

# 濃厚ポリマーブラシの層構造と摩耗進展：膜厚と粘弾性の同時計測

Layer structure and wear progress of concentrated polymer brushes:  
Simultaneous measurements of film thickness and viscoelasticity

横国大(学)※鍵渡 創生, (正)大久保 光, (正)辻井 敬亘, (正)中野 健

Daiki Kagiwata<sup>1</sup>, Hikaru Okubo<sup>1</sup>, Yoshinobu Tsujii<sup>2</sup>, Ken Nakano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yokohama National University, <sup>2</sup>Kyoto University

## 1. 緒言

摩擦によるエネルギー損失の削減により、環境的かつ経済的な利益を生み出すことができる。その実現に向けた超低摩擦材料として、濃厚ポリマーブラシ (concentrated polymer brush: CPB) が注目されている。CPB とは、基板上に高密度に固定されたポリマー鎖がブラシ構造をとることで形成される高分子薄膜の総称である。CPB は、良溶媒を用いて膨潤させることで、摩擦係数 0.001 という超低摩擦特性を示すことから、機械の摺動部分への適用が期待されている。しかし、実用化においては耐久性の向上が課題となっている。

先行研究では、CPB が異なる密度や力学特性を持つ層構造をとることが明らかにされ、層構造の制御により耐久性が向上することが報告されている[1]。よって、層構造と摩耗機構には密接な関係があると予想される。そこで本研究では、摩耗機構に重要であると考えられる CPB の層構造と、摩耗進展に伴う層構造の変化を把握することを目的とする。

## 2. 方法

本研究では、CPB の層構造の同定に、膜厚と粘弾性を同時に時間分解計測できる装置を使用した。装置は光学計測ユニットと力学計測ユニットで構成されている。光学計測ユニットでは、光干渉法を用いて鋼球と基板の間の膜厚を計測する。本装置では、線状に光干渉スペクトルを取得することで、2 次元のギャッププロファイルを取得する。一方、力学計測ユニットでは、鋼球と基板の接触により発生した力と、基板に与えた微小な振動に対する法線力の位相差をロックインアンプにより取得し、接触部の粘弾性を計測する。本試験では、鋼球を 3 軸力センサに取り付けて、基板を 3 軸ピエゾステージに取り付けた。鋼球および PMMA-CPB を付与した基板は、PMMA-CPB の良溶媒であるイオン液体 (MEMF-TFSI) に浸漬させた。摺動に伴う膜厚の変化を把握するために、接触試験と摺動試験を交互に実施した。接触試験では、微小振動を加えながら、駆動速度 100 nm/s で法線力 10 N まで負荷し、30 秒間待機させた後、同じ速さで除荷した。一方、摺動試験では、荷重 10 N、ストローク 100  $\mu\text{m}$ 、摺動速度 100  $\mu\text{m/s}$  で 1 分間往復動させた。両試験では、法線力、摩擦力、光干渉スペクトル、位相差を同時に取得した。

## 3. 結果および考察

接触試験では、膜厚の時間変化と、法線力および位相差の時間変化を取得した。これらを用いて、法線力-膜厚曲線と位相差-膜厚曲線を作成した。摺動試験を行う前の接触試験の結果を図 1 に示す。5 秒ごとの膜厚と、それに対応した法線力および位相差をプロットした。法線力-膜厚曲線では、膜厚が 3200 nm 程度まで減少したときに法線力が増加し始めた。このとき接触が開始したと解釈でき、この膜厚を  $h_t$  とした。また、10 N まで負荷させたとき、圧縮による膜厚の減少には限界が存在した。この膜厚を  $h_l$  とした。位相差-膜厚曲線では、負荷過程において、位相差が 90 deg から徐々に減少し 0 deg に収束した。これは溶媒による粘性的な応答から、CPB による粘弾性的な応答へ変化したことを示している。位相差が 90 deg から減少し始めたときの膜厚を  $h_{\phi 90}$  とし、0 deg に到達したときの膜厚を  $h_{\phi 0}$  とした。以上のように得られた  $h_t, h_l, h_{\phi 90}, h_{\phi 0}$  は、常に同一の大小関係を満たし、全ての結果で  $h_{\phi 90} > h_t > h_{\phi 0} > h_l$  であった。4 種類の膜厚の差となる層は、法線力と位相差からそれぞれの性質を仮定することができる。具体的には、 $h_{\phi 90} - h_{\phi 0}$  は粘弾性的、 $h_{\phi 0} - 0$  は弾性的であり、 $h_{\phi 90} - h_t$  は低剛性、 $h_l - 0$  は高剛性と考えられる。このように各層の性質を仮定すると、基板側から「濃厚層」、「遷移層」、「希薄層」の 3 種類の層に分類できる。さらに、圧縮により CPB が高密度化したことで形成される圧縮限界が存在することもわかった。これらを図式的にまとめると、図 2 左が得られる。膜厚と粘弾性の同時計測により、各層の膜厚を定量的に把握した。

複数回の接触試験により得られた膜厚と摺動時間の関係を図 2 右に示す。同図から、4 種類の膜厚が各々減少することが確認でき、摺動により CPB が摩耗したと解釈できる。摺動時間の増加に伴い、濃厚層の膜厚は減少する一方で、希薄層の膜厚は 400 nm 程度で一定であることから、摺動中に希薄層が形成されたことがわかる。よって、摩耗によりポリマー鎖のランダムな切断が起き、切断されなかったポリマー鎖が表面側に残ることで、見かけ上、濃厚層が減少し、希薄層が一定となったと考えられる。したがって、CPB の摩耗は摩擦界面でランダムに進展し、表面に低剛性・低密度の層が継続的に形成されると結論づけられる。

#### 4. 結言

本研究では、CPB の層構造と摩耗進展挙動の把握を目的とし、膜厚と粘弾性の同時計測を行った。その結果、粘弾性の変化に対応する膜厚を読み取ることで、CPB が濃厚層、遷移層、希薄層の 3 層に分類できることを明らかにした。また、摺動に伴い濃厚層の膜厚は減少したが、希薄層の膜厚は一定であったことから、CPB の摩耗は摩擦界面でランダムに進展し、表面に低剛性・低密度の層が継続的に形成されることがわかった。

#### 謝辞

本研究は CREST (JPMJCR2193) の助成を受けて実施した。

#### 文献

- [1] M. Miyazaki, K. Nakano, C. Tadokoro, S-C. Vlădescu, T. Reddyhoff, S. Sasaki, Y. Tsujii, Enhancing durability of concentrated polymer brushes using microgrooved substrates, *Wear*, **482**, 203984 (2021).

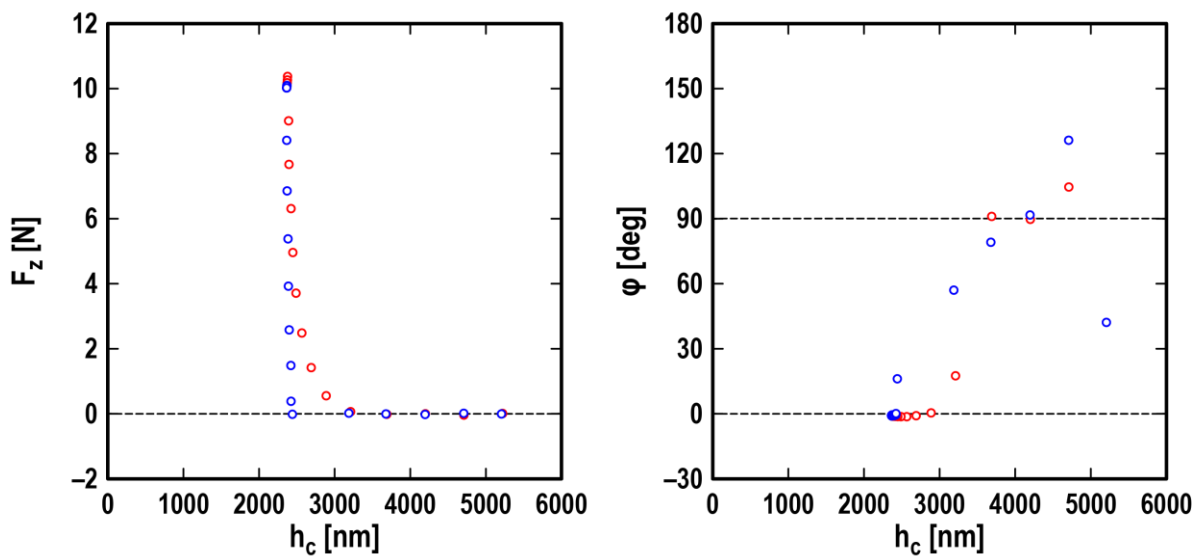


図 1 摺動前の接触試験で得られた法線力-膜厚曲線(左)と位相差-膜厚曲線(右)(赤: 負荷過程, 青: 除荷過程)

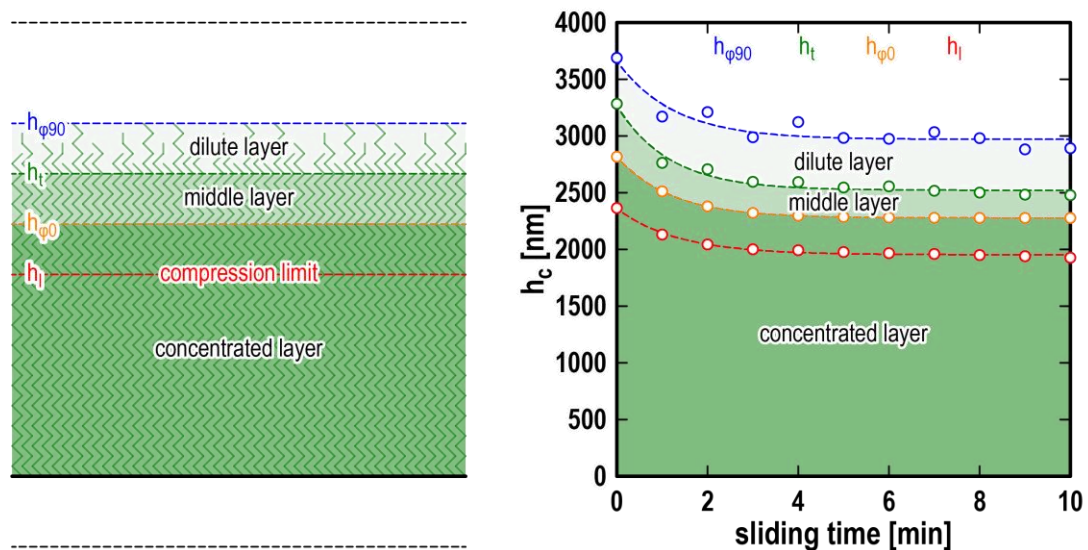


図 2 CPB の 3 層構造(左)と摺動時間の増加に伴う層構造の変化(右)