

# In-situ ラマン摩擦試験機を用いたダブルネットワークゲルの摩擦による構造変化の計測

Measurement of structural changes in double network gel due to friction using an in-situ Raman tribo-tester

東理大（学）\*丸尾 理月 横国大（正）大久保 光

東理大（正）佐藤 魁星 東理大（正）佐々木信也

Rizuki Maruo\*, Hikaru Okubo\*\*, Kaisei Sato\*\*, Shinya Sasaki\*

\*Tokyo University of Science, \*\*Yokohama National University

## 1. 緒言

ハイドロゲルは水を分散媒として、水溶性の高分子が三次元網目構造をとる膨潤体である。ハイドロゲルは軟質な含水材料として、人工筋肉や人工軟骨のような生体含水軟組織の代替物への応用が期待されている。しかしながら、多くのハイドロゲルは不均一な網目構造に起因する脆性材料として知られている。従って、強靱な生体組織の代替材料として利用は困難であった。21 世紀初頭、ゲルの強靱化に向けて、生体軟骨の持つ複合構造に着想を得た、相互独立な二重高分子網目構造を有する「ダブルネットワークゲル (DN ゲル: Double Network gel)」が見出された。DN ゲルは生体組織にも匹敵し得る強靱性と超低摩擦性を有しており、現在、様々な工業的な応用展開が期待されている。

DN ゲルのような粘弾性体の摩擦を考えた場合、その摩擦力は「ヒステリシス摩擦」と「凝着摩擦」の和で表される。ヒステリシス摩擦は材料の粘弾性に起因し、凝着摩擦は二面の間に働く相互作用力に起因する。後者について、Gong らは、ゲルとその対向面の二面で働く凝着摩擦が「高分子鎖の吸着と脱離」により支配されるものと結論している<sup>1)</sup>。実際、ゲル骨格の高分子鎖の電荷と対向面の電荷を揃えることで、ゲル界面の摩擦力を抑制できることが見出されており、摩擦界面における相互作用力の制御は、DN ゲルの摩擦特性の制御に有効である。一方、上述の考えに基づけば、真実接触域における二面間の相互作用力に寄与する高分子鎖の数、すなわち分子密度が増大することで、DN ゲルの凝着摩擦は大きくなることが予想される。一方、DN ゲル骨格の分子密度の低下は、その弾性率の低下を招き、ヒステリシス摩擦の増加が懸念される。従って、DN ゲルの骨格構造に起因する分子密度の制御もまた、DN ゲルの摩擦特性を制御する指針になり得るが、その理解は進んでいない。

そこで、本研究では、DN ゲルの分子密度と密接な関係のある高分子網目構造の単位格子形状（メッシュサイズ）に着眼し、その骨格形状と摩擦特性の関係の解明を目的とした。本報では、メッシュサイズの制御を志向して、モノマー濃度の異なる三種類の DN ゲルを作製し、各種 DN ゲルに対して摩擦試験ならびに垂直力を負荷した状態でのラマン分光分析（in-situ Raman 計測）を実施し、モノマー濃度と接触圧力の違いによりもたらされる DN ゲルの摩擦特性の変化について考察した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 ゲルの合成

モノマーには 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, JP) とアクリルアミド (AAm, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., JP)、架橋剤には N-N' メチレンビスアクリルアミド (MBAA, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., JP)、重合開始剤には 2-オキソグルタル酸 (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., JP) を使用した。AMPS, MBAA, オキソグルタル酸を混合し、室温で 6 時間紫外線を照射して重合し、PAMPS ゲルを合成した。その後、AAm, MBAA, 2-オキソグルタル酸を純水 200 mL に溶解し、PAMPS ゲルを調整した溶液に入れ 1~2 日間浸漬した後、室温で 24 時間紫外線を照射し、DN ゲルを合成した。Table 1 に各

Table 1 Details of gels

	1st gel	2nd gel
Monomer	AMPS	AAm
Crosslinker	MBAA	
Initiator	2-Oxoglutaric Acid	
Monomer concentration, mol/L	0.8, 0.9, 1.0	1.0
Monomer : Crosslinker	25 : 2	500:1

Table 2 Chemical structure of each sample

AMPS	
AAm	
MBAA	
2-Oxoglutaric Acid	

Table 3 Friction test condition

Ball diameter, mm	2.0
Normal Load, mN	1~18
Reciprocating amplitude, mm	2.0
Cycle number	50
Sliding velocity, mm/s	0.030

