Article

Surface and Interface Structure and Tribological Properties
of Hydrophilic Polymer BrushesMotoyasu KOBAYASHI*, Hiroki YAMAGUCHI**, Yuki TERAYAMA**, Zhe WANG*,
Masataka KAIDO***, Atsushi SUZUKI***, and Atsushi TAKAHARA*,**†*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,
744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, JAPAN

**Graduate School of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, JAPAN

***TOYOTA Motor Co. 1-Toyota-cho, Toyota, Aichi 472-8572, JAPAN

The hydrophilic polymer brushes with 25-35 nm thick were prepared by surface-initiated atom transfer radical polymerization of (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)methyl methacrylate (DMM), 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC), 2-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA), and vinyl acetate (VAc) on the initiator-immobilized silicon wafer. PDMM, PDMAEMA, and PVAc were converted to poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate) (PDHMA), poly(2-methacryloyloxyethyltrimethylammonium iodide) (PMETA), and poly(vinyl alcohol) (PVA), respectively. Macroscopic frictional properties of the hydrophilic polymer brushes were characterized by sliding a glass ball probe in air, water, and toluene under the load of 0.49 N at a sliding velocity of 90 mm/min. The dynamic frictional coefficient of the surfaces immobilized with PDHMA, PMPC, PMETA and PVA brushes were lowered in water (good solvent) compared with in dry air condition, while they increased in toluene (poor solvent). Extremely low friction coefficient of PMPC brush was observed in humid atmosphere because water molecules adsorbed into brush surface acted as a lubricant. Adhesion force measurement of high-density PMPC brush was also carried out by AFM using a colloidal probe. Larger adhesion force was observed in a poor solvent (ethanol/water = 75/25, v/v) compared with good solvent (pure water), because of strong interaction between a brush and a probe in a poor solvent. These results indicate that the frictional properties largely depend on the solvent quality and the adhesion force between the substrate and the sliding probe.

Key Words: Polymer brush / Wettability / Tribology / Friction / Adhesion force

親水性ポリマーブラシの表面・界面構造とトライボロジー特性

小林 元康*, 山口 央基**, 寺山 友規**, 王 哲*,
海道 昌孝***, 鈴木 厚***, 高原 淳*,**†

(原稿受理: 2007年12月19日)

1. 緒 言

ポリマー鎖の一端が共有結合など比較的強固な結合で固体表面に固定化, すなわちグラフトしている場合, 摩擦や洗浄に対してグラフト鎖が剥離しにくく, 温度変化にも安定で, 表面改質効果を長期にわたって保持することが可能であることから, その表面同士の間相互作用や摩擦特性も古くから関心が持たれていた. 特に, ポリマーに対して良溶媒中に浸漬させた状態では, 固体表面からグラフト鎖の存在する層にかけては局所的にポリマー濃度が高い状態にあり, そのた

め, グラフト表面同士を接近させたり圧縮させたりすると分子鎖の排除体積効果により高い浸透圧が発生し, これが垂直荷重に反発する力となり摩擦抵抗が減少する.^{1,2)} さらに, 対向するグラフト鎖同士は浸透圧のために相互貫入できない環境にあり, 分子鎖同士の絡み合いも生じにくい. また, ブラシ鎖が溶媒和することでブラシ鎖同士の相互作用が小さくなり, ある程度の垂直荷重領域までは溶媒の流動性が保たれる. そのため, 滑り運動が生じた時にせん断抵抗が小さく, グラフト鎖界面で良好な潤滑が生じる. Kleinらはポリスチレン(PS)をグラフトしたマイカ表面について表面間力測定装置を用いてこの摩擦機構を検証し, トルエン中低荷重条件下ではPSグラフト表面は低摩擦を示すことを確認している. 一方, 高荷重条件はPSグラフト層が押しつぶされ局所的に濃度が高くなり, 粘度が上昇するとともにせん断力も増大するため高い摩擦係数が観測されたと述べている.^{3,5)} また, 電解質ポリマーをグラフトしたマイカ表面では, 静電反発作用によ

