

# 時空間分解 operando-Raman 計測による濃厚ポリマーブラシの摩擦界面構造の可視化

## Spatiotemporal-resolved operando-Raman observation for the frictional interface structure of concentrated polymer brushes

横国大 (正) \*大久保 光 (学) 鍵渡 創生 (学) 中村 竜晟 (正) 中野 健 京大 (正) 辻井 敬亘

Hikaru Okubo\*, Daiki Kagiwata\*, Ryusei Nakamura\*, Ken Nakano\*, Yoshinobu Tsujii\*\*

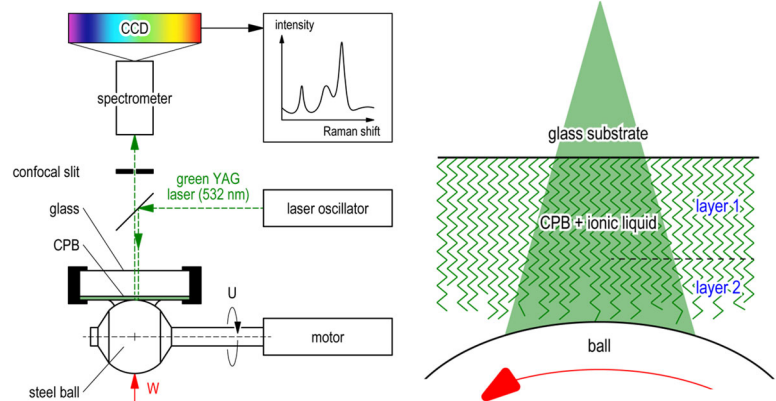
\*Yokohama National University, \*\*Kyoto University

### 1. 背景

高分子構造に起因する「柔軟性：ソフト」と超低摩擦性に起因する「強靱性：レジリエンシー」を兼備した「ソフト & レジリエント・トライボロジー (SRT) 材料」が提案されている。とりわけ、生物の筋骨格系の滑らかな運動を実現する生体関節に範を得た「濃厚ポリマーブラシ (concentrated polymer brushes: CPBs)」は、高密度に修飾された柔軟な高分子の鎖が良溶媒中において伸長する事で、「超低摩擦特性、高圧縮抵抗、サイズ排除効果」を発現する SRT 材料であり、その特徴を生かした摺動機械要素 (すべり軸受・メカニカルシール) の研究開発が進められている<sup>1,2)</sup>。しかしながら、現状の CPB はソフトマター故に耐久性に乏しく、「劇的な高耐久化」に向けたシステム・材料設計指針の獲得が強く求められている。本研究では、CPB の高耐久化への手がかりをその固液界面構造に求め、CPB と溶媒の化学情報検出能に優れた 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、レーザー走査型 operando-Raman 摩擦試験機により、CPB の摩擦界面構造を時空間分解で計測した結果について報告する。

### 2. 実験方法

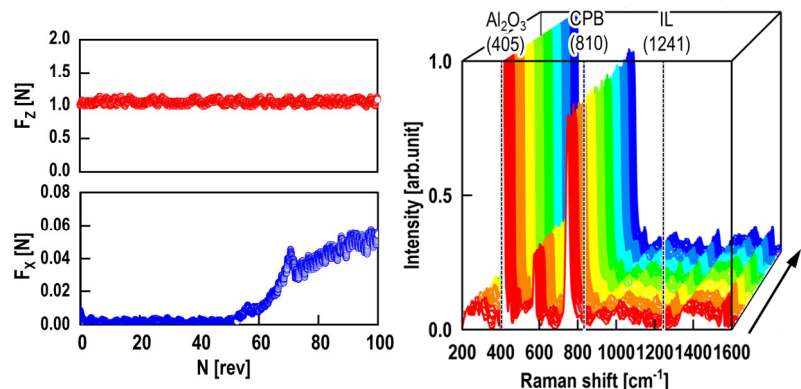
**Figure 1** に operando-Raman 摩擦試験機の概要図を示す。**Figure 1** に示すように、自作の摩擦試験機の鋼球-溶媒-ガラスディスクからなる摩擦界面に対して、レーザー走査型 Raman 分光分析装置 (RamanTouch-YNU, レーザー波長 532 nm) よりレーザーを入射・走査し、摩擦界面の化学情報計測を実施した。本摩擦試験機は、モータで回転する鋼球 (AISI52100,  $\phi$  19.05 mm, Ra: 0.02 mm) の上方に、PMMA-CPB が付与されたガラスディスクを取り付け、鋼球からガラスディスクに荷重を負荷する構造となっている。PMMA-CPB (乾燥膜厚: 850 nm, 膨潤膜厚: 約 3000 nm) は表面開始原子移動ラジカル重合により、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ガラスディスク ( $\phi$  25 mm  $\times$  t 2.0 mm) に成膜した。溶媒及び潤滑油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 1.0 N, 温度 25 °C, 摺動速度 0.01 m/s とした。Raman 分析は、指定領域 (100  $\mu\text{m}$  四方) に対して瞬時 (0.1 sec) にラインレーザーを走査・照射する「時間分解計測」と照射領域内の各ピクセルの Raman 波形情報を参照する「空間分解計測」を実施した。なお、「時間分解計測」は鋼球が 1 回転する毎に Raman 波形を 2 回計測し、「空間分解計測」は鋼球停止時に位置情報に紐づいた 150,000 点の Raman 波形を取得することで種々の Raman 画像を出力した。



