

信州大学審査学位論文

廃棄 PTFE のリサイクル方法の確立

2018 年 9 月

春日 秀之



## 目 次

あらすじ	7P
あらすじ（英文）	10P
第 1 章 序論	
1-1 研究の背景	14P
1-1-1 はじめに	14P
1-1-2 国内のプラスチック生産量の推移とリサイクルの現状	14P
1-1-3 石油以外から精製されるプラスチック製法 C1 ケミストリー	17P
1-1-4 プラスチックの王様；PTFE と著者との関係	18P
1-2 PTFE の性質と用途	20P
1-3 PTFE の原料である蛍石の現状とリサイクル方法	23P
1-4 リサイクル PTFE のリサイクルモデルの提案	24P
1-4-1 リサイクル PTFE の現状	24P
1-4-2 新しいマテリアルリサイクルモデルの提案	25P
1-5 本研究の目的	28P
1-6 本研究の概要	29P
1-7 博士論文英文要旨 Summary of Doctoral Dissertation	31P
参考文献	35P

## 第 2 章 再生利用による PTFE 粉末粒子形態の変化が

### PTFE 成形物の機械強度に与える影響

2-1 はじめに	38P
2-2 実験方法	40P
2-2-1 PTFE 原料粉末	40P
2-2-2 成形体および焼成体の作製	40P

2-2-3 評価	41P
2-3 結果と考察	42P
2-3-1 バージン PTFE 粉末とリサイクル PTFE 粉末の特性	42P
2-3-2 バージン PTFE とリサイクル PTFE の特性	50P
2-3-3 PTFE 焼成体の機械強度	52P
2-3-4 機械強度へ影響を与える因子	57P
2-4 まとめ	58P
参考文献	60P

### 第3章 リサイクル PTFE 焼成体の機械強度向上のための

#### 粒子の低結晶化による成形性への影響

3-1 はじめに	63P
3-2 実験方法	64P
3-2-1 低結晶化処理に用いた PTFE 原料粉末	64P
3-2-2 低結晶化処理	65P
3-2-3 焼成体の作製	65P
3-2-4 低結晶化処理リサイクル PTFE 粉末の評価	66P
3-2-5 焼成体の評価	66P
3-3 結果と考察	67P
3-3-1 低結晶化処理の効果	67P
3-3-2 焼成体の評価	69P
3-4 まとめ	72P



## 第4章 リサイクル PTFE 焼成体の組織構造と機械強度に 与える乳化重合 PTFE 粉末添加の影響

4-1	はじめに	74P
4-2	実験方法	76P
4-2-1	PTFE 原料粉末	76P
4-2-2	バージン・リサイクル PTFE 混合粉末の調製	76P
4-2-3	PTFE 焼成体の作製	77P
4-2-4	評価	77P
4-3	結果と考察	78P
4-3-1	PTFE 原料粉末および混合粉末の形態	78P
4-3-2	緻密化および微細組織へ与えるディスパージョン添加効果	82P
4-3-3	機械的特性へ与えるディスパージョン添加効果	87P
4-4	まとめ	95P
	参考文献	96P

## 第5章 結論

5-1	本研究の目的と総括	98P
5-2	今後の展望	101P
5-2-1	今後の研究の課題	101P
5-2-2	リサイクル PTFE 焼成体の用途	102P
(1)	強度が必要とされない工業用途	102P
(2)	生活支援ロボットへの適用	102P
(3)	耐候性および低摩擦係数に注目したコンシューマー分野	106P
(4)	断熱材への適用	111P
(5)	メンブレンなどの触媒担体への適用	115P

参考文献	119P
春日 秀之 学術論文 1 報	122P
春日 秀之 学術論文 1 報 (英文)	128P
春日 秀之 学術論文 2 報	134P
春日 秀之 学術論文 2 報 (英文)	140P
ロイ・プランケット博士 UNITED STATES PATENT OFFICE	147P
ロイ・プランケット博士 明細書 (日本語訳)	149P
特別寄稿への謝辞	152P
特別寄稿 北畑 隆生	153P
特別寄稿 出井 伸之	155P
特別寄稿 南條 史生	157P
謝辞	159P
本論文に関する研究実績等	163P
編集後記	172P
プロフィール	176P

## あらすじ

20 世紀以降、人類をはじめ地球上の生命は、資源エネルギーの枯渇とその可能性により、危機的状況に置かれている。殊に人類においては、資源エネルギーが無限のものであるかのように解し、濫用してきた歴史を歩んでいる。限りある資源をいかに無駄にしないか、また、リサイクル活用できるかが、21 世紀を生きる私たち現代人の使命ともいえるだろう。

本論で考察するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) においても、同じ状況といえる。長らくフッ素化学業界では、PTFE のリサイクル化が大きな課題とされてきたからだ。

PTFE とは、「蛍石」を主原料とした希少性の高い高分子のことだ。その特徴としては、耐熱性、耐薬品性、耐候性、摺動性などが挙げられる。蛍石という鉱石は日本での産出が極めて少なく、他国からの輸入に頼っている現実がある。実際、日本は蛍石、中間原料（フッ化水素）において、輸入に依存しており、かつて蛍石の輸入は世界一位だったという。また、蛍石は数十年後には枯渇するのではないか、という説もあるほど危機的状況に直面している。しかし、PTFE の切削屑や使用済みの加工品のほとんどは産業廃棄物として扱われ、効果的なリサイクル方法がなく、それ自体も困難とされてきた。

本論では、PTFE のリサイクルという難題に取り組み、その研究課程、成果とともに、新たに見えてきた課題について言及している。リサイクル化において、最も懸案とされてきたのが強度の低下だが、その原因解明、強度向上の可能性の検討については本論で詳述されているので、ここでは端的に述べるに留める。

バージン PTFE とリサイクル PTFE を比較すると、繊維状組織と気孔の有無が明らかとなり、それによって強度の差も生じると考えられる。つまり、リサ

イクル PTFE は繊維状組織がなく、気孔があるため、強度が下がるということだ。

リサイクル PTFE の強度の向上においては、低結晶化によって気孔率を下げ、強度を上げることは困難と考えられる。しかし、繊維化しやすい PTFE 粒子を含むディスパージョンをリサイクル PTFE 粉末に混合すれば、強度が増大することがわかった。また、ディスパージョンの混合量を増やすことで、強度も増えることがわかった。さらに、通常のバージン PTFE よりも、引張強度は小さいが、引張伸びが大きいという特徴を備えることが明らかになったことも研究成果として挙げられる。それらの検討と成果を踏まえた上で、リサイクル化された PTFE の活用についても考察を重ねている。

このたびの研究により、PTFE のリサイクル化、その信頼性の向上において、十分な可能性と手応えをつかめたといえよう。また、学術的にも工業的にも非常に有意義な成果だったともいえる。

そもそも、世に言う「リサイクル」は何を指すのだろうか。本研究に取り組むに当たり、筆者の頭にはその疑問があった。元とまったく同じ状態に戻すことをリサイクルというのか——。PTFE に関していえば、リサイクル前と等しい強度が必要というわけでもない。用途によって、求められる資質が異なるからだ。

たとえば、リサイクル PTFE はウエアラブルやロボット、断熱材といった工業用途が考えられる。また、PTFE の「永遠に白い」「独特な肌触り」などの特徴を活かし、アート性の高いコンシューマー向けの商品開発も可能である。筆者が 2009 年に展開を始めたラグジュアリーブランド「BLANC BIJOU」（アートピース、テーブルウェア、ジュエリーなど）は、アート分野だけでなく、市場での評価も高まりつつある。

リサイクルとは、必ずしも 100 の状態に戻ることはない。それは PTFE だ

けに限らず、様々な分野においてもそうではないだろうか。リサイクルしたものをどう転用するのか、柔軟な考え方、発想が重要であり、リサイクル化が目的ではない。筆者は、研究者である立場に加え、実際に蛍石や PTFE を扱う生業に携わる現場に立っていることにより、そのことに気づかされたといえよう。リサイクルの意義について見直す時期にあることも、提議しておきたい。

## Abstract (Synopsis)

Since the 20th century, living things on our planet Earth, including the human race, have been facing a crisis due to the depletion of natural resources and energy as well as their lost potential. Humans, in particular, have acted as though these resources and energy were infinite, and our history is one of traveling a path of abuses. Can we take some action to stop wasting our limited resources, and can we do something to recycle them? These issues are the mission that people of today living in the 21st century must act upon.

The same can be said for polytetrafluoroethylene (PTFE) that is discussed in this paper. For a very long time, recycling of PTFE has been viewed as a major problem by the fluorochemical industry.

PTFE is a very scarce polymer produced from fluorite as the main raw material. The material's characteristics include good resistance to heat, chemicals, and weather, and it possesses good sliding properties. In Japan, fluorite ore is available only in extremely small quantities, and the reality is that Japan depends on fluorite imports from other countries. In fact, Japan is the world's leading importer of fluorite. One theory holds that fluorite sources may be exhausted in several decades, which would bring about a shortage crisis. But, in spite of this, most PTFE cutting waste and used products are treated as industrial waste. No effective recycling method exists, and that in itself is considered a difficult issue.

In this paper, we address the challenges involved in recycling PTFE and discuss research challenges and results, as well as new issues that have come to the fore. The most important concern in recycling PTFE has been the reduced strength of the material. As we will discuss the reasons for the possible causes and the potential for improving the strength in this paper in detail, we will only mention it briefly here.

A comparison of virgin PTFE and recycled PTFE reveals they differ as to whether or not there is

a fibrous texture and pores, and it is conceivable that these features also contribute to a difference in strength. In other words, recycled PTFE has decreased strength because it lacks a fibrous structure and has lower porosity.

Improving the strength of recycled PTFE by low crystallization to reduce the porosity and increase the strength it is considered difficult. However, the strength was increased when a dispersion containing PTFE particles that are easy to convert into fiber is mixed into the recycled PTFE powder. And increasing the quantity of the added dispersion also increases the strength. Additionally, it also became clear that, while the tensile strength may be small, the tensile elongation is larger than that of typical virgin PTFE. We are also thinking about ways to utilize recycled PTFE based on these ideas and findings.

In this study, we feel we have grasped the full potential and effects of recycling PTFE and improving its reliability. In addition, we consider our results to be very meaningful both academically and industrially.

To begin with, what do we mean when we speak of "recycling"? When taking on this study, we had a question in mind: Does recycling mean returning something to exactly the same qualities that the original possessed? As far as PTFE is concerned, it is not necessary for the recycled PTFE to have the same strength as the original material before recycling. The required qualities may differ depending on the application.

As an example, recycled PTFE can be used for industrial applications such as wearables, robots, and thermal insulation materials. It is also possible to develop consumer products with high artistic values by making the most of PTFE's eternally white and silky smooth qualities. The BLANC BIJOU luxury brand (art pieces, tableware, jewelry, etc.) that we started developing in 2009 has been gaining a high reputation not only in the field of art but also in commercial markets.

Recycling does not necessarily mean going back to a perfect-like state. We feel this must also apply to other various fields, and not only to PTFE. When considering how to convert recycled

things, flexible thinking and ideas are important, and recycling itself is not the objective. In addition to being researchers, we became aware of this issue while practically engaged in the fluorite and PTFE industry. We would like to propose that it is time for us to rethink the significance of recycling.



# 第 1 章 序 論

## 1-1 研究の背景

### 1-1-1 はじめに<sup>1)</sup>

2011年に70億人を超えた世界人口は、2050年までには90億人を超えると予想され、資源需要の増大が資源消費量と廃棄物の増加を招き、自然環境の劣化や気候変動をもたらし、将来世代の地球環境に影響を及ぼすことが懸念されている。世界的な人口の増大に対応しつつ、貧困、飢餓、環境等の問題を解決し、あらゆる側面で持続可能な開発サイクルを達成するためには、経済的、社会的、環境的側面を統合し取り組む必要があると認識されている。

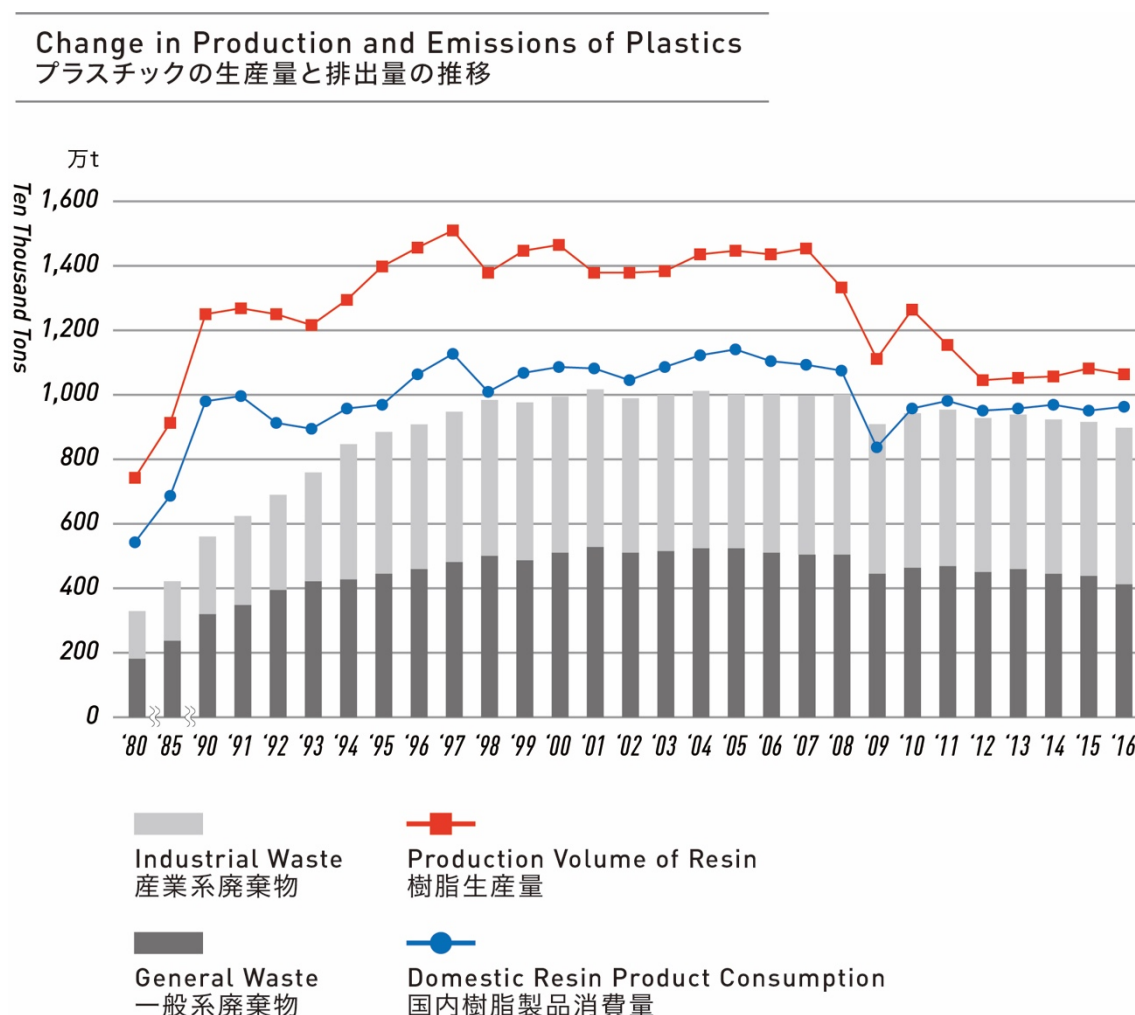
プラスチックごみや環境中に存在する微小なマイクロプラスチックなどの海洋ごみの問題については、先進主要各国でも地球規模の脅威と見なされている。プラスチックはもはや私たちの生活に欠かすことのできないものとなっているが、その大本は石油などの有限の資源によるものである。プラスチックの廃棄物を再び資源として活用することができれば、資源確保、廃棄物処理の両面で課題の解決に貢献することが可能である。

### 1-1-2 国内のプラスチック生産量の推移とリサイクルの現状<sup>1)</sup>

プラスチックが本格的に国産化されたのは、1949年からである。日本におけるプラスチックの生産量は、1997年の1,521万tをピークに2000年頃から頭打ちになり、2008年から減少している。2008年のリーマンショックや2011年の東日本大震災の影響を受けたことも生産減少要因になっている。2016年の「樹脂生産量」は1,075万t、「国内樹脂製品消費量」は980万t、「廃プラ総排出量」は899万tである。「廃プラ総排出量」のうち「一般系廃棄物」は407万t、「産業系廃棄物」は492万tである。

国内樹脂製品の消費量も生産量と同様な傾向を示している。一方で、排出量は生産量・消費量ほど外的要因の影響を受けにくいものの近年は減少傾向にあ

る。過去に製品寿命が長い用途に使用されたプラスチックも次第に排出されており、近年では、廃プラスチックの総排出量は国内樹脂投入量の 90～100%とほぼ等量に近づいている。【Fig.1-1】

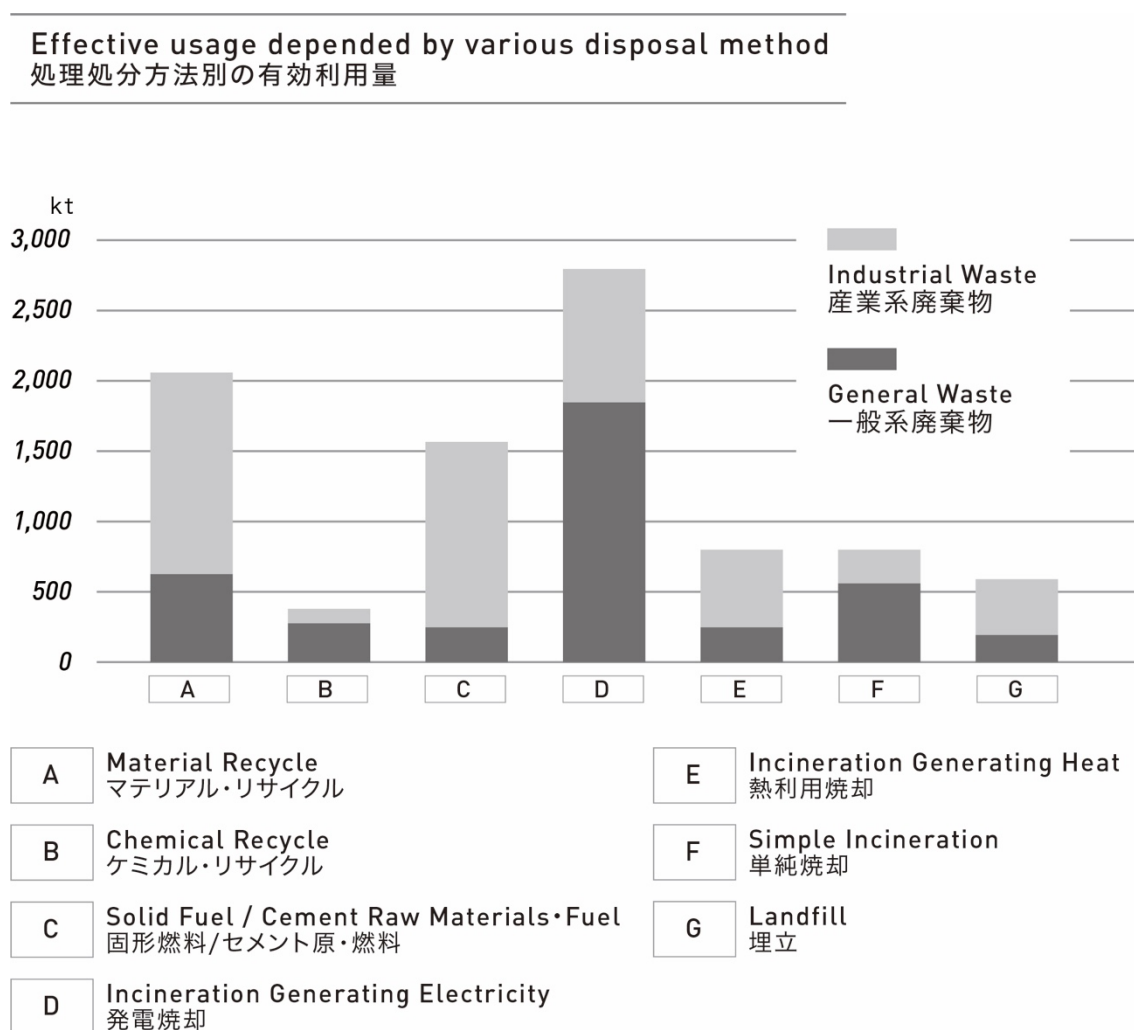


**Fig. 1-1** Changes in production and emissions of plastics.

出典：「プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況」、2017年12月、一般社団法人プラスチック循環利用協会

一般系廃棄物と産業系廃棄物における処理処分方法別の有効利用量を多い順で見ると、一般系廃棄物では、サーマルリサイクル（エネルギー回収）の発電焼却（D）、マテリアルリサイクル（A）、未利用の単純焼却（F）、ケミカルリサ

イクル (B)、固形燃料/セメント原・燃料 (C)、熱利用焼却 (E)、埋立 (G) の順である。一方、産業系廃棄物では、マテリアルリサイクル (A)、固形燃料/セメント原・燃料 (C)、発電焼却 (D)、熱利用焼却 (E)、埋立 (G)、単純焼却 (F)、ケミカルリサイクル (B) の順となる。【Fig.1-2】



**Fig. 1-2** Effective usage depended by various disposal method.

出典：「プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況」、2017年12月、一般社団法人プラスチック循環利用協会

リサイクル技術開発が進められた結果、廃プラスチックをプラスチック原料としてプラスチック製品に再生するマテリアルリサイクル、あるいは廃プラス

チックを化学的に分解するなどして、化学原料に再生するケミカルリサイクルなどの手法が確立され、広く普及するようになった。

また、循環型社会形成推進基本法に基づき定められた「第三次循環型社会形成推進基本計画」で、廃棄物等について「技術的及び経済的に可能な範囲で、かつ循環基本法で定められている優先順位(①発生抑制、②再使用、③再生利用、④熱回収、⑤適正処分)に従い、対策を進める」とはしつつも、「この順位によらない方が環境への負荷を低減できる場合には、この優先順位によらずより適切な方法を選択するものとし、施策を進めるに際してはLCA(ライフサイクルアセスメント)の観点を重視する」ことが打ち出されたこともあり、廃プラスチックを焼却し熱エネルギーとして活用するサーマルリサイクル推進の動きも進んでいる。

その結果、有効利用率は年々向上し、2016年の推算法では84%に達している。わが国の廃プラスチックの有効利用率は高い水準を維持しており、これは世界でもトップクラスに位置し、わが国のリサイクルへの取り組み意識の高さを示すものといえる<sup>1)</sup>。

### 1-1-3 石油以外から精製されるプラスチック製法 C1 ケミストリー

リサイクルが進む中で、並行してプラスチックを石油以外の原料から製造する研究も注目されている。化学の原料として用いられる合成ガスやメタンは天然ガスや石炭、オイルシェール、バイオマスなどといった石油以外の炭素資源から作られる(重質油や石油排ガスを原料にする場合もある)。そのため、「石油資源の有効利用」という観点からC1ケミストリーは重要な有機合成化学の一体系と考えられている。種々の化学原料に変換されたあとは現在の石油化学工業と同様のプロセスを経て、様々なプラスチックを代表とする化学製品となる。このC1ケミストリーは触媒が非常に重要となっている<sup>2), 3)</sup>。

また、触媒を用いた C1 ケミストリーの事例として、著者である春日秀之が 1997 年から 1998 年にかけて、東京工業大学 資源化学研究所で行ったポリカーボネート (PC) の製造に関する研究がある<sup>2),3)</sup>。PC は透明性の高いことからガラスの代替として注目されているが、その製造過程で必要となる有毒で扱いが危険なホスゲンの代替原料として、パラジウム系の触媒を用いて、一酸化炭素とメタノールからジメチルカーボネート (DMC) とシュウ酸ジメチル (DMO) を選択的に製造する研究実績がある。

#### 1-1-4 プラスチックの王様 ; PTFE と著者との関係

国内のプラスチックのリサイクル現状を踏まえて、本論文の著者である春日秀之は、家業である、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の成形加工メーカー「NiKKi Fron 株式会社」<sup>4)</sup>に 2006 年に入社し、PTFE のリサイクル化がフッ素化学業界の大きな課題になっていることを認識し、加工メーカーの責務として切削加工時に発生する切削屑のリサイクル研究に着手することを決意した。

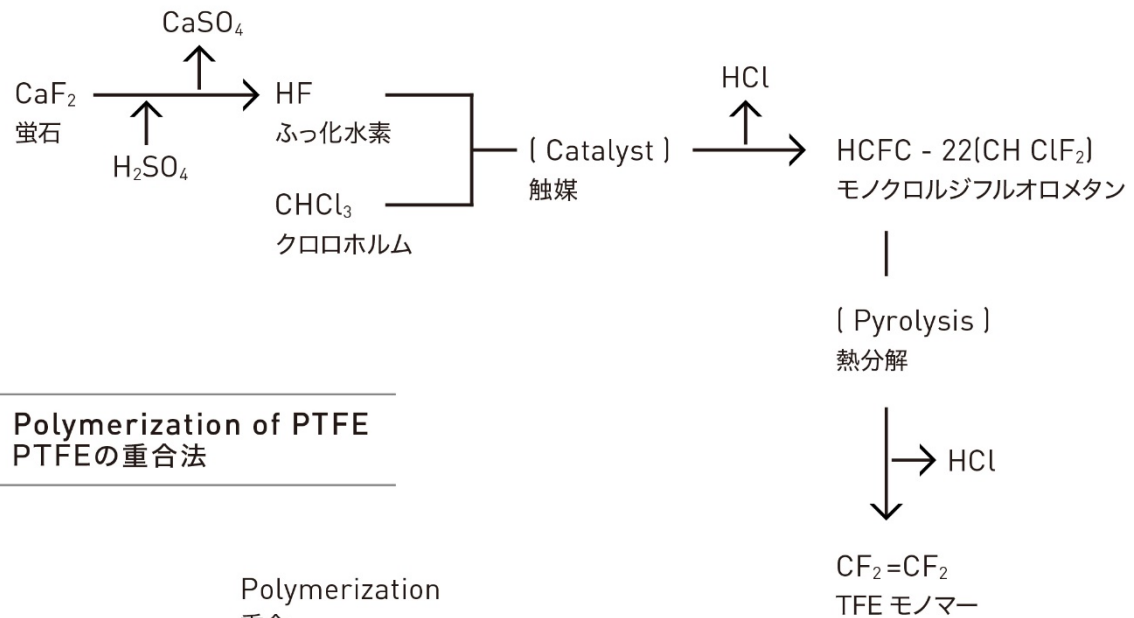
PTFE のリサイクルの研究を開始してから 3 年後の 2009 年に NiKKi Fron の代表に着任。同年に信州大学の工学部大学院博士課程に入学し、学術的にバージンとリサイクルの PTFE 粒子の形態から分析することにより、従来のリサイクル実績を踏まえたうえで、経済的で実用化できるリサイクル法の考案を目指した。

信州大学は、著者の祖父にあたる「麻問屋春日商店」二代目春日栄太郎と絹麻パッキング<sup>4)</sup>の共同研究による発明が事業化に繋がるなど、1944 年創業の(株)日本機材 (現 NiKKi Fron) と 70 有余年に亘り深い関係にある。

---

**Manufacturing process of TFE monomer**  
TFEモノマーの製造工程

---



**Fig. 1-3** Manufacturing process of TFE monomer & Polymerization of PTFE.

## Manufacturing process of PTFE products PTFE製品の製造プロセス

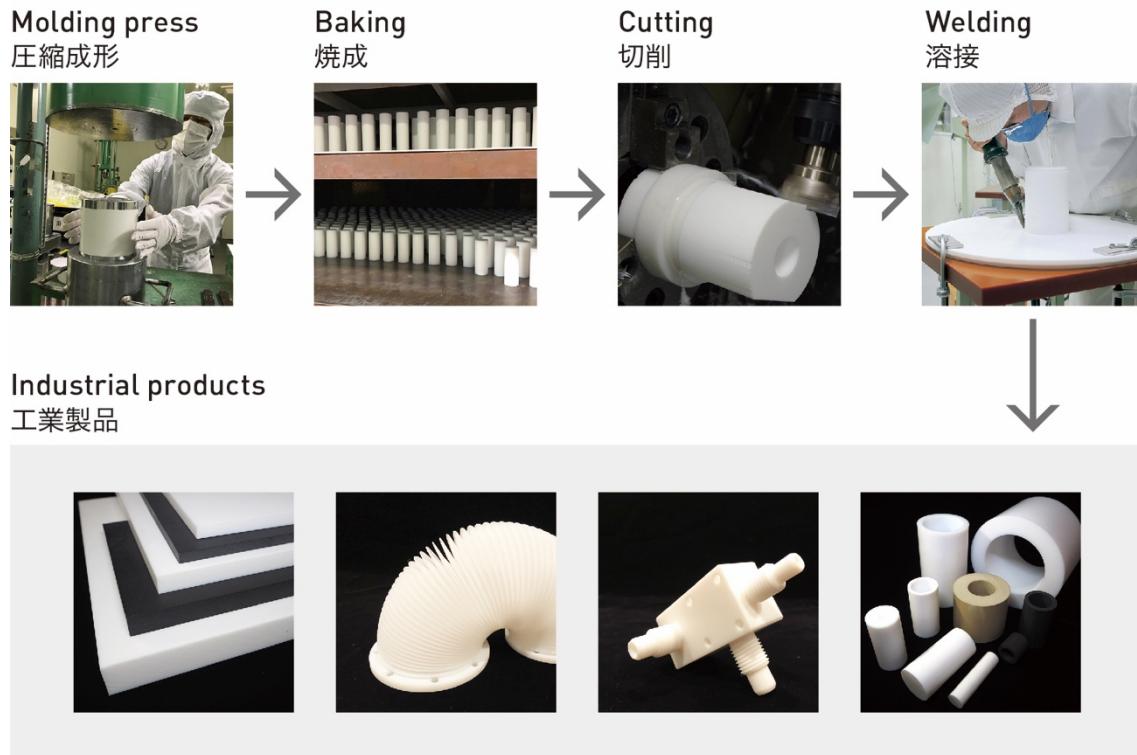


Fig. 1-4 Manufacturing process of PTFE products.

### 1-2 PTFE の性質と用途

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は耐熱性、耐薬品性、耐候性および摺動性などの様々な優れた特性を併せ持つ極めて優秀な高分子材料（Fig.1-3）である。一方、PTFE は熱可塑性のポリマーに属するが、分子量は、200 万から 1000 万とポリマーの中では非常に高く、そのため融点以上の温度でも高い粘度（ $10^{10} \sim 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{S}$ ）を保ち、流動性を示さない。そのため、PTFE の製造工程（Fig.1-4）は、一般的なポリマーとは異なり、金属の粉末冶金法のように粉末を圧縮成形し、焼成して焼成体をつくり、形状をつくるため切削加工する<sup>5), 6)</sup>。PTFE の切削工程では大量の切削屑が発生する。PTFE は極めて化学的に安定であるため、土壌



中での微生物分解も受け付けない。完全な気化には 600℃以上を要し、加熱時に有害ガス（フッ化水素等）が発生する<sup>7),8)</sup>ため、焼却処分もできない。

PTFE の用途 (Fig.1-5) は、1960 年代に本格的に石油化学プラントを主とする化学分野から始まり、1970 年代からは自動車を主とする輸送用機器、1980 年代からは半導体製造装置の部品を主とする半導体分野へと需要が急激に拡大しながら、時代の基幹産業の幕開けとともに展開が進んできた。現在は、第四次産業革命の核のひとつである【I o T】——あらゆるモノがネットワークにつながり、リアルタイムで情報をやりとりする仕組み化が進む中、スマートフォンや自動車を主とする輸送用機器方面で、半導体チップの需要が継続的に必要になったため、半導体分野が引き続き PTFE の需要を牽引している。

今後の PTFE の需要が期待される成長分野として、

#### **資源エネルギー、ロボット、食品・農業、リサイクル**

方面がある。具体的には、高耐久、メンテナンスフリー、バリアフィルター、セパレーター、生活快適化などが求められる商品への適用が検討されている。

**Material properties of plastics**  
**主な樹脂の素材物性比較**

	四フッ化エチレン PTFE	ポリカーボネート PC	ポリ塩化ビニル PVC 硬質	中密度ポリエチレン MDPE
主な用途	化学装置の耐食材料、非粘着用途、ドライベアリング、電気絶縁材料など	電気、電子、機械、フィルムなど	水道用、その他のパイプ、雨樋、ライニング、建材など	フィルム、家庭用品、工業用品、ロープ、絶縁材料など
主な特性	電気特性、高周波特性、耐薬品性、耐熱性に優れ、自己潤滑性を持ち、非粘着性に優れる。	耐衝撃性、電気特性、寸法安定性、耐熱性、低温特性が良好。但し、耐薬品性は難あり。	国内最大生産量の材料、耐薬品性、電気絶縁性良、吸湿、透湿が少ない、耐薬品に優れ耐酸、耐アルカリに強い。可塑剤により軟性ができる。	耐薬品性良好、電気絶縁性 / 特に高周波、成形性がよい。
成形性	△	-	△~○	◎
比重	2.13~2.20	1.2	1.35~1.45	0.93~0.94
引張強さ Mpa	20 ~ 35	64-66	350 ~ 630	84 ~ 250
伸び %	200 ~ 400	110-120	2 ~ 40	50 ~ 600
硬度 (ロックウェル)	R20	M70-72	70~90 (ショア D)	50~ 60(ショア D)
熱伝導度 10 - 4cal/sec・cm /°C・cm	-	-	3~7	-
熱膨張係数 10 - 5/°C	10	6.8	5 ~ 18.5	-
連続耐熱温度 °C	260	-	66 ~ 79	105 ~ 121
融点 °C	327	246	-	-
誘電率 103Hz(106Hz)	2.1	(2.9)	3 ~ 3.3	2.25~2.35
弱酸の影響	◎	△	◎	◎
強酸の影響	◎	×	△~◎	△
弱アルカリの影響	◎	△	◎	◎
強アルカリの影響	◎	×	◎	◎
対有機溶剤性	◎	芳香族、塩素化炭化水素に溶解	ケトン、エステルには膨潤または可溶、芳香族に膨潤。	耐える (60°C 以下)

**Fig. 1-5** Material properties of plastics.

### 1-3 PTFE の原料である蛍石の現状とリサイクル方法

PTFE は蛍石と呼ばれる鉍石を主原料とした希少性の高い高分子である。蛍石は中国、英国、南アフリカおよびメキシコを中心に産出されているが、枯渇の懸念から PTFE のリサイクル技術が長年求められている。日本は蛍石の産出量が少なく、世界第一位の輸入国でもある。資源戦略的な意味でもリサイクル技術の確立には重要な意義がある。

現状では、PTFE による加工において発生する大量の切削屑や使用済みの加工品のほとんどは産業廃棄物として埋め立てするしか処分方法<sup>9)</sup>がなく、効果的な処分方法やリサイクル方法が求められている。PTFE は、プラスチックの中で最も安定し優れた特性をもっているが、それが故にリサイクルが難しい。

リサイクル方法として、切削加工時に発生した切削屑を粉砕してパウダー化して、バージンパウダーの成形法と同じ焼成条件により焼成体を再生することが、最も効率の良いリサイクルであるが、一度焼成されたリサイクル焼成体は、機械強度が極めて低いことが認識されている<sup>10)</sup>。

以下にリサイクル方法の事例を 2 つ記す。

#### ① リサイクル方法 1（ケミカルリサイクルの事例）<sup>11)</sup>

旭硝子は、フッ素樹脂メーカーとしての責務から 2001 年より使用済みフッ素樹脂のリサイクル技術を検討してきた。2004 年に日鉄化工機と共同で、使用済みフッ素樹脂を分解し、フッ素樹脂製造にリサイクルする技術の実用化に初めて成功した<sup>5)</sup>。回収したフッ素樹脂は分解した後に、原材料であるフッ化カルシウムに戻し、フッ素樹脂の原材料として再利用される。

#### ② リサイクル方法 2（マテリアルリサイクルの事例）<sup>12)</sup>

スターライト工業の特許（特開 2015-108126）

加熱済みフッ素樹脂粉砕物からなる再生原料粉末 30 重量%以下（但し、0 重量%は含まず）と、未加熱フッ素樹脂粉末 70 重量%以上を混合して混合系フッ素樹脂

脂原料とした。この混合系フッ素樹脂原料を用いて通常の成形条件よりも予備成形圧力が高圧力の成形条件の成形法、または熔融状態のまま加圧し冷却する成形条件の成形法によって、混合系フッ素樹脂成形品を得ることを特徴とするフッ素樹脂のリサイクル方法である。このリサイクル方法において得られる PTFE 焼成体は、バージン PTFE 焼成体に近い機械強度を有するとあるが、バージン PTFE 粉末を主体に混合する本リサイクル方法は現実にはコストなど難しい点がある。

以上の 2 つの PTFE のリサイクル方法は、リサイクル方法が確立していない現状において、PTFE の素材メーカーとして、また加工メーカーとして、非常に優秀な素材を未来に残すための責務を果たそうと企業努力を惜しまずに取り組んでいる姿勢によるもので、大変意義深い。

#### 1-4 リサイクル PTFE のリサイクルモデルの提案

##### 1-4-1 リサイクル PTFE の現状

一度焼成を行った PTFE 製品や切削屑を原料として作製したリサイクル PTFE 焼成体（以下リサイクル PTFE）は、蛍石から作られたばかりの PTFE 粉末を成形し焼成した焼成体（以下バージン PTFE）に対して、機械強度が大きく劣る傾向が確認されている<sup>10)</sup>。この機械強度の低下の原因は、現在のところまだ解明されていない。一方、近年、フッ素ゴムがウェアラブル用途に使用されている例もあり<sup>13)</sup>、PTFE についてもウェアラブル用途への展開も可能と考えられ、そのような大きな強度を必要としない用途にはリサイクル PTFE の使用が期待できる。

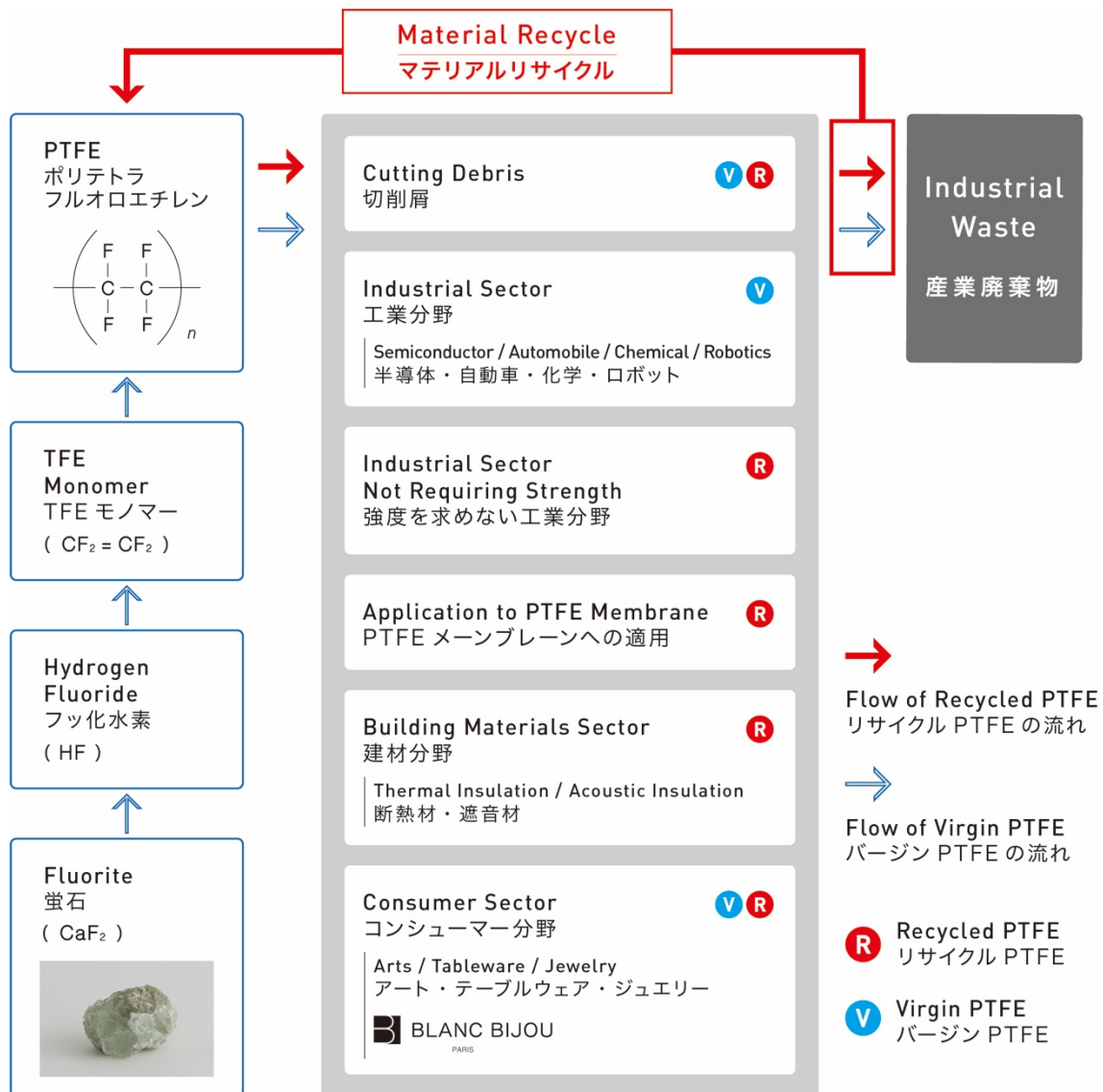
#### 1-4-2 新しいマテリアルリサイクルモデルの提案 (Fig. 1-6)

「株式会社 hide kasuga 1896」（本論文の著者である春日秀之が創業及び現代表を務めるマテリアルクリエーションカンパニー）が運営するマテリアルブランド「BLANC BIJOU」は、2009年に著者が当時代表を務めていた家業の「NiKKi Fron 株式会社」が扱う素材 PTFE の新規市場創出を目指して、著者が研究者時代を過ごしたフランス、パリに設立した PTFE のコンシューマー市場向けマテリアルブランドである。著者は、PTFE の“耐候性”、“低摩擦係数”などの素材の特性が生み出す“永遠に白く絹のような触感”という市場価値に着目し新事業開発に着手しブランド化に成功した。2012年に在仏日本国公邸（フランス、パリ）にて世界の政財界及びデザイン業界の要人に向けたお披露目会となるレセプションパーティを日本国大使館と共催した。レセプション開催を記念し BLANC BIJOU 製のオブジェ「白いうさぎ」がパリの駐仏日本大使公邸に永久設置される。同年、パリで開催される世界のデザイン業界をリードする国際見本市

「MAISON&OBJET」より 3000 社の中から素材のグランプリ「ハイライトマテリアル」に選定されたことを受け同見本市に特別出展した。パリの特別な場所にてブランドをプレゼンテーションしたことによって世界のトップクラスのアーティスト、デザイナー、ブランドとの関係を築くことに成功しプロダクト開発に着手、フランスの彫刻家「ジャック・オブザレック」氏と協業し BLANC BIJOU 製の彫刻作品「JOKIO」を発表して、「FINE ART ASIA 2012（香港）」にてマスターピースに選出された。2013年には、フランス人スターシェフ「ドミニク・ブシェ」氏と協業し BLANC BIJOU 製の高級食器を開発、パリにて発表した。その後、東京銀座の「ドミニク・ブシェ・トーキョー」にて同食器が採用された。2014年には BLANC BIJOU 製のジュエリーを開発した。2016年より伊勢丹新宿本店にて期間限定ショップを展開しアートピース、食器、ジュエリーを販売してきた。世界各国から来店するエンドユーザーに高い評価を受けて

いる<sup>14)</sup>。2018年にはミラノで開催される世界最大のデザインの祭典「Salone del Mobile Milano」にて世界的評価が高い日本人デザイナー「佐藤オオキ」氏が率いるデザイン集団「nendo」と協業して開発した BLANC BIJOU 製のジュエリー ストレージを発表した。発表後、欧州、北米およびアジアの企業から協業のオファーを受けた。このように、コンシューマー分野では“永遠の白さ”と“滑らかで柔らかい触感”と評価されてきた。コンシューマー分野はインダストリアル分野で使用されているバージン PTFE 同等の強度を必要としない。このような点から、リサイクル PTFE の新しい用途先としてコンシューマー分野は成長が見込まれ、新規市場として非常に有望である。

また、コンシューマー市場以外にも潜在市場として建材分野や強度を求めない工業分野などへの適用も可能性が高い。経済性と実用性を踏まえた「PTFE マテリアルリサイクルモデル」の確立が重要と考える。



**Fig. 1-6** Material recycle scheme of PTFE.

## 1-5 本研究の目的

本研究では、リサイクル PTFE の用途拡大および信頼性の向上を図るため、その機械強度の低下の原因を解明し、リサイクル PTFE の強化方法について以下のとおり検討することで、PTFE のリサイクル方法を確立することを目的とした。

①リサイクル PTFE の機械強度低下の原因の解明を目的として、リサイクル PTFE とバージン PTFE の原料粉末の特性および、それら焼成体の微細構造を調べ、それらが PTFE の機械強度に与える影響を検討した。(第 2 章)

②リサイクル PTFE の機械強度の向上を目的として、リサイクル PTFE 粒子を融点以上に加熱した後、急冷することにより低結晶化して軟化させ、圧縮成形時に軟化した粒子を潰して塑性変形させて成形体の気孔率を低下させることを検討した。(第 3 章)

③リサイクル PTFE の機械強度の向上を目的として、繊維化しやすい PTFE 粒子を含むディスパージョンをリサイクル PTFE の原料粉末に添加して PTFE 焼成体を作製し、得られた PTFE 焼成体の微細組織と機械強度について検討した。(第 4 章)



## 1-6 本研究の概要

第1章では、プラスチックのリサイクルの現状と石油以外からプラスチックを製造する代替製造方法についてのまとめ、PTFE の特性と応用、リサイクルの現状について概説し、リサイクル方法の確立に対する意義と課題を明らかにし、本論文での研究目的を述べた。

第2章では、リサイクル PTFE の機械強度低下の原因の解明を目的として、リサイクル PTFE とバージン PTFE の原料粉末の特性および、それら焼成体の微細構造を調べ、それらが PTFE の機械強度に与える影響を検討した。その結果、バージン PTFE の原料粉末は繊維状組織を有するため、成形時に粒子の繊維状組織同士が互いに絡み合うことで充填率の向上とある程度の強化が起こり、それを焼成することで粒子間は緻密化および融着し、強い界面結合が形成した。一方、リサイクル PTFE の原料粉末は繊維状組織がないため粒子の絡み合いが起らず、焼成しても PTFE 粒子間で強固な界面結合が形成されなかった。このような違いが、気孔の存在に加えて、リサイクル PTFE の機械強度を大きく低下させた理由であった。

第3章では、リサイクル PTFE の機械強度の向上を目的として、リサイクル PTFE 粒子を融点以上に加熱した後、急冷することにより低結晶化して PTFE 粒子表面を軟化させるとともに融点を低下させ、焼成体の気孔率を低下させることを検討した。その結果、低結晶化を行うことで気孔率が約2倍増加し、融着性は低くなる傾向にあった。気孔率が増加した原因として、低結晶化による粒子の軟化は粒子の弾力性増加に繋がったことが推測される。これらより、リサイクル PTFE を低結晶化させることによって、気孔率を低下させ機械的強度を改善させることは困難と考えられた。

第4章では、さらに別の視点によるリサイクル PTFE の機械強度の向上を目的として、繊維化しやすい PTFE 粒子を含むディスパージョンをリサイクル PTFE

の原料粉末に添加して PTFE 焼成体を作製し、得られた PTFE 焼成体の微細組織と機械強度について検討した。また、ディスパーションの比較として、懸濁重合により調製されたバージン PTFE 粉末（モールディングパウダー）も用い、リサイクル PTFE 粉末に添加して焼成体を作製し、評価した。その結果、リサイクル PTFE 粉末にディスパーションを混合させることで、リサイクル PTFE 焼成体の機械強度が増大することが見出された。また、そのリサイクル PTFE 焼成体の機械強度はディスパーション粉末の含有量が増加するにしたがい高くなった。ディスパーション粉末を 50wt% 含有させると、リサイクル PTFE 焼成体の気孔はほぼ消失し、その引張強度はディスパーション粉末のみの PTFE 焼成体の約 9 割に達し、リサイクル PTFE 焼成体の約 4 倍となった。また、このような PTFE 焼成体は、通常用いられる懸濁重合で調製されるバージン PTFE の焼成体よりも、引張強度は小さいものの、引張伸びが大きい、特徴的な PTFE 焼成体であることがわかった。

第 5 章では、リサイクル PTFE とバージン PTFE の原料粉末の特性、それら焼成体の微細構造と機械強度、およびリサイクル PTFE の強化に関して明らかになった点をまとめ、さらにリサイクル PTFE の今後の展望を述べ、総括とした。

## Summary of Doctoral Dissertation

Department: Materials Science and Engineering

Name: Hideyuki Kasuga

### 1. Title

Establishing a method for recycling PTFE waste

### 2. Summary

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is an excellent polymer material with superior characteristics such as heat resistance, chemical resistance, weather resistance and sliding properties. Although PTFE is one of thermoplastic polymer materials, it maintains high viscosity ( $10^{10}$  to  $10^{12}$  Pa/S) even at temperatures higher than the melting point and exhibits no fluidity. For this reason, PTFE production process is different from the production method used for general polymers, and in the PTFE production process, the powder is compressed to form powder compaction, like a powder metallurgy process, and sintered. The sintered PTFE is cut to form a shape. In this cutting process, a large amount of PTFE chips is discharged as the waste. Because PTFE is very stable chemically, it is not decomposed by microorganisms in the soil. Moreover, PTFE requires high temperatures more than  $600^{\circ}\text{C}$  to be vaporized completely and the hazardous gas is generated when vaporized, so PTFE cannot be incinerated to dispose as waste. In this way, there is no effective method available now, except for landfill disposal method, as disposal methods of a large amount of PTFE waste, and an effective disposal methods or recycling methods are required.

