

高分子論文集

別刷

KOBUNSHI RONBUNSHU

*Japanese Journal of
Polymer Science and Technology*

Volume 74 Number 1 2017

高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 74, No. 1, pp. 41—48 (Jan., 2017)

〔原 著 論 文〕

カチオン性高分子電解質とアニオン性界面活性剤からなる
高分子-界面活性剤複合体単分子膜の摩擦・摩耗挙動

久田 研次・山本 泰士・山下 智弘



高分子学会

THE SOCIETY OF POLYMER SCIENCE, JAPAN

〔原著論文〕

カチオン性高分子電解質とアニオン性界面活性剤からなる
高分子-界面活性剤複合体単分子膜の摩擦・摩耗挙動

久田 研次^{*1}・山本 泰士^{*1}・山下 智弘^{*1}

(受付 2016 年 9 月 12 日・審査終了 2016 年 10 月 31 日)

(早期公開 2016 年 12 月 28 日・DOI:10.1295/koron.2016-0052)

要 旨 カチオン性高分子電解質であるポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド (PDMDAAC) とアニオン性界面活性剤がイオン結合を介して結合した高分子-界面活性剤複合体 (PSC) で単分子膜を調製し、この単分子膜の特徴を表面圧-面積等温線測定、ブルースター角顕微鏡 (BAM) 観察ならびに X 線光電子分光法 (XPS) で明らかにした。また、これらの PSC 単分子膜で被覆したガラス基板の摩擦・摩耗挙動を測定した。PSC 膜で被覆した基板は、低分子化合物や電荷をもたない高分子の単分子膜で被覆した基板を比較すると、疎水鎖が同じ場合には摩擦係数は 0.04–0.07 と同程度であったが、ステンレスボール圧子を往復運動させたときの摩耗開始回数は、パルミチン酸膜の 67 回、アクリル酸オクタデシルの 331 回から SHS/PDMDAAC 膜で 734 回、C16A/PDMDAAC 膜で 1057 回と飛躍的に向上した。

1 結 言

摩擦・摩耗を制御し、機械のエネルギーを効率よく伝達するために古くから潤滑剤が使用されている。二つの対向する固体表面間に液体を介在させた潤滑の形態は、流体潤滑と境界潤滑に大別される¹⁾。すべり速度や潤滑油の粘度が低い、あるいは高荷重の場合には厚い液体膜は破断し、二つの表面に吸着している分子サイズの潤滑層を介してわずかに離れた状態になる。この状態は境界潤滑と呼ばれ、摩擦は潤滑剤の種類と固体境界の化学的性質に依存する²⁾。境界潤滑条件では、液体膜は潤滑剤としての機能を果たさず、基油に加えられた油性剤が固液界面に吸着して潤滑性を維持している。油性剤は脂肪酸塩や脂肪酸エステルなどの界面活性剤であり、金属表面に吸着膜を形成し、金属どうしの直接接触を防ぐ役割をしている。Bowden と Tabor は、Hardy の境界潤滑モデルに金属表面の粗さを考慮して、油性剤からなる潤滑層はいくつかの局所的な小領域で破断していると提唱した³⁾。すなわち、境界潤滑理論に膜の破断を表す要素を導入し、摩擦力を固体どうしの接触部をせん断する力と潤滑単分子膜どうしをせん断する力の和で表した。

界面活性剤分子層で被覆された界面の潤滑に関する研究は、境界潤滑が認識されるようになり重要になった。

ラングミュア・プロジェクト (LB) 膜や自己組織化単分子膜 (SAM) のような固体表面への分子層の調製法が確立され⁴⁾、これらの手法を境界潤滑に活用した例も数多くみられた^{3), 5)~13)}。

LB 膜は、下層水上に展開した単分子膜を圧縮し、水面に対し垂直に浸漬させた固体基板に単分子膜を物理吸着させた膜である。膜分子と基板間には水素結合やファンデルワールス引力により吸着しており、累積表面圧などの製膜条件に応じて平均鎖間距離を任意に変えた被覆膜を調製することが可能である。筆者らの研究室では、これまで、疎水鎖長の異なるポリアクリル酸エステルまたは脂肪酸 LB 膜について、各膜に固有の走引速度で摩擦力の極大を観測した¹⁴⁾。筆者らは脂肪酸またはポリアクリル酸エステル LB 膜またはラングミュア・シェーファー膜中のアルキル鎖の運動性と摩擦・凝着特性の関係について検討し、分子鎖の局所密度に依存するアルキル鎖の運動性とプローブ-膜間の凝着力の摩擦力に対する寄与が同程度であることを示した。一方、高分子電解質とそれと反対電荷を有する界面活性剤からなる錯体は両親媒性を示し、気水界面あるいは金属表面において単分子膜状の超薄膜を形成する^{15)~18)}。このような高分子-界面活性剤錯体 (PSC) の薄膜は、高分子電解質と反対電荷の表面電位を有する表面と多点吸着し、高い剥離強度を有することが期待される。そこで本研究では、カチオン性高分子電解質であるポリジメチルジアリルアンモニウムクロリド (PDMDAAC) とアニオン性界面活性剤

^{*1} 福井大学大学院工学研究科繊維先端工学専攻 (☎ 910-8507 福井市文京 3-9-1)

