

空気中および液中における  
ポリスチレン吸着鎖の低摩擦発現機構の解明

令和4年度 修士論文  
三重大学大学院工学研究科  
博士前期課程 分子素材工学専攻

田島 慎平

# 目次

## 第一章 序論

1-1 緒言	・・・1
1-2 参考文献	・・・3

## 第二章 実験

2-1 試料・試薬	・・・6
2-1-1 ポリスチレン	
2-1-2 溶媒	
2-1-3 ピラニア溶液	
2-1-4 フッ酸溶液	
2-1-5 シリコン基板	
2-2 装置	・・・8
2-2-1 スピンコーター	
2-2-2 真空加熱乾燥機	
2-2-3 エリプソメーター	
2-2-4 荷重変動型摩擦摩耗試験システム	
2-2-5 原子間力顕微鏡	
2-2-6 接触角計	
2-3 製膜手順	・・・12
2-3-1 溶液調製	
2-3-2 超音波洗浄	
2-3-3 基板の表面処理	
2-3-4 薄膜作製	
2-3-5 真空加熱処理	
2-3-6 未吸着鎖の溶出	

2-4 参考文献	・・・13
----------	-------

### 第三章 再熱アニールを行った界面吸着鎖の摩擦力

3-1 緒言	・・・14
3-2 試料	・・・14
3-2-1 ポリスチレン	
3-3 結果と考察	・・・14
3-3-1 界面吸着鎖の膜厚の熱処理時間依存性	
3-3-2 PS 膜と界面吸着鎖の膜厚	
3-3-3 PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力	
3-3-4 再熱アニールの有無による表面粗さの違い	
3-3-5 再熱アニール時間を増やした界面吸着鎖の摩擦力と表面形態観察	
3-3-6 再浸漬後の界面吸着鎖の摩擦力と表面形態観察	
3-4 まとめ	・・・29
3-5 参考文献	・・・30

### 第四章 界面吸着鎖の低摩擦発現メカニズム

4-1 緒言	・・・31
4-2 試料	・・・32
4-2-1 ポリスチレン	
4-3 結果と考察	・・・32
4-3-1 AFM を用いた膜表面の硬さ評価	
4-3-2 摩擦力の摺動回数依存性	
4-3-3 他のポリマーとの摩擦力比較	
4-4 まとめ	・・・49
4-5 参考文献	・・・50

## 第五章 様々な液体中での界面吸着鎖の摩擦力

5-1 緒言	・・・51
5-2 実験手順	・・・51
5-2-1 Si 基板の表面処理方法	
5-2-2 液中での摩擦力測定方法	
5-3 結果と考察	・・・53
5-3-1 用いた液体の粘度と摩擦力の相関	
5-3-2 液体中での PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力	
5-4 まとめ	・・・61
5-5 参考文献	・・・62

## 第六章 中性子反射率測定による薄膜の膨潤挙動評価

6-1 緒言	・・・63
6-2 試料	・・・64
6-2-1 液体	
6-2-2 シリコン基板とセル	
6-3 装置	・・・65
6-3-1 中性子反射率計	
6-4 実験手順	・・・68
6-4-1 溶液調製	
6-4-2 製膜	
6-4-3 NR 測定	
6-5 結果と考察	・・・69
6-5-1 NR 測定	
6-5-2 溶解度パラメーター	
6-5-3 接触角を用いた表面自由エネルギー評価	

6-6	まとめ	・・・88
6-7	参考文献	・・・89

## 第七章 総括

謝辞

付録

# 第一章 序論

## 1-1 緒言

近年、環境問題<sup>1)</sup>やエネルギー問題<sup>2)</sup>の観点から、機械部品の長寿命化が求められている。機械の故障の主な原因は摩擦・摩耗に伴う摺動面の劣化に起因するといわれており、機械部品の長寿命化を果たすには機械表面のトライボロジー特性が重要となってくる。低摩擦化はエネルギー消費量やコスト問題にも直接関係しており、例えば、乗用車では、ガソリンのエネルギーの約3分の1がエンジン、トランスミッション、タイヤ、ブレーキにかかる摩擦によって損失しているとされている<sup>3)</sup>。また、世界では、乗用車1台につき1年で約340リットルのガソリンが摩擦によって無駄に消費されており、乗用車にかかる摩擦を低減することで960万トンの二酸化炭素排出量削減につながる<sup>4)</sup>。また、世界の総エネルギー消費量のうち約23%が摩擦・摩耗に起因するものであり、低摩擦技術の導入によって450億ユーロ(約6兆円)のコスト削減が可能になるとされている<sup>2)</sup>。そのような機械表面の低摩擦化を果たす低摩擦材料は、液体を用いる液体潤滑剤<sup>5-9)</sup>と固体を用いる固体潤滑剤<sup>10-21)</sup>に分類される(Table 1-1)。また、機械が用いられる環境条件は幅広くなっており、高荷重、液中、真空中などの特殊環境下、および、情報機器や精密機器分野の高性能化・軽量化の進展にともなう極薄表面層での使用における信頼性を確保することが必要である<sup>22-24)</sup>。このような環境条件下では液体潤滑剤が流れ出したり、蒸発したりしてしまい、使用できない問題点がある<sup>25)</sup>。そこで固体潤滑剤であり、自己潤滑性を持つ高分子に着目をした。高分子はポリオキシメチレン(Polyoxymethylene: POM)や、ポリテトラフルオロエチレン(Polytetrafluoroethylene: PTFE)に代表されるように自己潤滑性を有し、宇宙空間といった液体を用いることができない条件下でも低摩擦特性を

Table 1-1. 液体潤滑と固体潤滑の例と用途

	潤滑剤	用途
液体潤滑	シリコンオイル	自転車・電動工具 <sup>7)</sup>
	スピンドルオイル	小型モーター <sup>8)</sup>
	タービンオイル	タービン軸受 <sup>9)</sup>
固体潤滑	二硫化モリブデン	航空宇宙用 <sup>19)</sup>
	グラファイト	ブレーキパッド <sup>18)</sup>
	POM・PTFE	航空宇宙用 <sup>16)</sup>
	Diamond Like Carbon (DLC)	コーティング用 <sup>12)</sup>

発揮できる特徴を持つものや<sup>14-16</sup>、ポリマーブラシと呼ばれる、鎖末端の一方が固体界面に化学結合や吸着により固定化され、かつ隣接鎖同士が接触するほど密に存在しているためポリマーの相互貫入が起きず、摩擦力を格段に減らすことができるものがある<sup>26</sup>。

本研究では、その中でも、マイクロスケールから、極めて薄いナノメートルスケールの厚さまで膜厚の制御が可能であるポリスチレン(Polystyrene: PS)薄膜における摩擦特性に着目をした。

高分子薄膜は塗装やコンデンサーなどの電子デバイス、大量に消費される食品包装用材料など幅広く使用されており、使用環境の多様化に伴い、密着性や耐薬品性などの性能向上が求められている。しかし、高分子薄膜は良溶媒中では高分子が溶出してしまい、本来の機能を失ってしまう問題点がある。これまでに、固体基板上に作製した高分子薄膜にガラス転移温度( $T_g$ )以上の温度で熱アニールすることで、界面吸着鎖と呼ばれる固体基板界面に高分子鎖が強く多点吸着した層(Figure 1-1)が形成し、この層は良溶媒に溶出しない性質を示し、バルクとは異なった分子鎖凝集状態を持つことが知られている<sup>27-34</sup>。当研究室では、トライボロジーの観点から、空気中での界面吸着鎖の摩擦特性を評価しており、低摩擦性を示すことがわかっている<sup>35,36</sup>。しかし、空気中において低摩擦性を示すメカニズムや、液体中での界面吸着鎖の膨潤挙動や摩擦特性は明らかにされていない。

本論文では、バルク層とは異なり、良溶媒にも溶出しない性質を示す界面吸着鎖を用いて、低摩擦性を示すメカニズム及び、様々な液中におけるポリスチレン薄膜の膨潤挙動と摩擦特性の関係を明らかにすることを目的とする。

その達成のために、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)を用いた表面の硬さ評価、水、メタノール、ヘキサン、トルエンの4種類の液体中での荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いたバルク層と界面吸着鎖の摩擦力測定や、膨潤挙動を中性子反射率(Neutron Reflectivity: NR)測定で評価した。

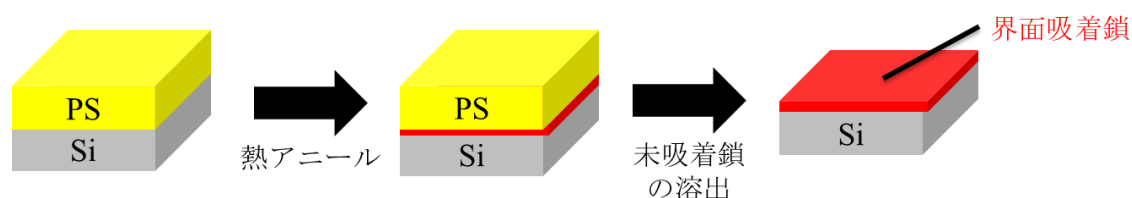


Figure 1-1. 界面吸着鎖の作製イメージ図

## 1-2 参考文献

1. K. Holmberg, A. Erdemir, *Tribology International*, **135**, 389-396 (2019).  
DOI: 10.1016/j.triboint.2019.03.024.
2. K. Holmberg, A. Erdemir, *Friction*, **5**, 263-284 (2017).  
DOI: 10.1007/s40544-017-0183-5.
3. K. Holmberg, P. Andersson, N. O. Nylund, K. Makela, A. Erdemir, *Tribology International*, **78**, 94-114 (2014).  
DOI: 10.1016/j.triboint.2014.05.004.
4. K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, *Tribology International*, **47**, 221-234 (2012).  
DOI: 10.1016/j.triboint.2011.11.022.
5. T. He, N. Chen, J. Fang, G. Cai, J. Wang, B. Chen, Q. Liang, *Journal of Molecular Liquids*, **357**, 119090-1/25 (2022).  
DOI: 10.1016/j.molliq.2022.119090.
6. S. Itoh, K. Fukuzawa, Y. Hamamoto, H. Zhang, Y. Mitsuya, *Tribology Letters*, **30**, 177-189 (2008).  
DOI: 10.1007/s11249-008-9325-2.
7. G. Gu, Z. Wu, Z. Zhang, F. Qing, *Tribology International*, **42**, 397-402 (2009).  
DOI: 10.1016/j.triboint.2008.07.012.
8. S. Tian, X. Chen, T. Chen, Y. He, *Tribology Transactions*, **62**, 524-534 (2019).  
DOI: 10.1080/10402004.2019.1584344.
9. C. M. C. G. Fernandes, R. C. Martins, J. H. O. Seabra, *Tribology International*, **59**, 121-128 (2013).  
DOI: 10.1016/j.triboint.2012.05.030.
10. C. Donnet, A. Erdemir, *Surface and Coatings Technology*, **180-181**, 76-84 (2004).  
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.022.
11. L. Rapoport, V. Leshchinsky, M. Lvovsky, Y. Volovik, Y. Feldman, R. Popovitz, R. Tenne, *Wear*, **255**, 794-800 (2003).  
DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00285-0.
12. K. Miyake, *Journal of Vacuum Society of Japan*, **60**, 428-436 (2017).
13. M. Ikeyama, S. Nakao, Y. Miyagawa, S. Miyagawa, *Surface and Coatings Technology*, **191**, 38-42 (2005).  
DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.075.
14. L. Chang, Z. Zhang, C. Breidt, K. Friedrich, *Wear*, **258**, 141-148 (2005).  
DOI: 10.1016/j.wear.2004.09.005.



15. D. R. Haidar, K. I. Alem, D. L. Burris, *Journal of Physical Chemistry C*, **122**, 5518-5524 (2018).  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12487.
16. K. L. Harris, A. A. Pitenis, W. G. Sawyer, B. A. Krick, G. S. Blackman, D. J. Kasprzak, C. P. Junk, *Macromolecules*, **48**, 3739-3745 (2015).  
DOI: 10.1021/acs.macromol.5b00452.
17. N. Sasaki, K. Kobayashi, M. Tsukada, *Physical Review B*, **54**, 2138-2149 (1996).  
DOI: 10.1103/PhysRevB.54.2138.
18. M. Dienwiebel, G. S. Verhoeven, N. Pradeep, J. W. M. Frenken, *Physical Review Letters*, **92**, 126101-1/4 (2004).  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.126101.
19. M. Iwaki, S. Obara, *表面技術*, **63**, 9-14 (2012).  
DOI: 10.4139/sfj.63.9.
20. N. Singh, S. K. Sinha, *Wear*, **486-487**, 204072-1/12 (2021).  
DOI: 10.1016/j.wear.2021.204072.
21. N. Singh, S. K. Sinha, *Journal of Tribology*, **142**, 051902-1/8 (2020).  
DOI: 10.1115/1.4046015.
22. 榎本祐嗣, 三宅正二郎, 薄膜トライボロジー, 東京大学出版会, (1994).
23. 森誠之, 三宅正二郎, トライボロジーの新展開と応用総論, CMC 出版, (2007).
24. 三宅正二郎, *表面技術*, **66**, 390-396 (2015).  
DOI: 10.4139/sfj.66.390.
25. I. Minami, *Molecules*, **14**, 2286-2305 (2009).  
DOI: 10.3390/molecules14062286.
26. Y. Tsujii, *Sen'i Gakkaishi*, **64**, 144-146 (2008).  
DOI: 10.2115/fiber.64.P\_144.
27. Y. Fujii, Z. Yang, J. Leach, H. Atarashi, K. Tanaka, O. K. C. Tsui, *Macromolecules*, **42**, 7418-7422 (2009).  
DOI: 10.1021/ma901851w.
28. X. Li, X. Lu, *Macromolecules*, **51**, 6653-6660 (2018).  
DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01141.
29. N. Jiang, J. Shang, X. Di, M. K. Endoh, T. Koga, *Macromolecules*, **47**, 2682-2689 (2014).  
DOI: 10.1021/ma5003485.
30. F. Dinelli, P. Pingue, G. Singnore, S. Napolitano, *Journal of Microscopy*, **280**, 280-286 (2020).  
DOI: 10.1111/jmi.12954.

31. N. Jiang, J. Wang, X. Di, J. Cheung, W. Zeng, M. K. Endoh, T. Koga, S. K. Satijia, *Soft Matter*, **12**, 1801-1809 (2016).  
DOI: 10.1039/c5sm02435h.
32. N. Jiang, J. M. Cheung, Y. Guo, M. K. Endoh, T. Koga, G. Yuan, S. K. Satijia *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, 1700326-1/10 (2018).  
DOI: 10.1002/macp.201700326.
33. N. Jiang, M. Sen, M. K. Endoh, T. Koga, E. Langhammer, P. Bjoorn, M. Tsige, *Langmuir*, **34**, 4199-4209 (2018).  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b00122.
34. C. Housmans, M. Sferrazza, S. Napolitano, *Macromolecules*, **47**, 3390-3393 (2014).  
DOI: 10.1021/ma500506r.
35. 西脇雄大, 三重大学工学部卒業論文 (2019).
36. 西川瑚乃, 三重大学工学部卒業論文 (2020).

## 第二章 実験

### 2-1 試料・試薬

#### 2-1-1 ポリスチレン

重量平均分子量 ( $M_w$ ) =427k、96.4k、106k、分子量分布指標 ( $M_w/M_n$ ) がそれぞれ 1.01、1.02、1.05、回転半径 ( $R_g$ ) がそれぞれ 17.8 nm、8.45 nm、8.86 nm の TOSOH CORPORATION のものを使用した。

それぞれの分子量の回転半径 ( $R_g$ ) は以下の式を用いて算出した。

$$R_g^2 = \frac{1}{6}nb^2 \quad 1)$$

ここで  $n$  は重合度、 $b$  はセグメント長 ( $b=0.68 \text{ nm}$ ) <sup>2)</sup>を示す。

#### 2-1-2 溶媒

##### ・超純水

水中での摩擦試験、フッ酸を希釈する際、対水接触角測定の際に日本ミリポリア株式会社製の Elix・Milli-Q 水より得られた超純水を用いた。比抵抗は、18.2  $M\Omega\text{cm}$  であった。中性子反射率測定の際には Sigma-Aldrich 社製の重水を用いた。

##### ・メタノール

メタノール中での摩擦試験を行う際に富士フィルム和光純薬株式会社の試薬特級、純度 99.8 % のものを用いた。中性子反射率測定の際には関東化学株式会社製の重水素化メタノールを用いた。

##### ・ヘキサン

ヘキサン中での摩擦試験を行う際に富士フィルム和光純薬株式会社の試薬特級、純度 96.0 % のものを用いた。中性子反射率測定の際には ISOTEC 社製の重水素化ヘキサンを用いた。

##### ・トルエン

溶液調整、未吸着鎖の溶出、トルエン中での摩擦試験の際に富士フィルム和光純薬株式会社の試薬特級、純度 99.5 % のものを用いた。中性子反射率測定の際には関東化学株式会社製の重水素化トルエンを用いた。

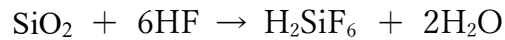
#### 2-1-3 ピラニア溶液

硫酸 (98 %) (ナカライテスク株式会社) と過酸化水素水 (30 %) (富士フィルム和光純薬株式会社) を体積比が 3:1 になるように混合したもので、基板の表面の酸処理・有機物の除去に使用した。

#### 2-1-4 フッ酸溶液

フッ化水素酸水溶液 (46~48 wt%) (富士フィルム和光純薬株式会社) を超純水で 10 倍希釈し、ピラニア処理したシリコン基板をフッ酸水溶液に浸すことで自然酸化層を除去し基板表面を疎水化処理するのに使用した。

反応式を以下に示す。



#### 2-1-5 シリコン基板

タイプ : N 型、直径 :  $150 \pm 0.5$  mm、厚さ :  $625 \pm 25$   $\mu\text{m}$ 、結晶方位 : 100 面のものを使用した。荷重変動型摩擦摩耗試験機で動摩擦力を測定する際は 30 mm $\times$ 30 mm、AFM での測定の際は 15 mm $\times$ 15 mm に切り出して使用した。

## 2-2 装置

### 2-2-1 スピンコーター (1H-7D, MIKASA Co., Ltd)

基板を試料台上に置き、調製した溶液を基板に滴下し高速回転させ、回転の遠心力で薄膜を作製する装置として使用した。

### 2-2-2 真空加熱乾燥器 (VOS-601SD, 東京理科器械株式会社)

薄膜試料を熱アニール処理する際に使用した。温度は 150 °C で使用した。ダイヤフラム真空ポンプ (V-100, 日本ビュッヒ株式会社) を用いて乾燥機内を真空にした。

### 2-2-3 エリプソメーター (ELC-300, 日本分光株式会社)

作製した薄膜の膜厚を測定するために使用した。波長は 300~800 nm の Xe 光源を使用した。



Figure 2-1. エリプソメーター

#### 2-2-4 荷重変動型摩擦摩耗試験システム (HHS200、Shinto Scientific Co., Ltd)

薄膜表面の動摩擦力を測定するのに使用した。

圧子は半径 3 mm のステンレス球を使用し、測定条件として、往復距離：10 mm、往復回数：100~5000 回、往復速度：5 mm/sec、垂直荷重：10 g で測定を行った。

摩擦力は往路と復路の絶対値の平均を 1 往復の摩擦力として算出し、任意の往復回数分の実験を行った。

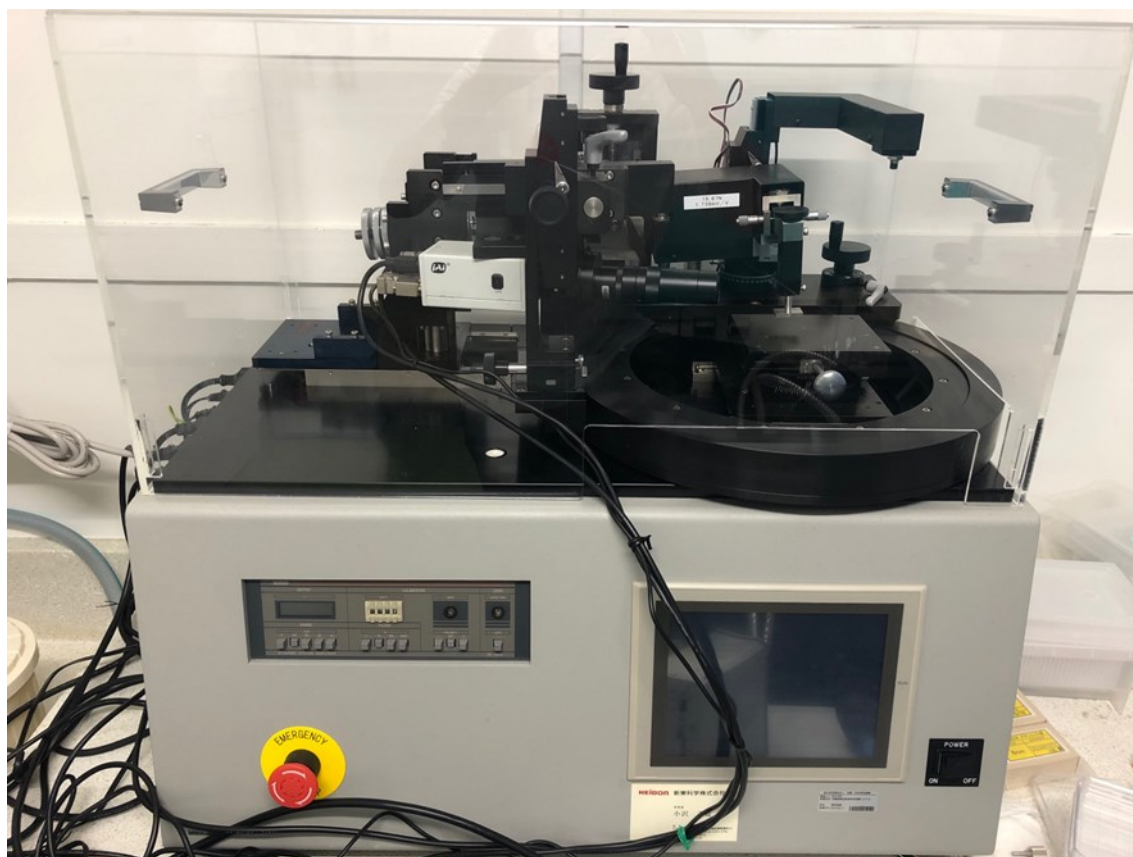


Figure 2-2. 荷重変動型摩擦摩耗試験システム

### 2-2-5 原子間力顕微鏡 (AFM5200S、Hitachi High-Tech Co.)

薄膜の表面形態観察及び膜表面の硬さ評価に使用した。

モードはダイナミックフォースモード (DFM)、コンタクトモード (AFM)、カンチレバーはシリコン製の SI-DF3 (共振周波数: 26 kHz、ばね定数: 1.6 N/m、先端径: 10 nm) を使用した

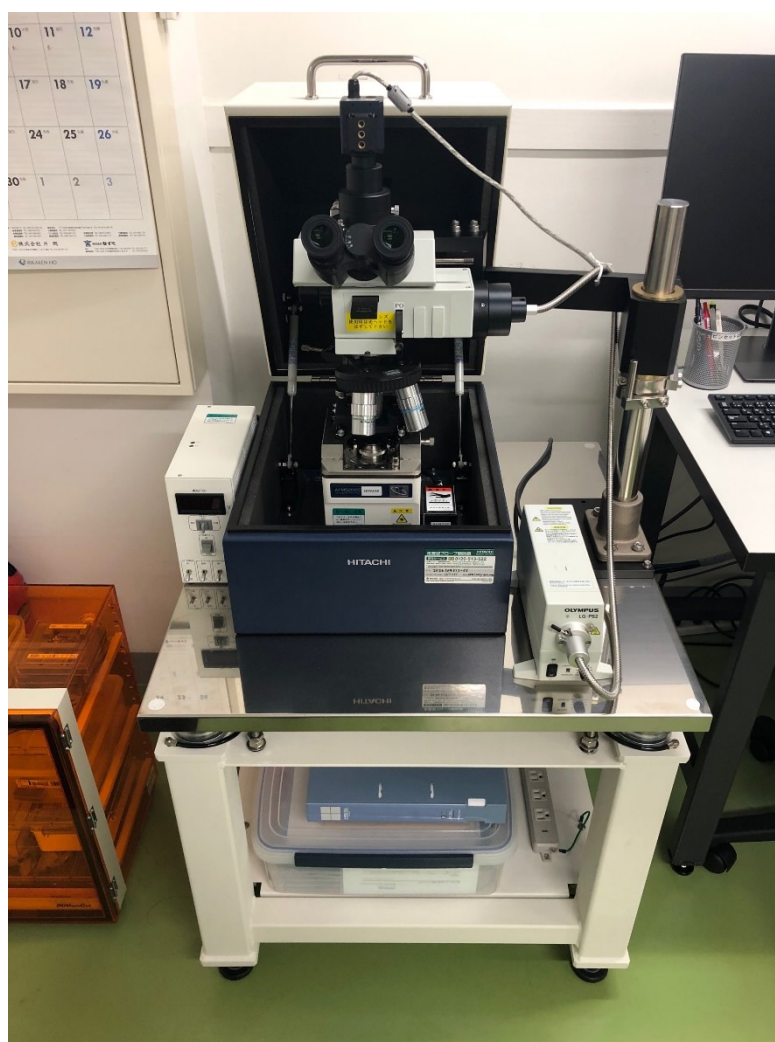


Figure 2-3. 原子間力顕微鏡 (AFM)

#### 2-2-6 接触角計 (DMS-401, 協和界面科学株式会社)

疎水性シリコン基板の表面自由エネルギーを算出するために用いた。プローブには表面自由エネルギーの値が既知のジヨードメタンと水を用いた。



Figure 2-4. 接触角計



## 2-3 製膜手順

### 2-3-1 溶液調製

PS/トルエン溶液の濃度が 3 wt%になるように調製し、攪拌子で数時間攪拌した後、25 °Cの恒温槽内で1晩静置した。

### 2-3-2 超音波洗浄

シリコン基板の切り粉を取り除くために、切り出した基板をエタノールにつけ、30 min 超音波洗浄を行った。

### 2-3-3 基板の表面処理

基板表面の汚れを落とし、表面の有機物除去をするために基板を 90~100 °Cのピラニア酸に 60 min 浸し、超純水で残ったピラニア酸を洗浄した。

その後基板表面を疎水化処理するためにピラニア酸に浸した基板をフッ酸に 1 min 浸し表面の酸化層を取り除き、疎水化処理を行った。

### 2-3-4 薄膜作製

基板を試料台に乗せ、Merck Millipore 社製の Millex-FG の孔径 0.2 μm の疎水性のフィルターを付けたシリンジに溶液を 3 回通し、基板上に数滴滴下し、3000 rpm で 60 sec 回転させ薄膜を作製した。

### 2-3-5 真空加熱処理

基板との界面に吸着層を形成させるために試料を真空加熱処理した。

条件として、温度：150 °C、加熱時間：基本的に 48 h で行った。

本論文では、これまでの過程を経て作製した膜を PS 膜と表記する。

### 2-3-6 未吸着鎖の溶出

シャーレ内でトルエンを用いて浸漬を行った。試料にパスツールを用いてトルエンをかけた後に浸漬し、300 rpm で 10 min 攪拌する操作を 2 回行い、最後にもう一度トルエンでかけ流し、未吸着鎖の溶出をした。その後膜を真空乾燥させトルエンを完全に除去した。本論文では、これまでの過程を経て作製した膜を界面吸着鎖と表記する。

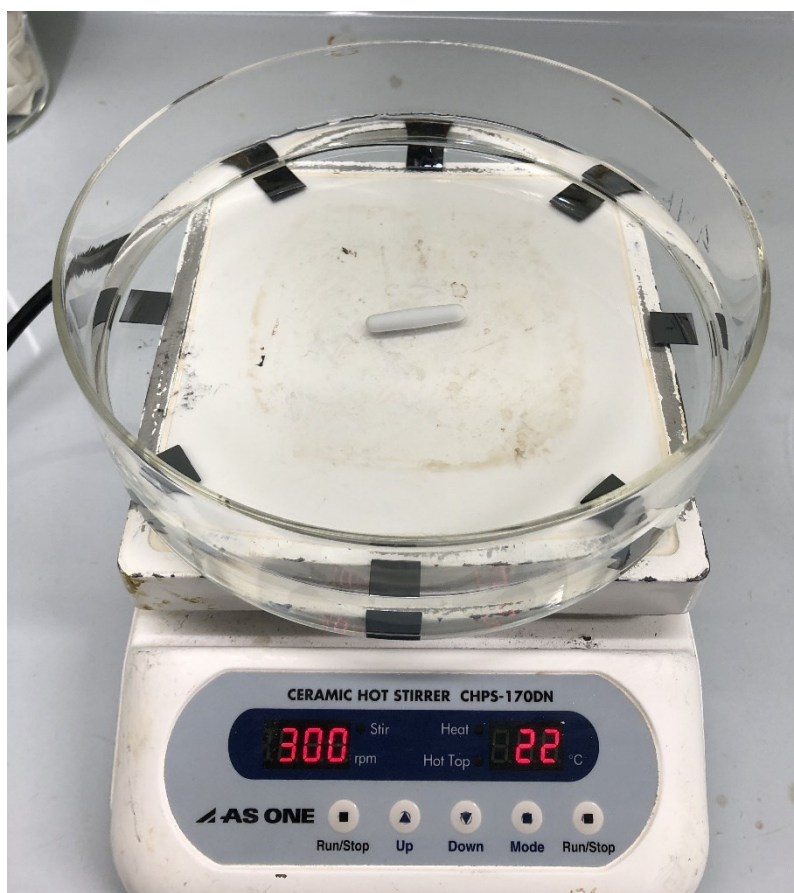


Figure 2-5. 浸漬時の写真

## 2-4 参考文献

1. 松下裕秀, 高分子化学Ⅱ物性, 丸善出版株式会社 (1996).
2. 岡戸勇樹, 三重大学大学院工学研究科修士論文 (2016).

