

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630038

研究課題名(和文) 一分子蛍光観察技術を応用した高分子摩擦・摩耗分子メカニズムの探求

研究課題名(英文) Application of one-molecule observation technique to the investigation of polymer friction and wear mechanism

研究代表者

澤江 義則 (Sawae, Yoshinori)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10284530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：高分子材料の摩擦・摩耗基礎メカニズムの探求を目的に、摺動時の高分子材料と相手面との摩擦界面を蛍光顕微鏡により可視化し、摩擦・摩耗に支配的影響を持つ相手面上への高分子移着膜形成について、その動的挙動を定量的にとらえる手法を提案した。この手法を用い、シールや軸受など、機械システムの摺動部にトライボマテリアルとして用いられるpolyetheretherketone (PEEK) について、摩擦相手面の表面微細構造の相違により移着膜の安定性が異なり、少量で安定した膜が形成されることにより安定した摩擦挙動が得られることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A new experimental system utilizing fluorescent microscopy technique has been developed to explore the basic friction and wear mechanism of polymeric materials. Sliding tests between polymer and glass counter face was conducted upon an inverted fluorescent microscope and dynamic behavior of the polymer transfer to the sliding counter face was visualized during sliding by capturing autofluorescence from transferred material. After the sliding tests, both morphological and quantitative transitions of the transfer film formation were extracted from fluorescent images and relationship between the dynamics of the polymer transfer film formation and frictional behavior could be discussed. By using the established experimental procedure, effects of the surface profile of glass plates on friction between polyetheretherketone (PEEK) and glass were examined. If a stable PEEK transfer film with smaller amount could be elaborated on the glass surface, friction became stable and relatively low.

研究分野：トライボロジー

キーワード：高分子材料 摩擦 摩耗 移着 蛍光顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

高分子材料は機械システムの摺動部を構成する重要なトライボマテリアルの一つであり、家電、自動車から人工関節等の医療デバイスまで、幅広い用途に使用されている。特に近年の複合材料技術の進展による樹脂複合材の高強度化、耐久性向上はめざましく、それに伴い高分子摺動要素の適用範囲もさらなる広がりを見せている。そのためトライボロジー分野の学術誌には、新たに開発された樹脂複合材の摩擦・摩耗特性に関する研究報告が数多く掲載されている(1,2)。しかしこれらの報告の多くは一般的な摩擦・摩耗評価結果にとどまり、摩擦・摩耗の基礎メカニズムに関する研究報告はきわめて少ない。高分子材料の摩擦・摩耗メカニズムについては、1970年代から1990年代初頭にかけて、主に polytetrafluoroethylene (PTFE) や polyethylene (PE) といった結晶性高分子を対象に研究が進められた(3,4)ものの、その後の進展は極めて限定的である。特に polyetheretherketone (PEEK), polyimide (PI) といった高強度エンジニアリングプラスチックや近年開発された樹脂複合材については、摩擦・摩耗に関する基礎学理が未整備のまま取り残されており、その結果機械システムへの応用にあたっては、材料選択や設計を現場の経験的知識体系に頼ることが多く、合理的な最適設計が行われているとは言いがたい状況にある。

一方で、顕微鏡技術や分析技術は近年めざましい発展を見せている。特に分子生物学分野では2000年代に入り、FLAP (Fluorescence Recovery after Photobleaching; 光退色後蛍光回復), TIRF (Total Internal Reflection Fluorescence; 全反射蛍光観察) 等の新しい蛍光顕微鏡技術が導入され、生命現象の解明を進める原動力となっている。研究代表者も人工関節材料のトライボロジー評価に TIRF による一分子蛍光観察を応用し、生体模擬環境における摺動下で、材料表面に吸着するタンパク質分子数が刻々と変化し、摩擦挙動に影響を及ぼすことを報告した(5)。この経験から、PEEK や PI の持つ自家蛍光という性質と、TIRF をはじめとする最新の蛍光顕微鏡技術を組み合わせることにより、摩擦界面における摩擦・摩耗現象の動態を捉え、その基礎メカニズムに関する新たな知見を得ることが可能との着想に至った。

