

## 架橋処理を施した濃厚ポリマーブラシの層構造と摩耗特性

Layered structure and wear properties of cross-linked concentrated polymer brushes

横国大(学)※竹内 徹, (正)大久保 光, (非)小谷 明日香, 東北大金研(正)大谷 優介,  
大公大(非)大野 工司, 京大(正)辻井 敬亘, 横国大(正)中野 健

Toru Takeuchi<sup>1</sup>, Hikaru Okubo<sup>1</sup>, Asuka Kodani<sup>1</sup>, Yusuke Ootani<sup>2</sup>, Kohji Ohno<sup>3</sup>, Yoshinobu Tsujii<sup>4</sup>, Ken Nakano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Yokohama National University, <sup>2</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University,

<sup>3</sup>Osaka Metropolitan University, <sup>4</sup>Institute for Chemical Research, Kyoto University

### 1. 緒言

持続可能な社会の実現に向けて、機械システムの省エネルギー化を志向した機械摺動部の劇的な摩擦損失低減が求められている。近年、次世代の摩擦損失低減技術として「濃厚ポリマーブラシ (concentrated polymer brush: CPB)」が注目されている。CPB は、高分子鎖が高密度に基板に固定化された高分子薄膜で、良溶媒中にて膨潤状態となることで摩擦係数 0.01 以下の超低摩擦特性を示す[1]。一方で、CPB は従来の機械材料と比べて耐摩耗性に乏しく、高耐久化が求められている。先行研究より、CPB は力学応答に紐づく層構造(濃厚層・中間層・希薄層)を有することが確認されており、各層が摩擦・摩耗現象に寄与することが示唆されている[1, 2]。このことから、CPB の各層の機械・化学的特性を独立かつ自在に制御可能となれば、超低摩擦性・耐久性を兼ね備えた CPB を創製できるものと考えられる。そこで本研究では、膜厚方向に独立して伸張する CPB 鎖間に対して架橋鎖を導入することで、ネットワーク構造とブラシ構造の複合による層構造と耐久性の制御を試みた。本報では、先行研究で確立した表面力顕微鏡を用いた層構造計測スキームを駆使することで、架橋処理を施した CPB の層構造と摩耗特性の把握を目的とした。

### 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表面力顕微鏡を使用した。装置の概要図を図 1(a)に示す。本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の分子構造計測を行う。一方、力学計測ユニットでは、鋼球と基板の接触により発生した力と基板に与えた Z 軸方向への微小な振動に対する法線力の位相差と振幅をロックインアンプにより取得し、固液界面の粘弾性応答として計測する。PMMA-CPB を付与した基板は PMMA-CPB の良溶媒である IL (MEMP-TFSI) に浸漬させ、完全膨潤状態にて試験に供した。試験に使用したサンプルの概念図を図 1(b)に示す。図 1(b)に示すように、本研究では上から、conventional CPB (c-CPB): 基板に付与した重合開始基に MMA をラジカル重合する際に少量の EMO も共に重合することでポリマー鎖中に架橋点 (PEMO のオセタニル基)を導入したサンプル, 1<sup>st</sup> networked CPB (1<sup>st</sup>n-CPB): 架橋点と遊離の EMO のオセタニル基を利用した開環反応により架橋鎖を導入したサンプル, 2<sup>nd</sup> networked CPB (2<sup>nd</sup>n-CPB): 架橋鎖中の PEMO のビニル基を利用してラジカル重合により新たな PMMA ネットワーク鎖を導入したサンプルの計 3 サンプルを使用した。接触試験は、基板に Z 軸方向振幅 50 nm の微小な振動を与えながら、駆動速度 10 nm/s で法線力 10 N まで負荷し、100 秒間待機させた後、除荷した。摺動試験は、法線力 10 N, ストローク 100  $\mu\text{m}$ , 摺動速度 100  $\mu\text{m/s}$ , 5 分間の往復摺動試験を実施した。上述した両試験を交互に実施することで、CPB の層構造と各層の摩耗挙動を計測した。Raman スペクトルの解析では、良溶媒 MEMP-TFSI の 1241  $\text{cm}^{-1}$  のピーク、基板  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の 750  $\text{cm}^{-1}$  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

