バイオミメティックなアプローチによるソフト マテリアルの濡れ性と摩擦特性の制御

小林 元康¹・高原 淳^{1,2}¹独立行政法人科学技術振興機構 ERATO ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744²九州大学先端物質化学研究所 ☎ 819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744

(2010 年 3 月 11 日受理)

Wettability and Friction Control of Soft Materials Based on Biomimetic Approach

Motoyasu KOBAYASHI¹ and Atsushi TAKAHARA^{1,2}¹Japan Science Technology Agency, ERATO, Takahara Soft Interfaces Project, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395²Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395

(Received March 11, 2010)

Since surfaces and interfaces of soft materials ("soft interface") play an important role in various technological applications, precise control of soft interfaces would greatly promote the innovation of future science and technology. This study investigated the design of soft interfaces by biomimetic approach such as nano-texturing of polymer thin films, and high-density polymer brush immobilization to achieve the control of wettability and tribological characteristics. The anisotropic wetting which can preset on the desert beetle surface was designed by micropatterned fluoroalkylsilane monolayer surfaces consisting of a hydrophilic/hydrophobic area. The lotus leaf like nano-texture was fabricated on the fluoropolymer film surface by nanoimprinting technique to reveal lotus effect with an water and oil repellency based on the Cassie mode wetting. Super hydrophilic surface was fabricated on the silicon wafer by surface grafting of zwitter-type polyelectrolyte bearing phosphorylcholine groups which exist as a hydrophilic group in biomembrane. A water droplet on the polyelectrolyte brush surface showed a very low contact angle, and the air bubble and hydrocarbon liquid were hardly attached to the brush surface in the hydrated state. The phosphobetaine-type polyelectrolyte brush showed a low friction coefficient in humid air and aqueous solution because the hydrated brush formed a boundary layer for water lubrications.

KEYWORDS : soft interfaces, wettability, nanoimprinting, polymer brush, tribology

1. 緒 言

雨上がりに蓮の葉や里芋の葉の表面を観察すると、葉の表面で水滴がはじかれコロコロと転がる様子を見ることが出来る (Fig. 1)。これは蓮の葉表面に形成される微細構造とワックス状物質の相乗効果により¹⁾、水滴と凹の部分に空気が入りこむためである。これは撥水だけでなく防汚性やセルフクリーニングにも寄与している。ヤモリの指先には微細な剛毛が密集しており、さらにその

先端が直径 200 nm ほどの扁平板状の構造をしていることで指先と壁との密着性が極めて高く、ファンデルワールス力による接着力が最大限に発揮されている²⁾。また、砂漠に生息する甲虫 (ゴミムシダマシ) の中には体表面に親水性の微細な突起を持ち、霧を集めて水滴にしては撥水性の体表面上で転がして口元に運ぶ生物がいる³⁾。このように自然界にはソフトマテリアルの表面微細構造と濡れ特性をうまく組み合わせ、防汚性や集水性などを発現するしくみが多く見受けられる。こうした機能は光リソグラフィやナノインプリント法により作製する微細構造と、有機単分子膜やポリマーブラシなどか

Fig. 1. (color online). SEM image (left) and water droplets rolling on the aroid leaf surface (right).

らなる高分子ナノ薄膜による表面自由エネルギーの制御を組み合わせることで達成可能であり、エネルギー損失が少なく環境負荷の小さい新たな機能を発現する表面を創出することが期待されている。しかし、それに関連する材料の表面・界面（ソフト界面）の構造や物性、機能の発現機構にはまだ不明の部分が多くあり、これらを解明する上でも高分子固体界面を精密に設計し、その表面・界面（ソフト界面）の構造や物性について詳しく検討することが重要である。本研究では精密分子設計に基づいた高分子ナノ薄膜の調製とその表面濡れ性およびトライボロジー特性制御について筆者らの研究を中心に解説する。

2. 固体表面の濡れ性と蓮の葉効果

固体表面の濡れ性は材料表面の性質を示す最も単純な特性である。例えば自動車のフロントガラスには水をはじくように撥水性のコーティングを行い、携帯電話のディスプレイの表面には指紋付着防止の撥油性のフィルムが貼られており、コンタクトレンズには涙との親和性が良く汚れが付着しにくくなるような表面処理がされている。また、自然界でアメンボが水の上を歩行できるのも、ナンビア砂漠の甲虫が水を集めることができるのも、ドライアイで目が痛むのも表面の濡れ性が密接に関連している。