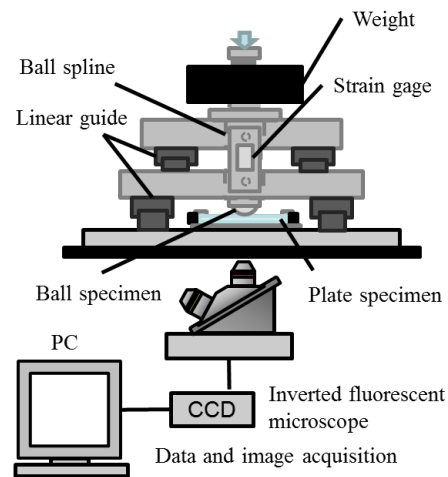
2. 研究の目的

研究代表者は、これまで高分子材料の各種ガス雰囲気における摩擦・摩耗特性評価を実施してきた。その中で、高分子材料の摩擦・摩耗がすべり相手面上への高分子転移膜形成に依存すること、高分子の移着が周囲雰囲気や相手面の表面性状に強く影響されること、さらにレジンを充てん材の相互干渉により挙動が大きく変化することを確認してき

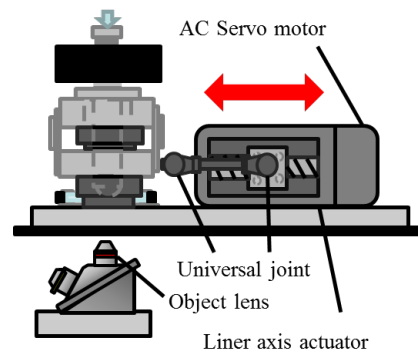
た。そこで本研究では、一分子蛍光観察をはじめとする蛍光顕微鏡技術を応用し、摩擦界面における高分子移着膜形成プロセスを可視化することで、高分子材料の摩擦・摩耗メカニズムに関する新たな知見を見いだすことを試みる。ここでは、PEEK, PI 等のエンジニアリングプラスチックの持つ自家蛍光に着目し、摩擦によりすべり相手面に移着する高分子材料からの自家蛍光を捉えることで、相手面上への樹脂転移膜の動的挙動を捉え、同時に計測した摩擦挙動との関連を明らかにする手法を提案する。また確立した実験手法を活用し、高分子材料の摩擦・摩耗基礎メカニズムを究明していくことを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、倒立型蛍光顕微鏡の観察ステージ上に設置可能な小型ボール・オン・プレート型往復動摩擦試験機を作成し、高分子材料の摩擦・摩耗特性を計測しつつ、同時にその摩擦界面を観察することが可能な実験システムを構築した。作成した摩擦試験機の概略を図1に示す。高分子材料をボール試験片とし、プレート試験片としてガラス平板を用いることで摩擦試験中の摩擦界面を可視化した。ボール試験片に対し上方から重錘により所定の静荷重を付加し、プレート試験片と接触したボール試験片をサーボモータにより往復動することで試験片間にすべりを与



(a) 正面図



(b) 側面図

図1 試験機概要

えた。

ボール試験片保持部はリニアガイドを介してサーボモータによる揺動部に配置されており、両者を連結した板バネに生じる歪みをひずみゲージにより計測することで、ボールとプレート間に生じる摩擦力を評価した。ひずみゲージの出力は動ひずみアンプにより増幅し、これを AD 変換した後パソコンに入力し記録した。

またプレート試験片固定部下部に観察窓を設け、蛍光顕微鏡の対物レンズを通して摩擦試験中の摩擦界面からの蛍光像を取得した(図2)。蛍光像を得るための励起光には、水銀ランプによる落射照明、あるいは波長488nmの青色レーザーによる全反射照明を用いることを可能とした。摩擦界面から得られる蛍光像は、蛍光顕微鏡に取り付けた CCD カメラを用い、毎秒 50 フレームにて撮影・録画した。

