

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02056

研究課題名（和文）ナノ厚さゲル薄膜の摩擦計測と内部構造のその場観測による水和潤滑メカニズムの解明

研究課題名（英文）Elucidation of hydration lubrication mechanism by friction measurement and in-situ observation of internal structure of nanometer-thick gel thin films

研究代表者

伊藤 伸太郎（Itoh, Shintaro）

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50377826

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：ナノ厚さゲル薄膜の潤滑メカニズム解明を目的として、nmオーダーのせん断すき間を精密に計測・制御し、せん断力、荷重、接触面積を同時計測できるナノ摩擦計測法を確立した。ゲル薄膜にはグラフト重合したMPCポリマーを水和させたものを用いた。構築した計測法を用いて、ずり粘弾性と摩擦特性の同時計測を達成し、両者に密な相関があること、低摩擦が実現される二つのすき間領域が存在することを発見した。より詳細なメカニズムの解明に向けて、ナノ摩擦計測と同時に誘電緩和計測を実現する測定系を構築し、誘電緩和スペクトルの測定に成功した。またX線反射率測定により、摩擦特性と薄膜のナノ構造に相関があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、ゲル薄膜を用いた新しい潤滑技術を確立するための学術的基盤となるものである。ゲル薄膜を構成する分子構造の最適設計により力学物性とナノ構造を制御できれば、従来技術では摩擦係数が0.1以上となる境界潤滑状態において、流体潤滑と同等の低摩擦係数0.01を実現できる可能性がある。この技術が確立されれば、機械システムの耐久性と省エネ性能を画期的に向上させることができる。

研究成果の概要（英文）：To elucidate the mechanism of lubricity of nano-thick gel thin films, a nano-friction measurement method was established to precisely measure and control the shear gap of tens to hundreds of nm and to simultaneously measure shear force, load, and contact area. The gel thin film was made of grafted and hydrated MPC polymers. Using the measurement method developed in this study, simultaneous measurement of shear viscoelasticity and friction properties was achieved, and it was found that there is a close correlation between the two and that there are two clearance regions where low friction is realized. To elucidate the mechanism in more detail, we constructed a measurement system that enables nano-friction measurement and dielectric relaxation measurement at the same time, and succeeded in measuring dielectric relaxation spectra. We also found that there is a correlation between the friction properties and the nanostructure of the thin film by X-ray reflectivity measurement.

研究分野：ナノトライボロジー

キーワード：ナノトライボロジー ナノレオロジー ポリマーブラシ 水和潤滑

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

生体関節では 0.01 オーダの極めて低い摩擦係数が達成される。これはゲル状物質の表面に共通してみられる潤滑機構であり、水和潤滑とよばれる(J. Klein, Friction, 1, 1, 2013)。Gong らは人工的に合成したゲルについても生体関節と同程度の低摩擦が実現されることを明らかにした(J. P. Gong, Soft matter, 2, 544, 2006)。この結果は水和潤滑が工学的に応用できる可能性を示している。ただしゲルは柔らかいため機械部品の材料としての汎用性は低い。一方、生体適合性材料として開発された MPC ポリマー (MPC: 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) を人工関節の摺動部にコーティングしたところ、水和潤滑の効果によって大幅な摩擦係数の低下(摩擦係数 0.01 オーダ)が達成された(T. Moro et al., Nature materials, 3, 829, 2004 など)。MPC ポリマーの膜厚は数百 nm であり、このようなゲル薄膜のコーティングを用いれば、任意の材料の表面に水和潤滑効果を付与できる。ただしナノ厚さのゲル薄膜が発現する水和潤滑メカニズムは未解明である。

摩擦係数は「摩擦力÷荷重」で定義される。すなわち低摩擦係数 0.01 オーダを実現するコーティング材には「摩擦力≪耐荷重」という力学的異方性が求められる。そのメカニズムとしてよく知られているのは、グラファイトのように層構造をもつことである。層間すべりによってせん断方向には柔らかく変形し、一方で荷重方向には破断しにくいいため耐荷重性がある。さらにフッ素樹脂(PTFE)の場合は、結晶化したミクロ領域に層構造をもつと同時に、化学的に不活性なフッ素表面をもつため低摩擦係数が実現される。水和潤滑を発現するゲル薄膜は、グラファイトのような層構造はもたず、化学的に不活性な材料に限定されない。そのため既知のメカニズムとは異なり、ゲル薄膜特有のメカニズムにより力学的異方性が達成されていると考えられるが、未解明である。

### 2. 研究の目的

ナノ厚さゲル薄膜が発現する水和潤滑メカニズムの解明を目的とした。そのために、膜の力学物性、摩擦特性、構造の三者の相関をあきらかにすることがブレイクスルーになると考えた。そこで以下の3つを実現することとした。

