

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2022

課題番号：18K14285

研究課題名（和文）ソフトな人工関節の創製を目指したハイドロゲルの低摩擦化

研究課題名（英文）Reducing Friction of Hydrogels toward a soft artificial cartilage

研究代表者

八島 慎太郎（Yashima, Shintaro）

九州大学・理学研究院・助教

研究者番号：40768842

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：関節軟骨に半球状の凹み構造が存在することに着目し、生体組織のモデル物質として扱われるハイドロゲルの表面に同様の形状を修飾した。ゲルの摩擦力は条件によっては凹み構造により50%程度に減少することが確認され、さらにその機構を凝着力の測定や界面観察などにより明らかにした。また、ゲルを生体の代替素材として応用するために、摩擦に伴って生じる、摩耗の新たな評価方法を確立した。潤滑液中に存在するゲル由来の高分子を紫外吸収スペクトルで定量化し、摩耗量を評価することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生物の滑らかな運動は関節軟骨の低摩擦性により担保されている。そのメカニズムの解明と応用は多方面で進められており、特にハイドロゲルをモデルとした関節軟骨の摩擦機構解明と、人工関節軟骨のゲルへの置き換えが注目されている。本研究では、ゲルの摩擦と表面形状の関連性について調べた。ゲル表面に軟骨表面に見られる半球状の凹み構造を施し、滑り摩擦が50%程度に低減すること、及びその機構を明らかにした。これはゲルの摩擦制御の新たな手法であるとともに、従来の多くの摩擦低減手法と共存可能である。得られた知見は将来的にハイドロゲルを用いた人工関節に応用され、耐用年数の延長や性能向上に寄与すると考える。

研究成果の概要（英文）：Focusing on the hemispherical dimple structure in articular cartilage, we modified a similar shape on the surface of hydrogel, which is treated as a model material for biological tissues. The friction force of the gel was found to be reduced by about 50% due to the dimple structure under certain conditions, and the mechanism was further clarified by measuring the adhesion force and observing the friction interface. In addition, a new evaluation method for wear caused by friction was established for the application of gel as a substitute material for living bodies. It is now possible to evaluate the amount of wear by quantifying the gel-derived polymers present in the lubricant using ultraviolet absorption spectra.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：ハイドロゲル 摩擦 摩耗 潤滑 ポリビニルアルコール

## 1. 研究開始当初の背景

生物が抵抗なく滑らかに運動することができる理由の一つは、関節軟骨の摩擦が小さいことである。軟骨の摩擦性能は人工物を遥かに凌ぎ、例えば膝関節では数十 MPa もの圧力がかかるが、摩擦係数は  $10^{-3}$  程度を維持することができる。しかし、現在でもそのメカニズムは詳しくわかっておらず、多方面で研究が進められている。その一つが、ハイドロゲル(以下ゲルとする)をモデル物質として関節軟骨の摩擦機構を理解しようとする研究である。関節軟骨は柔軟で水を含んだゲルの状態をとっているため、ゲルはモデルとして相応である。また、現在固体(金属やポリエチレン)が使われている人工関節軟骨を、柔らかく低摩擦なゲルに置き換えるための研究も盛んに行われている。現在の人工関節では摩耗粉による炎症や、ゆるみが生じるために耐用年数が 10 年程度に限られており、日本国内で年間 10 万件以上の臨床応用があることから、人工関節の性能向上への期待は大きい。

本研究ではゲルの摩擦に対する表面形状の効果に着目した。ここでいう表面形状とは  $\mu\text{m}$  ~  $\text{mm}$  オーダーの表面凹凸形状のことを指す。表面形状は摩擦や接触における重要な因子であるが、ゲルについては表面形状について調べられた例が著しく少ない。ゲルの摩擦と表面形状の関係を理解すれば、ゲルの摩擦を制御する新たな方法となることが期待される。

また、関節軟骨の表面にも  $\mu\text{m}$  オーダーの凹みの構造があることがわかっており、低摩擦化に寄与していると推察されるがその機能は明らかにされていない。よって、本研究ではゲルを関節軟骨のモデル物質としてとらえ、ゲルの表面形状と摩擦についての関係を調べる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ゲルの表面形状と滑り摩擦の関係を解明し、最終的には人工関節への応用のためにゲルを低摩擦化する設計指針を得ることである。また、応用展開を見据え、ゲルの摩擦だけでなく、摩擦に伴い必然的に生じる摩耗についても新たに測定方法を開発する。