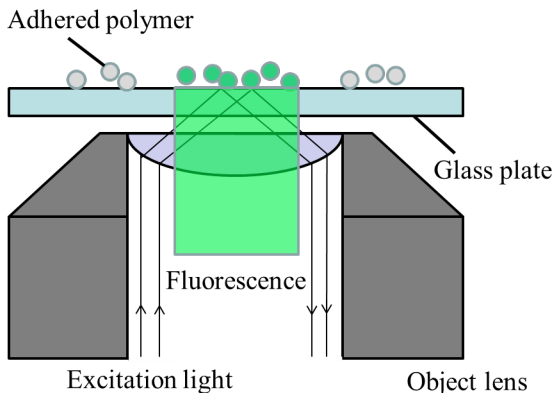


図2 摩擦界面の蛍光観察

評価対象の高分子材料は、各種シール、転がり軸受のリテーナ、歯車など、機械システムの摺動部に広く用いられるエンジニアリングプラスチックである PEEK 樹脂とした。PEEK は耐熱性と強度に優れた熱可塑性樹脂であり、その分子構造中にベンゼン環を有することから強い自家蛍光を発することが知られている。ここでは、すべり相手面であるガラス平板上に移着した PEEK から発する自家蛍光を蛍光顕微鏡により観察することにより、すべり相手面上への PEEK の移着と移着した PEEK による高分子転移膜形成過程を動的に捉えることを試みた。

樹脂試験片とガラス試験片の寸法および物性値を Table.1 に示す。高分子材料の摩擦・摩耗に影響を及ぼす因子の一つとして、すべり相手面の表面粗さが知られている(6)。そこで、構築した実験システムを用い、すべ

表1 試験片形状および物性

Material	Size [mm]	Young's Modulus [Mpa]	Poisson's ratio [-]
PEEK	φ=6.35	3.5	0.4
Glass	26×26×1	63	0.2

り相手面の表面微細構造が高分子転移膜と摩擦挙動に及ぼす影響を検証する実験を実施した。ここでは、異なる表面微細構造を持つ2種類のガラスプレートをサンドブラスト加工により用意し、実験に用いた。ガラスプレートはいずれも表面粗さの Ra 値を 3.0 となるように調整し、ひずみ度 $R_{sk} = -0.06$ 、とがり度 $R_{ku} = 2.30$ であるガラス試験片 A と、 $R_{sk} = 1.43$ 、 $R_{ku} = 5.11$ であるガラス試験片 B の2種類を準備した。

試験は全て無潤滑条件下で行い、荷重を 5.6 N または 10.5 N、滑り速度 0.5mm/sec、周波数を 0.25 Hz、ストロークを 9 mm、試験時間を 300 秒とした。また摩擦試験後、FT-IR によりガラス表面に移着した PEEK の定量を試みた。ここでは、PEEK の赤外吸収スペクトルのうち、1370 から 1700 cm^{-1} の面積強度を PEEK 移着量の指標とした。

4. 研究成果

実験により得られた蛍光顕微鏡画像の一例を図3に示す。図中において輝度の強さがガラス面に移着した PEEK から発する蛍光強度を示す。試験時間 0 秒～80 秒までの初期摩擦状態では、しゅう動距離の増加と共に相手面上に転移膜が形成されていく様子が観察された。その後 80 秒～84 秒では、図中の枠内のように転移膜の脱落と形成が繰り返されており、定常摩擦状態への遷移期に移行したと考えられる。遷移期がしばらく続いた後、転移膜の成長および脱落が抑制された定常摩擦状態に移行した。

