

ポリマーブラシが摩擦を下げると
聞きましたが検討可能ですか？

ポリマーブラシが摩擦を下げると思いましたが検討可能ですか？

Q:表面処理でポリマーブラシが摩擦を下げる効果があるという情報を耳にしました。詳しく教えてください。

A:もともと水の上に絵の具の膜を作って写し取る手法であるLB膜(ラングミュア-ブロシェット膜)[LB film (Langmuir-Blodgett film)]の応用でSAM (self-assembled monolayers) 膜が2000年前後に提案され、金属表面に低摩擦の分子膜を整列化学吸着させ低摩擦の表面膜を生成させるところがスタートである。分子の大きさがそろった状態で表面に膜が生成するので、安易に均一な膜ができると期待された。しかし、化学吸着力不足と、膜密度があがらないことで、耐久性に課題があった。そこで、このSAM膜に代わる分子膜として、ポリマーブラシの検討が始まった。添付にポリマーブラシの作り方と研究例を示す。ポリマーブラシは図 1-2 に示すように材料表面に重合開始能を持つ化学種を固定しておき、これを起点としてポリマーを成長させる表面開始重合法により調製する。材料表面の重合開始基を起点として分子サイズの小さなモノマーが反応を繰り返すことで高分子鎖が生長するため、比較的高密度に固定化(グラフト)できる。さらに分子間を架橋することにより耐摩耗性を向上させることができた。

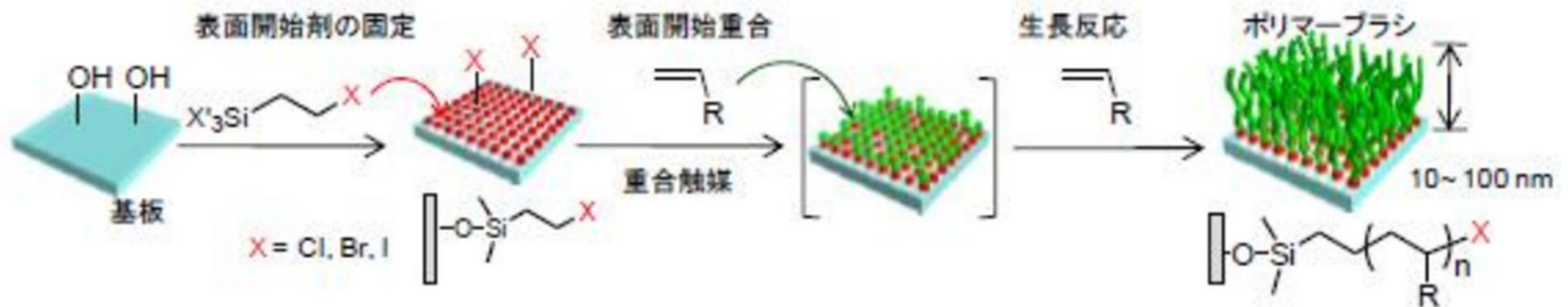


図 1-2 表面開始重合によるポリマーブラシの調製の概略図(R は側鎖官能基を示す)

出典：戦略的創造研究推進事業 ERATO 追跡 評価用資料
「高原ソフト界面」プロジェクト
(200 8.10 ~20 15 .3)

九大先端研(正)*小林 元康 トヨタ自動車(正)海道昌幸 (正)鈴木厚 東大院工(非)石原一彦

九大先端研(非)高岸 淳

1. はじめに

固体表面から長い高分子鎖が密に生えている構造体を「ポリマーブラシ」と呼ぶ¹⁾。高分子鎖の一端が共有結合などにより強固に基板表面に固定化(グラフト)されているため、摩擦や洗浄に対して耐摩耗にだけでなく、適切な溶液中で低摩擦性を示すことが知られている²⁻⁵⁾。特に親水性ポリマーや高分子電解質ブラシによる水滑低摩擦表面の構築は生体材料開発の観点からも重要である。これまでに Klein⁶⁾や奥原⁷⁾がそれぞれマイクロトライボロジーの観点から、またマクロな摩擦挙動については Gong⁸⁾、池田・池内^{9,10)}が親水性ポリマーの研究を展開している。筆者らも表面開始精密重合法により高密度親水性ポリマーブラシを調製し¹¹⁾、特にポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)(PMPC)¹²⁾からなるポリマーブラシが水中または湿潤条件下で低摩擦性を示すことを報告した¹³⁾。ポリマーブラシはスピンコート膜と比べて容易には剥離せず、密かに耐摩耗性にも優れているのではあるが、一般的な摩擦材料に要求される摩擦性能にはまだ到達できていない。そこで本研究では人工関節の運動面に代表されるような水素における摩擦表面の耐摩耗性の向上をめざし、親水性ポリマーブラシの部分架橋によるゲル薄膜の構築を試みた。

