フッ素樹脂の高機能化・高性能化

フッ素樹脂は 1938 年の PTFE 発見以来、抜群の耐熱性・耐薬品性が利用され、現在、国内市場は 16,000 トンになった。その開発の歴史は PTFE の難成形性の改良が主であり、その結果、多彩なフッ素系樹脂群が開発された。また、それぞれの樹脂特有の電気特性・表面特性等の高機能性や力学特性の高性能等が見い出され、市場が拡大している。本稿では新規樹脂を含めて最近のフッ素系樹脂の開発動向を述べる。

松尾 仁

Masashi Matsuo

旭硝子(株)中央研究所

1. はじめに

まず、フッ素樹脂の高機能化、高性能化という表題であるが、耐熱性、耐薬品性、耐候性をさらに高めることを高性能化とし、それ以外の機能、例えば、圧電性、放射感应性、ガス選択透過性、生体適合性、低反射特性、非粘着性、撥水撥油性、防汚性等々を付与することを高機能化と定義できるものの、それだけでは不十分で、成形性、力学特性、透明性さらには環境保全のための水性化や廃棄物処理・リサイクル化を機能と定義づけるのか、性能と定義づけるのか必ずしも明確ではないが、ここでは取り上げていく。そして、主にフッ素樹脂の現状と展望について述べるが、フッ素ゴムについても触れる。

フッ素樹脂の国内需要は、1991 年に 16,000 トンといわれ、その内の 60% 以上が 1938 年に発見されたポリテトラフルオロエチレン (PTFE) である。PTFE は結晶化度が 70% と高く、熔融成形ができない。新フッ素樹脂開発の歴史はまさにこの PTFE の成形性を改良することがメインのターゲットであった。表 1 に示すように、TFE と結晶性を乱すコモノマーとの共重合体や、TFE 以外のフルオロオレフィン重合体が多種開発されたが、コスト・パフォーマンスの点で PTFE を凌駕できるポリマーが得られておらず、未だに PTFE が高シェアを維持している。ただし、表 1 に掲げたポリマーはそれぞれに PTFE とは異なった特長を有し、新市場を開拓しつつあり、また PTFE の市場も徐々に置き換えつつある。

ここでは、フッ素樹脂をパーフルオロ体と部分フッ素化体の二つのジャンルに分け、それぞれの高機能

化・高性能化の動向および今後の展望についてまとめる。

2. パーフルオロ体

パーフルオロ体は耐熱性・耐薬品性をはじめとしていわゆるフッ素樹脂のもつ特性は部分フッ素化体を凌駕するが、コストが高く、一般に力学特性が低い。樹脂として PTFE、PFA、FEP、さらには TFE/イオン交換基含有パーフルオロビニルエーテル共重合体が、ゴムとして TFE/PMVE 共重合体が知られているが、最近透明性の高い Cyclopolymer が開発された。

2-1. PTFE

PTFE の欠点は耐クリープ性、耐摩耗性、接着性および透明性が低いこと、さらには熔融成形できないことである。耐クリープ性で耐摩耗性の改良には充てん材入り PTFE が古くから開発されているが、最近、微量 (0.1%) のコモノマーを共重合させて耐クリープ性や透明性を向上させた変性 PTFE が注目されている²⁾。コモノマーとして、次に述べる熱熔融タイプの PFA と同じパーフルオロアルキルビニルエーテル (FVE) を用いた樹脂が市販された。また、大型成形品や複雑形状成形品の要求に答えるべく PTFE の難成形性をアイソスタチック (等圧圧縮) 成形法やブ

松尾 仁 旭硝子(株)中央研究所 (221 横浜市神奈川区羽沢町 1150) 化学品関連研究開発統括担当部長、工博 1971 年東大工学系大学院博士課程修了。同年旭硝子(株)入社、1987 年～89 年ポリウレタン市場開拓、1989 年より中研にてフッ素化学品新製品の開発に従事。＜趣味＞音楽、読書、水泳