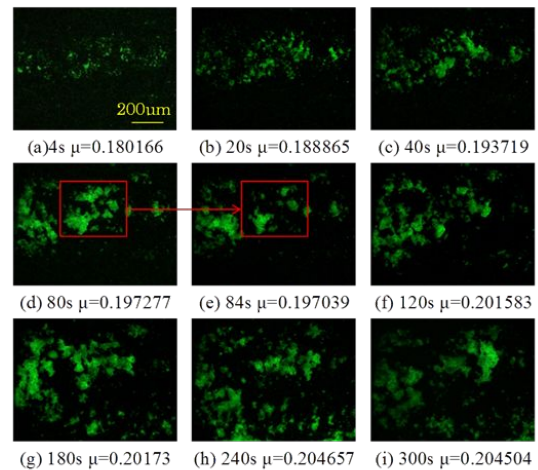


図3 摩擦試験中に取得された摩擦界面の蛍光像

蛍光画像から算出された蛍光強度と、同じ場所を FT-IR で分析して得られた赤外吸収スペクトルから算出した面積強度との相関を図4に示す。両者の間には線形な相関が明確に認められたことから、得られた画像中の蛍光強度は、移着した PEEK 量を示すと考えられる。つまり、得られた蛍光像より蛍光強度の分布を求めることで、PEEK の移着量とその分布に関する定量的情報を得ることが可能であると判断できる。以下、摩擦界面の蛍光

像における蛍光強度から、プレート表面への PEEK 移着膜形成を定量的に評価した。

摩擦試験中の転移膜量および計測された摩擦係数の経時変化を図 5 に示す。図中において PEEK 転移膜量は、蛍光画像全体から得られた蛍光強度を積分し、赤外吸収スペクトルの面積強度に変換した値により表した。この転移膜量の経時変化より、試験期間を初期摩擦、遷移期、定常摩擦に区分し、その境界を図中に赤線で示した。

同一のプレート試験片において荷重を変化させた場合の試験結果を比較すると、ガラス試験片 A では荷重の増加に伴い転移膜量が増加したのに対し、ガラス試験片 B では試験終了時の転移膜量が荷重増加の影響を受けなかった。また、ガラス試験片 A では試験終了まで転移膜量が増加するのに対し、ガラス試験片 B では遷移期の段階から転移膜量がほぼ一定値を示した。これらの結果から、転移膜形成には荷重よりも相手面の表面形状が支配的な影響を与え、正の R_{sk} 値と大きな R_{ku} 値をもつ表面では、安定した転移膜が形成されることが示された。またガラス試験片 A では摩擦係数も試験終了まで徐々に増加したのに対し、安定した転移膜が形成されたガラス試験片 B では摩擦係数の上昇が抑制された。これは、相手面上に安定した PEEK 転移膜が形成されることにより、自己潤滑性が発現し摩擦を安定させたためと考えられる。

以上より、小型ボール・オン・プレート型往復動摩擦試験機と倒立型蛍光顕微鏡を組み合わせた実験システムを用い、摩擦試験時の PEEK/ガラス間摩擦界面をその場蛍光観察

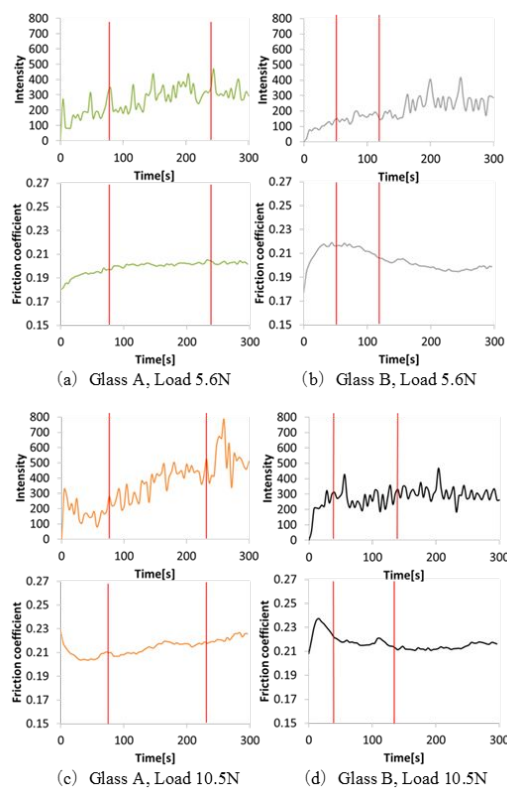


図 4 すべり相手面上に形成された転移膜量と摩擦係数の経時変化

し、PEEK 転移膜形成の動的挙動を明らかにすることにより、以下の知見を得た。

- (1) 初期摩擦では転移膜が徐々に成長し、その後の遷移期では転移膜の形成と脱落が繰り返され、定常摩擦に移行すると共に成長および脱落が見られなくなった。
- (2) すべり相手表面が正の R_{sk} と大きな R_{ku} をもつ場合、転移膜の成長および脱落が比較的早期に収束し、安定した転移膜が形成された。
- (3) 相手面上に安定した PEEK 転移膜が形成されることにより、PEEK/ガラス間の摩擦挙動が安定し、摩擦上昇が抑制された。

<引用文献>

- Friedrich, K., Zhang, Z., Schlarb, A.K., Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites, *Comp. Sci. Technol.*, 65 (2005) 2329-2343.
- Zhang, G, Sebastian, R., Burkhart, T., Friedrich, K., *Wear*, 292-293 (2012) 292-293.
- Pooley, C.M. and Taber, D., Friction and Molecular Structure: The Behaviour of Some Thermoplastics, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 281 (1972) 251-274.
- Blanchet, T.A. and Kennedy, F.E., Sliding wear mechanism of polytetrafluoroethylene (PTFE) and PTFE composites, *Wear*, 153 (1992) 229-243.
- Yarimitsu, S., Nakashima, K., Sawae, Y., Murakami, T., Influences of lubricant composition on forming boundary film composed of synovia constituents, *Tribol. Int.*, 42 (2009) 1615-1623.
- Tayebi, N., and Polycarpou, A.A., Modeling the Effect of Skewness and Kurtosis on the Static Friction Coefficient of Rough Surfaces, *Tribol. Int.*, 37 (2004) 491-505.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

澤江義則, 人工関節における高分子材料のトライボロジー, 高分子, 63 巻, 2014, 1-3.

Zhang, L., Sawae, Y., Yamaguchi, T., Murakami, T., Yang, H., Investigation on oxidation of shelf-aged crosslinked Ultra-High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) and its effects on wear characteristics, *Tribology Online*, 査読有り, Vol.10, 2015, 1-10.

Znang, L., Sawae, Y., Yamaguchi, T. Murakami, T., Yang, H., Effect of radiation dose on depth-dependent oxidation and wear of shelf-aged gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), Tribology International, 査読有り, 2015, in press.

〔学会発表〕(計 8件)

佐藤直哉, 澤江義則, 森田健敬, 山口哲生, 蛍光顕微鏡を用いた摩擦による高分子転移膜形成のその場観察, トライボロジー会議 2015 春 姫路, 2015 年 5 月, 姫路商工会議所 (兵庫県)

佐藤直哉, 森田健敬, 山口哲生, 澤江義則, 蛍光顕微鏡観察による高分子材料の移着膜形成のその場観察, 日本機械学会九州支部第 68 期総会・講演会, 2015 年 3 月, 福岡大学 (福岡県)

張磊, 澤江義則, 山口哲生, 森田健敬, 村上輝夫, 架橋ポリエチレンの酸化劣化と摩耗への影響, トライボロジー会議 2014 秋 盛岡, 2014 年 11 月, アイーナいわて県民情報交流センター (岩手県)

澤江義則, 高圧水素雰囲気下のトライボロジー, 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014 (招待講演), 2014 年 10 月, タワーホール船堀 (東京都)

Sawae, Y., et. Al, Experimental Study on Gas Sealing Ability of PTFE Composites with Different Filler Materials, 2014 STLE Tribology Frontiers Conference, 2014.10, Chicago (USA)

澤江義則, 人工関節材料と関節液成分のバイオトライボロジー, 第 36 回バイオトライボロジー研究会, 2014 年 8 月, 富士教育研修所 (静岡県)

澤江義則, 樹脂シール材の水素雰囲気における摩擦摩耗とガスシール性, 高圧水素下における機械要素研究分科会 (招待講演), 2013 年 11 月, JR 博多シティ会議室 (福岡県)

澤江義則, 水素雰囲気におけるシール用樹脂材料のトライボロジー, プラスチック成型加工学会第 135 回講演会 (招待講演), 2013 年 6 月, 東京工業大学 (東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤江 義則 (SAWAE Yoshinori)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 10284530