

1. フッ素樹脂とは

1-1 フッ素原子の特徴

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H 水素							He
Li	Be	B	C 炭素	N	O 酸素	F フッ素	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl 塩素	Ar
						Br 臭素	
						ハロゲン	

【フッ素原子の特徴】

- ・原子半径が小さく、電子と核の相互作用が大きいため、分極率が小さい
- ・電気陰性度があらゆる元素の中で最も大きい
- ・あらゆる元素と結合し易く、結合が強いため他の化合物との分子間力が極めて弱い

	H	F	Cl
最外殻電子配置	1s ¹	2s ² 2p ⁵	3s ² 3p ³ 3d ⁰
ファンデルワールス半径(Å)	1.20	1.35	1.80
電気陰性度 (ポーリング)	2.1	4.0	3.0
イオン化エネルギー(kcal/gatom)	315.0	403.3	300.0
電子親和力(kcal/gatom)	17.8	83.5	87.3
分極率(X ₂) (10 ⁻²⁴ cc)	0.79	1.27	4.61

水素原子



フッ素原子



【C-F 結合の特徴】

	H	F	Cl
C-X の結合距離(Å)	1.091	1.317	1.766
C-X の結合エネルギー(kcal/mol)	99.5	116	78
C-X の分極率(10 ⁻²⁴ cc)	0.66	0.68	2.58

- ・フッ素原子は、炭素原子と最も強固な結合を作る。C-F 結合距離が短くフッ素原子の電気陰性度が大きいため分極率が小さい。また、強固な C-F 結合の影響で分子間力が非常に小さいため、表面の自由エネルギーが低く、分子の束縛が小さいため次のような特徴を示す。

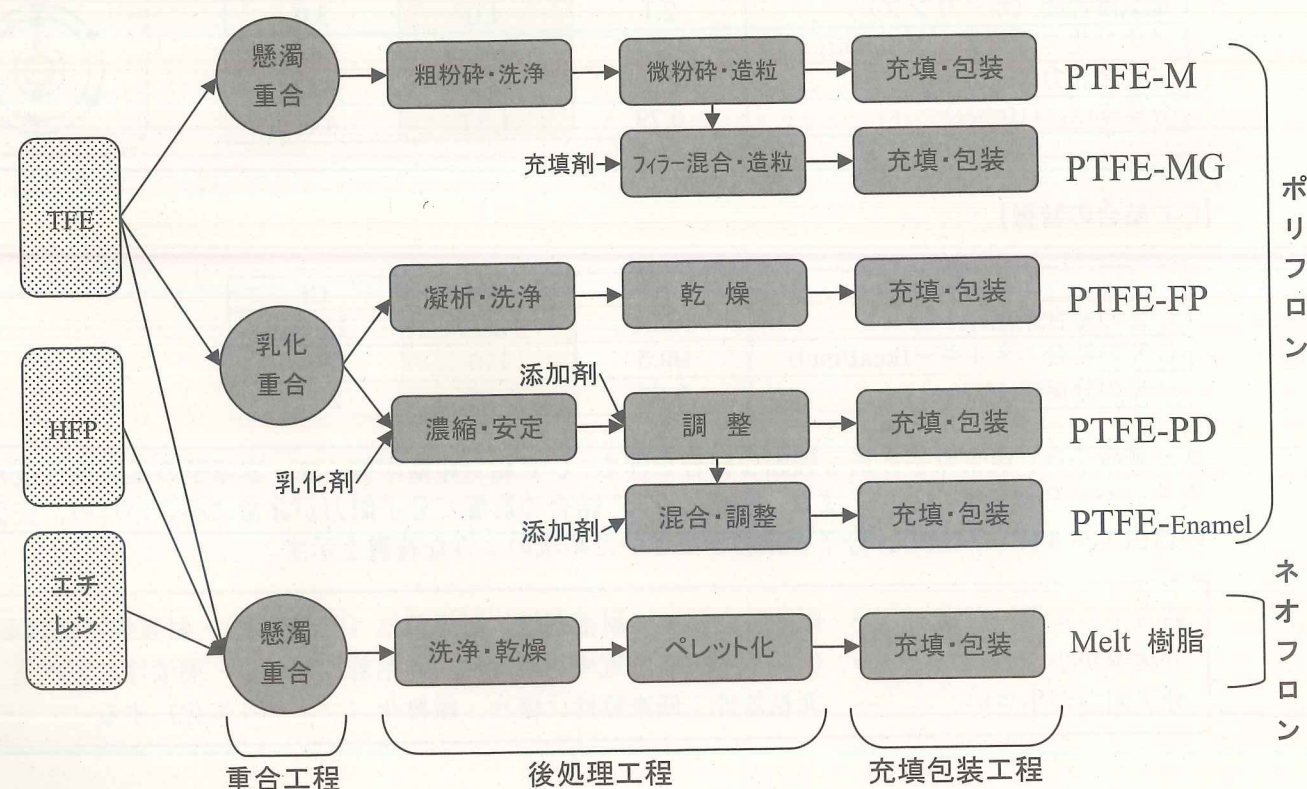
結合エネルギーが高い	→	耐熱性・耐薬・耐溶剤性・耐燃焼性 (耐酸化性)・耐候性に優れる
分極率が小さい	→	低屈折率・低誘電率・絶縁性・非粘着性・撥水・撥油性に優れる
分子間力が小さい	→	非粘着性・低摩擦性に優れ、繊維化 (フィブリル化) する

