

学位論文題名

A Neutron Scattering Study on The Structure of Double Network Hydrogels: Towards Understanding of The Toughness Mechanism

(中性子散乱による Double Network ゲルの構造解析と
その高強度メカニズムの解明に関する研究)

学位論文内容の要旨

近年の関節部位における総疾病件数は世界的に急増しており、より良い関節代替材料の創製は急務である。我々の生体の中の関節を構成する軟骨は体重を支えられる程の高強度性を持ちながら、非常に小さい滑走面における摩擦係数 (10^{-3} ~ 10^{-4}) を持っている。これまでに、ソフトでウェットな材料である合成ゲルを関節模倣材料とみなして低摩擦を有した高強度ゲルの合成を目指した研究や、高強度化メカニズムや低摩擦メカニズムを解明しようとする物性研究が多数行われてきた。結果、低摩擦係数を有しながら、実際の関節軟骨に近い強度 (20MPa) を有するハイドロゲル-Double Network (DN) ゲルの創製に成功したが、これらのメカニズムは詳細には分かっていない。このメカニズムの解明は、より良い材料の創製へ直ちに反映させることが出来るという点で非常に重要である。また、我々の生体の中の関節滑走面はマイクロオーダーの粗さを有していることが分かっており、また疎水基で構成される脂肪酸による表面構造をとる可能性が指摘されている。しかし、これらが超低摩擦挙動へどのような役割を果たしているかなどその機構はほとんど明らかにされていない。

本論文は第1章の序論以降、大きく2つに研究が分かれている。第2章から第4章まででは小角中性子散乱による DN ゲルの構造解析と高強度化メカニズムの解明への研究をし、第5章と第6章では摩擦基板の親疎水性と粗さのゲルの表面摩擦に及ぼす影響を評価した。本論文全体の内容を第7章で総括した。

小角中性子散乱による Double Network ゲルの構造解析とその高強度メカニズムの解明への研究

2重の親水性高分子網目構造を有する DN ゲルについてはこれまでのマクロスコピックな力学測定や動的光散乱などによる詳細な研究によって、高強度発現に必要な不可欠な様々な多くのかつ重要な知見を得てきた。しかし、力学強度の増加の発現に関わるそれぞれの網目がゲル中でどのような構造を形成しているのか、または、それぞれの網目がマクロスコピックな変形に対してどのように作用して高強度化メカニズムを発現しているのかについては検討できなかった。そこで、重水素化された試薬を用いて DN ゲルを創製し、非変形下・変形下の場合のそれぞれの網目の $31\text{\AA} < \xi < 12\mu\text{m}$ という広範囲の構造を小角中性子散乱により評価した。

第2章では中性子散乱による DN ゲルの構造解析の概論を示した。これまでの研究によって

最適化された DN ゲルのそれぞれの構造に着目すると、1 つ目の網目である強電解質高分子 poly (2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid) (PAMPS) ゲルは PAMPS ゲルのみに比べ、また 2 つ目の網目である中性の高分子である polyacrylamide (PAAm) は PAAm のみに比べ、マクロスコピックな構造は均一な構造をとり、また PAMPS と PAAm の両方の構造は不均一な構造をとることが分かった。また、50% の圧縮により一軸方向にのみ伸展された同高強度を有する DN ゲルは、1.5 μ m もの巨大な構造を有していることが分かった。これらは中性子散乱によって初めて明らかになった極めて重要な知見である。

第 3 章では得られた非変形時の散乱結果を Flory-Huggins 定数 (χ) によって解析し、2 つの網目の間にどのような相互作用があるのかを評価した。結果、PAMPS と PAAm の 2 つの網目間にはエンタルピー的な相互作用をしている ($\chi_{\text{PAAm-water}} > \chi_{\text{PAMPS-water}} \gg \chi_{\text{PAMPS-PAAm}}$) ことを定量的に示した。この分子レベルの 2 種の高分子鎖間に働く相互作用が先に記したマクロレベルの均一、不均一な構造をとることに深く関係していることが示唆される。

第 4 章では、変形下における散乱結果について考察し、これまでに得られている力学測定による知見と、第 2, 3 章で得られた知見を元に、PAMPS 網目と絡み合う PAAm が PAMPS との相互作用のために、力学変形時に摩擦として働くことによっても高強度化を発現すると考える新たなモデルを構築した。第 2-4 章で得られた知見により、2 つの網目間により強い相互作用を導入することで更なる高強度の DN ゲルの創製が可能になることを明らかにした。

摩擦基板の親疎水性と摩擦基板の粗さのゲルの摩擦に及ぼす効果

ゲルの摩擦で関節軟骨並の超低摩擦を発現するのは、低速度下におけるガラス基板に対する自由末端鎖を表面に有する強電解質高分子ゲルを用いた系などが挙げられるが、実際の関節の稼働速度全域における低摩擦メカニズムの完全な理解を遂げたとは言い難い。第 5 章では、関節軟骨表面の疎水性的な構造に着目して、様々な親疎水性を持った表面が平滑な基板上の生体適合性を有する非電解質のポリビニルアルコール (PVA) ゲルの摩擦測定を行い、基板の親疎水性の摩擦への影響を評価した。ゲルの摩擦挙動は特に低速度下で吸着力と特に高速度域で基板の疎水性に強く依存する。親水性の基板上の摩擦は、吸着が小さい場合に相当し、従来のミクロスコピックのダイナミックスで説明される吸着-反発モデルによって評価できる。しかし、疎水性の増加に伴って、PVA 高分子鎖が強く吸着し、結果低速度下では摩擦力が増加する。親水基板上では、高速度下の摩擦力は、疎水性度にはほぼ依存しないが、疎水基板では親水性の基板と比べて摩擦力は 1/10-1/100 に急激に低下する。これは強い疎水基板では強制ぬれがおり、超低摩擦となると考えられる。高速度下におけるゲルの超低摩擦発現メカニズムとしてこの実験結果は、非常に大事な知見であると考えられる。

一方、第 6 章では関節軟骨表面の粗さに着目した。摩擦基板の粗さだけ異なる親水性基板上における摩擦挙動を評価した。粗さの増加とともに、摩擦力は低速度下では微増し、高速度下では激減する。これはマイクロオーダーの大きな粗さを有する基板に対して顕著に表れ、平滑なものとは比べて高速度下で摩擦力は 1/10 になった。粗さによる影響を考慮したモデルを新たに構築し実験結果と比較検討し、粗い表面では、高分子 blob サイズ (数ナノメートル) による運動よりも、粗さと同程度のマクロスコピックな運動が支配的になることに起因することを示唆した。第 6, 7 章による研究により、天然の関節軟骨表面の構造による低摩擦挙動を統一的に理解した。

以上2つの研究は、新規軟骨代替材料の創製に大きく貢献出来るものであり、また同時に高分子基礎科学や基礎摩擦科学の見地にとっても非常に重要である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 龔 劍 萍
副 査 教 授 佐々木 直 樹
副 査 教 授 川 端 和 重
副 査 准教授 古 川 英 光

学 位 論 文 題 名

A Neutron Scattering Study on The Structure of Double Network Hydrogels: Towards Understanding of The Toughness Mechanism

(中性子散乱による Double Network ゲルの構造解析と
その高強度メカニズムの解明に関する研究)

博士学位論文審査等の結果について (報告)

近年の関節部位における総疾病件数は世界的に急増しており、より良い関節代替材料の創製は急務である。我々の生体の中の関節を構成する軟骨は体重を支えられる程の高強度性を持ちながら、非常に小さい滑走面における摩擦係数 (10^{-3} ~ 10^{-4}) を持っている。これまでに、ソフトでウェットな材料である合成ゲルを関節模倣材料とみなして低摩擦を有した高強度ゲルの合成を目指した研究や、高強度化メカニズムや低摩擦メカニズムを解明しようとする物性研究が多数行われてきた。結果、低摩擦係数を有しながら、実際の関節軟骨に近い強度 (20MPa) を有するハイドロゲル-Double Network (DN) ゲルの創製に成功したが、これらのメカニズムは詳細には分かっていない。これらのメカニズムの解明は、より良い材料の創製へ直ちに反映させることが出来るという点で非常に重要である。本研究は、ゲルの高強度・ゲルの低摩擦のメカニズムを解明することを最終目的とするものである。

