

コンビナトリアル手法を用いた濃厚ポリマーブラシの摩耗機構の解明

Analysis of wearing mechanism of concentrated polymer brushes through combinatorial method

京大（学）*後藤 治輝 大工大（非）黄瀬 雄司 京大（正）辻井 敬亘

横国大（学）竹内 徹 （正）大久保 光 （正）中野 健

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

*Kyoto University, **Osaka Metropolitan University, *** Yokohama National University

1. 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。この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。そのため、CPB は潤滑膜を形成し、極低摩擦・高潤滑特性を発現することが見出されている。さらに、高压条件下で合成した 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、摺動環境では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)}。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、多条件試験が可能な独自の摩耗試験機を用いた摩耗評価手法（コンビナトリアル手法）を、異なる膜厚の CPB に対して適用することにより、CPB の摩耗機構の解明を目指した。

2. 実験

2.1 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 の高压条件下にて 0.1 mol% の 1-pyrenemethyl methacrylate (PyMA) を含む methyl methacrylate (MMA) の SI-ATRP を行い、蛍光性厚膜 CPB (P(MMA-co-PyMA)-CPB) を合成した。その際、異なる重合条件を適用し、膜厚の異なる CPB を得た（乾燥膜厚 $L_0 = 0.48, 0.77, 0.78, 2.5 \mu\text{m}$ ）。

2.2 摩耗試験

P(MMA-co-PyMA)-CPB 付与基板に対し、PMMA の良溶媒であるイオン液体を潤滑油として摺動試験を行った。その際、サンプル基板上の測定位置を変えながら、Table 1 に示す異なる摺動条件（摺動時間 t 、摺動速度 v 、垂直荷重 F ）で実施した。

2.3 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、摩耗試験後の膜厚を評価した。

Table 1. Experimental conditions of each sample

$L_0 (\mu\text{m})$	$t (\text{s})$	$v (\text{mm/s})$	$F (\text{N})$
0.48	10–80	100	1–8
0.77	10–50		
2.5	120–1080		
0.78	10–50	50	

3. 結果・考察

$L_0 = 0.77 \mu\text{m}$ 、 $v = 100 \text{ mm/s}$ の場合の蛍光顕微鏡像を Fig. 1 に示す。蛍光輝度から算出された $F = 8 \text{ N}$ の摺動実験で生成した摩耗痕中央部の膜厚と、50 s 摺動させた際の摩擦係数 (CoF) 変化を Fig. 2 に示す。残存膜厚 $L = 0.3 \mu\text{m}$ 程度から急激に膜厚が減少していることが示唆された。さらに、 $t = 30 \text{ s}$ まではほぼ一定であった摩擦係数は、30 s 付近において増加に転じていたため、それ以降では鋼球の一部とシリコンウエハが直接接触していることが示唆された。また、 $F = 6, 7 \text{ N}$ の場合についても、同様に $L = 0.3 \mu\text{m}$ 程度からの急激な膜厚減少が示唆された。

$L_0 = 0.48 \mu\text{m}$ 、 $v = 100 \text{ mm/s}$ では、 $F = 6-8 \text{ N}$ の場合に $L = 0.2 \mu\text{m}$ 程度からの膜厚減少速度の増加が示唆された。 $L_0 = 2.5 \mu\text{m}$ 、 $v = 100 \text{ mm/s}$ では、最も摩耗が進展していた摩耗痕 ($F = 8 \text{ N}$ 、 $t = 1080 \text{ s}$) の最小

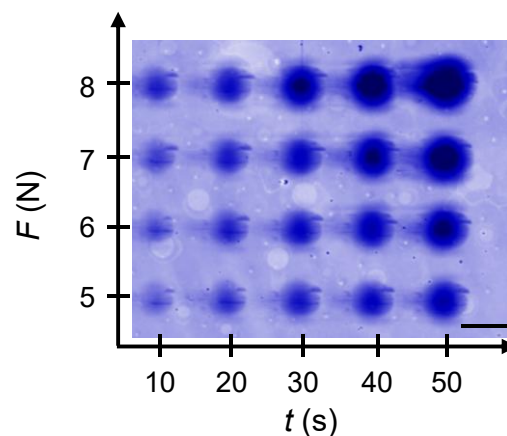


Fig. 1 Fluorescence microscopy image of combinatorially worn areas ($L_0 = 0.77 \mu\text{m}$, Scale bar = $300 \mu\text{m}$).

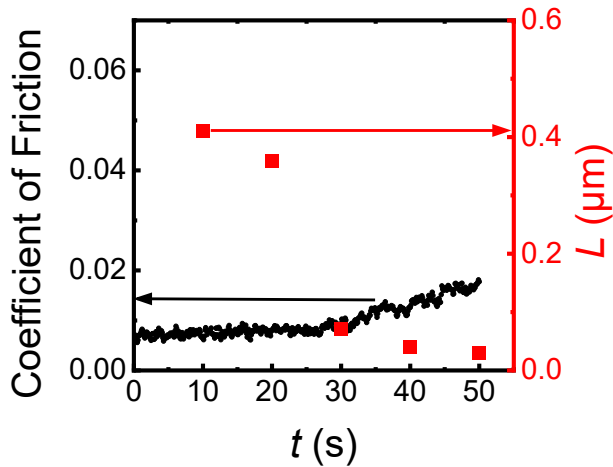


Fig. 2 Time dependency of CoF (black line) and L (crossed red square) ($L_0 = 0.77 \mu\text{m}$, $v = 100 \text{ mm/s}$, $F = 8 \text{ N}$).

