

令和 5 年 6 月 28 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04249

研究課題名(和文)自己修復性濃厚ポリマーブラシの界面特性解析手法の開拓と実用系への展開

研究課題名(英文)Development of analytical method of interfacial properties of self healing concentrated polymer brushes and their expansion to practical systems

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：2015年のパリ協定やSDGs策定を背景として循環型社会への移行が進む中、資源の乏しい日本では高効率かつ長寿命なプロセス開発を可能とする低摩擦な潤滑剤の開発は不可避の課題である。本研究では低摩擦潤滑材である濃厚ポリマーブラシ(CPB)について、ブロックポリマーの自己偏析による基材内部からのCPB形成を行い、ポリマー構造とその界面特性について解析を行った。その結果、ポリマー鎖長の制御によってラフな対抗面における低摩擦発現やポリマー形成速度・低摩擦性を制御できることが明らかとなった。得られた結果から、自己修復性と潤滑性・耐久性を有し、実用に耐えうる潤滑系として本系の活用が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

濃厚ポリマーブラシ(CPB)は優れた潤滑性を示すことから高効率・長寿命なプロセス開発実現への寄与が期待される一方、摩耗による特性損失が本質的な課題となっていた。本研究はブロックポリマーの添加による基材内部からの自己偏析を利用したCPB形成について、ポリマー構造と表面特性の関係性について検証するとともに、実用に耐えうる潤滑界面の形成を明らかにした。本研究の結果はCPBの潤滑応用におけるポリマーの設計指針を提案するとともに、シール材や家電製品といった様々な製品の省エネ・長寿命化を可能とすることから、循環型社会構築に貢献するものと期待される。

研究成果の概要(英文)：As the transition to a recycling-oriented society progresses against the backdrop of the 2015 Paris Agreement and the formulation of the SDGs, the development of low-friction lubricants that enable the development of highly efficient and long-life processes is an inevitable issue in Japan, where resources are scarce. In this study, we analyzed the polymer structure and interfacial properties of a low-friction lubricant, concentrated polymer brush (CPB), by forming CPB from the inside of the base material through self-segregation of block polymers. The results revealed that low-friction manifestation on rough opposing surfaces and the rate of polymer formation and low-friction properties can be controlled by controlling the polymer chain length. Based on the obtained results, this system is expected to be utilized as a practical lubrication system with self-healing properties and lubricating and durable properties.

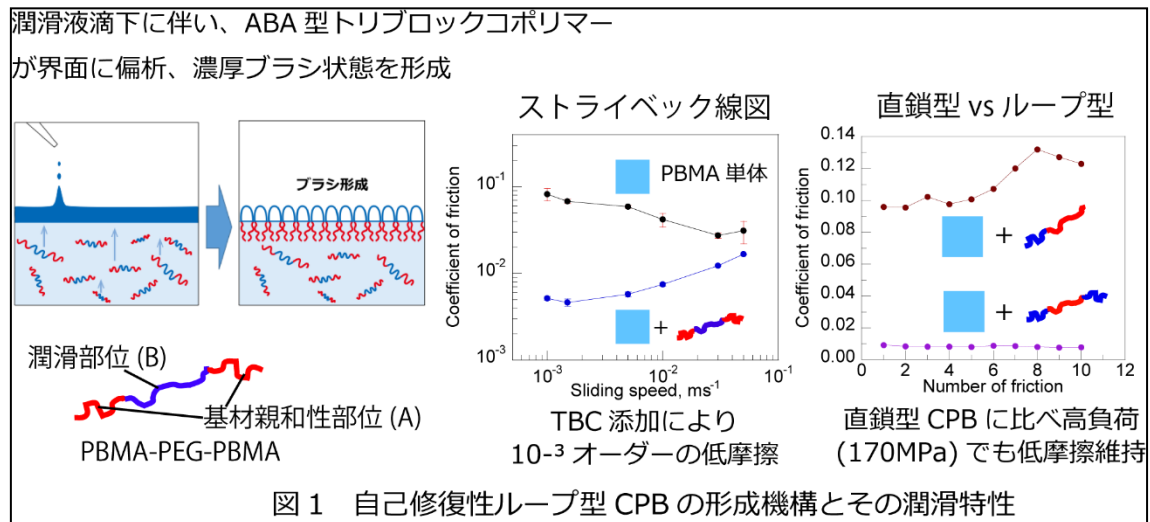
研究分野：材料化学

キーワード：ポリマーブラシ トライボロジー 自己修復

## 1. 研究開始当初の背景

2015年のパリ協定やSDGs策定を背景として消費型から循環型への社会移行が進む中、資源の乏しい日本に求められる高効率かつ長寿命なプロセス開発を可能とする低摩擦材料の開発は不可避の課題である。このような低摩擦材料開発においてダイヤモンドライクカーボン等の既存材料の設計指針の一つとして硬化化による接触面積低減が挙げられる。一方、2000年代初頭におけるポリマーブラシ(Kleinら, *Nature* 2003 ほか)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。これらのソフトマテリアルはイオン液体や潤滑油との複合(Bieleckiら *Tribol. Lett.*, 2013 など)により高温・真空・長時間利用といった産業応用を前提とする条件への適応は進んできている一方、その柔軟性ゆえに対向面によるアブレーション摩擦によって低摩擦特性が失われるため、摩擦に対抗する潤滑機構を如何に導入するかが産業応用における課題となってきた。

申請者は、トリブロックポリマーの界面偏析を利用することで優れた潤滑性を示す自己修復性ループ型CPBが形成されることを見出した(図1)。本系は基材であるポリブチルメタクリレート(PBMA)部位と、親水性かつBMAに非相溶なポリエチレングリコール(PEG)から構成されるABA型トリブロックポリマー(TBC)からなる。本系は水滴下によってPBMA基材中よりも水中ではかた安定なPEG部位のみが界面に高密度に露出するループ型CPBが得られ、低摩擦を示す。相溶性の違いによる界面偏析はジブロックポリマーにおいて報告が得られており、*inverted grafting-to*法と称される。以降、本手法で得られたCPBを*inverted*ブラシと称する。ここで、相補的なAB型ジブロックポリマーPEG-PBMAからなる直鎖型CPBは170MPaの負荷条件に耐えられず摩擦係数が1桁増大したことから、ループ型CPBの低摩擦はループ形状における低い凝着性と界面アンカーとなるPBMA部位を2つ有することによるブラシ安定性向上に起因するものと考えられ、本系の自己修復・潤滑機構解明により本質的に摩擦に耐えうる潤滑系の創製が可能と期待される



## 2. 研究の目的

本研究は具体的には鎖長の異なるPBMA-PEG-PBMAをPBMA基材内に導入し、摩擦試験による潤滑特性解析からTBC化学構造と形成するブラシの表面特性の関係性を明らかにする。さらに本系の実応用を念頭にシリコンゴムに適用することで、疎水的なシリコンゴムを活用した低摩擦な水潤滑ゴムの開発を行う。

## 3. 研究の方法

基材親和性AポリマーとしてPBMA、水潤滑性BポリマーとしてPEGを有するABA型トリブロックポリマーPBMA-PEG-PBMAを合成し、架橋部位としてトリエトキシシリルメタクリレート(TESSMA)を含むコポリマーPBMA-co-PTESMAに対して10wt%混合し、得られた混合液をガラス基板上に1200rpmでスピコートしたのち80°Cで真空加熱することによりPBMAサンプル基板を得た。続いてシリコンゴム系への適用にあたり、ポリジメチルシロキサン(PDMS)前駆体液であるKE109EとPDMS-PEGを混合し、これを100°Cで真空加熱することにより、PDMSサンプル基板を得た。

得られた各基板について摩擦試験機(Tribogear type-14)により摩擦試験を行った。摩擦試験における対抗面は円筒型ガラスディスク(GD)、またはこれにエポキシ樹脂を介して平滑ガラスシートを貼り付けた平滑ガラスディスク(SGD)を適用した。SGDとサンプル基板界面(SGD/サンプル)に潤滑液としてグリセロール90wt%水溶液を添加し、任意の荷重・すべり速度で摩擦試験を行う

ことで潤滑性を検証した。またグリセロール 90wt%水溶液の接触角経時変化や重水界面における中性子反射測定(J-PARC)により、界面に形成した CPB の表面特性解析を行った。

#### 4. 研究成果

はじめに原子移動ラジカル重合(ATRP)により PBMA-PEG-PBMA を合成した。数平均分子量 3.6k および 20k の両末端活性 PEG(HO-PEG-OH)について両末端を ATRP 開始基で修飾したのち、PBMA を ATRP により伸長することで PBMA(3.6k)-PEG(4.0k)-PBMA(3.6k) および PBMA(15k)-PEG(20k)-PBMA(15k)を合成した。ここで、カッコ内の数字は数平均分子量を示し、3.6k は 3600 を意味する。得られたトリブロックポリマーを PBMA に 10wt%添加した基板について、負荷 0.98N の条件下で SGD/サンプル基板についてグリセロール 90wt%水溶液中で摩擦試験を行い、潤滑特性を検証した。この時得られた摩擦係数のすべり速度依存性を図 2 に示す。PBMA 単体では摩擦係数が 0.03~0.1 程度であり、すべり速度減少にともない摩擦係数が増大したことから混合潤滑域にあるものと考えられる。一方、PBMA-PEG-PBMA を添加した場合には摩擦係数が  $10^{-3}$  オーダーまで低減し、最低値は 0.002 程度であった。すべり速度減少に対して摩擦係数が低減していることから、どちらの系も流体潤滑域にあるものと考えられる。この結果は親水性の PEG ポリマーが表面偏析し、グリセロール 90wt%水溶液の潤滑液膜を安定的に保持することに寄与していることを示唆している。また、PBMA(3.6k)-PEG(4.0k)-PBMA(3.6k)および PBMA(15k)-PEG(20k)-PBMA(15k)については高速度域では大きな差異は見られないものの、1.0mm/s 以下で PBMA(15k)-PEG(20k)-PBMA(15k)を添加した場合の方が低摩擦を示した。これは PBMA ポリマー鎖長の増大によって界面へのアンカリングが強化されたためと考えられる。一方、ラフな GD/サンプル基板界面において同様の測定を行ったところ、すべり速度減少に対して摩擦係数の単調減少は見られず、平滑面との潤滑域の違いが示唆された。また、PBMA(3.6k)-PEG(4.0k)-PBMA(3.6k)は摩擦係数の最低値が 0.08 程度であったのに対し、PBMA(15k)-PEG(20k)-PBMA(15k)については摩擦係数の最低値が 0.02 程度であり、長鎖 PEG の適用によりラフな対抗面に対しても低摩擦を示すことを確認した。

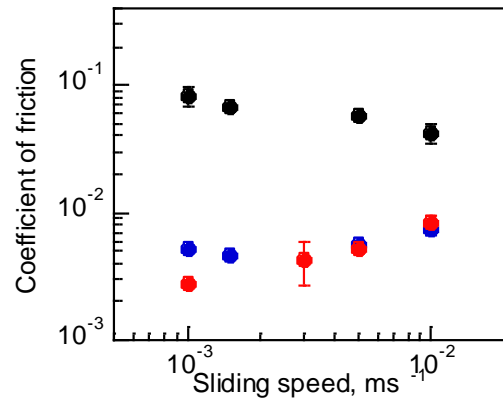


図 2 : 各サンプル摩擦係数のすべり速度依存性

続いてシリコーンゴム系で検討を行った。はじめに KE109E に PDMS(1k)-PEG(2.1k)を 1wt%添加した前駆体液について THF で希釈し、基材濃度変化に伴うブロックポリマーの拡散挙動への影響を、グリセロール 90wt%水溶液の接触角経時変化により検証した。その結果を図 3 に示す。PDMS(1k)-PEG(2.1k)を含まない PDMS 基材表面はグリセロール 90wt%添加直後は  $110^\circ$  , その後数分で接触角が低減するものの 60min 後もほとんど接触角変化がみられず、時間変化に伴う化学変化は生じていないと考えられる。一方、基材に対して無溶媒で PDMS(1k)-PEG(2.1k)を 1wt%加えた Precursor100wt%基板では添加直後から徐々に接触角が低減し、60min 後に  $50^\circ$  程度となった。この結果は、界面偏析した親水性の PEG ブラシが液滴の接触角低減による広がり、広がった液滴の固液界面への親水性 PEG ブラシの偏析が協同的に生じていることを示唆している。また、無溶媒の Precursor100wt%基板に比べ、THF により希釈した 20wt%および 10wt%サンプルについては接触角の低減速度が顕著に増大した。この結果は基材濃度減少による PDMS 基材の架橋度減少によりポリマー拡散が促進したためと考えられる。

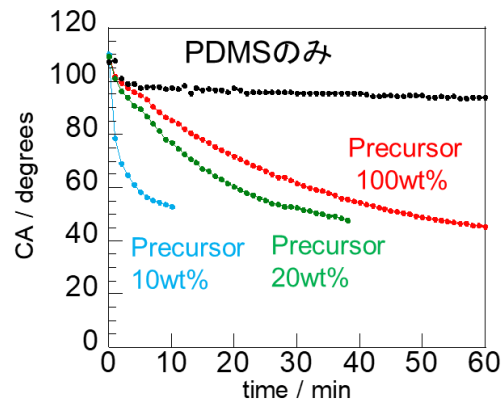


図 3 : 各サンプルのグリセロール 90wt%接触角経時変化

続いて PDMS-PEG のポリマー構造が潤滑特性にもたらす影響について検証した。まず PDMS(1k)-PEG(2.1k)および PDMS(5k)-PEG(2.1k)をそれぞれ 1wt%添加した PDMS 基材における接触角変化について図 4(a)に示す。滴下から 180min 後の接触角は PDMS(1k)-PEG(2.1k)で  $35^\circ$  , PDMS(5k)-PEG(2.1k)で  $70^\circ$  程度であった。PDMS 鎖長の増大に伴い接触角の低減量および低減速度が減少したことから、PDMS 基材との親和性増大により、基材中での拡散が抑制されたものと考えられる。一方、PDMS(1k)-PEG(5k)を添加した基板では滴下初期の接触角は PDMS(1k)-PEG(2.1k)の基板より低いものの、180min 後の接触角は  $60^\circ$  程度と相対的に高くなった。PDMS(1k)-PEG(5k)については KE109E との混合時にわずかに凝集がみられたことから、PEG 鎖長の増大による PDMS との相溶性低減が示唆される。このような PDMS との相溶性低減が最表

面へのポリマー析出や CPB 密度減少を生じることで先の接触角経時変化の挙動となったものと考えられる。一方、PDMS(5k)-PEG(2.1k)基板について重水界面での中性子反射測定を行ったところ、PEG ブラシ層の膜厚は 15 nm と算出され、PEG(2.1k)の伸び切り鎖長の 8 割程度伸長していることが示唆された。

これらの基板において負荷 0.98N で平滑ガラスを対抗面としてグリセロール 90wt%水溶液中で摩擦試験を行った。その際の摩擦係数のすべり速度依存性を図 4(b)に示す。SGD/PDMS 単体ではすべり速度の減少にともなう摩擦係数の変化はあまり見られず摩擦係数も 0.8 程度と高摩擦であった。PDMS 自体は疎水性であることを考えると本系は界面に潤滑液膜をほとんど介在しない境界潤滑域にあるものと考えられる。一方、PDMS(1k)-PEG(2.1k)および PDMS(1k)-PEG(5k)を 1wt%添加した基板ではすべり速度減少にともない摩擦係数が減少したことから、流体潤滑域にあるものと考えられる。これは先の PBMA-PEG-PBMA の系と同様、添加した PDMS(1k)-PEG(2.1k)および PDMS(1k)-PEG(5k)がグリセロール 90wt%の潤滑液膜を安定的に保持した結果と考えられる。一方、PDMS(5k)-PEG(2.1k)については測定速度範囲内で全体的に摩擦が増大した。接触角試験において PDMS 鎖長の増大にともない接触角低減量および速度が減少したことから、摩擦増大の要因は PDMS 鎖長増大に伴う CPB の表面密度減少によるものと考えられる。

