

ふっ素樹脂フィルムとその高機能化

1. フィルム製品の現状と展望

当社は「機能性フィルム製品」を樹脂事業における主要製品の一つとして注力している。

近年、「極薄膜化」「コンパウンド」「ピンホールレス化」「環境に優しい表面処理」「異材との積層・複合化」「多孔質膜」など、新製法・新技術をもって多種多様なラインアップを取りそろえ、更なる市場開拓への足場を固めつつある。

特に注目していることは、電子通信部品やモーター部品などの「精密機器市場」、軽量化・電装化・環境対策及び安全快適性を目指す「自動車・航空機市場」、また一層の安全性を求められる「食品・医療市場」などへの展開である。

これらの高機能化技術を複合化、カスタマイズ化させ、個々の顧客へきめ細かく迅速に供給することにより、顧客の期待を超えるお役立ち、すなわち企業理念である「THE VALQUA WAY」の顧客感動に向けて尽力してまいり所存である。

2. フィルム技術

Table1 保有技術

極薄膜化・コンパウンド	切削、押出、圧延、延伸、キャスト、配合
ピンホールレス化	キャスト、電界紡糸、ラミネート
表面処理	化学的処理、電気的処理
積層・複合化	樹脂+樹脂、樹脂+金属、樹脂+ゴム
多孔質膜	延伸、電界紡糸

2-1) 薄膜化 (切削・押出・延伸・電界紡糸・キャスト・圧延・ファブリック)

一般的に熱可塑性樹脂は、インフレーション法や、Tダイ法などで薄膜化される。

インフレーション法は、固体状の樹脂を加熱して熔融状態にした樹脂原料を円筒状に押出し、その内部に空気を吹き込んで膨張させると同時に外部から冷却固化して薄膜化する。一方、Tダイ法は熔融状態の樹脂を平滑な薄膜状に押

出した後、水槽または冷却ドラムによって冷却固化して薄膜化する方法である。その他、カレンダー法、流延法などにより薄膜化される。

製膜後、更に、樹脂を融点以下の適当な温度で延伸し、分子や結晶に配向を持たせることで、機械的特性の向上や、ガス透過性の改善などの特性を付与させることもある。

2-1-1) 切削フィルム

ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFE)は、融点327℃以上で、380℃においても熔融粘度は一般的な熱可塑性樹脂に比べ極めて高い。よって一般的な製法で薄膜化は困難なため、下記の方法で製膜される。

- 1) PTFE粉末を円筒形の金型に充填する。
- 2) 室温下で圧力を加えて予備成形物を製作する。
- 3) 金型から予備成形物を取り出し、融点以上で焼成し、冷却する。(フリーベッキング法)
- 4) 円筒状の成形物に回転軸を差し込む。
- 5) 成形物を回転させながら外側から切削加工する。

切削フィルムは、電気材料、離型材、絶縁被覆、ヒートシール、搬送、摺動、各種パッキン材料などに用いられる。

Table2 切削フィルム製品の寸法表

厚さ mm		幅 mm				長さ m	
0.038	±0.01	13 19 25 30 38 50	±0.5		10 30 50 100		
		100 150 200 300	±1.0				
		500	±1.5				
0.05	±0.01	6.5 13 19 25 38 50	±0.5		※ 10 30 50 100		
		100 150 200 300	±1.0				
		500	±1.5				
0.08	±0.01	6.5 13 19 25 38 50	±0.5		※ 10 30 50 100		
		100 150 200 300	±1.0				
		500	±1.5				
0.10	±0.01	6.5 13 19 25 38 50	±0.5		※ 10 30 50 100		
		100 150 200 300	±1.0				
		500 600	±1.5				
0.13	±0.015	6.5 13 19 25 38 50	±0.5		※ 10 30	+2.0%	
		100 150 200 300	±1.0				
		500 600	±1.5				
0.18	±0.015	13 19 25 50	±0.5		※ 10 30	+2.0%	
		100 150 200 300	±1.0				
		500 600	±1.5				
0.20	±0.015	13 19 25 50	±0.5		※ 10 30	+2.0%	
		100 150 200 300	±1.0				
		500 600	±1.5				
0.30	±0.03	100 150 200 300	±1.0		10 30		
		500	±1.5				
		600	±2.0				
0.40	±0.04	100 150 200 300	±1.0		10 30		
		500	±1.5				
		600	±2.0				
0.50	±0.05	100 150 200 300	±1.0		10 30		
		500	±1.5				
		600	±2.0				
0.80	±0.08	100 150 200 300	±1.0		10		
		500	±1.5				
		600	±2.0				
1.00	±0.10	100 150 200 300	±1.0		10		
		500	±1.5				
		600	±2.0				

