

令和 4 年 5 月 11 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14640

研究課題名(和文) DNA構造体による高分子潤滑添加剤のモデル化と摩擦特性に及ぼす分子構造の影響解明

研究課題名(英文) Modeling of polymer lubricating additives by DNA structure and elucidation of the effect of molecular structure on frictional properties

研究代表者

山下 直輝 (Yamashita, Naoki)

東京理科大学・理工学部機械工学科・助教

研究者番号：50847746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高分子型添加剤の潤滑添加剤の性能向上のため、高分子の構造が摩擦特性に及ぼす影響の評価を行った。添加剤のモデルとして複雑な分子構造が簡単に作製可能なDNAを使い、直鎖、分岐鎖などの構造体を作製して摩擦測定を行った結果、摩擦係数の値は直鎖構造の場合に最も小さくなった。一方で、摩耗量は分岐構造の方が小さくなった。また、DNAを蛍光標識して基板表面への吸着量を評価した。その結果、分岐構造を持つほど吸着量は少なくなりやすい傾向が見られた。以上の結果から、分岐鎖は多いほど基板上に強固に吸着されるために耐摩耗性が向上するのに対し、摩擦低減にはそれほど寄与しない可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、自動車の燃費向上のためにエンジンオイルの低粘度化が進んでいることに加え、環境負荷の観点から水潤滑の利用も注目されている。このような低粘度溶媒の潤滑下では摺動部材の直接接触が生じやすいため、高分子型の添加剤を加えることによって表面を保護するとともに粘度指数向上が図られている。本研究で得られた成果は、これまで評価対象とされてこなかった高分子添加剤分子の構造が及ぼす吸着挙動や摩擦特性への効果を解明するものであり、添加剤の開発や選定における包括的な理解につながるだけでなく、最終的には摩擦・摩耗の低減に有効な潤滑の最適化へとつながることが期待される。

研究成果の概要(英文)：The effect of polymer structure on friction properties was evaluated to improve the performance of lubricating additives. DNA was used as a model for polymer additives since complex molecular structures can be easily fabricated. DNA structures such as linear or branched chains were fabricated, and friction measurements were performed. The results showed that lower friction coefficient was obtained when using DNA structure with linear structure. On the other hand, small amount of wear was obtained when using DNA structure with branched chains. The DNA structures were fluorescently labelled and the amount of adsorption on the substrate was evaluated. The results showed that the more branched the structure, the lower the adsorption tended to be. These results suggested that the more branched chains, the more firmly they are adsorbed on the substrate, which improves wear resistance, whereas they may not contribute as much to friction reduction.

研究分野：トライボロジー、

キーワード：トライボロジー 潤滑 添加剤 DNA 分子構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

トライボロジーとは、摩擦・摩耗・潤滑を扱う研究分野であり、自動車に代表される機械部品のみでなく、圧延や切削などの機械加工、人工関節など幅広い分野において多くの研究が行われている。近年では、自動車の燃費向上のためにエンジンオイルの低粘度化が進んでいることに加え、環境負荷の観点から水潤滑の利用も注目されている。このような低粘度溶媒の潤滑下では摺動部材の直接接触が生じやすいため、溶媒中に様々な機能を持つ添加剤を混ぜることによって摩擦や摩耗の防止が図られている。その代表例として高分子型の添加剤があげられ、古くから油の粘度指数向上剤として利用されてきた。近年の精密重合技術の発展から、複数種類のモノマーを組み合わせた重合や、櫛型/星型などの多岐にわたる形状の高分子の開発が盛んとなった。これらの高分子は材料表面に吸着して摩擦や摩耗を抑制することが可能である。基板上に高い密度で形成された高分子層は溶媒中で膨潤することによって低摩擦特性を発現し、0.0005 以下の摩擦係数を示すことが報告されており、高分子層のトライボロジーに関する研究は今後一層広がっていくと予想される。

トライボロジー分野における高分子添加剤の評価は、分子量や構成するモノマーの種類などのパラメータと摩擦係数を関連付けた評価が一般的である。申請者の研究グループでは、極性/油溶性/非油溶性の3種類のモノマーがランダムに重合された機能性高分子の油潤滑下における摩擦特性の評価や吸着特性の評価を行った。吸着した高分子層の膜厚と摩擦特性を関連付けることに成功したが、詳細な低摩擦発現メカニズムの解明に至っていない。今後も幅広い利用が期待される高分子添加剤の設計指針を築くためには、分子量や構成するモノマーの種類だけでなく、高分子の構造の違いが摩擦特性や材料表面への吸着特性にどのように影響を及ぼすか、という学術的「問い」に対して調査を進める必要がある。しかし、構造の異なる高分子を精密重合によって複数用意することはラポレベルでは困難であることに加え、複雑な形状の高分子を作製する場合には構造や分子量の不揃いが生じやすくなるため正確な評価は不可能である。そこで、本申請では4種類のユニットのみで構成され、それらの相補的な結合を利用することによって均質な構造体を簡単に形成できる DNA に注目し、上述の「問い」の解決に取り組む。

2. 研究の目的

近年、自動車などの機械部品の摩擦摺動部において良好な潤滑状態を構築するために、高分子潤滑添加剤の利用が注目されている。高分子添加剤は、潤滑油の粘度調整のみでなく、材料表面に吸着することによって低摩擦・低摩耗性能を発揮する。しかし、「高分子添加剤の構造」が吸着特性や摩擦特性に及ぼす影響に関しては未解明であり、今後も幅広い利用が予想される高分子添加剤の設計指針を築くためには詳細な検証が必要である。そこで本研究では、高分子添加剤のモデルとして直鎖や分岐状などの様々な構造体を容易に形成可能な DNA を利用して、高分子添加剤の構造が摩擦特性と吸着特性に及ぼす影響を明らかにするとともに、効果的な高分子添加剤の開発や使用環境に応じた高分子添加剤の選定基準を提示することを目的とする。

3. 研究の方法

DNA はデオキシリボース、リン酸、および塩基 (アデニン、チミン、シトシン、グアニンのうちいずれか) から構成され、相補的な塩基配列を持つ一本鎖 DNA をチューブ内で混ぜ合わせてアニリング (高温からの徐冷処理) することによって二重螺旋構造の二本鎖 DNA が形成される。そのため、DNA の塩基配列を適切に設計することによって、直鎖構造のみでなく分岐構造を有す

る DNA 構造体も自在に作製できる．そこでまず初めに，DNA が相補結合して直鎖構造や分岐構造をもつ高分子添加剤のモデルとなるように DNA の塩基配列を設計する．次に，相補結合が効率よく生じ，収率を高めるための作製条件(アニーリング温度や速度，イオン濃度など)を調整する．条件を調整しながら作製した高分子添加剤モデルの DNA は，その都度 AFM で形状を確認することによって作製条件の最適化を図る．

作製した DNA を含む緩衝液を潤滑油のモデルとして，摩擦測定を実施する．その際に計測される摩擦係数や摩耗量を比較することによって，分子構造の影響を調査する．さらに，DNA 高分子添加剤を蛍光標識して基板表面への吸着量を蛍光強度によって評価する．最終的に，DNA の基板上への吸着量と摩擦・摩耗特性を関連付ける．

4．研究成果

(1) DNA 高分子添加剤の設計および作製

図 1 に示すような DNA ナノ構造体を設計した，具体的には，直鎖状の DNA 構造と，分岐鎖数が 3, 4, 5, 6 または 8 本の DNA 高分子添加剤を設計した．これらの DNA 高分子添加剤は，32 塩基対または 48 塩基対の 2 通り設計したため，各 DNA 高分子添加剤は分岐鎖の長さは 5.5nm または 8.2nm の DNA によって形成される．設計した塩基配列を持つ一本鎖 DNA を混ぜ合わせ，温度を 90 から 20 まで徐々に低下させるアニーリング処理によって，二重螺旋を自己組織的に形成させた．作製した DNA 高分子添加剤は，原子間力顕微鏡によってその形状を確認した．作製した DNA 構造体を十分な低濃度に希釈したあとでマイカ上に散布して乾燥させ，構造を AFM で観察したが，乾燥時の変形等の影響もありナノスケールの構造を正確にとらえるのは困難であった．

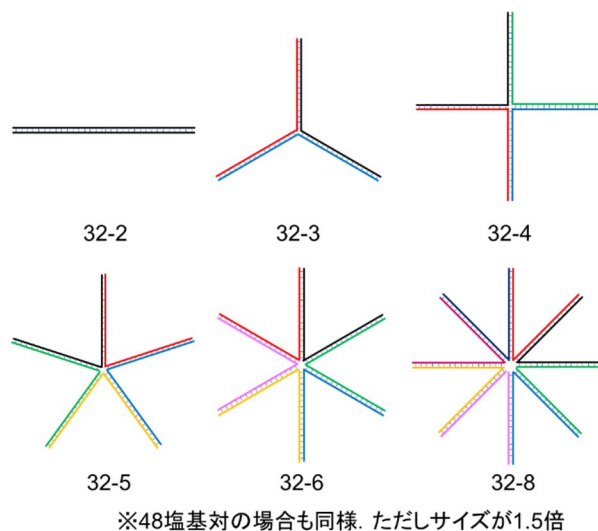


図 1 DNA 構造体

(2) 摩擦・摩耗特性評価

鏡面研磨したステンレス基板上に，10 $\mu\text{mol/L}$ の濃度となるように DNA 高分子添加剤を加えた溶媒を滴下し，ボールオンディスク型の装置を使用して 100 回の直線往復動摩擦試験を実施した．同じ条件で複数回の測定を行ったが，DNA 未添加の場合には実験毎の摩擦係数のばらつきが大きかったのに対し，DNA を添加したものでは，実験毎の摩擦係数のばらつきは小さくなった．各 DNA 構造体を使用して測定した摩擦係数の平均値を図 2 に示す．このグラフより，鎖長が短く，分岐が少ない DNA 構造体において最も低い摩擦係数が得られたことが分かる．

次に，摩擦試験後の摩耗量を評価するために，摩擦試験終了後の試験片を光学顕微鏡によって

観察した。測定結果を図3に示す。DNAを添加した場合、摩擦試験終了後のボール側の摩耗量が大幅に減少することがわかった。また、鎖長が短く、分岐鎖が短い場合には摩耗量が大きくなっており、低い摩擦係数を示したDNA構造体ほど摩耗量が多くなった。これは、一般的に知られている低摩擦を示す添加剤ほど摩耗量も低下する、という現象とは逆の結果であるといえる。

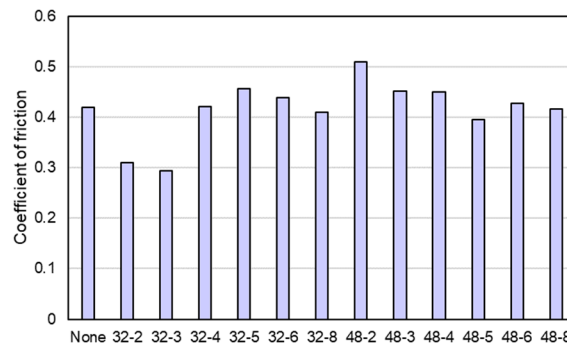


図2 摩擦試験結果

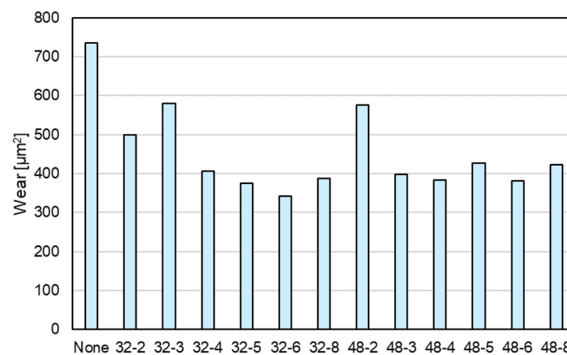


図3 摩耗量測定結果

(3) 基板上吸着密度

DNA添加剤を、摩擦試験を行った際と同じDNA添加剤の濃度で基板上に散布した後に乾燥させてAFMでの観察を行った。その結果、いずれの構造でもDNAの吸着によって高さ1~2nm程度の凹凸を伴う表面粗さの上昇がみられ、構造による吸着量の差に有意な差は見られなかった。そこで、DNAを蛍光標識して蛍光観察を行ったところ、鎖長が長い構造体や分岐を多く持つ構造体の場合は蛍光が小さくなりやすい傾向が得られた。これは基板上への吸着量が少ないことを意味する。ただし、蛍光標識を使ったこの評価手法では結果のバラつきが多く改善の余地があることを示すとともに、信頼性が他の実験と比較して低いことを付記する。

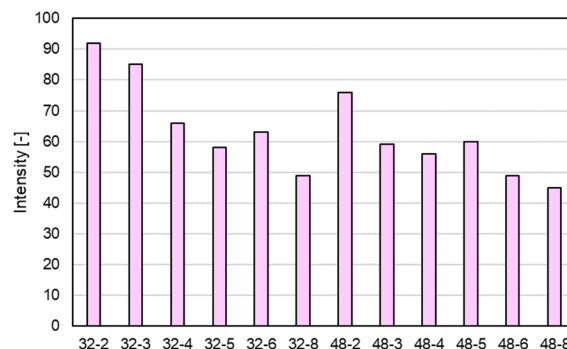


図4 蛍光観察結果

(4) 考察及びまとめ

以上の結果から、分子サイズが大きい場合、一つの分子あたりの専有面積は広がるが、基板表面に密に充填されにくくなることによって吸着層の膜密度は小さくなることがわかった。膜密度が低い場合、すきまが生じることによって金属表面が露出する。摩擦試験においては露出した金属同士の直接接触が摩擦係数の大小を左右するため、摩擦係数は大きくなる。一方で、分子が大きいほど接地面積も広くなり表面への吸着は強固であるため、全体として見ると表面を保護する効果が高く摩耗が抑制されたものと考えられる。

高分子添加剤による境界潤滑下でのトライボロジー特性の改善を考えた場合、分子量が大きいと形成される膜の密度が低くなるので低摩擦効果は小さくなる可能性がある。そのため、摩擦条件に応じて適切な分子サイズの高分子を選定する必要があるといえる。高分子の油中でのサイズは、基油との相溶性や温度によって変化するため、実機における潤滑状態を予め把握したうえで、適切な添加剤を調合する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔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
---------	---------