

耐摩耗性 PEEK アロイの設計

飯島 一裕*・杉田 敬祐**・井上 隆*

*大学院理工学研究科機能高分子工学専攻

**日立電線(株)高分子材料研究部

要 旨

PEEK(ポリエーテルエーテルケトン)の耐摩耗性をポリテトラフルオロエチレン架橋物の添加により改良できた。粉殻を焼成した炭素材料やフッ素系相容化剤も添加すれば、さらに耐摩耗性が向上する事がわかった。PEEK単独の摩耗速度($18.1 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$)を約1/10にまで低下($1.9 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$)できるに至った。耐摩耗性を構造と関連づけて体系的に理解しようと試みたが、有意な相関を見出せなかった。これは耐摩耗性が単なるミクロな材料の摩損のみならず、摩耗碎片の相手材に対する潤滑性にも著しく影響される複雑な現象であることを物語っていると考えられる。

Design of Abrasion Resistant PEEK Alloy

Kazuhiro Hashima*, Keisuke Sugita**, and Takashi Inoue*

*Graduate School of Science and Engineering, Department of Polymer Science and Engineering

**On leave from Polymeric Materials Department, Hitachi Cable, Ltd.

Abstract

Abrasion resistance of PEEK (polyetheretherketone) was found to be improved by adding crosslinked polytetrafluoroethylene. Incorporating a small amount of poly (tetrafluoroethylene-co-perfluoroalkylvinylether) as a compatibilizer, polysulfone as a miscible polymer, and chaff-carbon, the resistance was further improved. The highest resistance was ten times higher than that of neat PEEK; i.e., the lowest abrasion rate was $1.9 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, compared with that of neat PEEK ($=18.1 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$). However, it was hard to find a definite correlation between the abrasion resistance and the morphology; implying probably a complicated phenomenon, e.g., a weaker material renders more worn fine powders which may play a role of lubricant.

1. 緒 言

近年、自動車・家電・半導体分野でしゅう動部品として使用されているエンジニアリングプラスチック (エンブラ) に、さらなる高性能化が要求

されている。つまり、高温まで高剛性・高強度を保持するとともに高度の耐摩耗性を持つエンブラの開発が期待されている。本研究では、スーパーエンブラの中でも最高ランクの耐熱性と耐薬品性を兼ね備えたPEEK (ポリエーテルエーテルケト

ン)について, その耐摩耗性の改良を試みた. 具体的には次の4項目について検討した.

- (1) 摩擦係数の低減効果が知られているフッ素系樹脂の添加による耐摩耗性の向上.
- (2) PEEK/フッ素系樹脂混合系への相容化剤の添加による, さらなる耐摩耗性の向上.
- (3) 最近, 金属に対して耐摩耗性向上効果が見出された炭素材料(粉殻焼成物)のPEEKへの適応性.
- (4) ベースポリマーそのものを純PEEKから, 他のエンブラを相溶させた二成分系に変えることによる耐摩耗性の改良.

2. 実験方法

2.1 試料

潤滑剤(低摩擦付与剤)としての効果が知られているポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ならびにその架橋物(XF)¹⁾を添加することにより耐摩耗性の向上を期待した. PEEK/PTFE系の相容化剤として, 水酸基含有のPFA(テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)やカルボン酸誘導体含有のETFE(テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体)を用いた. 入手先ならびにグレードは

PEEK; VICTREX(株), 450G
PTFE; 旭硝子(株), Fluon(L169)
XF[架橋PTFE]; 日立電線(株)
PFA; ダイキン(株), ネオフロン(RAP1PW)
EFEP; ダイキン(株), ネオフロン(RP-5000)

である.

炭素材料として, 山形大学工学部飯塚博研究室より, 粒子径の異なる2試料の提供を受けた.

C60; 平均粒子径=60 μ m

C1.8; 平均粒子径=1.8 μ m

これらは粉殻の焼成物であり金属材料に添加すれば耐摩耗性を向上する効果があることを見出されているものである²⁾.

PEEKと相溶することが判っているPSU(ポリスルホン)やPEI(ポリエーテルイミド)³⁾, ならびに高せん断場で相溶する可能性があるPPS(ポリフェニレンサルファイド)⁴⁾を採用した.

PPS; 東レ(株), トレリナ(M 3910)

PSU; ソルベイアドバンストポリマーズ(株),
UDEL P-1700

PEI; 日本ジーイープラスチック(株), ウルテム
1000-1000

2.2 混練方法

小型二軸スクリュ混練機Haake MiniLab [英弘精機社(株)製]を用いて, バレル温度を350°C, スクリュ回転数を100rpmに設定して溶融混練した. 基本的に二軸スクリュは同方向回転させた. 高い混練効果を期待して異方向回転でも混練した.

比較のため, 二枚羽のバッチ式混練機ラゴプラストミル [株東洋精機製作所, ローラーミキサーR60型]によっても溶融混練した. 混練はバレル温度350°C, スクリュ回転数100rpm, 混練時間5分で行った.

