

# 摩擦に伴う樹脂材料の分子配向変化の pMAIRS 法による定量的解析

## Quantitative analysis of friction-induced molecular orientation change of soft materials using pMAIRS

小松大・生産システム(正)\*粕谷 素洋, (非)長田 透真, (非)成木 魁星 東工大院理(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 Kasuya<sup>1</sup>, Touma Nagata<sup>1</sup>, Miyuki Matsushita<sup>1</sup>, Nobutaka Shioya<sup>2</sup>, Takahfumi Shimoaka<sup>2</sup>, Akihide Hibara<sup>3</sup>,  
Takeshi Hasegawa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Production Systems Engineering and Sciences, Komatsu University, 2. ICR, Kyoto University,

3. School of Science, Tokyo Institute of Technology

### 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広がっており、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、総当たりの・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・ドメイン構造を定量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へた。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に得られる手法である<sup>1)</sup>。我々はこのMAIRS法のうち簡易に測定が可能なMAIRS2法を摩擦した樹脂膜に対して試用した結果、3次元的な配向変化が摩擦に伴って起こること、その評価には本法は不適であることが分かった。

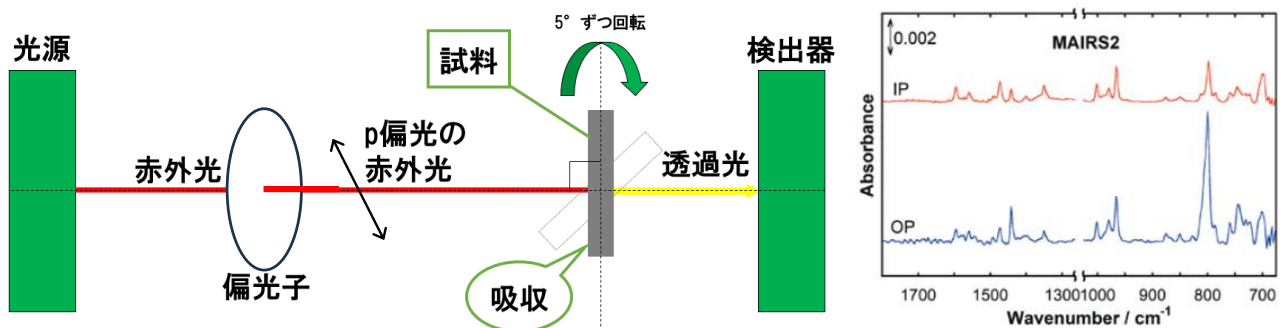


図1 多角入射分解赤外分光(pMAIRS)法の模式図、および得られるスペクトル例

そこで本研究では3次元的な配向評価が可能なpMAIRS法を摩擦界面に適用して、フッ素樹脂の摩擦に伴う分子構造情報を評価を試みた成果について報告する。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という課題があり、本研究ではその解明も目的とした。

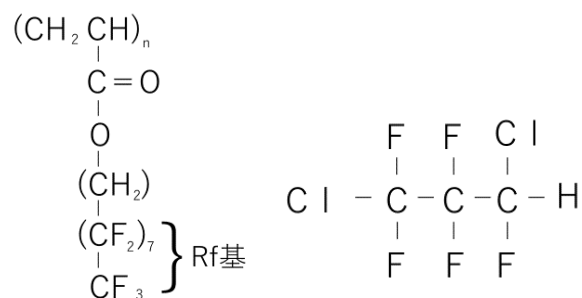


図2 本研究で用いた化合物の構造式  
C8SFA(左)とHCFC225(右)

### 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コート法<sup>2)</sup>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  $\mu$ L)を基板の塗布後、500rpmでスピコートして基板上に成膜した。試料膜は75°Cでアニールすることで結晶性を変化させ、その摩擦や配向への影響を調べた。基板はFT-IR測定に適したシリコンウェハを用いた。

pMAIRS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10mm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)を設計、製作した。

