

Operando-Raman 計測による濃厚ポリマーブラシの摩擦界面構造の観察

Operando-Raman observation for the frictional interface structure of concentrated polymer brushes

横国大（正）*大久保 光 横国大（正）鍵渡 創生 東理大（正）佐々木 信也

京大（正）辻井 敬亘 横国大（正）中野 健

Hikaru Okubo*, Daiki Kagiwata*, Shinya Sasaki**, Yoshinobu Tujii***, Ken Nakano*

*Yokohama National University, **Tokyo University of Science, *** Kyoto University

1. 緒言

生体関節は、高負荷・低速度という過酷な条件下において、非常に滑らかに作動する身近な摺動システムの1つである。生体関節の低摩擦性能を支える重要な要素として、「ポリマーブラシ」がある。ポリマーブラシは、溶媒中にて高分子鎖が伸長した構造形態をとることで、ユニークな物理的・化学的性能を発揮する。近年、生体関節をモデルとした高性能な摺動機械要素を実現するために、多くの研究グループが、基板表面に人工的に修飾されたポリマーブラシの潤滑性能を報告している¹⁾。特に、表面開始リビングラジカル重合により合成される「濃厚ポリマーブラシ（concentrated polymer brushes: CPBs）」は、従来の準希薄ポリマーブラシに比べて、はるかに緻密で厚膜に合成可能であることから、優れた機械特性及び潤滑性能を示す²⁾。実際、良溶媒中のポリメチルメタクリレート（poly methyl methacrylate: PMMA）-CPBは、機械要素を想定した摺動条件において、超低摩擦係数（ $\mu_{\min} : 10^{-3}$ ）を示し、社会実装に向けた検討が進んでいる²⁾。しかしながら、CPBの社会実装に向けた喫緊の課題として「耐久性の向上」が挙げられている。CPBの超潤滑性は、多くの場合でCPBの摩耗に伴い失われる。このことは一方で、CPBの高耐久化を実現できれば、生体関節に匹敵する超潤滑性・高耐久性を兼備した摺動機械要素が実現できる。

本研究では、CPBの高耐久化への手掛かりをその固液界面構造に求め、CPB・良溶媒の化学情報検出能に優れるRaman分光分析を用いた摩擦界面のその場（=operando）計測を試みた。本報では、自作のoperando-Raman摩擦試験機により、PMMA-CPB-イオン液体-鉄鋼球により構成される摩擦界面構造を計測した結果について報告する。

2. 実験方法

Figure 1にoperando-Raman摩擦試験機の概要図を示す。Figure 1(a)に示すように、自作の摩擦試験機の鋼球-溶媒-ガラスディスクからなる摩擦界面【Fig.1(b)】に対して、Raman分光分析装置（in-Via共焦点ラマン、Renishaw, UK、レーザー波数 785nm）よりレーザーを入射し、摩擦界面の化学情報の計測を実施した。本摩擦試験機は、モータで回転する鋼球（AISI52100, φ19.05 mm, Ra: 0.02 mm）の上方に、PMMA-CPBが付与されたガラスディスクを取り付け、鋼球からガラスディスクに荷重を負荷する構造となっている。PMMA-CPB（乾燥膜厚：850 nm、膨潤膜厚：約2000 nm）は表面開始原子移動ラジカル重合法により、BK7ディスク（φ35 mm × t 2.0 mm）に成膜した。良溶媒にはイオン液体であるMEMP-TFSI（粘度：0.05 Pas @ 25 °C）を使用した。摩擦試験条件は、荷重10 N（最大接触面圧：0.5 GPa）、温度25 °C、摺動速度0.01 m/sとした。Raman分析条件は、レーザー出力：25 mW、Raman波形の計測時間：30 sとした。なお、鋼球が概ね5回転する毎に一つのRaman波形が取得される条件に設定した。

