

ポリマーブラシ膜と浮遊ポリマー吸着層の二層構造による 低摩擦化と耐摩耗性の向上

Reduced friction and improved wear resistance due to the dual-layer structure of
the polymer brush film and adsorption layer of free polymer

名大院・工（学）*西川 智章 名大・工（兼）JST さきがけ（正）伊藤 伸太郎 名大・工（学）林 楓昌
名大・工（正）福澤 健二 名大・工（正）東 直輝 名大・工（正）張 賀東

Tomoaki Nishikawa¹, Shintaro Itoh^{1,2}, Fengchang Lin¹, Kenji Fukuzawa¹, Naoki Azuma¹, Hedong Zhang¹

¹ Nagoya University, ² JST PRESTO

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。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向上させることが報告されたり、患者の QOL（生活の質）を高めるためには、そのメカニズムの解明や潤滑性能の向上が必要とされている。MPC ポリマーコーティングの潤滑性は、ポリマーが水を含むことによる水和潤滑と考えられている。特にランダムに吸着した状態よりもブラシ状のポリマー膜のほうが優れていることが明らかにされた²⁾。Xiong らは MPC ポリマーブラシ膜について、摩擦係数（COF）の経時変化を測定し、摩擦が進むことによって COF が増大するものの、その増加率が徐々に低下することを発見した³⁾。この原因として、摩擦によってブラシ膜から断裂したポリマーが潤滑液（水）中に存在することによって、潤滑性が向上した可能性が示唆された。ブラシ膜のポリマーと区別するために、水中に存在するポリマーをここでは浮遊ポリマーとよぶこととする。Lin らは潤滑液として予め水に浮遊ポリマーを添加したポリマー水溶液を用いることで、潤滑性が向上できることを示した。さらに中性子反射率法を用いて、浮遊ポリマーがブラシ膜上に二層構造を形成していることを明らかにした⁴⁾。望月らは X 線反射率法による摩擦表面のその場観察により、しゅう動後においてもその二層構造が維持されていることを示した⁵⁾。すなわち二層構造が潤滑性の向上に寄与すると考えられる。本研究では浮遊ポリマー水溶液を潤滑液に用いた場合に、摩擦係数のブラシ膜の膜厚に対する依存性と、耐摩耗性に対する効果を実験的に検証することを目的とした。

2. 供試材料

基板にはシリコン基板を用いた。下地としてパリエレン膜を成膜した後に、表面開始グラフト重合によって MPC ポリマーブラシ膜を成膜した。重合時間やモノマー濃度を調整することによってブラシ膜厚を調整することができる。本研究では、乾燥時における膜厚が 20~40 nm のものを用意した。これまでの研究において、水中に浸漬して水和させた際の膜厚は 5 倍程度に増大することが分かっている。潤滑液には MPC ポリマーを浮遊ポリマーとして添加した超純水を用意した。添加濃度は 0.5 wt% とした。また比較のために浮遊ポリマーを含まない超純水も潤滑液に用いた。

3. 摩擦係数と摩耗の評価法

摩擦係数の測定には往復型摩擦試験機を用いた（Fig. 1）。しゅう動子にはポリウレタン円柱（直径 20 mm）を用いた。円柱上部におもりを搭載して荷重を印加した。本研究では荷重 2.9 N、しゅう動距離 10 mm、しゅう動速度 8 mm/s とした。これらのしゅう動条件は境界潤滑状態に相当する。摩擦力を荷重で除して摩擦係数を算出した。膜厚の異なるブラシ膜について超純水とポリマー水溶液を潤滑液とし、それぞれの場合について往復しゅう動回数に伴う摩擦係数の変化を測定した。

ブラシ膜の摩耗を評価するために摩擦試験後の基板を洗浄し、デジタル顕微鏡で表面を観察した。摩耗によってブラシ膜が剥離した領域は輝度に変化して観測されるため、その領域の面積を画像処理によって定量化して摩耗の程度を評価することとした。摩耗面積の測定は一定のしゅう動回数毎に実施し、測定後には潤滑液を再度塗布して摩擦試験を継続した。これを繰り返すことによって、摩耗面積と摩擦係数の関係を検証した。