## 第三章 再熱アニールを行った界面吸着鎖の摩擦力

### 3-1 緒言

界面吸着鎖は、ガラス転移温度以上での熱アニール処理後良溶媒で未吸着鎖の溶出を行った後、もう 1 度ガラス転移温度以上で再熱アニール処理を行うことで膜の表面形態が変化することが知られている<sup>1,2)</sup>。

そこで第三章では主に再熱アニール処理を行った界面吸着鎖と再熱アニール処理を行わなかった界面吸着鎖のトライボロジーという観点に着目し、摩擦の違いやその原因を解明していくことを目的とする。シリコン基板上のポリスチレンの界面吸着鎖について熱アニール時間などを変えながら荷重変動型摩擦摩耗試験システムおよび原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) を用いてポリスチレン薄膜の表面形態の観察および、摩擦特性の関係について検討した。

### 3-2 試料

#### 3-2-1 ポリスチレン

重量平均分子量 ( $M_w$ ) =427 k、96.4 k の二種類のポリスチレンを用いた。

本章ではスピncerコーターで作製し、熱アニールしたものを PS 膜、未吸着鎖の溶出後再熱アニールを行わなかった界面吸着鎖を再熱アニール無 R、再熱アニールを行った界面吸着鎖を再熱アニール有 R と表記する。

※R=Residual layer (界面吸着鎖)

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 界面吸着鎖の膜厚の熱処理時間依存性

エリプソメーターのスペクトル測定モードで測定したデータを多層膜解析によってフィッティングし膜厚を得た。エリプソメーターを用いた膜厚測定の場合、入射光と反射光の偏光状態の変化は振幅比と位相差で表され、これらの値がエリプソメーターの測定データとして得られる。このパラメーターは波長、膜厚、屈折率等に依存するので本研究では屈折率を固定し、解析を行った。

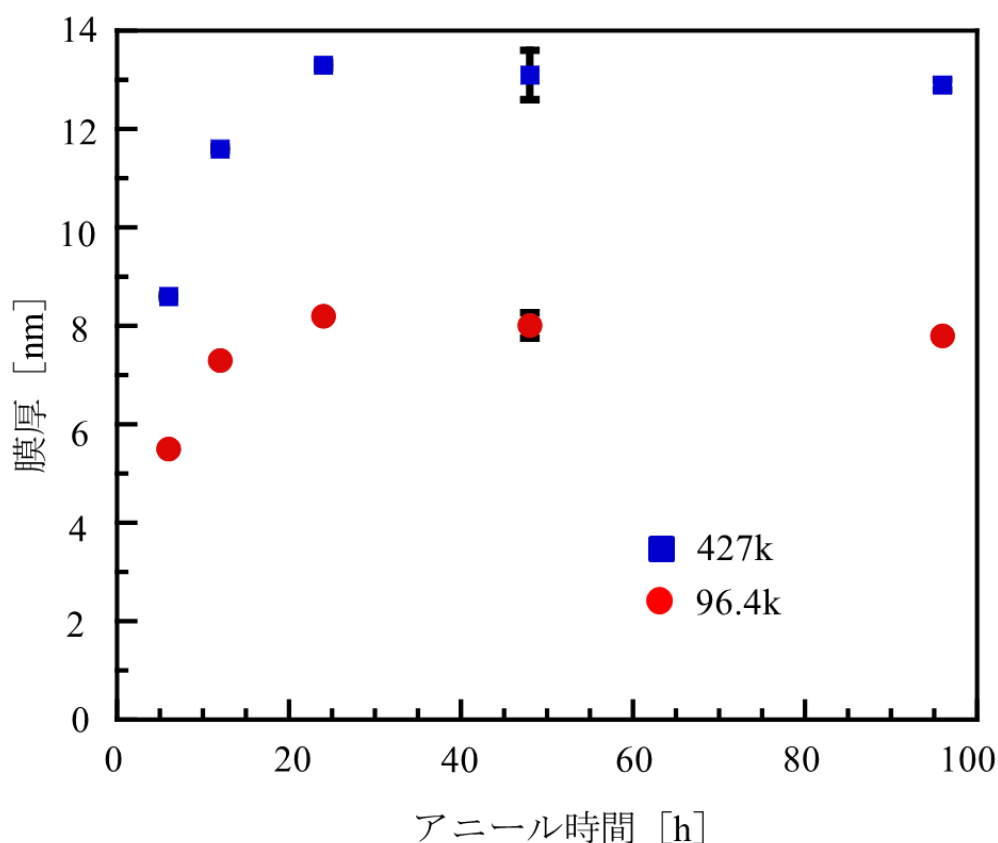
屈折率の計算式は以下に示すセルマイヤーの分散式を用いた。

$$n = \sqrt{A + \frac{B_1}{1 - \frac{C_1}{\lambda^2}} + \frac{B_2}{1 - \frac{C_2}{\lambda^2}}}$$

ここで、 $n$  は屈折率、 $\lambda$  はエリプソメーターのレーザーの波長、 $A, B, C$  は定数を表しており、 $A=0$ 、 $B_1=1.4435$ 、 $B_2=0$ 、 $C_1=0.020216$ 、 $C_2=0$  の値を代入して屈折率を固定値としている。

また、本研究では基板の疎水化処理後すぐに製膜を行うため酸化層は無いもの (0 nm) としている。

界面吸着鎖の膜厚の熱処理時間依存性 (1 度目の熱処理時間) について検討した。



**Figure 3-1.** 界面吸着鎖の膜厚の熱処理時間依存性  
熱処理時間は 6, 12, 24, 48, 96 h

Figure 3-1 よりどのアニール時間においても  $M_w=427$  k のポリスチレンの界面吸着鎖の膜厚の方が、 $M_w=96.4$  k のポリスチレンの界面吸着鎖の膜厚より大きい結果が得られた。これは回転半径などの違いにより、分子量が高いほど分子鎖が長くなるからだと考えられる。

また、熱処理時間を延ばすことで誤差はあるものの界面吸着鎖の膜厚は増加していき、ある時間で膜厚の増加は小さくなっていった。これは、熱処理時間を延ばすことによって基板と多点吸着する分子鎖が増え、多点吸着した分子鎖が増えた状態で良溶媒による浸漬を行っても、溶出しない分子鎖の存在が熱処理時間の増加とともに多くなるので、熱処理時間を延ばすと膜厚も増加したと考えられる。

以後、本研究において、1度目の熱処理時間は48hに固定して実験を行った。

### 3-3-2 PS膜と界面吸着鎖の膜厚

Table 3-1より、PS膜と比較すると界面吸着鎖は良溶媒を用いて浸漬を行い、未吸着鎖の溶出を行っているため膜厚はかなり小さい値をとるが、再熱アニールの有無による膜厚の違いはほとんど見られなかった。

(再熱アニール無Rは1度目のアニールは48h行い、2度目のアニールは行っていない。再熱アニール有Rは1度目のアニールは48h、2度目のアニールは6h行った。)

**Table 3-1.** それぞれの分子量における各試料の膜厚

		膜厚 [nm]
$M_w=427\text{ k}$	PS膜	187.9±1.4
	再熱アニール無R	13.1±0.72
	再熱アニール有R	13.3±0.06
$M_w=96.4\text{ k}$	PS膜	119.8±0.4
	再熱アニール無R	8.01±0.27
	再熱アニール有R	8.28±0.06

### 3-3-3 PS膜と界面吸着鎖の摩擦力

摩擦力の測定には荷重変動型摩擦摩耗試験システムを用いた。この試験機は、機械のステージ上に試料を固定し、固定した試料に圧子を接触させ、ステージを左右に動かしその際の摩擦力を測定する機械である。

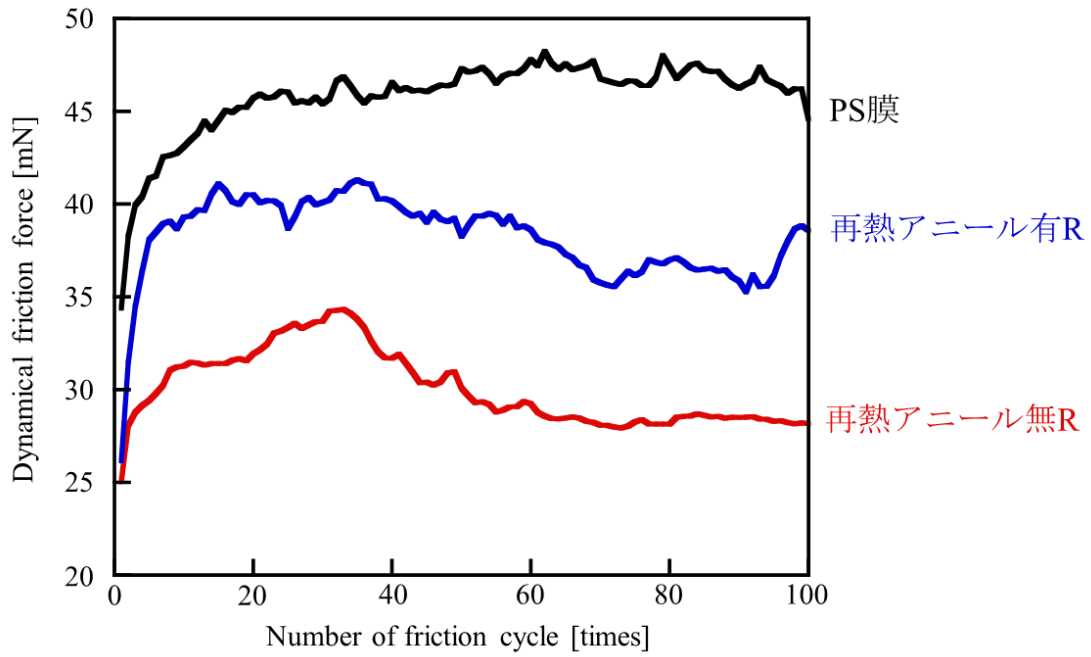


Figure 3-1.  $M_w=427$  kにおけるそれぞれの膜の摩擦力

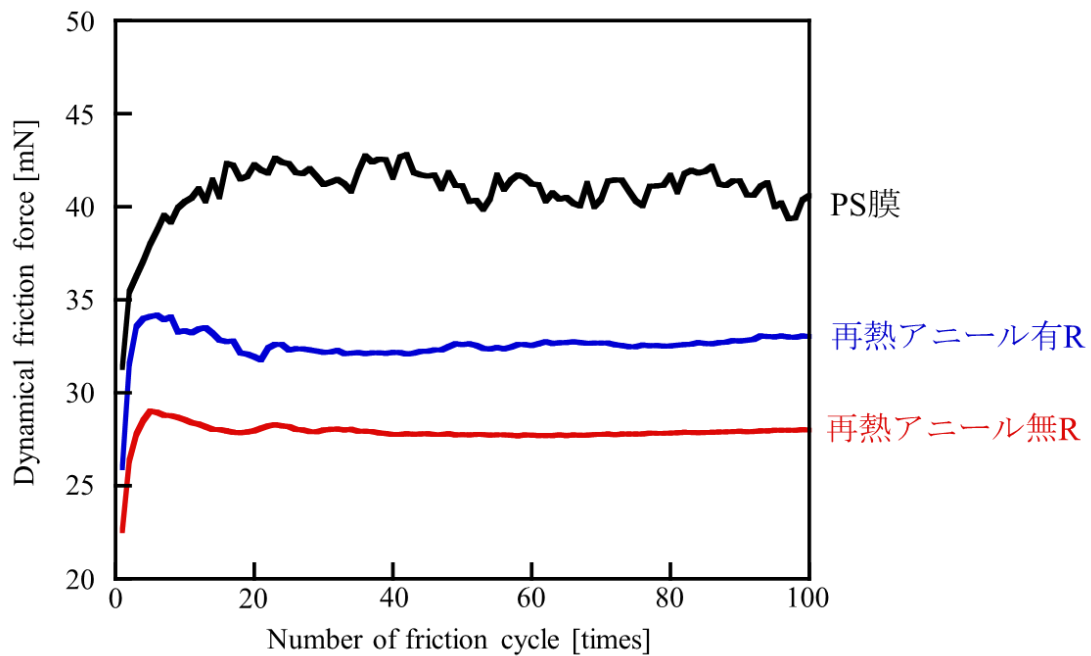


Figure 3-2.  $M_w=96.4$  kにおけるそれぞれの膜の摩擦力

Figure 3-1、Figure 3-2 共に、初期段階では摩擦力が増加し、次第に一定の値を示すことがわかった。摩擦力が安定した範囲での、それぞれの動摩擦力の平均を次の表に示す。

**Table 3-2.** それぞれの分子量における各試料の動摩擦力

		動摩擦力 [mN]
$M_w=427$ k	PS膜	$46.6 \pm 0.73$
	再熱アニール無 R	$28.8 \pm 0.76$
	再熱アニール有 R	$38.5 \pm 1.74$
$M_w=96.4$ k	PS膜	$40.9 \pm 0.67$
	再熱アニール無 R	$27.8 \pm 0.19$
	再熱アニール有 R	$32.7 \pm 0.29$

Table 3-2 より、ポリスチレンの重量平均分子量での摩擦力の違いをみると  $M_w=427$  k のポリスチレンの方が  $M_w=96.4$  k のポリスチレンより摩擦力が大きくなっており、この傾向は PS 膜、再熱アニール無界面吸着鎖、再熱アニール有界面吸着鎖のどの膜でも確認することができた。分子量の増加に伴う摩擦力の上昇は、一般的に分子鎖長に依存しており<sup>3)</sup>、本研究で用いたポリスチレンは、 $M_w=427$  k のものは回転半径が 17.8 nm なのに対し、 $M_w=96.4$  k のものは回転半径が 8.45 nm となっているので、この分子鎖の鎖長の違いが摩擦力の違いに影響していると考えられる。

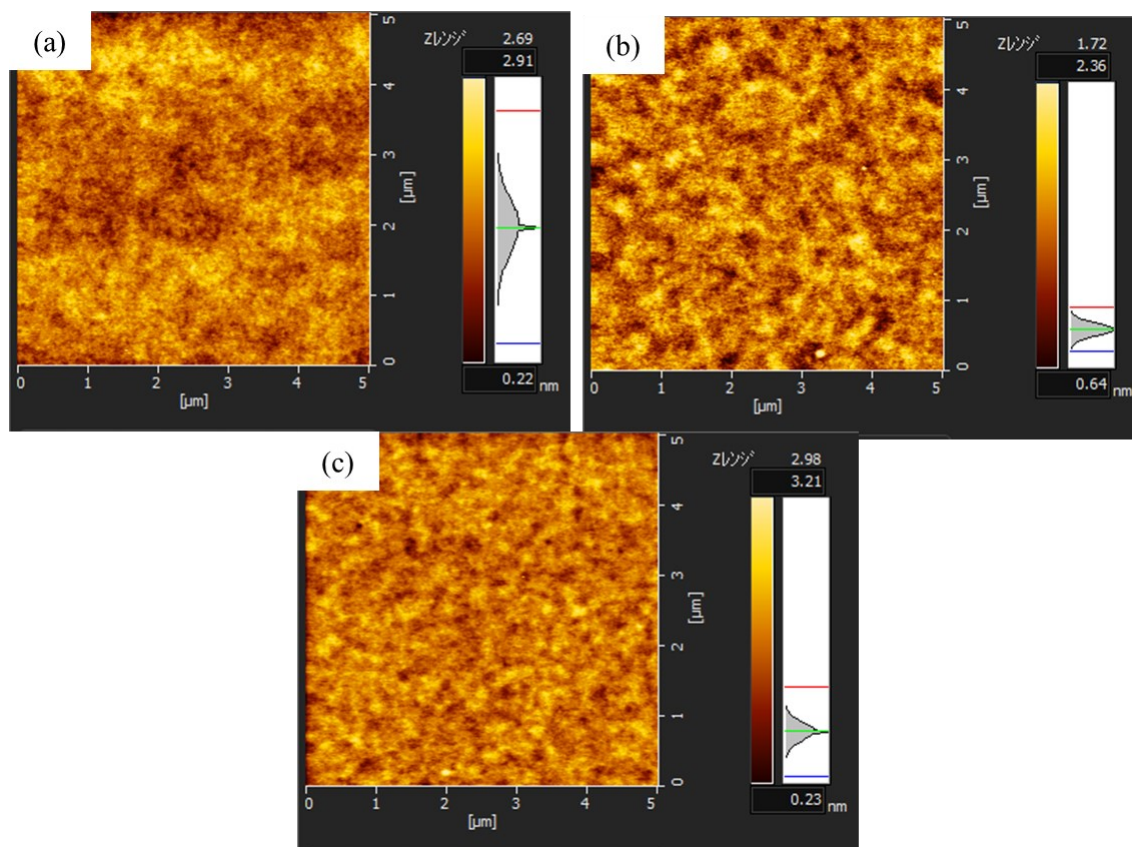
PS 膜と界面吸着鎖を比較すると、界面吸着鎖の方がより低い摩擦力を示した。この摩擦力の違いは、先行研究によって、PS 膜と界面吸着鎖の分子鎖凝集状態の違いにより差が生まれることが分かっている<sup>4,5)</sup>。

また、再熱アニール処理をすることで摩擦力が上昇したが、再熱アニールを行うことによる摩擦力の違いの原因は、AFM を用いた表面形態観察で述べる。

### 3-3-4 再熱アニールの有無による表面粗さの違い

界面吸着鎖に対して、再熱アニール処理をすることで摩擦力が上昇することを前項で示した。この摩擦力の上昇の原因を調べるために原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて表面形態の観察をし、表面粗さ (RMS 粗さ) を算出した。

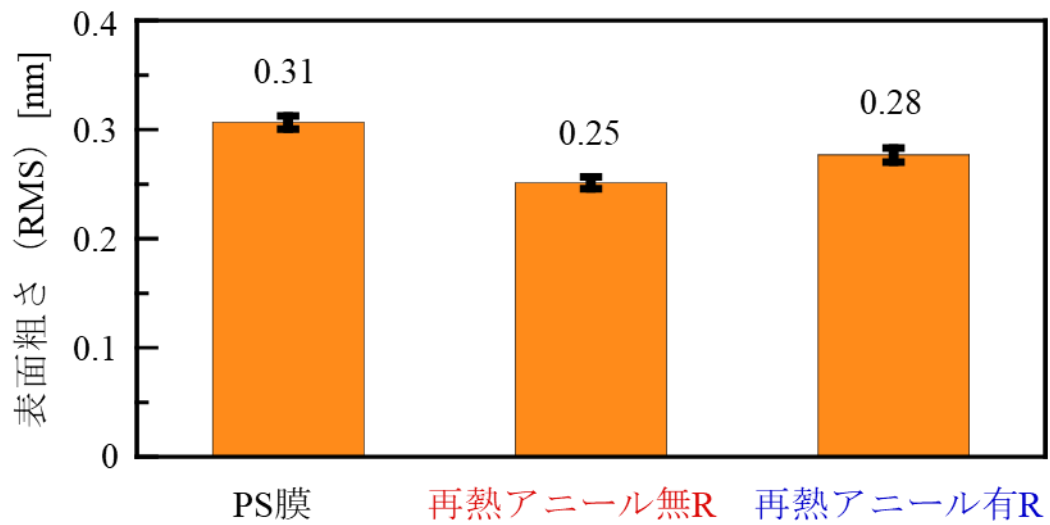
•  $M_w=427$  k



**Figure 3-3.**  $M_w=427$  k における膜の表面形態画像  
(a)PS 膜、(b)再熱アニール無 R、(c)再熱アニール有 R

得られた表面形態画像より算出した表面粗さ (RMS 粗さ) を以下の図に示す。





**Figure 3-4.** 表面形態画像から算出した表面粗さ (RMS 粗さ)

・  $M_w=96.4$  k

得られた表面形態画像より算出した表面粗さ (RMS 粗さ) を以下の図に示す。

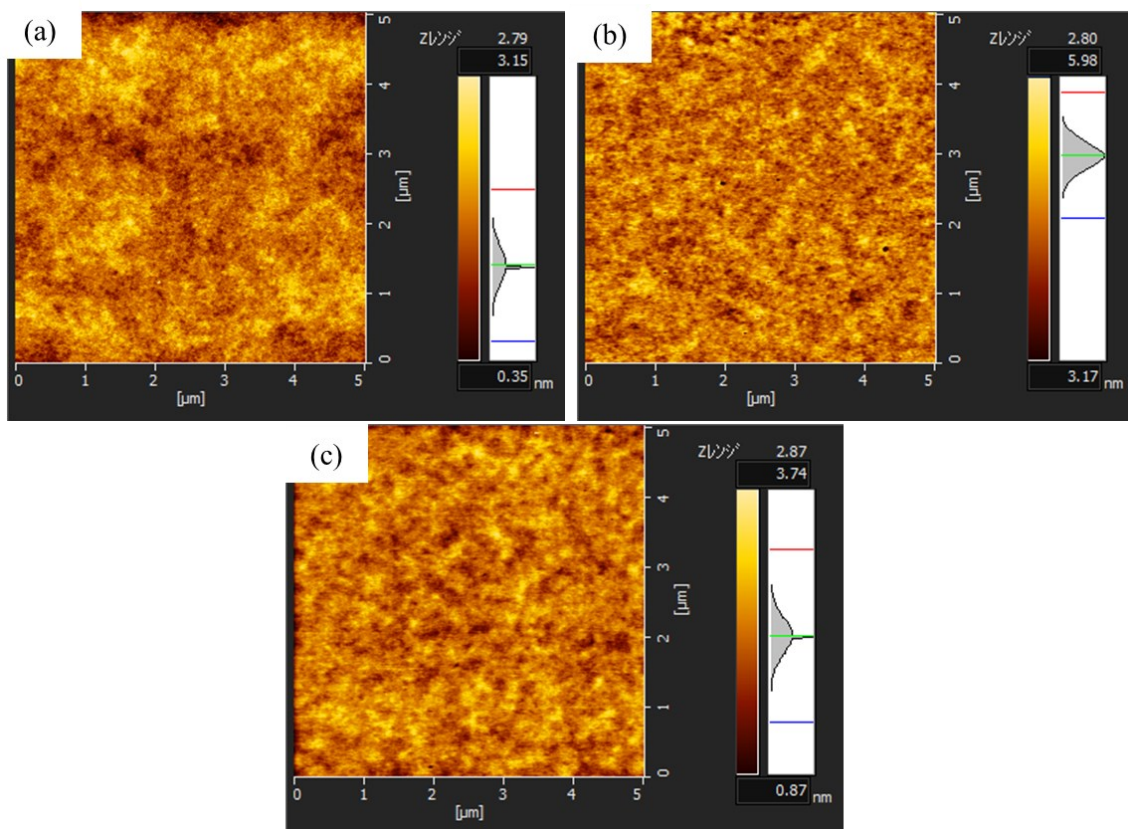


Figure 3-5.  $M_w=96.4$  k における膜の表面形態画像  
 (a)PS 膜、(b)再熱アニール無R、(c)再熱アニール有R

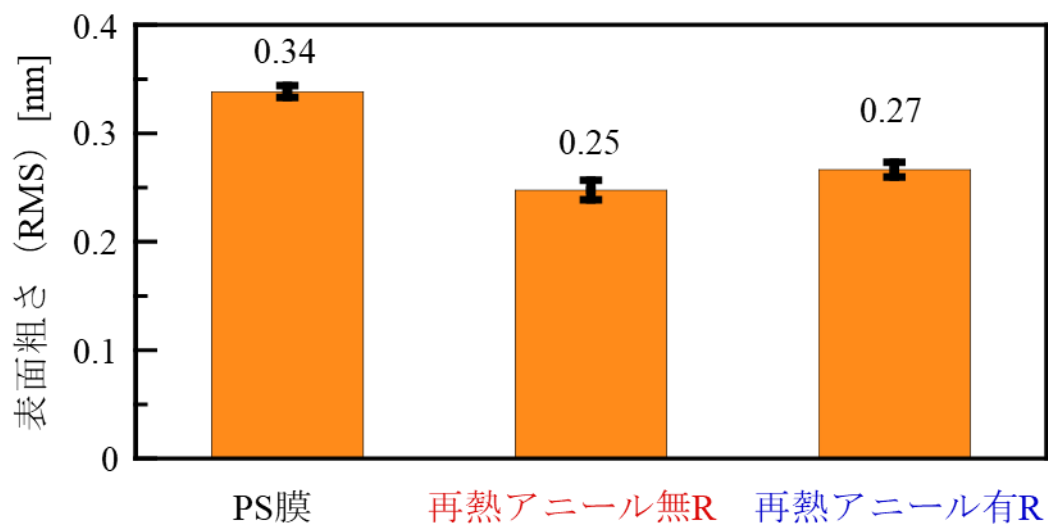


Figure 3-6. 表面形態画像から算出した表面粗さ (RMS 粗さ)

Figure 3-4 と Figure 3-6 の表面形態像から算出した表面粗さの結果より、再熱アニールの有無に関わらず、界面吸着鎖は PS 膜より表面粗さは低くなることが分かった。

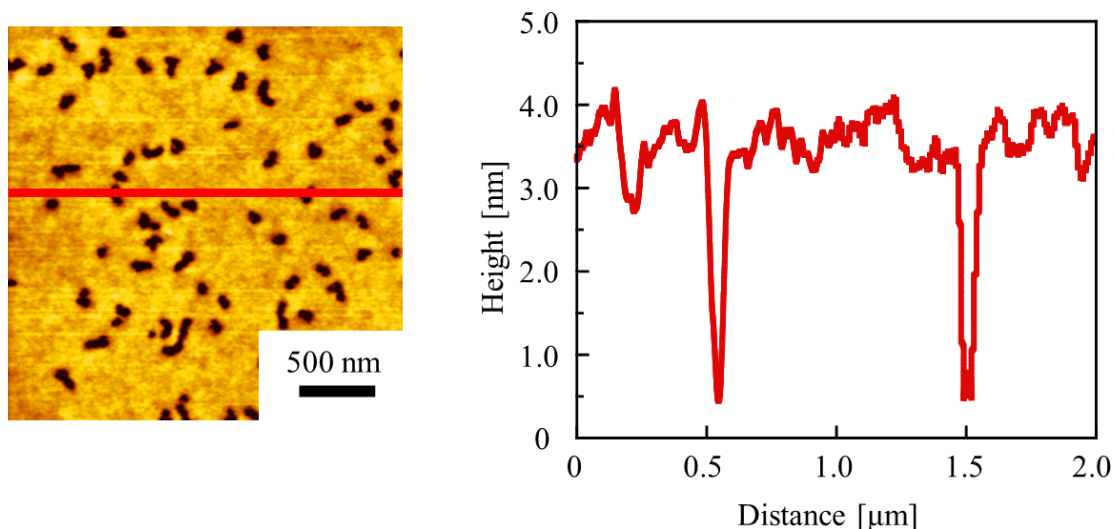
また、強く基板と吸着している界面吸着鎖に再熱アニールを施すことで、ポリマーの状態がガラス状態からゴム状態へと転移し、分子鎖が動き表面粗さがわずかに大きくなった。良溶媒に浸漬した際に動かなかった、あるいは少ししか動かなかった分子鎖が熱アニールによって動き、わずかに表面粗さが増加したと考えられる。

表面粗さも摩擦力と同様に、PS 膜・再熱アニール有 R・再熱アニール無 R の順に小さくなっていったが、表面粗さはナノスケールの違いしか確認できないので摩擦力の違いの大きな要因ではないと考えられる。

界面吸着鎖に対して再熱アニールをかけることで再熱アニールをしない界面吸着鎖より表面粗さがわずかに増加することが分かったが、表面に目に見えるような大きな違いは現れなかった。そこで再熱アニールの影響を調べるために、再熱アニール時間を 6 h から 48 h に延ばして摩擦力の測定と AFM を用いた表面形態の観察を行った。

### 3-3-5 再熱アニール時間を増やした界面吸着鎖の摩擦力と表面形態観察

$M_w=106k$  のポリスチレンを用いて再熱アニールの時間を 48 h に延ばした界面吸着鎖の表面形態像を以下の図に示す。



**Figure 3-7.** (左図) 表面形態像 (右図) 左図の赤線部分の断面プロファイル

Figure 3-7 の左図より、再熱アニール時間を 48 h に延ばすことで脱濡れのようにくぼみが観察された。右図からこのくぼみは約 3 nm ほどのものであることが分かる。ただし、この膜は膜厚が約 5.6 nm ほどで、形成されたくぼみは基板まで到達しておらず通常の脱濡れとは異なる。

通常とは異なる脱濡れが起きた原因の 1 つとしてオートフォビックディウェッティングという脱濡れが考えられる。本実験において基板表面は全て疎水化処理をしており、用いたポリスチレンも疎水性であるので、ポリマーと基板間に非常に強い疎水性相互作用が働く、このことで脱濡れによって膜に穴ができる作用よりもポリマーが基板とつながる作用の方が強く働き、相互作用の強く働く膜の下部が残り、相互作用の弱い膜の上部はくぼみ状になる現象が起きたと考えられる<sup>9)</sup>。