がイオン結合を介して結合したPSCで単分子膜を調製し、この単分子膜をガラス基板の被覆膜に用いたときの摩擦・摩耗挙動を検討した。

2 実 験

2.1 試料

カチオン性高分子電解質であるPDMDAACは、水溶液(20 wt%, 60–180 cP (25°C))をSigma-Aldrich社から購入し、溶媒を減圧留去したものを用いた。ヘキサデシル硫酸ナトリウム(SHS)とヘキサデカン酸(C16A)は和光純薬工業(株)より購入した。ポリアクリル酸ヘキサデシル(PHDA)は、アゾビスイソブチロニトリルを開始剤としてアクリル酸ヘキサデシル(東京化成工業(株)製)を溶液ラジカル重合した後に、トルエン-メタノール系で3回再沈殿精製したものを使用した。単分子膜に用いた試薬の化学構造式をFigure 1に示す。その他の溶媒は、試薬特級のものをそのまま用いた。

2.2 表面圧-面積(π -A)等温線測定とブリュースター角顕微鏡(BAM)観察

溶液調製に使用したガラス器具は洗剤で洗浄し、乾燥させた後、トルエン、アセトンの順にすすぎ、さらにピラニア溶液で痕跡量の有機物を除去した後に使用した。清浄なLangmuir-Blodgettトラフ(NIMA社製Model 622D2/D1)に下層水を満たし、その表面にそってテフ

ロンバーを移動させた際の表面圧変化が $\pm 0.5 \text{ mN m}^{-1}$ 以内になるまで水面の不純物をアスピレーターで吸い取った。その下層液上に展開溶液を展開し、30分以上静置した後、 $15 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ の圧縮速度で単分子膜を圧縮し、 π -A等温線を測定した。PDMDAACとSHSもしくはC16Aを電荷が等量となるようにクロロホルムとエタノールの混合溶媒に溶解したものを展開溶液とした。展開溶液の溶媒組成および基質濃度をTable 1に示す。下層液の温度は、冷却循環装置を用いて $20 \pm 1^\circ \text{C}$ にした。水面上の単分子膜の形状を観察する際には、自作のブリュースター角顕微鏡(BAM)を備えたLB膜作製装置(協和界面科学(株)製HBM AP3)を用いた。

2.3 高分子-界面活性剤錯体(PSC)薄膜のガラス基板上への累積

X線光電子分光(XPS)測定用および接触角測定用として、スライドガラスを $10 \times 38 \text{ mm}$ あるいは $26 \times 38 \text{ mm}$ にそれぞれ切断し、これらのガラス基板に π -A等温線測定と同様に水面上に調製したPSC単分子膜を垂直引き上げ法で累積した(Figure 2)。トルエン、アセトン、2-プロパノール、超純水の順で各15分間かけてガラス基板を超音波洗浄した。清浄なガラス基板を $20 \pm 1^\circ \text{C}$ に保った下層水に約2 cm浸漬した。その後、SHS/PDMDAAC溶液を展開して単分子膜を形成し、あらかじめ設定した表面圧になるまで $15 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ の圧縮速度で単分子膜を圧縮した。表面圧を一定に保ちながら、基板を 0.5 cm min^{-1} の速度で引き上げた。累積した基板は、真空ポンプを用いて室温で1時間以上減圧乾燥した。

2.4 X線光電子分光(XPS)測定

ガラス基板に累積したPSC膜のXPSスペクトルをJEOL社製のX線光電子分光光度計(JPS-9010MCY)を用いて測定した。単分子膜を累積したガラス基板を約 $1 \times 1 \text{ cm}$ の大きさにカットし、カーボンテープを用いて試料台に固定した。SHS/PDMDAAC膜について、Narrow scanで S_{2p} (154–184 eV), C_{1s} (274–300 eV) および N_{1s} (389–420 eV) の内殻光電子スペクトルを測定した。スキャン数は8回とした。ピークの積分強度は各元素のX線感度係数(C_{1s} : 0.24, N_{1s} : 0.41 および S_{2p} : 0.33)で補正した¹⁹⁾。

2.5 表面性試験機による摩擦・摩耗試験

PSC膜で被覆したガラス基板の摩擦・摩耗試験には、新東科学(株)製の表面性試験機(HEIDENトライボギア

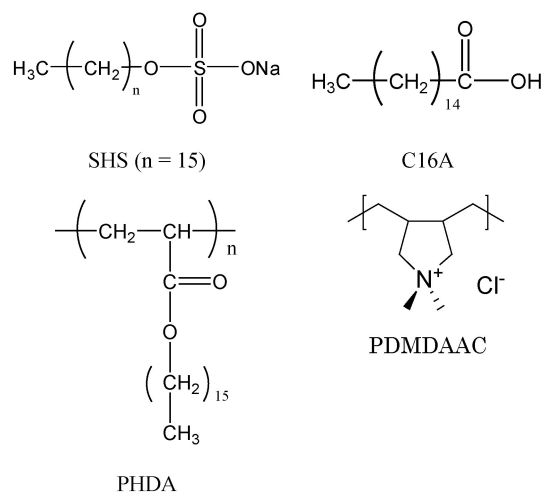


Figure 1. Chemical structures of compounds used as coating materials.