固体表面の濡れ性を評価するための最も簡便な手段は接触角測定である。Fig. 2 に示すように平滑な固体面 S と液滴 L （水の場合 W ）、あるいは固体-液体界面に存在する気泡 V と固体面のなす角 θ を接触角とし、Young-Dupre の式を用いれば液体が気体と固体に接する所では次のような力の釣り合いが成立している。

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

$$\gamma_{WV} \cos \phi = \gamma_{SW} - \gamma_{SV} \quad (2)$$

ここで、 γ_{SL} 、 γ_{SV} 、 γ_{LV} はそれぞれ固-液界面、固-気界面、気-液界面の界面張力であり、 ϕ は θ の補角である。特に液体が水の場合、 θ が 0° に近く ϕ が 180° に近い固体表面を親水性、 θ が 90° 以上の固体表面を疎水性と呼ぶ。そして、固体表面における液体の接触角は主として

Fig. 2. (color online). Contact angles of (a) liquid on the solid surface and (b) air (or hydrocarbon) bubble in water.

固体表面の「化学構造」、「表面粗さ」、「表面分子運動性」の3つの因子によって支配される。

2.1 固体表面の濡れ性と化学構造の関係

Owens-Wendt らの式により⁴⁾、表面自由エネルギーは非極性の分散力成分 γ^d と、極性力成分 γ^p との和として表される。

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (3)$$

フルオロアルキル基が表面を覆うフルオロアルキル系単分子膜は著しく低い γ^d を示し、一方、極性のアミド基や水酸基を高密度で有するナイロンやポリビニルアルコールは高い γ^p を示す。このように表面自由エネルギーは界面に存在する官能基の種類に大きく依存している。実際、蓮や里芋の葉の表面は炭化水素系ワックスのような極性官能基の少ない物質で覆われており、表面の撥水性に寄与している。表面自由エネルギーについてはこの他にも Wu らが γ^d と γ^p の調和平均の和として求める式を提唱している^{5,6)}。

$$\begin{aligned} (1 + \cos \theta) \gamma_{LV} \\ = 4\gamma_{LV}^d \gamma_{SV}^d / (\gamma_{LV}^d + \gamma_{SV}^d) + 4\gamma_{LV}^p \gamma_{SV}^p / (\gamma_{LV}^p + \gamma_{SV}^p) \end{aligned} \quad (4)$$

また、van Oss らは表面自由エネルギーを Lifshitz-van der Waals に基づく非極性相互作用 γ^{LW} と酸塩基相互作用の和であるとし、酸性成分 γ^+ （電子受容性）と塩基成分 γ^- （電子供与性）の寄与を考慮して次のように記述している⁷⁾。

$$\begin{aligned} (1 + \cos \theta) \gamma_{LV} \\ = 2 \{ (\gamma_{LV}^{LW} \gamma_{SV}^{LW})^{1/2} + (\gamma_{SV}^+ \gamma_{LV}^-)^{1/2} + (\gamma_{LV}^+ \gamma_{SV}^-)^{1/2} \} \end{aligned} \quad (5)$$

表面自由エネルギーの算出法については現在も様々な議論があるが⁸⁾、極性高分子の表面については van Oss らの提案が広く用いられている⁹⁾。

2.2 表面のマイクロ-ナノ形状と接触角

Fig. 1 の SEM 像からわかるように里芋の葉の表面には多くのマイクロな突起が存在している。このように固体表面に液滴のサイズよりも小さな凹凸があると、例えば表面が同じ化学物質で構成されていても、液滴の接触角 θ_r （添え字の r は rough な表面であることを示す）は平

Fig. 3. (color online). (a) Homogeneous wetting regime on rough surfaces described by the Wenzel mode and (b) heterogeneous wetting regime described by the Cassie-Baxter equation.