次に摩擦力の結果と表面粗さ (RMS 粗さ) を示す。

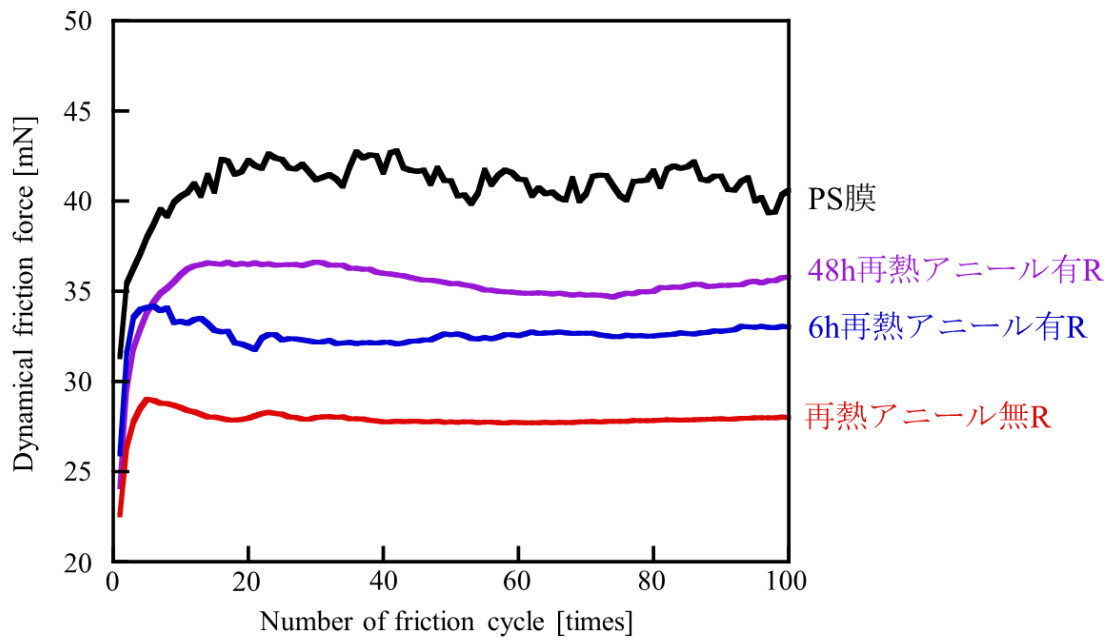


Figure 3-8. それぞれの膜と再熱アニールを48 hに延ばした際の摩擦力

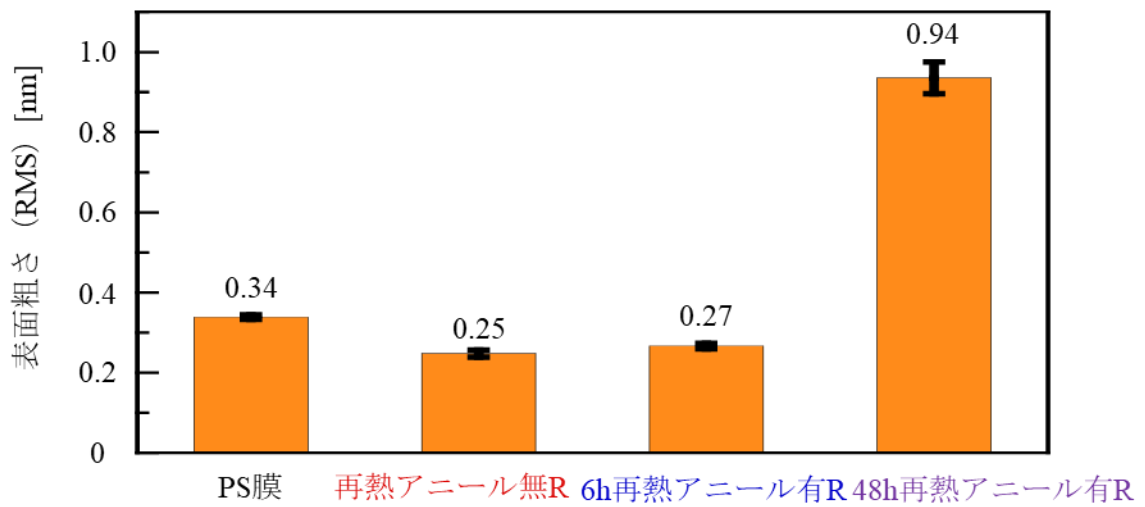


Figure 3-9. 表面形態像から算出した表面粗さ (RMS 粗さ)

Figure 3-8, 3-9 より、再熱アニールの時間を延ばすことで脱濡れが起き、摩擦力・表面粗さが再熱アニール時間を延ばす前と比べ、大きくなる結果が得られた。表面粗さが大きくなったことは、薄膜の分子鎖の形態に変化があったことを示す証拠となる。再熱アニールによる分子鎖の形態の変化により、Figure 3-10 のように界面吸着鎖の強い束縛空間から逃れ緩和した分子鎖が存在することが分かり、この緩和した分子鎖の影響により摩擦力が上昇したのではないかと考えられる。



Figure 3-10. 再熱アニールをかけることによる分子鎖の移動の模式図

### 3-3-6 再浸漬後の界面吸着鎖の摩擦力と表面形態観察

再熱アニールによって強い束縛空間から逃れ緩和した分子鎖が存在するのであれば、良溶媒で再浸漬することで表面の緩い鎖が溶出し、摩擦力は減少すると考え、再浸漬後の界面吸着鎖の摩擦力測定と表面形態観察を行った。

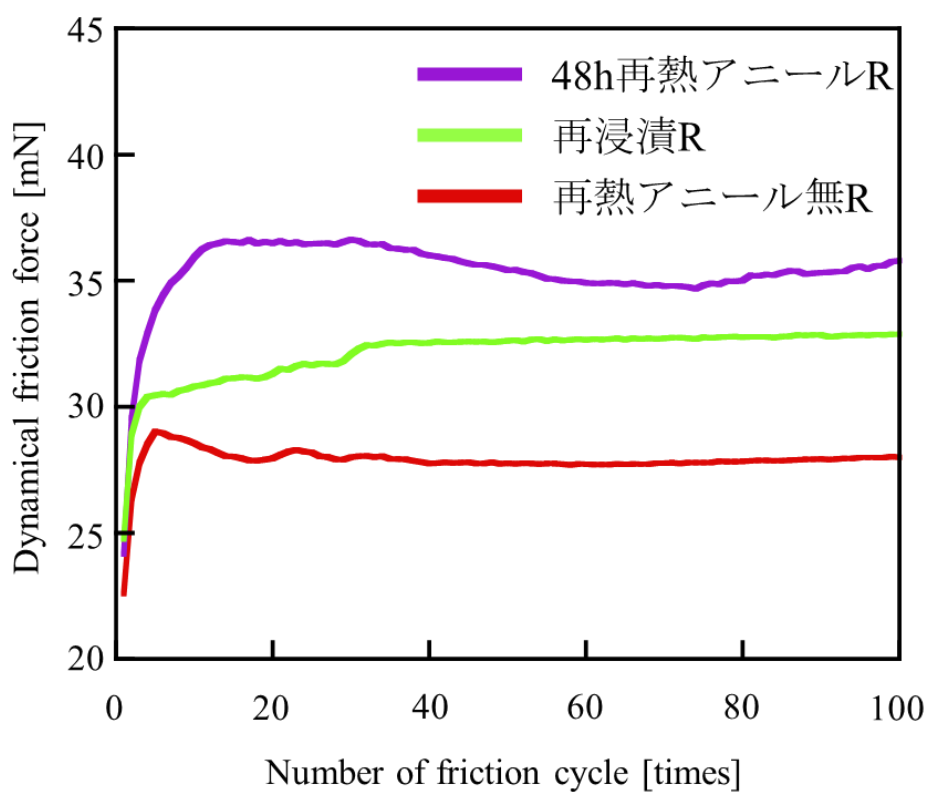
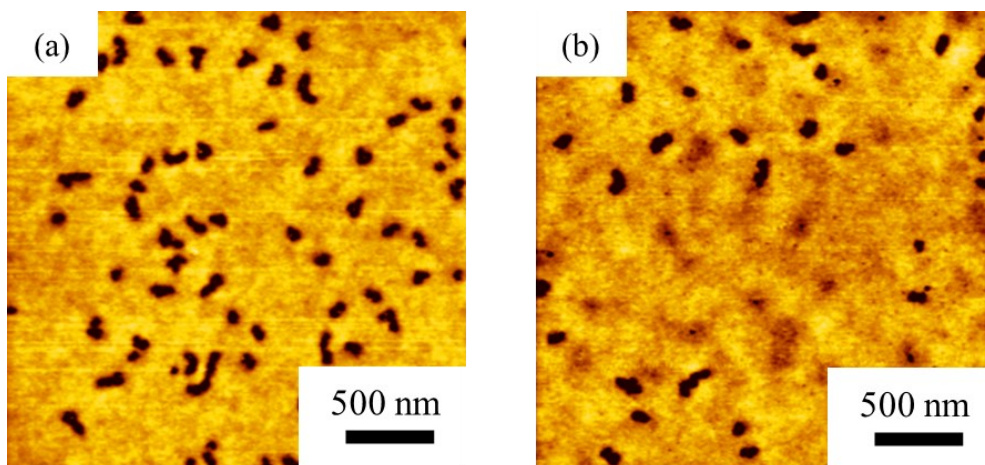


Figure 3-11. それぞれの膜と再浸漬を行った界面吸着鎖の摩擦

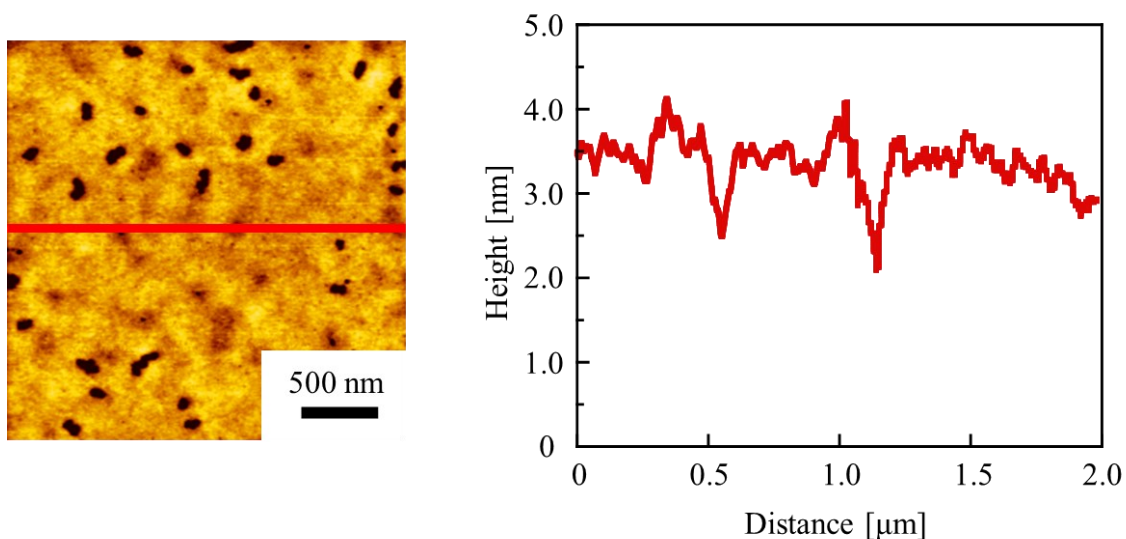


**Figure 3-12.** (a) 再浸漬前 (b) 再浸漬後の界面吸着鎖の表面形態像

Figure3-11 から再浸漬をすることで、再熱アニールによって摩擦力が上昇した界面吸着鎖の摩擦力が減少することがわかった。また、膜厚は再浸漬前が 5.6 nm であるのに対し、再浸漬後は 5 nm まで減少した。

Figure3-12 より、得られた表面形態像から  $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  あたりのくぼみの数をそれぞれ 4 枚の画像から算出すると、再浸漬前が  $75 \pm 8$  個であったのに対して、再浸漬後は  $42 \pm 11$  個と、再浸漬を行うことで界面吸着鎖表面にみられたくぼみの数が減少していることがわかった。

また、再浸漬後の断面プロファイルを図 Figure3-13 に示す。



**Figure 3-13.** (左図) 表面形態像 (右図) 左図の赤線部分の断面プロファイル



再浸漬前の界面吸着鎖はくぼみが約 3 nm であるのに対し、Figure3-13 のグラフから再浸漬後の界面吸着鎖で深さが減少したくぼみでは深さが約 1.5 nm と減少していた。

これらの結果から、再熱アニールによって界面吸着鎖の強い束縛空間から解放された表面の緩い分子鎖が良溶媒で浸漬することで溶出し、摩擦力が減少したと考えられる。

### 3-4 まとめ

3章ではPS膜と界面吸着鎖の膜厚評価および、界面吸着鎖に対する熱アニールの効果について検討した。PSは分子量が427 kと96.4 kのものを用いた。エリプソメーターより求めた界面吸着鎖の膜厚はPS膜よりも薄く、1度目の熱アニール時間に比例して膜厚は大きくなる傾向が確認された。摩擦力はPS膜よりも界面吸着鎖の方が低く、この結果は先行研究とも一致している<sup>4,5)</sup>。界面吸着鎖に対して熱アニールを行うと、摩擦力が上昇した。摩擦力は熱アニール時間に比例して上昇した。また、熱アニールを行わなかった界面吸着鎖と6h熱アニールを行ったものでは膜の表面形態に大きな違いは生じなかったが、熱アニール時間を48hに延ばすと膜表面全体に脱濡れのようにくぼみが多数みられた。くぼみの出現と摩擦力の上昇から、熱アニールによって膜表面に基板界面の強い束縛空間から解放され構造が緩和した分子鎖の存在が示唆された。この分子鎖の存在を確認するために、熱アニールを行った界面吸着鎖に対して再浸漬を行った。結果、摩擦力は減少し、表面のくぼみの数も減少した。このことから、再熱アニールによる膜表面の分子鎖の凝集状態の変化と摩擦力の関係が明らかになった。

### 3-5 参考文献

1. N. Jiang, J. M. Cheung, Y. Guo, M. K. Endoh, T. Koga, G. Yuan, S. K. Satijia *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, 1700326-1/10 (2018).  
DOI: 10.1002/macp.201700326.
2. G. Reiter, *Macromolecules*, **27**, 3046-3052 (1994).  
DOI: 10.1021/ma00089a023.
3. Y. Liu, D. F. Evans, *Langmuir*, **12**, 1235-1244 (1996).  
DOI: 10.1021/la950504o.
4. 西脇雄大, 三重大学工学部卒業論文 (2019).
5. 西川瑚乃, 三重大学工学部卒業論文 (2020).
6. L. Xue, Y. Han, *Langmuir*, **25**, 5135-5140 (2009).  
DOI: 10.1021/la8041814.

## 第四章 界面吸着鎖の低摩擦発現メカニズム

### 4-1 緒言

本章では、空気中における界面吸着鎖の低摩擦特性の発現メカニズムについて評価した。先行研究においてポリスチレンのバルク層よりも界面吸着鎖の摩擦力の方が低くなる結果は確認されている。しかし、界面吸着鎖の低摩擦特性が発現するメカニズムは明らかにされていない。本章では、低摩擦特性が発現するメカニズムの解明のために、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) を用いたフォースディスタンスカーブ測定<sup>1,2)</sup>による膜の表面の硬さ評価や長期の摺動実験による膜の強度の評価などを行った。

## 4-2 試料

### 4-2-1 ポリスチレン

本章では重量平均分子量 ( $M_w$ ) =106 k のポリスチレンを用いた。以降の実験では、重量平均分子量 ( $M_w$ ) =106 k のポリスチレンのみを用いている。

## 4-3 結果と考察

### 4-3-1 AFM を用いた膜表面の硬さ評価

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて界面吸着鎖と PS 膜の表面の硬さ評価を行った。カンチレバーはシリコン製の SI-DF3 (共振周波数 : 26 kHz、ばね定数 : 1.6 N/m、先端径 : 10 nm) を使用した (Figure 4-1)。

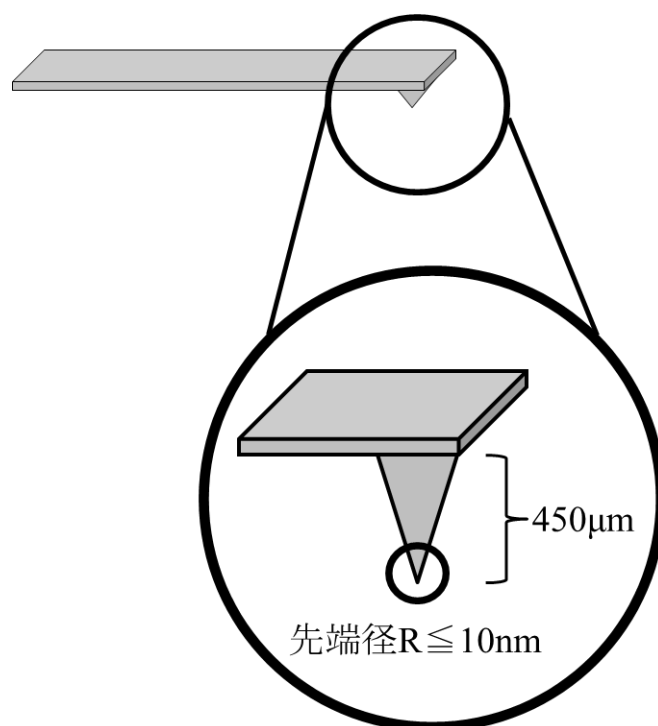


Figure 4-1. カンチレバーの模式図

膜表面の硬さは AFM を用いたフォースディスタンスカーブ測定によって得た。フォースディスタンスカーブ測定とは、試料にカンチレバーを押し込み、カンチレバーと試料間の距離を変化させながら、カンチレバーに働く力を測定する方法で、得られた曲線から硬さなどを算出できる。

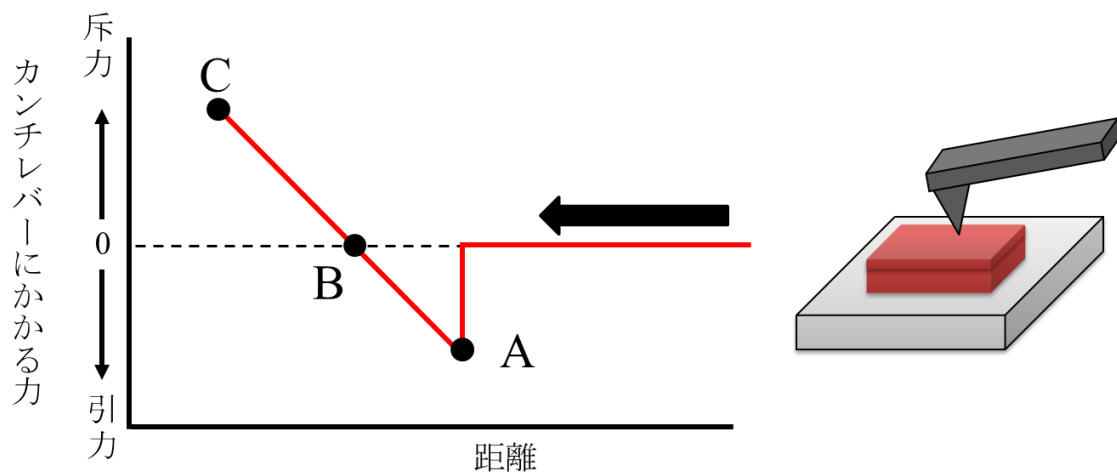


Figure 4-2. フォースディスタンスカーブ測定より得られた曲線の模式図

Figure 4-2 はフォースディスタンスカーブ測定によって得られる曲線の模式図であり横軸は試料とカンチレバーとの距離、縦軸はカンチレバーにかかる力を示している。試料を置いている試料台を上げカンチレバーに近づけていくことで距離を狭めていく。ある距離まで動かすとカンチレバーの先端と試料表面の間の引力が大きくなり、カンチレバーが試料側に大きくたわむ (Figure 4-2 の A 点)。カンチレバーが試料表面との引力で大きくたわんだまま距離を縮めていくとカンチレバーのたわみは減少し、やがてたわみがなくなる (Figure 4-2 の B 点)。その後試料台は上昇し続け、設定した押し込み量に到達するまで近づく (Figure 4-2 の C 点)。硬い試料ほどカンチレバーのそりが大きく、B 点から C 点のラインの傾きが大きくなるので、傾きを算出することで膜表面の硬さ評価を行うことができる<sup>3)</sup>。膜表面の硬さはそれぞれの傾きから、以下の式(1)を用いて弾性率を算出することで求めた。

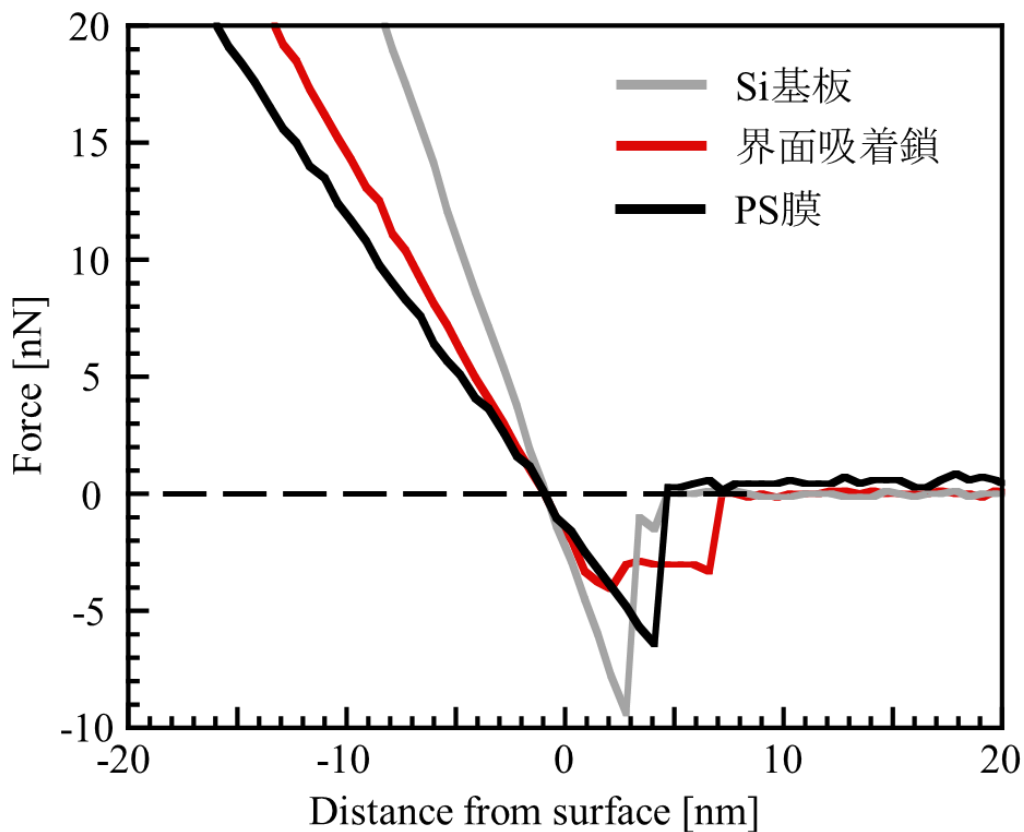
$$E = \frac{1 - \nu^2}{\sqrt{\frac{6RP}{k^2 k} \left( \frac{k}{dP} - 1 \right)^3}} \quad (1)$$

ここで、 $E$ :弾性率、 $\nu$ :ポリスチレンのポアソン比:0.33<sup>4)</sup>、 $R$ :カンチレバーの先端半径:10 nm、 $k$ :カンチレバーのバネ定数:1.6 N/m、 $P$ :カンチレバーにかかる力、 $dP/d\delta$ :フォースディスタンスカーブの傾きを示している。

よって弾性率を求めるにはカンチレバーにかかる力  $P$  をカンチレバーのバネ定数  $k$  で割った値とフォースディスタンスカーブの傾きが必要である。

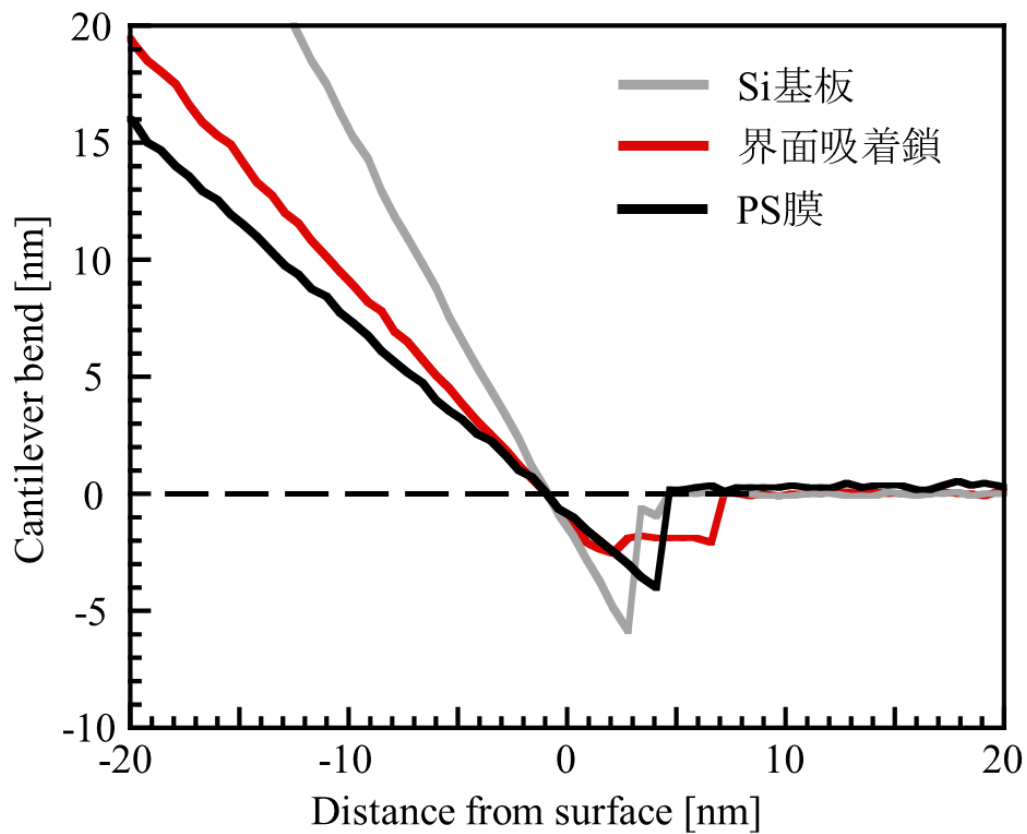
次にフォースディスタンスカーブ測定の結果を示す。

また、カンチレバーが入り込まない試料としてシリコン基板のフォースディスタンスカーブも測定した。



**Figure 4-3.** PS 膜と界面吸着鎖と Si 基板の典型的なフォースディスタンスカーブ（押し込みの部分）

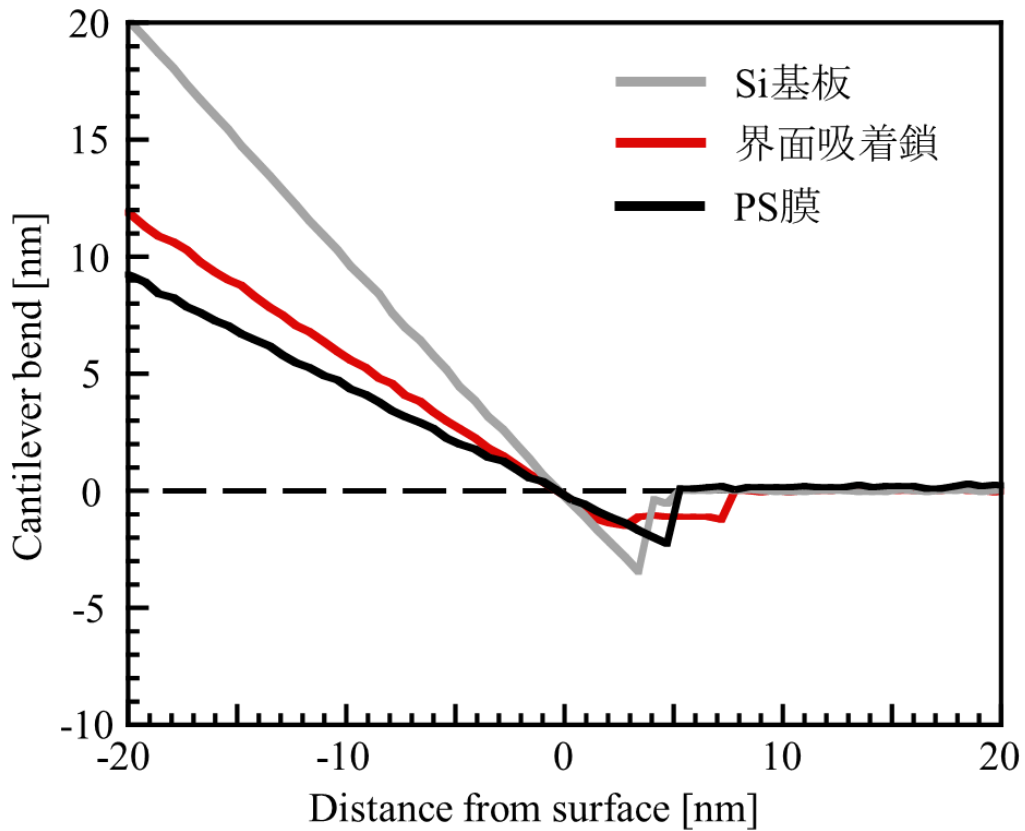
Figure 4-3 の縦軸のカンチレバーにかかる力  $P$  をカンチレバーのそりに変換するためにカンチレバーのバネ定数  $k$  で割り、変換したグラフを Figure 4-4 に示す。



**Figure 4-4.** 縦軸をカンチレバーのそりに変換した PS 膜と界面吸着鎖と Si 基板のフォースディスタンスカーブ

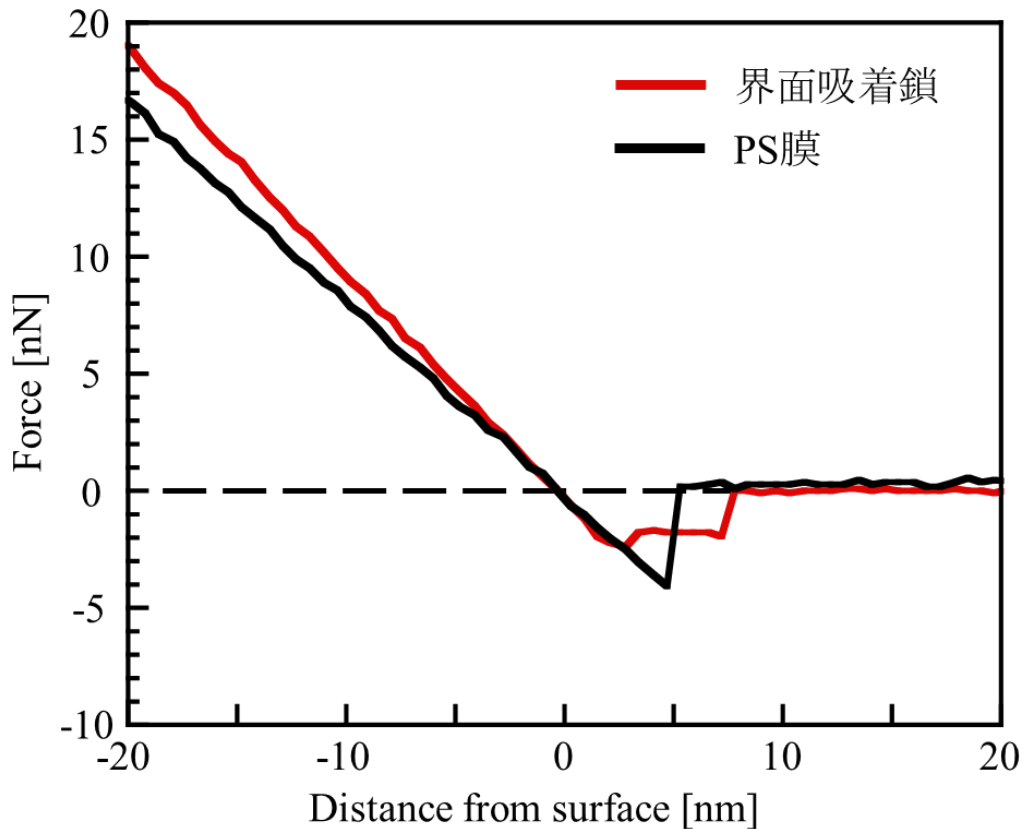
また、基準となる Si 基板の傾きが約 1.7 であるため、傾きを 1 になるように補正したグラフを次に示す。





