

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350096

研究課題名（和文）

ハイパーブランチポリマーを用いた水系超潤滑システムの創成

研究課題名（英文）

Development of water-soluble super lubrication system using hyperbranched polymer

研究代表者

佐藤 敏文 (SATO TOSHIFUMI)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80291235

研究成果の概要（和文）：

本研究では、ハイパーブランチポリマーなどの新規な水溶性分岐状高分子を合成し、生成物の構造と粘度物性の相関関係を検討することで、新たな水系超潤滑システムの開発を目的とした。得られた高分子材料の水溶液は直鎖状高分子に比べ非常に低い粘性を示し、水系潤滑剤として有用であった。これらの高分子材料は水溶液中において絡み合いの少ない球状構造をとることで高潤滑性能を示すことを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this study, in order to develop novel water-soluble super lubrication system, new water-soluble branched polymers such as hyperbranched polymers were synthesized, and the relationship between polymer structure and viscosity was discussed. The obtained polymers in water showed very low viscosity, therefore, the solution was useful as water-soluble lubricant agent. The lubrication property is due to the globular structure of the polymer in water.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2011年度	2,900,000	870,000	3,770,000
2012年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性

1. 研究開始当初の背景

水は、「豊富に存在する」、「環境に優しい」、「安い」、「容易に入手できる」、「燃えない」、「圧縮されにくい」、「冷却性がよい」などの長所をもっており、これらの長所を利用した水系潤滑剤の研究や実用化が活発に行われている。例えば、直鎖状の水溶性高分子（ポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミンなど）からなる水溶性潤滑剤は「カテーテル挿入時に使用する医療用潤滑剤」や、「野外で使用する環境対応型潤滑剤」、

「金属加工用の潤滑剤」として大量に使用されている。一方、生体も水を潤滑剤としたすばらしいバイオ潤滑系を有している。例えば、関節部位の軟骨や目、滑膜関節などにおけるとても低い摩擦は水を潤滑剤としたバイオ潤滑系の例である。このように水を用いた潤滑系は環境に優しく、経済的であることから今後さらに学術的ならびに実用的な分野での重要性が増加すると考えられる。

しかしながら、潤滑界面で作用する化合物の化学構造と摩擦機構(潤滑作用)に関する知見は学術的に不十分な点が多く、重要な課題となっていた。この学術的な知見を得るべく我々は水溶性が高く、低溶液粘性を有する球状のハイパーブランチポリマーに注目し、これを用いた水系摩擦特性の評価と超潤滑システムの開発を提案する。

2. 研究の目的

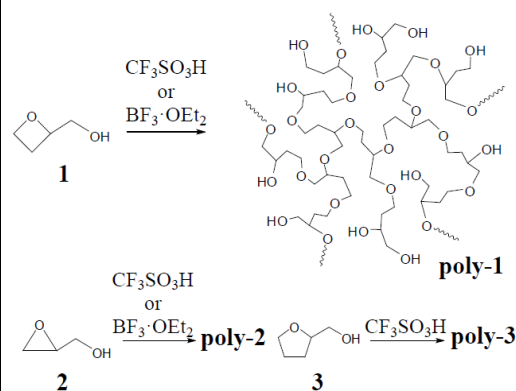
これまでに申請者らは、無水糖などの環状化合物のマルチブランチング開環重合が新規なハイパーブランチポリマーの合成に有用であることを報告し、一部は特許が成立している。この合成法の特徴は多分岐状ポリマーを再現性良く、かつ、大量に調達することが出来る点であり、これにより工業的規模でハイパーブランチポリマーを機能性材料として使用できる。また、ハイパーブランチポリマーは dendrimer と異なり簡便合成が可能で、さらに、分子サイズも数nmから数百nmの範囲で容易に制御可能であるので、利用用途に応じた分子設計ができる。得られたハイパーブランチポリマーは高溶解性や低粘性を有し、さらに高分子化合物では希なニュートン流体の性質を示す。通常の直鎖ポリマー(非ニュートン流体)とは異なる特性を有するハイパーブランチポリマーを潤滑分野に活用することにより、新しい水系超潤滑システムの開発を行った。また、ハイパーブランチポリマーの高分子構造(分子量、分岐の割合、化学構造など)が潤滑作用に与える効果について詳細に検討した。

3. 研究の方法

本研究では、モノマー滴下法を用いた2-ヒドロキシメチルオキシセタン(1)のカチオン開環重合により新規なハイパーブランチポリエーテル(poly-1)を合成し、生成物の構造や粘度物性に与える影響について検討した。また、2-ヒドロキシ環状エーテル類の重合と生成物の粘度特性を比較するため、3員環のグリシドール(2)および5員環のテトラヒドロフリフリルアルコール(3)を用いたカチオン開環重合も検討した。さらに、無水糖である1,6-アンヒドロヘキソフラノース(4)や1,6-アンヒドロヘキソピラノース(5)を用いたカチオン開環重合も検討し、生成したハイパーブランチ多糖(poly-4-9)の粘度特性を比較した。調製したハイパーブランチポリマー水溶液の定常流粘度測定やHPLCを用いた固有粘度測定を行うことにより、溶液粘度の濃度依存性、温度依存性を明らかにし、溶液中における高分子鎖形態と粘性特性との関係を詳細に検討した。

4. 研究成果

1の重合は不均一系で進行し、透明の粘ちよう体を得た。反転ゲート付き¹³C NMR測定から求めたpoly-1の分岐度は、0.53-0.58であったことから、poly-1は高度に分岐した構造を有することを確認した。poly-1とpoly-2の収率は57.6%-91.1%



Scheme 1. 環状モノマー1-3のカチオン開環重合によるハイパーブランチポリマーの合成

であったのに対し、poly-3の収率は35.0%であったことから、3は1と2に比べカチオン重合性が低いことが示唆された。多角度光散乱検出器付きサイズ排除クロマトグラフィーにより求めたpoly-1の絶対分子量($M_{w, SEC-MALLS}$)は、8,020-43,500であり、モノマー滴下速度の増加に応じて増加する傾向がみられた。poly-2およびpoly-3の $M_{w, SEC-MALLS}$ も同様の傾向を示した。

粘度検出器付きSECで測定した各ポリマーの固有粘度はpoly-1で $5.9\sim 8.0 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、poly-2で $5.4\sim 6.1 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 、poly-3で $9.3\sim 9.7 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ であった。絶対分子量と固有粘度の関係であるMark-Houwink-Sakuradaプロットの傾きから算出したpoly-1およびpoly-2の係数 α はそれぞれ0.02~0.25、および0.03~0.26と小さな値を示したことから、これらのポリマーは水溶液中において絡み合いの少ない球状構造をとることが示唆された。一方、poly-3の α 値は0.47-0.49であり、poly-3は分岐の少ない構造を有していると考えられる。poly-1およびpoly-2水溶液(25 wt %, 25°C)の潤滑特性を定常流粘度測定により評価した結果、ズリ速度 $120\sim 1500 \text{ s}^{-1}$ の範囲で共にニュートン流体の特性を示し、poly-1の粘度が $0.115 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($M_w: 14600$)、poly-2が $0.05\sim 0.08 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ($M_w: 15900\sim 25000$)と低粘性を示した。

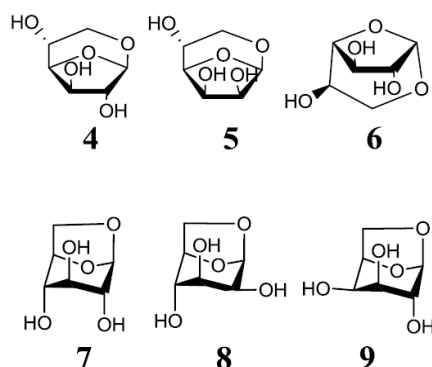
次に、1,6-アンヒドロ-D-ヘキソフラノース(4-6)と1,6-アンヒドロ-D-ヘキソピラノース(7-9)から得られたハイパーブランチ多糖の化学構造と粘度の関係について検討した。

1,6-アンヒドロ-D-ヘキソフラノース(4-6)と1,6-アンヒドロ-D-ヘキソピラノース(7-9)の重合はアルゴン雰囲気下、熱カチオン触媒を用い、プロピレンカーボネート中で行った。20分後、重合物を大量のメタノールに注いだ後、不溶物を水とメタノールを用いた再沈殿により生成多糖を得た。

粘度測定には分取SECにより分子量分画したハイパーブランチ多糖を使用した。

1,6-アンヒドロ- α -D-グルコフラノース(4)と1,6-アンヒドロ- α -D-マンノフラノース(5)の重合は不均一で、その他の1,6-アンヒドロ糖(1,6-アンヒドロ- α -D-ガラクトフラノース(6)、1,6-アンヒドロ- β -D-グルコピラノース(7)、1,6-アンヒドロ- β -D-マンノピラノース(8)、1,6-アンヒドロ- β -D-ガラクトピラノース(9))の重合は均一で進行し、それぞれ白色の生成物を得た。この重合は主にアンヒドロ糖の開環による成長反応と水酸基からのプロトン移動を伴った連鎖移動反応によって進行し、重合条件により重量平均分子量が 4×10^3 から 6×10^5 程度のハイパーブランチ多糖を与えた。

