

偏光を用いた全反射 in-lubro 赤外スペクトル測定による 高分子電解質膜の分子配向の評価

Evaluation of orientation of polyelectrolyte films
using total reflection in-lubro infrared spectrum measurements with polarization

小松大 (学) *西田 和憲 科学大 (非) 火原 彰秀 AST Products, Inc (非) William Lee

小松大(正) 粕谷 素洋

Kazunori Nishida*, Akihito Hibara**, William Lee ***, Motohiro Kasuya*

*Komatsu University, ** Institute of Science Tokyo, *** AST Products, Inc.

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、その場潤滑赤外スペクトル測定を行った。具体的には、既存の赤外分光器光度計に摩擦試験機を組み込んだ in-lubro ATR/FT-IR 装置を開発し、これを用いて潤滑中の試料における分子構造の変化の観測が可能であるかを検討した。また、装置に偏光を制御できる機構も追加し、摺動方向も変更して測定を行うことで、潤滑中の高分子電解質の三次元的な分子配向性の評価が可能であるかを検討した。

2. 試料と実験装置

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) をイソプロパノール溶液中で電子線重合を行うことで、二つのモノマー (Fig.1) が共重合した膜が修飾されたものを試料として用いた。潤滑剤には、純水と生理食塩水 (NaCl 0.9 g/mol) を使用した。

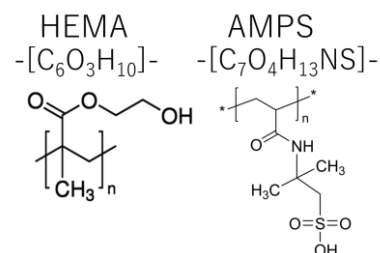


Fig. 1 Molecular structure of monomer for synthesizing polyelectrolyte films

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装置の ATR ユニットの軸自動ステージを取り付けたものであり、この装置に合わせて製作したサンプルホルダー (Fig.3) にシリンジの断片を固定し、任意の垂直荷重を印加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に対し、点接触で試料を潤滑させながら、その場赤外スペクトル測定ができる装置となっている。また、この装置には摺動の向きの変更や、自動で偏光子の角度を制御できる機能も備わっている。試料に対し p 偏光を照射した場合は X 軸と Z 軸方向の分子の振動、s 偏光の場合は Y 軸方向の分子の振動をそれぞれ得ることができる。さらに、摺動方向を変更して同様の偏光測定を行うことで、摺動方向に対する三次元的な分子配向の評価を行った。