## 3. 研究の方法

本研究では、上記の目的を達成するために、①制御された表面形状をもつゲルを作製し、②摩擦挙動の評価と③摩耗評価の確立を行った。

### ① パターン鋳型及びパターン形状をもつ PVA ゲルの作製

Hexamethyldisilazane(HMDS)で修飾し接触角を約  $72^\circ$  に制御した板ガラスを水蒸気に暴露させ、半球状の水滴を得た。尚、このとき水蒸気への暴露時間を変化させることで水滴の大きさを変化させた。そこへ Polydimethylsiloxane(PDMS)(SILPOT184、東レ・ダウコーニング)を流し込み硬化させることで、水滴形状を転写した PDMS 鋳型を作製した。Poly(vinyl alcohol)(PVA)を dimethylsulfoxide と水の重量比 3:1 混合溶媒に加熱溶解させ、10 wt% の PVA 溶液を調製した。これを PDMS 鋳型へ流し込み、 $-40^\circ\text{C}$  で約 15 時間冷却することで、表面に半球状の凹みパターン形状をもつ PVA ゲルを作製した。得られたゲルは室温で大量のイオン交換水中に浸漬し、PVA ゲル中の溶媒を水に置換して PVA ハイドロゲル(以下、PVA ゲル)を得た。

### ② 摩擦挙動の評価

粘弾性測定装置 Rheometer(ARES, TA Instruments)を使用して、垂直歪み一定下、水中で回転場における滑り摩擦を測定した。PVA ゲルは直径約 15 mm、厚さ約 2.7 mm の円板状に切り抜き測定サンプルとして使用した。摩擦相手基板にはカバーガラス(C05070 松浪硝子工業)を使用した。基板接触角  $\theta$  を変化させるため、10 wt% HCl aq. に 3 日以上浸漬したもの ( $\theta < 10^\circ$ )、HMDS で修飾したもの ( $\theta \sim 70^\circ$ )、1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane で修飾したもの ( $\theta \sim 110^\circ$ ) の 3 種類を用意した。また、ゲルにガラス基板を接触させ所定荷重を負荷した後、治具を 0.167 mm/s の一定速度で引き上げることで Displacement-Normal Force Curve(Fig. 2(a))を取得し、ゲルと各ガラス基板との間にはたらく凝着仕事  $W_{\text{adh}}$  を調べた。

### ③ 摩耗量の評価

ハイドロゲルは水中において、滑り運動後に膨潤するため、摩耗による表面形状変化や重量変化が保持されず、摩耗解析は困難である。そこで、本研究では滑り運動するゲル本体ではなく、滑り運動後の潤滑液に含まれるポリマー量を評価することに着目した。

滑り運動は上述の手法と同様に Rheometer を用いてゲルを一定の垂直歪みのもと、水中で回転場における滑り摩擦試験を行った。摩擦相手には 1H、1H、2H、2H-perfluorodecyltrichlorosilane で修飾し接触角  $\theta \sim 110^\circ$  に制御したカバーガラス (C050701、松浪硝子工業)、及び粒子ブラスト処理により異なる表面粗さを施した板ガラスを用いた。PVA の未鹸化部 (約 1.5 mol%) が波長 280 nm に特異的な吸収をもつことが示されているため<sup>1</sup>、その吸収強度の値から潤滑液中に存在す

る PVA の量を定量できると考え、紫外可視分光光度計 (V-660 Spectrophotometer JASCO) を用いて、紫外吸収スペクトルを得た。

#### 4. 研究成果

##### 1. PVA ゲル表面のパターンサイズ

Table 1 にサンプル名称とパターン形状の平均サイズを示す。名称の”concave”は、ゲル表面に凹みの形状をもつことを示し、それに続く数字は鋳型作製時の水蒸気への暴露時間(単位:s)を表す。直径と深さはおよそ比例の関係にあり、相似形のパターン形状が得られていることが確認できた。また、表面形状をもたない PVA ゲルは”flat”と呼称する。

##### 2. 摩擦挙動

Fig. 1 に 3 種類の濡れ性の異なるガラス基板に対して測定した PVA ゲルの摩擦応力の速度依存性を示す。パターン形状の有無によらず、基板の親疎水性の違いによって摩擦挙動は大きく変化しており、これは先行研究<sup>3</sup>の結果と同様であることが確かめられた。