Enhancement of Function and Performance on Fluororesin

表 1 フッ素樹脂の特性

	融点 (℃)	物理的性質				力学的性質		耐熱性	難燃性	透明性	耐薬品性			誘電率	
		比重	屈折率	吸水率	水の接触角	引張強度	弾性率	(常用,℃)	(O.I.%)		酸	アルカリ	溶剤		
パーフルオロ ポリ エーテル 樹脂	PTFE	372	2.17	1.35	<0.00	104°	kg/cm² 140～350 4000		260	95<	△	◎	◎	◎	2.1
	FEP	275	2.15	1.338	<0.01	114	190～220 3500		200	95<	○	◎	◎	◎	2.1
	PFA	310	2.15		0.03	115	280～350 6200		260	95<	○	◎	◎	◎	2.1
	CYP	—	2.03	1.34	<0.01	110	390 12000			95<	◎	◎	◎	◎	2.1
部分フッ素 化 樹脂	PCTFE	220	2.13	1.425	<0.00	84	320～420 10500 ～21000		150	95	○	◎	◎	○	2.3
	ETFE	270	1.73	1.40	<0.1	96	410～490 5000 ～8000		150	30	△	◎	◎	◎	2.6
	PVDF	156 ～178	1.76	1.42	0.04	82	385～490 8400		150	43	△	○	△	△～×	8.4
	FEVE	—	1.4 ～1.5	1.4	0.22	90	300～320 —		—	—	○	△	△	△	—
炭化水素系	ポリプロ ピレン	138 ～171	0.90	1.49	<0.1	—	330～420 11000 ～26000		100 ～120	18	△	×	×	×	2.2 ～2.3
	ナイロン6	231	1.13	—	1.3～2.0	77	710～840 10000 ～26000		80～120	24	△	○	○	△	3.1 ～3.5
	PMMA	—	1.19	1.49	0.3	78	650～720 31000		80	—	◎	△	○	△	2.6～3

◎非常に優れている ○優れている △使用可 ×使用不可

図 1 Cyclopolymer

ロー成形法等を PTFE 用に改良して適用する試みが盛んに行われている³⁾。さらに PTFE の優れた低誘電率、誘電正接および高周波特性を利用して PTFE 含浸ガラスクロスを積層させた多層プリント基板が衛星放送用アンテナに採用され、さらに携帯電話にも需要が見込まれている。課題は誘電特性と寸法安定性の両立であり、そのために SiO₂ リッチのガラスや石英ガラスがクロスあるいはフィラーとして用いられている。最近、低分子量 PTFE の応用としてカーワックスおよび超撥水表面金属複合体が話題を呼んでいる。前者の低分子量 PTFE 入りカーワックスは撥水性が高く特に高温での持続性に優れている⁴⁾。後者は、平均粒子径 4 μm の低分子量 PTFE 粉末の末端をフッ素化し、カチオン系界面活性剤を加えたニッケルメッキ浴中に分散し、新規な分散メッキ法により形成させた金属複合体であり、その表面は水の接触角 173° と

ほとんど完全に濡れない⁵⁾。

2-2. PFA, FEP

PFA は TFE と FVE, FEP は TPE とヘキサフルオロプロピレン (HFP) との共重合体で、いずれも熔融成形できる。PFA は PTFE より力学特性、透明性が優れているがコストが高い。FEP は PTFE に比して耐熱性および力学特性が劣る。しかし、前者は主にエレクトロニクス関連の耐食材料、後者は難燃性電線にそれぞれ独自の用途を見い出しており、着実に伸びている。最近、PFA は半導体の洗浄工程においてキャリアーや配管材料に用いられているが、その際微量のフッ素イオンが溶出することが問題になっていたが、ポリマー末端を安定化することで解決された。

2-3. TFE/イオン交換基含有パーフルオロビニルエーテル

TFE とカルボン酸基あるいはスルホン基含有パー

フルオロビニルエーテルとの共重合体が食塩電解用イオン交換膜として用いられ、国内の全塩素・アルカリの80%が本法により製造されている。現行のイオン交換膜を用いた場合、35%以上のカ性ソーダが製造できないため市場の流通濃度である48%以上のカ性ソーダを得るには濃縮プロセスが必須である。最近、高濃度で電流効率の高いカルボン酸ポリマーを陰極側電流効率発現層として用い、高濃度で官能基が経時的に分解するという問題点をカルボン酸ポリマー層の外側に濃度調整層を設けて解決した、50%カ性ソーダ直接製造法が開発された⁶⁾。

