

バルク PTFE および PTFE 移着膜の相に関する基礎的研究

Fundamental Study on the Phase of Bulk PTFE and PTFE Transferred Film

豊橋技科大・工(正) *竹市 嘉紀 豊橋技科大・工(学) 屋代 響 豊橋技科大・工(学) 森下 貴斗

豊橋技科大・工(学) 新山 恭平 豊橋技科大・工(学) 宮城 太志 川邑研究所(正) 川邑 正広

ジリナ大学(非) マリアン・ジムコ ジリナ大学(非) エヴァ・フニツコヴァ

Yoshinori Takeichi*, Hibiki Yashiro*, Takato Morishita*, Kyohei Niiyama*,

Taishi Miyagi*, Masahiro Kawamura**, Marian Dzimko***, Eva Hnirkova***

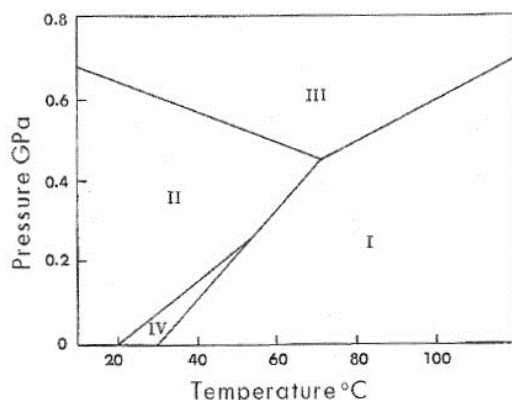
*Toyohashi University of Technology, **Kawamura Research LAB., INC., ***University of Zilina

1. 緒言

PTFE は高分子系の優れたトライボマテリアルとして母材もしくは添加材として広く用いられており、その化学的特性については多くの研究者による解明がなされている。PTFE は $-(CF_2-CF_2)_n-$ からなる直鎖状高分子で、しばしばポリエチレンの $-(CH_2-CH_2)_n-$ とその構造を比較される。PTFE の場合はフッ素原子のファンデルワールス半径が $0.135nm$ と大きいために、炭素の主鎖の周りをフッ素原子がらせんを描くようにねじれながら配列しているのが特徴である。この分子鎖が折り畳まれた結晶層と無秩序に絡み合った非晶層が交互に積層しており、 $100\mu m$ 程度の長さの帯となった、いわゆるバンド構造¹⁾を有していることが報告されており、この構造の破壊挙動は PTFE のトライボロジー特性に影響する要素の一つと考えられる。

PTFE の結晶構造についても研究が進んでおり、図 1 に示すように、大気圧下で $19^\circ C$ および $33^\circ C$ を境に相転移を生じることが報告されている²⁾。この変化に伴って 1% 程度の体積変化を生じてしまうことは広く知られており、寸法精度の求められる製品においては、例えば「 $25 \pm 2^\circ C$ で寸法確認を行う」というような取り組みがなされている。一方、トライボロジー分野においては、このあたりの変化に着目した研究があまり見られない。実際のところ、結晶相の変化がトライボロジー特性には大して影響がないのかもしれないが、さほど負荷の高くない摩擦面でも摩擦熱による温度上昇が見込まれることや、使用環境温度にも相当な幅があることを考えると、モニターすることが面倒となるこのあたりの問題は目をつむってしまっているのが現状ではないかと考える。

我々は PTFE のトライボロジー特性にかかわる様々な観点に興味を持って研究を行っており、移着膜はその重要な観点の一つである。PTFE の移着膜が相手材料に形成されることでトライボロジー特性に影響を及ぼすと考えられるが、その形成過程や移着膜の特性についての知見は十分とはいえない。本報では、上述の結晶構造の観点から移着膜について調べた。

Fig. 1 PTFE の相図²⁾

2. 実験

2.1 供試材料

PTFE については懸濁重合により生成されたモールディングパウダー (AGC, G163) を原料とし、ヒーターによる加熱とプレス機による加圧が可能な金型を用いて円板形状 (直径 $\phi 32mm$, 厚み約 $3mm$) に成形した。本報ではこの成形の手順を変えて 2 通りの試料を作成した。試料 A は、金型内に投入した PTFE 粉末を $36.7MPa$ の圧力で 20 分間圧縮した後、これを取り出して加熱炉にて $370^\circ C$ で 4 時間加熱し、徐冷して成形完了とした。試料 B は、試料 A と同圧力で圧縮しつつ、金型に取り付けたヒーターによって金型を加熱して $380^\circ C$ を 20 分間保持した後、送風により金型ごと冷却して成形完了とした。これらの試料を分析対象とするとともに、両試料からポンチを用いて $\phi 3mm$ の円柱状に打ち抜き、これらをピン試験片として後述する移着膜形成に用いた。

2.2 移着膜形成

前節の手順にて作成したピン試験片を用い、ピン・オン・ディスク式の摩擦試験を行うことにより、PTFE 移着膜を形成した。相手材料には円板状のステンレス鋼(SUS304)を用い、アルミナ研削材によるサンドブラストによって表面粗さを $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ (Ra) に仕上げた。これにより PTFE の初期移着を促し、ある程度厚みのある移着膜の形成を促進することを狙った。摩擦条件は荷重 0.981N、摩擦速度 0.1m/s、摩擦時間 3h とし、相対湿度 20%以下の乾燥環境下にて行った。