2. 実験方法

図1は本研究で調製したポリマーブラシの化学構造である。2-ブロマイン酸(6-トリオキシシリル)ヘキシルを固定化したシリコン基板と 2-ブロマイン酸エチルを開始剤として、原子移動ラジカル重合法によりメタクリル酸ジメチルアミノエチル(DMAEMA)および MPC の単重合およびランダム共重合を行った。得られたブラシ基板はソックスレー抽出器にてメタノール洗浄を繰り返した。膜厚は真空乾燥後エリブソメータにより大気中で測定した。この重合反応で同時に生成するフリーポリマーはポリマーブラシをほぼ等しい分子量を持つことが知られており、排除体積クロマトグラフィー(SEC)測定から数平均分子重(M_n)を求めた。ブラシ基板は 1,4-ジオードブタン 1%メタノール溶液中に室温条件下 2 時間浸漬し、DMAEMA のアミノ基を四級化させることで架橋点を形成させ、THF、ヘキサンで順次洗浄した後、乾燥させた。架橋ブラ

シの概念図を図2に示す。また、poly(DMAEMA)をヨードメタンと反応させることでカチオン系高分子電解質 poly(META)を調製した。

ポリマーブラシ表面の摩擦係数は新東科学製 Tribotest Type 32 を用い 10mm のガラス球をプローブとして室温にて垂直荷重 0.49 N(応力換算 139 MPa)、振動速度 90 mm/min、振幅 10 mm または 20 mm の条件で測定した。また、原子間力顕微鏡(AFM)、X 線光電子分光法(XPS)、接触角測定、赤外分光(IR)測定によりブラシ表面の特性解析を行った。



図1 電解質ポリマーブラシの化学構造

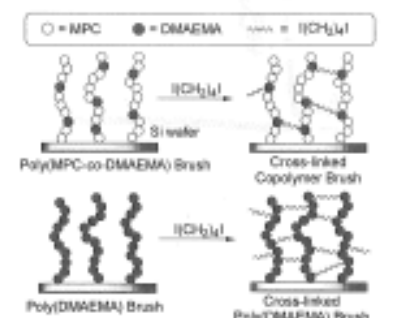
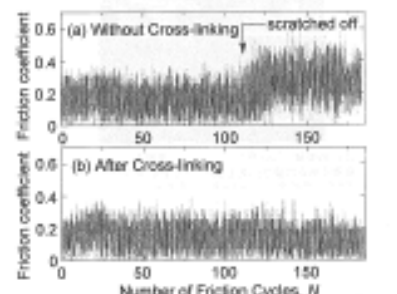


図2 1,4-ジオードブタンにより架橋した電解質ポリマーブラシの概念図

3. 実験結果と考察

MPC と DMAEMA の表面開始ランダム共重合(MPC/DMAEMA=88/12, mol/mol)により膜厚約 40 nm (高真空下 AFM により測定)のポリマーブラシが得られた。このブラシ表面の水の静水接触角は 3-5°であり PMPC 単重合ブラシと同様に超親水性を示

している。1,4-ジオードブタンによる四級化および架橋反応後のブラシ表面の接触角は 10-11°程度まで上昇したが、親水性は保たれていた。このランダム共重合ブラシの耐摩耗性を評価するため、湿潤大気中にてガラス球を 0.20 N の荷重を加えながらブラシ基板上で往復させ摩擦係数をモニターした。図3は摩擦回数と摩擦係数の変化を示している。架橋反応前のポリマーブラシでは約 110 回の摩擦で摩擦係数が上昇し、この時点でブラシ薄膜が完全に剥離したことを意味している。一方、架橋ブラシは 180 回以上の往復摩擦後も一定の摩擦係数を示し、摩擦痕は残るものの完全にブラシ薄膜が破壊されることはなかった。

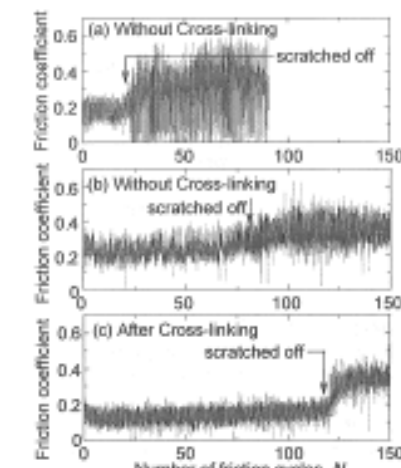
図3 (a)架橋前と(b)架橋後の poly(MPC-co-DMAEMA) ブラシ薄膜の摩擦係数と摩擦回数の関係: プローブ=ガラス球、垂直荷重=0.20 N (α_s=103 MPa)、振動速度=90mm/min、振幅=20mm、湿度=80%。

