

令和 2 年 6 月 22 日現在

機関番号：51501

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04902

研究課題名(和文)濃厚ポリマーブラシ界面における自己配向と外部刺激応答を利用した能動的潤滑特性制御

研究課題名(英文)Active control of lubrication properties of concentrated polymer brushes based on self assembly and stimuli-response

研究代表者

荒船 博之(arafune, hiroyuki)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：90707811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,500,000円

研究成果の概要(和文)：機械機器の性能劣化の75%を占める表面・接触面の劣化改善に寄与する低摩擦材料の開発は、消費型から循環型への社会移行において重要な課題である。本研究では低摩擦材料として期待される濃厚ポリマーブラシ(CPB)の課題であった耐久性の向上にあたり、自己偏析を利用して潤滑層表面だけでなく内部からループ型CPBを形成する技術開発を検討した。

結果、ABA型トリブロックコポリマーPBMA-PEG-PBMAをPBMA基材に導入することでグリセロール水溶液中で顕著に摩擦係数が減少し、かつ耐久性が向上することを見出した。本設計はイオン液体系においても機能したことから高温・真空などにも適用可能と期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機械機器の性能劣化の75%を占める表面・接触面の劣化改善に寄与する低摩擦材料の開発は、消費型から循環型への社会移行において重要な課題である。低摩擦材料として期待される濃厚ポリマーブラシ(CPB)は不活性雰囲気でのコーティングが必要であり、また耐久性の向上が課題となっていた。

本研究は自己偏析によりループ型CPBを形成する技術であり、大気下でのCPB形成を可能とし、また従来の直鎖型CPBよりも高い耐久性を示す。本研究はCPBの低摩擦材料への展開における設計指針に資するとともに、自動車や家電製品の省エネ化・長寿化に寄与することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Development of low frictional materials are important issue to shift from mass consumption society to circular one because 75% of the degradation or breakdown are related to friction and wear of contact surface. In this research, we pursued improving the robustness of concentrated polymer brushes (CPB) by supplying brush resources from inside of lubrication layer to form loop-shaped CPB by self-aggregation.

Applying ABA-type triblock copolymer PBMA-PEG-PBMA into PBMA as loop-shaped CPB resources effectively reduced friction and improved robustness in glycerol solution. This concept was also confirmed in ionic liquids system, which means that it is expected to be applied for high temperature or vacuum.

研究分野：材料化学、分析化学、トライボロジー

キーワード：ポリマーブラシ トライボロジー イオン液体

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1997年の京都議定書および2015年のパリ協定を背景とした、消費型から循環型への社会移行が求められる中、資源の乏しい日本において高効率かつ長寿命なプロセス開発は早急の課題である。表面と接触面を包括的に扱うトライボロジー分野は、機械機器の性能劣化の75%を占める表面・接触面の劣化改善に寄与するものと考えられ、その効果は先進工業国においてGDPの1.0-1.4%に相当する(Minami, *Molecules* 2009)。2000年代初頭におけるポリマーブラシやハイドロゲルなどのソフトポリマーによる潤滑の報告は、自身の変形による面圧低減、静電反発やポリマーの高密度集積(濃厚化)に伴う高い浸透圧によって液体潤滑層を維持することで超潤滑(摩擦係数 $\mu < 0.01$)を発現するもので、低摩擦材料のパラダイムシフトとなりうる。申請者は最近、高い熱・酸化安定性や不揮発性といった特長を有するイオン液体を濃厚ポリマーブラシ(CPB)骨格および膨潤溶媒に適用した、高密度な濃厚イオン液体ブラシ(ILCPB)を分子レベルで平滑な平滑ガラスと複合することで、接触面圧430MPaの条件下cmスケールにおいて既報($\mu=0.048$)よりも1桁小さい $\mu=0.003$ を発現することを報告した。しかしながら、高負荷や低速・高温といった油膜厚みが減少する条件下では、完全に非接触な流体潤滑から部分的接触が生じる混合潤滑への移行するため、摩擦に伴う経時劣化が避けられないことが課題となっている。

