高分子の構造物性とトライボロジー

甲 本 忠 史*

1. はじめに

天然高分子は有史前から存在していたが、非常に長い高分子鎖の概念は否定され続けていた。1926年 H. Staudinger の高分子説によって合成高分子研究が爆発的に進んだ。今やプラスチックはSDGsの元凶の一つとも言われている。しかし、プラスチックはウイルス同様、自らの意思で自然界を動き回っているのではない、それらを扱う人間の心の問題と考える。極限まで乱れてしまった現代社会にも同じことが言える。人にも物にも思いやりを持って接したい。

さて、66 ナイロン、脂肪族ポリエステルに続いて高密度ポリエチレン (HDPE)、結晶性アイソタクチックポリプロピレン (PP) の発明、続いて1957年の A. Keller の PE 単結晶の折りたたみ構造の提唱、超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の誕生が J. Charnley (1963 年) による耐摩耗性の人工関節材料として医学に貢献している高分子となっている。

約 40 年前、ある研究室で初めて摩擦試験機を拝見し、「高分子の摩擦の研究もできますか？」とお尋ねしたら「できます」とのお返事に大いに関心を持った。何も基礎知識がないので、潤滑油の開発をしていた後輩に「これから高分子のトライボロジーを研究しようかと思うがどうか？」と尋ねたら、「甲本さん、それだけはやめた方がいい」と温かい助言をいただいたが、「そうか、だったら始めるよ」と言って、研究を始めた。後に、電子染色法と超薄切片法による TEM 観察を行ったが、筆者は、当時、固体表面のカーボンレプリカ法による TEM (透過電子顕微鏡) 観察を行っていたので、高分子材料の摩擦表面に摩擦摩耗の履歴が残っているはずであり、この手法でトライボロジー挙動の解析ができることを期待し研究を始めた次第である。その結果、トライボロジー挙動にも、高分子材料の構造と物性が影響していることがわかったと言える。どんな研究を行ってもその材料があるいは実験結果が何を訴えているか

素直にそして正直に耳を傾けて行きたい。

金属は不対電子の共有結合からなり自由電子を持っている。一方、高分子固体は数千～数十万個のモノマーが重合したとても長い分子の集合体で、一般に非導電性で、金属と比較して耐熱性、強度などは劣る。このような高分子はどのような構造物性を持ち、それがどんな摩擦・摩耗・潤滑、すなわちトライボロジー (Tribology) 特性を発現するかを考察する。

2. 高分子の構造と物性とトライボロジー

2.1 摩擦試験

ボール/円板型摩擦試験機を用い、高分子円板を回転させ、すべり速度 18.8 cm/s で AISI 52100 鋼球 (直径 4.76 mm, 3/16 インチ) のすべり摩擦を種々の荷重下、主に空気中と水中で行った。

2.2 カーボンレプリカ法¹⁾

1960 年頃、金属材料および PE 球晶の表面 TEM 観察はレプリカ法により行われた。筆者らは真空蒸着装置内でカーボン電極 (先端が細い電極と斜めに平らな断面の電極をばねで押し当ててセット) からの輻射熱を避けるために、電極と試料との距離を 10 cm 以上とし、さらに電圧を瞬時に印加し、カーボンをアーク放電 (試料表面に対して斜め 30° 方向からシャドウイング) する。これを約 10 秒間隔で行い、試料表面に厚さ 15–20 nm のカーボンを蒸着する。さらに蒸着カーボン膜表面を、酸素雰囲気中、減圧下で数秒間プラズマ処理して親水化し、ゼラチンコーティングし、カーボン膜とゼラチンの接着強度を高めた。ゼラチンが完全に固化した後、カーボン膜を機械的に剥離し、ゼラチン層を下にして、10%チオシアン酸カリウム (KSCN) 水溶液表面に載せてゼラチンを溶解、次いで、直径約 5 mm 白金ループ中にできる水膜を利用して、レプリカ試料を純水表面へ移行し、残留ゼラチンを完全に溶解する。最後に、TEM 用 Cu シートメッシュ上にレプリカ膜をすくい上げて捕集後、TEM 観察および電子線回折に供する。

2.3 非晶性高分子の構造物性とアプレシブ摩耗

非晶性高分子は、熔融状態では無数のランダムコイル (糸まり鎖) が相互侵入し、絡み合って存在する。従って、ガラス転移温度 (T_g) 付近では、熔融していても流動性は低く、ゴム状態から粘性流動を示す。この状態のシートを真空圧空成形することにより高精度な持ち帰り用弁当箱が

The Effect of Structure and Properties of Polymers on Tribology

* Komoto, Tadashi

(一財)地域産学官連携ものづくり研究機構リサーチフェロー
太田市本町 29-1 (〒373-0057)

komoto@mro.or.jp

2020.7.31 受理

<https://doi.org/10.4325/seikeikakou.32.404>

製造されている。また、樹脂製コップは、射出成形工程で若干配向するが繊維ほどの高配向にはならず非晶性固体となる。その結果、応力下でコップは深さ方向に平行に割れやすい。

このように、 T_g 以下ではアモルファス固体となり、脆性破壊する。すなわち、 T_g より高温の液体では、摩擦材として使用できず、 T_g 以下でも脆いので適さない。J. K. Lancaster²⁾によれば、粗鋼表面上での非晶性高分子のポリスチレン、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニルなどの1回のアブレイブ摩擦での比摩擦量（表面破壊時の仕事量に相当する量である応力 S と伸び ε の積の逆数と関連）が高い値を示し、摺動材料に適さないことがわかった。

2.4 ポリエチレンの分子構造とトライボロジー³⁾

高分子は数千～数十万個々のモノマー単位（例、ポリエチレン $PE: -CH_2-CH_2-$ ）が共有結合によってつながった非常に長い分子鎖であり、結晶（ T_m = 約 $130^\circ C$ ）中では主鎖は平面ジグザグ構造をとる。溶液や融液中では各結合の周りに回転し、希薄溶液中において1個の熱可塑性高分子鎖は、ある広がりを持つ孤立したランダムコイル（糸まり状）の形態で存在する。PEの熱キシレン溶液を冷却すると多数の高分子鎖が厚さ約 10 nm で折りたたまれた板状の単結晶ラメラ（分子鎖は板面に垂直）が生成する（図1）。

濃厚溶液や融液中では、ランダムコイルが互いに侵入し重なるため、無数の高分子鎖が互いに絡み合うようになる。この絡み合った構造が高分子の構造物性において極めて重要な特性を発現する。例えば、溶媒を含まない高分子のみの融液を冷却すると、結晶性高分子は無数のラメラの積層構造を発現し、ラメラ厚よりはるかに長い高分子鎖は複数のラメラ間を貫通するため熱しても流動しにくくなる。例えば、短い高分子鎖のパラフィン（ろうそく）は分子鎖間の絡み合いがほとんどないので熱すれば液滴となる。一方、分子量数百万の超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）は融点を超えても、分子鎖自体は溶けていても多くの絡み合いのため流動しにくい。このため、このPEは重合粉末を加熱圧縮により成形される。しかしながら、高分子鎖の絡み合い構造がその物性に大きく影響するにもかかわらず、PEは潤滑性に優れている。

さて、レジ袋をビニル袋と呼ぶのは1970年頃にはポリ塩化ビニル（PVC）が袋に使われていたからである。その後、高圧重合法で製造した低密度PE（LDPE）製の袋は透明であり、HDPE製袋は結晶性のため、不透明でカ

図1 ポリエチレン単結晶のTEM像

サカサと音を発する。このような体験も構造と物性を学ぶ機会となる。

PEのトライボロジーは文献³⁾を参照していただきたい。分子量10万程度のHDPEは、空気中の摩擦によって、TEMにより厚さ $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のフィルム状の摩擦粉を見出した。この結果、HDPEは耐摩擦性を発現するほどの絡み合い構造とは言えない。事実、砂：水=3：2のサンドスラリー中での砂摩擦試験において、HDPEはUHMWPEの10倍の砂摩擦指数を示す。

UHMWPEの空気中での摩擦表面のTEM像には、ころ状摩擦粉あるいはフィブリル状摩擦粉が観察され、高い耐摩擦性に及ぼす分子鎖の絡み合いの影響を立証する摩擦表面であった。

UHMWPEの水中での摩擦表面のTEM像を図2に示す。低倍率像の図2(a)から、幅約 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ の高配向の摩擦粉の集合体が不連続に発生し、それらの間は摩擦粉のない部分がある。これは高荷重下では高分子表面のミクロな弾性変形が生じたことを示唆していると考えられる。さらに、高倍率像の図2(b)から、摩擦表面の集合体が、多くの孤立した幅 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 弱の高配向物からなることが明らかになった。その電子線回折像は配向方向が結晶学的 c 軸、配向方向に垂直で摩擦面に平行方向が a 軸、摩擦面に垂直方向が b 軸である長いリボン状単結晶構造であることが明らかになった。このような伸び切り鎖結晶（Extended chain crystals）が生成していることが推測される極めて

(a) 低倍率

(b) 高倍率

図2 UHMWPEの水中摩擦表面のTEM像

特異な単結晶と言える結晶化挙動は全く報告例がない。

2.5 ポリプロピレンの分子構造とトライボロジー⁴⁾

結晶性の立体規則性ポリプロピレン (isotactic polypropylene: iPP, T_m = 約 175 °C) は, HDPE とともにポリオレフィンと呼ばれているが, PE のモノマー単位の H 1 個が CH_3 に代わった分子構造: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であるため, 結晶中では HDPE は平面ジグザグ構造であるが, iPP の高分子鎖は 3_1 らせん構造を形成する。両者の分子構造の違いが種々の物性の差に影響している。HDPE 固体中の非晶鎖 (T_g = -125 °C) は, この温度以上の広い温度範囲でほぼ液体に近い運動性を有している。一方, iPP 固体は, T_g = -8 °C と室温に近い。従って, 常温付近では分子運動性はあるものの PE のような高い運動性はないため, 硬い搬送用容器等に用いられている。

さらに, iPP は熔融状態から 3_1 らせん構造を形成して結晶化するため, 射出成形物の結晶化度は 40~70% と低い。さらに, iPP 結晶の特異な単位格子に起因して, 高分子鎖がクロスハッチ構造 (iPP 分子鎖がほぼ直交する構造) で結晶化する。従って, 室温の iPP のトライボロジー挙動も HDPE と大きく異なり, すべり方向に高分子鎖が一軸配向することができず, 摩擦表面の iPP は非晶に近い擬六方晶構造となり, 自己潤滑性や耐摩耗性に劣る。

このように, PE と PP のモノマーであるエチレンとプロピレンは, ナフサ熱分解生成物として同時に生まれたもので, 同じ汎用性ポリマーであっても, それらの分子構造, 結晶構造, 固体物性, さらにトライボロジー特性も互いに大きく異なる個性を示す。

2.6 ポリエチレンテレフタレートの摩擦表面⁵⁾

Yamada ら⁵⁾ は, ポリエチレンテレフタレート (PET) のピン試料/SUS 304 円板系での水中摩擦試験を行い, レプリカ試料 (作製法は不明) の TEM 観察より, 円板に移着した摩耗粉の形態は明瞭ではなかったが, ピン試料表面に配向形態を見出した。

筆者らは前述の通り, 鋼球/PET 円板系, 空気中および水中での摩擦試験を行い, いずれも PET 摩擦表面に配向リボン状摩耗粉を見出した。母材 PET は結晶化度 18% であったが, 摩耗粉の結晶化度は約 41% であった。

また, 摩擦表面層を切り出し, 摩擦方向に垂直な超薄切片を作製し, 電子線回折像から PET のベンゼン環平面がほぼ摩擦面に平行なりボン状単結晶に近い配向であることを見出した。その結果, すべり摩擦に伴うせん断により, 高分子鎖が配向結晶化したことが結論される。

2.7 ポリマーアロイの構造とトライボロジー^{6), 7)}

ポリオキシメチレン (POM, $-\text{CH}_2\text{O}-$) 結晶の高分子鎖はモノマー単位 9 個で 5 回らせん構造を形成し, 低 T_g = 約 -80 °C であるが, 隣接するらせんの間で水素結合様の相互作用により高い T_m = 175 °C を有する。端面 (面積 2 cm²) の POM/S 45 C 鋼の 1 対のシリンダーからなる鈴木式摩擦試験機を用いた。POM は高い摩擦係数 μ = 0.30 が示すようにすべり方向に高分子鎖が配向しにくく, 消しゴムの粉と類似のころ状摩耗粉が発生した。

すべり摩擦向上のため, POM (主成分), 低密度の LDPE 約 10 wt%, 相溶化剤 LDPE-g-PSAN 約 10% からなるポリマーアロイを調製した。POM/LDPE 系では非相溶のた

め相分離構造が発現したが, 3 成分系では, LDPE-g-PSAN (LDPE にスチレンアクリロニトリル共重合体がグラフト反応した相溶化剤) で, PSAN 鎖は POM と相溶し, LDPE 鎖は単独で存在する LDPE と相溶する。その結果, 単独の LDPE は POM と相分離せず相溶化剤の表面に微分散した。3 成分系の摩擦係数は μ = 0.16 に低下した。また, 比摩耗量も POM の 1.89×10^{-4} から $0.23 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ へ約 1/8 に低下した。

摩擦表面の TEM 像より相溶化剤が POM と相溶化し, 相溶化剤表面の LDPE が潤滑に大きく寄与していることが明らかになった。しかし, 相溶化剤を添加した系の摩擦最表面のカーボンレプリカ TEM 像は, 各成分が混在した形態であった。このポリマーアロイの成分中, POM のみが酸素プラズマ分解する性質があることを利用し, 摩擦表面のプラズマエッチング (酸素圧 13.3 Pa, 電流 100 mA, 電圧 20 W, 周波数 13.56 MHz) を行った。プラズマ処理後の摩擦表面 TEM 像を図 3 に示す。

図 3(a) に示すように, POM/LDPE の処理表面には長く伸びた黒いフィブリルが発現した。一方, 図 3(b) の

(a) POM/LDPE 摩擦表面

(b) POM/LDPE/LDPE-g-PSAN 系摩擦表面

図 3 プラズマ処理後の摩擦表面 TEM 像

3成分（ポリマーアロイ）系では、黒く短い配向物が観察された。厚みのある黒い成分はプラズマ分解しにくいLDPEが多く含まれることは明らかである。また、両者の明瞭なTEM像の差異は、前者では、LDPEとPOMの親和性がほとんどないために、摩擦にともなうせん断によってLDPE粒子が長く配向した摩耗粉であり、後者では、POM中に相溶化して固定されたLDPE-g-PSAN表面に局在したLDPEのみ制限を受けた配向によると結論された。

2.8 新規ハイブリッド平歯車のトライボロジー^{8),9)}

機械要素の一つである歯車は広範囲に使用されており、その素材は金属と高分子に大別される。両者の引張強度はS45C鋼が約560 MPaで、代表的なPOMは約69 MPaで1桁もの差がある。金属は高強度であっても自己潤滑性がないため潤滑油が不可欠である。一方、POM歯車は、軽量、高生産性、無潤滑、騒音低減などの特長を有しているが、高トルク下では、歯の異常摩耗や破損が生じやすい。強度を高めた炭素繊維強化ポリエーテルエーテルケトン樹脂歯車（PEEK/CF：強度150 - 225 MPa）が提案されているが、金属歯車には及ばない。

筆者らは、金属と樹脂の特性を生かした新規ハイブリッド歯車の開発を目指し、まず、金属歯車の全ての歯表面のみにポリマーアロイ（ナイロン/ポリフェニレンエーテル）シート（厚さ約0.2 mm）を接着したハイブリッド歯車を作製し、金属歯車を相手歯車としてトライボロジー特性を検討した。ハイブリッド歯車と金属歯車の噛み合いの下、回転速度1,000 rpm、トルク範囲5 - 17 Nmで10分間試験したところ、樹脂シート1枚が剥離した時点で金属歯面同士の接触による大きな騒音が発生した。この時点での樹脂シート表面の3D-SEM像解析を行ったところ、表面凹凸は歯元付近で最大40 μm の深さの変形が見られたが他の部分では変形が少なかった。また、耳障りな周波数範囲3 - 5 kHzの騒音はハイブリッド化によって約5 dBA騒音低減した。

次に、金属円板（インサート物）を金型内に載置し、前記ポリマーアロイを射出成形した。金属板を室温でインサート成形した場合、樹脂割れが発生したが、樹脂温度270 $^{\circ}\text{C}$ 、インサート物温度240 $^{\circ}\text{C}$ 、金型温度150 $^{\circ}\text{C}$ で成形したところ樹脂割れは生じなかった。

さらに、歯車の一種でクラッチ用のステンレス製スプライン（ピッチ径72 mm、モジュール2、端数24、AISI 303ステンレス製）を樹脂厚0.3 mmとなるように製作した。このスプライン表面に樹脂をインサート成形した。樹脂と金属との界面が十分接着していることを剥離試験によって確認し、ハイブリッドスプライン歯車を摩擦板の内側に装填し噛み合わせた状態で、加速度98 m/s^2 、振動数100 Hzで振動試験を行った。樹脂をコーティングしていない金属スプラインについても同様の振動試験を行った。

その結果、金属スプラインの歯先端は、140時間で顕著な摩耗を示し、相手材の摩擦板の噛み合い部分は原型をとどめないほど変形した。これに対し、160時間の試験でも、ハイブリッドスプラインの歯先端部の摩耗は少なく、さらに、摩擦板はほぼ元の形状を保持していることが明らかになった。

このように、ハイブリッド平歯車はインサート金属歯車の高強度化により、表面層の樹脂の摩耗も破壊も起こらず、樹脂の存在によってインサート金属の騒音低減および潤滑剤の供給が不要になる。従って、機械要素として歯車が用いられている産業分野への応用が期待される。

3. おわりに

以上述べた通り、カーボンレプリカ法を用いるTEM観察および電子線回折の手法による高分子材料のトライボロジー解析において、種々の高分子の分子量、分子量分布、分子構造、結晶構造、非晶構造、ガラス転移温度 T_g 、融点 T_m （厳密には融解ピーク温度で定義される）、共重合体および複合材料とそれらの組成、その他、射出、プレス等の成形条件に依存して、トライボロジー特性が変化する。これら高分子材料の組成のみから一義的にトライボロジー特性を議論することは好ましいとは言えない。

特に、生産性を高めるために熔融樹脂を低温の金型へ射出成形すると、配向したスキン相と内部の無配向コア相の物性が異なる二相構造の製品となり、トライボロジーに限らず、収縮、変形等の欠陥が生じやすい。

本解説では、カーボンレプリカ法によるTEM観察の手法を紹介したが、電子染色と超薄切片法によるTEM観察、その他、種々の分光学的解析法などの高分子の基本的な構造物性を調べる重要な手段の活用もお勧めしたい。

最後に、本研究に多大のご協力を賜りました共同研究者の皆様ならびに卒業生各位に深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 甲本忠史, 神代恭, 中村好雄, 渡辺由佳, 大島隆一: 高分子論文集, **49**(4), 383(1992)
- 2) Lancaster, J. K.: *Wear*, **14**, 223(1969)
- 3) 甲本忠史: 成形加工, **9**(12), 948(1997)
- 4) 甲本忠史: 日本ゴム協会誌, **80**, 422(2007)
- 5) Yamada, Y. and Tanaka, K.: *Wear*, **111**, 63(1986)
- 6) Takamatsu, S., Kobayashi T., Komoto, T., Sugiura, M. and Ohara, K.: *Polymer*, **35**(17), 3598(1994)
- 7) Takamatsu, S., Kobayashi T., Komoto, T., Sugiura, M. and Ohara, K.: *Sen-i Gakkaishi*, **50**(11), 550(1994)
- 8) Nozawa, J., Komoto, T., Kawai, T., Kumehara, H.: *Wear*, **266**, 893(2009)
- 9) 甲本忠史: 繊維学会誌(繊維と工業), **65**(8), 269(2009)