らな表面上での接触角 θ とは異なってくる。

Fig. 3 (a) のような凹凸表面を仮定したとき、凹凸の存在により表面積が r 倍になるので凹凸面上の水平方向の表面張力はそれぞれ r 倍になる。そこで Wenzel らは¹⁰⁾、液滴の見かけの接触角 θ_r を次のように表した。

$$\cos \theta_r = r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} = r \cos \theta \quad (6)$$

r は表面積増倍因子であり、凹凸面の表面積が平らな面に比べ何倍になったかを表す。この因子は 1 よりも大きいから、凹凸面上での液体のみかけの接触角 θ_r は $\theta > 90^\circ$ のときには θ より大きくなり、 $\theta < 90^\circ$ のときには逆に小さくなる。すなわち、固体表面の凹凸化によって撥水的な表面はより撥水的になり、親水的な表面はより親水的になるのである。

しかし、実際には表面の粗さが大きくなると液体が凹凸に浸透しにくくなる。すなわち、Fig. 3 (b) のように固体と液体の界面に空気層が形成され、接触角は増大する。この場合、表面粗さと接触角 θ_r の関係は Cassie-Baxter の式¹¹⁾で表される。

$$\cos \theta_r = Q_1 \cos \theta_1 + Q_2 \cos \theta_2 \quad (7)$$

ここで θ_i は成分 i の接触角、 Q_i は成分 i の面積分率である。特に片方の成分が空気層の場合、 $\theta_2 = 180^\circ$ であり、 $Q_1 + Q_2 = 1$ なので、式 (7) は次のようになる。

$$\cos \theta_r = Q_1 \cos \theta_1 + Q_1 - 1 \quad (8)$$

里芋の葉の表面では水滴が丸くなるのは Fig. 1 の走査電子顕微鏡像に示すように葉の表面に無数の細かい凹凸が存在し、その凹凸が疎水性のワックスで覆われているため、表面の凹凸による接触角の増大と対応している。また木の表面をやすりでこすって粗くすると漆や塗料のぬれがよくなるのもこの例である。このように表面に微細な凹凸を付与することにより濡れ性を制御する様々な試みがなされている。

2.3 ナノインプリント法による表面形態制御

高分子材料表面に微細な凹凸を賦与する方法としてナ

Fig. 4. (color online). Preparation of the rough surface on poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} film by nano-imprint technique: (a) AFM image of imprinted surface and (b) contact angle of water.

ノインプリントがある。ナノインプリントは高分子固体表面にナノスケールで形状を賦与したモールドを押しつけて表面にナノレベルの凹凸を賦与する方法である。ここでは側鎖に結晶性の長鎖フルオロアルキル基を有するポリ {アクリル酸 2-(パーフルオロオクチル)エチル} (PFA-C₈) 薄膜にシリコン製モールドのラインパターン (ライン幅約 500 nm) をナノインプリントにより転写した^{12,13)}。室温条件下、ラインパターンが直交するように薄膜を連続インプリントしたところ、**Fig. 4** に示すようなナノメートルスケールの微細な凹凸が付与できた。この PFA-C₈ 薄膜の対水接触角は 120° であったが、ナノインプリント後の表面の水の接触角は 150° 以上、ヘキサデカンの接触角は 90° 以上にまで上昇した。SEM 像より凸部の面積分率は 0.30 と見積もられたので、Cassie-Baxter の (8) 式に $Q_1 = 0.30$ と $\theta_1 = 120^\circ$ を代入すると $\theta_r = 148^\circ$ となり実測値とほぼ一致したことから、濡れ性が Cassie-Baxter の式に従うことが明らかである。

3. 表面の濡れ性の精密制御

3.1 有機単分子薄膜による異方性濡れ

飽和炭化水素系化合物の中で、その末端に固体表面と化学的相互作用をする官能基を持つ化合物は、容易に固体表面に吸着し「有機単分子膜」を形成する^{14~16)}。分子末端にトリクロロシリル基、あるいはトリアルコキシシリル基を有する飽和炭化水素系化合物 (有機シラン化合物) は種々の材料表面で吸着・重合し有機シラン単分子膜を形成でき、ガラスやシリコンウエハー¹⁷⁾、金属酸化物固体¹⁸⁾などの種々の無機材料表面や、ポリ (ビニルアルコール)¹⁹⁾、セルロース²⁰⁾などの高分子材料表面にも化学的・力学的に安定な膜を形成する。