2.3 結晶構造の解析

成形後の PTFE 試料およびステンレス鋼表面に形成した移着膜を X 線回折装置(理学電機, RINT-2200)により分析することで結晶構造の違いを調べた。緒言で述べたように、PTFE の相転移温度が室温付近にあるため、分析時の試料温度によって結果が変化する。PTFE 原料粉末および成形試料については、XRD 付属の試料ホルダーの温調機能を用い、 25°C (19°C と 33°C の中間的な温度)を基本として分析を行い、 10°C および 60°C での分析も行った。移着膜についてはステンレス鋼試験片の取り付けの制約から温調機能を用いることができないため、空調設備を用いて XRD の試料室内の温度を 25°C に保持しつつ分析を行った。

3. 結果と考察

まず、PTFE の原料粉末から試料温度 25°C にて取得した X 線回折パターンを図 2(a) に示す。この図は $5 \sim 60^{\circ}$ までの広角度範囲を示しており、PTFE の最も特徴的な (100) 面の回折ピークは 18° あたりに見られる。XRD 分析を用いて結晶化度を議論する際には、通常このピークを用いる。回折パターンには $30 \sim 45^{\circ}$ あたりにも小さなピークが見られ、これを拡大した物を図 2(b) に示す。 31.5° および 36° 付近に 110 および 200 に対応する小さなピークが見られ、さらに 107 および 108 に対応するピークが 37° および 41° 付近に見られた。

図 3 に PTFE 原料粉末の試料温度を変えながら取得した X 線回折パターンを示す。図 3(a) は図 2(b) と同一で、試料温度 25°C で取得した結果であり、これを 60°C に温度を上げて取得した結果を図 3(b) に、その後再び温度を 25°C に戻して取得した結果を図 3(c) に示している。最初の 25°C (図 3(a)) で見られていた 37° と 41° のピークは、 60°C (図 3(b)) に温度上昇すると見られなくなり、温度を 25°C (図 3(c)) に戻すと再び現れた。図 1 に示すように、大気圧下では 33°C を境に相が異なり、 33°C 以下 (19°C 以上) では相 IV、 33°C 以上では相 I になっているはずである。このことを基荷して考えると、 37° および 41° 付近に見られるピークの出現と消失が相の違いを反映していると考えられることから、相 IV ではこれらのピークが現れ、相 I では消失すると考えられる。

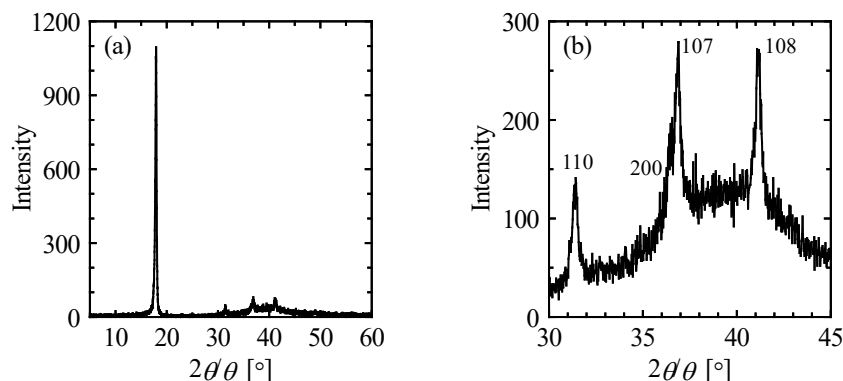


図 2 PTFE 原料粉末の 25°C における XRD パターン: (a) $5 \sim 60^{\circ}$, (b) $30 \sim 45^{\circ}$

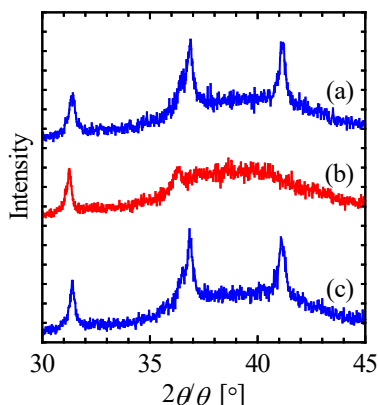


図 3 PTFE 原料粉末の XRD パターンの温度に伴う変化: (a) $25^{\circ}\text{C} \rightarrow$ (b) $60^{\circ}\text{C} \rightarrow$ (c) 25°C

これを基にその他の試料について温度を変化させて取得した X 線回折パターンから判断される相を整理したものを表 1 に示す。試料 A では原料粉末と同じ変化を示したのに対し、金型中で加圧圧縮しながら加熱成形した試料 B では温度にかかわら

ず相 I を示した。両試料を用いて形成した移着膜については 25℃での評価しかできないが、ピン試験片を取り出した元の試料が 25℃では異なる相を示したにもかかわらず、これらの移着膜はいずれも相 I を示すという結果になった。

表 1 XRD 分析から判断される各試料の相の温度による違い

試料	温度		
	25℃	60℃	25℃
PTFE 原料粉末	IV	I	IV
試料 A (加圧後に加熱)	IV	I	IV
試料 B (加圧中に加熱)	I	I	I
移着膜 A (試料 A から)	I	-	-
移着膜 B (試料 B から)	I	-	-

文献

- 1) K. R. Makinson & D. Tabor, "The friction and transfer of polytetrafluoroethylene", Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 281 (1964) 49-61.
- 2) E. S. Clark, "The Crystal Structure of Polytetrafluoroethylene, Forms I and IV", Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 45 (2006) 201-213.