

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03911

研究課題名(和文)ゲル薄膜が発現する水和潤滑メカニズムの解明

研究課題名(英文)Elucidation of hydration lubrication mechanism in gel thin film

研究代表者

伊藤 伸太郎 (Itoh, Shintaro)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50377826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：生体関節では0.001オーダーの極めて低い摩擦係数が達成される。これはゲル状物質の表面に共通して見られる潤滑機構であり、水和潤滑とよばれる。特に本研究では任意の母材に成膜したゲル薄膜による水和潤滑の実現を目指している。しかし工学的応用のためには潤滑メカニズムの解明が必須である。ゲルは高分子が多量の水を含んだ柔軟性の高い物質であるため、その摩擦特性を理解するには、しゅう動時のゲル膜の変形を知る必要がある。そこで本研究では、水和ゲル薄膜を対象として、力学特性(ずり粘弾性)と膜の変形の同時計測を実現した。

研究成果の概要(英文)：An extremely low friction coefficient of 0.001 order is achieved in a living joint. This is a lubrication mechanism commonly found on the surface of the gel-like material, called hydration lubrication. In particular, in this research, we aim to realize hydration lubrication by gel thin film formed on arbitrary substrates. However, it is essential to elucidate the mechanism to establish the hydration lubrication as a new lubrication technology. Since the gel is a highly flexible material containing a large amount of water in the polymer, in order to understand its friction characteristic, it is necessary to determine its deformation at the time of sliding. Therefore, in this study, we realized simultaneous measurement of mechanical properties (shear viscoelasticity) and film deformation for the hydrated gel thin films.

研究分野：トライボロジー

キーワード：レオロジー ナノトライボロジー

1. 研究開始当初の背景

生体関節では、0.001 オーダの極めて低い摩擦係数が達成される。これはゲル状物質の表面に共通して見られる潤滑機構であり水和潤滑とよばれる^①。Gong らは人工的に合成した種々のゲルについて摩擦特性を測定し、生体関節と同程度の低摩擦が実現されることを明らかにした^②。この結果は水和潤滑を工学的に応用できる可能性を示している。しかしゲルは柔らかいため、機械部品の材料としての汎用性は低い。ところが近年、生体適合性コーティング材として開発された MPC (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) を人工関節のしゅう動部に適用したところ、水和潤滑の効果によって大幅な摩擦係数の低下が達成された^{③④}。MPC の膜厚は約 100 nm であり、このようなゲル薄膜を用いれば任意の材料の表面に水和潤滑効果を付与できる。

さらに水和潤滑は通常では境界潤滑となる低速かつ高荷重条件において低摩擦であることを特長としている。潤滑状態は一般に、流体潤滑、境界潤滑、及び両者の遷移領域である混合潤滑に大別される。流体潤滑ではしゅう動面に十分な流体膜が介在し、低摩擦係数 0.001~0.01 が達成される理想的な潤滑状態である。一方、境界潤滑では、低速・高荷重条件下でしゅう動隙間が狭小化し、固体接触が起こるため摩擦係数が 0.1 以上に増大する。人工関節のように常に低速・高荷重条件で駆動する機械要素だけでなく、いずれの機械も駆動の開始および停止時には低速となるため境界潤滑となる。低速・高荷重条件下での低摩擦の実現は、機械要素の耐久性向上や省エネルギーの観点から重要な課題である。

本研究では、母材を選ばず水和潤滑の機能を付与できる可能性があることから、ゲル薄膜の応用に着目する。ゲル薄膜による水和潤滑を広く適用可能な潤滑技術として確立できれば、低速・高荷重条件下において境界潤滑を回避し、流体潤滑と同程度の低摩擦を実現できる。しかしその理解は十分ではなく、工学的応用のためにはメカニズムの解明が必須である。

2. 研究の目的

水和潤滑を発現するゲル膜は高分子が大量の水を含んで柔軟性の高い状態であるため、その摩擦特性を理解するには、しゅう動時のゲル膜の変形を知る必要がある。そこで本研究では、水和潤滑のメカニズム解明のために、水和した MPC ポリマー薄膜を対象として、力学特性(ずり粘弾性)と膜の変形の同時計測を実現し、両者の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) ずり粘弾性の計測には高精度な隙間制御と高感度なせん断力検出が可能なファイバーウォブリング法 (FWM) を用いた^⑤。FWM