有機シラン化合物の一つの利点は化学気相吸着 (CVA) 法^{21,22)}と真空紫外光リソグラフィを組み合わせることで容易に任意の二次元パターン化異種高分子ナ

ノフィルムを調製できる点にある (Fig. 5)。筆者らは CVA 法により調製したフルオロアルキルシラン $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{n-1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3, n=6, 8; \text{CF}_n]$ 単分子膜に対し、 $5\text{ }\mu\text{m}$ および $10\text{ }\mu\text{m}$ のライン状のフォトマスクを介して真空紫外光を 10 分間照射し、単分子膜を局所光分解させることで $\text{CF}_n/\text{Si-OH}$ ラインパターンを形成した²³⁾。なお、さらに露出した Si-OH 部分に第二成分を再び CVA で形成することにより、ライン状 2 成分系単分子膜も調製可能である²⁴⁾。

Fig. 6 は $\text{CF}_n/\text{Si-OH}$ のラインパターン単分子膜固定化基板をライン方向とラインに対して垂直方向に傾斜したときの水滴の形状と動的接触角および転落角である。水滴の転落角はラインと平行方向では 27° であったのに対し、垂直方向は 80° であった。ここで、 CF_n 単分子膜と局所分解により露出した Si-OH の部分の高低差は 1 nm 以下であり、ライン幅 ($5\text{ }\mu\text{m}$) に比べてはるかに小さいため、表面の凹凸の影響は殆ど無視できる。一方、

Fig. 5. (color online). Schematic view of (a) organosilane monolayer prepared by chemical vapor adsorption method and (b) line-patterned organosilane monolayer fabricated by vacuum ultraviolet photolithography.

Fig. 6. (color online). Optical micrographs of the dynamic wetting for a water droplet ($20\text{ }\mu\text{L}$) on a perfluoroalkylsilane/Si-OH patterned surface with $5\text{ }\mu\text{m}$ of line and space: (a) parallel direction to line; (b) orthogonal direction to line.

$\text{CF}_n/\text{Si-OH}$ の表面自由エネルギー差は 62.2 mN/m である。つまり、ラインパターンに対して垂直方向に水滴が進むためにはエネルギー障壁が大きく、接触線が固定されるため、高い転落角と前進接触角を示したと説明できる²⁵⁾。

さらにこの親・疎水ラインパターン表面基板を環境制御型走査電子顕微鏡内で冷却し、水蒸気に暴露するとライン状に露出した親水性のシリコン基板に沿って水が凝縮した (Fig. 7)。この技術は霧から水を捕集する材料やインクジェット基板²⁶⁾などへの展開が期待される。

3.2 ポリマーブラシによる親疎水性制御

ポリマーブラシは高分子鎖の一端が共有結合など比較的強固な結合で基板表面につなぎ止められているため、摩擦や洗浄に対して剥離しにくく²⁷⁾、改質効果を長期にわたって保持することが可能であるという特長がある。最近では、基板表面に重合の開始剤を固定化し、そこからモノマーを重合する「grafting-from」法が用いられ、

Fig. 7. Environmental SEM image of water condensation on hydrophilic part of a perfluoroalkylsilane/Si-OH line-patterned surface.

Fig. 8. Contact angles of water and hexadecane in air and air bubble and hexadecane in water on the surfaces of (a) poly{2-(perfluorooctyl)ethyl acrylate} brush and (b) poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) brush.

特にリビングラジカル重合法を適用した方法ではグラフト密度が高く様々な官能基を有するポリマーブラシが調製されている²⁸⁾。Fig. 8 は表面開始原子移動ラジカル重合で調製した側鎖に撥水性のフルオロアルキル基を有する PFA-C₈ ブラシ薄膜²⁴⁾と、リン脂質の親水基を側鎖に有する双性イオン形メタクリレート系ポリマーブラシ薄膜表面での空気中における水とヘキサデカンの接触角である²⁹⁾。PFA-C₈ ブラシ薄膜表面では、フライパンなどにコーティングされているテフロンと同様に水の接触角は大きく、ヘキサデカンなどの油の接触角も比較的大きい。一方、双性イオン形メタクリレート系ポリマー表面では水との親和性が強いいため、水の接触角は小さく表面に広がろうとする³⁰⁾。また、ヘキサデカンは空気との界面自由エネルギーを低下させるために濡れ広がろうとする傾向を示す。

水中での固体表面の濡れ性は医用高分子材料、バイオチップなどの応用で極めて重要である。空気中で撥水性を示す表面は水中では水との界面の自由エネルギーが高く、界面自由エネルギーを低下させるために水溶液中の成分を吸着し界面を安定化しようとする。固体/水界面での表面の特性を評価するためには水和状態で接触角測定を行う。この方法は Captive bubble 法とよばれ、*n*-アルカンあるいは気泡が接触角測定に用いられる^{31,32)}。Fig. 2 (b) のように試料は水中に固定され、下方より液滴あるいは気泡を試料表面に導入し接触角を測定する。

Fig. 8 に示すように水中では PFA-C₈ ブラシ薄膜における気泡の接触角は 74° と低く、ヘキサデカンは界面エネルギーを低下させるために濡れ広がろうとする。すなわち水中では油が付着しやすい。一方、双性イオン形メタクリレート系ポリマーブラシ薄膜表面では気泡もヘキサデカンもその接触角は 180° に近く、まるで表面が水で覆われたように気泡や炭化水素系液体が付着しにくい。これはカタツムリの殻の防汚機構とよく似ている。カタツムリの殻表面は親水性微細構造に水の薄い層を有しているため汚れが付着しても汚れは水に浮いており、水をかければ容易に汚れが流れ落ちる仕組みを持っている。本研究で用いたポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン) (PMPC) は細胞外膜を構成するリン脂質分子と同様のホスホリルコリン基を有するため、蛋白質や細胞を付着しにくく生体適合性材料として用いられている³³⁾。固体材料表面を生体適合性のリン脂質骨格を有する水溶性高分子で表面修飾することで³⁴⁾、バイオエンジニアリング等に有用な新規機能材料へも展開が行われている。

4. 親水性ポリマーブラシのトライボロジー特性

親水性ポリマーブラシは環境に優しい水潤滑や、大気中の水蒸気の吸着による自己潤滑特性が注目される。親水性表面が湿潤条件下で示す低摩擦および潤滑は、関節の軟骨表面や眼球の表面など身体の中でも見受けられるため、関心の高い研究対象である^{35,36)}。そこで、優れた親水性を示すホスホリルコリン基を有するポリマーブラシの水潤滑特性を検討した。

Fig. 9 は大気中、水中、トルエン中で PMPC ブラシ³⁰⁾表面をガラス球で摩擦した時の動摩擦係数である。PMPC ブラシ薄膜の膜厚は乾燥状態で約 30 nm である。ガラス球を室温 (298 K) にて垂直荷重 0.49 N (応力換算 137 MPa)、滑り速度 10^{-5} – 10^{-1} ms⁻¹、振幅 20 mm の条件にて直線摺動させることで動摩擦係数を測定した。乾燥窒素雰囲気下ではガラス球と PMPC との相互作用が大きく比較的高い動摩擦係数を示したが、大気中の湿度が上昇するとともに低下した。これは、双性イオン型高分子電解質 PMPC の吸湿性、保水性が極めて高いため、大気中でも吸着水による潤滑がブラシ表面にて生じていたためである。つまり、ポリマー鎖の水和により摩擦プローブと凝着力が弱く低摩擦となったと考えられる。しかし、水中においては再び動摩擦係数の上昇が認められた。この場合、良溶媒である水中に PMPC ブラシが浸されることで高い浸透圧が発生し、ポリマーブラシは伸長した構造をしていることが中性子反射率測定³⁷⁾や AFM³⁸⁾ より明らかにされていることから、ブラシ層が膨潤することによりガラス球との接触面積が増大し、

Fig. 9. Friction coefficients of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) brush in air, water, and toluene by sliding a glass ball probe under the load of 0.49 N at a rate of 1.5×10^{-3} ms⁻¹.

動摩擦係数が湿潤大気中よりも高くなったと考えられる。ただし、このような現象は PMPC ブラシに独特の現象であり、他の親水性ポリマーブラシでは湿潤大気中よりも水中の方が低摩擦係数を示す。また、PMPC に対して貧溶媒のトルエン中ではさらに動摩擦係数が増大した。これはポリマー鎖が貧溶媒分子との接触を好まず、相対的にプローブとの接触が強くなり表面凝着力が増大したこと、そしてブラシの収縮に伴うブラシ薄膜のせん断強度の変化が動摩擦係数の上昇をもたらしたと考えられる。

ガラス球表面にも基板と同じ種類のポリマーブラシを固定し、ポリマーブラシ同士による摩擦を行うとさらに動摩擦係数は低下する。Fig. 10 は水中における PMPC ブラシの動摩擦係数の速度依存性を示したものである。摩擦速度 10^{-5} – 10^{-3} ms^{-1} にて動摩擦係数はほぼ一定の値 (0.10–0.12) を示すが、 10^{-3} ms^{-1} 付近で急激に動摩擦係数は 0.06 まで低下し、 10^{-3} ms^{-1} 以上の速度では 0.03 程度まで低下した。これは滑り速度の増加とともにブラシ層間に水の流体潤滑膜が形成することで、境界潤滑から混合潤滑状態となり、動摩擦係数が低下したと考えられる。表面未修飾のガラスとシリコン基板との摩擦においても動摩擦係数の低下が認められるが、全ての摩擦速度領域において動摩擦係数は 0.12 以下になることはなかったことから、膨潤ポリマーブラシが適切な潤滑層として機能していることがわかる。

また、高密度に共有結合でグラフトされているポリマーブラシは低摩擦係数を示す環境において摩擦しにくい特徴もある。スピコート薄膜やグラフト密度の低いブ

ラシ薄膜が数回の摩擦で剥離するのに比べ、高密度ブラシは数十～百回の摩擦においてもブラシ薄膜は残存していることが明らかとなっている^{27, 30)}。

5. 結 論

本稿では自然界で利用されている撥水性や濡れ特性の発現機構を種々の高分子薄膜表面へ適用することで濡れ性や摩擦特性の制御を試みた。まず、疎水性のワックスを主成分とする微細な凹凸構造により蓮の葉が撥水性を示すことから、フッ素系ポリマー表面にナノインプリント法により 500 nm ピッチ幅の凹凸構造の作製し、撥水性の向上を図った。また、有機単分子膜を用いて調製した親・疎水性のコントラストを持つ幅 5–10 μm 程度のラインパターン表面では、液滴が異方性濡れおよび位置選択的な濡れを生じることが示された。さらに、リン脂質分子の極性基を側鎖に持つポリマーを高密度に表面にグラフトする (ポリマーブラシを形成) ことで超親水性表面が得られた。また、このポリマーブラシは湿潤条件下で水潤滑による低摩擦効果が認められ、環境に優しい水潤滑への応用が期待される。

謝 辞

本稿で述べた内容の一部は森田正道氏 (現、ダイキン工業)、本田幸司氏 (現、兵庫県立工業センター) ならびに九州大学工学府物質創造工学専攻 山口央基氏の研究成果であり、ここに心から深謝申し上げます。MPC をご提供頂いた東京大学大学院マテリアル工学専攻 石原一彦教授に厚く御礼申し上げます。また、本研究の一部は文部科学省 21 世紀 COE プログラム「分子情報科学の機能イノベーション」ならびにグローバル COE プログラム「未来分子システム科学」の援助を頂き、ここに付記して感謝申し上げます。

文 献

- 1) K. Koch, H.F. Bohn and W. Barthlott : *Langmuir* **25**, 14116 (2009).
- 2) A.R. Parker and C.R. Lawrence : *Nature* **414**, 33 (2001).
- 3) K. Autumn, Y.A. Liang, S.T. Hsieh, W. Zesch, W.P. Chan, T.W. Kenny, R. Fearing and R.J. Full : *Nature* **405**, 681 (2000).
- 4) D.K. Owens and R.C. Wendt : *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).
- 5) S. Wu : *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **45**, 19 (1971).
- 6) S. Wu and K.K. Brzozowski : *J. Colloid Inter. Sci.* **37**, 686 (1971).
- 7) C.J. van Oss, M.K. Chaudhury and R.J. Good : *Chem. Rev.* **88**, 927 (1988).

Fig. 10. Sliding velocity dependence of friction coefficient of (a) PMPC brush pair and (b) non-modified glass-silicon pair in water under a load of 0.20 N at 298 K.