2.3 試験片作製方法

テストプレス機(東洋精機社製)を用いて, フッ素系離型剤ダイフリースプレー(ダイキン社製GA-6010)を離型剤として塗布したポリイミドフィルムの間で混練物を1mm厚のシート状にプレス成形した. プレス温度を380°Cに設定し, 圧力を5MPa, 10MPa, 15MPa, でそれぞれ15分ずつ三回プレスした後, 冷却用のミニテストプレス機で加圧下(15Mpa)で冷却した. 得られたシート状のサンプルを3cm角に切削した. 切削試験片を恒温室(室温23°C, 湿度50%)に24時間以上置いて状態調節を行った.

2.4 耐摩耗性評価方法

使用したリングオンディスク型摩耗試験機(オリエンテック社製)の写真と原理模式図をFig.1に示す. これにより摩耗量, 摩擦係数, 試料温度を測定した. 試験条件を同じにするため, 摩耗相手材であるステンレス製のリング(材質S45C, 表面粗さ0.8 μ mRa)を, 試験のたびに新品のものと取り替えた. 摩耗試験は恒温恒湿室(室温23°C, 湿度50%)にて加圧力50N, 滑り速度(回転速度)0.5m/s, 試験時間120minで行った. 摩耗量は試験前と試験後の試料の重さの差として求めた. 本試験に用いた計算式を以下に示す.

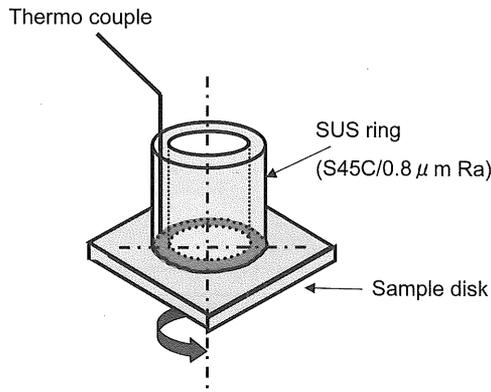


Fig.1 Ring-on-disk type abrasion tester.

平均回転半径 r ;

$$r = \frac{\text{外径} + \text{内径}}{4} = \frac{25.6\text{mm} + 20.0\text{mm}}{4} = 11.4 \text{ mm}$$

摩擦係数 μ ;

$$\mu = \frac{\text{トルク}(F) \times \frac{\text{トルクアーム長さ}}{\text{平均回転半径}}}{\text{平均荷重}(P)} = \frac{F \times \frac{1140\text{mm}}{11.4\text{mm}}}{P} = 100F/P$$

接触面積 S ;

$$S = \pi(\text{外径}/2)^2 - \pi(\text{内径}/2)^2 = \pi(25.6\text{mm}/2)^2 - \pi(20.0\text{mm}/2)^2 = 200\text{mm}^2$$

滑り速度 v ;

$$v = 2\pi r \times \text{回転数}(rpm) / 60 \text{ (m/s)}$$

摩耗速度 (比摩耗量) V_s ;

$$V_s = \frac{\text{摩耗量}(g)}{\text{試験片の密度}(g/\text{mm}^3) \times \text{試験荷重}(N) \times v(\text{m/s}) \times \text{摩耗時間}(s)} \text{ (mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}\text{)}$$

代表的な摩耗時間と摩耗量の関係をFig.2に示す。図のように最初の4時間は摩耗速度が大きい。これは、プレスシートサンプルの平面平滑性が良くないためであると考えられる。その後は直線的に摩耗していくので、それ以降の2時間での摩耗量 w から摩耗速度 (比摩耗量) を算出した。

摩耗試験中に摩擦によって試料温度が上昇する。当然、摩擦が強くなれば試料温度もそれに比例して上昇することになる。本実験で試料温度はFig.1に示した熱電対によって測定した。この熱電対は試料に密着させたステンレス製のリングについており、このリングの温度を測定することによって試料温度とした。本研究で摩擦係数と試料温度を測定したのは、摩耗速度との相関を把握す

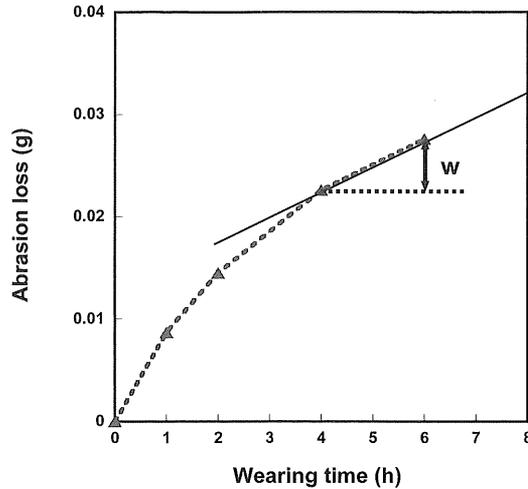


Fig.2 Typical abrasion curve.