1-2 フッ素樹脂とは

- ・フッ素樹脂とは、広義には分子中にフッ素原子を含有する合成高分子をいうが、狭義にはポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと略称する）、ポリクロロトリフルオロエチレン（以下PCTFEと略称）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下FEPと略称）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（以下PFAと略称）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（以下ETFEと略称）ポリフッ化ビニリデン（以下PVdFと略称）、ポリフッ化ビニル（以下PVFと略称）などのフッ素樹脂を指し、また、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン系などのフッ素ゴムを指す。
 - ・フッ素樹脂は優れた耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性、高周波特性などをすべて兼ね備える。しかもフッ素樹脂には特有の非粘着性と低摩擦性をもっているため、化学工業、半導体、情報通信、自動車はもとより、宇宙開発、航空機産業から家庭用品に至るまで広い分野で活躍している。
 - ・ダイキン工業は、1933年、日本ではじめてフッ素系冷媒（ダイフロンガス）の研究に着手し、以来約75年、フッ素化学のパイオニアとして独自の力で数多くのフッ素化学製品を生み出してきた。このフッ素樹脂も当社研究陣が総力を結集してつくりあげた技術の結晶である。次表に示したように、代表的フッ素樹脂を全て製造、販売している。そして、それぞれ成形加工法や用途に適応した品種を豊富にとり揃えている。
- | 西暦 | ダイキン工業の代表的開発品の歴史 |
|-----------|-------------------------------|
| 1933
↓ | 日本ではじめてフッ素系冷媒（ダイフロンガス）の研究に着手 |
| 1954 | PCTFE（ネオフロンPCTFE） |
| 1955 | PTFE（ポリフロンPTFE） |
| 1962 | FEP（ネオフロンFEP） |
| 1970 | フッ素ゴム（ダイエル） |
| 1982 | PFA（ネオフロンPFA）、ETFE（ネオフロンETFE） |
| 2001 | EFEP（ネオフロンEFEP） |
| 2005 | CPT（ネオフロンCPT） |

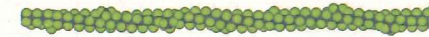
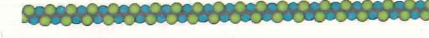
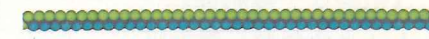
西暦	ダイキン工業の代表的開発品の歴史
1933	日本ではじめてフッ素系冷媒（ダイフロンガス）の研究に着手
↓	
1954	PCTFE（ネオフロンPCTFE）
1955	PTFE（ポリフロンPTFE）
1962	FEP（ネオフロンFEP）
1970	フッ素ゴム（ダイエル）
1982	PFA（ネオフロンPFA）、ETFE（ネオフロンETFE）
2001	EFEP（ネオフロンEFEP）
2005	CPT（ネオフロンCPT）

