

# 平滑表面間の熔融高分子超薄膜における固化と静摩擦発生分子機構

(花王(株)解析科学研, 東北大学 未来科学センター) ○山田 真爾

対向する平滑表面間に液体潤滑剤を挟んでその膜厚を分子オーダーまで薄くすると、液体は実質的に流動性を失い、固体のように振舞う。この表面間を静止状態から滑らせるためには固化した液体薄膜の融解が必要であり、それが静摩擦発生の要因となる。本研究では、液体潤滑剤として分岐型熔融高分子(星型ポリイソプレン, Star-PIP,  $M_w \approx 110000$ , 分子直径  $\approx 7$  nm)を取り上げ、表面力測定装置を用いた静摩擦の実験から、超薄膜の固化・融解の機構について検討した[1]。

Star-PIPを雲母表面間に挟んで垂直圧力によって薄膜化すると、厚みが約 18 nm の hard-wall 膜が得られた。この膜に滑りとその停止を繰り返し、静摩擦応答を調べた。典型的な力の応答を Fig.1 に示す。滑り停止時と開始時における摩擦力の緩和曲線の指数関数によるフィッティングから時定数 ( $\tau_{\text{stopping}}$ ,  $\tau_{\text{starting}}$ )を得た。また、静摩擦スパイクを生じる臨界停止時間  $\tau_{\text{freezing}}$  も併せて解析した。

3 種類の時定数の圧力依存性を Fig.2 に示す。 $\tau_{\text{freezing}}$  は  $\tau_{\text{stopping}}$  よりも常に長く、また高圧力域 ( $P \approx 6$  MPa) で  $\tau_{\text{stopping}}$  と  $\tau_{\text{starting}}$  はほぼ一致した。我々は低分子量の炭化水素系潤滑油についての同様の検討から、 $\tau_{\text{freezing}} \approx \tau_{\text{starting}}$  の関係を見出し、静摩擦に関わる液体の固化・融解が分子鎖セグメントの再配列に基づく可逆的なガラス転移と解釈できることを報告している[2]。今回見られた高圧力域での  $\tau_{\text{stopping}} \approx \tau_{\text{starting}}$  の関係は、PIP においても静摩擦にセグメントレベルの可逆的な緩和過程が関わることを示唆している。 $\tau_{\text{freezing}}$  が  $\tau_{\text{stopping}}$  より長いことは、低分子系液体と異なり、セグメントレベルの緩和と再配列が膜の固化の直接的な要因でないことを示している。

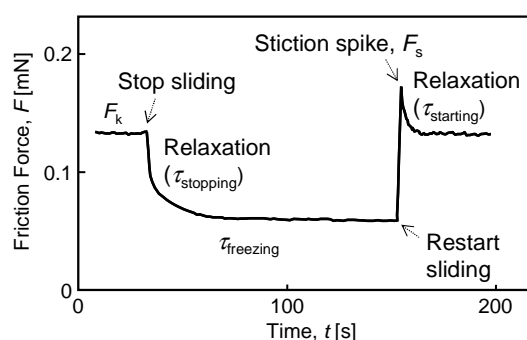


Fig.1 Typical friction trace in the stop-start measurement.

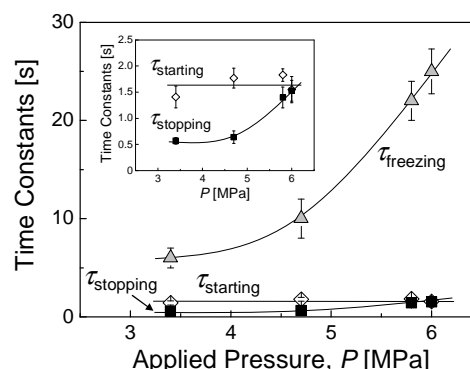


Fig.2 Three time constants plotted as a function of the applied pressure. Inset represents the expansion of the short-time scale region for clarity.

[1] S. Yamada, J. Chem. Phys. **137**, 194702 (2012). [2] S. Yamada, J. Chem. Phys. **131**, 184708 (2009).

## Stiction and Static Friction of Thin Polymer-Melt Films Confined between Smooth Surfaces

S. YAMADA (Kao Corp., Tohoku Univ., E-mail: yamada.s@kao.co.jp)

Stiction and static friction properties of the molecularly thin films of a star-polyisoprene (PIP) melt confined between mica surfaces were investigated using the surface forces apparatus. Stop-start experiments were carried out and the stiction spike was measured as a function of surface stopping time  $t$  and applied pressure  $P$ ; the time constant of force relaxation behavior on stopping ( $\tau_{\text{stopping}}$ ) and that on starting ( $\tau_{\text{starting}}$ ), and the critical freezing time ( $\tau_{\text{freezing}}$ ) were evaluated. At high  $P$  ( $\approx 6$  MPa),  $\tau_{\text{stopping}}$  was almost equals to  $\tau_{\text{starting}}$  which implies that a reversible molecular mechanism is involved in the stop-start dynamics. Comparison with the results of small-molecular-weight liquids revealed that the mechanism could be the rearrangement/reordering of segmental level motions. For the star-PIP system,  $\tau_{\text{freezing}}$  was always longer than  $\tau_{\text{stopping}}$ , which indicates that the rearrangement/reordering of PIP segments does not directly lead to the freezing transition during stopping.