† Tel: +81-92-802-2517, Fax: +81-92-802-2518, E-mail: takahara@cstf.kyushu-u.ac.jp

* 九州大学先端物質化学研究所
〒 819-0395 福岡市西区元岡 744** 九州大学大学院工学府
〒 819-0395 福岡市西区元岡 744*** トヨタ自動車株式会社
〒 472-8572 愛知県豊田市豊田町 1

りブラシ表面間の相互作用が低減するためグラフト化密度に関係なく極めて低い動摩擦係数(0.0006~0.001)を示すことを報告している。⁹⁾ ポリエチレンオキシド(PEO)ブラシの場合、グラフト密度が0.01~0.05 本/nm²程度、すなわち準希薄ブラシ領域ではグラフト密度とともに動摩擦係数が上昇することが観測されている。⁷⁾ これはグラフト密度が低いためにブラシ鎖間に他方のブラシ鎖が貫入するだけの空間があり、分子鎖同士がからみあうなどの効果が働き摩擦係数が増大したためと説明されている。

ポリマーを固体表面にグラフトする方法には、ポリマーの一部に基板と相互作用する官能基を導入し、これを吸着させるgrafting-to法、および基板表面から直接重合を開始し、ポリマーを生長させるgrafting-from法が知られている。特に最近では後者の手法にリビング重合が適用され、分子量および分子量分布の制御されたポリマーを基板に固定化できるようになった。リビング重合は開始効率がよく、重合反応中に生長種の失活が生じないため、基板表面から高分子鎖が極めて高い密度でグラフト化された構造体を得られる。⁸⁾ これをポリマーブラシという。高密度であるがゆえに良溶媒中で排除体積効果によってポリマー鎖は基板平面に対して垂直方向に伸長した分子形態をとり⁹⁾、ポリマーの分子量に比例してブラシ層の厚みが増大する様子が観測される。¹⁰⁾ また、溶媒分子がブラシ層に浸入すると膨潤するだけでなく高分子濃厚溶液と同じ状態に達するため高い浸透圧を与え、ブラシ表面の荷重に対して強い反発力を生じる。¹¹⁾ これが摩擦面同士の直接接触を抑制し、摩擦力を低下させる要因となる。

辻井らは原子移動ラジカル重合(ATRP)法を用いてシリコン基板表面から0.7 chains/nm²程度の高密度ポリメタクリル酸メチル(PMMA)ブラシを調製し、その表面の摩擦力を水平力顕微鏡(LFM)測定により評価している。¹²⁾ 具体的にはPMMAブラシを付与した直径10 μ mのシリカ粒子を原子間力顕微鏡(AFM)用カンチレバーの先端に取り付け、これをプローブとしてPMMAブラシ基板表面を走査させた時に生じるカンチレバーのねじれ量から摩擦力を評価している。その結果、PMMAに対して良溶媒であるトルエン中で観測すると動摩擦係数は0.005以下を示すことが明らかとなった。

このようなナノ~ミクロスケールの視点に基づくポリマーブラシの摩擦特性解析の他にも、工学的応用の観点から実用環境下におけるマクロな摩擦評価も展開されている。例えば、筆者らはシリコン基板上に表面開始ATRP法により高密度PMMAブラシを調製し、直径10 mmのステンレス球をプローブとして直線摺動型の摩擦試験を試みている。¹³⁾ トルエンなど良溶媒中では摩擦係数の低下が認められ、スピんキャスト膜に比べはるかに耐摩耗性が優れていることを見いだした。SpencerらはPEOを側鎖に有するポリリジンをシリコン基板上に吸着させることでPEOブラシ表面を調製すると、水中で優れた境界潤滑層が形成され、摩擦係数が低下することをPin-on-Disk型摩擦試験機で観測している。¹⁴⁻¹⁵⁾ 長田らはポリ(メタクリル酸2-ヒドロキシエチル)ゲル表面にポリスチレンスルホン酸ナトリウム鎖をグラフト化し、ガラスプレート上におけるすべり摩擦特性を評価している。¹⁶⁾ 表面グラフト化されていないゲルに比べ電解質ポリマーブラシ修飾ゲルは低摩擦特性を示し、グラフト鎖の分子量が小さいほど(鎖長が短いほど)摩擦係数は低いことを報告している。