1-3 フッ素樹脂の製造工程



1-4 フッ素樹脂の種類

代表的なフッ素樹脂の種類

略称	名 称	構 造 式
ポ リ フ ロ ン PTFE	ポリテトラフルオロエチレン： 四フッ化エチレン樹脂	 $\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)_n\text{---}$
ネ オ フ ロ ン PFA	テトラフルオロエチレンーパーフルオロ アルキルビニルエーテル共重合体： パーフルオローアルコキシ樹脂	 $\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)_n(\text{CF}_2\text{---}\underset{\text{ORf}}{\text{CF}})_m\text{---}$
ネ オ フ ロ ン FEP	テトラフルオロエチレンーヘキサフルオ オプロピレン共重合体： 四フッ化エチレンー六フッ化プロピレン 共重合樹脂	 $\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)_n(\text{CF}_2\text{---}\underset{\text{CF}_3}{\text{CF}})_m\text{---}$
ネ オ フ ロ ン ETFE	テトラフルオロエチレンーエチレン共重 合体： 四フッ化エチレンーエチレン共重合樹脂	 $\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)_n(\text{CH}_2\text{---CH}_2)_m\text{---}$
ネ オ フ ロ ン PVdF	ポリビニリデンフルオライド： フッ化ビニリデン樹脂	 $\text{---}(\text{CF}_2\text{---CH}_2)_n\text{---}$
ネ オ フ ロ ン PCTFE	ポリクロロトリフルオロエチレン： 三フッ化塩化エチレン樹脂	 $\text{---}(\text{CF}_2\text{---CFCl})_n\text{---}$
ルブロン	低分子量四フッ化エチレン樹脂	 $\text{---}(\text{CF}_2\text{---CF}_2)_n\text{---}$
参考：PE ポリエチレン樹脂		 $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}_2)_n\text{---}$

ポリフロンTM、ネオフロンTM、ルブロンTMとは、当社で製造販売中のフッ素樹脂の登録商標。

1-5 フッ素樹脂の特性比較

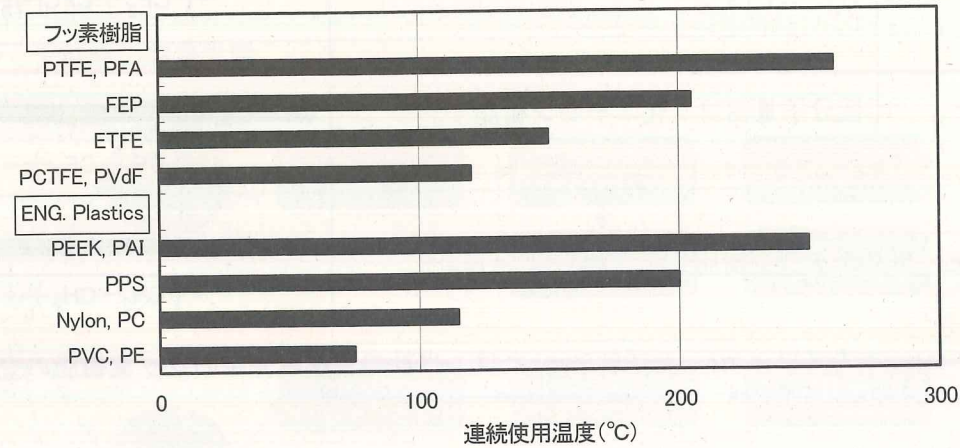
	フッ素樹脂						汎用樹脂	
	PTFE	PFA	FEP	ETFE	PCTFE	PVdF	PP	PVC
耐熱性℃ (最高使用温度)	260	260	205	150	120	120	100	60
機械的性質 (硬度)	△	△	△	○	○	○	○	○
電気絶縁性	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
難燃性vol.% (限界酸素指数)	>95	>95	>95	31	>95	43	18	45
耐薬品性	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△
耐候性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×
潤滑性	◎	○	○	○	○	○	△	△
非粘着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×
成形性	△	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎

〔注〕◎：非常に優れている ○：優れている △：使用可 ×：使用不可

1-6 フッ素樹脂の性質

【耐熱性・難燃性】

- ・フッ素樹脂は難燃性で、下図に示すようにいずれも優れた耐燃性をもっている。
- ・ポリフロンPTFEとネオフロンPFAは常用260℃、短時間では300℃まで使用できる。ネオフロンFEPはこれより約50℃低くなる。
- ・ネオフロンPCTFEは、最高120℃までは使用できるが、長時間高温に曝されると結晶化によるぜい化が起こるので、ライニング製品では注意が必要である。