備考 1. ※の長さは100mm幅以上に適用
2. 600mm幅をこえる製品も製作可能

Table3 強化フィルム製品の寸法表

厚さ mm	幅 mm	長さ m
0.025	19 25 30 38 50 60 100	50 100
0.050		50
0.080		

2-1-3) 未焼成テープ(テープシール™)

PTFE粉末に比較的粘度の高い潤滑性の優れた押出助剤を加え予備成形物を作製し、押出機のダイスから押出す(ペースト押出法)。助剤が揮散しないように熱ロールで圧延し所定の厚さにし、乾燥によって助剤を取り除いた状態のものが未焼成テープである。未焼成テープは柔らかく、塑性変形するためネジの間隙に食い込んで潤滑とシールの両方の役目を果たすため、配管のつなぎ目などに用いられる。

Table4 テープシール™の寸法表

厚さ mm	幅 mm	長さ m
0.075	10	10
0.10	8	5
	13	5 10 15
0.15	20	10
0.20	25	

2-1-4) 多孔質PTFE膜(Sa-PTFE)



Figure1 Sa-PTFE製品

多孔質PTFEは、非粘着性・疎水性・耐熱性・耐薬品性・耐候性・低摩擦・撥水性・低誘電率などの優れた性質を有するPTFEを延伸して作られ、Figure2のような3次元に多孔質化された構造を示す。市場では一般的にe-PTFEとして呼称されるこの多孔質PTFEは、その多孔化技術により密度制御・孔径制御・透過制御を行うことが可能であり、PTFEの特徴を活かしながら様々な特性を持つ多孔質膜を作ることができる。

その製造方法としては一般的に乳化重合したPTFEファインパウダーを原材料として用い、ペースト押出しされた成形体

を延伸する手法が取られており、延伸温度や延伸倍率を制御することで様々な性質の膜を得ることができる。⁷⁾

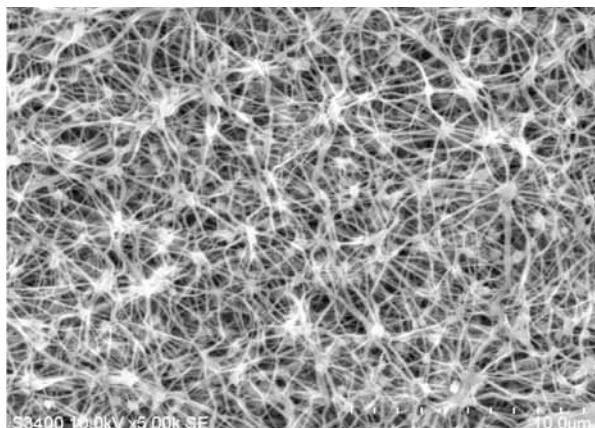


Figure2 e-PTFEの構造図(×5000)

この多孔質PTFEの応用用途は多岐にわたり、当社では孔径コントロールを行うことによる分離・ろ過用途で使用できるフィルター製品(Sa-PTFEベントフィルター)、また、密度コントロールを行うことで得られる柔軟なPTFEシートを用いたシール製品(バルフロン[®]ソフトシート、コードシール[®]ソフト)などを製品としてラインアップしている。

Sa-PTFEの用途としてはエアフィルター、ベントフィルター、フィルターバッグなどが有る。また、シール製品については一般的なガスケットの他、化学薬品タンクの窓シールやその柔軟さを利用したクッション材としても使用される。

Table5 Sa-PTFE代表特性

呼び孔径 ^{※1} (μm)	厚み(μm)	ガーレー ^{※2} ($\text{s}/100\text{cc}/\text{in}^2$)
0.3	25	13
0.5	4	6
1.0	15	3
2.0	13	1