On the other hands, PTFE is a very scarce polymer material produced using an ore

called fluorite as the main material. Fluorite is produced mainly in China, UK, South Africa and Mexico, and from fear of the resource depletion, a recycling technology for PTFE has long been sought. Japan produces a small amount of fluorite and is the largest importer of fluorite. Furthermore, from the viewpoint of resource strategy, it is significant to establish a recycling technology.

A recycled PTFE produced using sintered PTFE product and cutting waste of PTFE, which is hereinafter called recycled PTFE, has greatly inferior mechanical strength compared to sintered PTFE just produced from fluorite, which is hereinafter called virgin PTFE. The reason for the decrease in the mechanical strength has not been identified at present. Recently, fluoroelastomer has been used for wearable applications. Similarly the development of PTFE for wearable applications is also prospective, and the use of recycled PTFE can be expected for wearable applications that do not require large strength.

The objective of this study was to establish a method for recycling PTFE in order to expand its applications and improve its reliability. So in this study, the cause of degradation in the mechanical strength of recycle PTFE and strengthening method of recycled PTFE were investigated

In Chapter 1, the characteristics and applications of PTFE, and the present state of recycling were outlined, the issues for the establishment of a recycling method were clarified and the objective of this study was mentioned.

In Chapter 2, the characteristics of the recycled PTFE and virgin PTFE raw powders, the microstructures of their sintered PTFE and the influence of the microstructure of their sintered PTFE on their mechanical strength were investigated to clarify the cause of the degradation in the mechanical strength of the recycle PTFE. As the results, because the virgin PTFE raw powder had a fibrous structure, packing ratio of PTFE

particles was enhanced by intertangling the fibrous structures of the particles during compaction, which resulted in the strengthening the interface between PTFE particles to a certain extent. Furthermore, during sintering stronger interface bonding was formed by densification and fusion among PTFE particles. On the other hand, because the recycled PTFE powder had not a fibrous structure, the powder compactions could not have the entanglement among the PTFE particles. Therefore, PTFE particles could not form stronger interface bonding even after sintering. This difference is one of the reasons why the mechanical strength of the recycled PTFE was degraded largely, as well as the existence of pores.

In Chapter 3, in order to improve the mechanical strength of the recycled PTFE, influence of the lower crystallinity of the recycle PTFE on the porosity of the powder compacts was investigated. The lower crystallinity might make the PTFE particles softening, which might cause the plastic deformation of the PTFE particles during compacting and then decrease the porosity of the powder compacts. Lowering the crystallinity of the recycle PTFE was tried by heating at temperatures higher than melting point and then quenching. As the results, by lowering the crystallinity, the porosity increased about twice and the fusion among PTFE particles tended to decrease. The cause of the increase in porosity might be the increase in the elasticity of the PTFE particles by softening. These results indicate that it is difficult to decrease the porosity and improve the mechanical strength by lowering the crystallinity of the recycled PTFE.

In Chapter 4, in order to improve the mechanical strength of the recycled PTFE from a different point of view, a dispersion including PTFE particles, which tend to become fibrous, was added to the recycled PTFE raw powder and the sintered PTFE was prepared, and so the microstructure and mechanical properties of the sintered PTFE

were investigated. In addition, the sintered PTFE was prepared using the mixtures of virgin PTFE powder (molding powder) and recycle PTFE powder was estimated as compared with that prepared using mixtures of dispersion and recycle PTFE powder. As the results, it was found that the mechanical strength of the recycled PTFE was increased by mixing the dispersion with the recycled PTFE powder. The mechanical strength was increased with increase in dispersion content. By the addition of 50wt% dispersion, the pores of the recycled PTFE almost disappeared, and the tensile strength reached about 90% of the sintered PTFE prepared using dispersion powder only, which was about four times larger than that of the recycled PTFE. Furthermore, it was found that the sintered PTFE containing more than 50wt% dispersion was a characteristic PTFE with larger tensile elongation compared with the virgin PTFE while it had smaller tensile strength than the virgin PTFE.

In Chapter 5, the characteristics of the recycled PTFE and virgin PTFE raw powders, the microstructure and mechanical strength of their sintered PTFE and the strengthening of the recycled PTFE were summarized. In addition, future prospects for recycled PTFE were described.

## 参 考 文 献

- 1) プラスチック製品の生産・廃棄・再資源化・処理処分の状況、2017 年 12 月、  
一般社団法人プラスチック循環利用協会
- 2) 春日秀之 東京工業大学大学院修士論文 1998 年度
- 3) 春日秀之、丸谷健一 東京工業大学、日本化学会春季年会  
1998 年 同志社大学  
パラジウム(II)を触媒とするメタノール CO—キノンからのジメチルカーボネート合成
- 4) 日本機材工業（現 NiKKi Fron 株式会社）50 年史
- 5) J. I. Kroschwitz, “Concise encyclopedia of polymer science and engineering”,  
translated by I. Mita, pp.681-683 (1994) Maruzen.
- 6) M. Kawauchi, “Fussojyushi Handbook”, edited by T. Satokawa, pp.93-147 (1990)  
Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 7) R. S. Waritz, “An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion  
hazards”, Environmental Health Perspectives, Vol.11, pp.197-202 (1975).
- 8) C. M. Simon and W. Kaminsky, “Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by  
pyrolysis”, Polymer Degradation Stability, Vol.62, pp.1-7 (1998).
- 9) “Fussojyushi Handbook Kaitei 11 han”, edited by Japan Fluoropolymers Industry  
Association Kaitei11han Editorial Board, pp107-108 (2008) Japan Fluoropolymers  
Industry Association.
- 10) A. G. Buekens, “Some observations on the recycling of plastics and rubber”,  
Conservation & Recycling, Vol.1, pp.247-271 (1977).

11) 旭硝子 2004 年 3 月 18 日 プレスリリース

フッ素樹脂のリサイクル技術実用化に世界で初めて成功

12) スターライト工業 公開特許 (JP 205-108126) フッ素樹脂のリサイクル  
方法

13) Daikin Industries, Limited, Chemicals Division, “Koukinoufussogomu  
DAI-EL Handbook” , pp.55 (2016) Daikin Industries, Limited.

14) 2015 年度版 ものづくり白書 経済産業省、厚生労働省、文部科学省 編  
第 1 章第 2 節 我が国の産業構造を支える製造業 143p

コラム;自動車や半導体で使われている工業材料を「感性素材 BLANCBIJOU」

としてフランスでブランド化、日本の素材力で新たな市場を開拓…NiKKi

Fron (株)・(株) hide kasuga 1896



## 第 2 章

再生利用による PTFE 粉末粒子形態の変化が  
PTFE 成形物の機械強度に与える影響

## 2-1 はじめに

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）は耐熱性、耐薬品性、耐候性および摺動性などの様々な優れた特性を併せ持つ極めて優秀な高分子材料である。一方、PTFE は熱可塑性のポリマーに属するが、融点以上の温度でも高い粘度（ $10^{10} \sim 10^{12} \text{ Pa} \cdot \text{S}$ ）を保ち、流動性を示さない。そのため、PTFE の成形加工には金属の粉末冶金法のように粉末を圧縮成形し、焼成して焼成体をつくり、形状をつくるため切削加工する。このように PTFE の製造はインジェクション成形が一般的なポリマーの製造工程とは異なり、非常に特殊な工程が必要になる<sup>1),2)</sup>。このような特殊な成形工程は、他の高分子では、超高分子量ポリエチレンなど非常に分子量が高く粘度が高いポリマーの成形にも用いられる<sup>3),4)</sup>。特に、超高分子量ポリエチレンには細かい繊維が確認され、その繊維が粒子の結合に大きく寄与することが知られている<sup>4),5)</sup>。また、PTFE の切削工程では大量の切削屑が発生する。PTFE は極めて化学的に安定であるため、土壌中での微生物分解も受け付けない。完全な気化には  $600^{\circ}\text{C}$  以上を要する<sup>6),7)</sup>ため、焼却処分もできない。そのため現状では、大量の切削屑は産業廃棄物として埋め立てするしか処分方法がなく<sup>8)</sup>、効果的な処分方法やリサイクル方法が求められている。

PTFE は  $400^{\circ}\text{C}$  以上の高温加熱時に、人体に有害なガス（フッ化水素等）が発生する<sup>6),7)</sup>ことが指摘されており、リサイクルは技術的に困難であった。PTFE は蛍石と呼ばれる鉍石を主原料とした希少性の高い高分子で、蛍石は中国、英国、南アフリカおよびメキシコを中心に産出される。貴重な鉍物資源を元に作られる材料であるため、枯渇の懸念から PTFE のリサイクル技術が古くから求められている。日本国内での蛍石産出量は少なく、日本は蛍石の世界第一位の輸入国でもある。資源戦略的な意味でもリサイクル技術の確立には重要な意義がある。

一度焼成を行った PTFE 製品や切削屑を原料として作製したリサイクル PTFE 焼成体（以下リサイクル PTFE）は、蛍石から作られたばかりの PTFE 粉末を成

形し焼成した焼成体（以下バージン PTFE）に対して、機械強度が大きく劣る傾向が確認されている<sup>9)</sup>。この機械強度の低下の原因は、現在のところ特定されていない。一方、近年、フッ素ゴムがウェアラブル用途に使用されている例もあり<sup>10)</sup>、PTFE についてもウェアラブル用途への展開も可能と考えられ、そのような大きな強度を必要としない用途にはリサイクル PTFE の使用が期待できる。

本章では、リサイクル PTFE の用途拡大および信頼性の向上を図るため、その機械強度低下の原因の解明を目的として、リサイクル PTFE とバージン PTFE の原料粉末の特性および、それら焼成体の微細構造を調べ、それらが PTFE の機械強度に与える影響を検討した。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 PTFE原料粉末

バージンPTFEの原料粉末（以下バージンPTFE粉末）として、粒径が異なる3種類のPTFE粉末（ダイキン工業：M-392およびM-12、三井DuPontフロロケミカル：7A）を用いた。それらPTFE粉末をM-392、M-12および7Aとして示す。M-392は造粒粉末で、その平均粒径は400 $\mu\text{m}$ である。M-12および7Aは造粒されておらず、それらの平均粒径はそれぞれ50 $\mu\text{m}$ および34 $\mu\text{m}$ である。

リサイクルPTFEの原料粉末（以下リサイクルPTFE粉末）として、PTFE切削屑をカッターで再度粉砕して微粒子化したPTFE粉末を用いた。これらの粉末については、平均粒径を約50 $\mu\text{m}$ および100 $\mu\text{m}$ に調整した。

### 2-2-2 成形体および焼成体の作製

バージンおよびリサイクルPTFE粉末（16.8g）を直径70mmの円筒状ステンレス製金型に入れて、均一に敷き詰めた。ステンレス製の蓋を乗せ、手漕ぎプレス機（松田製作所、C-37）を用いて面圧で約30MPaとなるように圧力を加え、1min保持した。得られたPTFE成形体を焼成炉（楠本化成,EHT-1H）に入れ、室温から300 $^{\circ}\text{C}$ まで3hかけて昇温した。続いて370 $^{\circ}\text{C}$ まで4hかけて昇温し、その温度で3h保持した。その後、300 $^{\circ}\text{C}$ まで5hかけて降温した。300 $^{\circ}\text{C}$ に達したところで試料を取り出して放冷し、目的のPTFE焼成体とした。

さらに機械強度を測定するために、PTFE焼成体を打抜きプレス機により、ダンベル状の試験片へと加工した。試験片の厚さおよび幅を、それぞれ2.5mmおよび 4.4mmとした。

### 2-2-3 評価

バージンPTFEおよびリサイクルPTFEの組織観察には光学顕微鏡（島津製作所、Moticam2000）を、バージンPTFE粉末およびリサイクルPTFE粉末の粒子形態の観察には電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM；日立製作所、SU8000および日本電子、JSM6335FS）を用いた。

X線回折（XRD）装置（Rigaku、RINT-2200VPC）を用いて、バージンPTFE粉末（M-12）およびリサイクルPTFE粉末（平均粒径50 $\mu$ m）を分析し、得られたXRDパターンを比較した。

示差走査熱量（DSC）分析装置（島津製作所、DSC-60）を用いて、バージンPTFE粉末（7A）およびリサイクルPTFE粉末（平均粒径50 $\mu$ m）の融解温度および凝固温度を測定した。測定では、10.0mgのPTFE粉末を5°C/minで200°Cから370°Cまで昇温（一次加熱）し、昇温後200°Cまで冷却（一次冷却）した後、再び370°Cまで昇温（二次加熱）した。また、熱重量・示差熱同時分析装置（TG-DTA；島津製作所、DTG-60）を用いて、PTFE粉末の熱重量分析を行った。10.0mgのPTFE粉末を10°C/minで室温から700°Cまで昇温し、重量減率を測定した。

バージンPTFE粉末およびリサイクルPTFE粉末の純度については、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR；Thermo Fisher Scientific、Nicolet6700）を用いて確認した。

バージンPTFEおよびリサイクルPTFEのかさ密度と気孔率の測定はアルキメデス法に準拠した。それらPTFE焼成体の機械強度および引張伸びの測定には、万能試験機（島津製作所、オートグラフAGS-X）を使用した。ダンベル試験片の厚みと幅をマイクロメーターで測定した後、引張試験を行い、引張強度および伸び率を求めた。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 バージン PTFE 粉末とリサイクル PTFE 粉末の特性

一般的に、バージン PTFE は、結晶化度が少なくとも 90%以上であり、規則的に高分子鎖が配列された伸びきり鎖結晶を形成しているが、融点以上の温度でいったん焼成すると、結晶化度は低下し、高分子鎖がランダムに配列した折りたたみ結晶へと変化する<sup>11), 12)</sup>。すなわち、本研究で用いたバージン PTFE 粉末とリサイクル PTFE 粉末では、結晶化度および結晶形態が異なるといえる。

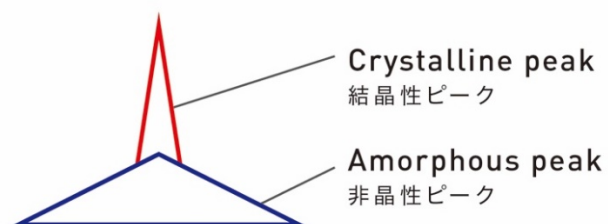
結晶性の変化のイメージと、結晶化度の求め方、X線回折による、結晶性部分と非晶性部分のピークの見え方について<sup>13)</sup>、Fig.2-1 に示す。

A ) Degree of Crystallinity  
結晶化度

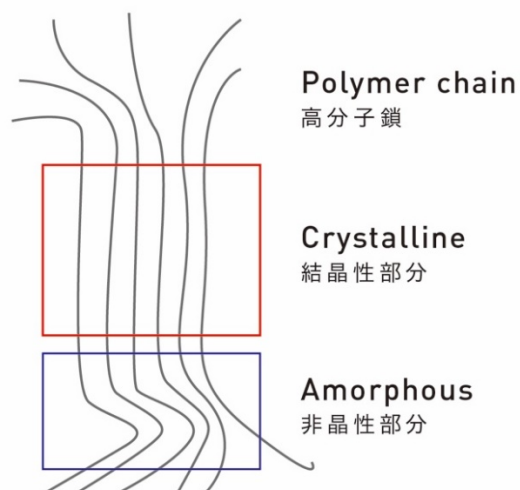
$$\text{Crystallinity} = \frac{\text{Area of crystalline peak}}{\text{Area of crystalline peak} + \text{Area of amorphous peak}} \times 100$$

結晶化度 =  $\frac{\text{結晶性ピークの面積}}{\text{結晶性ピークの面積} + \text{非晶性ピークの面積}} \times 100$

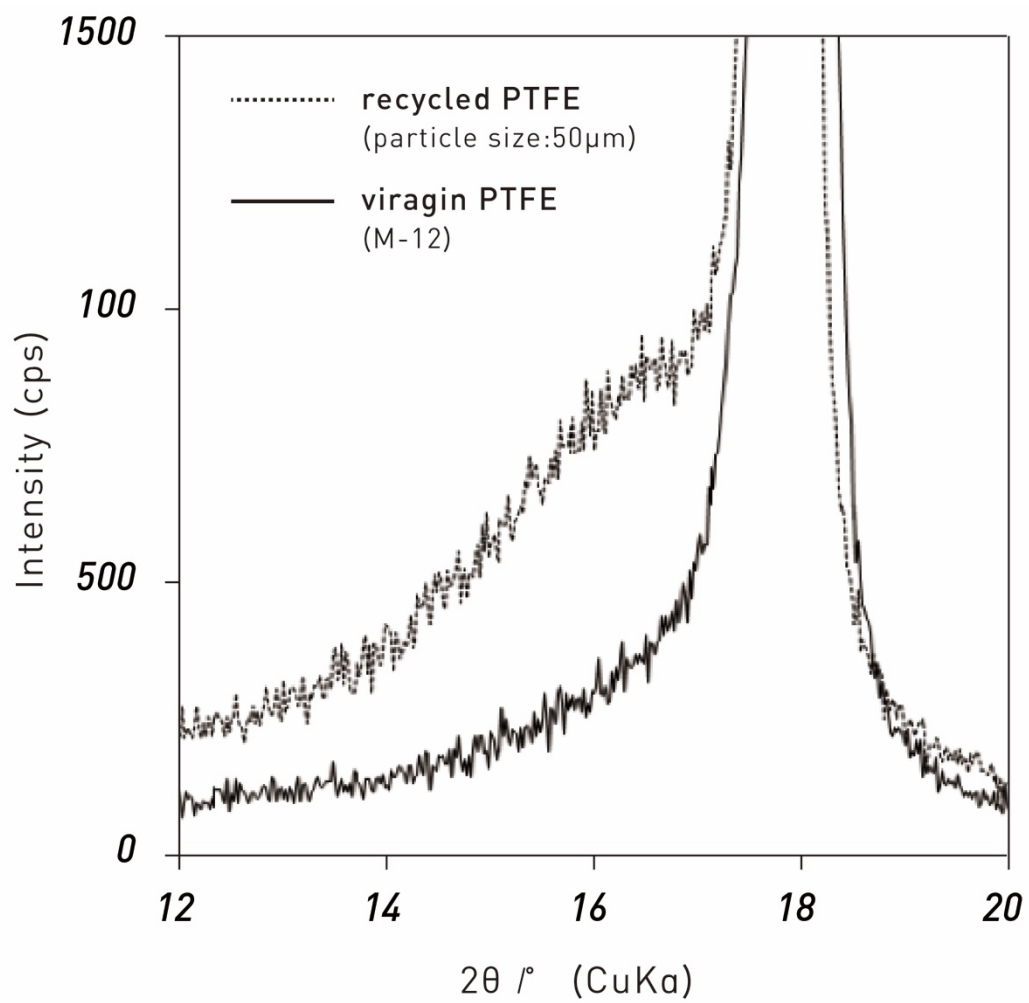
B ) View  
見え方



C ) Diagram  
模式図



**Fig. 2-1** Evaluation of crystalline polymer, a ) calculation method of the degree of crystallinity, b ) XRD peak image of amorphous and crystallinity, c ) Changing Image of polymer crystal structure.

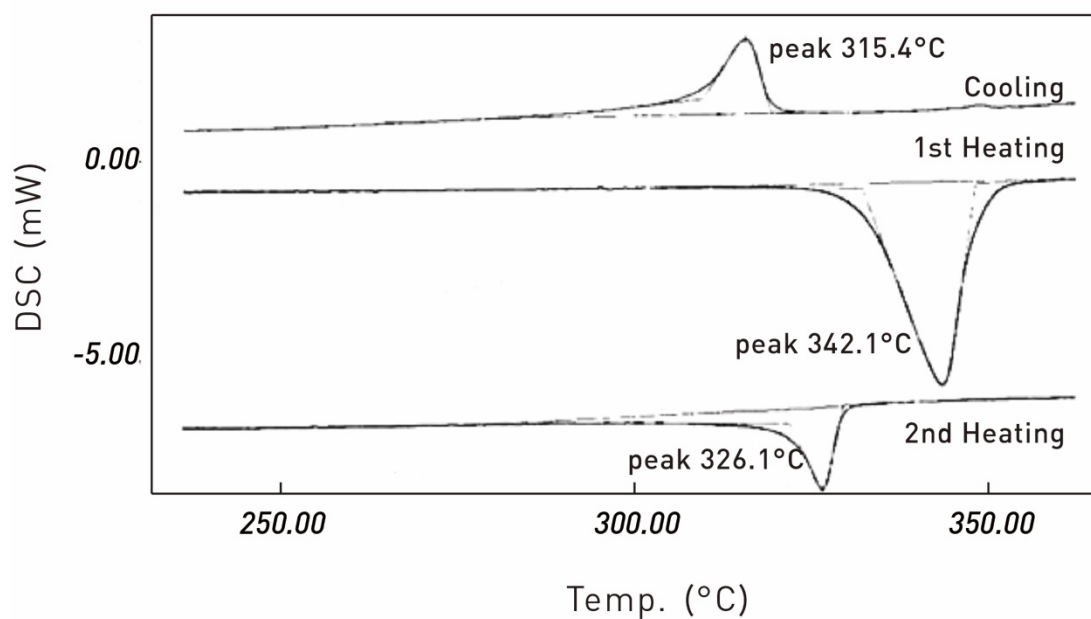


**Fig. 2-2** XRD patterns of virgin PTFE powder (M-12) and recycled PTFE powder (average particle size: 50μm).

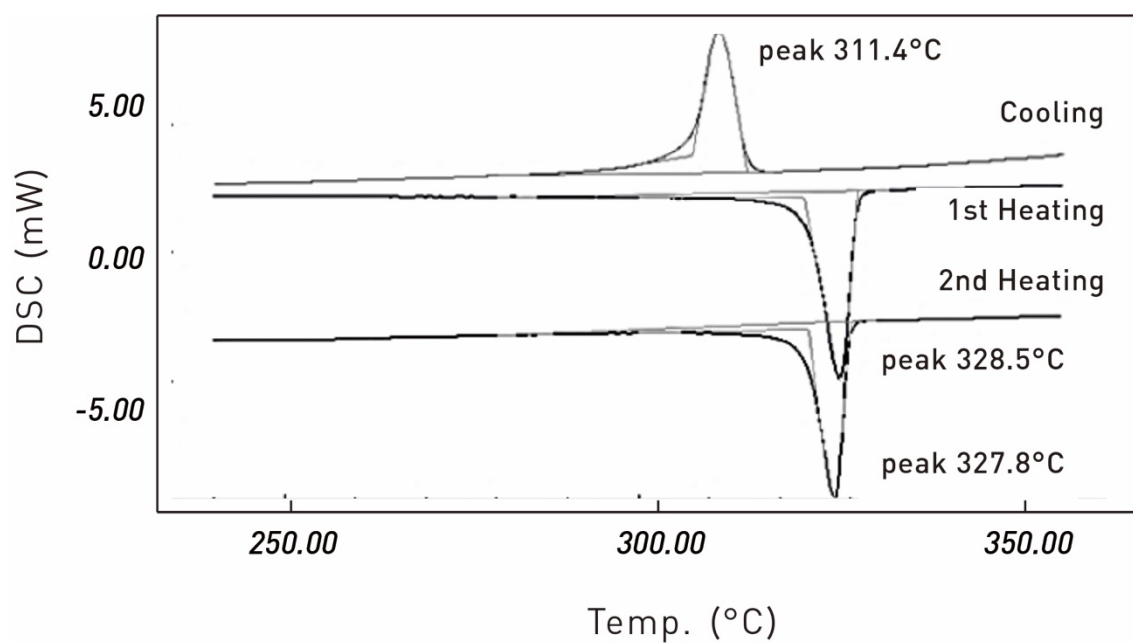


初めに、バージン PTFE 粉末(M-12)とリサイクル PTFE 粉末(平均粒径 50 $\mu$ m)の XRD パターンを Fig. 2-2 に示す。どちらの PTFE 粉末にも 18°付近に鋭い回折ピークがみられ、リサイクル PTFE 粉末の回折ピークには低角側にショルダーが現れた。これはリサイクル PTFE 粉末には非晶質部分が存在することを示している。バージン PTFE 粉末は結晶化度が極めて高い一方、リサイクル PTFE 粉末は融点以上に加熱されることで非晶質部分が生じたことがわかる。リサイクル PTFE 粉末の結晶化度は焼成温度からの冷却速度に依存し、徐冷することで結晶化度は上昇する。しかし、冷却速度をより低下しても、バージン PTFE の結晶化度には達しないと考えられる。

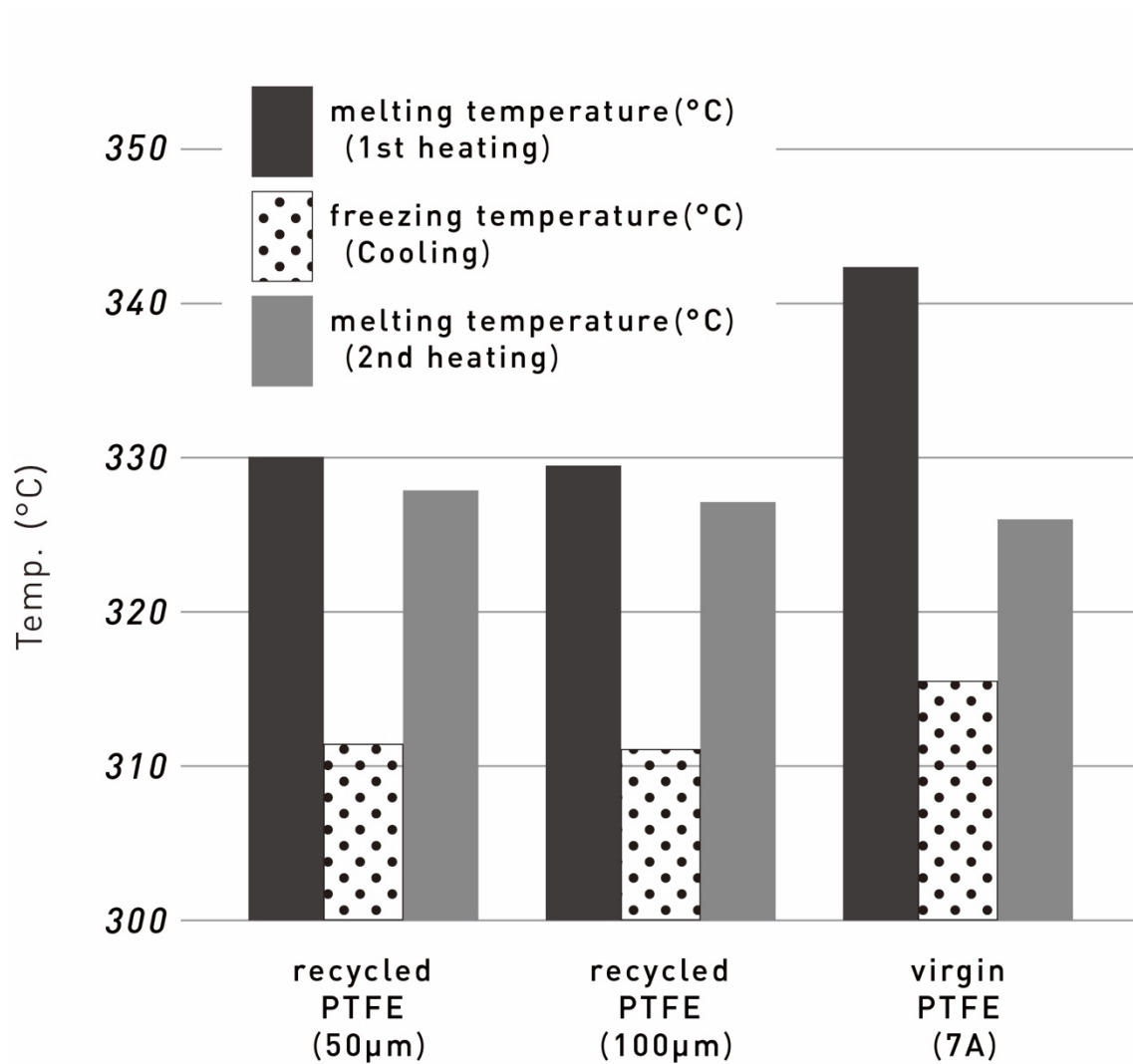
次に、バージン PTFE 粉末(7A)およびリサイクル PTFE 粉末(平均粒径 50 $\mu$ m)の DSC 曲線を Fig. 2-3 および Fig. 2-4 に、曲線から求めた PTFE 粉末の融解温度および凝固温度を Fig. 2-5 に示す。



**Fig. 2-3** DSC curves of virgin PTFE powder (7A).



**Fig. 2-4** DSC curves of recycled PTFE powder (average particle size: 50µm).



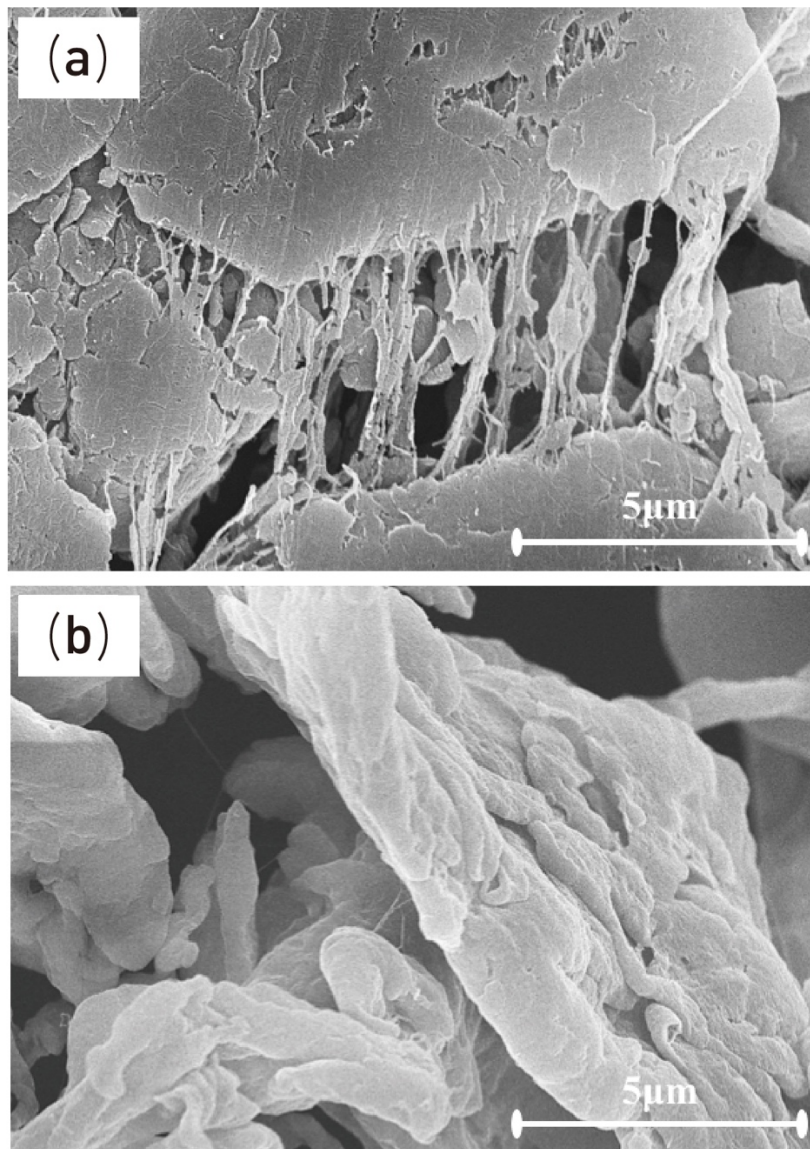
**Fig. 2-5** Melting and freezing temperatures of virgin PTFE powder (7A) and recycled PTFE powders (average particle size: 50µm and 100µm).

得られたバージン PTFE 粉末の DSC 曲線は典型的なバージン PTFE の DSC 曲線であり<sup>11, 12)</sup>、一次加熱時の融解温度は約 342°C、降温時の凝固温度は約 315°C、二次加熱時の融解温度は約 326°Cであった。リサイクル PTFE 粉末の DSC 曲線は、バージン PTFE 粉末の融解後の DSC 曲線とほぼ同じであり、昇温による融解温度は 327-329°C、降温による結晶化温度は約 311°Cであった。このように、バージン PTFE 粉末の一次加熱時の融解温度がリサイクル PTFE 粉末よりも高くなるのは、PTFE の superheating 現象によるものといわれている<sup>11), 14)</sup>。この superheating 現象は、結晶性の高い PTFE の溶融速度が遅いことにより溶融温度が高温側へシフトするもので、特に加熱速度が速い場合に顕著に現れる<sup>14)</sup>。

バージン PTFE 粉末 (7A) およびリサイクル PTFE 粉末 (平均粒径約 50 $\mu$ m および 100 $\mu$ m) の熱重量分析の結果については、両者に大きな違いはなく、600°C ですべて分解・燃焼した。

純度については、FT-IR 測定で得られたバージン PTFE 粉末およびリサイクル PTFE 粉末のスペクトルを比較することで評価した。その結果、両者のスペクトルは全く同じであった。また、バージン PTFE 粉末について、トルエンを用いて抽出した無極性成分の FT-IR 測定を行ったが、そのスペクトルとバージン PTFE 粉末のスペクトルに差異はなく、不純物の存在は観察されなかった。

バージン PTFE 粉末 (7A) およびリサイクル PTFE 粉末 (平均粒径 50 $\mu$ m) の FE-SEM 像を Fig. 2-6 に示す。

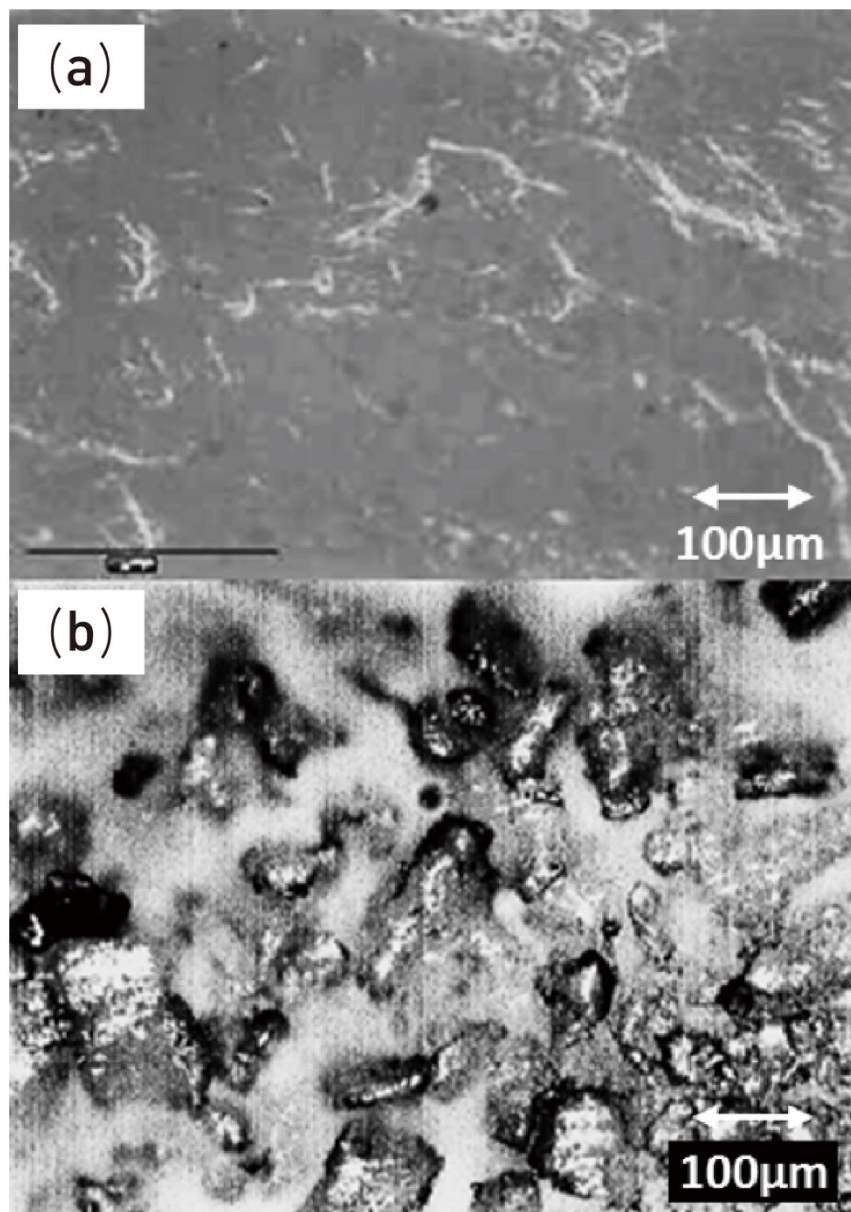


**Fig. 2-6** FE-SEM images of (a) virgin PTFE powder (7A) and (b) recycled PTFE powder (average particle size: 100μm).

Fig. 2-6 (a) に示したバージン PTFE 粉末では、細かな粒子が寄り集まってできた塊状組織および組織間を繋いでいる繊維状組織が確認できる。PTFE は剪断力を受けると容易に粒子が繊維化するフィブリル化現象が知られている。フィブリル化は低分子量の PTFE では起こらず、平均分子量が 60 万を超えると発現するとの報告がある<sup>15)</sup>。しかし、フィブリル化発生原因の特定および繊維状組織の詳細については解明されていない。Fig. 2-6 (b)に示されたリサイクル PTFE 粉末をみると、粒径 5~20 $\mu\text{m}$  の粒子からなることがわかる。粒子の表面には凹凸がみられ、バージン PTFE 粉末にみられた繊維状組織は全く観察されなかった。このような違いは、バージン PTFE 粉末が伸びきり鎖結晶で、繊維状組織になりやすいのに対し、リサイクル PTFE 粉末は折りたたみ結晶であるため、繊維状組織になりにくいことによると推察される。このようなリサイクル PTFE 粉末で繊維状組織がみられなくなる現象は、本研究で初めて確認された。

### 2-3-2 バージン PTFE とリサイクル PTFE の特性

バージン PTFE (M392) およびリサイクル PTFE (平均粒径 100 $\mu\text{m}$ ) の気孔率はそれぞれ 0%および 22.7%であった。それら PTFE 焼成体の組織について光学顕微鏡を用いて観察した。それらの画像を Fig. 2-7 に示す。



**Fig. 2-7** Surface images of fired (a) virgin PTFE prepared using M-392 and (b) recycled PTFE prepared using raw powder with average particle size of 100μm. Black area means holes.

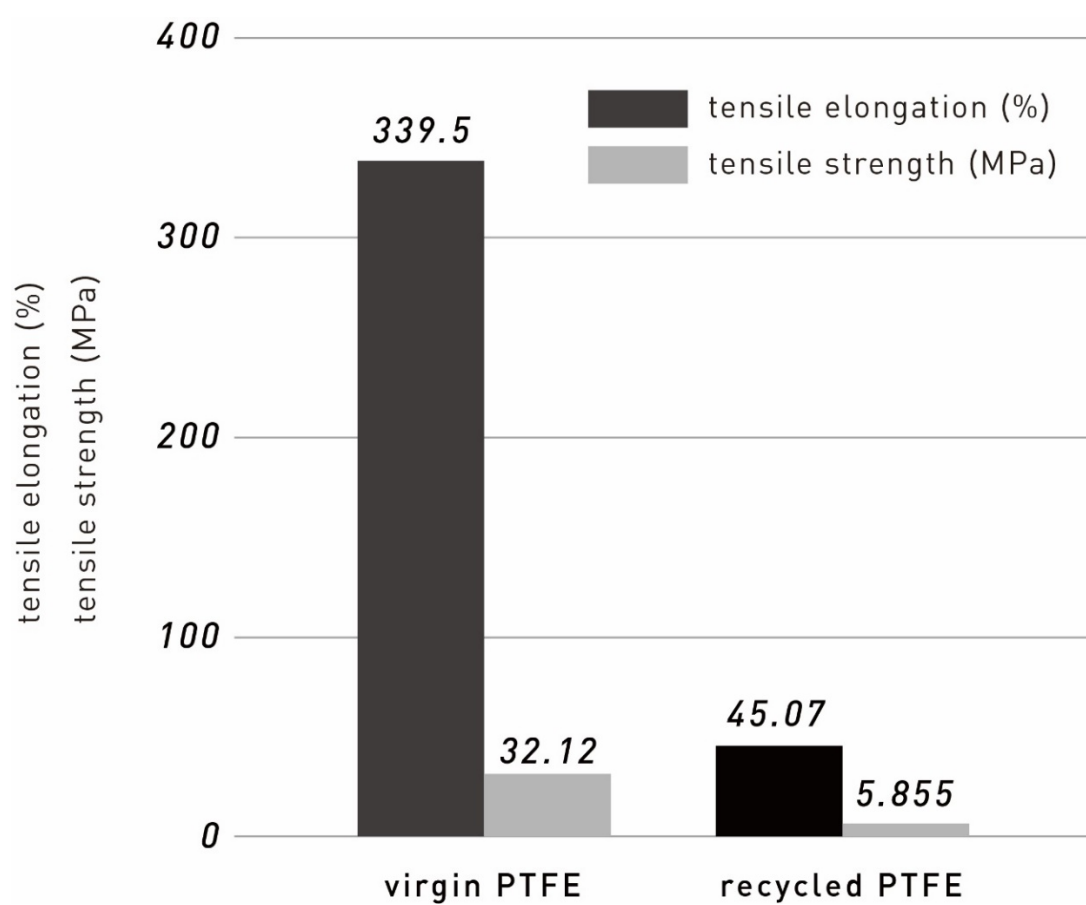
バージン PTFE 焼成体の表面構造には気孔がなく、平滑面を形成していた。一方、リサイクル PTFE は 20-200 $\mu\text{m}$  の粒子と気孔を示す黒色の部分で構成された凹凸のある状態となっていた。このようにリサイクル PTFE にのみ気孔が存在した。

超高分子量ポリエチレンでは、繊維状形態の粒子によって、粒子の充填性や焼結が促進されることが知られている<sup>4),5)</sup>。これと同様のことが、繊維状組織を有するバージン PTFE 粉末で起きたため、バージン PTFE はリサイクル PTFE よりも緻密で均一構造を形成したと考えられる。特に、バージン PTFE は成形時に、繊維状組織が粒子へ絡み合うことによって、充填率の向上とある程度の強化が起こり、それを焼成することで粒子間は緻密化および融着し、強い界面結合が形成したと考えられる。一方、リサイクル PTFE 粉末では、繊維状組織がないため、成形時に粒子の絡み合いが起こらず、粉碎物の形状のままの大きな粒子間には同様な空隙が生ずるのみである。そのため、焼成しても粒子間での緻密化や融着が進まず、粒子間には強い界面結合が形成されなかったと考えられる。

### 2-3-3 PTFE 焼成体の機械強度

同一の成形・焼成条件で作製したバージン PTFE およびリサイクル PTFE の引張強度および伸び率を Fig. 2-8 に示す。





**Fig. 2-8** Tensile strength and tensile elongation of virgin PTFE and recycled PTFE.

引張強度はバージン PTFE で約 32MPa、リサイクル PTFE で約 6MPa であった。これより、リサイクル PTFE の引張強度はバージン PTFE に比べて著しく低く、バージン PTFE の強度の 2 割程度であることが明らかになった。また、試験片が破断するまでの伸び率はバージン PTFE で約 340%、リサイクル PTFE で約 45%であった。

Fig. 2-7 で示したように、リサイクル PTFE にはバージン PTFE にはない気孔が観察されている。他の代表的なエンジニアリングプラスチックにおいても気孔が破断起点となり物性低下する例が多い<sup>16)</sup>ことから、リサイクル PTFE の機械強度に与える気孔率の影響について検討した。

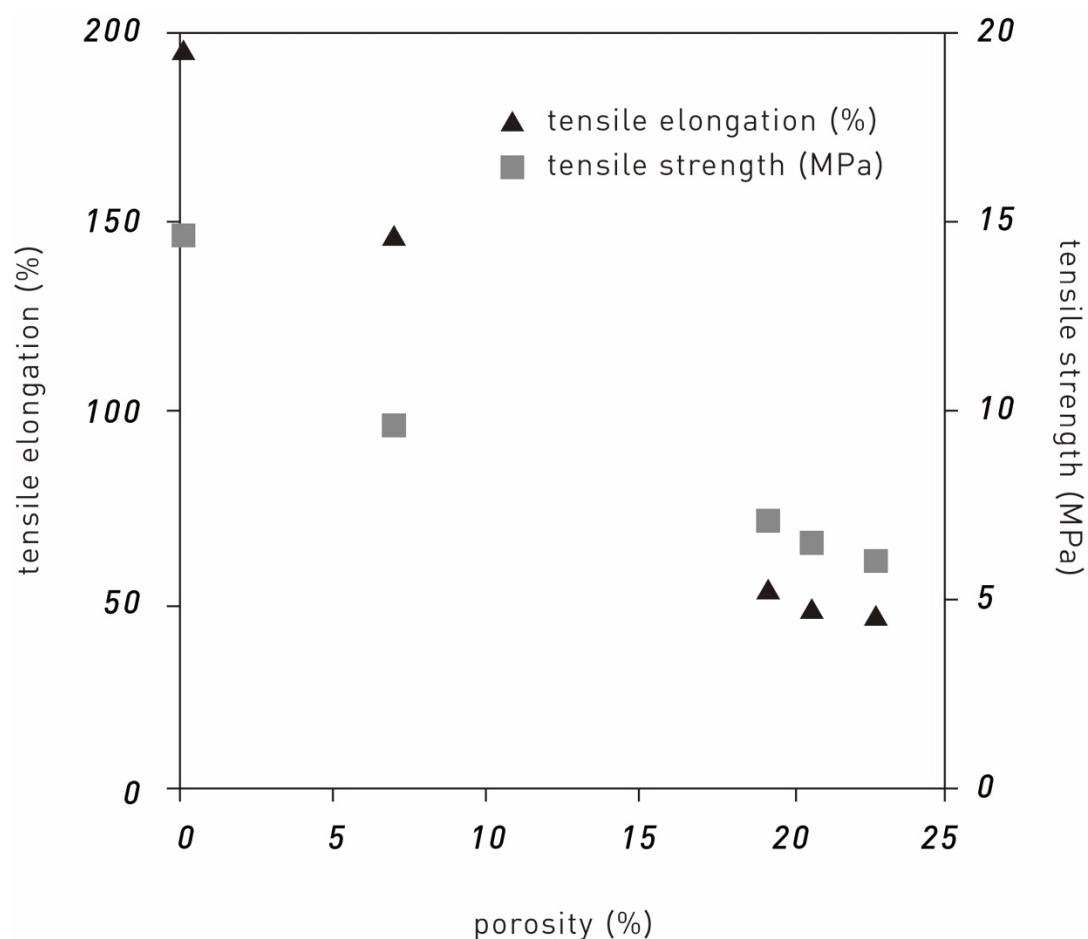
面圧や圧力保持時間などの成形条件および焼成条件を変更し、気孔率の異なるリサイクル PTFE を作製した。それらリサイクル PTFE の気孔率を Table 2-1 に示す。

Table 2-1 Preforming conditions and mechanical strength of recycled PTFE compacts.

condition	surface pressure (kgf/cm <sup>2</sup> )	pressure holding time (s)	porosity (%)
melt press	400/200	120 /9.0×10 <sup>3</sup>	0.097
long time press	300	3.456×10 <sup>5</sup> (4 days)	6.953
high pressure	600	60	19.33
medium pressure	450	60	20.57
low pressure	322	60	22.70

気孔率約 0%のリサイクル PTFE については、以下の手順で作製した。成形したリサイクル PTFE 成形体を金型ごと炉に入れ焼成し、370℃で 3h 保持した後、炉から金型を取り出し、さらに面圧約 20MPa で 2.5h 加圧した。これにより、気孔率約 0%のリサイクル PTFE が得られた。また、この気孔率約 0%のリサイクル PTFE のかさ密度は 2.20g/cm<sup>3</sup> で、気孔率 0%のバージン PTFE のかさ密度 (2.16g/cm<sup>3</sup>) とほぼ同程度であった。

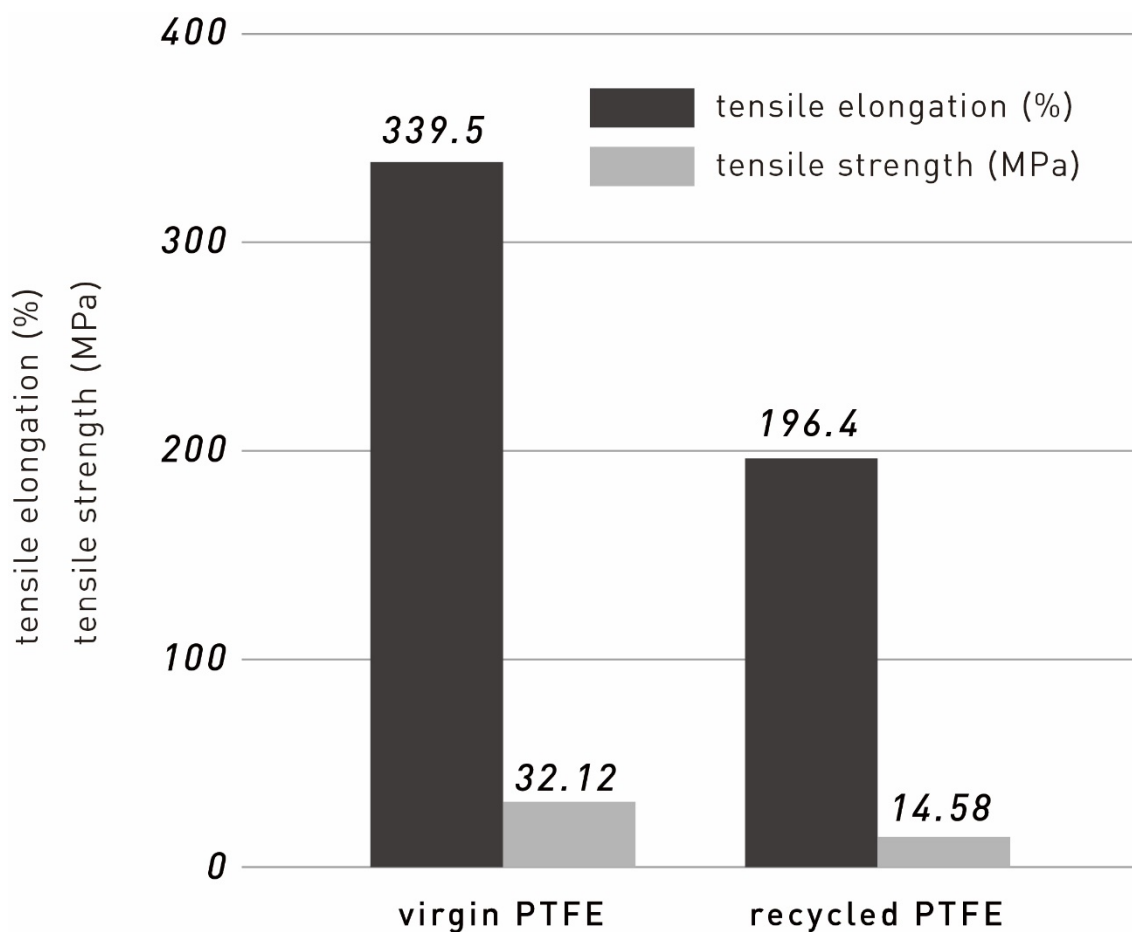
リサイクル PTFE の気孔率と引張強度の関係を Fig. 2-9 に示す。



**Fig. 2-9** Influence of porosity on tensile strength and tensile elongation of recycled PTFE.

気孔率が高くなるほど引張強度および伸び率が低下する傾向が確認できた。  
これより気孔率がリサイクル PTFE の機械強度に影響を与えることが明らかである。

気孔率 0%のリサイクル PTFE とバージン PTFE の機械強度の比較を Fig. 2-10 に示す。



**Fig. 2-10** Tensile strength and tensile elongation of virgin PTFE and recycled PTFE which had 0% porosity.

気孔率 0%のリサイクル PTFE の引張強度は約 15MPa、伸び率は約 196%であった。バージン PTFE の引張強度は約 32MPa、伸び率は約 340%であった。気孔率が 0%でも、リサイクル PTFE に対しバージン PTFE は、引張強度で約 18MPa、伸び率で約 140 %高かった。気孔率は PTFE 焼成体の機械強度に影響を与えるが、強度の決定要因は他にも存在するといえる。

#### 2-3-4 機械強度へ影響を与える因子

機械強度へ影響を与える因子として、気孔率の他にバージン PTFE 粉末のみに存在する繊維状組織が考えられる。バージン PTFE 成形体は繊維状組織により粒子同士が絡み合い、それを焼成することで PTFE 粒子間では強い界面結合が形成される。リサイクル PTFE 粉末には繊維状組織がないため、焼成しても強い界面結合が形成されない。リサイクル PTFE がバージン PTFE よりも、機械強度の点で劣る理由は、気孔の存在に加えて、繊維状組織消失による PTFE 粒子間での強固な界面結合の形成不全によると結論する。また、かさ密度が同程度で気孔率約 0%のリサイクル PTFE およびバージン PTFE において、リサイクル PTFE がバージン PTFE よりも機械強度の点で劣ったのも、リサイクル PTFE 粉末には繊維状組織がなかったためといえる。

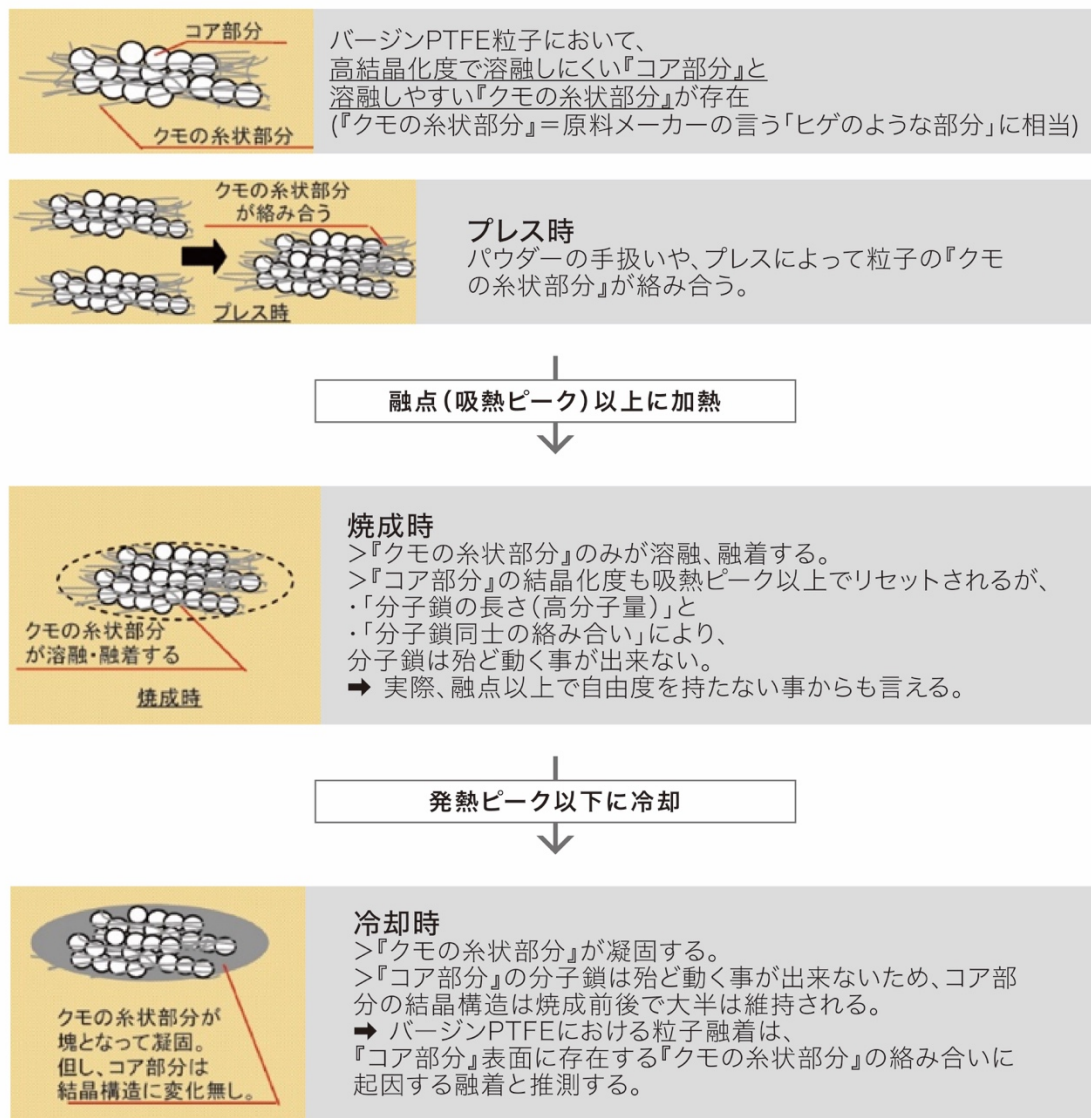
## 2-4 まとめ

PTFE の機械強度は気孔の存在だけでなく、原料粉末の粒子形態にも大きく影響されることが明らかになった。バージン PTFE 粉末は繊維状組織を持つ一方、リサイクル PTFE 粉末は大きな粒子で構成され繊維状組織を持たなかった。そのような繊維状組織がリサイクル PTFE 粉末にないことは、本研究で初めて確認された。バージン PTFE は成形時に、繊維状組織が粒子へ絡み合うことによって、充填率の向上とある程度の強化が起こり、それを焼成することで粒子間は緻密化および融着し、強い界面結合が形成した。一方、リサイクル PTFE 粉末を高面圧で成形し気孔率を低下させても、繊維状組織がないため粒子の絡み合いが起こらず、焼成しても PTFE 粒子間で強固な界面結合が形成されない。この違いが、気孔の存在に加えて、リサイクル PTFE の機械強度を大きく低下した理由である。

今後はリサイクル PTFE 粉末に改質操作を加えることで、繊維状組織の再生を検討する予定である。また、乳化重合により合成され、ディスパーションと呼ばれるバージン PTFE 粉末はフィブリル化が起きやすいことが知られている。リサイクル PTFE 粉末へディスパーションを添加することで、リサイクル PTFE の機械強度にどのような影響を与えるのか調査を行う予定である。

本研究により PTFE の融着メカニズムについて以下のとおり推測する

## PTFEの粒子融着メカニズムの推測



## 参 考 文 献

- 1) J. I. Kroschwitz, “Concise encyclopedia of polymer science and engineering”, translated by I. Mita, pp.681-683 (1994) Maruzen.
- 2) M. Kawauchi, “Fussojyushi Handbook”, edited by T. Satokawa, pp.93-147 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 3) G. W. Halldin and I. L. Kamel, “Powder processing of ultra-high molecular weight polyethylene 1. Powder characterization and compaction”, Polymer Engineering and Science, Vol.17, No.1, pp.21-26 (1977).
- 4) R. W. Truss, K. S. Han, J. F. Wallace and P. H. Geil, “Cold compaction molding and sintering of ultra high molecular weight polyethylene”, Polymer Engineering and Science, Vol.20, No.11, pp.747-755 (1980).
- 5) A. Siegmman, I. Raiter, M. Narkis and P. Eyerer, “Effect of powder particle morphology on the sintering behaviour of polymers”, Journal of Materials Science, Vol.21, pp.1180-1186 (1986).
- 6) R. S. Waritz, “An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards”, Environmental Health Perspectives, Vol.11, pp.197-202 (1975).
- 7) C. M. Simon and W. Kaminsky, “Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis”, Polymer Degradation Stability, Vol.62, pp.1-7 (1998).
- 8) “Fussojyushi Handbook Kaitei 11 han”, edited by Japan Fluoropolymers Industry Association Kaitei11han Editorial Board, pp107-108 (2008) Japan Fluoropolymers Industry Association.
- 9) A. G. Buekens, “Some observations on the recycling of plastics and rubber”, Conservation & Recycling, Vol.1, pp.247-271 (1977).
- 10) Daikin Industries, Limited, Chemicals Division, “Koukinoufussogomu DAI-EL Handbook”, pp.55 (2016) Daikin Industries, Limited.



- 11) T. Shimizu, “Fussojyushi Handbook”, Edited by T. Satokawa, pp.21-92 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 12) T. Suwa, T. Seguchi, M. Takehisa and S. Machi, “Effect of molecular weight on the crystalline structure of polytetrafluoroethylene as-polymerized”, Journal of Polymer Science, Vol.13, pp.2183-2194 (1975).
- 13) Fundation for Promotion of Material Science and Technology of Japan. 2012 (Analysis, No. C0425)
- 14) E. Hellmuth, B. Wunderlich and J. M. Rankin, Jr., “Superheating of linear high polymers”, Applied Polymer Symposia, Vol. 2, pp.101-109 (1966).
- 15) K. Hosokawa, J. Saito, T. Shimizu and H. Torii, “Polytetrafluoroethylene powder and its production”, Japanese Patent JPH10147617A (1998).
- 16) G. Burillo, R. L. Clough, T. Czvikovszky, O. Guven, A. L. Moel, W. Liu, A. Singh, J. Yang and T. Zaharescu, “Polymer recycling: potential application of radiation technology”, Radiation Physics and Chemistry, Vol.64, pp.41-51 (2002).

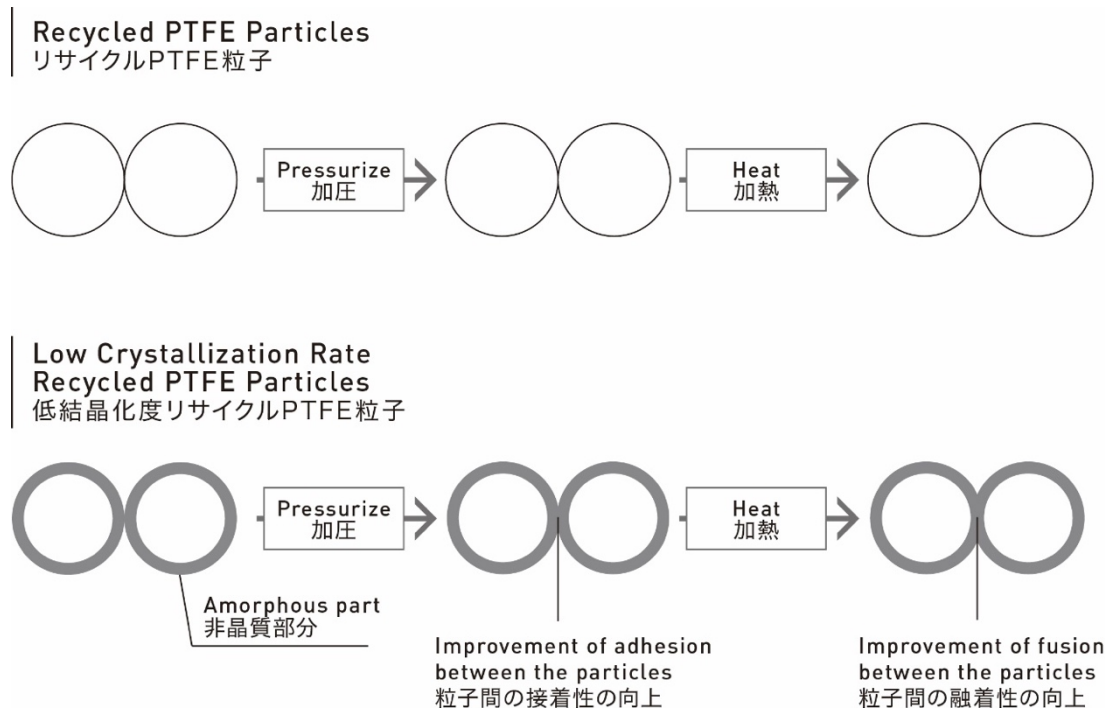
### 第 3 章

## リサイクル PTFE 焼成体の機械強度向上のための 粒子の低結晶化による成形性への影響

### 3-1 はじめに

第2章の結果により、バージンPTFE粉末が加熱されることで、低結晶化が進み、融点が下がる傾向にあることがわかった。また、リサイクルPTFE焼成体の機械強度低下の一つの原因は、気孔が多く残ることであり、この気孔を減少させることでリサイクルPTFE焼成体の機械強度は改善されることも示された。これらの結果を踏まえると、リサイクルPTFE粒子表面を低結晶化させることで、焼成後の機械的強度を向上させることができると考えられる。すなわち、粒子表面を低結晶化させて軟化させるとともに、融点を低くすることで、圧縮成形時に粒子を潰しやすくして粒子間の接着を高め、その後、焼成時には粒子間の融着が促進して（Fig.3-1）、気孔率が低下するならば、機械強度の向上が期待される。

そこで、本章では、リサイクルPTFE粉末を加熱・冷却（低結晶化处理）することで低結晶化を試み、低結晶化处理したリサイクルPTFE粉末から、焼成体を作製し、その評価を行った。

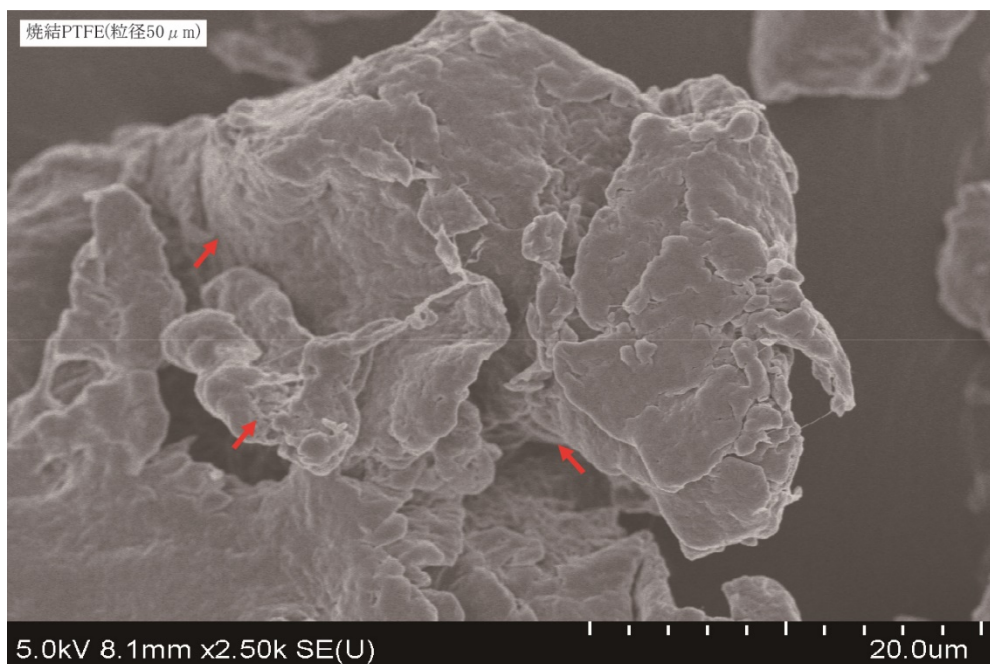


**Fig. 3-1** Expected effect of Low crystallinity.

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 低結晶化処理に用いたPTFE原料粉末

平均粒径を $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ に調整したリサイクルPTFE粉末を用いた。この粉末のSEM写真をFig.3-2に示す。これより、リサイクルPTFE粉末粒子は、塊状で繊維状組織がないことがわかる。



**Fig. 3-2** SEM image of Recycled PTFE.

### 3-2-2 低結晶化処理

リサイクルPTFE粉末を融点以上に加熱し、急冷することで、リサイクルPTFE粉末を低結晶化させた。開孔 $45\mu\text{m}$ のメッシュを用い、均一になるようにパウダーを広げ、加熱した。加熱方法は、加熱温度を $340^{\circ}\text{C}$ から $20^{\circ}\text{C}$ 刻みで $440^{\circ}\text{C}$ までとし、加熱時間を1時間とした。冷却方法について、自然冷却法と液体窒素を用いた急冷を行った。急冷は、液体窒素の気化した冷気で行った。このときの安定時の雰囲気温度は $-70^{\circ}\text{C}$ であり、冷却時間を30分とした。

### 3-2-3 焼成体の作製

低結晶化処理したリサイクルPTFE粉末を用い、第2章と同様に焼成体を作製した。また、比較として、バージンPTFE粉末および未処理のリサイクルPTFE粉末を用いて、同様に焼成体を作製した。

#### 3-2-4 低結晶化処理リサイクルPTFE粉末の評価

バージンPTFE、リサイクルPTFE、低結晶化処理リサイクルPTFEの各粉末について、結晶状態をXRD分析により確認した。XRD測定は、走査範囲:10.000～50.000°、サンプリング幅:0.020°およびスキンスピード:2.000°/min で行った。

#### 3-2-5 焼成体の評価

作製した焼成体の気孔率およびかさ密度を第2章と同様に測定した。

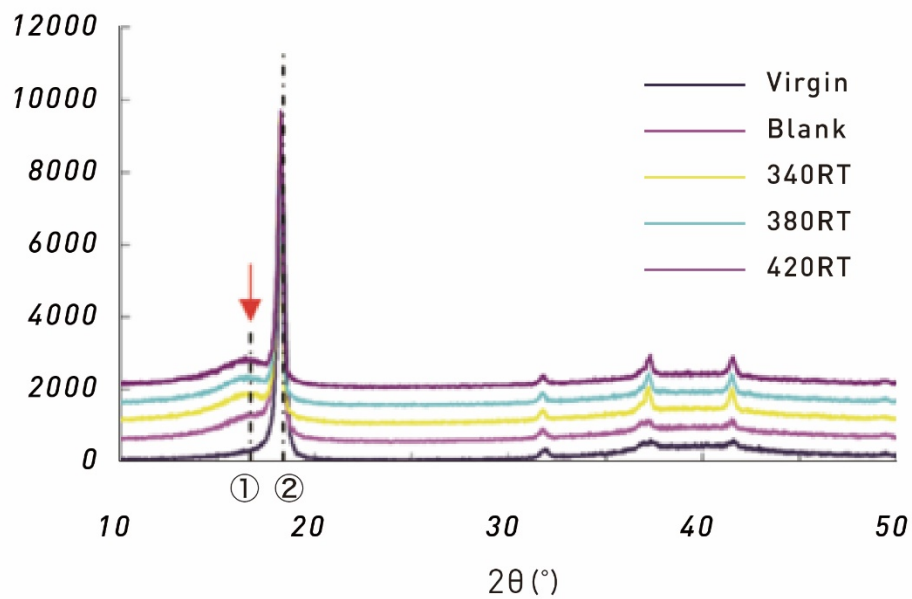
### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 低結晶化処理の効果

バージンPTFE粉末、リサイクルPTFE粉末および低結晶化処理したリサイクルPTFE粉末のXRDパターンをFig.3-3に示す。第2章で示したように、 $2\theta=18^\circ$ 付近のシャープな回折ピーク（①のピーク）はPTFE結晶によるもので、その左裾部分にあるショルダーピークあるいはブロードなピーク（②のピーク）は、非晶質のPTFEによるもので、バージンPTFEは②のピークがほとんどない結晶化度の高いもので、リサイクルPTFEは②のピークがショルダーとして現れる非晶質相を含むものである。自然冷却および急冷の低結晶化処理では、いずれの冷却方法でも、加熱温度が高い場合に、②のピークがわずかに大きくなることがわかる。これより、加熱温度を高くすることで、より低結晶化が進むといえる。しかし、①のピーク強度には大きな変化がなく、②のピーク強度はわずかに大きくなるだけであり、低結晶化処理しても、PTFEの大部分は結晶質であるといえる。また、自然冷却でも急冷でも、結果に大きな違いはみられなかった。

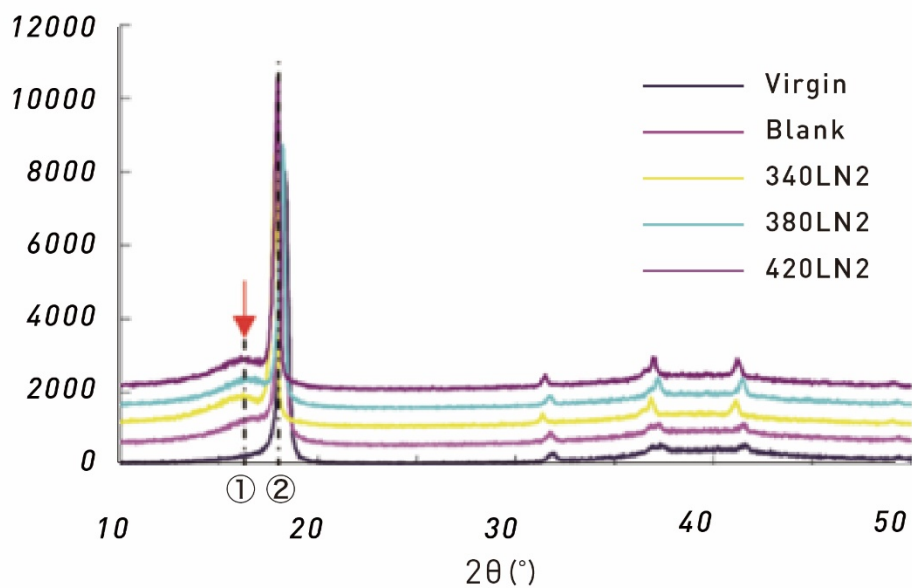
RT: Natural Cooling

RT: 自然冷却



LN2: Rapid Cooling (Liquid Nitrogen Cooling)

LN2: 急冷 (液体窒素冷却)



① Diffraction Peak of PTFE Crystals  
PTFE 結晶の回折ピーク

② Broad Diffraction Peak of Amorphized PTFE  
非晶質化した PTFE のブロードな回折ピーク

**Fig. 3-3** XRD patterns of virgin, recycled, low crystallization PTFE powder.

Upper side; Cooling to room temp. / Under side; Cooling to liquid N<sub>2</sub>.



また、①のピークおよび②のピークについて、ピーク面積および積分幅を求めた。その結果をTable 3-1に示す。結晶化処理の加熱温度が高いほど、②のピークの積分幅は大きくなる傾向にあり、PTFEの非晶質化が進むことがわかる。しかし、ピーク面積の値の減少に対して、ピーク高さと積分幅が付随しない。ピーク面積でみられる差異は① $2\theta=16^\circ$ のピークとの重なり合いに起因し、実際の面積はもっと大きいと予測される。

**Table 3-1** Integral area, intensity and integral width of diffraction peaks at  $2\theta=18^\circ$  and  $16^\circ$  in XRD patterns of virgin, recycled, low crystallization treated PTFE powder under cooling by room temp. and cooling by Liquid N<sub>2</sub>.

		Virgin バージン	Recycled リサイクル	Low Crystallization Treated PTFE Powder 低結晶化処理粉末					
				380 RT	380 RT	420 RT	340 LN2	380 LN2	420 LN2
① around $2\theta=18^\circ$	Peak Area ピーク面積	3071	2596	2313	1996	1881	2090	1723	2321
	Peak Height ピーク高さ	5312	4437	5596	4632	4886	5062	4552	5698
	Integral Width 積分幅	0.58	0.59	0.41	0.43	0.39	0.41	0.38	0.41
② around $2\theta=16^\circ$	Peak Area ピーク面積	0	1598	2007	1795	2528	2172	3174	1870
	Peak Height ピーク高さ	0	380	471	445	451	470	482	466
	Integral Width 積分幅	-	4.2	4.3	3.9	5.6	4.6	6.6	4.0

### 3-3-2 焼成体の評価

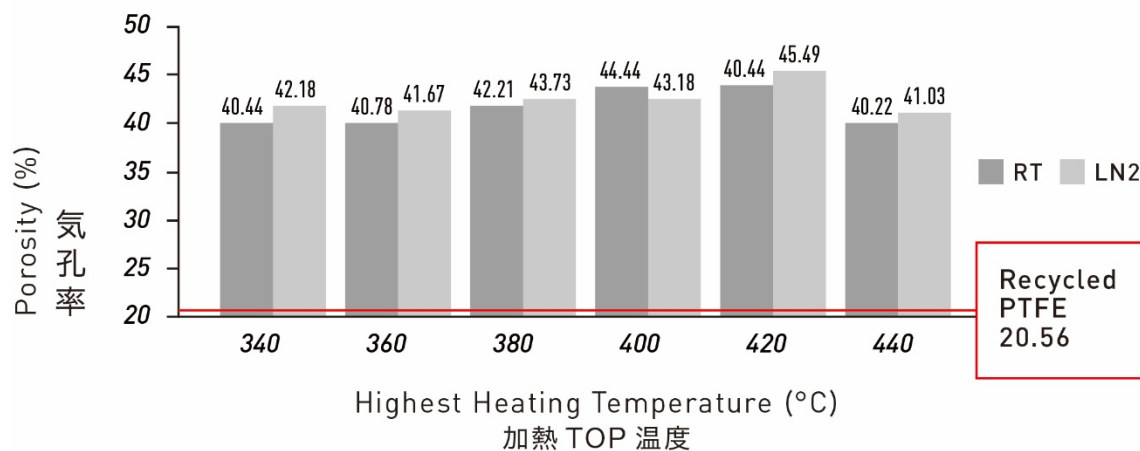
低結晶化処理したリサイクルPTFE粉末を用いて作製した焼成体の気孔率およびかさ密度をFig.3-4に示す。なお、バージンPTFE焼成体およびリサイクルPTFE焼成体の気孔率はそれぞれ0%および20.56%、かさ密度はそれぞれ $2.167\text{g/cm}^3$ および $1.765\text{g/cm}^3$ であった。このFig.3-4より、加熱温度および冷却方法に関わらず、低結晶化処理すると、気孔率はリサイクルPTFE焼成体の気孔率

よりも高く、約2倍になり、かさ密度はリサイクルPTFE焼成体のかさ密度よりも低いことは明らかである。このような結果になったのは、低結晶化処理によって、PTFE粒子表面がわずかであるが非晶質化が進み、軟化したことで、PTFE粒子の弾力性が高められたこと、およびPTFE粒子の凝集が進んだことによると考えられる。すなわち、PTFE粒子の弾力性が高められたことで、圧縮成形時に粒子は変形するものの、圧縮力を除荷した際に、跳ね返りが起こり充填性が低下したため、および低結晶化処理で加熱することによりPTFE粒子同士の焼結が進むことでPTFE粒子間の凝集が進み、その凝集力が強くなることで、焼成時にPTFE凝集粒子間の焼結が進みにくくなったため、といえる。

以上の結果より、低結晶化処理により、焼成体の気孔率はより大きくなるため、焼成体の機械強度は低下すると考えられる。

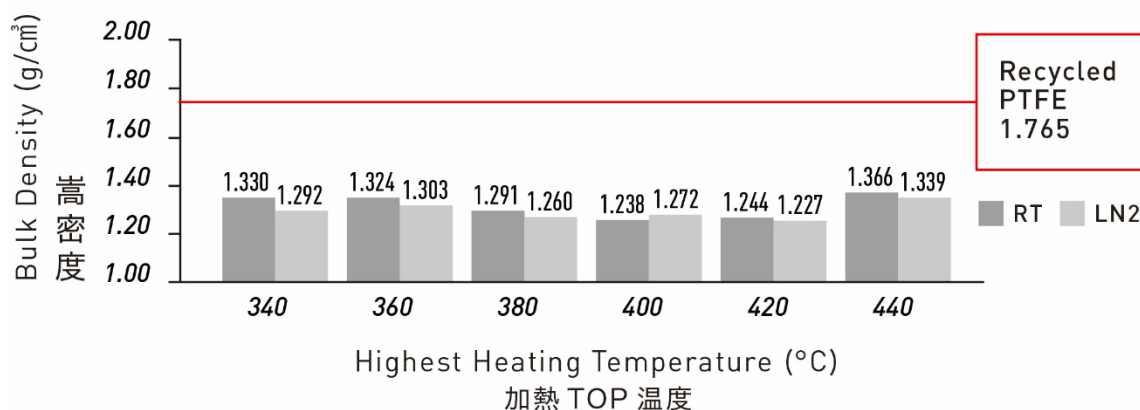
### Porosity of the Recycled PTFE リサイクル PTFE の気孔率

Virgin PTFE 0.00



### Bulk Density of Recycled PTFE リサイクル PTFE のかさ密度

Virgin PTFE 2.167



**Fig. 3-4** Porosity and bulk density of low crystallization treated and sintered recycled PTFE depended by the heat temperature.

### 3-4 まとめ

低結晶化処理を行うことで、気孔率は、リサイクルPTFEの20.56%に対して、40～45%になり、約2倍に増加した。低結晶化によるPTFE粒子の軟化は粒子表面の弾力性の増加に繋がり、また、加熱処理したことによりPTFE粒子の凝集力の増加に繋がったことが原因として推測される。

今後の方針として、リサイクルPTFE焼成体の機械強度の向上のため、粒子界面同士が上手く融着する方法を検討する必要がある、バージンPTFE粒子の「繊維状部分」に変わるもの、もしくは「繊維状部分」を作る方法を検討する必要がある。

## 第 4 章

### リサイクル PTFE 焼成体の組織構造と機械強度に 与える乳化重合 PTFE 粉末添加の影響

#### 4-1 はじめに

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は耐熱性、耐薬品性、耐候性および摺動性などの様々な優れた特性を併せ持つ極めて優秀な高分子材料である。PTFE は融点以上の温度でも高い粘度 ( $10^{10}\sim 10^{12}$  Pa・S) を保ち、流動性を示さない。そのため、PTFE 製品の製造では、金属の粉末冶金法のように原料粉末を圧縮成形し、焼成して焼成体をつくり、製品形状を削り出すという一連の工程が必要となる<sup>1),2)</sup>。PTFE 焼成体を削り出す切削工程では大量の切削屑が発生する。PTFE は極めて化学的に安定であるため、土壌中で微生物分解も受け付けない。完全な気化には 600°C 以上を要し、高温加熱時に人体に有害なガス (フッ化水素等) が発生する<sup>3),4)</sup>ため、焼却処分もできない。そのため、現状では、大量の切削屑は産業廃棄物として埋め立てするしか処分方法がなく<sup>5)</sup>、効果的な処分方法やリサイクル方法が求められている。

一方、一度焼成を行った PTFE 製品や切削屑を原料として作製したリサイクル PTFE 焼成体 (以下リサイクル PTFE) は、蛍石から作られたばかりのバージン PTFE 粉末を成形し焼成した焼成体 (以下バージン PTFE) に対して、機械強度が大きく劣る傾向が確認されている<sup>6)</sup>。筆者らは、第 2 章<sup>7)</sup>で PTFE の機械強度は焼成体の組織構造に影響されることを明らかにした。バージン PTFE の原料粉末は繊維状組織を有するため、成形時に粒子の繊維状組織同士が互いに絡み合うことで充填率の向上とある程度の強化が起こり、それを焼成することで粒子間は緻密化および融着し、強い界面結合が形成する。一方、リサイクル PTFE の原料粉末は繊維状組織がないため粒子の絡み合いが起こらず、焼成しても PTFE 粒子間で強固な界面結合が形成されない。このような違いが、気孔の存在に加えて、リサイクル PTFE の機械強度を大きく低下させた理由であった。

PTFE 原料には、テトラフルオロエチレンを懸濁重合により調製されるモールディングパウダーと呼ばれる粉末、乳化重合により調製されるファインパウダーと呼ばれる粉末とディスパーションと呼ばれるコロイド状の乳化液が市販されている<sup>8),9)</sup>。その中のディスパーションは、一般には基材へのコーティングや含浸に用いられており<sup>8),9)</sup>、ディスパーションを凝析して得られる PTFE 粉末は白色で柔らかく粘着性を有し、応力を受けて繊維化しやすいことが知られている<sup>9),10)</sup>。この繊維化しやすい性質を利用することで、ディスパーションはリサイクル PTFE の機械強度を高める添加剤として期待できる。しかし、ディスパーションをリサイクル PTFE と混合して PTFE 焼成体を作製し、評価した例はない。

そこで、本研究では、リサイクル PTFE の機械強度の向上を目的として、繊維化しやすい PTFE 粒子を含むディスパーションをリサイクル PTFE の原料粉末に添加して PTFE 焼成体を作製し、得られた PTFE 焼成体の微細組織と機械強度について検討した。また、ディスパーションの比較として、懸濁重合により調製されたバージン PTFE 粉末（モールディングパウダー）も用い、リサイクル PTFE 粉末に添加して焼成体を作製し、評価した。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 PTFE 原料粉末

リサイクル PTFE の原料粉末（以下リサイクル PTFE 粉末）として、PTFE 切削屑をカッターで再度粉砕して微粒子化し、平均粒径を約 50 $\mu\text{m}$  に調整した PTFE 粉末を用いた。ディスパージョン PTFE（以下ディスパージョン）として、乳化重合により調製されたバージン PTFE 乳化液（三井 DuPont フロロケミカル株式会社製：31-JR、平均粒径 0.2~0.25 $\mu\text{m}$ 、嵩密度 1.5g/cm<sup>3</sup>、濃度 60wt%）を用いた。また、モールディングパウダーとして、懸濁重合により調製されたバージン PTFE 粉末（巨化集团公司製：JF4A1、平均粒径 350 $\mu\text{m}$ 、真密度 2.17g/cm<sup>3</sup>、融点 329°C、引張強度 29 MPa、引張伸び 300 %）を用いた。

### 4-2-2 バージン・リサイクル PTFE 混合粉末の調製

秤量したリサイクル PTFE 粉末とディスパージョンをフラスコへ入れ、溶媒としてイソプロピルアルコール（IPA）を加え、十分に振り混ぜた。ブフナー漏斗を用いて溶媒の吸引濾過を行い、混合物を水と IPA を用いて洗浄し、ディスパージョンに含まれている乳化剤を除去した。洗浄後の混合物を乾燥させた後、ブレンダー（WARING 社：ワークリングブレンダー：7011HS）を用いて均一に粉砕混合し、ディスパージョン・リサイクル PTFE 混合粉末とした。

他方、秤量したリサイクル PTFE 粉末とモールディングパウダーはブレンダーで均一に粉砕混合し、モールディングパウダー・リサイクル PTFE 混合粉末とした。



#### 4-2-3 PTFE 焼成体の作製

4-2-2 で調製した混合粉末を用いて、第 2 章<sup>7)</sup>と同様に焼成体を作製した。その概略を以下に示す。混合粉末 (16.8g) を円筒状ステンレス製金型に入れて、手漕ぎプレス機を用いて面圧で約 30MPa となるように圧力を加え、1min 保持した。得られた PTFE 成形体を焼成炉で室温から 300°Cまで 3h かけて昇温し、続いて 370°Cまで 4h かけて昇温し、その温度で 3h 保持した。その後、300°Cまで 5h かけて降温した。300°Cに達したところで試料を取り出して放冷し、PTFE 焼成体とした。また、第 2 章<sup>7)</sup>と同様に、機械強度を測定するために、PTFE 焼成体を打抜きプレス機により、ダンベル状試験片を作製した。

なお、ディスパージョンおよびモールディングパウダーを添加して作製したリサイクル PTFE 焼成体をそれぞれ D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE と示す。

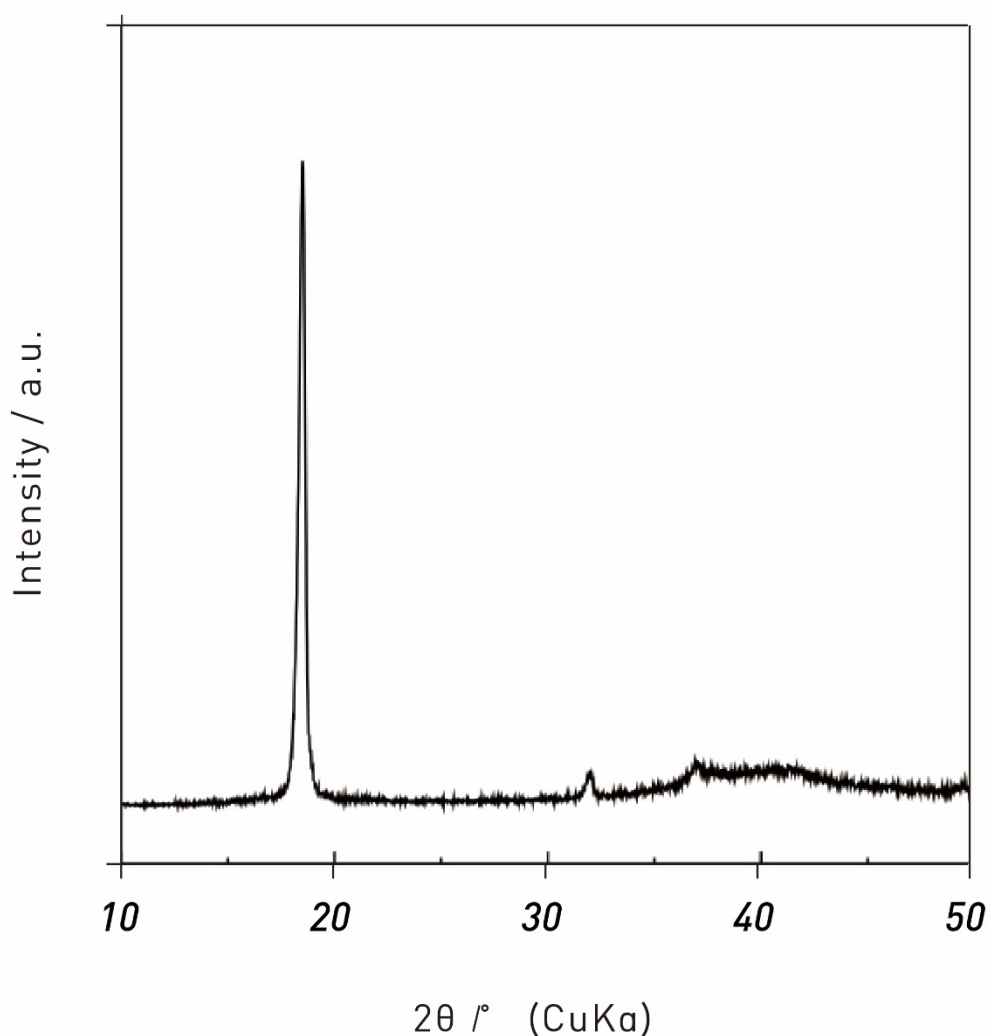
#### 4-2-4 評価

PTFE 原料粉末および PTFE 焼成体の微細構造、および PTFE 焼成体のかさ密度、気孔率、引張強度および引張伸びについて、第 2 章<sup>7)</sup>と同様に評価した。

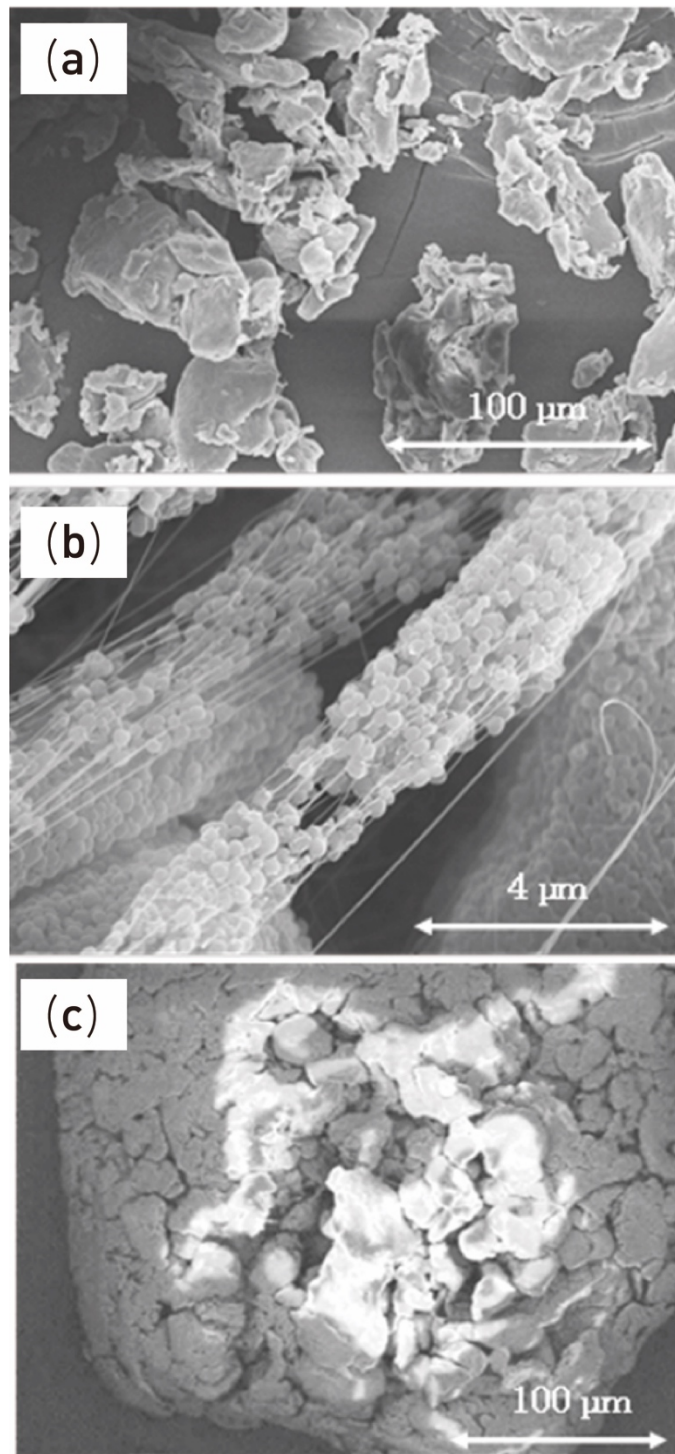
## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 PTFE 原料粉末および混合粉末の形態

ディスパージョンを乾燥した粉末の繊維状組織は分子鎖間の凝集力が低いため、上述したように、わずかな剪断応力により繊維化する<sup>8),9)</sup>。そこで、本研究で用いたリサイクル PTFE 粉末、ディスパージョンをろ過、洗浄および乾燥して得られた、ディスパージョン粉末の XRD 測定の結果を Fig.4-1 に、ディスパージョンおよびモールディングパウダーの SEM 画像を Fig.4-2 に示す。



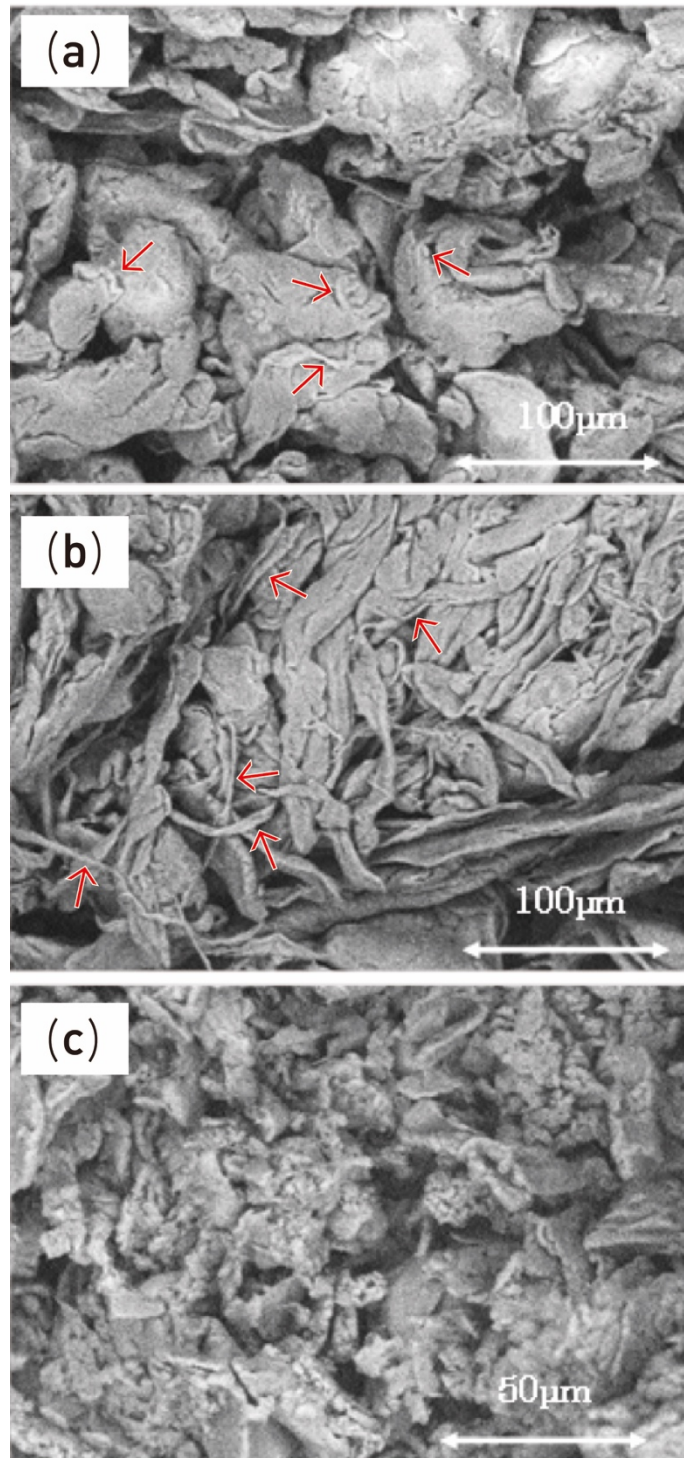
**Fig. 4-1** XRD pattern of dispersion PTFE.