フッ素樹脂の難燃性

	限界酸素指数 (Vol.%)	UL94 Flam. Class.	燃焼熱 cal/g
PTFE*	>95	94V-0	—
FEP*	>95	94V-0	1,840
PFA*	>95	94V-0	—
ETFE*	31	94V-0	3,730
PCTFE*	>95	94V-0	—
PVdF	43	94V-0	4,390

*ポリフロン PTFE M-12, ネオフロン FEP NP-20, NP-30, NP-40, ネオフロン PFA AP-210, ネオフロン ETFE, EP-520, EP-540, ネオフロン PCTFE M-300H, M-400H は UL 認定。(ファイル No.E52460)

【耐薬品性】

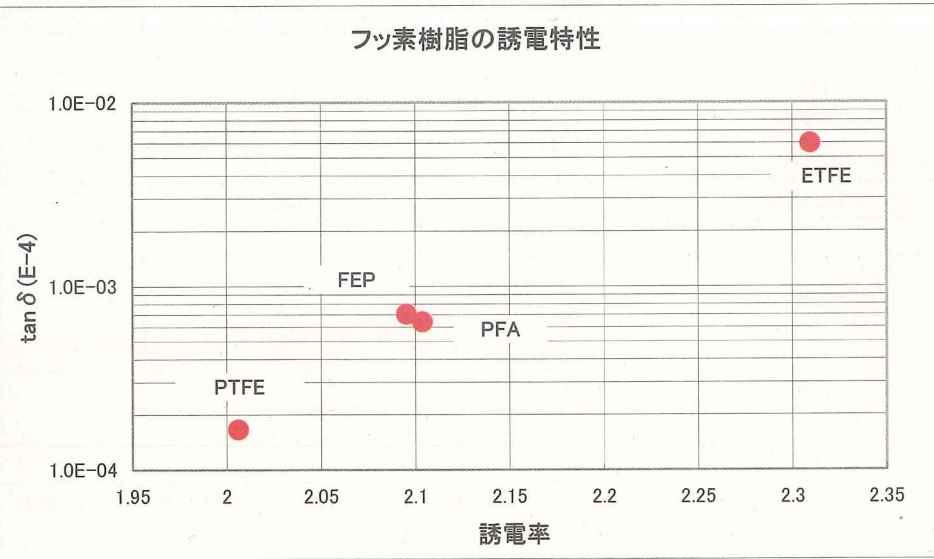
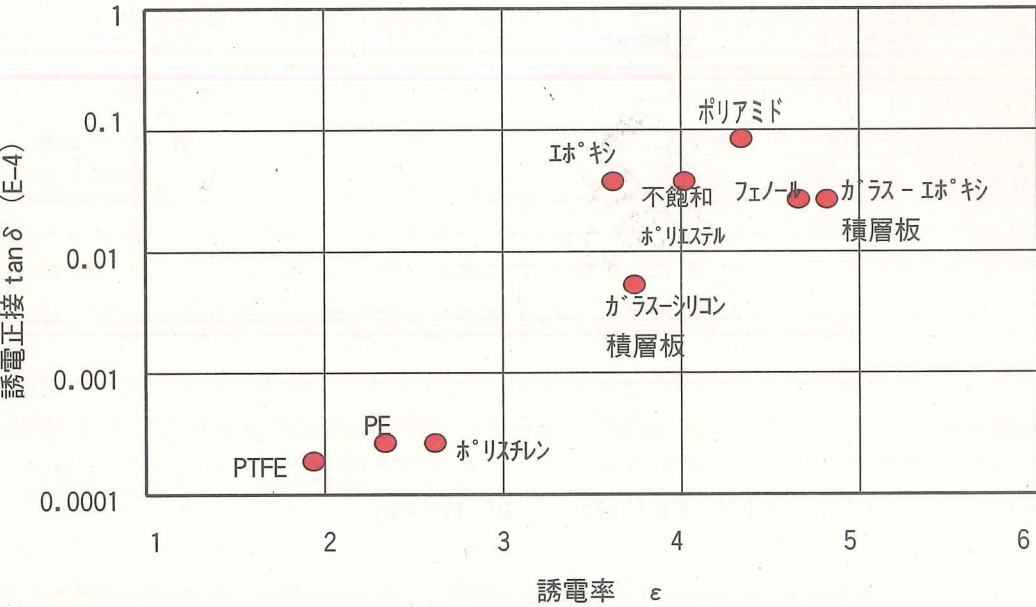
- ・フッ素樹脂は、いずれも化学薬品に対して優れた抵抗性を示す。
- ・ポリフロンPTFEおよびネオフロンPFA、FEPは、フッ素ガス、三フッ化塩素、溶融アルカリ金属を除くすべての化学薬品に対して安定で、あらゆる酸、アルカリ、酸化剤、有機溶剤にも侵されない。また、ネオフロンETFEは、ほとんどの薬品に侵されず、ネオフロンPCTFEも無機の酸、アルカリおよびほとんどの有機溶剤に対して完全な耐蝕性を示すが、高温ではアンモニア、塩素ガスに若干侵され、ある種の高ハロゲン化物やハロゲンを含む芳香族化合物には高温で膨潤する。

