

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560894

研究課題名(和文) 高分子電解質ブラシにおける低摩擦性の分子運動論と分子設計

研究課題名(英文) Molecular dynamics and molecular design of a polyelectrolyte brush with low frictional property

研究代表者

藤間 卓也 (Fujima, Takuya)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号：40392097

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、水中で強く伸長した高分子電解質(ポリスチレンスルホン酸ナトリウム：NaPSS)ブラシについて、SPMを用いた摩擦応答特性を詳細に調べ、その低摩擦性の分子論的解明を目的とした。その結果、小振幅領域では摺動振幅に比例して摩擦力が増大し、ある値を超えると不連続的に摩擦力が下がるとともに振幅に依存しなくなる挙動が明らかとなった。これにより、強く伸長した高分子鎖の先端が摺動対象を点支持するとともに吸着し、摺動距離が小さい場合は吸着したままたわむことで高分子鎖の横弾性が、摺動距離が大きいときは支持点の吸着脱離力が、摩擦力としてはたらいっていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this work, we investigated frictional properties of a polyelectrolyte, NaPSS, brush in water that is strongly stretched away from its substrate by using SPM in order to elucidate the molecular mechanism of its low frictional properties. The friction force was proportional to sliding distance under small displacement conditions. A larger sliding intensity resulted in smaller and displacement-independent frictional force. This properties indicated physical adsorption between the stretched polymer chains and the rubbing object, cantilever tip, that makes the detected frictional force from lateral elasticity of the polymers in the former conditions and their desorption force from the sliding object in the latter.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノ摩擦 高分子電解質ブラシ 走査型プローブ顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

高分子電解質ブラシは、解離基を鎖上に持つ高分子を微粒子・平面基盤などに一端で結合した構造であり、多様な機能性を持つ「smart surface」としての応用が期待されている。例えば、表面自由エネルギーのスイッチ的制御や、金属ナノ粒子を吸着させて高効率触媒マトリクスやナノアクチュエータとして機能させたり、タンパク質をその高次構造や機能活性を失わずに固定・集積化するなどの例が報告されている。研究の端緒は Pincus や Borisov らによって 1990 年代初頭に理論的に与えられ、それ以降、理論およびシミュレーションによって盛んに研究が行われている。しかし試料作製の難しさ等から、実験的には未だ発展途上の分野であり、高分子鎖部分の膨潤挙動に関しては多くの研究が進められている反面、摺動特性を含めた力学分野に関する研究は未だ数が少ないのが現状である。近年の研究例としては Kobayashi (九州大) らによって、MPC ポリマーブラシにおける乾燥状態での動摩擦係数が固体潤滑剤と同程度の低い値であり、また湿度に依存すること等が Ball on Disk 試験を用いて報告されている。しかし、このような低摩擦表面について、イオンによる静電相互作用の物理や分子論的視点からメカニズムを解明・制御するに至っていなかった。

## 2. 研究の目的

本研究では、高分子電解質ブラシ表面における低摩擦機構の分子運動論的解明を目的とした。具体的には SPM による横振動摩擦顕微鏡 (LM-FFM) を用い、ブラシ層の分子運動性に関する知見を力学的複素応答スペクトルによって得た。すなわち、正弦波変調摺動による横振動摩擦測定を、ブラシ層における分子の力学的応答関数として捉え直し、従来はマクロスケールにおいてレオメータ等を用いて行われていた、分子の力学的応答関数測定をミクロスケールにおいて実現し、これ

に対して、ブラシ層に用いる高分子鎖の分子量や解離基導入率、ブラシ面内におけるグラフト密度を調整することによって、高分子電解質ブラシ層内の電荷密度を系統的に変化させ、その依存性および分子運動論的メカニズムを明らかにすることを目指した。

## 3. 研究の方法

本研究では、水中における高分子電解質ブラシ上における低摩擦性のメカニズムを解明するため、強電解質であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) ブラシに対して、先端曲率半径 8 nm のカンチレバー ( $\mu$  マッシュ) を取り付けた SPM (SPA-400, SII) による横振動摩擦顕微鏡 (LM-FFM) を応用した。すなわち、一般的に表面凹凸構造による影響を抑制しつつ摩擦の大小分布をマッピングするために用いられる LM-FFM を、定量的な摩擦応答測定装置として新たに適用した。この正弦波摺動に対する摩擦力測定は、大振幅では摩擦顕微鏡 (FFM) と同様に吸着したブラシの高分子鎖を引き剥がす力を検出するが、振幅が小さい領域では、吸着したままの高分子鎖の関する横弾性特性を検出すると考えられる。振幅に加えて摺動周波数も変化させることにより、摺動速度に対する依存性も含めて、ブラシ内の分子運動性、吸着力、摩擦力の相関および低摩擦機構の分子モデルを構築した。

## 4. 研究成果

Fig. 1 に垂直荷重 200nN における NaPSS ブラシのサンプルステージの振幅依存性測定結果を示す。どの重合度 (n) についても、小振幅領域では摺動振幅に対して摩擦力が線形的に増大した上で急に低下、それ以上の振幅に対してはほぼ一定の摩擦力を示した。これは小振幅領域においてブラシ層の高分子電解質鎖はプローブに追従して運動するので、摩擦力として検出される力の主要因は高分子鎖のたわみ変形により生じる横弾性的な

力であると考えられる (Fig. 2. a). またブラシの追従限界を越えて大きな振幅を与えた場合、ブラシ~プローブ間において脱離吸着を繰り返しつつすべり運動が起こり、吸着力が摩擦力の主要因となると考えられ (Fig. 2. b), 摩擦力は振幅の大きさに依存しないと考えられる.

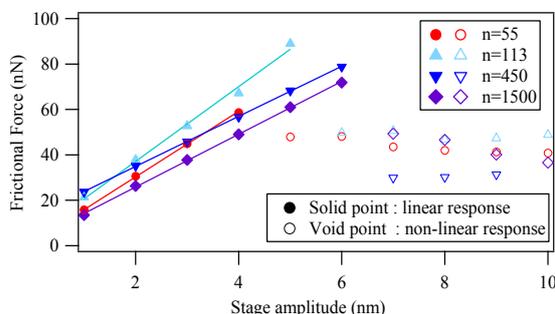


Fig.1: 水中における NaPSS ブラシの往復摺動摩擦における摺動振幅依存性。

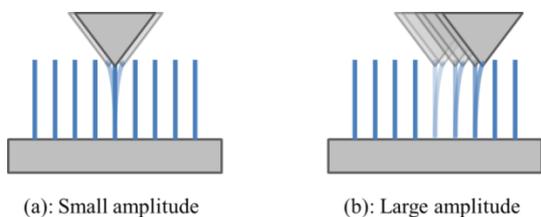


Fig.2: 往復摺動に対する高分子電解質ブラシ上でのナノ摩擦機構模式図。

### 1.1 摩擦力の垂直荷重依存性

Fig.3 に LM-FFM を用いて測定した重合度 113 の NaPSS ブラシの摩擦応答波形を示す. Fig.3 から垂直荷重の増加に伴い、摩擦力が増加しており、応答波形も矩形波から正弦波に変化している. また、矩形波応答では低荷重域において位相は進んでおり、線形応答に近づくにつれて位相遅れが発生する事がわかる. Fig.4 に摩擦力, Fig.5 に位相遅れ, Fig.6 に応答信号の非線形性を表す全高調波歪 (THD) の、垂直荷重依存性を示す.

Fig.4 から低荷重域では垂直荷重に対して摩擦力が単調増加しており、高荷重域では摩擦力は垂直荷重に依存しなくなる事がわかる. 垂直荷重の増加に伴って摩擦力が増加した理由は垂直荷重の増加によりブラシが変形した為、ブラシ-プローブ間の接触点数が増加した為であると考えられる.

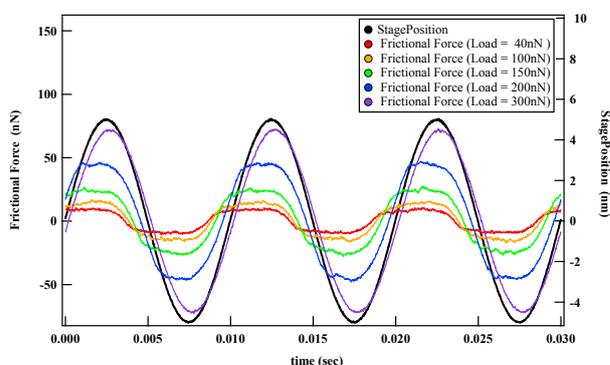


Fig.3: 正弦波往復摺動に対する、NaPSS(n=110)ブラシ上での摩擦応答波形。

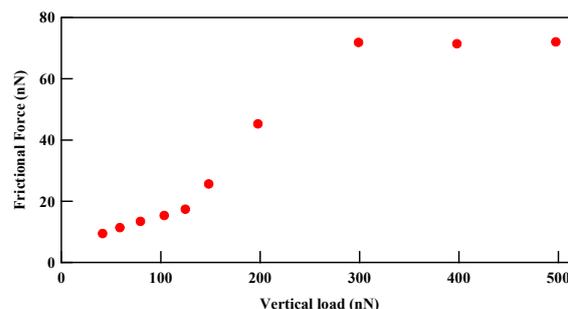


Fig.4: 正弦波往復摺動に対する、ナノ摩擦力の垂直荷重依存性。

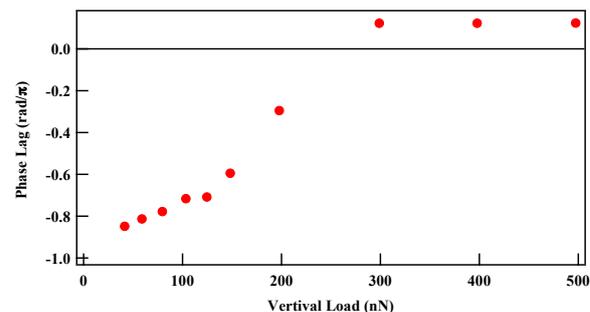


Fig.5: 正弦波摺動に対する摩擦応答波形における位相遅れの垂直荷重依存性

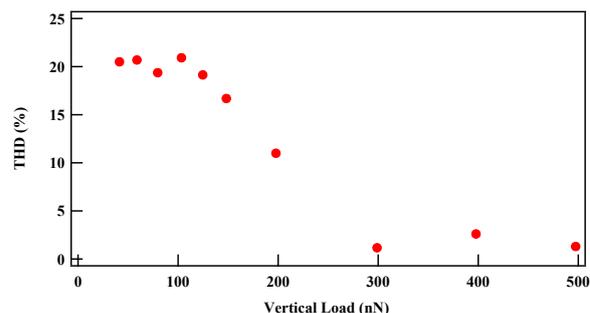


Fig.6: 正弦波摺動に対する摩擦応答波形におけるTHDの垂直荷重依存性

Fig.5 において見かけ上の位相差が垂直荷重に依存している理由について考察する。矩形波応答にて摺動し始める際、ブラシ-プローブ間は吸着しておりブラシはプローブの運動に追従して変形すると考えられる。移動量が大きくなり、線形限界を超えるとブラシ-プローブは脱離する。このまま、移動方向が変化するまでブラシに対してプローブは脱離吸着を繰り返しながらすべり運動をし、摺動方向が反転し始めると、一旦ブラシの脱離は起こらなくなり、ブラシはこれまでとは逆向きにせん断変形する。この時ブラシ-プローブは追従して動くが、再び線形限界を超えると脱離吸着を繰り返すすべり運動をする。この繰り返しにより摩擦応答波形が矩形波となると考えると、見かけ上の位相差が垂直荷重の増加により変化した理由について以下の様に説明できる。まずブラシのせん断変形による力が脱離に必要な力に達するまで、ブラシはプローブの動きに追従して変形する。脱離に必要な力はブラシ-プローブ間の接触点数の増加により大きくなるので、垂直荷重の変化によりプローブがすべり運動を始めるタイミングが変わる。位相差が垂直荷重の影響を受けるのは、このようにすべり運動を開始するタイミングが変化する為である。

次に Fig.6 において垂直荷重の増加に伴い非線形成分が減少しているが、これは低荷重条件ではプローブと高分子鎖の吸着が弱く脱離しやすいため、摺動振幅が小さくとも吸脱着を繰り返し滑り運動を起こすのに対し、高い垂直荷重がかかった条件下ではプローブとそれに接触する高分子鎖が強く押し付けられて吸着するため、摺動振幅が小さければ吸着状態を保ったままブラシの高分子鎖がたわみ、横弾性力がカンチレバーによって検出されるためと考えられる。

## 結言

本研究では SPM を用いて水中における NaPSS ブラシ表面のナノ摩擦応答挙動を明らかにした。すなわち、荷重、摺動振幅、周波数などを系統的に変化させた上で、正弦波摺動に対する摩擦応答

波形およびそれより得られる応答特性（最大摩擦力、応答波形の非線形性）の詳細な依存性を得ることができた。その結果、以下のことが明らかとなった。

- ・ ブラシ～摺動対象（プローブ）間の吸着が不十分な低荷重条件においては、摺動に対して脱離が容易に起こり、すべり運動となる。
- ・ 上記吸着が十分に得られる荷重条件において摺動振幅が小さい場合は、摺動に追従してたわむ高分子鎖の横弾性力が摩擦力と同様に摺動面内に作用する。従って、作用する力は振幅に比例する。
- ・ 同様に摺動振幅が大きい場合には、強く吸着した高分子鎖末端を脱離させながら摺動対象が移動するため、その吸着力が動摩擦力として検出され、従って、摺動距離および振幅に対して、摩擦力は依存しない。