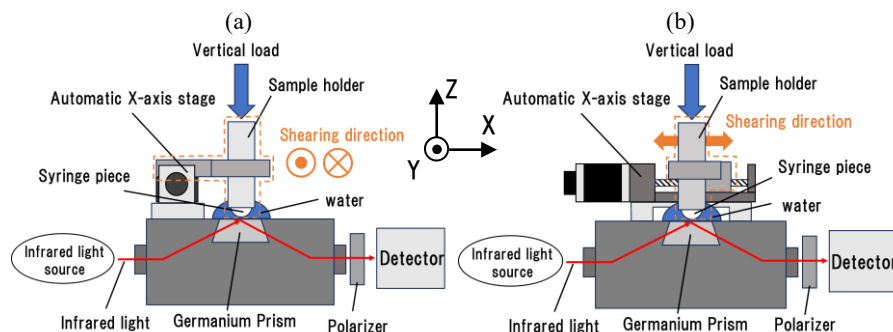


Fig. 2 Schematic illustration of in-lubro ATR/FT-IR

(a) Sliding in the direction parallel to s-polarized light

(b) Sliding in the direction perpendicular to s-polarized light

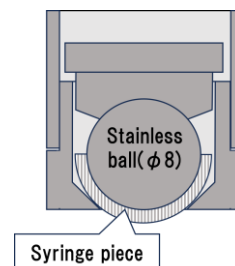


Fig. 3 Cross-sectional view of the sample holder of the syringe

3. 実験結果と考察

3.1 水潤滑下における高分子電解質の摩耗

潤滑中のシリンジのその場測定においては、摺動によるシリンジの高分子電解質膜の摩耗が少ない条件下での測定が望ましい。そこで、Table. 1 に示す測定条件で in-lubro 装置を用いて 200 回ずつシリンジを摺動することに赤外スペクトル測定を行い、測定したスペクトルに現れる高分子電解質膜に由来する S=O のピークと、シリンジの高分子に由来する C-H のピークの比率から摩耗を評価した。摺動回数の増加に伴う高分子電解質膜の摩耗の推移を Fig. 4 に示す。純水下で 10 mm/s, 218.7 mm/s², 事前の潤滑剤への浸漬なしの場合、摺動回数の増加に伴い比率が減少していることから、摺動による高分子電解質の摩耗が起きていたが、シリンジに対し事前に潤滑剤へ 30 分浸漬し、その他は同様の条件で摺動させた場合では、初期にはピーク比率の低下がみられるものの摺動回数 1000 回以上で比率がほぼ一定となり、摩耗が抑制されることがわかった。また、摺動速度と加速度を減少させた場合では、摺動回数が 200 回以上で比率が一定となり、ほとんど摩耗がみられなかった。一方で潤滑剤を生理食塩水に変更した場合は、10 mm/s 摺動時、5.0 mm/s 摺動時のどちらの場合においても、比率が一定ではなく変動しており、純水の場合とは異なる変化がみられた。これらの結果から、シリンジの事前の潤滑剤への浸漬の有無や加速度が摩耗に影響することがわかった。次章で説明する潤滑中のスペクトル測定においては、最も摩耗が少なかった 5.0 mm/s, 62.5 mm/s², 潤滑剤への浸漬時間 30 分の条件を適用することとした。

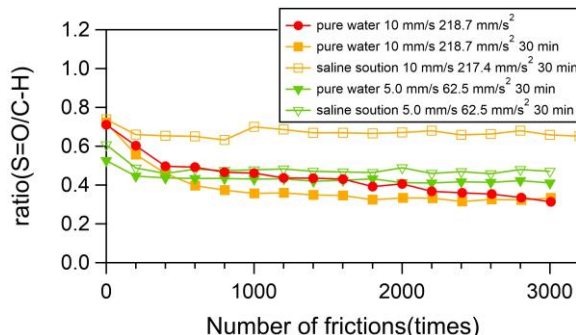


Figure. 4 Ratio of Infrared peak heights S=O and C-H and number of frictions dependence

Table 1 Sliding conditions of syringes

stroke length[mm]	vertical load[N]	velocity[mm/s]	acceleration[mm/s ²]	lubricant	Immersion time in lubricant[minutes]
0.6	3.4	10	218.7	pure water	0
		10	218.7		30
		5.0	62.5		30
		10	217.4	saline solution	30
		5.0	62.5		30
		5.0	62.5		30

3.2 潤滑時の試料のその場赤外スペクトル測定

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分子構造の変化を観測するため、純水中で摺動中におけるシリンジのその場赤外スペクトル測定を行った(Fig. 5)。摺動前(0 mm/s)と摺動中のスペクトルを比較すると、摺動中において潤滑剤に含まれる水分子の O-H のピークが増加し、シリンジの高分子電解質膜 S=O と高分子 C-H のピークが減少した。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、摺動前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.5 にまとめた。各ピークの変化を見ると、どの速度下においても S=O のピークと C-H のピークの比率は 1.0 未満であり、O-H のピークの比率は 1.0 以上となっていた。これらの結果から、高分子電解質膜は摺動に伴い、摺動面に水が流入する現象が起きていることがわかった。現在は、この潤滑中の水の流入が起きる理由を詳細に検討するため、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。

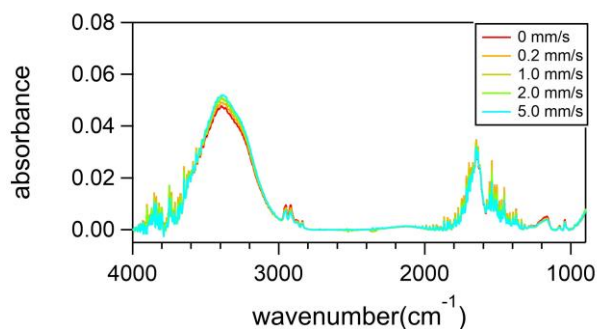


Figure. 5 Infrared spectrum of polyelectrolyte modified syringe in neat water under shear

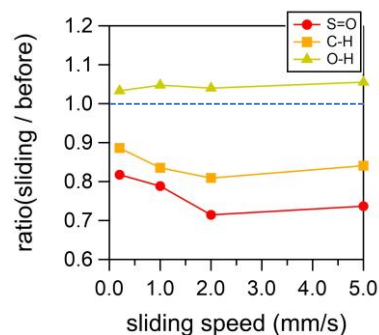


Figure. 6 Ratio of Infrared peak heights before and during shear

文献

- 1) 特許 William LEE, US Patent 10,005,854
- 2) Kyomoto M, Moro T, Saiga K, Hasimoto M, Ito H, et al. Biomaterials. 2012, vol. 33, p.4451-4459