

全反射 in-lubro 赤外スペクトル測定における 偏光を利用した樹脂試料の配向評価の試み

Evaluation of the orientation of resin samples
using total reflection in-lubro infrared spectrum measurements with light polarization

小松大（正）*西田 和憲 東工大（非）火原 彰秀 小松大（正）粕谷 素洋

Kazunori Nishida*, Akihide Hibara**, Motohiro Kasuya*

*Komatsu University, **Tokyo Institute of Technology

1. 緒言

高分子電解質は水中で摩擦力が低減する性質が知られており、白内障の患者の目にレンズを注入する際にレンズの損傷を防ぐ目的で使用されるシリンジ¹⁾や、人工関節の関節表面に合成して耐摩耗性と潤滑性を強化する用途²⁾に用いられている。しかし、現状では高分子電解質の水潤滑メカニズムの詳細が未解明であることから、他分野への応用が進んでいない。そこで本研究では、高分子電解質の水潤滑メカニズムを解明するため、潤滑中の高分子電解質膜に対し、その場赤外スペクトル測定を行った。具体的には、既存の赤外分光器に摩擦試験機を組み込んだ in-lubro ATR/FT-IR 装置を開発し、これを用いて摺動中の試料における化学状態の観測が可能であるかどうかを検討した。また、この装置に偏光を制御できる機構を追加し、偏光を用いた潤滑中の高分子電解質の分子配向評価の有用性を検討した。

2. 試料・実験装置

2.1. 試料

ポリプロピレン製のシリンジに、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)と 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)のイソプロパノール溶液中で電子線重合を行うことで、2つのモノマー(Fig. 1)が共重合した膜が修飾されたものとして用いた。高分子電解質膜修飾シリンジの比較対象として、修飾されていないシリンジも実験に使用した。

潤滑剤には、純水と生理食塩水(NaCl 0.9 g/mol)を使用した。

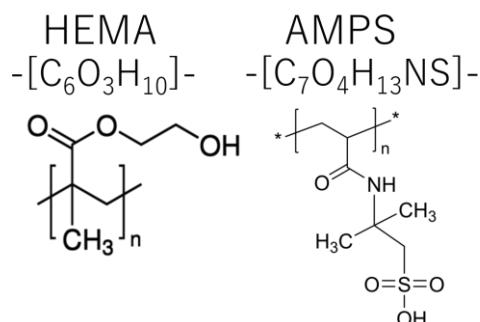


Fig. 1 Molecular structure of monomer for synthesizing polyelectrolyte films

2.2. in-lubro ATR/FT-IR 装置の開発

本研究では、潤滑中における高分子電解質膜と水の化学状態及び分子配向を観測するため、Fig. 2 に示す in-lubro ATR/FT-IR 装置を製作した。この装置は、赤外分光器の ATR ユニットに摩擦試験機を取り付けたものであり、サンプルホルダーに基材(シリンジ片)を固定し、任意の垂直荷重を負荷しながら一定速度で往復摺動させることが可能である。これによって、ユニットのプリズム表面で基材を潤滑させながら、その場赤外スペクトル測定ができるものとなっている。

また、この装置には偏光子の向きを自動で制御できる機構も含まれており、偏光の向きを変えることで、基材に対し垂直な成分のみの分子の振動と、平行な成分のみの分子の振動をそれぞれ得ることができる。これにより、異なる偏光で測定したスペクトルから、潤滑中の基材と潤滑剤の分子配向の評価が可能となっている。偏光を用いた赤外スペクトル測定では、それぞれ p 偏光と s 偏光で測定を行い、偏光によるピークの変化や波数シフトを分析することで分子配向の評価を行った。

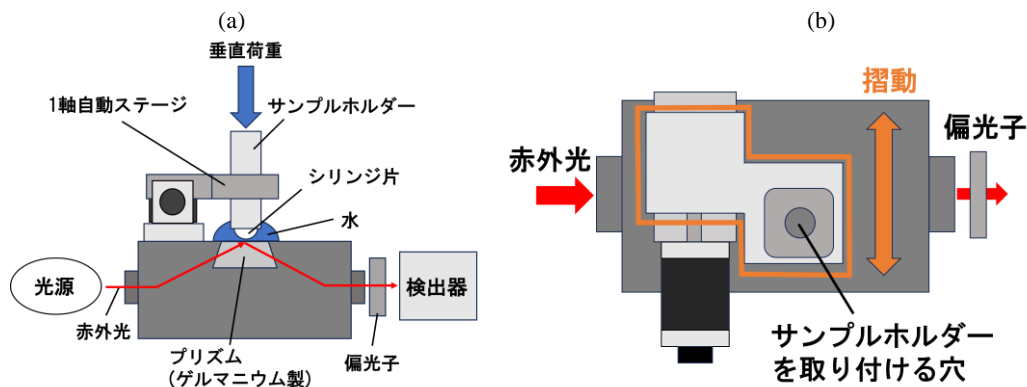


Fig. 2 Schematic illustration of in-lubro ATR/FT-IR (a) front view, (b) top view

3. 実験結果および考察

FT-IR 測定前に予備試験として、シリンジの摩擦試験を行い、摺動速度の増加に伴い摩擦力が低下するという現象が観測できた。

この摺動による高分子電解質膜の詳細な化学状態を観測するため、Fig. 3 に純水中で摺動中におけるシリンジの赤外スペクトルを示す。波数 $3000\text{ cm}^{-1} \sim 3800\text{ cm}^{-1}$ に水分子 O-H、波数 $2850\text{ cm}^{-1} \sim 2950\text{ cm}^{-1}$ にシリンジの高分子 C-H、波数 1043 cm^{-1} に高分子電解質膜 S=O の伸縮振動に由来するピークがそれぞれ現れていることがわかった。摺動前(0 mm/s)と摺動中のスペクトルを比較すると、摺動中において水分子の O-H のピークが増加し、シリンジ片の C-H のピークが減少していることから、摺動中に何らかの化学変化が起きていると考えられる。