このように、水中で強く伸長した NaPSS ブラシのナノ摩擦特性に関するメカニズムについて、分子論的描像を与えることができた。

## 参考文献

- 1) U. Raviv, S. Giasson, N. Kampf, J-F. Gohy, R. Jerome, J. Klein, *Nature*, 425, 163(2003)
- 2) M. Kobayashi, H. Yamaguchi, Y. Terayama, Z. Wang, M. Kaido, A. Suzuki, A. Takahara, *Soft Matter*, 3, 740 (2007).
- 3) Y. Ohsedo, R. Takashima, JP. Gomp, Y. Osada, *Langmuir*, 20, 6549 (2004)
- 4) Y. Tran and P. Auroy, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 3644-3654 (2001)

## 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 2 件)

- 1) Takuya Fujima, Eitaro Futakuchi, Fumihiro Kino, “Nanofriction on Sodium Polystyrene Sulfonate Brushes in Water”, arxiv.com, 査読無, vol. 1402, 4565 (2014).
- 2) 藤間卓也, 白石佳大, 二口栄太郎, 高木研一, “高分子電解質ブラシによる超親水性表面”, *材料の科学と工学*, 査読無, vol. 49, 153 (2012).

[学会発表] (計 10 件)

研究成果

- 1) 島崎雅弘, 村井翔太, 若松順風, 二口栄太郎, 藤間卓也, “NaPSS ブラシにおける摩擦挙動の被膜密度依存性”, 表面技術協会第 131 回講演大会(関東学院大学(神奈川), 2015 年 3 月).
- 2) 村井翔太, 島崎雅弘, 若松順風, 二口栄太郎, 藤間卓也, “往復摺動に対する NaPSS ブラシの摩擦追従性”, 表面技術協会第 131 回講演大会(関東学院大学(神奈川), 2015 年 3 月).
- 3) 藤間卓也, 村井翔太, 島崎雅弘, 二口栄太郎, “NaPSS ブラシ表面における往復ナノ摺動に対する水中摩擦挙動の振幅および荷重依存性”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会(北海道大学, 2014 年 9 月).
- 4) Takuya Fujima, Eitaro Futakuchi, Shin-nosuke Takahashi, Shota Murai, “Nano-Frictional Properties on a Planar NaPSS brushes and its Molecular Motion in Water by Friction Force Microscopy”, Liquid Matter Conference 2014 (リスボン(ポルトガル)2014 年 7 月).
- 5) 二口栄太郎, 島崎雅弘, 村井翔太, 藤間卓也, “LM-FFM による NaPSS ブラシ構造の水中摩擦挙動における荷重依存性”, 平成 26 年度日本材料科学会学術講演大会(工学院大学(東京), 2014 年 6 月).
- 6) 二口栄太郎, 村井翔太, 島崎雅弘, 藤間卓也, “LM-FFM による NaPSS ブラシ構造の水中摩擦挙動における振幅依存性”, 平成 26 年度日本材料科学会学術講演大会(工学院大学(東京), 2014 年 6 月).
- 7) Takuya Fujima, Eitaro Futakuchi, Syota Murai, Fumihiko Kino and Ken-ichi Takagi, “Nano-Frictional Properties on a Planar NaPSS Brush in Water by Friction Force Microscopy”, International Soft Matter Conference 2013(ローマ(イタリア), 2013 年 9 月).
- 8) 白石佳大, 二口栄太郎, 高木研一, 藤間卓也, “ポリスチレンスルホン酸ブラシにおける親水性の対イオン依存”, 表面技術協会 第 127 回 講演大

会(日本工業大学(埼玉), 2013 年 3 月).

- 9) 藤間卓也, 高橋慎之介, 二口栄太郎, 白石佳大, 高木研一, “ポリスチレンスルホン酸 Na ブラシにおける微小往復摺動に対する水中摩擦挙動の線形応答性”, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会(神奈川工科大学, 2013 年 3 月).
- 10) 藤間卓也, 二口栄太郎, 白石佳大, 高木研一, “ポリスチレンスルホン酸 Na ブラシにおける微小往復摺動に対する水中摩擦挙動の分子量依存性”, 第 73 回応用物理学会学術講演会(愛媛大学, 2012 年 9 月).

[図書] (計 0 件)

[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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤間 卓也 (FUJIMA, Takuya)  
東京都市大学・工学部・准教授  
研究者番号: 40392097

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(3) 研究協力者

二口 栄太郎 (FUTAKUCHI, Eitaro)  
白石 佳大 (SHIRAIISHI Yoshihiro)  
高橋 慎之介 (TAKAHASHI, Shin-nosuke)  
村井 翔太 (MURAI, Shota)  
島崎 雅弘 (SHIMAZAKI, Masahiro)