るためである。

2.5 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

厚さ1mmのプレスシート状のサンプルを縦1cm、横0.5cm程度の長方形にカットした後、カミソリでピラミッド型に切削した。小型回転式マイクロトム[大和光機工業社(株)製, PR-50]でピラミッドの先端を平滑化した。それをカーボンテープで真鍮台に固定し、銀ペーストした後、50時間室温にて真空乾燥した。イオンコーター (エイコーエンジニアリング社製, IB-3型) を用いて金蒸着を行った。

電界放出走査電子顕微鏡JSM-6330Fおよびリアルサーフェスビュー顕微鏡 (KEYENCE社製, VE-7800) により倍率10倍~50万倍で構造観察した。

3. 結果と考察

以下の結果は、ことわりがない限りHAAKE MiniLabを同方向回転させて混練した試料についてである。

PEEK/フッ素系樹脂混合系ならびに相容化剤添加系の配合組成と摩耗試験結果をTable 1 に示す。

PEEKにXFを10wt%添加することにより摩耗速度が低下している。すなわち、耐摩耗性が向上している。PFA (相容化剤) を1wt%加えた試料では、さらに耐摩耗性が向上している。しかし、

PFAの添加量を3wt%, 5wt%とさらに増やすと摩耗速度は増加してしまうことが判った。

相容化剤ETFE添加系では, 1wt%, 3wt%, 5wt%すべての添加量において摩耗速度は増加している。摩耗試験中の摩擦係数と試料温度の経時変化をFig.3に示す。XFを10wt%添加すると摩擦係数, 試料温度ともに大幅に低下している。相容化剤PFA, ETFEのどちらを加えても, 摩擦係数, 試料温度ともにほとんど変化はなかった。摩擦係数や試料温度と摩耗速度との間に有意な相関はないと考えられる。

Table 1で, 相容化剤として耐摩耗性の向上に効果があるものはPFA(水酸基含有のフッ素樹脂)あり, PEEK/XF(架橋PTFE)/PFA=90/10/1の配合物が最も耐摩耗性に優れていることが判ったので, この三成分系で耐摩耗性のさらなる向上を目指して配合組成を検討した結果をTable 2に示す。

PEEKにXF(架橋PTFE)を20wt%添加すると摩耗速度が減少するが, 30wt%まで増やすと逆効果が現れている。ここでも相容化剤PFAを1wt%添加すると摩耗速度が減少するが, それ以上添加すると逆効果になっている。最も耐摩耗性に優れた配合組成はPEEK/XF/PFA=80/20/1であることが判った。

また, このシリーズの試料についても, 摩擦係数や試料温度と摩耗速度との間に有意な相関はないと考えられる。

Table 3に, XF(架橋PTFE)の代わりにPTFEを添加した配合組成と摩耗試験結果を示す。PEEKにPTFEを10wt%添加することにより摩耗速度が低下している。20wt%添加するとさらに摩耗速度が減少し, 30wt%まで増やすとさらに少し摩耗速度が低下した。相容化剤PFAの効果についてはPEEK/PTFE系アロイにおいてはPEEK/XF系の場合とは異なり, 劇的な効果を発揮することはなかった。

また, このシリーズの試料についても, 摩擦係

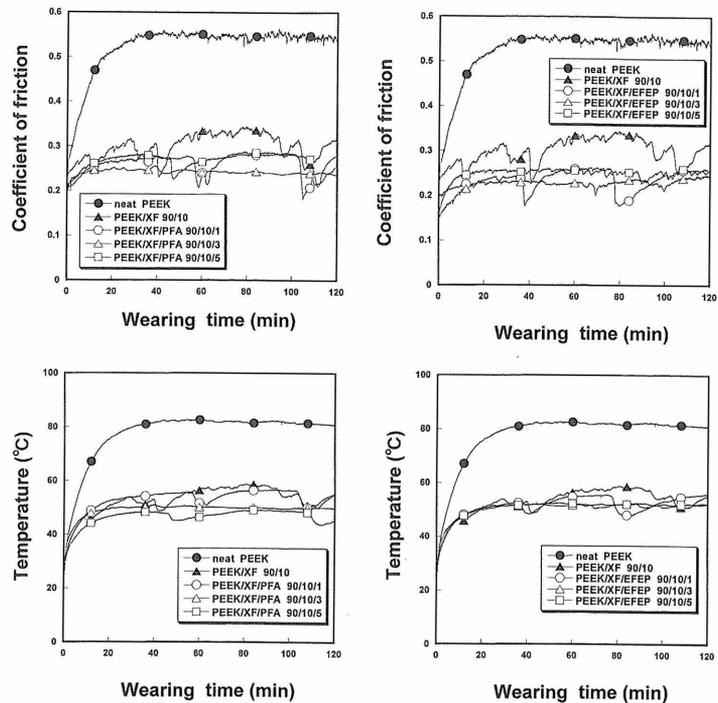


Fig.3 Change in the coefficient of friction and the sample temperature during the abrasion test.

Table 1. Compositions of PEEK/XF/compatibilizer systems and the results of abrasion test.

	Composition (wt.ratio)							
	PEEK	XF	PFA	ETFE	Vs	μ	T	
PEEK	100	90	90	90	90	90	90	
XF		10	10	10	10	10	10	
PFA			1	3	5			
ETFE						1	3	
Vs	18.1	11.4	8.9	15.4	12.3	14.0	10.7	
μ	0.56	0.34	0.29	0.24	0.28	0.26	0.24	
T	82.5	58.9	56.7	50.0	48.9	55.6	52.5	

Vs: Abrasion rate (mm^3/Nm) $\times 10^6$, μ : coefficient of friction, T: sample temperature ($^{\circ}\text{C}$)

Table 2. Effect of composition in PEEK/XF systems on the abrasion characteristics.

