

超低摩擦ポリマーブラシの層構造解析: 接触界面のマルチモーダル計測

Analysis of layered structure of superlubric polymer brushes:

Multimodal measurements of contact interface

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

Daiki Kagiwata¹, Toru Takeuchi¹, Hikaru Okubo¹, Yoshinobu Tsujii², Ken Nakano¹

¹Yokohama National University, ²Kyoto University

1. 緒言

機械摺動部で発生する摩擦に伴うエネルギーの削減は、持続可能な社会の構築に向けた喫緊の課題である。このような背景から、濃厚ポリマーブラシ(concentrated polymer brush: CPB)が注目されている。CPBは、基板に高密度に固定された高分子鎖がブラシ状の構造体を形成する高分子薄膜である。良溶媒にて膨潤状態に達したCPBは、超低摩擦性(摩擦係数:0.01以下)を示すことから、機械摺動部への適用が期待されている。しかし、社会実装に際しては、その耐久性の向上が課題となっている。

先行研究において、CPBは、静的・動的な力学応答が異なる層構造を有することが報告されている。CPBの層構造と摩擦・摩耗機構には密接な関係があるものと推定される[1,2]。本研究では、力学計測、光干渉計測および振動分光計測を組み合わせた「マルチモーダル同時計測」により、CPBの層構造と摩耗機構の関係を詳細に把握することを目的とする。

2. 方法

本研究では、CPBの層構造解析に、接触界面の力学計測、光干渉計測、振動分光計測を時間分解で同時実施可能な独自の装置を使用した。装置の概略図を図1左に示す。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、光干渉法を用いた鋼球-基板間の界面厚み計測と、Raman分光法を用いた界面構造計測を行う。力学計測ユニットでは、鋼球と基板の接触により発生する静的接触力と、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、接触部の動的粘弾性を計測する。鋼球を3軸フォース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(MEMP-TFSI)に浸漬させた。接触試験の後に摩擦試験を実施し、再度接触試験を実施して、摩耗による界面厚みおよび構造の変化を把握した。接触試験では、基板に振幅50nmの微小な振動を与えるながら、駆動速度10nm/sで法線力5Nまで負荷し、100秒間待機させた。一方、摩擦試験では、法線力5N、ストローク100μm、摺動速度100μm/sで1000秒間往復動させた。Ramanスペクトルの解析では、良溶媒MEMP-TFSIの1243cm⁻¹のピークと、基板Al₂O₃の430cm⁻¹のピークを用いてピーク強度比を取得した。

3. 結果および考察

接触試験では、法線力、位相差、界面厚み、ILピーク強度比(濃度)の時間変化を取得した。法線力-界面厚み曲線、位相差-界面厚み曲線およびIL濃度-界面厚み曲線を図1右に示す。なお、本結果では、10秒毎に計測した界面厚みとそれに対応する法線力、位相差およびILのピーク強度比をプロットした。図1右から、法線力-界面厚み曲線では、界面厚みが2.4μm程度まで減少した際、法線力の上昇が始まったことが確認できる。CPBが力学応答を開始したと推定されるこの点をh_fとした。次に、位相差-界面厚み曲線では、位相差が90degから徐々に減少し0degに収束した。これは溶媒であるIL層に起因する粘弾性的な応答からCPB構造に起因する粘弾性的応答へと変化したことを示す。位相差が90degから減少を開始した点をh_{p1}、0degに到達した点をh_{p2}とした。最後に、IL濃度-界面厚み曲線では、界面厚みの減少に伴ってIL濃度が徐々に減少した。このとき、CPBを付与していない場合に得られるIL濃度の減少直線(赤破線)を重ね合わせると、界面厚みが5μm程度以下からこの直線から乖離した。このことは、ILのスクイーズ速度に作用する層、すなわち、CPBとILの相互作用層が界面厚み:5μm付近に存在することを示唆する。このスクイーズ速度の変化点をh_iとした。以上から、マルチモーダル同時計測により得られた合計4種類の境界線を用いてCPBの層構造を議論する。想定されるCPBの層構造を図2左に示す。図2左に示すように、CPBは、力学応答を発現し得ない粘性層である「希薄層」、粘性-粘弾性的な応答を示す「準希薄層」、粘弾性的かつ力学応答を発現し得る「中間層」、完全な弾性体として振る舞う「濃厚層」に分類することができる。従って、マルチモーダル同時計測により、力学計測により定まる層の遙か上層において、数μmオーダーの希薄層、すなわちCPBとILの相互作用層が存在することが初めて示唆された。

摩擦試験前後の4種類の境界線を図2右に示す。図2右から、摩擦により、各境界線が減少方向にシフトしていることが確認できる。このことは、CPBが摩擦により摩耗したものと解釈できる。このとき、希薄層と準希薄層はほとんど一定である一方、中間層と濃厚層は減少した。先行研究では、CPBの摩耗は高分子鎖のランダムな切断により進行すると報告されており[2]、本研究の結果とも一致する。さらに、摩耗によりh_iが減少したことから、希薄層は高分子鎖の鎖長分布により形成される層であると考えられる。

4. 結言

本研究では、力学的および光学的手法を併用したマルチモーダル計測により CPB の層構造解析を実施した。その結果、各応答から得られる界面厚みの境界線に基づいて、CPB が濃厚層、中間層、準希薄層、希薄層の 4 層に分類できることを明らかにした。また、摩耗により基板側の膜厚は減少したが、表面側の膜厚はほとんど一定であったことから、最表層である希薄層も含めた高分子鎖のランダム切断により摩耗が発生することがわかった。以上から、本計測手法は界面構造を把握するのに有効な手法であり、潤滑膜の形成・破断プロセスの可視化等への応用が期待できる。

謝辞

本研究は CREST (JPMJCR2193) と ACT-X (JPMJAX23D4) 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).
- [2] H. Okubo, D. Kagiwata, K. Nakano, Y. Tsujii, Layered structure and wear mechanism of concentrated polymer brushes, *Langmuir*, **39**, 18458-18465 (2023).