**Fig. 4-2** SEM images of (a) recycled PTFE powder, (b) dried dispersion powder and (c) molding powder.

リサイクル PTFE 粉末は、直径 5~80 $\mu\text{m}$  の粒子で凝集しており、繊維状組織はほとんどみられない。ディスパージョン粉末は、XRD の結果より、18°付近にシャープで大きなピークが確認されたことより、結晶化度が高く、1 $\mu\text{m}$  に満たない微小な粒子で構成されており、これらの粒子から粒子と粒子を繋ぐように伸びている多数の細かな繊維状組織が観察された。このディスパージョン粉末は、特に機械的応力を負荷しておらず、原料粉末の段階で繊維状組織がすでに形成されていることがわかった。この繊維状組織は、押し出しにより配向されたディスパージョン粉末の形態に類似している<sup>9)</sup>。モールディングパウダーは 300-400 $\mu\text{m}$  の球状の顆粒状態にあり、顆粒は数  $\mu\text{m}$  ~ 50 $\mu\text{m}$  の一次粒子から構成されていることがわかる。

ディスパージョン粉末の含有量が 50wt% および 80wt% のディスパージョン・リサイクル PTFE 混合粉末とモールディングパウダーの含有量が 50wt% のモールディングパウダー・リサイクル PTFE 混合粉末の SEM 画像を Fig.4-3 に示す。

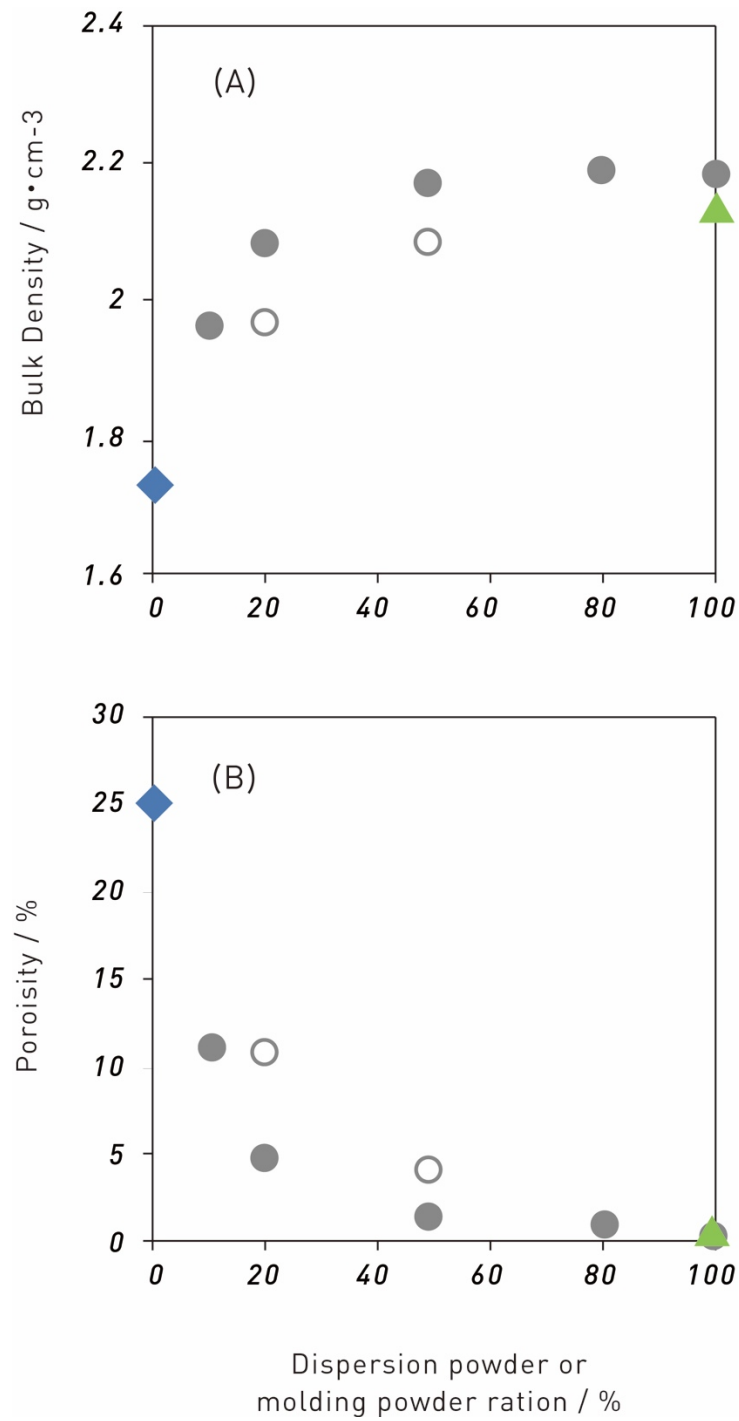


**Fig. 4-3** SEM images of recycled PTFE powder mixtures containing (a) 50wt% dispersion powder, (b) 80wt% dispersion powder and (c) 50wt% molding powder.

ディスパージョン・リサイクル PTFE 混合粉末において、ディスパージョン粉末の含有量が 50wt%の混合粉体 (Fig.4-3(a)) を Fig.4-2(a)で観察されるリサイクル PTFE 粒子と比べると、混合粉末の粒子はより大きく、その表面に矢印で示すような繊維状粒子が付着しているものもみられる。この混合粉末の粒子はリサイクル PTFE 粒子に粘着性のディスパージョン粉末が凝集して取り巻いた結果と考えられる。また、Fig.4-3(b)にも、ディスパージョン粉末は Fig.4-2(b)でみられるような、細い繊維状ではないが、矢印で示した部分のように繊維状であることが確認される。ディスパージョン粉末は応力を受けて繊維化しやすいため、ブレンダーを用いてリサイクル PTFE と混合する際に、繊維化が進み、リサイクル PTFE 粒子に絡みついたと考えられる。また、ディスパージョン粉末の含有量が 80wt%の混合粉体では、繊維状のディスパージョン粉末粒子が絡み合っリサイクル PTFE と混合されている様子がわかる。一方、モールディングパウダー・リサイクル PTFE 混合粉末では、凝集したリサイクル PTFE 粒子が細かく粉砕され、顆粒状のモールディングパウダーも粉砕されて一次粒子の状態で、均一混合されている。

#### 4-3-2 緻密化および微細組織へ与えるディスパージョン添加効果

リサイクル PTFE、D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE のかさ密度および気孔率を Fig.4-4 に示す。

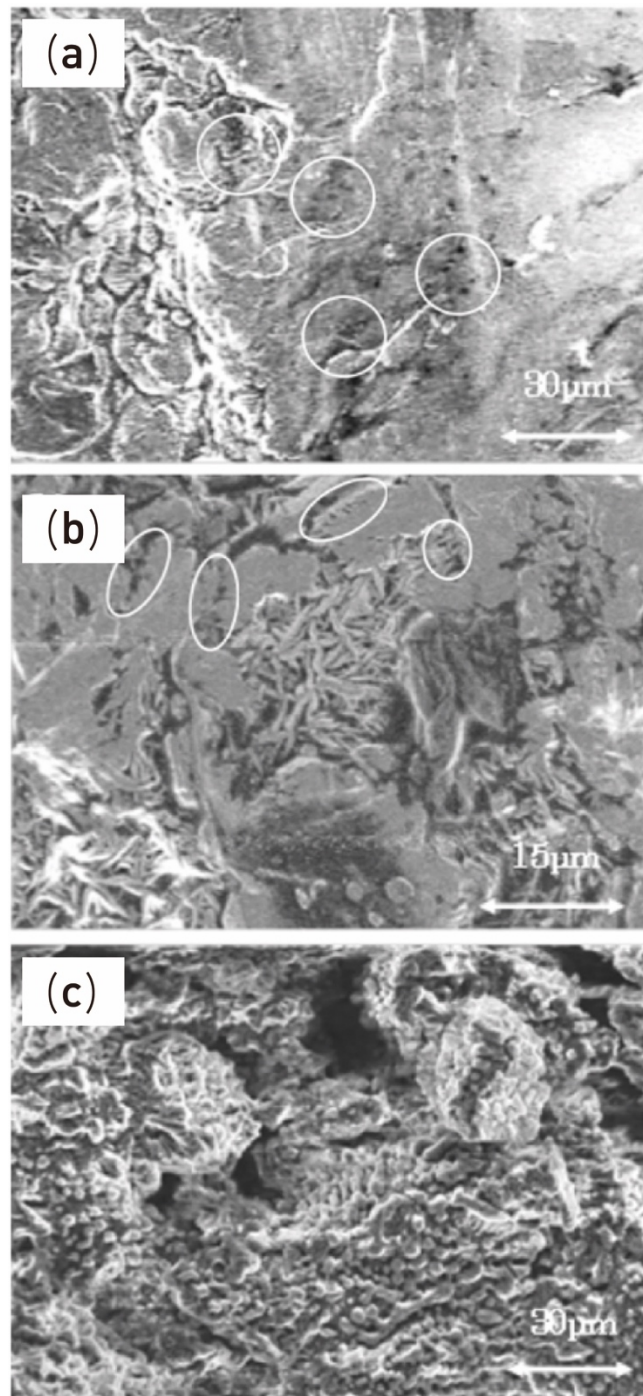


**Fig. 4-4** (a) Bulk density and (b) porosity of sintered PTFE compacts. ◆: recycled PTFE, ●: recycled PTFE containing dispersion powder, ○: recycled PTFE containing molding powder, ▲: virgin PTFE<sup>7)</sup>.

D-リサイクル PTFE のかさ密度はディスパージョン粉末の含有量が増加するにつれて高くなり、ディスパージョン粉末の含有量が 50 wt%になると、ディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体と同水準の約  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$  に達した。さらに、ディスパージョン粉末の含有量が多くなっても、かさ密度はほとんど変化せず、 $2.2 \text{ g cm}^{-3}$  前後の値で一定した。ディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体は、第 2 章<sup>7)</sup>のバージン PTFE よりも、わずかに高いかさ密度を示した。また、気孔率はディスパージョン粉末の含有量が増加するにつれて低下し、ディスパージョン粉末の含有量が 50 wt%になると、1%以下となり、さらに含有量が増加し、含有量 100 wt%で 0%を示した。これらより、ディスパージョン粉末のみでも、第 2 章<sup>7)</sup>のバージン PTFE と同様に完全に緻密化し、ディスパージョン粉末の含有量が 50wt%以上になると D-リサイクル PTFE でも、ほぼ完全に緻密化することがわかった。一方、モールドイングパウダーをリサイクル PTFE へ添加しても、PTFE 焼成体のかさ密度が高く、気孔率が低下することがわかる。しかし、モールドイングパウダーとディスパージョン粉末の含有量が同じ場合、D-リサイクル PTFE よりも、M-リサイクル PTFE の方が、かさ密度は低く気孔率は高い。

D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE の表面の SEM 画像を Fig.4-5 に示す。





**Fig. 4-5** SEM images of sintered recycled PTFE compacts containing (a) 50wt% dispersion powder, (b) 80wt% dispersion powder and (c) 50% molding powder.

ディスパージョン粉末の含有量が 50wt%の D-リサイクル PTFE では、数  $\mu\text{m}$  ～50 $\mu\text{m}$  程度の大きな粒子が密充填している様子が観察される。この大きな粒子は、リサイクル PTFE 粒子にディスパージョン粉末粒子が取り巻いたものと考えられ、SEM 画像ではわかりにくい、Fig.4-5(a)の○で囲んだ部分でみられるように、大きな粒子間には微細な繊維状組織も観察される。ディスパージョン粉末の含有量が 80wt%の D-リサイクル PTFE では、粒状の PTFE 粒子と繊維状組織の PTFE が明確に区別され観察できる。繊維状組織の部分では、数  $\mu\text{m}$  の繊維が絡みあった様子がみられる。粒状の PTFE 粒子の中には、Fig.4-5(b)の○で囲んだ部分のように、表面に短い繊維組織がみられるものもあり、また、リサイクル PTFE 粒子は Fig.4-2(a)で示すように繊維状組織がないことから、リサイクル PTFE 粒子にはディスパージョン粉末粒子が取り巻いているといえる。一方、M-リサイクル PTFE は数  $\mu\text{m}$  の球状粒子から成り、それら球状粒子から構成される凝集粒子も観察される。また、その M-リサイクル PTFE にはディスパージョン粉末の含有量が 50wt%の D-リサイクル PTFE ではみられない数十  $\mu\text{m}$  の空隙も確認される。

以上より、D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE の緻密化は、以下のように考察される。

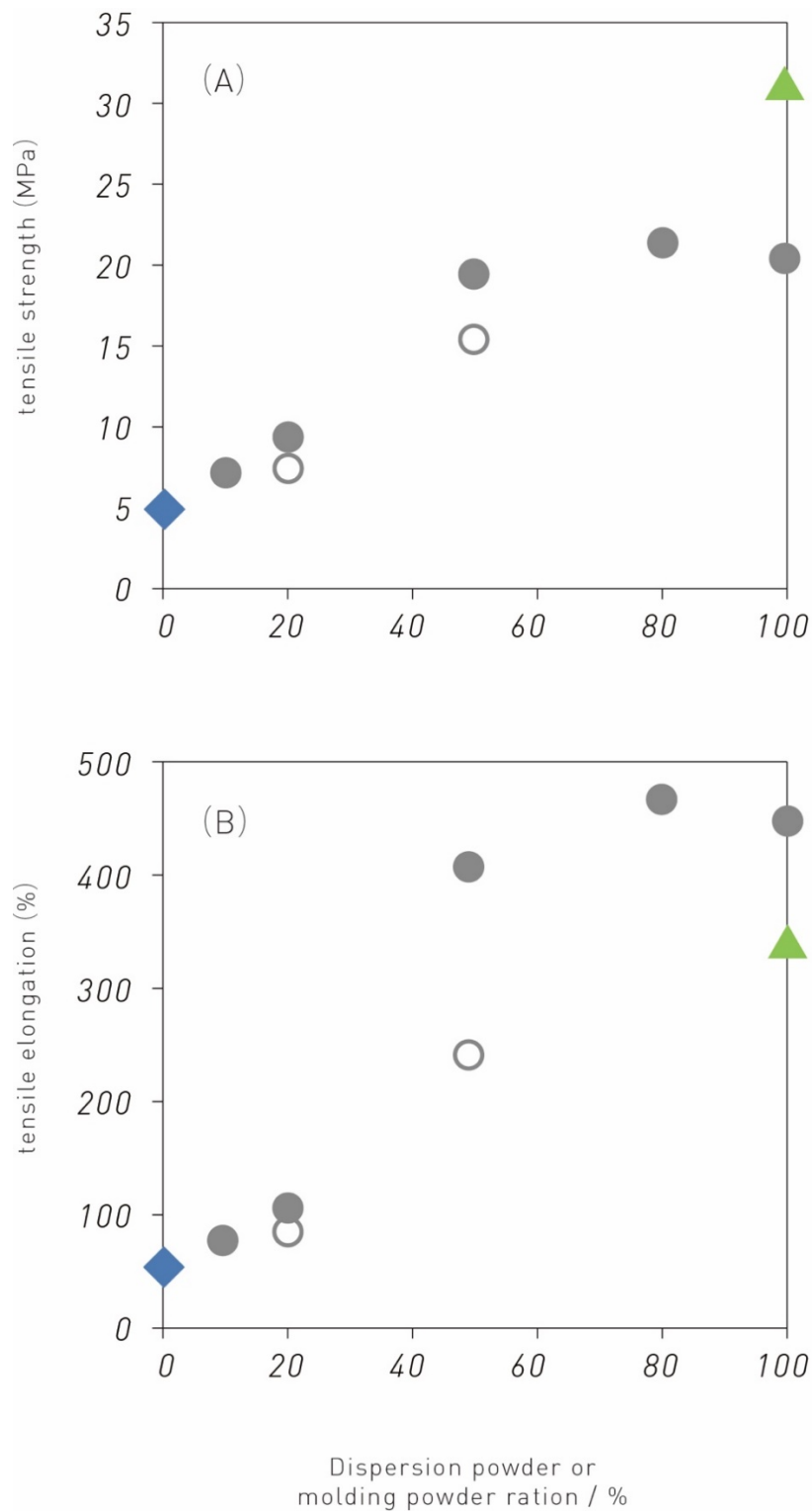
ディスパージョン粉末の含有量が 50wt%以上の D-リサイクル PTFE では、Fig.4-3(a)と(b)にみられるように、粘着性のディスパージョン粉末粒子がリサイクル PTFE 粒子を取り巻いており、成形によって、ディスパージョン粉末粒子がマトリックスを形成し、その中にリサイクル PTFE 粒子が埋め込まれた充填構造を形成すると考えられる。そのため、D-リサイクル PTFE の緻密化はディスパージョン粉末粒子同士の緻密化によるものとなり、リサイクル粒子にはほとんど影響を受けることなく、気孔率はディスパージョン粉末のみの PTFE 焼

成体とほぼ同程度の 1%以下に達し、D-リサイクル PTFE はほぼ完全に緻密化したと考えられる。他方、ディスパージョン粉末の含有量が 50wt%よりも少ない D-リサイクル PTFE 混合粉末中では、ディスパージョン粉末粒子がリサイクル PTFE 粒子を十分に取り囲むことがないため、成形後はリサイクル PTFE 粒子同士が接触し、ディスパージョン粉末の含有量が少ないほど、その接触は増加する。その結果、リサイクル PTFE 粒子による 3 次元骨格構造が形成され、微細なディスパージョン粉末粒子はその空隙に入ると考えられる。そのため、D-リサイクル PTFE の緻密化はリサイクル PTFE 粒子間の緻密化に依存するようになり、ディスパージョン粉末の含有量が増加するにつれ、その気孔率は低下するものの、0%近くにはならなかったものと考えられる。

一方、M-リサイクル PTFE では、混合時に凝集しているリサイクル PTFE 粉末および顆粒状のモールディングパウダーが粉碎され、ほぼ同じ大きさのリサイクル PTFE 粒子とモールディングパウダー粒子が Fig.4-3(c)でみられるように均一混合される。そのため、特にモールディングパウダーの添加量が 50wt%以下では、成形後には、大きなリサイクル PTFE 粒子が形成する骨格構造の空隙に小さなモールディングパウダーが充填した構造ではないため、M-リサイクル PTFE の充填率は向上しない。しかも、その緻密化は、リサイクル PTFE 粒子間の緻密化にも依存するため、D-リサイクル PTFE ほど緻密化しなかったと考えられる。

#### 4-3-3 機械的特性へ与えるディスパージョン添加効果

リサイクル PTFE、D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE の引張強度および引張伸びを Fig.4-6 に示す。

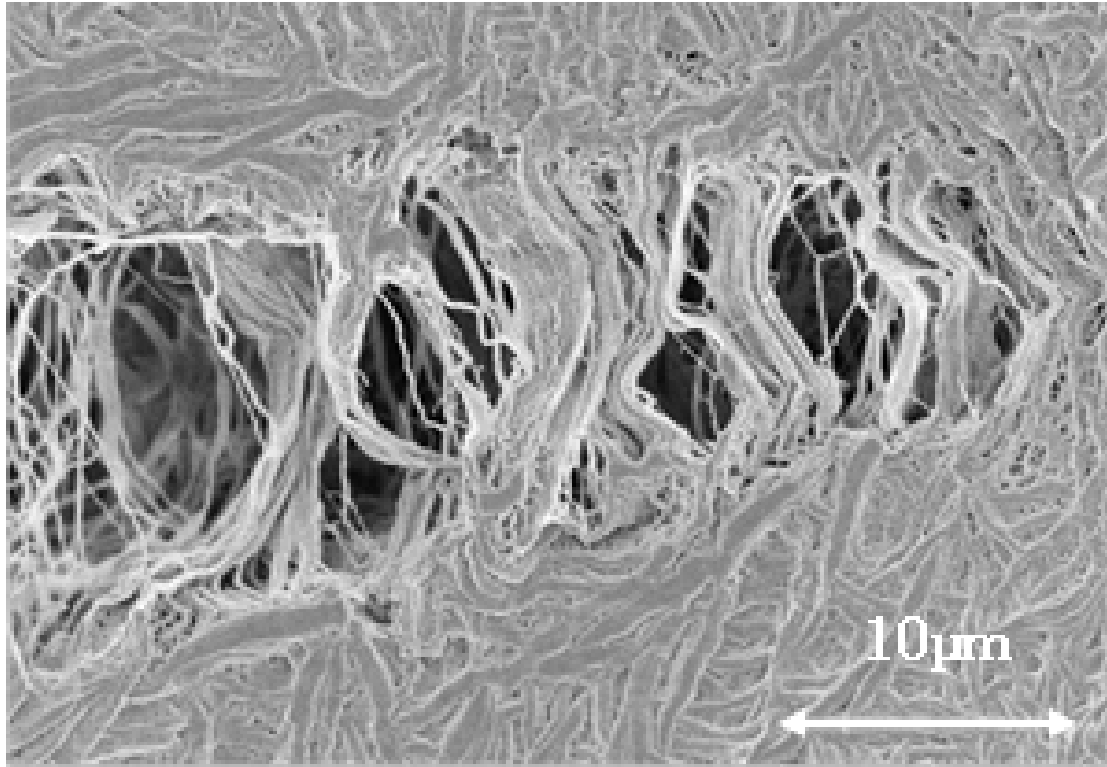


**Fig. 4-6** (a) Tensile strength and (b) tensile elongation of sintered PTFE compacts. ◆: recycled PTFE, ●: recycled PTFE containing dispersion powder, ○: recycled PTFE containing molding powder, ▲: virgin PTFE<sup>7</sup>.

ディスパージョン粉末の含有量の増加にしたがって、D-リサイクル PTFE の引張強度はより向上した。ディスパージョン粉末の含有量が 0% から 50 wt% へ増加すると、引張強度は約 5MPa から約 21 MPa へ約 4 倍の増加を示し、その含有量が 50 wt% 以上になると引張強度の増加量は緩やかになり、含有量 80 wt% および 100 wt% で約 23 MPa の引張強度となった。PTFE 焼成体の引張伸びについても引張強度と同様に、ディスパージョン粉末の含有量の増加とともに大きくなった。特に、ディスパージョン粉末の含有量が 20wt% から 50wt% へ増加すると、引張伸びは急激に大きくなり、その含有量が 50 wt% で約 400% の引張伸びを示した。さらに、ディスパージョン粉末の含有量を増加させると、含有量 80 wt% で引張伸び約 460% と最も高い値を示し、含有量 100 wt% では約 440% と若干の減少がみられた。

以上の結果より、ディスパージョン粉末の含有量が 50 wt% の PTFE 焼成体の気孔率はほぼ 0% になるが、その引張強度はディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体の機械強度の 9 割程度の値を示すことが見出された。あと 1 割の改善は、繊維状組織の量に依存すると考えられる。他方、含有量が同じ場合、気孔率の高い M-リサイクル PTFE は D-リサイクル PTFE よりも引張強度が低かった。この結果は、PTFE 焼成体の機械的強度が繊維状組織の有無の他に気孔率にも影響を受けるという第 2 章<sup>7)</sup>の結果と一致した。さらに、ディスパージョン粉末が繊維化して、リサイクル PTFE 粒子に絡みつくことで、気孔率を効果的に低下させるとともに、引張強度の向上にも寄与したと考えられる。

ディスパージョン粉末の含有量が 50 wt% の D-リサイクル PTFE に発生した亀裂の FE-SEM 画像を Fig.4-7 に示す。



**Fig. 4-7** FE-SEM images of recycled PTFE compacts containing 50wt% dispersion powder.

この PTFE 焼成体は、Fig.4-5(a)ではみられなかった繊維が互いに絡み合った微細組織を有していることがわかる。これより、リサイクル PTFE ヘディスパージョンを添加することにより、PTFE 焼成体に繊維状組織が形成されることが明らかである。この繊維状組織は、Fig.4-2(b)でみられる細い繊維が微細な粒子を介して束となっている繊維束と繊維径が同程度であることから、ディスパージョン粉末粒子の繊維状組織に由来するものであり、それはリサイクル PTFE 粒子を取り巻くことで緻密化を促進し、機械強度を向上させるものと考えられる。このような繊維状組織のディスパージョン粉末を 50wt%程度含有させることで、D-リサイクル PTFE をディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体の 9 割程度の機械強度を、80wt%含有させることでほぼ同程度の機械的強度を示すようになる。

また、ディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体の引張強度（約 20MPa）は、第 2 章<sup>7)</sup>で示したバージン PTFE の引張強度（約 32MPa）よりも低いが、気孔率 0%のリサイクル PTFE の引張強度（約 15MPa）よりも高くなった。さらに、ディスパージョン粉末の含有量が 50wt%の D-リサイクル PTFE は、引張伸びがリサイクル PTFE の約 8 倍にもなり、ディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体の引張伸び（約 440%）は、第 2 章<sup>7)</sup>のバージン PTFE の引張伸び（約 340%）よりも大きくなった。これらは、焼成体中でマトリックスを形成するディスパージョン粉末粒子が引張応力を受けると、Fig.4-7 でみられるように、絡み合った繊維が大きく伸びる一方で、比較的低い応力で、絡み合った繊維同士は引き離されることによるものと考えられる。

以上のように、Fig.4-2(b)に示される細い繊維と微細な粒子から構成されるディスパージョン粉末のみを用いて PTFE 焼成体を作製すると、繊維が絡み合い繊維状組織を形成し、通常用いられる懸濁重合で調製されるバージン PTFE の

焼成体よりも、引張強度は小さいものの、引張伸びが大きい特徴的な PTFE 焼成体が得られることがわかった。また、その引張強度および引張伸びは、リサイクル PTFE を 50wt%含有させても、繊維組織がリサイクル PTFE 粒子を取り巻き、界面が融着する際に接着材的な役割を果たし、大きく低下しないことがわかった。できるだけ少ないディスパージョンの添加量でリサイクル PTFE を融着するための、最適な混合状態と融着状態における界面について Fig.4-8 に示す。

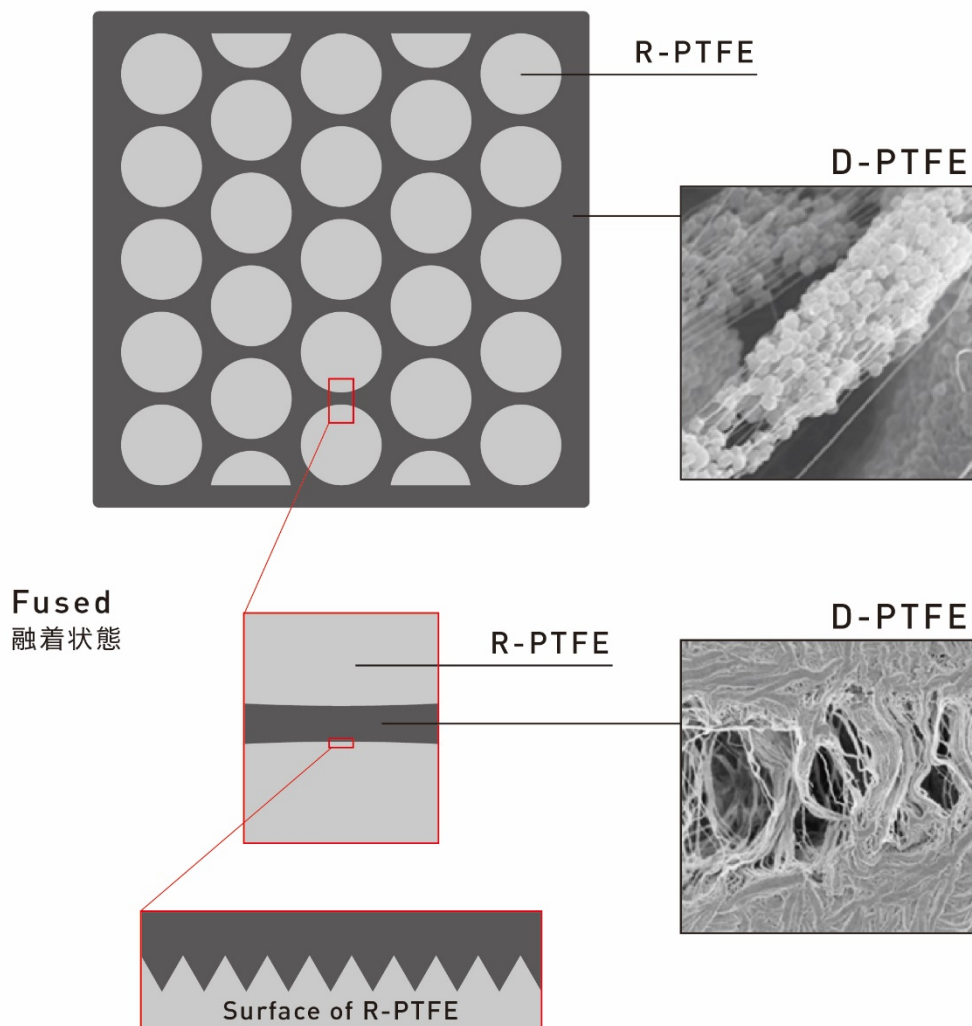


Optimal State of Interface  
最適な界面状態

Mixed  
混合状態

R-PTFE  
Recycled PTFE  
リサイクルPTFE

D-PTFE  
Dispersion PTFE  
ディスパージョンPTFE



**Fig. 4-8** Estimation of optimal interface between recycled PTFE powder and dispersion PTFE powder.

ディスパージョン粉末をできる限り少ない（50wt%よりも少なく）添加量として作製したリサイクル PTFE 焼成体が、ディスパージョン粉末のみで作製された PTFE 焼成体と同等以上の機械強度を得るための混合状態と融着状態を最適状態とすると、以下のような状態が最適と考えられる。

- ① 混合状態は、リサイクル PTFE の粒子の周りをディスパージョンの繊維束が取り囲むこと。
- ② 融着工程は、バージン PTFE と比較して、凹凸があり表面積が大きいリサイクル PTFE の表面に、ディスパージョンの繊維束が凹凸に追従しながら隙間を埋め、均一かつ十分に、繊維束が融着すること。

#### 4-4 まとめ

リサイクル PTFE 粉末に PTFE の乳化液であるディスパージョンを混合させることで、リサイクル PTFE 焼成体の機械強度が増大することが見出された。また、そのリサイクル PTFE 焼成体の機械強度はディスパージョン粉末の含有量が増加するにしたがい高くなった。ディスパージョン粉末を 50 wt%含有させると、リサイクル PTFE 焼成体の気孔はほぼ消失し、その引張強度はディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体の約 9 割に達し、リサイクル PTFE 焼成体の約 4 倍となった。このようにディスパージョン粉末を 50 wt%以上含有した PTFE 焼成体は、リサイクル PTFE 粒子に繊維状のディスパージョン粉末粒子が取り巻いた気孔のない緻密な構造を有しており、ディスパージョン粉末粒子の繊維同士が絡み合った構造を持つことを確認した。このような PTFE 焼成体は、通常用いられる懸濁重合で調製されるバージン PTFE の焼成体よりも、引張強度は小さいものの、引張伸びが大きい、特徴的な PTFE 焼成体であることがわかった。

今後、ディスパージョンの分散性を向上させるための実験を行い、少ない添加量で機械強度を上げることを検討する。本方法はディスパージョン添加量を変えることで、PTFE の機械強度の調節を行うことができ、PTFE のリサイクル利用拡大への貢献が期待される。

## 参 考 文 献

- 1) J. I. Kroschwitz, "Concise encyclopedia of polymer science and engineering", translated by I. Mita, pp.681-683 (1994) Maruzen.
- 2) M. Kawauchi, "Fussojyushi Handbook", edited by T. Satokawa, pp.93-147 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 3) R. S. Waritz, "An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards", Environmental Health Perspectives, Vol.11, pp.197-202 (1975).
- 4) C. M. Simon and W. Kaminsky, "Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis", Polymer Degradation Stability, Vol.62, pp.1-7 (1998).
- 5) "Fussojyushi Handbook Kaitei 11 han", edited by Japan Fluoropolymers Industry Association Kaitei11han Editorial Board, pp107-108 (2008) Japan Fluoropolymers Industry Association.
- 6) A. G. Buekens, "Some observations on the recycling of plastics and rubber", Conservation & Recycling, Vol.1, pp.247-271 (1977).
- 7) H. Kasuga, S. Itabashi, W. Kawamura and S. Mishima, "Influence of Change in PTFE Powder Particle Morphology by Recycling on Mechanical Strength of PTFE Compacts", Journal of the Society of Materials Science, Japan, in press.
- 8) T. Shimizu, "Fussojyushi Handbook", edited by T. Satokawa, pp.29-33 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 9) T. Satokawa, "Polytetrafluoroethylene dispersion", Journal of Japan Society of Colour Material, Vol.48, pp.509-516 (1975).
- 10) Y. Tani, H. Sekine, J. Shibata and Y. Kamimura, "Development of grinding wheels using fibrillation of fluororesin", Seisan-Kenkty, Vol. 58, pp.110-114 (2006).

## 第 5 章

### 結 論

## 5-1 本研究の目的と総括

本研究では、リサイクル PTFE の用途拡大および信頼性の向上を図るため、以下の①～③に示すように、リサイクル PTFE の機械強度の低下の原因、およびリサイクル PTFE の強化方法について検討し、PTFE のリサイクル方法を確立することを目的とした。

### ① リサイクル PTFE の機械強度低下の原因の解明（第 2 章）

リサイクル PTFE とバージン PTFE の原料粉末の特性および、それら焼成体の微細構造を調べ、それらが PTFE の機械強度に与える影響を検討した。

### ② リサイクル PTFE の機械強度の向上-リサイクル PTFE の低結晶化-（第 3 章）

リサイクル PTFE 粒子を融点以上に加熱した後、急冷することにより低結晶化させて、粒子表面を軟化させるとともに、融点を低くすることで、焼成体の気孔率を低下させ、機械強度向上の可能性について検討した。

### ③ リサイクル PTFE の機械強度の向上-ディスパージョンの添加-（第 4 章）

繊維化しやすい PTFE 粒子を含むディスパージョンをリサイクル PTFE の原料粉末に添加して PTFE 焼成体を作製し、得られた PTFE 焼成体の微細組織と機械強度について検討を行った。

以下に、得られた知見をまとめる。

### ① リサイクル PTFE の機械強度低下の原因の解明（第 2 章）

リサイクル PTFE の機械強度低下の原因の解明を目的として、リサイクル PTFE とバージン PTFE の原料粉末の特性および、それら焼成体の微細構造を調べ、それらが PTFE の機械強度に与える影響を検討した。その結果、バージン PTFE の原料粉末は繊維状組織を有するため、成形時に粒子の繊維状組織同士が互いに絡み合うことで充填率の向上とある程度の強化が起こり、それを焼成

することで粒子間は緻密化および融着し、強い界面結合が形成した。一方、リサイクル PTFE の原料粉末は繊維状組織がないため粒子の絡み合いが起こらず、焼成しても PTFE 粒子間で強固な界面結合が形成されなかった。このような違いが、気孔の存在に加えて、リサイクル PTFE の機械強度を大きく低下させた理由であった。繊維状組織がリサイクル PTFE 粉末にないことは、本研究で初めて確認された。

### ② リサイクル PTFE の機械強度の向上-リサイクル PTFE の低結晶化-（第 3 章）

リサイクル PTFE の機械強度の向上を目的として、リサイクル PTFE 粒子を融点以上に加熱した後、急冷することにより低結晶化して軟化および融点の低下を起こすことで、圧縮成形時に粒子を潰しやすくして粒子間の接着を高め、その後、焼成時には粒子間の融着が促進して、焼成体の気孔率を低下させることを検討した。その結果、低結晶化を行うことで気孔率が約2倍増加した。気孔率が増加した原因として、低結晶化による粒子の軟化は粒子の弾力性を増加させたこと、および低結晶化処理の加熱により PTFE 粒間の凝集力が強くなり焼結性が低下したことが推測される。これらより、リサイクル PTFE を低結晶化させることによって、気孔率を低下させ機械的強度を改善させることは困難と考えられた。

### ③ リサイクル PTFE の機械強度の向上-ディスパージョンの添加-（第 4 章）

別の視点によるリサイクル PTFE の機械強度の向上を目的として、繊維化しやすい PTFE 粒子を含むディスパージョンをリサイクル PTFE の原料粉末に添加して PTFE 焼成体を作製し、得られた PTFE 焼成体の微細組織と機械強度について検討した。また、ディスパージョンの比較として、懸濁重合により調製されたバージン PTFE 粉末（モールディングパウダー）も用い、リサイクル PTFE 粉末に添加して焼成体を作製し、評価した。その結果、リサイクル PTFE 粉末

にディスパージョンを混合させることで、リサイクル PTFE 焼成体の引張強度が増大することが見出された (Table 5-1)。また、そのリサイクル PTFE 焼成体の引張強度はディスパージョン粉末の含有量が増加するにしたがい高くなった。ディスパージョン粉末を 50wt%含有させると、リサイクル PTFE 焼成体の気孔はほぼ消失し、その引張強度はディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体の約 9 割に達し、リサイクル PTFE 焼成体の約 4 倍となった。また、このような PTFE 焼成体は、通常用いられる懸濁重合で調製されるバージン PTFE の焼成体よりも、引張強度は小さいものの、引張伸びが大きい、特徴的な PTFE 焼成体であることがわかった。

**Table 5-1** Mechanical strength and elongation of prepared PTFE compacts.

Compacts 試料	Tensile Strength / MPa 引張り強度	Tensile Elongation / % 引張り伸び
Virgin PTFE バージン PTFE	32	340
Dispersion PTFE ディスパージョン PTFE	23	440
Recycled PTFE リサイクル PTFE	5	50
Recycled PTFE with 0% Porosity 気孔率 0% のリサイクル PTFE	15	196
Recycled PTFE + Dispersion PTFE 20wt% リサイクル PTFE      ディスパージョン PTFE 20wt%	10	100
Recycled PTFE + Dispersion PTFE 50wt% リサイクル PTFE      ディスパージョン PTFE 50wt%	21	400
Recycled PTFE + Dispersion PTFE 80wt% リサイクル PTFE      ディスパージョン PTFE 80wt%	23	460
Recycled PTFE + Molding Powder 50wt% リサイクル PTFE      モールディングパウダー 50wt%	16	230



以上、本研究で得られた成果は、学術的にも工業的にも非常に有意義なものであると考える。特に、リサイクル PTFE ヘディスパージョンを 50wt%以上添加するだけで、引張強度はバージン PTFE よりは低いものの、リサイクル PTFE の約 4 倍となり、バージン PTFE よりも、引張伸びが大きい、これまでにない特徴的な PTFE を得られることを見出した。また、ディスパージョン 100%の成形体とほぼ同等の強度をもつこともわかった。本手法は、PTFE のリサイクル法として、従来の方法より簡単で、実用性が高く経済的である。

本手法により、ディスパージョン 50%添加したリサイクル PTFE は、以下の 2 つの方面で非常に画期的な新素材であり、実用化が期待できる。

- ① バージン PTFE 成形体と比較し、引張伸びが大きい新規素材として、新規の用途が期待される。
- ② ディスパージョン 50%添加することにより、ディスパージョン 100%と同等の強度をもつ成形体を得られるため、ディスパージョンが使用される既存分野（フッ素樹脂ファブリック）に対して早期の実用化が期待される。

最後に、リサイクル PTFE の今後の進展を展望する。

## 5-2 今後の展望

### 5-2-1 今後の研究の課題

ディスパージョンは、SEM による確認により、繊維状の束の中に、さらに微細な粒子が繊維で繋がった構造であることがわかった。

今後、ディスパージョンがより少ない添加量で、リサイクル PTFE 強度を向上させるために以下の検討を予定している。

1. 繊維状の束をリサイクル PTFE の粒子に均一に分散させて混合すること

2. 繊維状の束の中に存在する繊維で繋がった微細な粒子を、リサイクル PTFE への添加前に特別な分散処理により解体すること

## 5-2-2 リサイクル PTFE 焼成体の用途

### (1) 強度が必要とされない工業用途

2016 年、PTFE 国内産業別出荷額によると、半導体 28%、一般機械・電気機械 22%、輸送機器 11%、化学・金属 10%と化学、自動車、半導体の 3 大用途分野で約 70%を占める<sup>1)</sup>。半導体分野が 1980 年代以降、高いシェアを占めているが、今後も更に拡大が予想される。この分野で最も重要視されている要求性能は、耐薬品性と耐熱性である。金属やセラミックほど強度が求められないが、耐薬液透過性に強く結晶化度が高い PTFE 焼成体が必要とされている。PTFE は半導体製造装置の中の基幹部品として使用されている代表的な樹脂であるが、他にも耐薬品性が良い塩化ビニルや超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) なども適材適所に使用されている。特に、製造装置の廃液系の部品においては、PTFE の強度、純度および耐薬品性は必要とされない。すでに、PTFE パウダーの段階でコンタミネーションされ、異物が混入しているグレードが低い PTFE が廃液系の部品として使用された実績がある。本研究のリサイクル PTFE 焼成体を加工した部品は、半導体製造装置の廃液系部品に適用できる可能性があり、その分野への利用が進めば、リサイクル PTFE 焼成体の再利用化が急速に進み、業界的なインパクトが大きい。

### (2) 生活支援ロボットへの適用

PTFE を生活支援ロボット分野への機構部材として、世界でいち早く注目した事例に、著者が 2007 年、NiKKi Fron の開発部長時代に東京大学大学院稲葉

研究室からの依頼を受けて取り組んだ PTFE の摺動特性を活用したヒューマノイドロボットの部材開発がある。当時の稲葉研究室の研究担当者であった袖山慶直氏（現在、ソニー要素技術開発部門 学術情報博士）および、2010 年から開始した早稲田大学理工学術院 高西研究室との情動表出ヒューマノイドロボットにおける共同研究の研究担当者であった橋本健二氏（現在、明治大学理工学部准教授、元早稲田大学理工学術院 高西研究室准教授）からのコメントを以下に記載する。