※1 測定法：ガスフロー法 試液：Galwick

※2 JIS P 8117

2-1-5) PTFE ナノファイバー多孔質膜⁸⁾

ナノファイバーとは、繊維径が $1\mu\text{m}$ を下回る極細繊維を意味し、その繊維の細さゆえ、ミクロン繊維では考えられなかった以下のような特長を有することが知られている。

- ① 空気の抵抗が非常に小さくなる
- ② 比表面積が大きくなる

ナノファイバーの作製方法としては、様々な方法があるが、近年、エレクトロスピンニング法にて工業化がなされている。エレクトロスピンニング法の原理をFigure3に示す。

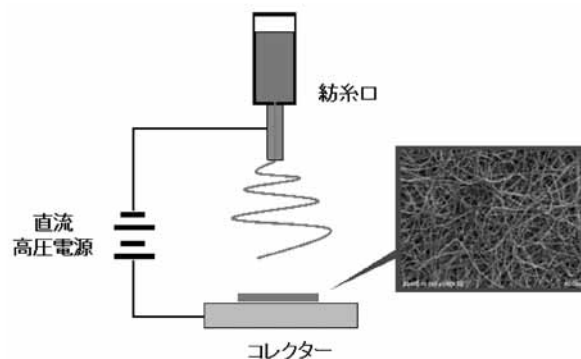


Figure3 エレクトロスピンニング法の原理

紡糸装置は、一般に直流高圧電源、紡糸口及び、アースされたコレクターから構成されている。高電圧が印加された紡糸口からポリマー溶液が一定の速度で押し出され、コレクターに到達する際には、繊維径がナノレベルまで減少することによりナノファイバーが得られる。

エレクトロスピンニング法では一般的に溶媒に高分子を溶解させた紡糸液を用意しそれを紡糸することで得られる。しかし、PTFEは溶媒に溶解させることが困難なため、エレクトロスピンニング法を用いて紡糸できない材料のひとつとされていた。

PTFEナノファイバーは、特殊なエレクトロスピンニング法によりPTFEディスパーションから作られた繊維である。100%PTFEからなるPTFEナノファイバー多孔質膜の製法技術については、米国ZEUS社が、世界ではじめて工業化に成功した。当社はZEUS社との協業体制の下、日本国内における用途開発を進め、その用途に合わせた製品改良を共に進めている。

Figure4にナノファイバー多孔質膜のSEM画像を示す。PTFEナノファイバーの繊維径は約 900nm であり、汎用不織布と比較するとその繊維径の細さが見える。

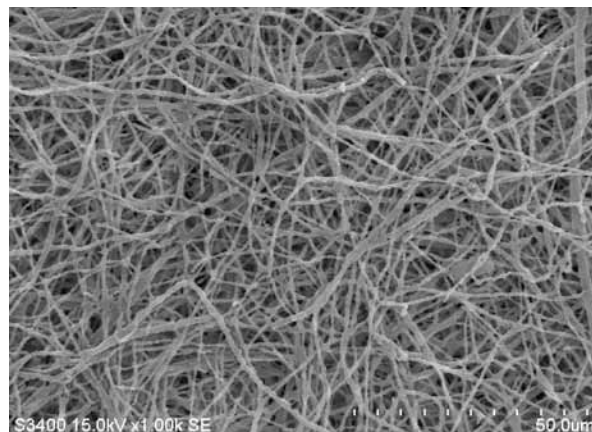


Figure4 ナノファイバー多孔質膜の構造図(×1000)

その形態と製法に起因するさまざまな特徴を有する。

- ① 低圧損で高通気性を実現
 - ・小繊維径化による抵抗の低減、不織布形態による高通気性
- ② 高い分級性能
 - ・繊維径のばらつきが小さく、平均流量径分布幅が小さい
- ③ 高耐熱
 - ・260℃まで収縮が小さく連続使用が可能
- ④ PTFE 100% バインダーレス
- ⑤ 高い耐薬品性
 - ・酸、アルカリ、有機溶剤で使用可
- ⑥ 撥水・撥油性
 - ・親水化(コーティングタイプ)対応可
 - ・他の材料(汎用不織布)との複層化にも対応
- ⑦ 紡糸液にナノ粒子を混合することで複合膜が作成可能

Table6 PTFE ナノファイバー多孔質膜 物性表

目付 [g/m ²]	平均 流量径 ^{※1} [μm]	バブル ポイント 細孔径 [μm]	ガーレー ^{※2} [s]	通気性 [L/min/ cm ² /psi]
24.1	1.6	2.5	1.7	3.2