剥離試験の結果を Fig. 2 に示す。まず、 $W_{adh}$  は flat よりも concave の方が小さいという結果が得られた。これは表面の凹みによる接触面積の減少を反映していると考えられる。ゲル周辺に水がない(without) 剥離試験ではゲルと基板が十分に接触するため、 $W_{adh}$  はゲル-ガラス間に生じる凝着の強さのみを反映する。一方で、水中(with)の場合にはゲル-水-基板の濡れ性が影響するため、 $W_{adh}$  はゲルと基板との接触のしやすさと凝着の強さの両方を反映していると考えられる。水なし(without)試験では、 $W_{adh}$  は  $\theta \sim 70^\circ$  基板で最大となった。これは、PVA ゲルと水の接触角が約  $60^\circ$  であり、表面エネルギーの観点から最も接触角の近い基板に対して強く凝着したためであると考えられる。また、水中での  $W_{adh}$  は水なしでの  $W_{adh}$  に比べ全ての条件で小さな値を示した。特に、接触角の低い  $\theta < 10^\circ$  基板では界面に水が存在しやすくゲルと基板が接触しにくいため、 $\theta \sim 110^\circ$  基板と比較するとより小さな  $W_{adh}$  を示していることがわかる。

Table 1 Sample names and mean pattern sizes.

Exp. Time [s]	Sample	Diameter [ $\mu\text{m}$ ]	Depth [ $\mu\text{m}$ ]
20	concave20	93 $\pm$ 16	21 $\pm$ 9
60	concave60	190 $\pm$ 35	79 $\pm$ 21
180	concave180	470 $\pm$ 90	220 $\pm$ 51
600	concave600	820 $\pm$ 78	390 $\pm$ 52

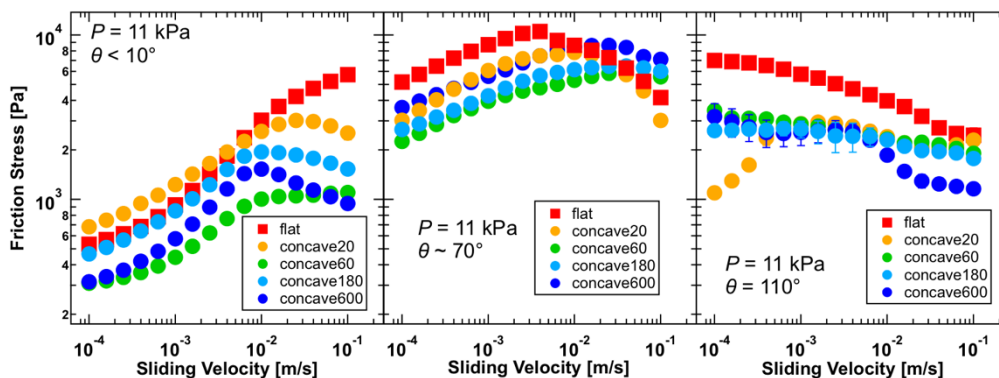


Fig.1 Sliding velocity dependency of friction stress against three kinds of glasses with different hydrophobicity. Contact angles are (a)  $< 10^\circ$ , (b)  $70^\circ$ , and (c)  $110^\circ$ .

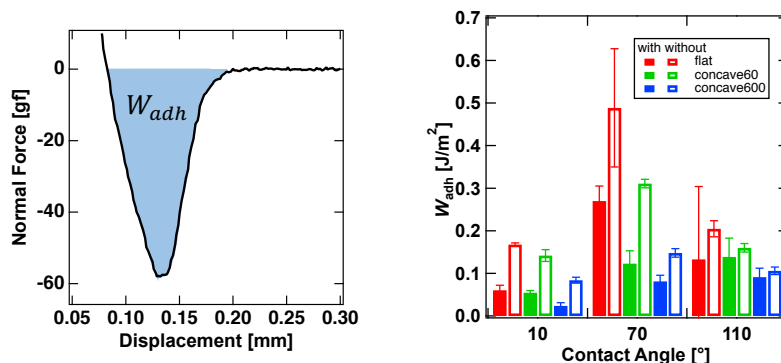


Fig. 2 (a) A representative Displacement-Normal Force curve of the adhesion test. The shaded area was defined as  $W_{adh}$ . (b) Contact angle dependency of  $W_{adh}$  of gel/glass with three different surface geometry. Tests were performed **with** water (closed symbols) and **without** water (open symbols).

