

濃厚ポリマーブラシのコンビナトリアル摩耗評価手法の確立

Development of combinatorial analysis method for wearing concentrated polymer brushes

京大・工(学)*後藤 治輝 (非)黄瀬 雄司(正)辻井 敬亘

横国大(学)鍵渡 創生 (学)竹内 徹 (正)大久保 光 (正)中野 健

Haruki Goto*, Yuji Kinose*, Yoshinobu Tsujii*, Daiki Kagiwata**, Toru Takeuchi**, Hikaru Okubo**, Ken Nakano**

*Kyoto University, ** Yokohama National University

【緒言】

表面改質を企図して基材に片末端が結合された高分子は、そのグラフト密度に応じて分子鎖形態が変化し、ある密度以上ではポリマーブラシという分子集合体を形成する。中でも、表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)により合成される高密度の濃厚ポリマーブラシ(CPB)は、低密度の準希薄ポリマーブラシ(SDPB)とは異なる形態をとる(Fig. 1)。特異な形態を有するCPBは良溶媒中、高い浸透圧を駆動力として高度に伸長・配向し、高弾性、高保液性、明確なサイズ排除効果といった興味深い特性を示す。また摺動部材への適用により、CPBは潤滑膜を形成し極低摩擦特性を示すことが見出されている。さらに、高圧条件下で合成したCPBは、重合速度の増大および停止反応の抑制により厚膜化し、基材の微細な凹凸や混入した異物をいやすため、汎用摩擦試験機を用いたマクロトライボロジー試験においてもその本質的特性を発現する^{2,3)}。従って、厚膜CPBは新規トライボロジー材料としての応用が期待されているものの、過酷な摺動環境では摩耗とそれに伴う摩擦係数の増大が起こりえるため、低摩擦材料としての社会実装には、摩耗特性の理解による応用可能範囲の見極めと、摩耗機構の理解に基づく更なる耐摩耗性向上が重要となる。現在、CPBの摩耗の進行に関して、摩擦係数の増大を伴わないCPB鎖のランダムな切断とそれに続く連鎖的な切断が発生したのち、破壊的な摩耗へと進展し摩擦係数の増大に至ることが明らかになりつつある。本研究では、より詳細な摩耗機構の解明のため、摺動条件(摺動時間・速度・荷重など)を変動させた網羅的評価が可能な摩耗試験機(Fig. 2)を独自に設計し、コンビナトリアル摩耗評価手法の確立を目指した。

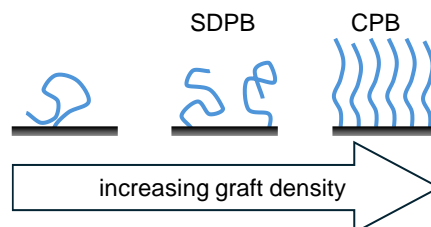


Fig. 1 Schematic illustration of chain conformation as a function of graft density including SDPB and CPB systems.

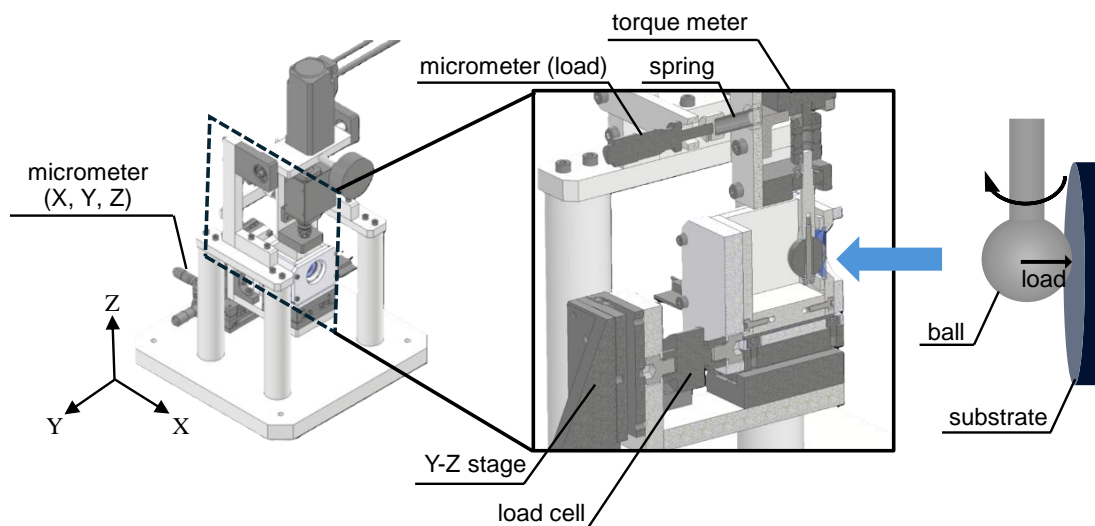


Fig. 2 Schematic illustration of the homemade apparatus for combinatorially wearing experiment.

