

## 水和ポリマーブラシ膜のせん断すき間に依存した動的ずり粘弾性

Shear Gap Dependent Dynamic Shear Viscoelasticity of Hydrated Polymer Brush Films

名大(院)・工(学) \*林 楓昌, 名大・工(兼) JST さきがけ (正) 伊藤 伸太郎

名大・工(正) 福澤 健二, 名大・工(兼) JST ACT-X (正) 東 直輝, 名大・情(正) 張 賀東

Fengchang Lin<sup>1</sup>, Shintaro Itoh<sup>1,2</sup>, Kenji Fukuzawa<sup>1</sup>, Naoki Azuma<sup>1,3</sup>, Hedong Zhang<sup>1</sup><sup>1</sup>Nagoya University, <sup>2</sup>JST PRESTO, <sup>3</sup>JST ACT-X

## 1. はじめに

2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (MPC) ポリマーは、インプラント医療デバイスの生体適合性を向上させるコーティング材料として知られている<sup>1)</sup>。さらにコーティングされた表面は優れた潤滑性をもち、人工関節の耐用年数を延ばすことが報告された<sup>2)</sup>。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、ランダムに吸着したものより高い潤滑性をもつことが明らかにされた<sup>3)</sup>。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、せん断すき間に顕著に依存することを明らかにした<sup>4)</sup>。これは分子鎖の運動性がせん断すき間に依存して変化し、異なる力学特性(粘弾性)をもったためと推察される。しかしブラシ膜の膜厚は 100 nm 程度であり、せん断すき間に依存した粘弾性の測定は困難である。著者らはこれまでの研究において、ナノ薄膜の力学計測が可能なファイバーウォブリング法 (FWM)<sup>5)</sup>を発展させ、ナノスケールのせん断すき間とずり粘弾性の同時測定を実現する計測系を確立した<sup>6)</sup>。本研究ではこの計測系を用いて、水和したポリマーブラシ膜のせん断すき間に依存したずり粘弾性の解明を目的とした。

## 2. ずり粘弾性とせん断すき間の同時計測法

ファイバーウォブリング法 (FWM) の概要を Fig. 1(a) に示す。FWM は、球状の先端 (直径 200 μm) を持つ光ファイバープローブをしゅう動子として用い、正弦的に加振したプローブ先端で薄膜をせん断する。プローブ先端と基板のすき間はピエゾステージより 0.1 nm オーダーの精度で調整可能である。プローブ先端の振幅変化と位相遅れを光学的に検出して、薄膜のずり粘弾性を測定する (Fig. 1(b))。薄膜の力学モデルとして Voigt モデルを適用し、プローブをばね・質点・減衰器の一自由度振動系とすると、薄膜のばね定数  $k$  と減衰係数  $c$  は次式で表される。

$$c = \frac{a_0}{X\omega} \left[ (k_p - m\omega^2) \tan \Delta\delta + c_p \omega \right] \sqrt{\frac{k_p^2 + c_p^2 \omega^2}{(1 + \tan^2 \Delta\delta) \left[ (k_p - m\omega^2)^2 + c_p^2 \omega^2 \right]}} - c_p \quad (1)$$

$$k = \frac{a_0}{X} (k_p - m\omega^2 - c_p \omega \tan \Delta\delta) \sqrt{\frac{k_p^2 + c_p^2 \omega^2}{(1 + \tan^2 \Delta\delta) \left[ (k_p - m\omega^2)^2 + c_p^2 \omega^2 \right]}} - (k_p - m\omega^2) \quad (2)$$

ここで  $X$  と  $\Delta\delta$  はそれぞれプローブ先端の振幅と位相遅れを表す。

従来の FWM の計測対象は主に液体薄膜であったため、試料はすき間から完全に排出することが可能であった。そのため、プローブ先端と基板との固体接触を検出して、固体接触点からプローブを引き離したピエゾステージの駆動距離により、せん断すき間を同定していた。一方、ポリマーブラシ膜は固体基板に化学結合しているため、せん断すき間から排出させることができず、固体接触の検出は困難であった。そこで FWM の測定系を倒立顕微鏡上に構築し、プローブ先端の球面と基板の間のすき間分布によって形成される円形の干渉縞を観察して、せん断すき間を測定するこ

