

PTFEのイオンビーム処理技術

1. はじめに

PTFE (ポリテトラフルオロエチレン)に代表されるふっ素樹脂は、優れた耐薬品性や撥水性で良く知られた素材ではある。しかし、その優れた安定性のために接着が困難であり、応用範囲が限られている一面がある。PTFEに接着性を付与する接着処理として、金属ナトリウムを用いた表面処理が挙げられる¹⁾。この処理方法は、非常に良好な接着強度が得られることから現在主流の処理方法である。この処理方法の課題を強いて挙げれば、処理面の茶褐色への変色を伴い外観を重視する用途や製品には適用が難しいこと、処理後の経時や直射日光などの照射によりその接着効果の劣化が見られることである。

筆者は、医療用のゴム栓を製造・販売する部署に所属しており、注射器やバイアル瓶に使用されるゴム栓の開発を行っている。これらのゴム栓は注射液(薬液)と直接触れることから素材や配合としての安全性が求められるとともに、製造工程において異物の混入・付着は許されず、厳しい外観検査などが実施される。ゴム栓の表面を化学的に安定なPTFEフィルムでラミネート(接着)出来れば、薬液への安全性では大きなメリットが得られるが、金属ナトリウムで接着処理されたPTFEフィルムではその色味や色むらなどから外観検査上困難を伴ってしまう。

そこで筆者は着色のない接着処理方法を探索し、良好な接着強度を持つ処理方法を開発・実用化出来たことから、その処理方法をこの場を借りて紹介したい。

2. 開発した処理方法の特徴について

PTFEへの接着処理方法は、上に述べたように金属ナトリウムを用いた方法が代表的である。そのメカニズムとしては、金属ナトリウムの錯体を含む処理液をPTFEと接触させることで、その接触面の炭素-ふっ素結合からふっ素を引抜き、代わりに活性の高い水酸基(-OH)やカルボキシル基(-COOH)

を導入していると考えられる。これらの官能基が良好な接着強度をもたらすものの、処理面は純粋なPTFEとは異なる化学組成になっており、その着色は避けられない。またこれらの表面の活性基は、経時的には化学変化し、もしくは素材内部に潜り込むとされており、長期的には接着強度の低下をもたらしてしまう。

筆者は、上記のメカニズムから、化学的な処理方法では着色のない接着処理は困難と考えた。よって、物理的な接着方法の検討を実施し、イオンビームを照射することでPTFE表面を粗面化出来ること、この粗面に被接着材が入り込むこと(投錨効果)で良好な接着強度が得られることを確認出来た²⁾。

Figure1、Figure2に処理前後のPTFEフィルムの状態を示す。Figure1は外観写真であり、処理による着色は見られず、外観上ほぼ変化がない。Figure2は、処理面のSEM(走査電子顕微鏡)観察結果であり、低倍率観察では未処理のフィルムと違いは判らないが、高倍率観察ではミクロンサイズ以下の微小な突起状の構造が出来ていることが確認出来る。これら一つ一つの凹凸と被接着材が入り込むことにより良好な接着が得られると考えている。






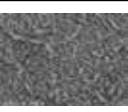
フィルムの着色	未処理	開発技術： 処理後	従来技術： Na処理 処理後
外観			
元素組成 (ESCA)			
C	33.3	40.1	77.0
F	66.6	58.0	6.4

Figure1 未処理PTFEフィルムと処理済みPTFEの外観写真、及び、処理面元素組成

観察倍率	×1,000倍	×5,000倍	×10,000倍
外観			

処理面のSEM観察画像：処理面を白金蒸着後に観察

Figure2 新規手法での処理済みフィルムのSEM観察画像

イオンビームを照射するとなぜこのような微細な構造が出来るかに関して、当初はイオンビームがぶつかった影響で、表面を微小に削る作用であると考えていたが、実際はPTFEの自己組織化の効果もあり微小な凹凸が形成されているようである。

照射するイオンとしては、処理による化学的な変化を避けるために不活性なアルゴンを選択している。Figure1には処理前後にてフィルム表面の元素比率をESCA (X線電子分光分析)にて求めた結果を示している。酸素などによる若干の官能基の導入が見られるが、元のフィルムに近い組成を保っている。この結果、処理後の変色がない処理が可能となっており、後述する試験において長期間経時での劣化が見られない結果にもつながっていると考えている。

なお金属ナトリウム処理を含む多くの接着処理では、処理面への官能基の導入などにより親水化し、水への接触角が小さくなる傾向を示す。本処理法の場合、官能基が導入されないで本来のPTFEの疎水性を保っており、むしろ表面の微小な凹凸により見かけの水への接触角は増大する結果を示す。

3. 接着性能に関して

上記の接着処理済みPTFEフィルム(厚み0.06mm)とゴム(ブチルゴム配合)との接着強度の結果をTable1に示した。

Table1 処理済みフィルムとゴムの加硫接着強度

接着処理	開発技術 (イオンビーム処理)	従来技術 (Na処理)	参考: 未処理
剥離強度 (N/mm)	>2.5	>2.5	0.2
破壊形式	フィルム破断	フィルム破断	(剥離)