	フッ素樹脂						汎用樹脂		
	PTFE	PFA	FEP	ETFE	PCTFE	PVdF	ポリアミド	PP	PVC
酸	◎	◎	◎	○	○	□	×	□	□
アルカリ	◎	◎	◎	○	○	□	×	□	□
溶剤	◎	◎	◎	○	□	△	×	△	△

◎：長期にわたって安定である、○：優れている、□：使用可能、△：使用にはあまり適さない、×：侵されるので使用不可

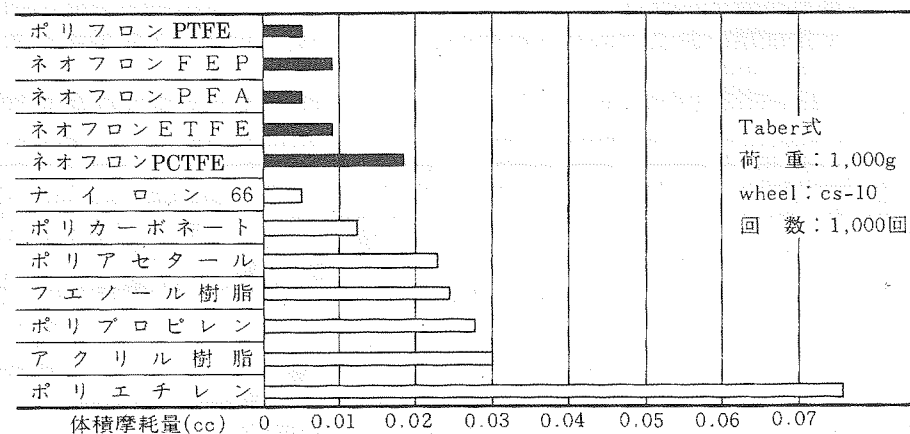
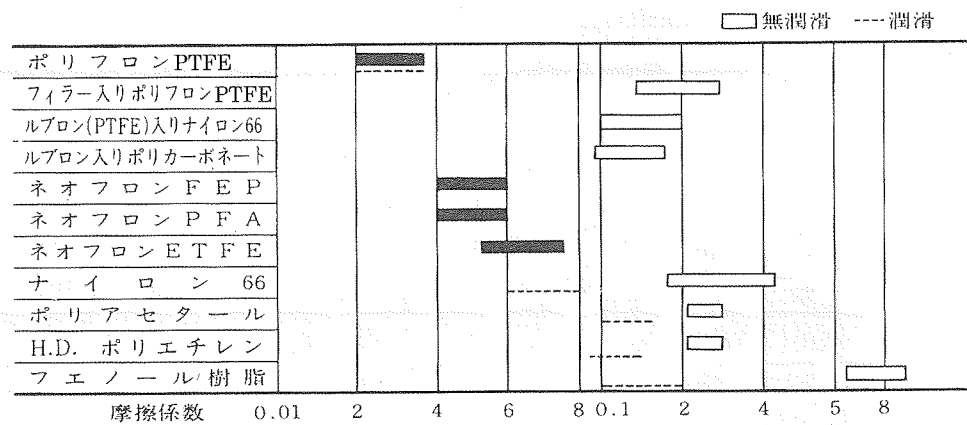
【電気絶縁性】

