



# フッ素樹脂架橋技術の新しい展開

A New Development of the Crosslinking Technology for Fluororesin

金澤 進一\*  
Shin-ichi Kanazawa

渡辺 日向子  
Hinako Watanabe

塚本 健太  
Kenta Tsukamoto

大久保 充  
Mitsuru Ohkubo

馬場 将人  
Masato Baba

架橋フッ素樹脂FEXは、耐熱性や耐薬品性、低摩擦性等の非常に優れた特性を備えるフッ素樹脂の最大の欠点である耐摩耗性を、電子線架橋技術によって飛躍的に高めて摺動材としての用途を切り開いた製品である。しかし、フッ素樹脂の電子線架橋には、樹脂の融点以上の加熱溶融状態での電子線照射が必要であるため、照射前に成形した形状が溶け崩れてしまい、いわゆる一般成形品への適用が困難であった。本稿ではFEX技術の、そういった成形品への用途展開における試みについて最近の知見を報告する。

Fluoropolymers have excellent properties such as heat resistance, chemical resistance, and low friction. However, their susceptibility to wear has been a significant drawback. The cross-linked fluoropolymer FEX, developed using electron beam crosslinking technology, has significantly enhanced wear resistance and paved the way for its use as a sliding material. In the past, application to general molded products was challenging due to the requirement for electron beam irradiation in a molten state exceeding the resin's melting point, leading to deformation of the molded shape. This paper presents recent insights into the utilization of FEX technology for such molded applications.

キーワード：フッ素樹脂、電子線架橋、耐摩耗性、一般成形

## 1. 緒言

PTFE (PolyTetraFluoroEthylene) に代表されるフッ素樹脂の高い耐熱性、低い摩擦係数や付着性等のプラスチックとしての特異性は、炭素原子と強い結合力で結ばれたフッ素原子が炭素主鎖を隙間無く覆っている分子構造が要因となっている(図1)。フッ素原子は炭素原子より原子半径が大きいいため、PTFE分子は剛直で極めて運動性に乏しい。

一方、電離性放射線加工技術においてフッ素樹脂は放射線崩壊性、つまり電子線照射で架橋できない高分子材料として一般に分類される。これは前述の分子構造がもたらす分子の剛直性によって分子の運動性が阻害され、新たな分子間結合、すなわち架橋を形成するラジカル<sup>\*1</sup>が放射線によって生成しても互いに出会えないことが大きな理由と考えられる。

そのためフッ素樹脂の電子線架橋を可能にするには、その融点以上に加熱して樹脂を溶融状態として、分子が自由に動ける状態で電離性放射線を照射することが必要である<sup>(1)</sup>。しかしこの溶融状態でないと架橋できないという制限が、この技術<sup>(2)</sup>の広い実用化の妨げになってきた。

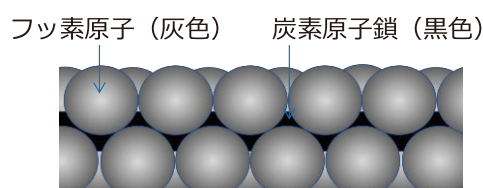


図1 PTFEの分子イメージ

## 2. 架橋フッ素樹脂FEX

当社の架橋フッ素樹脂製品FEX (Fluoro Ethylene crosslinking [X-linking]) は、フッ素樹脂塗装の架橋による大幅な耐摩耗性向上から摺動部材への応用を広げ<sup>(3)</sup>、さらに連続加熱照射技術の精査により貼付テープ製品に展開を進めている製品である。

図2および表1は、その架橋フッ素樹脂の耐摩耗性向上のメカニズムを示す模式図と耐摩耗性の指標である限界PV値<sup>\*2</sup>の表である<sup>(4)</sup>。

フッ素樹脂分子は極めて低い表面自由エネルギーにより、他の物質はおろか同じ分子同士でも親和性に乏しく、摩擦によって表面から分子が容易に剥がれてしまうが、電子線架橋による分子間の結合はそれを防止する(図2)。

