

ポリマーブラシ膜の潤滑性に対する浮遊ポリマーの分子量の影響

Effect of molecular weight of free polymers on the lubricating properties of polymer brush films

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（非）野呂篤史 名大・工（非）梶田貴都

名大・工（正）福澤 健二 名大・工（正）東 直輝 名大・情（正）張 賀東

Tomoaki Nishikawa¹, Shintaro Itoh^{1,2}, Atsushi Noro¹, Takato Kajita¹, Kenji Fukuzawa¹, Naoki Azuma¹, Hedong Zhang¹

¹ Nagoya University, ² JST PRESTO

1. はじめに

MPC (2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン) ポリマーは生体適合性と潤滑性をもつコーティング材料として知られており、人工関節、人工心臓、コンタクトレンズなどに応用されている。そ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。Moro らによって MPC ポリマーをしゅう動面に適用することで人工関節の耐用年数が向上することが報告された¹⁾。さらにポリマーがランダムに吸着した状態よりもブラシ膜のほうが潤滑性に優れることが明らかにされた²⁾。患者の QOL (生活の質) を高めるためには、そのメカニズム解明やさらなる潤滑性能の向上が必要とされている。Lin らは MPC ポリマーブラシ膜を水和させる水に微量の水和ポリマー（ブラシ膜のポリマーと区別するために、ここでは浮遊ポリマーとよぶこととする）を添加することで、境界潤滑条件における摩擦係数が低減できることを示した³⁾。さらに中性子反射率法を用いた固液界面のナノ構造解析により、浮遊ポリマーがブラシ膜上に吸着層を形成することが明らかにされた。望月らは X 線反射率法による摩擦表面の観察により、しゅう動後においても浮遊ポリマーの吸着層が維持されていることを示した⁴⁾。すなわちブラシ膜と浮遊ポリマー吸着層の二層構造が潤滑性の向上に寄与した可能性が示唆されている。本研究では、分子量を制御した浮遊ポリマーを合成し、中性子反射率測定を用いて吸着層構造と分子量の関係を明らかにすることを目的とした。さらに往復しゅう動型の摩擦試験機を用いて、浮遊ポリマーの分子量が潤滑性に与える影響を検証した。

2. 供試試料

基板にはシリコン基板を用い、下地としてパリレン膜を成膜した後に表面開始グラフト重合法によって 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、中性子反射率測定には乾燥時の膜厚が 20 nm のものを、摩擦試験には 35 nm のものを用いた。これまでの研究から水和時の膨潤率は約 5 倍であることが明らかとなっている。すなわち水中ではそれぞれ 100 nm, 175 nm 程度の膜厚となる。浮遊ポリマーには MPC ポリマーを用いた。分子量を制御したポリマーを合成するために、RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) 法を用いた。RAFT 効率や重合時間を調整することで分子量を調整することができる。本研究では分子量 1 万、10 万、34 万の三種類の MPC ポリマーを超純水に濃度 0.5 wt% で添加して潤滑液として用いた。

3. 実験方法

3.1 中性子反射率測定

ポリマーブラシ膜と潤滑液中の浮遊ポリマーの吸着層構造を解析するために中性子反射率測定を用いた。測定系の概要を Fig. 1 に示す。ブラシ膜を成膜したシリコン基板を密閉型のサンプルチャンバーに封入し、浮遊ポリマーの水溶液をポンプで循環させた。中性子ビームをシリコン基板側面から入射して固液界面での反射率を測定した。測定データを解析することにより、基板からの距離に対するポリマーの体積分率の分布を得ることができる。

3.2 摩擦係数と摩耗の評価

摩擦係数の測定には往復しゅう動型の摩擦試験機を用いた (Fig. 2)。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。測定された摩擦力を荷重で除して摩擦係数を算出

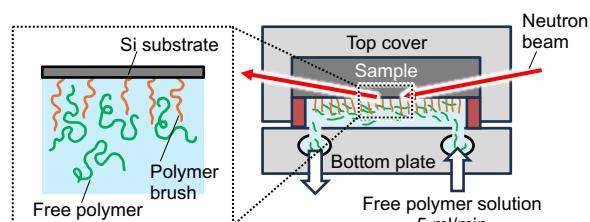


Fig. 1 Overview of neutron reflectance measurement of polymer brush film under solution flow

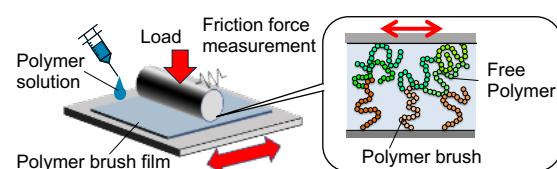


Fig. 2 Schematic diagram of friction measurement by reciprocating sliding type friction tester

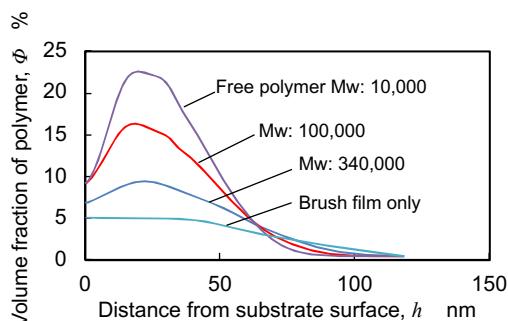


Fig. 3 Distribution of volume fractions of polymers obtained from neutron reflectometry. Three aqueous solutions with different molecular weights (10k, 100k, 340k) of the free polymer are shown, as well as results obtained with hydrated brush film only.

