

PTFEの状態分析

1. はじめに

本報ではPTFEの製造時に必要となる材料、及び製品の状態分析技術に関して報告する。本技術内容に関しては、国立研究開発法人産業技術総合研究所(以下：産総研)との共同研究成果¹⁾であり、この新たな評価技術の活用に関して紹介する。

2. PTFEに関して

2-1) バルフロン®製品と加工原料

エンジニアリングプラスチックの一つとして有名なPTFE (polytetrafluoroethylene)は、化学的に安定な樹脂素材であり、耐熱性、耐薬品性に優れ、様々な用途で使用されている。当社でもバルフロン®製品として、多くのPTFE製品を製造・販売をしてきており、非常に多くの原料を取り扱ってきている(Figure1)。



Figure1 バルフロン®製品群の例

安定な材料として知られているPTFEではあるが、加工前においては実は繊細な原料であり、目的とする性能を担保するためには、その取り扱いが非常に難しい。加工前の原料

の粉末はファインパウダーとモールドイングパウダーの2種に大きく分けられるが、それぞれでハンドリングや加工時の注意点が変わってくる。また、その材料もPTFE原料の製造メーカー毎で少しずつその特徴も違っているため、その取り扱いには更に注意が必要となっている。特に取り扱い方法や選定に関しては、古くからのノウハウが存在しているが、その多くは経験と勘所より判断されてきている所もあり、この知見の理解が重要となってきた。

2-2) PTFEの特性の把握に関して

製造に関わる代表的なPTFEの性質の一つとしては、PTFEの線熱膨張係数があり、PTFEの相転移点が20度付近にあり体積変化として約1~2%を生じるため、正確な寸法安定性を出す時にはこの管理が重要となってくる。また、成型加工時の残留応力を含む素材は、切削加工時の摩擦熱、もしくは切削後の経時変化により変形が生じることが知られている²⁾。

2-3) PTFEの結晶学的特性の把握

今回の産総研との共同研究においては、PTFEの結晶学的特性に注目し、X線結晶構造解析(XRD)を用いて評価を行った。一般的にはあまり知られていないPTFEの結晶構造とその内容に関して報告する。

3. PTFE結晶相と繊維化に関して

PTFEは、温度と圧力条件に依って四種の結晶構造を持つことが知られている(Figure2)¹⁾。

常温近傍においては、温度変化に伴ってII→IV→I相と状態変化が生じることで、2-2で述べた膨張が発生する。またIV相に関しては、原料粉同士の摩擦発生時などに繊維化が生じやすく、繊維化がその後の成形性に影響することが明らかにしている。

