

# ナノ力学計測と中性子反射率法によるポリマーブラシ膜の潤滑メカニズム解明

## Elucidation of Lubrication Mechanism of Polymer Brush Films by Nanomechanical Measurements and Neutron Reflectivity Measurements

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

名大・工（正）福澤 健二, 名大・工（正）東 直輝, 名大・情（正）張 賀東

Shintaro Itoh<sup>1,2</sup>, Fengchang Lin<sup>1</sup>, Kenji Fukuzawa<sup>1</sup>, Naoki Azuma<sup>1</sup>, Hedong Zhang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nagoya University, <sup>2</sup>JST PRESTO

### 1. はじめに

固体表面に形成された高分子膜が高い潤滑性をもつことが報告されている<sup>1)</sup>。分子構造に基づいて高分子膜の潤滑性能を設計できれば、画期的な潤滑技術となるだけでなく、高分子の多様な物性を活かして多機能な潤滑面の創成が期待される。ただし、高分子膜の厚さは1 μm以下（ナノ厚さ）であり、そのような薄膜が潤滑性を発現するメカニズムは未だ十分に解明されていない。本研究では高分子の表面・界面での相互作用に着目し、高分子膜の力学物性（すり粘弹性）を定量化する方法を確立して、潤滑性との相関を明らかにすることを目的とした。力学物性の計測には独自開発のナノレオロジー計測法（Fiber wobbling Method, FWM）を用いた<sup>2)</sup>。さらに高分子膜の界面ナノ構造を明らかにするために、中性子反射率法を用いた観測法を確立した<sup>3)</sup>。本研究の成果は、高分子膜を用いた新しい潤滑技術を確立するための学術的基盤となるものである。本報告では、高分子膜のなかでも潤滑性の高いポリマーブラシ膜についての研究成果を紹介する。

### 2. ポリマーブラシ膜のすり粘弹性測定と摩擦係数の相関解明

2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（MPC）ポリマーは生体適合性と潤滑性に優れており、人工関節の耐用年数を延ばすための有望なコーティング材料として知られている<sup>4)</sup>。特に水和したブラシ状の MPC ポリマー膜は、高い潤滑性をもつことが報告された<sup>5)</sup>。Chen らは MPC ポリマーブラシ膜の摩擦係数が、せん断隙間（膜厚）に顕著に依存することを明らかにした<sup>6)</sup>。これはブラシ膜の力学特性（粘弹性）のせん断隙間依存性に起因するものと考えられる。しかしブラシ膜の膜厚は一般に100 nm程度と薄いため、その粘弹性を測定する方法は確立されていない。そこで水和 MPC ポリマーブラシ膜のすり粘弹性を測定し、その隙間依存性を明らかにすることを狙いとした。そのためすり粘弹性とせん断隙間の同時測定を実現する計測法を確立した。

すり粘弹性測定には独自開発を進めてきたファイバーウォーリング法（FWM）を発展させた（Fig. 1）。FWM は先端が球形状の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。その時のプローブ先端の振幅変化と位相遅れを測定することにより、薄膜のすり粘弹性を定量化する（Fig. 1(a)）。せん断隙間を測定するために、FWM の測定系を倒立顕微鏡上に構築し、プローブ先端と基板の間の隙間分布によって形成される干渉縞を観察することでせん断隙間の測定を実現した。隙間の測定精度は5 nmを達成した。

プローブ先端と基板間のせん断隙間を狭小化させる過程ですり粘弹性を測定した。粘弹性はそれぞれ減衰係数  $c$ 、ばね係数  $k$  で評価した（Fig. 2）。隙間の減少に伴って単調に増加する  $c$  は、隙間 90 nm 程度で最大となり、それ以下では減少した。同時に弾性は最大に達した。すなわち隙間 90 nm 以下では弾性が支配的であることがわかる。