	Composition (wt.ratio)							
	PEEK	XF	PFA	Vs	μ	T		
PEEK	80	80	80	80	70	70	70	
XF	20	20	20	20	30	30	30	
PFA		1	3	5	1	3	5	
Vs	8.6	2.8	13.4	19.8	18.7	5.3	4.2	
μ	0.23	0.21	0.19	0.19	0.17	0.22	0.28	
T	47.8	43.9	40.6	40.6	41.1	48.1	55.6	

Vs: Abrasion rate (mm^3/Nm) $\times 10^6$, μ : coefficient of friction, T: sample temperature ($^{\circ}\text{C}$)

数や試料温度と摩耗速度との間に有意な相関はないと考えられるが, PTFE添加系よりXF添加系の方が摩擦係数と試料温度を低下させる効果に優れることはわかった。

これまでの実験結果で, 最も耐摩耗性に優れていたPEEK/XF/PFA=80/20/1系, ならびに比較

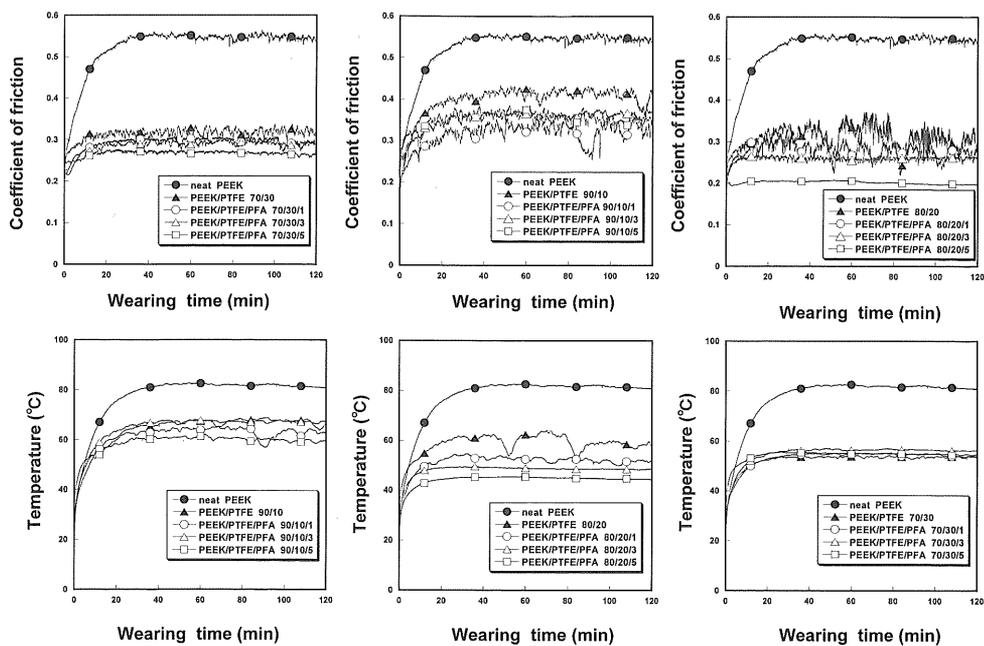


Fig.4 Change in the coefficient of friction and the sample temperature during the abrasion test.

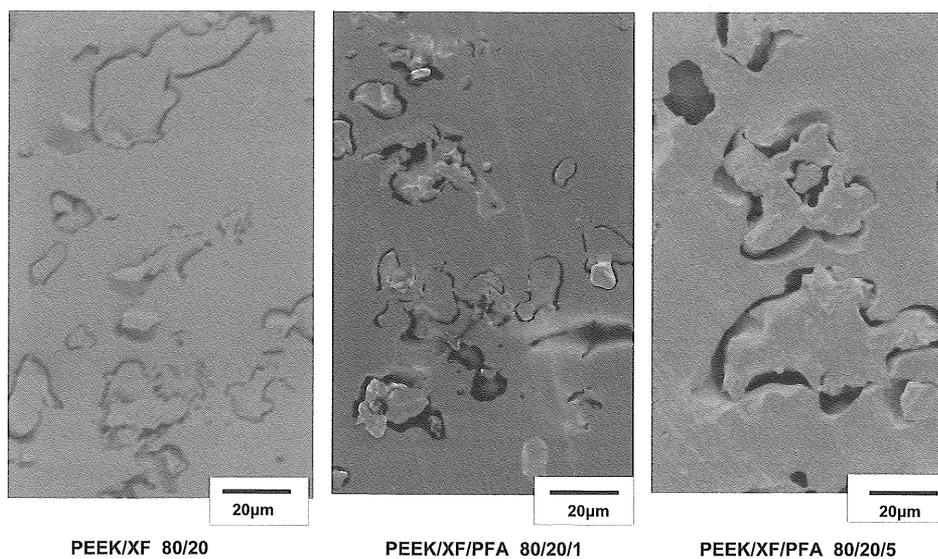


Fig.5 SEM micrographs.

Table 3. Effect of composition in PEEK/PTFE systems on the abrasion characteristics.