**Figure 1** Schematic of the apparatus (left) and the frictional interface (right)

### 3. 実験結果と考察

**Figure 2** に垂直荷重、摩擦力及び時間分解 Raman 波形 (200 本) の経時変化を示す。なお、Raman 波形は時間経過に伴って奥行方向 (赤→青) へ推移する。**Figure 2** より、摩擦力は約 50 サイクルまで 0.01 以下の値を示したが、その後急激な上昇傾向を示した。すなわち、摩擦界面において CPB の摩擦が進行したものと推察される。一方、時間分解 Raman 波形からは、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (基板)、CPB 及び IL (溶媒) の分子構造に帰属される種々のピークが観察された。



**Figure 2** Time-resolved signals of the applied load and frictional force (left) and the Raman spectra of the frictional interface (right)

**Figure 3** に Raman 波形より算出した摩擦界面の IL 膜厚 ( $h_{IL}$ ) 及び CPB のグラフト密度 ( $\rho_{CPB}$ ) の経時変化を示す。なお、IL 膜厚の経時変化は、鋼球の幾何形状と IL 由来 Raman ピーク強度の空間情報との関係から算出し、CPB グラフト密度の経時変化は、摩擦前の CPB 由来 Raman ピーク強度とグラフト密度の関係から算出した。**Figure 3** より、IL 膜厚及び CPB グラフト密度は共に減少傾向を示した。**Figure 4** に時空間 Raman 計測より得られた各サイクル数における IL 膜厚及び CPB のグラフト密度分布を示す。**Figure 4** より、IL 膜厚はヘルツの接触面中心付近より減少し、その領域はサイクル数に伴って拡大した。一方、CPB のグラフト密度は、接触面中心及び摩擦領域前端 (inlet 領域) より減少し、その領域はサイクル数に伴って拡大した。上述の結果から、摩擦界面で溶媒の排出と CPB の摩耗は時空間発展現象であり、このような界面構造の時空間変化が CPB の潤滑機構に紐づくものと推察される。

#### 4. おわりに

本研究では、CPB の摩擦界面構造を時空間分解 Raman 計測により評価した結果、本計測手法は、摩擦界面の CPB 及び IL 分子情報の時空間発展現象を把握可能であることを確認した。