2-4. パーフルオロ系フッ素ゴム

TFE とパーフルオロメチルビニルエーテル (PMVE) との共重合体がハイテク産業分野のシール材として用いられており、高価格ながら高い耐薬品性、耐熱性、耐寒性の必要不可欠な用途として需要は着実に伸びている。架橋が困難であり、Br, I, CN 等を含むパーフルオロモノマーを第三成分として導入するか、パーフルオロアルキレンジヨードを連鎖移動剤として重合する方法がとられている。最近、特に耐プラズマオゾン性を特徴とする透明なパーフルオログムが開発された。また、連鎖移動が起こりやすく、オリゴマーしか得られなかったヘキサフルオロプロピレンオキシド (HFPO) の重合を2官能性重合開始剤を用い、ポリマー末端をニトリル化し、さらにトリアジン構造化して分子量200万の固体状ポリマーが得られたことが報告されている。

2-5. Cyclopolymer

1989年、パーフルオロ樹脂の欠点である不透明性といかなる溶剤にも溶けない性質を解決したポリマーが2種類相次いで開発された。その構造は図1に示すように環状で、融点をもたない完全非晶質のポリマーである。特定のパーフルオロ溶媒に可溶であることが利用され、半導体用 (α 線保護膜、パッシベーション膜、層間絶縁膜)、低反射コートとして用途が開けつつある。透明性を生かした用途としては、半導体リソグラフィ関連で、ベリクル (フォトマスク防塵カバー) や位相シフター材料として有望であり、また、耐酸性の光学セルとして石英やサファイヤに代わり得る材料である。その後、UV透過性をより向上させたグレード、シリコンウェハーやガラス、金属、プラスチックへの密着性を向上させたグレードなどが開発されている^{7),8)}。

3. 部分フッ素化体

PTFE の難成形性を改良する手段のもうひとつは炭化水素系モノマーとの共重合、部分フッ素化モノマ

ーの重合等の部分フッ素化法であった。PVDF, PCTFE, ETFE, FEVE, 含フッ素アクリル樹脂、フッ素ゴム等々があげられるが、当然、成形性のみならず力学特性やユニークな特徴も見い出され、それぞれ独自の用途分野を切り拓きつつある。

3-1. PVDF

$\text{CF}_2=\text{CH}_2$ のホモポリマーである。特徴は融点と熱分解温度との差が大きく易成形性であること、圧電率、焦電率が大きいこと、および耐候性が高いことである。さらに強靱性が高く、釣り糸、大型ビエゾセンサーやスピーカーに用いられている。また超耐候性塗料として20年以上の実績がある。最近、VDF/トリフルオロエチレン共重合体が開発され、PVDF と異なり、未延伸状態でも圧電性が得られることから、数 μm 以下の薄膜として、あるいは複雑な形状物にコーティングして圧電材料とすることができた⁹⁾。

3-2. ETFE

TFE とエチレンとの交互共重合体である。ストレスクラック性を改良するためにフルオロアルキルエチレン等が第三成分として用いられている。易加工性、不燃性に加えてカットスルー抵抗値が大きいことため電線被覆がメイン用途である。特に放射線架橋して航空機用電線として伸びているが、高温での強度が十分でないことが指摘されており、イオン架橋等が提案されている。

3-3. PCTFE

三フッ化塩化エチレンのホモポリマーである。高い耐薬品性と圧縮強度および低温での機械的強度が高く、高压用ガasketやLNG基地のバルブシート等に用いられている。最近、水蒸気透過率がプラスチック中最も低いことが利用され、エレクトロルミネッセンス用防湿フィルムとして注目されている。

3-4. FEVE

フルオロオレフィンとアルキルビニルエーテル ($\text{VE}:\text{CH}_2=\text{CHOR}$) との共重合体で、完全非晶質のため透明であり、VEのRに溶剤への溶解性、可とう性、架橋性、顔料との相溶性等の機能をもたせてある。キシレンを溶媒とする溶剤タイプがメインであるが、最近、環境保全、安全性向上の強い要請に答えて、粉体塗料、水溶性塗料、エマルジョン塗料が次々に開発された。粉体塗料は脱溶剤化技術および粉体化技術が、水溶性あるいはエマルジョン塗料は親水性の導入がポイントである。また、カルボキシル基の電気泳動性を利用して、アニオン電着可能なFEVEが開発された¹⁰⁾。現在アルミ建材用途を中心に用いられている。

