

論文の内容の要旨

論文題目 放射線による新規なフッ素系樹脂の創出とその応用
*Radiation induced synthesis of new fluoropolymers
and their applications*
氏名 池田 重利

第1章および第2章 研究の経緯と背景

本研究の基礎となる「放射線によるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の架橋」は1989年に始まり、そして世界に先駆けてPTFEの架橋に成功し、1992年に「PTFEの架橋」は発表された。それまでPTFEの架橋は、化学架橋あるいは放射線架橋のいずれの手法によっても不可能とされてきた。しかし酸素不在下でなおかつPTFEを熔融状態で照射することにより、PTFEにY字型の架橋構造を形成することが明らかとなった。架橋PTFEはパーフルオロ樹脂でありながら3次元構造を有する極めて稀な材料であり、高機能あるいは高性能材料として期待される。また「架橋は不可能」とされてきたPTFEが架橋することが明らかとなり別のアプローチによるフッ素樹脂の架橋が他の研究者によっても進められている。過去概念が覆りパーフルオロ樹脂への架橋構造付与の可能性が広がっている。

研究の目的と意義

不可能とされてきたPTFEの放射線架橋が達成されたことの意義は大きい。過去の研究報告を見直し、そしてまた重要視されていなかった事象に新しい可能性を見出すに至った。本研究は第3章および第4章においては今までにないアプローチから新しい架橋構造を有するフッ素樹脂を創出する。第5章においては架橋PTFEを応用利用する上で、把握すべき材料特性の中で、基本的かつ重要である耐熱性を明らかにする。第6章においては、架橋PTFEの優れた耐摩耗性が発揮され、応用利用できる可能性が高いコーティングに着目し、その特性を明らかにする。

第3章 TFEモノマーの低温固相重合による架橋PTFEの生成

3-1目的

TFE (テトラフルオロエチレン) を低温固相状態で放射線照射してTFEから直接架橋構造を有したPTFEを生成させる。

3-2実験方法

ガラスアンプルに入れたTFEを液体窒素で凍結し、 10^{-2} Paまで真空脱気して溶封した。その後、 γ 線により室温、 -78°C および -196°C (液体窒素) の温度でそれぞれ照射した。得られた生成物について状態観察、光学特性分析、熱特性分析および構造解析を行った。

3-3結果および考察

収率および状態観察: -196°C においては700kGyの照射でも収率は2.0%に過ぎず、線量に対して飽和した。また得られたPTFE粉体の平均粒径は $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度であった。

熱特性: -196°C で照射すると線量の増加に伴い、結晶融解温度および結晶融解熱量が低下した。線量を高めるに従い結晶サイズが低下し、PTFEが低結晶化したことが示された。

光学特性: -196°C で重合したPTFEは、市販PTFEよりも高い透過性を有する。熱特性の場合と同様に、 -196°C で重合したPTFEは結晶サイズの低下、低結晶化の進行が示唆された。

^{19}F NMRによる構造解析: 市販のPTFEにおいては $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ 帰属される -122ppm が唯一のピークであるのに対して、 -196°C で重合したPTFEには複数の新しいピークが発現した。特に -184ppm 、 -109ppm 、は3級炭素の存在を示すシグナルが観測され、Y字型の架橋構造が

形成されていることが明らかとなった。また架橋点の生成G値は2.9と求められた。またその反応メカニズムは通常のラジカル反応だけではなくトンネル反応など特別な反応機構が合わさっているものと考えられる。

2-4結論

TFEを -196°C の固相状態で放射線照射すると収率は約2%で飽和し、 ^{19}F NMR分析によりY字型架橋構造(ブランチング)が形成されていることを明らかにした。またその生成G値は2.9と見積もられた。熱特性解析および光学特性解析より -196°C の固相状態で照射して得られたPTFEは、線量の増加に伴い低結晶化が進行していることが示唆された。

第4章 アセトン溶媒中照射によるアモルファスPTFEの生成

4-1目的

アセトン溶媒中でTFEを -78°C で照射することにより新規な架橋構造を有するフッ素樹脂を生成させる。

4-2実験方法

ガラスアンプルにアセトンおよびTFE(10vol%)を導入した後、ガラスアンプルを溶封した。次に -78°C および室温において γ 線を照射した。照射後、重合生成物をアセトンで十分洗浄し、乾燥した後に重量を測定した。最終的に得られたPTFEについて状態観察、光学特性分析、熱特性分析、構造解析および摩擦摩耗試験を行った。

4-3結果および考察

収率および状態観察: -78°C においてアセトン溶媒中でTFEをガンマ線照射すると、僅か1.25kGyの極めて低い線量においてもゲル化が見られ、4kGyの照射において収率はほぼ100%に達した。また得られたPTFEの平均粒径は $0.2\mu\text{m}$ 程度であった。

熱特性: -78°C で照射すると線量の増加に伴い、結晶融解温度および結晶融解熱量が低下した。線量を高めるに従い結晶サイズが低下し、PTFEが低結晶化したことが示された。

光学特性: -78°C で重合したPTFEは、市販PTFEよりも高い透過性を有する。熱特性同様に、 -78°C で重合したPTFEは結晶サイズの低下、低結晶化の進行が示唆された。

^{19}F NMRによる構造解析: -78°C で重合したPTFEには市販のPTFEには見られない -130ppm および -138ppm のシグナルが出現した。これはエーテル結合を含む構造に起因するもので、酸素原子を介したY字型架橋構造(ブランチング)が形成されていることが明らかになった。

摩擦摩耗特性: -78°C で重合したPTFEの実用的な特性評価をピンオンディスク型の摩擦摩耗試験により行った。ピン摩耗量は極めて小さく(市販の低分子量PTFEの1/10以下)、無機系の固体潤滑剤である二硫化モリブデンに迫る特性を示し、得られたPTFEの優れた摩擦摩耗特性が明らかになった。

4-4結論

アセトン中でTFEを重合させると約4kGyの照射で収率は100%に達した。熱特性解析および光学特性解析より、得られたPTFEの低結晶化が示された。酸素原子を介したY字型架橋構造を有した新規なフッ素樹脂が生成することを明らかにした。また得られたPTFEが優れた潤滑特性を有していることを明かにした。

第5章 架橋PTFEの耐熱性

5-1目的

架橋PTFEを応用利用する上で基礎的かつ重要な特性である耐熱性を調べ、十分な耐熱性を有していることを明らかにする。

5-2実験方法

低エネルギー電子線照射装置により100kGy架橋PTFEを作製した。未架橋と架橋PTFEを空气中において種々の温度で加熱して機械的特性、熱特性、構造変化を調べた。

5-3結果および考察

機械的特性:種々の温度において空气中で加熱処理した未架橋と架橋PTFEの引張破断伸びの変化を調べた。架橋PTFEは未架橋よりも加熱劣化を受け易い結果となった。さらにこの試験結果から引張破断伸びが初期値の1/2になる時間のアレニウスプロットから、架橋PTFEの劣化の活性化エネルギーは $E=286\text{kJ/mol}$ と求まった。

熱特性:わずかながらではあるが架橋PTFEは未架橋PTFEよりも結晶化熱量がより多く増加する結果となった。分子鎖の切断が生じ、結晶化が進んだことを反映している。

FTIR分析:空气中において 350°C で1h加熱すると、架橋PTFEにはCOFに帰属される新しい吸収が 1890cm^{-1} に発現した。未架橋PTFEでは同条件でも吸収は発現しない。

^{19}F NMRによる構造解析: 350°C で加熱した場合、未架橋PTFEに比べて架橋PTFEは CF_3 の数が減少した。熱による分解・切断時に CF_3 分岐が外れているものと考えられる。

5-5結論

架橋PTFEには架橋処理時に切断を受けやすい CF_3 側鎖もまた形成されており、この CF_3 側鎖が外れることにより熱劣化を起こすものと考えられる。 CF_3 側鎖が外れて生成したラジカルは空气中の酸素と反応し、その後、ベータ切断を起こして材料の劣化を引き起こすと考えられる。しかしながらPTFEの連続使用温度である 260°C における寿命予測を活性化エネルギーから求めると約11年であり、十分な耐熱性を有していることが明らかになった。

第6章 架橋フッ素樹脂のコーティング利用

6-1目的

既存のフッ素樹脂コーティングを架橋処理することにより、優れた特性が発現することを明らかにする。

6-2実験方法

種々のプライマー(下地処理塗料)塗布した上にPTFEあるいはPFA系の塗料をトップコート(表層塗料)として塗布した。その後、低エネルギー電子線加速器により 340°C 、窒素ガス中において架橋処理を行った。架橋処理後に各コーティング膜の接触角測定、描画試験、碁盤目試験、鉛筆硬度試験、剥離試験、摩擦摩耗試験を行い、コーティング層の評価を行った。

6-3結果および考察

接触角は架橋の前後により大きな変化は見られず、描画試験および碁盤目試験においても架橋による有意な効果は確認されなかった。鉛筆硬度試験では架橋処理により硬度の低下が見られた。硬度の低下は、架橋構造の形成により結晶性が低下するためと考えられる。また接着強度測定試験においては、PFA系塗料を架橋処理した試料において未架橋よりも約30%の向上が見られた。ピンオンディスク型摩擦摩耗試験においては、架橋処理により動摩擦係数の低下し、摩耗痕の幅および深さが低減された。

6-4結論

密着性の向上は放射線照射によってコーティング層と基材界面の相互作用が高まったためと考えられる。また架橋処理により優れた耐摩耗性が発現することを明らかになった。耐摩耗性の向上は、架橋により3次元構造が形成され分子鎖の繋がりが強固になったことと低結晶化が進行して結晶バンドが小さくなったことに起因すると考えられる。フッ素樹脂子コーティングの長年の課題を、放射線による架橋処理で解決できる可能性がある。