3. 実験結果及び考察

Figure 2(a)に各サイクル数における摩擦係数の推移を示す。Figure 2(a)より、摺動初期（0-10サイクル）では、CPBは摩擦係数が0.01以下を示したが、摺動初期以降、摩擦係数は徐々に増加し、最終的には摩擦係数0.1程度で推移した。Figure 2(b)に摩擦界面の化学構造を反映したRaman波形を示す。Figure 2(b)より、イオン液体のCF₃とPMMA-CPBのC-O-CH₃に帰属されるRamanピークを740及び814 cm⁻¹にそれぞれ検出した。本研究では、この両ピークの位置・半値幅・強度を時間分解で追跡した。Figure 2(c)に鋼球の5回転毎に取得したRaman波形を示す。Raman波形は、サイクル数に応じて、波形形状及びピークの位置を変化させた。Figure 2(d)にRaman波形の解析例：CPB及びイオン液体のピーク強度の時間変化を示す。ピーク強度はCPB及びイオン液体の濃度と読み替えることが可能である。Figure 2(d)より、サイクル数に伴って、CPB及びイオン液体の濃度は減少した。その強度の減少挙動はCPBとイオン液体で異なり、CPBでは線形的に、イオン液体では指數関数的に減少した。前者をCPBの摩耗として捉え、後者をイオン液体の摩擦界面からの排出と捉えれば、摺動初期においてイオン液体の排出が指數関数的に進行し、CPBの摩耗は摺動初期から試験終了時に渡って、一定の割合で発生しているものと推察される。

4. 結論

本研究では、operando-Raman法によりCPB-イオン液体-鋼球からなる摩擦界面構造のその場観察を実施した。その結果、CPBとイオン液体の界面構造は時々刻々と摩擦に伴って変化することが明らかとなった。

その詳細については、講演にて報告する。

文献

- 1) J. Klein, E. Kumacheva, D. Mahalu, D. Perahia, L.J. Fetters, Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes, *Nature*, 370, 634–636 (1994).
- 2) S.-C.V. Vlădescu, C. Tadokoro, M. Miyazaki, T. Reddyhoff, T. Nagamine, K. Nakano, S. Sasaki, Y. Tsuji, Exploiting the synergy between concentrated polymer brushes and laser surface texturing to achieve durable Superlubricity, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 14, 15818–15829 (2022).

謝辞

本研究はCREST (JPMJCR2193) の助成を受けて実施した。

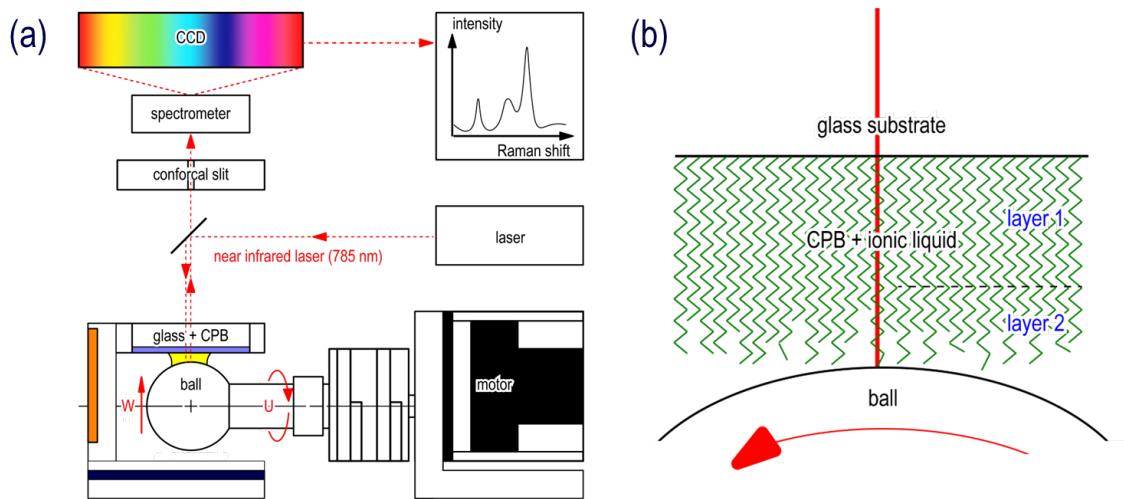


Figure 1 Schematic of (a) the operando-Raman tribometer and (b) frictional interface in this study.