- ・フッ素樹脂は電気絶縁性が良好で、高周波特性も優れている。特にポリフロンPTFEは広い周波数領域にわたって比誘電率および誘電正接が安定で、しかもすべての絶縁物中で最小である。



【低摩擦性】

- フッ素樹脂の中で、特にポリフロンPTFEはすべての固体に比べて最も低い摩擦係数を示し、特異な自己潤滑性をもっている。
- ポリフロンPTFE単独では摩耗が大きく、また耐コールドフロー性も良くないので、種々のフィラーを配合して耐摩耗性、耐荷重性を向上した品種が開発されている。



【非粘着性】

- フッ素樹脂には特異な非粘着性があり、どんな粘着性の物質も粘着することはない。ポリフロンPTFEおよびネオフロンFEP、PFAは特にこの性質が強い。

各種プラスチックおよび金属の表面特性 水の表面張力=72.7dyne/cm (20℃)

	水に対する接触角 (度)	臨界面張力* (dyne/cm)	接着エネルギー (dyne/cm)
ポリフロンPTFE	114	18.5	43.1
ネオフロンFEP	114	17.8	42.0
ネオフロンPFA	114	17.8	42.0
ネオフロンETFE	96	22.1	61.4
ネオフロンPCTFE	84	31	—
シリコーン樹脂	90~110	—	47.8~72.7
パラフィン	105~106	—	52.7~53.8
ポリエチレン	88	31	75.2
ポリアミド	77	46	97.7
フェノール樹脂	60	—	109.0
銅 (電解研磨)	9.6	—	144.2
アルミニウム (電解研磨)	4.6	—	145.0

※臨界面張力：固体に対して接触角が0°となるような架空液体の表面張力。

【含フッ素樹脂の特性】

- 含フッ素樹脂の特性はポリマー分子中のフッ素の含有量やその一次構造によって変化する。PTFEやFEPのような炭素とフッ素からなるポリマーと、PVdFやPVFのような炭素とフッ素と水素からなるポリマーとは諸特性がかなり異なり、その特性はフッ素原子によるものと、炭素鎖にフッ素原子が多数結合したパーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキレン基の特性に由来する。

- 電気陰性度** フッ素原子の物理定数を水素および同じハロゲン族の塩素のそれと比較して1ページの表に示す。F原子とCl原子はいずれも一価の元素であるが、最外殻電子は、Fでは2s,2pの軌道にあるのに対し、Clでは3s,3pにありさらに3dの空軌道を持っている。このように、Fの結合電子はClの場合に比べ、より核に近く引き寄せられていて核との相互作用が大きいので、分極は小さくかつ電気陰性度はあらゆる元素中で最も高くなる。また、F原子は小さいので、1ページの表に示すようにC-F結合距離は小さく、Fの大きい電気陰性度とあいまってC-F結合エネルギーはC-H結合やC-Cl結合に比べかなり大きくなる。それゆえ、含フッ素樹脂、特にPTFEやFEPのような炭素とフッ素のみからなるパーフルオロポリマーは耐熱性、耐酸化性、耐薬品性が優れている。

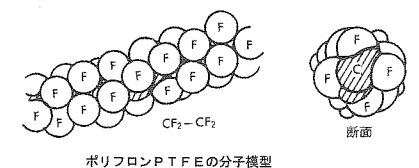
- 比誘電率** PTFEは分子が完全に対称構造でPEと同様無極性ポリマーであり、比誘電率は低い値を示す。また、FEPは側鎖に-CF₃基を持ち完全対称構造ではないが、C-CF₃の双極子能率がC-Fとあまり変わらないためFEPの比誘電率はPTFEと同程度の値を示す。これに対し、PVdFやPVFのように分子内に電気陰性度の小さいH原子と大きいF原子をもつハイドロフルオロカーボンポリマーは、非対称構造で分子内に大きい双極子をもつため比誘電率は高い値を示す。

- 屈折率** 物質の屈折率 n は、真空中の光の速度 C と物質中の速度 C_m の比($n=C/C_m$)で示される。光が物質中を透過する場合、その物質の分極によって透過に対する抵抗を生じ、その結果光の速度は真空中より物質中の方が必ず遅くなる。フッ素原子あるいはC-F結合の分極率は小さいので、フッ素を含む物質中の光の透過速度は他の物質の場合より大きく、一般にフッ素を含む物質の屈折率は低く、物質中のフッ素原子の数が多くなるほど屈折率の値は小さくなる。