- 8) C. Ozcan and N. Hasirci : J. Appl. Polym. Sci. **108**, 438 (2008).
- 9) F. Barroso-Bujans, R. Serna, E. Sow, J.L.G. Fierro and M. Veith : Langmuir **25**, 9094 (2009).
- 10) R.N. Wenzel : Ind. Eng. Chem. **28**, 988 (1936).
- 11) A.B.D. Cassie and S. Baxter : Trans. Faraday Soc. **40**, 546 (1944).
- 12) K. Honda, M. Morita and A. Takahara : Soft Matter **4**, 1400 (2008).
- 13) K. Honda, M. Morita, H. Masunaga, S. Sasaki, M. Takata and A. Takahara : Soft Matter **6**, 870 (2010).
- 14) H.R. Tredgold : "Order in Organic Thin Films" (Cambridge Univ. Press, 2005).
- 15) R.G. Nuzzo and D.L. Allara : J. Am. Chem. Soc. **105**, 4481 (1983).
- 16) E.S. Gawalt, C. Lu, S.T. Bernasek and J. Schwartz : Langmuir **15**, 8929 (1999).
- 17) J. Sagiv : J. Am. Chem. Soc. **102**, 92 (1980).
- 18) B. Watts, L. Thomsen, J.R. Fabien and P.C. Dastoor : Langmuir **18**, 148 (2002).
- 19) H.S. Mansur, R.L. Oréfice and A.A.P. Mansur : Polymer **45**, 7193 (2004).
- 20) M. Castellano, A. Gandini, P. Fabbri and M.N. Belgacem : J. Colloid Interface Sci. **273**, 505 (2004).
- 21) K. Hayashi, N. Saito, H. Sugimura, O. Takai and N. Nagagiri : Langmuir **18**, 7469 (2002).
- 22) A. Takahara, Y. Hara, K. Kojio and T. Kajiyama : Coll. Surf. B **23**, 141 (2002).
- 23) M. Morita, T. Koga, H. Otsuka and A. Takahara : Langmuir **21**, 911 (2005).
- 24) H. Ishida, T. Koga, M. Morita, H. Otsuka and A. Takahara : Tribology Lett. **19**, 3 (2005).
- 25) J.P. Yongblood and T.J. MacCarthy : Macromolecules **32**, 6800 (1999).
- 26) M. Morita, S. Yasutake, H. Ishizuka, J. Fukai and A. Takahara : Chem. Lett. **34**, 916 (2005).
- 27) H. Sakata, M. Kobayashi, H. Otsuka and A. Takahara : Polym. J. **37**, 767 (2005).
- 28) R.C. Advincula, W.J. Brittain, K.C. Caster and J. Rühe : "Polymer Brushes" (Wiley-VCH, Weinheim, 2004).
- 29) H. Yamaguchi, K. Honda, M. Kobayashi, M. Morita, H. Masunaga, O. Sakata, S. Sasaki and A. Takahara : Polym. J. **40**, 854 (2008).
- 30) M. Kobayashi, Y. Terayama, N. Hosaka, M. Kaido, A. Suzuki, N. Yamada, N. Torikai, K. Ishihara and A. Takahara : Soft Matter **3**, 740 (2007).
- 31) W.C. Hamilton : J. Collid Int. Sci. **40**, 219 (1972).
- 32) K. Nakamae, T. Miyata and N. Ootsuki : Makromol. Chem. Rapid Commun. **14**, 413 (1993).
- 33) K. Ishihara, T. Ueda and N. Nakabayashi : Polym. J. **22**, 355 (1990).
- 34) Y. Iwasaki and K. Ishihara : Anal. Bioanal. Chem. **381**, 534 (2005).
- 35) S. Lee and N.D. Spencer : Science **319**, 575 (2009).
- 36) M. Kobayashi, Z. Wang, Y. Matsuda, M. Kaido, A. Suzuki and A. Takahara : Tribological Behavior of Polymer Brush "Prepared by the "Grafting-from" Method, in "Polymer Tribology" ed. by S.S. Kumar (Imperial College Press, London, 2009), pp. 582-602.
- 37) M. Kobayashi, Y. Terayama, M. Hino, K. Ishihara and A. Takahara : J. Phys. : Conf. Ser. **184**, 012010 (2009).
- 38) Y. Terayama, M. Kikuchi, M. Kobayashi, M. Hino and A. Takahara : J. Phys. : Conf. Ser. **184**, 012011 (2009).