

研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19750098
 研究課題名（和文） 傾斜ネットワークブラシによる水潤滑トライボ表面の創成と
 深さ構造解析
 研究課題名（英文） Water lubrication and depth profile analysis of network-type brush
 with a gradient structure
 研究代表者
 小林元康（Kobayashi Motoyasu）
 九州大学・先導物質化学研究所・助教
 研究者番号：50323176

研究成果の概要：

シリコン基板表面に厚さ数十～数百 nm の超親水性ポリマーブラシ薄膜を表面開始重合法により調製した。ポリマー側鎖に結合しているホスホリルコリン基とアミノ基が大気中の水分を吸着させるためブラシ薄膜表面では水潤滑が生じやすく、低い動摩擦係数を示した。さらに、アミノ基をハロゲン化アルキルと反応させることでポリマーブラシ内部を部分的に、または位置選択的に架橋させることで傾斜ネットワークポリマーブラシという新たな薄膜を調製した。架橋構造を導入することで耐摩耗性が5倍以上向上することが明らかとなった。また、このポリマーブラシ薄膜の構造を中性子反射率測定により解析したところ、ブラシ鎖は水中において伸びきり鎖長に匹敵するほど伸長しており、溶媒組成や塩濃度により膨潤膜厚が変化することを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	0	2,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	300,000	3,600,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子化学、表面科学、トライボロジー、ポリマーブラシ、架橋、表面開始重合

1. 研究開始当初の背景

水は粘度が低いために通常のプラスチックや金属材料界面では液膜を作りやすく、工業的な摺動面において水による潤滑は難しいとされているが、生物は関節をはじめとして水潤滑を実現している。これは潤滑液が濃厚ヒアルロン酸水溶液などの高粘性液体であり、これに種々のタンパク質などからなる

複合的かつ多階層なソフトマテリアルが荷重やせん断に対してしなやかな変形を伴いながら流体潤滑層を保持する機構が組み合わされ、初めて超低摩擦を発現していると考えられている。これと似た構造を人工的に構築した例として、固体表面に水溶性ポリマーをコーティングする、または親水性ゲルを用いると水潤滑が観測され摩擦係数が 0.001 ま

で低下することが報告されている。しかし、精密重合を駆使した構造体からなる水潤滑表面が構築された例はない。

申請者はすでに固体表面に高密度に親水性ポリマー鎖を固定化したポリマーブラシを精密合成法により構築し、水溶液中で優れた摩擦特性を示すことを見いだしていた。ポリマーブラシとは材料表面に高分子鎖が高密度にグラフトした膜厚数十～数百 nm の構造体のことで、潤滑媒体と馴染みやすい化学構造をポリマーブラシに付与することでその表面は低摩擦を生じることが知られている。しかし、実用材料として求められる数百 MPa 以上の高荷重条件下長時間の摩擦において摩耗・剥離は避けられず、耐摩耗性を向上させる必要があった。

2. 研究の目的

本研究の目的は材料表面を親水性ポリマーブラシにより改質し、摩擦特性の向上を図ることである。本研究ではポリマーブラシ内部を部分的に、または位置選択的に架橋させることで傾斜ネットワークポリマーブラシという新たな薄膜を調製し、大気中および水中において低摩擦で良好な耐摩耗性を有する親水性超薄膜を構築する。また、その超薄膜の水界面における状態を中性子反射率(NR)測定により解析し、薄膜の深さ方向の構造を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) ネットワークポリマーブラシ薄膜の調製

表面開始原子移動ラジカル重合法によりメタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)とメタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)の共重合体ブラシを調製した。引き続きビス(ジヨードエトキシエタン)により架橋反応を行い、親水性ネットワークポリマーブラシ薄膜を得た(Fig. 1)。基板にはシリコン及び石英を用いた。

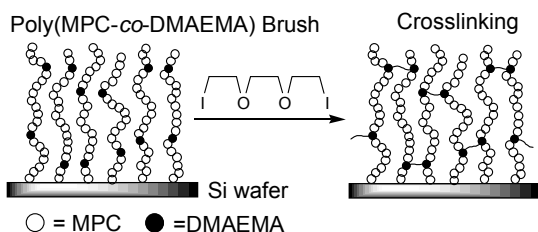


Fig. 1. 親水性ネットワークブラシ薄膜の概念図

(2) 摩擦試験

直線摺動型摩擦試験機を用いて湿潤条件下で摩擦係数の経時変化を観察した。直径 1 cm のスガラス球をプローブとしてポリマーブラ

シの摩擦試験を大気中および水中にて行った。(Fig. 2) 垂直荷重は0.49 Nまたは0.20 N、振幅20 mm、摩擦速度90 mm/minにて大気中、湿潤大気中、水中にてそれぞれ測定した。

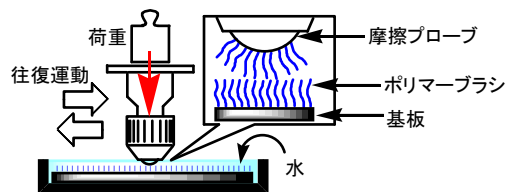


Fig.2 直線摺動型摩擦試験機によるポリマーブラシ表面の動摩擦係数の評価

(3) ポリマーブラシ薄膜のNR測定による水界面構造解析

水界面でのNR測定では東大物性研のMINE反射率計を用い、Fig. 3のように重水を満たしたテフロン製のトラフで重水とポリマーブラシ基板を挟み込むように接触させて測定した。基板側面から中性子ビームを入射させ、基板界面およびブラシ水界面で反射した中性子線を検出した。試料表面でビームが照射される幅footprintは50 mmになるよう入射スリットを調整した。

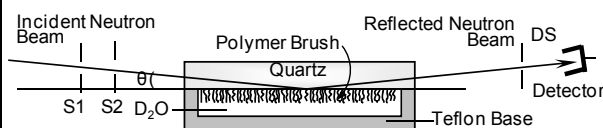


Fig. 3. 固液界面用セルを用いた親水性ポリマーブラシ/水界面における中性子反射率測定方法

4. 研究成果

(1) ネットワークポリマーブラシ薄膜の摩擦特性と耐摩耗性

MPCとDMAEMAの表面開始ランダム共重合(MPC/DMAEMA=88/12, mol/mol)により膜厚約40 nmのポリマーブラシが得られた。引き続きMPC単独重合を行うことでブロック共重合体ブラシ1を調製した。また、DMAEMAとMPCを順次重合することでジブロック共重合体ブラシ2も調製した。これらをビス(ジヨードエトキシエタン)で架橋させることで架橋点分布の異なるネットワークブラシが得られた。それぞれの構造概念図をFig. 4に示した。

Fig 4は湿潤大気中にてガラス球をブラシ基板上で往復させた時の摩擦回数と動摩擦係数の変化を示している。垂直荷重0.49 N (接触面圧138 MPa) 条件で架橋反応前のブラシ薄膜(a)では約40回の摩擦で動摩擦係数が上昇し、この時点で薄膜の剥離が観察されたのに対し、ランダム架橋ブラシ(b)は180回以上の往復摩

擦後も一定の動摩擦係数を示し、摩耗痕は残るものの完全にブラシ薄膜が破壊されることはなかった。

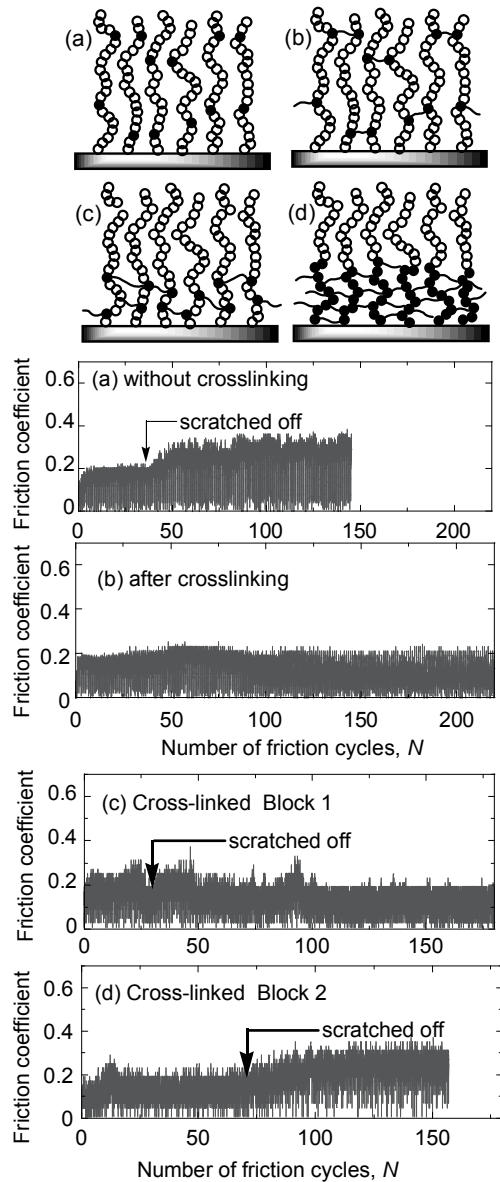


Fig. 4 各種ネットワークブラシの動摩擦係数の時間変化：poly(MPC)-ran-poly(DMAEMA) brush (a), cross-linked poly(MPC)-ran-poly(DMAEMA) brush (b), cross-linked [poly(MPC)-ran-poly(DMAEMA)]-block-poly(MPC) brush (c), cross-linked poly(DMAEMA)-block-poly(MPC) brush (d)；摩擦プローブ=ガラス球、摩擦速度 = 90 mm/min, 振幅 = 20 mm, 湿度 > 75%, 垂直荷重 = 0.49 N (8a)(b)), 0.20 N ((c)(d))

また、架橋点が基板界面に偏在しているブロック架橋型のブラシ(c)(d)の場合、最表面はpoly(MPC)ブラシが占有しているため親水性が高く試験初期の動摩擦係数は低いが、摩擦回数とともに上昇し数十回の摩擦において薄膜が剥離した。最表面に位置する耐摩耗性の

低い未架橋ホモポリマーブラシが摩耗したことをきっかけにして薄膜の摩耗が進行したのではないかと考えられる。

以上のことから親水性ブラシ内部を比較的均一に架橋することで飛躍的に耐摩耗性を向上できることが明らかとなった。

(2) 中性子反射率(NR)測定によるブラシ/水界面の構造解析

ネットワークポリマーブラシの構成物である poly(MPC) と poly(2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド) (META-Cl) について、それぞれホモポリマーブラシを調製し、水溶液中における膨潤挙動を NR 測定から解析した。両者ともに高分子電解質であることから、水溶液中の塩濃度依存性について詳しく検討した。

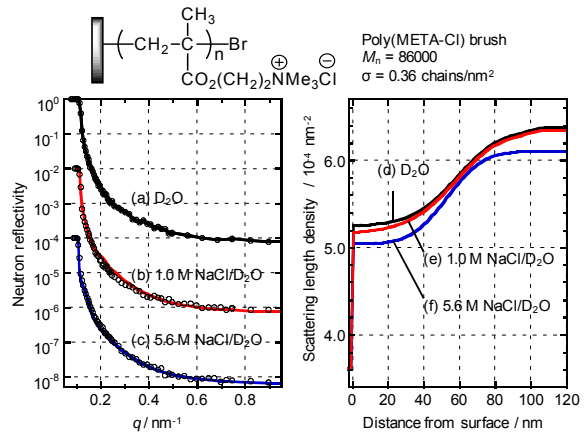


Fig. 5 poly(META-Cl)ブラシの重水(a)および 1.0 M NaCl/D₂O (b)、5.6 M NaCl/D₂O 界面における NR 曲線および対応する中性子散乱長密度分布(d)-(e)。散乱ベクトル $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 。波長 $\lambda = 0.88 \text{ nm}$ 。

