

学位論文題名

Effect of Surface Interaction on Friction of Gels

(ゲルの表面摩擦に及ぼす界面相互作用の効果)

学位論文内容の要旨

生体に関する摩擦の研究学—バイオトライボロジーにおいて、現在最も多くの関心を集め、かつ臨床的に極めて切実な問題となっているのは、関節(人工関節)の摩擦である。現在の人工関節は全て固体物質で造られているが、これが示す摩擦係数は生体関節のそれよりも数十倍大きい。その結果人工関節表面は磨耗を来し、関節のゆるみ(loosening)の発生や磨耗粉が体内へ徐々に溶出するといった問題を今も抱えたままである。加えて、このような固体素材による人工関節では、本来の関節軟骨が示すクッションとしての衝撃吸収性はほとんど期待できない。生体関節の軟骨はコラーゲン繊維のネットワークを骨格とし、その間隙に75~78重量%の水を含んだゲル状の物質である。人工関節が抱える諸問題は、この含水構造の事実を全く無視した設計であることに起因しているであろうことは想像するに難くない。

他のどのような固体物質とも異なり、高分子ゲルは溶媒を含んでいて柔らかく、外部の環境変化に対して動的に応答し、その構造や形状、性質を変化させる極めて興味深い素材である。その可能性の高さゆえ、前述した人工関節の軟骨部分や人工臓器など生体への応用が期待されているが、それに深く関わってくる高分子ゲルの表面・界面の性状に関する知見は、基礎的な部分でさえもほとんど明らかになっていない。そのため「表面摩擦」という切口でもって、高分子ゲルの表面・界面性状の基礎的知見を得ることを目的としたのが本研究である。

本論文は第1章の序論、第2章から第5章までの本論、第6章の結論で構成される。

第2章では、摩擦界面における表面間相互作用の観点から、ゲルの表面摩擦が理論的にどのようなメカニズムによって生じうるかについて述べている。要点は次の通りである：表面間相互作用が(a)反発的である場合は、界面において高分子網目の欠乏層が生じ、替わりに溶媒層が形成される。結果、溶媒層のニュートン流れで生じる粘性抵抗が摩擦を支配する。逆に(b)吸着的である場合は、定常な相対運動の下、ある平均の数でもって吸着点が存在する。この吸着点の移動によって高分子鎖は延伸され、弾性力が蓄えられる。結果、この弾性力が摩擦として現れる。

次章以降では、この理論的予測の正否を実験的に検討・議論している。

第3章では、電荷が網目上に固定された電解質ゲルを用いることで、表面間相互作用の効果を検討した。結果、同種電荷のゲルどうし間で生じる摩擦は極めて小さい(摩擦係数 $\mu \sim 10^{-2} - 10^{-3}$)のに対し、互いに異なる電荷を持つゲルどうしでは、ゲルが壊れ

るほどの大きな摩擦が生じた。更には、電解質ゲルの摩擦挙動は系のイオン強度に強く依存することを実験的に明らかとした。これらの結果は、表面間の静電相互作用が摩擦挙動に大きく影響したためであり、第2章で述べたモデルの基本概念—界面相互作用が摩擦を支配する—は間違っていないことを示している。

ゲルは単一の超巨大分子（および溶媒）からなる物質である。すなわち、ゲル-ゲル間の相互作用は単一分子間の相互作用に他ならず、その効果・影響が摩擦という現象でもって巨視的に観察されたことは非常に意義深い。

第4章では、ゲル表面で生じる摩擦力の滑り速度依存性に焦点を絞り、その検討を図った。その結果、界面相互作用が反発的である場合、(1) 摩擦力 F と滑り速度 v は $F \propto v^\alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 1/2$) の関係にあり、 α はある臨界の圧縮歪みを境に0から1/2へと変化する。更に(2) この臨界の圧縮歪みは温度に強く依存し、高温であるほど、より小さい歪みで α が変化することを明らかとした。この結果は、ニュートン流れによる粘性抵抗 ($\alpha=1$) が摩擦を支配するというモデリングとは異なっており、高分子網目の表面 (i.e. 表面間の反発相互作用) だけではなく、パルクの性状も何らかの寄与をしていることを示唆する。他方、相互作用が吸着的である場合、摩擦力はある滑り速度 v_{\max} においてピークを示すことを実験的に示した。この v_{\max} は、熱揺らぎによって摩擦基板との間で吸脱着を自発的に繰り返す高分子鎖の揺らぎ速度に相当しており、それ以上の滑り速度の下では高分子鎖の吸着寿命が著しく縮まる（吸着点数が減る）。その結果摩擦力がピークを示したことを明らかとした。

表面間で斥力が働く場合、生じる摩擦力は流体潤滑 (HL) の寄与により非常に小さいが、その摩擦挙動はHLの考慮だけでは理解できなかった。そこで第5章では、摩擦させ始めにおける挙動、すなわち、静止摩擦の挙動に焦点を当てた。第4章までは、定常な相対運動下で平衡に達した動摩擦を対象に議論したが、単純にHLの機構だけでは理解できないゲルの摩擦界面の特異性は「静→動」で平衡が崩れる移行過程にこそ、より色濃く現れるであろうとの考えに基づいている。