**【ソニー要素技術開発部門 学術情報博士 袖山慶直氏 からの寄稿】**

「人の直ぐ傍で役に立つ事の出来るロボットの構成を考えた際に、安全・安心の観点からも、そのハードウェア構成には人や住環境との高い親和性が求められる。ハードウェアとしての親和性を獲得するために、構造の軽量化、簡潔さ、タフネスさというのは重要な要素であり、新たな要素技術の進展が期待される分野となっている。関節構造の要素としては、アクチュエータ、ギア、摺動部等、それぞれに課題は多く存在するが、摺動部についての一例をあげると、産業用ロボットを規範とした構成では、一般的に転がり軸受（主には深溝玉軸受・クロスローラベアリング等）が用いられることが多い。これらは主に鉄系の素材で出来た金属製となっており、重量も大きく、組付けるフレームに必要とされ、機械加工精度も高いものとなっている。重量の増加はアクチュエータの負荷を増やし、接触時の安全性も下げることに繋がる。また、加工精度が上がるほど部品のコストも上がってしまう。そして、そもそも 1 軸の回転方向に関してしか摺動をさせることが出来ないため、ロボットの肩関節等、3 軸を構成しようとするすると軸の位置を移動させ、大きな空間をレイアウトに必要とってしまうという課題が存在している。

このような観点から、PTFE 等の摩擦係数が低い材料を上手く用いることで、摺動部の構成を従来の構成よりも小型軽量に実現できれば、ロボットの親和性を高めることに寄与すると考えている。特に、摺動の関節構造という観点で、3 軸の関節構成を小体積中に纏めることができる球面関節構造に PTFE を用いることは特に有効であった。これまでに、従来の産業ロボットを規範とした構成とは一線を画する人体に倣うというコンセプトで、ハードウェア構成を行った筋骨格型ヒューマノイド「Kotaro」および「Kojiro」を試作してきた。

このヒューマノイドの肩甲骨と胸郭間の球面摺動部材として、肩関節、股関節の球面関節の構成で、PTFE を活用した試作を行ってきた。人体でも同様のメリットとなっているが、球面関節とすることで、骨格構成を小体積中に最適化して実現することが可能となる。そうすることで、必要な可動範囲を実現する筋配置を取ることができる。球面関節の摺動部として、人体の関節包のようにオイル潤滑する構成もあり得るが、潤滑剤を必要としない PTFE のクリーンさは人との親和性を高めるとも考え、このような試作に至った。

次世代ヒューマノイド構成の一要素として、主に関節構造の摺動部に PTFE は今後も必要とされるだろう。そして、本論文の主旨であるそのリサイクル方法については、このような次世代ロボットが実現されてゆくであろう未来においても、コアとなる要素部品を未来へ残そうと探索した内容として、特に重要視されるであろう。」

**【明治大学理工学部准教授（元早稲田大学 高西研究室准教授）橋本健二氏からの寄稿】**

#### **PTFE の応用例紹介と今後の展望**

「人とロボットの自然なコミュニケーションの実現を目指し、情動表出に注目

したヒューマノイドロボットが開発されている。具体的には、上半身のみでの高い情動表出能力を持つ WE-4 シリーズ<sup>2)</sup>や全身での情動表出が可能な 2 足ヒューマノイドロボット KOBIAN<sup>3)</sup>などがある。2 足ヒューマノイドロボットなどの自立型ロボットでは、モータドライバなどの基板や運動制御のためのコンピュータなどのすべての要素部品がロボットに搭載されなければならない、各機構の小型化・軽量化は必須である。

KOBIAN 頭部<sup>4)</sup> (Fig.5-1) は成人女性の平均的な頭部サイズであるにも関わらず、豊かな表情を表出するために 25 個という多くの能動自由度を有している。頭部の限られた空間内に表情を表出するための機構を収納するには技術的な工夫が必須である。眼球部は 3 つの能動自由度（左右独立した Yaw 軸と左右連動した Pitch 軸）を持つ (Fig.5-2)。眼球部のジンバル機構は、CMOS カメラの先端部分に Roll 軸方向の受動自由度を設けることで Pitch 軸と Yaw 軸が独立して可動するような機構であるが、この受動自由度の部分の厚みにより眼球部の機構の大きさと可動角が決定されるため、転がり軸受などの厚みのある機構部品を使用することができなかった。そこで、摺動性に優れる PTFE を採用し、このスリーブの周りを金属部材が滑る構造とすることで、小型な眼球部の機構を実現した。

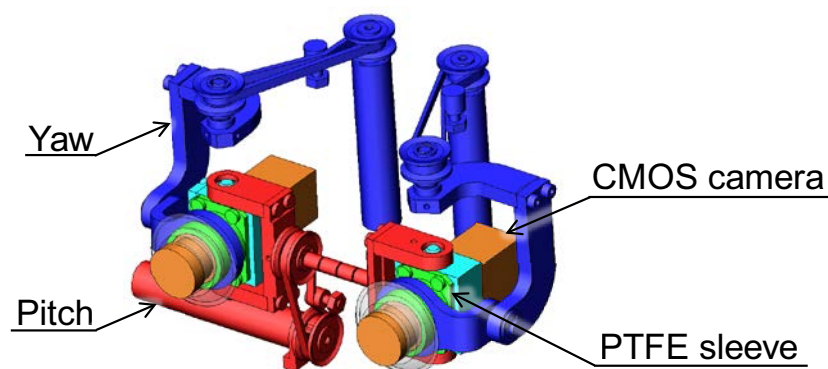
また、PTFE の特徴である摺動性や耐熱性などに注目し、油圧アクチュエータのパッキン部に PTFE を採用し、低摺動を実現している例<sup>5)</sup>もあり、確実にロボット分野で PTFE が活用され始めている。

今後、益々ロボットが普及することが予想されるが、故障などで使用できなくなったロボットを産業廃棄物として処理するのではなく、リサイクルすることは環境面から考えて非常に重要である。携帯電話をはじめとする小型家電を回収することでレアメタルがリサイクルされているが、PTFE の主原料は蛍石

であるため、PTFE が使用されたロボットについても回収され、リサイクルされることが望ましい。このような点から、PTFE のリサイクル方法を確認しようとする研究は大変意義がある。」



**Fig. 5-1** Head of bipedal walking humanoid robot "KOBIAN".



**Fig. 5-2** Eyeball mechanism of KOBIAN.

### (3) 耐候性および低摩擦係数に注目したコンシューマー分野

本論文の著者である春日秀之が、PTFE の“耐候性”および“低摩擦係数”などの特性、また、素材の特性が生み出す感性価値“永遠に白く絹のような触感”に着眼し、2009 年創業したコンシューマー市場向けラグジュアリーブランド

“BLANC BIJOU”は設立以来、各国にて市場を拡大してきた。その活動の中で、ラグジュアリーブランド（メーカー）、アーティスト、デザイナーおよびメディアに対しパリ、ミラノ、香港、東京の展示会にてプレゼンテーションし（Fig.5-3）、「MAISON&OBJET」の“ハイマテリアル”（素材のグランプリ）などのアワードを受賞してきた。そして、PTFE の素材の特性を活かした商品（アートピース・テーブルウェア・ジュエリーなど）を開発し、百貨店やブティックにて富裕層向けに販売会を定期的に開催している。

コンシューマー市場では、“永遠に白い”や“独特な肌触り”が評価されており“強度”は求められていない。この点から、バージン PTFE で開拓した市場に、リサイクル PTFE 製の商品を投入できる可能性は非常に高いと推論する。



**Fig. 5-3** Exhibit : Maison et objet (Paris) / Exhibit : Milano salone(Milano).

#### ① 市場の評価（アート市場）

フランスの彫刻家「ジャック・オブザレック」氏と協業し BLANC BIJOU 製の彫刻作品「JOKIO」を発表、「FINE ART ASIA 2012（香港）」にてマスターピースに選出された（Fig.5-4）。以後、様々なアーティストから協業のオファーが舞い込む。



**Fig. 5-4** Sculpture "JOKIO" / FINE ART ASIA 2012.

## ② 市場の評価（小売）

日本では、「伊勢丹新宿本館（百貨店）」にて定期的に販売会を開催してきた（Fig.5-5）。PTFE 製のテーブルウェアやジュエリーが好評で、特にアメリカ人による購買実績が多い。平山寛子氏がオーナーを務め、東京・青山の骨董通りに店舗を構える「atalie」は、1964 年創業の老舗ブティックであり、多数の文化人が集まるサロンとしても有名である。BLANC BIJOU の商品は同ブティックで 2016 年より常設されており、PTFE 製ジュエリーを中心に販売を行っている。



**Fig. 5-5** Sales event in ISETAN SHINJUKU.

## ③ 市場の評価（飲食店）

フランス人スターシェフのドミニク・ブシェ氏と共同開発した PTFE 製テーブルウェアは、東京・銀座にあるレストラン「ドミニク・ブシェ・トーキョー」



にて採用されており (Fig.5-6)、BLANC BIJOU のために開発された特別コースがある。PTFE の持つ“究極の白さ”はシェフが生み出す料理を、より映えさせるとして人気を博している。



**Fig. 5-6** Table wares made of PTFE.

#### ④ 今後の市場拡大の展望

BLANC BIJOU は 2009 年の設立から、世界最高峰の舞台で様々な実績を積み上げてきた。今後はブランドイメージを大切にしながら、ブランドのレーベルを分けて幅広い市場に PTFE (バージン及びリサイクル) 製商品を投入する予定である。アート・テーブルウェアなどの高価格商品は「BLANC BIJOU PARIS」のレーベルでラグジュアリー市場に展開し、また、価格を抑えたコスチュームジュエリーは「BLANC BIJOU accessoire」のレーベルでトレンド市場に展開する (Fig.5-7)。ジュエリーは、“強度”が求められないため、リサイクル PTFE は特に「BLANC BIJOU accessoire」の商品への適用を視野に入れる。



**Fig. 5-7** Brand labels of BLANC BIJOU.

#### (4) 断熱材への適用

PTFE は他のプラスチック系材料、ポリエチレンやナイロンと比較して熱伝導率が低いことは知られているが、現在実際に使用されている空隙を混合させた断熱材と比べると 10 倍ほど熱伝導性が高い<sup>6)</sup>。

リサイクル PTFE は再成形する際に、空隙を含む成形体ができることに併せ、PTFE が元来持つ耐候性が失われないことを利用し、断熱材への適用が可能であると考え、調査を行った。

比較対象とするターゲット製品として、一般に広く使用されている断熱材「スタイロフォーム」に注目した。スタイロフォームは「押出法ポリスチレン断熱材」というポリスチレンフォーム素材である (Fig.5-8)。

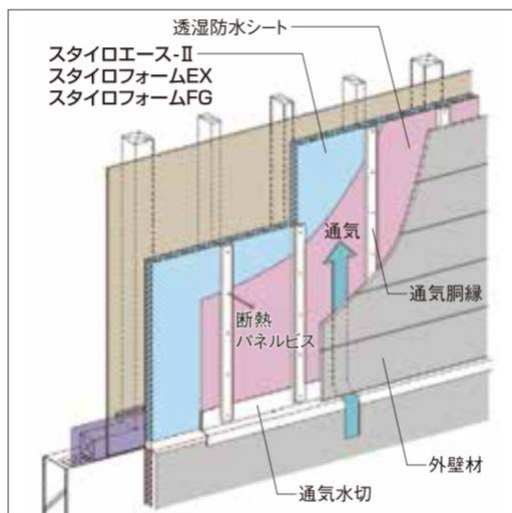


Fig. 5-8 Styrofoam.

##### ① 断熱材としての比較検討

スタイロフォームの熱伝導率は  $0.022\text{W/m} \cdot \text{K}^7$  である (Fig.5-9)。リサイクル PTFE を断熱材として適用する場合は、この数値に近似もしくは低い必要がある。PTFE のみで同等の熱伝導率を再現する場合は、気孔率と熱伝導率の傾向

を調査した結果 (Fig.5-10) <sup>8)</sup>、気孔率 60%程度以上が必要となる。その数値に近づけるため、まずは気孔率 50%を目標として、成形時の圧力と焼成工程について検討を続ける。

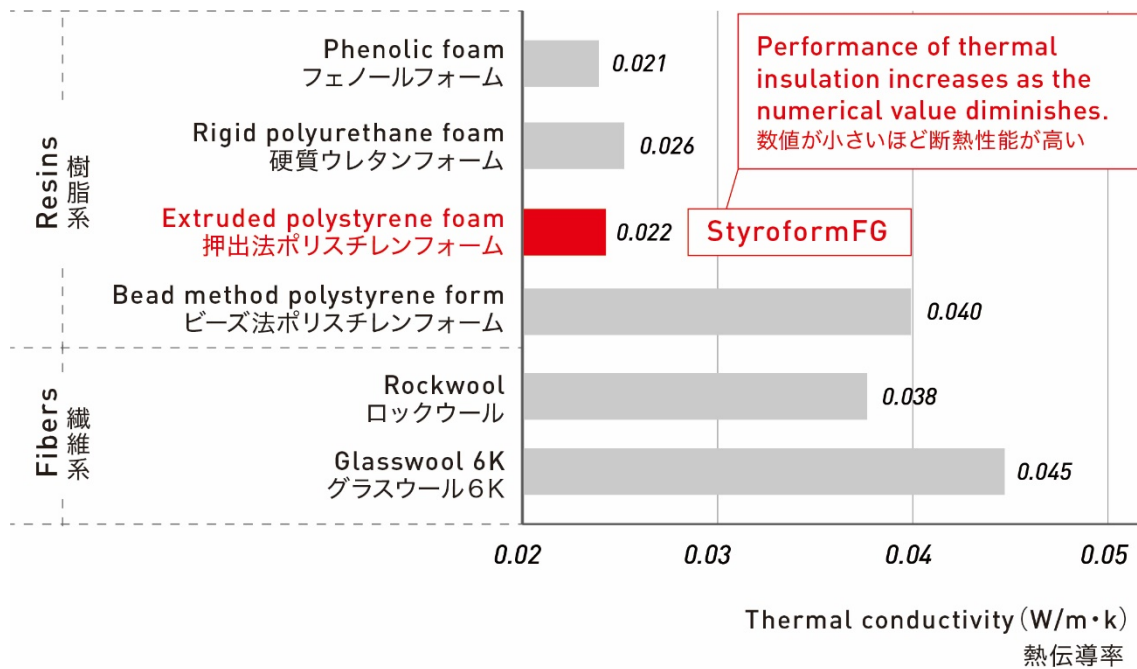
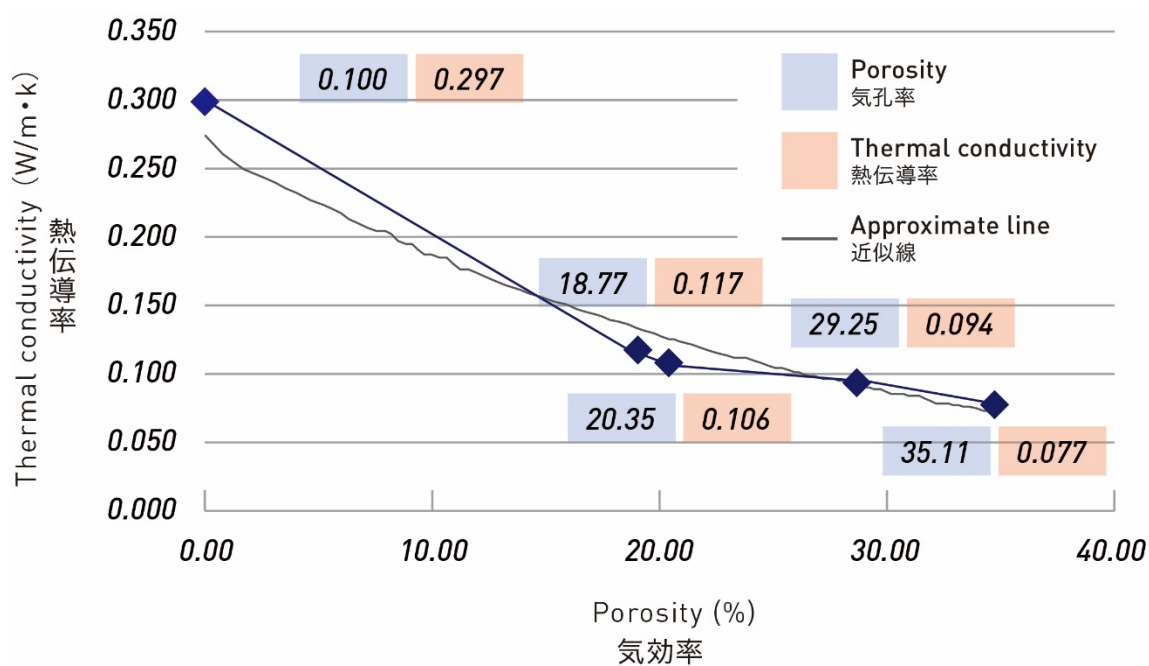


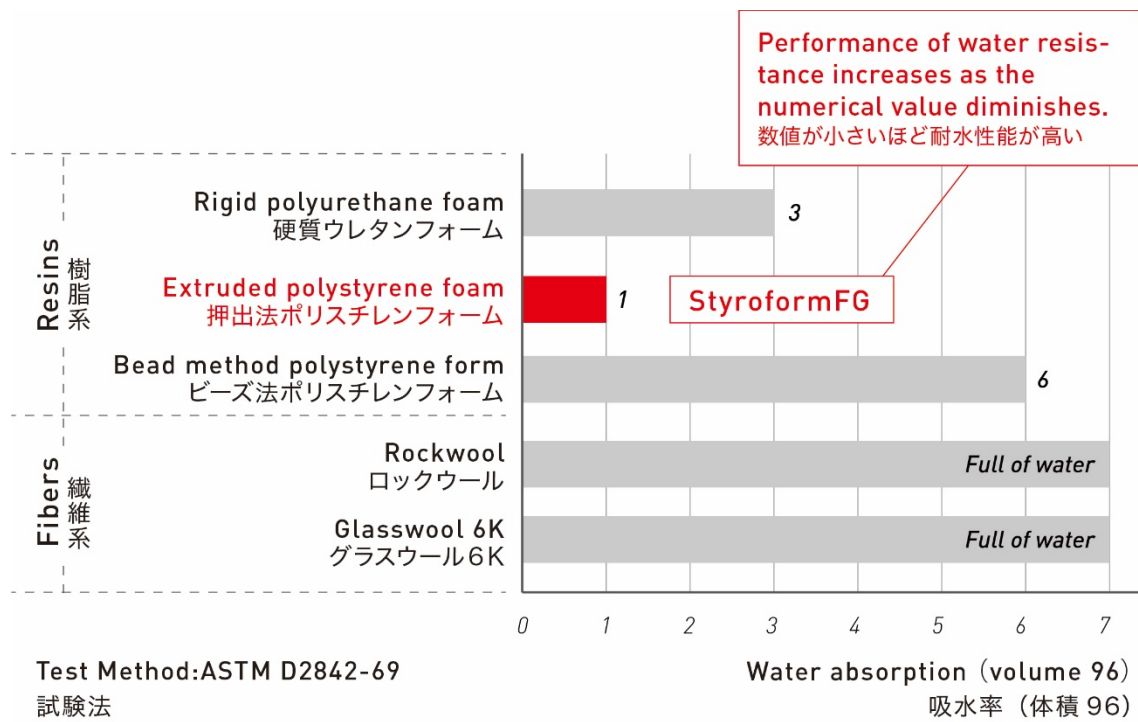
Fig. 5-9 Thermal conductivity of Styrofoam.



**Fig. 5-10** Relationship between the thermal conductivity and porosity of PTFE.

## ② 耐水性について比較検討

スタイロフォームの吸水率は 1%(24h)<sup>9)</sup>である (Fig.5-11)。それに対して、PTFE は 0.01% (24h) と非常に低い数値を示しており、スタイロフォームよりも圧倒的に優れていることがわかった (Table 5-2)。



**Fig. 5-11** Water absorption of Styrofoam.

**Table 5-2** Water absorption of PTFE.

Characteristics 特性	Unit / Condition 単位・条件	PTFE ポリテトラ フルオロエチレン
Water Absorption 吸水率	% (24h)	0.01
Combustibility 燃焼性	3.2 mm thick	V-0
Limiting Oxygen Index 限界酸素指数		>95
Effect of Direct Sunlight 直射日光の影響		None
Chemical Resistance 耐薬品性	Acid	Superb
	Alkali	Superb
	Organic Solvent	Superb

リサイクル PTFE を断熱材へ適用するためには、スタイロフォームと比較して熱伝導率の部分では更なる研究が必要ではあるが、吸水率に関しては圧倒的な優位性を示しているため、断熱材への適用は実現性がある。

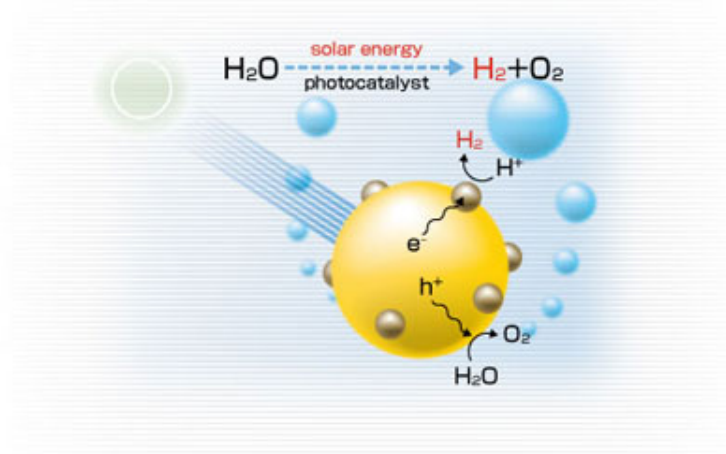
また、上記の結果から断熱材に加え、防音材への適用も検討の余地があるため、今後の課題として引き続き研究を続けて行きたい。

#### (5) メンブレンなどの触媒担体への適用

触媒とは、化学反応に直接かわらずに、化学反応の速度を速める物質のことである。より高機能な触媒を開発することは、環境・エネルギー問題の解決においても大きな役割を果たすと期待されている。

東京大学大学院 堂免研究室では、光エネルギーを化学エネルギーに変換することを目的とした光触媒を中心に、高い機能を持った新しい触媒の開発を行っている。太陽光と水のみから水素を作ることができれば (Fig.5-12)、真にクリーンで再生可能なエネルギー源となる。そのような人工光合成反応を実現するための光触媒システムの開発を目指している。

最近の研究では、新しい触媒等の開発により、太陽光エネルギーの変換効率が飛躍的に向上し、近い将来の実用化が期待されている。また、効率的な触媒システムの構築には触媒の詳細な解析が不可欠である。各種分光法や放射光を用いた種々の解析手法を用いて、世界の最先端を行く触媒の反応機構を明らかにしている。



**Fig. 5-12** Conceptual diagram of photocatalyst splitting the water.

2011 年当時、著者が代表を務めていた NiKKi Fron は、堂免研究室との共同研究として、疎水性のポーラス状の PTFE メンブレンに  $\text{RhyCr}_{2-y}\text{O}_3/(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  複合触媒を担持させて (Fig.5-13)、硝酸銀水溶液の中に入れ、可視光を照射して、水分解の活性化を世界で初めて調査した<sup>10)</sup>。そ



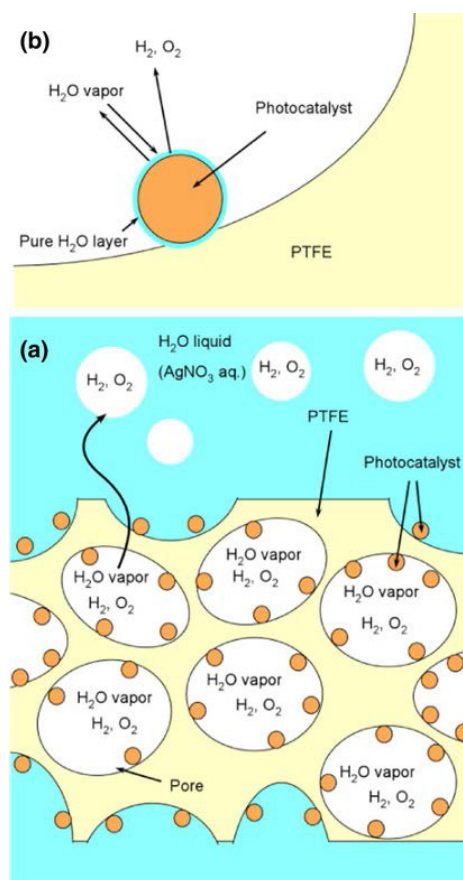
の結果、疎水性の PTFE の表面に存在する水蒸気が、触媒の作用により、水素と酸素に分解されることが確認された。その際の想定される水分解メカニズムを Fig.5-14 に示す。この実験によって、ポーラス状リサイクル PTFE の新規用途としても期待できる。



“Magical powder” called “photocatalyst” can produce hydrogen and oxygen from water and sunlight.

『光触媒（ひかりしょくばい）』と呼ばれる『魔法の粉』を使うと水と太陽光から水素と酸素を作り出すことができる。

**Fig. 5-13** Photocatalyst immobilized in polytetrafluoroethylene (PTFE) membranes.



**Fig. 5-14** Mechanism of Splitting water vapor by photocatalyst immobilized in PTFE membranes.

## 参 考 文 献

- 1) 日本弗素樹脂工業会（JFIA）ふっ素樹脂製品の産業別出荷額 2016 年
- 2) Hiroyasu Miwa, Tetsuya Okuchi, Hideaki Takanobu and Atsuo Takanishi, “Development of a new human-like head robot WE-4,” Proc. of IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and System, pp. 2443-2448, 2002
- 3) Nobutsuna Endo, Shimpei Momoki, Massimiliano Zecca, Minoru Saito, Yu Mizoguchi, Kazuko Itoh and Atsuo Takanishi, “Development of Whole-body Emotion Expression Humanoid Robot”, Proc. of IEEE International Conference on Robotics and Automation, pp. 2140-2145, 2008.
- 4) Tatsuhiro Kishi, Takuya Otani, Nobutsuna Endo, Przemyslaw Kryczka, Kenji Hashimoto, Kei Nakata and Atsuo Takanishi, “Development of Expressive Robotic Head for Bipedal Humanoid Robot,” Proc. of IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems, pp. 4584-4589, 2012.
- 5) 辺見森象，廣田善晴，難波江裕之，遠藤玄，鈴森康一，“タフロボット用軽量・低摺動大出力油圧アクチュエーの開発と特性評価”，日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会 2017，2A2-B02，2017.
- 6) 株式会社日本機材：焼結 PTFE リサイクル研究進捗報告 断熱材用途を目的とした焼結 PTFE 再生の検討 2010 年
- 7) ダウ化工株式会社：<https://www.dowkakoh.co.jp/styrofoam/feature.html>：最終閲覧日 2018 年 5 月 29 日
- 8) 株式会社日本機材：焼結 PTFE リサイクル研究進捗報告 断熱材用途を目的とした焼結 PTFE 再生の検討
- 9) ダウ化工株式会社：<https://www.dowkakoh.co.jp/styrofoam/feature.html>：最終閲覧日 2018 年 5 月 29 日

- 10) Shunsuke Isogai, Anke Xiong, Wataru Kawamura, Satoshi Itabashi, Hideyuki Kasuga, Kazuhiko Maeda, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota and Kazunari Domen, “Composite of  $\text{Rh}_y\text{Cr}_{2-y}\text{O}_3/(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$  Photocatalysts with Hydrophobic Polytetrafluoroethylene (PTFE) Membranes for the Fabrication of Novel Reaction Sites for Water Vapor Splitting Under Visible Light”, *Catalysis Letters*, February 2013, Volume 143, Issue 2, pp 150–153.

春日 秀之  
学術論文 1 報（和・英文）

出典：「材料」 Vol.67, No.6, pp.626-631

タイトル：再生利用による PTFE 粉末粒子形態の変化が

PTFE 成形物の機械強度に与える影響

著者名：春日秀之,板橋 聡,川村 渉,三島彰司

※英文については、本論文の和文を翻訳したものであり、出典に依拠する。

学術論文 2 報（和・英文）

出典：「材料」 Vol.68, No.1 掲載予定

タイトル：リサイクル PTFE 焼成体の組織構造と

機械強度に与える乳化重合 PTFE 粉末添加の影響

著者名：春日秀之,板橋 聡,川村 渉,三島彰司

※英文については、本論文の和文を翻訳したものであり、出典に依拠する。

ロイ・プランケット博士  
UNITED STATES PATENT OFFICE（英・和文）

# 再生利用による PTFE 粉末粒子形態の変化が PTFE 成形物の機械強度に与える影響

春日 秀之\*, \*\* 板橋 聡\*\*  
川村 渉\*\* 三島 彰司\*\*\*

## Influence of Change in PTFE Powder Particle Morphology by Recycling on Mechanical Strength of PTFE Compacts

by

Hideyuki KASUGA\*, \*\*, Satoshi ITABASHI\*\*,  
Wataru KAWAMURA\*\* and Shozi MISHIMA\*\*\*

It is known that PTFE compacts fabricated using recycled PTFE powder which is melted once show much lower mechanical strength than those fabricated using virgin PTFE powder as-polymerized. However, the reason has not been clear still. Then, in this study, characters of virgin PTFE and recycled PTFE powders and properties of virgin PTFE and recycled PTFE compacts were investigated. The crystallinity and the melting point of the recycled PTFE powder were lower than those of the virgin PTFE powder, which are well-known differences between the recycled PTFE and the virgin PTFE powders. In addition, we first found that while the virgin PTFE powder had not only granular morphology but also fibrous morphology, the recycled PTFE powder did not have fibrous morphology. The fabricated recycled PTFE compacts had higher porosity and much lower mechanical strength than the fabricated virgin PTFE compacts. The fibrous morphology of the virgin PTFE powder was entangled with PTFE particles during compressing, which resulted in the higher packing structure, furthermore, during firing the densification and the fusion at the PTFE particle-interfaces where the entangled structure was formed proceeded much more, which resulted in the strong PTFE particle-interfaces. On the other side, because the recycled PTFE powder having no fibrous morphology could not formed the entangled structure, the densification and the fusion at the PTFE particle-interfaces did not almost proceed during firing and PTFE particle interfaces were not almost strengthened. So not only the higher porosity but also the weak particle-interface where interlocking structure of fibrous morphology was not formed made the mechanical strength of recycled PTFE compacts lower.

### Key words:

Polymeric materials, Sintered materials, Morphological observation, Strength degradation, Recycle

## 1 緒 言

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は耐熱性、耐薬品性、耐候性および摺動性などの様々な優れた特性を併せ持つ極めて優秀な高分子材料である。一方、PTFE は熱可塑性のポリマーに属するが、融点以上の温度でも高い粘度 (1010~1012 Pa・S) を保ち、流動性を示さない。そのため、PTFE の成形加工には金属の粉末冶金法のように粉末を圧縮成形し、焼成して焼成体をつくり、形状をつくるため切削加工する。このように PTFE の製造はインジェクション成形が一般的なポリマーの製造工程とは異なり、非常に特殊な工程が必要になる<sup>1),2)</sup>。このような特殊な成形工程は、他の高分子では、超高分子量ポリエチレンなど非常に分子量が高く粘度が高いポリマーの成形にも用いられる<sup>3),4)</sup>。特に、超高分子量ポリエチレンには細かい繊維が確認され、その繊維が粒子の結合に大きく寄与することが知られている<sup>4),5)</sup>。また、PTFE の切削工程では大量の切削屑が発生する。PTFE は極めて化学的に安定であるため、土壌中での微生物分解も受け付けない。完全な気化には 600℃以上を要する<sup>6),7)</sup>ため、焼却処分もできない。そのため現状では、大量の切削屑は産業廃棄物として埋め立てするしか処分方法がなく<sup>8)</sup>、効果的な処分方法やリサイクル方法が求められている。

PTFE は 400℃以上の高温加熱時に、人体に有害なガス (フッ化水素等) が発生する<sup>9),10)</sup>ことが指摘されており、リサイクルは技術的に困難であった。PTFE は蛍石と呼ばれる鉱石を主原料とした希少性の高い高分子で、蛍石は中国、英国、南アフリカおよびメキシコを中心に産出される。貴重な鉱物資源を元に作られる材料であるため、

† 原稿受理 平成29年6月26日 Received June 26, 2017 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

\* 正 会 員 信州大学大学院総合工学系研究科 〒380-8553 長野市若里  
Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380-8553

\*\* NiKKi Fron (株), 〒381-0003 長野市穂保  
NiKKi Fron Co., Ltd., Hoyasu, Nagano, 381-0003

\*\*\* 信州大学工学部 〒380-8553 長野市若里  
Faculty of Engineering, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380-8553

枯渇の懸念から PTFE のリサイクル技術が古くから求められている。日本国内での蛍石産出量は少なく、日本は蛍石の世界第一位の輸入国でもある。資源戦略的な意味でもリサイクル技術の確立には重要な意義がある。

一度焼成を行った PTFE 製品や切削屑を原料として作製したリサイクル PTFE 焼成体（以下リサイクル PTFE）は、蛍石から作られたばかりの PTFE 粉末を成形し焼成した焼成体（以下バージン PTFE）に対して、機械強度が大きく劣る傾向が確認されている<sup>9)</sup>。この機械強度の低下の原因は、現在のところ特定されていない。一方、近年、フッ素ゴムがウェアラブル用途に使用されている例もあり<sup>10)</sup>、PTFE についてもウェアラブル用途への展開も可能と考えられ、そのような大きな強度を必要としない用途にはリサイクル PTFE の使用が期待できる。

本研究では、リサイクル PTFE の用途拡大および信頼性の向上を図るため、その機械強度低下の原因の解明を目的として、リサイクル PTFE およびバージン PTFE の原料粉末の特性およびそれら焼成体の微細構造を調べ、それらが PTFE の機械強度に与える影響を検討した。

## 2 実験方法

### 2・1 PTFE 原料粉末

バージン PTFE の原料粉末（以下バージン PTFE 粉末）として、粒径が異なる 3 種類の PTFE 粉末（ダイキン工業：M-392 および M-12、三井 DuPont フロロケミカル：7A）を用いた。それら PTFE 粉末を M-392、M-12 および 7A として示す。M-392 は造粒粉末で、その平均粒径は 400  $\mu\text{m}$  である。M-12 および 7A は造粒されておらず、それらの平均粒径はそれぞれ 50  $\mu\text{m}$  および 34  $\mu\text{m}$  である。

リサイクル PTFE の原料粉末（以下リサイクル PTFE 粉末）として、PTFE 切削屑をカッターで再度粉砕して微粒子化した PTFE 粉末を用いた。これらの粉末については、平均粒径を約 50  $\mu\text{m}$  および 100  $\mu\text{m}$  に調整した。

### 2・2 成形体および焼成体の作製

バージンおよびリサイクル PTFE 粉末（16.8 g）を直径 70 mm の円筒状ステンレス製金型に入れて、均一に敷き詰めた。ステンレス製の蓋を乗せ、手漕ぎプレス機（松田製作所、C-37）を用いて面圧で約 30MPa となるように圧力を加え、1 min 保持した。得られた PTFE 成形体を焼成炉（楠本化成、EHT-1H）に入れ、室温から 300℃まで 3 h かけて昇温した。続いて 370℃まで 4 h かけて昇温し、その温度で 3 h 保持した。その後、300℃まで 5 h かけて降温した。300℃に達したところで試料を取り出して放冷し、目的の PTFE 焼成体とした。

さらに機械強度を測定するために、PTFE 焼成体を打抜きプレス機により、ダンベル状の試験片へと加工した。試験片の厚さおよび幅を、それぞれ 2.5 mm および 4.4 mm とした。

### 2・3 評価

バージン PTFE およびリサイクル PTFE の組織観察には光学顕微鏡（島津製作所、Moticam2000）を、バージン PTFE

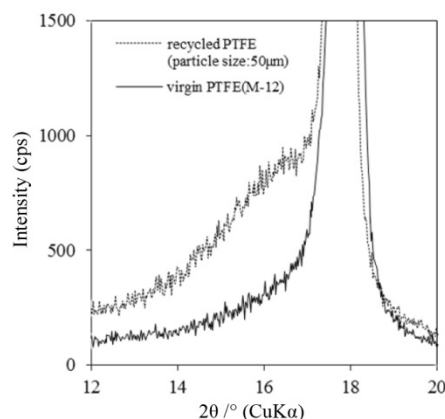


Fig. 1 XRD patterns of virgin PTFE powder (M-12) and recycled PTFE powder (average particle size: 50  $\mu\text{m}$ ).

粉末およびリサイクル PTFE 粉末の粒子形態の観察には電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM; 日立製作所, SU8000 および日本電子, JSM6335FS) を用いた。

X 線回折 (XRD) 装置 (Rigaku, RINT-2200VPC) を用いて、バージン PTFE 粉末 (M-12) およびリサイクル PTFE 粉末 (平均粒径 50  $\mu\text{m}$ ) を分析し、得られた XRD パターンを比較した。

示差走査熱量 (DSC) 分析装置 (島津製作所, DSC-60) を用いて、バージン PTFE 粉末 (7A) およびリサイクル PTFE 粉末 (平均粒径 50  $\mu\text{m}$ ) の融解温度および凝固温度を測定した。測定では、10.0 mg の PTFE 粉末を 5℃/min で 200℃から 370℃まで昇温 (一次加熱) し、昇温後 200℃まで冷却 (一次冷却) した後、再び 370℃まで昇温 (二次加熱) した。また、熱重量・示差熱同時分析装置 (TG-DTA; 島津製作所, DTG-60) を用いて、PTFE 粉末の熱重量分析を行った。10.0 mg の PTFE 粉末を 10℃/min で室温から 700℃まで昇温し、重量減率を測定した。

バージン PTFE 粉末およびリサイクル PTFE 粉末の純度については、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR; Thermo Fisher Scientific, Nicolet6700) を用いて確認した。

バージン PTFE およびリサイクル PTFE のかさ密度と気孔率の測定はアルキメデス法に準拠した。それら PTFE 焼成体の機械強度および引張伸びの測定には、万能試験機 (島津製作所, オートグラフ AGS-X) を使用した。ダンベル試験片の厚みと幅をマイクロメーターで測定した後、引張試験を行い、引張強度および伸び率を求めた。

## 3 結果と考察

### 3・1 バージン PTFE 粉末とリサイクル PTFE 粉末の特性

一般的に、バージン PTFE は、結晶化度が少なくとも 90%以上であり、伸びきり鎖結晶を形成しているが、融点以上の温度でいったん焼成すると、結晶化度は低下し、折りたたみ結晶へと変化する<sup>11), 12)</sup>。すなわち、本研究で

用いたバージン PTFE 粉末とリサイクル PTFE 粉末では、結晶化度および結晶形態が異なるといえる。

始めに、バージン PTFE 粉末 (M-12) とリサイクル PTFE 粉末 (平均粒径  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) の XRD パターンを Fig. 1 に示す。どちらの PTFE 粉末にも  $18^\circ$  付近に鋭い回折ピークがみられ、リサイクル PTFE 粉末の回折ピークには低角側にシヨルダーが現れた。これはリサイクル PTFE 粉末には非晶質部分が存在することを示している。バージン PTFE 粉末は結晶化度が極めて高い一方、リサイクル PTFE 粉末は融点以上に加熱されることで非晶質部分が生じたことがわかる。リサイクル PTFE 粉末の結晶化度は焼成温度からの冷却速度に依存し、徐冷することで結晶化度は上昇する。しかし、冷却速度をより低下しても、バージン PTFE の結晶化度には達しないと考えられる。

次に、バージン PTFE 粉末 (7A) およびリサイクル PTFE 粉末 (平均粒径  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) の DSC 曲線を Fig. 2 および Fig. 3 に、曲線から求めた PTFE 粉末の融解温度および凝固温度を Fig. 4 に示す。得られたバージン PTFE 粉末の DSC 曲線は典型的なバージン PTFE の DSC 曲線であり<sup>11, 12)</sup>、一次加熱時の融解温度は約  $342^\circ\text{C}$ 、降温時の凝固温度は約  $315^\circ\text{C}$ 、2 次加熱の融解温度は約  $326^\circ\text{C}$  であった。リサイクル PTFE 粉末の DSC 曲線は、バージン PTFE 粉末の融解後の DSC 曲線とほぼ同じであり、昇温による融解温度は  $327\text{--}329^\circ\text{C}$ 、降温による結晶化温度は約  $311^\circ\text{C}$  であった。このように、バージン PTFE 粉末の一次加熱時の融解温度がリサイクル PTFE 粉末よりも高くなるのは、PTFE の superheating 現象によるものといわれている<sup>11), 13)</sup>。この superheating 現象は、結晶性の高い PTFE の融融速度が遅いことにより溶融温度が高温側へシフトするもので、特に加熱速度が速い場合に顕著に現れる<sup>13)</sup>。

バージン PTFE 粉末 (7A) およびリサイクル PTFE 粉末 (平均粒径約  $50\text{ }\mu\text{m}$  および  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) の熱重量分析の結果については、両者に大きな違いはなく、 $600^\circ\text{C}$  ですべて分解・燃焼した。

純度については、FT-IR 測定で得られたバージン PTFE 粉末およびリサイクル PTFE 粉末のスペクトルを比較することで評価した。その結果、両者のスペクトルは全く同じであった。また、バージン PTFE 粉末について、トルエンを用いて抽出した無極性成分の FT-IR 分析を行ったが、そのスペクトルとバージン PTFE 粉末のスペクトルに差異はなく、不純物の存在は観察されなかった。

バージン PTFE 粉末 (7A) およびリサイクル PTFE 粉末 (平均粒径  $50\text{ }\mu\text{m}$ ) の FE-SEM 像を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (a) に示したバージン PTFE 粉末では、細かな粒子が寄り集まってできた塊状組織および組織間を繋いでいる繊維状組織が確認できる。PTFE は剪断力を受けると容易に粒子が繊維化するフィブリル化現象が知られている。フィブリル化は低分子量の PTFE では起こらず、平均分子量が 60 万を超えると発現するとの報告がある<sup>14)</sup>。しかし、フィブリル化発生原因の特定および繊維状組織の詳細につ

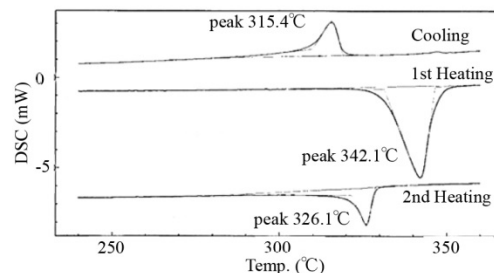


Fig. 2 DSC curves of virgin PTFE powder (7A).

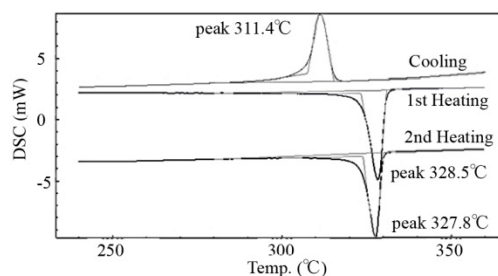


Fig. 3 DSC curves of recycled PTFE powder (average particle size:  $50\text{ }\mu\text{m}$ ).

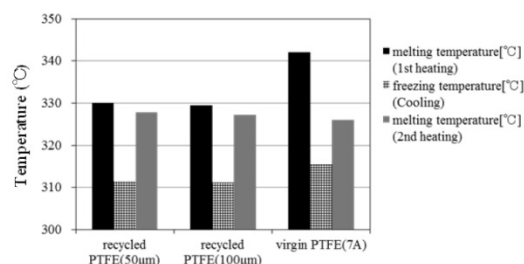


Fig. 4 Melting and freezing temperatures of virgin PTFE powder (7A) and recycled PTFE powders (average particle size:  $50\text{ }\mu\text{m}$  and  $100\text{ }\mu\text{m}$ ).

いては解明されていない。Fig. 5 (b) に示されたリサイクル PTFE 粉末をみると、粒径  $5\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$  の粒子からなることがわかる。粒子の表面には凹凸がみられ、バージン PTFE 粉末にみられた繊維状組織は全く観察されなかった。このような違いは、バージン PTFE 粉末が伸びきり鎖結晶で、繊維状組織になりやすいのに対し、リサイクル PTFE 粉末は折りたたみ結晶であるため、繊維状組織になりにくいことによると推察される。このようなリサイクル PTFE 粉末で繊維状組織がみられなくなる現象は、本研究で初めて確認された。

### 3・2 バージン PTFE とリサイクル PTFE の特性

バージン PTFE (M392) およびリサイクル PTFE (平均粒径  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) の気孔率はそれぞれ  $0\%$  および  $22.7\%$  であった。それら PTFE 焼成体の組織について光学顕微鏡を用いて観察した。それらの画像を Fig. 6 に示す。バージン PTFE 焼成体の表面構造には気孔がなく、平滑面を形成していた。一方、リサイクル PTFE は  $20\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$  の粒子と気



孔を示す黒色の部分で構成された凹凸のある状態となっていた。このようにリサイクルPTFEにのみ気孔が存在した。

超高分子量ポリエチレンでは、繊維状形態の粒子によって、粒子の充填性や焼結が促進されることが知られている<sup>4),5)</sup>。これと同様のことが、繊維状組織を有するバージンPTFE粉末で起きたため、バージンPTFEはリサイクルPTFEよりも緻密で均一構造を形成したと考えられる。特に、バージンPTFEは成形時に、繊維状組織が粒子へ絡み合うことによって、充填率の向上とある程度の強化が起こり、それを焼成することで粒子間は緻密化および融着し、強い界面結合が形成したと考えられる。一方、リサイクルPTFE粉末では、繊維状組織がないため、成形時に粒子の絡み合いが起こらず、粉砕物の形状のままの大きな粒子間には大きな空隙が生ずるのみである。そのため、焼成しても粒子間での緻密化や融着が進まず、粒子間には強い界面結合が形成されなかったと考えられる。

### 3・3 PTFE 焼成体の機械強度

同一の成形・焼成条件で作製したバージンPTFEおよびリサイクルPTFEの引張強度および伸び率をFig. 7に示す。引張強度はバージンPTFEで約32 MPa、リサイクルPTFEで約6 MPaであった。これより、リサイクルPTFEの引張強度はバージンPTFEに比べて著しく低く、バージンPTFEの強度の2割程度であることが明らかになった。また、試験片が破断するまでの伸び率はバージンPTFEで約340%、リサイクルPTFEで45%であった。

Fig. 6で示したように、リサイクルPTFEにはバージンPTFEにはない気孔が観察されている。他の代表的なエンジニアリングプラスチックにおいても気孔が破断起点となり物性低下する例が多い<sup>15)</sup>ことから、リサイクルPTFEの機械強度に与える気孔率の影響について検討した。

面圧や圧力保持時間などの成形条件および焼成条件を変更し、気孔率の異なるリサイクルPTFEを作製した。それらリサイクルPTFEの気孔率をTable 1に示す。気孔率約0%のリサイクルPTFEについては、以下の手順で作製した。成形したリサイクルPTFE成形体を金型ごと炉に入れ焼成し、370℃で3h保持した後、炉から金型を取り出し、さらに面圧約20MPで2.5h加圧した。これにより、気孔率約0%のリサイクルPTFEが得られた。また、この気孔率約0%のリサイクルPTFEのかさ密度は2.20g/cm<sup>3</sup>で、気孔率0%のバージンPTFEのかさ密度(2.16g/cm<sup>3</sup>)とほぼ同程度であった。

リサイクルPTFEの気孔率と引張強度の関係をFig. 8に示す。気孔率が高くなるほど引張強度および伸び率が低下する傾向が確認できた。これより気孔率がリサイクルPTFEの機械強度に影響を与えることが明らかである。

気孔率0%のリサイクルPTFEとバージンPTFEの機械強度の比較をFig. 9に示す。気孔率0%のリサイクルPTFEの引張強度は約15MPa、伸び率は約196%であった。バージンPTFEの引張強度は約32 MPa、伸び率は約340%であ

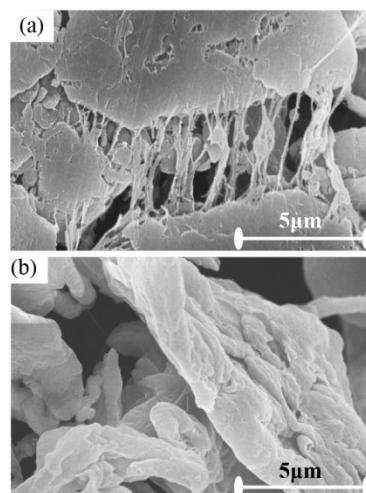


Fig. 5 FE-SEM images of (a) virgin PTFE powder (7A) and (b) recycled PTFE powder (average particle size: 100μm).