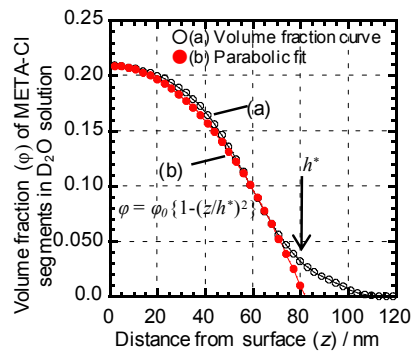


Fig. 6 poly(META-Cl)ブラシの重水界面における体積分率と parabolic 関数によるフィッティング曲線

Fig. 5はpoly(META-Cl)ブラシ/重水および NaCl重水溶液界面におけるNR曲線と基板表面から垂直方向の中性子散乱長密度(SLD)分布である。中性子SLD曲線から重水界面におけるポリマー体積分率 $\Phi(z)$ を以下のような

parabolic関数(1)式でフィッティングした。

$$\Phi(z) = \Phi_{\text{poly}}(z) = \Phi_0 \{ (1 - (z/h)^2)^\alpha \} \quad (z < z_E) \quad (1)$$

ここで、 Φ_0 はブラシ/基板界面におけるポリマーの体積分率、 h はブラシのcutoff膜厚、 z_E は体積分率曲線の変曲点に相当する位置、 M と β は $z = z_E$ における境界条件を満たす定数である。指数 α は良溶媒中で膨潤したブラシでは $\alpha = 1$ である。Fig.6はFig.5(d)のSLD曲線に対応するMETA-Clの体積分率曲線である。ここから得られる h 値を膨潤膜厚と見なすと、このブラシの重水中での膜厚は83 nmとなる。このポリマーは数平均分子量が86000なので、繰り返し単位のメチレン間距離を0.25 nmと仮定すれば、ブラシの主鎖は基板から垂直方向に伸びきり鎖に近いコンホメーションをとっていることになる。これは膨潤ブラシ薄膜内部の高分子濃度が極めて高く、高い浸透圧が発生していることに起因する。

Fig.5(e)に示すように1.0 M NaCl水溶液中のブラシ鎖は重水中に比べ若干の変化は認められるが、収縮することなく重水中と同じように伸長した構造をしていた。NaCl濃度が5.6 Mまで上昇するとブラシ鎖の収縮が明らかに観測された。poly(META-Cl)の分子量とグラフト密度、膨潤膜厚から計算したブラシ内部のアンモニウム塩濃度は3.1 Mであり、水溶液側の塩濃度が低い場合は水和したイオンがブラシ層に浸透できず電解質ブラシの収縮が生じないことを示している。

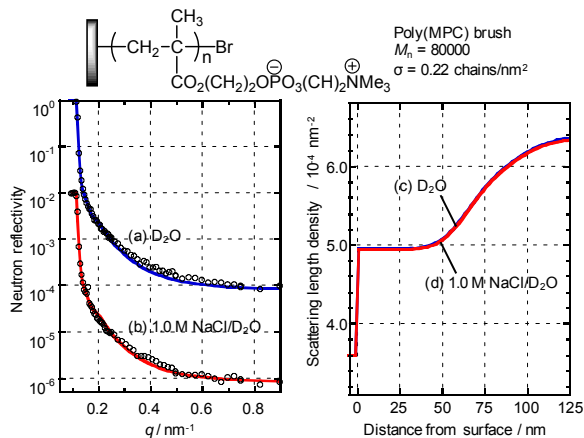


Fig. 7. poly(MPC)ブラシの重水(a)および1.0 M NaCl/D₂O (b)界面におけるNR曲線および対応する中性子散乱長密度分布(c)-(d)

