

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 J 3/12	CEW	C 0 8 J 3/12 CEWA
C 0 8 F 14/18		C 0 8 F 14/18
C 0 8 J 3/28	CEW	C 0 8 J 3/28 CEW
7/00	3 0 1	7/00 3 0 1
	3 0 5	3 0 5

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-13850	(71) 出願人	000005120 日立電線株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号
(22) 出願日	平成10年(1998)1月27日	(71) 出願人	000004097 日本原子力研究所 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号
(31) 優先権主張番号	特願平9-62770	(72) 発明者	柳生 秀樹 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社パワーシステム研究所内
(32) 優先日	平9(1997)3月17日	(72) 発明者	山本 康彰 茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社パワーシステム研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 松本 孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質ふっ素樹脂粉体及び改質ふっ素樹脂成形体

(57) 【要約】

【課題】優れた耐摩擦性、耐磨耗性及び耐クリープ性を有するふっ素樹脂成形体及び成形体を得るための改質ふっ素樹脂粉体の提供。

【解決手段】ふっ素樹脂を酸素不存在下で、且つその融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量1 k Gy～1 0 MG yの範囲で照射し、その後機械的に粉碎した改質ふっ素樹脂粉体及びこの粉体からなる成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ふっ素樹脂を酸素不存在下で、且つその融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量1 kGy～10MGyの範囲で照射し、その後機械的に粉砕してなることを特徴とする改質ふっ素樹脂粉体。

【請求項2】粉体粒径が1mm以下であり、その粉体を未改質高分子材料に少なくとも1重量%以上添加することで、未添加の未改質高分子材料の磨耗係数の2分の1以下にしうるものである請求項1記載の改質ふっ素樹脂粉体。

【請求項3】前記ふっ素樹脂が、テトラフルオロエチレン系重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体、またはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体である請求項1記載の改質ふっ素樹脂粉体。

【請求項4】ふっ素樹脂を酸素不存在下で、且つその融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量1 kGy～10MGyの範囲で照射し、その後機械的に粉砕してなる改質ふっ素樹脂粉体からなることを特徴とする改質ふっ素樹脂成形体。

【請求項5】粉体粒径が1mm以下であり、その粉体を未改質高分子材料に少なくとも1重量%以上添加することで、未添加の未改質高分子成形体の磨耗係数の2分の1以下にしうる改質ふっ素樹脂粉体を1～100%含有する請求項4記載の改質ふっ素樹脂成形体。

【請求項6】粉体粒径が1mm以下であり、その粉体を無機材料に少なくとも1重量%以上添加することで、未添加の成形体の磨耗係数の2分の1以下にしうる改質ふっ素樹脂粉体を1～100%含有する請求項4記載の改質ふっ素樹脂成形体。

【請求項7】前記ふっ素樹脂が、テトラフルオロエチレン系重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体、またはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体である請求項4記載の改質ふっ素樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐磨耗性や耐クリープ性に優れた摺動部品、シール部品、パッキン、ガスケット、半導体製造用容器・治具等を実現できる改質ふっ素樹脂粉体及び改質ふっ素樹脂成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ふっ素樹脂は、低摩擦性、耐熱性、電気特性や耐薬品性に優れており、産業用、民生用の各種用途に広く利用されている。しかし、ふっ素樹脂は摺動環境下や高温での圧縮環境下で、摩擦やクリープ変形が大きく、使用できないケースがある。このため、ふっ素樹脂に充填剤を加えたことにより摩擦やクリープ変形を改善する対策がとられてきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、充填剤を加える方法では、充填剤がふっ素樹脂固有の優れた性質を低下させるため、その利用範囲が制限されることが多く、必ずしも満足の行くものではなかった。

【0004】従って、本発明の目的は、優れた耐摩擦性、耐磨耗性、耐クリープ性を有し、しかも、ふっ素樹脂本来の良好な特性を有する改質ふっ素樹脂粉体及び成形体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するため、ふっ素樹脂を酸素不存在下で、且つその融点以上に加熱された状態で電離性放射線を照射線量1 kGy～10MGyの範囲で照射し、その後機械的に粉砕してなる改質ふっ素樹脂粉体、及びこの改質ふっ素樹脂粉体からなる成形体を提供するものである。