2. 研究の目的

申請者はこのような課題に対して、潤滑コーティング層内部からポリマーブラシを潤滑表面に高密度に供給し、これを耐久性の高い機構を導入できれば耐摩耗性の高いコーティング層が得られると着想した。Inutukaらは自己偏析を利用したブラシ形成法としてジブロックコポリマーを利用したinverted grafting to法による直鎖型CPB形成を報告している(*ACS Macro Lett.*, 2013)。本研究ではトリブロックコポリマーを利用したループ型CPBの形成に着目した。具体的には、①基材親和性部位のAポリマーと②潤滑液親和性部位のBポリマーからなるABA型トリブロックコポリマー(TBC)をコーティング層に導入する。ここでAポリマーはBポリマーと潤滑液に対して非相溶かつ基材に相溶、Bポリマーは基材およびAポリマーに対して非相溶で潤滑液に相溶な設計にする。このような系ではBポリマーは基材内部よりも潤滑液内の方が安定化するため、潤滑液滴下によってBポリマー部位が潤滑界面に自己偏析する。一方、Aポリマー部位は潤滑液に非相溶で基材内部に留まることから、ループ状のポリマーブラシが高密度に集積する(Fig. 1)。本法は①自己偏析に寄らない従来の濃厚ブラシ合成において必要な不活性雰囲気が必要であるのに加え、②CPBが表面から喪失しても新たに内部から供給する自発的かつ能動的な潤滑制御手法であり、かつ③ループ形状に由来する潤滑特性の発現が期待されるため、幅広い運用条件において低摩擦を維持するロバストな潤滑コーティング技術の創製として期待される。

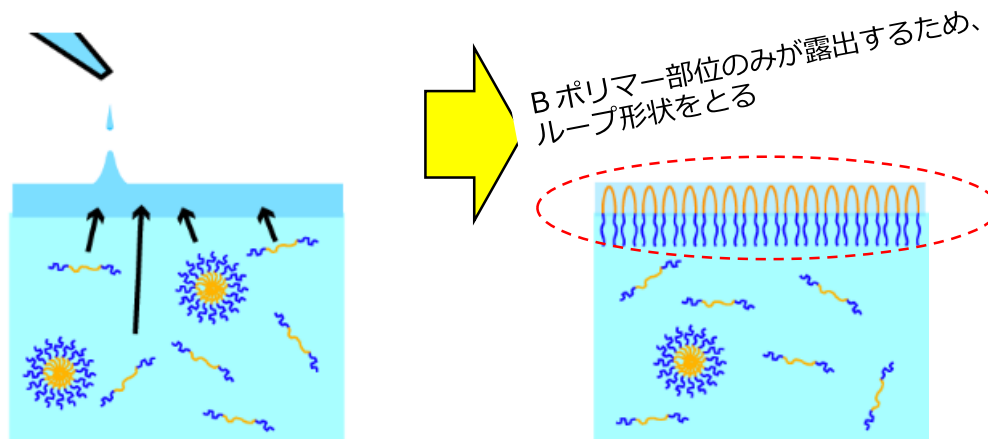


Fig. 1 自己偏析によるループ型CPBの形成過程

3. 研究の方法

はじめに水を潤滑液として自己偏析するループ型CPBの開発にあたり、基材親和性Aポリマーとしてポリブチルメタクリレート(PBMA)またはポリメチルメタクリレート(PMMA)、水潤滑性Bポリマーとしてポリエチレングリコール(PEG)を有するABA型トリブロックコポリマーPMMA-PEG-PMMAおよびPBMA-PEG-PBMAを合成し、これをPBMA基材と混合してガラス基板上にスピンコートすることによりサンプル基板を得た。導入によりループ形状のCPBが予想されるTBCの比較対象として直鎖形状のCPBが予想されるジブロックコポリマーもあわせて同様の手法で合成した。得られた各基板の潤滑特性を検証するため対向面に平滑ガラス、潤滑液にグリセロール90wt%水溶液を適用し、摩擦試験機(Tribogear type-14)により摩擦試験を行った。続いて耐熱性・難揮発性を有するイオン液体を潤滑液とするループ型CPBの開発を行った。イオン液体親和性部位としてイオン液体ポリマーのpoly(*N,N'*-diethyl-*N*-(2-methacryloyloylethyl)-*N*-methylammoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide (PDEMMTFSI)、基材親和性部位としてポリラウリルメタクリレート(PLMA)からなるPLMA-PDEMMTFSI-PLMAを合成し、得られたサンプルをゴムサンプルに導入することでその効果を検証した。