- (1) 力学特性(ずり粘弾性)と摩擦特性を同時計測できるナノ摩擦計測法の確立
- (2) ナノ摩擦計測と誘電緩和スペクトルの同時計測法の確立
- (3) 放射 X 線反射率測定による薄膜のナノ構造解析と摩擦特性との相関解明

### 3. 研究の方法

表面開始グラフト重合によりブラシ状のゲル薄膜を作成した。水和時における膜厚は数百 nm オーダである。水和高分子としては MPC ポリマーを用い、これに超純水を滴下して水和させた。研究目的で挙げた(1)~(3)について、以下の方法を提案し実験的に検証した。

- (1) 力学特性(ずり粘弾性)と摩擦特性を同時計測できるナノ摩擦計測法の確立

申請者は従来研究において、先球光ファイバーをプローブとして利用した独自のナノ力学計測法を確立した。本法は Fiber wobbling method (FWM) とよぶ。FWM はせん断すき間を 0.1 nm オーダの精度で制御し、0.1 nN の高感度なせん断力測定が可能である。従来の FWM はせん断力測定のみで、その応用はずり粘弾性計測が主であった。ファイバ・ブラッグ・グレーティング (FBG) センサの原理を応用して FWM に荷重測定系を付与し、摩擦特性の測定を可能とした。荷重の測定精度は 1mN オーダであることを実験的に確認した。またすき間測定のための観測系を構築し、微小プローブ先端と基板とのすき間分布で形成されるニュートンリングの観測に成功した。ただし、光干渉を用いてせん断すき間を定量化するためには、ゲル薄膜の光学特性が既知である必要がある。水で膨潤したゲル薄膜の内部においては密度が均一でないために光学特性は予測困難である。そこでゲル薄膜が存在しない領域を部分的に形成し、高精度なすき間測定を実現することとした。具体的には、プローブが接触する領域(直径 10 μm 程度の円形状)にのみゲル薄膜を形成する手法を確立した。これによりプローブ先端のしゅう動による摩擦特性の測定と同時に、ゲル薄膜が存在しない領域で形成されるニュートンリングの半径からすき間を測定することに成功した。すき間の測定精度は約 5nm であった。またニュートンリングの観察画像からリアルタイムですき間を同定する画像処理プログラムを開発した。以上の様に、ゲル薄膜を介在させた数十から数百 nm のせん断すき間を精密に計測・制御し、せん断力、荷重、接触面積を同時計測できるナノ摩擦計測法を確立した。

- (2) ナノ摩擦計測と誘電緩和スペクトルの同時計測法の確立

ナノ摩擦特性計測と同時に、ゲル薄膜の誘電緩和スペクトルを測定するために、プローブ表面および試料を滴下する基板表面に導電膜を成膜した。これらを電極として利用して、せん断されるゲル薄膜のインピーダンスを測定可能とした。ただし汎用のインピーダンスアナライザではナノ厚さのサンプルの測定が困難であったため、ロックインアンプを用いた同期検波による高感度計測を実現した。また誘電緩和スペクトルの測定には数分程度の測定時間が必要であった。その間にナノすき間を一定に保持するフィードバック制御系も開発した。力学物性と誘電緩和現象の相関については未解明な点が多い。そのためナノ摩擦特性の測定だけでなく、汎用の誘電緩和測定用電極を応用して、液体サンプルの誘電緩和スペクトルの温度依存性計測に成功した。

- (3) 放射 X 線反射率測定による薄膜のナノ構造解析と摩擦特性との相関解明

先行研究において、摩擦により水和したゲル状のブラシ膜から脱離したポリマー（浮遊ポリマー）が潤滑に寄与する可能性が示唆された。このことから浮遊ポリマーの水溶液を潤滑液として適用すれば、ゲル薄膜の潤滑性の向上が期待できると考えた。そこで浮遊ポリマーを含んだ潤滑液として MPC ポリマー水溶液を用い、ピンオンディスク型摩擦試験により摩擦係数を測定した。浮遊ポリマーが潤滑に寄与するとすれば、ブラシ状の膜に物理的に吸着した層を形成し、ゲル薄膜が 2 層構造となっていることが想定された。そこで X 線反射率 (XRR) 測定により、膜のナノ構造解析を試みた。ただし XRR は液中測定が困難である。そのためゲル膜は乾燥状態で測定することとした。水分を含まないために、XRR の測定結果として得られる膜厚や密度は、潤滑時とは異なるものの、吸着層構造は明らかにできると考えた。また浮遊ポリマーとブラシ膜は同種の化学構造であり、いずれも膜厚はナノメートルオーダーであるため、高輝度な X 線を用いた高分解能な測定が求められた。そこで放射 X 線（あいちシンクロトロンセンター）を用いることとした。さらに摩擦による構造の変化を測定することとした。摩擦した領域を正確に XRR 測定するために、XRR 測定系に搭載できる摩擦試験器を独自開発した。