	Composition (wt.ratio)												
PEEK	90	90	90	90	80	80	80	80	80	70	70	70	70
PTFE	10	10	10	10	20	20	20	20	20	30	30	30	30
PFA		1	3	5		1	3	5			1	3	5
V _s	10.0	7.1	9.9	8.1	5.1	8.0	8.4	7.5	4.7	4.4	4.4	4.0	4.0
μ	0.43	0.35	0.37	0.38	0.37	0.31	0.26	0.21	0.33	0.31	0.30	0.27	0.27
T	68.9	65.3	67.8	62.2	63.6	53.6	48.9	45.0	54.2	55.0	57.2	55.0	55.0

V_s : Abrasion rate (mm³/Nm) × 10⁶, μ : coefficient of friction, T : sample temperature (°C)

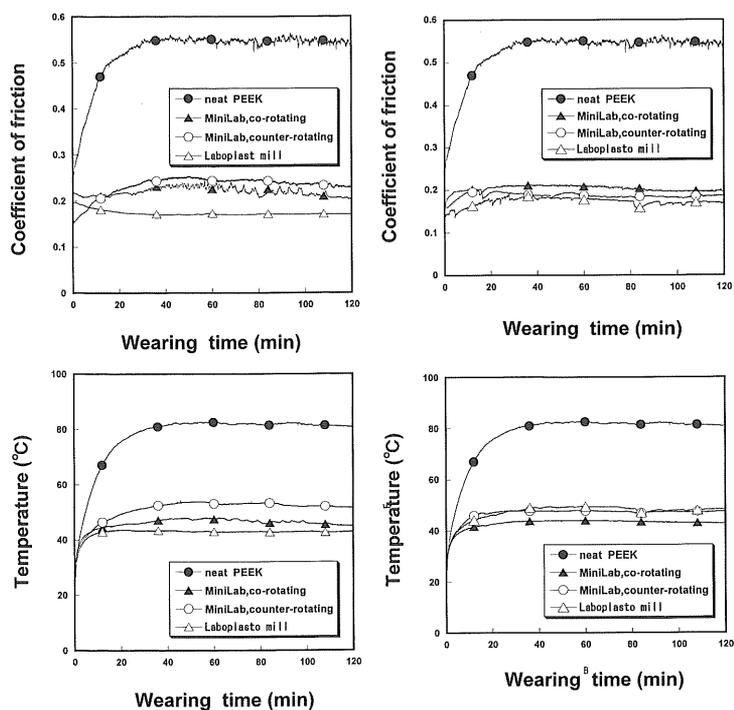


Fig.6 Change in the coefficient of friction and the sample temperature during the abrasion test.

Table 4. Effect of mixing method on the abrasion characteristics.

Mixing	MiniLab Co-rotating	MiniLab Counter-rotating	Laboplastmill
PEEK/XF = 80/20			
V_s	8.6	4.0	18.3
μ	0.23	0.25	0.17
T	47.8	53.6	43.1
PEEK/XF/PFA = 80/20/1			
V_s	2.8	6.8	7.1
μ	0.21	0.19	0.18
T	43.9	47.6	49.4

V_s : Abrasion rate (mm^3/Nm) $\times 10^6$, μ : coefficient of friction, T: sample temperature ($^{\circ}\text{C}$)

Table 5. Effect of chaff-carbon on the abrasion characteristics.

PEEK	80	80	80	80	100	100
XF	20	20	20	20		
PFA	1	1	1	1		
C60 ^{*1}	3	10			3	10
C1.8 ^{*2}			3	10		
V_s	4.9	2.3	6.9	4.0	6.6	7.2
μ	0.38	0.38	0.38	0.44	0.50	0.45
T	66.4	68.1	72.5	75.6	78.3	74.7

V_s : Abrasion rate (mm^3/Nm) $\times 10^6$, μ : coefficient of friction, T: sample temperature ($^{\circ}\text{C}$)

*1) C60: chaff-carbon, average diameter = $60 \mu\text{m}$

*2) C1.8: chaff-carbon, average diameter = $1.8 \mu\text{m}$

サンプルとしてのPEEK/XF/PFA=80/20/3系とPEEK/XF/PFA=80/20/5系の走査型電子顕微鏡(SEM)観察結果をFig.5に示す。80/20/1系ではXFの分散粒子が小さいのに対して、80/20/5系では50 μ m程度の大きな凝集が起こっている。相容化剤の多量添加系でこのような凝集がおこる理由は不明である。80/20/1系と80/20/3系と間でモルフォロジーの違いが見られないが、摩耗速度には大きな違いがある。相容化剤PFAの耐摩耗性に及ぼす作用機構については不可解なところが多い。

最も耐摩耗性に優れていることが判ったPEEK/XF/PFA=80/20/1組成物について、混練方法の影響を検討した結果をTable 4に示す。これまでの結果は、小型二軸スクリュ混練機ミニラボを同方向回転させて混練したものについてである。Table 4ではミニラボ二軸スクリュを異方向回転で混練したもの、ラボプラストミルで混練したものと、ミニラボ同方向回転で混練した結果とを比較