※1 測定法: ASTM E 1294-89 試液: Galwick
 ※2 JIS P 8117

Table6にPTFEナノファイバー多孔質膜の物性を示す。測定の結果、ガーレー値が低く、高い通気性が得られることがわかる。

エレクトロスピンング法で得られたナノファイバーは、安定した繊維径となるため、ポアサイズのばらつきが小さく、フィルターに使用した場合は高い分級性能が期待できる。

膜厚は、ナノファイバーの堆積量を増すことで容易に調整が可能である。

2-1-6) キャスティングフィルム



Figure5 キャスティングフィルム製品

PTFEディスパージョンを金属ドラムに塗布し、乾燥後剥離して作るキャストフィルムは、フィルムに物理的な負荷を加えずに製造するため、分子の配向が起こらず、強度や光学特性

などに方向性が無いという特徴がある。

キャストフィルムは、1回の塗布では十分な厚さが得られないため、複数回の塗布を行う必要がある。このため、厚いフィルムの製膜には適さないが、平滑でピンホールレス、各層で組成を一部変更(顔料やファイラーの添加)できるなど切削フィルムとは全く異なる特徴を有する。

キャストフィルムは精密部品・半導体部品、コンデンサ誘電体、絶縁被覆、各種ベルトラミネート材、医療機器、多層用プリント基板プリプレグ材などに用いられる。

2-1-7) ファブリック(PTFE含浸ガラスクロス)



Figure6 PTTE含浸ガラスクロス製品

PTFEのテープ材やシート材は、切削の他にディスパージョンを多孔質フィルムや織布に含浸させることで製作される。

本項では、一般にファブリックと呼称されるPTFE含浸ガラスクロスについて紹介する。

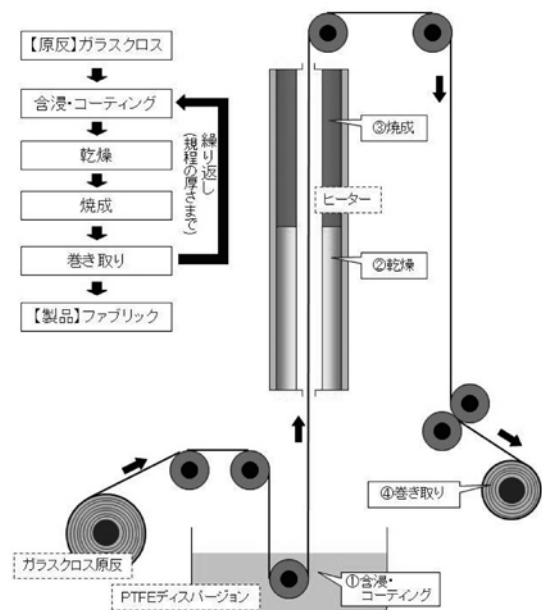


Figure7 ファブリック製造工程

ファブリックはFigure7に示すようにガラスクロスにPTFEディスパージョンに浸漬し、引き上げて乾燥し焼結することにより製造される。ただし、一度のサイクルで塗布できるディスパージョンの量は限られるので、所定の厚さまでこの浸漬-乾燥-焼成を何度も繰り返す。従って、基材となるガラスクロスと含浸量を調整することで、所望の厚さのファブリックを精度良く製造可能である。

ファブリックは電気絶縁用途の他、離型用途として使用される。特に、機械強度や寸法安定性に優れることから繰り返しの使用が求められる炭素繊維の成形時の離型やラミネート工程の離型、ヒートシーラーなどに良く使用されている。

また、食品用途としての事例も多く、特にパンや 피자 生地の搬送ベルトやファストフードの厨房などで頻繁に使用されている。欧米では家庭用のオープンシートや、フライパンシートといった用途もある。

さらに、軽量で耐久性・耐候性に優れることから膜材としても有用で、近年、商業施設や駅舎、興業施設などの屋根材として盛んに使用されている。

前述の通り、ファブリックは基材(ガラスクロス)の厚さやPTFE含浸量の調節が容易であるため、同じ厚さでも樹脂リッチにして平滑性や耐久性を向上させたグレードから、逆に表面をエンボス状としたグレードまで用途に応じた提案が可能である。

