

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672428号
(P3672428)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

C 0 8 J 5/16

C 0 8 J 5/16 C E W

C 0 8 J 3/28

C 0 8 J 3/28 C E W

// C 0 8 L 27:12

C 0 8 L 27:12

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-13850
 (22) 出願日 平成10年1月27日(1998.1.27)
 (65) 公開番号 特開平10-316761
 (43) 公開日 平成10年12月2日(1998.12.2)
 審査請求日 平成15年2月21日(2003.2.21)
 (31) 優先権主張番号 特願平9-62770
 (32) 優先日 平成9年3月17日(1997.3.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000005120
 日立電線株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目6番1号
 (73) 特許権者 000004097
 日本原子力研究所
 千葉県柏市末広町14番1号
 (74) 代理人 100068021
 弁理士 絹谷 信雄
 (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
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改質ふっ素樹脂成形体

1

(57) 【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した状態で電離性放射線を照射線量1kGy～10MGyの範囲で照射し、その後機械的に粉碎して粉体粒径を1mm以下に形成した改質ふっ素樹脂粉体を、無機材料に少なくとも1重量%以上の割合で添加した混合物を用いて構成したことを特徴とする改質ふっ素樹脂成形体。

【請求項2】

上記混合物を用いて構成した成形体の摩耗係数が、上記無機材料で構成した成形体の磨耗係数の2分の1以下である請求項1記載の改質ふっ素樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

【0001】

2

本発明は、耐摩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成形体に関するものである。

【従来の技術】

【0002】

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、摩耗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ることで、摩耗やクリープ変形を改善する対策がとられてきている。

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

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成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

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的で、且つその融点以上に加熱した状態で電離性放射線を照射線量1kGy～10MGyの範囲で照射し、その後機械的に粉碎し、粉体粒径を1mm以下に形成した改質ふっ素樹脂粉体を、無機材料に少なくとも1重量%以上の割合で添加した混合物を用いて構成した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7-1118423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、用途に合わせて無機材料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。これによって、本発明の改質ふっ素樹脂成形体の摩擦係数は、無機材料だけで構成した成形体の摩擦係数の2分の1以下とすることができる。

【発明の実施の形態】

【0007】

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】

本発明に使用される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碎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碎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、無機材料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】

10 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、酸素不存在的のもで行い、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、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融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、この材料の結晶融点である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に特定される結晶融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融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融点よりも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、照射後に粉碎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融点よりも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無機材料に添加、混合し、その混合物を用いて成形品(改質ふっ素樹脂成形体)を製造する。この場合、単一の又は2種以上の改質ふっ素樹脂粉体を用いてもよい。

【0014】

無機材料としては、具体的に、銅、鉛、錫、モリブデン等の金属、これらの合金等があげられる。

【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】

50 本発明による改質ふっ素樹脂成形体の用途としては、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、酸化性の強い薬品を入れる容器等、幅広い用途が期待できる。

【0017】

より具体的には、本発明の、改質ふっ素樹脂粉末を金属や合金などの無機材料に添加、混合してなる混合物を用いて構成した改質ふっ素樹脂成形体は、各種摺動部品や、各種シール部品用途に適用され、その他にも、良好な潤滑性及び優れた耐摩耗性が要求される機械、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。

【実施例】

【0018】

〔参考例1〕

P T F E 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トール以下の真空下、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末を得た。この改質ふっ素樹脂粉末を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】

〔参考例2～6〕

P T F E 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トール以下の真空下、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末を得た。この改質ふっ素樹脂粉末を未照射のふっ素樹脂粉末（上記と同じP T F E モールディングパウダー）中に夫々5重量%（参考例2）、10重量%（参考例3）、20重量%（参考例4）、50重量%（参考例5）、90重量%（参考例6）含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉末を調整し、この混合粉末を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】

〔参考例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P T F E のモールディングパウダー（商品名：テフロン70J、三井・デュボンフロロケミカル社製。平均粒径50 μ m）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末を得た。この改質ふっ素樹脂粉末を未照射のふっ素樹脂粉末（参考例1で使用したP T F E モールディングパウダー）中に50重量%含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉末を調整し、この混合粉末を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〕

参考例1で使用したP T F E モールディングパウダー（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〕

参考例1で使用したP T F E モールディングパウダーに対し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末を得た。この改質ふっ素樹脂粉末を未照射のふっ素樹脂粉末（参考例1で使用したP T F E モールディングパウダー）中に50重量%含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉末を調整し、この混合粉末を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〕

参考例1で使用したP T F E モールディングパウダーに対し空气中、350 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末を得た。この改質ふっ素樹脂粉末を未照射のふっ素樹脂粉末（参考例1で使用したP T F E モールディングパウダー）中に50重量%含まれるよう添加してふっ素樹脂混合粉末を調整し、このふっ素樹脂混合粉末を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】

参考例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、参考例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、JIS K7218に準じ、SUS304製の円筒状リング（外径 25.6mm、内径 20.6mm）により参考例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の条件のもとに行った。このときの圧力と速度の乗数値P V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 = K P V 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

7

掘して行ない、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70 kg/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】

$$\text{圧縮クリープ} = (L - L_t) \times 100 / L$$

8

* 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	摩耗係数	圧縮クリープ°
参考例1	0.29	0.20	--
参考例2	0.23	3.2	--
参考例3	0.29	1.33	--
参考例4	0.31	0.42	--
参考例5	0.36	0.15	--
参考例6	0.38	0.14	8
参考例7	0.38	0.23	--
比較例1	0.28	6.5	2.6
比較例2	0.26	6.9	--
比較例3	0.29	6.8	--

【0030】

〔参考例8～11〕

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40μm）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の加熱温度のもとで電子線を線量100kGy照射した。この照射PTFEシートを平均粒径が夫々0.3mm（参考例8）、0.1mm（参考例9）、50μm（参考例10）、20μm（参考例11）になるまでジェットミルで粉碎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（参考例1で使用したPTF

Eモールディングパウダ）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、圧力30MPaで1時間圧縮成形し、厚さ10mmのブロックを得た。

【0031】

30 参考例8～11の成形ブロックについて参考例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に示した。

【0032】

* 【表2】

	摩擦係数	摩耗係数
参考例8	0.36	2.4
参考例9	0.34	5.3
参考例10	0.35	0.19
参考例11	0.33	0.17

【発明の効果】

50 【0033】

以上説明してきた本発明によれば、改質ふっ素樹脂粉体を無機材料に少なくとも1重量%以上の割合で添加した混合物を用いて改質ふっ素樹脂成形体を構成したことで、良好な潤滑性を裏付ける低い摩擦係数、且つ優れた

耐磨耗性、耐クリープ性を実現することが可能となる。
このことは、ふっ素樹脂の応用範囲を広げる上で大きな貢献となる。

フロントページの続き

- (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
- 審査官 森川 聡
- (56)参考文献 特開平09-316266(JP,A)
特開平09-278907(JP,A)
- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
- C08J 3/12
C08J 3/28
C08J 5/16