**Figure 4-5.** Si 基板の傾きが 1 になるよう補正した  
フォースディスタンスカーブ

Figure 4-5 の PS 膜と界面吸着鎖に対してバネ定数をかけ、PS 膜と界面吸着鎖が受けた真の力を示すグラフを次に示す。



**Figure 4-6.** PS 膜と界面吸着鎖が受けた真の力を示す  
フォースディスタンスカーブ

Figure 4-6 から PS 膜と界面吸着鎖の傾きを求めると、PS 膜： $0.85 \pm 0.03$ 、界面吸着鎖： $0.96 \pm 0.01$  であることがわかった。

また、Figure 4-5 から PS 膜と界面吸着鎖に対して、基準試料であるシリコン基板から侵入深さが 2 nm となる領域を抜き出し、それぞれの P/K の範囲を求め、式(1)に当てはめることで PS 膜と界面吸着鎖の弾性率を算出した。

**Table 4-1.** PS 膜と界面吸着鎖の弾性率

	PS膜	界面吸着鎖
弾性率 [MPa]	$320 \pm 14$	$660 \pm 30$

弾性率はそれぞれ 3 か所の平均を算出した。

よってフォースディスタンスカーブ測定の結果から、PS 膜よりも界面吸着鎖の方が膜表面が硬いことがわかった。

#### 4-3-2 摩擦力の摺動回数依存性

重量平均分子量 ( $M_w$ ) =106 k のポリスチレンを用いた PS 膜と界面吸着鎖の動摩擦力を以下の図に示す。往復回数は 100 回で行った。

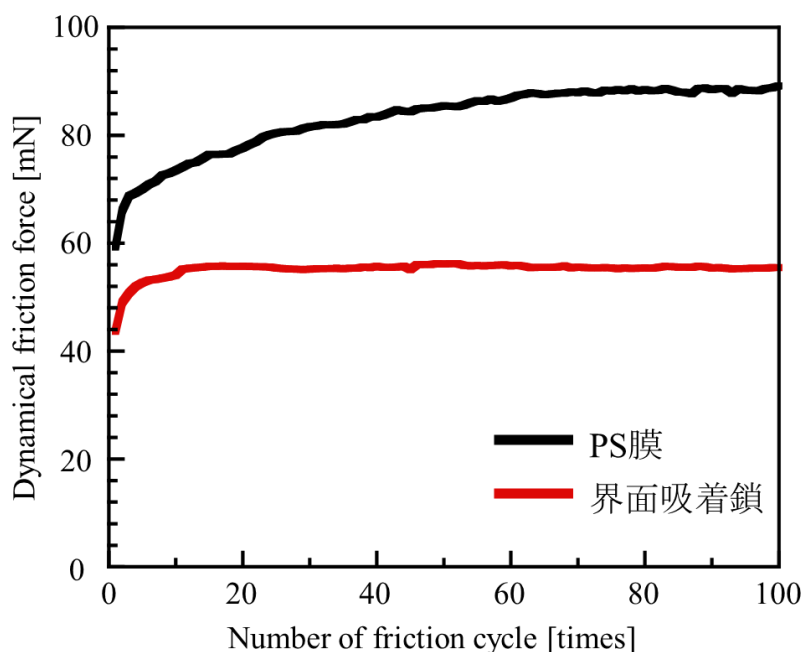


Figure 4-7. PS 膜と界面吸着鎖の動摩擦力 (100 往復)

Figure 4-7 から、PS 膜よりも界面吸着鎖の摩擦力のほうが低い結果になった。この結果は先行研究や、重量平均分子量 ( $M_w$ ) =427 k、96.4 k のポリスチレンの摩擦力とも一致している。

PS 膜と界面吸着鎖の摩耗に対する強度がどれほどあるのかを検討するために、摺動回数を Figure 4-7 で示した 100 回から 1000 回に増やし摩擦試験を行った。試験は熱アニールを行う前の PS 膜と行った後の PS 膜と界面吸着鎖の 3 種類に対して行った。Figure 4-8 に摩擦力結果、Figure 4-9 に用いた膜の模式図を示す。

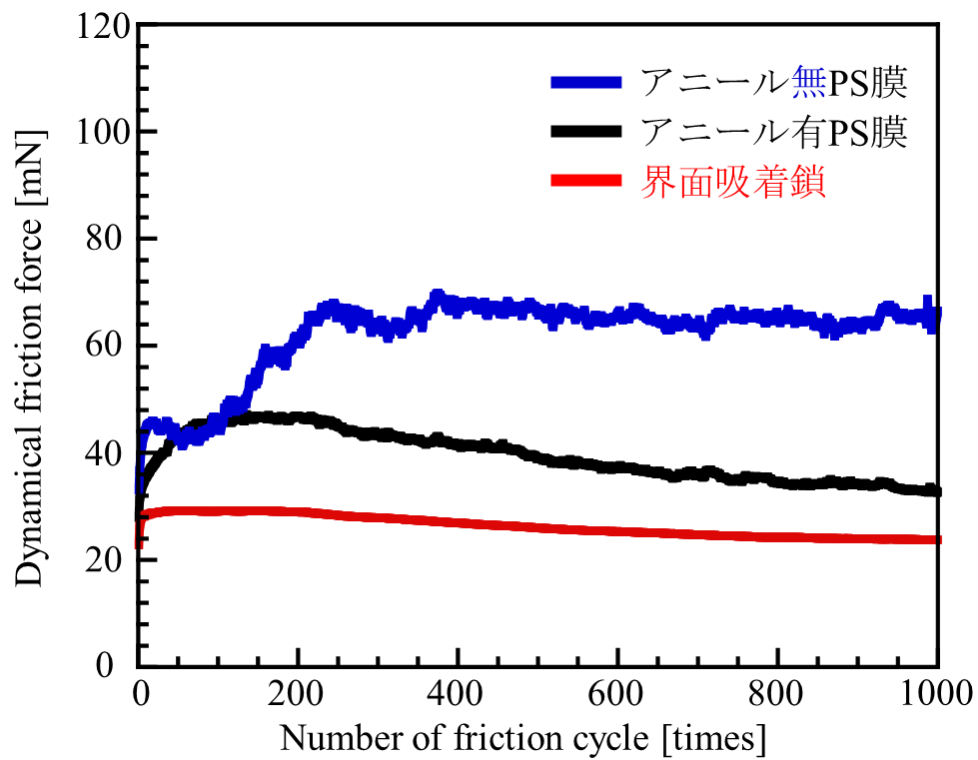


Figure 4-8. PS 膜と界面吸着鎖の動摩擦力 (1000 往復)

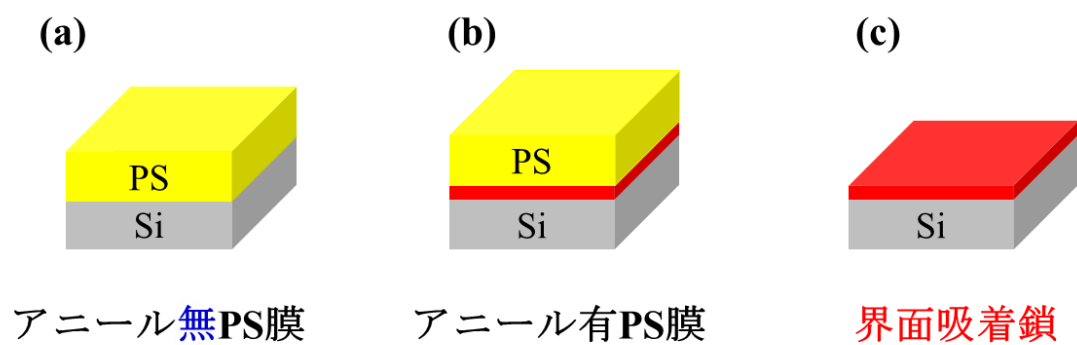


Figure 4-9. (a)アニール無 PS 膜、(b)アニール有 PS 膜、(c)界面吸着鎖の模式図

Figure 4-8 から界面吸着鎖は往復回数を 1000 回に増やしても低い一定の摩擦力を示し続けることがわかった。これは、界面吸着鎖は分子鎖が基板に強く束縛されているため摩擦に強く、最表面の層が削れにくいため長期間に渡って低摩擦性を示し続けたと考えられる。また、アニールを行った PS 膜は 100~200 回の範囲で摩擦力のピークを迎え、その後は摩擦力が緩やかに低下していった。これは、Figure 4-9 (b) で示した上層のバルク層は強く基板に束縛されていないので、バルク層が削れるまでは摩擦力は大きくなり、下層の界面吸着鎖の層に近づくにつれて摩擦力が低下するため、摩擦力が一度増加し、減少する傾向がみられたと考えられる。アニールを行う前の PS 膜の摩擦力は増加し続け、高い摩擦力に到達し、その後は一定の摩擦力を示した。これは、Figure 4-9 (a) で示したように上層のポリスチレンの層が摩耗し、下層の Si 基板に到達したために高い一定の摩擦力を示したと考えられる。

ポリスチレンが摩耗し Si 基板に到達したのかを検証するために、Si 基板単体の摩擦力の変化を調べ、Figure 4-10 に示す。

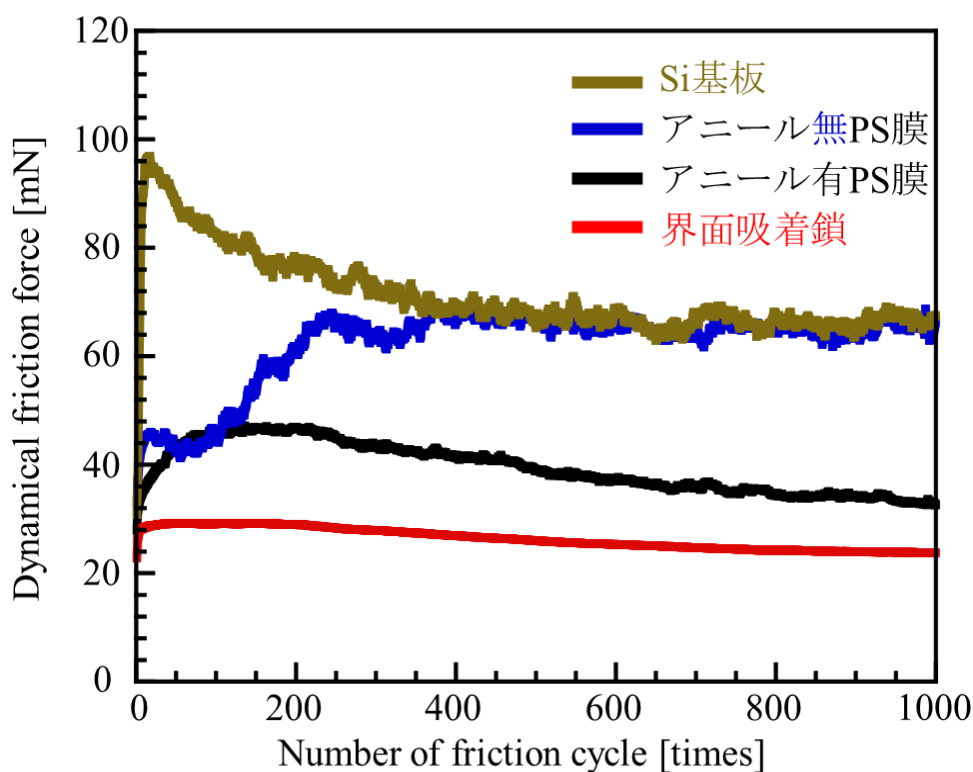


Figure 4-10. Si 基板単体を含めた PS 膜と界面吸着鎖の動摩擦力 (1000 往復)

Figure 4-10 をみると、アニール無 PS 膜の上昇後一定の値をとる摩擦力と Si 基板単体の摩擦力は同じ値となったため、ポリスチレンの層が摩耗し Si 基板に到達したために摩擦力が高くなったという考えが成立する。

また、Figure 4-10 の Si 基板の摩擦力が初期段階で一度上昇し、その後下降している挙動が確認された。この摩擦力が大きく低下する理由を検討するために摩擦試験前後の Si 基板の表面形態観察を AFM を用いて行った。

表面形態観察に用いた Si 基板は 1000 回の摩擦試験後、摩耗粉を取り除くためにエタノール中で 30 分間の超音波洗浄を行った Si 基板を用いた。

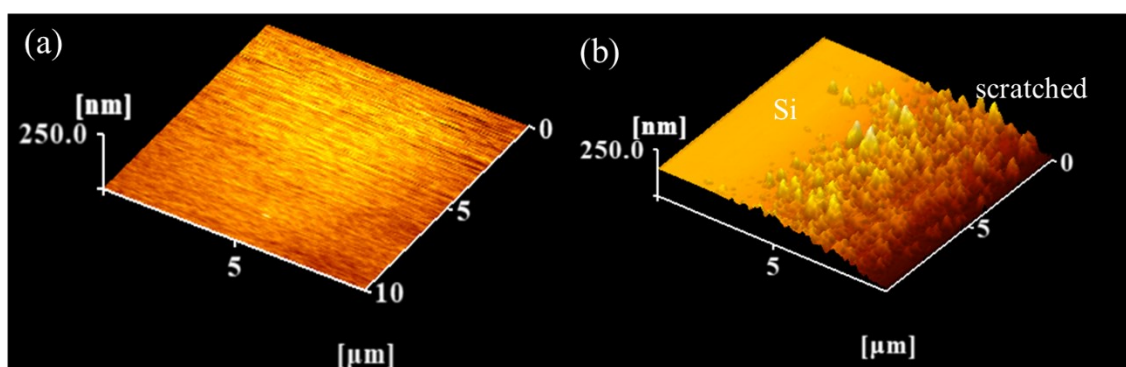


Figure 4-11. (a)摩擦試験前の Si 基板、(b)摩擦試験後の Si 基板の表面形態

Figure 4-11 より、摩擦試験前の Si 基板は非常に滑らかであるのに対し、摩擦試験後の Si 基板をみると、ステンレス球に削られ少しへこんでいるような箇所が確認された。また、削られた箇所は摩耗により凹凸が現れていることもわかった。この結果から、Si 基板が削られていくと表面に凹凸が現れ、ステンレス球と Si 基板との接触面積が減少するため、摩擦力が大きく低下したと考えられる。

また、Figure 4-8 でアニール有の PS 膜の摩擦力が次第に界面吸着鎖に近づいていく様子がみられたので、1000 回以降の摩擦力がどのように変化するか調べるために、往復回数を 5000 回に増やし摩擦試験を行った。

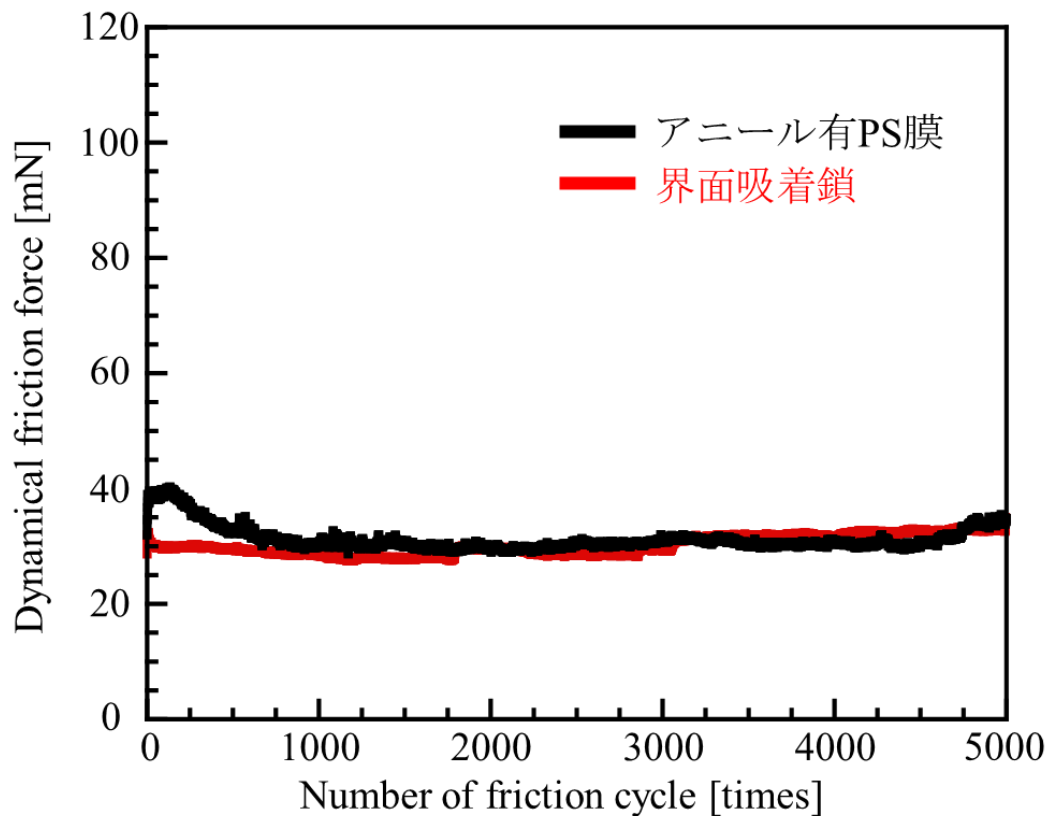


Figure 4-12. PS 膜と界面吸着鎖の動摩擦力 (5000 往復)

Figure 4-12 より、PS 膜では、上層のバルク層の摩耗は激しく 2000 回前後の早い段階で界面吸着鎖と同程度の摩擦力を示したため下層の界面吸着鎖の層に到達したことがわかったが、その後は長期間にわたって低い摩擦力を示し続けた。

4-3-1 で示したフォースディスタンスカーブ測定からわかった界面吸着鎖の膜表面の見かけの硬さや、5000 回の長期間の摺動に対しても一定の低い摩擦力を示すことのできる摩耗に対する強度を有しているため、界面吸着鎖はバルク層よりも低摩擦性に優れていると考えられる。

### 4-3-3 他のポリマーとの摩擦力比較

PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力の優位性を検討するために、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE)、ポリエーテルエーテルケトン (Polyetheretherketone: PEEK)、ポリスチレン (Polystyrene: PS)、ポリメタクリル酸メチル (Polymethylmethacrylate: PMMA)、ポリエチレンテレフタレート (Polyethyleneterephthalate: PET)、ポリプロピレン (Polypropylene: PP)、高密度ポリエチレン (High-density Polyethylene: HDPE)、ポリオキシメチレン (Polyoxymethylene: POM) の 8 種類の板状の樹脂を用いて摩擦力を測定し、比較した。PEEK と PTFE は厚み : 5.0 mm、幅 : 50 mm×50 mm のサイズを用いて、それ以外の樹脂は厚み : 2.0 mm×幅 : 50 mm×50 mm のものを用いた。

往復回数は 1000 回で行い、結果を Figure 4-13 に示す。

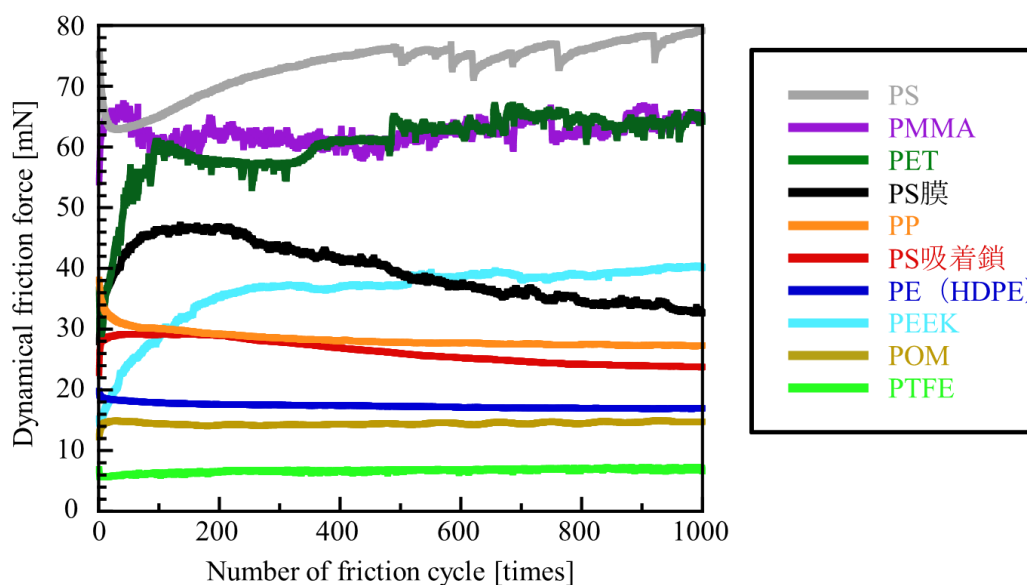


Figure 4-13. PS 膜、界面吸着鎖と他の樹脂の動摩擦力

Figure 4-13 より、赤線の PS 界面吸着鎖を基準とすると、板状の PS、PMMA、PEEK、PP は界面吸着鎖よりも摩擦力が高く、PE、POM、PTFE は界面吸着鎖よりも摩擦力が低い結果になった。

また、次に各ポリマー表面の形態観察と表面粗さ (RMS 粗さ) の算出を AFM を用いて行った。



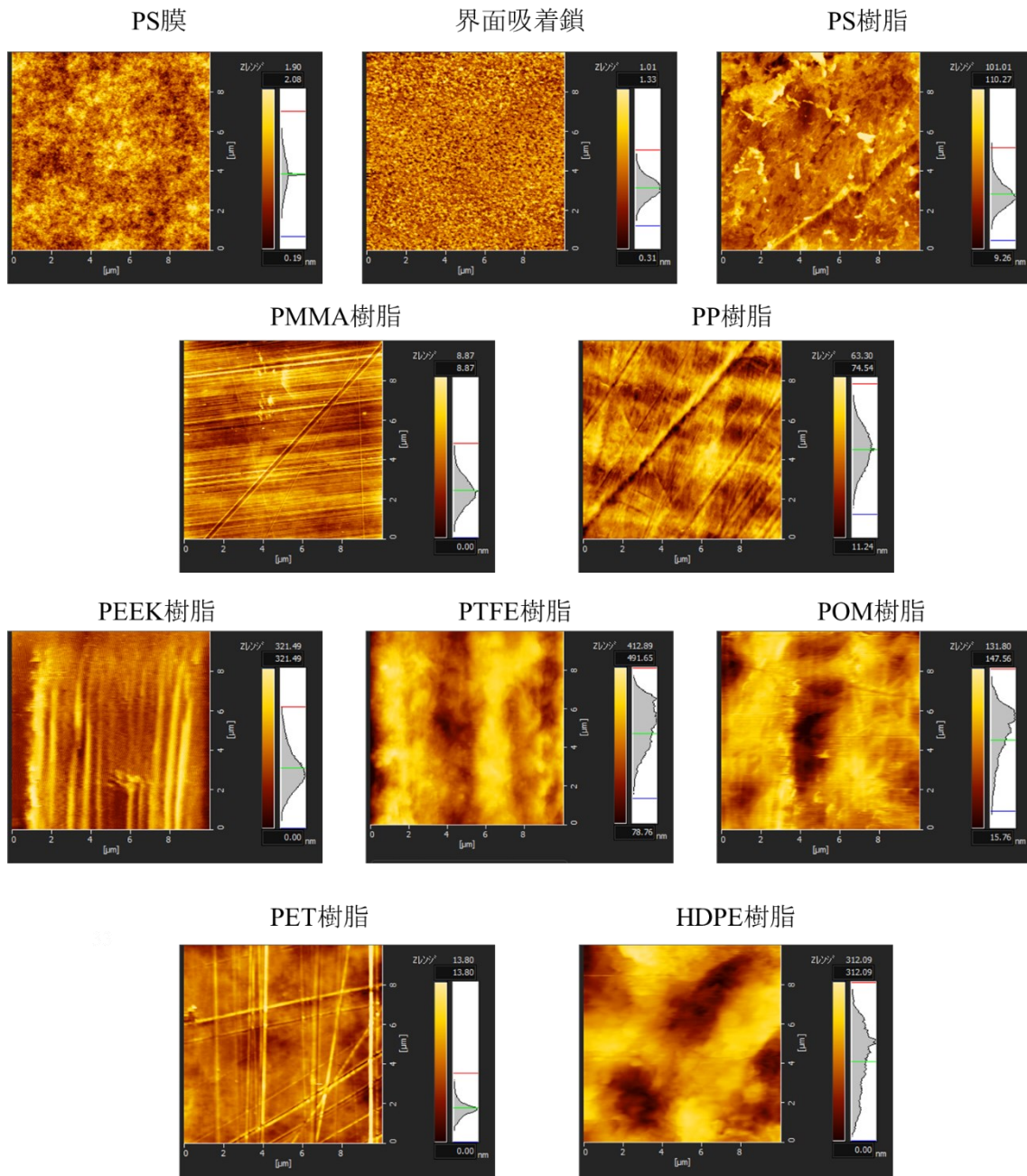
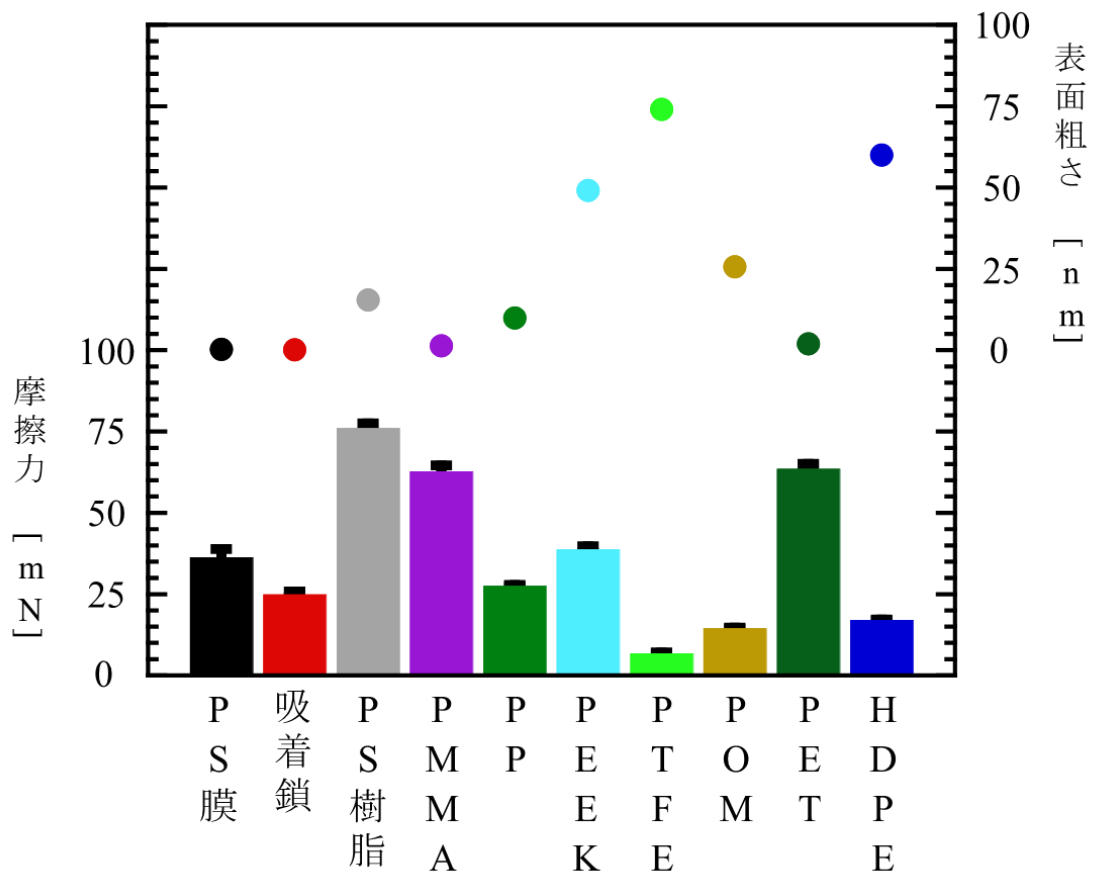


Figure 4-14. PS 膜、界面吸着鎖と他の樹脂の表面形態像

**Table 4-2.** 各ポリマーの表面粗さ

樹脂サンプル	表面粗さ (RMS粗さ)
PMMA	1.35 ± 0.23
PET	1.98 ± 0.50
PP	9.94 ± 0.94
PS	15.49 ± 1.76
POM	25.65 ± 5.86
PEEK	49.13 ± 11.31
HDPE	60.04 ± 5.60
PTFE	74.08 ± 9.49



**Figure 4-15.** PS膜、界面吸着鎖と他の樹脂の摩擦係数と表面粗さ

Figure 4-13 の動摩擦力と、Table 4-2 の表面粗さを 1 つのグラフにした Figure 4-15 より、長期間にわたって低摩擦力を示す PTFE・PE・POM は表面が粗いことがわかった。しかし、摩擦力の増加がみられる PEEK も表面が粗いことや、表面粗さが約 15 nm の PS が最も摩擦力が高いことから摩擦の大小には表面粗さ以外の要素もあると考えられる。

また、各樹脂の弾性率を Table 4-3、弾性率と摩擦力の関係を表したグラフを Figure 4-16、各樹脂の Hardness を Table 4-4、Hardness と摩擦力の関係を表したグラフを Figure 4-17 に示す。