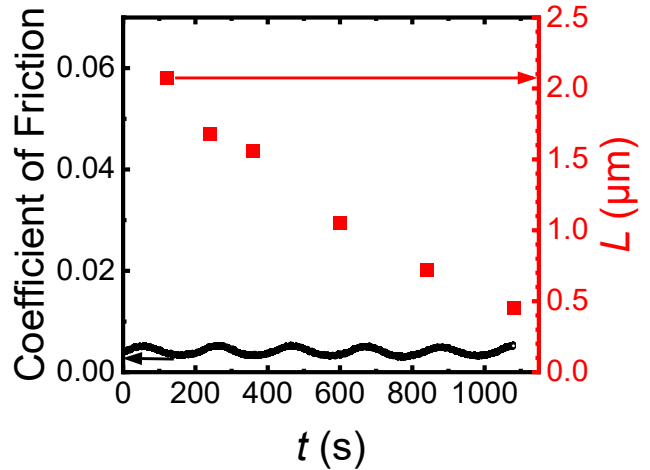


Fig. 3 Time dependency of CoF (black line) and L (crossed red square) ($L_0 = 2.5 \mu\text{m}$, $v = 100 \text{ mm/s}$, $F = 8 \text{ N}$).

膜厚は $0.45 \mu\text{m}$ に達していたが、膜厚減少速度や摩擦係数の増加は確認されなかった (Fig. 3)。これらの結果から、摩耗終期に急激な膜厚減少に転じる要因としては、残存膜厚が関与していることが示唆された。その残存膜厚は、対抗面である鋼球の凹凸のサイズと同程度であったが、それらの関係性は現在検討中である。

$L_0 = 0.78 \mu\text{m}$, $v = 50 \text{ mm/s}$ では、 $F = 8 \text{ N}$ の場合に $L = 0.3 \mu\text{m}$ 程度からの急激な膜厚減少が示唆された (Fig. 4)。急激な摩耗速度の増大に転じるまでに要する滑り距離は $v = 100 \text{ mm/s}$ の場合と同程度であり、摩耗速度が滑り距離に依存することが示唆された。

摩耗体積を滑り距離と垂直荷重で除して計算される比摩耗量にならない、膜厚減少量 ΔL を滑り距離 $v\Delta t$ と垂直荷重 F で除した”比摩耗厚さ” A ($=\Delta L/(v\Delta t F)$) を残存膜厚 L に対しプロットした (Fig.5)。このとき、前述の $L = 0.2 - 0.3 \mu\text{m}$ 程度からの膜厚減少量の増加は”比摩耗厚さ” A の増加として表される。さらに、 A は $L_0 = 2.5 \mu\text{m}$ の場合に小さい値で推移しており、CPB の厚膜化が耐摩耗性向上に寄与する可能性が示唆された。

4. 結言

多条件試験可能な独自の摩耗試験機を用いたコンビナトリアル摩耗評価を、初期膜厚 L_0 の異なる CPB に対し実施した。その結果、膜厚減少速度が急激に増加する残存膜厚の閾値の存在が示唆された。さらに、CPB の厚膜化が耐摩耗性向上に寄与する可能性が示唆された。

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

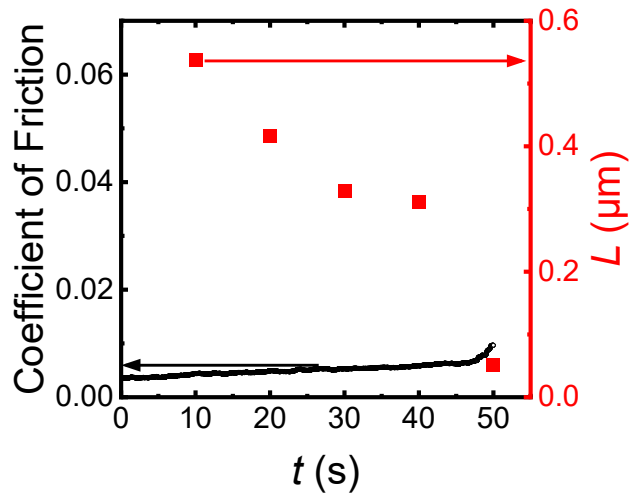


Fig. 4 Time dependency of CoF (black line) and L (crossed red square) ($L_0 = 0.78 \mu\text{m}$, $v = 50 \text{ mm/s}$, $F = 8 \text{ N}$).

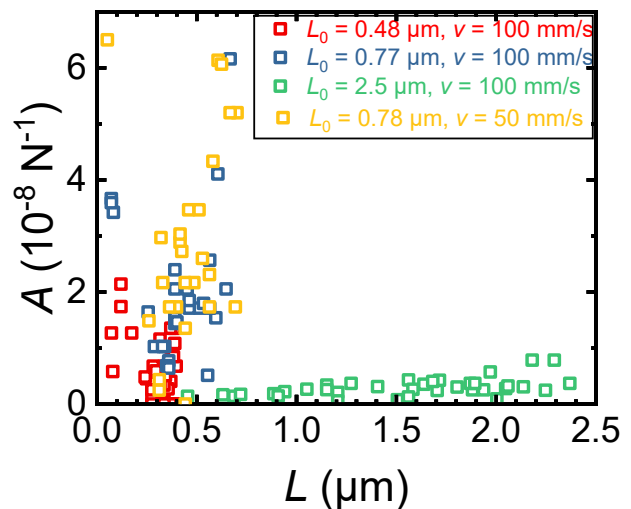


Fig. 5 Dependency of “specific thinning rate” on residual CPB thickness.