この架橋によってPTFEの耐摩耗性は架橋前の1000倍以

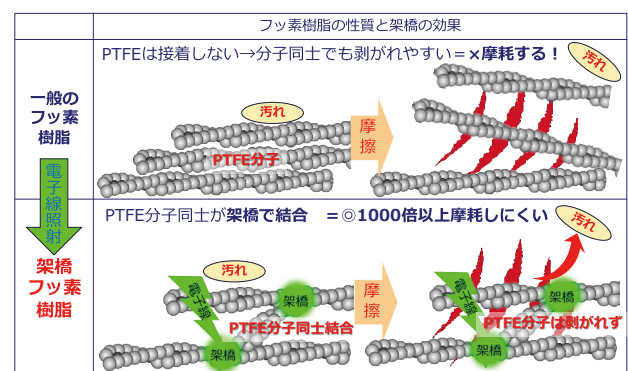


図2 FEXの耐摩耗性向上の概念図

表1 FEXおよび他樹脂の限界PV値

	速度 m/分	圧力 MPa	限界PV値 (速度×圧力)
架橋フッ素樹脂FEX	120	10	1,200
ポリテトラフルオロエチレン PTFE	1	1	1
ポリアセタール POM	10	10	100
ポリエーテルエーテルケトン PEEK	10	10	100
ポリフェニレンサルファイド PPS	5	10	50

上となり、PEEK等のエンジニアリングプラスチックを大きく凌ぐ性能に達する(表1)。

しかし、プラスチックが現在、汎用に使用されるようになったのは、熱によって溶融した状態で任意の形状に成形し常温に戻したときに形状を維持できるからである。フッ素樹脂の電子線架橋のように、電子線架橋するために溶融させてしまうと加熱成形した形状が維持できない。今後、フッ素樹脂架橋技術が発展していくためには、この点をいかに改善していくかが重要である。

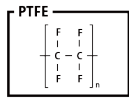
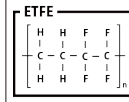
本稿では、架橋フッ素樹脂の用途拡大を目的とした、フッ素樹脂架橋技術の改善検討について述べる。

### 3. フッ素樹脂架橋製品の開発

#### 3-1 架橋ETFE製品

エチレンとテトラフルオロエチレンの共重合体であるETFE(表2)は、PTFE等のいわゆるオールフッ素樹脂に次ぐ樹脂特性を示すフッ素樹脂である。

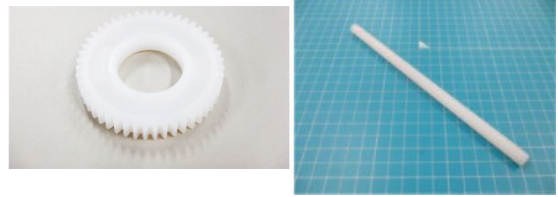
表2 PTFEとETFEの構造、特性の比較表

	PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)	ETFE(エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体)
構造	 <p>C12よりも大きなF14がC鎖を保護</p> <p>フッ素原子：F 炭素原子：C</p>	 <p>PEとPTFEの合いの子だがC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>がC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>を保護するので耐薬品性等はPTFEに準ずる</p> <p>水素原子：H</p>
融点	330°C	260°C
成形	△バレルからの切削加工のみ	○一般プラスチック成形可能
電子線架橋	特殊環境が必要 (△脱酸素+融点以上の加熱)	○常温、大気下でも架橋

ETFEは放射線架橋性の樹脂で常温での電子線照射での電子線架橋が可能である。また、溶融粘度が低いためPTFEでは難しい射出成形等の一般的な樹脂成形が適用できるため、これまで応用が難しかったチューブ形状や複雑な歯車等の形状も容易に成形できる。成形後にFEXのように照射時の加熱溶融させることなく、その形状を維持したまま電子線照射して架橋できるため、様々な形状の製品への架橋技術の適用が可能である(写真1)。

ETFEは樹脂の中でもっとも摩擦係数が低いPTFEに比べると2倍の摩擦抵抗があるため摺動材としては性能が劣る

射出成型品(歯車) 押出成型品(棒・チューブ)



圧縮成型品(板材) ブロー成型品(配管材)