Table 1. Solvent composition, surfactant concentration and molar ratio of surfactants and repeating units of PDMDAAC in spreading solutions

PSC	CHCl_3 :EtOH (volume)	[Surfactant] (g L^{-1})	Surfactant
			Repeating unit of PDMDAAC
SHS/PDMDAAC	7:3	0.098	1.05
C16A/PDMDAAC	4:1	0.104	1.00

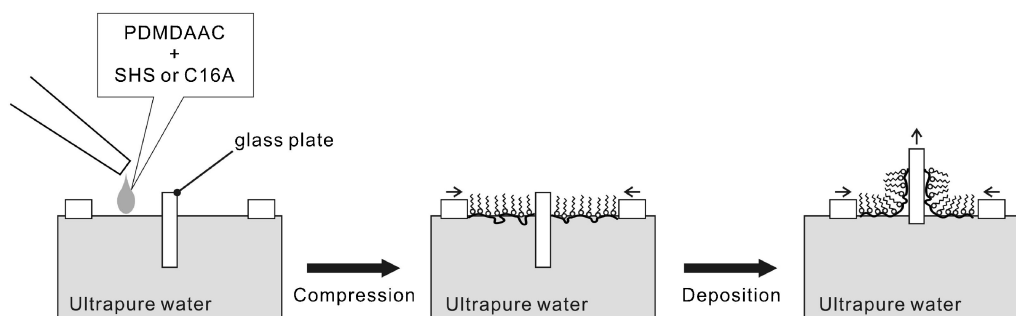


Figure 2. Schematic illustration of deposition of PSC films onto glass substrates through the Langmuir-Blodgett technique.

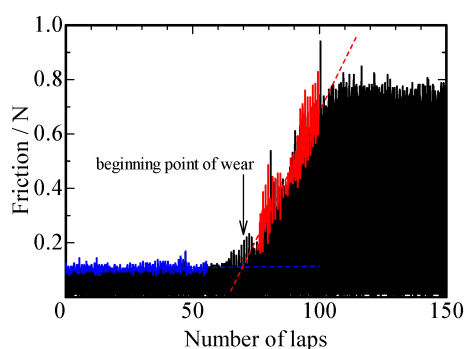


Figure 3. (Color online) Typical wear profile for a monolayer-covered glass substrate and definition of the beginning point of wear.

Type : 14FW) を用いた。

2.5.1 摩擦試験

PSC 膜を累積した基板を試験台に固定し、分銅で垂直負荷を加えながら摩擦力を測定した。0.098–0.98 N の範囲で 0.098 N ずつ垂直負荷を増加させ、走引速度 200 mm min^{-1} でステンレスボール圧子 (直径: 5 mm) を 12 mm 走引したときの動摩擦力を測定した。各負荷において同一線上で 3 回測定した。

2.5.2 摩耗試験

基板を試験台に固定し、0.49 または 0.98 N の垂直負荷を加えながら往復走引を繰り返した。往復走引距離 24 mm、走引速度 200 mm min^{-1} の条件で、ステンレスボール圧子の往復走引を繰り返し、摩擦力をモニターした。Figure 3 に示すように、摩耗前の低摩擦力領域と摩耗開始時に摩擦力が直線的に増加している領域をそれぞれ直線近似し、これら二つの直線の交点を摩耗開始点と定義した。

3 結果と考察

3.1 PSC 単分子膜の調製とガラス基板への累積

超純水上に SHS/PDMDAAC 溶液あるいは C16A/PDMDAAC 溶液を展開したときの π -A 等温線を Figure 4

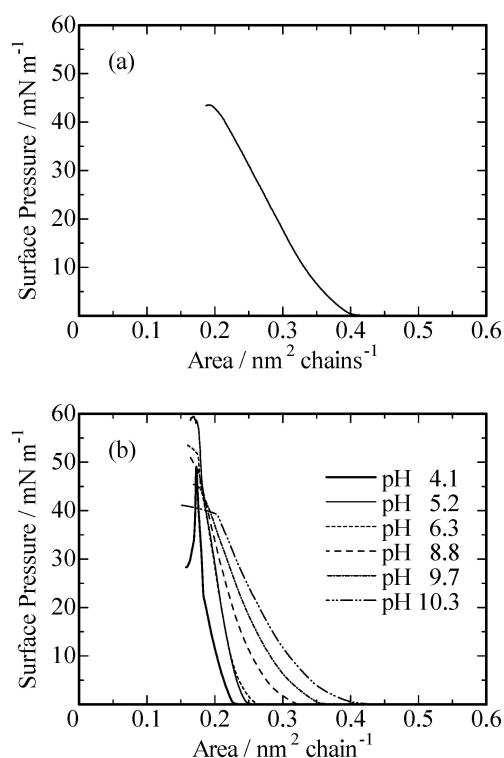


Figure 4. Surface pressure – area isotherms for PSC monolayers on ultrapure water: (a) SHS/PDMDAAC and (b) C16A/PDMDAAC.

に示す。SHS/PDMDAAC 溶液を展開したときの π -A 等温線は、PDMDAAC 水溶液上に SHS を展開して形成した単分子膜の π -A 等温線に類似していた。このことから、SHS と PDMDAAC を水表面へ同時展開した場合にも、高分子電解質である PDMDAAC が溶解した下層水上に SHS を展開した場合と同様のイオン複合体からなる単分子膜であることを示している。C16A/PDMDAAC 溶液を展開した場合には、下層水の pH に依存して π -A 等温線が変化した。pH が 4.1 のときには、C16A を超純水上に展開したときに近い π -A 等温線であった。一方で、pH が高くなるにつれて単分子膜は拡張した膜となり、pH を 10.3 まで高くすると SHS/PDMDAAC 溶液を展開し

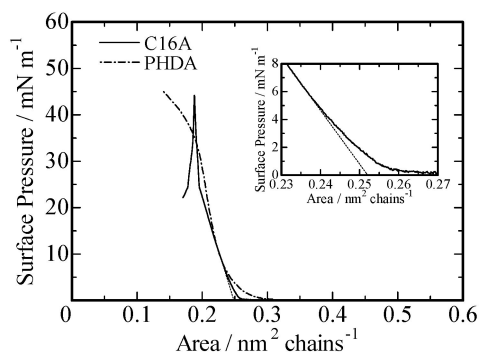


Figure 5. Surface pressure – area isotherms for hexadecanoic acid (C16A) and poly(hexadecyl acrylate) (PHDA) on ultrapure water. Inset shows an expanded view of the lower surface-pressure edge of the liquid condensed phase for C16A monolayer.

たときと同じ π -A 等温線となった。気水界面におけるステアリン酸の pK_a が 10.15 であることを考慮すると²⁰⁾, C16A の酸解離にともなって PDMDAAC の対アニオンが塩化物イオンから C16A に置き換わったものと考えられる。

SHS と同じくアルキル鎖の炭素数が 16 である C16A および PHDA の π -A 等温線を Figure 5 に示す。低分子量である C16A のみを展開した単分子膜は、おおよそ 5.4 mN m^{-1} 以上で液体凝縮膜となり、 24 mN m^{-1} 付近で液体凝集膜から固体膜への相転移により等温圧縮率が変化することが、 π -A 等温線の傾きの変化から求められた。重合体である PHDA は、疎水鎖が共有結合でつながっているために低表面圧から凝集相を形成し、単調に表面圧が上昇した。SHS/PDMDAAC 膜や高 pH のときの C16A/PDMDAAC 膜の π -A 等温線は、高分子量体である PHDA 膜のものと同様に単調に表面圧が増加した。この結果も、これらの条件で SHS や C16A が PDMDAAC とイオン結合した PSC 膜の形成を示唆している。

超純水上に SHS/PDMDAAC 混合溶液、C16A 溶液および PHDA 溶液を展開したときの BAM 像を Figure 6 に示す。同時展開法で調製した SHS/PDMDAAC 膜は、表面圧に関わらず輝度が一様で大きなドメインを形成した。C16A 膜は 5.4 mN m^{-1} 以下の低表面圧では液体凝縮膜がドメインとなり、連続相である低輝度の拡張膜の中に存在していた。また、C16A 単分子膜が圧縮によって高密度となるとドメインの変形が観察され、柔軟な単分子膜であることがわかる。C16A 膜ドメイン内には、アルキル鎖の傾き方位角に依存したサブドメインがみられ¹¹⁾, 表面圧 10 mN m^{-1} まで圧縮してもサブドメインに由来するコントラストが観測された。低表面圧から凝集相を形成している π -A 等温線であった PHDA 単分子膜のドメインは、膜を圧縮してドメインが接しても C16A 膜のような変形が観察されなかった。 12 mN m^{-1} まで圧

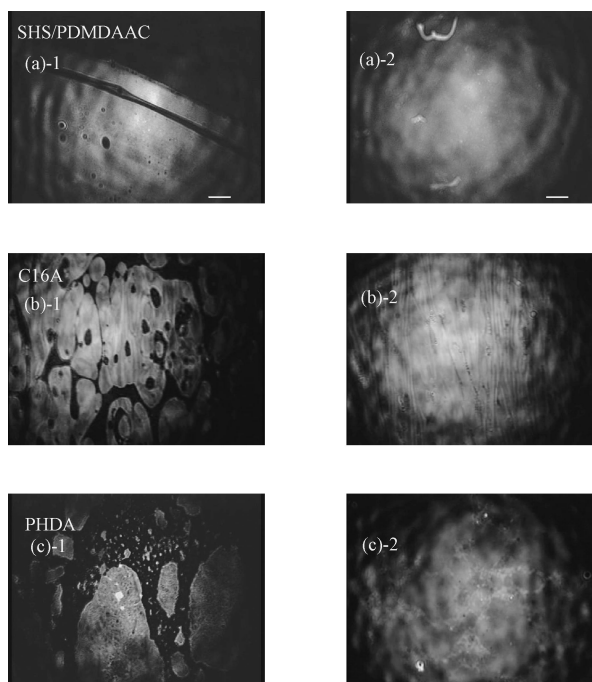


Figure 6. BAM images for monolayers on ultrapure water at 20°C. (a)-1: SHS/PDMDAAC at $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ [(average) area per hexadecyl chain; $0.62 \text{ nm}^2 \text{ chain}^{-1}$], (a)-2: SHS/PDMDAAC at $\pi = 10 \text{ mN m}^{-1}$ (area per hexadecyl chain; $0.33 \text{ nm}^2 \text{ chain}^{-1}$), (b)-1: C16A at $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ (area per hexadecyl chain; $0.29 \text{ nm}^2 \text{ chain}^{-1}$), (b)-2: C16A at $\pi = 10 \text{ mN m}^{-1}$ (area per hexadecyl chain; $0.23 \text{ nm}^2 \text{ chain}^{-1}$), (c)-1: PHDA at $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$ (area per hexadecyl chain; $0.38 \text{ nm}^2 \text{ chain}^{-1}$), and (c)-2: PHDA at $\pi = 12 \text{ mN m}^{-1}$ (area per hexadecyl chain; $0.22 \text{ nm}^2 \text{ chain}^{-1}$).

縮すると観察視野以上の大きなドメインとなったが、低表面圧においてドメイン境界であったと想定できる部分が高輝度領域としてみられた。ドメインが面内で流動変形するのではなく、局所的な崩壊を伴って合一した形跡として認められた。SHS/PDMDAAC 膜の BAM 像においては、ドメインの衝突に伴う変形が C16A 膜と同様に観察された。つまり膜の流動性は PHDA 膜に比べて高かったが、ドメイン内の輝度は一様で C16A 膜のようなサブドメインは見られなかった。PSC では、疎水鎖を有する界面活性剤が高分子電解質とイオン結合しているため、C16A 膜のようにアルキル鎖の傾き方位角が広範囲にわたって揃ったサブドメインを形成できないと思われる。以上のことから、単分子膜中のアルキル鎖の運動性は、PHDA 膜、SHS/PDMDAAC 膜、C16A 膜の順に高いと考えられる。

3.2 ガラス基板に累積した PSC 膜の XPS 測定

SHS/PDMDAAC 膜で被覆したガラス基板の C_{1s} , S_{2p} および N_{1s} 領域における XPS スペクトルを Figure 7 に、ピーク強度ならびに表面組成比を Table 2 に示す。 N_{1s} 領域において 402.5 eV と 399.5 eV に二つのピークが観測された。スルホエチルセルロースのナトリウム塩

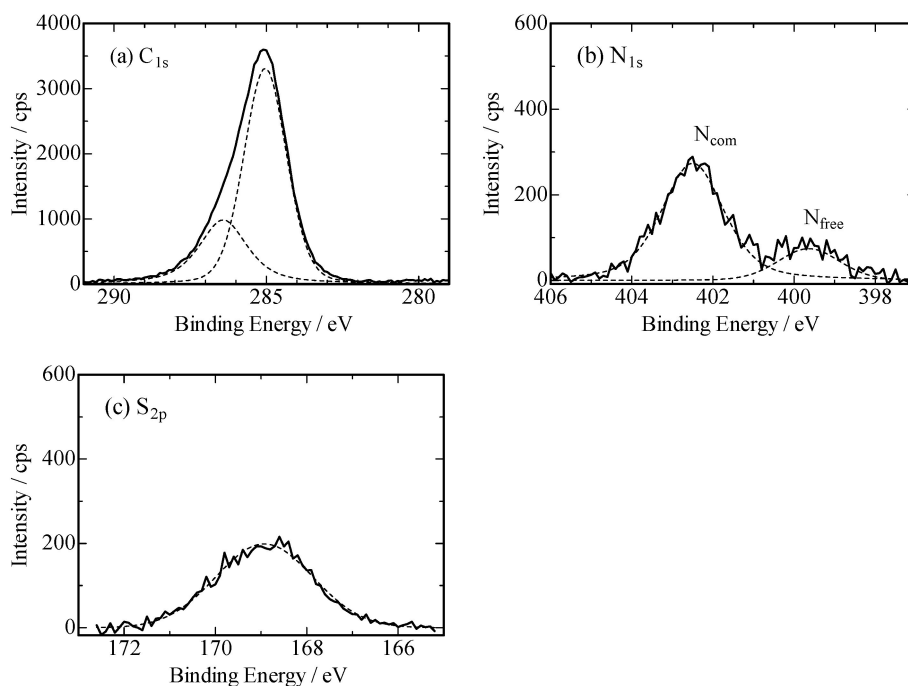


Figure 7. XPS spectra for glass substrate covered with SHS/PDMDAAC at 15 mN m^{-1} . (a) C_{1s} region, (b) S_{2p} region and (c) N_{1s} region.

Table 2. XPS analysis for PSC-covered glass substrates

PSC	Peak area			S/N	$N_{\text{com}}/N_{\text{free}}$
	C_{1s}	N_{1s}	S_{2p}		
SHS/PDMDAAC	1492.2	1819.5	1938.2	1.06	4.04
C16A/PDMDAAC	1383.9	1694.1	—	—	2.09

(SEC) と PDMDAAC のブレンド膜の XPS 測定において、PDMDAAC 中の窒素の N_{1s} ピークが、SEC が有するスルホン酸基とイオン結合形成したもの (402 eV) と、イオン結合を形成していないもの (399 eV) の二つに分裂する²¹⁾。ここで検出された N_{1s} ピークの二つの成分は、PDMDAAC 中の界面活性剤分子と結合した窒素 (N_{com}) および界面活性剤分子と結合していない窒素 (N_{free}) のピークであると考えられる。 N_{com} と N_{free} ピーク面積比は 4.04 であったので、SHS/PDMDAAC では膜中に存在する PDMDAAC の繰返し単位のうち、約 80% が SHS と結合していることがわかる。また、 S_{2p} ピークと N_{1s} ピークのピーク面積を X 線感度係数で補正して求めた SHS/PDMDAAC 膜中の S と N の存在比は 1.06 であった。これが SHS と PDMDAAC の繰返し単位ユニットの存在比を表している。カチオン性界面活性剤 C_{12}TAB とアニオン性高分子電解質であるポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) を水面上に同時に展開し調製した LB 膜において、PSS とイオン結合を形成した C_{12}TAB 分子と、PSS とのイオン結合を形成していない C_{12}TAB 分子

が存在することが報告されている²²⁾。このことから、SHS/PDMDAAC 膜内にも PSC を形成している SHS と PDMDAAC とのイオン結合していない SHS 分子が混在していると示唆される。

3.3 PSC 膜で被覆した基板の摩擦係数

SHS/PDMDAAC, C16A および PHDA 膜を 5, 10 および 15 mN m^{-1} の表面圧でガラス基板上に累積した膜の垂直負荷-摩擦力プロットを Figure 8 に示す。垂直負荷-摩擦力プロットの傾きから算出した各被覆基板の動摩擦係数を累積表面圧 (π_D) の関数として Figure 9 に示している。未修飾ガラス基板の動摩擦係数は 0.714 であり、ガラス基板を SHS/PDMDAAC で被覆すると、未修飾の場合の 7.7–10.1% に動摩擦係数が低下した。累積表面圧 5 mN m^{-1} で C16A 膜を累積した基板の動摩擦係数は、垂直負荷 0.4 N 以下のときに 0.145 であり、他の膜で被覆した基板と比較して高くなった。さらに、垂直負荷 0.4 N 以上でボール圧子を走引した際には、ガラス基板上に摩耗痕がみられた。これに対して、SHS/PDMDAAC や PHDA 膜で被覆した基板では、垂直負荷を 1 N まで高くしても摩耗に伴う摩擦係数の増加は観測されず、この範囲の動摩擦係数は膜物質および累積表面圧によらず 0.04–0.07 の範囲にとどまった。これらの被覆膜は、ガラス基板に面している親水部の構造が異なっているものの、ステンレスボール圧子に面している疎水面はすべて炭素数 16 のヘキサデシル基である。また、 π_D におけるアルキル鎖の平均面密度は、SHS/

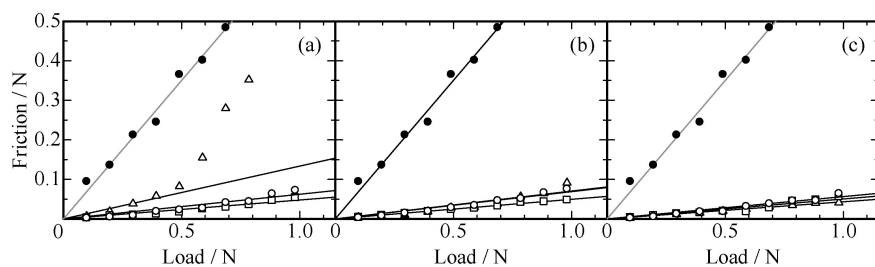


Figure 8. Friction force – normal load plots for glass slides covered with SHS/PDMDAAC, C16A and PHDA monolayers. Scanning rate: 200 mm min^{-1} , probe: stainless ball (ϕ 6 mm), surface pressure at deposition π_D : (a) 5 mN m^{-1} , (b) 10 mN m^{-1} and (c) 15 mN m^{-1} . \triangle : C16A, \square : PHDA, \circ : SHS/PDMDAAC and \bullet : bare glass.

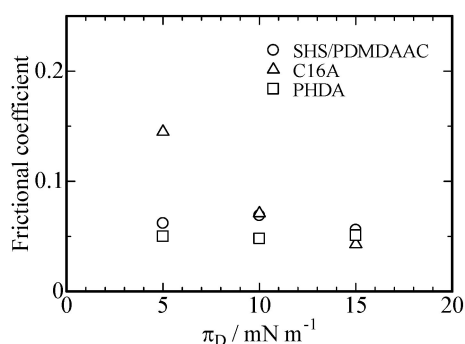


Figure 9. Friction coefficients for monolayer-coated glass slides as a function of surface pressure at deposition: \circ ; SHS/PDMDAAC, \triangle ; C16A and \square ; PHDA.

PDMDAAC 膜で $2.78\text{--}3.22 \text{ chains nm}^{-2}$, C16A 膜で $4.18\text{--}4.65 \text{ chains nm}^{-2}$, PHDA 膜では $4.12\text{--}4.62 \text{ chains nm}^{-2}$ といずれも凝集膜で基板表面を被覆している。そのため、ステンレスボールによるアルキル鎖相のずり変形に起因する摩擦抵抗が支配的となり、動摩擦係수에違いがなかったと考えている。累積表面圧 5 mN m^{-1} で製膜した C16A 膜で被覆した基板では、 0.5 N 以上の垂直負荷を印加すると膜が摩耗により摩擦力が大きく増加したため、垂直負荷が 0.4 N までの未破壊の領域での摩擦力から動摩擦係数を算出した。累積表面圧 5 mN m^{-1} の C16A 膜で被覆した基板は、低負荷域でも他の膜で被覆したものに比べて明らかに摩擦係数が高くなった。この表面圧において C16A 単分子膜は液体凝縮膜と液体拡張膜が共存しており、液体拡張膜が連続相を形成している。単分子膜の水平力顕微鏡観察において、凝集膜よりも拡張膜の方が高い水平力（摩擦力）であることが観察されている^{11), 12)}。 5 mN m^{-1} においては液体凝縮膜の面積分率が液体拡張膜よりもはるかに高かったが、巨視的プローブにより測定した動摩擦力には連続相である拡張膜の影響が強く反映された。疎水鎖がヘキサデシル基である単分子膜の膜厚は約 2 nm であり、このような分子膜の流動性であってもステンレスボール圧子（直径： 5 mm ）を用

