

高分子電解質修飾したプラスチック表面の水潤滑挙動評価

Evaluation of Water Lubrication Property of Plastic Surfaces Grafted by Polyelectrolytes

小松大・生産システム（正）*粕谷 素洋 AST Products, Inc (非) William Lee 東北大多元研 (非) 火原 彰秀

Motohiro Kasuya*, William Lee**, Akihide Hibara***

*Faculty of Production Systems Engineering and Sciences, Komatsu Univ., **AST Products, Inc, ***IMRAM, Tohoku Univ.

1. 緒言

水潤滑ソフト材料は低環境負荷や高生体親和性といった利点があり、船舶用軸受けや医療用シリジに利用されている。特に電子線照射により基材にラジカルを生成させ、モノマーを基材と分子結合させる電子線グラフト重合は、高分子を物理的に吸着させるコーティングと比して、修飾層が共有結合性で劣化に強い、脱落した高分子による毒性を考えなくてよい、というアドバンテージがあり、医用プラスチックの修飾用途が有望である。

一方で、水潤滑材料間の水の構造・特性評価は埋もれた界面の動的挙動が対象であるために困難であり、学術的、系統的な理解が進んでおらず、材料改良や機械設計を大きく妨げる原因となっている。これに対してこれまで発表者は、含シリコン水潤滑材料¹⁾や氷の界面層における水分子の摩擦挙動^{2),3)}を対象として、水や機材の分子レベルの情報を得られる分光手法と精密力学測定を組み合わせることで機構解明を行ってきた。本研究では、水潤滑性を持たせることを意図して電子線グラフト重合により高分子電解質修飾したプラスチックについて、その修飾状態と水潤滑性能を評価した研究について報告する。

2. 実験

2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸(AMPS)とヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)を1:1で混合した溶液の中にポリプロピレンを入れ、電子線を照射してグラフト共重合したものを試験片として用いた。Fig. 1に用いたモノマー化合物の化学式を示す。修飾した表面に対してX線光電子分光(XPS)を用いて表面における元素比率を調べ、ポリマーの修飾密度と共重合したモノマーの修飾比率を評価した。また、全反射赤外分光法(ATR-IR)と表面増強ラマン分光法より、表面に修飾されている化学種について調べた。さらにボールオンディスク型の摩擦試験機を用いて、水中および生理食塩水中における修飾試料の潤滑性能について調べた。

3. 結果と考察

AMPSとHEMAを電子線グラフト重合したプラスチック表面に対してXPSにより元素割合をTable 1に、得られた元素割合を基に計算したC, O, N, Sの比率をTable 2に示す。これらの値から修飾高分子について、以下のようなことが分かる。

Table 1 電子線グラフト重合したプラスチック表面においてXPSにより評価した元素成分

	C1s	N1s	O1s	F1s	Na1s	S2p
Treated	93.25	1.11	4.34	0	0.12	1.18
Untreated	97.78	0	2.22	0	0	0

- ① C/Oの計測値が0.05となり、修飾高分子で表面全体が覆われた場合の計算値である0.5に対して1/10となった。この結果から修飾高分子の被覆率は1割程度となり、低密度であるために高分子はマッシュルーム状態をとると考えられる。
- ② NとSの比率がほぼ1:1となっていることから、表面修飾されたポリマーはAMPSが副反応等により破壊されずに導入されている。

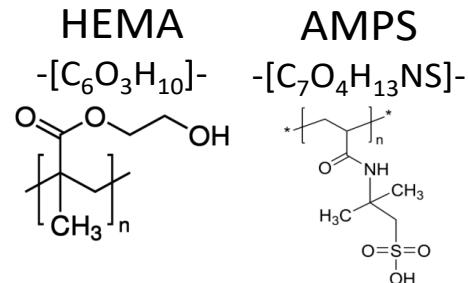


Fig. 1 HEMAとAMPSの化学式

Table 2 電子線グラフト重合したプラスチック表面においてXPSにより評価した元素比

	O/C	O/N	O/S
実測値	0.047	3.9	3.7
計算値	0.5	7.0	7.0

③ N/O と S/O の値がいずれも 4 弱となった。AMPS と HEMA が仕込み比の通り 1:1 で導入されていると考えると N/O と S/O は共に 7 となることから考えて、AMPS よりも HEMA の方が 2 倍多く含まれていると推察される。

AMPS と HEMA を電子線グラフト重合したプラスチック表面の摩擦係数のせん断速度依存性を Fig. 2 に示す。電子線グラフトと処理を行った表面では、純水中で速度の増加に伴って摩擦が減少することが分かった。修飾なしのポリプロピレンのみの場合は同様の高速度側での摩擦の減少は観測されなかつことから、この高速度側 ($> 0.03 \text{ m/s}$) での摩擦の減少は修飾高分子による作用であることが明らかとなった。一般的に高分子修飾は低速度側 ($< 0.03 \text{ m/s}$) の境界潤滑領域で表面間の接触を防いで摩擦低下に寄与することが知られているが、本研究の高分子電解質修飾表面の場合、高速度側で摩擦が低下することから単純な接触を防ぐ効果ではないことがわかる。一方、修飾なしのポリプロピレンの場合では高速度側では摩擦の低下が観測されないことから、一般的な流体潤滑的な挙動はこの領域では観測されないことが明らかである。したがって、水和した高分子電解質が流体潤滑ライクな挙動を示すことで、高速度側における摩擦低下が起こっている、と推察される。また生理食塩中では純水と比べて低速度側では高摩擦となるが、高速度側では低摩擦となることから、電解質の添加は境界潤滑領域と流体潤滑ライクな領域で別々の効果を持つことが分かった。

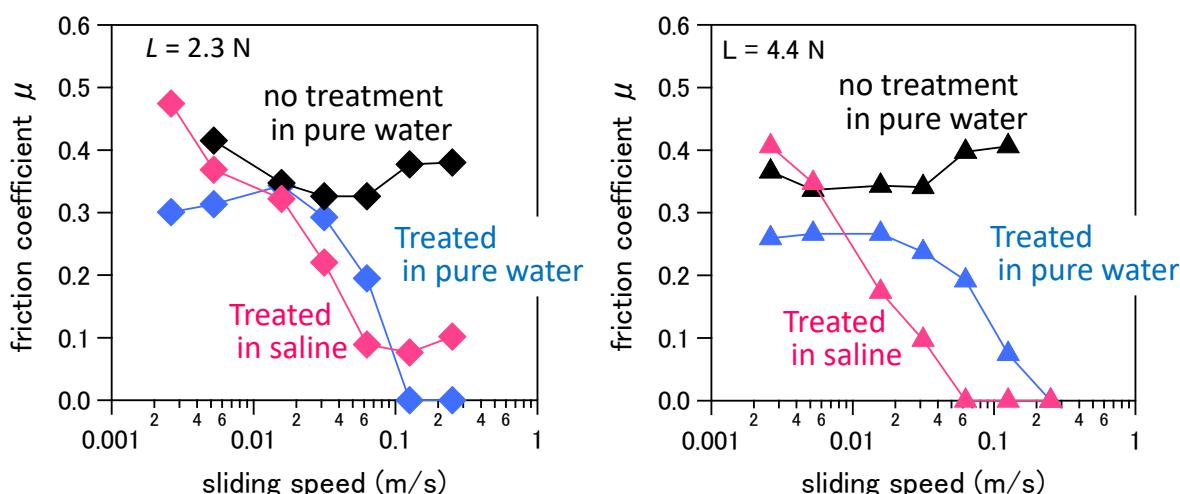


Fig. 2 AMPS と HEMA を電子線グラフト重合したプラスチック表面の摩擦係数のせん断速度依存性

4. まとめ

2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸 (AMPS) とヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) を電子線グラフトと重合したプラスチック表面について摩擦挙動を調べ、水和した高分子が示す流体潤滑ライクな新規潤滑挙動を見出した。この挙動は水に電解質を添加することで変化することが分かった。また修飾高分子は被覆率 10% 程度と低密度で、AMPS が 1/3 程度含まれることを確かめた。見出した新規潤滑挙動について水和が示す機構を解明するために分光測定による水分子の水素結合状態の観測が必須と考えられることから、現在その in-situ 評価に取り組んでいる。

文献

- 1) M. Kasuya, M. Hino, H. Yamada, M. Mizukami, H. Mori, S. Kajita, T. Ohmori, A. Suzuki, K. Kurihara, "Characterization of Water Confined between Silica Surfaces Using the Resonance Shear Measurement", *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13540-13546 (2013).
- 2) F. Lecadre, M. Kasuya, Y. Kanno, K. Kurihara, "Ice Premelting Layer Studied by Resonance Shear Measurement (RSM)" *Langmuir*, 2019, **35**, 15729-15733.
- 3) F. Lecadre, M. Kasuya, S. Hemette, A. Harano, Y. Kanno, K. Kurihara, "Ice-rubber Friction: Interplay between Viscoelasticity of Rubber and Ice Premelting Layer." *Soft Matter*, 2020, **16**, 8677-8682.