Figure3にIV相の結晶構造を示す¹⁾。

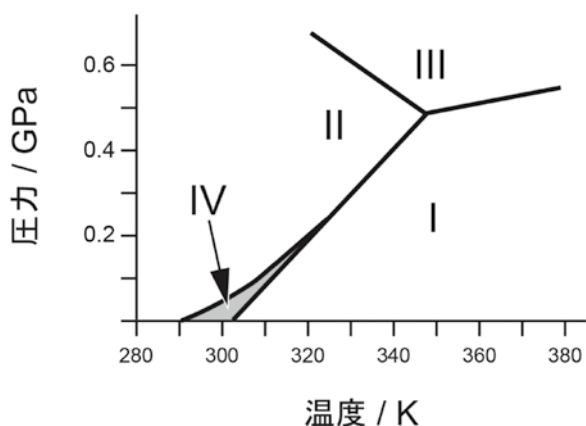


Figure2 PTFEの結晶相

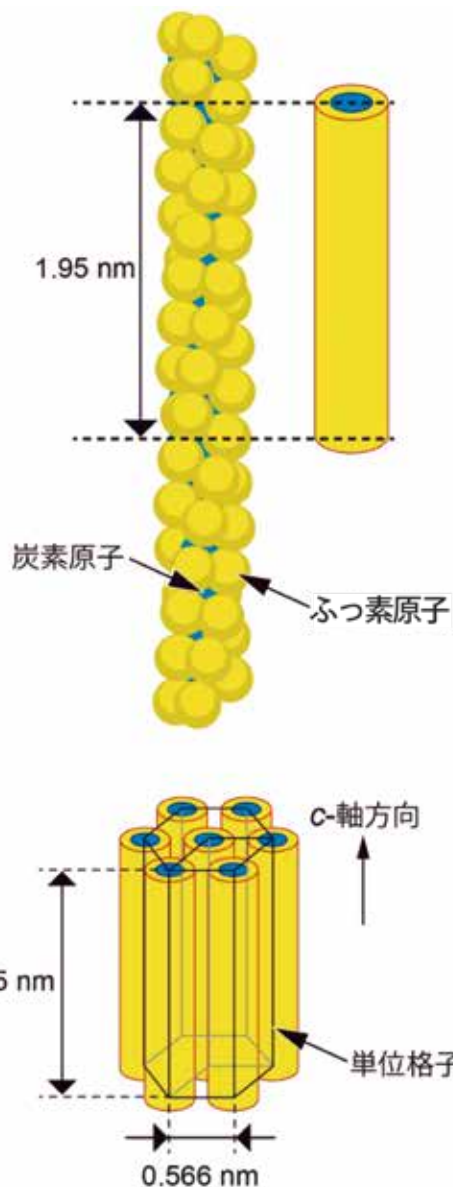


Figure3 PTFE (IV層)の結晶構造

また、原料粉同士の摩擦などによる剪断力を受けると、結晶のc軸方向に分子鎖がずれることで繊維化が生じる (Figure4)。

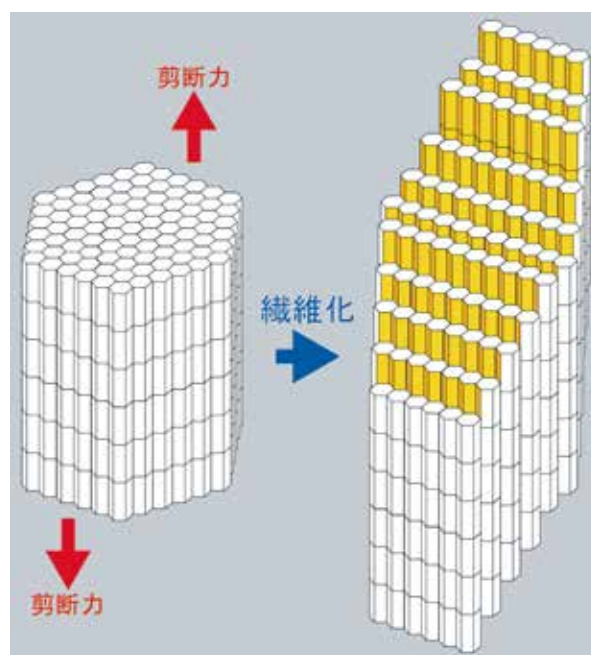


Figure4 PTFEの繊維化

4. 分析サンプルと成形性に関して

今回はダイキン社製のファインパウダーとモールドイングパウダーを用い、Table1に示すサンプルを調整し、XRDを用いてその結晶性に関する分析評価を行った。

Table1 分析用サンプルと成形性

サンプル種類	サンプル名称	成形性
ファインパウダー		
原料粉	F-1	◎
型成形後	F-2	△
剪断処理後	F-3	×
モールドイングパウダー		
原料粉	M-1	○
造粒粉	M-2	△

ファインパウダー原料であるF-1のXRDパターンをFigure5に示す。

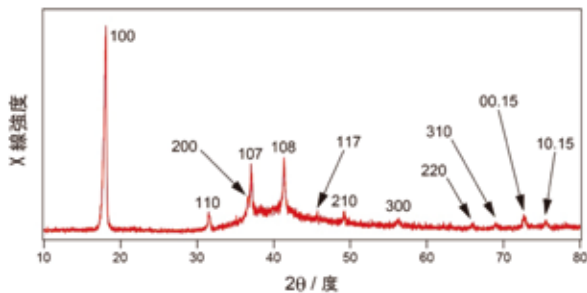


Figure5 ファインパウダー (F-1)のXRDパターン

このXRDパターンが、加工を経て(F-2、F-3)どのように変化するか、また取り扱い性が異なるモールディングパウダー(M-1、M-2)とどのような違いがあるかを解析した。その結果、XRDパターン中に存在する各種ピークの中で、107、108となるピークの強度が成形性の良し悪しと関連することが確認出来た(Figure6)。