図 1(c)は、c-CPB を用いた接触試験の負荷過程における、法線力、位相差、IL ピーク強度比(濃度)と鋼球-基板間の界面厚みの関係を示す。本報では上から順に法線力-界面厚み曲線、位相差-界面厚み曲線、及び IL 濃度-界面厚み曲線と呼ぶ。図 1(c)に示すように、法線力-界面厚み曲線において法線力が上昇し始める界面厚みを  $h_n$  とした。 $h_n$  は c-CPB の静的な力学応答が開始する境界を示す。また、位相差-界面厚み曲線では、位相差の 90 deg から減少し始める界面厚みを  $h_{p1}$ , 0 deg へ収束する界面厚みを  $h_{p2}$  とした。 $h_{p1}$  は粘弾性応答が開始する境界を、 $h_{p2}$  は完全な弾性応答を開始する境界を示す。さらに、IL 濃度-界面厚み曲線では、IL 濃度の減少速度が低下する界面厚みを  $h_c$  とした。IL 濃度の減少速度の変化は、液層にあった鋼球が c-CPB と接触したことで鋼球-基板間の界面における IL の排出速度が減少したことを示唆している。つまり、 $h_c$  は液層と c-CPB を分ける境界を示す。これら 4 種類の境界線を基に、想定される c-CPB の層構造を図 2(a)に示す。図 2(a)に示すように、c-CPB は、粘性層である「希薄層」、粘弾性的な応答を示す「準希薄層」、粘弾性的かつ法線力が発現する「中間層」、並びに完全な弾性体として振る舞う「濃厚層」の 4 つの層に分類できる。1<sup>st</sup> n-CPB と 2<sup>nd</sup> n-CPB を用いた接触試験においても、同様の境界線と層構造が確認された。図 2(b)に架橋処理による CPB の層構造の変化を示す。図 2(b)に示すように、架橋処理によって力学応答を示す  $h_{p1}$  以下

の層厚が増加した。また、その傾向は 2<sup>nd</sup> n-CPB で顕著であった。この結果は、架橋処理によって CPB の層の膜厚や粘弾性を制御可能であることを示している。図 2(d)は、摺動に伴う CPB の「希薄層+準希薄層」および「濃厚層」の摩耗挙動を示す。図 2(d)に示すように、CPB の「希薄層+準希薄層」の膜厚は摺動に伴い増加したのに対し、「濃厚層」の膜厚は減少した。この結果は、CPB の摩耗は濃厚層の膜厚の減少が支配的であることを示している。また、図 2(d)に示すように濃厚層の減少は架橋処理を施すことで抑制され、2<sup>nd</sup> n-CPB が最も摩耗が抑制された。この結果は、架橋による CPB の高耐久化を示している。

#### 4. 結言

本研究では、架橋処理を施した CPB の層構造と摩耗特性を調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) CPB は複数の手法の組み合わせによってのみ定義可能な層構造(希薄層・準希薄層・中間層・濃厚層)を有する。
- (2) CPB は架橋処理を施すことで、力学応答を示す層が厚膜化し、濃厚層の摩耗が低減される。

#### 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] H. Okubo, D. Kagiwata, K. Nakano, Y. Tsujii: “Layered Structure and Wear Mechanism of Concentrated Polymer Brushes”, *Langmuir*, 39, 18458-18465 (2023)
- [2] T. Takeuchi, D. Kagiwata, H. Okubo, K. Ohno, Y. Tsujii, K. Nakano: “Relationship between layered structure and wear behavior of concentrated polymer brushes”, *Wear*, 5578-579, 206223 (2025)