接着後のフィルムーゴムをダンベル4号形状にて切り出しを実施後、オートグラフにて180°剥離強度を測定結果

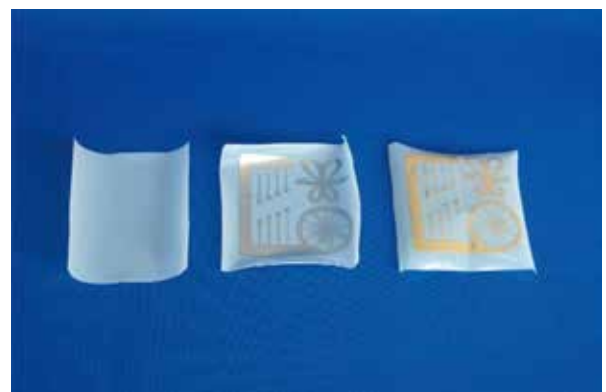
試験片は、処理済みのPTFEフィルムと未加硫ゴムシートを重ねて金型に設置し、ゴム成型では通常の加硫条件(170℃、5分、10MPa)にて、コンプレッション成型にて作成した。金属ナトリウム処理品と同等の良好な接着強度が得られており、当社では薄手のフィルムを使っていることから、とくにフィルム側が破断する接着強度が得られている。

接着処理のメカニズムから、処理面の微小な凹凸に被接着材が入り込めば、被接着材の組成(配合)によらず良好な接着強度が得られると期待出来る。実際に当社の種々のゴム配合(EPDMゴム、天然ゴム、NBRゴム、シリコンゴムなど)に対してもほぼ同様の接着強度が得られている。ゴム成型時の高温・高圧により、流動性を増した未加硫ゴムが処

理面の微小な凹凸に押し付けられ加硫することで、良好な接着が得られていると考えられる。樹脂(PP、PEなど)や熱可塑性エラストマー(スチレン系、オレフィン系など)に対しても同様の工程にて接着出来ることを確認している³⁾。

ふっ素樹脂はその優れた電気特性から高周波基板の素材として応用されている。Figure3は接着処理済みPTFEフィルムの表面に低温焼成の金属ペーストを印刷後、焼成を行った様子であり、同じく良好な接着が観察出来た。

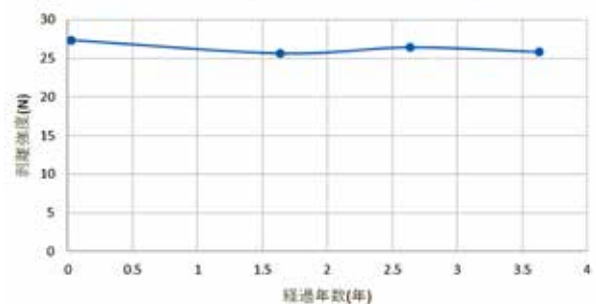
処理後の径時変化の確認として、処理済みPTFEフィルムを単体で室温保管した後、ゴムと加硫接着したサンプルの剥離試験結果をFigure4に示している。



左:接着処理のみ、中央:銀ペースト、右:金ペーストとの接着事例
市販の金属ペーストをPTFEフィルムに塗布し、焼成し接着した事例

Figure3 金属ペーストとの接着実施例

処理済みフィルム保管後の接着・剥離強度



処理後のPTFEフィルムを一般環境にて保管後にゴムとの加硫接着を実施し、剥離強度の測定を実施。試験片の調整方法は社内法にて、Table1の剥離強度とは異なる。

Figure4 長期保管後の接着強度テスト

処理後3年以上経過した処理済みフィルムでも接着力の低下は見られなかった。なお、社内での使用方法を想定した試験方法でのテスト結果のため、Table1の剥離強度とは異なる数値となっている点をご容赦頂きたい。また、実製品(医療用ゴム製品)での評価においても、製造後3年の室温保管試験や相当する加速試験において、接着性における不具合は確認されていない。

4. 接着処理機に関して

当社では、2011年から試作用のバッチ式処理機を導入し、現在は量産用にロールtoロール処理機を運用している。ロールtoロール式では、幅470mmまで処理出来る仕様としている。バッチ式の試作機も同様サイズのフィルムシートを処理する目的ではあるが、ジグの交換などにより数cm程度の高さのある部材も処理することは可能である。

5. おわりに

前述までのように、当該技術を用いたPTFEフィルムはアンカー効果による接着手法となる。このため、従来の金属ナトリウムにて処理をしたフィルムとは異なり、被接着物の組成に関

わらず強い接着強度を得ることが可能となった。加工性の良さや無着色な外観を活かした応用製品として、接着処理済みPTFEに接着層をコーティングした無着色のPTFE粘着テープをはじめ、搬送用ゴムベルトや半導体製造装置のライニング用途として熱可塑性樹脂との複合化といった用途展開を(株)バルカー殿に進めて頂いている。

最後になるが、この様な執筆の機会を与えて頂いた(株)バルカー殿に感謝を述べたい。

6. 参考文献

- 1) 富安 利光：バルカー技術誌, No.27, 10-12 (2014)
- 2) 特許第4908617号
- 3) 特許第5658135号



中野 宏昭

住友ゴム工業株式会社
ハイブリッド事業本部
アジアメディカルラバービジネスチーム