#### 4. 研究成果

研究目的で挙げた(1)～(3)についてそれぞれ以下の成果を得た。

##### (1) 力学特性（ずり粘弾性）と摩擦特性を同時計測できるナノ摩擦計測法の確立

FWM を用いて高い潤滑性をもつ水和ポリマーブラシ薄膜を対象とし、ずり粘弾性のすき間依存性と摩擦特性の相関解明を試みた。ポリマーブラシ膜は一端が基板に固定された高分子であり、水和した状態では基板からの距離に依存して密度が分布する。これが二つの面に挟まれてしゅう動される（擦り合わされる）と、その面間のすき間に顕著に依存した力学物性（ずり粘弾性）をもつことが想定されるが、これまでにずり粘弾性と摩擦特性との相関は明らかにされていない。FWM を用いたずり粘弾性測定結果から、見かけの損失正接のすき間依存性を検証したところ、5 つの特徴的なすき間領域に分類できることが明らかとなった。これらの領域の区分は、ブラシ膜に含まれる水分量に依存すると考えられる。FWM 測定結果から摩擦係数を試算した。5 つのすき間領域のうち、ブラシ膜に水が十分に含まれる領域と、ブラシ膜に保持されていた水がほぼ排出される領域の 2 つの領域において、特に低摩擦係数であることが明らかとなった。前者においてはブラシ膜の柔軟性が、後者においては摩擦界面に存在する水が潤滑性に寄与すると推察される。本結果は、すき間に依存して異なる潤滑機構があることを示唆しており、ゲル膜を用いた潤滑設計に基盤的な知見となるものである。

##### (2) ナノ摩擦計測と誘電緩和スペクトルの同時計測法の確立

粘度の支配因子として、分子量と極性の二つがある。粘度と誘電緩和スペクトルそれぞれの温度依存性を測定することにより、両者の切り分けが可能であることを示した。とくに分子量が小さく、相対的に極性の寄与が大きくなると、極性相互作用による構造化が粘性に支配的に寄与することを明らかにした。さらに、同じ分子構造であれば分子量に対する極性基の割合と構造した体積の関係がほぼ線形関係であることを明らかにした。

##### (3) 放射 X 線反射率測定による薄膜のナノ構造解析と摩擦特性との相関解明

水の場合に比べて、浮遊ポリマーのみ、もしくはブラシ膜のみでも摩擦係数は低下したが、浮遊ポリマーとブラシ膜の組み合わせが最も低摩擦係数（0.02-0.03）であった。さらに浮遊ポリマーの濃度が高いほど低摩擦になる傾向が明らかになった。この結果は化学吸着層（ブラシ膜）だけでなく物理吸着層も潤滑性に寄与することを示しており、ゲル薄膜が層構造を形成していることが想定された。これを検証するために XRR 測定を実施し、浮遊ポリマーの潤滑液に浸漬したゲル薄膜は密度の異なる 3 層で構成されることが明らかとなった。一方、浮遊ポリマーに浸漬しないブラシ膜のみ場合は、密度の異なる 2 層で構成され、2 層目の密度は 1 層目に比べて 1/2 程度であった。潤滑液に浸漬した試料の 2 層目と 3 層目の密度は、これと比べても 2 倍程度であった。これらの結果から浮遊ポリマーがブラシ膜表面に吸着し、密度の高い 2 層目と 3 層目を形成したと考えられる。

開発した摩擦試験器を用いて摩擦係数を測定し、その直後のゲル膜を XRR 測定した。しゅう動時にはゲル膜を水で膨潤させる必要がある。そこで浮遊ポリマーを含まない純水を滴下して摩擦試験を行い、摩擦直後に乾燥空気をしゅう動面に吹きかけて水を蒸発させ、XRR 測定を実施した。潤滑液に水を用いることで、浮遊ポリマーの再吸着の影響を排除し、しゅう動に伴う層構造の変化を測定できると考えた。しゅう動回数に伴う膜厚、密度、摩擦係数の変化を測定した。しゅう動によって、3 層目の膜厚および密度が減少したが、摩擦係数は、約 0.0039 を維持した。またポリマーブラシ膜のみ場合は 100 回以上のしゅう動において、2 層目が消失し摩擦係数は約 0.0056 であった。これらの結果から、浮遊ポリマーによって形成された 2 層目が存在することにより、潤滑性の向上が達成されたと考えられる。

