

摩擦に伴う分子配向変化の MAIRS 法による定量的解析

Quantitative analysis of friction-induced molecular orientation change using MAIRS

小松大・生産システム（正）*粕谷 素洋, (非) 長田 透真, (非) 松下 美幸 東北大多元研 (非) 火原 彰秀
京都大化研 (非) 塩谷 暢貴, (非) 下赤 卓史, (非) 長谷川 健

○ Motohiro Kasuya¹, Touma Nagata¹, Miyuki Matsushita¹, Nobutaka Shioya², Takahfumi Shimoaka², Akihide Hibara³,
Takeshi Hasegawa²

¹Faculty of Production Systems Engineering and Sciences, Komatsu University, 2. ICR, Kyoto University,
3. IMRAM, Tohoku University

1. 緒言

高分子を含むソフト材料は、タイヤやエアコンの圧縮機、自動車のトランスミッションの摺動材、プラスチック歯車等の摩擦の関わる多くの機械分野に利用が拡がっており、その学術的・系統的な理解はますます重要となっている。一方で、高分子摺動材料は耐摩耗性が低いことが課題であり、その基礎的理解が金属やセラミック等のハード材料に比して複雑である。よって摩擦研究の学術的な理解や理論的な取り扱いが困難であり、総当たり的・経験的な非効率な材料・機械開発が行われている現状がある。

これに対して著者らは、摩擦界面における高分子の化学結合・分子配向・ドメイン構造を3次元的に評価できる多角入射分解赤外分光(MAIRS)法が、高分子摩擦界面における構造変化の観測と、摩擦・摩耗との相関解明に有用であると考えた。MAIRS 法(図 1)とは、入射角度を変えて赤外分光を行い、スペクトルの角度依存性を回帰分析することで3次元方向のスペクトルを定量的得られる手法である¹⁾。

フッ素樹脂は優れた自己潤滑性を示すため、固体潤滑剤として自動車エンジンや空気調和機圧縮機の摺動部等の多様な機械に用いられる一方、耐摩耗が課題である。しかしながら、材料特性の改善に重要なフッ素樹脂の摩擦・摩耗時における高分子鎖の挙動は分子レベルでは十分に理解されていない。本研究では MAIRS 法を摩擦界面に適用して、フッ素樹脂の摩耗に伴う分子構造情報を評価した成果について報告する。

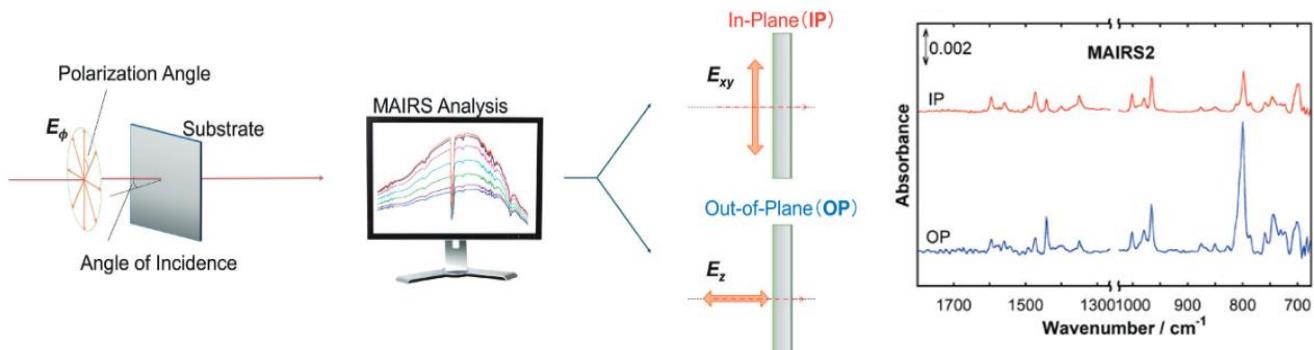


図 1 多角入射分解赤外分光(MAIRS)法の模式図と得られるスペクトル例

2. 実験

フッ素樹脂膜の調製には、基板の回転により均一に製膜するスピンコート法²⁾を採用した。用いた C8SFA とその溶媒 HCFC-225 の化学構造を図 2 に示す。C8SFA-HCFC 溶液(1 wt%, 100 μL)を基板の塗布後、500 rpm でスピンコートして基板上に成膜した。基板は FT-IR 測定に適したシリコンウェハを用いた。

MAIRS 測定には市販のフーリエ変換赤外分光器 (Nicolet iS50, ThermoFischer 製) を用いた。FT-IR における赤外光の直径は約 10 mm であるため、摩擦後の薄膜の赤外吸収スペクトル測定には広い面を摩擦できる摩擦試験機が必要である。これが可能となる往復型の摩擦試験機(図 3)を新規に設計、製作した。

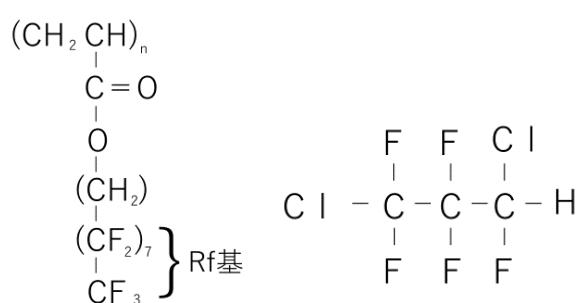


図 2 本研究で用いた化合物の構造式
C8SFA(左)と HCFC225(右)

この摩擦試験機を用いて、9.68 N の垂直荷重を印加して製膜試料とシリコンウェハを固定し 10 往復させた。試験時の摩擦力の推移をロードセルにより確認した。測定後の試料について、成膜試料と移着試料の両方について FT-IR による MAIRS 測定を行い、摩擦前後の分子の振動方向を面外(OP)と面内(IP)のスペクトルに分割して評価した。

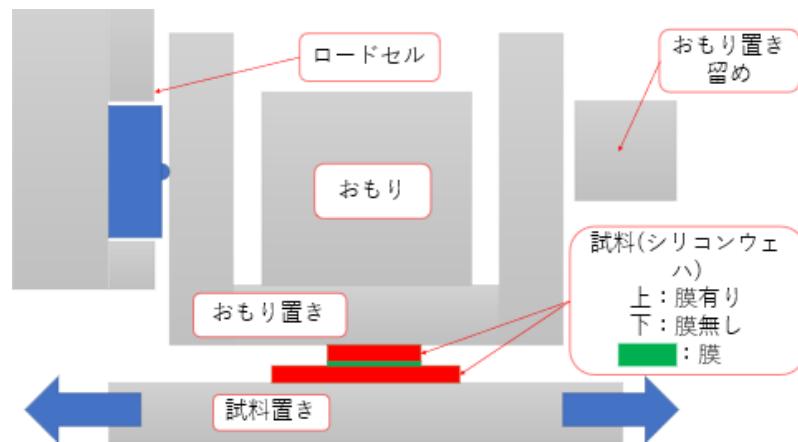


図 3 赤外分光機用試料作製のための自作摩擦試験機の模式図

3. 結果と考察

C8SFA 製膜試料とシリコンウェハを接触・せん断させ、前後での IR-MAIRS スペクトル変化を比較した結果を図 4 に示す。摩擦前後で OP・IP 両方のスペクトルを比較すると、ピーク高さが 3 割程度小さく観測され、これはフッ素樹脂の 3 割程度が摩耗したことを見ている。また、1300 cm⁻¹ 周辺の CF2 伸縮振動 に由来するピークには面内/面外の比率に変化がないのに対して、1200 cm⁻¹ 周辺のフォノンバンドには大きな変化が観測された。これはパーフルオロアルキル鎖の配向は変化せず、集合構造は変化することを示している。

当日は移着膜側のスペクトル変化についても報告し、移着に伴う分子配向変化について議論する予定である。加えて、有機フッ素化合物の特性を決める SDA 理論²⁾で重要なフッ化アルキル基の長さの影響についても報告予定である。

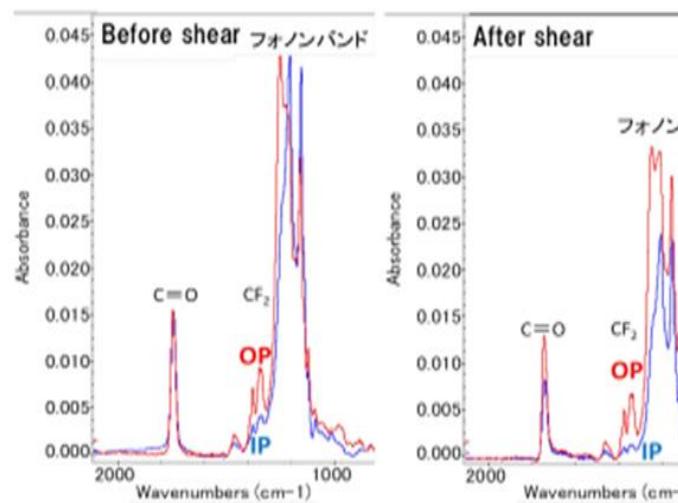


図 4 フッ素樹脂薄膜の摩擦に伴う面内および面外の赤外スペクトル変化

文献

- 1) T. Hasegawa, MAIRS: Innovation of Molecular Orientation Analysis in a Thin Film *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2020**, 93, 1127–1138.
- 2) K. Honda M. Morita, H. Otsuka, A. Takahara, Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly(fluoroalkyl acrylate) Thin Films *Macromolecules* **2005**, 38, 5699-5705.
- 3) T. Hasegawa, Physicochemical Nature of Perfluoroalkyl Compounds Induced by Fluorine *Chem. Rec.* **2017**, 10, 903.