一方、双性イオン型のpoly(MPC)ブラシはNaCl重水溶液中でも膨潤構造に変化は認められなかった。Fig. 7に示したように重水界面と1.0 M NaCl重水溶液界面における反射率曲線はほぼ一致し、SLD曲線から求められる膜厚に変化は認められなかった。つまり、poly(MPC)ブラシ鎖は塩存在下でも収縮せず、ほぼ伸びきり鎖の状態を維持していた。poly(MPC)およびpoly(MPC)グラフト化シリカ微粒子水

溶液の動的光散乱測定を行ったところ、やはり、PMPC分子鎖の拡がり塩濃度に依存せず、一定であることが見出された。これはホスホリルコリン基間の静電相互作用が極めて弱く、特異な水和構造を有しているためと考えられ、MPCが極めて特異な電解質であると言える。

(3) まとめ

本研究では新たに設計したネットワーク型ポリマーブラシが優れたトライボロジー特性を示すことを明らかにした。しかし、耐摩耗性が向上した本質的な理由について十分な考察を行うだけのデータを収集するには至らなかった。大きな垂直荷重と強いせん断応力が加わる摩擦環境下においてポリマーブラシ薄膜に生じる物理的・化学的变化をリアルタイムで分析できるような、新たな分光学的解析手法が必要である。

また、高分子電解質ブラシは生物の関節などにも存在する構造であり、優れたバイオインターフェースとして関心が持たれている。本研究においてNR測定により単独重合体ブラシについては水界面構造解析を実施することができたが、ネットワーク型高分子電解質ブラシの内部構造が周囲媒体の塩強度により受ける影響について検討するには至らなかった。

以上のように本研究を通して明らかとなった課題については、今後の研究で検討したいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

- (1) Y. Terayama, M. Kobayashi, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, "Structural Characterization of Surface-grafted Poly (Vinyl Alcohol) on Silicon Wafer", Trans. MRS-J. 2007,32, 259-262. 査読有
- (2) M. Kobayashi, Y. Terayama, N. Hosaka, M. Kaido, A. Suzuki, N. Yamada, N. Torikai, K. Ishihara, A. Takahara, "Friction Behavior of High-density Poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) Brush in Aqueous Media", Soft Matter 2007, 3, 740-746. 査読有
- (3) Y. Terayama, M. Kobayashi, A. Takahara, "Preparation and Surface Properties of Poly(vinyl alcohol) Brush", Chem. Lett. 2007, 36, 1280-1281. 査読有
- (4) 小林元康, 王哲, 寺山友規, 山口央基, 高原淳, "ポリマーブラシ固定化表面の調製とそのトライボロジー特性", 九州大学中央分析センター報告 2007, 25, 40-46. 査読無
- (5) M. Kobayashi, T. Yamaguchi, Y. Terayama, Zhe Wang, M. Kaido, A. Suzuki, A. Takahara, "Surface

and Interface Structure and Tribological Properties of Hydrophilic Polymer Brushes" Nihon Reorji Gakkaishi, 2008, 36(2), 107-112. 査読有

(6) 小林元康, 海道昌孝, 鈴木厚, 石原一彦, 高原淳, "超親水性ポリマーブラシ表面の潤滑特性", トライボロジスト 2008, 53(6), 9-14. 査読無

(7) Y. Matsuda, M. Kobayashi, M. Annaka, K. Ishihara, A. Takahara, "Dimensions of Free Linear Polymer and Polymer Immobilized on Silica Nano Particles of a Zwitter Ionic Polymer in Aqueous Solutions with Various Ionic Strengths", Langmuir 2008, 24(16) 8772-8778. 査読有

(8) H. Yamaguchi, K. Honda, M. Kobayashi, M. Morita, H. Masunaga, O. Sakata, S. Sasaki, A. Takahara, "Molecular Aggregation States of Surface-grafted Poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} Thin Film Analyzed by Grazing Incidence X-ray Diffraction", Polym. J. 2008, 40(9), 854-860. 査読有