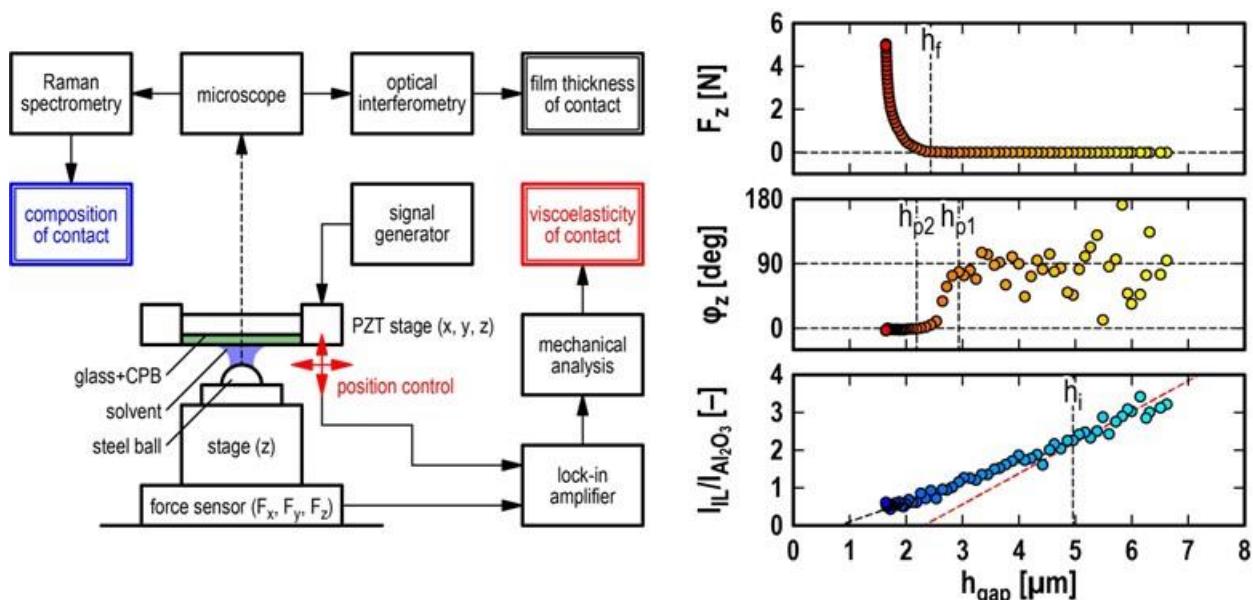


図 1 試験装置の概略図(左)と、摩擦試験前の接触試験で得られた各曲線(右)

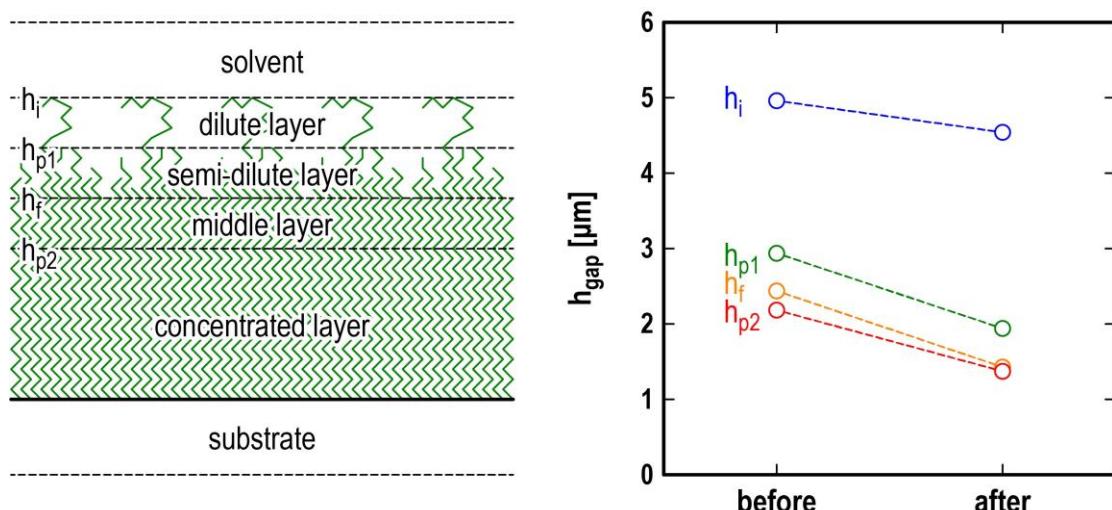


図 2 CPB の層構造の概念図(左)と、摩耗による各層の変化(右)