本学位論文は第1章の序論、第2章から第6章の本論、第7章の結論から構成され、生体ゲルの高強度性・低摩擦性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章から第4章までは小角中性子散乱による Double Network ゲルの構造解析とその高強度メカニズムの解明への研究であり、2重の親水性高分子網目構造を有する DN ゲルについてはこれまでのマクロスコピックな力学測定などによる詳細な研究によって、高強度発現に

必要不可欠な様々な多くのかつ重要な知見を得てきた。しかし、力学強度の増加の発現に関わる構造情報は皆無であった。そこで、著者は、重水素化された試薬を用いて DN ゲルを創製し、未変形下・変形下の場合のそれぞれの網目の $31\text{\AA} < \xi < 12\text{\AA}$ という広範囲の構造を小角中性子散乱により評価した。

第 2 章では未変形下、変形下における DN ゲルの散乱結果を示した。これまでの研究によって最適化された DN ゲルのそれぞれの構造に着目すると、それぞれの成分は均一な構造をもち、両方の構造は不均一な構造をとっていることが分かった。また、1.5 倍に一軸伸張された DN ゲルは、 $1.5\text{\AA}$ もの巨大な構造を有していることが分かった。これらは中性子散乱によって初めて明らかになった極めて重要な知見である。第 3 章では得られた未変形時の散乱結果を Flory-Huggins 定数によって解析し、PAMPS と PAAm の 2 つの網目間には親和性があることを定量的に示した。第 4 章では、変形下における散乱結果について考察し、これまでに得られている力学測定による知見と、新たに中性子散乱で得られた知見を元に、PAMPS と PAAm の間の親和力が効果的に働くことで DN ゲルの高強度化を発現する可能性を強く示唆する新たなモデルを構築した。

第 5, 6 章は摩擦基板の親疎水性と摩擦基板の粗さのゲルの摩擦に及ぼす効果についての研究である。第 5 章では、ゲルの摩擦挙動は特に低速度下で吸着力と特に高速度域で基板の疎水性に強く依存することを明らかにした。親水性の基板上の摩擦は、吸着が小さい場合に相当し、従来のミクロスコピックのダイナミックスで説明される吸着-反発モデルによって評価できる。低速度下では疎水性の増加に伴って、PVA 高分子鎖が強く吸着し、摩擦力が増加する。一方、高速度下の摩擦力は、親水基板上では、疎水性度にはほぼ依存しないが、疎水基板では親水性の基板と比べて摩擦力は $1/10 \sim 1/100$ に急激に低下する。これは強い疎水基板では強制ぬれがおこり、超低摩擦となると考えられ、高速度下におけるゲルの超低摩擦発現メカニズムとしてこの研究結果は、非常に大事な知見であると考えられる。

一方、第 6 章では摩擦表面の粗さに着目した。摩擦基板の粗さだけ異なる親水性基板上における摩擦挙動を評価した。粗さの増加とともに、摩擦力は低速度下では微増し、高速度下では激減する。これはマイクロオーダーの大きな粗さを有する基板に対して顕著に表れ、平滑なものとは比べて高速度下で摩擦力は $1/10$ になった。粗さによる影響を考慮したモデルを新たに構築し実験結果と比較検討し、粗い表面では、高分子 blob サイズ (数ナノメートル) による運動よりも、粗さと同程度のマクロスコピックな運動が支配的になることに起因することを示唆した。第 6, 7 章による研究は、天然の関節軟骨表面の粗さ構造による低摩擦挙動を説明する非常に重要な基礎研究である。

以上 2 つの研究は、新規軟骨代替材料の創製に大きく貢献出来るものであり、また同時に高分子基礎科学や破壊科学、基礎摩擦科学などにも非常に重要な見地を与えるものであり、国際的にも広く注目されています。

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。