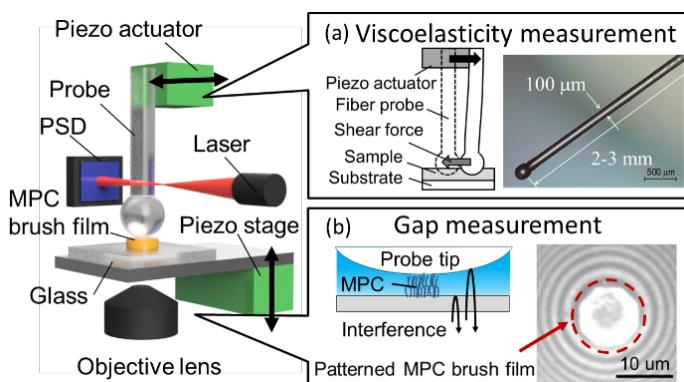


Fig. 1 Schematic of fiber wobbling method. (a) Principle of the measurement and (b) gap measurement using optical interference.

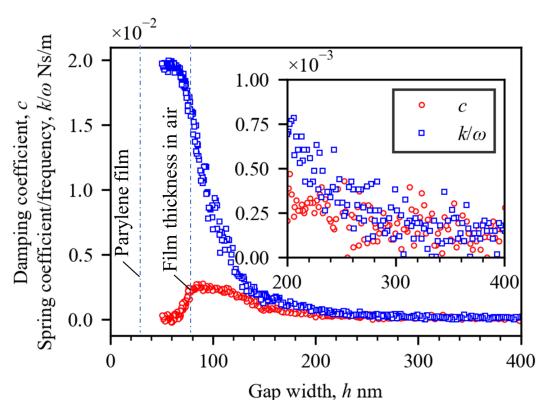


Fig. 2 Gap dependence of damping coefficient and spring constant of polymer brush film measured with FWM<sup>2)</sup>.

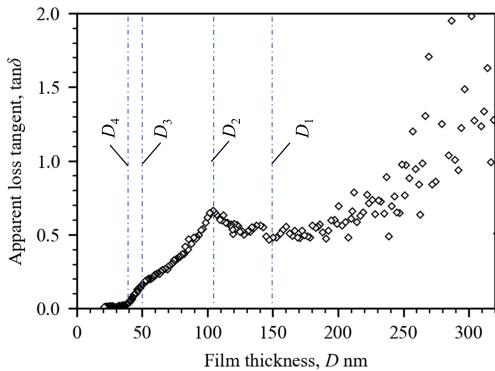


Fig. 3 Gap dependence of loss tangent of polymer brush film<sup>2)</sup>.

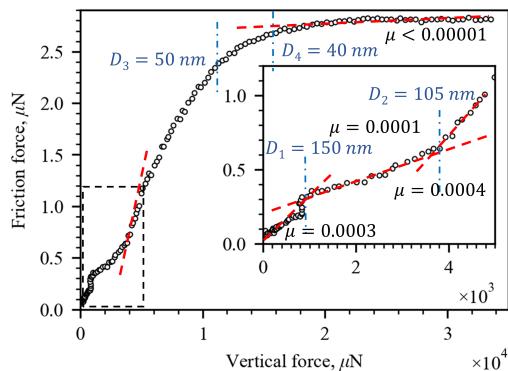


Fig. 4 Relationship between friction and vertical force<sup>2)</sup>.

FWM を用いたずり粘弾性測定結果から、見かけの損失正接の隙間依存性を検証したところ、5 つの特徴的な隙間領域に分類できことが明らかとなった (Fig. 3)。これらの領域の区分は、ブラシ膜に含まれる水分量に依存すると考えられる。FWM 測定結果から摩擦係数を試算した (Fig. 4)。5 つの隙間領域のうち、ブラシ膜に水が十分に含まれる領域（膜厚  $D_1$  から  $D_2$ ）と、ブラシ膜に保持されていた水がほぼ排出される領域（膜厚  $D_4$  以下）の 2 つの領域において、特に低摩擦係数であることが明らかとなった。前者においてはブラシ膜の柔軟性が、後者においては摩擦界面に存在する水が潤滑性に寄与すると推察される。本結果は隙間に依存して異なる潤滑機構があることを示唆している。

### 3. ポリマーブラシ膜とフリーポリマー吸着膜の相乗効果による低摩擦化のメカニズム解明

先行研究において、摩耗によりブラシ膜から脱離した MPC ポリマー（浮遊ポリマー）が潤滑に寄与する可能性が示唆された<sup>7)</sup>。このことから浮遊ポリマーの水溶液を潤滑液として適用すれば、ブラシ膜の潤滑性の向上が期待できると考えた。そこで、水和した MPC ポリマーブラシ膜の摩擦特性に対する水中の浮遊ポリマーの影響を解明することを狙いとした。浮遊ポリマーを含んだ潤滑液としては、MPC ポリマー水溶液を用いた。摩擦係数の測定には、ピンオンディスク型摩擦試験を用いた。ブラシ膜と浮遊ポリマーの相乗効果を検証するため、それぞれの有無の組み合わせで 4 種類のサンプルを用意し、摩擦係数を比較した (Fig. 5)。水のみの場合に比べて、浮遊ポリマーのみ、もしくはブラシ膜のみでも摩擦係数は低下したが、浮遊ポリマーとブラシ膜の組み合わせが最も低摩擦係数 (0.02-0.03) であった。このメカニズムを明らかにするために、中性子反射率 (NR) 測定による解析を試みた。その結果、ブラシ膜が支配的な基板近傍にポリマー密度の低い（水が多く含まれる）層が形成されていること、および浮遊ポリマーの吸着によって平均の高分子密度が増加することを明らかにした (Fig. 6)。ポリマー密度が低い層はせん断抵抗が小さく低摩擦化に寄与し、平均の高分子密度が増加したことは浸透圧による耐荷重性の増大に寄与すると考えられる。

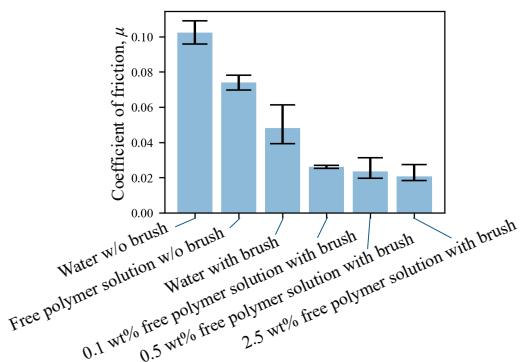


Fig. 5 Coefficient of friction compared with and without brush and with and without free polymer in lubricant<sup>3)</sup>.

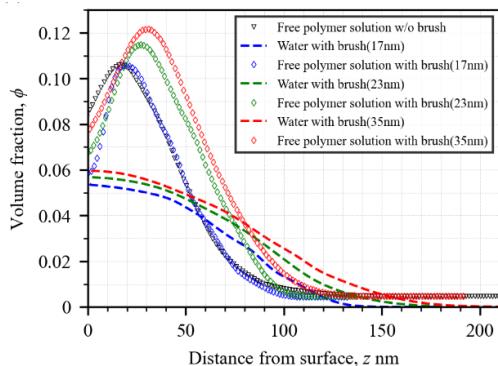


Fig. 6 Variation of volume fraction with distance from the substrate measured by neutron reflectivity measurement<sup>3)</sup>.

### 4. まとめ

高分子膜の最適設計により、従来技術では摩擦係数が 0.1 以上となる境界潤滑状態において、流体潤滑と同等の低摩擦係数 0.01 以下を実現できる可能性がある。本研究の成果はそのための潤滑設計に基盤的な知見になるものである。

### 文献

- 1) K. Ishihara, Polym. J. 47 (2015) 585–597.
- 2) F. Lin, S. Itoh et al., J. Colloid and Interface Sci., 655 (2024) 253-261.
- 3) F. Lin, S. Itoh et al., Tribol. Int. 191 (2024) 109189.
- 4) T. Moro, Y. Takatori, K. Ishihara et al., Nat. Mater. 3 (2004) 829–836.
- 5) M. Kyomoto, T. Moro et al., J. Biomedical Mat. Res. Part A, 90 (2008) 362-371.
- 6) M. Chen, W.H. Briscoe, S.P. Armes, J. Klein, Science 323 (2009) 1698–1701.
- 7) D. Xiong, Y. Deng, N. Wang, Y. Yang, Appl. Surf. Sci. 298 (2014) 56–61.