材料の濃度を、Table 2 に各材料の構造式を示す。

## 2.2 AFM 測定

原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscopy)により、フォースカーブを取得し、各種 DN ゲルの弾性率を算出した。AFM には SPM-8100FM (SHIMADZU, JP) を使用した。また、弾性率の算出には JKR2 点法を使用した<sup>3)</sup>。

## 2.3 AFM 測定

摩擦試験には、低荷重往復摩擦試験機 (NTR2, Anton Paar, AT) を使用し、ボール・オン・ディスク摩擦試験を実施した。ディスク材料には各種 DN ゲル、ボール材料にはサファイアを使用した。Table 3 に摩擦試験の条件を示す。

## 2.4 ラマン分光分析による DN ゲル骨格構造の圧力依存性

接触圧力増加に伴う DN ゲルの構造変化を観察するため、ラマン分光分析装置 (in Via spectrometer, Renishaw, UK) と自作の試験機を組み合わせた In-situ ラマン摩擦試験機を用いた。In-situ ラマン摩擦試験機では、 $\phi 2\text{ mm}$  のサファイアプリズムを介して荷重を加えながら、圧力場におけるラマンスペクトルを計測した。本研究では、垂直荷重を、0.2, 5.0 ならびに 10 mN に変化させ、ゲル表面と表面から 50  $\mu\text{m}$  内部における DN ゲルのラマンスペクトルを取得した。また、ゲル内部のラマンスペクトルは、1.0 mol/L の DN ゲルのみに対して行った。Figure 1 に実験装置の概略図を示す。

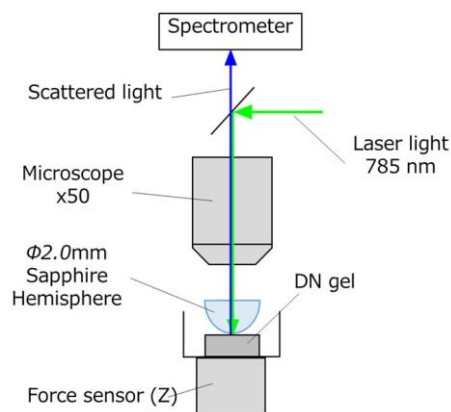


Figure 1 Schematic of In-situ Raman spectroscopy/friction Tester

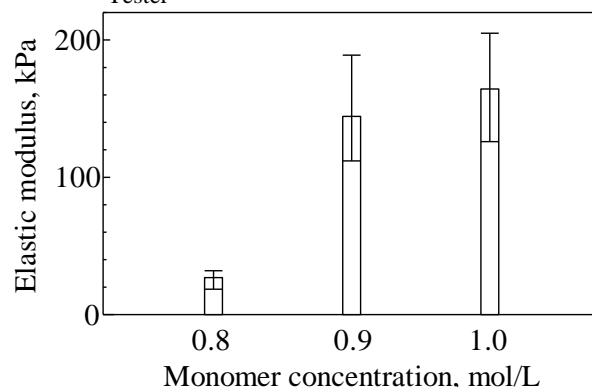


Figure 2 AFM elastic modulus of each DN gel

## 3. 結果

### 3.1 AFM 測定

Figure 2 に AFM より算出された各種 DN ゲルの弾性率の結果を示す。Figure 2 より、モノマー濃度の増加に伴い、DN ゲルの弾性率が増加することが確認された。

### 3.2 摩擦試験

Figure 3 に摩擦試験の結果を示す。Figure 3 より、モノマー濃度が異なるすべての DN ゲルにおいて、荷重の増加に伴って摩擦係数の減少が確認された。また、全ての荷重条件において、モノマー濃度の増加に伴って、摩擦係数が減少する傾向が確認された。

### 3.3 ラマン計測

本研究では、DN ゲルのメッシュサイズの変化を  $1050\text{ cm}^{-1}$  の炭素結合のピーク強度 ( $I_{C-C}$ ) と  $1450\text{ cm}^{-1}$  のアミド結合のピーク強度 ( $I_{C-N}$ ) をピーク分離することで求めた。