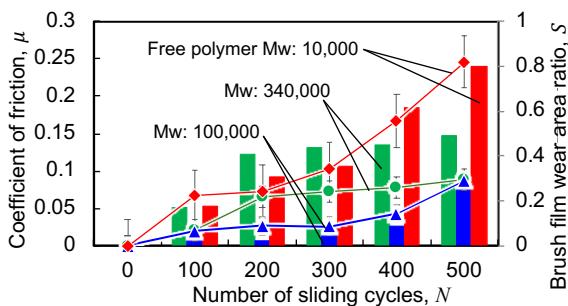


Fig. 4 Coefficient of friction (μ) and wear area ratio (S) of brush film. μ is plotted in three shapes, and S is shown in a bar graph. Molecular weights of 10k, 100k, and 340k for the free polymers are shown in red, blue, and green, respectively.

した。浮遊ポリマー分子量を変化させた潤滑液を用いて往復しゅう動回数に対する摩擦係数の変化を測定した。さらにしゅう動回数に対するブラシ膜の摩耗を評価した。具体的には、摩擦試験後の基板を水で洗浄して浮遊ポリマーを除去し、乾燥させた後に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が変化するため、その領域の面積を画像処理によって測定した。しゅう動領域全体に対する摩耗領域の面積比を算出し、摩耗の程度を評価する指標とした。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

中性子反射率測定の結果に基づいて得られた、基板からの距離に対するポリマーの体積分率の分布を Fig. 3 に示す。浮遊ポリマーが存在しないブラシ膜の水中での分布は基板付近の体積分率が最も高く、基板から離れるにつれて単調に減少した。一方で、浮遊ポリマーを含む水溶液が存在する場合、ポリマーの体積分率が基板からの距離が 100 nm 以下の領域では顕著に増加した。このことから浮遊ポリマーがブラシ膜に吸着したことがわかる。さらに体積分率は基板表面から約 20 nm 離れたところで最大値をとった。これはブラシ膜の排除体積効果によって、浮遊ポリマーが基板最表面まで接近できなかったためと考えられる。言い換えれば、ポリマーブラシ膜が吸着した場合においても、基板最表面には水の割合が多い層が維持されているといえる。浮遊ポリマーの分子量が小さいほど体積分率のピーク値が高かったため、より多くの分子が吸着したことがわかる。

摩擦係数および摩耗面積比のしゅう動回数に対する測定結果を Fig. 4 に示す。分子量 1 万と 10 万は摩擦回数の増大とともに摩擦係数および摩耗面積比が増加した。ただし分子量 10 万の方が、摩擦係数が低く、ブラシ膜の摩耗も大幅に抑制された。中性子反射率測定の結果では 1 万の方が浮遊ポリマーの吸着量が多かったことから、過度な吸着は膜の粘度を増加させ、せん断抵抗（摩擦力）や摩耗を促進する影響があることが考えられる。すなわち浮遊ポリマーの吸着量（分子量）には最適値があることが推察される。一方で、分子量 34 万の場合は、しゅう動回数 200 回までに摩耗面積比と摩擦係数が増大するものの、その後のしゅう動回数の増加に対してはほぼ変化を示さなかった。この結果より、浮遊ポリマーの分子量が大きい場合には、その吸着量が少ないためにしゅう動初期においては摩耗が進みやすいものの、ブラシ膜がある程度摩耗しても低摩擦を維持できるといえる。これは分子量が大きいために少ない吸着量でも表面を被覆して潤滑効果を発現したと推察される。

5. まとめ

水和ポリマーブラシ膜に対してポリマー水溶液を潤滑液として併用した場合に、潤滑性が向上するメカニズムの解明を目指して、水溶液中に含まれる浮遊ポリマーの分子量が潤滑性に及ぼす影響を明らかにすることを狙いとした。分子量 1 万、10 万、34 万の浮遊ポリマーを用い、中性子反射率計測によりブラシ膜上の吸着量を評価した結果、分子量が小さいほど浮遊ポリマーの吸着量が多いことが明らかとなった。一方で、摩擦係数と摩耗面積比については、分子量 10 万、34 万、1 万の順に高い値となった。この結果から浮遊ポリマーの分子量ならびに吸着量には最適値が存在する可能性が推察される。今後は実験の再現性も含め、ブラシ膜の膜厚に対する依存性も併せて体系的な検証を進めよう。

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) F. Lin, S. Itoh, T. Hirayama, C. Hirooka, Y. Song, K. Fukuzawa, H. Zhang, No. Azuma, Tribol. Int., 191 (2024) 109189.
- 4) 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.