同様に DMAEMA 単重合体ブラシの耐摩耗性についても検討した。1,4-ジオードブタンによる架橋反応により水の静水接触角が 56°から 69°に上昇するとともに、大気条件下での膜厚も 60 nm から 72 nm 程度まで数%増大した。これは架橋によるポリマーの体積増加によるものである。湿度 45%大気中、垂直荷重 0.49 N の条件にて耐摩耗試験を行うと図4に示すように未架橋の poly(DMAEMA)および poly(META)ブラシでは約 20-70 回の繰り返し摩擦で薄膜が剥離するのに対し、ゲル化したブラシは 120 回の繰り返し摩擦まで耐久性を示した。

4. まとめ

表面開始重合により MPC と DMAEMA のランダム共重合体からなる高分子電解質ブラシを基板上に調製した。DMAEMA 側鎖のアミノ基の四級化反応を利用することで Poly(MPC)の親水性を保持したままポリマーブラシを部分的にゲル化させることで耐摩耗性が向上することが示された。今後、架

橋密度や架橋位置を制御したゲルブラシの摩擦特性評価も試みる予定である。

図4 (a) poly(DMAEMA)、(b) poly(META)、(c)架橋 poly(DMAEMA) ブラシ薄膜の摩擦係数と摩擦回数の関係: プローブ=ガラス球、垂直荷重=0.49 N (α_s=139 MPa)、振動速度=90mm/min、振幅=10mm、湿度=45%。

参考文献

- 1) R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster & J. R. Kober, "Polymer Brushes", Wiley-VCH Weinheim (2004).
- 2) J. Klein, *Adv. Rev. Mater. Sci.*, 26 (1996) 581-612.
- 3) H. Sakata, M. Kobayashi, H. Otsuka & A. Takahara, *Polym. J.*, 37 (2005) 757-775.
- 4) U. Raviv, S. Glisson, N. Kamph, J.-F. Gohy, R. Jérôme & J. Klein, *Nature*, 425 (2003) 163-165.
- 5) S. Hayashi, T. Abe, N. Higashi, M. Niwa & K. Kurihara, *Langmuir*, 18 (2002) 3932-3944.
- 6) Y. Ohno, R. Takahashi, J. P. Gong & Y. Osada, *Langmuir*, 20 (2003) 6549-6555.
- 7) Y. Uyama, T. Tadokoro, & Y. Ikeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39 (1990) 489-498.
- 8) K. Bruch, T. Takai, H. Norikane, N. Tomita, T. Ohnishi, Y. Uyama & Y. Ikeda, *Rear*, 161 (1993) 179-185.
- 9) Y. Uyama, H. Tadokoro & Y. Ikeda, *Biomaterials*, 12 (1991) 71-75.
- 10) M. Kobayashi & A. Takahara, *Chem. Lett.*, 34 (2005) 1582-1583.
- 11) K. Ishihara, T. Ueda & N. Nakabayashi, *Polym. J.*, 22 (1990) 355-360.
- 12) M. Kobayashi, Y. Terayama, N. Hosaka, M. Kaido, A. Suzuki, N. Yamada, N. Torikai, K. Ishihara, & A. Takahara, *Soft Matter*, 3 (2007) 340-346.