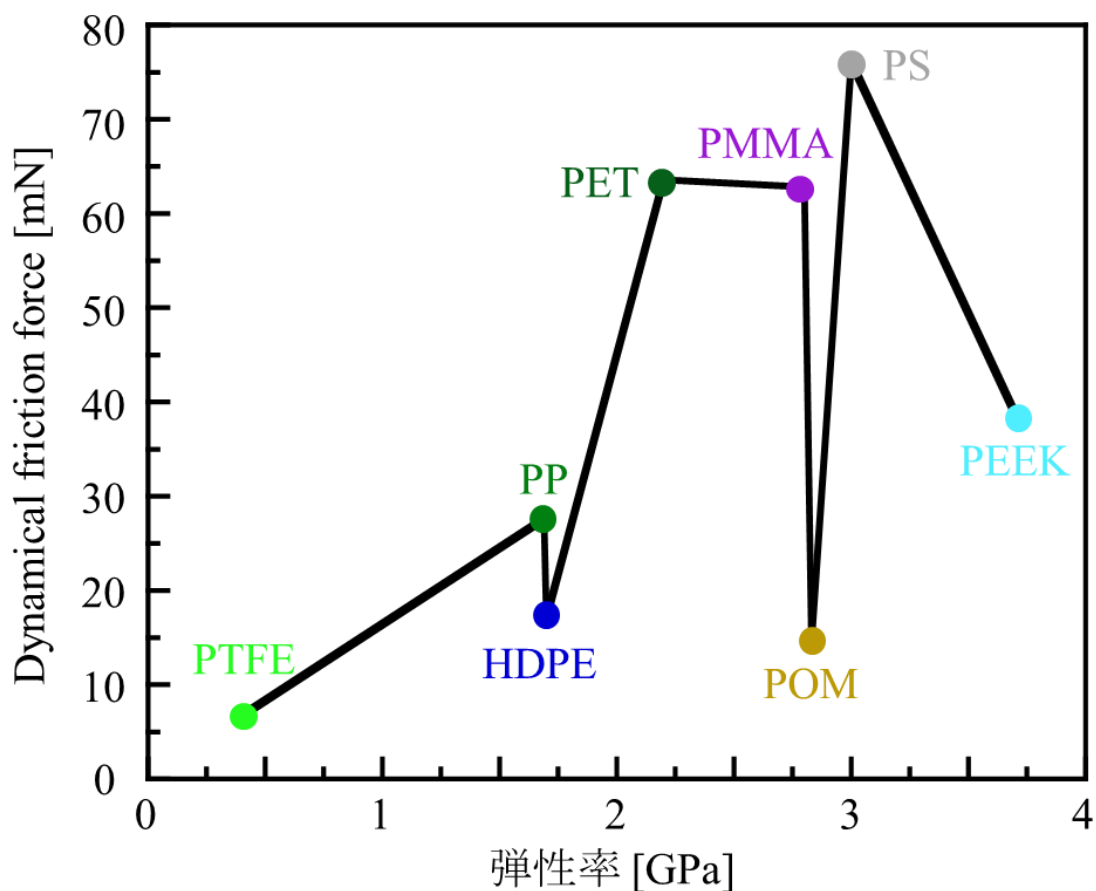


Figure 4-16.樹脂サンプルの弾性率と摩擦力の関係

Table 4-3. 各ポリマーの弾性率<sup>5)</sup>

樹脂サンプル	弾性率 [GPa]
PTFE	0.41
PP	1.69
HDPE	1.70
PET	2.20
PMMA	2.80
POM	2.83
PS	3.00
PEEK	3.70

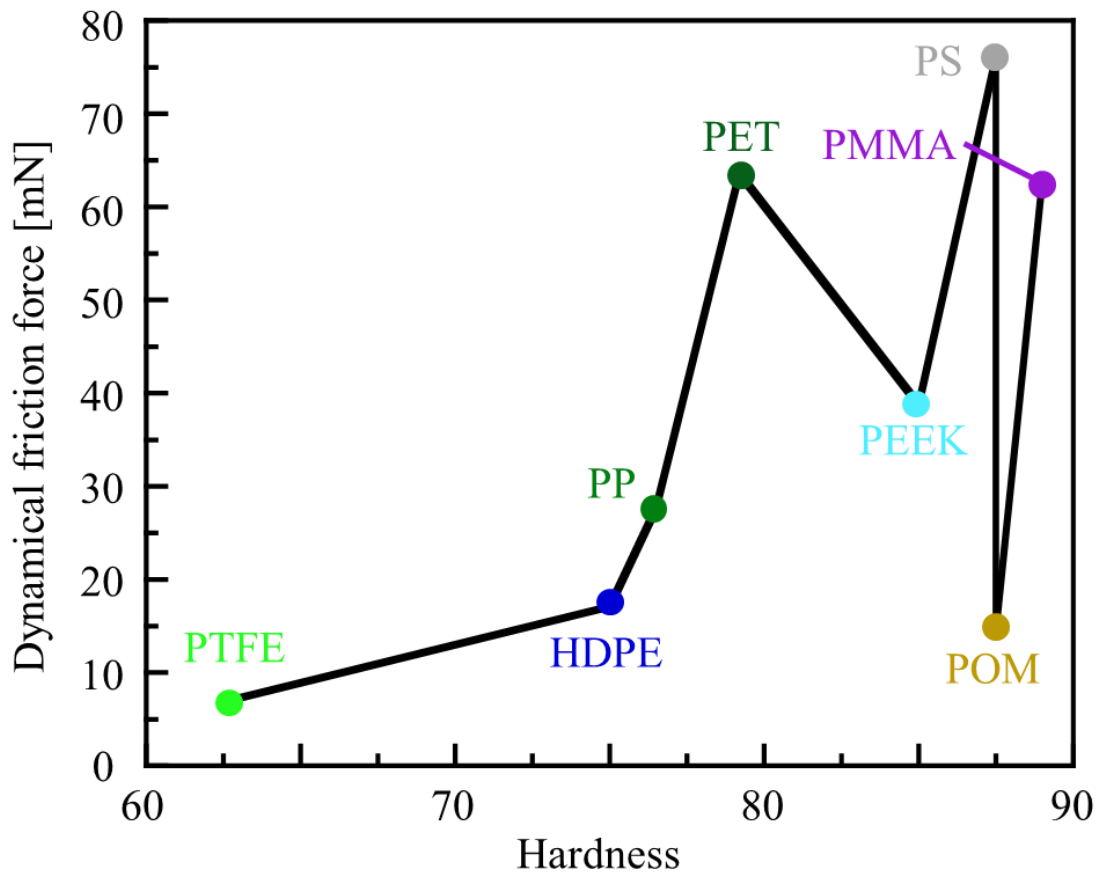


Figure 4-17. 樹脂サンプルの Hardness と摩擦力の関係

**Table 4-4.** 各ポリマーの Hardness<sup>8)</sup>

樹脂サンプル	Hardness [HS]
PTFE	62.5
HDPE	75.0
PP	76.5
PET	79.2
PEEK	85.0
PS	87.5
POM	87.5
PMMA	89.0

Figure 4-16 と Figure 4-17 から弾性率や硬さと摩擦力の相関関係はみられなかった。このグラフは、PS 膜と界面吸着鎖を比較した際に界面吸着鎖の方が硬いため摩擦力が減少するという考えとは違う結果を示している。しかし、それぞれのポリマーで低摩擦性の発現メカニズムは様々であり、例えば PTFE は相手材に付着し、転写膜を作製することで低摩擦性を発現するため比較的柔らかい性質を示す<sup>6)</sup>。対して、POM は非常に硬く、結晶度の高い結晶性高分子であるため自己潤滑性を示す<sup>7)</sup>。このように低摩擦発現機構は単純ではなく、異なる高分子間での摩擦力の比較を 1 つのパラメーターで行うことは困難であると考えられる。

#### 4-4 まとめ

4 章では界面吸着鎖の低摩擦発現のメカニズムについて述べた。PS は分子量が 106 k のものを用いた。AFM を用いたフォースディスタンスカーブ測定によって PS 膜より界面吸着鎖の方が膜表面が硬くなっていることがわかった。これは膜自体の薄さや、界面吸着鎖が基板に強く束縛されていることに起因すると考えられる。

摩擦力測定では、100 往復で界面吸着鎖の方が摩擦力が低くなった。膜の摺動に対する強度を評価するために往復回数を 1000 回に増やして実験を行った。結果、アニールを行っていない PS 膜は摩擦力が大きく増加し、ある値のところで一定となった。これは Si 基板の摩擦力と等しいことから、摩耗によってポリスチレンのバルク層が削れ、下層の Si 基板に到達したためだと考えられる。また、アニールを行った膜は一度摩擦力が上昇し、その後低下していった。これは上層のバルク層が摩耗し、最も摩擦力の低い下層の界面吸着鎖の層に近づいたためだと考えられる。さらに摺動回数を 5000 回に増やすと、2000 回前後で PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力が等しくなった。しかし、界面吸着鎖の低い摩擦力は 5000 回の摺動を行っても保たれていた。

フォースディスタンスカーブ測定や 5000 回の摩擦実験から界面吸着鎖の硬さや摺動に対する強度が示され、この強度を有しているため低摩擦特性があると考えられる。

#### 4-5 参考文献

1. H. J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, *Surface Science Reports*, **59**, 1-152 (2005).  
DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
2. B. Cappella, G. Dietler, *Surface Science Reports*, **34**, 1-104 (1999).  
DOI: 10.1016/S0167-5729(99)00003-5.
3. L. J. T. Landherr, C. Cohen, P. Agarwal, L. A. Archer, *Langmuir*, **27**, 9387-9395 (2011).  
DOI: 10.1021/la201396m.
4. S. D. Sjoerdsma, A. C. A. M. Bleijenberg, D. Heikens, *Polymer*, **22**, 619-623 (1981).  
DOI: 10.1016/0032-3861(81)90350-5.
5. J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, POLYMER HANDBOOK FOURTH EDITION (1999).
6. T. Onodera, J. Nunoshige, K. Kawasaki, K. Adachi, K. Kurihara, M. Kubo, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 14589-14596 (2017).  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b02860.
7. J. Chen, Y. Cao, H. Li, *Wear*, **260**, 1342-1348 (2006).  
DOI: 10.1016/j.wear.2005.09.035.
8. <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/hardness-shore-d>

## 第五章 様々な液体中での界面吸着鎖の摩擦力

### 5-1 緒言

本研究では液体中でも潤滑剤としての機能を果たす固体潤滑剤である高分子薄膜の摩擦特性に着目をした。そこで本章では、ポリスチレンに対する溶解度が異なる水中・メタノール中・ヘキサン中・トルエン中の4種類の液体中でのPS膜と界面吸着鎖の摩擦力を評価した。

### 5-2 実験手順

#### 5-2-1 Si基板の表面処理方法

基板表面の汚れを落とし、表面の有機物除去をするために基板を90~100℃のピラニア酸に60 min 浸し、超純水で残ったピラニア酸を洗浄した。できた基板を親水性基板と表記する。

その後基板表面を疎水化処理するためにピラニア酸に浸した基板をフッ酸に1 min 浸し表面の酸化層を取り除き、疎水処理を行った。できた基板を疎水性基板と表記する。

#### 5-2-2 液中での摩擦力測定方法

測定の条件は空気中と変わらず、圧子は半径3 mm のステンレス球を使用し、往復距離：10 mm、往復回数：100 回で固定、往復速度：5 mm/sec、垂直荷重：10 g で測定を行った。

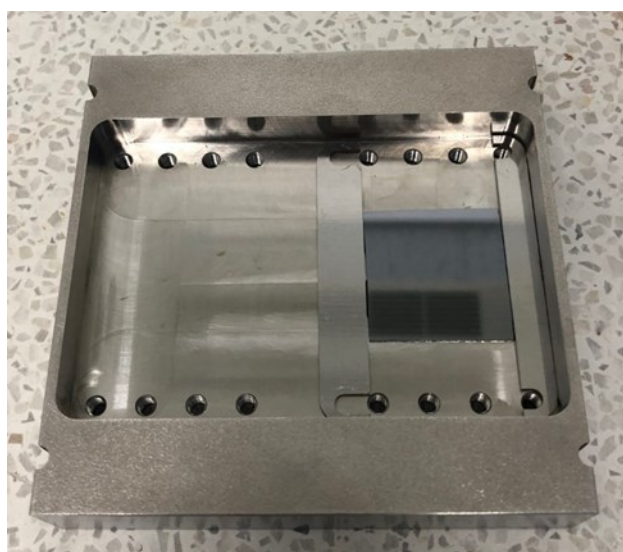


Figure 5-1. 金属セルの写真



また、液中条件は **Figure 5-1** に示すように専用の金属セルを用いて、内部に薄膜を固定し、中を液体で満たすことで作り出した。

## 5-3 結果と考察

### 5-3-1 用いた液体の粘度と摩擦力の相関

液体中の Si 基板単体の摩擦力と液体の粘度の相関関係を検討した。これは液体の粘度が摩擦力に影響を与える場合があるため<sup>1)</sup>、本実験条件で影響があるのかどうかを調べるために行った。ポリスチレンは液体で膨潤してしまい単純な粘度の比較ができないため Si 基板を用いた。

粘度と摩擦力の関係はストライベック曲線に基づいて説明される<sup>2,3)</sup>。(Figure 5-2) ストライベック曲線とは潤滑剤を用いた物体の摩擦係数とゾンマーフェルト数の関係を表した曲線のことで、固体の接触頻度から大きく以下の三つの潤滑状態に分類される。

- ・境界潤滑…固体同士の接触が頻繁に生じる。
- ・混合潤滑…固体接触の割合が減り、潤滑剤の接触が増える。
- ・流体潤滑…固体同士の上に 1 層の潤滑膜の層が形成する。

また、ゾンマーフェルト数とは以下の式で表される係数である。

$$\text{ゾンマーフェルト数} = \frac{\text{粘度} (\eta) \times \text{速度} (v)}{\text{荷重} (w)}$$

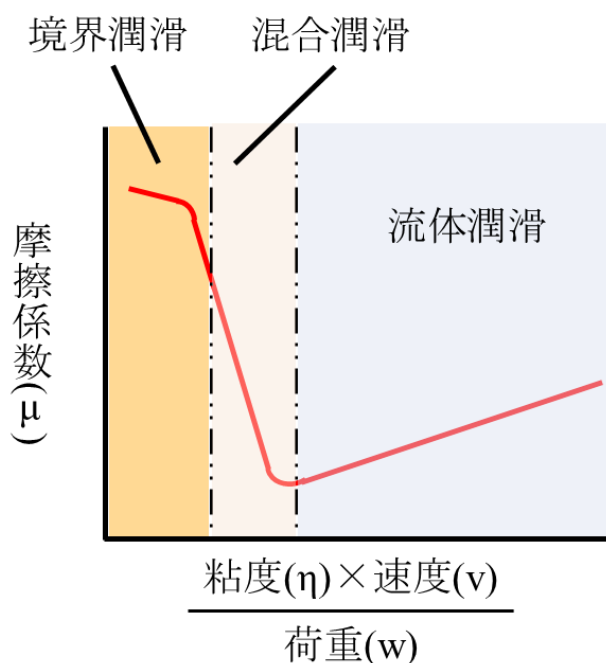


Figure 5-2. ストライベック曲線の例

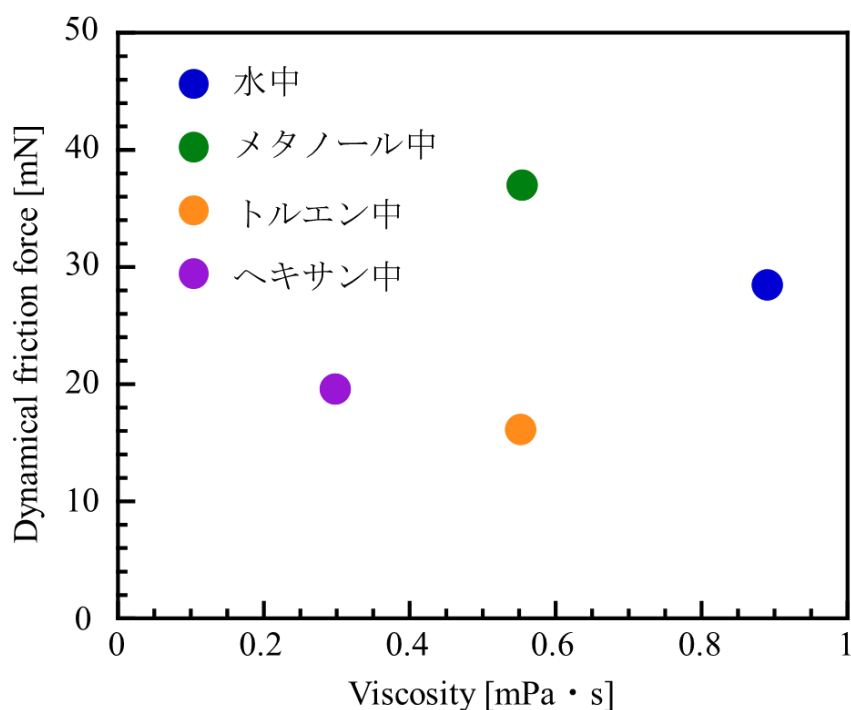
本実験で用いた液体の粘度を Table 5-1 に示した。

**Table 5-1.** 液体の粘度<sup>4,7)</sup>

	粘度 (mPa · s)
水	0.890
メタノール	0.554
トルエン	0.552
ヘキサン	0.298

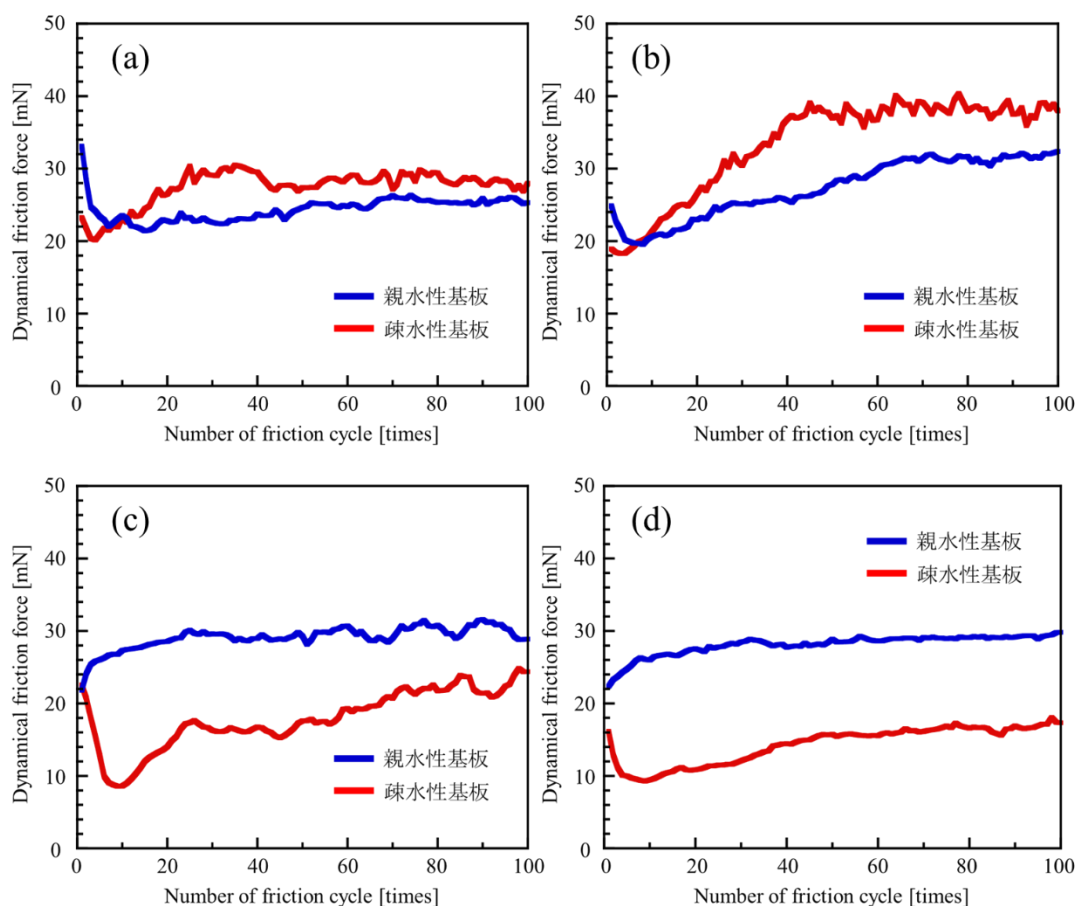
Table 5-1 で示したように本実験で用いた全ての液体の粘度は非常に低いものである。よって、膜とステンレス球とのあいだで生じる潤滑状態としては Figure 5-2 のストライベック曲線のなかでも粘度が低い側の境界潤滑であることがわかる。

液体の粘度に左右されるストライベック曲線に従うのであれば、境界潤滑状態は粘度が高いほど摩擦力は低下する結果になる。これらの関係を見るために液体の粘度と Si 基板の摩擦力の相関図を次に示す。



**Figure 5-3.** 粘度と摩擦力の相関

液体の粘度の影響を摩擦力が受けるのであれば、粘度の増加に伴い、摩擦力は減少するはずだが、Figure 5-3 の相関図では粘度の増加に伴う摩擦力の減少はみられなかった。このことから本実験条件では液体の粘度による抵抗が摩擦力の変化に与える影響は小さいことがわかった。また、摩擦力の変化は液体と試料表面の親疎水性によって生じているのではないかと考え、次に用いた試料である Si 基板の表面を親水性と疎水性に分類し、全ての液体内での摩擦力測定を行った。

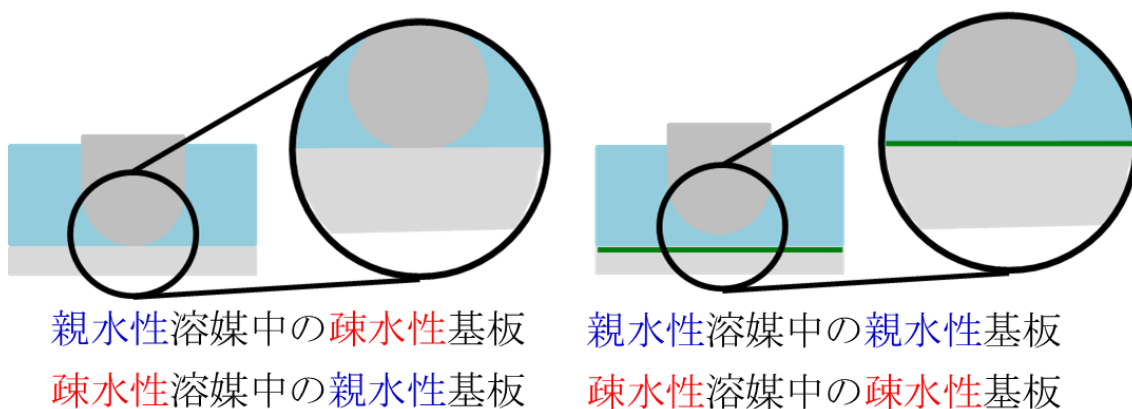


**Figure 5-4.** (a)水中、(b)メタノール中、(c)ヘキサン中、(d)トルエン中の親水性 Si 基板と疎水性 Si 基板の摩擦力

Figure 5-4 より(a)水中と(b)メタノール中では疎水性 Si 基板よりも親水性 Si 基板の方が摩擦力は低く、(c)ヘキサン中と(d)トルエン中で親水性 Si 基板よりも疎水性 Si 基板の方が摩擦力は低くなった。

水とメタノールは親水性溶媒であり、ヘキサンとトルエンは疎水性溶媒である。摩擦力の結果をまとめると、親水性溶媒である水とメタノール中では親水性 Si 基板の方が摩擦力は低く、疎水性溶媒であるヘキサンとトルエン中では疎水性 Si 基板の方が摩擦力は低くなった。

これは Figure 5-5 で示すように、液体と基板が異なる性質同士であれば溶媒分子が試料とステンレス球の間に入り込みにくいですが、液体も基板も同じ親水性同士・疎水性同士であれば、試料とステンレス球の間に溶媒分子が入り込みやすく、溶媒分子が潤滑剤として機能しやすくなるため、摩擦力が減少したと考えられる<sup>8)</sup>。

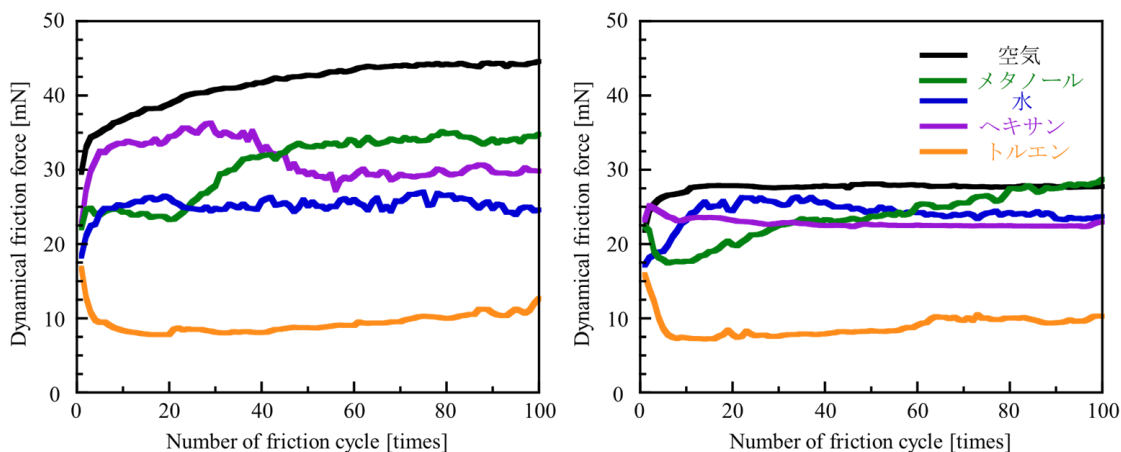


**Figure 5-5.** (左図) 液体と基板が異なる性質中、(右図)同じ性質中での試料とステンレス球の接触の模式図

これらの結果から、本実験で用いる液体の粘度では摩擦力に与える影響は小さく、摩擦力の変化は、粘度の要因よりも試料表面の親疎水性の影響を大きく受けることがわかった。

### 5-3-2 液体中での PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力

PS 膜と界面吸着鎖の水中・メタノール中・ヘキサン中・トルエン中での摩擦力の結果を示す。

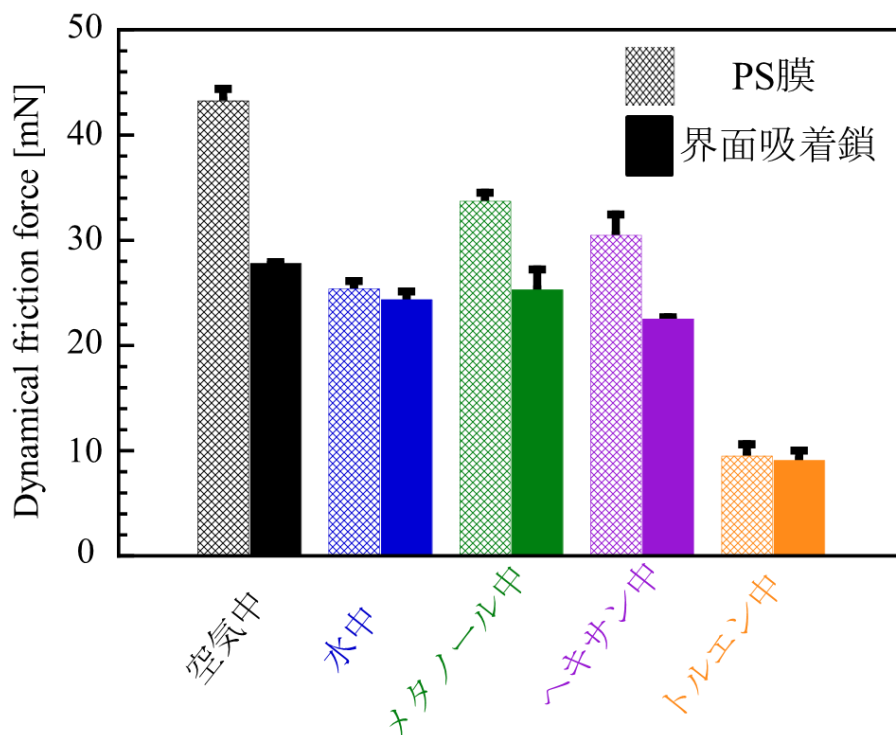


**Figure 5-6.** (左図)PS 膜、(右図)界面吸着鎖の水中・メタノール中・ヘキサン中・トルエン中での摩擦力

Figure 5-6 より、PS 膜・界面吸着鎖共にトルエン中での摩擦力は大きく減少している。これは、良溶媒中でのポリマー薄膜の摩擦力は大きく減少することを示す研究があり、良溶媒中ではポリマー鎖と溶媒分子が吸着し、溶媒分子による潤滑が一部分で生じる一方で、貧溶媒中ではポリマー鎖と接触する溶媒分子が減少し、相対的に圧子との接触が増えるため摩擦力は大きくは減少しないと考えられる<sup>9)</sup>。

次の章で示すが、本研究で用いたトルエンとポリスチレンは溶解度が近く、親和性が高いためにトルエン分子がポリスチレンに吸着し、潤滑剤として機能する効果や、ポリスチレンの分子運動の活性化による摩擦時のエネルギー散逸などの影響で摩擦力が大きく低減していると考えられる。

また、次にそれぞれの液体中における PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力の平均を示す。



**Figure 5-7.** 水中・メタノール中・ヘキサン中・トルエン中での PS 膜（網掛け）、界面吸着鎖（塗りつぶし）の摩擦力

Figure 5-7 より、空気中及び、全ての液体中において PS 膜より界面吸着鎖の摩擦力の方が低い結果になった。

また、水中とトルエン中では界面吸着鎖の方が低い摩擦力ではあるが、ほぼ同程度の摩擦力を示した。

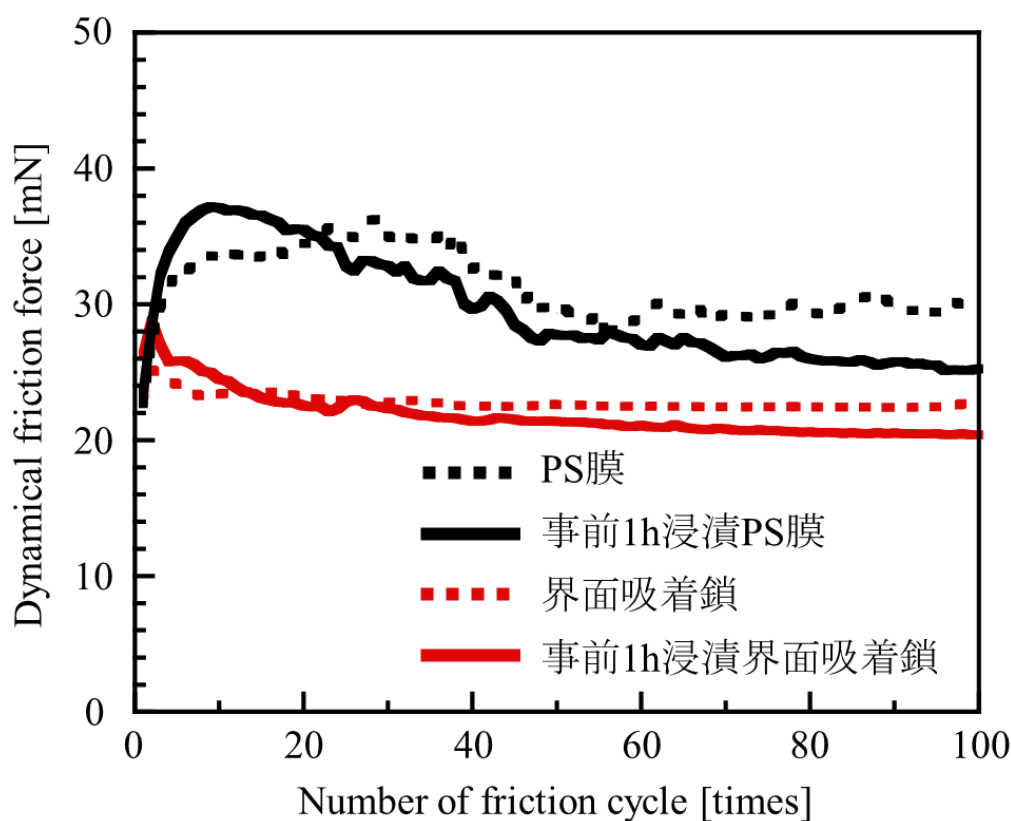
本実験では、SUS304 のステンレス球を用いている。SUS304 とはオーステナイト系といわれる種類で、Cr を 18%、Ni を 10% 含む合金である<sup>10)</sup>。このステンレス球は保護性の強い不動態被膜を表面に形成する。この不動態皮膜は非常に薄い Cr を含む酸化層（水酸化物層）であり、非常に膜厚が薄いため容易に破壊されやすい。しかし、水に触れると即座に修復され耐食性を保持することができる。また、後に示すが本実験で用いた液体の中で水は非常に表面自由エネルギーが高い。これらの理由から、ステンレス球は表面に水分子を吸着しやすい<sup>11,12)</sup>。そのため水中では水分子を介した摩擦が起きやすく、PS 膜と界面吸着鎖は共に低く、同程度の摩擦力を示したと考えられる。