こうした親水性ポリマーブラシによる低摩擦表面の構築

は生体材料開発の観点からも重要である。例えば、生物の関節が水潤滑を巧みに活用して低摩擦界面を実現しているように、人工関節や生体デバイスを設計する上で親水性表面による潤滑機構は関心が持たれている。¹⁷⁻¹⁹⁾ 親水性だけでなく高い生体適合性を目的として分子設計された2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)²⁰⁻²¹⁾ からなるポリマーブラシが低摩擦表面を与えることが報告され、人工関節に応用する試みも行われている。²²⁾

そこで本研究では親水性ポリマーブラシに焦点を当て、湿潤条件をはじめ種々の環境下における摩擦特性について検討を行った。対象としたのは水酸基を有するポリ(メタクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル)(PDHMA)およびポリビニルアルコール(PVA)、双性イオン型電解質のPMPC、カチオン性電解質のポリ(メタクリルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩)(PMETA)である。PDHMAをはじめPVA、PMPC、PMETAはいずれも水溶性ポリマーであるが、それぞれ水素結合性や極性が異なるため固体表面にグラフトした状態で表面の濡れ性に差が生じることが予想される。本研究はこれら一連のブラシ表面の親水性を比較し、水中や湿潤環境下における摩擦特性との関係について検討することを目的とした。

2. 実 験

シリコン基板はピラニア溶液中373 Kにて1時間洗浄した後、真空紫外光($\lambda=172$ nm)により洗浄したものをを用いた。表面開始剤となる2-ブロモイソ酪酸(6-トリエトキシシリル)ヘキシル(BHE)も既報²³⁾に従って合成し、化学気相吸着法によりシリコン基板上に固定化した。メタクリル酸2,2-ジメチル-1,3,ジオキソラン-4-イルメチル(DMM)²³⁾およびMPC²⁴⁾は既報に従って合成した。メタクリル酸ジメチルアミノエチル(DMAEMA)は市販品(和光)を水素化カルシウム存在下から蒸留を繰り返し、アセトンで希釈して使用した。臭化銅(I)(和光)、塩化銅(I)(和光)、アニソール(東京化成)、アセトン(和光)は常法²⁵⁾により精製したものをを用いた。酢酸ビニル(和光)、2-ブロモイソ酪酸エチル(東京化成)および*N,N,N',N'',N'''*-ペンタメチルジエチレントリアミン(ナカライテスク)は水素化カルシウム存在下から蒸留して用いた。ヨウ化メチル(和光)は市販品をそのまま用いた。

Fig. 1にポリマーブラシの調製法の概略を示す。PDMM²³⁾、PMPC²⁶⁾、ポリ酢酸ビニル(PVAc)ブラシ²⁷⁾は既報に従って調製した。特にPDMMおよびPVAcブラシは酸加水分解によりそれぞれPDHMAとPVAへと変換した。DMAEMAモノマーはBHE固定化シリコン基板と2-ブロモイソ酪酸エチルを開始剤として、塩化銅と*N,N,N',N'',N'''*-ペンタメチルジエチレントリアミン存在下アセトン中303 Kで12時間反応させることで重合した。得られたPDMAEMAグラフト化基板をメタノールで洗浄した後、ヨウ化メチル/メタノール溶液中室温で数時間浸漬させることでPMETAブラシへと変換した。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と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量(M_n)を求め、エリブソメトリーにより大気中での膜厚を評価した。また、AFM、X線光電子分光法(XPS)、接触角測定、赤外吸収分光(IR)測定によりポリマーブラシの表面特性解析を行った。中性子反射率(NR)測定によるブラシの固液界面構造解析²⁶⁾は高エネルギー