4. 研究成果

(1) 水潤滑用 TBC の合成と評価

基材親和性 A ポリマーとしてポリブチルメタクリレート(PBMA)またはポリメチルメタクリレート(PMMA)、水潤滑性 B ポリマーとしてポリエチレングリコール(PEG)を有する ABA 型トリブロックコポリマーPBMA-PEG-PBMA を原子移動ラジカル重合法(ATRP)により合成した。具体的には市販の PEG 両末端を ATRP 開始基で活性化したのち、この末端から ATRP により PBMA または PMMA を重合することで PBMA-PEG-PBMA および PMMA-PEG-PMMA を合成した。このとき、ゲル浸透クロマトグラフィーにより分子量を算出したところ、PBMA、PMMA および PEG の分子量はそれぞれ 3360, 3580 および 4000 であることを確認した。得られた PBMA-PEG-PBMA および PMMA-PEG-PMMA をそれぞれ PBMA 基材と混合したのち、ガラス基板に 1200rpm でスピコートすることにより潤滑コーティング層を形成した。参照基板として PBMA のみでのスピコート基板も作製した。一方、ループ形状が予想されるトリブロックコポリマーの比較対象として直鎖形状が予想されるジブロックコポリマーもあわせて同様の手法で合成し、ガラス基板上にスピコートすることにより潤滑コーティング基板を得た。このとき、ゲル浸透クロマトグラフィーにより PMMA および PEG の分子量はそれぞれ 1500 および 2000 であることを確認した。得られた基板の潤滑特性を検証するため対向面に平滑ガラス、潤滑液にグリセロール 90wt%水溶液を適用し、摩擦試験機(Tribogear type-14)により摩擦試験を行った。

(2) 添加による潤滑の効果

得られた各サンプル基板において負荷 0.49N で測定した際の摩擦係数のすべり速度依存性を Fig. 2 に示す。PBMA 単体にグリセロール水溶液を滴下した場合はすべり速度減少に伴い摩擦係数が増大した。この結果から、基板と対向面が部分的に接触する混合潤滑域にあると考えられる。一方、PBMA-PEG-PBMA および PMMA-PEG-PMMA を導入した基板はいずれもすべり速度減少にともない摩擦係数が減少しており、 $\mu=0.006$ 程度まで摩擦低減したことから、対向面と基板が非接触な流体潤滑域にあると考えられる。この結果は、TBC を導入することでグリセロール水溶液に対する濡れ性が向上し、PBMA 単体に比べ安定な潤滑液膜が摩擦界面に形成されることで摩擦が低減したものと考えられる。

続いて導入する TBC の分子量依存性を検証するため、PEG 部位の分子量を 20000, PBMA の分子量を 27000 とした長鎖 TBC についても検証した。より長鎖の TBC が界面で同様な効果をもたらすのであれば、より厚いループ型 CPB 層を形成できることから潤滑性・耐久性の向上が期待できる。一方、実際に摩擦試験を行った結果、短鎖 TBC(PEG 4000)の場合に比べ、長鎖 TBC(PEG 20000)の場合には速度が減少するに伴い、流体潤滑から混合潤滑に移行する結果となった。本系において界面を安定に潤滑するには TBC が基材内部から潤滑界面に拡散・集積する必要がある。今回得られた結果は、長鎖化に伴い立体障害が増大することにより、長鎖 TBC では基材内部から界面への拡散が阻害されていることが示唆される。

(3) ループ型 CPB と直鎖状 CPB の比較

ループ型 CPB と直鎖状 CPB の潤滑特性の比較検証にあたり PMMA-PEG および PMMA-PEG-PMMA をそれぞれ PBMA に導入した各サンプル基板において負荷 0.98N, すべり速度 5.0mm/s で繰り返し測定した結果を Fig.3 に示す。PMMA-PEG-PMMA の場合には $\mu=0.006$ の安定な応答を示すのに対し、PMMA-PEG の場合には摩擦係数が繰り返しの伴い増大していった。一方、0.49N の場合においてもループ型 CPB の方が直鎖型 CPB よりも低摩擦な応答を示したものの、このような繰り返し測定における摩擦係数増大の結果には至らなかった。ループ型 CPB は潤滑部位である PEG に対してそれを支えるアンカーとなる PMMA 部位が直鎖型 CPB の約 2 倍存在することから、アンカー部位増大による負荷容量の向上が考えられる。また界面構造の検証として得られた基板について重水中での中性子散乱測定を行ったところ、ジブロックコポリマーおよびトリブロックコポリマーのいずれも同程度の膜厚 (10 および 11 nm) を示したことから、ループ型 CPB を形成しているものと示唆される。