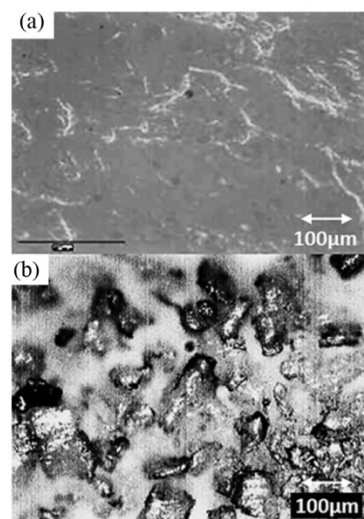


Fig. 6 Surface images of molding (a) virgin PTFE prepared using M-392 and (b) recycled PTFE prepared using raw powder with average particle size of 100μm. Black area means holes.

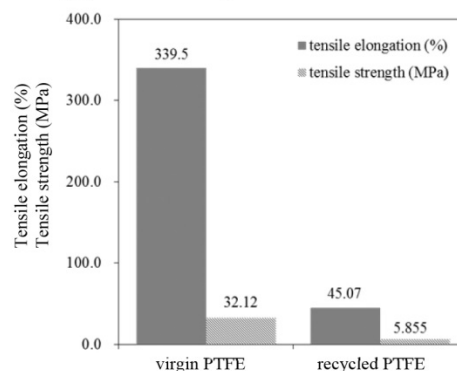


Fig. 7 Tensile strength and tensile elongation of virgin PTFE and recycled PTFE.

った。気孔率が0%でも、リサイクル PTFE 対しバージン PTFE は、引張強度で約 18 MPa、伸び率で約 140 %高かった。気孔率は PTFE 焼成体の機械強度に影響を与えるが、強度の決定要因は他にも存在するといえる。

### 3・4 機械強度へ影響を与える因子

機械強度へ影響を与える因子として、気孔率の他にバージン PTFE 粉末のみに存在する繊維状組織が考えられる。バージン PTFE 成形体は繊維状組織により粒子同士が絡み合い、それを焼成することで PTFE 粒子間では強い界面結合が形成される。リサイクル PTFE 粉末には繊維状組織がないため、焼成しても強い界面結合が形成されない。リサイクル PTFE がバージン PTFE よりも、機械強度の点で劣る理由は、気孔の存在に加えて、繊維状組織消失による PTFE 粒子間での強固な界面結合の形成不全による。また、かさ密度が同程度で気孔率約 0%のリサイクル PTFE およびバージン PTFE において、リサイクル PTFE がバージン PTFE よりも機械強度の点で劣ったのも、リサイクル PTFE 粉末には繊維状組織がなかったためといえる。

## 4 結 言

PTFE の機械強度は気孔の存在だけでなく、原料粉末の粒子形態にも大きく影響されることが明らかになった。バージン PTFE 粉末は繊維状組織を持つ一方、リサイクル PTFE 粉末は大きな粒子で構成され繊維状組織を持たなかった。そのような繊維状組織がリサイクル PTFE 粉末にないことは、本研究で初めて確認された。バージン PTFE は成形時に、繊維状組織が粒子へ絡み合うことによって、充填率の向上とある程度の強化が起こり、それを焼成することで粒子間は緻密化および融着し、強い界面結合が形成した。一方、リサイクル PTFE 粉末を高面圧で成形し気孔率を低下させても、繊維状組織がないため粒子の絡み合いが起こらず、焼成しても PTFE 粒子間で強固な界面結合が形成されない。この違いが、気孔の存在に加えて、リサイクル PTFE の機械強度を大きく低下した理由である。

今後はリサイクル PTFE 粉末に改質操作を加えることで、繊維状組織の再生を検討する予定である。また、乳化重合により合成され、デイスパージョンと呼ばれるバージン PTFE 粉末はフィブリル化が起きやすいことが知られている。リサイクル PTFE 粉末へデイスパージョンを添加することで、リサイクル PTFE の機械強度にどのような影響を与えるのか調査を行う予定である。

東京大学大学院工学系研究科堂免一成教授および信州大学工学部大石修治教授ならびに樽田誠一教授には、実験計画や分析結果の考察など様々な場面でご助言頂きました。筆者ら一同御礼申し上げます。

Table 1 Preforming conditions and mechanical strength of recycled PTFE compacts.

condition	surface pressure	pressure holding time (s)	porosity (%)
melt press	400/200	120 /9.0×10 <sup>3</sup>	0.097
long time press	300	3.456×10 <sup>5</sup> (4)	6.953
high pressure	600	60	19.33
medium	450	60	20.57
low pressure	322	60	22.70

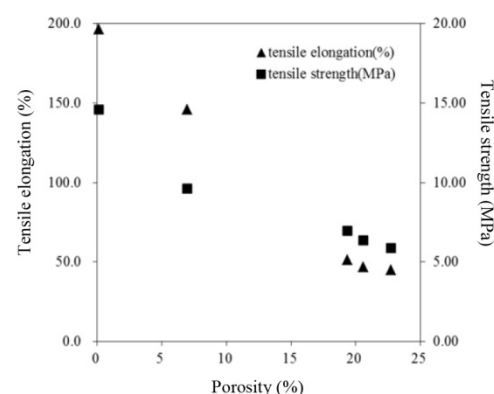


Fig. 8 Influence of porosity on tensile strength and tensile elongation of recycled PTFE.

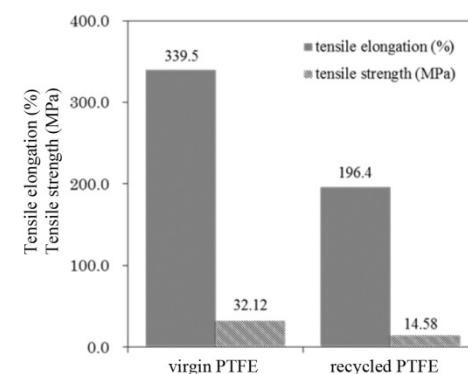


Fig. 9 Tensile strength and tensile elongation of virgin PTFE and recycled PTFE which had 0% porosity.

## 参 考 文 献

- 1) J. I. Kroschwitz, "Concise encyclopedia of polymer science and engineering", translated by I. Mita, pp.681-683 (1994) Maruzen.
- 2) M. Kawauchi, "Fussojyushi Handbook", edited by T. Satokawa, pp.93-147 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 3) G. W. Halldin and I. L. Kamel, "Powder processing of ultra-high molecular weight polyethylene 1. Powder characterization and compaction", Polymer Engineering and Science, Vol.17, No.1, pp.21-26 (1977).

- 4) R. W. Truss, K. S. Han, J. F. Wallace and P. H. Geil, "Cold compaction molding and sintering of ultra high molecular weight polyethylene", *Polymer Engineering and Science*, Vol.20, No.11, pp.747-755 (1980).
- 5) A. Siegmann, I. Raiter, M. Narkis and P. Eyerer, "Effect of powder particle morphology on the sintering behaviour of polymers", *Journal of Materials Science*, Vol.21, pp.1180-1186 (1986).
- 6) R. S. Waritz, "An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards", *Environmental Health Perspectives*, Vol.11, pp.197-202 (1975).
- 7) C. M. Simon and W. Kaminsky, "Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis", *Polymer Degradation Stability*, Vol.62, pp.1-7 (1998).
- 8) "Fussojyushi Handbook Kaitei 11 han", edited by Japan Fluoropolymers Industry Association Kaitei11han Editorial Board, pp107-108 (2008) Japan Fluoropolymers Industry Association.
- 9) A. G. Buekens, "Some observations on the recycling of plastics and rubber", *Conservation & Recycling*, Vol.1, pp.247-271 (1977).
- 10) Daikin Industries, Limited, Chemicals Division, "Koukinoufussogomu DAI-EL Handbook", pp.55 (2016) Daikin Industries, Limited.
- 11) T. Shimizu, "Fussojyushi Handbook", Edited by T. Satokawa, pp.21-92 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 12) T. Suwa, T. Seguchi, M. Takehisa and S. Machi, "Effect of molecular weight on the crystalline structure of polytetrafluoroethylene as-polymerized", *Journal of Polymer Science*, Vol.13, pp.2183-2194 (1975).
- 13) E. Hellmuth, B. Wunderlich and J. M. Rankin, Jr., "Superheating of linear high polymers", *Applied Polymer Symposia*, Vol.2, pp.101-109 (1966).
- 14) K. Hosokawa, J. Saito, T. Shimizu and H. Torii, "Polytetrafluoroethylene powder and its production", Japanese Patent JPH10147617A (1998).
- 15) G. Burillo, R. L. Clough, T. Czvikovszky, O. Guven, A. L. Moel, W. Liu, A. Singh, J. Yang and T. Zaharescu, "Polymer recycling: potential application of radiation technology", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol.64, pp.41-51 (2002).

# Influence of the Change in PTFE Powder Particle Morphology on the Mechanical Strength of PTFE Compacts by Recycling

by

Hideyuki KASUGA<sup>\*,\*\*</sup>, Satoshi ITABASHI<sup>\*\*</sup>,  
Wataru KAWAMURA<sup>\*\*</sup> and Shozi MISHIMA<sup>\*\*\*</sup>

It is known that PTFE compacts fabricated using recycled PTFE powder which is melted once exhibit much lower mechanical strength than those fabricated using as-polymerized virgin PTFE powder. However, the reason has not yet been clarified. In this study, the characteristics of virgin PTFE and recycled PTFE powders and the properties of virgin PTFE and recycled PTFE compacts were investigated. The crystallinity and the melting point of the recycled PTFE powder were lower than those of the virgin PTFE powder, which are well-known differences between recycled PTFE and virgin PTFE powders. In addition, we first found that while the virgin PTFE powder had not only granular morphology but also fibrous morphology, the recycled PTFE powder did not have fibrous morphology. The fabricated recycled PTFE compacts had higher porosity and much lower mechanical strength than the fabricated virgin PTFE compacts. The fibrous morphology of the virgin PTFE powder was entangled with PTFE particles during compressing, which resulted in the higher packing structure. Additionally, during firing the densification and the fusion at the PTFE particle-interfaces where the entangled structure was formed proceeded much further, which resulted in the strong PTFE particle-interfaces. By contrast, because the recycled PTFE powder without a fibrous morphology could not form an entangled structure, the densification and fusion at the PTFE particle-interfaces scarcely proceeded during firing and PTFE particle interfaces were not strengthened. Thus, not only the higher porosity but also the weak particle-interface where the interlocking structure of fibrous morphology did not form caused the mechanical strength of the recycled PTFE compacts to be lower.

## Key words:

Polymeric materials, Sintered materials, Morphological observation, Strength degradation, Recycle

## 1 Introduction

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is a very excellent polymer material with such various superior properties as heat resistance, chemical resistance, weather resistance, and sliding. On the other hand, while PTFE is a thermoplastic polymer it maintains a high viscosity ( $10^{10}$  to  $10^{12}$  Pa. S) even at melting point or higher temperatures and does not exhibit fluidity. For this reason, to manufacture PTFE products, the powder is compacted by pressing, fired and cut to shape, like in powder metallurgy. For this reason, when manufacturing PTFE, injection molding, unlike ordinary polymer manufacturing methods, requires a very special process.<sup>1), 2)</sup> This special manufacturing process is also used for other polymers, such as ultrahigh molecular weight polyethylene which is very high in molecular weight and high in viscosity.<sup>3), 4)</sup> In particular, for

ultrahigh molecular weight polyethylene, the presence of fine fibers has been confirmed, and it is known that they greatly contribute to the linking of particles.<sup>4), 5)</sup> During the cutting process of PTFE, a large amount of cutting waste is produced. Since PTFE is very stable chemically, it is not subject to microbial degradation in soil. Since complete vaporization requires 600°C or higher,<sup>6), 7)</sup> the waste cannot be incinerated. For this reason, there is no other disposal method than burying the cutting waste as industrial waste<sup>8)</sup> and an effective disposal or recycling method has been required.

It has been pointed out that PTFE produces a harmful gas (hydrogen fluoride) when it is heated at a high temperature of 400°C or higher,<sup>6), 7)</sup> and it has thus been technically difficult to recycle. PTFE is a polymer produced with a scarce ore called fluorite as the main material. Fluorite is mainly produced in

† 原稿受理 平成 29 年 6 月 26 日 Received June 26, 2017 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

\* 正 会 員 信州大学大学院総合工学系研究科 〒380-8553 長野市若里

Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380-8553

\*\* NiKKi Fron (株), 〒381-0003 長野市穂保

NiKKi Fron Co., Ltd., Hoyasu, Nagano, 381-0003

\*\*\* 信州大学工学部 〒380-8553 長野市若里

Faculty of Engineering, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380-8553

China, UK, and South Africa and Mexico. Since it is a material produced from a valuable mineral resource, a recycling technology for PTFE has long been sought due to concerns over resource depletion. Fluorite production in Japan is small, and Japan is the world's number one importer of fluorite. From the viewpoint of resource strategy, establishing a recycling technology is significant.

It has been confirmed that recycled PTFE product produced from PTFE product fired once or from cutting waste (hereinafter recycled PTFE) tends to be greatly inferior in mechanical strength to PTFE product produced by compacting and firing PTFE powder prepared from fluorite (hereinafter virgin PTFE).<sup>9)</sup> The cause of this lower mechanical strength has not yet been identified. On the other hand, there has been a recent example of fluororubber used for a wearable application.<sup>10)</sup> As such, the use of recycled PTFE can be expected for applications that do not require great strength such as wearable applications.

In this research, to expand the application and promote the improvement of recycled PTFE, we investigated the properties of recycled PTFE and virgin PTFE material powders with the objective of clarifying the cause of the lower mechanical strength and effects of the microstructures of their compacts on the mechanical strength of PTFE.

## 2 Experimental Method

### 2.1 PTFE Material Powder

As raw powder of the virgin PTFE (hereinafter virgin PTFE powder), we used three types of PTFE powder with different particle diameters (Daikin Industries: M-392 and M-12 and Mitsui DuPont Fluorochemicals: 7A). These PTFE powders are indicated as M-392, M-12, and 7A. M-392 is a granulated powder, and its mean particle diameter is 400  $\mu\text{m}$ . M-12 and 7A are not granulated, and their mean particle diameters are 50  $\mu\text{m}$  and 34  $\mu\text{m}$ , respectively.

As raw powder of the recycled PTFE (hereinafter recycled PTFE powder), we pulverized PTFE cutting waste into finer particles with a cutter and used this as the recycled PTFE powder. As for these powders, we adjusted the mean particle diameter to about 50  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$ .

### 2.2 Preparation of compact and fired body

The virgin and recycled PTFE powder (16.8 g) were uniformly filled in a cylindrical stainless steel dies with the diameter of 70 mm, and were pressed at constant pressure of 30 MPa for 1 min using a manual pressing machine (Matsuda Seisakusho, C-37). The obtained PTFE compacts were fired in a kiln (Kusumoto Chemicals, EHT-1H). The temperature took 3 h to raise to 300°C from room temperature, subsequently took 4 h to raise to 370°C and was maintained 370°C for 3 h. Subsequently, the temperature took 5 h to lower to 300°C.

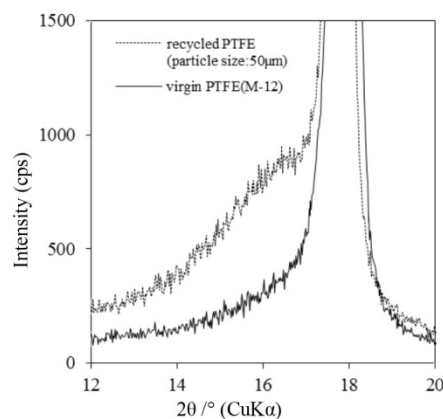


Fig. 1 XRD patterns of virgin PTFE powder (M-12) and recycled PTFE powder (mean particle diameter: 50  $\mu\text{m}$ ).

When the temperature reached 300°C, the samples were got out from the kiln and was cooled to obtain the target PTFE compacts.

To measure the mechanical strength, the PTFE compacts were processed into dumbbell-shape using a punching machine. The thickness and width of the samples were 2.5 mm and 4.4 mm, respectively.

### 2.3 Evaluation

To observe the structure of the virgin PTFE and recycled PTFE, an optical microscope (Shimadzu Corporation, Moticam 2000) was used, and to observe the particle morphology of the virgin PTFE powder and recycled PTFE powder, a field-emission electron microscope (FE-SEM; Hitachi, Ltd., SU8000 and JEOL, JSM6335FS) was used.

Using X-ray diffraction (XRD) (Rigaku, RINT-2200VPC), the virgin PTFE powder (M-12) and recycled PTFE powder (mean particle diameter: 50  $\mu\text{m}$ ) were analyzed, and the obtained XRD patterns were compared.

Using a differential scanning calorimetric (DSC) analyzer (Shimadzu Corporation, DSC-60), the melting temperature and coagulating temperature of the virgin PTFE powder (7A) and recycled PTFE powder (mean particle diameter: 50  $\mu\text{m}$ ) were measured. When measuring, 10.0 mg of PTFE powder was heated from 200°C to 370°C at 5°C/min (primary heating), was cooled it to 200°C (primary cooling) and then was heated it again to 370°C (secondary heating). Using a thermogravimetric differential thermal analyzer (TG-DTA; Shimadzu Corporation, DTG-60), the change in weight of the PTFE powder by heating was analyzed. 10.0 mg of the PTFE powder was heated from room temperature to 700°C at 10°C/min and measured the weight loss.

The purity of the virgin PTFE powder and recycled PTFE powder was analyzed using a Fourier transformation infrared



spectrophotometer (FT-IR; Thermo Fisher Scientific, Nicolet6700).

The bulk density and porosity of the virgin PTFE and recycled PTFE were measured by Archimedes' method. To measure the mechanical strength and tensile elongation of their PTFE compacts, a universal testing machine (Shimadzu Corporation Autograph AGS-X) was used. After measuring the thickness and width of the dumbbell-shaped specimen with a micrometer, a tensile test was performed to identify the tensile strength and elongation.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Properties of virgin PTFE powder and recycled PTFE powder

Generally, virgin PTFE has a 90% or greater degree of crystallization forming extended chain crystals, but if it is fired at melting point temperature or higher, the degree of crystallization decreases to change to a folded chain crystal.<sup>11)</sup><sup>12)</sup> That is, the virgin PTFE powder and recycled PTFE powder differ in the degree of crystallization and crystal form.

First, Fig. 1 shows the XRD patterns of the virgin PTFE powder (M-12) and recycled PTFE powder (mean particle diameter: 50  $\mu\text{m}$ ). For both PTFE powders, a sharp diffraction peak is observed in the neighborhood of  $18^\circ$  and the diffraction peak of the recycled PTFE exhibited a shoulder on the low angle side. This indicates that an amorphous portion existed in the recycled PTFE powder. This also indicates that the virgin PTFE powder had a very high degree of crystallization, but the amorphous portion was produced when the recycled PTFE powder was heated at the melting point or higher. The degree of crystallization of the recycled PTFE powder depended on the cooling rate from the firing temperature and increases when it is slowly cooled. It may not reach the degree of crystallization of the virgin PTFE even if the cooling rate is lowered.

Figure 2 and 3 show the DSC curves of the virgin PTFE powder (7A) and recycled PTFE powder (mean particle diameter: 50  $\mu\text{m}$ ), and the melting temperature and consolidation temperature of the PTFE powder were determined from the DSC curve, were shown in Fig. 4. The DSC curve obtained for the virgin PTFE powder is a typical DSC curve for the virgin PTFE powder,<sup>11, 12)</sup> and the melting temperature at the primary heating was about  $342^\circ\text{C}$ , the consolidation temperature was about  $315^\circ\text{C}$  when cooling, and the melting temperature at the secondary heating was about  $326^\circ\text{C}$ . The DSC curve of the recycled PTFE powder was almost same as that of the virgin PTFE powder after melting, and the melting temperature by raising the temperature was  $327$  to  $329^\circ\text{C}$ , and the crystallizing temperature by lowering the temperature was about  $311^\circ\text{C}$ .

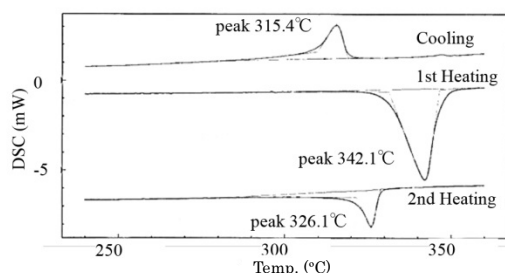


Fig. 2 DSC curves of virgin PTFE powder (7A).

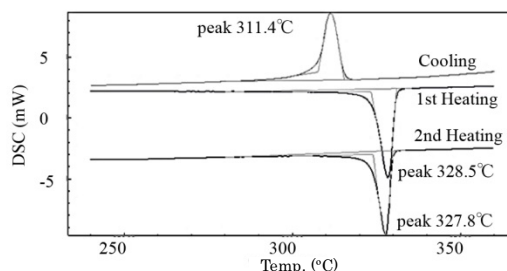


Fig. 3 DSC curves of recycled PTFE powder (mean particle diameter: 50  $\mu\text{m}$ ).

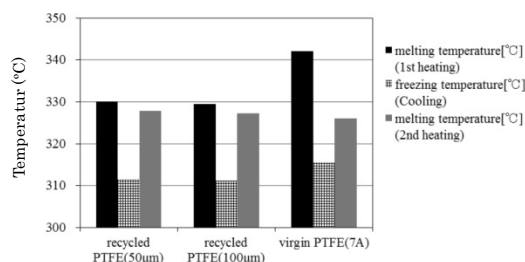


Fig. 4 Melting and freezing temperatures of virgin PTFE powder (7A) and recycled PTFE powders (mean particle diameter: 50  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$ ).

The reason why the melting temperature at the primary heating of the virgin PTFE is higher than that of the recycled PTFE is said to be due to the superheating of the PTFE.<sup>11), 13)</sup> This superheating phenomenon is due to the fact that the melting temperature shifts to the high-temperature side because the melting rate of the PTFE with a high degree of crystallization is slow, and it appears remarkably when the heating rate is fast.<sup>13)</sup>

The results of the thermogravimetric analysis of the virgin PTFE powder (7A) and recycled PTFE powder (mean particle diameters: about 50  $\mu\text{m}$  and 100  $\mu\text{m}$ ), showed no large differences between them, and the virgin PTFE powder and recycled PTFE powder were completely decomposed when fired at  $600^\circ\text{C}$ .

The purity of the virgin PTFE powder and recycled PTFE powder was evaluated by comparing their spectra obtained

through ET-IR measurements. As a result, the spectra of both were completely the same. For the virgin PTFE powder, FT-IR analysis of the non-polar component extracted using toluene was performed, but there was no difference between its spectrum and that of the virgin PTFE powder, and existence of impurities was not observed.

Figure 5 shows FE-SEM images of the virgin PTFE powder (7A) and recycled PTFE powder (mean particle diameter: 50  $\mu\text{m}$ ). For the virgin PTFE powder shown in Fig. 5 (a), lump-like structures of fine particles linking the structures were confirmed. It is known that PTFE induce the fibrillating phenomenon in which particles easily become fibrous when it is subjected to shearing force. It has been reported that the fibrillating does not occur with PTFE of low molecular weight and it develops when the mean molecular weight exceeds 600,000.<sup>14)</sup> But details identifying the cause of the fibrillation occurrence and fibrous structure have not yet been clarified. The recycled PTFE powder shown in Fig. 5 (b) consisted of particles 5 to 20  $\mu\text{m}$  in particle diameter. On the surface of the PTFE particles, roughness is observed and the fibrous structure confirmed in the virgin PTFE was not observed at all. This difference indicates that virgin PTFE powder was an extended chain crystal and was easy to induce the fibrous structure while the recycled PTFE powder was a folded chain crystal making it difficult for the fibrous structure to occur. This phenomenon in which the fibrous structure was not observed in the recycled PTFE powder was confirmed for the first time in this research.

### 3.2 Properties of virgin PTFE and recycled PTFE

The porosity of the virgin PTFE (M392) and recycled PTFE (mean particle diameter: 100  $\mu\text{m}$ ) was 0% and 22.7%, respectively. The structure of the PTFE compacts was observed using an optical microscope. The images are shown in Fig. 6. The surface structure of the virgin PTFE compact had no pores and formed a smooth surface. On the other hand, the recycled PTFE exhibited a rough state composed of particles with diameter of 20 to 200  $\mu\text{m}$  and pores shown as a black-color portion. Such pores existed only for the recycled PTFE.

For ultrahigh molecular weight polyethylene, it is known that the particle filling and sintering are promoted by the particles of the fibrous structure.<sup>4), 5)</sup> The similar phenomena might occur for the virgin PTFE powder having fibrous structure, as the result, the virgin PTFE powder might form denser and more uniform structure than the recycled PTFE. In particular, when the virgin PTFE was pressed, the fibrous structure was entangled with the particles, thus improving the packing ratio and causing some degree of strengthening, and when it was fired, a greater closeness and fusion between the particles might occur, thus forming a strong interfacial bonding.

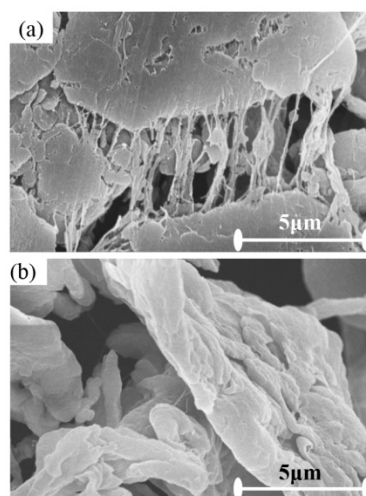


Fig. 5 FE-SEM images of (a) virgin PTFE powder (7A) and (b) recycled PTFE powder (mean particle diameter: 100  $\mu\text{m}$ ).

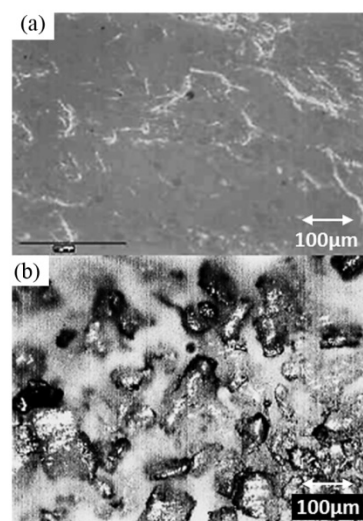


Fig. 6 Surface images of molding (a) virgin PTFE prepared using M-392 and (b) recycled PTFE prepared using raw powder with mean particle diameter of 100  $\mu\text{m}$ . Black areas are holes.

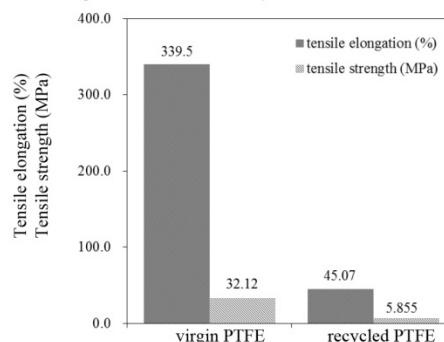


Fig. 7 Tensile strength and tensile elongation of virgin PTFE and recycled PTFE.

On the other hand, for the recycled PTFE powder without a fibrous structure, the particle entangling did not occur when molding and only large voids were produced between large particles retaining a crushed shape. Therefore, the closeness and fusion might not progress between the particles even after firing and the strong interfacial linkage did not form between the particles.

### 3.3 Mechanical strength of PTFE compact

Figure 7 shows the tensile strength and elongation of the virgin PTFE and recycled PTFE prepared under the same compacting and firing conditions. The tensile strength was about 32 MPa for the virgin PTFE and about 6 MPa for the recycled PTFE. This made it clear that the tensile strength of the recycled PTFE is very low in comparison with the virgin PTFE and it was about 20% of the strength of the virgin PTFE. The elongation to the breakage of the test piece was about 340% for the virgin PTFE and 45% for the recycled PTFE.

As shown in Fig. 6, pores not observed in the virgin PTFE were observed in the recycled PTFE. Since properties are often deteriorated by pores acting as a starting point of breakage in other representative engineering plastics as well,<sup>15)</sup> the effect of the pores on the mechanical strength of the recycled PTFE was investigated.

Changing the compacting and firing conditions such as the contact pressure and pressure holding time, recycled PTFEs of different porosity were prepared. The porosity of these recycled PTFEs is shown in Table 1. The recycled PTFE with porosity of about 0% was prepared using the following procedures. The formed recycled PTFE compact was placed into the kiln with the compacting dies and fired at 370°C for 3 h, and then the dies was brought out from the kiln and further pressurized at a constant pressure of about 20 MPa for 2.5 h. In this way the recycled PTFE with about 0% porosity was obtained. The bulk density of this recycled PTFE with about 0% porosity was 2.20 g/cm<sup>3</sup>, and this was almost the same as the bulk density (2.16 g/cm<sup>3</sup>) of the virgin PTFE with 0% porosity.

The relationship between the porosity and tensile strength of the recycled PTFE is shown in Fig. 8. As the porosity increased, the tensile strength and elongation tended to decrease. From this it is clear that the porosity influenced the mechanical strength of recycled PTFE.

Figure 9 shows a comparison of the mechanical strength of the recycled PTFE with 0% porosity and the virgin PTFE. The tensile strength of the recycled PTFE with 0% porosity was about 15 MPa and the elongation was about 196%. The tensile strength and the elongation of the virgin PTFE were about 32 MPa and about 340%, respectively.

Table 1 Preparation conditions and mechanical strength of recycled PTFE compacts.

condition	surface pressure	pressure holding time (s)	porosity (%)
melt press	400/200	120 /9.0×10 <sup>3</sup>	0.097
long time press	300	3.456×10 <sup>5</sup> (4)	6.953
high pressure	600	60	19.33
medium	450	60	20.57
low pressure	322	60	22.70

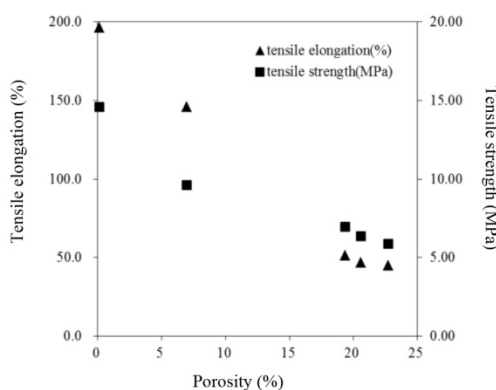


Fig. 8 Influence of porosity on tensile strength and tensile elongation of recycled PTFE.

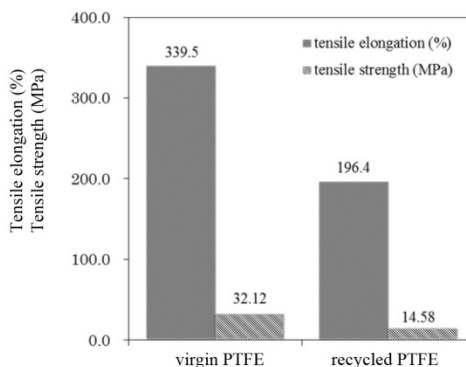


Fig. 9 Tensile strength and tensile elongation of virgin PTFE and recycled PTFE with 0% porosity.

Even when the porosity is 0%, the virgin PTFE had about 18 MPa higher tensile strength and about 140% higher elongation than the recycled PTFE. Although the porosity affected the mechanical strength of the PTFE compact, the results of mechanical properties showed that other deciding factors for strength also existed.

### 3.4 Factors that influence mechanical strength

The factors that influence the mechanical strength were not only the porosity but also the fibrous structure that existed only in virgin PTFE. In the virgin PTFE compact, the particles were



entangled with each other due to their fibrous structure, and when they were fired, strong interfacial bonding was formed between the PTFE particles. Since the recycled PTFE powder did not have the fibrous structure, the strong interfacial bonding was not formed even by firing. As to the reason why the mechanical strength of the recycled PTFE was inferior to that of the virgin PTFE, we conclude that it was the failure to form the strong interfacial bonding between the PTFE particles due to the lack of the fibrous structure in addition to the existence of pores. Although the recycled PTFE with about 0% porosity and the virgin PTFE had about same bulk density, the mechanical strength of the recycled PTFE was inferior to that of the virgin PTFE because the recycled PTFE powder had not the fibrous structure.

#### 4 Conclusion

We have clarified that the mechanical strength of PTFE was affected not only the existence of pores but also greatly affected by the particle morphology of the raw powder. While the virgin PTFE powder had a fibrous structure, the recycled PTFE powder did not have such fibrous structure and consisted of large particles. The fact that the recycled PTFE powder lacked this fibrous structure was confirmed for the first time in this research. The fibrous structure in the virgin PTFE particles was entangled when the virgin PTFE powder was compacted, thus improving the packing ratio and causing some degree of strengthening, and when the virgin PTFE compact was fired, closeness and fusion were caused between the particles, thus forming strong interfacial bonding. On the other hand, even when the recycled PTFE powder was compacted at a high contact pressure and porosity is thus lowered, the particle entangling did not occur because there was no fibrous structure, and the strong interfacial bonding did not form even after firing. This difference, in addition to the existence of pores, was the reason why the mechanical strength of the recycled PTFE is significantly lowered.

In the future we plan to regenerate the fibrous structure by adding a modifying process to the recycled PTFE powder. It is known that fibrillation tends to occur with virgin PTFE that is dispersion-synthesized through emulsion polymerization. We plan to investigate what kind of effect that has on the mechanical strength of the recycled PTFE by adding the dispersion to the recycled PTFE.

The authors wish to express their gratitude to Professor K. Domen of the Engineering Research Department in the School of Engineering at the University of Tokyo, and Professor S. Oishi and Professor S. Masuda of the Engineering Department at Shinshu University for their kind advice regarding our experimental plan and discussion of our

analysis results.

#### Reference Literature

- 1) J.I. Kroschwitz, "Concise encyclopedia of polymer science and engineering", translated by I. Mita, pp. 681–683 (1994) Maruzen.
- 2) M. Kawauchi, "Fussojyushi Handbook", edited by T. Satokawa, pp. 93–147 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 3) G.W. Halldin and I.L. Kamel, "Powder processing of ultra-high molecular weight polyethylene 1. Powder characterization and compaction", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 17, No. 1, pp. 21–26 (1977).
- 4) R.W. Truss, K.S. Han, J.F. Wallace and P.H. Geil, "Cold compaction molding and sintering of ultra high molecular weight polyethylene", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 20, No. 11, pp. 747–755 (1980).
- 5) A. Siegmann, I. Raiter, M. Narkis and P. Eyerer, "Effect of powder particle morphology on the sintering behaviour of polymers", *Journal of Materials Science*, Vol. 21, pp. 1180–1186 (1986).
- 6) R.S. Waritz, "An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 11, pp. 197–202 (1975).
- 7) C.M. Simon and W. Kaminsky, "Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis", *Polymer Degradation Stability*, Vol. 62, pp. 1–7 (1998).
- 8) "Fussojyushi Handbook Kaitei 11 han", edited by Japan Fluoropolymers Industry Association Kaitei 11 han Editorial Board, pp. 107–108 (2008) Japan Fluoropolymers Industry Association.
- 9) A.G. Buekens, "Some observations on the recycling of plastics and rubber", *Conservation & Recycling*, Vol. 1, pp. 247–271 (1977).
- 10) Daikin Industries, Limited, Chemicals Division, "Koukinoufussogomu DAI-EL Handbook", pp. 55 (2016) Daikin Industries, Limited.
- 11) T. Shimizu, "Fussojyushi Handbook", Edited by T. Satokawa, pp. 21–92 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 12) T. Suwa, T. Seguchi, M. Takehisa and S. Machi, "Effect of molecular weight on the crystalline structure of polytetrafluoroethylene as-polymerized", *Journal of Polymer Science*, Vol. 13, pp. 2183–2194 (1975).
- 13) E. Hellmuth, B. Wunderlich and J.M. Rankin, Jr., "Superheating of linear high polymers", *Applied Polymer Symposia*, Vol. 2, pp. 101–109 (1966).
- 14) K. Hosokawa, J. Saito, T. Shimizu and H. Torii, "Polytetrafluoroethylene powder and its production", Japanese Patent JPH10147617A (1998).
- 15) G. Burillo, R.L. Clough, T. Czvikovszky, O. Guven, A.L. Moel, W. Liu, A. Singh, J. Yang and T. Zaharescu, "Polymer recycling: potential application of radiation technology", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 64, pp. 41–51 (2002).

# リサイクル PTFE 焼成体の組織構造と機械強度に与える乳化重合 PTFE 粉末添加の影響

春日 秀之<sup>\*, \*\*</sup> 板橋 聡<sup>\*\*</sup>  
川村 渉<sup>\*\*</sup> 三島 彰司<sup>\*\*\*</sup>

## Influence of Addition of Emulsion Polymerized PTFE Powder on Particle Morphology and Mechanical Strength of Recycled PTFE Compacts

by

Hideyuki KASUGA<sup>\*, \*\*</sup>, Satoshi ITABASHI<sup>\*\*</sup>,  
Wataru KAWAMURA<sup>\*\*</sup> and Shozi MISHIMA<sup>\*\*\*</sup>

PTFE compacts fabricated using recycled PTFE powder show much lower mechanical strength than those fabricated using virgin PTFE powder. We reported in the previous paper that its main reason was the fibrous morphology which the virgin PTFE had but the recycled PTFE did not have. Then, in order to heighten the mechanical strength of the recycled PTFE compacts, we focused on the emulsion of PTFE which is called “dispersion” because the dry powder is easy to become a fiber form by suffering external stress. So in this study, PTFE compacts were fabricated using recycle PTFE and dispersion powder mixtures and the microstructure and mechanical properties of the obtained PTFE compacts were investigated. The porosity of the PTFE compacts decreased with an increase in dispersion powder content, was under 1% at more than 50wt% dispersion powder content and was 0% at 100wt% dispersion powder content. These results indicate that the PTFE compacts fabricated using recycle PTFE containing more than 50wt% dispersion powder can densify almost completely. Tensile strength of the PTFE compacts increased with an increase in dispersion powder content, that of the PTFE compact fabricated using recycle PTFE containing 50wt% dispersion powder reached 90% of that of the PTFE compact fabricated using only dispersion powder and was four times larger than that of the PTFE compact fabricated using only recycle PTFE powder, which resulted from not only poreless microstructure but also entangled structure of fibrous dispersion powder surrounding recycle PTFE particles. In addition, such PTFE compacts had lower tensile strength and larger tensile elongation, compared with those fabricated from normal virgin PTFE powders, which shows that they are particular PTFE compacts.

### Key words:

Polymeric materials, Sintered materials, Morphological observation, Strength degradation, Recycle

## 1 緒 言

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は耐熱性, 耐薬品性, 耐候性および摺動性などの様々な優れた特性を併せ持つ極めて優秀な高分子材料である. PTFE は融点以上の温度でも高い粘度 (1010~1012 Pa・S) を保ち, 流動性を示さない. そのため, PTFE 製品の製造では, 金属の粉末冶金法のように原料粉末を圧縮成形し, 焼成して焼成体をつくり, 製品形状を削り出すという一連の工程が必要となる<sup>1), 2)</sup>. PTFE 焼成体を削り出す切削工程では大量の切削屑が発生する. PTFE は極めて化学的に安定であるため, 土壤中で微生物分解も受け付けない. 完全な気化には 600℃以上を要し, 高温加熱時に人体に有害なガス (フッ化水素等) が発生する<sup>3), 4)</sup>ため, 焼却処分もできない. そ

のため, 現状では, 大量の切削屑は産業廃棄物として埋め立てするしか処分方法がなく<sup>5)</sup>, 効果的な処分方法やリサイクル方法が求められている.

一方, 一度焼成を行った PTFE 製品や切削屑を原料として作製したリサイクル PTFE 焼成体 (以下リサイクル PTFE) は, 蛍石から作られたばかりのバージン PTFE 粉末を成形し焼成した焼成体 (以下バージン PTFE) に対して, 機械強度が大きく劣る傾向が確認されている<sup>6)</sup>. 筆者らは, 前報<sup>7)</sup>で PTFE の機械強度は焼成体の組織構造に影響されることを明らかにした. バージン PTFE の原料粉末は繊維状組織を有するため, 成形時に粒子の繊維状組織同士が互いに絡み合うことで充填率の向上とある程度の

本報を「廃棄PTFEのリサイクル方法の確立 (第2報)」(Establishment of Recycling Method of Waste PTFE, II)とする. また, 前報は材料67巻6号628頁 (2018)に掲載済みである.

† 原稿受理 平成30年3月9日 Received Mar. 9, 2018 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

\* 正 会 員 信州大学大学院総合工学系研究科 〒380-8553 長野市若里  
Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380-8553

\*\* NiKKi Fron (株) 〒381-0003 長野市徳保  
NiKKi Fron Co., Ltd., Hoyasu, Nagano, 381-0003

\*\*\* 信州大学工学部 〒380-8553 長野市若里  
Faculty of Engineering, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380-8553

強化が起こり、それを焼成することで粒子間は緻密化および融着し、強い界面結合が形成する。一方、リサイクル PTFE の原料粉末は繊維状組織がないため粒子の絡み合いが起こらず、焼成しても PTFE 粒子間で強固な界面結合が形成されない。このような違いが、気孔の存在に加えて、リサイクル PTFE の機械強度を大きく低下させた理由であった。

PTFE 原料には、テトラフルオロエチレンを懸濁重合により調製されるモールディングパウダーと呼ばれる粉末、乳化重合により調製されるファインパウダーと呼ばれる粉末とディスパーションと呼ばれるコロイド状の乳化液が市販されている<sup>8),9)</sup>。その中のディスパーションは、一般には基材へのコーティングや含浸に用いられており<sup>8),9)</sup>、ディスパーションを凝析して得られる PTFE 粉末は白色で柔らかく粘着性を有し、応力を受けて繊維化しやすいことが知られている<sup>9),10)</sup>。この繊維化しやすい性質を利用することで、ディスパーションはリサイクル PTFE の機械強度を高める添加剤として期待できる。しかし、ディスパーションをリサイクル PTFE と混合して PTFE 焼成体を作製し、評価した例はない。

そこで、本研究では、リサイクル PTFE の機械強度の向上を目的として、繊維化しやすい PTFE 粒子を含むディスパーションをリサイクル PTFE の原料粉末に添加して PTFE 焼成体を作製し、得られた PTFE 焼成体の微細組織と機械強度について検討した。また、ディスパーションの比較として、懸濁重合により調製されたバージン PTFE 粉末（モールディングパウダー）も使い、リサイクル PTFE 粉末に添加して焼成体を作製し、評価した。

## 2 実験方法

### 2・1 PTFE 原料粉末

リサイクル PTFE の原料粉末（以下リサイクル PTFE 粉末）として、PTFE 切削屑をカッターで再度粉碎して微粒子化し、平均粒径を約 50 $\mu\text{m}$  に調整した PTFE 粉末を用いた。ディスパーションとして、乳化重合により調製されたバージン PTFE 乳化液（三井 DuPont フロロケミカル株式会社製：31-JR、平均粒径 0.2~0.25 $\mu\text{m}$ 、嵩密度 1.5g/cm<sup>3</sup>、濃度 60wt%）を用いた。また、モールディングパウダーとして、懸濁重合により調製されたバージン PTFE 粉末（巨化集团公司製：JF4A1、平均粒径 350 $\mu\text{m}$ 、真密度 2.17g/cm<sup>3</sup>、融点 329 $^{\circ}\text{C}$ 、引張強度 29 MPa、引張伸び 300%）を用いた。

### 2・2 バージン・リサイクル PTFE 混合粉末の調製

秤量したリサイクル PTFE 粉末とディスパーションをフラスコへ入れ、溶媒としてイソプロピルアルコール（IPA）を加え、十分に振り混ぜた。ブフナー漏斗を用いて溶媒の吸引濾過を行い、混合物を水と IPA を用いて洗浄し、ディスパーションに含まれている乳化剤を除去した。洗浄後の混合物を乾燥させた後、ブレンダー（WARING 社、ワークリングブレンダー：7011HS）を用いて均一に粉碎混合し、ディスパーション・リサイクル

PTFE 混合粉末とした。

他方、秤量したリサイクル PTFE 粉末とモールディングパウダーはブレンダーで均一に粉碎混合し、モールディングパウダー・リサイクル PTFE 混合粉末とした。

### 2・3 PTFE 焼成体の作製

2・2 で調製した混合粉末を用いて、前報<sup>7)</sup>と同様に焼成体を作製した。その概略を以下に示す。混合粉末（16.8g）を円筒状ステンレス製金型に入れて、手漕ぎプレス機を用いて面圧で約 30MPa となるように圧力を加え、1min 保持した。得られた PTFE 成形体を焼成炉で室温から 300 $^{\circ}\text{C}$  まで 3h かけて昇温し、続いて 370 $^{\circ}\text{C}$  まで 4h かけて昇温し、その温度で 3h 保持した。その後、300 $^{\circ}\text{C}$  まで 5h かけて降温した。300 $^{\circ}\text{C}$  に達したところで試料を取り出して放冷し、PTFE 焼成体とした。また、前報<sup>7)</sup>と同様に、機械強度を測定するために、PTFE 焼成体を打抜きプレス機により、ダンベル状試験片を作製した。

なお、ディスパーションおよびモールディングパウダーを添加して作製したリサイクル PTFE 焼成体をそれぞれ D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE と示す。

### 2・4 評価

PTFE 原料粉末および PTFE 焼成体の微細構造、および PTFE 焼成体のかさ密度、気孔率、引張強度および引張伸びについて、前報<sup>7)</sup>と同様に評価した。

## 3 結果と考察

### 3・1 PTFE 原料粉末および混合粉末の形態

ディスパーションを乾燥した粉末の繊維状組織は分子鎖間の凝集力が低いため、上述したように、わずかな剪断応力により繊維化する<sup>8),9)</sup>。そこで、本研究で用いたリサイクル PTFE 粉末、ディスパーションをろ過、洗浄および乾燥して得られたディスパーション粉末、およびモールディングパウダーの SEM 画像を Fig.1 に示す。リサイクル PTFE 粉末は、直径 5~80 $\mu\text{m}$  の粒子で、凝集しており、繊維状組織はほとんどみられない。ディスパーション粉末は 1 $\mu\text{m}$  に満たない微小な粒子で構成されており、これらの粒子から粒子と粒子を繋ぐように伸びている多数の細かな繊維状組織が観察された。このディスパーション粉末は、特に機械的応力を負荷しておらず、原料粉末の段階で繊維状組織がすでに形成されていることがわかった。この繊維状組織は、押し出しにより配向されたディスパーション粉末の形態に類似している<sup>9)</sup>。モールディングパウダーは 300~400 $\mu\text{m}$  の球状の顆粒状態にあり、顆粒は数  $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$  の一次粒子から構成されていることがわかる。

ディスパーション粉末の含有量が 50wt% および 80wt% のディスパーション・リサイクル PTFE 混合粉末とモールディングパウダーの含有量が 50wt% のモールディングパウダー・リサイクル PTFE 混合粉末の SEM 画像を Fig.2 に示す。ディスパーション・リサイクル PTFE 混合粉末において、ディスパーション粉末の含有量が 50wt% の混合粉体（Fig.2(a)）を Fig.1(a) で観察されるリサイクル PTFE

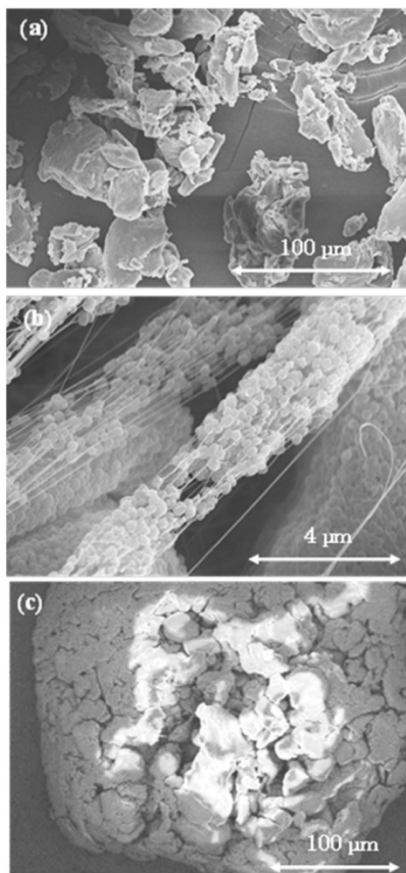


Fig. 1 SEM images of (a) recycled PTFE powder, (b) dried dispersion powder and (c) molding powder.