また、トルエン中では、PS 膜をトルエンに浸した際に未吸着鎖が溶出し、界面吸着鎖の層が表面に露出されたため、PS 膜と界面吸着鎖が同程度の摩擦力を示したと考えられる

対して、ヘキサン中とメタノール中では PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力に大きな違いが生じた。

ヘキサンとメタノールでポリスチレンへの浸透の仕方の違いをみるために通常の摩擦試験に加えて、試験前に膜を 1 時間ヘキサンとメタノールに浸漬させて摩擦試験を行った。

次にヘキサン中での結果を示す。



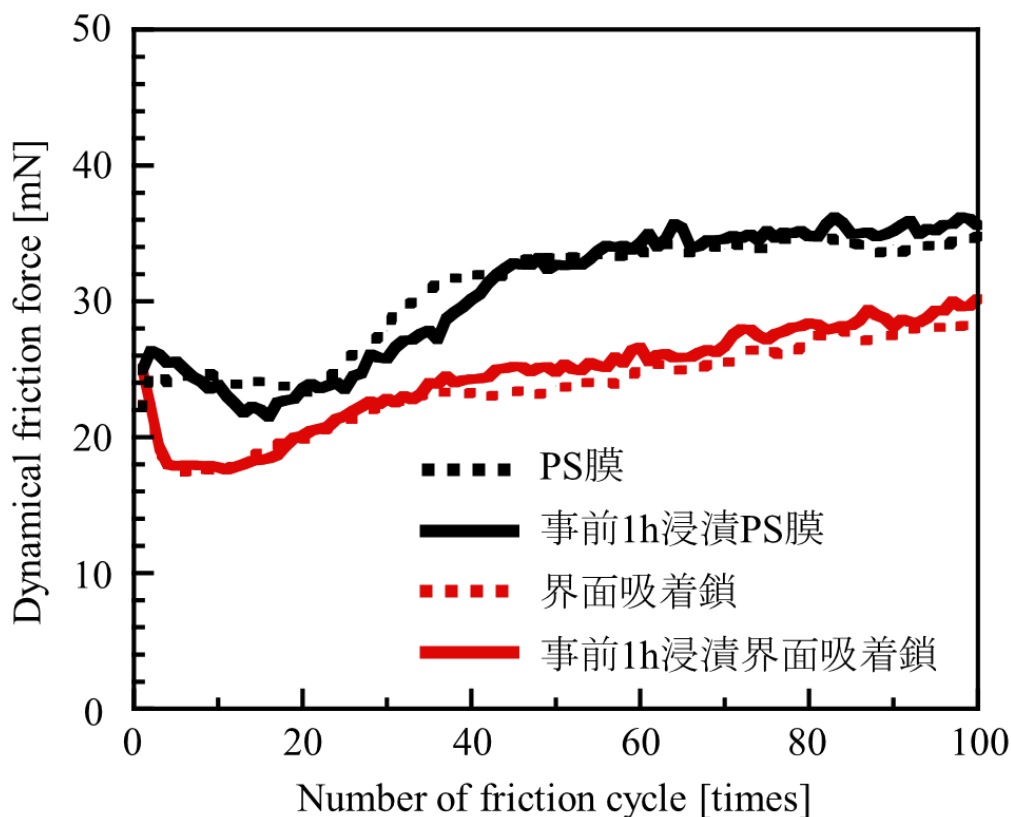
**Figure 5-8.** ヘキサン中での PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力  
実線は試験前に液体に 1 時間浸漬させたもの  
(浸漬時間→点線：0~50 min、実線：1 h~2 h)

試験前に PS 膜と界面吸着鎖を 1 時間ヘキサンに浸漬することで摩擦力は下がった。事前に膜を浸漬させずに行った破線の PS 膜は、初期段階で摩擦力が大きくなり、摺動回数の増加とともに摩擦力が減少した。それに対して、事前に膜を 1 時間浸漬させて試験を行った実線の PS 膜は、摩擦力のピークに到達するのが早く、次第に摩擦力が低下していく様子が見られた。これはヘキサンがよりポリ



スチレン内部に浸透したためにバルク層の摩耗が早い段階で起き、次第に下層に存在する界面吸着鎖の層に近づいたため摩擦力が低下していったと考えられる。

次にメタノール中での結果を示す。



**Figure 5-9.** メタノール中へキサン中での PS 膜と界面吸着鎖の摩擦力  
 実線は試験前に液体に 1 時間浸漬させたもの  
 (浸漬時間→点線：0~50 min、実線：1 h~2 h)

メタノール中では試験前に膜を液体に 1 時間浸漬させても摩擦力に変化はなかった。これは次の章で示すが、へキサンと比較してメタノールとポリスチレンの親和性が低く、ポリスチレン内部にメタノールが浸透しにくいいため 1 時間浸漬させても摩擦力に変化が生じなかったと考えられる。

液体ごとの摩擦力の違いはポリスチレンの薄膜が液体によって膨潤するかどうかで生じると考え、次章で中性子反射率測定による膜の膨潤挙動評価を行った。

## 5-4 まとめ

5章では水、メタノール、ヘキサン、およびトルエン中における膜の摩擦力を検討した。はじめに粘度による摩擦力の影響を調べるために全ての液体中のシリコン基板単体の摩擦力を調べた。潤滑剤中の摩擦形態を表すストライベック曲線に基づくと仮定すると粘度の増加に伴い、摩擦力が減少するはずであるが、本実験では粘度の増加に伴う摩擦力の減少はみられなかったため、摩擦力の変化に与える粘度の影響は小さいと考えられ、ほかに試料表面と液体の親疎水性が関係していると考えた。そこで、親水性表面と疎水性表面を持つシリコン基板を作製し全ての液体中で摩擦試験を行った。結果、親水性溶媒中の親水性基板と疎水性溶媒中の疎水性基板で摩擦力の低下がみられたため、試料と液体の親疎水性は摩擦の大小を決める大きな要因だと考えられる。

また、全ての液体中でPS膜よりも界面吸着鎖の方が摩擦力が低かった。水中とトルエン中ではPS膜と界面吸着鎖の摩擦力で大きな違いは見られなかったが、メタノール中とヘキサン中では大きな違いがみられた。試験前にPS膜と界面吸着鎖をメタノールとヘキサんに1時間浸漬させてから摩擦試験を行うと、ヘキサン中では1時間浸漬させた方が摩擦力が小さくなったが、メタノール中では事前に1時間浸漬させたものと、させなかったもので摩擦力に違いがなかった。この結果から、ポリスチレン薄膜の摩擦力変化は液体とポリスチレンの親和性に依存していると考えた。次の章では中性子反射率測定を用いてそれぞれの液体がポリスチレンの薄膜にどのように浸透し膨潤しているのかを評価した。

## 5-5 参考文献

1. S. Mori, *表面技術*, **48**, 291-297 (1997).  
DOI: 10.4139/sfj.48.291.
2. M. Kalin, I. Velkavrh, J. Vizintin, *Wear*, **267**, 1232-1240 (2009).  
DOI: 10.1016/j.wear.2008.12.072.
3. T. He, D. Zhu, J. Wang, Q. J. Wang, *Journal of Tribology*, **139**, 1-13 (2017).  
DOI: 10.1115/1.4034051.
4. J. A. Riddick, W. B. Bunger, *ORGANIC SOLVENTS Third Edition*, John Wiley&Sons,inc, (1970).
5. J. W. Peak, B. H. Kang, S. Y. Kim, J. M. Hyun, *International Journal of Thermophysics*, **21**,453-464 (2000).  
DOI: 10.1023/A:1006643815323.
6. P. S. Nikam, L. N. Shirsat, M. Hasan, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **43**, 732-737 (1998).  
DOI: 10.1021/je980028e.
7. T. M. Aminabhavi, V. B. Patil, M. I. Aralaguppi, H. T. S. Phayde, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **41**, 521-525 (1996).  
DOI: 10.1021/je950279c.
8. S. Zhou, S. Qian, W. Wang, Z. Ni, J. Yu, *Langmuir*, **37**, 13493-13500 (2021).  
DOI: 10.1021/acs.langmuir.1c02254.
9. M. Kobayashi, H. Yamaguchi, Y. Terayama, Z. Wang, M. Kaido, A. Suzuki, A. Takahara, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **36**, 107-112 (2008).  
DOI: 10.1678/rheology.36.107.
10. J. Xu, B. Guo, D. Shan, M. Li, Z. Wang, *Materials Transactions*, **54**, 984-989 (2013).  
DOI: 10.2320/matertrans.M2013016.
11. Y. Ishihara, S. Kurihara, S. Ishihara, M. Toda, T. Ohmi, *表面科学*, **18**, 557-563 (1997).  
DOI: 10.1380/jsssj.18.557.
12. Y. Ishihara, T. Ohmi, K. Kawada, *Journal of the Vacuum Society Japan*, **53**, 17-22 (2010).  
DOI: 10.3131/jvsj2.53.527.

## 第六章 中性子反射率測定による薄膜の膨潤挙動評価

### 6-1 緒言

薄膜の膨潤挙動評価には中性子反射率計を用いた。中性子反射率(Neutron Reflectivity: NR)測定法は X 線などに比べ物質への透過性が高く、表面だけでなく物質と物質の界面など材料の内部や埋もれた界面をサブナノメートルの極めて高い分解能で、かつ非破壊で評価することができる<sup>1)</sup>。また、中性子の大きな特徴の1つとして、同位体の識別に優れており、水素の同位体である軽水素(H)と重水素(D)は高分子を構成する主要な元素であり、試料の軽水素成分を重水素化することで試料間の中性子に対するコントラストを、性質を変えることなく与えることができる。そのため NR 測定は異種材料間の界面構造をあきらかにすることに広く用いられている<sup>2,3)</sup>。

本実験ではポリスチレンの薄膜を浸す液体を重水素化した。用いた液体は重水、重水素化メタノール、重水素化ヘキサン、重水素化トルエンの4種類を用いて、これらの液体に浸した際のポリスチレン薄膜の膨潤挙動を評価した。

## 6-2 試料

### 6-2-1 液体

今回の NR 測定では液体の軽水素を重水素化した重水素化溶媒を用いて実験を行った。

- d-Water

Sigma-Aldrich 社製のものを使用した。

- d-Methanol

関東化学株式会社製のものを使用した。

- d-Hexane

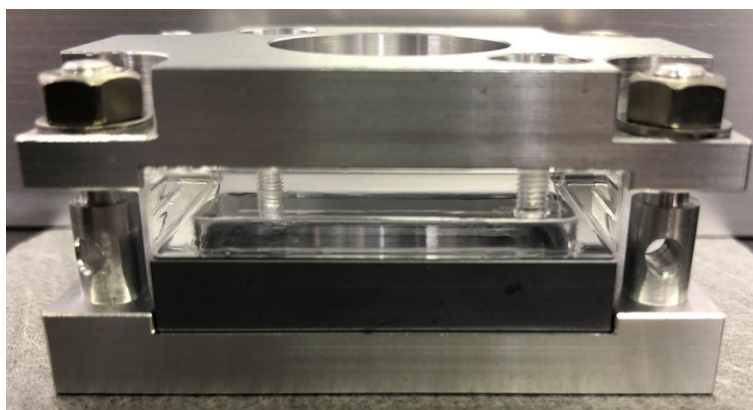
ISOTEC 社製のものを使用した。

- d-Toluene

関東化学株式会社製のものを使用した。

### 6-2-2 シリコン基板とセル

NR 測定用に縦横 40 mm の正方形型で、厚みが 7 mm のシリコン基板を用いた。測定時にはアルミ製の自作のセル内に基板を入れ、ガラス製のセルで蓋をし、固定した。(Figure6-1)



**Figure 6-1.** NR 測定用試料を入れるアルミ製自作セル

## 6-3 装置

### 6-3-1 中性子反射率計

重水素化溶媒にポリスチレンの薄膜を浸した際の膨潤挙動を評価するために中性子反射率計を使用した。機器は茨城県東海村の大強度陽子加速器施設(J-PARC)物質・生命科学実験施設(MLF)の BL16 のソフト界面解析装置(SOFIA)を用いた<sup>4,5)</sup>。中性子反射率測定では陽子ビームを 25 Hz で水銀ターゲットに照射し、原子核が粉碎された際に飛び出す白色中性子 (パルス中性子ビーム) を用いている。白色中性子は 0.2~0.88 nm の広い波長領域を持つため、飛行時間 (ToF) 法によりそれぞれの中性子の波長を求めることができる。中性子の波長  $\lambda$  は、中性子の粒子性と波動性からド・ブロイ式(1)により、中性子の質量  $m$ 、中性子が検出器に到達する時間  $t$ 、プランク定数  $h$ 、中性子源から検出器までの距離  $L$ (17.8 m)から算出される。

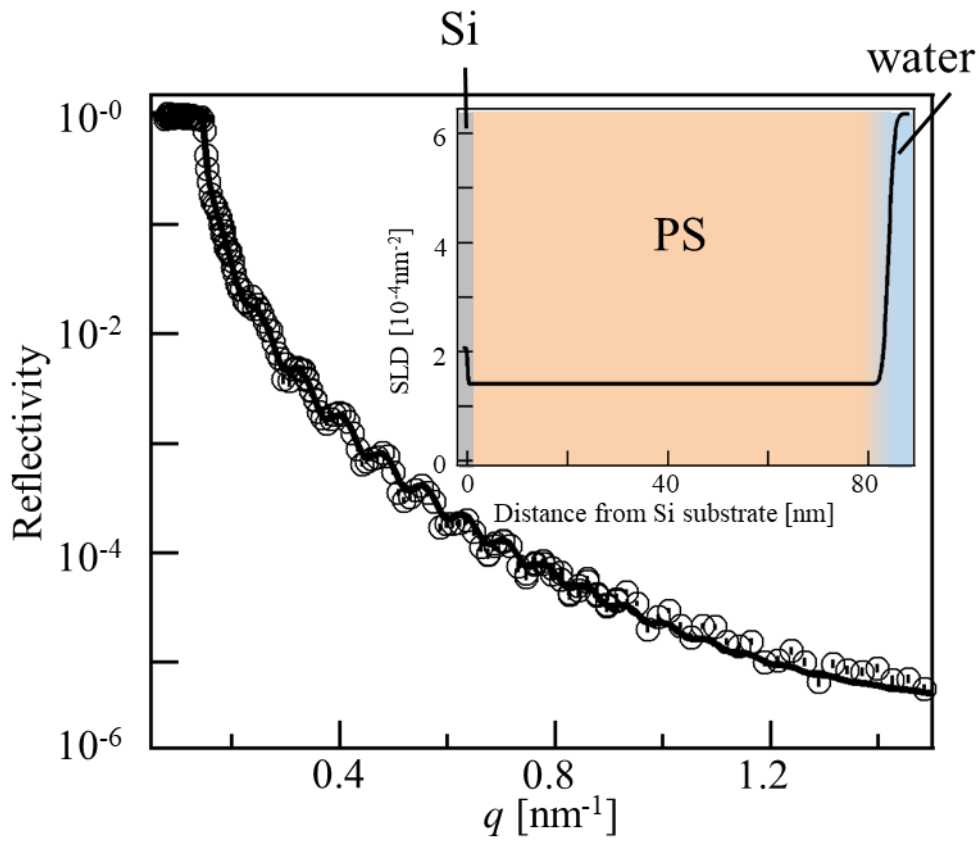
$$\lambda = \frac{ht}{mL} \quad (1)$$

それぞれの波長の中性子は式(2)を用いて中性子の移行運動量  $q$  に変換した。

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} \quad (2)$$

中性子ビームの入射角は、膜表面に対し 0.3°、0.60°、1.2°、2.4°で行った。

中性子反射率測定によって得られた鏡面反射率プロファイルを解析ソフトウェアである *motofit*<sup>6)</sup>を用いてモデル解析することにより、膜の深さ方向の散乱長密度(SLD)プロファイルを得ることができる。そのプロファイル中の SLD の分布から解析を行った。Figure 6-2 に反射率プロファイルと SLD プロファイルの例を示す。



**Figure 6-2.** 反射率プロファイルと SLD プロファイルの例

また、SLD は各物質に固有の値であり、以下の式(3)を用いて計算できる。

$$SLD = \frac{(\sum b_i)\rho N_A}{M} \quad (3)$$

ここで  $b_i$  は物質の散乱長、 $\rho$  は物質の密度、 $M$  は分子量、 $N_A$  はアボガドロ定数を示している。

Table 6-1 に用いた物質の散乱長密度(SLD)を示す。

**Table 6-1.** 用いた物質の散乱長密度

Materials	散乱長密度 (SLD) ( $10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ )
Si	2.07
PS	1.41
d-Water	6.36
d-Methanol	5.81
d-Hexane	6.14
d-Toluene	5.66
Air	0



## 6-4 実験手順

### 6-4-1 溶液調製

PS/トルエン溶液の濃度が 2 wt%になるように調製し、攪拌子で数時間攪拌した後、25 °Cの恒温槽内で1晩静置した。

### 6-4-2 製膜

基本的な操作は 2-3 で述べた方法と変わらないが中性子反射率測定用の試料はスピンドーターの回転数を 2000 rpm で行った。

### 6-4-3 NR 測定

PS 膜と界面吸着鎖の試料を自作のセル内にセットし、内部を液体で満たし、中性子ビームを照射し実験を行った。

空気中の測定は試料側から(Figure 6-3(a))、液体中の測定はシリコン基板側から測定した(Figure 6-3(b))。

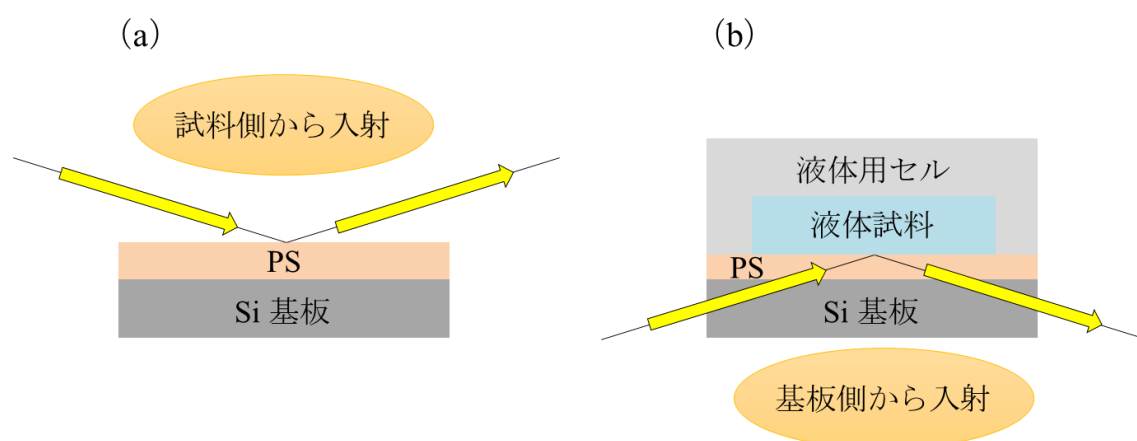


Figure 6-3. NR 測定時の模式図

(a) 空気中での測定 (b) 液体中での測定

## 6-5 結果と考察

### 6-5-1 NR 測定

空気中での NR 測定によって得られた PS 膜の反射率プロファイルを Figure 6-4、SLD プロファイルを Figure 6-5 に示す。

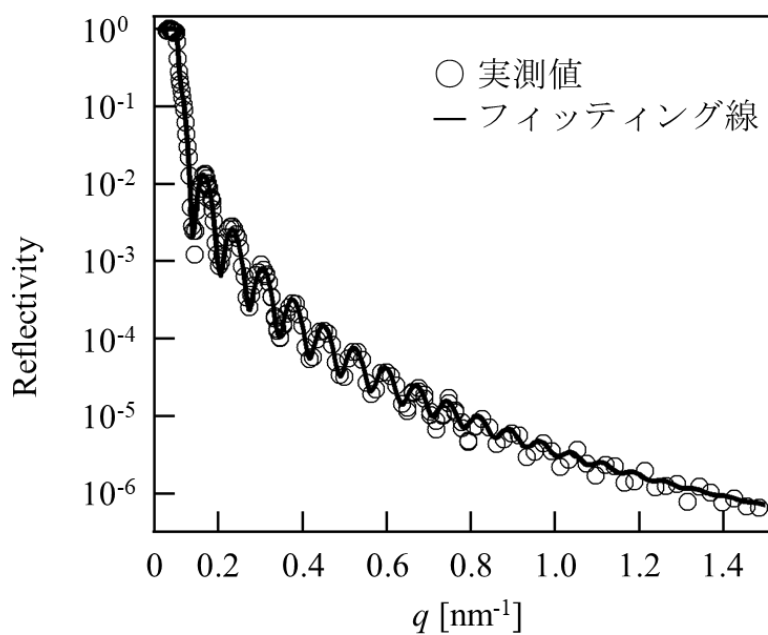


Figure 6-4. PS 膜の反射率プロファイル(空気中)

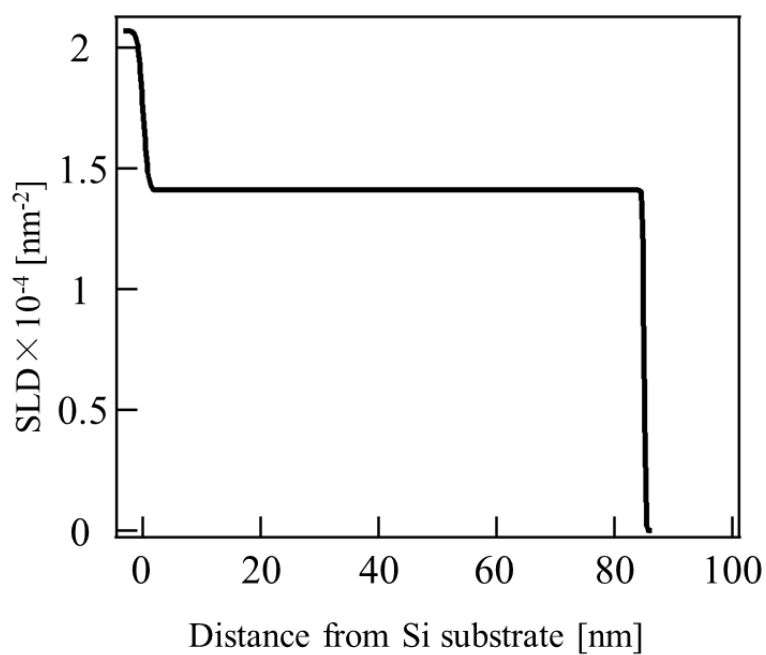


Figure 6-5. PS 膜の SLD プロファイル (空気中)

水中でのNR測定によって得られたPS膜の反射率プロファイルを Figure 6-6、SLD プロファイルを Figure 6-7 に示す。

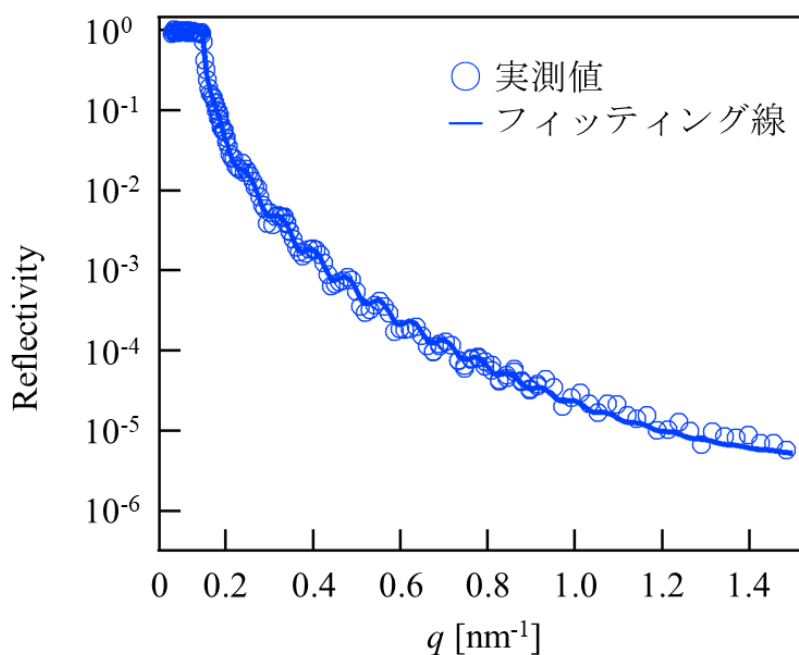


Figure 6-6. PS 膜の反射率プロファイル (水中)

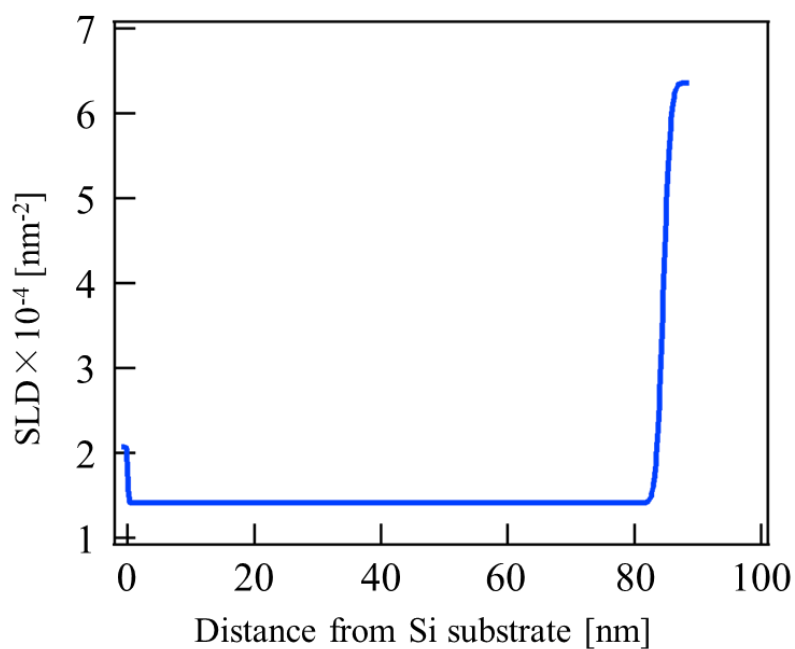


Figure 6-7. PS 膜の SLD プロファイル (水中)

メタノール中での NR 測定によって得られた PS 膜の反射率プロファイルを Figure 6-8、SLD プロファイルを Figure 6-9 に示す。

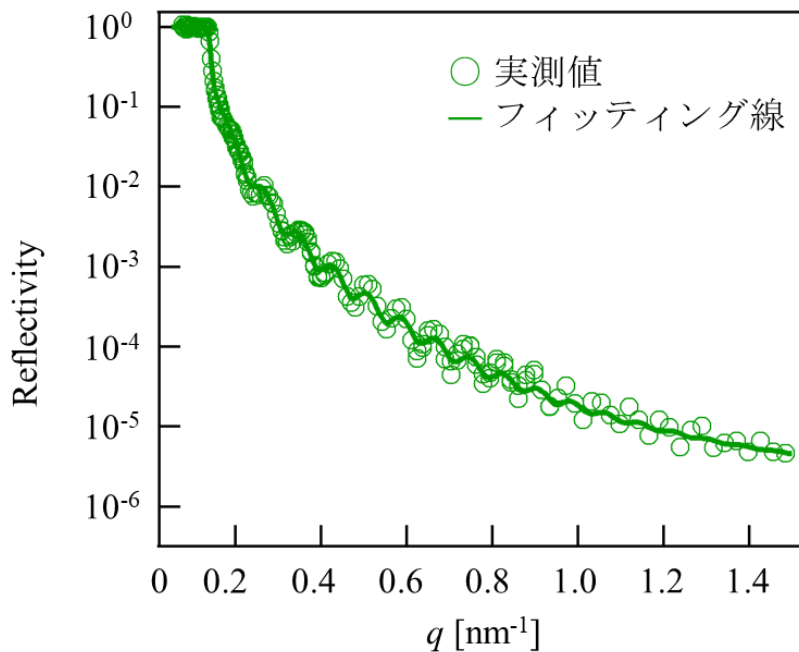


Figure 6-8. PS 膜の反射率プロファイル (メタノール中)