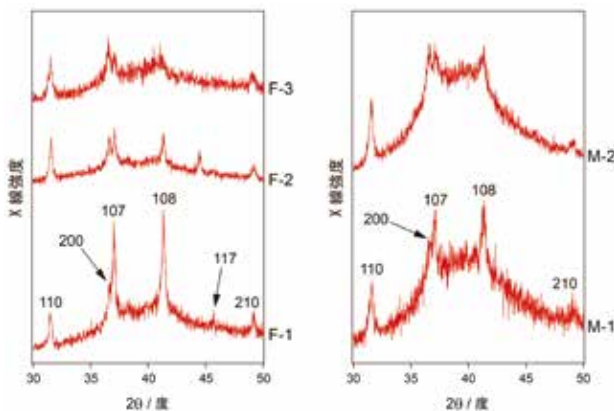


Figure6 各サンプルのXRDパターン

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた微細構造観察により、各サンプルの繊維化状態を評価した(Figure7、8)。

各サンプルのXRDパターンとSEM画像の解析結果より、PTFEの繊維化の進行度はPTFE結晶のXRDパターンにおける107、108ピークの変化量とおおむね一致することが見て取れる。これにより、XRDパターンが成形前後や各種材料の成形性しやすさの指標として活用出来ることが分かった。

また、社内的には繊維化が生じないと言われているモールディングパウダーではあったが、ハンドリングによって変化していることをXRD測定、及び微細構造観察の双方で確認することが出来、社内にある取り扱いのノウハウとも整合性が付くことが技術的に初めて確認出来た。

なお、ここで紹介することは出来ないが、その他の評価方法と本XRD評価法を組み合わせ総合的に判断することで、製造元や原料グレードの違いに依る成形性の違いなども数値的に確認することが出来た。また、特定の物性項目において、最終加工物での違いも確認することが出来た。

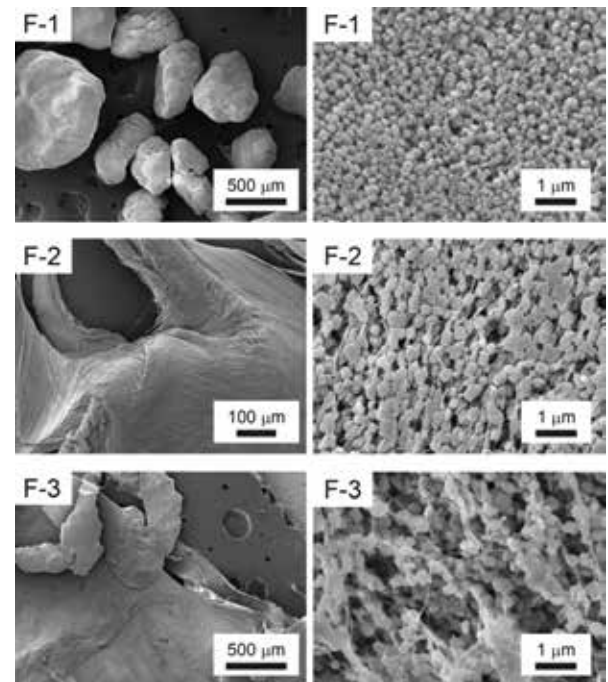


Figure7 ファインパウダーの微細構造

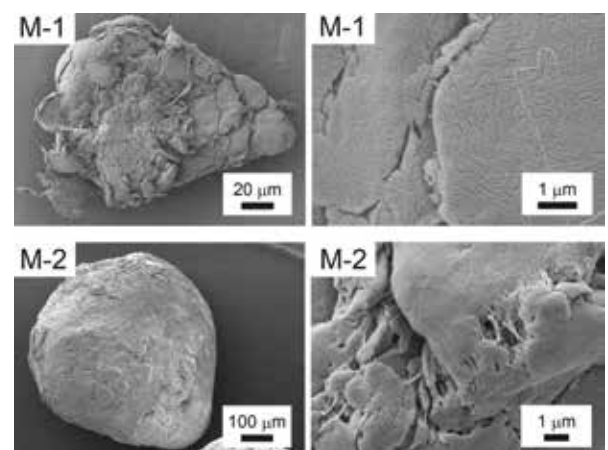


Figure8 モールディングパウダーの微細構造

5. 分析技術の活用例

当社では純粋なPTFE材料だけではなく、様々な用途に向けた充填剤入りの素材の製造・販売も行っている (Figure9)。



Figure9 充填剤入りバルフロン®製品例

新たな充填剤や製造法の研究開発をしていく上で、本分析手法は、最終加工品を作る前から材料の良し悪しや成形性の推測を行うことが出来るため、新たなコンパウンドの検討時に効果的な評価方法となっている。特に少量のサンプルから全体像を推測することが出来るため、開発時のPTFEの使用量を削減することが可能となる。