【実験】

厚膜CPBの合成：シリコンウエハ表面にシランカップリング反応により重合開始基を固定化し、400 MPaの高圧条件下にて methyl methacrylate (MMA) と 1-pyrenemethyl methacrylate (PyMA) の SI-ATRP を行い、乾燥膜厚 0.8 μm 程度の蛍光性厚膜 CPB (P(MMA-co-PyMA)-CPB) を合成した。

摩耗試験：P(MMA-co-PyMA)-CPB 付与基板に対し Fig. 2 に示す装置を用い、PMMA の良溶媒であるイオン液体 *N*-(2-methoxyethyl)-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (MEMP-TFSI) 中にてボールオンディスク試験を行った。その際、鋼球(直径 19.05 mm)の回転速度 v は 100 mm/s として、XYZ マイクロメータによりサンプル基板上の測定位置を変えながら、印加荷重 F を 1-8 N (1 N 間隔)、摺動時間 t を 10-50 s (10 s 間隔) の範囲で変更した。
蛍光法による評価：摺動後のサンプル基板を洗浄したのち蛍光顕微鏡(キーエンス社製 BZ-X800)にて観察し、得られた蛍光顕微鏡像の輝度プロファイルより、摩耗による膜厚変化を評価した。

【結果・考察】

得られた蛍光顕微鏡像を Fig. 3 に示す。 F と t を変数として、ヘルツ接触サイズ（直径数百 μm ）にほぼ対応する摩耗痕がマトリクス状に観察された。すなわち、5 mm 四方のサンプル面において、約 100 条件での摩耗を 1 枚の蛍光顕微鏡像により評価可能であることを実証した。また、 $F = 5\text{ N}$, 8 N での摩耗痕の中央部を通る直線（Fig. 3 中の破線）に沿って蛍光輝度分布から評価した CPB 膜厚（ L ）プロファイルを図 4 に示す。 $F = 5\text{ N}$ では摺動時間の増加に伴い徐々に摩耗が進展していた一方、 $F = 8\text{ N}$ では 20–30 s の間に急激に摩耗が進展していることが示唆された。 $F = 8\text{ N}$ での摩擦係数（CoF）と摩耗痕中央部の膜厚の時間変化を図 5 に示す。摺動時間 30 s までは摩擦係数がほぼ一定であるが、30 s 付近において摩擦係数が増加に転じたことが確認された。これは摩耗の進展により CPB が消失し、鋼球とシリコンウエハが直接接触したためであると考えられる。比摩耗量は通常、単位面積あたりの摩耗体積 $|\Delta L|$ を F と滑り距離 $v\Delta t$ で除して $|\Delta L| / (F \cdot v\Delta t)$ と定義される。ここで、CPB 薄膜系ゆえに、摩耗体積を絶対量ではなく残存膜に対する相対量 $|\Delta L|/L$ とした。Fig. 6 に示すように、この“相対的”比摩耗量 $|\Delta L| / (L \cdot F \cdot v\Delta t)$ は、相対摩耗量 $1 - L/L_0$ （ L_0 ：初期膜厚）が 0.6 程度の摩耗中期までは一定であった。即ち、比摩耗速度 $|\Delta L| / (L \cdot F \cdot v\Delta t)$ は荷重 F に比例することが示唆された。一方、相対的比摩耗量は摩耗終期に大きな値を取ることが確認され、CPB の膜厚に応じて摩耗モードが変化することが示唆された。

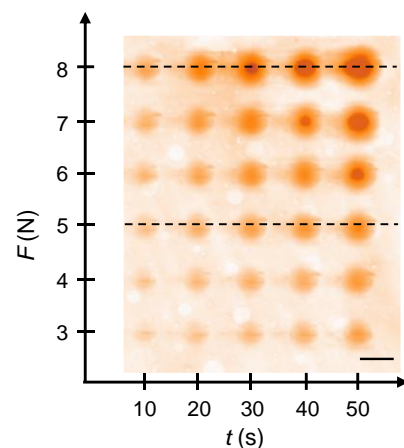


Fig. 3 Fluorescence microscopy image of combinatorially worn areas. Broken lines indicate the cross sections of profile in Fig. 4. Scale bar = 300 μm

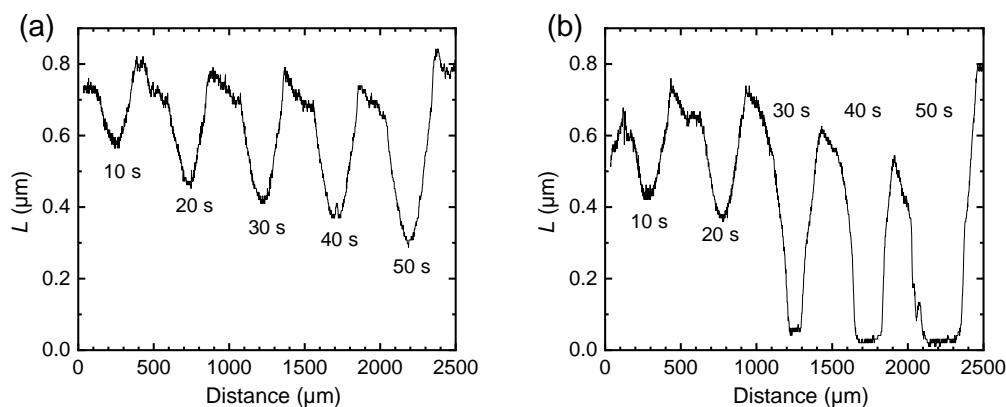


Fig. 4 Cross-sectional height profiles of wear marks on CPB ($F = 5\text{ N}$ (a) and 8 N (b)).

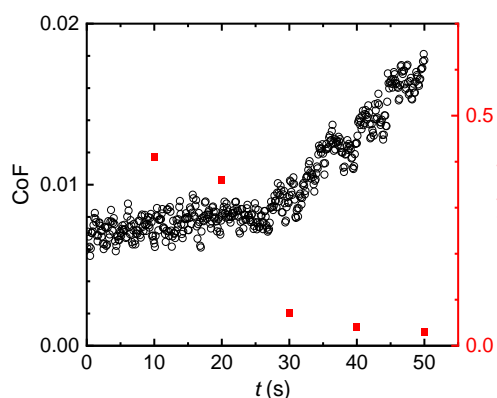


Fig. 5 Time dependency of CoF (open black circle) and L (crossed red square) at $F = 8\text{ N}$.

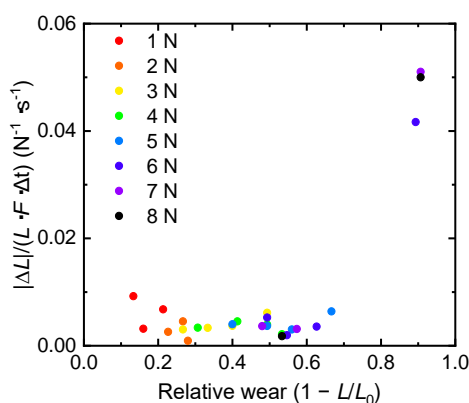


Fig. 6 Dependency of “relative” specific wear on relative wear.

【結言】

独自設計した多条件試験可能な摩耗試験機と蛍光性 CPB を用いることにより、CPB のコンビナトリアル摩耗評価手法を確立し、摩耗機構の詳細な理解のための基盤を築いた。

文献

- 1) A. Nomura, K. Okayasu, K. Ohno, K. T. Fukuda, Y. Tsujii, *Macromolecules*, 44 (2011), 5013–5019
- 2) S.-Y. Hsu, Y. Kayama, K. Ohno, K. Sakakibara, T. Fukuda, Y. Tsujii, *Macromolecules*, 53 (2020), 132–137.
- 3) K. Sato, H. Okubo, Y. Hirata, C. Tadokoro, K. Nakano, Y. Tsujii, S. Sasaki, *Jurnal Tribologi* 20 (2019) 97–113