生成多糖の固有粘度は非常に低く、 $4.9 - 7.4 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。また、Mark-Houwink-Sakuradaプロットの係数 a も非常に小さく、 $0.20 - 0.33$ であった。さらに、 $40 \text{ wt} \%$ 水溶液の定常流粘度測定の結果、生成多糖は高分子量体であるにも関わらず、ニュートン性流体として振る舞い、 $0.03 - 0.08 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の値と低粘性



Scheme 2. カチオン開環重合可能な無水糖

以上の結果より、得られたハイパーブランチポリマーの水溶液は直鎖状高分子に比べ非常に低い粘性を示し、水系潤滑剤として有用であった。また、各種の粘度測定の結果より、これらの高分子材料は水溶液中において絡み合いの少ない球状構造をとることで高潤滑性能を示すことを明らかにした。

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7件)

① Xiao, N., Chen, Y., Shen, X., Zhang, C., Yano, S., Gottschaldt, M., Schubert, U. S., Kakuchi, T., Satoh, T., Synthesis of mikroarm star copolymer Ru(II) complexes by click-to-chelate approach, *Polym. J.*, 45 (2), 216-225 (2013), 査読有 DOI:10.1038/pj.2012.100

② Satoh, T., Synthesis of hyperbranched polymer using slow monomer addition method, *Int. J. Polym. Sci.*, 816163, 8 pp (2012), 査読有 DOI:10.1155/2012/816163

③ Chen, Y., Takada, K., Fuchise, K., Satoh, T., Kakuchi, T., Synthesis of syndiotactic-rich star-shaped poly(methyl methacrylate) by core-first group transfer polymerization using *N*-(trimethylsilyl)bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, 50 (16), 3277-3285 (2012), 査読有 DOI:10.1002/pola.26123

④ Satoh, T., Ihara, R., Kawato, D., Nishikawa, N., Suemasa, D., Kondo, Y., Fuchise, K., Sakai, R., Kakuchi, T., Precise Synthesis of Clickable Poly(*n*-hexyl isocyanate), *Macromolecules*, 45 (9), 3677-3686 (2012), 査読有 DOI:10.1021/ma300555v

⑤ Hoai, N. T., Sasaki, A., Sasaki, M., Kaga, H., Kakuchi, T., Satoh, T., Selective synthesis of 1,6-anhydro- β -D-mannopyranose and -mannofuranose using microwave-assisted heating, *Carbohydr. Res.*, 346 (13), 1747-1751 (2011), 査読有 DOI:10.1021/bm2002413

⑥ Satoh, T., Tamaki, M., Taguchi, T., Misaka, H., Nguyen, T. H., Sakai, R., Kakuchi, T., Synthesis of novel hyperbranched polymer through cationic ring-opening multibranching polymerization of 2-hydroxymethyloxetane, *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, 49 (11), 2353-2365 (2011), 査読有 DOI:10.1002/pola.24664

⑦ Wan, D., Ohta, S., Kakuchi, T., Satoh, T., A hydrophilic unimolecular nanocapsule with cyclodextrin moieties in the core: chemically triggered on-demand release and pH-response, *Soft Matter*, 7 (14), 6422-6425 (2011), 査読有 DOI:10.1039/C1SM05640A

[学会発表] (計3件)

① Satoh, T., Synthesis and Characteristic of Hyperbranched Carbohydrate Polymer, 17th Malaysian Chemical Congress (17MCC) 2012, 2012年10月16日, Putra World Trade Center (Malaysia)

② 佐藤敏文、覚知豊次, 1,6-アンヒドロヘキソースから得られたハイパーブランチ多糖の構造とレクチン認識能, 第60回高分子討論会, 2011年 9月 28日, 岡山大学, 岡山

③ 佐藤敏文・田巻匡貴・田口圭・加我晴生・堺井亮介・覚知豊次, ハイパーブランチポリ (2-ヒドロキシメチル環状エーテル) の合成と特性, 第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 北海道大学, 札幌

[図書] (計2件)

① Wan, D., Satoh, T., Tunable Encapsulation Property of Amphiphilic Polymer Based on Hyperbranched Polyethylenimine/chap 8, Encapsulation Technologies, Scrivener Publishing LLC, 2013, in press.

② Satoh, T., Kakuchi, T., Hyperbranched Glyco-Conjugated Polymers in “Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly”, 195-228, Wiley, 2012.

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 敏文 (SATO TOSHIFUMI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80291235

(2) 研究分担者

覚知 豊次 (KAKUCHI TOYOJI)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：80113538

(3) 研究分担者

堺井 亮介 (SAKAI RYOSUKE)
旭川工業高等専門学校・物質化学工学科
准教授

研究者番号：90507196