

審査の結果の要旨

氏名 池田 重利

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は化学的、電氣的に他の高分子にはない魅力的な特性を持ち、広く使用されてきており、永年にわたり化学架橋あるいは放射線架橋のいずれによっても PTFE の架橋は不可能とされてきた。事実、PTFE は典型的な放射線分解型の高分子に分類されている。近年になり、極端な条件下、酸素不在で PTFE を熔融状態で放射線照射することにより、Y 字型の架橋構造を有する架橋体を形成することが発見され、新しい利用が始まっている。本研究では、更に一步進めて、PTFE の架橋体を、PTFE を経ずにモノマー(テトラフルオロエチレン: TFE) から直接生成する手法を開発し、架橋体の実用化重要項目のうち、熱特性とコーティング特性を選択し、実験的に検討したものである。

論文は七章からなり、第一章ではフッ素系樹脂の特徴と放射線重合、放射線架橋について概観しており、第二章で、上に述べた本研究の目的を設定している。

第三章では TFE を液体窒素温度の低温固相状態で放射線照射して TFE から 700kGy の照射でも収率は 2.0% に過ぎないが、平均粒径 1~10 μm 程度の PTFE 粉体が得られる。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、線量が高めるに従い PTFE が低結晶化することを述べている。粉体をシート成形して光学吸収を測定した結果、市販 PTFE よりも高い透過性を有し架橋体に共通する特性を示すことがわかった。さらに、架橋を確認するために、 ^{19}F NMR による構造解析を実施し、低温固相で重合した PTFE には複数の新しいピークの発現を確認している。新ピークは 3 級炭素の存在を示し、Y 字型の架橋構造が形成されていることを明らかにしている。しかし、架橋機構については明確にできず、今後の課題となったことを述べている。

第四章ではアセトン溶媒中で 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することに成功したことを述べている。ガラスアンプルにアセトンおよび TFE (10vol%) を導入した後、ガラスアンプルに溶封した。次に -78°C および室温において γ 線を照射した。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 μm 程度であった。光学吸収特定、熱分析から架橋体の形成が予想され、 ^{19}F NMR による構造解析を実施した。ところが、重合した PTFE には架橋 PTFE には見られないピークが出現した。これはエーテル結合を含む構造に起因し、酸素原子を介した Y 字型架橋構造が形成されていることを明らかにしている。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い、得られた PTFE の優れた摩擦摩耗特性が明らかになり、潤滑剤として高い性能を有し、実用材料として期待できることが述べられている。

第五章では架橋 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評価した結果を述べている。未架橋と架橋 PTFE を空気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。架橋 PTFE は未架橋 PTFE よりも加熱劣化を受け易いが、 260°C における寿命を予測すると約 11 年であり、十分な耐熱性を有していることを明らかにしている。空気中において 350°C で一時間加熱すると、架橋 PTFE には COF に帰属される新しい吸収が発現した。さらに、未架橋 PTFE に比べて架橋 PTFE は CF_3 の数が減少することから、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、生成したラジカルは空気中の酸素と反応し、その後、ベータ切断を起こし材料劣化を引き起こすと考えている。

第六章では架橋フッ素樹脂のコーティング利用を想定し、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かどうかを検討した結果を述べている。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、架橋処理を行った各コーティング膜を各種実用試験、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。接触角は架橋の前後に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。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は未架橋よりも約 30%の向上が見られた。ピンオンディスク型摩擦摩耗試験では、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。フッ素樹脂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ことを述べている。

第七章では本研究で得られた成果を総括している。

以上、本研究では PTFE の架橋体を放射線照射により PTFE を経ずにモノマーから直接生成する手法を開発し、さらに架橋体の実用化で重要と思われる熱特性とコーティング特性について検討したものであり、放射線・量子ビーム利用分野への寄与は大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる。