

# マルチモーダル同時計測に基づく濃厚ポリマーブラシの層構造と潤滑機構の理解

## Understanding layer structures and lubrication mechanisms of concentrated polymer brushes through multi-modal simultaneous measurements

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

Hikaru Okubo<sup>1</sup>, Daiki Kagiwata<sup>1</sup>, Toru Takeuchi<sup>1</sup>, Yoshinobu Tsujii<sup>2</sup>, Ken Nakano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yokohama National University, <sup>2</sup>Kyoto University

### 1. 緒言

機械しゅう動部で発生する摩擦に伴うエネルギーロスの削減は、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、機械しゅう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。

既報において、静・動力学計測、光干渉計測の同時計測により、CPB の層構造が静的・動的な力学応答の異なる各種層構造: 「希薄層」・「中間層」・「濃厚層」を有することを報告した<sup>[1,2]</sup>。一方、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が、未だ不明瞭である<sup>[1,2]</sup>。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 の層構造と摩擦に伴うその変遷を力学情報・層厚情報・分子情報に基づいて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 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-基板間のギャップ計測と 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。本試験では、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。摩耗による膜厚の変化を把握するために、摩擦試験を実施した。接触試験では、基板に振幅 50 nm の微小振動を与えながら、駆動速度 10 nm/s で法線力 5 N まで負荷し、100 秒間待機させた。一方、摩擦試験では、法線力 5 N、ストローク 100  $\mu\text{m}$ 、摺動速度 100  $\mu\text{m/s}$  で 1000 秒間往復動させた。接触試験では、力、位相差、干渉像、Raman 波形を同時に取得した。Raman 波形の解析では、良溶媒 MEMP-TFSI の 1243  $\text{cm}^{-1}$  のピークと、基板  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の 430  $\text{cm}^{-1}$  のピークを用いてピーク強度比を取得した。

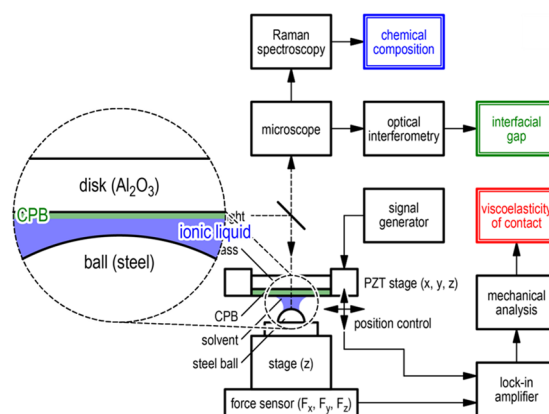


図 1 試験装置の概略図

### 3. 結果および考察

#### 3.1 層構造解析

種々の計測情報 (静・動力学応答, 層厚, 分子情報) を時系列で同時に取得し、接触試験すなわち圧縮時の CPB の力学応答, 脱膨潤応答の解析を行った。図 2 に圧縮過程における法線力, 位相差, IL ピーク強度比 (濃度), CPB ピーク強度比 (濃度), IL ピークシフト (波数), CPB ピークシフト (波数), IL ピークの FWHM (半値幅) および CPB ピークの FWHM (半値幅) と層厚の関係を示す。図 2 より、法線力-層厚曲線 (図 2 左 1 段目) では、層厚が 2400 nm 程度まで減少した際、法線力の上昇が始まり、層厚が 1600 nm 付近において急激に法線力が立ち上がった。従って、CPB が力学応答を開始したと推定される点を **力学応答開始点:  $h_{p1}$**  とし、急激に法線力が立ち上がり、これ以上押し込まれない点を **圧縮限界膜厚:  $h_{p2}$**  とした。次に、位相差-層厚曲線 (図 2 左 2 段目) では、位相差が 3000 nm 付近から 90 deg から徐々に減少し、2000 nm 付近で 0 deg に収束した。これは溶媒である IL 層に起因する粘性的な応答から CPB 構造に起因する粘弾性的な応答へと変化したことを示す。この位相差が 90 deg から減少を開始した点を **粘弾性応答開始点:  $h_{p1}$** 、0 deg に到達した点を **弾性応答開始点:  $h_{p2}$**  とした。IL 濃度-層厚曲線 (図 2 左 3 段目) では、界面厚みの減少に伴って IL 濃度が徐々に減少した。この時、CPB を付与していない場合に得られる IL 濃度の減少直線を外挿した場合 (図内赤線), 界面厚みが 5000 nm 程度以下からこの直線から乖離する。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:5000 nm 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**固液相互作用開始点**: $h_{c1}$ とした。また、さらに層厚が狭小化した場合、2000 nm 付近からさらに IL の濃度減少勾配が低下した。この点を**脱膨潤速度変化点**: $h_{c2}$ とした。なお、特筆すべきは、**弾性応答開始点**: $h_{p2}$ と**脱膨潤速度変化点**: $h_{c2}$ は概ね一致している。これは、CPB の弾性応答が開始することで、CPB 鎖が対抗面の貫入を妨げ、IL の脱膨潤速度が低下したと推定される。CPB 濃度-層厚曲線(図 2 左 4 段目)は、ほぼ圧縮過程で一定値を示した。これは、圧縮過程において CPB の濃度変化が起らないことを示している。

図 3 に各境界線に基づく CPB の力学的層構造を示す。固液相互作用開始点: $h_{c1}$ から粘弾性応答開始点: $h_{p1}$ を「**希薄層**」、粘弾性応答開始点: $h_{p1}$ から力学応答開始点: $h_{f1}$ を「**準希薄層**」、力学応答開始点: $h_{f1}$ から弾性応答開始点: $h_{p2}$ (脱膨潤速度変化点: $h_{c2}$ )を「**中間層**」、弾性応答開始点: $h_{p2}$ (脱膨潤速度変化点: $h_{c2}$ )以下を「**濃厚層**」と定義した。

上述の層構造に基づき、ピークシフト-層厚曲線について考察する。IL ピークシフト-層厚曲線(図 2 右 1 段目)では、**弾性応答開始点**: $h_{p2}$ (**脱膨潤速度変化点**: $h_{c2}$ )付近から、IL ピークが高波数側にシフトした。Raman ピークの高波数シフトは、該当分子の分子間距離の接近に紐づいており、分子の圧縮状態を示す。本結果は、IL 分子が**弾性応答開始点**: $h_{p2}$ に至るまでの希薄層-中間層では比較的自由分子として振舞っており、濃厚層内部における弾性変形下では、濃厚層から排出されずに圧縮状態で残留していることを示唆する。一方、CPB ピークシフト-層厚曲線(図 2 右 2 段目)では、IL の場合よりも厚膜側である**力学応答開始点**: $h_{f1}$ 付近から CPB ピークが高波数側にシフトした。上述の結果から、対抗面の貫入に対しては、先ず比較的自由に振舞う IL 分子を内包した CPB 層、すなわち、希薄層・準希薄層・中間層の鎖が圧縮変形を伴いながら力学応答を発現するものと推定される。

次に、FWHM-層厚曲線について考察する。IL ピークの FWHM-層厚曲線は、**弾性応答開始点**: $h_{p2}$ (**脱膨潤速度変化点**: $h_{c2}$ )付近から FWHM が減少し、**圧縮限界膜厚**: $h_{c2}$ 付近で急激に増加した。同様に、CPB ピークの FWHM-層厚曲線は、FWHM が**固液相互作用開始点**: $h_{c1}$ 付近から徐々に減少し、**圧縮限界膜厚**: $h_{c2}$ において急激に増加した。FWHM は分子の配列状態(=結晶性)

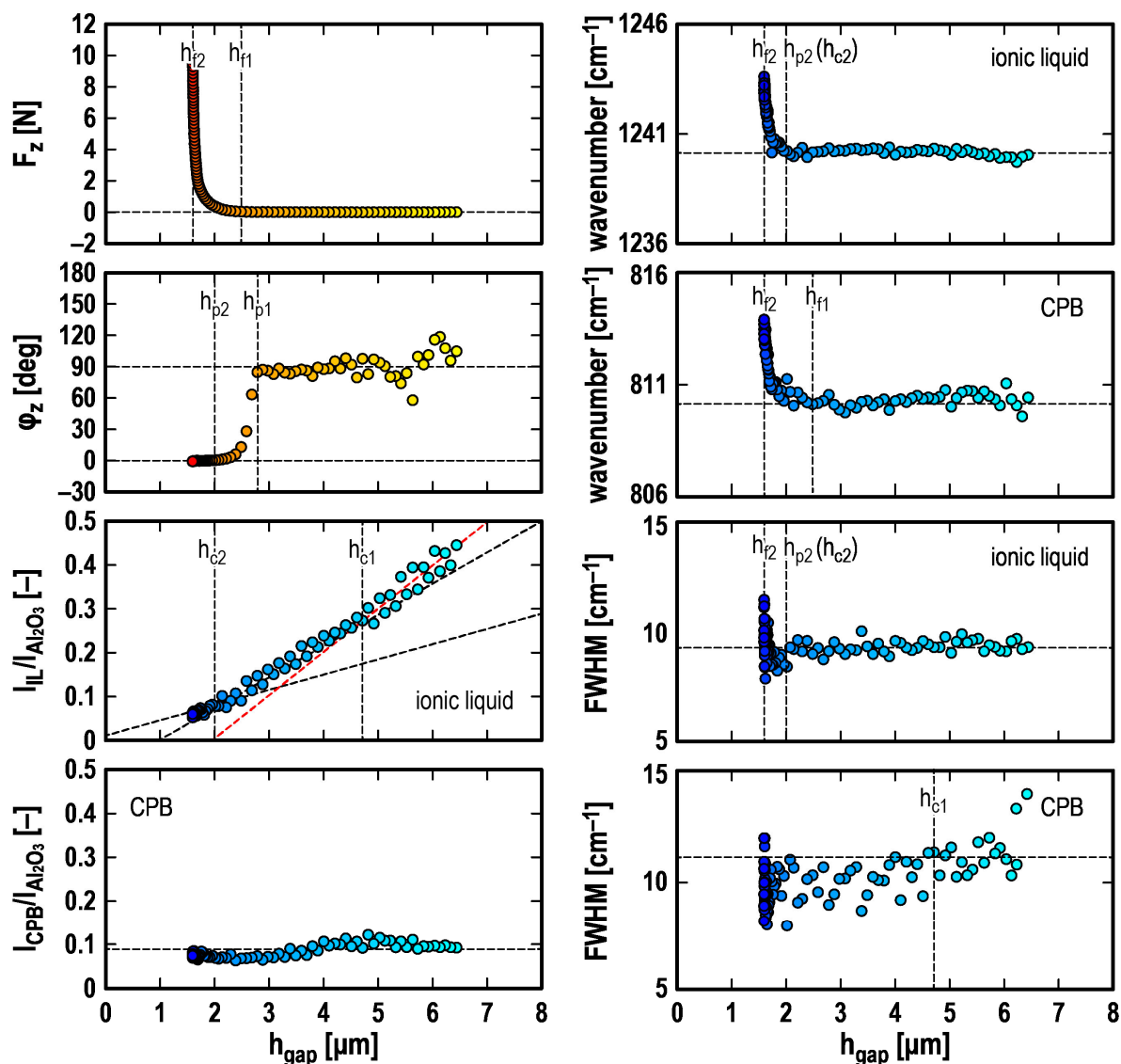


図 2 各信号の生波形(左)時間分解 Raman 波形(右)

を反映する指標であることが知られており、FWHM の減少は結晶性の増加を示し、FWHM の増加は結晶性の低下を示す。従って、圧縮に伴う空間の狭小化により、IL および CPB の構造化が進行することで、FWHM が減少したものと推定される。一方、先行研究において、熔融高分子や分子液体は、高い圧力場において流動状態からガラス状態へ転移することが報告されており、その際に FWHM の急激な増加が報告されている<sup>[3]</sup>。従って、**圧縮限界膜厚:  $h_{c2}$**  付近では、IL と CPB 鎖は圧縮に伴うガラス化の進行が示唆された。