続いて比較解析としてシリコンゴムのプラズマエッチング処理を 15mA、10min の条件で行

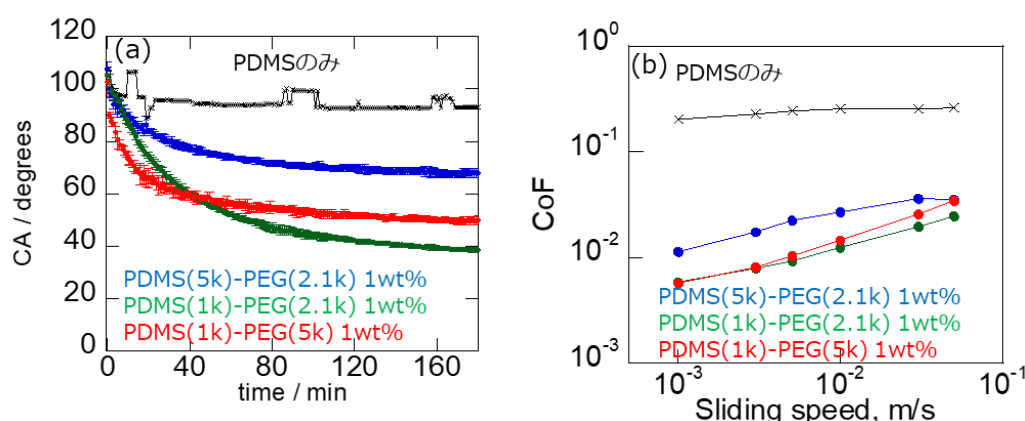


図 4(a) グリセロール 90wt%接触角経時変化における PDMS 鎖長の効果 (b)摩擦係数のすべり速度依存性における

#### PDMS 鎖長の効果

った親水性ゴム(PE-PDMS)を作製し、inverted ブラシ基板との潤滑性の違いを検証した。その結果を図 5 に示す。負荷 0.98N で平滑ガラスを対抗面として摩擦係数のすべり速度依存性を検証した。50mm/s からすべり速度を減少させながら摩擦係数を測定したところ、50mm/s~5.0mm/s では摩擦係数低減、その後 1.0mm/s まで摩擦係数が増大し、以降は変動が小さくなったことから、流体潤滑から混合潤滑、境界潤滑へ移行したものと考えられる。一方、再び 50mm/s から測定を始めたところ、ストライバック線図に変化がみられ、流体潤滑域および境界潤滑域での摩擦低減が確認された。この結果は繰り返し摩擦に伴う PDMS 最表面親水基の摩耗にともなう変化が示唆される。つまり流体潤滑域では摩耗による親水性低減は潤滑液膜低減による粘性抵抗減少、境界潤滑域ではラフネス増大による凝着低減がこのような変化をもたらしたものと考えられる。

一方、inverted ブラシ基板について PDMS(1k)-PEG(2.1k) および PDMS(1k)-PEG(5k)をそれぞれ 1wt%添加した基板で同様に測定を行ったところ、PDMS(1k)-PEG(5k)の基板ではストライバック線図全体に変化は見られなかったものの、すべり速度 0.5mm/s では 2 回目の測定で摩擦係数増大がみられた(図 6)。これは PEG ブラシが低速での摩擦で薄くなったグリセロール 90wt%水溶液の液膜を保持し

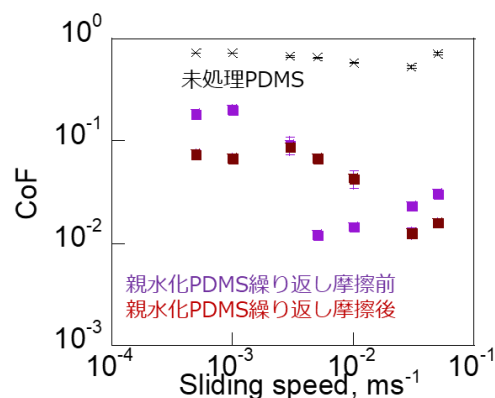


図 5：プラズマ処理基板のストライバック線図

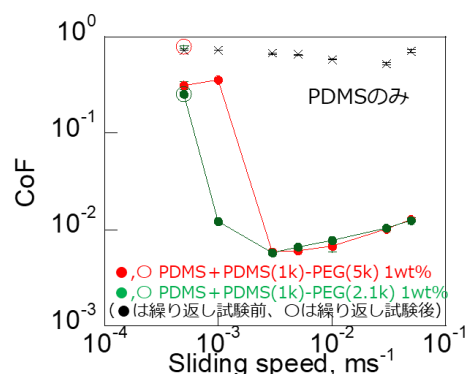


図 6：inverted ブラシ基板のストライバック線図

きれなかったためと考えられる。一方 PDMS(1k)-PEG(2.1k)基板では摩擦係数は PDMS(1k)-PEG(5k)基板と同程度ながら測定中に応答の変化は生じず、安定した摩擦を維持した。ポリマー層の対抗面への移着を示す結果も得られており、摩耗が生じていながら低摩擦を安定に維持する自己修復機構が機能していることが示唆された。

以上、**inverted** ブラシについてポリマー組成変化に伴う潤滑特性や形成挙動の変化、耐久性について検証した。これらの結果から、**inverted** ブラシを摺動界面にとどめて低摩擦を発現させる上で、AB ポリマー鎖長の組み合わせが重要であること、また本系が高い耐久性を有していることを見出した。今後、シール材をはじめとする摺動部材に適用することで高効率・長寿命な製品開発に資するものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Arafune Hiroyuki, Watarai Yuma, Kamijo Toshio, Honma Saika, Sato Takaya	4. 巻 15
2. 論文標題 Mechanical and Lubrication Properties of Double Network Ion Gels Obtained by a One-Step Process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2113 ~ 2113
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15062113	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ryo Satoh, Saika Honma, Hiroyuki Arafune, Ryo Shomura, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga * and Takaya Sato	4. 巻 13
2. 論文標題 In Situ Surface-Initiated Atom-Transfer Radical Polymerization Utilizing the Nonvolatile Nature of Ionic Liquids: A First Attempt	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13010061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 H. Arafune, K. Miura, S. Inoue, Y. Tsuchida, Y. Watarai, T. Morinaga, T. Kamijo and T. Sat
2. 発表標題 Characterization of a Double Network Ion gel Formed By One Pot Synthesis
3. 学会等名 ISATE2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 荒船 博之, 上條 利夫, 森永 隆志, 佐藤 貴哉 第31回日本MRS年次大会
2. 発表標題 表面偏析により形成したポリマーブラシの表面特性評価
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三田村 啓嵩, 荒船 博之
2. 発表標題 スライドリング架橋剤により合成したイオンゲルの機械的特性
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 井上 祥穂, 荒船 博之
2. 発表標題 ワンボット合成によるダブルネットワークイオンゲルの開発とその特性評価
3. 学会等名 第31回日本MRS年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Saika Honma, Takashi Morinaga and Takaya Sato
2. 発表標題 Soft & Resilient Tribo-materials (SRT materials) and their lubrication properties
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒船 博之、小松 知真、新館 京平、上條 利夫、森永 隆志、本間 彩夏、佐藤 貴哉
2. 発表標題 表面偏析によるシリコーンゴム上へのポリマーブラシ形成とその潤滑特性
3. 学会等名 本機械学会東北支部第58回秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 荒船 博之、鈴木 綾乃、小松 知真、本間 彩夏、高橋 翔、上條 利夫、森永 隆志、佐藤 貴哉
2. 発表標題 ポリマーブラシ複合シリコンゴムにおける潤滑特性解析
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023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