粒子と比べると、混合粉末の粒子はより大きく、その表面に矢印で示すような繊維状粒子が付着しているものもみられる。この混合粉末の粒子はリサイクル PTFE 粒子に粘着性のディスパージョン粉末が凝集して取り巻いた結果と考えられる。また、Fig.2(b)にも、ディスパージョン粉末はFig.1(b)でみられるような、細い繊維状ではないが、矢印で示した部分のように繊維状であることが確認される。ディスパージョン粉末は応力を受けて繊維化しやすいため、ブレンダーを用いてリサイクル PTFE と混合する際に、繊維化が進み、リサイクル PTFE 粒子に絡みついたと考えられる。また、ディスパージョン粉末の含有量が 80wt% の混合粉末では、繊維状のディスパージョン粉末粒子が絡み合っリサイクル PTFE と混合されている様子がわかる。一方、モーディングパウダー・リサイクル PTFE 混合粉末では、凝集したリサイクル PTFE 粒子が細かく粉砕され、顆粒状のモーディングパウダーも粉砕されて一次粒子の状態、均一混合されている。

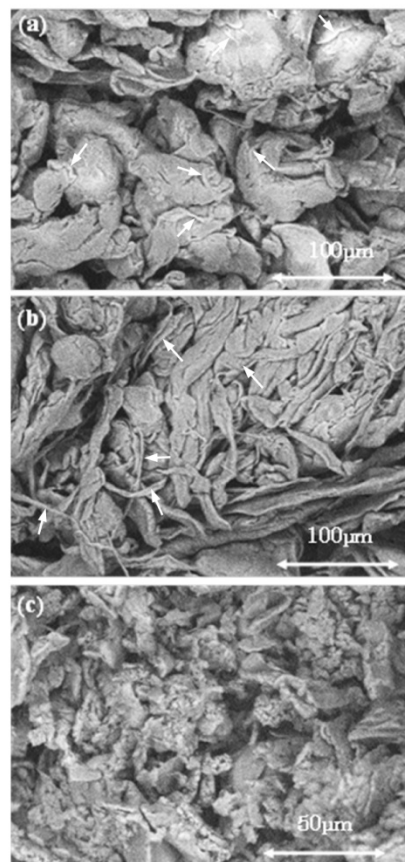


Fig. 2 SEM images of recycled PTFE powder mixtures containing (a) 50wt% dispersion powder, (b) 80wt% dispersion powder and (c) 50wt% molding powder.

### 3・2 緻密化および微細組織へ与える

#### ディスパージョン添加効果

リサイクル PTFE、D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE のかさ密度および気孔率を Fig.3 に示す。D-リサイクル PTFE のかさ密度はディスパージョン粉末の含有量が増加するにつれて高くなり、ディスパージョン粉末の含有量が 50 wt% になると、ディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体と同水準の約  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$  に達した。さらに、ディスパージョン粉末の含有量が多くなっても、かさ密度はほとんど変化せず、 $2.2 \text{ g cm}^{-3}$  前後の値で一定した。ディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体は、前報<sup>7)</sup>のバージン PTFE よりも、わずかに高いかさ密度を示した。また、気孔率はディスパージョン粉末の含有量が増加するにつれて低下し、ディスパージョン粉末の含有量が 50 wt% になると、1% 以下となり、さらに含有量が増加し、含有量 100 wt% で 0% を示した。これらより、ディスパージョン粉末のみでも、前報<sup>7)</sup>のバージン PTFE と同様に完全に緻密化し、ディスパージョン粉末の含有

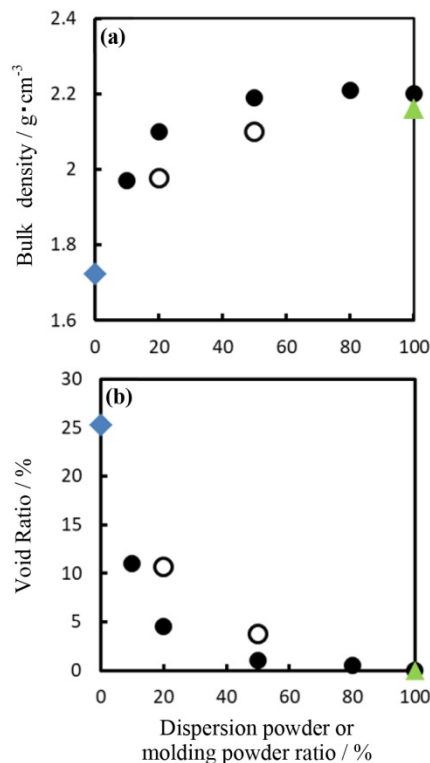


Fig. 3 (a) Bulk density and (b) void ratio of sintered PTFE compacts.  
 ◆: recycled PTFE, ●: recycled PTFE containing dispersion powder, ○: recycled PTFE containing molding powder, ▲: virgin PTFE<sup>7)</sup>.

量が 50wt%以上になると D-リサイクル PTFE でも、ほぼ完全に緻密化することがわかった。一方、モールドイングパウダーをリサイクル PTFE へ添加しても、PTFE 焼成体のかさ密度が高く、気孔率が低下することがわかる。しかし、モールドイングパウダーとディスパージョン粉末の含有量が同じ場合、D-リサイクル PTFE よりも、M-リサイクル PTFE の方が、かさ密度は低く気孔率が高い。

D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE の表面の SEM 画像を Fig.4 に示す。ディスパージョン粉末の含有量が 50wt% の D-リサイクル PTFE では、数  $\mu\text{m}$  ~ 50  $\mu\text{m}$  程度の大きな粒子が密充填している様子が観察される。この大きな粒子は、リサイクル PTFE 粒子にディスパージョン粉末粒子が取り巻いたものと考えられ、SEM 画像ではわかりにくい。Fig.4(a) の○で囲んだ部分でみられるように、大きな粒子間には微細な繊維状組織も観察される。ディスパージョン粉末の含有量が 80wt% の D-リサイクル PTFE では、粒状の PTFE 粒子と繊維状組織の PTFE が明確に区別され観察できる。繊維状組織の部分では、数  $\mu\text{m}$  の繊維が絡みあった様子がみられる。粒状の PTFE 粒子の中には、Fig.4(b) の○で囲んだ部分のように、表面に短い繊維組織がみられるものもあり、また、

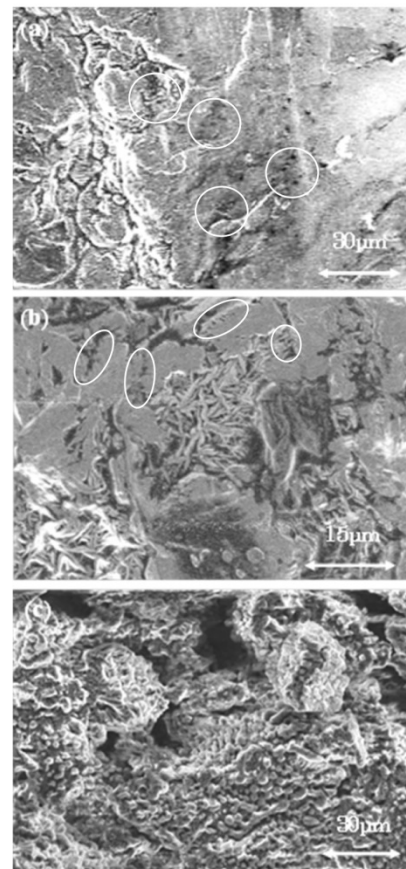


Fig. 4 SEM images of sintered recycled PTFE compacts containing (a) 50wt% dispersion powder, (b) 80wt% dispersion powder and (c) 50% molding powder.

リサイクル PTFE 粒子は Fig.1(a) で示すように繊維状組織がないことから、リサイクル PTFE 粒子にはディスパージョン粉末粒子が取り巻いているといえる。一方、M-リサイクル PTFE は数  $\mu\text{m}$  の球状粒子から成り、それら球状粒子から構成される凝集粒子も観察される。また、その M-リサイクル PTFE にはディスパージョン粉末の含有量が 50wt% の D-リサイクル PTFE ではみられない数十  $\mu\text{m}$  の空隙も確認される。

以上より、D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE の緻密化は、以下のように考察される。

ディスパージョン粉末の含有量が 50wt% 以上の D-リサイクル PTFE では、Fig.2(a) と (b) にみられるように、粘性のディスパージョン粉末粒子がリサイクル PTFE 粒子を取り巻いており、成形によって、ディスパージョン粉末粒子がマトリックスを形成し、その中にリサイクル PTFE 粒子が埋め込まれた充填構造を形成すると考えられる。そのため、D-リサイクル PTFE の緻密化はディスパージョン粉末粒子同士の緻密化によるものとなり、リ



サイクル粒子にはほとんど影響を受けることなく、気孔率はディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体とほぼ同程度の 1%以下に達し、D-リサイクル PTFE はほぼ完全に緻密化したと考えられる。他方、ディスパージョン粉末の含有量が 50wt%より少ない D-リサイクル PTFE 混合粉末中では、ディスパージョン粉末粒子がリサイクル PTFE 粒子を十分に取り囲むことがないため、成形後はリサイクル PTFE 粒子同士が接触し、ディスパージョン粉末の含有量が少ないほど、その接触は増加する。その結果、リサイクル PTFE 粒子による 3 次元骨格構造が形成され、微細なディスパージョン粉末粒子はその空隙に入ると考えられる。そのため、D-リサイクル PTFE の緻密化はリサイクル PTFE 粒子間の緻密化に依存するようになり、ディスパージョン粉末の含有量が増加するにつれ、その気孔率は低下するものの、0%近くにはならなかったものと考えられる。

一方、M-リサイクル PTFE では、混合時に凝集しているリサイクル PTFE 粉末および顆粒状のモールディングパウダーが粉砕され、ほぼ同じ大きさのリサイクル PTFE 粒子とモールディングパウダー粒子が Fig.2(c)でみられるように均一混合される。そのため、特にモールディングパウダーの添加量が 50wt%以下では、成形後には、大きなリサイクル PTFE 粒子が形成する骨格構造の空隙に小さなモールディングパウダーが充填した構造ではないため、M-リサイクル PTFE の充填率は向上しない。しかも、その緻密化は、リサイクル PTFE 粒子間の緻密化にも依存するため、D-リサイクル PTFE ほど緻密化しなかったと考えられる。

### 3・3 機械的特性へ与える

#### ディスパージョン添加効果

リサイクル PTFE、D-リサイクル PTFE および M-リサイクル PTFE の引張強度および引張伸びを Fig.5 に示す。ディスパージョン粉末の含有量の増加にしたがって、D-リサイクル PTFE の引張強度はより向上した。ディスパージョン粉末の含有量が 0%から 50 wt%へ増加すると、引張強度は約 5MPa から約 21 MPa へ約 4 倍の増加を示し、その含有量が 50 wt%以上になると引張強度の増加量は緩やかになり、含有量 80 wt%および 100 wt%で約 23 MPa の引張強度となった。PTFE 焼成体の引張伸びについても引張強度と同様に、ディスパージョン粉末の含有量の増加とともに大きくなった。特に、ディスパージョン粉末の含有量が 20wt%から 50wt%へ増加すると、引張伸びは急激に大きくなり、その含有量が 50 wt%で約 400%の引張伸びを示した。さらに、ディスパージョン粉末の含有量を増加させると、含有量 80 wt%で引張伸び約 460%と最も高い値を示し、含有量 100 wt%では約 440%と若干の減少がみられた。

以上の結果より、ディスパージョン粉末の含有量が 50 wt%の PTFE 焼成体の気孔率はほぼ 0%になるが、その引張強度はディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体の機

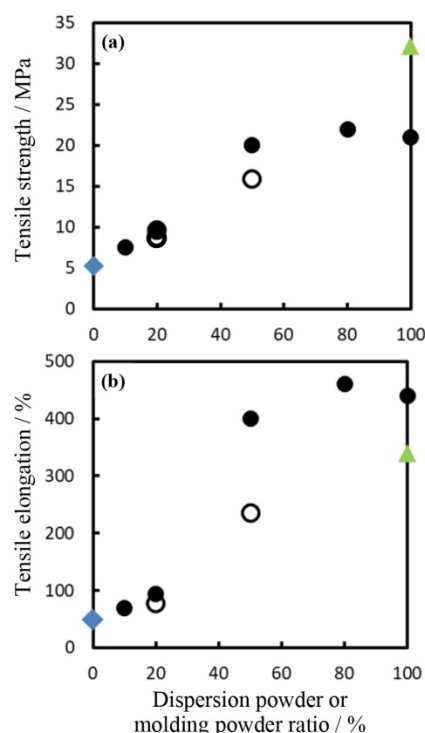


Fig. 5 (a) Tensile strength and (b) tensile elongation of sintered PTFE compacts. ◆: recycled PTFE, ●: recycled PTFE containing dispersion powder, ○: recycled PTFE containing molding powder, ▲: virgin PTFE<sup>7)</sup>.

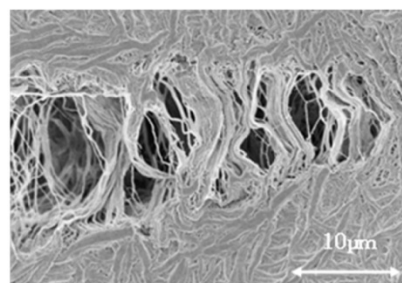


Fig. 6 FE-SEM images of recycled PTFE compacts containing 50wt% dispersion powder.

械強度の 9 割程度の値を示すことが見出された。あと 1 割の改善は、繊維状組織の量に依存すると考えられる。他方、含有量が同じ場合、気孔率の高い M-リサイクル PTFE は D-リサイクル PTFE よりも引張強度が低かった。この結果は、PTFE 焼成体の機械的強度が繊維状組織の有無の他にも気孔率にも影響を受けるという前報<sup>7)</sup>の結果と一致した。さらに、ディスパージョン粉末が繊維化して、リサイクル PTFE 粒子に絡みつくことで、気孔率を効果的に低下させるとともに、引張強度の向上にも寄与したと考えられる。

ディスパーション粉末の含有量が 50 wt% の D-リサイクル PTFE に発生した亀裂の FE-SEM 画像を Fig.6 に示す。この PTFE 焼成体は、Fig.4(a)ではみられなかった繊維が互いに絡み合った微細組織を有していることがわかる。これより、リサイクル PTFE ヘディスパージョンを添加することにより、PTFE 焼成体に繊維状組織が形成されることが明らかである。この繊維状組織は、Fig.1(b)でみられる細い繊維が微細な粒子を介して束となっている繊維束と繊維径が同程度であることから、ディスパーション粉末粒子の繊維状組織に由来するものであり、それはリサイクル PTFE 粒子を取り巻くことで緻密化を促進し、機械強度を向上させるものと考えられる。このような繊維状組織のディスパーション粉末を 50wt%程度含有させることで、D-リサイクル PTFE をディスパーション粉末のみの PTFE 焼成体の 9 割程度の機械強度を、80wt%含有させることでほぼ同程度の機械的強度を示すようになる。

また、ディスパーション粉末のみの PTFE 焼成体の引張強度（約 20MPa）は、前報<sup>7)</sup>で示したバージン PTFE の引張強度（約 32MPa）よりも低いが、気孔率 0% のリサイクル PTFE の引張強度（約 15MPa）よりも高くなった。さらに、ディスパーション粉末の含有量が 50wt% の D-リサイクル PTFE は、引張伸びがリサイクル PTFE の約 8 倍にもなり、ディスパーション粉末のみの PTFE 焼成体の引張伸び（約 440%）は、前報<sup>7)</sup>のバージン PTFE の引張伸び（約 340%）よりも大きくなった。これらは、焼成体中でマトリックスを形成するディスパーション粉末粒子が引張応力を受けると、Fig.6 でみられるように、絡み合った繊維が大きく伸びる一方で、比較的低い応力で、絡み合った繊維同士は引き離されることによるものと考えられる。

以上のように、Fig.1(b)に示される細い繊維と微細な粒子から構成されるディスパーション粉末のみを用いて PTFE 焼成体を作製すると、繊維が絡み合い繊維状組織を形成し、通常用いられる懸濁重合で調製されるバージン PTFE の焼成体よりも、引張強度は小さいものの、引張伸びが大きい特徴的な PTFE 焼成体が得られることがわかった。また、その引張強度および引張伸びは、リサイクル PTFE を 50wt%含有させても、繊維組織がリサイクル PTFE 粒子を取り巻くため、大きく低下しないことがわかった。

#### 4 結 言

リサイクル PTFE 粉末に PTFE の乳化液であるディスパージョンを混合させることで、リサイクル PTFE 焼成体の機械強度が増大することが見出された。また、そのリサイクル PTFE 焼成体の機械強度はディスパージョン粉末の含有量が増加するにしたがい高くなった。ディスパージョン粉末を 50 wt%含有させると、リサイクル PTFE 焼成体の気孔はほぼ消失し、その引張強度はディスパージョン粉末のみの PTFE 焼成体の約 9 割に達し、リサイクル PTFE 焼成体の約 4 倍となった。このように

ディスパージョン粉末を 50 wt%以上含有した PTFE 焼成体は、リサイクル PTFE 粒子に繊維状のディスパージョン粉末粒子が取り巻いた気孔の無い緻密な構造を有しており、ディスパージョン粉末粒子の繊維同士が絡み合った構造を持つことを確認した。このような PTFE 焼成体は、通常用いられる懸濁重合で調製されるバージン PTFE の焼成体よりも、引張強度は小さいものの、引張伸びが大きい、特徴的な PTFE 焼成体であることがわかった。

今後、ディスパージョンの分散性を向上させるための実験を行い、少ない添加量で機械強度を上げることを検討する。本方法はディスパージョン添加量を変えることで、PTFE の機械強度の調節を行うことができ、PTFE のリサイクル利用拡大への貢献が期待される。

東京大学大学院工学系研究科堂免一成教授および信州大学工学部大石修治教授と樽田誠一教授には、実験計画や分析結果の考察など様々な場面でご助言頂きました。筆者ら一同御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) J. I. Kroschwitz, "Concise encyclopedia of polymer science and engineering", translated by I. Mita, pp.681-683 (1994) Maruzen.
- 2) M. Kawauchi, "Fussojyushi Handbook", edited by T. Satokawa, pp.93-147 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 3) R. S. Waritz, "An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards", Environmental Health Perspectives, Vol.11, pp.197-202 (1975).
- 4) C. M. Simon and W. Kaminsky, "Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis", Polymer Degradation Stability, Vol.62, pp.1-7 (1998).
- 5) "Fussojyushi Handbook Kaitei 11 han", edited by Japan Fluoropolymers Industry Association Kaitei 11 han Editorial Board, pp.107-108 (2008) Japan Fluoropolymers Industry Association.
- 6) A. G. Buekens, "Some observations on the recycling of plastics and rubber", Conservation & Recycling, Vol.1, pp.247-271 (1977).
- 7) H. Kasuga, S. Itabashi, W. Kawamura and S. Mishima, "Influence of Change in PTFE Powder Particle Morphology by Recycling on Mechanical Strength of PTFE Compacts", Journal of the Society of Materials Science, Japan, in press.
- 8) T. Shimizu, "Fussojyushi Handbook", edited by T. Satokawa, pp.29-33 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 9) T. Satokawa, "Polytetrafluoroethylene dispersion", Journal of Japan Society of Colour Material, Vol.48, pp.509-516 (1975).
- 10) Y. Tani, H. Sekine, J. Shibata and Y. Kamimura, "Development of grinding wheels using fibrillation of fluororesin", Seisan-Kenkyu, Vol. 58, pp.110-114 (2006).

# Influence of the Addition of Emulsion Polymerized PTFE Powder on the Particle Morphology and Mechanical Strength of Recycled PTFE Compacts

by

Hideyuki KASUGA<sup>\*,\*\*</sup>, Satoshi ITABASHI<sup>\*\*</sup>,  
Wataru KAWAMURA<sup>\*\*</sup> and Shozi MISHIMA<sup>\*\*\*</sup>

PTFE compacts fabricated using recycled PTFE powder exhibit much lower mechanical strength than those fabricated using virgin PTFE powder. We reported in a previous paper that the main reason for this was the fibrous morphology which the virgin PTFE had but the recycled PTFE did not have. In order to improve the mechanical strength of the recycled PTFE compacts, we focused on an emulsion of PTFE which is called a “dispersion” because the dry powder easily becomes a fiber form by incurring external stress. Thus, in this present study, we fabricated PTFE compacts using recycled PTFE and dispersion powder mixtures and investigated the microstructure and mechanical properties of the obtained PTFE compacts. The porosity of the PTFE compacts decreased with an increase in dispersion powder content, and was under 1% at more than 50 wt% dispersion powder content and was 0% at 100 wt% dispersion powder content. These results indicate that PTFE compacts fabricated using recycled PTFE containing more than 50 wt% dispersion powder can densify almost completely. The tensile strength of the PTFE compacts increased with an increase in dispersion powder content, and that of the PTFE compact fabricated using recycled PTFE containing 50 wt% dispersion powder reached 90% of that of the PTFE compact fabricated using only dispersion powder and was four times larger than that of the PTFE compact fabricated using only recycled PTFE powder. This resulted from not only the poreless microstructure but also the entangled structure of the fibrous dispersion powder surrounding the recycled PTFE particles. In addition, these PTFE compacts had lower tensile strength and larger tensile elongation compared with those fabricated from normal virgin PTFE powders, and this indicates that they are particular PTFE compacts.

## **Key words:**

Polymeric materials, Sintered materials, Morphological observation, Strength degradation, Recycle

## 1 Introduction

Polytetrafluoroethylene (PTFE) is a very excellent polymer material with various superior characteristics such as heat resistance, chemical resistance, weather resistance and sliding. PTFE maintains a high viscosity ( $10^{10}$  to  $10^{12}$  Pa·S) even at melting point or higher temperatures and does not exhibit fluidity. For this reason, the manufacturing the PTFE products requires a series of processes similar to powder metallurgy such as compacting the raw powder, firing to make the firing bodies, and cutting out the product shape.<sup>1), 2)</sup> During the cutting process to form the PTFE products, a large amount of cutting waste is produced. Since PTFE is very stable chemically, it is not subject to microbial degradation in soil. Complete

vaporization requires a temperature of 600°C or higher, and much gas harmful to the human body (hydrogen fluoride) is produced when it is heated at high temperatures,<sup>3), 4)</sup> the waste cannot be incinerated. For this reason, there is no other disposal method than burying the cutting waste as industrial waste<sup>5)</sup> and an effective disposal or recycling method has been required.

It has been confirmed that recycled PTFE product produced from PTFE product fired once or from cutting waste (hereinafter recycled PTFE) tends to be greatly inferior in mechanical strength to PTFE product produced by compacting and firing PTFE powder prepared from fluorite (hereinafter virgin PTFE).<sup>6)</sup> The authors clarified in a previous report<sup>7)</sup> that the mechanical strength of PTFE is influenced by the

本報を「廃棄 PTFE のリサイクル方法の確立 (第 2 報)」(Establishment of Recycling Method of Waste PTFE, II) とする。また、前報は材料 67 巻 6 月号 628 頁 (2018) に掲載済みである。

† 原稿受理 平成 30 年 3 月 9 日 Received Mar. 9, 2018 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

\* 正 会 員 信州大学大学院総合工学系研究科 〒380-8553 長野市若里  
Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380-8553

\*\* NiKKi Fron (株) 〒381-0003 長野市穂保  
NiKKi Fron Co., Ltd., Hoyasu, Nagano, 381-0003

\*\*\* 信州大学工学部 〒380-8553 長野市若里  
Faculty of Engineering, Shinshu University, Wakasato, Nagano, 380-8553



morphology of the fired PTFE. Since the raw powder of the virgin PTFE has a fibrous morphology, the fibrous structures of particles entangle with each other when compacted, thus improving the packing ratio and strengthening it to some extent, and when fired, densification and fusion occurs between the particles, thus forming strong interfacial bonding. On the other hand, the raw powder of recycled PTFE has no fibrous morphology, and no particle entangling occurs, and strong interfacial bonding was not formed between the PTFE particles even when it is fired. This difference, in addition to the existence of pores, is the reason why the mechanical strength of the recycled PTFE greatly decreased.

For PTFE materials, a powder called molding powder is prepared through suspension polymerization of tetrafluoroethylene, a powder called fine powder is prepared through emulsion polymerization, and a colloidal emulsifying liquid called a dispersion are commercially available.<sup>8), 9)</sup> Of these materials, dispersion is normally used for coating substrates and impregnating,<sup>8), 9)</sup> and it is known that PTFE powder obtained by coagulating the dispersion is white, soft and adhesive and tends to become fibrous when subjected to stress.<sup>9), 10)</sup> By utilizing this characteristic of easily becoming fibrous, the addition of dispersion can be expected to increase the mechanical strength of recycled PTFE. However, there have been no studies on preparation and evaluation of PTFE compact by mixing the dispersion with the recycled PTFE.

In this study, therefore, we prepared the PTFE compact by adding dispersion, which tends to become fibrous, to the raw powder of the PTFE with the purpose of improving the mechanical strength of the recycled PTFE, and investigated the microstructure and mechanical strength of the obtained PTFE after firing. As a comparison with the dispersion, we also fabricated the PTFE compacts by mixing the virgin PTFE powder (molding powder) prepared by suspension polymerization and the recycled PTFE and evaluated the obtained PTFE after firing.

## 2 Experimental Method

### 2.1 PTFE material powder

As the raw powder of the recycled PTFE (hereinafter recycled PTFE powder), PTFE powder with its mean particle diameter adjusted to about 50  $\mu\text{m}$  by crushing the PTFE cutting waste again into fine particles with a cutter, was used. As the dispersion, virgin PTFE emulsifying liquid prepared through emulsion polymerization (Mitsui DuPont Fluorochemicals: 31-JR, mean particle diameter: 0.2 to 0.25  $\mu\text{m}$ , bulk density: 1.5  $\text{g}/\text{cm}^3$ , concentration: 60 wt%) was used. As the molding powder, virgin PTFE powder prepared by suspension polymerization (Juhua Group Corporation: JF4A1, mean particle diameter: 350  $\mu\text{m}$ , true density: 2.17  $\text{g}/\text{cm}^3$ , melting

point: 329°C, tensile strength: 29 MPa, tensile elongation: 300%) was used.

### 2.2 Preparation of virgin and recycled PTFE mixed powder

The recycled PTFE powder and the dispersion were weighed and were put into a flask. Isopropyl alcohol (IPA) as a solvent was also added into the flask. The mixture in the flask was sufficiently shook and mixed. Using a Buchner funnel, the solvent in the mixtures were suction-filtrated and then the mixtures were washed using water and IPA to remove the emulsifying agent contained in the dispersion. After washing, the mixtures were dried, and then crushed and mixed using a blender (Waring Products, Inc.: Waring Blender: 7011HS) to prepare the dispersion and recycled PTFE mixed powder.

The weighed recycled PTFE powder and molding powder were uniformly crushed and mixed using the blender to prepared the molding powder and recycled PTFE mixed powder.

### 2.3 Preparing the PTFE compact

Using the mixed powder prepared in section 2.2, the compacts were prepared through the same procedure as shown in our previous report.<sup>7)</sup> An outline is presented below. The virgin and recycled PTFE powder (16.8 g) were uniformly filled in a cylindrical stainless steel dies with the diameter of 70 mm, and were pressed at constant pressure of 30 MPa for 1 min using a manual pressing machine (Matsuda Seisakusho, C-37). The obtained PTFE compacts were fired in a kiln (Kusumoto Chemicals, EHT-1H). The temperature took 3 h to raise to 300°C from room temperature, subsequently took 4 h to raise to 370°C and was maintained 370°C for 3 h. Subsequently, the temperature took 5 h to lower to 300°C. When the temperature reached 300°C, the samples were got out from the kiln and was cooled to obtain the target PTFE compacts. In the same way as in our previous report<sup>7)</sup>, the PTFE compacts were processed into dumbbell-shape using a punching machine to measure the mechanical strength.

The recycled PTFE prepared by adding the dispersion and that prepared with the molding powder are indicated as D-recycled PTFE and M-recycled PTFE, respectively.

### 2.4 Evaluation

As in our previous report<sup>7)</sup>, the characterization of the PTFE raw powder and microstructure, the bulk density, porosity, tensile strength and elongation of the prepared PTFE were evaluated.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Morphology of PTFE material powder

#### and mixed powder

Since the powder prepared by drying the dispersion had the fibrous structure which possessed low cohesive force between

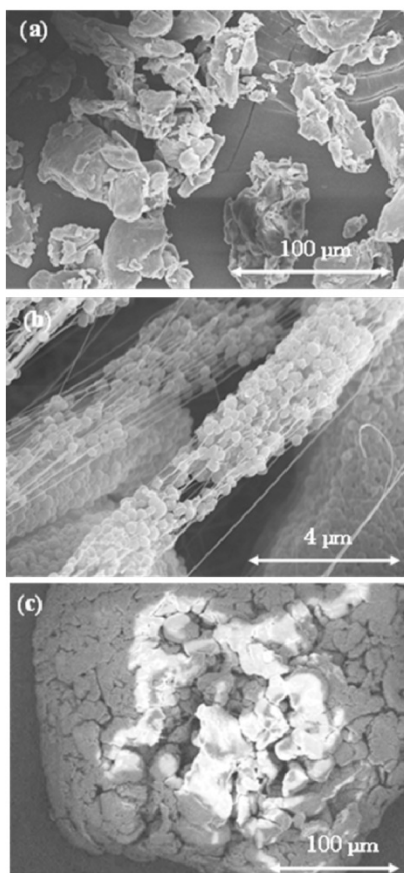


Fig. 1 SEM images of (a) recycled PTFE powder, (b) dried dispersion powder and (c) molding powder.

the molecular chains, it becomes fibrous under a small shearing stress as mentioned above.<sup>8),9)</sup> Figure 1 shows SEM images of the recycled PTFE powder used in this study, the dispersion powder obtained by filtering, washing and drying the dispersion and the molding powder. The recycled PTFE powder consisting of particles with diameter of 5 to 80 µm, is coagulated, and fibrous structure was not observed. The dispersion powder consisted of very small particles less than 1 µm, and many small fibrous structures extending from the particles and linking them were observed. This dispersion was not loaded with any mechanical stress and the fibrous structure had already formed in the raw powder. This fibrous structure was similar to the morphology of the dispersion powder orientated by extruding.<sup>9)</sup> The molding powder was in a spherical granular state of 300 to 400 µm in diameter and a granule consisted of primary particles up to 50 µm in diameter.

Figure 2 shows SEM images of the dispersion-recycled PTFE powder mixtures containing 50 wt% and 80 wt% of the

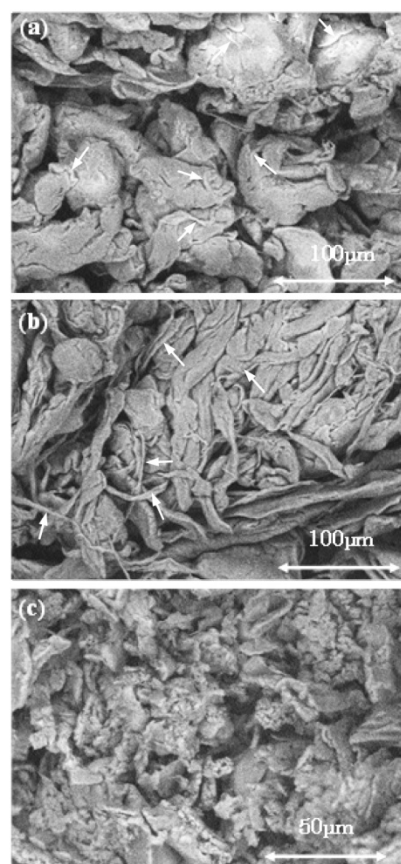


Fig. 2 SEM images of recycled PTFE powder mixtures containing (a) 50 wt% dispersion powder, (b) 80 wt% dispersion powder and (c) 50 wt% molding powder.

dispersion powder and the molding-recycled PTFE powder mixture containing 50 wt% of the molding powder. In the dispersion and recycled PTFE powder mixtures, compared the powder mixture containing 50 wt% of dispersion powder (Fig. 2 (a)) with the recycled PTFE powder observed in Fig. 1 (a), the particles of the powder mixture containing 50 wt% of dispersion powder were larger and fibrous particles as shown by the arrow were attached on the surface of the large particles in some cases. The particles in this powder mixture might result from the coagulation of the adhesive dispersion powder which were surrounding the recycled PTFE particles. Also in Fig. 2 (b), it is confirmed that the dispersion powder was fibrous structure which was indicated by the arrow, although there were not such fine fibers as seen in Fig. 1 (b). Since the dispersion powder tended to become fibrous when subjected to stress, the fibrous state progressed to entangle with the recycled PTFE particles when it was mixed with the recycled PTFE using the blender. In the powder mixture containing 80 wt% of

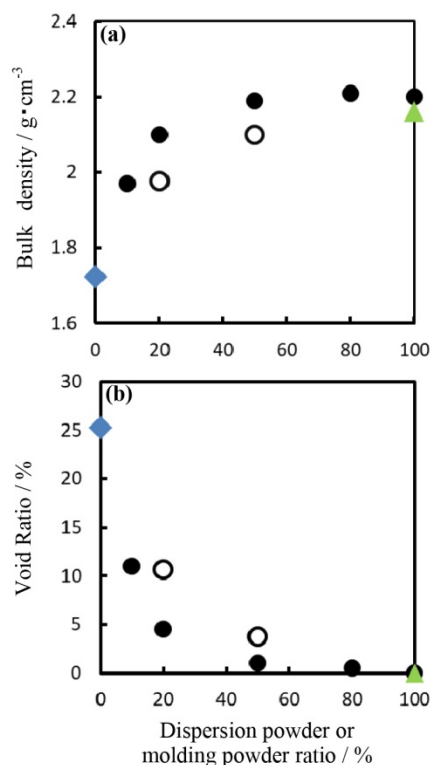


Fig. 3 (a) Bulk density and (b) void ratio of sintered PTFE compacts. ◆: recycled PTFE, ●: recycled PTFE containing dispersion powder, ○: recycled PTFE containing molding powder, ▲: virgin PTFE<sup>7)</sup>.

the dispersion powder, the fibrous dispersion powder particles were entangled with each other, and mixed with the recycled PTFE powder particles. In the molding-recycled PTFE powder mixture, on the other hand, the coagulated recycled PTFE particles were fine and the granular molding powder was also crushed, and the primary particles were in a uniformly mixed state.

### 3.2 Effects of the addition of dispersion on densification and microstructure

Figure 3 shows the bulk density and porosity of the recycled PTFE, D-recycled PTFE and M-recycled PTFE. The bulk density of the D-recycled PTFE increased as the content of the dispersion powder increased, and when the content of the dispersion powder became 50 wt%, it reached about 2.2 gcm<sup>-3</sup>, the same level as the fired PTFE prepared from the dispersion powder only. Even when the content of the dispersion powder further increased, the bulk density hardly changed and remained constant at a value of about 2.2 gcm<sup>-3</sup>. The fired PTFE prepared from the dispersion powder only showed a slightly higher bulk density than the virgin PTFE in our previous report<sup>7)</sup>. The porosity decreased as the content of

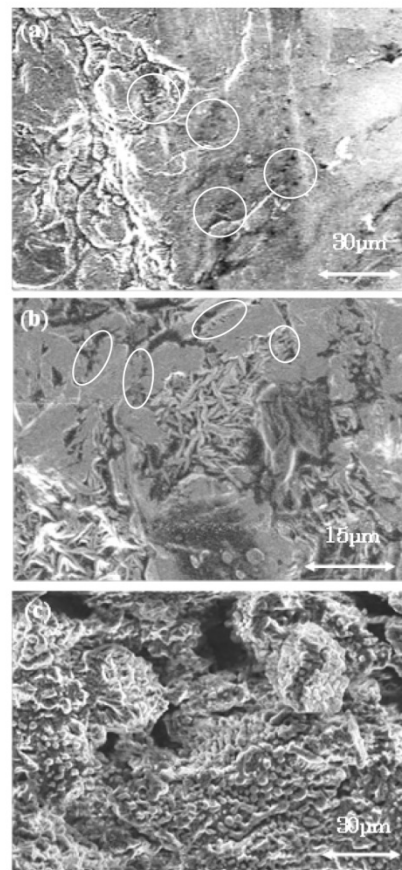


Fig. 4 SEM images of sintered recycled PTFE compacts containing (a) 50 wt% dispersion powder, (b) 80 wt% dispersion powder and (c) 50% molding powder.

the dispersion powder increased, and it became 1% or lower when the content of the dispersion powder became 50 wt%, and when the content further increased to become 100 wt%, it was 0%. From these results, the fired PTFE prepared from the dispersion powder was completely densified as with the virgin PTFE containing the dispersion powder in our previous report<sup>7)</sup>, which indicates that when the content of the dispersion powder became 50 wt% or more, complete densification occurred even for the D-recycled PTFE. Even when the molding powder was added to the recycled PTFE, on the other hand, the bulk density of the PTFE compact was high and the porosity decreased. When the content of the dispersion powder is same as that of the molding powder, however, the M-recycled PTFE had lower bulk density and higher porosity than the D-recycled PTFE.

Figure 4 shows SEM images of the surface of the D-recycled PTFE and M-recycled PTFE. In the D-recycled PTFE containing 50 wt% of the dispersion powder, large particles with size of about 50 μm were packed closely. The



large particles might be recycled PTFE particles surrounded by the dispersion powder particles, and though it was difficult to see in the SEM image, a fine fibrous structure was observed between the large particles, as shown in the portion circled in Fig. 4 (a). In the D-recycled PTFE containing 80 wt% of the dispersion powder, granular PTFE particles and a PTFE fibrous structure could be clearly discriminated and observed. In the fibrous structure portion, fibers of a few  $\mu\text{m}$  in diameter entangled with each other were seen. A short fibrous structure is observed on the surface of some the granular PTFE particles as shown in the portion circled in Fig. 4 (b). Since there was no fibrous structure on the recycled PTFE particles as shown in Fig. 1 (a), it is clear that the recycled PTFE particles were surrounded by the dispersion powder particles. On the other hand, the M-recycled PTFE consisted of spherical particles of a few  $\mu\text{m}$  in diameter, and the coagulated particles consisting of the spherical particles were observed. In the M-recycled PTFE, voids of a few  $\mu\text{m}$  were confirmed, and these were not seen with the D-recycled PTFE containing 50 wt% of the dispersion powder.

From the above results, the densification of the D-recycled PTFE and M-recycled PTFE is discussed as follows.

In the D-recycled PTFE containing 50 wt% or more of the dispersion powder, the adhesive dispersion powder particles surrounded the recycled PTFE particles as shown in Fig. 2 (a) and (b), and by compacting, the packing structure in which the dispersion powder particles formed the matrix and the recycled PTFE particles were embedded in the matrix, were formed. Therefore, the densification of the D-recycled PTFE depended on the densification of the dispersion powder particles, and scarcely affected by the recycled particles, the porosity reached 1% or less, which is almost the same level as that of the PTFE prepared from the dispersion powder only. That is, the D-recycled PTFE was completely densified. On the other hand, in the D-recycled PTFE powder mixtures containing less than 50 wt% of the dispersion powder, the dispersion powder particles could not sufficiently surround the recycled PTFE particles, and after compacting, the recycled PTFE particles contacted each other, and the contact increased as the content of the dispersion powder decreased. As a result, a three-dimensional skeleton structure was formed by the recycled PTFE particles and the fine dispersion powder particles entered the void. Therefore, the densification of the D-recycled PTFE depended on the densification between the recycled PTFE particles, and as the content of dispersion powder increased, the porosity decreased, but the porosity did not become near 0%.

In the M-recycled PTFE, on the other hand, the recycled PTFE particles coagulated during mixing and the granular molding powder were crushed, and the recycled PTFE particles

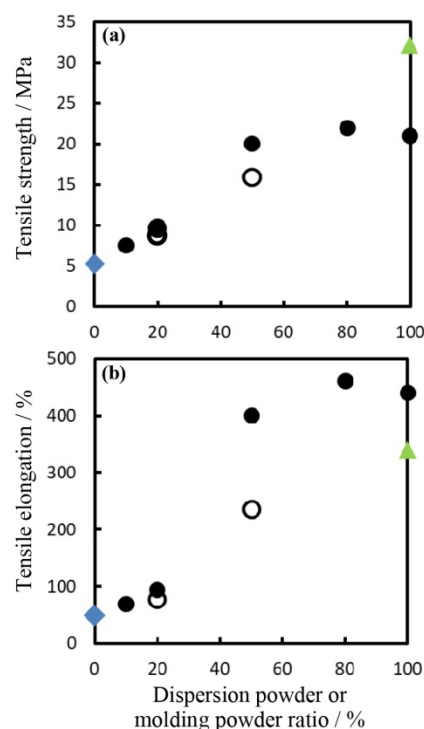


Fig. 5 (a) Tensile strength and (b) tensile elongation of sintered PTFE compacts.  $\blacklozenge$ : recycled PTFE,  $\bullet$ : recycled PTFE containing dispersion powder,  $\circ$ : recycled PTFE containing molding powder,  $\blacktriangle$ : virgin PTFE<sup>7)</sup>.

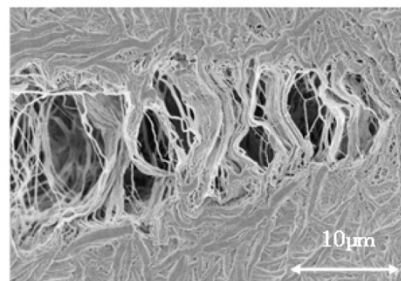


Fig. 6 FE-SEM images of recycled PTFE compacts containing 50 wt% dispersion powder.

and the molding powder particles, which were almost the same diameter, were uniformly mixed, as shown in Fig. 2 (c). Therefore, especially when the additive amount of the molding powder was less than 50 wt%, the structure, after compacting, is not such that the voids in the skeleton structure formed by large recycled PTFE particles were filled with small molding powder, and thus the packing ratio of the M-recycled PTFE was not improved. In addition, since the densification also depends on the densification between the recycled PTFE

particles, the M-recycled PTFE was not densified compared with the D-recycled PTFE.

### 3.3 Effects of the addition of dispersion powder

on the mechanical properties

Figure 5 shows the tensile strength and tensile elongation of the recycled PTFE, D-recycled PTFE and M-recycled PTFE. As the content of the dispersion powder increased, the tensile strength of the D-recycled PTFE was improved. When the content of the dispersion powder increased from 0% to 50 wt%, the tensile strength increased about 4 times from about 5 MPa to 21 MPa, and when the content became 50 wt% or more, the increase of the tensile strength was slight, and at a content of 80 wt% and 100 wt%, the tensile strength became about 23 MPa. Like the tensile strength, the tensile elongation also increased as the content of the dispersion powder increased. In particular, when the content of the dispersion powder increased from 20 wt% to 50 wt%, the tensile elongation rapidly increased, and at a content of 50 wt%, the tensile elongation was about 400%. When the content of the dispersion powder was further increased, the tensile elongation exhibited its highest value of about 460% at a content of 80 wt%, and at a content of 100 wt%, it decreased slightly to about 440%.

The above results show that the porosity of the D-recycled PTFE containing 50 wt% of the dispersion powder became almost 0% but its tensile strength was a value of about 90% of the mechanical strength of the PTFE fired body prepared from the dispersion powder only. The improvement of the remaining 10% may depend on the amount of the fibrous structure. When the content of the dispersion powder and the molding powder was the same, on the other hand, the M-recycled PTFE with high porosity had lower tensile strength than the D-recycled PTFE. This result agreed with the result in our previous report<sup>7)</sup> that the mechanical strength of the PTFE fired body was also affected by the porosity in addition to the existence of the fibrous structure. Furthermore, the dispersion powder became fibrous and was entangled with the recycled PTFE particles, which effectively decreased the porosity and also contributed to the improvement of the tensile strength.

Figure 6 shows FE-SEM image of cracking caused in the D-recycled PTFE containing 50 wt% of the dispersion powder. This D-recycled PTFE had a microstructure with fibers entangled with each other that was not observed in Fig. 4 (a). It is clear from this figure that a fibrous structure was formed in the D-recycled PTFE by adding the dispersion to the recycled PTFE. Since the diameter of the fibers was almost the same as that of the fibrous bundle consisting thin fibers which was formed through fine particles as shown in Fig. 1 (b), the fibrous structure was derived from the fibrous

structure of the dispersion powder particles, and as the fibrous structure surrounded the recycled PTFE particles, the densification was promoted and the mechanical strength was improved. By adding about 50 wt% of the dispersion powder having such fibrous structure, the mechanical strength of the D-recycled PTFE achieved about 90% of that of the PTFE fired body prepared from dispersion powder only, and By adding 80 wt% of the dispersion powder, the D-recycled PTFE exhibits almost an identical level of mechanical strength of that of the PTFE fired body prepared from dispersion powder only.

The tensile strength (about 20 MPa) of the PTFE fired body prepared from dispersion powder only is lower than the tensile strength (about 32 MPa) of the virgin PTFE presented in our previous report<sup>7)</sup>, but it is higher than the tensile strength (about 15 MPa) of the recycled PTFE with 0% porosity. Furthermore, the tensile elongation of the D-recycled PTFE containing 50 wt% of the dispersion powder became about 8 times that of the recycled PTFE, and the tensile elongation (about 440%) of the PTFE fired body prepared from dispersion powder only became larger than the tensile elongation (about 340%) of the virgin PTFE in our previous report<sup>7)</sup>. These results were caused by the phenomena that when the dispersion powder particles formed the matrix in the PTFE fired body received tensile stress, the fibers entangling with each other greatly expand as shown in Fig. 6 while the entangling fibers were separated by a relatively low stress.

