察された2つのピークのうち、まず291 eV付近のピークは、フッ素樹脂単体のスペクトル (図12 下図) にも見られていることから-CF₂-のC由来と考えられる。

一方、285 eV付近のピークは樹脂単体に見られない。さらにこのピークは、X線の取り出し角が低いほど大きくなることからFeとフッ素樹脂の界面付近に存在する結合由来であると推定され、Feと樹脂の界面に形成されたFe-O-Cという結合の存在を示していると考えられる。

金属/樹脂界面において、金属酸化物中の酸素を介して金属元素と樹脂中の炭素が結合する機構が、様々な金属と樹脂の組み合わせに対して数多くの報告がなされている⁽⁴⁾。

今回のHAXPES分析の結果と合わせ、金属表面の酸化膜を介してフッ素樹脂が接着していると推察する (図13)。

4. 結 言

表2に、フッ素樹脂 (PTFE) と架橋フッ素樹脂FEXの特性を示す。フッ素樹脂は、安定性や電気特性に優れた材料特性を有するが、架橋フッ素樹脂FEXは、その弱点である耐摩耗性と基材との接着性を改善し、フッ素樹脂の特性を活かせる工業的利用の範囲を大幅に広げた製品である。

表2 PTFEとFEXの特性まとめ

	PTFE	FEX
耐摩耗性 (限界PV値 _{Mpa・m/分})	1程度	1,000~1,400
基材との接着	難 (プライマー等必須)	接着可能
動摩擦係数	固体中最小レベル (0.08)	同左
耐熱性	260℃	同左
耐薬品性	不活性 (熱王水を除く)	同左
難燃性 (限界酸素指数)	95%以上	同左
耐候性	屋外長期使用可能	同左
誘電率 (10 ³ ~10 ⁶ Hz) D150	固体中最小レベル (2.1)	同左
誘電正接 (10 ⁶ Hz) D150	固体中最小レベル (2 × 10 ⁻³)	同左
鉛筆硬度	HB	同左

製品形態としては、架橋フッ素樹脂シートやそれを加工したテープ (写真3)、アルミや鉄基材に架橋フッ素樹脂を塗装したコーティング製品、もしくはそれをプレス加工した製品などが挙げられる。具体的な用途例としては、滑り軸受 (写真4) や、オイルポンプ (写真5)、摺動パッキン、OA機器用ニッププレート、各種金型治具等へのコーティングがある。

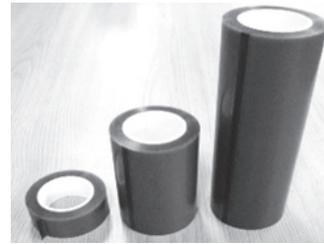


写真3 架橋フッ素テープ

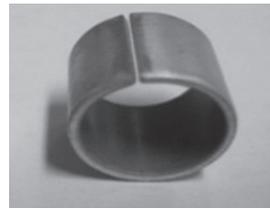


写真4 滑り軸受



写真5 オイルポンプ

住友電工ファインポリマー(株)では、OA機器用定着ローラ、多孔質膜 (ポアフロン)、炊飯器内窯 (スミフロン) 等多くのフッ素樹脂関連製品と、電子線照射技術を利用した熱収縮チューブ (スミチューブ) を世に送り出してきた。

架橋フッ素樹脂FEXは、これら製品のフッ素加工と電子線照射という2つのコア技術を融合して開発した新製品で

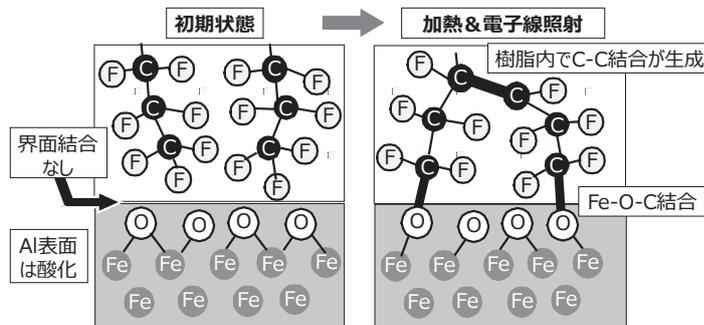


図13 電子線照射によるFe/樹脂界面接着向上の推定機構

あり、現行製品に続く事業の柱に育て上げるべく、拡販・用途開拓に努めていく。

5. 謝 辞

試料作製の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（京都大学微細加工プラットフォーム）の支援を受けて実施された。また HAXPES 実験は、SPring-8 の BL16XU 及び 46XU において実施された（課題番号：2015B5030、2015B1870、2016A5031、2016B5030）。

・FEX、スミフロン、ポアフロン、スミチューブは、住友電気工業㈱の登録商標です。

参 考 文 献

- (1) フッ素樹脂ハンドブック（日刊工業新聞）
- (2) Radiation Physics and chemistry 54 (1999) 165-171
- (3) Y. Kubo, H. Tanaka, Y. Saito, A. Mizoguchi, ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 51, 44589-44602
- (4) 前田重義、J. Jpn. Soc. Colour Mater., 2005、78、3、131-140

執 筆 者

池田 一秋* :自動車新領域研究開発センター 主席



久保 優吾 :解析技術研究センター 主席
博士（工学）



岡本健太郎 :解析技術研究センター 主査
博士（理学）



*主執筆者