では先端を球面に加工したガラスファイバーをプローブとして用いる。本研究で用いたファイバープローブの直径は約 100 μm であり、先端の曲率半径は 9.5 μm であった。これをピエゾ素子で正弦的に加振して、先端で基板上的 MPC 薄膜をしゅう動する。その時の先端の振幅変化と位相遅れを光学的に検出して、膜のずり粘弾性を定量化する。プローブ先端と基板との隙間は約 0.1 nm の精度で調整できるため、ナノメートルオーダの薄膜のずり粘弾性を測定できる。ずり粘弾性と膜変形の同時計測のために、倒立顕微鏡上に FWM 計測系を構築した(図 1, 2)。また MPC ポリマー薄膜は無色透明なため、これを蛍光分子で染色してその変形を基板下面から蛍光観察することとした。

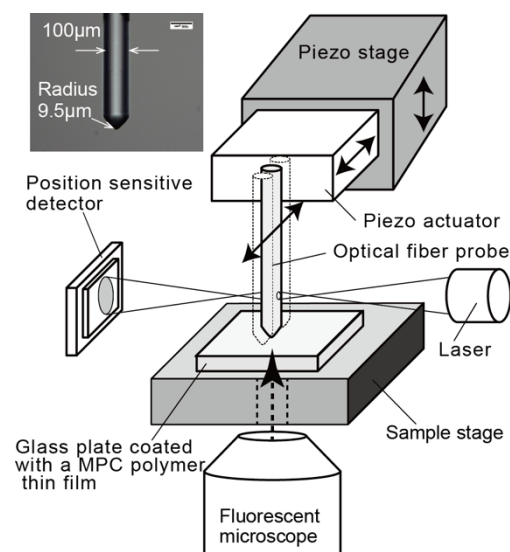


図 1 本研究で構築したずり粘弾性計測法(ファイバーウォブリング法, FWM)の概略図。

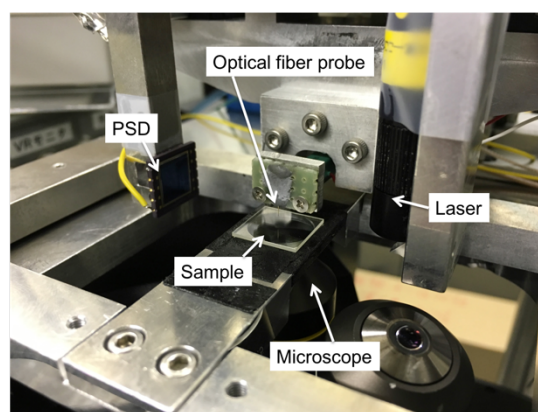


図 2 構築した測定系の外観

(2) 従来の FWM ではプローブの加振振幅が数十 nm であり、しゅう動領域の大きさが光学顕微鏡の分解能以下であった。そこで本研究ではしゅう動振幅をマイクロメートルオーダまで拡大する必要があった。ただし振幅を拡大すると、しゅう動方向と基板の面が平行でない場合に、プローブの移動に伴って隙

間が変動する問題がある(図3). そこでしゅう動プローブと平行に取り付けた光ファイバー内にレーザー光を導入して, ファイバー先端および基板からの反射光の光干渉により隙間変動を測定し, これが零となるように平行度を調整する方法を確立した. この調整法により振幅 $5 \mu\text{m}$ の時に平行度のずれによる隙間変動を 5nm 以下に抑えることに成功した.

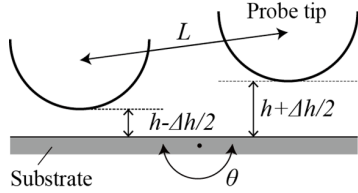


図3 プローブのしゅう動方向と基板面内方向の平行度のずれに起因する隙間変動の概略図. しゅう動距離 L が拡大すると, 隙間変動 Δh が拡大するため, 精密な平行度調整が求められる.

(3) MPC ポリマーは, エタノール溶液を作成して石英基板上にスピコートで塗膜した. その後クリーンオープンで 90 分間, 90°C でアニール処理した. 本研究で用いた MPC ポリマー薄膜の膜厚は, 乾燥時において平均 20nm であった. 膜厚は膜を部分的に除去してその段差を原子間力顕微鏡および段差計を用いて測定することにより同定した. MPC ポリマーの蛍光標識にはローダミン 6G を用いた⁶⁾. MPC 薄膜を成膜した石英基板をローダミン 6G 水溶液中に一定時間浸漬し, 取り出した後に超純水で洗浄してポリマーに吸着していない蛍光分子を取り除いた.