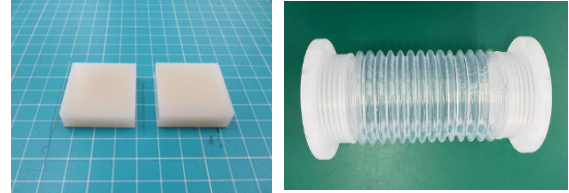


写真1 架橋ETFE製品の製品例

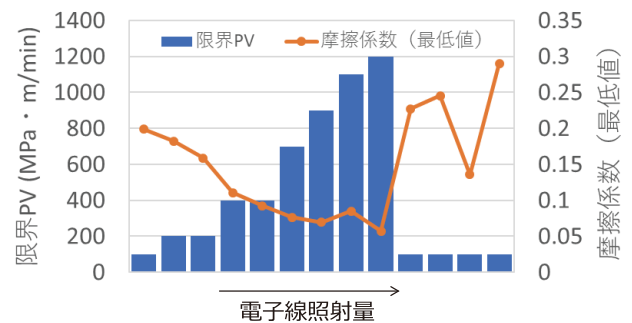


図3 電子線照射のETFE摩擦特性への影響

のだが、電子線照射した架橋ETFEはPTFEと同等レベルまで表面の摩擦抵抗が低下する(図3)<sup>(5)</sup>。

この摩擦抵抗の低下原因については、筆者が調べた結果、ETFE樹脂表面のフッ素原子濃度の上昇が関与していると考えている<sup>(6)</sup>。

図4は、架橋ETFE表面をスパッタリングで表面を40nmずつ掘り進めながらX線光電子分光分析法(XPS:ULVAC PHI Quantes)<sup>(7)</sup>によって表面元素の存在比を測定した結果で、横軸が深さ、縦軸は元素存在比を表す(水素はこの方法では未検出)。この測定例では表面から200nmの深さまで炭素Cよりフッ素Fの存在比が上回っているが、この「フッ素リッチ層(図4中の\*)」は電子線照射前には存在しない。

電子線照射で生成する遊離フッ素ラジカル<sup>\*1</sup>は結合力の弱い原子を引き抜いて置換することが知られていること<sup>(8)</sup>から、前述の現象は電子線照射によるフッ素ラジカルが表層のETFE分子の水素原子と置換した結果と推定される。

すなわち、架橋ETFE処理品の表面は、深さ数100nmの厚みでフッ素原子の濃度が上がっており、PTFEに近い分子状態となって摩擦係数がPTFE並に低下すると考えられる。

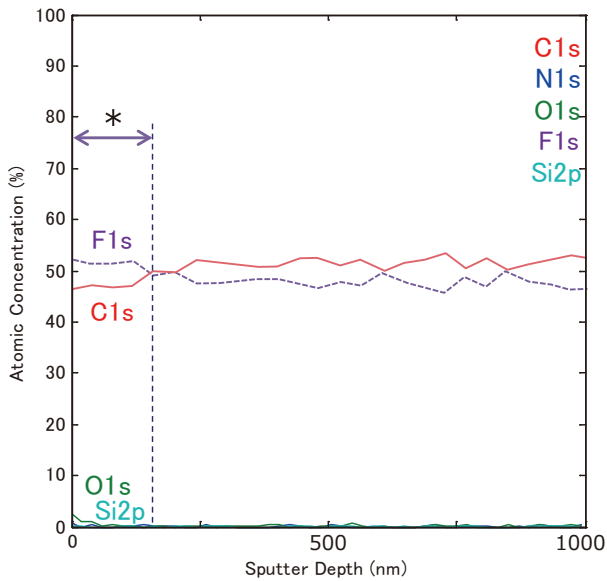


図4 電子線照射ETFE表面のフッ素炭素比

### 3-2 架橋ETFEとフッ素ガス表面処理

脱酸素雰囲気中でポリエチレンをフッ素ガスに晒すと、前述のメカニズム同様に表面のポリエチレン分子の水素がフッ素に置換され、ポリエチレンの耐薬品性が向上する<sup>(9)</sup>。

電子線架橋ETFEとフッ素ガス処理による表面フッ素化と組み合わせると、①フッ素可層の深化・厚み増、②摩擦に対する耐久性の向上、が図れることがわかっている<sup>(6)</sup>。

前述のXPSによる測定方法で、フッ素ガス処理および電子線照射したETFEの「フッ素リッチ層」の厚みを比較したところ、電子線照射とフッ素ガス処理を組み合わせると深さが各々単独に比較して2倍以上に増加した（表3）。