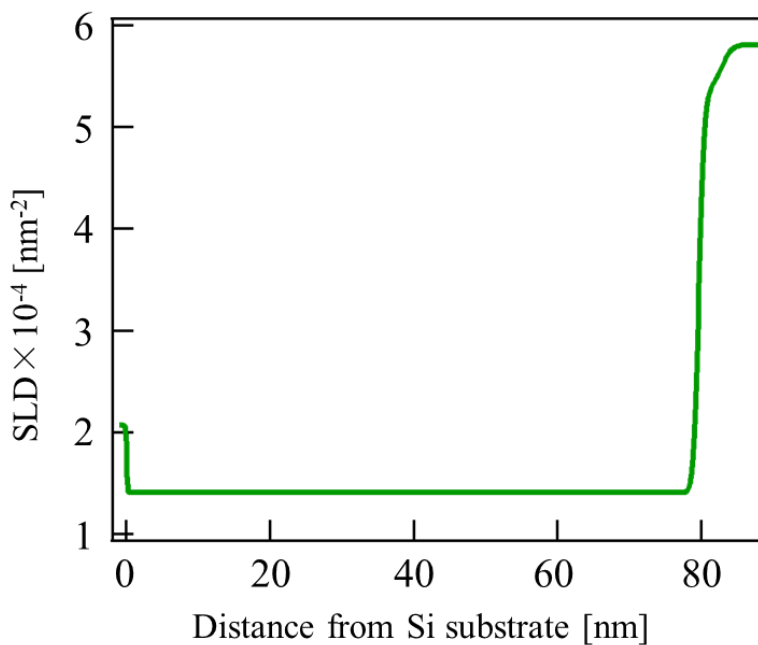


Figure 6-9. PS 膜の SLD プロファイル (メタノール中)

ヘキサン中での NR 測定によって得られた PS 膜の反射率プロファイルを Figure 6-10、SLD プロファイルを Figure 6-11 に示す。

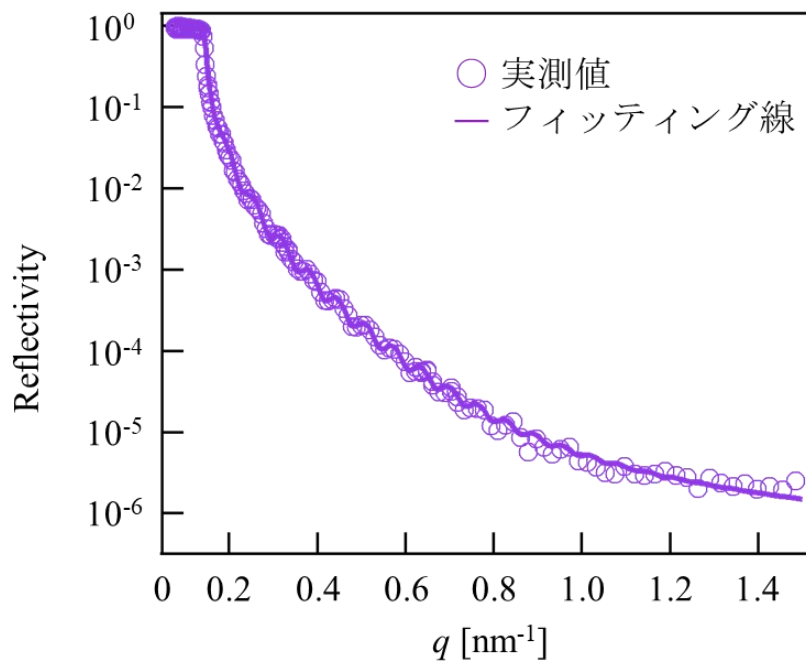


Figure 6-10. PS 膜の反射率プロファイル (ヘキサン中)

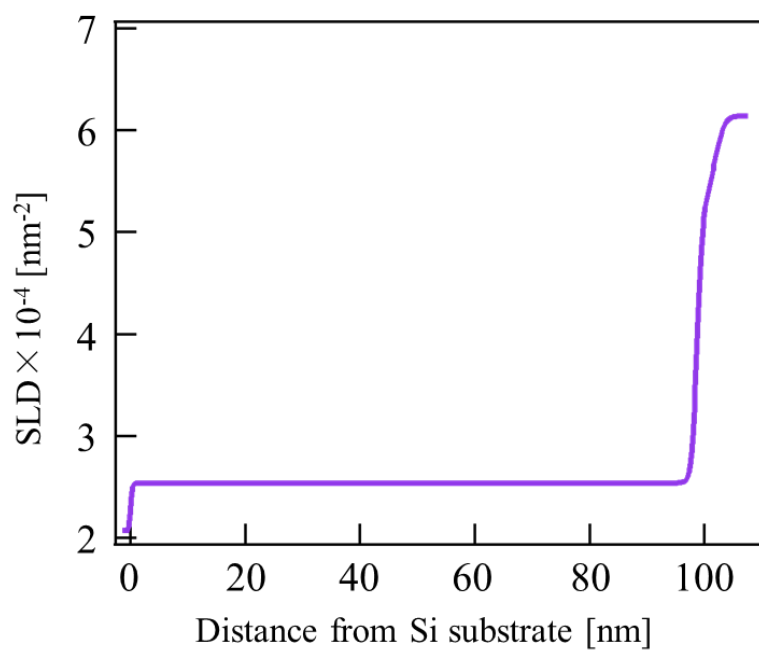
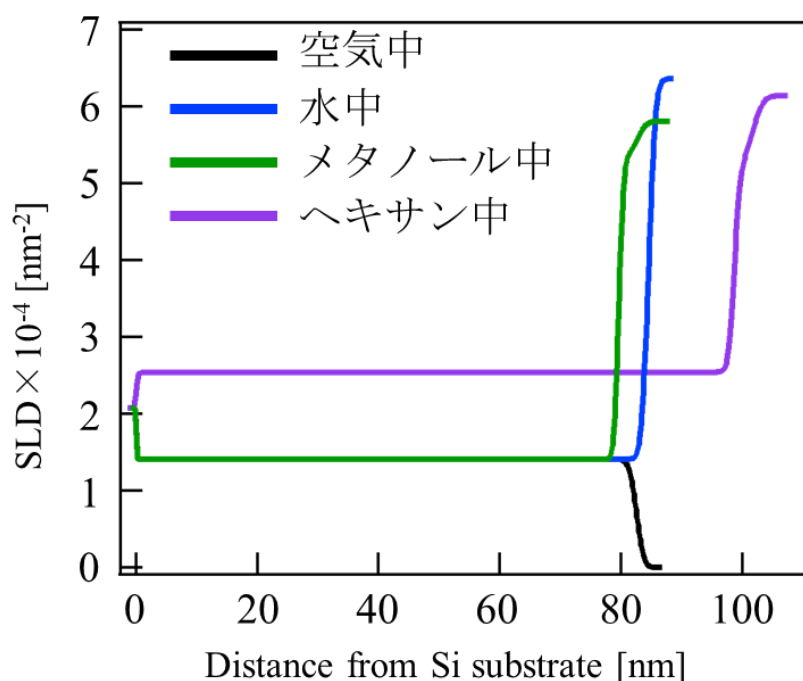


Figure 6-11. PS 膜の SLD プロファイル (ヘキサン中)

トルエン中では PS 膜のバルク層が溶出してしまうため PS 膜のトルエン中における中性子反射率測定は行っていない。

次にこれらすべての SLD プロファイルを 1 つのグラフで表す。



**Figure 6-12.** PS 膜の SLD プロファイル (空気中・水中・メタノール中・ヘキサン中)

SLD のグラフだけでは PS 膜内への液体の浸透の仕方を単純に比較することはできないが、ヘキサン中において PS 膜が膜厚方向に膨潤していることは確認できた。

PS 膜のそれぞれの液体内での膜内部への液体の浸透の仕方、及び膜厚方向への膨潤の仕方を比較するために、SLD からポリスチレンの占める体積分率へと規格化を行い 1 つのグラフにまとめた。

体積分率( $\Phi_{PS}$ )は以下の式(4)を用いて算出した。

$$\frac{SLD_{layer} - SLD_{solvent}}{SLD_{PS} - SLD_{solvent}} = \Phi_{PS} \quad (4)$$

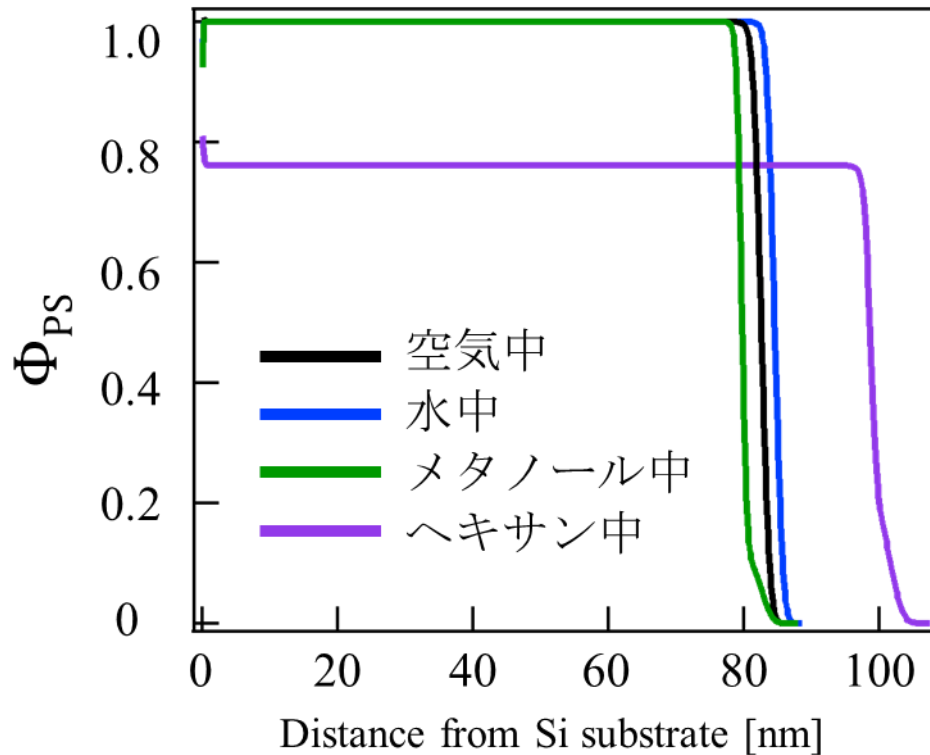


Figure 6-13. PS 膜の SLD プロファイルを体積分率変換したグラフ

Figure 6-13 が液体の浸透の仕方と膜の膨潤の仕方を比較するために、物質の固有の SLD をポリスチレンの体積分率で規格化したグラフである。

グラフより、若干の誤差はあるが水とメタノールはポリスチレン内部へ浸透していないことがわかった。対して、ヘキサン中では PS 膜内部に液体が多く浸透し、また、膜も膜厚方向に大きく膨潤していることがわかった。

次にトルエン中での測定が可能な界面吸着鎖の中性子反射率測定の結果を示す。

空気中での NR 測定によって得られた界面吸着鎖の反射率プロファイルを Figure 6-14、SLD プロファイルを Figure 6-15 に示す。

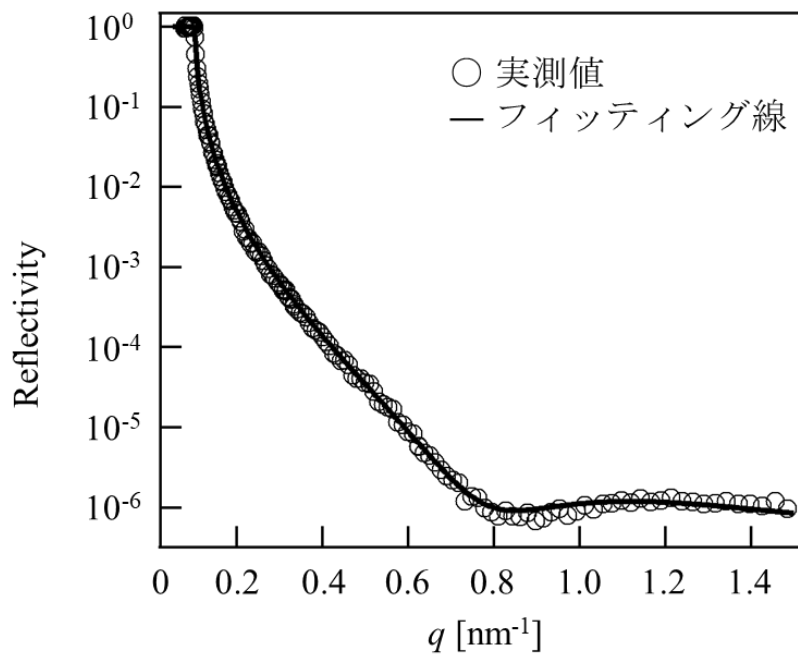


Figure 6-14. 界面吸着鎖の反射率プロファイル (空気中)

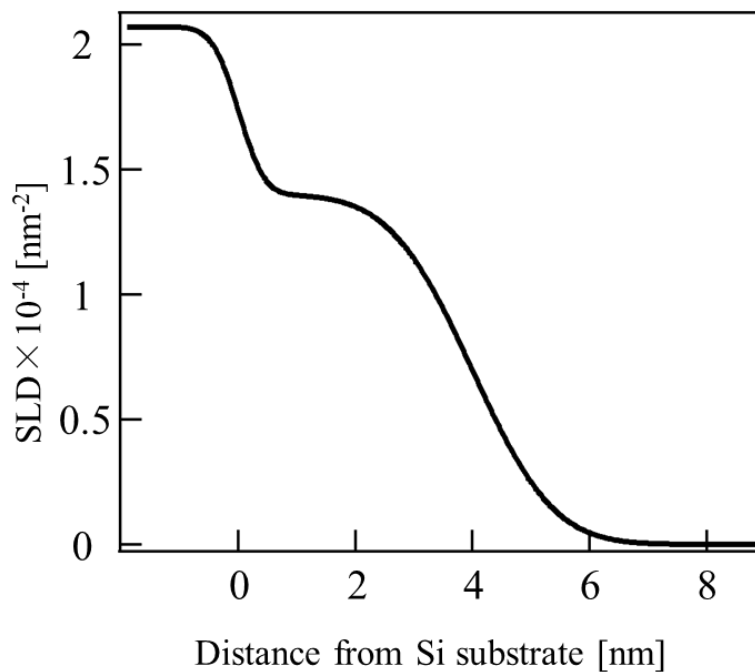


Figure 6-15. 界面吸着鎖の SLD プロファイル (空気中)



水中でのNR測定によって得られた界面吸着鎖の反射率プロファイルを Figure 6-16、SLD プロファイルを Figure 6-17 に示す。

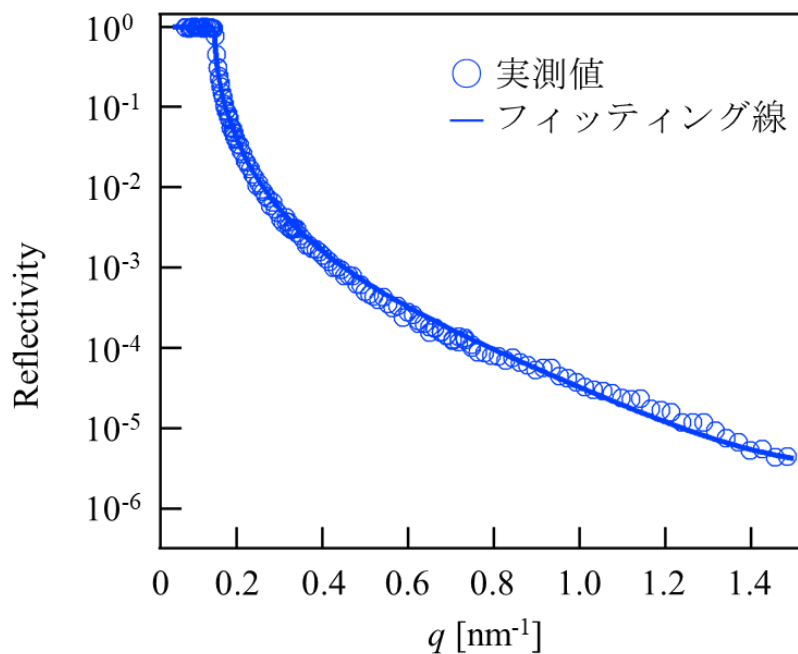


Figure 6-16. 界面吸着鎖の反射率プロファイル (水中)

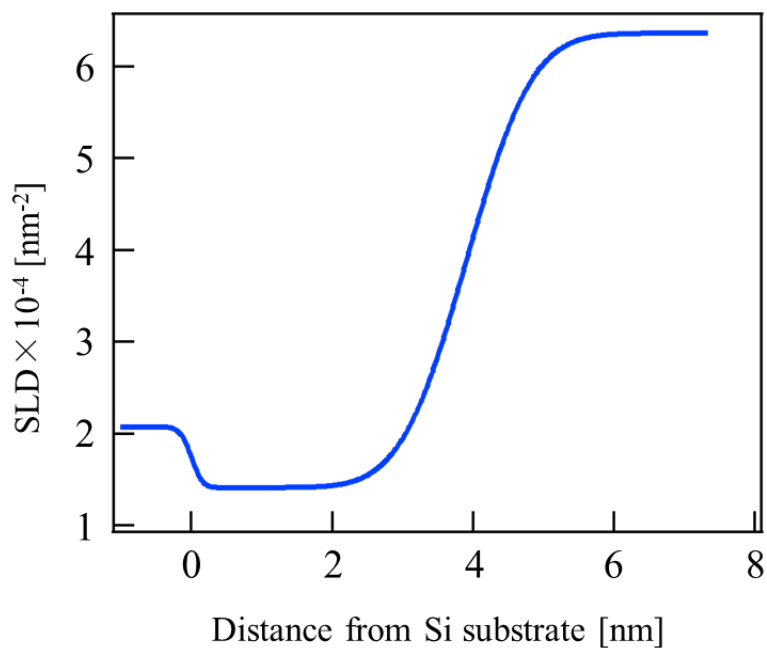


Figure 6-17. 界面吸着鎖のSLDプロファイル (水中)

メタノール中での NR 測定によって得られた界面吸着鎖の反射率プロファイルを Figure 6-18、SLD プロファイルを Figure 6-19 に示す。

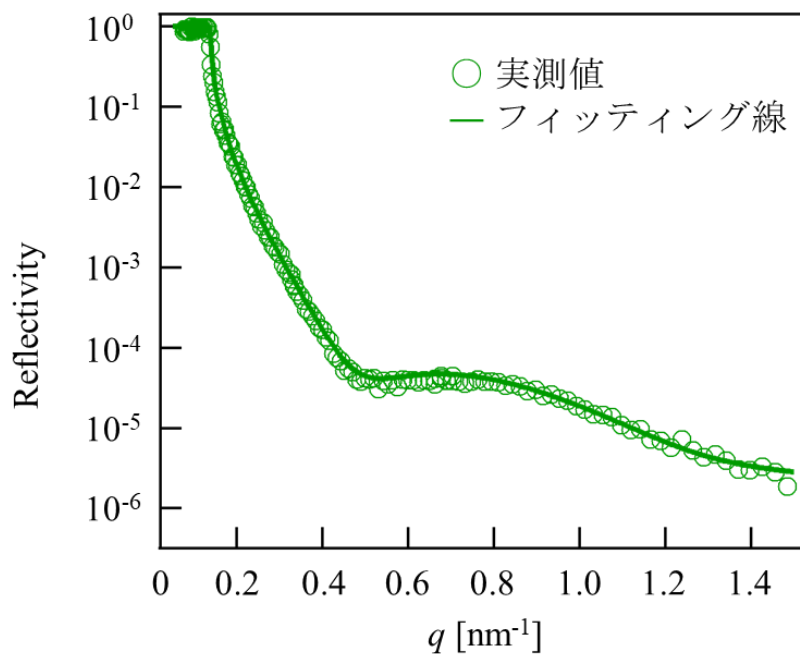


Figure 6-18. 界面吸着鎖の反射率プロファイル (メタノール中)

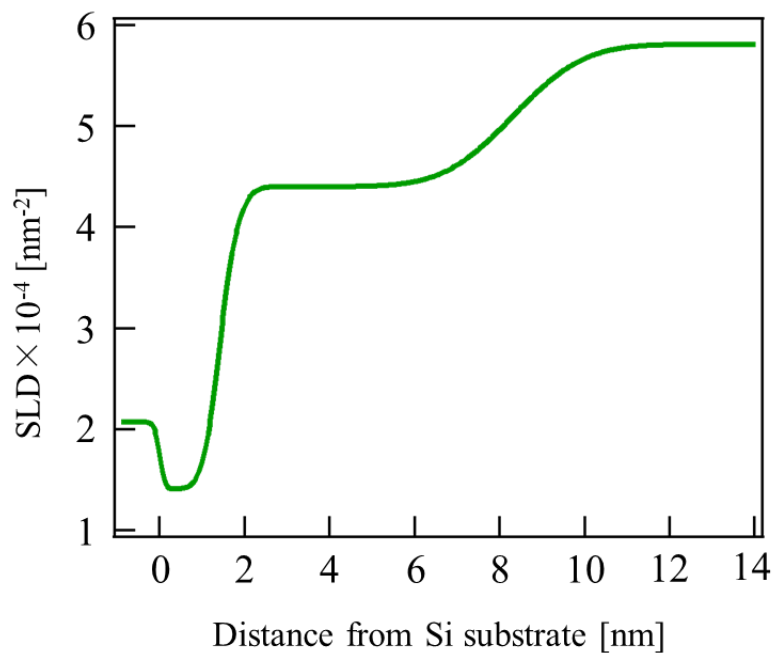


Figure 6-19. 界面吸着鎖の SLD プロファイル (メタノール中)

ヘキサン中での NR 測定によって得られた界面吸着鎖の反射率プロファイル  
を Figure 6-20、SLD プロファイルを Figure 6-21 に示す。

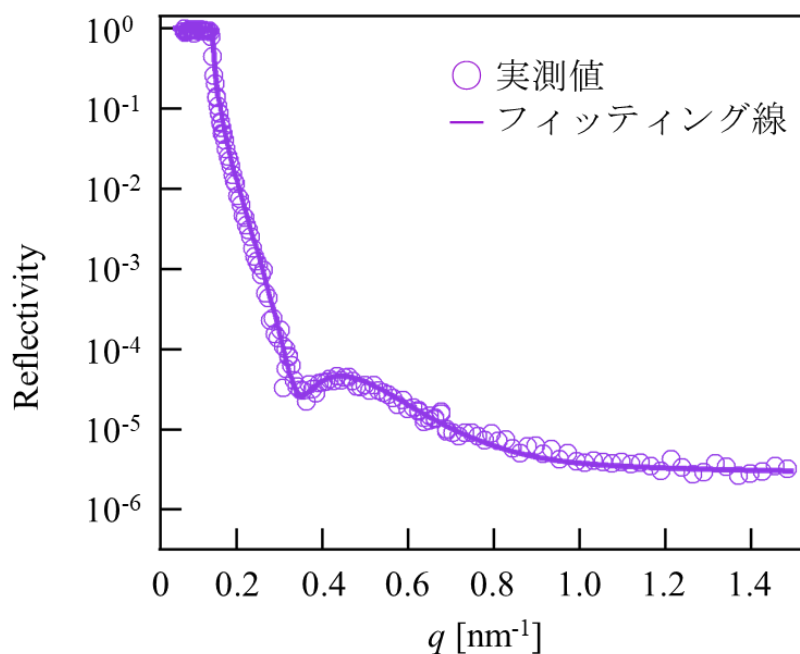


Figure 6-20. 界面吸着鎖の反射率プロファイル (ヘキサン中)

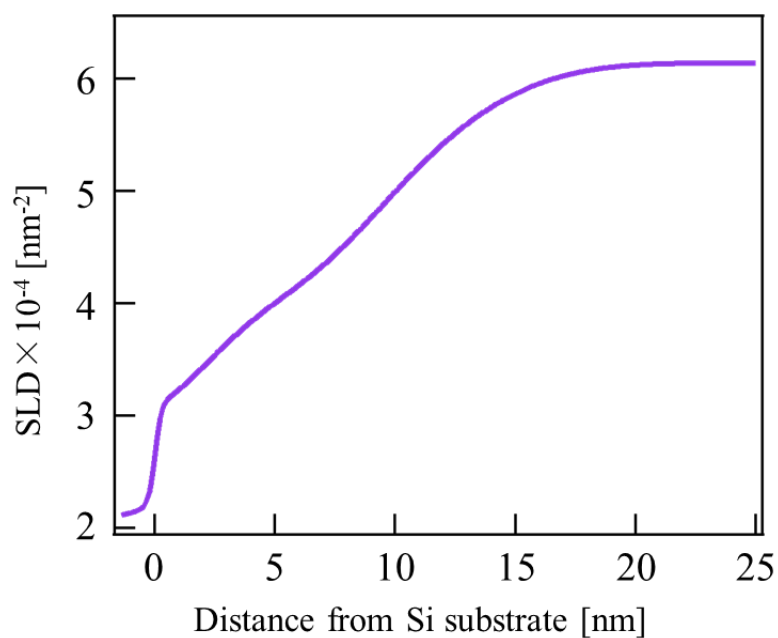


Figure 6-21. 界面吸着鎖の SLD プロファイル (ヘキサン中)

トルエン中での NR 測定によって得られた界面吸着鎖の反射率プロファイル  
を Figure 6-22、SLD プロファイルを Figure 6-23 に示す。

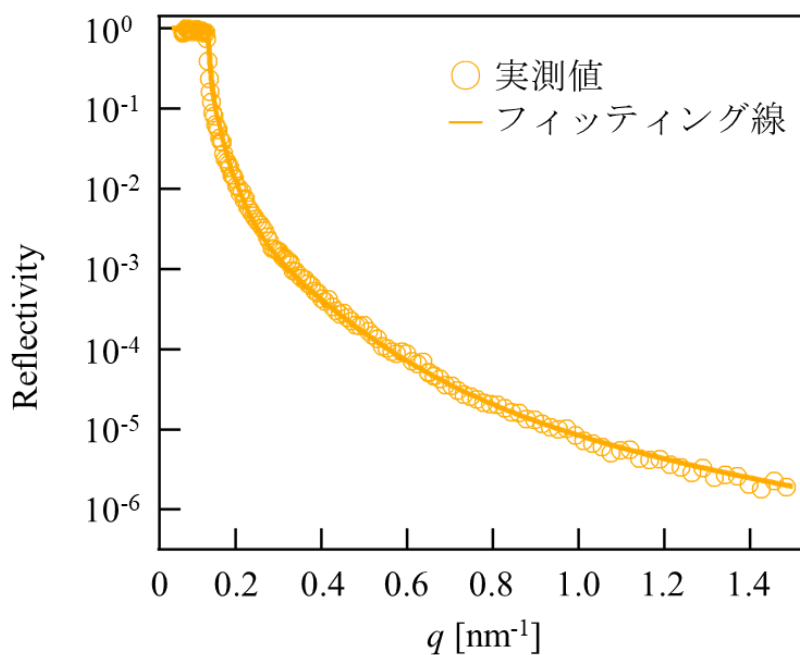


Figure 6-22. 界面吸着鎖の反射率プロファイル (トルエン中)

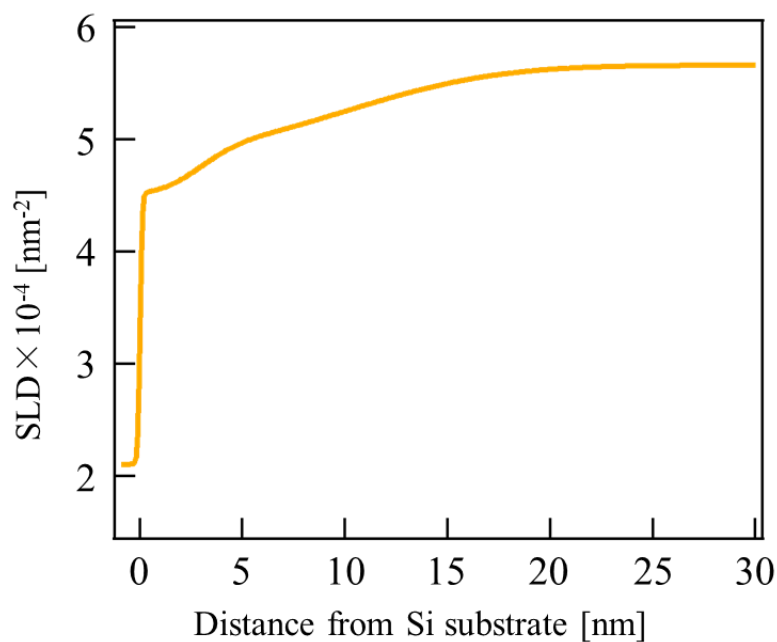
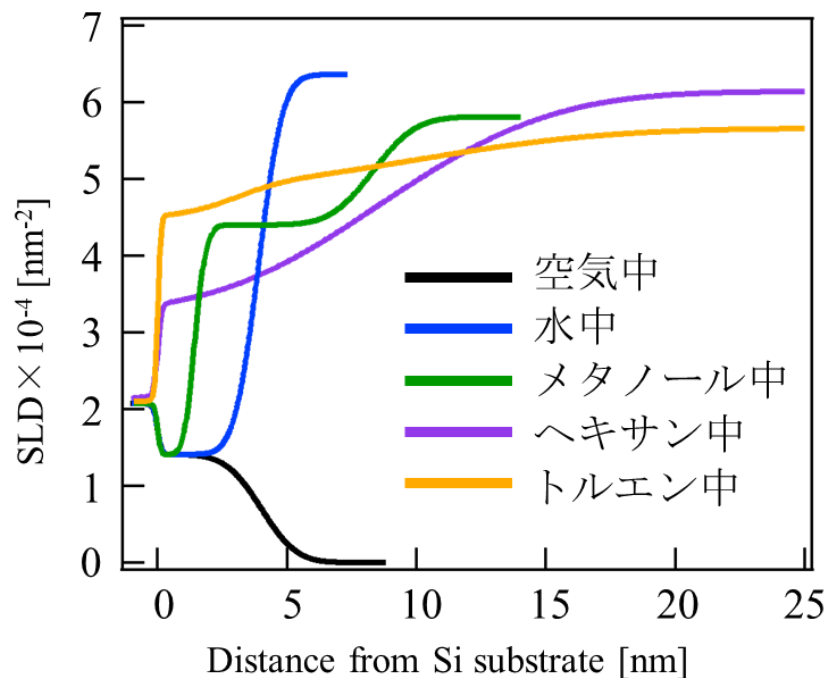


Figure 6-23. 界面吸着鎖の SLD プロファイル (トルエン中)

次に界面吸着鎖の全ての SLD プロファイルを示す。



**Figure 6-24.** 界面吸着鎖の SLD プロファイル (空気中・水中・メタノール中・ヘキサン中)

このグラフも Figure 6-12 同様 SLD グラフだけでは物質ごとに SLD が違うため界面吸着鎖内への液体の浸透の仕方を単純に比較することはできないが、ヘキサン中・トルエン中において界面吸着鎖が膜厚方向に膨潤していることは確認できた。