ギー加速器研究機構物質構造科学研究所の水平型反射率計ARISAを用いて行った。

ポリマーブラシ表面の動摩擦係数は直線摺動型新東科学製Tribostation Type 32を用い^{13,28)}、直径10 mmのガラス球をプローブとして室温(298 K)にて垂直荷重0.49 N (応力換算139 MPa)、摺動速度90 mm/min、振幅20 mmの条件で測定した。表面凝着力は原子間力顕微鏡SPA400 (SIIナノテクノロジー) に溶液セルを取り付けて298 K条件下コロイドプローブ法で測定した。コロイドプローブは直径50 μm の微小ガラス球をAFM用カンチレバーSI DFM-3 (バネ定数0.4 N/m) に光硬化接着剤NOA63 (Norland Pro.製) により接着して作製した。

3. 実験結果と考察

3.1 親水性ポリマーブラシ表面の濡れ性と分子鎖形態

表面開始重合においてモノマーとフリー開始剤 (2-ブロモイソ酪酸エチル) の仕込み比を適切に設定することで、生成ポリマーの分子量や膜厚を制御することが可能である。本実験では開始剤とモノマーの比を調整することで M_n が約 $10^4 \sim 10^5$ のポリマーブラシがそれぞれ得られ、 M_n の上昇とともに膜厚も直線的に増大することをエリプソメトリーから確認した。膜厚と分子量の関係よりPDMMとPMPC, PDMAEMAのグラフト化密度は約0.36, 0.22, および0.40 chains/ nm^2 と評価した。これはいずれも高密度ブラシに相当する。ただし、PVAcのグラフト密度は0.09 chains/ nm^2 と低い値となった。PVAcブラシはヨウ素移動重合により調製し、分子量 $M_n = 1.8 \times 10^5$ 、膜厚21 nmの薄膜が得られたが、この重合はリビング的に進行しないことが知られている。²⁹⁾ VAcのヨウ素移動重合は一般的なフリーラジカル重合に比べ比較的分子量分布の狭いポリマーを与えるが、必ずしも開始効率が定量的ではなく、停止反応も完全には抑制できない。そのため、表面開始ヨウ素移動重合により得られたPVAcブラシのグラフト密度が低くなった。

各種ポリマーブラシの水およびヨウ化メチレンの接触角とOwens-Wendt式³⁰⁾ から求めた表面自由エネルギーをTable I

に示した。PDMMとPVAc以外のポリマーは水溶性である。ただし、それぞれ水との親和性が異なるため接触角も異なる値を示している。これは水和状態の違いを反映している。水酸基を有するPDHMAやPVAの場合は水素結合の形成により水和が生じるのに対し、イオン性の極性基を有するPMPCやPMETAでは水分子の電荷との静電相互作用により水和する。また、ノニオン性PDHMAやPVAブラシは前進接触角と後退接触角の差が大きい。このヒステリシスは最表面の構造変化に起因している。空気界面では表面自由エネルギーを低くするために水酸基がブラシ薄膜内部へ埋没した構造をしているが、水界面では水酸基が最表面に露出した構造へと変化するため後退接触角が低下する。一方、イオン性ポリマーブラシでは接触角が低く前進および後退接触角の差も小さい。特にPMPCは水滴が接触したと同時に液滴が濡れ広がり、接触角は測定できないほど0度に近い。²⁹⁾ 逆に水中では気泡との接触角がほぼ180度を示し、気泡が表面にとどまることがない。PMPCの水和構造は特殊であり、親水性にもかかわらず結合水を持たないことが分光学的に明らかにされている。³¹⁾ そのため、PMPCブラシ表面では水分子が束縛されずバルク水と同様な交換速度を維持でき、水が濡れ広がりやすいと考えられる。また、水中におけるポリマー分子鎖のコンホメーションを確認するため、ブラシ/重水界面におけるNR測定を行った。例えばPMPCの場合、大気中では膜厚25 nmのブラシが重水界面においては膨潤し、基板表面から約60 nmまで伸長していることが明らかとなっている。²⁶⁾ これはほぼ伸びきり鎖長に匹敵することから、ブラシ内部では極めて高い浸透圧が発生しブラシ鎖がほぼ垂直方向に伸長していると考えられる。ところで、PMPCは水にもエタノールにも可溶であるが、その混合溶液(EtOH/ $\text{H}_2\text{O} = 7/3$, v/v)には不溶となる性質を有している。³²⁻³³⁾ このcononsolvency挙動が観察されるエタノール・水混合溶媒中においてPMPCブラシは約30 nmまで収縮している様子がNR測定から観測され、ブラシ鎖の形態が溶媒の性質によって変化することを既報²⁶⁾ にて報告している。

3.2 親水性ポリマーブラシ表面の摩擦特性

摩擦プローブとして直径10 mmのガラス球を用い、垂直荷重を50 g (0.49 N)として室温(298 K)条件下、滑り速度90 mm/minにてポリマーブラシ表面の動摩擦係数を測定した。この条件下でHertz接触を仮定した接触点における圧力は約139 MPaであり、ポリマーの降伏強度以上に達する。この場合、摩擦特性は前述した浸透圧の効果よりもブラシ鎖と摩擦プローブとの相互作用、凝着力が支配的となる。また、マクロな摩擦試験においてポリマーブラシ表面の摩擦係数は膜厚にある

Fig. 1. Preparation of hydrophilic polymer brushes by surface-initiated polymerization.

Table I. Contact angles of polymer brushes immobilized on Si-wafer.

	PDMM	PDHMA	PMPC	PDMAEMA	PMETA	PVAc	PVA
Water Static ^a	75°	63°	1~3° ^d	56°	36°	77° ^e	45° ^e
Advancing ^b	78°	76°	13° ^d	78°	69°	79° ^f	71° ^f
Receding ^b	65°	18°	< 5° ^d	27°	18°	42° ^f	20° ^f
Sliding ^b	14°	80°	15° ^d	62°	41°	36° ^f	50° ^f
CH ₂ I ₂ Static ^c	49°	40°	45°	38°	47°	46° ^e	25° ^e
γ_{SL} (mN/m)	38	47	73	50	60	35	55

a 2 μL . b 40 μL . c 3 μL . d 30 μL . e 1 μL . f 50 μL

程度依存する。PMMAブラシの場合、膜厚が0から15 nmまで増大するとともに動摩擦係数が低下し、15 nm以上ではほぼ一定値を示した。¹³⁾ 膜厚が15 nm以下では、高荷重下においてブラシが固定化されているシリコン基板とプローブ球との直接接触が生じる部分が発生し摩擦係数が高いと考えられる。そのため膜厚の増大とともに直接接触は低減する。また、PDHMAの場合、膜厚が0~15 nm以下では膜厚とともに摩擦係数が増大し、それ以上では一定となった。²³⁾ PDHMAブラシ表面は側鎖に水酸基を有するためPMMAに比べガラス球プローブとの凝着力は大きい。また、ガラス球との接触部分では高い圧縮応力が加わるためにポリマーブラシ鎖末端だけでなく側鎖や主鎖もガラス球に接触していると予想され、ブラシ鎖長が長く（膜厚が大きく）なるにつれてガラス球に接する官能基は増え、凝着力が大きくなるために摩擦係数が増大したと考えられる。ただし、接触面積は有限であるため、ある膜厚以上（本研究の場合15 nm以上）では摩擦係数はほぼ一定となったと考えている。本報告で用いた高密度ポリマーブラシの膜厚はいずれも25~35 nmであり、以後各種測定結果を比較するにあたりブラシ膜厚の影響は無視できると仮定した。

Fig. 2は大気中、水中、トルエン中におけるシリコン基板およびPDMM、PDHMAブラシ基板表面の動摩擦係数である。大気中に比べ溶媒中では溶媒潤滑の効果のため動摩擦係数は低下するが、さらに溶媒とポリマーとの親和性が動摩擦係数に大きく反映されている。PDMMは比較的疎水性であるため貧溶媒である水中よりも良溶媒のトルエンの方が動摩擦係数は小さい。また、親水性のPDHMAの場合、貧溶媒であるトルエン中では動摩擦係数が大きい、良溶媒の水の中では低下した。つまり、良溶媒中ではポリマー鎖は溶媒分子との相互作用が強いが、貧溶媒中では溶媒分子との接触面積を小さくするために摩擦プローブとの相互作用が相対的に強くなり、動摩擦係数が増大したと説明できる。また、大気中においてPDHMAブラシの動摩擦係数は未修飾のシリコン基板よりも大きい。これはPDHMAの水酸基が水素結合によりガラス球と強く相互作用し、せん断応力が大きくなったことが原因である。

他のポリマーブラシについても同様の周囲媒体依存性が認められた。Fig. 3は大気中、水中、トルエン中におけるPMPC、

PDMAEMA、PMETAブラシそれぞれの摩擦係数を示している。親水性の高いPMPC、PMETAブラシの場合は水中で最も低い摩擦係数を示したが、貧溶媒であるトルエン中では値が増大した。一方、アルコールから芳香族系有機溶媒まで幅広い溶媒に対して可溶性PDMAEMAがグラフトされた基板はトルエン中でも比較的低い動摩擦係数を示した。また、Fig. 4に示したように、比較的疎水性のPVAcブラシ表面もトルエン中で低摩擦を示したが、これを加水分解して得られる親水性のPVAブラシの動摩擦係数は水中で低くトルエン中で上昇した。水中での動摩擦係数は水の静的接触角とほぼ対応しており、PMPC<PMETA<PVA<PDMAEMA<PDHMAブラシ表面の順に低い。摩擦係数がブラシの親水性に依存していることから、溶媒との親和性により摩擦係数が大きな影響を受けることが明らかである。

また、ガラスプローブ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特性評価も試みた(Fig. 5)。水中における動摩擦係数を基板のみポリマーがグラフトされていた場合と比較するとPDHMA、PMPC、PMETAブラシのいずれも低下していることがわかる。これら3者の中ではPDHMAが最も高い動摩擦係数を示している。ポリマー側鎖に存在する2つの水酸基が水素結合点となり、ブラシ鎖間の相互作用が高いことが原因と考えられる。双性イ

Fig. 3. Friction coefficients of PMPC, PDMAEMA, and PMETA brushes in air, water, and toluene by sliding a glass ball over a distance of 20 mm at a sliding velocity of 90 mm/min under a load of 0.49 N at 298 K.

Fig. 2. Friction coefficients of PDMM and PDHMA brushes in air, water, and toluene by sliding a glass ball over a distance of 20 mm at a sliding velocity of 90 mm/min under a load of 0.49 N at 298 K.

Fig. 4. Friction coefficients of PVAc and PVA brushes in water and toluene by sliding a glass ball over a distance of 20 mm at a sliding velocity of 90 mm/min under a load of 0.49 N at 298 K.

オン型高分子電解質のPMPCとカチオン性高分子電解質のPMETAはともに水中での動摩擦係数が約0.1を示したが、PMPCは大気中で摩擦試験に大きな湿度依存性が認められ、特に湿度が80%を超えるような高湿潤雰囲気では動摩擦係数が0.05以下まで低下した。この場合、親水性および保水性が極めて高いPMPCブラシ内部に水分子が残存し、基板側プローブ側ともに水和ブラシ層が形成されていると思われる。これがシリコン基板とガラス球との直接接触を防ぎ、潤滑膜として機能していると考えられる。こうした現象はPMETAには認められず、PMPC特有の性質であった。しかし、これは同時に湿潤大気中よりも水中での動摩擦係数が大きいということでもある。現在、その理由を説明できる適切な証拠は乏しいが、水中ではブラシ鎖が伸張しており、その一部が摩擦時に相互貫入することでプローブと基板間の凝着力が増大し、動摩擦係数が上昇したと考えられる。また、流体抵抗の寄与の可能性も挙げられる。

本測定で得られた動摩擦係数はいずれもKleinらの結果に比べ一桁以上大きな値である。これは彼らの微視的な測定に比べマクロな測定では接触面積も荷重も大きいことが原因であると思われる。本実験は接触部分においてポリマーブラシ鎖に100 MPaオーダーの大きな垂直荷重だけでなく強いせん

断応力も加わり、かなり過酷な環境で試験を行っている。従って、摩耗の影響も含まれており、今後は摩耗痕の解析とともに低荷重状態における摩擦特性の評価を行う必要がある。

一般に摩擦力が発生する要因には様々なものがあるが、このポリマーブラシ表面の摩擦においては表面凝着力が支配的である。これを確認するためにPMPCブラシ表面の凝着力をコロイドプローブ法により評価した。Fig. 6は良溶媒(純水)および貧溶媒中($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O} = 75/25, \text{v/v}$)におけるForce-Distance曲線である。両者の凝着力値が10倍異なることから明らかなように、貧溶媒中ではかなり大きな凝着力がプローブとPMPCブラシ間に働いている。良溶媒である純水中では、プローブがブラシ表面にアプローチするにつれて徐々に反発力が検出されるが、貧溶媒中では逆に引力的相互作用が検出される。また、これらの相互作用が貧溶媒よりも良溶媒中においてより遠距離にわたって検出されるのは、良溶媒中でブラシが膨潤し膜厚が増大しているためである。実際、PMPCブラシの膜厚は良溶媒中において乾燥状態の約2倍程度まで増大し、ブラシ鎖が基板表面から60-70 nmにまで達していることがNR測定で確認されている。²⁰⁾以上のことから、貧溶媒中ではブラシ鎖は収縮するとともに摩擦プローブと強く相互作用するために摩擦係数が増大したのに対し、良溶媒中では溶媒和により膨潤したブラシ鎖とプローブとの間に大きな凝着力が生じないために摩擦係数が低下すると説明できる。従って、ポリマーブラシ薄膜のトライボロジーにはブラシ表面とプローブとの間に働く凝着力が重要な因子であることが確認された。

4. 結 論

表面開始重合により高密度にグラフトされた親水性ポリマーブラシ薄膜の動摩擦係数は溶媒など周囲媒体とポリマーとの相溶性および表面凝着力に大きく依存することが示された。例えば、親水性ポリマーにとって貧溶媒となる溶液中では摩擦プローブとブラシ表面間の凝着力が大きくなり動摩擦係数も増大することが明らかとなった。一方、水のような良溶媒中または湿潤条件下ではブラシとプローブ間の凝着力が低くなり、摩擦が低下した。また、対水接触角の低い順、すなわち親水性の高い順に水中での動摩擦係数が低いことも明らかとなった。特に、PMPCブラシ面同士を接触させた場合、0.05程度まで動摩擦係数が低下した。これは、極めて高い親水性を持つPMPCに大気中の水分子が吸着することで水潤滑層が形成されたためと考えられる。

謝 辞

本研究を行うに当たりPMPCの系につきましては東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻の石原一彦教授よりの確かなアドバイスとご支援を頂きました。また、中性子反射率測定について高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の鳥飼直也准教授にご協力頂きました。この場を借りて深く感謝申し上げます。なお、本研究の一部は九州大学グローバルCOEプログラム「未来分子システム科学」および平成19年度科学研究費補助金若手研究B(課題番号19750098)による助成であることを付記し、謝意を表します。

Fig. 5. Friction coefficient of PDHMA, PMPC, and PMETA brushes in water and in humid air by sliding a glass ball immobilized with corresponding hydrophilic polymer brushes over a distance of 20 mm at a sliding velocity of 90 mm/min under a load of 0.49 N at 298 K.

Fig. 6. Adhesion force measurements of high-density PMPC brush in a ethanol/water (75/25, v/v) solution and in pure water at 298 K.

