

Effect of Polymer Dynamics on Friction of Gels

(ゲルの表面摩擦に及ぼす高分子ダイナミクスの効果)

学位論文内容の要旨

ゲル科学者は、関節軟骨、半月板、腱および靱帯のような生体中で力のかかる部位の合成結合組織を作り出す問題に取り組んでいる。しかし、天然の組織をハイドロゲルに取り替えるには、低い表面摩擦や磨耗、適切な弾性係数、および高い機械的な強さといった問題をクリアしなくてはならない。たとえば、関節軟骨は70%の水を含むゲルで数十 MPa の圧力下で、何百万回と様々な速度で動いてもほとんど磨耗しない。本論文の3章で述べるように、ゲル表面に自由末端鎖を導入すると摩擦係数が 10^{-4} と著しく小さくなることがわかった。そういった意味では、ゲルは関節軟骨代替材料となりえると期待される。しかし、ポリビニルアルコール (PVA) ゲルが機械的に強く、軟骨代替材料の候補となっているほかは、往々にして天然および人工由来にかかわらずハイドロゲルは機械的強度にかけている。筆者はゲルに二重網目構造(DN)を導入することにより様々な親水性高分子の組み合わせで丈夫なゲルを作り出す方法を発見した。これらの DN ゲルは60-90%の水分を含み、数から数十 MPa の強度を持ち、低摩擦性のおかげでほとんど磨耗しない。この研究によって、機械的強度の低さから今まで不可能であった実験や測定が可能となり、これまで知られていなかったゲルの様々な性質について深く追求できるようになると思われる。またこのような基礎研究的な意味だけでなく、ゲルの持つ物質透過性を生かした人工血管や低摩擦表面を有する高強度ゲルの人工関節軟骨への応用などといった実用レベルでの高機能性バイオマテリアルの開発が可能となり、高分子ゲルの利用価値が飛躍的に高まることが期待される。このように本テーマは高分子ゲルの科学を探究する上で非常に意味深く、また有用な研究であると考える。

第2章では、構造の不均一性を生み出す基板効果について重合のキネティクスについて検討した。疎水性基板での重合で起こる構造不均一性は、疎水性表面

にトラップされた酸素による重合の阻害によって起こるものであると解釈できる。

第3章では低摩擦表面の作成と低摩擦性の解釈を行った。第2章で明らかにした、基板効果を用いて合成したゲルの低摩擦性は重合の際にできた表面の自由末端鎖の存在が寄与しているものと思われる。親水または疎水性基板で合成したゲルの表面形状および弾性率を走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いて測定した。表面粗さと表面弾性のすべり摩擦に与える影響を明らかにするとともに、表面自由末端鎖の効果を明らかとした。

筆者は2重網目構造 (DN) を導入することによりゲルを強くする方法を発見した。DN ゲルは各々独立した二つの網目構造を持ち、1 つ目の網目が剛直な電解質でできており、2 つ目の網目がしなやかな中性のポリマーでできているときに最も効果的であることなどを第4章で明らかとした。

ゲルの高強度化を可能にした Double-Network (DN) 法の重合条件を最適化することにより関節軟骨に匹敵する 10MPa 以上の圧縮にも耐えるゲルを合成することに成功した。大荷重下での摩擦挙動を観察するため、新たに高荷重型摩擦試験機を開発し、MPa オーダーの荷重をかけつつ、摩擦係数がわずか 10^{-4} 程度しかない材料を精度よく測定することが可能になった。第5章において、双方の開発によりはじめて大荷重下での低摩擦性を研究するはこびとなった。その結果、0.01MPa-2.5MPa の範囲で荷重が増加するにつれ DN ゲルの摩擦係数は減少することがわかった。さらに、ゲルを形作る高分子鎖の運動性に着目し、溶媒の粘度を変えて同様の実験を行なった結果、次のようなことが明らかとなった。溶媒の粘度すなわち高分子鎖の運動性と、摩擦係数・相対摩擦速度の間にはあるシフトファクターが存在し、同荷重で測定した摩擦係数の速度依存性のグラフどうしで重ね合わせるにより、マスターカーブを描くことが可能である。そのマスターカーブの挙動は以前より我々が提案していた吸着摩擦モデルで統一的に理解ができることがわかった。それによると、ゲルの高分子鎖が摩擦相手基板と吸着相互作用し、移動により引き伸ばされると摩擦力として現れるのだが、その吸着点の熱運動による吸着寿命と相対摩擦速度の兼ね合いで、吸着摩擦から境界潤滑を経て流体潤滑へと移り変わっていくと解釈できる。

学位論文審査の要旨

主査	教授	龔	劍	萍
副査	教授	川	端	和重
副査	教授	佐々木	直	樹
副査	助教授	古川	英	光

学位論文題名

Effect of Polymer Dynamics on Friction of Gels

(ゲルの表面摩擦に及ぼす高分子ダイナミクスの効果)