また、原料のディスパージョンにはフィラーや顔料を混合することができるため、着色グレードや帯電防止グレードなどの付加価値を付けたものや、基材となる織布をメッシュ状にすることで通気性を持たせたもの、アラミド織布を使用した強靱なファブリックの製造も可能である。

2-2) 表面処理

非粘着性はふっ素樹脂の代表的な特性の1つである。ふっ素樹脂の表面に接着できるようにするには2つの方法がある。その1つはふっ素樹脂表面を特殊処理により、接着可能な面に改質する方法であり、もう1つはふっ素樹脂同士、または、熔融粘度の低いふっ素樹脂(PFA、FEPなど)を用いて、熔融熱圧着する方法である。

【一般的な表面処理方法】

(1) 化学的処理

処理液の種類

- ① 液体アンモニア+金属ナトリウム溶液
- ② (ナフタレン+テトラヒドロフラン)+金属ナトリウム溶液
金属ナトリウムの液体アンモニア溶液中にPTFE成形品を

浸すと表面から反応してふっ素はNaFとなり取り除かれ炭素を生成し表面は接着可能になる。

いずれも処理時間により表面が淡褐色ないし黒褐色に変わる。表面処理層の深さは約0.001mm以下である。

表面処理面を紫外線にさらすと処理効果が徐々に低下するため遮光し、処理面を保護する必要がある。

(2) 電気的処理

電気的処理の種類

- ① スパッタエッチング処理
- ② プラズマ処理

スパッタエッチング処理は放電などによりイオンを発生させ、これをふっ素樹脂表面に当ててエッチングする方法である。

表面は微細な針状、または尖塔状の突起が形成され、アンカー効果により接着性が向上する。処理面の変色はない。

この他、PTFEフィルムに真空下金属蒸着したり、不活性ガスのプラズマ放電処理によって接着性を高めることも可能である。

3. 複合化

ふっ素樹脂は純粋性や非粘着性、滑り性が評価され各分野で使用されているが、一方で寸法安定性や機械強度の問題から十分な性能が発揮できず単体で使用できない分野が散見される。このような場合は、金属やゴムといった異材質との複合化をすることで解決がされるが、ふっ素樹脂の非粘着性のため従来はこれらの材質と、ふっ素樹脂を直接結合させるのは困難とされてきた。

最近、特殊な条件で処理することでふっ素樹脂を金属やゴム、その他樹脂と直接結合させることが可能となりつつあり、新たな展開が期待できるようになってきている。

3-1) 金属-ふっ素樹脂ラミネート

従来、ふっ素樹脂(特にPTFE)を金属に一体化するためには、①粘着剤による貼付け、②PTFE・PFAなどの吹き付け(コーティング)、といった方法が採用されてきた。しかし、粘着剤を使用した場合は純粋性が失われることや、ふっ素樹脂本来の耐熱温度まで使用できないこと、一方、コーティングは厚い樹脂層が得られない、摩耗や脱落が多い、ピンホールが存在するといった問題がある。

金属板にふっ素樹脂をラミネートした本製品は肉厚(～0.2mm)で充実した構造を有するフィルムを強固に結合させており、従来のコーティング品の弱点を大幅に改良すること

が可能となっている。例えば、フライパンを例にすると従来の5～10倍以上の耐摩耗性を有することが判明している。

現状では食品関連、とりわけパンやケーキの焼型用途においてはコーティングの劣化が恒常的な問題になっているが、この手法により交換頻度の延長が可能となり、大幅なコスト低減を提案できる。



Figure8 PTFEラミネート製品の一例

本製品は、打ち抜きや絞り加工も可能であるため、OA用途や軸受材料などへの展開も期待できる。

3-2) ゴム-ふっ素樹脂ラミネート

未加硫ゴムに対してふっ素樹脂をラミネートすることより、樹脂とゴムを一体化させることができる。通常、PTFEを熱プレスで離型に使用する場合、PTFEのみではクッション性が足りず、シリコンゴムを併用することが多いが、一体化させる事で取扱の簡略化が期待できる。

他にも、一体成形時の金型を設計することでPTFEを被覆させたゴム栓やパッキンなどへの応用も可能である。



Figure9 ゴム-PTFEラミネート製品の一例

3-3) 粘着材-ふっ素樹脂(Sa-PTFE膜)

