

Studies of Fluid Spreading on Hydrogel Surfaces

(ゲルの表面上での流体の Spreading に関する研究)

学位論文内容の要旨

Spreading は、コーティングなどの工業技術的な分野や、濡れ・接着・摩擦といった生体薄膜における諸現象のように物理学および生物学といった見地から重要な役割を果たす現象である。また Spreading により固体の表面物性を評価する研究も行われている。これまでこの種の研究の殆どは、不揮発性・無反応性・不溶性液体の、固体または液体表面上の Spreading に関するものに限られており、ソフトでウェットな材料である高分子ゲル表面に注目した研究は皆無であった。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、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。ゲル特有の最も重要な表面物性の1つに、低摩擦性があり、潤滑は摩擦に大きく影響することが知られている。潤滑のプロセスにおいて、潤滑液体の Spreading は重要な役割を果たし、また、これと同じ理由で、生体材料としてゲルを応用した場合、ゲルは様々な液体の流れによる shear stress に曝されることになる。それゆえ、液体のゲル表面での Spreading の研究は極めて重要となる。更に、Spreading は本質的に下地の表面構造に非常に敏感であるため、この研究はゲルの表面摩擦やゲル表面のキャラクタリゼーションに関して有益な情報を与える。本研究は、種々の液体の「Spreading」を評価する方法で、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する。

本論文は第1章の序論、第2章から第6章までの本論、第7章の結論で構成される。

第2章では、Spreading という現象の理論的な背景について述べる。気体・液体界面における液体の別の液体上での Spreading は、Spreading 係数 $\Delta\gamma = \gamma_2 - (\gamma_1 - \gamma_{1,2})$ が正の時のみに起き、経験的に Spreading 半径 r は、 $r(t) \sim t^{0.75}$ で記述されることが知られている(ここで γ_1 、 γ_2 はそれぞれ、Spreading する液体・下地液体の表面張力、 $\gamma_{1,2}$ は両者の界面張力である)。同様に固体表面上での Spreading は、理論的・経験的に $r(t) \sim t^{0.1}$ と記述される。この様に Spreading は、Spreading する液体・下地の液体や固体の物性と、時間減衰のべき乗 α で

記述することができる。ゲルはよく液体と固体の中間の物質であると言われるが、この章では、これまで得られている知見を基にゲル上での Spreading を $r(t) = Kt^\alpha$ と簡単にモデル化した。

次章以降では、この理論的予測の正否および spreading 挙動とゲル・ポリマー溶液のバルクの性質と関連させ、実験的に検討・議論している。

第3章では、主に種々の液体 (EtOH、Silicon Oil + Ether) の spreading を強電解質ハイドロゲル上とそれと同等の化学組成と濃度を持つポリマー水溶液上でのものと比較・検討している。結果、EtOH のゲル上での spreading exponent は我々の立てたモデルと非常に良い一致を示し、濃度依存性を示さず $\alpha \cong 0.45$ という一定値を示すことが分かった。Silicon Oil + Ether の場合、同様に $\alpha \cong 0.3$ という一定値を示した。また、ポリマー水溶液でのこれらの液体の spreading 挙動は強い濃度依存性を示し、1.3wt.% を境に高濃度側での α はポリマー濃度が増加するにつれて減少し ($\alpha: 0.3 \rightarrow 0.2$)、低濃度側では濃度が減少するにつれ急激に増加し始め、理想粘性体である水上での理論値に近づいていった ($0.3 \rightarrow 0.75$)。この液体のゲル上とポリマー水溶液上での spreading 挙動の違いは、そのバルクの粘弾性と関連づけられ議論されている。また、Soft なネットワークを持つ PAAm ゲル上の spreading は、濃度依存性を見せず、PAMPS ゲルの α 値よりやや高め、Rigid な高分子鎖を持つ Agarose ゲル上での spreading は、同じく濃度依存性がみられず、PAMPS ゲルの α 値よりやや低めの値を示したことから、ゲル上での spreading は、高分子鎖は共同的に振舞うにも関わらず、それぞれの高分子鎖の持つ固有の硬さに依存することが明らかになった。

第4章では、せん断応力を連続的に与えたときのゲル表面の応答を調べている。具体的には、強電解質グラフト鎖有するゲルをガラス表面で合成し、流れ場における挙動を共焦点顕微鏡でその場観察した。その結果、グラフト鎖を有するゲル膜は流れ場が生じると瞬時に、その厚さを減少させ、また、塩濃度 0.1 M 以上においては減少率が飛躍的に大きくなった。