している。また、耐摩耗性の劣るPEEK/XF=80/20についても混練方法による耐摩耗性の向上を期待して検討した結果を示してある。

PEEK/XF=80/20, PEEK/XF/PFA=80/20/1どちらの組成においても、ラボプラストミル混練物が最も耐摩耗性が悪かった。ミニラボ混練においては、PEEK/XF=80/20の組成では異方向回転の方が摩耗速度が小さかったが、PEEK/XF/PFA=80/20/1の組成においては同方向回転の方が摩耗速度が小さくなっている。PEEK/XF/PFA=80/20/1組成物をミニラボ同方向回転にて混練したものが、最も小さい摩耗速度を示した。ここでも、摩耗速度と摩擦係数、試料温度との相関は認められない。

SEM観察結果をFig.7に示す。ミニラボと比較してラボプラストミルで混練すると、XFの分散粒子が大きくなっている。このために摩耗速度が大きくなったと思われる。ミニラボ混練りでは同方向、異方向の違いで分散粒子の大きさに差が見

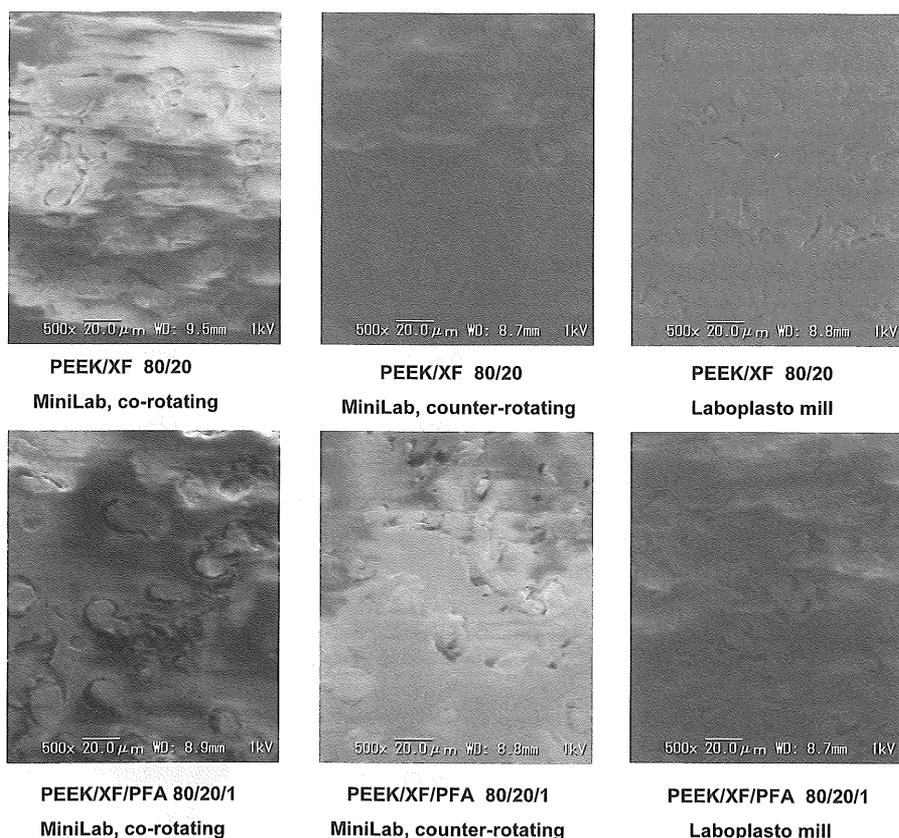


Fig.7 SEM micrographs of two compounds, prepared by different mixing methods.

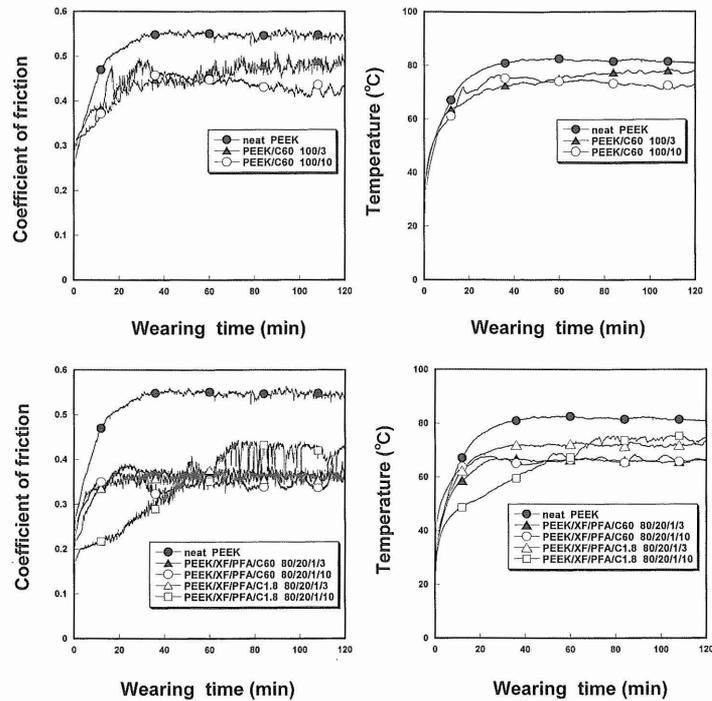


Fig.8 Change in the coefficient of friction and the sample temperature during the abrasion test, showing the high friction and the big heat generation for the carbon-loaded systems.