(4) イオン液体型への展開

イオン液体は耐熱性・難揮発性を有することから自己偏析型 CPB をイオン液体系に展開する

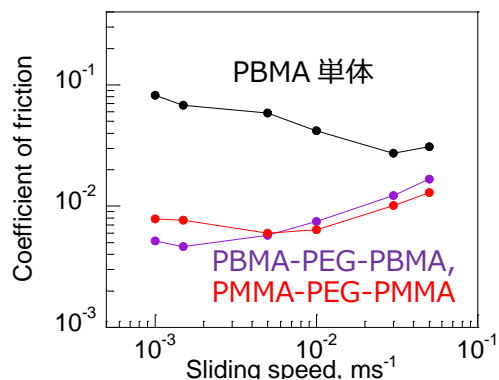
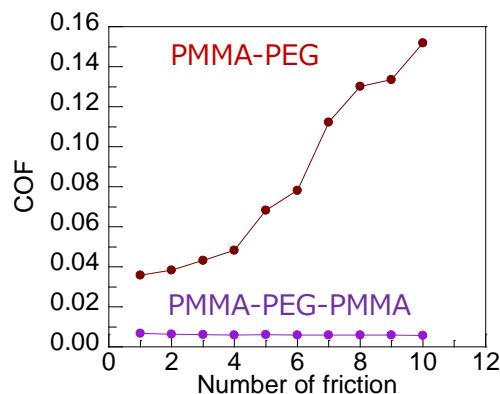


Fig. 2 各サンプル基板における摩擦係数の滑り速度依存性



ことで、よりロバストな潤滑系として期待できる。そこで PLMA-PDEMMTFSI-PLMA をフッ素ゴムサンプルに導入し負荷 0.98 N、5.0 mm/s で摩擦試験を行ったところ、導入前($\mu=0.02$)に比べ摩擦係数が顕著に減少した($\mu=0.007$)。以上の結果から、イオン液体系においても自己偏析型 CPB が適用可能であることを見出した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Hioryuki Arafune, Saika Honma, Takashi Morinaga, Toshio Kamijo, Miki Miura, Hidemitsu Furukawa, Takaya Sato	4. 巻 5
2. 論文標題 Highly Robust and Low Frictional Double-Network Ion Gel	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 1700074
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.201700074	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 荒船博之、上條利夫、本間彩夏、森永隆志、佐藤貴哉
2. 発表標題 表面偏析により形成したポリマーブラシの潤滑特性評価
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荒船博之
2. 発表標題 共振すり測定を利用したイオン液体界面の潤滑挙動解析
3. 学会等名 第35回緑陰セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga, Takaya Sato
2. 発表標題 Characterization of soft polymer interface lubricated by ionic liquids
3. 学会等名 ITC 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Saika Honma, Takashi Morinaga, Takaya Sato
2. 発表標題 Characterization of mechanical and frictional properties of ionic liquid-type double network gels
3. 学会等名 Polymer science conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga and Takaya Sato
2. 発表標題 Lubrication properties of double network gels composed of ionic liquids
3. 学会等名 ICKEM2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Arafune
2. 発表標題 A robust lubrication system based on ionic liquid-type polymer materials
3. 学会等名 2018 International conference of young researchers on advanced materials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 佐藤 貴哉
2. 発表標題 イオン液体を用いたソフトトライボロジー材料
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒船博之、本間彩夏、森永隆志、上條利夫、佐藤貴哉
2. 発表標題 イオン液体型濃厚ポリマーブラシにおける潤滑特性解析
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荒船博之、上條利夫、森永隆志、佐藤貴哉
2. 発表標題 イオン液体型濃厚ポリマーブラシによる低摩擦系の構築
3. 学会等名 日本MRS年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武藤史弥、荒船博之、上條利夫、佐藤貴哉
2. 発表標題 親水性イオン液体置換型ダブルネットワークゲルの潤滑特性
3. 学会等名 日本MRS年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒船博之、上條利夫、森永隆志、佐藤貴哉
2. 発表標題 ロバストな低摩擦系を指向したイオン液体型濃厚ポリマーブラシと平滑膜の複合
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 荒船博之, 上條利夫, 森永隆志, 本間彩夏, 中野健, 辻井敬巨, 佐藤貴哉
2. 発表標題 イオン液体型濃厚ポリマーブラシと平滑ガラスの複合系における潤滑特性
3. 学会等名 トライボロジー会議2017春
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 ポリマーブラシ層の形成方法	発明者 佐藤貴哉 他6名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/021399	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 複合体およびその製造方法	発明者 佐藤貴哉 他6名	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2018/008126	出願年 2018年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	佐藤 貴哉 (Sato Takaya)	鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・教授 (51501)	
研究協力者	森永 隆志 (Morinaga Takashi)	鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・教授 (51501)	
研究協力者	上條 利夫 (Kamijo Toshio)	鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・教授 (51501)	