以上のように、ゲル薄膜の潤滑においては、力学物性（ずり粘弾性）と浮遊ポリマーの介在が支配的に寄与することが明らかとなった。また誘電緩和スペクトルと粘弾性の同時計測により、力学物性と化学構造の相関を検証するフレームワークを確立した。今後は、確立した計測法を用いて、分子構造を体系的に変化させた測定を実施することにより、ゲル薄膜の潤滑設計に寄与する基盤的な知見が得られると期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 伊藤伸太郎, 廣岡千鶴, 望月恭介, 福澤健二, 張賀東, 東直輝
2. 発表標題 表面開始グラフト重合により作成したナノ厚さ水和ポリマーブラシ膜の境界潤滑特性（膜厚と面圧に対する依存性）
3. 学会等名 日本機械学会2021年度年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤伸太郎, 青木亮介, 福澤健二, 東直輝, 張賀東
2. 発表標題 ナノすき間でせん断される高分子添加潤滑油粘度のずり速度依存性
3. 学会等名 トライボロジー会議2021 秋 松江
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 勝野翔太郎, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 東直輝, 張賀東
2. 発表標題 ナノすき間でせん断される潤滑油のずり粘弾性と誘電緩和の同時計測
3. 学会等名 IIP2022 情報・知能・精密機器部門（IIP部門）講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林 楓昌, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 張賀東, 東直輝
2. 発表標題 パターンニングした水和ポリマーブラシ膜のせん断時における粘弾性と膜厚の同時計測
3. 学会等名 IIP2021 情報・知能・精密機器部門（IIP部門）講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林 楓昌, 伊藤 伸太郎, 福澤 健二, 張 賀東, 東 直輝
2. 発表標題 ナノ厚さリン脂質ポリマーブラシ膜のずり粘弾性定量化に向けた光干渉縞計測によるせん断すき間同定法
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣岡 千鶴, 伊藤 伸太郎, 福澤 健二, 張 賀東, 東 直輝
2. 発表標題 表面開始グラフト重合により作成したリン脂質ポリマーブラシ膜の水和状態における摩擦特性（水中に浮遊したポリマーの影響）
3. 学会等名 日本機械学会2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 内田恭輔, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 東直輝, 張賀東
2. 発表標題 誘電緩和スペクトルとずり粘度の温度依存性計測による分子構造と粘度の相関解明
3. 学会等名 IIP2023 情報・知能・精密機器部門（IIP部門）講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野末拓海, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 東直輝, 張賀東
2. 発表標題 環境温度変化による位置変動を抑制したナノレオロジー計測用温度制御ステージの開発
3. 学会等名 IIP2023 情報・知能・精密機器部門（IIP部門）講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 望月恭介, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 東直輝, 張賀東
2. 発表標題 X 線反射率法を用いた水和ポリマー境界膜の摩擦特性に対する浮遊ポリマーの影響解明
3. 学会等名 IIP2023 情報・知能・精密機器部門 (IIP部門) 講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 林楓昌, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 東直輝, 張賀東
2. 発表標題 水和ポリマーブラシ膜のずり粘弾性とその摩擦特性に及ぼす影響の解明
3. 学会等名 IIP2023 情報・知能・精密機器部門 (IIP部門) 講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内田恭輔, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 東直輝, 張賀東
2. 発表標題 粘度と誘電緩和スペクトルの相関関係に基づくナノ閉じ込め粘度上昇メカニズム解明の試み
3. 学会等名 トライボロジー会議2022 秋
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kiyosuke Uchida, Shintaro Itoh, Kohei aratani, Kenji Fukuzawa, Naoki Azuma, Hedong Zhang
2. 発表標題 Dependence of lubricant viscosity on molecular structure revealed by measuring temperature dependence of dielectric relaxation
3. 学会等名 2022 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kyosuke Mochizuki, Shintaro Itoh, Kenji Fukuzawa, Naoki Azuma, Hedong Zhang
2. 発表標題 Boundary Lubrication Properties of Nanometer-Thick Hydrated Polymer Brush Films and Layer Structure Analysis of the Films by X-ray Reflectometry
3. 学会等名 2022 JSME-IIP/ASME-ISPS Joint Conference on Micromechatronics for Information and Precision Equipment (MIPE2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ling fengchang, Shintaro Itoh, Kenji Fukuzawa, Naoki Azuma, Hedong Zhang
2. 発表標題 Gap Dependence Measurement of Shear Viscoelasticity of Nanometer-thick Hydrated MPC Polymer Brush film
3. 学会等名 7th World Tribology Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 林楓昌, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 東直輝, 張賀東
2. 発表標題 水和ポリマーブラシ膜のせん断すき間に依存した動的ずり粘弾性
3. 学会等名 トライボロジー会議2022 春
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------