

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24年6月1日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21245031

研究課題名（和文） 新規トライボマテリアルの構築と精密特性解析

研究課題名（英文） Fabrication of novel tribomaterials and their structure/property studies

研究代表者

辻井 敬亘（TSUJII YOSHINOBU）

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：00217308

研究成果の概要（和文）：

濃厚ポリマーブラシ（CPB）効果に基づく優れた機能を巧みに組み込んだ新規ソフト&ウェットトライボマテリアルの構築を目指して、厚膜 CPB および各種ビルディングブロックの合成ルートを確認するとともに、その階層構造化を実現し、優れた潤滑特性を実証した。特筆すべき成果として、生体関節軟骨に倣い、セルロースナノファイバー（CNF）を基材に CPB 効果（構造制御ボトルブラシの複合化ならびに CPB の表面付与）を組み込み、膜強度と潤滑性を両立する材料設計を達成した。

研究成果の概要（英文）：

For developing new soft&wet materials with excellent functions based on the concentrated polymer brush (CPB), we have successfully synthesized thick layers of CPB as well as a variety of building blocks with CPB, controlled their hierarchical structures, and finally demonstrated their excellent lubricating properties. It should be especially noted that we have succeeded in incorporating the CPB effect onto a sheet of cellulosic nanofibers and in achieving novel lubricating as well as mechanical properties, suggesting new material design bio-inspired by the articular cartilage.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	17,900,000	5,370,000	23,270,000
2010年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2011年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
年度			
年度			
総計	37,100,000	11,130,000	48,230,000

研究分野：高分子材料設計

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：トライボマテリアル、ポリマーブラシ、リビングラジカル重合、階層構造、ソフトマテリアル、ボトルブラシ、ナノファイバー、潤滑機構

1. 研究開始当初の背景

固体表面に密にグラフトされた高分子鎖は、分子鎖間の立体障害を避けるべく表面から垂直方向に延伸された分子集合系「ポリマーブラシ」を形成する。当研究グループでは、リビングラジカル重合（LRP）の利用により、従来達成し得えなかった高いグラフト密度

を有する“濃厚”ポリマーブラシ（CPB）の合成に世界に先駆けて成功するとともに、この新しい自発配向組織が、従来の改質表面・界面とは大きく異なる、魅力ある特性—CPB効果、特に、高弾性、超低摩擦性、明確なサイズ排除特性—を発現することを見出した。しかしながら、CPB層の膜厚は、分子鎖長の

スケール、すなわち、せいぜい 100nm オーダーに限定され、本特性の実用化において、特に、トライボマテリアルとしては課題であった。

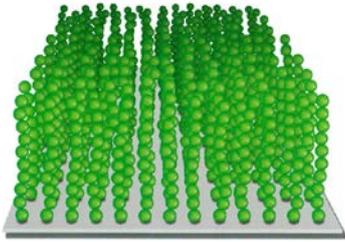


図1 濃厚ポリマーブラシの概念図

2. 研究の目的

本研究では、合成化学、構造・物性科学および機能開発の観点から系統的な研究を実施し、階層構造化により、CPB 効果に基づく優れた機能を巧みに組み込んだ新規ソフト&ウェットトライボマテリアルの構築を目指した。具体的には、(1) 厚膜 CPB 層の合成 (高圧重合・分岐制御重合)、(2) CPB 構造を有するナノ粒子およびナノファイバーの合成と集積化 (階層構造化)、(3) ソフトマテリアル (ハイドロゲルあるいはイオノゲル) への CPB 付与により、CPB が潜在的に有する優れたトライボロジー特性をマクロスコピックに発現させ、さらには、ブラシ構造の最適化を図るとともに、化学架橋、(1) ~ (3) の複合化により、高強度・高弾性を有する優れたトライボソフトマテリアルの創出を目的とした。

3. 研究の方法

自在かつ多彩な次元規制による摩擦特性制御を目指して、(1) 重合開始基の固定化、(2) グラフト重合、(3) ポスト重合反応 (高次構造形成と固定化、架橋) の各プロセスについて検討した。主に、(1) および (2) を後藤が、(3) および構造・物性解析を辻井と大野が担当した。効率的な研究推進のために、支援研究者を雇用した。また、バイオインターフェースへの応用を推進すべく、東京医科歯科大・岸田晶夫教授に連携研究者として参画いただいた。

4. 研究成果

LRP 法を駆使した、構造の明確な高分子材料の合成を基軸として、高度潤滑特性を有する新規ソフト&ウェットマテリアルの創製に関して、主な成果は、以下のとおりである。

(1) 厚膜濃厚ポリマーブラシの合成：高圧下あるいはイオン液体中での原子移動ラジカル重合 (ATRP) 法を表面グラフト重合に適用し、ミクロンオーダーの膜厚を有する濃厚ポリマーブラシの合成に成功した。グラフ

ト密度の向上には、重合制御に加え、重合条件の最適化 (活性化・不活性化頻度) が重要であることを見出した。グラフト (ポリマーブラシ) 層の膜厚の増大は、CPB に特有の構造・物性における新規性を生かした用途範囲を拡大しうる。

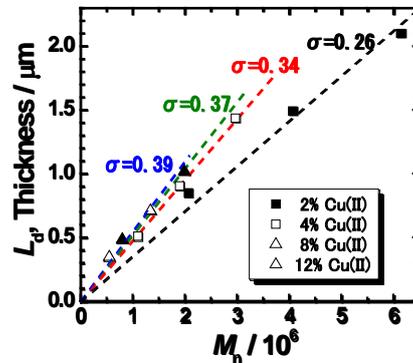


図2 メタクリル酸メチルの高圧原子移動ラジカル重合による CPB 合成：グラフト膜厚 L_g と数平均分子量 M_n の関係 (2 価銅触媒濃度依存性)

(2) 重合開始反応における (非共役) 水酸基の直接利用：水酸基 (RO-H) を、N-ヨウ化コハク酸イミド (NIS) を用いてそのヨウ化物 (RO-I) に変換し、RO-I へのモノマー (M) の挿入を利用した新しい重合開始反応ルートの開発、セルロースナノファイバー (CNF) の表面水酸基への適用に成功した。

(3) 構造解析・物性評価：合成した階層化ソフトマテリアルの摩擦、摩耗、潤滑特性を精密に評価するために、特に、表面間に形成される流体潤滑層を光干渉法によりその場観察すべく、光学顕微鏡とトライボメータを組み合わせた評価システムを構築した。

(a) Microtribology by AFM



(b) Macrotribology by Tribometer

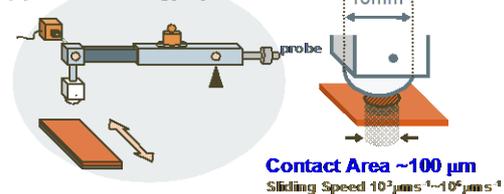


図3 トライボロジー特性評価システムの概念図：(a) 原子間力顕微鏡 (AFM) 測定、(b) 本研究で開発した評価システム

(4) 潤滑機構の解明：ポリスチレン (PS) の濃厚ポリマーブラシを対象に、特に、良/非混合溶媒を用いて、すなわち、膨潤度を制御することによって、境界潤滑、流体潤滑、

固体潤滑に対応する CPB 特有の潤滑機構の詳細を明らかにした。また、イオン液体をポリマーブラシの膨潤溶媒として用いることにより、高度潤滑と不揮発性を実現した。本系において、流体潤滑の摩擦特性が膨潤溶媒の粘性に支配されることを明らかにした。

(5) 構造の明確なボトルブラシの合成とゲル形成: 多官能性開始剤を用いた ATRP 法により、鎖長の制御された PS 側鎖に有するボトルブラシ (楕円ブラシ) を合成し、アミン触媒を用いた架橋反応 (ゲル化) に成功した。合成したゲル膜の表面摩擦特性を評価した結果、鎖長制御により低摩擦特性を実現、すなわち、CPB 効果の発現が可能であることを実証した。

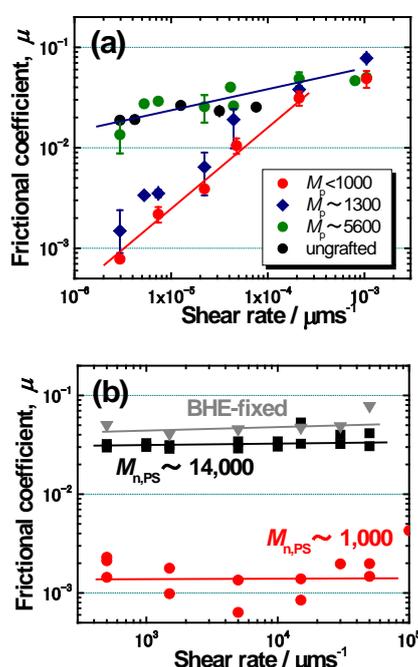


図4 PS ボトルブラシ型ゲルの摩擦係数 μ のずり速度依存性 (a, b: 図3の評価装置による)

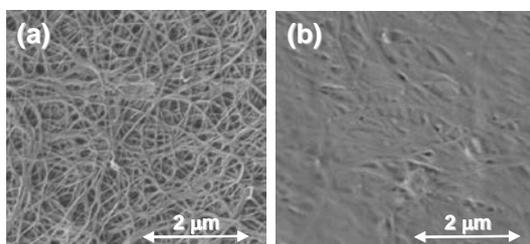


図5 低摩擦 PS ボトルブラシの複合化前後の CNF 不織布シートの走査型電子顕微鏡写真

(6) ナノファイバー (CNF) 不織布への CPB 効果の導入: (5) に基づき、CNF 表面へのプロモエステル基の導入により、CNF

不織布と PS ボトルブラシとの複合化を検討した。良溶媒中においても安定な複合膜が形成され、強度と潤滑性を兼ね備えた材料の開発に成功した。

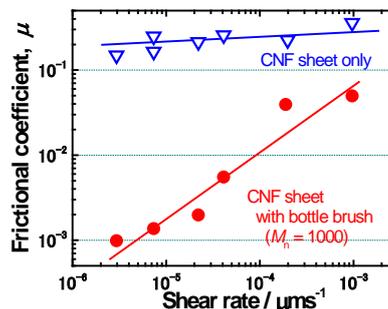


図6 CNF/PS ボトルブラシ複合材料の摩擦係数 μ のずり速度依存性 (AFM 測定結果)

次いで、プロモエステル基を導入した CNF 不織布を基材に、表面開始 ATRP による CPB 付与を検討した。重合条件の調整により、グラフト鎖長したがってグラフト量の異なる一連のサンプルが合成可能であった (膨潤度約 200%)。なお、ナノファイバーが面内に配向し、良溶媒中の膨潤は異方的 (膜厚方向にほぼ限定) であった。

(7) 次世代バイオインターフェースへの応用: 親水性 CPB は、特異なサイズ排除特性に由来する生体適合性を発現する。上記の結果を踏まえ、親水性ボトルブラシゲルならびに CNF との複合化を検討し、特に、ボトルブラシ/CNF コンポジット材料は、強度と潤滑性を兼ね備えた親水性材料となった。これらのゲル膜ならびにコンポジット膜の表面特性を調べた結果、期待されたように、低剪断速度域まで流体潤滑が維持されることを確認した。

側鎖長制御したボトルブラシとナノファイバーとの複合化、あるいは、ナノファイバー不織布へのグラフト化により、強度と潤滑性を有するコンポジット材料の創製に成功した。これは、生体軟骨において潤滑を担う静電相互作用を CPB 効果で代替した、新規な階層化ソフト&ウェットトライボマテリアルと見なし得る。この点に鑑み、最重要目標は達成されたと考えている。残念ながら、バイオインターフェースとしての検討が不十分で、機能特性評価を期間内に完結できなかったが、今後継続して検討の予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- 1) A. Nomura, K. Ohno, T. Fukuda, T. Sato, Y. Tsujii, Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents: Effect of Solvent Viscosity,