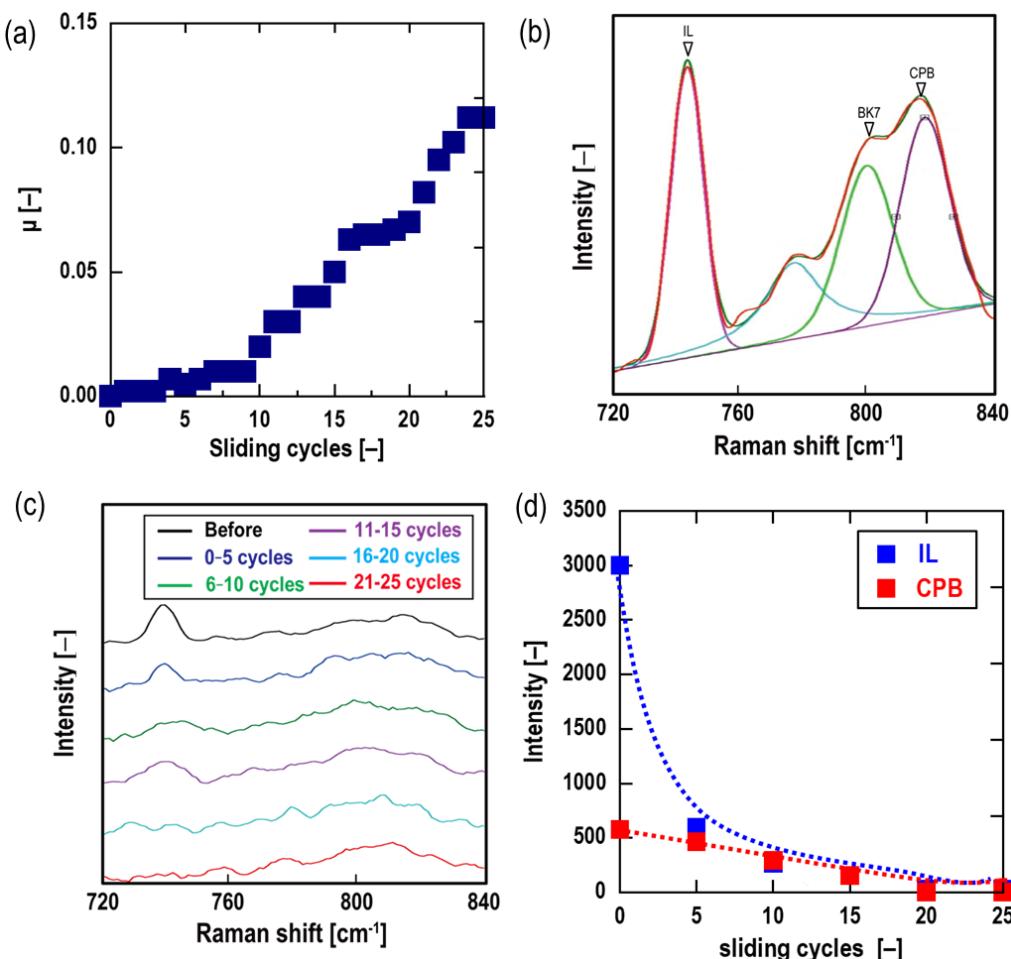


Figure 2 (a) frictional behaviors of the CPB/steel tribopair, (b) typical Raman spectrum of the CPBs immersed in the IL, (c) time-resolved operando-Raman spectra and (d) time-dependent changes of the CPB and IL peak intensities.