具体的な研究開発例の一つとして2022年より産総研と共同研究を行ったPTFEとCNTを配合したコンパウンドに関してここで紹介する。今回得られた知見を活用することで、繊維化が生じがたい材料配合を行うことが出来ている (Figure10)。本来、ナノ粒子とPTFEのコンパウンド材料の製作には、均一分散化のために大きな攪拌力が必要であり、PTFEの繊維化が生じやすく、コンパウンド配合が出来たとしても成形性を持たない原料となってしまう。だが本評価に基づいて配合方法を工夫することで、繊維化の発生を抑えることが出来、新たな特性を持つ材料検討を行うことが出来た。

6. おわりに

今回、PTFEの結晶構造に着目し、成形性と深いつながりがあるPTFEの繊維化を評価・指標化することで、加工時に判断が必要となるPTFEの状態見極め技術確立を達成した。

特にこの内容は社内のノウハウとの結びつきも強く、材料となるPTFEの状態分析から、加工時の成形性の予測、また

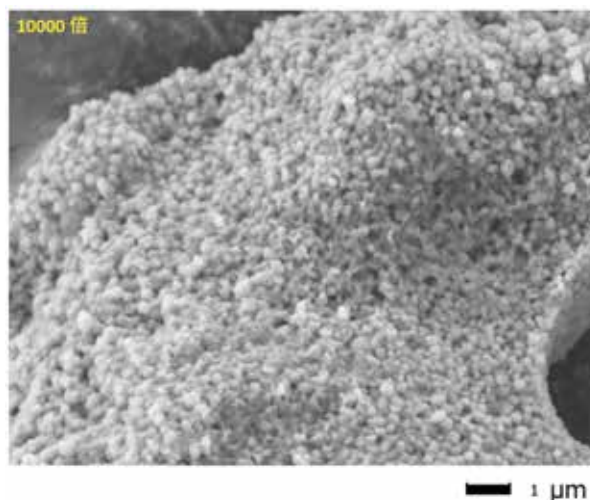
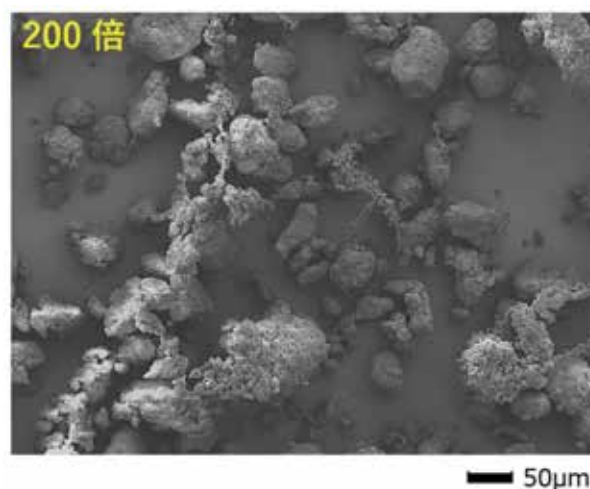


Figure10 繊維化が抑制されたCNT/PTFEコンパウンド

加工後のPTFEの物性確認など広い範囲で適応させられることが出来た。

また、本内容を応用することで、ナノ粒子とPTFEのコンパウンド製作などの新たな研究実務への活用も出来ており、今後は効率的な試験を行うことで、新たなアイテムを創出していきたいと考えている。

7. 参考文献

- 1) Kimiyasu Sato, Yuichi Tominaga, Yusuke Imai, Tomoaki Yoshiyama, Yasushi Aburatani, Polymer Testing, 113,107690 (2022)
- 2) 川井成子、太田伸幸、バルカー技術誌, No.32, 19-21, (2017)



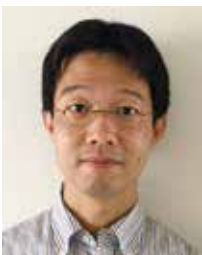
吉山 友章

株式会社バルカー
技術総合研究所



中里 聡

株式会社バルカー
技術総合研究所



今井 祐介

国立研究開発法人
産業技術総合研究所
材料・化学領域
研究グループ長



佐藤 公泰

国立研究開発法人
産業技術総合研究所
材料・化学領域
主任研究員



富永 雄一

国立研究開発法人
産業技術総合研究所
材料・化学領域
主任研究員