表3 各種処理ETFEの表面フッ素リッチ層深さ

	フッ素リッチ層深さ (nm)
未処理ETFE	0
電子線架橋のみ	200
フッ素ガス処理のみ	720
架橋+フッ素ガス	1440

電子線架橋とフッ素ガス表面処理の組み合わせでフッ素リッチ層が大幅に増加したのは、ガス処理ではETFEの表面からフッ素が供給されるのに対して、電子線照射の場合は電子線で遊離するフッ素はETFE自身の内部からと供給位置が違ふことに起因していると考えられる。

次に、電子線架橋およびフッ素ガス処理したETFEチューブをS字型に固定し、チューブ内腔に挿入したナイロンコートステンレスワイヤの上端をロードセルに接続、下端に1kgfの錘をぶら下げて合計100回上下させて摩擦抵抗を測定し

た。装置外観を写真2、試験条件を下記に示す。

- ・測定装置：今田製作所SDT-503NB
- ・測定手順：原点から+12mmに移動、原点に復帰
- ・移動速度：往復とも10mm/分、切替時20秒静止
- ・サイクル数：連続100回

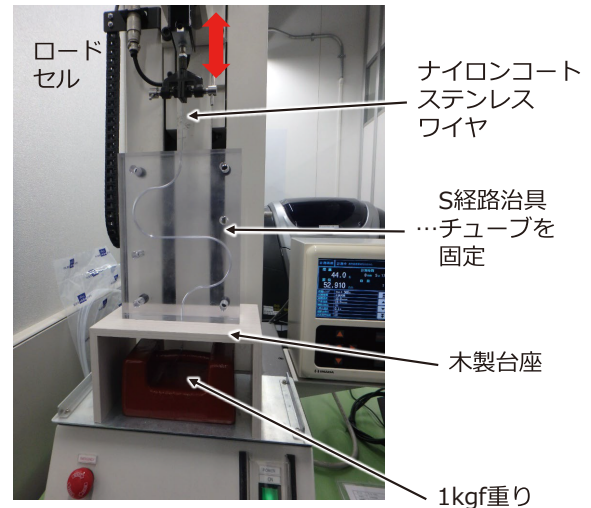


写真2 チューブ内腔摩擦抵抗の測定装置外観

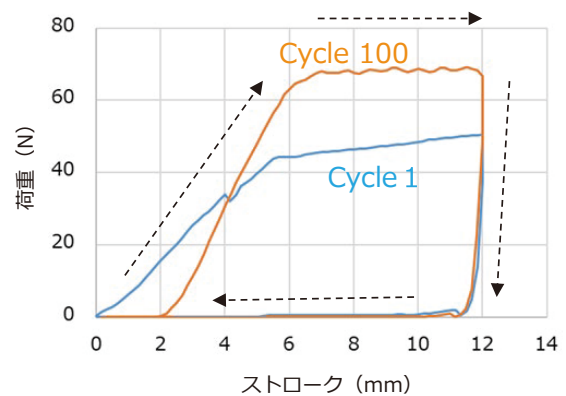


図5 チューブ内腔摩擦抵抗の測定例

図5は測定例である。初回と100サイクル目の荷重-ストローク曲線を示した。点線矢印はデータが測定された順序を示す。データはコントロールの未処理ETFEチューブの結果であるが、1回目と100回目では摩擦抵抗が5割近く大きくなっているのがわかる。

図6は、繰り返し摩擦に対する摩擦抵抗の変移、すなわち耐久性を示すために、横軸にサイクル数、縦軸に各サイクルの摩擦抵抗の最大値をプロットしたグラフである。

前出の未架橋ETFEはすぐに抵抗値が2倍に上昇し、フッ素ガス処理のみ、電子線架橋のみのサンプルも徐々に摩擦抵抗が上がる傾向があるが、ガス処理と電子線架橋を組み



合わせた場合は100回の摺動摩擦では抵抗値に変化は見られなかった。

100サイクル終了後のステンレスワイヤ表面の摩耗による樹脂カス粉の発生は、未架橋ETFEで顕著で電子線架橋したETFEではほとんど観察されなかった。架橋による耐摩耗性向上効果はチューブ形状でも見られた。

以上のように、架橋ETFEは摺動材として架橋PTFE並に優れた特性を備えている。チューブ状等の成形形状への適用が可能な点で、低摩擦・耐摩耗性が必要とされるさまざまな形状の材料としての展開が期待される。