第5章 (補足)、表面摩擦を調べる上で静止摩擦と動摩擦の境界領域で見られる stick-slip という現象は非常に重要であり、将来的にゲル表面に於ける摩擦にも重要な知見を与えるものと思われる。そこで本章ではその予備実験として、ゲル表面よりも精密な摩擦測定を行えるマイカ表面において、stick-slip に関する実験を行った。具体的には、シクロヘキサン蒸気圧下における、マイカ表面の摩擦に関する実験を行った。結果、メゾスコピックレベルでの Stick-Stick 発現に凝集したシクロヘキサン分子が大きく影響することを明らかにした。

第6章 (補足) では、超高強度・超低摩擦ゲルの創成に成功したことについて報告している。具体的には本研究室で開発されたダブルネットワークゲル (DN gel) にリニアポリマー鎖を導入することにより、sub-MPa の大荷重下において摩擦係数 $\mu \sim 10^{-5}$ を示すことを明らかにしている。

第7章では、本論の内容を総括して結論としている。

以上のように本学位論文では、ゲル表面上における液体の spreading プロセスは、架橋効果による高分子網目サイズより長い相関長を持つ極めて協同的な過程であることを示し、マクロレベルではバルクの粘弾性、マイクロレベルではポリマー鎖の硬さに支配されていることを明らかにした。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 龔 劍 萍
副 査 教 授 新 田 勝 利
副 査 教 授 佐々木 直 樹
副 査 助 教 授 古 川 英 光

学 位 論 文 題 名

Studies of Fluid Spreading on Hydrogel Surfaces

(ゲルの表面上での流体の Spreading に関する研究)

Spreading は、コーティングなどの工業技術的な分野や、濡れ・接着・摩擦といった生体薄膜における諸現象のように物理学および生物学といった見地から重要な役割を果たす現象である。また Spreading により固体の表面物性を評価する研究も行われている。これまでこの種の研究の殆どは、不揮発性・無反応性・不溶性液体の、固体または液体表面上の Spreading に関するものに限られており、ソフトでウェットな材料である高分子ゲル表面に注目した研究は皆無であった。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、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。ゲル特有の最も重要な表面物性の1つに、低摩擦性があり、潤滑は摩擦に大きく影響することが知られている。潤滑のプロセスにおいて、潤滑液体の Spreading は重要な役割を果たし、また、これと同じ理由で、生体材料としてゲルを応用した場合、ゲルは様々な液体の流れによる shear stress に曝されることになる。それゆえ、液体のゲル表面での Spreading の研究は極めて重要となる。更に、Spreading は本質的に下地の表面構造に非常に敏感であるため、この研究はゲルの表面摩擦やゲル表面のキャラクタリゼーションに関して有益な情報を与える。本研究は、種々の液体の「Spreading」を評価する方法で、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ている。

本研究では、主に種々の液体 (EtOH, Silicon Oil + Ether) の spreading を強電解質ハイドロゲル上とそれと同等の化学組成と濃度を持つポリマー水溶液上でのものと比較・検討している。結果、EtOH のゲル上での spreading exponent は我々の立てたモデルと非常に良い一致を示し、濃度依存性を示さず $\alpha \cong 0.45$ という一定値を示すことが分かった。Silicon Oil + Ether の場合、同様に $\alpha \cong 0.3$ という一定値を示した。また、ポリマー水溶

液でのこれらの液体の spreading 挙動は強い濃度依存性を示し、1.3wt.%を境に高濃度側での α はポリマー濃度が増加するにつれて減少し ($\alpha:0.3 \rightarrow 0.2$)、低濃度側では濃度が減少するにつれ急激に増加し始め、理想粘性体である水上での理論値に近づいていった ($0.3 \rightarrow 0.75$)。この液体のゲル上とポリマー水溶液上での spreading 挙動の違いは、そのバルクの動的粘弾性と関連づけられ議論されている。また、Soft なネットワークを持つ PAAm ゲル上の spreading は、濃度依存性を見せず、PAMPS ゲルの α 値よりやや高めの値、Rigid な高分子鎖を持つ Agarose ゲル上での spreading は、同じく濃度依存性がみられず、PAMPS ゲルの α 値よりやや低めの値を示したことから、ゲル上での spreading は、高分子鎖は共同的に振舞うにも関わらず、それぞれの高分子鎖の持つ固有の硬さに依存することが明らかになった。

以上のように本学位論文では、ゲル表面上における液体の spreading プロセスは、架橋効果による高分子網目サイズより長い相関長を持つ極めて協同的な過程であることを示し、マクロレベルではバルクの粘弾性、ミクロレベルではポリマー鎖の硬さに支配されていることを明らかにした。

これにより、著者は粘弾性体上での spreading メカニズムの新知見を明らかにし、ゲル・ポリマー溶液の表面物性評価に対する貢献は大なるものがある。

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あるものと認める。