界面吸着鎖のそれぞれの液体内での膜内部への液体の浸透の仕方、及び膜厚方向への膨潤の仕方を比較するために、SLD からポリスチレンの占める体積分率へと規格化を行い 1 つのグラフにまとめた。

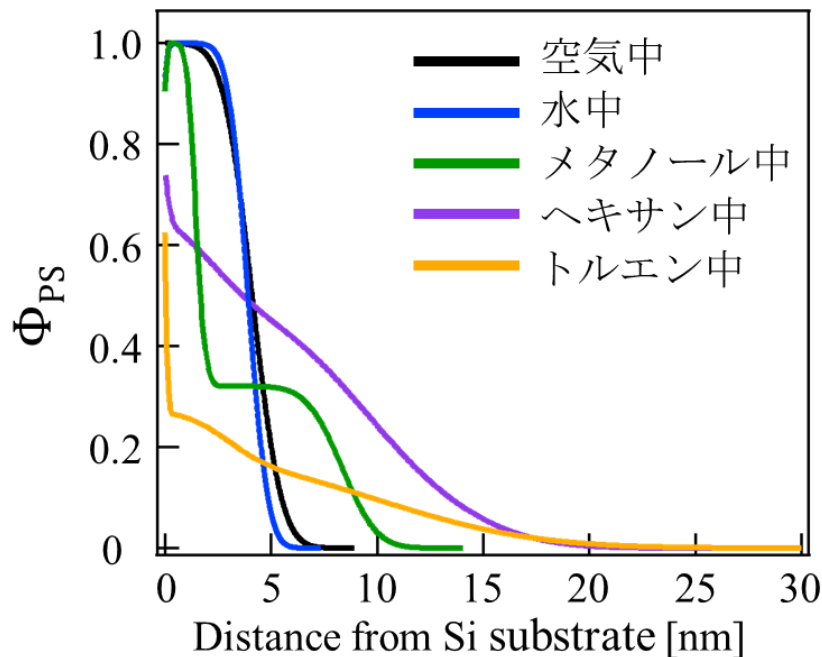


Figure 6-25. 界面吸着鎖の SLD プロファイルを体積分率変換したグラフ

Figure 6-25 が液体の浸透の仕方と膜の膨潤の仕方と比較するために、物質の固有の SLD をポリスチレンの体積分率で規格化したグラフである。

グラフより、水はポリスチレンの非溶媒であるため吸着鎖内部へと浸透せず、膜は一切膨潤していないことがわかる。ポリスチレンの貧溶媒であるメタノール中では、わずかに吸着鎖内部へとメタノールが浸透し、吸着鎖がわずかに膨潤していることがわかる。メタノールは貧溶媒であるが、用いたポリマーの貧溶媒であったとしても、中性子反射率測定によって膜が膨潤することは報告されている<sup>7)</sup>ので、メタノール中でポリスチレンが膨潤する可能性はあると考えられる。対して、ヘキサン中とトルエン中では界面吸着鎖内部に液体が多く浸透し、また、膜も膜厚方向に大きく膨潤していることがわかった。

Figure 6-13 と Figure 6-25 より水中では PS 膜と界面吸着鎖共に液体が浸透せず膨潤しないことがわかった。また、ヘキサン中では膜内部に液体が浸透し膜が大きく膨潤していることがわかった。それに対し、メタノール中では界面吸着鎖では膨潤がみられ、PS 膜では膜厚のわずかな増加が確認された。

また、用いた 4 種類の液体による界面吸着鎖の膨潤の結果を溶解度パラメーターの観点から考察した。

### 6-5-2 溶解度パラメーター

Figure 6-25 で示した界面吸着鎖の膨潤挙動をポリスチレンと使用した液体の溶解度パラメーターから考察した。溶解度パラメーターとはある物質がある物質にどれくらい溶けるのかを示す溶解性の指標である。

**Table 6-2.** 用いたポリマーと液体の溶解度パラメーター<sup>8)</sup>

	$\delta_t(\text{MPa}^{1/2})$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
ポリスチレン	19.3	18.5	4.5	2.9
水	47.8	15.5	16.0	42.3
メタノール	29.6	15.1	12.3	22.3
ヘキサン	14.9	14.9	0	0
トルエン	18.2	18.0	1.4	2.0

ポリスチレンと用いた液体の溶解度パラメーターを Table 6-2 にまとめた。この溶解度パラメーターは溶解度の項を 3 成分に分割して物質の極性を考慮した HSP 値 (Hansen Solubility Parameter) を用いており、物質の溶解度パラメーターを示すのは  $\delta_t$  で  $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  を用いて以下の式(5)で算出される。

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (5)$$

ここで、 $\delta_d$ : 分子間の分散力に由来するエネルギー、 $\delta_p$ : 分子間の極性力に由来するエネルギー、 $\delta_h$ : 分子間の水素結合力に由来するエネルギーを示す。ポリマーと液体の溶解度パラメーターの値が近いほどポリマーを溶かしやすいことを示している。

HSP は 3 成分の項を用いているため  $\delta_d$ 、 $\delta_p$ 、 $\delta_h$  の 3 つのパラメーターを 3 次元的に捉え、ポリマーと液体の HSP 値の距離(Ra)を以下の式(6)から算出した<sup>9)</sup>。

$$Ra^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (6)$$

Ra の値が小さいほどポリマーと液体の親和性が高く、ポリマーが溶解しやすい (膨潤しやすい) ことを示している。

以下にポリスチレンに対する水、メタノール、ヘキサン、トルエンの Ra 値を示す。

**Table 6-3.** ポリスチレンに対する全ての液体の Ra 値

	Ra
PS-水	41.5
PS-メタノール	22.0
PS-ヘキサン	9.0
PS-トルエン	3.4

Table 6-3 より、ポリスチレンに対する水とメタノールの Ra 値は高く、ヘキサンとトルエンの Ra 値は小さい。このことから、ポリスチレンに対してヘキサンとトルエンは親和性が高いことがわかり、中性子反射率測定でのヘキサンとトルエン中でポリスチレンの界面吸着鎖が膜厚方向に大きく膨潤している結果と合致していると考えられる。



### 6-5-3 接触角を用いた表面自由エネルギー評価

メタノール中での界面吸着鎖において、メタノールが基板界面まで到達せずに膜の途中まで浸透していることがわかった。このメタノールが基板界面まで到達していない理由を考察するために本実験で用いている疎水性シリコン基板の表面自由エネルギーを求めた。

疎水性シリコン基板の表面自由エネルギーを求めるには接触角計を用いた。測定条件は滴下量  $2.0 \mu\text{L}$ 、気温  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で行った。

表面自由エネルギーを求めるには Young の式(7) (Figure 6-26)と Dupre の式(8) (Figure 6-27)を用いた<sup>10)</sup>。

$$\text{Young の式: } \gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (7)$$

$$\text{Dupre の式: } \gamma_S + \gamma_L = W_{SL} + \gamma_{SL} \quad (8)$$

ここで、 $\gamma_S$  は固体の表面自由エネルギー、 $\gamma_L$  は液体の表面自由エネルギー、 $\gamma_{SL}$  は固体と液体の界面張力を示す。

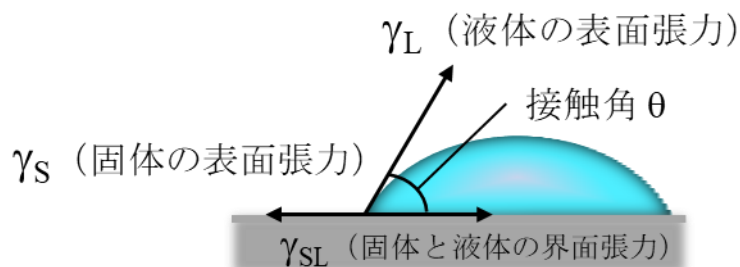


Figure 6-26. 固体表面上における力のつり合い

Figure 6-26 は  $(\gamma_S)$ 、 $(\gamma_L)$ 、 $(\gamma_{SL})$  の 3 つの力のバランスによって接触角が決まることを示しており、Young の式を示している。

Figure 6-27 はくっついている液体と固体をその界面で引き離すのに必要なエネルギーを示しており、Dupre の式を示している。

式(7)と式(8)より

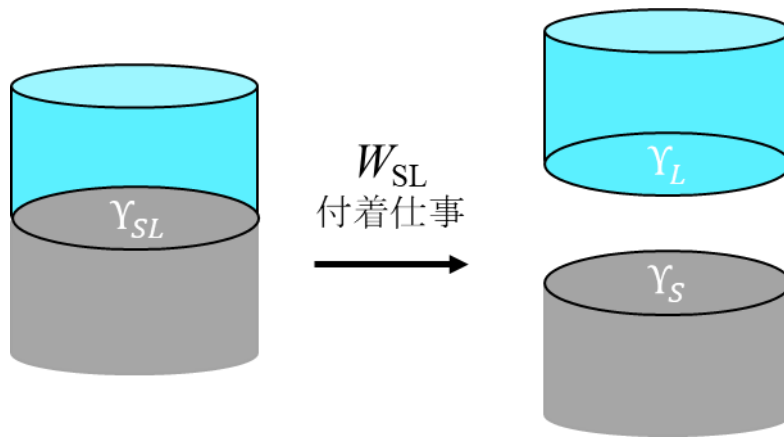


Figure 6-27. 固体表面上における力のつり合い

Young-Dupre の式：  $W_{SL} = \gamma_L + \gamma_L(1 + \cos\theta)$  (9)

が求められる。

ここで Owens-Wendt の理論<sup>11)</sup>を用いて、表面自由エネルギーを分散成分 ( $\gamma^d$ ) と水素結合成分 ( $\gamma^h$ ) に分けることができる。

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^h \quad (10)$$

式(8)に式(10)を当てはめると

$$W_{SL} = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} \quad (11)$$

が求められる。

式(9)と式(11)より

$$\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^h \gamma_L^h} = \frac{\gamma_L(1 + \cos\theta)}{2} \quad (12)$$

が求められる。

式(12)より、 $\gamma^d$  および  $\gamma^h$  が既知の 2 種類の液体を用いて、疎水性シリコン基板の接触角を測定し、Si 基板の表面自由エネルギーにおける未知の 2 成分を求める。

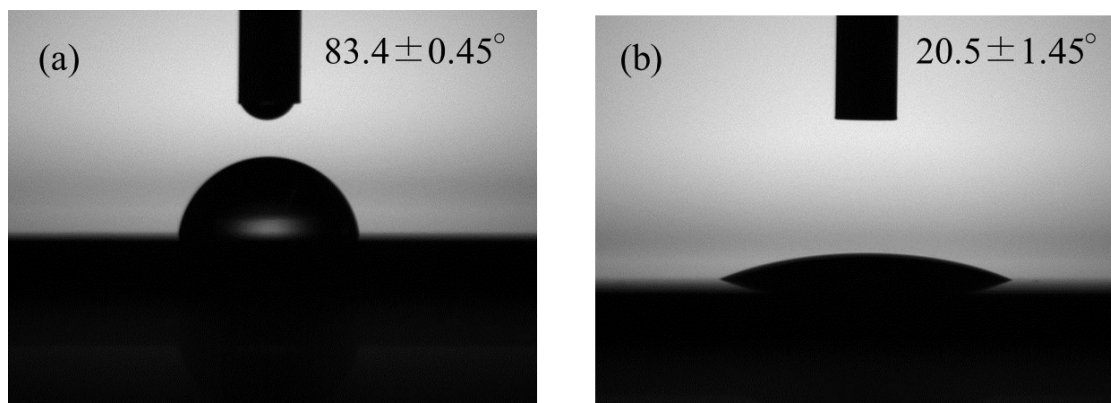
本実験では、二種類の液体に水とジヨードメタンを使用した。

これら2つの液体は $\gamma^d$ および $\gamma^h$ が既知であるため用いた。また、それぞれの値を Table 6-4 に示す。

**Table 6-4.** 水とジヨードメタンの表面張力<sup>12)</sup>

液体	$\gamma^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma^h$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
H <sub>2</sub> O	21.8	51.0	72.8
CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	49.5	1.3	50.8

疎水性シリコン基板の対水接触角と対ジヨードメタン接触角を求め、結果を Figure 6-28 にまとめた。



**Figure 6-28.** 疎水性シリコン基板の接触角結果 (a) 対水接触角 (b) 対ジヨードメタン接触角

接触角の結果と、水とジヨードメタンの既知の表面自由エネルギーの値から、疎水性シリコン基板の表面自由エネルギーを求めた。

**Table 6-5.** 疎水性シリコン基板の表面自由エネルギー

	$\gamma^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma^h$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
疎水性Si基板	46.1	1.5	47.6

疎水性シリコン基板の表面自由エネルギーは 47.6 mJ/m<sup>2</sup> であることがわかった。

この表面自由エネルギーの値と用いた液体の表面自由エネルギーの値の文献値を調べ比較する。

**Table 6-6.** 各試料の表面自由エネルギー<sup>13-15)</sup>

	$\gamma$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
疎水性Si基板	47.6
水	72.8
メタノール	22.3
トルエン	27.8
ヘキサン	17.7

表面自由エネルギーの値の差が小さいほど試料と試料の親和性が高いことを示す。

Table 6-6 よりメタノールがシリコン基板界面に到達しないのは、メタノールと疎水性シリコン基板の表面自由エネルギーが離れているためだと考えられる。

しかし、基板界面まで到達しているヘキサンはメタノールよりも表面自由エネルギーが小さく、疎水性基板との親和性が低い結果になった。

よって、液体のシリコン基板への偏り方は、表面自由エネルギーだけでは議論できず、「ポリスチレンと液体の溶解度パラメーター」によるポリスチレンへどれほど浸透するのかということと、「疎水性シリコン基板との表面自由エネルギー差」によるシリコン基板との親和性などが関係していると考えられる。

## 6-6 まとめ

6章では中性子反射率測定により、PS膜および界面吸着鎖の水中・メタノール中・ヘキサン中・トルエン中での膨潤挙動を評価した。トルエン中とメタノール中ではPS膜、界面吸着鎖ともに膜が大きく膨潤していることがわかった。溶解度パラメーターの観点からも考察を行い、ポリスチレンに対して水とメタノールは親和性が低い、ヘキサンとトルエンは親和性が高いことがわかった。ヘキサンとトルエンの溶媒分子がポリスチレンと親和性が高いために膜が膨潤したと考えられる。

このことは、5章で述べたトルエン中で摩擦力が大きく減少したり、事前にヘキサンの1時間漬けておくことで摩擦力が減少したりすることと関係しており、溶媒分子がポリスチレンに吸着することで潤滑剤の役割を果たすと考えられる。

## 6-7 参考文献

1. M. Kobayashi, *日本接着学会誌*, **52**, 249-254 (2016).  
DOI: 10.11618/adhesion.52.249.
2. G. F. Cusani, *Journal of Physics Condensed Matter*, **13**, 4973-4989 (2001).  
DOI: 10.1088/0953-8984/13/21/322.
3. D. Schwendel, T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz, F. Schreiber, *Langmuir*, **19**, 2284-2293 (2003).  
DOI: 10.1021/la026716k.
4. K. Mitamura, N. Yamada, H. Seto, N. Torikai, T. Sugita, M. Furusaka, A. Takahara, *Journal of Physics Conference Series*, **272**, 012017-1/4 (2011).  
DOI: 10.1088/1742-6596/272/1/012017.
5. K. Mitamura, N. Yamada, H. Sagehashi, N. Torikai, H. Arita, M. Terada, M. Kobayashi, S. Sato, S. Goto, M. Furusaka, T. Oda, M. Hino, H. Jinnai, A. Takahara, *Polymer Journal*, **45**, 100-108 (2013).  
DOI: 10.1038/pj.2012.156.
6. A. Nelson, *Journal of Physics Conference Series*, **251**, 012094-1/4 (2010).  
DOI: 10.1088/1742-6596/251/1/012094.
7. K. Tanaka, Y. Fujii, H. Atarashi, K. Akabori, M. Hino, T. Nagamura, *Langmuir*, **24**, 296-301 (2008).  
DOI: 10.1021/la702132t.
8. C. M. Hansen, HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition, CRC Press (2007).
9. C. M. Hansen, A. L. Smith, *Carbon*, **42**, 1591-1597 (2004).  
DOI: 10.1016/j.carbon.2004.02.011.
10. S. Arscott, *Applied Physics Letters*, **102**, 254103-1/4 (2013).  
DOI: 10.1063/1.4812710.
11. A. Rudawska, E. Jacniacka, *International Journal of Adhesion and Adhesive*, **29**, 451-457 (2009).  
DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2008.09.008.
12. D. K. Owens, R. C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science*, **13**, 1741-1747 (1969).  
DOI: 10.1002/app.1969.070130815.
13. S. Enders, H. Kahl, J. Winkelmann, *Journal of Chemical Engineering Data*, **52**, 1072-1079 (2007).  
DOI: 10.1021/je7000182.

14. B. A. Grigoryev, B. V. Nemzer, D. S. Kurumov, J. V. Sengers, *International Journal of Thermophysics*, **13**, 453-464 (1992).  
DOI: 10.1007/BF00503882.
15. M. Souckova, J. Klomfar, J. Patek, *Journal of Chemical Engineering Data*, **53**, 2233-2236 (2008).  
DOI: 10.1021/je8003468.

## 第七章 総括

本論文では、良溶媒に溶出しない特徴をもつ界面吸着鎖を用いて、空気中および液体中における摩擦力および低摩擦性が発現するメカニズムを走査型プローブ顕微鏡(SPM)や中性子反射率測定に基づき議論した。

界面吸着鎖がPS膜よりも摩擦力が低いことは先行研究からも明らかになっている。この理由を解明するために、SPMを用いたフォースディスタンスカーブ測定による膜の硬さ評価を行い、界面吸着鎖の方がPS膜よりも膜表面が硬いことがわかり、また、摺動回数を増やした実験からPS膜では摺動回数を増やすと膜が摩耗し、基板に到達する傾向がみられたが、界面吸着鎖は摺動回数が増えたとしても常に低摩擦性を示すことがわかった。これらの結果から界面吸着鎖は硬さと、それ伴う摺動に対する強度を有しているため低摩擦性を示すのだと推察した。

また、界面吸着鎖に対して熱アニール処理を行うことで、摩擦力が上昇することがわかった。この界面吸着鎖に対して二度目の浸漬を行うと摩擦力が減少したことから、熱アニールによって、基板の強い束縛空間から解放され分子鎖凝集状態が緩和した分子鎖の存在が示唆された。

液体中での摩擦力測定では、トルエン中で大きく摩擦力が減少し、また、試験前に1時間メタノールとヘキサンに浸漬させてから試験を行うとメタノール中では事前浸漬しても摩擦力に変化はなかったが、ヘキサンに事前浸漬した膜の摩擦力は少し減少することがわかった。このことから、液体が膜内部に浸透し、ポリスチレン分子と吸着することで摩擦力が減少すると推察し、膜の膨潤挙動中性子反射率測定を行った。

中性子反射率測定では、水中とメタノール中では膜は膨潤しておらず、ヘキサン中とトルエン中では膜が大きく膨潤していることがわかり、この結果は、溶解度パラメーターの観点とも一致している。

これらの結果から、界面吸着鎖では親和性の高い液体が膜内部に浸透し、潤滑剤の役割を果たし、さらに膜を膨潤させ、分子鎖の運動性を増加させることで圧子からのエネルギーを分散し、摩擦力が減少していると考えられる。



## 謝辞

本研究を進めるうえで、多くのご助言、ご指摘をいただきました鳥飼直也 教授に誠に深く御礼申し上げます。また、本研究の担当であり実験を進めていくうえで多くのご指導をいただいた藤井義久 准教授、器具の注文・薬品の管理などでお世話になった技術職員の藤田由紀子 様に深く御礼申し上げます。

また、中性子反射率測定の数値解析において、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 量子ビーム連携研究センターの山田悟史 准教授に深く御礼申し上げます。

互いに切磋琢磨しながら研究活動を進めてきました、小見山 夏輝さん、中西健太さん、長谷川 輝さん、原 将慶さんをはじめとする有機素材化学研究室の卒業生、在学生の皆様に深く感謝申し上げます。

最後に、有意義な学生生活・研究生活を送るに際し、様々な面でご支援いただきました両親に心より感謝いたします。

## 付録

### ポリスチレン薄膜の膜厚について

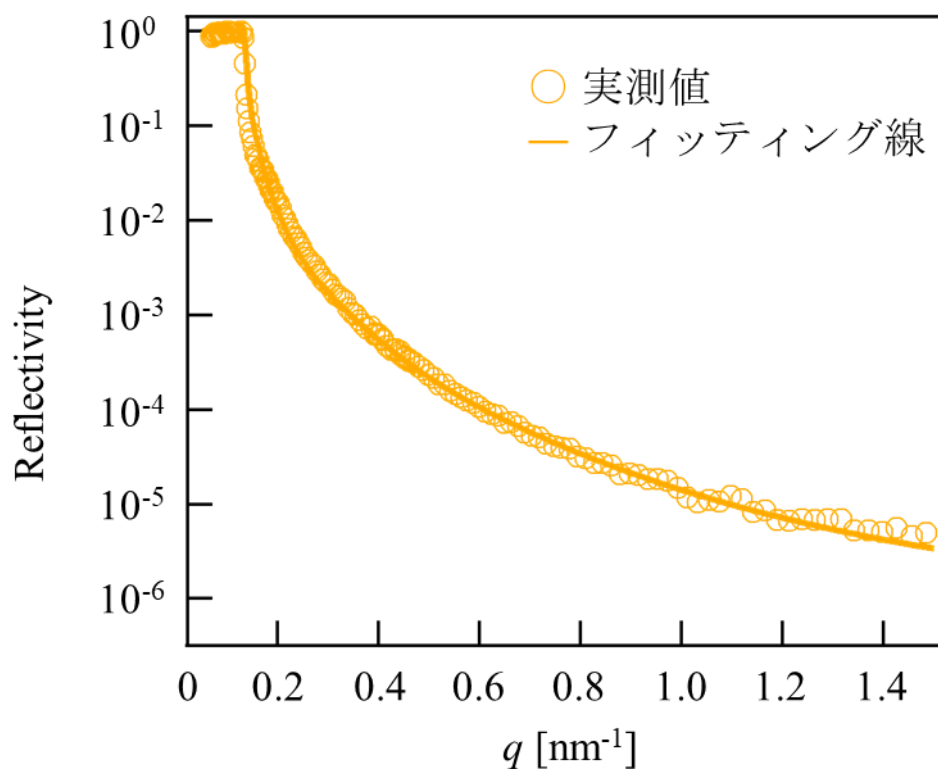
分子量 96.4 k

**Table S-1.** 分子量 96.4 k の膜厚 (2020 年度測定 of 膜と 2023 年度測定 of 膜)

Mw=96.4 k		膜厚[nm]
B4(2020年)	PS膜	119.8 ± 0.4
	再熱アニール無R	8.0 ± 0.27
M2(2023年)	PS膜	114.0 ± 0.8
	再熱アニール無R	8.1 ± 0.05

測定時期の違いによる膜厚の違いはみられなかった。

### トルエン中での中性子反射率測定 (2023 年 3 月追加分)



**Figure S-1.** 界面吸着鎖の反射率プロファイル (トルエン中)

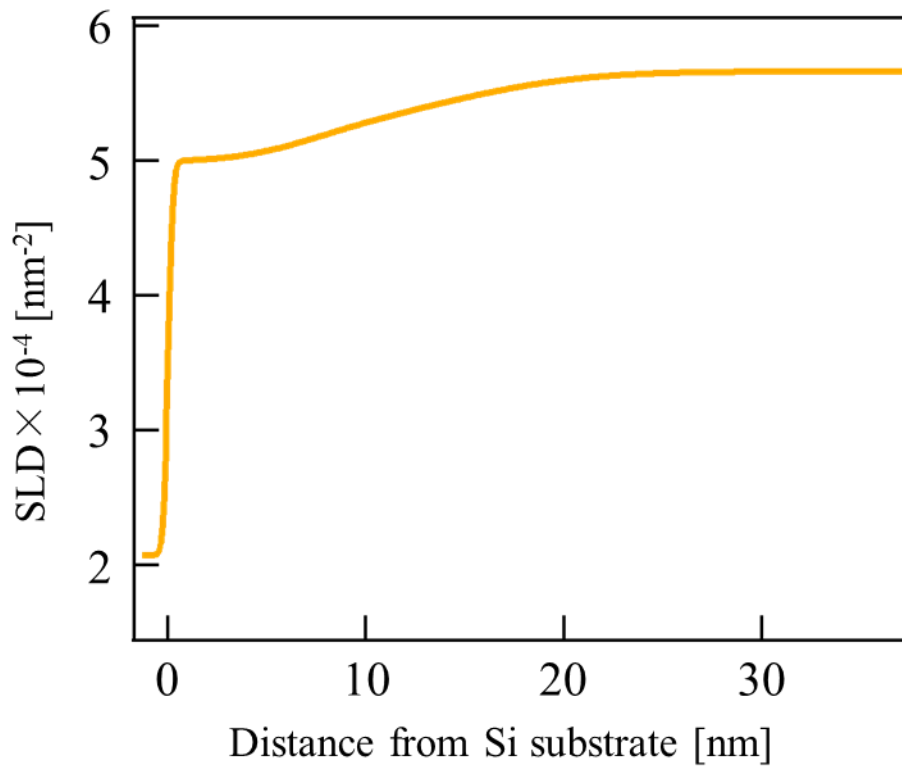


Figure S-2. 界面吸着鎖の SLD プロファイル (トルエン中)

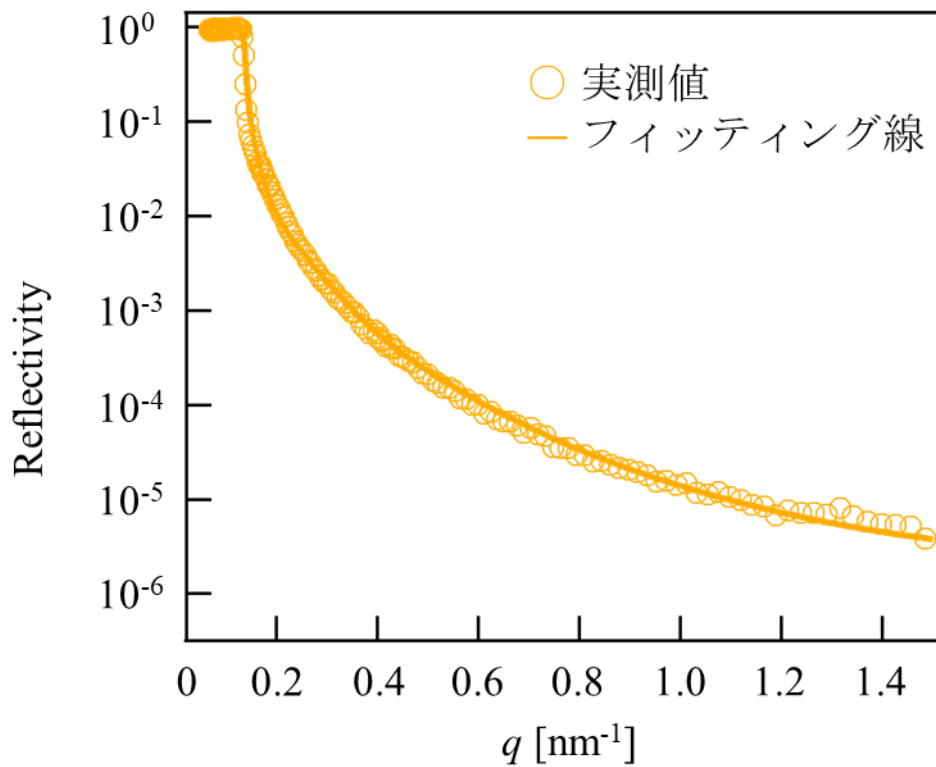
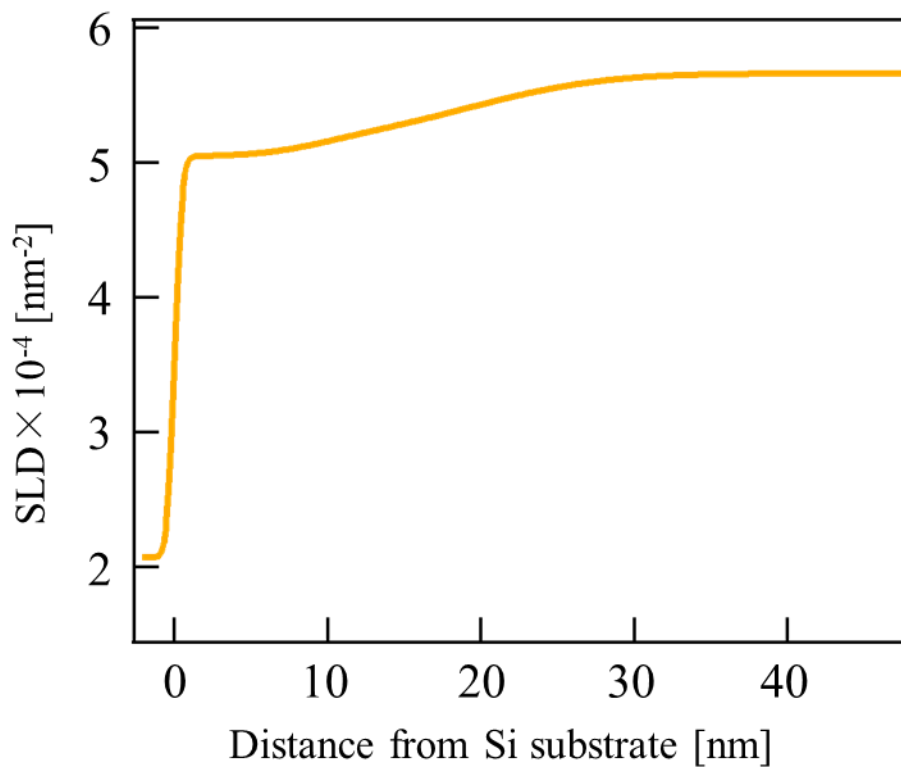


Figure S-3. PS 膜の反射率プロファイル (トルエン中)



**Figure S-4.** PS 膜の SLD プロファイル（トルエン中）

追加の中性子反射率測定を行っても、以前のトルエン中での結果と大きな違いはなかった。

しかし、Figure S-2 と Figure S-4 を比較した際にトルエン中での PS 膜の方が膜厚が厚くなったため、良溶媒での攪拌による洗浄は効果的であることがわかる。