Figure 4 に DN ゲルのラマンスペクトルを示し、Fig. 5 に  $1050\text{ cm}^{-1}$  の炭素結合と  $1450\text{ cm}^{-1}$  のアミド結合のピーク強度比 ( $I_{C-N}/I_{C-C}$ ) を示す。Figure 5 より、モノマー濃度の増加に伴い  $I_{C-N}/I_{C-C}$  が増加することが確認された。Figure 6 に in-situ ラマン分光法で取得した垂直荷重を負荷した場合における各種 DN ゲルの  $I_{C-N}/I_{C-C}$  を示す。垂直荷重の増大に伴い、 $I_{C-N}/I_{C-C}$  が減少することが確認された。Figure 7 に、垂直荷重を加えた際の DN ゲル表面と内部の  $I_{C-N}/I_{C-C}$  を示す。ゲル内部においては、垂直荷重の増加に伴い  $I_{C-N}/I_{C-C}$  が増加することが確認された。

## 4. 考察

Figure 2 より、モノマー濃度の増加に伴い弾性率は増加した。先行研究では、メッシュサイズが大きいほどゲルの弾性率が低下することが報告されている<sup>3)</sup>。従って、本報においてもモノマー濃度の減少に伴って、DN ゲルを構成する骨格のメッシュサイズが増大していると推定される。

Figure 5 より、モノマー濃度が増加すると、 $I_{C-N}/I_{C-C}$  が増

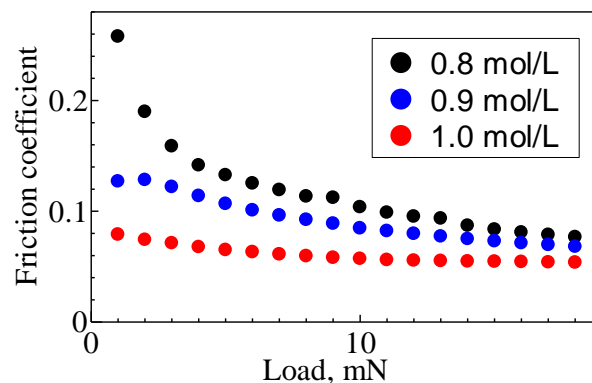


Figure 3 Load-dependence of the friction coefficient of each DN gel

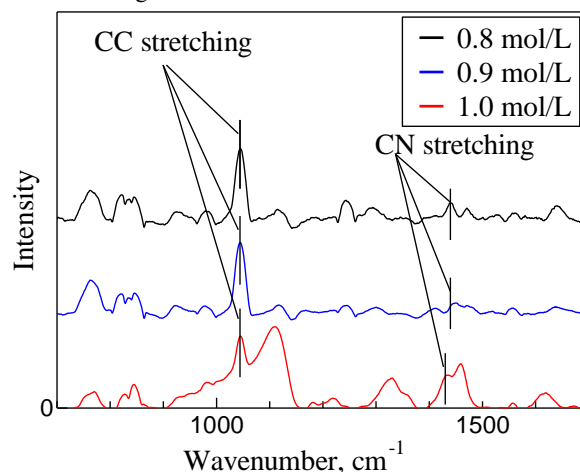


Figure 4 Raman spectra of each DN gel

加することが確認された。 $I_{C-N}/I_{C-C}$ の変化は、測定範囲内におけるアミド結合数の変化を表す。アミド結合はモノマーに比べ架橋剤に多く含まれることから、強度比の増加は架橋点の増加を意味し、ゲルのメッシュサイズが小さくなったと考えられる。また、**Fig. 6**より、垂直荷重の増加に伴い $I_{C-N}/I_{C-C}$ の減少が確認された。これは、垂直荷重が負荷されることで、接触面近傍におけるゲルの弾性変形により、骨格が引き延ばされた事に起因するものと推察される。

上述のDNゲルの骨格構造に関する考察に基づき、各種DNゲルの摩擦特性とメッシュサイズの関係について考察する。**Figure 3**より、モノマー濃度が減少すると摩擦係数が増加する傾向が確認された。これは、モノマー濃度の減少に伴うゲルの弾性率の低下により、ヒステリシス摩擦の寄与が大きくなったことに由来するものと推察される。一方、モノマー濃度に依らず、垂直荷重の増加に伴いDNゲルの摩擦係数は減少する傾向を示した。ラマン計測より示されたように、垂直荷重の増加に伴い計測領域におけるアミド結合比率が減少していることが示唆された。アミド結合はモノマーや架橋剤に含まれている結合であり、圧縮時におけるDNゲル骨格のアミド結合比率の減少は、接触領域におけるゲルの骨格形状（分子密度）の変化や未反応モノマー・架橋剤の浸出が考えられる。従って、垂直荷重の増加に伴うDNゲルの摩擦係数の減少は、圧縮状態におけるDNゲルの骨格形状（分子密度）変化による凝着摩擦の抑制もしくはモノマーや架橋剤の浸出による潤滑層の形成に起因するものと推察される。

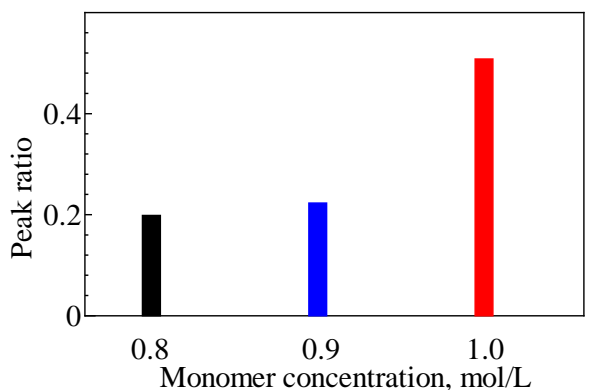
## 5. 結言

DNゲルの摩擦特性と圧縮条件下におけるラマン計測を実施した結果、以下の知見を得た。

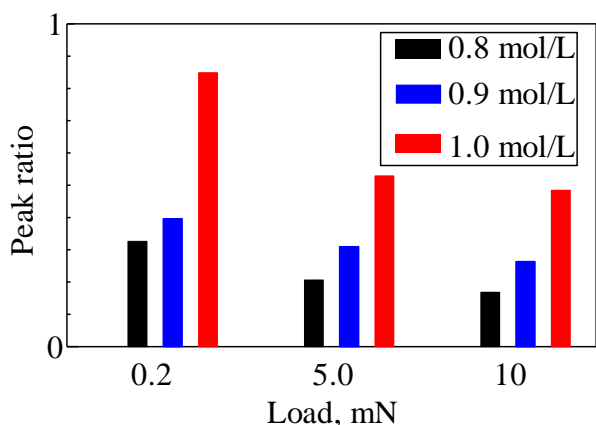
- (1) モノマー濃度の増加により、DNゲルの弾性率は増加し、摩擦係数は減少する。
- (2) 垂直荷重の増加に伴い、ゲル骨格のアミド結合比率は減少する。

## 6. 参考文献

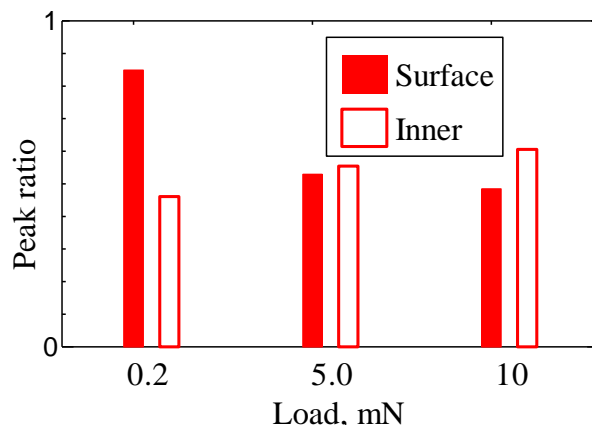
- 1) J. Gong and Y. Osada. Gel friction: A model based on surface repulsion and adsorption. Journal of Chemical Physics (1998), Vol. 109, No. 18, 8062-8068
- 2) Juan Manuel Uruena, Angela A. Pitenis, Ryan M. Nixon, Kyle D. Schulze, Thomas E. Angelini, W. Gregory Sawyer, "Mesh Size control of Polymer Fluctuation Lubrication in Gemini Hydrogels, Biotribology 1-2 (2015) , 24-29
- 3) Ken Nakajima, Hao Liu, Makiko Ito, and So Fujinami, "Development of Quantitative Evaluation Method for Elastic Modulus of Soft-Materials by Atomic Force Microscope (2013)
- 4) Angela. Pitenis, W. Gregory Sawyer, "Lubricity of High Water Content Aqueous Gels" , Tribology Letters (2018)



**Figure 5** Peak intensity ratio  $I_{C-N}/I_{C-C}$  of each DNgel



**Figure 6** Peak ratio of C-N bonding against C-C bonding induced each contact load



**Figure 7** Peak ratio of C-N bonding against C-C bonding on surface and inside (1.0 mol/L)