As described above, we found that in the PTFE fired body were prepared using only a dispersion powder composed of thin fibers and fine particles shown in Fig. 1 (b), the fibers entangled with each other to form the fibrous structure, and a characteristic the PTFE fired body having larger tensile elongation and smaller tensile strength than that prepared using ordinary virgin PTFE was obtained. We also found that the tensile strength and tensile elongation of the PTFE fired body containing even 50 wt% of recycled PTFE did not decrease significantly, because the recycled PTFE particles were surrounded by the fibrous structure.

### 4 Conclusion

We found that the mechanical strength of the recycled PTFE could be increased by mixing a dispersion, an emulsifying liquid of PTFE, with the recycled PTFE powder. The mechanical strength of the recycled PTFE increased as the content of the dispersion powder increased. When the dispersion powder was 50 wt%, the pores of the recycled PTFE almost disappeared, and its tensile strength reached about 90% of that of the PTFE fired body prepared from the dispersion powder only, about 4 times that of the recycled PTFE compact. The PTFE fired body containing 50 wt% of

the dispersion powder had a densified structure in which pores were free and the recycled PTFE particles were surrounded by the fibrous dispersion powder particles and in which the fibrous dispersion powder particles entangled with each other. We found that this PTFE fired body was a characteristic PTFE having larger tensile elongation and smaller tensile strength than the PTFE fired body fabricated using virgin PTFE powder prepared by an ordinary suspension polymerization method.

In the future, we will conduct experiments to improve the dispersibility of the dispersion and investigate a method to increase the mechanical strength using a smaller amount of dispersion. Such a method would make it possible to adjust the mechanical strength of PTFE by changing the amount of the dispersion added and may be expected to contribute to an expansion in the use of recycled PTFE.

The authors wish to express their gratitude to Professor K. Domen of the School of Engineering at the University of Tokyo, and Professor S. Oishi and Professor S. Masuda of the Engineering Department at Shinshu University for their kind advice regarding our experimental plan and discussion of our analysis results.

#### Reference Literature

- 1) J.I. Kroschwitz, "Concise encyclopedia of polymer science and engineering", translated by I. Mita, pp. 681–683 (1994) Maruzen.
- 2) M. Kawauchi, "Fussojyushi Handbook", edited by T. Satokawa, pp. 93–147 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 3) R.S. Waritz, "An industrial approach to evaluation of pyrolysis and combustion hazards", *Environmental Health Perspectives*, Vol. 11, pp. 197–202 (1975).
- 4) C.M. Simon and W. Kaminsky, "Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis", *Polymer Degradation Stability*, Vol. 62, pp. 1–7 (1998).
- 5) "Fussojyushi Handbook Kaitei 11 han", edited by Japan Fluoropolymers Industry Association Kaitei 11 han Editorial Board, pp. 107–108 (2008) Japan Fluoropolymers Industry Association.
- 6) A.G. Buckens, "Some observations on the recycling of plastics and rubber", *Conservation & Recycling*, Vol. 1, pp. 247–271 (1977).
- 7) H. Kasuga, S. Itabashi, W. Kawamura and S. Mishima, "Influence of the Change in PTFE Powder Particle Morphology on the Mechanical Strength of PTFE Compacts by Recycling", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, in press.
- 8) T. Shimizu, "Fussojyushi Handbook", edited by T. Satokawa, pp. 29–33 (1990) Nikkan Kogyo Shimbun, Limited.
- 9) T. Satokawa, "Polytetrafluoroethylene dispersion", *Journal of Japan Society of Colour Material*, Vol. 48, pp. 509–516 (1975).
- 10) Y. Tani, H. Sekine, J. Shibata and Y. Kamimura, "Development of grinding wheels using fibrillation of fluororesin", *Seisan-Kenkyu*, Vol. 58, pp. 110–114 (2006).

## UNITED STATES PATENT OFFICE

2,230,654

## TETRAFLUOROETHYLENE POLYMERS

Roy J. Plunkett, Wilmington, Del., assignor to  
Kinetic Chemicals, Inc., Wilmington, Del., a cor-  
poration of Delaware

No Drawing. Application July 1, 1939,  
Serial No. 282,437

3 Claims. (Cl. 260-94)

A. This invention relates to new compositions of matter, being polymers of exceptional properties.

B. At the present time there are no totally satisfactory materials for handling certain corrosive agents, such as hydrofluoric acid, or for protecting workers against the fumes which arise from such reagents. Goggles having glass disks are attacked by the fumes, and shortly become unserviceable.

C. It is an object of the invention to provide a new composition of matter which is highly resistant to corrosive influences and to oxidation, and which can be molded and spun and put to a wide variety of uses where its peculiar properties would be advantageous.

D. The objects of the invention are accomplished by the compositions of matter which may be formed by the polymerization of tetrafluoroethylene. Other objects of the invention are accomplished by the process of polymerizing the fluoroethylene herein set forth.

E. I have discovered that tetrafluoroethylene will polymerize at ordinary temperatures when subjected to super-atmospheric pressure. I have also discovered that the rate of polymerization may be quickened by carrying out the polymerization under pressure in the presence of a catalyst. Furthermore, I have discovered that the polymerization of tetrafluoroethylene can be carried out advantageously in the presence of a solvent.

F. The following examples, which are summarized in the table, illustrate but do not limit the invention.

time the unpolymerized tetrafluoroethylene was removed, leaving a residue of 0.6 part of white solid polymer. The yield was 7.1% or a polymerization rate of 0.71% per day.

## Example II

Tetrafluoroethylene (7.3 parts) was placed in a container under pressure at 20° C. The yield of polymer after 21 days was 0.05 part or 0.64%.

## Example III

Tetrafluoroethylene (7.3 parts) was placed in a container with 0.1 part of zinc chloride, under pressure and maintained at a temperature of 20° C. The yield of polymer after 21 days was 0.1 part or 1.37%.

## Example IV

Tetrafluoroethylene (5.4 parts) was placed in a container with 0.1 part of silver nitrate, under pressure at 25° C. After three days the container was completely filled with spongy white polymer. This material was partially polymerized tetrafluoroethylene, and had a very high vapor pressure. Yield of completely polymerized material was 0.05 part or 0.93%.

## Example V

Tetrafluoroethylene (6.8 parts) was placed in a container with 0.1 part of silver nitrate under pressure at 25° C. The container was completely filled with partially and completely polymerized tetrafluoroethylene. Yield of completely polymerized product was 0.3 part or 4.4% in 10 days.

Table

Ex- ample	Parts C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	Time, days	Temp., °C.	Catalyst, and solvent for monomer	Yield, parts	Yield, percent
I.....	8.5	10	25	None.....	0.6	7.1
II.....	7.8	21	20	do.....	0.05	0.64
III.....	7.3	21	20	0.1 pt. ZnCl <sub>2</sub> .....	0.1	1.37
IV.....	5.4	3	25	0.1 pt. AgNO <sub>3</sub> .....	0.05	0.97
V.....	6.8	10	25	0.1 pt. AgNO <sub>3</sub> .....	0.3	4.4
VI.....	7.0	21	25	0.1 pt. AgNO <sub>3</sub> .....	2.3	33
VII.....	4.0	.....	25	0.1 pt. AgNO <sub>3</sub> , 2.5 methyl alcohol.....	Jelly	.....
VIII.....	4.5	3	25	0.1 pt. AgNO <sub>3</sub> , 2.2 methyl alcohol.....	1.3	29
IX.....	7.4	.....	25	0.1 pt. AgNO <sub>3</sub> , 3.3 methyl alcohol.....	2.0	27
X.....	8.8	21	25	0.1 benzoyl perox.....	0.05	0.57
XI.....	3.5	.....	50	None.....	.....	.....

## Example I

Tetrafluoroethylene (8.5 parts) was placed in a steel cylinder under pressure and allowed to stand for 10 days at 25° C. At the end of this

## Example VI

Tetrafluoroethylene (7 parts) and 0.1 part silver nitrate were placed in a container under

pressure at a temperature of 25° C. for 21 days. The yield of polymer was 2.3 parts or 33%.

*Example VII*

5 Tetrafluoroethylene (4.0 parts) was placed in a container under pressure with 0.1 part silver nitrate and 2.5 parts methyl alcohol, and maintained at 25° C. After a short period a jelly like polymer was formed.

*Example VIII*

10 Tetrafluoroethylene (4.5 parts) was placed in a container with 0.1 part silver nitrate and 2.2 parts of methyl alcohol under pressure at 25° C. Polymerization began immediately with the formation of a jelly like mass. In three days this had solidified to a brown powder which had properties similar to those of the white polymer. The yield was 1.3 parts or 29%.

*Example IX*

20 Tetrafluoroethylene (7.4 parts) was placed in a container with 0.1 part of silver nitrate and 3.3 parts of methyl alcohol under pressure at 25° C. The yield of the brown polymer was 2.0 parts or 27%.

*Example X*

30 Tetrafluoroethylene (8.8 parts) was placed in a container with 0.1 part of benzoyl peroxide under pressure at 25° C. The yield of polymer after 21 days was 0.05 part or 0.57%.

*Example XI*

35 Tetrafluoroethylene (3.5 parts) was placed in a container under pressure at 50° C. Polymerization in this case was more rapid than at lower temperatures.

40 G. Reaction is not limited to temperature, although the rate of polymerization at temperatures as low as -80° C. is slow. The rate increases with the temperature and this factor may be used to produce higher yields in shorter times. In general, it may be stated that the

temperatures and pressures to be employed are limited only by the economics of the process.

H. The polymers of tetrafluoroethylene are white or brown powders or jellies, which are insoluble in the usual solvents and are inert to the usual chemical reagents. These polymers become incandescent in the presence of a flame but do not burn when the flame is removed, and melt only at red heat. The polymers are insoluble in hot or cold water, acetone, ether, petroleum ether, ethyl alcohol, iso-amyl alcohol, carbon tetrachloride,  $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ , dichlorobenzene, ethyl acetate, pyridine, nitrobenzene, 30% NaOH, petroleum oil, glacial acetic acid, concentrated sulfuric acid and concentrated nitric acid.

I. The inertness of this polymer to chemical reagents, its insolubility, and its resistance to heat and to fire make its use desirable in many places. By the use of sufficiently high pressure and temperature it can be molded into articles which are relatively clear and colorless. Such articles are laboratory apparatus for handling corrosive reagents, disks for goggles used in corrosive atmospheres, such as those which pervade certain chemical plants, and the material may be extruded into fibers which can be used in the manufacture of heat-resistant clothing and the like.

J. As many apparently widely different embodiments of this invention may be made without departing from the spirit and scope thereof, it is to be understood that I do not limit myself to the specific embodiments thereof except as defined in the appended claims.

I claim:

1. Polymerized tetrafluoroethylene.
2. The process of polymerizing tetrafluoroethylene which comprises subjecting it to super-atmospheric pressure.
3. The process of polymerizing tetrafluoroethylene which comprises subjecting it to super-atmospheric pressure in the presence of a catalyst.

ROY J. PLUNKETT.



# 明細書

米国特許第 2,230,654 号

特許日： 1941 年 2 月 4 日

発明の名称：テトラフルオロエチレン重合体類

発明者：ロイ・J・プランケット、デラウェア州ウィルミントン

譲渡先：カインティック・ケミカルズ社、デラウェア州ウィルミントン、デラウェア州設立企業

出願日：1939 年 7 月 1 日

出願番号：Serial No. 282,437

## 【技術分野】

A. 本発明は、並外れた性状の重合体類である新規組成物類に関する。

B. 現在、フッ化水素酸のようなある種の腐食剤を処理したり、このような試薬から生ずる煙霧に対し作業員を保護したりするための、完全に満足できる材料はない。ガラス板を取り付けたゴーグルは、煙霧の攻撃を受けて、短期間に役に立たなくなる。

## 【発明の目的】

C. 本発明の目的は、腐食の影響と酸化に対して高耐性であり、また成形と紡績が可能であり、その特異な性状が有利となる広範囲の用途に使用できるような、新しい組成物を提供するにある。

D. 本発明の目的は、テトラフルオロエチレンの重合によって成形されるような組成物により達成される。本発明のその他の目的は、本明細書で説明されているフルオロエチレンの重合法によって達成される。

E. 本発明者は、テトラフルオロエチレンが過圧にかけられた時に、常温で重合することを発見した。また本発明者は、触媒の存在下、圧力をかけて重合を行なうことにより、重合速度が速くなることを発見した。さらに本発明者は、触媒の存在下に、テトラフルオロエチレンの重合を有利に実施できることを発見した。

## 【実施例】

F. 表にまとめた以下の実施例は、本発明を例示しているが、これを制限するものではない。

実施例	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> 、 (部)	時間 (日)	温度、 (°C)	触媒とモノマー溶剤	収率、 (部)	収率、 (%)
I	8.5	10	25	なし	0.6	7.1
II	7.8	21	20	同上	0.05	0.64
III	7.3	21	20	0.1% ZnCl <sub>2</sub>	0.1	1.37
IV	5.4	3	25	0.1% AgNO <sub>3</sub>	0.05	0.97
V	6.8	10	25	0.1% AgNO <sub>3</sub>	0.3	4.4
VI	7.0	21	25	0.1% AgNO <sub>3</sub>	2.3	33
VII	4.0	--	25	0.1% AgNO <sub>3</sub> 、2.5 メチルアルコール 0.1% AgNO <sub>3</sub> 、2.2 メチルアルコール	ゼリー	
VIII	4.5	3	25	0.1% AgNO <sub>3</sub> 、3.3 メチルアルコール 0.1% 過酸化ベンゾイル	1.3	29
IX	7.4	--	25	なし	2.0	27
X	8.8	21	25		0.05	0.57
XI	3.5	--	50		--	--

#### 実施例 I

テトラフルオロエチレン（8.5 部）を鋼鉄製シリリンダーに圧力下に入れて、25℃で 10 日間保持した。この期間後、重合されないテトラフルオロエチレンを除去すると、白色固体の重合体 0.6 部の残留物が残った。収率は 7.1%、ないし重合速度は 1 日当たり 0.71%であった。

#### 実施例 II

テトラフルオロエチレン（7.8 部）を 20℃で圧力下にシリリンダーに入れた。21 日後の重合体収率は 0.05 部ないし 0.64%であった。

#### 実施例 III

テトラフルオロエチレン（7.3 部）を塩化亜鉛 0.1 部とともに、圧力下に容器に入れ、20℃の温度に維持した。21 日後の重合体収率は 0.1 部ないし 1.37%であった。

#### 実施例 IV

テトラフルオロエチレン（5.4 部）を硝酸銀 0.1 部とともに、25℃で圧力下に容器に入れた。3 日後、容器はスポンジ状の白い重合体で完全に一杯になった。この材料は部分的に重合されたテトラフルオロエチレンであり、非常に高い蒸気圧を有していた。完全重合された材料の収率は 0.05 部ないし 0.93%であった。

#### 実施例 V

テトラフルオロエチレン（6.8 部）を硝酸銀 0.1 部とともに、25℃で圧力下に容器に入れた。容器は、部分的および完全に重合されたテトラフルオロエチレンで一杯になった。完全重合された生成物の収率は、10 日間で 0.3 部ないし 4.4%であった。

#### 実施例 VI

テトラフルオロエチレン（7 部）と硝酸銀（0.1 部）とを、25℃で圧力下に 21 日間、容器に入れた。重合体収率は 2.3 部ないし 33%であった。

#### 実施例 VII

テトラフルオロエチレン（4.0 部）を硝酸銀（0.1 部）およびメチルアルコール（2.5 部）とともに、圧力下に容器に入れて、25℃に保持した。短期間後、ゼリー状の重合体が形成された。

#### 実施例 VIII

テトラフルオロエチレン（4.5 部）を硝酸銀（0.1 部）およびメチルアルコール（2.2 部）とともに、25℃で圧力下に容器に入れた。重合が直ちに始まり、ゼリー状の塊が形成された。3 日のうちに固

化して茶色の粉末になり、これは白色重合体のものと同様な性状を有していた。収率は 1.3 部ないし 29%であった。

#### 実施例 IX

テトラフルオロエチレン（7.4 部）を硝酸銀（0.1 部）およびメチルアルコール（3.3 部）とともに、25℃で圧力下に容器に入れた。茶色の重合体の収率は 2.0 部ないし 27%であった。

#### 実施例 X

テトラフルオロエチレン（8.8 部）を過酸化ベンゾイル（0.1 部）とともに、25℃で圧力下に容器に入れた。21 日後、重合体収率は 0.05 部ないし 0.57%であった。

#### 実施例 XI

テトラフルオロエチレン（3.5 部）を 50℃で圧力下に容器に入れた。この事例での重合は低温よりも急速であった。

#### 【考察】

G. 反応は温度に制限されないが、-80℃ほどの低温では重合速度は遅い。速度は温度とともに増加し、この要因はより短期間により高い収率をもたらすために利用できる。概して、利用される温度と圧力はこの方法の経済性によってのみ制限される。

H. テトラフルオロエチレンの重合体類は白色ないし茶色の粉末またはゼリー状であり、これらは通常の溶媒中で不溶性であり、通常の化学試薬に対して不活性である。これらの重合体類は火炎の存在下に白熱するが、火炎を取り除くと燃焼せず、赤熱温度で融解するのみである。重合体類は湯や冷水、アセトン、エーテル、石油エーテル、エチルアルコール、イソアミルアルコール、四塩化炭素、 $C_2F_3Cl_3$ 、ジクロロベンゼン、酢酸エチル、ピリジン、ニトロベンゼン、30%NaOH、石油、氷酢酸、濃硫酸、および濃硝酸に不溶である。

I. 化学試薬に対するこの重合体の不活性、その不溶性、および加熱・火炎耐性は、多くの場所でその使用を望ましいものとしている。十分な高圧高温の使用により、比較的透明で無色の物品に成形できる。このような物品は、腐食性の試薬を取り扱うための実験器具、ある種の化学プラントに充填するものなどの腐食性雰囲気で使用されるゴーグル用のディスクなどであり、またこの材料をファイバーに押出し成型し、耐熱性衣類などの製造に使用できる。

J. 本発明の多くの、非常に異なる態様は、その精神と範囲を逸脱せずになしうるものであるが、本発明者は添付の請求の範囲に定義されている場合を除いて、その特定の態様に限定することを意図してはいない。

【請求の範囲】

1. 重合テトラフルオロエチレン。

2. テトラフルオロエチレンを過圧にかけることを含めてなる、テトラフルオロエチレンの重合法。

3. 触媒の存在下にテトラフルオロエチレンを過圧にかけることを含めてなる、テトラフルオロエチレンの重合法。

ロイ・J・ブランケット

## 特別寄稿への謝辞

学術論文で得られた成果を早くマーケットに適用させることが大事なときになってきている。

本博士論文の完成に際して、日本のものづくり最後の砦である素材ビジネスをグローバルマーケットで拡大していくために、リサイクル法も含めた素材ブランディングによる新規ビジネスの可能性について、国家、経済、芸術の3つのカテゴリーより特別寄稿をいただいた。

それぞれの分野を代表する方々の観点から、本論文の意義と今後のPTFEリサイクルやBLANC BIJOUへの展望を客観的に評価いただいたこと、改めて3名様に心より御礼を申し上げます。

北畑 隆生 様「春日秀之氏のPTFEリサイクルに関する研究成果に期待する」

百年経営の会 会長  
株式会社 神戸製鋼所 取締役会議長  
元経済産業事務次官

出井 伸之 様「素材のブランディングとリサイクルの必要性」

クオインタムリープ株式会社 代表取締役ファウンダー&CEO  
元ソニー株式会社 会長兼グループCEO

南條 史生 様「BLANC BIJOUのアート分野における可能性について」

森美術館館長

## 特別寄稿

### 春日秀之氏の PTFE リサイクルに関する研究成果に期待する

北畑 隆生

百年経営の会 会長  
株式会社 神戸製鋼所 取締役会議長  
元経済産業事務次官

春日秀之氏の **PTFE** リサイクルに関する研究は、研究レベルが高い水準にあることに加え、その成果は、資源小国日本の資源制約、環境対策、新事業創生など政策課題解決に繋がる大きな意義を有するものである。

**PTFE** の原料となる蛍石は我が国ではほとんど産出されず、世界的にも特定地域に偏在する稀少資源である。他方 **PTFE** は、我が国ハイテク企業に不可欠な基礎原材料である。

**PTFE** 製品製造の過程で生ずる切削くずや不要になった製品は、リサイクルができないため、未利用なまま大部分が廃棄埋立されていた。春日氏は、**PTFE** リサイクル製品の強度不足が用途を限定している原因と考え、新しいリサイクル方法を発見し、得られるリサイクル材の強度の関係について研究を進めた。その研究成果の実用化が進めば、稀少な資源である蛍石、**PTFE** のリサイクル利用が進み、資源小国日本の経済安全保障にも資することとなる。このような意味で、春日氏の研究は誠に意義の高いものとする。

春日氏は、研究者であると同時に実業家でもある。明治 29 年（1896 年）に長野の麻問屋として創業し、**PTFE** のメーカーとして発展したニッキフロンの

創業一族の直系 4 代目として代表に就任した際、PTFE の美しい素材としての価値は貴重であり、芸術や装飾品分野での潜在的需要があると考え、最終消費者を対象とする PTFE ブランド「BLANC BIJOU」をパリで設立した。百年を超える伝統企業による新分野開拓、BtoB 企業から BtoC 企業への転身という観点から、春日氏の実業家としての慧眼、力量は、高く評価されるべきである。

また、春日氏自身で創業した企業「hide kasuga 1896」は、日本が開発した新素材である炭素繊維のファッション商品化にも取り組んでいる。ともすれば工業原材料として捉えられがちな PTFE や炭素繊維を消費財、ファッション材料と考える春日氏の発想は、他の実業家が及ばない優れたものである。

私は、百年経営の会会長として、世界の半数以上が日本に存在する長寿企業の優れた点を分析、研究し、その成果を内外に発信する事業を推進している。取引先や従業員を大切にし、短期的な利益よりも長期的な企業の存続を重視することがその特色であるが、伝統的な商品や技術を守り続けるだけでは企業は発展しない。伝統的な商品や技術を大切にしつつ、経済、社会の変化を先取りして新事業開発に成功した長寿企業は、大きく成長する。そのような観点から見ても、春日氏の取り組みは、模範的なものと言える。優れた事業家でもある春日氏が、信州大学の高い水準の研究指導を受けて纏めた研究成果を元に事業化に取り組めば、大学発の新規事業として成功する確度も高いものとする。

## 特別寄稿

### 素材のブランディングとリサイクルの必要性

出井 伸之

クオインタムリープ株式会社 代表取締役ファウンダー&CEO  
元ソニー株式会社 会長兼グループ CEO

「素材をブランディングすることで高付加価値素材を創出する」と言う企業理念に共感し、昨年 2017 年から春日さんが代表を務める hide kasuga 1896 の顧問としてお付き合いしています。

この度の博士論文テーマ「PTFE マテリアルリサイクルスキーム」には二つの意義があると思います。

一つ目は、BLANC BIJOU の素材としての魅力。

まず手にとってみて、触り心地の良さに驚きました。この滑らかな質感はどこか温かみがあり、心地よさと安らぎを感じますが、この点に素材の特徴があります。テクノロジーの進化によって、ロボットが工業用から消費者にとっても身近な存在になる場合、そこには BLANC BIJOU のような素材が貴重になるでしょう。また、今後さらに発展する医療分野における展開にも期待しています。

二つ目は、素材のリサイクルという社会的責任。

PTFE マテリアルリサイクルスキームは、希少資源である蛍石を原料として生成される PTFE 樹脂のリサイクル方法ですが、これは日本のみならず世界的にも大変意義のある取り組みです。なぜなら、限りある資源の有効活用は、製

造に携わる企業だけでなく、全ての人が考えなくてはならないテーマだからです。

その上で、ものづくり企業が率先して担う社会的責任という側面からも、このスキームは大変価値のあるものです。

このように大変ユニークな製造方法により生成される **BLANC BIJOU** は、まさに「素材のブランディング」として、これからの実用化に大いに期待をしております。



## 特別寄稿

### BLANC BIJOU のアート分野における可能性について

南條 史生  
森美術館館長

BLANC BIJOU という素材について 2012 年にその特質を紹介され、その時から展開を見てきた。美術分野において白い素材は伝統的に大理石が使われてきたが、大理石だと純白のものはなかなか得られないうえに重く、扱いが難しい。しかし BLANC BIJOU は、絹のようにきめ細かい純白を半永久的に保ち、なおかつ温かみと柔らかさをもっている。そのために当初、私は人体彫刻に適用したら、これまでなかったような風合いを持つ作品が出来るのではないかと考えた。一方でこの素材のいくつかの限界——廃材を生み出すこと、リサイクルが困難なことがネックになりそうだとも考えていた。

しかし技術の進歩は、その懸念を払拭してくれたようである。今、この廃材の棄却部分の二次使用が可能になったと言うことを聞き、この素材のアートにおける使用の可能性がより高くなったと感じている。それはアートに必要なのは、強度でなく可塑性であるからだ。

BLANC BIJOU は、今後数人のアーティスト、デザイナーを招待し、この素材が創造活動にどのようなインスピレーションを与えるか、探求しようとしている。実作するいちクリエイターの意見や発案を取り入れれば、芸術素材としてのポテンシャルが具体的に見えてくるだろう。こうしたユニークな開発手法

と活動は、BLANC BIJOU の価値を単なる工業素材から、芸術素材へと拡張する。それがおそらく BLANC BIJOU のブランド性を担保し、今後より幅広い展開へとつながることになるだろう。

今日、アートは技術革新の多様な影響を受けている。BLANC BIJOU の新たな展開は、創造的な芸術表現の可能性に新たな 1 ページを付け加えるだろう。

## 謝辞

東京大学大学院工学系研究科 堂免一成教授および信州大学工学部 大石修治教授と樽田誠一教授には、実験計画や分析結果の考察など様々な場面でご助言いただいた。筆者ら一同御礼申し上げます。

博士学位論文の審査を厳正に行っていただいた、信州大学工学部 手嶋勝弥教授、錦織広昌教授、酒井俊郎教授には深く感謝申し上げます。

2009年に博士課程の入学に際して、元信州大学学長の小宮山淳氏および山沢清人氏（入学時の学長）には、多大なるご助言と激励をいただいたことに深謝する。

長年に亘り、有機化学の分野でご指導を賜り、博士学位論文の外部審査員を務めていただいた産業技術総合研究所の主任研究員 藤田賢一氏には、心より御礼を申し上げます。

本研究の博士論文作成に際して、異なる視点で貴重な助言をいただいた京都大学大学院教授 阿部竜氏、明治大学准教授 橋本健二氏、ソニー株式会社の学術情報学博士 袖山慶直氏には心より御礼を申し上げます。

2012年にパリで開催されたメゾン・エ・オブジェにて BLANC BIJOU がハイライトマテリアルに選出された際、日本政府として BLANC BIJOU を日本のものづくりの感性価値としての発信と捉え、このようなブランド発表において公邸を使用する実績がなかったパリ日本大使公邸におけるレセプションパーティ開催に至るまで多大なるご尽力をいただいた当時の故小松一郎大使（2013年；内閣法制局長官；2014年逝去）をはじめとする外務省の現国連日本政府代表部；岸守一氏（当時；外務省大臣官房広報文化外交戦略課首席事務官）、経済産業省の米村猛氏に対して厚く深謝する。

2012 年に BLANC BIJOU をパリで発表以来、新しいアート素材としていち早く認知し、世界のアーティスト、デザイナーに対してご紹介を賜った美術評論家の第一人者である森美術館長 南條史生氏には、深く感謝する。

2012 年に BLANC BIJOU の発表の直後、新規市場を創出し、長野へ新しいものづくりを還流するために NiKKi Fron 株式会社から独立し、hide kasuga 1896 を創業する際に、沢山の方々にご支援いただいたことを改めて御礼を申し上げます。

家業の NiKKi Fron 株式会社の代表取締役会長の春日英廣氏、代表取締役社長の春日孝之氏には、小生が 2009 年に NiKKi Fron 株式会社の代表取締役社長に就任し、その後同年に開発型企業を目指すべく、信州大学工学部博士課程に入学することに賛同し、応援していただいたことに心より感謝する。

NiKKi Fron 株式会社代表取締役社長を務めた 2009 年 5 月から 2012 年 3 月に開発技術部部長を兼務していた期間、本研究を PTFE 加工メーカーの責務として開発テーマに掲げ、小生の指揮のもと一緒になって実験に取り組んでいただいたエンジニアの皆様には深く感謝する。

PTFE リサイクルが、業界で遅れていた原因のひとつに、PTFE リサイクル焼成体の強度がバージン PTFE 焼成体に比べて低下するため、既存の工業分野へ適用することができなかったことを踏まえて、強度がバージン PTFE 焼成体と同等に必要とされない分野の市場開発として、PTFE の意匠性、感性的な価値に注目してつくりあげられたブランドが BLANC BIJOU である。

そして、その BLANC BIJOU の製造元であり、ブランドの発信元である NiKKi Fron 株式会社敷地内に、BLANC BIJOU の世界観を体感できる空間として、the NiKKi Fron park（2012 年グッドデザイン賞受賞；人と自然とファクトリーの調和がコンセプト）を 2011 年 12 月に完成するに至り、小生の考案監督のもと建

設に携わった株式会社越前屋（創業 1903 年）の土井零視氏、有限会社六川タンス店（創業 1896 年）の六川信久氏、日本ブランド政策株式会社の炭本直彦氏、完成式典を取り仕切ったビートニクの山田旭氏に深く感謝する。

2012 年の hide kasuga 1896 の創業から現在に亘り、さまざまなご協力をしていただいた、笹川日仏財団理事長の富永重厚氏をはじめとする hide kasuga 1896 歴代役員の皆様、現役員の皆様、顧問の皆様には心より感謝申し上げます。

2012 年にパリでの BLANC BIJOU 発表の際に、東京商工会議所から特別な使節団を率いていただいた元東京商工会議所常務理事 故岡部義裕氏（2015 年逝去）には、心より深謝する。

本研究の博士論文作成に際して、hide kasuga 1896 株式会社の発展のため、親身になって手伝っていただいた役員 関信一氏、執行役員 徳元太氏、そして、その間、監査役として財務を監督していただいた会計士の石島慎二郎氏には、心から感謝する。

1997 年から 2 年間を過ごした東京工業大学大学院 資源化学研究所から現在に至るまで長年に亘り公私ともに、身をもって新しい分野へ挑戦をし続けることをご教授いただき、小生の新規事業創出において、技術顧問として学術的かつ独創的なサポートを賜っている東京大学大学院教授 堂免一成氏には心より深謝する。

奇遇にも、PTFE がデュポンのロイ・J・プランケット博士（Roy J. Plunkett, 1910 年～1994 年）により 1938 年に発見されてから 80 年を迎える 2018 年に、人類が生み出した最高峰の素材 PTFE のリサイクル方法と PTFE の新規市場としてラグジュアリーコンシューマーブランド；BLANC BIJOU の事業化に成功したことについてまとめあげることができたことに心より感謝し、プランケット博士の多大なる偉業に敬意を表する。

最後に、2009 年入学から 9 年間に亘り、途中、hide kasuga 1896 を創業してから軌道に乗せるまでの間、休学と復学を繰り返すことになったが、最長在学期間満了をもって学位取得に至るまで、諦めずに常に励ましていただき、親身にご指導いただいた担当教官の樽田誠一先生といつも温かく励ましていただいた家族一同と応援してくださった親族には、心より深謝する。

## 本論文に関係する研究実績等

### 1. 査読付き学術論文；

#### 1) 「材料」 Vol.67, No.6, pp.626-631

タイトル：再生利用による PTFE 粉末粒子形態の変化が PTFE 成形物の機械強度に与える影響

著者名：春日秀之,板橋 聡,川村 渉,三島彰司

#### 2) 「材料」 Vol.68, No.1 掲載予定

タイトル：リサイクル PTFE 焼成体の組織構造と機械強度に与える乳化重合 PTFE 粉末添加の影響

著者名：春日秀之,板橋 聡,川村 渉,三島彰司

3) Shunsuke Isogai, Anke Xiong, Wataru Kawamura, Satoshi Itabashi, Hideyuki Kasuga, Kazuhiko Maeda, Tsutomu Minegishi, Jun Kubota and Kazunari Domen, “Composite of  $Rh_yCr_{2-y}O_3/(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$  Photocatalysts with Hydrophobic Polytetrafluoroethylene (PTFE) Membranes for the Fabrication of Novel Reaction Sites for Water Vapor Splitting Under Visible Light”, Catalysis Letters, February 2013, Volume 143, Issue 2, pp 150–153.

### 2. 国内学会発表；

1) 平成 23 年（2011 年）11 月 5 日 中部化学関係学協会支部連合協議会主催学会；中部化学関係学協会支部連合秋季大会  
場所；信州大学工学部

テーマ；PTFE 成形物の粉碎再成形処理に伴う物性変化

春日秀之、板橋聡、川村渉、三島彰司

2) 平成 25 年（2013 年）10 月 25 日 一般社団法人強化プラスチック協会主催  
学会；58th FRP CON-EX2013 講演会

場所；金沢工業大学

テーマ；熱可塑性樹脂とカーボン繊維の FRP シートにおける製造条件と感性的  
変化の関係

春日秀之、岩田光出



### 3. 主な国内外の講演実績；

1) 平成 21 年（2009 年） フッ素樹脂講習会 フッ素樹脂工業会主催

第 63 回フッ素樹脂講習会

場所；三井物産株式会社

講演テーマ；フッ素樹脂の新規素材開発とその適用化

① PTFE をベースとした新規複合素材の開発

② ヒューマノイドロボットの関節及び外装部材への適用化技術

③ 結晶化度の制御による機械強度及び摺動特性の最適化

NiKKi Fron 株式会社 代表取締役社長 春日秀之

2) 平成 22 年（2010 年） 信州大学経済学部主催

場所；信州大学松本キャンパス

講義内容；経営者と企業 第一回講義 NiKKi Fron 株式会社

講義テーマ；次世代ビジネスへの挑戦

NiKKi Fron 株式会社 代表取締役社長 春日秀之

3) 平成 22 年（2010 年）7 月 13 日 全国能率大会 全国能率協会主催

場所；アルカディア市ヶ谷

講演会テーマ；次なる成長戦略を模索する

日本の将来と力点は何か。

講演テーマ；研究開発型企業をめざす 長野の地から独自性のあるものづくり

をめざす

NiKKi Fron 株式会社 代表取締役社長 春日秀之

4) 平成 24 年（2012 年）10 月 3 日 日本政府外務省&フランス政府外務省 共催

場所；Fine Art Asia 2012 香港コンベンションセンター

講演テーマ；日本のものづくりの魅力 【BLANC BIJOU】

外務省特別派遣講師；NiKKi Fron 副会長 兼 BLANC BIJOU 創業者 春日秀之

5) 平成 25 年（2013 年）3 月 1 日 名古屋商工会議所

場所；名古屋商工会議所

講演テーマ；感性素材としてのカーボンビジネスの可能性

hide kasuga 1896 代表取締役社長 春日秀之

6) 平成 25 年（2013 年）7 月 3 日 岐阜大学

場所；岐阜大学サテライトキャンパス

講演テーマ：カーボンビジネスの事業化構想と高付加価値商品開発のためのブランディング戦略

hide kasuga 1896 代表取締役社長 春日秀之

7) 平成 27 年（2015 年）2 月 東京商工会議所、興産信用金庫共催

後継者育成塾 講師

場所；興産信用金庫 神田本店

hide kasuga 1896 代表取締役社長 春日秀之

8) 平成 28 年（2016 年）11 月、2017 年 2 月、2017 年 11 月、2018 年 2 月

長野県信用組合（けんしん）主催

後継者育成塾 講師

場所；長野、岡谷、松本、伊那のけんしん関係施設

#### 4. 受賞歴；

1) 2012 年 1 月 メゾン・エ・オブジェ ハイライトマテリアル（グランプリ受賞）

パリ主催者 SAFI より特別招待展示

場所；パリ

受賞企業・ブランド；BLANC BIJOU PARIS

BLANC BIJOU 創業者兼代表取締役社長 春日秀之

1 月 21 日 パリ日本大使公邸にて、日本政府と BLANC BIJOU 共催によるレセプションを開催

2) 2012 年度 7 月 グッドデザイン受賞

受賞対象名；NiKKi Fron ブランディングにおける建築群

分類；産業領域のための空間・建築・施設

企画・考案；hide kasuga 1896 代表取締役社長 春日秀之

アートディレクション；日本ブランド政策株式会社

3) 2017 年 11 月 東京都経営革新優秀賞【奨励賞】受賞

hide kasuga 1896 代表取締役社長 春日秀之

## 5. 主な掲載歴；

1) 2015 年版 ものづくり白書 第1章 我が国ものづくり産業が直面する課題と展望

経済産業省、厚生労働省、文部科学省 編 143P

コラム；自動車や半導体で使われていた工業材料を『感性素材 BLANC BIJOU 』としてフランスでブランド化、日本の素材力で新たな市場を開拓

対象；NiKKi Fron・hide kasuga 1896

2) 2014 年 7 月 26 日 読売新聞朝刊 2 面【顔】に掲載

見出し；フッ素樹脂製の作品を【日本ブランド】として発信する

BLANC BIJOU 創業者兼代表取締役社長 春日秀之

3) 2011 年 6 月 24 日 1903 年創業の香港発行の日刊英字新聞

South China Morning Post “special report”

Title; Broadening polymer applications to the consumer

NiKKi Fron president; Hideyuki Kasuga

**6. 主な公職；**

東京商工会議所 国際経済委員会 委員

東京商工会議所 中小企業国際展開推進委員会 委員

東京商工会議所千代田支部 工業分科会 副分科会長

日刊工業新聞社主宰 100 年経営の会 理事

パリ商工会議所管轄 日仏経済交流委員会 会員

日刊工業新聞社主宰 長野産業人クラブ副会長

7. 特許；

1)第4章のディスパージョン添加によるリサイクル PTFE 焼成体の強度向上  
について特許出願中

特許出願番号；「特願 2018-118174」

## 編集後記

### 川上と川下の往来が、日本のものづくりの次のステージをつくる

本研究を行うことになったのは、NiKKi Fron の主力事業の素材“PTFE”との関わりがきっかけだった。PTFE の原材料である蛍石は有限な資源なのだが、リサイクルが難しいために埋立処理されているのが実情だ。長年にわたり“資源と環境”の研究課題に取り組んできた私は、蛍石が底を突く前に、製造・使用されたのち埋立処理されてしまう PTFE が新しいリサイクル方法によって、生まれ変わることを使命として胸に抱いていた。

従来の研究者や技術者は、バージン PTFE と同等の強度を求め、リサイクル研究に取り組んできた経緯があった。だが、私は少なくともバージン PTFE の半分以上の強度が得られれば、強度を必要としない分野への適用や、特性が変わらない部分に注力した適用が可能であることを念頭に置いて研究に取り組んだ。

2006 年に NiKKi Fron に入社するまで、私はフランスを中心とした欧州を拠点に、適用開発のエンジニアをしていた。その際、欧州のエンジニアがマーケットと非常に近い距離におり、マーケットを観察しながら、研究課題の選定やテーマの軌道修正を行っていたことが、私の目には新鮮に映った。

当時、私は自動車部品のコアパーツの開発に携わっていた。仲間の欧州のエンジニアは自分が開発した部品を装着して、通勤中に性能を試していた。ところが、その後、帰国して、同様な実験は日本の場合、公道では法的に行えないことが分かった。



いわば、欧州では開発に費やす時間が、日本の半分で済んでしまう。さらに、彼らはトレンドを体感、予測して研究開発をするため、オンタイムで市場に受け入れられるプロダクトをマーケット投入できるといえる。

つまり、日本で産業構造の表現に使われる“川上”と“川下”の境界が欧州にはない。エンジニアは、マーケットにも精通している。加えて業界の境もない。また、彼らは仕事が終われば、さっさと家に帰り、家族との夕食が待っている。夏の日が長いときには、いろいろな仕事をもった人々が公園やジムに集まって、一緒になってスポーツを楽しんだり、街のカフェやバーで、他愛のない話で盛り上がって立ち飲みをしている光景が多く見られる。

私の現在の開発スタイルは、まさに欧州での駐在時代に刷り込まれた。

NiKKi Fron に入ってから、PTFE のマーケットの現状把握に 3 年間は従事し、その後、2009 年にリセッションがきっかけとなり、予定よりも早く、代表に就任した。その時に掲げた経営ビジョンが「自立型経営」だった。

これからは、小さくても自社のブランドで勝負するマーケットをもつことが大事と考え、2008 年に由縁のある NiKKi に、開拓を意味する Frontier を融合させて、“NiKKi Fron”という自社ブランドを商標登録した。2011 年には、1944 年以来の社名“日本機材”から「NiKKi Fron」に変更し、現在に至る。

中小企業は、一般に大企業からの注文を受け、相手先のブランドで製造する下請け型が多い。長野県は、特に下請け型の多い県であり、残念ながら利益が少なく、付加価値率が低い県でもあった。しかし、私は物心ついた頃から、これからの時代は、自身でマーケットを創出していく事業創出型のスタイルを既存事業にプラスアルファすることが必要だと感じていた。それゆえに、私は徹

底的にマーケットを分析して、ニーズに合ったものづくりを能動的に行い、提案型のスタイルへの転換を図っていった。

その過程で始めた研究が、本論文テーマ「廃棄 PTFE のリサイクル方法の確立」であった。業界的には永遠のテーマであるが、実用性があるリサイクル方法は存在しなかったのだ。実際のマーケットは、非常に高い純度の PTFE が求められるハイエンドばかり注視してきたが、純度や強度が求められない様々な分野があることは分かっていた。

一方、リセセッションがきっかけになり、家業のリソースを最大限活用する目的で、非常に高い純度の PTFE の特性を生かした新しい適用分野の創造を始めた。この素材の感性的な価値の創出を世界で初めて志向したのだ。それが 2009 年、パリでの PTFE ブランド“BLANC BIJOU”の創業である。“BLANC BIJOU”は、視覚的、触覚的な価値にフォーカスしており、永遠の白さと独特の手触りをブランドの最大の特徴にしている。アート、テーブルウェア、ジュエリーを展開しており、この分野も、強度が求められない PTFE の新しい用途である。

2018 年、リセセッションから 10 年が経ち、それがきっかけで始めた 2 つの取り組みが本格的な事業になってきた。

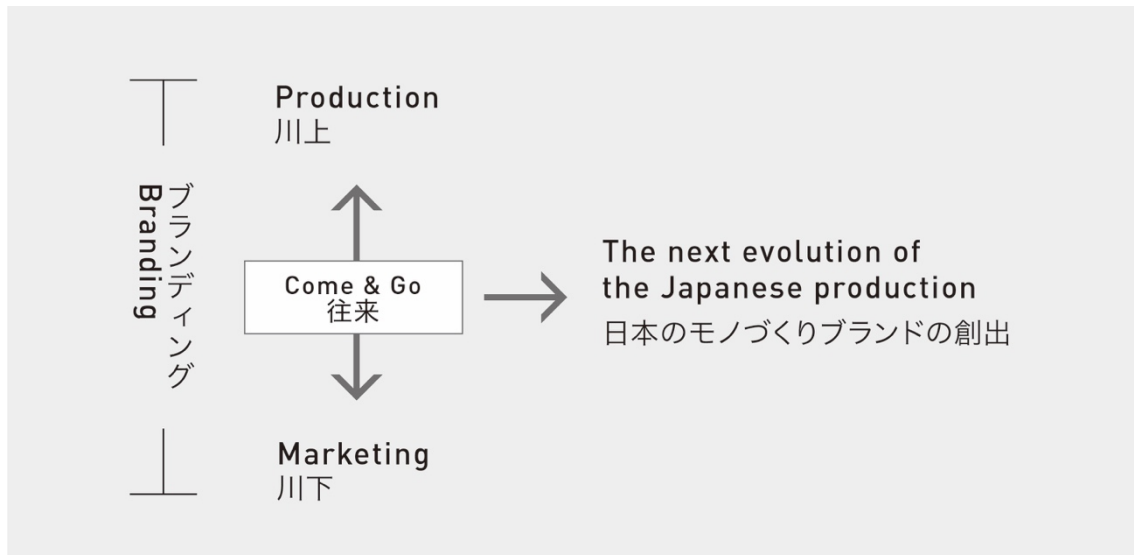
PTFE のリサイクル研究の事業化 → 川上

PTFE の新規適用開発による事業化 → 川下

両者を PTFE のマテリアルリサイクルのスキームとして繋げることができたのだ。

今、長い間こだわってきた川上と川下の融合の実現化が始まった。私はこの両者を往来し、事業化によって邁進していきたい。

これまでビジョンを共有し、信じて協力してくださった多くの方々に、この博士論文の刊行に際して、改めて心より感謝したい。



2018 年 9 月



## 春日 秀之

HIDEYUKI KASUGA

信州大学大学院 博士課程在籍

事業家 / プロデューサー

パリ・東京・長野を拠点に素材による新しい価値を創造する事業家・プロデューサー、そして現役の研究者として幅広く活動中。東京工業大学大学院修士課程修了後、複合材メーカーのパリ研究所にて素材開発を担当。その後1996年創業の家業「NiKKi Fron」の代表取締役に就任。2009年パリにて永遠に白いマテリアルブランド〈BLANC BIJOU PARIS〉を設立。2012年にマテリアルクリエイションオフィス「hide kasuga 1896」を創業。2013年カーボンブランド〈hide k 1896〉を設立。2017年にプレミアムマテリアルを軸とした商社「hk1896 LINKS」を創業。2018年には素材・デザイン・マーケットを繋ぐ研究所「hk1896 LABO」を設立。また、ヨーロッパの老舗メゾンや日本の素材メーカーに対しコンサルティングをおこなっている。

役職	株式会社 hide kasuga 1896 代表 株式会社 hk1896 LINKS 代表 仏国法人 BLANC BIJOU 代表 BLANC BIJOU 株式会社 代表 株式会社 NiKKi Fron Trading 取締役会長 hk1896 LABO 研究所長
略歴	1973年 長野県長野市生まれ 1999年 東京工業大学大学院修士課程修了（工学修士） 1999年 大手複合材メーカー入社 2000年 パリ研究所駐在（～2004年9月） 2006年 NiKKi Fron（株）（旧 ㈱日本機材）入社 取締役社長室長 2009年 NiKKi Fron（株）代表取締役社長に就任 同年 信州大学大学院総合工学系研究科博士課程入学 同年 仏国法人 BLANC BIJOU 創業 代表に就任 2011年 日本法人 BLANC BIJOU 設立 代表に就任 2012年 株式会社 hide kasuga 1896 創業 代表に就任 2012年 NiKKiFron（株）代表取締役退任 2017年 株式会社 hk1896 LINKS 創業 代表に就任 2018年 hk1896 LABO 設立 研究所長に就任 2018年 博士号（工学）取得予定
専門分野	技術経営、ブランド開発、ブランディング戦略、 複合材（CFRP）、PTFE リサイクル、高分子化学、環境化学
公職	東京 東京商工会議所 国際経済委員会 委員 中小企業国際展開推進委員会 委員 千代田支部 工業分科会 副分科会長 日刊工業新聞社主宰 100年経営の会 理事  パリ パリ商工会議所管轄 日仏経済交流委員会 会員  長野 日刊工業新聞社主宰 長野産業人クラブ副会長

**B** BLANC BIJOU  
PARIS

material PTFE

[www.blanc-bijou.com](http://www.blanc-bijou.com)



hide k 1896 material CARBON

[www.hidek1896.com](http://www.hidek1896.com)



hide kasuga 1896

MATERIAL THINK TANK

hk1896 LABO

LABORATORY

hk1896 LINKS

TRADING COMPANY

[www.hk1896.com](http://www.hk1896.com)