

浮遊ポリマーの分子量が水和ポリマーブラシ膜の 摩擦・摩耗特性に与える影響

Effect of Molecular Weight of Free Polymer on Friction and Wear Properties of Hydrated Polymer Brush Films

名大院・工（学）*横井 颯人 名大・工（兼）JST さきがけ（正）伊藤 伸太郎

名大院・工（学）西川 智章 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

Hayato Yokoi¹, Shintaro Itoh^{1,2}, Tomoaki Nishikawa¹, Atsushi Noro¹, Takato Kajita¹

Kenji Fukuzawa¹, Naoki Azuma¹, Hedong Zhang¹

¹ Nagoya University, ² JST PRESTO

1. はじめに

水を保持するゲル状の物質が摩擦界面に存在すると、境界潤滑条件において超低摩擦係数が達成される。このような潤滑効果は水和潤滑として知られている¹⁾。Moroらは医療用のコーティング材料として開発された2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（MPC）ポリマーを人工関節のしゅう動部に適用したところ、水和潤滑により摩擦係数の低減と耐用年数の向上が達成できることを明らかにした²⁾。さらにMPCポリマーをブラシ状に成膜した膜（ブラシ膜）では、超潤滑が達成されることが報告された^{3,4)}。Linらはブラシ膜を膨潤させる水に微量の水和ポリマーを添加すると、摩擦係数が低下することを明らかにした⁵⁾。以下ではブラシ膜のポリマーと区別するために、水に添加するポリマーを浮遊ポリマーとよぶ。ブラシ膜だけでなく浮遊ポリマーを含む潤滑液についても併せて最適化することにより、更なる低摩擦化と良好な潤滑状態の維持が実現できる可能性がある。先行研究において中性子反射率測定を用いたブラシ膜表面の構造観測により、浮遊ポリマーがブラシ膜表面に吸着層を形成することが確認された⁴⁾。このことからブラシ膜と浮遊ポリマーの吸着層が同時に摩擦界面に介在することで低摩擦化が達成されたと考えられるが、詳細なメカニズムは明らかにされていない。さらに浮遊ポリマーの分子量が潤滑性に与える影響も未解明である。そこで本研究では水和ポリマーブラシ膜の潤滑性に対して、浮遊ポリマーの分子量が与える影響を解明することを目的とした。特にブラシ膜の摩耗が潤滑性の低下の要因と想定されるため、摩擦係数とブラシ膜の摩耗の関係を実験的に測定した。

2. 供試材料

MPCポリマーブラシ膜は表面開始グラフト重合によりシリコン基板上に成膜した⁶⁾。具体的にはシリコン基板に約50 nmのパリレン薄膜を成膜し、その表面に光重合開始剤を塗布した。光重合開始剤にはベンゾフェノンを用いた。MPCモノマー水溶液を滴下して、波長365 nmの紫外線を一定時間照射するとブラシ膜を成膜することができる。紫外線の照射時間とモノマー溶液濃度を調整することにより、10 nm～数百 nmの範囲で膜厚を制御できる。本研究では摩擦試験には乾燥時における膜厚が約50 nmのブラシ膜を用いた。中性子反射率測定においては膜厚が約20 nmのものを用いた。先行研究の結果から水和状態で膜厚は5～10倍程度に膨潤することが知られている。浮遊ポリマーにはブラシ膜と同じMPCポリマーを用い、分子量として1万、10万、34万(g/mol)のものを用意した。いずれも水に0.5 wt%で添加して潤滑液として用いた。比較のために浮遊ポリマーを含まない水も潤滑液として実験に用いた。

3. 実験方法

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。荷重は4.4 N、しゅう動速度は8 mm/sとした。これら条件は境界潤滑状態に相当する。しゅう動回数100回毎にブラシ膜の摩耗を測定した。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、デジタル顕微鏡で表面観察した。Figure 1の右端に示すように、摩擦試験後のブラシ膜は摩耗が進んだ領域とそうでない領域が顕微鏡観察により区分できたため、観察画像を二値化して両者の面積を算出した。それらの比を摩耗面積比（しゅう動領域に対するブラシ膜の摩耗領域の比）と定義して、しゅう動回数に伴う摩耗の進行を評価することとした。摩耗面積比の測定後、浮遊ポリマーを含む潤滑液を再度塗布して摩擦試験を実施した。これを繰り返して摩耗面積比と摩擦係数の相関を調べた。ブラシ膜の摩耗が進んだ領域においてもブラシ膜が残存する可能性が考えられた。そこでブラシ膜を蛍光分子（ベンゾフェノン）で染色し、輝度の平均値から残存するブラシ膜の膜厚を推定した。さらに水和状態の界面近傍の構造を中性子反射率測定（NR測定）により観測した。NR測定によってブラシ膜とその表面のフリーポリマー吸着膜について、水和状態で基板からの距離に伴うポリマー濃度の変化を定量化することができる。NR測定には大強度陽子加速器施設内のソフト界面解析装置（BL16 SOFIA）を用いた。