3-5. フッ素ゴム

VDF/HFP 系および TFE/プロピレン (P) 系が代表的である。前者は耐油性、加工性が比較的優れている。主な用途は自動車のシール材や燃料ホースである。しかし、最近の自動車の高性能化に伴い、アミン系老化防止剤入り潤滑油、サワーガソリンあるいはメタノール混合ガソリンが使用され、本系では耐性が不十分であり、TFE の導入、さらには TFE や HFP の含量アップの方法がとられている。また、耐寒性を向上させるために FVE の導入が試みられている¹¹⁾。後者の TFE/P 系は耐薬品性が高く、上記の潤滑油やガソリンの耐性が高いが、耐寒性が低く、加工性も前者に比して低い。最近、第三成分として VDF を導入し、欠点を改良すると同時に、相間移動触媒を用いて二重結合をポリマー主鎖に導入し、加硫速度を上げたグレードが開発された¹²⁾。

3-6. 熱可塑性エラストマー

I-(CF₂)_n-I を連鎖移動剤として用い、まず VDF/HFP/TFE を重合しゴム成分を導入し、続いて VDF 等の樹脂成分を導入した ABA 型ブロックポリマーが開発された。本ポリマーは加硫剤不要、樹脂並みの易成形性、クリーン性、透明性等々の特長を有し、食品・医療・半導体分野のシール材、チューブとして有望視されている。ただし、成形温度が高い、架橋の併用が必須という課題があり、改良が必要である¹³⁾。

また、VDF/HFP 系フッ素ゴムに VDF をグラフトしたポリマーは、成形加工性に優れた柔軟なフッ素樹脂であり、無加硫でゴム弾性を示し、耐薬品性に優れているので、半導体・食品分野の O リング、シール材などに用いられている¹⁴⁾。

4. 今後の展望

パーフルオロ体の課題は接着性と高力学特性化である。前者は広く実用化されている Na エッチング法に加えて、PTFE を炭化水素や極性溶媒ふん囲気化で UV 照射、グロー放電さらにはイオンスパッタリングする方法が提案されている。後者は特に耐クリープ性の改良、高温での高強度化であり、フィラーやクロスとの複合化が盛んに行われ、それなりに進歩はしてい

るが、例えば架橋部位の導入によるポリマー本体の改質に未だ有効な手法が見い出されていない。新パーフルオロ体の開発が待たれる。

部分フッ素化体については、含フッ素新モノマーの開発とラジカルのみならずイオン重合による新フッ素樹脂の開発、フッ素ポリマーとのグラフト・ブロック重合、さらにはポリマーブレンド等によるポリマーアロイの開発が今後も主流となると考える。またポリイミドをはじめとするスーパーエンブラにフッ素を導入して低誘電率化や低吸水性化を付与する開発もますます活発化することも間違いないであろう。さらにコンピュータケミストリーを駆使した新フッ素樹脂の分子設計が今後の開発の効率化に多大の貢献をしていくことは容易に予測できる。

最近リサイクル問題の波がフッ素樹脂にも押し寄せ、解重合して TFE などのモノマーを回収する方法やオリゴマーに分解して有効利用する方法が実施されはじめてきたが、今後、本課題には社会情勢もからんで精力的に取り組んでいかなければならないと考える。

文 献

- 1) 松尾 仁: 化学経済, [6] 30 (1991)
- 2) USP3855191 (デュポン)
- 3) 技術情報協会: フッ素系ポリマーの開発と用途展開 (1991)
- 4) 日特開昭64-38480 (ウィルソン)
- 5) 渡辺信淳: 日経ビジネス, [4] 68 (1992)
- 6) 井石孝哉, 中尾 真, 三宅晴久: 化学経済, 3 (1991)
- 7) 松尾 仁: 高分子, 39 [2] 102 (1990)
- 8) 中村 秀, 青崎 耕: ポリファイル, 27, 12 (1990)
- 9) 建元正祥, 八木俊治: ポリファイル, 27[5] 33 (1990)
- 10) 鷲田 弘, 神庭 基: Paint & Coating Business, 1, 9 (1990)
- 11) ゴム技術フォーラム編: 特殊エラストマーの未来展開をさぐる, Part I, 39 (1992)
- 12) G. Kojima, H. Wachi, K. Sugitani: 4th International Seminar on Elastomers, 20 (1990)
- 13) 建元正祥: プラスチックス, 34 [8] 66 (1983)
- 14) セントラル硝子 (株)「セフラルソフト」技術資料