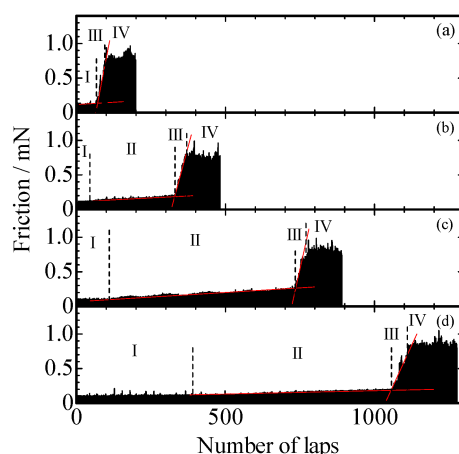


Figure 10. (Color online) Friction forces during repeating scratching test for monolayer-coated glass slides: (a) C16A, (b) PHDA, (c) SHS/PDMDAAC and (d) C16A/PDMDAAC. Surface pressure at deposition π_D : 15 mN m^{-1} , scanning rate: 200 mm min^{-1} , probe: stainless ball (ϕ 6 mm), normal load: 0.98 N .

いて測定される巨視的な摩擦力に摩擦係数に影響するという事実は興味深い。

3.4 PSC 膜で被覆したガラス基板の摩耗特性

疎水鎖がヘキサデシル基である膜分子を用いて、累積表面圧 15 mN m^{-1} で製膜した各単分子膜の摩擦力-往復走引回数プロットを Figure 10 に示す。各膜で被覆した基板の摩耗開始回数は、67 回 (C16A 膜), 331 回 (PHDA 膜), 734 回 (SHS/PDMDAAC 膜) および 1057 回 (C16A/PDMDAAC 膜) であった。さらに詳細に解析すると、C16A 単分子膜で被覆した場合には、初期摩擦力を維持した後に（領域 I）、摩耗に伴い急激に摩擦力が増加し（領域 III）、最終的に未修飾の基板と同じ摩擦力を示すようになった（領域 IV）。一方で、PHDA 膜、SHS/PDMDAAC 膜および C16A/PDMDAAC 膜で被覆すると、領域 I と領域 III の間に、ゆっくりと摩擦力が増加する領域がみられるようになった（領域 II）。膜物質を低分子化合物から高分子化合物に変えることで、摩耗の進展が抑制された。累積表面圧に対して各膜の摩耗までの往

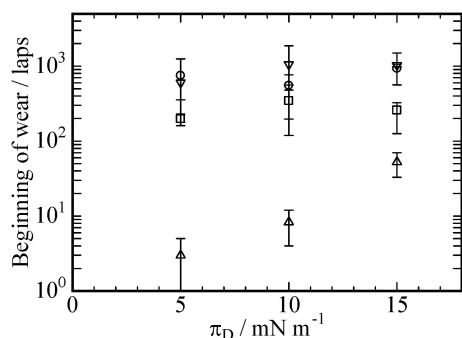


Figure 11. Beginning of wear during repeating scratching test for monolayer-coated glass slides: △; C16A and □; PHDA, ○; SHS/PDMDAAC and ▽; C16A/PDMDAAC. Normal load is 0.98 N.

復走引回数を Figure 11 に示す。耐摩耗性は累積表面圧によらず C16A 膜 < PHDA 膜 < SHS/PDMDAAC 膜 < C16A/PDMDAAC 膜の順に高くなった。つまり、低分子化合物や電荷を持たない高分子で被覆した基板よりも PSC 膜で被覆することで明らかに耐摩耗性が向上した。SHS/PDMDAAC 被覆基板の XPS 測定から明らかになったように、PSC 膜内には、SHS とイオン結合していない余剰のカチオン部位 (N_{free}) が存在している。表面電位が負であるガラス基板に対してアニオン性の C16A 膜や非イオン性の PHDA 膜でも接着性がみられたことから、単分子膜の接着には分散力 (ファン・デア・ワールス力) が寄与しているはずで、一方、Figure 2 に示したように SHS とガラス基板の間にカチオン性高分子電解質である PDMDAAC が介在する PSC 膜がとくに高い接着性を示した。PDMDAAC とガラス基板ならびに SHS と PDMDAAC の間に作用するクーロン力の寄与がファンデルワールス力でのみガラス基板と吸着している PHDA 膜に比べ高い耐摩耗性を示すと考えられる。つまり、基板の表面電位と反対電荷を有する高分子電解質が潤滑層の接着層として有効に機能した。

4 ま と め

PDMDAAC とアニオン性界面活性剤からなる PSC 単分子膜で被覆したガラス基板の摩擦・摩耗特性を評価した。SHS あるいは C16A と PDMDAAC を同時に水面展開したときにも、PDMDAAC 水溶液上に SHS あるいは C16A を展開したときと同様に PSC 膜が調製できることを π -A 等温線測定から明らかにした。さらに水面単分子膜の BAM 観察から、PSC 膜のドメインは、疎水鎖長が等しい PHDA 膜により柔軟で光学的に異方性がない均一なドメインであった。XPS 測定より、SHS/PDMDAAC 膜および C16A/PDMDAAC 膜中の四級アミノ基は、界面活性剤とイオン結合を形成したものと