【0006】特定の条件下で、テトラフルオロエチレン重合体に電離性放射線を照射し、これによって破断伸びや破壊強度の劣化を抑制した改質テトラフルオロエチレン重合体を得るための方法が提案されているが(特開平6-116423号、特開平7-118423号、特開平7-118424号)、本発明はこの放射線によって改質されたふっ素樹脂の形態を粉体とし、用途に合わせて成形あるいは他樹脂等に添加することにより、耐磨耗性及び耐クリープ性を改善した成形体を得ることに発明としての特異点を置くものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に使用されるふっ素樹脂としては、テトラフルオロエチレン系重合体(以下PTFEという)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)系共重合体(以下PFAという)、あるいはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体(以下FEPという)が挙げられる。

【0008】上記PTFEの中には、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)、ヘキサフルオロプロピレン、(パーフルオロアルキル)エチレン、あるいはクロロトリフルオロエチレン等の共重合性モノマーに基づく重合単位を1モル%以下含有するものも含まれる。また、上記共重合体形式のふっ素樹脂の場合、その分子構造の中に少量の第3成分を含むことは有り得る。

【0009】本発明の改質ふっ素樹脂粉体は、シート、ブロック又はその他の形状のふっ素樹脂成形体に電離性放射線を照射した後機械的に粉砕したものであってもよく、又、ふっ素樹脂粉体に電離性放射線を照射した後機械的に粉砕したものであってもよい。いずれの場合にも、照射後の粉体粒径は成形性、加工性、他樹脂への添加性等を考慮すると、1mm以下であることが好ましい。又、単独のふっ素樹脂に対して電離性放射線を照射してもよく、2種又は2種以上のふっ素樹脂混合物に電離性

放射線を照射してもよい。

【0010】ふっ素樹脂粉体を改質するときの電離性放射線の照射は、酸素不存在のもとで行い、また、その照射線量は1KGy～10MGyの範囲内である。本発明においては、電離性放射線としては、 γ 線、電子線、X線、中性子線、あるいは高エネルギーイオン等が使用される。

【0011】また、電離性放射線の照射を行うに際しては、ふっ素樹脂をその結晶熔点以上に加熱しておくことが必要である。すなわち、例えばふっ素樹脂としてPTFEを使用する場合には、この材料の結晶熔点である327℃よりも高い温度にふっ素樹脂を加熱した状態で電離性放射線を照射することが必要である。あるいはまた、PFAやFEPを適用する場合には、前者が310℃、後者が275℃に特定される結晶熔点よりも高い温度に加熱して、放射線を照射する必要がある。ふっ素樹脂をその結晶熔点以上に加熱することは、ふっ素樹脂を構成する主鎖の分子運動を活発化させることになり、その結果、分子間の架橋反応を効率良く促進させることが可能となる。但し、過度の加熱は、逆に分子主鎖の切断と分解を招くようになるので、このような解重合現象の発生を抑制する意味合いから、加熱温度はふっ素樹脂の結晶熔点よりも10～30℃高い範囲内に抑えるべきである。また、粉体を照射する場合、加熱温度を融点以上に上げるため、その上昇とともに、流動性が増し、照射後に粉砕することが困難になることから、加熱温度はふっ素樹脂の結晶熔点より10～30℃高い範囲内に抑えることが望ましい。

【0012】上記改質ふっ素樹脂粉体を加圧成形（圧縮成形あるいはラム成形）することにより所望の成形品を製造することができる。この場合、単一の又は2種以上の改質ふっ素樹脂粉体で成形してもよく、又、これら改質ふっ素樹脂粉体と未改質の高分子材料又は無機材料の混合物を成形してもよい。

【0013】未改質の高分子材料材料としては、改質ふっ素樹脂粉体に使用されるふっ素樹脂同様耐熱性を有するものであることが好ましく、具体的にはテトラフルオロエチレン系重合体、あるいはテトラフルオロエチレン-パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）系共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン系共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系共重合体等の含むふっ素共重合体、あるいはポリイミド、芳香族ポリアミド、ポリアリーレンスルフィド、芳香族ポリエステル等をあげることができる。

