ポリテトラフルオロエチレンの プレス延伸法による二軸延伸成形

片岡 紘^{*1}・松澤 欽哉^{*2}・鋤柄 正幸^{*3}・豊内 薫^{*1}

1. 結 言

ポリテトラフルオロエチレン(以後 PTFE と略称する)は、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、低摩擦性などにさまざまな卓越した特性をもち、広範な分野で指定席を有する工業材料として利用されている。PTFE は分子鎖が伸び切った形をしており、そのため成形品性能を発揮させるには分子量が $10^6 \sim 10^7$ のオーダーの超高分子量重合体(以後 UHMW 重合体と略称する)が一般に使用されている。このためこの PTFE は融点を越えても極めて高い溶融粘度を有しており、通常の延伸加工は困難である。

この UHMW-PTFE の延伸シートについては、引張延伸法で成形された多孔質フィルム、ロール圧延法で成形された一軸延伸テープなどが一般に知られ、工業的に生産されている。UHMW-PTFE 生テープを引張延伸すると微多孔フィルムが得られ^{1),2)}、「ゴアテックス」の商品名で広く知られている³⁾。PTFE 成形体を一軸に超延伸すると、力学的に優れた物体が得られることが、奥山などにより報告されている^{4)~6)}。これらの報告はあるが、緻密な二軸延伸シートに関する報告はない。

本研究ではわれわれがすでに報告したプレス延伸法⁷⁾を用いて UHMW-PTFE を二軸延伸し、緻密な特徴ある二軸延伸シートを得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験に用いた各種材料

a. 延伸する PTFE 厚肉原板 (PTFE-Preform と

略称)

日本バルカー(株)製、バルフロン #7000、比重 2.16

b. ガラス繊維配合 PTFE フィルム

日本バルカー(株)製、バルフロン切削テープ #7900-2 NO (ガラス繊維 20 重量%配合 PTFE、厚さ 0.3 mm)

c. 潤滑剤

信越シリコーン KF 965 (10000 cs)

d. プレス

延伸用高压プレス：プレス力が 1000 トンと 2500 トンのプレス

予備加熱用低压プレス：プレス力が 100 トンのプレス

2.2 プレス延伸法

すでに報告した各種プレス延伸法の中の金型温度一定法を用いた。金型温度一定法を図 1 に示した。図 1 において、装置は球面状表面金型を有する予備加熱用低压プレスと平面状表面金型を有するプレス延伸用高压プレスの 2 台からなる。プレス延伸用金型表面に潤滑剤を塗布する。300°C に加熱した予備加熱用低压プレスで Preform を 300°C の球面状に予熱し、次いで一定温度 (80°C あるいは 240°C) に加熱した延伸用高压プレス金型で球面状予熱 Preform をプレス延伸する。

Preform は図 2 に示すように、4~40 枚の Preform を積層し、各 Preform の界面にはガラス繊維配合 PTFE フィルムを挟み、さらに全体を 0.15 mm 厚の

図 1 金型温度一定法によるプレス延伸

^{*1} Kataoka, Hiroshi/Toyouchi, Kaoru
旭化成工業(株) 樹脂技術センター
川崎市川崎区夜光 1-3-1 (〒 210)

^{*2} Matsuzawa, Kinya
旭化成アジア(株)
6 Battery Road, #13-01, Singapore, 049909

^{*3} Sukigara, Masayuki
旭化成工業(株) 鈴鹿工場
鈴鹿市平田中町 1-1 (〒 513)
1997.2.25 受理

図 2 積層 Preform のプレス延伸

図 3 圧縮圧力-延伸倍率曲線

PTFE フィルムで真空包装し、合計厚みを 30～40 mm の厚肉 Preform とした。PTFE は非接着性であり、積層された PTFE は延伸時に相互に密着しない。逆に相互に滑りやすく、この滑りをなくすために各 Preform の界面にガラス繊維配合 PTFE フィルムを介在させ、この PTFE フィルムの表面の微細な凹凸が Preform 相互の滑りを止め、プレス延伸時の積層を安定に保った。

真空包装は積層 Preform の間に空気がトラップされるのを排除して延伸シートの外観を良好にすることと、潤滑剤を延伸シートに付着させないためである。PTFE は十分に潤滑性が良く、潤滑樹脂フィルムの働きもした。

予備加熱用低圧プレスで 10 MPa の圧力で Preform を予熱し、プレス延伸用高圧プレスで高圧力で圧縮延伸した。延伸倍率と必要圧縮圧力の関係を測定して図 3 に示した。

プレス延伸金型の温度は、80℃と 240℃の 2 種類でプレス延伸した。金型の温度と延伸倍率の組み合わせを表 1 に示す 4 種のグレード、すなわち O-PTFE-S、O-PTFE-SS、O-PTFE-H、O-PTFE-HH とした。プレス延伸金型内で延伸して約 10 分間圧縮を続け、冷却した PTFE を金型外に取り出した。金型外に取り出

表 1 二軸延伸 PTFE シートのグレード

グレード	延伸シート		プレス延伸条件	
	延伸倍率 (面積比)	耐熱性	金型温度	プレス直後の金型内での延伸倍率(面積比)*1
O-PTFE-S	3.5 倍	80℃以上で	80℃	3.7 倍
O-PTFE-SS	4.5 倍	収縮を起こす		4.5 倍
O-PTFE-H	3.5 倍	200℃以上で	240℃	6 倍
O-PTFE-HH	4.2 倍	収縮を起こす		8 倍

*1：成形品を金型から取り出すと、この延伸倍率から一部分収縮して、上記の延伸シートの延伸倍率になる

した延伸シートは一部分収縮を起こし、表 1 に示す各延伸倍率のシートを得た。

3. 実験結果および考察

3.1 二軸延伸 PTFE シートの一般物性

4 種のプレス延伸 PTFE シートの一般物性を未延伸 PTFE と対比して表 2 に示した。PTFE と GF は比重がほぼ同一である。プレス延伸 PTFE シートは比重が 2.1 の高密度である。O-PTFE-H と O-PTFE-HH は耐熱性に優れ、200℃まで収縮を起こさず、O-PTFE-S と O-PTFE-SS は 80℃を越えると収縮を起こす。プレス延伸 PTFE シートは引張破断強さ、耐圧縮クリープ性、アイゾット衝撃強さに優れている。次に個々の性能について述べる。

3.2 耐圧縮性

O-PTFE-S または O-PTFE-SS の延伸条件で延伸倍率を変えて成形し、200℃、50 MPa、1 時間の圧縮クリープ量と延伸倍率の関係を測定して図 4 に示した。延伸倍率の大きいほどクリープ量は減少し、耐圧縮クリープ性は向上した。

図 5 にプレス延伸 PTFE シートの圧縮圧力と圧縮永久歪みの関係を示した。延伸倍率の大きい O-PTFE-SS の圧縮永久歪みは極めて小さく、耐圧縮性に優れていた。

図 6 にプレス延伸 PTFE シートの圧縮回復曲線を示した。

プレス延伸 PTFE シートをガasket 状に削り出して、シール材としての性能を評価する室温シール試

表 2 プレス延伸 PTFE シートの各種性質

性 質	試験方法	単位	O-PTFE				未延伸 PTFE	
			S	SS	H	HH	PTFE(Pure)* ¹	PTFE(GF 配合)* ²
比 重	ASTM D792	—	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
硬 度	Durometer	Shore	D56	D56	D56	D56	D56	D56
引張破断強度	JIS K6888	MPa	51	57	51	56	32	19
引張破断伸び	JIS K6888	%	220	170	220	180	340	360
圧縮永久歪み (圧縮クリープ)	200°C, 13MPa, 100h	%	7	5	16	12	47	24
	200°C, 21MPa, 1h	%	9	6	20	14	51	18
	200°C, 50MPa, 1h	%	28	15	32	18	70	40
アイゾット衝撃 強度(ノッチ付き)	ASTM D256	23°C	kg/cm・cm	20	25	30	12	—
		-196°C	kg/cm・cm	12	14	19	6	—
熱 収 縮	30°C, 20h	%	0.5	0.5	0	0	0	0
	200°C, 10h	%	9	12	0	0	0	0

* 1 : 日本バルカー工業㈱, #7000, * 2 : 日本バルカー工業㈱, #7020

図 4 延伸倍率とクリープ量の関係

試験片 : 100mm×100mm×2 mm
試験方法 : 鏡面板の間に試験片を置き、圧縮力を 1 時間負荷した後圧縮力を除き、圧縮永久歪みを測定する。

図 5 圧縮圧力と圧縮永久歪みの関係

図 6 圧縮回復試験

図 7 室温シール試験

験の結果を図 7 に示した。試験法はガスケット状の試料を容器のフランジに装着し、容器の各室素内圧段階でフランジを締め付け、漏れ開始圧力を求める方法である。内圧負荷時間は 15 分である。プレス延伸 PTFE シートは無延伸 PTFE シートに比較して優れたシール特性を示した。特に O-PTFE-SS は優れたシール性を示した。PTFE は耐化学薬品性に優れているため、化学薬品などの容器、反応器、パイプなどのシール材

図 8 引張応力-歪み曲線

図 9 延伸倍率と引張強度、伸びの関係

に多く使用されているが、無延伸 PTFE はクリープしやすいために従来頻繁に増し締めを必要としてきた。プレス延伸 PTFE シートは耐クリープ性に優れ、ガスケットなどのシール材に好適である。特に O-PTFE-SS あるいは O-PTFE-S は 80°C を越えると収縮して厚肉になろうとするため、80°C 以上ではセルフシーリ

ング機能を有している。

3.3 引張特性

図8はプレス延伸PTFEシートの引張試験時の応力-歪み曲線を示す。

図9はプレス延伸PTFEシートの延伸倍率と引張強度、引張伸びの関係を示す。延伸により弾性率が増大し、破断伸びは低下した。

図 10 加熱による寸法変化 (熱処理の有無)

図 11 アイゾット衝撃強度

3.4 熱処理の効果

図10に各シートを200°C、2時間加熱したときの寸法変化を示した。すなわち、S-Gradeのプレス延伸条件で延伸した各延伸倍率の延伸シートの寸法変化と、S-Gradeの5倍延伸シートを熱処理した後のシートの寸法変化を示した。プレス延伸PTFEシートは熱処理により大幅な性能の変化が見られた。

図11は、熱処理有りと熱処理無しのS-Gradeのアイゾット衝撃強度と延伸倍率の関係を示した。熱処理により衝撃強度は大幅に増大した。

3.5 走査電子顕微鏡観察

図12に冷却時破断面の走査電子顕微鏡写真を示した。SpeersschneiderはPTFEの構造について報告している⁸⁾。すなわち、フリーベキングPTFE(無延伸PTFE)は図13に示すように0.1~1μmの幅を有する長い帯(Band)とその帯に直角の方向に並んだ縞(Striation)からなり、PTFE分子は縞に平行に配列した特異なミクロ構造を有する。これを一軸に延伸すると、図14に示すような変形が起こり、主に非晶部で変形していると報告している。プレス延伸PTFEシートの電子顕微鏡観察の結果、プレス延伸シートは図12に示すようにBand構造が完全になくなっている。プレス延伸後も結晶化度の変化はなかった。プレス延伸シートを融点以上に加熱すると元のBand構造に戻るが、融点以下で加熱すると収縮が起こり配向は戻すがBand構造には戻らなかった。プレス延伸により非晶部の変形が極端に起こり、結晶 Platelet がばらばらになったと推定される。

図 12 破断面の走査電子顕微鏡観察

図 13 フリーベーク PTFE のマイクロ構造

図 14 一軸延伸による PTFE 分子鎖配列の変化

図 15 X 線による観察

3.6 広角 X 線回折および小角 X 線散乱解析

プレス延伸 PTFE シートの広角 X 線回折と小角 X 線散乱解析の写真を図 15 に示した。延伸シートは図 15 の End 方向と Edge 方向で形成される面に二軸延

伸されている。

Through 方向の広角 X 線回折から、プレス延伸 PTFE は分子鎖がシート面内で無秩序に存在しており、極めて異方性の少ない状態となっている。一方、

Edge 方向および End 方向の広角 X 線回折から、分子鎖がシート表面に対して平行な方向に強く配向している。また配向軸に対して +60 度および -60 度傾いた方向にも弱く配向している。

小角 X 線散乱解析より、シートの Through 方向ではボイドは観察されないが、Edge 方向および End 方向では面方向に配向したボイドの存在が観察される。

4. 結 論

超高分子量 PTFE をプレス延伸法で二軸延伸し、比重が 2.1 の緻密な二軸延伸シートを得た。この二軸延伸シートは、

- ① プレス延伸により弾性率が増大し、伸度は低下した。
- ② 圧縮永久歪みが極めて小さく、耐圧縮力に優れる。
- ③ ガスケット状にしたシール試験の結果は、優れたシール特性を示した。
- ④ 熱処理により、アイゾット衝撃強度は著しく増大した。
- ⑤ 電子顕微鏡観察では、プレス延伸により PTFE 特有のバンド構造は消失していた。延伸後も結晶化度は変化なく、プレス延伸により非晶部の変形が極端に起こり、結晶 Platelet がバラバラになっ

たと推定される。

5. おわりに

シール試験の結果については、日本バルカー工業(株)、シール研究所での測定結果を引用させていただいた。本報告の開発には多くの人が関わったが、代表して 4 人が報告した。

参 考 文 献

- 1) 羽田次夫, 高橋重三, 野村春治, 黒川正隆: 高分子論文集, **40** (8), 467 (1983)
- 2) Hashida, S., Hirakawa, S. and Namio, H.: *J. Applied Polymer Sci.*, **32**, 5685 (1986)
- 3) W. L. Gore & Associates Inc.: 特公昭 51-18991
- 4) 奥山裕司, 金元哲夫: *Polymer Preprints, Japan*, **41** (11), 4502 (1992)
- 5) Okuyama, H., Kanamoto, T. and Porter, R. S.: *J. Mater. Sci.*, **29** (24), 6485 (1994)
- 6) Okuyama, H., Kanamoto, T. and Porter, R. S.: *ANTEC'95*, 1809 (1995)
- 7) 片岡 紘, 豊内 薫: 成形加工, **9** (4), 306 (1997)
- 8) Speerschnieder, C. J.: *J. Applied Physics*, **33** (5), 1871 (1962)