以上を踏まえ、改めて凹み形状をもつ PVA ゲルの摩擦挙動について考察する。PVA ゲルの摩擦は、相手基板に吸着した高分子の伸長による弾性項 $\sigma_{el}$ と周辺溶媒の粘性抵抗による粘性項 $\sigma_{vis}$ を足し合わせた吸着モデル<sup>4</sup>で説明される。ここで、concave の表面形状から以下の4つの効果が期待される。

- ① ゲル/基板の接触面積が減少( $\sigma_{el}$ 低下)
- ② 一様に薄い潤滑層の形成が困難( $\sigma_{vis}$ 低下)
- ③ 凹みにトラップした水が界面で潤滑剤として寄与( $\sigma_{el}$ 低下)
- ④ 平坦部のみで接触するため接触圧が大きい( $\sigma_{el}$ 上昇)

$\theta < 10^\circ$  基板ではゲルとガラスの接触は非常に困難であり、かつ接触しても  $Wadh$  は小さいため、摩擦に対してゲルの $\sigma_{el}$ は小さくなり、界面に存在する水由来の $\sigma_{vis}$ が支配的である。concave は②により広い速度に渡って $\sigma_{vis}$ を低減する。従って、特に $\sigma_{vis}$ が支配的である高速域において flat よりも摩擦が低下したと考えられる。 $\theta \sim 70^\circ$  基板ではゲルとガラスの接触のしやすさは中程度だが、一度接触するとその凝着強さは3種類の基板の中で最大である。concave は④により強固に接触しやすく、強い凝着を生じるため①による摩擦低減効果は打ち消されていると考えられる。また、ゲルとガラスが強く接触しているため③の潤滑の寄与も殆どなかったと考えられる。最後に、 $\theta \sim 110^\circ$  基板では最もゲルとガラスが接触しやすいため、実際の接触面積が見かけの接触面積とほぼ等しくなる。そのため、特に低速から中速域の摩擦は接触面積により支配され、摩擦応力はconcaveのゲル表面の平坦部面積の割合と同等の50%程度になる。また、特にパターンサイズが大きいと高速域で③により潤滑状態に移行しやすく、更に摩擦が低減していたと考えられる。以上より、ゲルに表面凹みをもたせることで摩擦力が低下すること、またそれは相手基板の濡れ性によって効果が変わることが示された。関節軟骨でも凹みの構造によって潤滑を促し、摩擦を低減していることが示唆される。

### 3. 摩耗の定量化

PVA ゲルを  $80^\circ\text{C}$  の水中で 30 分以上加熱し、PVA ゲルの水素結合由来の架橋点を切断することで PVA 水溶液とし、その紫外吸収スペクトルを測定した。実験の模式図と紫外スペクトルを Fig.3 に示した。ゲル化させていない PVA の水溶液から得られるスペクトルはゲル由来の PVA 水溶液のスペクトルと一致した。従って、濃度を変えた PVA 水溶液から得られる検量線で、潤滑液の PVA 濃度を定量できることが示された。

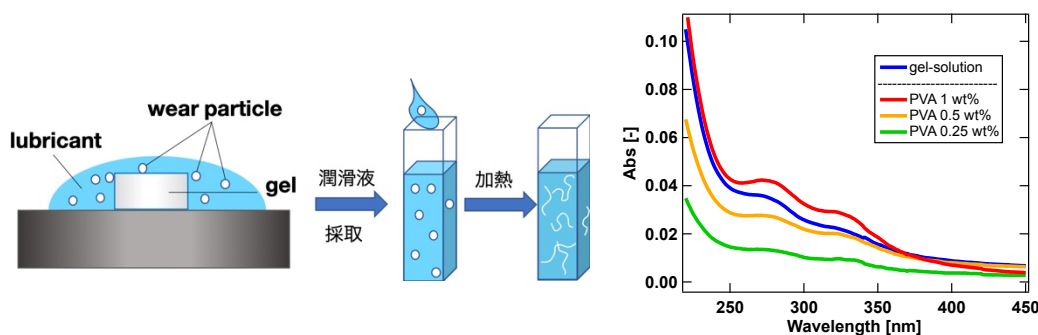


Fig. 3 Schematics of lubricant measurement (left) and UV-vis spectra of PVA solutions. Red, orange, and green: solutions were prepared by dissolving the predefined amount of PVA powder in deionized water. Blue: the solution was prepared by dissolving the PVA gel in deionized water (right).