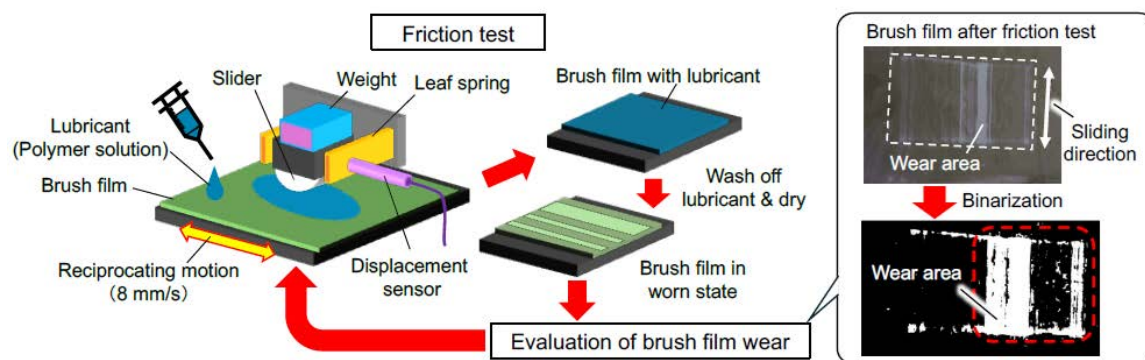


Fig. 1. Schematic diagram of the measurement of the coefficient of friction and the measurement of brush film wear. The photograph in the diagram is a microscope image of the worn brush film surface and its binary image.

4. 実験結果と考察

ブラシ膜の摩耗面積比と摩擦係数の関係を Fig. 2(a)に示す. いずれの試料においても, 摩耗面積比の増大に伴って摩擦係数は増加した. 浮遊ポリマーを含まないブラシ膜のみの場合と比較して, 分子量 1 万と 10 万の浮遊ポリマーの場合には高摩擦となった. 一方で分子量 34 万の場合には, 摩耗面積比 0.4 以上において, ブラシ膜のみに比べて低い摩擦係数が維持された. Figure 2(b)には摩耗面積比が 0.6 以上の状態において, 摩耗部分に残存したブラシ膜の厚さを蛍光強度から推定した結果を示す. 浮遊ポリマーの分子量が大きいほど残存膜厚が大きいことが明らかとなった. このことから, 分子量が大きいほどブラシ膜が摩耗しにくく, 残存したブラシ膜に浮遊ポリマーが吸着したために摩耗面積比が増大した状態においても一定の潤滑性が維持されたと考えられる.

Figure 2(c)は NR 測定により得られた基板からの距離に対するポリマーの濃度分布を示す. ポリマー濃度はブラシ膜と浮遊ポリマーを両方含んだ値である. 図中の h^* はポリマーの濃度がバルクと同じになる距離, すなわちポリマーの膨潤膜厚を意味する. 浮遊ポリマーの分子量が小さいほど, 界面近傍のポリマー濃度が増大すると同時に膨潤膜厚が減少することが明らかとなった. これは浮遊ポリマーの吸着量が増えたことにより, 浸透圧によってブラシ膜内の水が排出されたためと考えられる. ブラシ膜内の水が減少したために潤滑性が低下して, 摩擦係数が増加したと考えられる. 分子量 34 万の場合にも膨潤膜厚は減少するものの, 上述のようなブラシ膜の摩耗抑制効果が上回ったことが潤滑性の維持に寄与したと推察される.

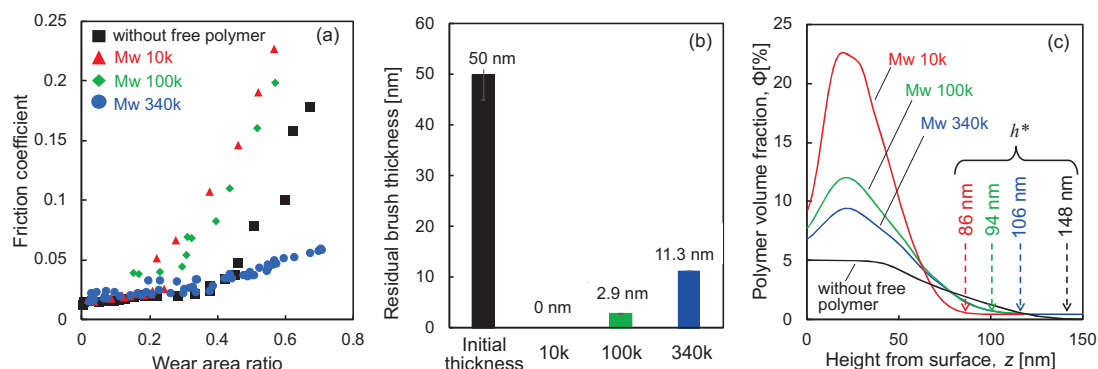


Fig. 2. Results of the friction test are shown in (a), the estimated residual film thickness in the area where the brush was worn is shown in (b), and the polymer concentration distribution near the interface measured by NR measurement is shown in (c).

5. まとめ

浮遊ポリマーの分子量がブラシ膜の摩擦・摩耗特性に及ぼす影響を調べ, 分子量が大きいほどブラシ膜の摩耗が進行した際にも低摩擦を維持する効果があることを明らかにした. NR 測定の結果から, 分子量が小さい場合にはブラシ膜の水和度が低下して潤滑性が悪化すると考えられた.

文献

- 1) J. Klein, Hydration lubrication, Friction. 1 (2013) 1–23.
- 2) T. Moro et al., Nat. Mater. 3 (2004) 829–836.
- 3) O. Tairy et al., Macromolecules 48 (2015) 140–151.
- 4) S. Feng et al., Macromolecules 54 (2021) 5719–5727.
- 5) F. Lin et al., Tribol. Int., 191 (2024) 109189.
- 6) T. Goda et al., Colloids Surfaces B Biointerfaces. 54 (2007) 67–73.