ゲル摩擦の研究は非常に滑らかに動く生体関節摩擦を理解するうえで最も適した方法である。なぜなら関節軟骨は水分をおよそ70%含むゲルであり、より単純な系であるゲルの摩擦を系統的に研究することが複雑な要素を持つ生体の摩擦を理解する最も有効な方法であるためである。そこで生体関節摩擦を正しく理解するためには生体内と同程度の条件でゲルの摩擦を研究することが必要であるが、ゲルは一般にもろく大きな荷重を加えると簡単に壊れてしまうため関節摩擦に近い大荷重下でのゲル摩擦の研究は妨げられていた。

本学位論文は第1章の序論、第2章から第5章の本論、第6章の結論から構成され生体関節摩擦を理解するために有用な知見を与えている。その要旨は以下のとおりである。

第2章ではゲル合成の際用いる疎水性基板の表面粗さが基板界面付近での構造不均一性に及ぼす影響を明らかにした。モノマー水溶液と粗い疎水性基板の間にはガスがトラップされたまま残り、その中に存在する酸素がラジカル重合を阻害するため表面構造が不均一になる。基板表面が粗いほど、また基板の疎水性が強いほどガスはトラップされやすくなり基板との接触界面付近での重合の阻害が強くなることが明らかとなった。

第3章では生体軟骨を凌駕する超低摩擦ゲルの創製と摩擦に及ぼすゲル表面物性の影響を明らかにした。第2章で解明したゲル合成における基板の効果を用いると、表面が自由末端鎖に富むゲルを得ることができる。表面自由末端鎖を持つアニオン性電解質ゲルはガラス板に対する摩擦抵抗が著しく小さく、摩擦係数が 10^{-4} の超低摩擦特性を観察した。またゲルの低摩擦特性に及ぼすゲル表面弾性率の影響、ゲル表面粗さの影響、ゲル表面高分子鎖の運動性の影響を初めて明らかにした。

第4章では2重網目構造(DN)を導入することによりゲルが高強度化することを明らかとした。DNゲルは各々独立した二つの網目構造を持ち、1つ目の網目が

剛直な電解質でできており、2つ目の網目がしなやかな中性のポリマーでできているときに最も効果的であることなどを明らかとした。ゲルの高強度化を可能にした Double-Network (DN) 法の重合条件を最適化することにより関節軟骨に匹敵する 10MPa 以上の圧縮にも耐えるゲルを合成することに成功した。

第5章において、大荷重下での摩擦挙動を観察するため、新たに高荷重型低摩擦試験機を開発し、MPa オーダーの荷重をかけつつ、摩擦係数がわずかに 10^{-4} 程度しかない材料を精度よく測定することが可能になった。第4章で述べた高強度ゲルと摩擦試験機の双方の開発により大荷重下での摩擦特性をはじめて明らかとした。その結果、0.01MPa-2.5MPa の高荷重の範囲で荷重が増加するにつれ DN ゲルの摩擦係数は減少することがわかった。さらに、ゲルを形作る高分子鎖の運動性に着目し、溶媒の粘度を変えて同様の実験を行なった結果、次のようなことが明らかとなった。溶媒の粘度すなわち高分子鎖の運動性と、摩擦係数・相対摩擦速度の間にはあるシフトファクターが存在し、同荷重で測定した摩擦係数の速度依存性のグラフどうしで重ね合わせることで、マスターカーブを描くことが可能である。そのマスターカーブの挙動は従来のゲル摩擦研究から得られたゲル摩擦の吸着・反発モデルで統一的に理解ができることを確認した。それによると、ゲルの高分子鎖が摩擦相手基板と吸着相互作用し、移動により引き伸ばされると摩擦力として現れるのだが、その吸着点の熱運動による吸着寿命と相対摩擦速度の兼ね合いで、吸着摩擦から境界潤滑を経て流体潤滑へと移り変わっていくと解釈できる。

以上のことから本研究では次のように成果をまとめられる。1)ゲル表面に自由末端鎖が存在すると著しい低摩擦性を示すことを明らかとした。2)ゲルを高強度化する Double-Network 法を発見し関節軟骨に匹敵する強度を持つゲルを創製した。3)関節軟骨が置かれているのと同程度の高荷重下での摩擦挙動は高分子のダイナミクスが大きく関係していることを明らかとした。

これらの研究によって、機械的強度の低さから今まで不可能であった研究が可能となり、これまで知られていなかったゲルの様々な性質について深く追求できるようになる新たな展望を与えた。とりわけ、高荷重下でのゲル摩擦の特性に関する新たな知見を提供した。またこのような基礎研究的な意味だけでなく、実用レベルでの高分子ゲルの利用価値が飛躍的に高まることが期待される。このように本研究は高分子ゲルの科学を探究する上で非常に意味深く、また有用な知見を与えた。

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。