(4) 粘弾性計測においては, 蛍光染色した MPC 薄膜の上に水滴を形成して水和状態とした. プローブ先端を水滴に挿入し, 水和膜をしゅう動してその粘弾性を得た. プローブの加振条件は, 正弦波で振幅 $2.4 \mu\text{m}$ (両側振幅 $4.8 \mu\text{m}$), 周波数 10Hz とした. プローブ先端と MPC 薄膜の初期の隙間は約 200nm とし, ピエゾステージでこれを一定速度 (5nm/s) で狭小させた. この間のプローブ先端の振幅変化と位相遅れを測定した. これらの測定結果から, 水和した MPC 薄膜の粘弾性を同定した. 粘弾性を求めるための力学モデルを図4に示す.

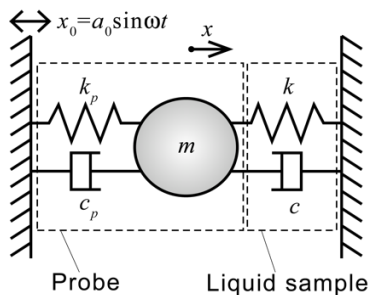


図4 ずり粘弾性算出のための力学モデル

プローブをばね (ばね定数 k_p) ・質点 (質量 m) ・減衰器 (減衰係数 c_p) で構成される 1 自由度の振動系とした. 液体試料 (MPC ポリマー膜) の粘弾性モデルにはフォークトモデル (減衰係数 c , ばね定数 k) を用いた. プローブ固定端での加振振幅を $a_0 \sin \omega t$ (振幅 a_0 , 周波数 ω , 時間 t) とすると, 力学モデルの運動方程式は次式で表される.

$$m\ddot{x} + k(x - a_0 \sin \omega t) + c(\dot{x} - a_0 \omega \cos \omega t) + k_p x + c_p \dot{x} = 0$$

この運動方程式を解くと, 試料の粘弾性として次式で表される減衰係数 c , およびばね定数 k が得られる.

$$c = \frac{a_0}{X\omega} \left[(k_p - m\omega^2) \tan \Delta\delta + c_p \omega \right] \sqrt{\frac{k_p^2 + c_p^2 \omega^2}{(1 + \tan^2 \Delta\delta) [(k_p - m\omega^2)^2 + c_p^2 \omega^2]}} - c_p$$

$$k = \frac{a_0}{X} (k_p - m\omega^2 - c_p \omega \tan \Delta\delta) \sqrt{\frac{k_p^2 + c_p^2 \omega^2}{(1 + \tan^2 \Delta\delta) [(k_p - m\omega^2)^2 + c_p^2 \omega^2]}} - (k_p - m\omega^2)$$

ここで, X と $\Delta\delta$ はそれぞれプローブ先端の振動の振幅および位相遅れを表す. これら以外のパラメータは実験前に同定可能である. すなわち X と $\Delta\delta$ を光学的手法により検出して, 上の二式を用いることにより c, k を定量化できる.

4. 研究成果

代表的なしゅう動隙間において観察された MPC ポリマー薄膜の蛍光顕微鏡像を図5に示す. 隙間の狭小化に伴って, しゅう動領域から MPC ポリマーが排除される様子が蛍光輝度の低下として観察された. そこで膜厚と蛍光輝度が線形関係にあると仮定して, 各隙間での蛍光輝度をしゅう動前のそれを除いた値を膜の存在割合 A と定義し (初期状態では $A = 100\%$), 膜の排除過程を定量評価することとした. しゅう動方向に平行方向と直交方向について, A の断面図をそれぞれ図6(a), (b)に示す. 図中の数値は, それぞれ対応するしゅう動隙間を表す. 隙間の狭小化に伴って, 摺動領域の中心部分から排除が進行することがわかる. プローブを正弦加振しているため, 振動中心の速度が最も速く, 粘性によるせん断応力が高いためと推察される.

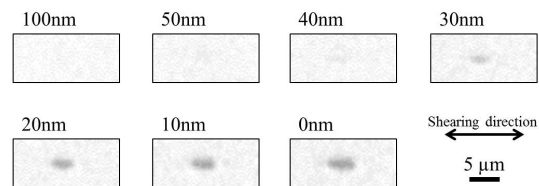


図5 代表的な隙間(100~0 nm)において観測された, しゅう動中の水和 MPC ポリマー膜の蛍光観察像.