九大先端研 (正) *小林 元康 トヨタ自動車 (正) 海運昌孝 (正) 鈴木 康 東大院工 (非) 石原 一彦

九大先端研 (正) 高野 淳

1. はじめに

固体表面から長い高分子鎖が密に生えている構造体を「ポリマーブラシ」と呼ぶ¹⁾。高分子鎖の一端が共有結合などにより強固に基板表面に固定化 (グラフト) されているため、摩擦や洗浄に対して剥離しにくいだけでなく、適切な溶媒中で低摩擦性を示すことが知られている^{2,3)}。特に親水性ブラシや高分子電解質ブラシによる水潤滑低摩擦表面の構築は生体材料開発の観点からも重要である。これまでに Klein⁴⁾ や Challa⁵⁾ がそれぞれマイクロトライボロジーの観点から、またマクロな摩擦挙動については Gong⁶⁾、池田・池内^{7,8)} が親水性ブラシの研究を展開している。筆者らも表面開始精密重合により高密度親水性ポリマーブラシを調製し⁹⁾、特にポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)(PMPC)¹⁰⁾ からなるポリマーブラシが水中または湿潤条件下で低摩擦を示すことを報告した¹¹⁾。ポリマーブラシはメビウス膜と比べて容易には剥離せず、密かに耐摩耗性にも優れている¹²⁾。一般的に摩擦材料に要求される摩耗性能にはまだ到達できていない。そこで本研究では人工関節の摩擦面に代表されるような水系における摩擦表面の耐摩耗性の向上をめざし、親水性ポリマーブラシの部分架橋によるゲル薄膜の構築を試みた。

2. 実験方法

図1は本研究で調製したポリマーブラシの化学構造である。2-ブロモイソブチレート(6-トリオキシシラン)ヘキシルを固定化したシリコン基板と 2-ブロモイソブチレートエチルを開始剤として、原子移動ラジカル重合法によりメタクリロイルオキシエチルアミノエチル(DMAEMA)および MPC の単独重合およびランダム共重合を行った。得られたブラシ基板はソックスレー抽出器内でメタノール洗浄を繰り返した。膜厚は真空乾燥後エリブゾメータにより大気中にて測定した。この重合反応で同時に生成するクローポリマーはポリマーブラシをほぼ等しい分子量を持つことが知られており、排液体相クロマトグラフィー(SEC)測定から数平均分子量(M_n)を求めた。ブラシ基板は 1,4-ジオードブタン 1%メタノール溶液中に室温条件下 2 時間浸漬し、DMAEMA のアミノ基を四級化させることで架橋点を形成させ、水、THF、ヘキサンで順次洗浄した後、乾燥させた。架橋ブ

シの概念図を図2に示す。また、poly(DMAEMA)をヨードメタンと反応させることでカチオン系高分子電解質 poly(META)を調製した。

ポリマーブラシ表面の動摩擦係数は新東科学製 TriboStation Type 32 を用いた 10mm のガラス球をプローブとして室温にて垂直荷重 0.49 N (応力換算 139 MPa)、振動速度 90 mm/min、振幅 10 mm または 20 mm の条件で測定した。また、原子間力顕微鏡(AFM)、X 線光電子分光法(XPS)、接触角測定、赤外分光(IR)測定によりブラシ表面の特性解析を行った。

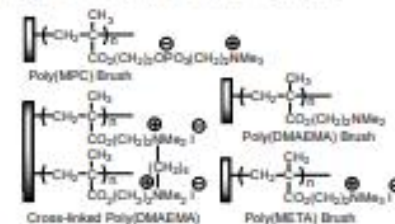


図1 電解質ポリマーブラシの化学構造

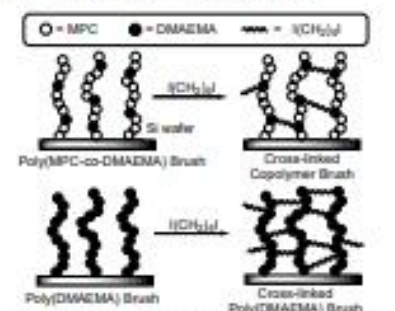


図2 1,4-ジオードブタンにより架橋した電解質ポリマーブラシの概念図

3. 実験結果と考察

MPC と DMAEMA の表面開始ランダム共重合 (MPC/DMAEMA=88/12, mol/mol) により膜厚約 40 nm (真空中 AFM により測定) のポリマーブラシが得られた。このブラシ表面の水の静的接触角は 3-5°であり PMPC 単独ブラシと同様に超親水性を示

している。1,4-ジオードブタンによる四級化および架橋反応後のブラシ表面の接触角は 10-11°程度まで上昇したが、親水性は保たれていた。このランダム共重合ブラシの耐摩耗性を評価するため、湿潤大気中にてガラス球を 0.20 N の荷重を加えながらブラシ基板上で往復させ動摩擦係数をモニターした。図3は摩擦回数と動摩擦係数の変化を示している。架橋反応前のポリマーブラシでは約 110 回の摩擦で動摩擦係数が上昇し、この時点でブラシ薄膜が完全に剥離したことを意味している。一方、架橋ブラシは 180 回以上の往復摩擦後も一定の動摩擦係数を示し、摩擦痕は残るものの完全にブラシ薄膜が破壊されることはなかった。

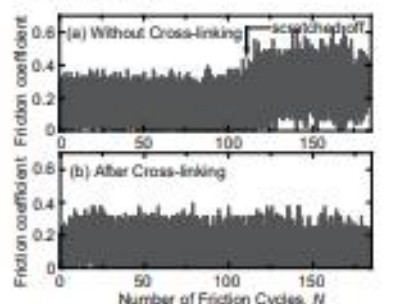


図3 (a)架橋前と(b)架橋後の poly(MPC-co-DMAEMA) ブラシ薄膜の動摩擦係数と摩擦回数の関係: プローブ=ガラス球、垂直荷重=0.20 N ($\sigma_c=103$ MPa)、振動速度=90mm/min、振幅=20mm、湿度=90%。

同様に DMAEMA 単独重合体ブラシの耐摩耗性についても検討した。1,4-ジオードブタンによる架橋反応により水の静的接触角が 56°から 69°に上昇するとともに、大気条件下での膜厚も 60 nm から 72 nm 程度まで数%増大した。これは架橋によるポリマーの体積増加によるものである。湿度 45% 大気中、垂直荷重 0.49 N の条件にて耐摩耗試験を行うと図4に示すように未架橋の poly(DMAEMA) および poly(META) ブラシでは約 20-70 回の繰り返し摩擦で薄膜が剥離するのに対し、ゲル化したブラシは 120 回の繰り返し摩擦まで耐久性を示した。

4. まとめ

表面開始重合により MPC と DMAEMA のランダム共重合体からなる高分子電解質ブラシを基板上に調製した。DMAEMA 側鎖のアミノ基の四級化反応を利用することで Poly (MPC) の親水性を保持したままポリマーブラシを部分的にゲル化させることで耐摩耗性が向上することが示された。今後、架

橋密度や架橋位置を制御したゲルブラシの摩擦特性評価も試みる予定である。

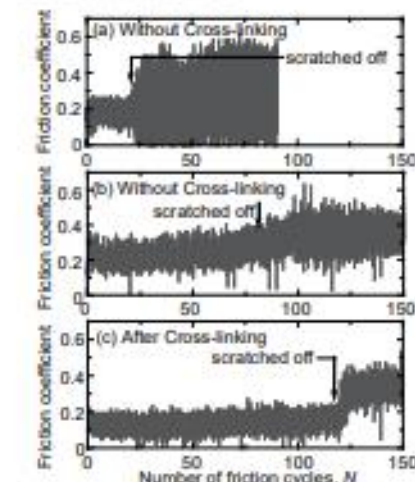


図4 (a) poly(DMAEMA)、(b) poly(META)、(c) 架橋 poly(DMAEMA) ブラシ薄膜の動摩擦係数と摩擦回数の関係: プローブ=ガラス球、垂直荷重=0.49 N ($\sigma_c=139$ MPa)、振動速度=90mm/min、振幅=10mm、湿度=45%。

参考文献

- 1) R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster & J. Ruhe, "Polymer Brushes", Wiley-VCH Weinheim (2004).
- 2) J. Klein, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **26** (1996) 581-612.
- 3) H. Sakata, M. Kobayashi, H. Otsuka & A. Takahara, *Polym. J.*, **37** (2005) 757-775.
- 4) U. Raviv, S. Giamberini, N. Kamp, J. -F. Gohy, R. Jérôme & J. Klein, *Nature*, **425** (2003) 163-165.
- 5) S. Hayashi, T. Abe, N. Higashi, M. Nawa & K. Kuribara, *Langmuir*, **18** (2002) 3932-3944.
- 6) Y. Osada, R. Takahashi, J. P. Gong & Y. Osada, *Langmuir*, **20** (2004) 6549-6555.
- 7) Y. Uyama, T. Tadokoro, & Y. Ikeda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39** (1990) 489-498.
- 8) K. Ikeda, T. Takai, H. Norikane, N. Torrita, T. Ohnishi, Y. Uyama & Y. Ikeda, *Wear*, **161** (1993) 179-185.
- 9) Y. Uyama, H. Tadokoro & Y. Ikeda, *Biomaterials*, **12** (1991) 71-75.
- 10) M. Kobayashi & A. Takahara, *Chem. Lett.*, **34** (2005) 1582-1583.
- 11) K. Ishihara, T. Ueda & N. Nakabayashi, *Polym. J.*, **22** (1990) 355-360.
- 12) M. Kobayashi, Y. Terayama, N. Hosaka, M. Kaido, A. Suzuki, N. Yamada, N. Torikai, K. Ishihara, & A. Takahara, *Soft Matter*, **3** (2007) 740-746.