られない。分散状態と摩耗速度との関連性は不明であった。

炭素材料の添加による耐摩耗性の向上を検討した結果をTable 5に示す。ここでは、最も耐摩耗性に優れることが判っている組成物PEEK/XF/PFA=80/20/1に炭素材料をミナラボ同方向回転で混練した。PEEK単独についても同様に炭素材料を添加した。

PEEK/XF/PFA=80/20/1系では、粉殻カーボンを追加しても耐摩耗性が改悪されるか、少々改良されるかである。PEEK単独系では顕著な添加効果が認められるが、XF/PFAの添加効果を上回るには至っていない。

Table 5の摩擦係数および試料温度は、粉殻カーボン無添加系に比べて著しく高くなっている。Fig.8に摩擦係数および試料温度の経時変化を示す。ここでも、摩耗速度と摩擦係数や試料温度の相関は認められない。

Fig.9にSEM観察結果を示す。50 μ mの粒子が細化されることもなく、また凝集することもなく分散している。

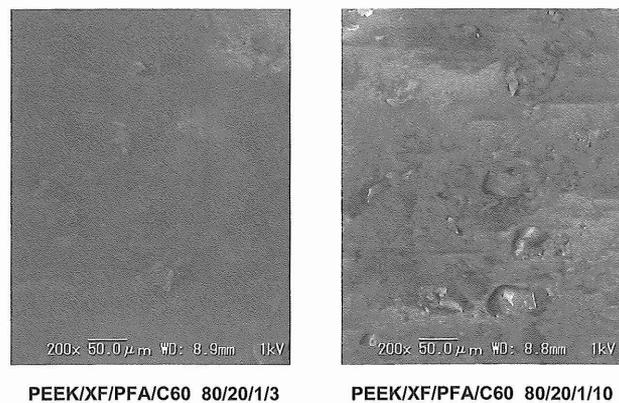


Fig.9 SEM of carbon-loaded systems.

これまで、ベースポリマーをPEEK単体に固定して検討した結果について論じてきた。Table 6では、PEEKにPPS（ポリフェニレンサルファイド）・PSU（ポリスルホン）・PEI（ポリエーテルイミド）などをそれぞれ相溶させた系での耐摩耗性の評価結果を示してある。ここではPEEK/P PSなどの重量比は56/24に固定し、耐摩耗性に優れたXF/PFA=20/1ならびにXF/PFA/C60=20/1/10添加系で評価している。

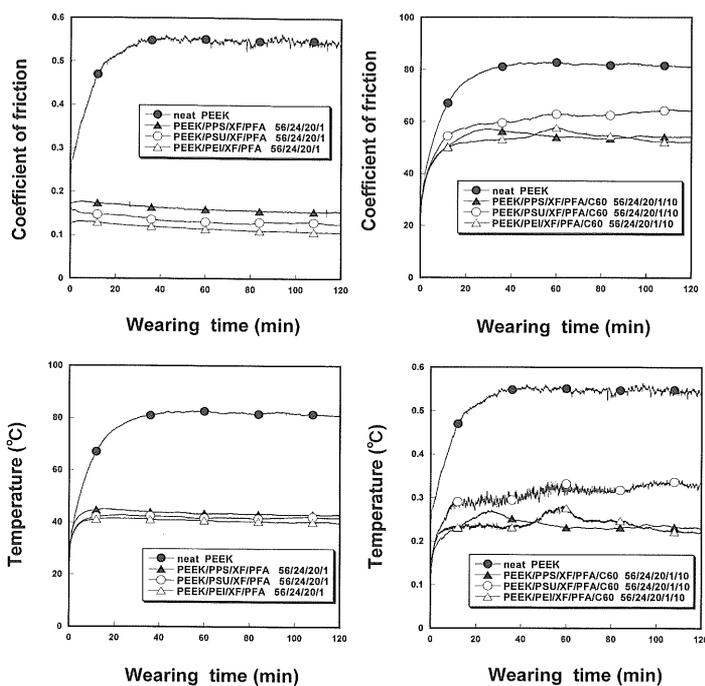


Fig.10 Change in the coefficient of friction and the sample temperature during the abrasion test, showing the high friction and the big heat generation for the carbon-loaded systems.

Table 6. Effect of miscible polymer on the abrasion characteristics.

PEEK	56	56	56	56	56	56
PPS	24			24		56
PSU		24			24	
PEI			24			24
XF	20	20	20	20	20	20
PFA	1	1	1	1	1	1
C60				10	10	10
Vs	17.4	40.7	11.6	4.4	1.9	4.4
μ	0.16	0.13	0.11	0.23	0.34	0.28
T	43.3	41.7	40.3	54.7	64.2	57.8

Vs : Abrasion rate (mm³/Nm) × 10⁶, μ : coefficient of friction,
T : sample temperature (°C)

Table 7. Effect of test condition for three compounds; load and sliding speed of abrasion test were varied.