(9) H. Yamaguchi, Y. Terayama, K. Honda, M. Kobayashi, O. Sakata, M. Takata, S. Sasaki, N. Torikai, M. Hino, K. Ishihara, A. Takahara, "Characterization of the Interface Structure of Hydrophilic and Hydrophobic Polymer Brushes by Neutron Beam and Synchrotron Radiation", Trans. MRS-J. 2008, 33(3), 573-577. 査読有

(10) K. Honda, H. Yamaguchi, T. Kimura, Y. Terayama, M. Kobayashi, M. Morita, H. Masunaga, S. Sasaki, O. Sakata, N. Torikai, K. Ishihara, A. Takahara, "Precise design of surface nanotexture and surface chemistry of fluoropolymers", Composit Interface, 2008, accepted. 査読有

(11) M. Kobayashi, H. Yamaguchi, Y. Terayama, Z. Wang, K. Ishihara, M. Hino, A. Takahara, "Structure and Surface Properties of High-density Polyelectrolyte Brushes at the Interface of Aqueous Solution", Macromol. Symp. 2008, accepted. 査読有

[学会発表] (計 20 件)

(1) 2007/04/25-26 第 15 回複合材料界面シンポジウム (京都工芸繊維大学), "高分子電解質ブラシのマイクロおよびマクロ摩擦特性解析", 小林元康, 王哲, 石原一彦, 高原淳

(2) 2007/5/28-30 トライボロジー会議 2007 春東京 (国立オリンピック記念青少年総合センター), "高密度にグラフトした電解質ポリマーブラシ表面の摩擦特性", 小林元康, 王哲, 松田靖弘, 石原一彦, 海道昌孝, 鈴木厚, 高原淳

(3) 2007/5/29-31 第 56 回高分子学会年次大会 (京都国際会議場), "高分子電解質ブラシの水中之での摩擦特性に及ぼす塩濃度の影響", 小林元康・Wang Zhe・石原一彦・高原淳

(4) 2007/6/10-11 第 45 回高分子材料自由討論会 (唐津シーサイドホテル), "高密度グラフト化電解質ポリマーの水界面における構造と表面摩擦特性", 小林元康, 王哲, 松田靖弘, 石原一彦, 高原

淳

(5) 2007/9/19-21 第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学), "超親水性ポリマーゲル薄膜の固定化による水潤滑表面の構築", 小林元康, 松田靖弘, 王哲, 鈴木厚, 海道昌孝, 石原一彦, 高原淳 Oral

(6) 2007/9/19-21 第 56 回高分子討論会 (名古屋工業大学), "中性子反射率による表面グラフト化高分子電解質の固液界面構造評価", 小林元康, 穂坂直, 松田靖弘, 鳥飼直也, 日野正裕, 石原一彦, 高原淳

(7) 2007/9/26-28 トライボロジー会議 2007 秋 佐賀 (佐賀大学), "生体模擬環境下における高分子電解質ブラシのトライボロジー特性", 小林元康, 松田靖弘, 鈴木厚, 海道昌孝, 石原一彦, 高原淳

(8) 2007/11/1-3 第 55 回レオロジー学会 (金沢大学), "部分架橋構造を有する高分子電解質ブラシ薄膜の摩擦摩耗特性", 小林元康, 松田靖弘, 鈴木厚, 海道昌孝, 石原一彦, 高原淳

(9) 2007/11/27-28 日本中性子科学会第 7 回年会 (九州大学), "表面グラフト化電解質ブラシの固液界面構造のイオン強度依存性", 小林元康, 寺山友規, 穂坂直, 鳥飼直也, 日野正裕, 石原一彦, 高原淳

(10) 2007/12/4-7 The 10th Pacific Polymer Conference (International Conference Center Kobe), "Enhancement of wear resistance in hydrophilic cross-linked polyelectrolyte brushes under a wet condition.", M. Kobayashi, Y. Matsuda, A. Suzuki, M. Kaido, K. Ishihara, A. Takahara, Oral

(11) 2007/12/8-9 MRS-J (日本大学駿河台キャンパス), "中性子反射率測定による水界面における高分子電解質ブラシの構造解析", 小林元康, 穂坂直, 寺山友規, 松田靖弘, 鳥飼直也, 日野正裕, 石原一彦, 高原淳