- Polym. Chem., 3, 148-153 (2012), 査読有, 10.1039/c1py00215e.
- 2) A. Nomura, A. Goto, K. Ohno, E. Kayahara, S. Yamago, Y. Tsujii, Controlled Synthesis of Hydrophilic Concentrated Polymer Brushes and Their Friction/Lubrication Properties in Aqueous Solutions, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 49, 5284-5292 (2011), 査読有, 10.1002/pola.25005.
 - 3) A. Nomura, K. Okayasu, K. Ohno, T. Fukuda, Y. Tsujii, Lubrication Mechanism of Concentrated Polymer Brushes in Solvents: Effect of Solvent Quality and Thereby Swelling State, Macromolecules, 44, 5013-5019 (2011), 査読有, 10.1021/ma200340d.
 - 4) A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, H. Kaji, Phenols and Carbon Compounds as Efficient Organic Catalysts for Reversible Chain Transfer Catalyzed Living Radical Polymerization (RTCP), Macromolecules, 43, 7971-7978 (2010), 査読有, 10.1021/ma101323r.
 - 5) 辻井敬亘, 大野工司, リビングラジカル重合による精密材料設計, 高分子, 59, 420-424 (2010), 査読無.
 - 6) J. Kim, A. Nomura, T. Fukuda, A. Goto, Y. Tsujii, Use of Alcohol as Initiator for Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP), Macromol. React. Eng., 4, 272-277 (2010), 査読有, 10.1002/mren.200900051.

[学会発表] (計 16 件)

- 1) 辻井敬亘, 制御ラジカル重合による表面設計—濃厚ポリマーブラシの基礎と応用, 接着界面科学研究会第 8 回例会, 2012.3.13, 大阪.
- 2) 辻井敬亘, 濃厚ポリマーブラシによる表面潤滑制御, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2011.11.5, 長野.
- 3) 前田圭史, 高密度グラフト型ゲルの創製と低摩擦材料への応用, 第 60 回高分子討論会, 2011.9.29, 岡山.
- 4) Y. Tsujii, Novel Tribomaterials Newly Designed/ Synthesized by Living Radical Polymerization, ACS Fall 2011 National Meeting&Exposition, 2011.8.31, U.S.A.
- 5) 大野 工司, ポリマーブラシ付与微粒子の精密設計と機能, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011.5.26, 大阪.
- 6) 中原 亮, ボトルブラシ型ゲルの精密構造制御と濃厚ブラシ効果, 第 14 回高分子表面研究討論会, 2011.1.28, 京都.

- 7) 辻井敬亘, Entropically driven super-lubrication of concentrated polymer brushes in solvents, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010.12.16, U.S.A.
- 8) 辻井敬亘, リビングラジカル重合によるポリマーブラシの創成と機能, 第 19 回ポリマー材料フォーラム, 2010.12.2, 名古屋
- 9) Y. Tsujii, New Development of Concentrated Polymer Brushes as Novel Interfaces, NSYU-KU Bilateral Symposium on Materials Chemistry, 2009.9.23, Taiwan.
- 10) 許 書堯, 高圧原子移動ラジカル重合法による厚膜濃厚ポリマーブラシの合成, 第 58 回高分子学会討論会, 2009.9.16, 熊本.

[その他]

ホームページ等

<http://www.cpm.kuicr.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻井 敬亘 (TSUJII YOSHINOBU)
京都大学・化学研究所・教授
研究者番号: 00217308

(2) 研究分担者

大野 工司 (OHNO KOHJI)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号: 00335217
後藤 淳 (GOTO ATSUSHI)
京都大学・化学研究所・准教授
研究者番号: 20335219

(3) 連携研究者

岸田 晶夫 (KISHIDA AKIO)
東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・教授
研究者番号: 60224929