PEEK	80	80	56
PSU			24
XF	20	20	20
PFA	1	1	1
C60		10	10
[50N/0.5ms ⁻¹]*	9.3	2.1	2.2
[50N/1ms ⁻¹]*			1.7
[100N/0.5ms ⁻¹]*	2.8	3.0	1.0
[100N/1ms ⁻¹]*			1.3

Vs : Abrasion rate (mm³/Nm) × 10⁶
*) [load/sliding speed]

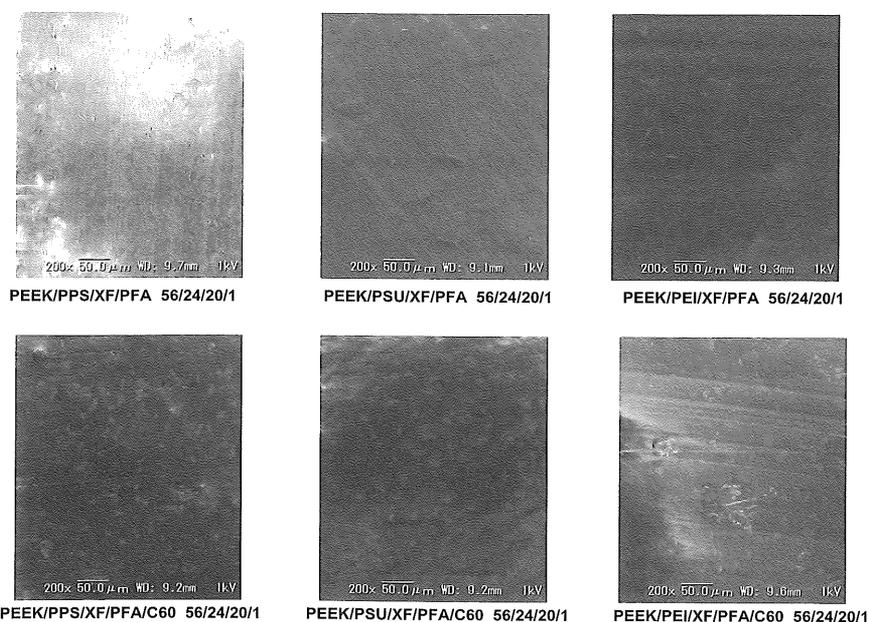


Fig.11 SEM micrographs of the sample surface after abrasion test.

PPSなどの他ポリマーの添加により耐摩耗性は大幅に低下するが、カーボンC60を加えることにより著しい耐摩耗性の向上が図られている。特にPSU添加系で顕著なC60添加効果がみられ、最高の耐摩耗性が得られている。

Table 6 のカーボン添加系はFig.8 と同様に摩擦係数は大きく摩耗試験中の発熱も大である (Fig.10)。

摩耗試験後、試料表面をSEM観察した結果をFig.11に示す。PPS系・PSU系・PEI系の間、またカーボン添加系と無添加系の間で、構造上の本質的な違いは認められない。

以上は、摩耗試験条件を一定（加圧力50N、滑り速度0.5m/s）にして評価した結果である。Table 7 に加圧力を50Nと100N、滑り速度を0.5m/sと1m/sに変量した試験結果を示す。試験に供された配合物は、最も耐摩耗性に優れていたPEEK/PSU/XF/PFA/C60=80/20/1/10と、比較試料としてのPEEK/XF/PFA/C60=80/20/1/10とPEEK/XF/PFA=80/20/1である。カーボン無添加系では、加圧力の影響を強く受けて耐摩耗性が変化するのに対して、カーボン添加系の耐摩耗性は加圧力にあまり依存しないことが判る。実用的には優れた特性として注目すべきであろう。

4. 結 言

以上、実験結果を中心に述べてきた。十分な考察には至らず、多くの疑問が残る。例えば、PEEKとフッ素樹脂の間の接着性は耐摩耗性にとって必要なのか、相容化剤の作用機構はどのようなものなのか、相容化剤の多量添加はなぜ有害なのか。さらには、PEIなどとの相溶系ではPEEKの結晶化度は低下するので、結晶化度と耐摩耗性とは何らかの相関性があるはずである。また、カーボンの添加は耐摩耗性の向上に有効であるが摩擦係数を大きくし摩耗試験中の発熱をさせやすくする理由についても疑問は残る。これらの疑問について構造と物性の観点で論じようとしたが、耐摩耗性と構造の間に有意な相関性を見出すことさえできなかった。それらについては今後の課題とせざるをえない。耐摩耗性はあまりにも複雑な材料

物性であると考えられる。本報では、PEEKの耐摩耗性を10倍にまで向上することに成功したことで、それに至った経過を報告するに留めることとする。

謝 辞

本研究はNEDO「精密高分子技術プロジェクト」の一課題として実施されたものである。

文 献

- 1) 瀬戸川晃, 山本康彰, 草野広男: プラスチックステージ, 4月号, 140 (2003)
- 2) 飯塚 博: 農業および園芸, 81(1), 207 (2006)
- 3) J.E.Harris, L.M.Robeson: *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1877 (1988)
- 4) H. Shimizu, K. Komori, T. Inoue: *Trans. Mater. Soc. Jpn.*, 29(1), 263-265 (2004)