REFERENCES

- 1) Klein J, *Ann Rev Mater Sci*, **26**, 581 (1996).
- 2) Klein J, Kumacheva E, Perahia D, Fetters LJ, *Acta Polym*, **49**, 617 (1998).
- 3) Klein J, Kumacheva E, Mahalu D, Perahia D, Fetters L, *Nature*, **370**, 634 (1994).
- 4) Raviv U, Laurat P, Klein J, *Nature*, **413**, 51 (2001).
- 5) Klein J, Raviv U, Perkin S, Kampf N, Chai L, Giasson S, *J Phys Cond Mat*, **16**, S5437 (2005).
- 6) Raviv U, Giasson S, Kampf N, Gohy J-F, Jérôme R, Klein J, *Nature*, **425**, 163 (2003).
- 7) Raviv U, Fray K, Sak R, Laurat P, Tadmor R, Klein J, *Langmuir*, **18**, 7482 (2002).
- 8) Advincula RC, Brittain WJ, Caster KC, Rühle J Eds, "Polymer Brushes", Wiley-VCH, Weinheim (2004).
- 9) Yamamoto S, Ejaz M, Ohno K, Tsujii Y, Matsumoto M, Fukuda T, *Macromolecules*, **33**, 5602 (2000).
- 10) Ejaz M, Yamamoto S, Ohno K, Tsujii Y, Fukuda T, *Macromolecules*, **31**, 5934 (1998).
- 11) Yamamoto S, Ejaz M, Ohno K, Tsujii Y, Matsumoto M, Fukuda T, *Macromolecules*, **33**, 5608 (2000).
- 12) Tsujii Y, Okayasu K, Ohno K, Fukuda T, *Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem)* **46(2)**, 85 (2005).
- 13) Sakata H, Kobayashi M, Otsuka H, Takahara A, *Polym J*, **37**, 767 (2005).
- 14) Lee S, Müller M, Ratoi-Salagean M, Vörös J, Pasche S, De Paul SM, Spikes HA, Textor M, Spencer ND, *Tribology Lett*, **15**, 231 (2003).
- 15) Müller M, Lee S, Spikes HA, Spencer ND, *Tribology Lett*, **15**, 395 (2003).
- 16) Ohseido Y, Takashina R, Gong JP, Osada Y, *Langmuir*, **20**, 6549 (2003).
- 17) Uyama Y, Tadokoro T, Ikeda Y, *J Appl Polym Sci*, **39**, 489 (1990).
- 18) Ikeuchi K, Takii T, Norikane H, Tomita N, Ohosui T, Uyama Y, Ikeda Y, *Wear*, **161**, 179 (1993).
- 19) Uyama Y, Tadokoro H, Ikeda Y, *Biomaterials*, **12**, 71 (1991).
- 20) Ishihara K, Ueda T, Nakabayashi N, *Polym J*, **22**, 355 (1990).
- 21) Iwasaki Y, Ishihara K, *Anal Bioanal Chem*, **381**, 534 (2005).
- 22) Moro T, Takatori Y, Ishihara K, Konno T, Takigawa Y, Matsushita T, Chung U, Nakamura K, Kawaguchi H, *Nat Mater*, **2**, 829 (2004).
- 23) Kobayashi M, Takahara A, *Chem Lett*, **34**, 1582 (2005).
- 24) Ishihara K, Ueda T, Nakabayashi N, *Polym J*, **22**, 355 (1990).
- 25) Armarego WLF, Perrin DD Eds, "Purification of Laboratory reagents 4th Ed", Oxford, Elsevier Science (1996).
- 26) Kobayashi M, Terayama Y, Hosaka N, Yamada N, Torikai N, Kaido M, Suzuki A, Ishihara K, Takahara A, *Soft Mat*, **3**, 740 (2007).
- 27) Terayama Y, Kobayashi M, Takahara A, *Chem Lett*, **36**, 1280 (2007).
- 28) Ishida H, Koga T, Morita M, Otsuka H, Takahara A, *Tribology Lett*, **19**, 3 (2005).
- 29) Iovu MC, Matyjaszewski K, *Macromolecules*, **36**, 9346 (2003).
- 30) Owens DK, Wendt RC, *J Appl Polym Sci*, **13**, 1741 (1969).
- 31) Kitano H, Imai M, Mori T, Gemmei-Ide M, Yokoyama Y, Ishihara K, *Langmuir*, **19**, 10260 (2003).
- 32) Kiritoshi Y, Ishihara K, *J. Biomater Sci Polym Ed*, **13**, 214 (2002).
- 33) Matsuda Y, Kobayashi M, Annaka M, Ishihara K, Takahara A, *Polym J*, **40**, in press. (2008).