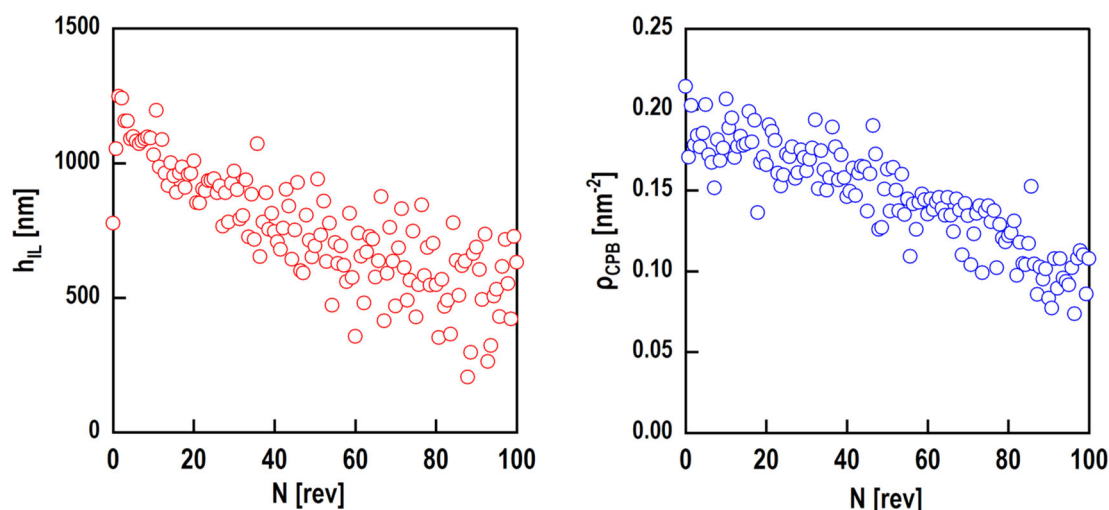
講演では CPB の「層構造<sup>2)</sup>・界面構造」とその「潤滑機構」の関係についてより詳細に議論する。

#### 文献

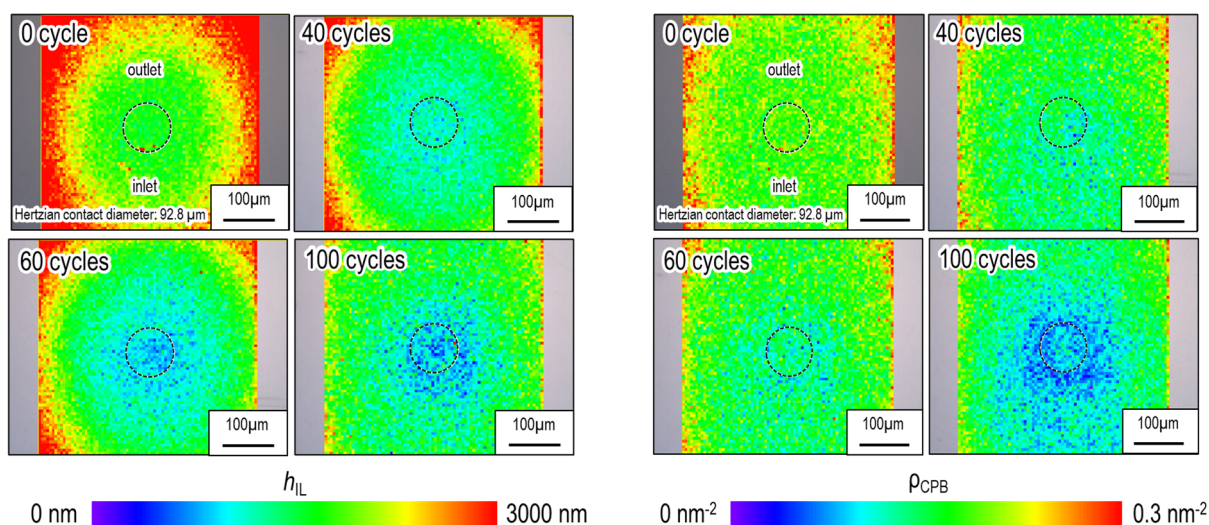
- 1) H. Okubo, D. Kagiwata, S. Sasaki, Y. Tsujii & K. Nakano: Operando tribo-Raman spectroscopic observation for wear processes of superlow frictional concentrated polymer brushes at frictional interface, *Polymer Testing*, 127 (2023) 108170.
- 2) H. Okubo, D. Kagiwata, K. Nakano, & Y. Tsujii, Layered Structure and Wear Mechanism of Concentrated Polymer Brushes, *Langmuir*, 39, 50(2023) 18458-18465.

#### 謝辞

本研究は、JST CREST, JPMJCR2193 及び JST ACT-X, JPMJAX23D4 の支援を受けたものである。



**Figure 3** Time-dependent behavior of the film thickness of the solvent:  $h_{IL}$  (left) and the graft density of the CPB (right) calculated by the time-resolved Raman spectra (**Fig.2**).



**Figure 4** Raman images of the film thickness of the solvent:  $h_{IL}$  (left) and the graft density of the CPB (right) calculated by the spatiotemporal-resolved Raman spectra.