### 3.2 摩擦に起因した層構造変化

摩擦試験に伴う各境界線の膜厚の推移を図 4 に示す。図 4 より、摩擦に伴って各境界線が減少方向にシフトしている。このとき、希薄層と準希薄層はほとんど一定もしくは増加した。一方、中間層と濃厚層は減少した。加えて、図 5 に摩擦試験に伴う CPB ピーク強度比の推移を示す。摩擦に伴い CPB 濃度も徐々に減少していることが確認された。このことは、各境界線の膜厚の推移が CPB 鎖の塑性変形に依るものではなく、CPB 鎖の摩耗に起因するものと特定できる。従って、CPB は希薄層と準希薄層を継続的に生成しながら摩耗が進展しているものと考えられる。

## 4. 結言

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 の層構造の摩擦に伴う変遷と摩擦中の層厚と分子情報の同時計測による潤滑機構とりわけ摩耗機構の把握を試みた。本結果により、CPB の各層に応じて、その構造、機能、摩耗応答が異なることが示唆された。当日は、摩擦場の層厚情報と分子情報に基づくさらなる詳細な解析結果を示す。

## 謝辞

本研究は CREST(JPMJCR2193) および 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).
- [3] G. J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett, Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar, *J. Appl. Phys.* **44**, 5377-5382 (1973).

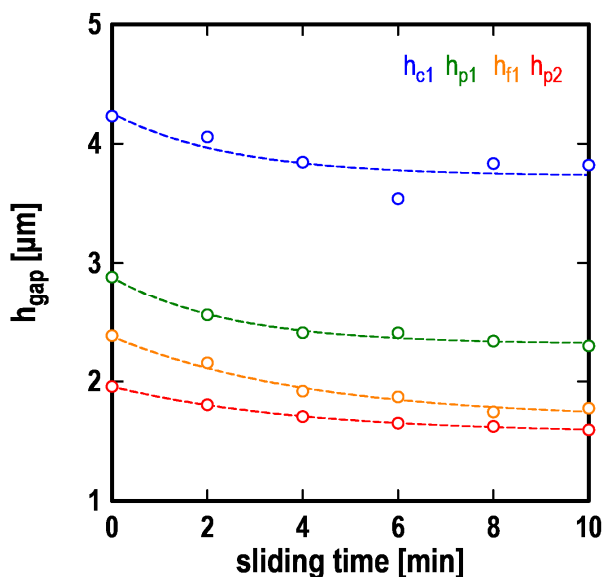


図 4 摩擦試験に伴う各境界線の膜厚の推移

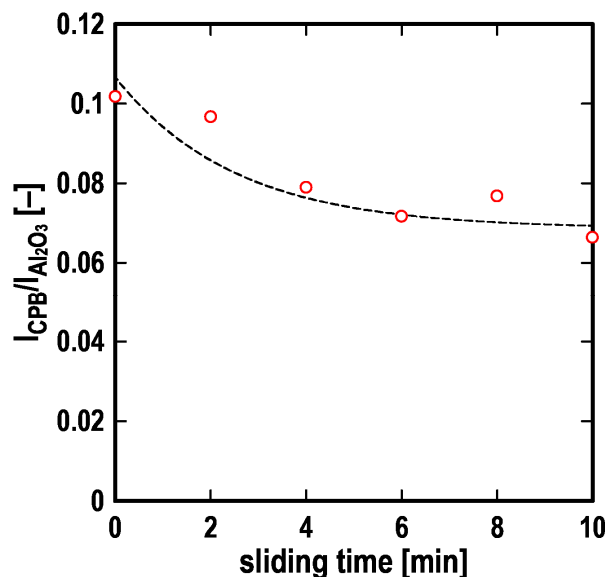


図 5 摩擦場の CPB 濃度の変遷