ここで、観測された水と高分子のスペクトル変化と摺動速度依存性を詳細に検討するため、摺動後のピーク強度に対する摺動中のピーク強度の比率と摺動速度の関係を Fig. 4 にまとめた。このグラフでは比率が 1.0 以上であれば摺動中にピークが増加し、比率が 1.0 以下であれば摺動中にピークが減少しているとみることができる。各ピークの変化を見ると、摺動速度の増加に伴い、O-H のピークは増加し、C-H のピークは減少、S=O のピークはほぼ一定だが、最も高速の 20 mm/s のみ低下した。これらの結果から、高分子電解質膜は、摺動中に水が流入するという現象が起きており、その挙動は摺動速度に依存することがわかる。また、潤滑剤に食塩水を使用した場合においても同様の傾向が観測された。

さらに、ここで摺動中の水の流入が起こる分子的要因について調べるため、測定したスペクトルの水分子ピークに対し多変量解析を行い、分解したスペクトルを Fig. 5 にまとめた。変化時のスペクトルの主成分である loading1 のスペクトルでは、摺動中に高分子に吸着する水分子によって現れる 3600 cm^{-1} 付近のピークが増加していることが分かった。これらの結果から、高分子電解質膜は摺動に伴い、水和水が増加し、高分子電解質の潤滑性の向上に寄与しているものと考えられる。

現在、潤滑中の高分子ピークについても詳細な変化を検討するため、偏光を用いた潤滑中の高分子電解質の分子配向評価を行っており、この結果については後日発表する。

4. 結言

ATR/FT-IR に摩擦試験機を組み込んだ装置を開発し、これを用いて水潤滑中の高分子電解質の赤外スペクトルを測定した。その結果、摺動面で摺動に伴う水の流入が起きており、その理由がシリンジの高分子に吸着している水分子が増加しているからであることがわかった。現在は、偏光スペクトル測定を用いた高分子電解質のせん断に伴う配向評価を試行中である。

文献

- 1) 特許 Wililam LEE ら, US 2018/0155466A1
- 2) Kyomoto M, Moro T, Saiga K, Hasimoto M, Ito H, et al. Biomimetic hydration lubrication with various polyelectrolyte layers on cross-linked polyethylene orthopedic bearing materials. Biomaterials. 2012, vol. 33, p.4451-4459

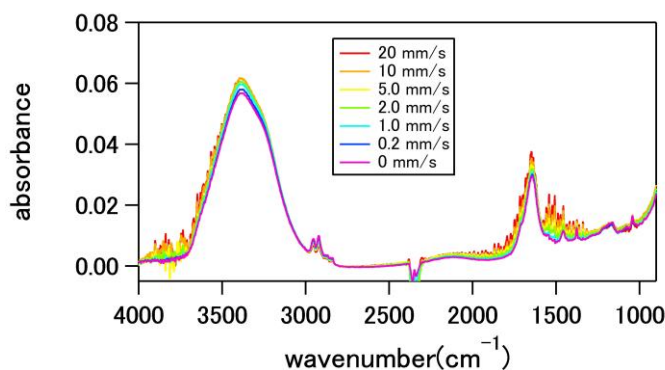


Fig. 3 Infrared spectrum of polyelectrolyte modified syringe in neat water under shear

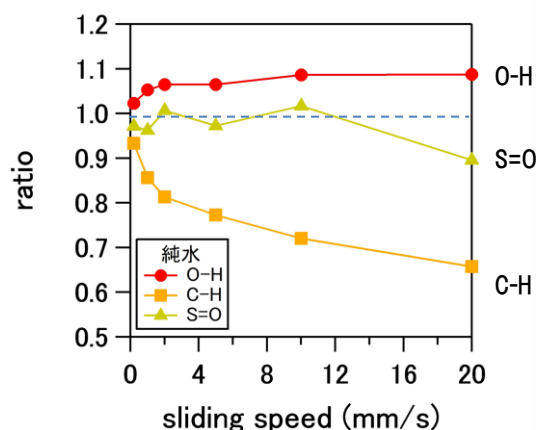


Fig. 4 Ratio of Infrared peak heights before and during shear

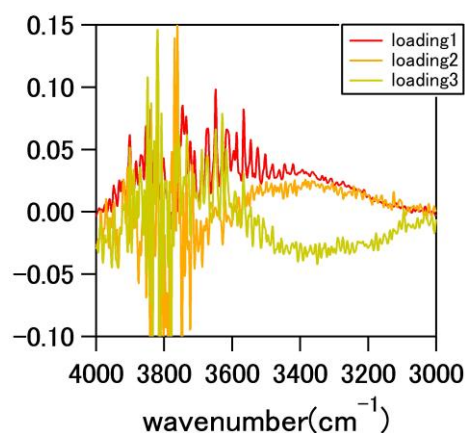


Fig. 5 Spectrum of water lubricating polyelectrolyte, Separated using multivariate analysis