(12) 2008/5/12-14 トライボロジー会議 2008 春東京 (国立オリンピック記念青少年総合センター), "高分子電解質ゲルブラシからなるナノ薄膜表面のトライボロジー特性", 小林元康, 海道昌孝, 鈴木厚, 石原一彦, 高原淳

(13) 2008/5/28-30 第 57 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜), "高分子電解質ブラシのグラフト密度およびイオン強度が分子鎖形態に及ぼす影響", 小林元康, 寺山友規, 日野正裕, 石原一彦, 高原淳

(14) 2008/6/18-20 繊維学会年次大会 (タワーホール船堀), "架橋型高分子電解質ブラシ超薄膜の耐摩耗特性", 小林元康, 石原一彦, 高原淳

(15) 2008/8/17-21 American Chemical Society 236th National Meeting (Philadelphia, PA, USA), "Characterization of Polyelectrolyte Brushes Immobilized on Si-Wafer Prepared by Controlled Radical Polymerization", M. Kobayashi, Y. Terayama, M. Kikuchi, M. Hino, K. Ishihara, A. Takahara

(16) 2008/09/7-9 コロイド界面学会 (九州大学六本松キャンパス), "高分子電解質ブラシの水界面における分子鎖凝集状態と摩擦特性", 小林元康, 鳥飼直也, 日野正裕, 石原一彦, 高原淳

(17) 2008/9/24-26 第 57 回高分子討論会 (大阪市立大学), “架橋構造の異なる高分子電解質ゲル薄膜の摩擦特性解析”, 小林元康、高原淳、海道昌孝、鈴木厚、石原一彦

(18) 2008/10/6-8 レオロジー学会 (新潟・朱鷺メッセ), “湿潤条件下における高分子電解質ブラシ表面の摩擦摩耗特性”, 小林元康、高原 淳、海道昌孝、鈴木 厚、石原一彦

(19) 2008/12/3-5 2nd International Conference on Advanced Tribology 2008 (Singapore, Furuma Hotel), “Tribological Behavior of High-density Polymer Brushes Prepared by "Grafting-from" Method”, M. Kobayashi, M. Kaido, A. Suzuki, K. Ishihara, A. Takahara

(20) 2008/12/9-13 IUMRS 2008 (Nagoya International Conference Center), “Swollen Structure of High-density Polyelectrolyte Brushes in Salt Solution by Neutron Reflectivity”, M. Kobayashi, Y. Terayama, M. Hino, K. Ishihara, A. Takahara

[図書] (計 4 件)

(1) 小林元康, 高原淳, “自己組織化ナノマテリアル 第 4 章 9 項 高分子ナノ界面-ポリマーブラシを中心に”, フロンティア出版 (2007) pp180-185

(2) M. Kobayashi, H. Ishida, M. Kaido, A. Suzuki, A. Takahara, "Frictional Properties of Organosilane Monolayers and High-Density Polymer Brushes", Chapter 5 in G. Biresaw, K. L. Mittal Eds. "Surfactants in Tribology", CRC Press (2008) pp89-110.

(3) 小林元康、古賀智之、高原淳, “ぬれと (超) 撥水、(超) 親水技術、そのコントロール 第 4 章 第 2 節 (6) 医用材料の親水化処理”, 技術情報協会 (2007) pp461-468,

(4) M. Kobayashi, Z. Wang, Y. Matsuda, M. Kaido, A. Suzuki, A. Takahara, “Tribological Behavior of Polymer Brush Prepared by the "Grafting-from" Method", in S. S. Kumar Ed. "Polymer Tribology", Imperial College Press, (2009), pp582-602.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :

種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計◇件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ

<http://takahara.ifoc.kyushu-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林元康 (Kobayashi Motoyasu)
九州大学・先導物質化学研究所・助教
研究者番号 : 5 0 3 2 3 1 7 6

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし