

水和ポリマーブラシ膜のずり粘弾性のせん断すき間変化に対するヒステリシス特性

Hysteresis of Shear Viscoelasticity of Hydrated Polymer Brush Film due to the Shear Gap Change

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 Lin¹, Shintaro Itoh^{1,2}, Kenji Fukuzawa¹, Naoki Azuma^{1,3}, Hedong Zhang¹

¹Nagoya University, ²JST PRESTO, ³JST 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、双性イオンであるホスホリルコリンを側鎖にもつ高分子であり、優れた生体適合性を有するコーティング材として知られている¹⁾。インプラント用医療デバイスにコーティングすると、タンパク質や血液細胞の吸着を抑制できる。さらに水と結合した水和状態では、極めて高い潤滑性と耐摩耗性を示すことが知られている²⁾。水和ポリマーが示す潤滑性は水和潤滑とよばれる。水和潤滑は従来の石油ベースの潤滑技術に比べ、環境に優しい新技術として期待されている。ただし水和した MPC ポリマー膜が示す潤滑性のメカニズムは十分に解明されていない。特にブラシ状の MPC ポリマー膜は、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³⁾。Chen らは MPC ポリマーブラシ膜の摩擦係数が、せん断すき間に依存することを報告した⁴⁾。この結果からせん断すき間に依存して膜の力学特性（粘弾性）が変化することが示唆される。著者らはこれまでの研究において、ナノ薄膜のずり粘弾性計測が可能なファイバーウォブリング法 (FWM)⁵⁾を発展させ、水和 MPC ポリマーブラシ膜のずり粘弾性のすき間依存性を明らかにした。本研究では FWM を用いて、ずり粘弾性のすき間変化に対するヒステリシスの解明を目的とした。

2. 実験方法

ファイバーウォブリング法 (FWM) の概要を Figure 1 に示す。FWM は、直径 200 μm の球状の先端を持つ光ファイバープローブをしゅう動子として用い、ピエゾアクチュエータで正弦的に加振したプローブ先端で薄膜試料をせん断する。薄膜せん断時の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、そのずり粘弾性を測定する (Fig. 1(a))。薄膜の力学モデルとして Voigt モデル (Fig. 1(b)) を適用し、プローブをばね・質量・減衰器の一自由度振動系とする。薄膜の減衰係数 c とばね定数 k は次式で表される。

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

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

ここで X と $\Delta\delta$ はそれぞれプローブ先端の振動の振幅と位相シフトであり、これらの測定値から式(1)(2)により c , k が得られる。

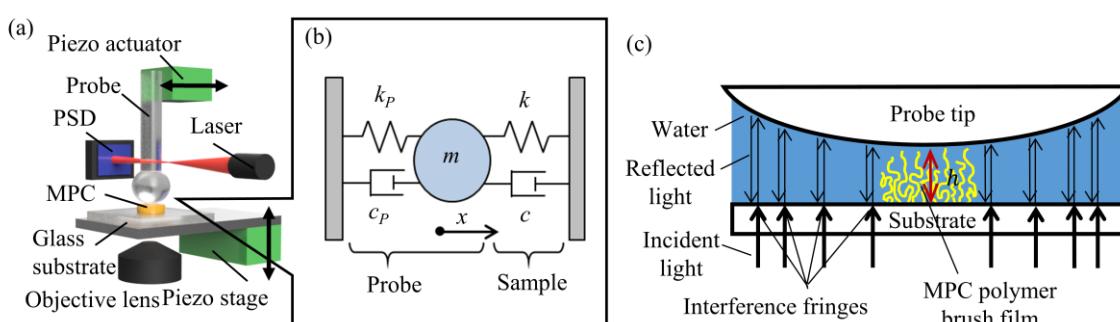


Fig. 1 (a)Schematic diagram of fiber wobbling method (FWM). (b) Mechanical model of FWM. (c) Schematic of gap measurement using optical interference fringes around MPC polymer brush film.

プローブ先端と基板のすき間はピエゾステージにより 0.1 nm オーダの精度で調整可能である。ただしポリマーブラシ薄膜が介在する場合、膜の反発力でピエゾステージの変位はせん断隙間の変化と等しくない。そこでプローブ先端と基板間のすき間分布によって形成される干渉縞を倒立顕微鏡で観察して、せん断すき間の測定を実現した。さらに水和したブラシ膜のすき間方向への屈折率の不均一性を考慮して、プローブ先端の接触部のみに直径 10 μm のブラシ膜を形成し、膜がない周縁部の干渉縞でせん断隙間を測定することとした (Fig. 1(c))。ブラシ膜のパターニングにはフォトリソグラフィ技術を用いた。