【0014】無機材料は、機械的強度、耐熱性、耐磨耗性の改善や酸化防止、紫外線吸収、導電性の付与、着色

等の目的で混合し、具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、アスベスト、ロックウール、金属（ステンレス等）繊維等の繊維、あるいはガラスビーズ、カーボンビーズ、シラスパルーン等の球状体、あるいはグラファイト、マイカ、タルク、クレー、ケイソウ土、アルミナ、水和アルミナ、炭酸カルシウム、ボロンナイトライド、酸化亜鉛、ウォラストナイト、フッ化黒鉛、一酸化鉛、ブロンズ粉、チッ化ホウ素等の粉末、あるいは硫酸カルシウムウイスカ、チタン酸カリウムウイスカ、酸化チタンウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、炭酸カルシウムウイスカ等の短繊維、あるいは銅、鉛、錫、モリブデン等の金属、これらの合金、酸化物、硫化物等といったものをあげることができるが、これらに限定されるものではない。

【0015】なお、本発明の目的を損なわない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤等を適宜配合してもよい。

【0016】本発明による改質ふっ素樹脂粉体の用途としては、従来の方法では適用が困難な肉厚のブロックや複雑な形状の摺動部品、酸性の強い薬品を入れる容器等、幅広い用途が期待できる。又、エンジンオイル、インクのような液状、グリース、ワックスのような半固体状、あるいは固体の高分子材料、各種塗料等に固体潤滑剤、非粘着剤として添加することにより、低摩擦、耐磨耗性、非粘着性、撥水性、油性等の諸特性を付与することが可能となる。

【0017】より具体的には、汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチック、スーパーエンブラ等に添加して各種摺動部品に適用され、汎用ゴム、耐油ゴム、ふっ素ゴム等のエラストマーに添加して潤滑性ゴムの各種シール部品用途に適用される。インク等への添加による書体鮮明性、エンジンオイルへの添加による低粘度化を実現でき、各種樹脂、ゴム塗料、エナメル、ワニス等への添加による改質製品は、低摩擦、耐磨耗摺動部品として、粘着物質の非粘着、撥水、着氷防止等の塗装用として、機械、精密、輸送、情報通信、電気機械、化学プラント、食品、医薬機器等の用途に広く適用できる。

【0018】

【実施例】

〔実施例1〕PTFEモールディングパウダー（商品名：G-163、旭硝子社製、平均粒径40 μ m）に対し、0.1トル以下の真空下、350℃の加熱温度のもとで電子線を線量100KGy照射した後、約20 μ mの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を360℃、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、厚さ10mmのブロックを得た。

【0019】〔実施例2～6〕PTFEモールディングパウダー（商品名：G-163、旭硝子社製、平均粒径40 μ m）に対し、0.1トル以下の真空下、350

℃の加熱温度のもとで電子線を線量100KGy照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を未照射のふっ素樹脂粉体（上記と同じPTFEモールドイングパウダ）中に夫々5重量%（実施例2）、10重量%（実施例3）、20重量%（実施例4）、50重量%（実施例5）、90重量%（実施例6）含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉体を調整し、この混合粉体を360℃、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、厚さ10mmのブロックを得た。

【0020】〔実施例7〕テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）とから構成される重合単位比が99.9対0.1モル比のPTFEのモールドイングパウダー（商品名：テフロン70J、三井・デュボンフロケミカル社製。平均粒径50μm）を0.1トール以下の真空下、340℃の加熱のもとで100kGyの電子線を照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を未照射のふっ素樹脂粉体（実施例1で使用したPTFEモールドイングパウダ）中に50重量%含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉体を調整し、この混合粉体を360℃、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、厚さ10mmのブロックを得た。

【0021】〔比較例1〕実施例1で使用したPTFEモールドイングパウダ（電子線未照射のもの）を360℃、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、厚さ10mmのブロックを得た。

【0022】〔比較例2〕実施例1で使用したPTFEモールドイングパウダに対し0.1トール以下の真空下、室温（25℃）で電子線を線量100KGy照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を未照射のふっ素樹脂粉体（実施例1で使用したPTFEモールドイングパウダ）中に50重量%含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉体を調整し、この混合粉体を360℃、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、厚さ10mmのブロックを得た。

【0023】〔比較例3〕実施例1で使用したPTFEモールドイングパウダに対し空气中、350℃で電子線を線量100KGy照射した後、約20μmの平均粒径になるまでジェットミルで粉砕することにより改質ふっ

素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を未照射のふっ素樹脂粉体（実施例1で使用したPTFEモールドイングパウダ）中に50重量%含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉体を調整し、このふっ素樹脂混合粉体を360℃、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、厚さ10mmのブロックを得た。