形成していないものが共存していることと、SHS と PDMDAAC の四級アミノ基の電荷量は等量であり、電気的中性が保たれていた。PSC 膜、C16A 膜および PHDA 膜で被覆したガラス基板の摩擦係数は、累積表面圧 5 mN m^{-1} で製膜した C16A 膜を除いて、各膜の動摩擦係数は、 $0.04\text{--}0.07$ と同程度であった。PSC 膜である SHS/PDMDAAC 膜や C16A/PDMDAAC 膜は、C16A および PHDA 膜と比較して高い耐摩耗性を示した。PSC 膜の優れた耐摩耗性は、余剰なカチオン部位でガラス基板と静電的に相互作用することに起因すると示唆された。

文 献

- 1) R. Stribeck, *Zeit. VDI*, **46** (1902).
- 2) W. B. Hardy and I. Doubleday, *Proc. Roy. Soc. Lond., A*, **100**, 550 (1922).
- 3) バウンデン・テイパー, “固体の摩擦と潤滑”, 曾田範宗訳, 丸善 (1961).
- 4) A. Ulman, “An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly”, Academic Press, Boston (1991).
- 5) A. Lio, D. H. Charych, and M. Salmeron, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3800 (1997).
- 6) H. I. Kim, T. Koini, T. R. Lee, and S. S. Perry, *Langmuir*, **13**, 7192 (1997).
- 7) H. I. Kim, M. Graupe, O. Oloba, T. Koini, S. Imaduddin, T. R. Lee, and S. S. Perry, *Langmuir*, **15**, 3179 (1999).
- 8) V. DePalma and N. Tillman, *Langmuir*, **5**, 868 (1989).
- 9) L. Lu and Y. Cai, *Langmuir*, **27**, 5953 (2011).
- 10) O. P. Khatri, C. D. Bain, and S. K. Bismas, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23405 (2005).
- 11) K. Hisada and C. M. Knobler, *Langmuir*, **16**, 9390 (2000).
- 12) M. Liley, D. Gourdon, D. Stamou, U. Meseth, T. M. Fischer, C. Lautz, H. Stahlberg, H. Vogel, N. A. Burnham, and C. Duschl, *Science*, **280**, 273 (1998).
- 13) O. P. Khatri, C. D. Bain, and S. K. Biswas, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 23405 (2005).
- 14) 久田研次, “機能物質の集積膜と応用展開”, 関 隆広監修, シーエムシー出版 (2006), pp. 177–186.
- 15) T. Nylander, Y. Samoshina, and B. Lindman, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **123–126**, 105 (2006).
- 16) J. Penfold, R. K. Thomas, and D. J. F. Taylor, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **11**, 337 (2006).
- 17) D. J. F. Taylor, R. K. Thomas, and J. Penfold, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **132**, 69 (2007).
- 18) A. Angus-Smyth, R. A. Campbell, and C. D. Bain, *Langmuir*, **28**, 12479 (2012).
- 19) “実験化学講座 13 表面・界面”, 第 4 版, 日本化学会編, 丸善 (1993), p. 415.
- 20) J. R. Kanicky and D. O. Shah, *J. Colloid Interface Sci.*, **256**, 201 (2002).
- 21) R. G. Snyder and H. L. Stauss, *J. Phys. Chem.*, **86**, 5145 (1982).
- 22) Y.-L. Lee, A. Dudek, T.-N. Ke, F.-W. Hsiao, and C.-H. Chang, *Macromolecules*, **41**, 5845 (2008).

[Original Papers]

Tribological Behavior of Polymer-Surfactant Complex Monolayers Prepared from Poly(Dimethyldiallylammonium chloride) and Anionic Surfactants

Kenji HISADA^{*1}, Taishi YAMAMOTO^{*1}, and Tomohiro YAMASHITA^{*1}

^{*1}*Department of Frontier Fiber Technology and Science, University of Fukui (3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan)*

Monolayers were prepared from a polymer-surfactant complex (PSC) with a cationic polyelectrolyte, poly(dimethyldiallylammonium chloride) (PDMDAAC), and anionic surfactants, sodium dodecyl sulfate (SHS) or hexadecanoic acid (C16A). The monolayers were characterized by surface pressure (π) – area (A) isotherms, Brewster angle microscopy (BAM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The PSC monolayers were deposited onto glass substrates with the Langmuir-Blodgett technique and their tribological behavior was evaluated. Friction coefficients for PSC-covered substrates were 0.04–0.07, which was similar to those for substrates covered by low-molecular C16A or neutral poly(hexadecyl acrylate) (PHDA). When PSC-covered substrates were scratched with stainless bars, they began to wear after 734 laps for SHS/PDMDAAC films and 1057 laps for C16A/PDMDAAC films, which were superior to those of C16A films (67 laps) and PHDA films (331 laps).

KEY WORDS Polymer-Surfactant Monolayers / Tribology / Boundary Lubrication / Langmuir-Blodgett Film /

(Received September 12, 2016: Accepted October 31, 2016: Advance Publication December 28, 2016)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 41—48 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan