

氏名	春日 秀之
学位の種類	博士 (工学)
学位記番号	甲 第 6 9 6 号
学位授与の日付	平成 3 0 年 9 月 3 0 日
学位授与の要件	信州大学学位規程第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	「廃棄 PTFE のリサイクル方法の確立」
論文審査委員	主査 教授 樽田 誠一 教授 手嶋 勝弥 教授 錦織 広昌 教授 酒井 俊郎 主任研究員 藤田 賢一 (産業技術総合研究所)

## 論 文 内 容 の 要 旨

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 ( $10^{10}\sim 10^{12}$  Pa·S) を保ち, 流動性を示さない。そのため, PTFE の製造工程は, 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。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  $600^{\circ}\text{C}$ 以上を要し, 加熱時に有害ガス (フッ化水素等) が発生するため, 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, 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, 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ているが, 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。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, 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, その機械強度の低下の原因解明し, リサイクル PTFE の強化方法について検討することで, PTFE のリサイクル方法を確立することを目的とした。

第1章では、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。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。

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。その結果、低結晶化を行うことで気孔率が約2倍近く増加し、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。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。