

研究終了報告書

「界面相互作用計測による高分子境界膜の潤滑機構解明」

研究期間:2020 年 11 月～2024 年 3 月

研究者:伊藤伸太郎

1. 研究のねらい

固体表面に形成された高分子の吸着膜は、過酷な摩擦条件(境界潤滑条件)において高い潤滑性をもつことが報告された(J. Fan et al., Tribol. Lett., 2007/田川ら, トライボロジスト, 2015 など)。摩擦界面において潤滑性に寄与する吸着膜は「境界膜」とよばれるため,ここでは「高分子境界膜」とよぶこととする。分子構造をデザインして高分子境界膜の潤滑性能を設計できれば,画期的な潤滑技術となるだけでなく,高分子の多様な物性を活かして多機能な潤滑面の創成が期待される。ただし,高分子境界膜の厚さは $1\mu\text{m}$ 以下(ナノ厚さ)であり,そのような薄膜が潤滑性を発現するメカニズムは未解明である。本研究では高分子の表面・界面での相互作用に着目し,高分子境界膜の力学物性(ずり粘弾性)を定量化する方法を確立して,潤滑性との相関を明らかにすることを目的とした。力学物性の計測には独自開発のナノレオロジー計測法(Fiber wobbling Method, FWM)を用いた。さらに高分子境界膜の力学物性や潤滑性のメカニズム解明のために, X 線や中性子線を用いた界面ナノ構造の観測法を確立することを狙いとした。本研究の成果は,高分子境界膜を用いた新しい潤滑技術を確立するための学術的基盤となるものである。高分子境界膜の最適設計により,従来技術では摩擦係数が 0.1 以上となる境界潤滑状態において,流体潤滑と同等の低摩擦係数 0.01 を実現できる可能性がある。そのため機械システムの耐久性向上と省エネに画期的に寄与する新しい潤滑方式となりうる。

2. 研究成果

(1)概要

ナノメートル厚さの高分子境界膜が発現する潤滑機能の解明を目指して,膜の力学物性の定量化と界面ナノ構造の計測を達成した。主たる成果として以下の3つのテーマについての概要を述べる。

「ポリマーブラシ膜のずり粘弾性測定と摩擦係数の相関解明」(論文発表1):水和した 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)ポリマーブラシは,優れた潤滑性を示す。この潤滑メカニズムは,ブラシ固有の流動性,もしくは親水性表面に形成される水和層のどちらかに起因すると考えられてきた。MPC ポリマーブラシ膜の摩擦特性が荷重依存性を示すというこれまでの知見から,私はブラシ膜のずり粘弾性応答のせん断隙間依存性を定量化することにより,潤滑メカニズムを解明することを目的とした。定量化されたずり粘弾性は,摩擦特性と明確に相関する隙間依存性を示した。この結果により,せん断隙間に依存して潤滑メカニズムが変化することが示唆された。具体的には,浸透圧がブラシ膜の柔軟な変形を許容しながら荷重を支える潤滑状態と,ブラシ膜が完全な弾性体に変化してその表面の水和層が潤滑する状態の二状態が,異なるせん断隙間で発現することが示された。

「ポリマーブラシ膜とフリーポリマー吸着膜の相乗効果による低摩擦化のメカニズム解明」(論文発表2):本研究では浮遊ポリマーとブラシ膜の相乗効果による水和潤滑性の向上を実

証した。中性子反射率法を用いて水和界面構造を解析し、FWM を用いて膜のずり粘弾性を測定した。その結果、浮遊ポリマーの吸着が表面におけるポリマーの体積分率を増加させ、浸透圧を上げることによって耐荷重性が向上する可能性が示された。さらにブラシ膜の排除体積効果によって表面の最近傍に水が多く含まれる層が形成され、この層がせん断抵抗を低減して潤滑性を向上させたと考えられた。ポリマーブラシとフリーポリマーの複合膜に関するこれらの成果は、水和潤滑の開発に新たな設計原理を提供する基盤的知見となるものである。

「ポリマー添加剤の吸着膜の力学物性計測」：油中に添加したポリマーは、流体潤滑における油膜の保持能力を向上させ、境界潤滑における摩擦を低減させることが報告されている。これらの効果は、表面にポリマー吸着膜が形成され、それが潤滑被膜として機能することに起因すると考えられている。ポリマー吸着膜は、ナノメートルオーダーの微細な隙間で支配的になっている。しかし、その機械的特性の定量化は困難であり、ポリマー添加剤の開発のボトルネックとなっている。そこで私は FWM を用いて、高分子添加潤滑油のナノ隙間でのずり粘弾性を測定した。さらにナノ隙間でのずり粘弾性の温度依存性を定量化するために、FWM 用の加熱ステージを独自開発した。その結果、ポリマー吸着膜が支配的であったナノ隙間において粘度指数が向上し、弾性が観察された。さらに、吸着ポリマー膜の弾性はエントロピー弾性に由来することが示された。吸着構造の異なる高分子について比較した結果、高いエントロピー弾性を発現する吸着膜が、高温状態での低摩擦化により効果的であることを明らかにした。

(2) 詳細

「ポリマーブラシ膜のずり粘弾性測定と摩擦係数の相関解明」

MPC ポリマーは生体適合性と潤滑性に優れており、人工関節の耐用年数を延ばすための有望なコーティング材料として知られている。特に水和したブラシ状の MPC ポリマー膜(MPC ポリマーブラシ膜)は、高い潤滑性をもつことが報告された(Kyomoto et al., *J. Bio. Mat. Res.*, 2008)。しかしその潤滑メカニズムは未だ十分に解明されていない。Chen らは MPC ポリマーブラシ膜の摩擦係数が、せん断隙間(膜厚)に顕著に依存することを明らかにした(Chen et al., *Science*, 2009)。これはブラシ膜の力学特性(粘弾性)のせん断隙間依存性に起因するものと考えられる。しかしブラシ膜の膜厚は一般に 100 nm 程度と薄いため、その粘弾性を測定する方法は確立されていない。そこで水和 MPC ポリマーブラシ膜の粘弾性を測定し、その隙間依存性を明らかにすることを目的とした。そのためにずり粘弾性とせん断隙間の同時測定を実現する計測法を確立した。

ずり粘弾性測定には独自開発を進めてきたファイバーウォブリング法(FWM)を発展させた(Fig. 1)。FWM は先端が球形状のプロブをしゅう動子として用い、正弦的に加振したプロブ先端で薄膜をせん断する。その時のプロブ先端の振幅変化と位相遅れを測定することにより、薄膜のずり粘弾性を定量化する(Fig. 1(a))。せん断隙間を測定するために、

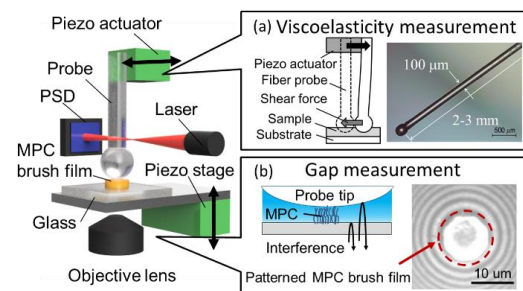


Fig. 1 Schematic of FWM with a microscope

FWM の測定系を倒立顕微鏡上に構築し、プローブ先端と基板の間の隙間分布によって形成される干渉縞を観察することでせん断隙間の測定を実現した。隙間の測定精度は 5 nm を達成した。

プローブ先端と基板間のせん断隙間を狭小化させる過程で粘弾性を測定した。粘弾性はそれぞれ減衰係数 c 、ばね係数 k で評価した (Fig. 2)。隙間の減少に伴って単調に増加する c は、隙間 90 nm 程度で最大となり、それ以下では減少した。同時に弾性も最大に達した。すなわち隙間 90 nm 以下では弾性が支配的であることがわかる。

FWM を用いた粘弾性測定結果から、見かけの損失正接の隙間依存性を検証したところ、5 つの特徴的な隙間領域に分類できことが明らかとなった (Fig. 3)。これらの領域の区分は、ブラシ膜に含まれる水分量に依存すると考えられる。FWM 測定結果から摩擦係数を試算した (Fig. 4)。5 つの隙間領域のうち、ブラシ膜に水が十分に含まれる領域 (膜厚 D_1 から D_2) と、ブラシ膜に保持されていた水がほぼ排出される領域 (膜厚 D_4 以下) の 2 つの領域において、特に低摩擦係数であることが明らかとなった。前者においてはブラシ膜の柔軟性が、後者においては摩擦界面に存在する水が潤滑性に寄与すると推察される。本結果は、隙間に依存して異なる潤滑機構があることを示唆しており、高分子境界膜を用いた潤滑設計に基盤的な知見となるものである。

「ポリマーブラシ膜とフリーポリマー吸着膜の相乗効果による低摩擦化のメカニズム解明」

先行研究において、摩耗によりブラシ膜から脱離した MPC ポリマー (浮遊ポリマー) が潤滑に寄与する可能性が示唆された。このことから浮遊ポリマーの水溶液を潤滑液として適用すれば、ブラシ膜の潤滑性の向上が期待できると考えた。そこで本研究では、水和した MPC ポリマーブラシ膜の摩擦特性に対する水中の浮遊ポリマーの影響を解明することを目的とした。浮遊ポリマーを含んだ潤滑液としては、MPC ポリマー水溶液を用いた。摩擦係数の測定には、ピンオンディスク型摩擦試験を用いた。ブラシ膜と浮遊ポリマーの相乗効果を検証するため、それぞれの有無の組み合わせで 4 種類のサンプルを用意し、摩擦係数を比較した (Fig.

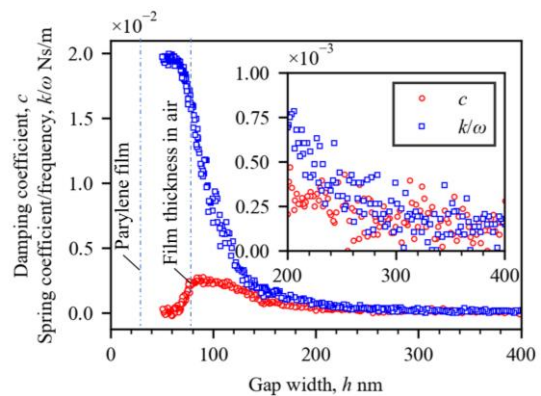


Fig. 2 Damping coefficient and spring coefficient over oscillation frequency against gap width of MPC polymer brush film.

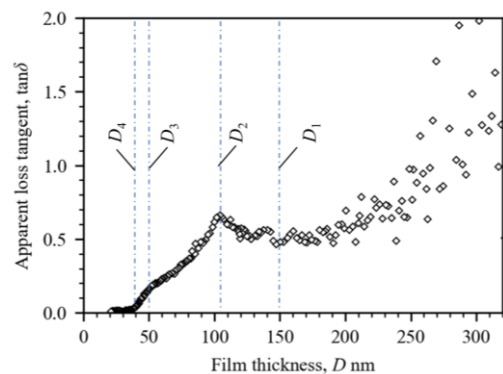


Fig. 3 Apparent loss tangent of MPC polymer brush.

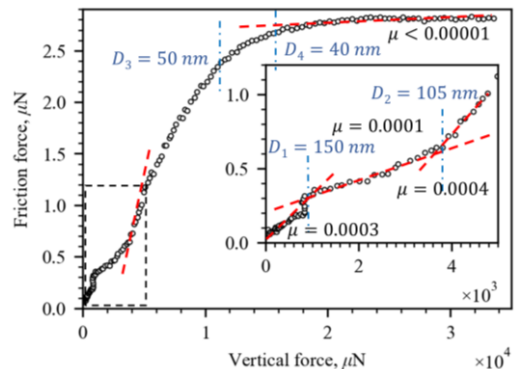


Fig. 4 Relationship between friction force and vertical force of hydrated MPC polymer brush film.

5). 水のみの場合に比べて、浮遊ポリマーのみ、もしくはブラシ膜のみでも摩擦係数は低下したが、浮遊ポリマーとブラシ膜の組み合わせが最も低摩擦係数(0.02-0.03)であった。このメカニズムを明らかにするために、膜の構造の X 線反射率(XRR)測定および中性子反射率(NR)測定による解析を試みた。XRR 測定ではしゅう動直後の膜がブラシ層と吸着層の層構造を形成していること、NR 測定では層構造においてブラシ膜が支配的な基板近傍にポリマー密度の低い(水が多く含まれる)層が形成されていること(Fig. 6)を明らかにした。ポリマー密度が低い層はせん断抵抗が小さく、低摩擦化に寄与する可能性が考えられる。

「高分子添加剤の吸着膜の力学物性計測」

現状の潤滑技術において、実用化されている高分子境界膜は、油に添加された高分子の表面吸着膜であり、低摩擦化や耐摩耗性の向上が報告されているが、そのメカニズムは十分に理解されていない。FWM 用の試料加熱ステージを独自開発し、ポリアルキルメタクリレート(PAMA)添加潤滑油を対象として、化学吸着膜のナノ隙間におけるずり粘弾性の温度依存性の測定を目的とした。加熱温度は 25℃～100℃の範囲で一定値に設定した。ずり粘弾性として複素粘度 $\eta'-i\eta''$ を測定した (Fig. 7)。複素粘度の実部 η' は粘性を、虚部 η'' は弾性を表す。粘度の温度依存性についてみると、比較的広い 500 nm の隙間においては、25℃から 100℃まで温度が上昇すると、粘度は約 85%減少したが、5 nm の隙間では粘度低下率は約 46%であった。すなわち PAMA 吸着膜では温度上昇に伴う粘度低下がバルク状態に比べ抑制されたといえる。これはナノ隙間では粘度指数(粘度の温度依存性を表す工業的な指標)が向上し

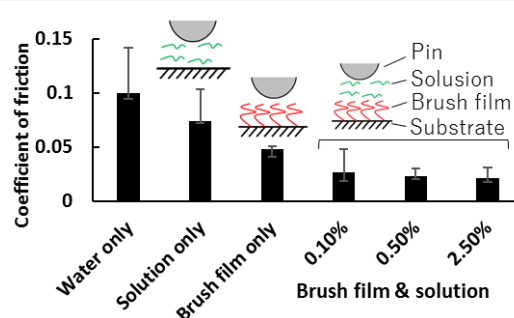


Fig. 5 Coefficient of friction of the brush films with and without polymer solution.

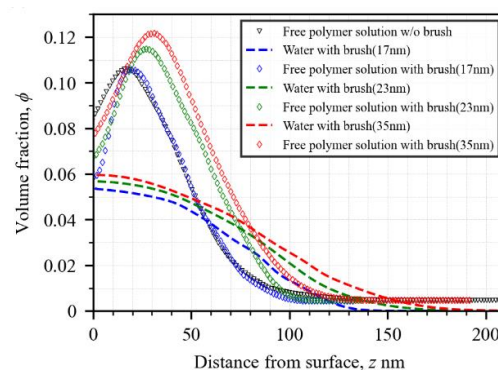


Fig. 6 Polymer volume fractions determined by NR measurement.

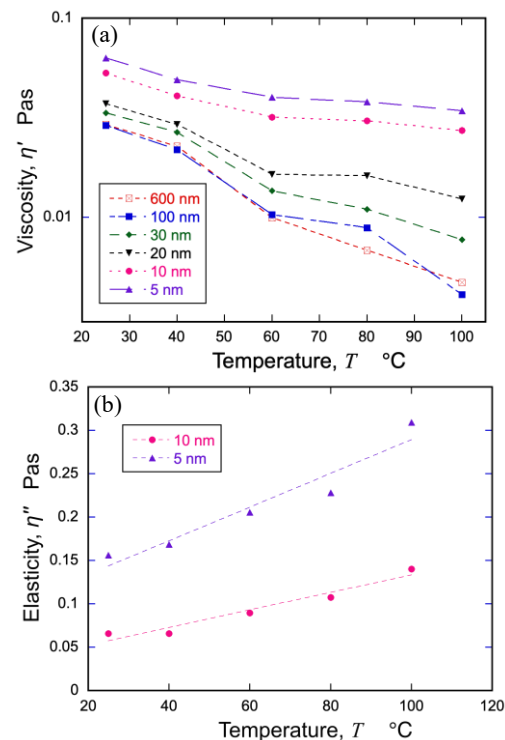


Fig. 7 Temperature dependence of PAMA added lubricant's (a)viscosity and (b)elasticity at representative nano gaps.

たことを意味しており、温度上昇においても油を含んだ高分子膜が摩擦界面に保持され、潤滑性の維持に寄与する可能性があることを示唆している。弾性 η'' は温度に比例して増加した。この結果より高分子鎖の吸着点がバルクのゴム材の架橋に相当する働きをして、エントロピー弾性(ゴム弾性)が発現された可能性が考えられる。吸着構造の異なる高分子について比較した結果、高いエントロピー弾性を発現する吸着膜が、高温状態での低摩擦化により効果的であることを明らかにした。

3. 今後の展開

ポリマーの分子構造設計に基づいて、潤滑性能や各種の特性を制御する潤滑設計法を確立する。例えば、電気自動車の駆動ユニットでは潤滑性とモータの冷却を一種の油で担うことが求められている。そのために潤滑性と電気特性を満足する界面設計が必要とされている。ポリマーの設計によりそれらを制御できる可能性がある。さらに近年では、潤滑油への添加剤についても環境規制が厳しくなる傾向にある。高分子の分子構造の多様性を活かして、環境に優しい潤滑技術の貢献にも寄与できる。

4. 自己評価

ナノオロジー測定において、計測装置開発については計画通りの目標を達成できた。それを用いた研究成果については新しい発見があり、ハイインパクトジャーナル(論文発表 1)に採択された。研究費の執行についても概ね予定通りであった。X 線や中性子線を用いた実験は、さきがけ研究の開始後にゼロからスタートしたテーマであったが、アドバイザーのサポートやさきがけ研究者とのディスカッションを通して、論文発表 2 に繋がる予想以上の成果が得られた。今後は高分子境界膜の設計論の確立を目標とし、カーボンニュートラルの実現に向けた機械システムの省エネ化に貢献したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:4件

1. F. Lin, S. Itoh, K. Fukuzawa, H. Zhang, N. Azuma, Correlation Between Viscoelastic Response and Frictional Properties of Hydrated Zwitterionic Polymer Brush Film in Narrowing Shear Gap, *Journal of Colloid and Interface Science*, 655, 253-261 (2024)

水和ポリマーブラシ膜のずり粘弾性のせん断隙間依存性を定量化した。同時に摩擦係数を推定し、ずり粘弾性と摩擦係数の相関を明らかにした。ブラシ膜の柔軟な変形を許容しながら浸透圧が荷重を支える潤滑状態と、ブラシ膜が完全な弾性体に移行してその表面の水和層が潤滑する状態の二状態が、異なるせん断隙間で発現することが示された。

2. F. Lin, S. Itoh, T. Hirayama, C. Hirooka, Y. Song, K. Fukuzawa, H. Zhang, N. Azuma, Hydration-Lubrication Performance Improvement via Synergistic Effects of Free Polymers and Polymer Brushes, *Tribology International*, 191, 109189 (11 pages) (2024)

浮遊ポリマーとブラシ膜の相乗効果による水和潤滑性の向上を実証した。中性子反射率法を用いて水和界面構造を解析し、FWM を用いて膜のずり粘弾性を測定した。その結果、浮遊ポリマーの吸着が浸透圧を上げることによって耐荷重性が向上する可能性が示された。さらにブラシ膜の排除体積効果によって表面の最近傍に水が多く含まれる層が形成され、この層がせん断抵抗を低減して潤滑性を向上させたと考えられた。

3. S. Itoh, K. Aratani, F. Lin, K. Fukuzawa, N. Azuma, H. Zhang, High Temporal Resolution Measurement of the Curing Process of Nanometer-Thick Photocurable Liquid Films Using the Fiber Wobbling Method, *Applied Physics Express*, 16, 076501 (5 pages) (2023)

FWM を応用してナノメートル厚の光硬化性液体膜の硬化過程を、ずり粘弾性の変化として高時間分解能(1 ms)で測定する方法を確立した。10 nm オーダの厚さの間隙では、液体の硬化が抑制されることが明らかとなった。本評価法は、ナノインプリントリソグラフィや高精度 3D プリンティングの材料開発に基盤的な測定法となりうるものである。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 件(特許公開前のものも含む)

1	発 明 者	伊藤伸太郎
	発 明 の 名 称	試料観察台および試料計測装置
	出 願 人	国立大学法人東海国立大学機構
	出 願 日	2022 年 11 月 1 日
	出 願 番 号	2022-175241
	概 要	ナノレオロジー計測法(FWM)に用いる試料ステージの加熱方法およびその装置構成。
2	発 明 者	
	発 明 の 名 称	
	出 願 人	
	出 願 日	
	出 願 番 号	
	概 要	

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際会議発表:

- F. Lin, S. Itoh, K. Fukuzawa, N. Azuma, H. Zhang, Effect of Free Polymers on the Shear Viscoelasticity of Hydrated Polymer Brush Films, International Tribology Conference 2023 (ITC2023), 26-I-02 (2023)
- T. Nozue, S. Itoh, K. Fukuzawa, N. Azuma, H. Zhang, Temperature Dependence Measurement of Viscoelasticity of Polyalkylmethacrylate-Added Lubricants Sheared in Nano Gaps, International Tribology Conference 2023 (ITC2023), 30-D-03 (2023)
- S. Itoh, T. Nozue, K. Fukuzawa, N. Azuma, H. Zhang, Viscoelasticity of Lubricants with Polymer additives Sheared in Nanogaps and Their Temperature Dependence, 77th STLE Annual Meeting and Exhibition, 3833360 (2023)

招待講演:

- S. Itoh, F. Lin, T. Nozue, K. Fukuzawa, N. Azuma, H. Zhang, Nanorheology and Tribology of Nanometer-thick Polymer Boundary Films, International Tribology Conference 2023 (ITC2023), Early Career Tribologists Symposium (2023)
- 伊藤伸太郎, ナノ隙間潤滑現象の解明に向けたソフトマター薄膜のナノレオロジー計測, 第2回マテリアル・計測ハイブリッド研究センターシンポジウム, 東北大学多元物質科学研究所 (2022)