この摩擦試験機を用いて、約3N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3~20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。

### 3. 結果と考察

シリコンウェハにスピコート法により成膜したフッ素樹脂薄膜(ポリ(フルオロアルキルアクリレート))をもう一枚のシリコン基板と接触・せん断させ、前後でのpMAIRSスペクトル変化を試料の向きを90度変えて比較した(図4)。1150  $\text{cm}^{-1}$ 周辺のCF<sub>2</sub>伸縮振動および1700  $\text{cm}^{-1}$ 周辺のC=O伸縮振動に由来するピークは摩擦前では測定の向きで変化がないのに対して、摩擦後の試料では摩擦方向に平行(p//F)の方が垂直方向(p $\perp$ F)よりも大きくなり、摩擦方向への分子配向変化を観測可能であることを見出した。

以上の結果より、pMAIRS法が摩擦に伴う2軸配向変化の評価に適用可能であることを示すことができた。当日は結晶化による摩擦・摩耗の変化に及ぼす分子配向の影響について報告する予定である。

### 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.

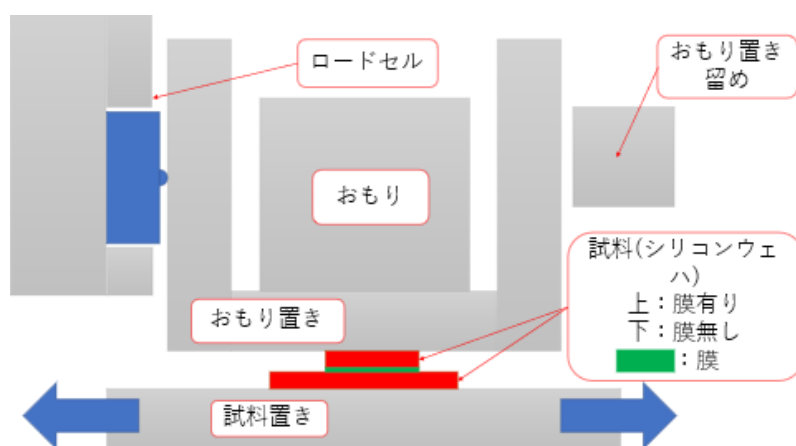


図3 赤外分光機用試料作製のための自作摩擦試験機の模式図

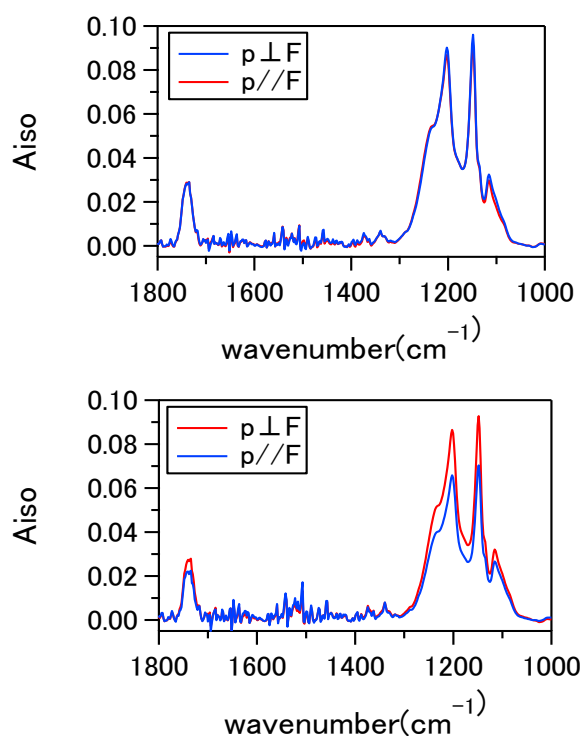


図4 フッ素樹脂薄膜の摩擦に伴う赤外スペクトルの面内配向変化。