- 分子間凝集力** F原子の分極率が小さいため、含フッ素化合物の分子間凝集エネルギーは小さくなる。この事はパーフルオロアルカン(例：n-C₈F₁₈)の融点が低い事や蒸発潜熱が小さい事、あるいは表面張力が極めて小さい事などからわかる。フッ素樹脂、特にパーフルオロポリマーも同様の理由で、分子間凝集力が小さく、空気/ポリマー界面の分子間力が小さいことから表面自由エネルギーは著しく小さく、それより分子間凝集力の大きい液体や固体に対してぬれにくく、接着しにくくなる。

【パーフルオロアルキル基とパーフルオロアルキレン基の特性】

- PTFEの分子鎖はC-F結合距離が小さいため、右図のようにH原子よりかさ高いF原子が炭素鎖の周囲をすき間なく埋めつくした構造をもっており、PTFEの分子鎖はF原子同士の反発が大きいので、曲りにくく剛特性をもつ。



- 右図の断面図からわかるようにPTFE分子の表面は滑らかで緻密であり、分子間凝集エネルギーが小さいのでPTFE鎖からなる表面は自由エネルギーが著しく小さくなる。

- PTFEは特異な結晶構造をつくり、その結晶内および結晶間で圧縮剪断力によるすべりが起こりやすいことからPTFE成形品の表面は滑りやすく、摩擦係数は他の含フッ素樹脂に比べ著しく小さくなる。

フッ素樹脂の性質比較表

性 質		ASTM 試験法	測定条件	単 位	ポリフロン PTFE	ネオフロン PFA	ネオフロン FEP
物理的性質	比 重	D792			2.13~2.22	2.12~2.17	2.12~2.17
	屈 折 率	D542	nD		1.35	1.35	1.34
	吸 水 率	D570	24h, 1/3" t	%	<0.00	0.03	<0.01
	成 形 収 縮			cm/cm	0.02~0.05	0.03~0.06	0.03~0.06
	接 触 角		対水	度	114°	114	114
熱的性質	比 熱	D1457		cal/g・℃	0.25	0.25	0.28
	熱 伝 導 率	D177		W/m・K	0.19~0.25	0.19~0.25	0.19~0.25
	線膨張係数	D696	23~60℃	1/℃	(11~14)×10 ⁻⁵	12×10 ⁻⁵	(8~15)×10 ⁻⁵
	融 点			℃	320~327	302~310	250~275
	溶 融 粘 度			P	10 ¹¹ ~10 ¹³ (340~380℃)	10 ⁴ ~10 ⁵ (380℃)	10 ⁴ ~10 ⁵ (380℃)
	連続最高使用温度			℃	260	260	205
機械的性質	引 張 り 強 さ	D638	23℃	MPa	25~60	19~56	17~40
	伸 び	D638	23℃	%	250~600	250~610	270~460
	圧 縮 強 さ	D695	1%変形, 25℃	MPa	5~6	5~6	4~5
	引張り弾性率	D638	23℃	MPa	490~590	490~590	440~540
	曲 げ 弾 性 率	D790	23℃	MPa	500~600	640~700	540~640
	衝 撃 強 さ	D256	23℃, Izod	J/m	160	破壊せず	破壊せず
	硬 さ	D636	Durometer		D50~D60	D60~D70	D55~D65
	ク リ ー プ	D621	100℃, 6.9MPa 24h	%	4.5~5.5	2.0~3.0	4.5~5.5
			25℃, 13.7MPa 24h	%	9.0~10.0	2.5~3.0	2.5~3.5
	動 摩 擦 係 数		対磨き鋼		0.03	0.04	0.08
電気的性質	比 誘 電 率	D150	10 ³ Hz		2.1	2.1	2.1
			10 ⁶ Hz		2.1	2.1	2.1
	誘 電 正 接	D150	10 ³ Hz		<1×10 ⁻⁵	<1×10 ⁻⁵	<2×10 ⁻⁵
			10 ⁶ Hz		2×10 ⁻³	3×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴
	絶縁破壊の強さ	D149	短時間 1/8in	MV/m	19	20	20~24
	表面アーク抵抗	D495		S	>300	>300	>300
	体積固有抵抗	D257		Ωcm	>10 ¹⁸	>10 ¹⁸	>10 ¹⁸
	表面固有抵抗	D257	100%RH	Ω	>10 ¹⁵	>10 ¹⁶	2×10 ¹³
化学的性質	耐 酸 性				◎	◎	◎
	耐アルカリ性				◎	◎	◎
	耐 溶 剤 性				◎	◎	◎
その他の性質	耐 候 性				◎	◎	◎
	燃 焼 性	D2863	限界酸素指数	vol.%	>95	>95	>95
	ガ ス 透 過 性	D1434	O ₂	cc·mil 100in ² ·24h· atm	1050	—	750
			N ₂		390	—	320