その結果、静電的斥力が働くゲル-ゲル界面は(1) 摩擦界面に剪断を加えた直後においては互いに滑り合わず、(2) ある臨界の剪断応力（静止摩擦力） σ_c が界面に加わって初めて相対的に滑り出すことを確認した。加えてこの σ_c は、剪断速度にほとんど依存しないが系の温度には強く依存し、高温であるほど小さい (i.e. 滑りやすい) ことを明らかにした。静止摩擦を示す理由としては① 電解質ゲル界面における水分子の特異性状 ② ゲル表面のモルフォロジーによる影響 ③ 対イオンを介しての間接的な表面間吸着相互作用 などの可能性を検討している。いずれの効果・影響が静止摩擦を引き起こしたのかについては断定に至っていないが、HLの立場では静止摩擦の存在自体が考えられず、静電的斥力が働くゲル界面の特異性がより明確に示された。それと同時に、特殊な相互作用が界面に作用している可能性が示唆されるに至った。

第6章では、本論の内容を総括して結論とした。

学位論文審査の要旨

主査	教授	長田	義仁
副査	教授	川端	和重
副査	助教授	佐々木	直樹
副査	助教授	龔	劍萍

学位論文題名

Effect of Surface Interaction on Friction of Gels

(ゲルの表面摩擦に及ぼす界面相互作用の効果)

本論文は第1章の序論、第2章から第5章までの本論、第6章の結論で構成される。その要旨は以下の通りである。

第2章では、摩擦界面における表面間相互作用の観点から、ゲルの表面摩擦が理論的にどのようなメカニズムによって生じうるかについて述べている。要点は次の通りである：表面間相互作用が (a) 反発的である場合は、界面において高分子網目の欠乏層が生じ、代わりに溶媒層が形成される。結果、溶媒層のニュートン流れで生じる粘性抵抗が摩擦を支配する。逆に (b) 吸着的である場合は、定常な相対運動の下、ある平均の数でもって吸着点が存在する。この吸着点の移動によって高分子鎖は延伸され、弾性力が蓄えられる。結果、この弾性力が摩擦として現れる。

第3章では、電荷が網目上に固定された電解質ゲルを用いることで、表面間相互作用の効果を検討した。結果、同種電荷のゲルどうし間で生じる摩擦は極めて小さい（摩擦係数 $\mu \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ ）のに対し、互いに異なる電荷を持つゲルどうしでは、ゲルが壊れるほどの大きな摩擦が生じた。更には、電解質ゲルの摩擦挙動は系のイオン強度に強く依存することを実験的に明らかとした。これらの結果は、表面間の静電相互作用が摩擦挙動に大きく影響したためであり、第2章で述べたモデルの基本概念—界面相互作用が摩擦を支配する—は間違っていないことを示している。

ゲルは単一の超巨大分子（および溶媒）からなる物質である。すなわち、ゲル-ゲル間の相互作用は単一分子間の相互作用に他ならず、その効果・影響が摩擦という現象でもって巨視的に観察されたことは非常に意義深い。

第4章では、ゲル表面で生じる摩擦力の滑り速度依存性に焦点を絞り、その検討を図った。その結果、界面相互作用が反発的である場合、(1) 摩擦力 F と滑り速度 v は $F \propto v^\alpha$ ($0 \leq \alpha \leq 1/2$) の関係にあり、 α はある臨界の圧縮歪みを境に 0 から 1/2 へと変化する。更に (2) この臨界の圧縮歪みは温度に強く依存し、高温であるほど、より小さい歪みで α

が変化することを明らかとした。この結果は、ニュートン流れによる粘性抵抗 ($\alpha = 1$) が摩擦を支配するというモデリングとは異なっており、高分子網目の表面 (i.e. 表面間の反発相互作用) だけではなく、バルクの性状も何らかの寄与をしていることを示唆する。他方、相互作用が吸着的である場合、摩擦力はある滑り速度 v_{\max} においてピークを示すことを実験的に示した。この v_{\max} は、熱揺らぎによって摩擦基板との間で吸脱着を自発的に繰り返す高分子鎖の揺らぎ速度に相当しており、それ以上の滑り速度の下では高分子鎖の吸着寿命が著しく縮まる (吸着点数が減る)。その結果摩擦力がピークを示したことを明らかとした。

表面間で斥力が働く場合、生じる摩擦力は流体潤滑 (HL) の寄与により非常に小さいが、その摩擦挙動はHLの考慮だけでは理解できなかった。そこで第5章では、摩擦させ始めにおける挙動、すなわち、静止摩擦の挙動に焦点を当てた。第4章までは、定常な相対運動下で平衡に達した動摩擦を対象に議論したが、単純にHLの機構だけでは理解できないゲルの摩擦界面の特異性は「静→動」で平衡が崩れる移行過程にこそ、より色濃く現れるであろうとの考えに基づいている。

その結果、静電的斥力が働くゲル-ゲル2表面は (1) 摩擦界面に剪断を加えた直後においては互いに滑り合わず、(2) ある臨界の剪断応力 (静止摩擦力) σ_c が界面に加わって初めて相対的に滑り出すことを確認した。加えてこの σ_c は、剪断速度にほとんど依存しないが系の温度には強く依存し、高温であるほど小さい (すなわち滑りやすい) ことを明らかにした。静止摩擦を示す理由としては ① 電解質ゲル界面における水分子の特異性状 ② ゲル表面のモルフォロジーによる影響 ③ 対イオンを介しての間接的な表面間吸着相互作用 などの可能性を検討している。いずれの効果・影響が静止摩擦を引き起こしたのかについては断定に至っていないが、HLの立場では静止摩擦の存在自体が考えられず、静電的斥力が働くゲル界面の特異性がより明確に示された。それと同時に、特殊な相互作用が界面を支配している可能性を示唆するに至った。

著者は、高分子ゲルが特異的に示す表面摩擦の性状について、摩擦界面における表面間相互作用の観点から系統的かつ独創的な実験を行ったことで、学術的に価値ある新知見を多く得るに至った。よって著者は、北海道大学博士 (理学) の学位を授与される資格があるものと認める。