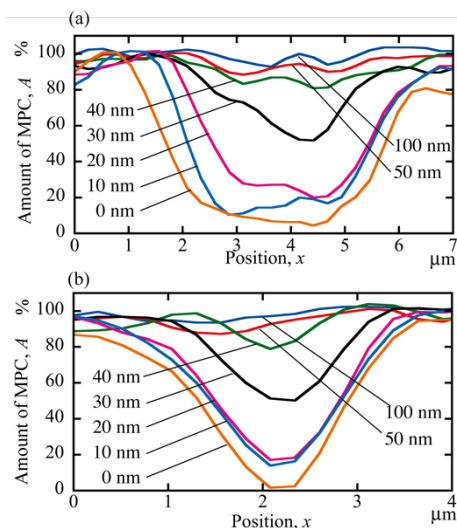


図6 隙間から排出される水和MPC膜の(a)せん断方向と(b)せん断に直交する方法の断面図。蛍光輝度をから膜の存在割合を算出した。

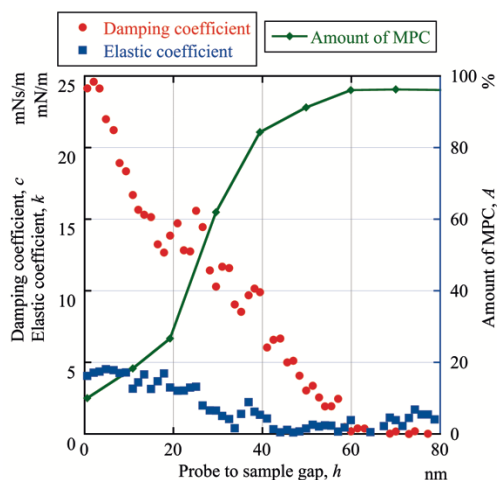


図7 ずり粘弾性と膜変形(しゅう動中心の膜の存在割合)の同時測定結果。

図7には、隙間を一定速度で狭小化しながら同時に測定した c , k , および A を示す。 A は図6に示したように、しゅう動領域内で分布をもつため、図7にはしゅう動中心の値を代表値としてプロットした。乾燥時の膜厚が20 nmであったのに対して、約60 nm以下の隙間で c が増加し始めたことから、MPC膜の膜厚が水和によって3倍程度に増大したことが分かる。また隙間40~60 nmの領域では粘性が支配的であり、 A の低下が小さかった。このことから MPC 膜の流動性が高く流体的であると推察される。一方、隙間40 nm以下の領域では、弾性係数が増加すると同時に A が急減した。これは膜が固体的であり、隙間の狭小化と共に膜の排出が顕著になったと考えられる。また固体接触が検出される直前(隙間が零となる直前)には、しゅう動領域内に膜が10%程度残存していることが分かる。人工関節のように高荷重・低速においても発現する潤滑性は、この残存する吸着層に

より達成されている可能性が推察される。

上述の様に、本研究では独自の計測法を確立し、ナノメートルオーダーの厚さのゲル薄膜についてずり粘弾性と膜変形の同時計測に成功した。測定の結果、ゲル膜はしゅう動隙間に顕著に依存する力学特性を有し、膜の変形と相関があることを明らかにした。本法および本法により得られた測定結果は、水和潤滑のメカニズム解明や、応用に向けて基盤的な技術や知見となるものである。

<引用文献>

- ① 笹田直, *トライボロジスト*, 41(1), 50, 1995.
- ② J. P. Gong, *Soft matter*, 2, 544, 2006.
- ③ T. Moro et al., *Nature materials*, 3, 829, 2004.
- ④ 京本政之ら, *人工臓器*, 40, No.1 (2011), pp.57-61.
- ⑤ S. Itoh et al., *Tribology Letters*, 30 (2008), pp.177-189.
- ⑥ A. L. Lewis, et al., *Biomaterials*, 23 (2002), pp.1697-1706.

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計5件)

- ① 伊藤伸太郎, 戸田達輝, 福澤健二, 張賀東, 水和ポリマー薄膜コーティングの摩擦特性計測における摩耗過程のその場観察, 第8回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2017.
- ② 伊藤伸太郎, 青山祥子, 福澤健二, 張賀東, 水和ゲル薄膜のずり粘弾性と膜変形の同時計測, *トライボロジー会議 2017 春東京*, 2017.
- ③ 戸田達輝, 今井一輝, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 張賀東, 水和したナノ厚さリン脂質高分子膜のずり粘弾性の隙間依存性計測, 第7回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2015.
- ④ Shintaro Itoh, Kazuki Imai, Kenji Fukuzawa, Hedong Zhang, Thickness-dependent shear rheology of hydrated phospholipid polymer films measured with a fiber wobbling method, 6th International Conference on Mechanics of Biomaterials and Tissues, 2015.
- ⑤ Shintaro Itoh, Kazuki Imai, Kenji Fukuzawa, Hedong Zhang, Nanorheological Measurement of Phospholipid Polymer Thin Films Using a Fiber Wobbling Method, International Tribology Conference 2015 (ITC2015), 2015.

[その他]

ホームページ等

<http://ayame.fukuzawa.nuem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 伸太郎 (ITOH, Shintaro)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 50377826