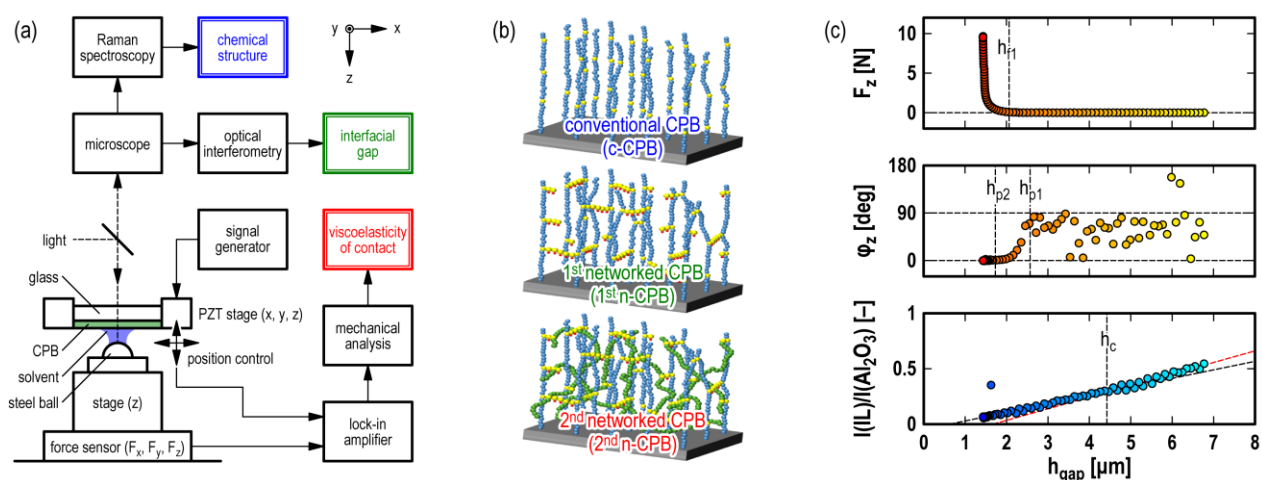


図 1 試験装置の概略図(a)、試験で使ったサンプルの概念図(b)と摩擦試験前の接触試験(c-CPB)で得られた各曲線(c)

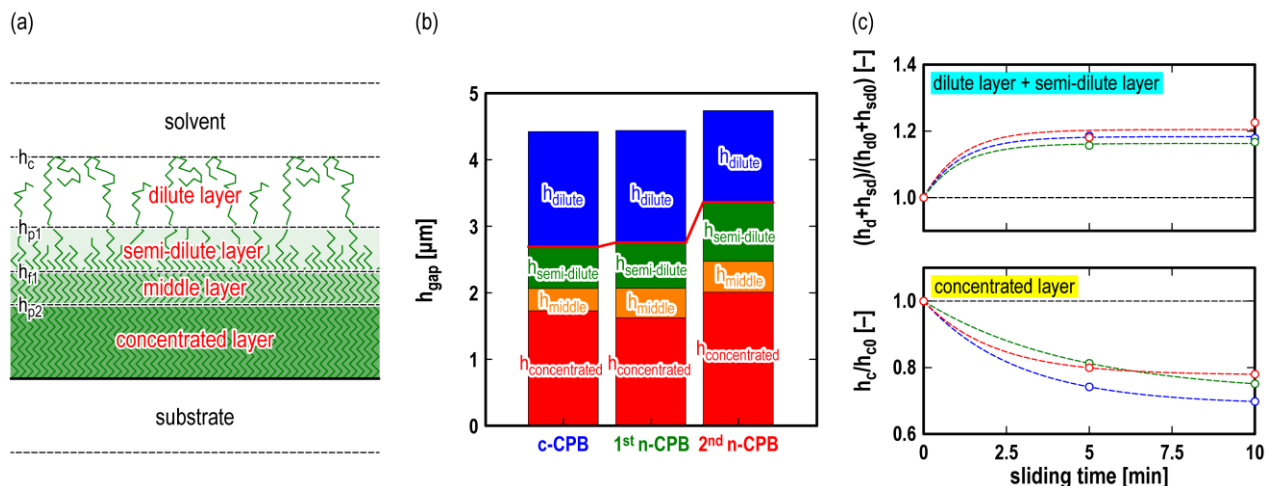


図 2 CPB の層構造の概念図(a)、架橋による層構造の変化(b)と希薄層  $h_d$  + 準希薄層  $h_{sd}$  と濃厚層  $h_c$  の膜厚の変化率(c)