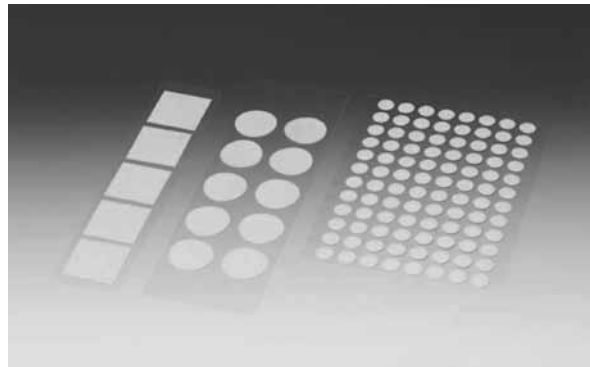


Figure10 Sa-PTFE ベントフィルター

複合化の応用として、2-1-4項に記載の多孔質PTFE膜と高い粘着力を持つ粘着層を一体化したSa-PTFEベントフィルター製品を開発した。

Sa-PTFEベントフィルターは高度にコントロールされた微細孔とPTFEの持つ低表面エネルギー性により、外界からの水滴やパーティクルの通過を防ぎつつ、その通気性による内圧調整を両立したフィルターとして、センサー、アンテナ、その他電子機器の防水・防塵・内圧調整に高い信頼性を発揮する。

Table7 Sa-PTFEの製品ラインアップ

● Sa-PTFE 膜単体タイプ(薄物)

VQ品目	V7BT59APVA	
	WN025	WN035
厚み	0.02mm	0.03mm
ガーレー数	7-10 sec	11-15 sec
初期透過圧力	>14.2 psi	

● Sa-PTFE 膜単体タイプ(厚物)

VQ品目	V7BT59APVL			
	WN240-G1	WN240-G2	WN240-G3	WN170
厚み	0.24mm			0.17mm
ガーレー数	10-13 sec	6-9 sec	2-5 sec	11-12 sec
初期透過圧力	≥ 8.5 psi			≥ 5 psi

3-4) その他

ふっ素樹脂と異材質との複合化は様々な用途が期待できる。以下に一例を挙げる。

- ◆ PTFE-PIフィルム
ポリイミドヒーター材料、PTFEフレキシブルケーブル材料
- ◆ PTFE-銅箔
銅張積層板(高周波基板材料)
- ◆ PTFE-アラミドフィルム
絶縁材料(高電圧材料)

4. 参考文献

- 1) プラスチック加工技術便覧編集委員会編、プラスチック加工技術便覧
日刊工業新聞社 (1987)
- 2) 黒川孝臣編、ふっ素樹脂ハンドブック、日刊工業新聞社 (1990)
- 3) ふっ素樹脂デュボンテフロン実用ハンドブック
三井・デュボンフロケミカル株式会社(2011)
- 4) ダイキンふっ素樹脂ハンドブック、ダイキン工業株式会社 (2009)
- 5) バルカーハンドブック、日本バルカー工業株式会社 (2010)
- 6) 荒木義男、バルカーレビュー Vol5, No.8 (1961)
- 7) 膜 (MEMBRANE)、26 (3)、141-147 (2001)
- 8) 辻和明、瀬戸口善宏 バルカー技術誌、No.23 13-15 (2012)

(Abstract)

Fluororesin film, sheet and adhesive tapes are using in different application, e.g. from electronics to food, medicine, semiconductor, automobile or aviation industry. Nowadays, "mold release", "fixation", "protection", "wrapping" are not the only requirements but sophistication, technical and supporting strength beyond existing framework are also expected from the angle of thinning, the weight saving, the environment protection and the safety.

We will introduce technology and the line-up of film and sheet which can meet these growing expectations in this report.

Keywords:

fluororesin film

(摘要)

从电子产品到食品、医药、半导体、汽车飞机行业，氟塑料薄膜，密封件，胶帶被广泛使用。它们不仅用于[脱模][固定][保护][包装]用途，而且从更薄，更轻，环保，安全的观点出发，还被要求具备各种高性能，超越现有框架的技术力和辅助效果。在本稿中，介绍本公司对应这些要求开发的薄膜密封技术和产品群。

关键词:

氟塑料薄膜



北島 賢宏
機能樹脂事業部
営業部