【0024】実施例1～7及び比較例1～3によって得た成形ブロックを対象にして行った摩擦係数および磨耗係数の測定試験結果を表1示した。又、実施例6及び比較例1については、圧縮クリープを測定し、その結果を併せて表1に示した。

【0025】試験にはスラスト型摩擦磨耗試験装置を使用し、JISK7218に準じ、SUS304製の円筒状リング（外径φ25.6mm、内径φ20.6mm）により実施例1～7及び比較例1～3のそれぞれの被試験体に対して2.5kg/cm²の圧力を加え、速度0.5m/secの条件のもとで行った。このときの圧力と速度の乗数値PV値は、1.25kg・m/cm²・secであった。

【0026】そして試験時間2時間後の被試験体の重量減少を測定した後、この被試験体の減少重量を減少容量に換算し、これを円筒状リングの接触面積で除して磨耗深さを算出した。磨耗係数K（m・sec/MPa/m/hr×10⁻⁶）は、W=KPV Tの磨耗の関係式により求めた。なお、式中Wは磨耗深さ（m）、Pは荷重（MPa）、Vは速度（m/sec）、Tは時間（hr）である。

【0027】圧縮クリープの測定は、基本的にはASTM D621-64に準拠して行ない、縦10mm、横10mm、高さ5mmの角状試料を200℃の雰囲気中に2時間置き予熱し、予熱後70kg/cm²の荷重を24時間かけ、その後荷重を取り去ると共に試料を取り出し、室温に24時間放置後、試料の厚さを測定し、次式から圧縮クリープを求めた。

【0028】圧縮クリープ = $(L - L_t) \times 100 / L$
L：試験前の室温での試料厚さ（mm）

L_t：試験終了後、室温で24時間放置後の試料厚さ（mm）

なお、圧縮クリープは試料の3点について求め、平均値を表1に示した。

【0029】

【表1】

	摩擦係数	磨耗係数	圧縮クリープ
実施例 1	0.29	0.20	—
実施例 2	0.23	3.2	—
実施例 3	0.29	1.33	—
実施例 4	0.31	0.42	—
実施例 5	0.36	0.15	—
実施例 6	0.38	0.14	8
実施例 7	0.38	0.23	—
比較例 1	0.28	65	26
比較例 2	0.26	69	—
比較例 3	0.29	68	—

【0030】〔実施例8～11〕PTFEモルディングパウダー（商品名：G-163、旭硝子社製、平均粒径40 μ m）を成形した厚さ1mmのPTFEシートに対し、0.1トール以下の真空下、335 $^{\circ}$ Cの加熱温度のもとで電子線を線量100K Gy照射した。この照射PTFEシートを平均粒径が夫々0.3mm（実施例8）、0.1mm（実施例9）、50 μ m（実施例10）、20 μ m（実施例11）になるまでジェットミルで粉砕して改質ふっ素樹脂粉体を得た。この改質ふっ素樹脂粉体を未照射のふっ素樹脂粉体（実施例1で使用したPTFE

モルディングパウダー）中に10重量%含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉体を調整し、この混合粉体を360 $^{\circ}$ C、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、厚さ10mmのブロックを得た。

【0031】実施例8～11の成形ブロックについて実施例1～7及び比較例1～3と同様にして摩擦係数および磨耗係数を測定し、その結果を表2示した。

【0032】

【表2】

	摩擦係数	磨耗係数
実施例 8	0.36	24
実施例 9	0.34	5.3
実施例 10	0.35	0.19
実施例 11	0.33	0.17

【0033】

【発明の効果】以上説明してきた本発明によれば、実施例と比較例との対比からも明らかなように、良好な潤滑性を裏付ける低い摩擦係数を示し、且つ優れた耐磨耗

性、耐クリープ性を有する成形体を実現することが可能となり、このことは、ふっ素樹脂の応用範囲を広げる上で大きく貢献するものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

// C08J 5/16

識別記号

CEW

F I

C08J 5/16

CEW

(72)発明者 草野 広男

茨城県日立市日高町5丁目1番1号 日立電線株式会社パワーシステム研究所内

(72)発明者 瀬口 忠男

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内

(72) 発明者 笠井 昇
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所 高崎研究所内

(72) 発明者 池田 重利
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所 高崎研究所内