4. 実験結果と考察

Fig.2(a)(b)には、潤滑液に超純水を用いた場合と、浮遊ポリマー水溶液（0.5wt%）を用いた場合のそれぞれについて、しゅう動回数に対する摩擦係数の推移を示す。潤滑液が超純水の場合、しゅう動回数が 200 回以上で摩擦係数が増加した。一方で浮遊ポリマー水溶液の場合は、摩擦係数が増加することなく低摩擦係数が維持された。ブラシ膜の膜厚依存性についてみると、超純水の場合は膜厚が薄くなるほど摩擦係数の増加が顕著であるのに対して、浮遊ポリマー水溶液の場合には膜厚に対する系統的な依存性はみられなかった。しゅう動回数を更に増加した場合に、浮遊ポリマー水溶液の場合にも摩擦係数の増大や膜厚依存性が顕在化する可能性は考えられる。

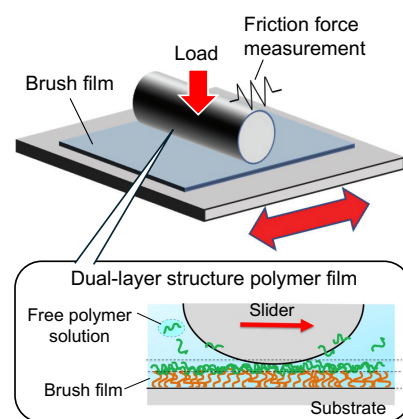


Fig. 1 Schematic of experimental setup.

しゅう動回数の増大に伴って摩耗が進む様子を観察した代表的な結果を Fig. 3 に示す。しゅう動前に比べてブラシ膜の摩耗が進んだ領域では輝度が増加した。その領域の面積を摩耗面積として算出した。膜厚 40nm のブラシ膜について、超純水と浮遊ポリマー水溶液を用いた際の、摩耗面積と摩擦係数のしゅう動回数に対する依存性をそれぞれ Fig. 4(a)(b)に示す。潤滑液が超純水の場合、摩耗面積が増加するに伴い摩擦係数が増加した。一方で潤滑液が浮遊ポリマー水溶液の場合、摩耗面積が増加しても摩擦係数の増加が見られなかった。ブラシ膜が剥離した領域においても浮遊ポリマーが摩擦界面に介在して潤滑性の維持に寄与した可能性が考えられる。

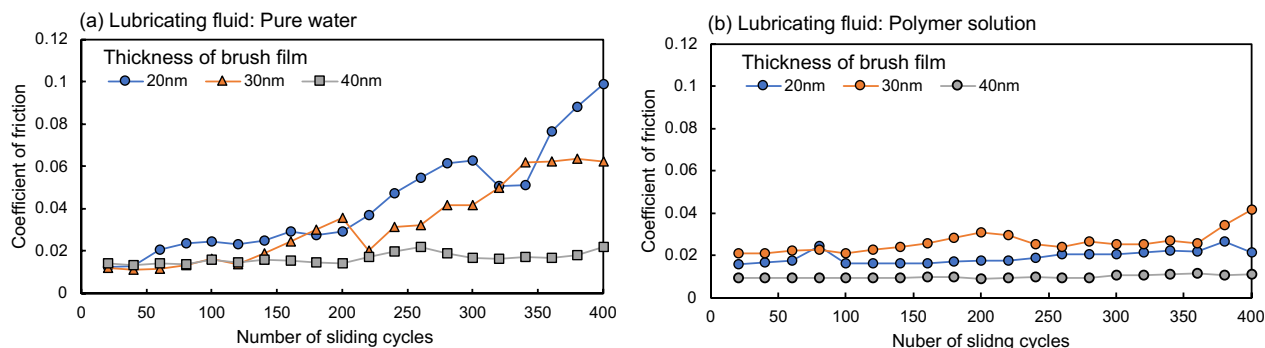


Fig. 2 Transition of the coefficient of friction with increasing number of sliding cycles measured when lubricating liquid was (a) pure water and (b) polymer aqueous solution.

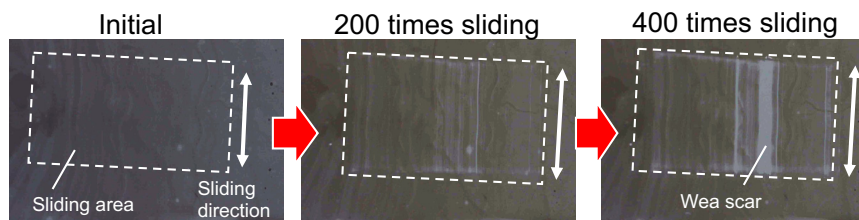


Fig. 3 Typical results of microscopic observation of wear scars of polymer brush film measured with increasing sliding cycles.

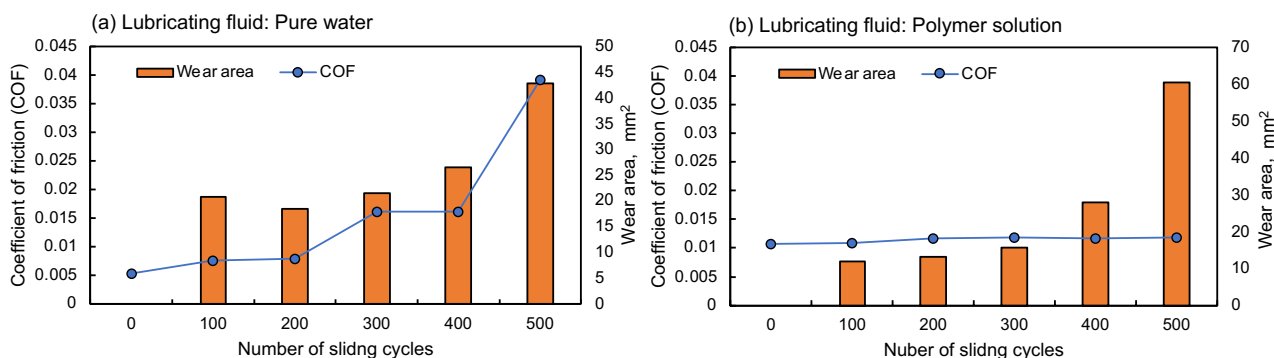


Fig. 4 Typical results of microscopic observation of wear scars of polymer brush film measured with increasing sliding cycles.

5. まとめ

潤滑液として超純水を用いた場合と浮遊ポリマー水溶液を用いた場合について、ブラシ膜の摩擦係数と摩耗面積を評価した。浮遊ポリマー水溶液を用いた場合には、低摩擦係数が維持されやすいこと、ブラシ膜の摩耗が進んでも潤滑性が維持されることが明らかとなった。これらの知見は、ブラシ膜と浮遊ポリマー水溶液を併用した潤滑設計に基盤的な知見となるものである。

文献

- 1) T. Moro, Y. Takatori, K. Ishihara, T. Konno, Y. Takigawa, T. Matsushita, U.I.L. Chung, K. Nakamura, H. Kawaguchi, Nat. Mater. 3 (2004) 829–836.
- 2) M. Kobayashi, A. Takahara, Chem. Rec. 10 (2010) 208–216.
- 3) D. Xiong, Y. Deng, N. Wang, Y. Yang, Appl Surf Sci. 2014;298:56–61.
- 4) F. Lin, S. Itoh, T. Hirayama, C. Hirooka, Y. Song, K. Fukuzawa, H. Zhang, No. Azuma, Tribol. Int., 191 (2024) 109189.
- 5) 望月恭介, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 東直輝, 張賀東, 情報・知能・精密機器部門 (IIP 部門) 講演会 2023, IIPA-6-8.