3. 供試試料と実験方法

基板には石英ガラス基板を用い、表面開始ラジカル重合の下地としてパリレン膜を化学気相成長で成膜した。パリレン膜をフォトリソグラフィで直径約 10 μm の円形にパターンニングし、その上に MPC ポリマーブラシ膜をグラフト重合させた。原子間力顕微鏡により測定した空気中での膜厚は約 70 nm であった。

プローブを周波数 1 kHz、振幅 60 nm の条件で加振した。ピエゾステージでせん断すき間を 10 nm/s で狭小化させ、プローブと膜を接触させた。一定のすき間までプローブ先端を基板まで近接させたのち、10 nm/s で引き離した。この過程におけるずり粘弾性とせん断すき間を測定した。

4. 結果と考察

Figure 2 には減衰係数 c とばね定数 k/ω (ω はプローブの加振周波数) の測定結果を示す。すき間の狭小化過程に伴って c と k/ω は増大した。この増加はプローブと膨潤したポリマーブラシの接触によるものである。概ね数百 nm のすき間領域で c と k/ω の増大が確認された。空気中での膜厚が約 70 nm であることから、MPC ポリマーブラシの膜厚は水和により 5 倍以上に膨潤したことがわかる。すき間の狭小化過程と引き離し過程を比較すると、 c については大きな差はみられなかった。このことから狭小化と引き離しでは、プローブと膜との接触面積は同程度といえる。一方、 k/ω は引き離し過程の方が高かった。すなわち引き離し過程の方が弾性的寄与が高いといえる。この傾向は損失正接 $\tan \delta$ を算出するとより明確に分かる。 $\tan \delta$ は減衰係数 c とばね定数 k/ω 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。Figure 3 には $\tan \delta$ のすき間依存性の結果を示す。すき間を引き離す過程の方が $\tan \delta$ は小さい値を示したことから、より弾性的であることが明らかとなった。この原因として、引き離し過程ではポリマーブラシがプローブ先端に吸着し、基板とプローブを架橋する状態になったことが推察される。架橋された状態ではポリマーがプローブのせん断によって伸長されやすく、エントロピー弾性がはたらいた可能性が考えられる。

5. まとめ

FWM を用いて水和 MPC ポリマーブラシ膜のずり粘弾性のすき間依存性のヒステリシスを測定した。損失正接 $\tan \delta$ のヒステリシスから、ポリマーブラシは圧縮によりに接触面に吸着して弾性が顕在化する可能性が示唆された。

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.

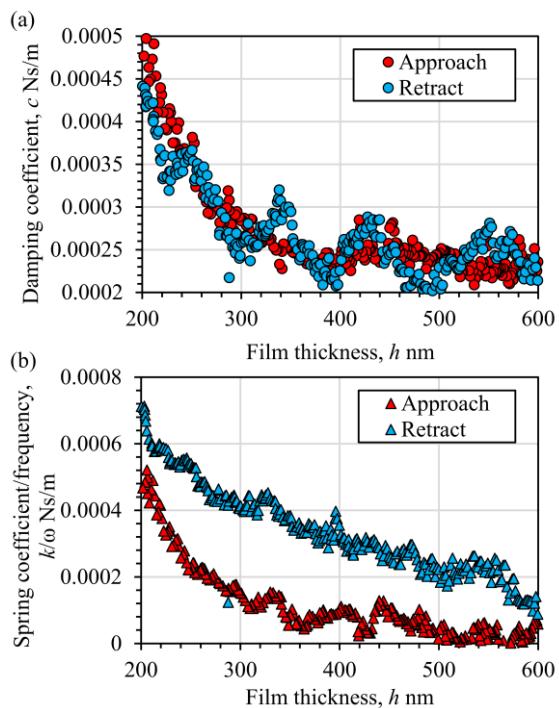


Fig. 2 Gap dependence of (a) damping coefficient and (b) spring coefficient measured with the probe approaching to and retracting from the substrate.

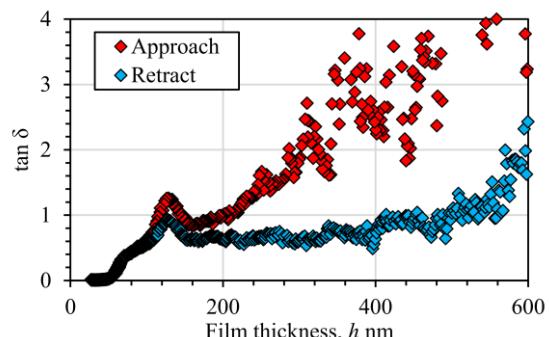


Fig. 3 Gap dependence of $\tan \delta$ measured with the probe approaching to and retracting from the substrate.