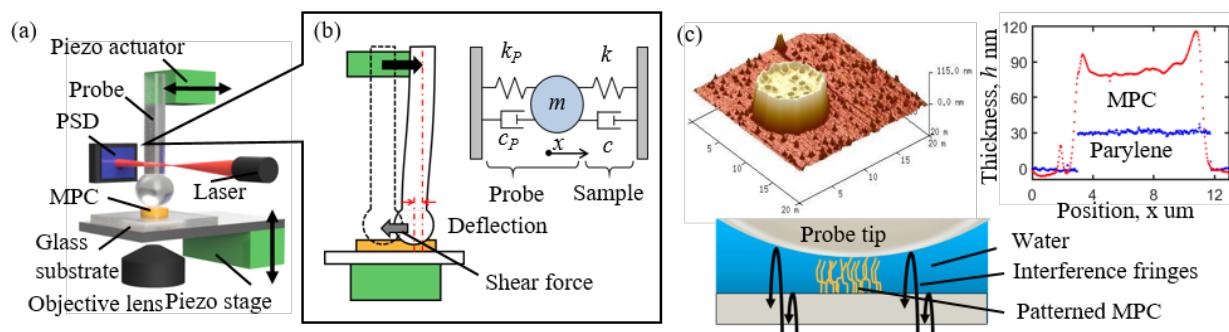


Fig. 1 (a)Schematic diagram of fiber wobbling method (FWM) constructed on optical microscope. (b) Mechanical model of FWM. (c) Patterned MPC film observed by AFM and schematic of sliding gap measurement using optical interference.

とした。ただし干渉縞からすき間を測定するには、介在する試料の屈折率がすき間に依存せず一定であることが必要である。水和したブラシ膜の屈折率（密度）はすき間方向に分布するため、これがすき間を測定の誤差となる。そこでフォトリソグラフィ技術を応用して、プローブ先端でしゅう動する領域のみに直径 10  $\mu\text{m}$  の円形のブラシ膜を形成した (Fig. 1(c))。ブラシ膜の外側は水のみがすき間に介在するため、その領域に形成された干渉縞の直径の変化から高精度なすき間測定が可能となる。これまでに測定精度 5 nm を達成した。

### 3. 供試試料

基板には石英ガラス基板を用い、グラフト重合の下地としてパリレン膜を成膜した。パリレン膜をフォトリソグラフィで直径 10  $\mu\text{m}$  の円形にパターニングし、表面開始グラフト重合により MPC ポリマーブラシ膜を形成した。原子間力顕微鏡により測定した乾燥状態での膜厚は約 60 nm であった。すり粘弾性の測定中には、膜に水を滴下して水和させた。

### 4. 実験結果と考察

プローブを周波数 1 kHz, 振幅 40 nm の条件で加振して、先端と基板間のせん断すき間を狭小化させる過程ですり粘弾性を測定した。Figure 2 にせん断すき間とすり粘弾性の測定結果を示す。粘弾性はそれぞれ減衰係数  $c$ 、ばね定数  $k$  で評価した。ただし  $c$  との定量的な比較のために図中の  $k$  は  $k/\omega$  ( $\omega$  はプローブの加振周波数) で示した。 $c$  と  $k/\omega$  はせん断すき間が 300 nm 以下から緩やかに増大し始めた。水の粘度はせん断すき間に依存しないため、約 300 nm のすき間でプローブ先端がポリマーブラシに接触したと考えられる。乾燥状態の膜厚は約 60 nm であったため、水和によってポリマーブラシは 5 倍程度に膨潤したことが分かる。

Figure 3 には Fig. 2 の結果から損失正接  $\tan \delta$  を算出した結果を示す。 $\tan \delta$  は  $c$  と  $k/\omega$  の比であり ( $\tan \delta = c/(k/\omega)$ )、粘弾性体のエネルギー損失の指標である。 $\tan \delta$  が大きいほどエネルギー損失が大きい（粘性が支配的である）ことを意味する。すき間 300 nm 以上においては水の粘性が支配的であり、 $k$  が測定感度以下であったため  $\tan \delta$  は評価できなかった。一方、すき間 300 nm 以下においては  $\tan \delta$  が 1 以下であり、ブラシ膜は弾性的であることが分かった。すき間 300~120 nm の領域では  $\tan \delta$  はすき間にかかわらず概ね一定であった。このことはすき間の狭小化においてもブラシ膜の力学物性がほぼ変化しないことを意味しており、ブラシ膜が水を含んだまま柔軟に変形したと考えられる。すき間 120 nm 以下において  $\tan \delta$  は減少した。これは粘性の寄与が減少したことを意味していると推察される。さらにすき間 60 nm 以下では  $\tan \delta$  が急減して零に漸近した。ブラシ膜の乾燥時の膜厚が約 60 nm であったことから、すき間 60 nm においては水がほぼ完全に排出されて、しゅう動領域は乾燥時と同じ状態に至ったと考えられる。

### 5. まとめ

FWM を用いて水和 MPC ポリマーブラシ膜のすり粘弾性のすき間依存性を測定した。損失正接  $\tan \delta$  のすき間依存性から、ブラシ膜の柔軟性や水の排出過程が推定できる可能性があることが明らかとなった。

### 謝辞

本研究は JST さきがけ JPMJPR2092, JSPS 科学研究費補助金 20H02056 の支援を受けたものである。

### 文献

- 1) K. Ishihara: Polymer Journal, 47, 9 (2015)585-597.
- 2) T. Moro, et al: Nature Materials, 3, 11 (2004) 829-836.
- 3) M. Kobayashi, A. Takahara: The Chemical Record, 10, 4 (2010)208-216.
- 4) M. Chen, W. H. Briscoe, S. P. Armes & J. Klein: Science, 323, 5922 (2009)1698-1701.
- 5) S. Itoh, K. Ishii, K. Fukuzawa & H. Zhang: Tribology Letters, 53, 3 (2014)555-567.
- 6) 林・伊藤・福澤・張・東: IIP 情報・知能・精密機器部門講演会講演論文集 2021, (2021) IIP1B1-4.

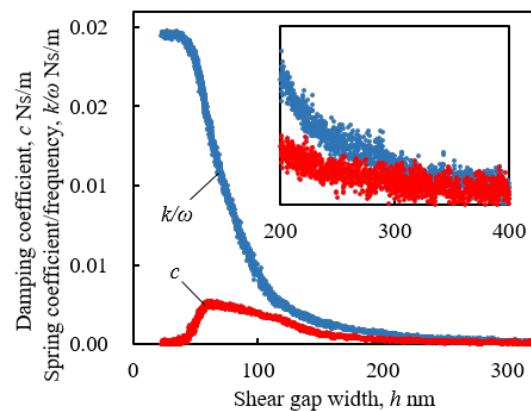


Fig. 2. Shear gap dependence of viscosity  $c$  and elasticity  $k/\omega$  of hydrated MPC polymer brush film. The inset shows enlarged view at gaps around 300 nm.

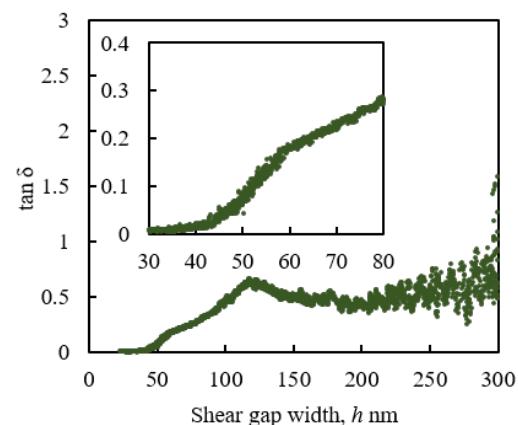


Fig. 3. Shear gap dependence of  $\tan \delta$  of hydrated MPC polymer brush film. The inset shows enlarged view at gaps around 60 nm.