

ナノ厚さソフトマター薄膜を対象としたレオロジー計測法の開発とその応用

Development of Rheological Measurement Method for Nanometer-thick Soft Matter Thin Films and Its Applications

名古屋大・工（正）*伊藤 伸太郎

Shintaro Itoh*

*Nagoya University

1. はじめに

ソフトマターは外力により大きく変形可能な柔らかい物質群であり、高分子、液晶、コロイドなどが含まれる。分子間相互作用が弱く、固体と液体の中間的性質を示し、粘弾性が主要な力学特性である。なかでも高分子は、分子構造の自由度が高いため、物性の制御や設計が可能であり、高機能材料として多様な分野で応用されている。潤滑技術においては、固体表面に形成された高分子のコーティングや吸着膜が、過酷な摩擦条件（境界潤滑条件）において高い潤滑性を示すことが報告されている^{1,2)}。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」と呼ぶこととする。著者らは、ナノメートル厚さの高分子境界膜のずり粘弾性を高精度に評価するため、Fiber Wobbling Method (FWM) を開発した^{3,4)}。FWM は微小な光ファイバをせん断力検出のプロブとして用いて界面に微小せん断を与え、ナノメートル厚さのソフトマター薄膜のずり粘弾性を高精度に定量化できる。本報告では、FWM を応用した具体的な測定事例として、極めて低い摩擦係数 (<0.001) を示す水和ポリマーブラシ薄膜および、潤滑油中に添加された高分子添加剤が固体表面に形成する吸着膜についての結果を紹介する。これら高分子境界膜の粘弾性特性と潤滑性との相関を明らかにすることで、ナノスケールでの摩擦低減機構の理解や、分子設計に基づく新たな潤滑材料の開発に資する知見が得られることが期待される。

2. ナノレオロジー計測法 (FWM) の概要

FWM の測定装置の概略図を Fig. 1 に示す。FWM では先端を球状に加工した光ファイバをしゅう動子として用いる。使用するファイバプローブの先端球の直径は約 $200\ \mu\text{m}$ 、長さは約 $2\ \text{mm}$ である。このプローブをピエゾ素子により正弦波で加振し、基板上の薄膜をしゅう動する。加振中のプローブ先端の振動振幅および位相変化を光学的に検出することで、プローブ先端と基板との間のナノスケールのすき間に存在する薄膜のずり粘弾性を定量評価できる。プローブと基板表面とのすき間は、光干渉計により約 $1\ \text{nm}$ の精度で測定できる。具体的には、基板からの反射光と、プローブと試料の界面からの反射光の干渉によって得られる干渉光強度をフォトダイオードで検出する。すき間の制御には高精度なピエゾステージを用いる。さらに、試料ステージには独自開発の加熱機構を備えており、室温から最大 $100\ ^\circ\text{C}$ までの温度依存性の評価が可能である。プローブの加振周波数は数百～ $10\ \text{kHz}$ 、振幅は数 $10\ \text{nm}$ ～ $1\ \mu\text{m}$ の範囲で任意に設定できる。測定系の詳細については文献 4) を参照されたい。

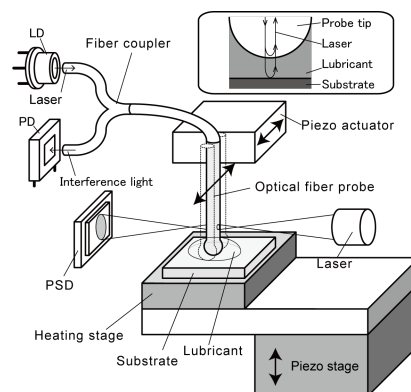


Fig. 1 Schematic of FWM⁴⁾.

3. 水和ポリマーブラシ薄膜のずり粘弾性と摩擦係数の相関

水和ポリマーブラシ膜は、摩擦界面において極めて低い摩擦係数 (<0.001) を示すことから、潤滑性を要する医療デバイスへの応用が期待される。その優れた潤滑性能は、膜内部に保持された水分が界面のせん断抵抗を効果的に低減することに起因すると考えられている。このような超低摩擦の発現機構を理解し、安定かつ再現性のある潤滑性能を設計するためには、ブラシ膜内部の水の挙動や高分子鎖の動的応答をナノスケールで明らかにする必要がある。特に、摩擦界面に形成されるナノすき間において、ずり粘弾性がどのように変化するか、すなわちずり粘弾性のすき間依存性を定量的に評価することが、潤滑メカニズムの本質的な理解に不可欠である。

FWM を用いて水和ポリマーブラシの損失正接 ($\tan \delta$) のすき間依存性を測定した (Fig. 2)。水和ポリマーには高い生体適合性をもつ MPC (2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン) ポリマーを用いた。 $\tan \delta$ は減衰係数を c 、ばね定数を k 、加振角振動数を ω としたときに、 $\tan \delta = c/k\omega$ で表される無次元数であり、弾性に対す

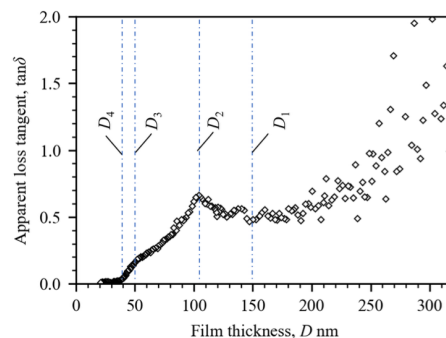


Fig. 2 Gap dependence of loss tangent of polymer brush film³⁾.

る粘性の比を表す粘弾性の評価指標のひとつである。 $\tan \delta=1$ の時に粘性と弾性の寄与が同程度で、 $\tan \delta > 1$ であれば粘性のほうが大きく、 $\tan \delta < 1$ であれば弾性が支配的であることを意味する。 Fig. 2 の結果より、ずり粘弾性応答は 5 つの特徴的なすき間領域に分類できることが明らかとなった。具体的には、すき間が大きい領域では、ブラシ膜が圧縮されることなく、水和状態が十分に保たれており、液体的な応答が支配的で損失正接は高い値を示す。一方、すき間が小さくなるに従って、ブラシ膜は徐々に圧縮され、内部の水分が排出されるため、粘弾性応答は変化し、損失正接にも明瞭な転移点が観察された。このような特徴から、各領域の区分はブラシ膜に含まれる水分量や分子鎖の運動性に強く依存していると考えられる。 FWM 測定データから摩擦係数のすき間依存性を試算した結果を Fig. 3 に示す。この解析により前述の 5 つのすき間領域のうち、特に 2 つの領域において顕著な低摩擦状態が発現していることが確認された。1 つ目は、ブラシ膜に水が豊富に保持されている領域（膜厚 $D_1 \sim D_2$ ）であり、この領域では高い水和状態と分子鎖の柔軟性により、潤滑性が高いと推察される。2 つ目は、膜厚 D_4 以下の領域で、ブラシ膜から保持水がほとんど排出された状態に対応する。この領域においては自由水が摩擦界面に残存し、潤滑性に寄与している可能性が高い。これらの結果は、ブラシ膜のすき間（圧縮状態とポリマーに含まれる水分量）に応じて支配的な潤滑メカニズムが変化することを示唆しており、ナノスケールでのポリマーブラシ膜の摩擦挙動の理解において基盤的な知見となりうるものである。

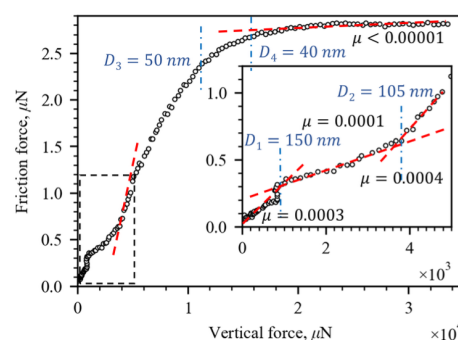


Fig. 3 Relationship between friction and vertical force³⁾.

4. 高分子添加剤吸着膜のずり粘弾性の温度依存性

高分子添加剤はエンジン用やトランスミッション用の潤滑油などで応用されている。従来は潤滑油の粘度の温度依存性を制御することを目的として用いられてきた。高分子を添加することで、温度の上昇に伴う粘度の低下を抑制できるため（粘度指数向上効果）、潤滑性能の温度に対する要求仕様を緩和できるメリットがある。これに対して添加した高分子が表面に吸着して潤滑効果を発揮するという効果も報告されている。ただし、そのメカニズムは未だ十分に解明されていない。メカニズム解明の困難性として 2 つの要因が考えられる。ひとつは高分子境界膜の厚さがナノメートルオーダーの厚さ（ナノ厚さ）であり、その力学物性を定量化する方法が確立されていないことである。もうひとつは、バルク材の高分子と表面に吸着した高分子では、力学の支配因子が大きく異なるため、バルク材の力学物性がそのまま高分子境界膜の潤滑性の解釈に使えないことである。

著者らは高分子添加潤滑油を試料として、FWM により高分子吸着膜のずり粘弾性（複素粘性係数 $\eta^* - i\eta''$ ）の定量化に成功した。Fig. 4 には基油（Gr.III 鉱油）にポリアルキルメタクリレート(PAMA)を 2wt%で添加した潤滑油について、PAMA の吸着膜が支配的となるすき間領域で η' （粘性成分）と η'' （弾性成分）の温度依存性の測定結果を示す。粘性の温度依存性についてみると、比較的広い 100 nm のすき間の測定結果に比べて、5 nm のすき間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。すなわち吸着層が支配的となるすき間領域では粘度指数が向上することがわかる。弾性 η'' は温度に比例して増加した。この結果より、表面吸着した高分子鎖には自由に運動できる部分があり、それがせん断により引き伸ばされてエントロピー弾性（ゴム弾性）を発現した可能性が考えられる。すなわち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する可能性がある。弾性の発現は表面被覆能力の増大につながる可能性が考えられる。

5. おわりに

ナノ厚さの高分子境界膜のずり粘弾性を高精度に測定可能な Fiber Wobbling Method (FWM) を開発し、水和ポリマーブラシ膜および高分子添加剤吸着膜に適用して、すき間依存する粘弾性応答の特徴を明らかにした。これらの知見は、ナノ界面における摩擦低減機構の解明や、分子設計に基づく新規潤滑材料の開発に資するものと期待される。

文献

- 1) M. Chen, W.H. Briscoe, S.P. Armes, J. Klein, Science 323 (2009) 1698–1701.
- 2) J. Fan, M. Müller, T. Stöhr, H. Spikes, Tribol. Lett. 28 (2007) 287–298.
- 3) F. Lin, S. Itoh et al., J. Colloid and Interface Sci., 655 (2024) 253–261.
- 4) Nozue, T., Itoh, S., Okubo, N., Fukuzawa, K., Zhang, H., Azuma, N., Tribol. Lett., 72 (2024), 83.

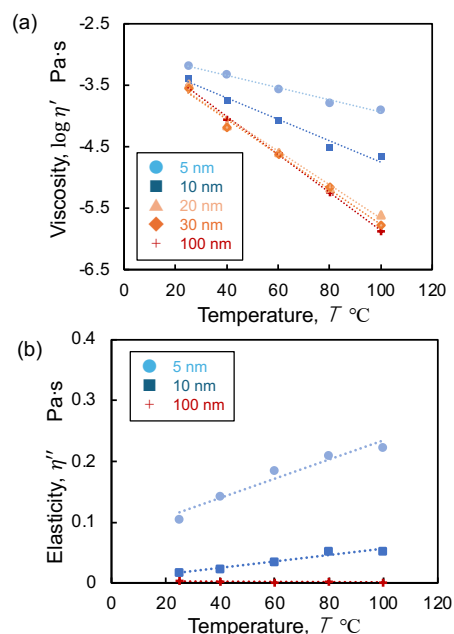


Fig. 4 Temperature dependence of (a) viscosity η' and (b) elasticity η'' for lubricants with PAMA with a molecular weight of 60,000 at typical gaps of 5 to 100 nm⁴⁾.