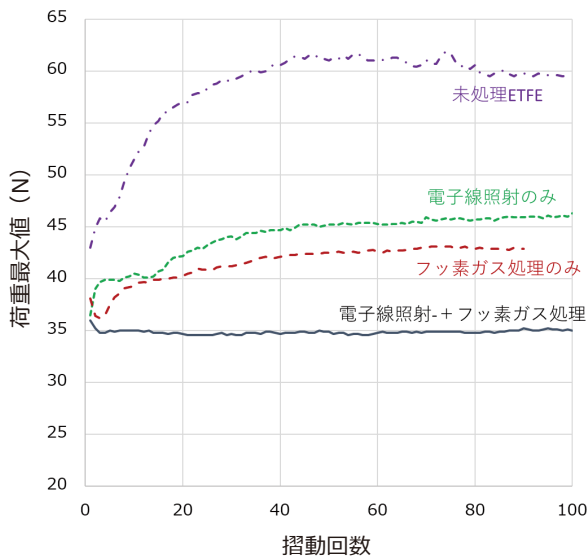


図6 繰り返し摩擦における摩擦抵抗の変移

### 3-3 表層架橋

FEX技術の成形部材への適用のために、加熱溶解を伴うFEXにおける電子線架橋の前後で形を維持する方法として検討している照射方法に「表層架橋 (表層FEX)」がある。

図7はその概念図である。

まず、被照射サンプル全体を樹脂の融点近傍まで予め加熱しておく。そして、サンプルの表層にしか電子線が届かない比較的低電圧で加速した電子線を照射する。

通常の照射では照射対象の温度が上がらない電子線密度・照射時間を条件設定することが多いが、表層架橋の場合は照射した電子線で表面が昇温して融点以上になるように加熱する。電子線が届くサンプル表面は溶けて架橋するが、電子線が到達しない、表層より深いサンプルの中心部分は架橋しないが溶融もしないため、サンプル形状が大きく崩れることはない。

熔融粘度が低く、融点以上の加熱で形状が崩れやすいPFA (PerFluoroalkoxyAlkanes) を使った表層FEXの実証実験を行った。PFAは分子中に分岐があり結晶性を下げ

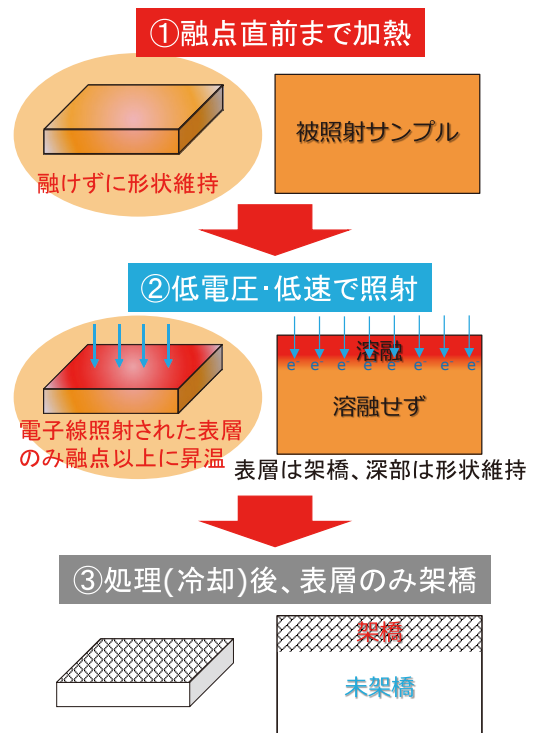


図7 表層架橋 (表層FEX) のイメージ図

て成型性を向上した樹脂であるが、PTFE同等のきわめてすぐれた樹脂特性を持つフッ素樹脂である。

電子線照射では、密閉容器内に2mm厚のPFA (融点304℃) 板および摩耗試験用サンプルとして表面に50μm厚のPFAを塗装したアルミ板を入れて窒素置換によって雰囲気酸素濃度を10ppm以下としたのち、表4に示す照射前温度まで加熱した。そののち実質加速電圧80keVで合計100kGy電子線照射した。なお、予め同じ電子線密度・照射時間でのサンプル照射面の温度上昇は最大20℃強であった。結果を表4に示す。

リングオンディスク摩耗試験による限界PV値の上昇を架橋の指標とした場合、条件1~4のうち、架橋は条件2以降で起こっており、形状の維持は条件2より前で達成していた。すなわち、融点以下の状態から電子線照射して表面架橋できているのは条件2である。

なお、この実験における実質加速電圧<sup>\*3</sup>80keVでの電子

表4 PFAの表層FEX実験結果

	条件1	条件2	条件3	条件4	Control
照射前温度	270℃	285℃	300℃	320℃	未処理
照射時到達予想温度	290℃	305℃	320℃	340℃	
板形状の変形	○なし	○~△表面	×一部は発泡		
限界PV値 (架橋の指標)	100	800	800	測定不可	10

の80%到達深さは30 $\mu$ m前後と推定している。電子線の到達深さは電子を加速する電圧で決まるため、照射対象となるサンプルの厚みに合わせて条件を変える必要がある。

以上に示した表層架橋では、電子線照射前の形状をできるだけ維持するためには、より厳密な温度分布管理で表面架橋層は必要最小限の厚みの制限する必要がある。しかし、この実験例のように表面のみの電子線架橋でも耐摩耗性の向上に効果がある他に耐薬品性にも効果があることがわかっており<sup>(10)</sup>、特に熔融粘度が高く融点以上でも形状が変化しにくいPTFE製材料においてより有効な手段である。

#### 4. 結 言

フッ素樹脂の電子線架橋技術の普及、用途拡大を目指して様々な検討を続けてきた。最近では、樹脂のグレードダウンの回避や表層以外も架橋可能な方法についての技術検討を継続的に行っている。

フッ素樹脂を含めた電子線加工技術の益々の発展と応用製品の充実を願っている。

#### 用語集

##### ※1 ラジカル、フッ素ラジカル

電子線などの高エネルギー線によって炭素との結合が切れて分子から遊離したフッ素原子は反応性のある活性化状態となる。この状態をラジカル、またはその状態のフッ素原子をフッ素ラジカルという。

##### ※2 限界PV値

平板状サンプル表面に円柱状の鋼材を押しつけた状態で鋼材を回転させるリングオンディスク摩耗試験（JIS K-7218 準拠）で、サンプル表面が削れ始める直前の、鋼材を押しつける圧力Pと回転速度Vの積PVの値。値が大きいほど耐摩耗性が高い。

##### ※3 実質加速電圧

電子線照射に使われる電子線は加速する電圧によって与えられるエネルギーが変わり物質に架橋等の照射の効果を与えることが可能な電子線の到達する深さが変わる<sup>(11)</sup>。電子線加速装置の与えた加速電圧に対して電子線は物質表面に届くまでの間に気密を保つためのチタン薄膜や空気を通るうちに減衰するが、実際に物質に届く電子線の持つエネルギーに相当する加速電圧を実質加速電圧という。

・FEXは住友電気工業(株)の登録商標です。

#### 参 考 文 献

- (1) 大島明博、博士論文「ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の放射線架橋に関する研究」(1998年)  
<https://dl.ndl.go.jp/pid/3138029>
- (2) Tabata, Y. Solid State Reaction Chemistry, Taniguchi Conf. PP. 118-120, 1992 Sapporo Japan
- (3) 池田一秋 他、特許第5401723号 (2013年)
- (4) 池田一秋 久保優吾 岡本健太郎、「架橋フッ素樹脂の分子構造と接着状態の解明」、SEIテクニカルレビュー第196号、pp.42-47 (2020年)
- (5) 馬場正人 他、特許第7575403号 (2024年)
- (6) 金澤進一、未公開出願特許 (2023年)
- (7) W. F. Stickle, C. N. Young, Applying XPS to support industrial research and manufacturing, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom, Vol.231, Pages 50-56 (February 2019)
- (8) 今村均、「パーフロ系フッ素樹脂PFAの放射線架橋に関する検討」、成形加工、第29巻、第9号、pp.336-343
- (9) 高松帝酸HP  
<https://www.takatei.co.jp/business/fluorine/treatment>
- (10) 岡本伊雄、金澤進一、他、特許公報特開2024-114185
- (11) NHVコーポレーション(株)HP  
<https://www.nhv.jp/blog/post321/>

#### 執 筆 者

金澤 進一\* : 新領域技術研究所 主幹



渡辺日向子 : 解析技術研究センター



塚本 健太 : 住友電工ファインポリマー(株)



大久保 充 : 住友電工ファインポリマー(株) 主席



馬場 将人 : アドバンストマテリアル研究所 主席  
博士 (理学)



\*主執筆者