PVA ゲルを表面粗さつきガラス ( $R_z = 53 \mu\text{m}$ ) 上、一定垂直歪み下で回転滑り運動させ、その滑り時間と摩耗量の関係を Fig.4 に示した。ここで、摩耗量は潤滑液中の PVA 重量とした。滑り距離に応じて摩耗量が増大するという、Archard や Holm によって示された摩耗式に従うことが示され、PVA ゲルの摩耗が本研究の手法により測定できていることが明らかになった。

Fig.5 に基板表面粗さと摩耗率の関係を示した。摩耗率は潤滑液中の PVA 重量を滑り距離で除して算出している。基板表面粗さの増大に伴って摩耗率も大きくなり、またその変化率は徐々に減少していくという挙動が確認された。基板表面粗さが大きくなることで摩耗粒子の体積が大きくなるため、摩耗量が増加するという一般的な金属のアブレシブ摩耗<sup>5</sup>に近い挙動を示していると考えられる。

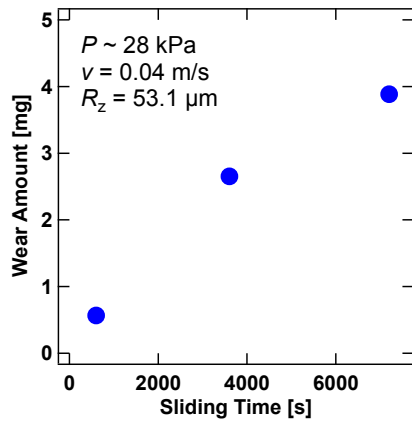


Fig. 4 Sliding time dependency of wear amount of PVA gels which slid against glass substrate with surface roughness ( $R_z = 53 \mu\text{m}$ ).

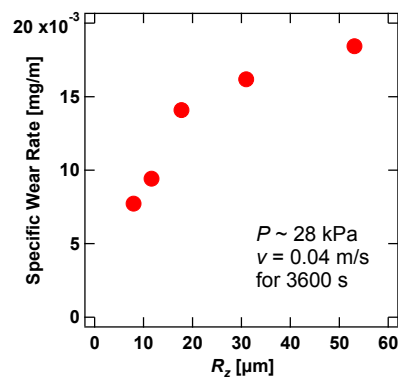


Fig. 5 The specific wear rate of PVA gels against glass substrates with various surface roughness,  $R_z$

#### 参考文献

1. H. C. HAAS, H. HUSEK and L. D. TAYLOR, *J. Polym. Sci. Part A*, 1963, **1**, 1215–1226.
2. T. Tominaga, N. Takedomi, H. Biederman, H. Furukawa, Y. Osada and J. P. Gong, *Soft Matter*, 2008, **4**, 1033.
3. 越智光一, ネットワークポリマー, 2012, **33**, 216–220.
4. J. P. Gong, *Soft Matter*, 2006, **2**, 544.
5. T. Hisakado, *Wear*, 1977, **41**, 179–190.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yashima Shintaro, Hirayama Satoshi, Kurokawa Takayuki, Salez Thomas, Takefuji Haruna, Hong Wei, Gong Jian Ping	4. 巻 15
2. 論文標題 Shearing-induced contact pattern formation in hydrogels sliding in polymer solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 1953 ~ 1959
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/C8SM02428F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 竹藤春菜, 八島慎太郎, 安中雅彦
2. 発表標題 Poly(vinyl alcohol)ゲルの滑り摩擦と表面形状
3. 学会等名 第70会高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹藤春菜, 八島慎太郎, 安中雅彦
2. 発表標題 紫外分光法によるポリビニルアルコールゲルの摩耗解析
3. 学会等名 日本機械学会M&M2021材料力学カンファレンス
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 八島慎太郎, 竹藤春菜, 安中雅彦
2. 発表標題 軟骨表面構造に着想を得たハイドロゲルの滑り摩擦
3. 学会等名 日本機械学会第30回バイオフィロンティア講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 竹藤春菜、八島慎太郎、安中雅彦
2. 発表標題 関節軟骨表面を模したポリビニルアルコールゲルの摩擦と凝着
3. 学会等名 日本機械学会第32回バイオエンジニアリング講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八島慎太郎、竹藤春菜、安中雅彦
2. 発表標題 ポリビニルアルコールゲルの摩耗と摩擦 相手基板表面粗さの効果
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹藤春菜、八島慎太郎、黒川孝幸、グン剣萍、安中雅彦
2. 発表標題 濡れ性の異なる基板に対する表面半球状パターンをもったハイドロゲルの摩擦挙動
3. 学会等名 第67回高分子討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 竹藤春菜、八島慎太郎、黒川孝幸、グン剣萍、安中雅彦
2. 発表標題 表面半球状パターンをもつポリビニルアルコールゲルの滑り摩擦と凝着
3. 学会等名 第30回高分子ゲル研究討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------