物性値は代表値である ◎：非常に優れている、○：優れている、□：使用可能 △：使用にはあまり適さない

フッ素樹脂の性質比較表

性 質		ASTM 試験法	測定条件	単 位	ネオフロン ETFE	ネオフロン PCTFE	ネオフロン PVdF
物理的性質	比 重	D792			1.72~1.89	2.10~2.18	1.75~1.78
	屈 折 率	D542	nD		1.40	1.43	1.42
	吸 水 率	D570	24h, 1/3" t	%	<0.1	<0.00	0.04
	成 形 収 縮			cm/cm	0.03~0.04	0.015~0.020	0.015~0.03
	接 触 角		対水	度	96	84	82
熱的性質	比 熱	D1457		cal/g・℃	0.46~0.47	0.22	0.33
	熱 伝 導 率	D177		W/m・K	0.24	0.21	0.17~0.19
	線膨張係数	D696	23~60℃	1/℃	(5~10)×10 ⁻⁵	(4.5~7.0) ×10 ⁻⁵	3.0×10 ⁻⁴
	融 点			℃	218~270	210~216	160~180
	溶 融 粘 度			P	10 ⁴ ~10 ⁵ (300~330℃)	10 ⁷ (230℃)	2×(10 ³ ~10 ⁵) (210~270℃)
	連続最高使用温度			℃	150	120	120
機械的性質	引 張 り 強 さ	D638	23℃	MPa	29~59	30~60	38~49
	伸 び	D638	23℃	%	300~650	30~330	50~100
	圧 縮 強 さ	D695	1%変形, 25℃	MPa	10	9~12	12~14
	引張り弾性率	D638	23℃	MPa	290~690	1050~2100	840
	曲 げ 弾 性 率	D790	23℃	MPa	690~1270	1300~1800	1400~1800
	衝 撃 強 さ	D256	23℃, Izod	J/m	破壊せず	130~140	160~380
	硬 さ	D636	Durometer		D75	D90	D70~D80
	ク リ ー プ	D621	100℃, 6.9MPa 24h	%	5.4	2.6	2.4
			25℃, 13.7MPa 24h	%	2.3	0.2	0.7
	動 摩 擦 係 数		対磨き鋼		0.4	0.10	0.3
電気的性質	比 誘 電 率	D150	10 ³ Hz		2.6~2.8	2.3~2.7	7.72
			10 ⁶ Hz		2.6~2.8	2.3~2.5	6.43
	誘 電 正 接	D150	10 ³ Hz		8×10 ⁻⁴	0.023~0.027	0.019
			10 ⁶ Hz		5×10 ⁻³	0.01	0.16
	絶縁破壊の強さ	D149	短時間 1/8in	MV/m	16	20~24	10~11
	表面アーク抵抗	D495		S	75	>360	50~60
	体積固有抵抗	D257		Ωcm	>10 ¹⁷	>10 ¹⁶	2×10 ¹⁴
	表面固有抵抗	D257	100%RH	Ω	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹³
化学的性質	耐 酸 性				○	○	□
	耐アルカリ性				○	○	□
	耐 溶 剤 性				○	□	△
その他の性質	耐 候 性				○	○	○
	燃 焼 性	D2863	限界酸素指数	vol.%	31~50	>95	43
	ガ ス 透 過 性	D1434	O ₂	cc·mil 100in ² ·24h· atm	213	7~15	3.8
			N ₂		73	2.5	1~2

物性値は代表値である ◎：非常に優れている、○：優れている、□：使用可能 △：使用にはあまり適さない