

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 9 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656119

研究課題名(和文)人工軟骨使用を目標とする新規積層型ポリビニルアルコールハイドロゲルシートの作成

研究課題名(英文)Creation of new laminated polyvinyl alcohol hydrogel sheet aiming at application of artificial cartilage

研究代表者

岩井 智昭(Iwai, Tomoaki)

金沢大学・機械工学系・講師

研究者番号：30242530

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：リン酸三カルシウム混合量の異なるポリビニルアルコールハイドロゲル(PVA-H)を3層重ねた新規積層化ゲルシートを作成した。各層の厚さは1mmとし、合計厚さが3mmと実際の生体関節の軟骨と同じ厚さとした。このとき、引張および圧縮特性はリン酸三カルシウム混合PVA-Hが無充てんPVA-Hより高くなった。一方、摩擦係数は無充てんPVA-Hが低いことから積層化は有効な手段であることが分かった。また摩耗量を直接測定するためゲル表面にグラファイト薄膜を付着させ、レーザー変位計で表面形状を測定した。その結果、アブレイブ摩耗ではリン酸三カルシウム充てんの効果が見られず、無充てんPVA-Hと同じ摩耗量であった。

研究成果の概要(英文)：A new laminated gel sheet piling up 3 lamellas of polyvinyl alcohol hydrogel (PVA-H) having different concentrations of tricalcium phosphate was created. Each lamella was 1mm in thickness, so that the total thickness of the sheet was 3 mm in accordance with vital cartilage. Both tensile and compressive properties of tricalcium phosphate-filled PVA-H were higher than those of unfilled PVA-H. On the other hand, unfilled PVA-H showed the lower coefficient of friction than the filled PVA-H. It was found that the effective means for achieving high mechanical properties with lower coefficient of friction was lamination. A laser profile meter was used to measure the wear of hydrogel. Thin graphite film was adhered onto the gel sheet to distinguish the gel surface from the water film on the gel surface. As a result, the effect of tricalcium phosphate filler was not clear under abrasive wear condition, while the wear resistance of filled PVA-H was as the same as that of unfilled PVA-H.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：ポリビニルアルコール ハイドロゲル 積層化 リン酸三カルシウム 摩擦 摩耗 人工軟骨

1. 研究開始当初の背景

食生活の欧米化や平均寿命の高齢化等のため、近年関節に疾患をもつ人の割合が増加している。関節は身体を動かす時にしゅう動する部分であるため、その機能不全は生活に大きな影響を及ぼす。関節疾患に対する最終的治療法は、人工関節に置き換える関節全置換術である。現在、人工関節に使用されている材料の組み合わせは、金属と超高密度ポリエチレンおよびセラミックス同士である。金属と超高密度ポリエチレンの組み合わせでは、超高密度ポリエチレンの摩耗により、関節の緩み、また摩耗粉に対する生体反応による骨の破壊が生ずる。また、セラミックス同士の組み合わせでは摩耗はほとんど生じないが、粒子の離脱や応力集中による破損等の危険性がある。

近年、生体親和性の高いポリビニルアルコールハイドロゲル(PVAゲル)を軟骨として用いることが提案されている。PVAゲルは繰返し凍結により作成され、生体軟骨と同じスクイズ膜による流体潤滑の実現が期待されているが、一方、低弾性率と接着性が悪いことが問題とされている。本申請者はPVAゲルのボールオンディスク型の摩擦試験より、その摩擦特性が流体潤滑に近い混合潤滑領域にあることを見出した。そこで、この2つの問題を解決するため、PVAゲルにリン酸三カルシウム(-TCP)を補強材として混練し、無充てんPVAゲルとの積層化を図ること、また、PVAゲル同士の摩擦(ソフトコンタクト)を提案し、新たな人工関節用材料を創出すること目的とする

2. 研究の目的

ポリビニルアルコール(PVA)の凍結-解凍を繰り返すことで生成されるゲルにリン酸三カルシウム(-TCP)を補強材として混練し、無充てんPVAゲルとの積層化を図ること、また、PVAゲル同士の摩擦(ソフトコンタクト)を提案し、低摩擦かつ低摩耗な新たな人工関節用材料を創出すること目的とする。PVAゲルを人工関節に用いるために克服が必要な点は、耐摩耗性と接着性であり、また、摩擦中に流体潤滑を実現することである。そこで、本課題研究期間内に、PVAにリン酸三カルシウム(-TCP)を混合し、接着性の向上させる、無充てんPVAと-TCP充てんPVAの薄層の積層化を実現させ、最適な膜厚さを明らかにすること、およびPVA同士の摩擦を行い、流体潤滑状態での摩耗率の向上を目指す。以上より、新規積層型ポリビニルアルコールハイドロゲルシートの作成を実現することを目指す。

3. 研究の方法

本研究では、PVAハイドロゲルへの-TCPの分散と接着性向上の実現、無充てんPVAハイドロゲルと-TCP分散PVAハイドロゲルの積層化の実現、ソフトコンタクトによる低摩

擦低摩耗化の実現、に分け、それぞれにつき検討を進める。

けん化度98%以上、重合度2000のポリビニルアルコール(PVA)を熱水に攪拌させながら溶解し、PVA溶液を作成する。PVA溶液に-TCPを分散させると、水和反応により-TCPがハイドロキシアパタイト(HA)に変化するが、この反応は温度に依存し高温では早く進む。そこで、PVAを溶解中に-TCPを投入し、HA化させながら均一に攪拌する。この溶液を室温内にて攪拌しつつ十分除冷した後、低温恒温器にて-20以下で12時間凍結させる。内部まで十分凍結した後、同装置の設定温度を5とし、6時間解凍させる。この凍結解凍を1サイクルとし、3サイクルから7サイクルまで行うことで、PVAハイドロゲルを作成する。このとき、-TCP分散量とハイドロゲルの引張特性および圧縮特性の関係を材料試験機にて測定する。

ポリビニルアルコール(PVA)をハイドロゲル化するためには上記のように凍結-解凍を繰り返すことが必要である。また、厚さが均一な薄層を一定の面積で作成するためには、薄い板を取り付け、溶融-TCP充てんポリビニルアルコールを一定厚さで伸ばす必要がある。このとき、基盤上にスペーサーを置き、その間にPVAを伸ばすことで、厚みを自由に変わることができる。一定時間放置後に今度は溶融無充てんポリビニルアルコールを-TCP充てんポリビニルアルコール上に一定厚さで重ねる。このとき、スペーサーを重ねることで、一定厚みの層を所望の枚数分積層することが可能になる。

これを無充てんPVAと重ねることで、積層化し凍結-解凍を繰り返すことでハイドロゲル化させ、積層化PVA-Hを実現できる。この積層化ゲルを用いて引張および圧縮特性およびゲルの接着性を測定するとともに、鋼球およびゲル同士の摩擦による摩擦係数および摩耗量を測定する。

4. 研究成果

リン酸三カルシウム混合量の異なるポリビニルアルコールハイドロゲル(PVA-H)を3層重ねた新規積層化ゲルシートを作成した。各層の厚さは1mmとし、合計の厚さが3mmと実際の生体膝関節の軟骨と同じ厚さとした。積層化ゲルは引張試験等大ひずみを加えても層分離せず、各層は十分に密着していた。このとき、引張および圧縮特性はリン酸三カルシウム混合PVA-Hが無充てんPVA-Hより高くなり、充てんの効果が見られた。このとき、引張の弾性率はリン酸三カルシウムを15wt%混合したPVA-Hで約0.8MPaであり、生体軟骨の約1/10程度まで改善することができた。また圧縮の弾性率は約2MPaであった。このとき、リン酸三カルシウムは作成時の熱のため、針状もハイドロキシアパタイトに変化し、ゲルとの界面は強く付着していた。引

張試験後の試料破断面の電子顕微鏡による観察でも、ハイドロキシアパタイトとPVA-Hの界面に剥離やき裂は見られなかった。一方、摩擦係数は無充てんPVA-Hが低いことから、摩擦面に無充てん層を、下層に充てん層を作成する積層化は有効な手段であることが分かった。このとき、PVA-H同士の摩擦係数は、荷重1.96N、摩擦速度150mm/sのとき、0.015と生体関節の摩擦係数とほぼ同等の値を得ている。

ゲルの接着性を評価するために、チタン合金とゲルを速乾性の接着剤で接着させ、引裂きの試験を行った。その結果、引裂きは接着界面ではなく、ゲルの内部で生じていたことから、本研究で作成したゲルは十分な接着強度を有するものと考えられる。

関節軟骨としての利用を考える上で、材料の摩耗特性を知ることは重要であるが、現在まで、ゲルの摩耗量を直接測定した報告はほとんどない。そこで、摩耗量を直接測定するため、ゲル表面にグラファイト薄膜を付着させ、レーザー変位計で表面形状を測定する手法を開発した。その結果、耐水研摩紙CC#1500によるアプレシブ摩耗では、リン酸三カルシウム充てんの効果が見られず、無充てんPVA-Hと同じ程度の耐摩耗性であることがわかった。また、このとき、摩擦軌道には、摩擦方向と垂直に周期的な鋸刃状の摩耗痕（アブレーションパターン）が見られた。アブレーションパターンは一般的にゴム材料の摩耗時に観察されるものであることから、ゲルの摩耗形態がゴムの摩耗形態と類似することがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1件)

1. Keisuke Asahara, Tomoaki Iwai, and Yutaka Shokaku: Frictional Properties of Polyvinyl Alcohol Hydrogel Blended with Alpha-TCP, Proceedings of the International Conference BALTRIB' 2011, Nov. 17-19, 2011 Kaunas, Lithuania (2011) 269-274. ISSN1822-8801(査読あり)

[学会発表](計 8件)

1. 森 崇人・岩井智昭・正角 豊：ポリビニルアルコールハイドロゲルの摩耗量測定，日本機械学会北陸信越支部学生会 第43回学生員卒業研究発表講演会講演論文集(2014.3.7 富山大学)，0505
2. Tomoaki Iwai, Kanae Yamamoto, Keisuke Asahara, and Yutaka

Shouaku: Mechanical and Frictional Properties of Laminated Alpha-TCP filled Polyvinyl Alcohol Hydrogel, 5 World Tribology Congress WTC 2013, 8-13 September 2013, Torino, 1273.

3. 山本芳苗・岩井智昭・正角 豊：リン酸三カルシウム充てんポリビニルアルコールハイドロゲル積層材料の摩擦特性，日本機械学会北陸信越支部学生会 第42回学生員卒業研究発表講演会講演論文集(2013.3.8 福井市) 0716
4. 朝原圭亮・岩井智昭・正角 豊：PVAハイドロゲルの機械的特性に及ぼす反復凍結回数の影響，日本機械学会北陸信越支部第49期総会・講演会講演論文集(2012)1203.
5. 朝原圭亮・岩井智昭・正角 豊：ポリビニルアルコールハイドロゲル同士の摩擦に及ぼす速度の影響，平成23年度日本生体医工学会北陸支部大会講演論文集(2011) 15-16.
6. Keisuke Asahara, Tomoaki Iwai, and Yutaka Shoukaku: Frictional Property of Polyvinyl Alcohol Hydrogel Blended with α -TCP, Proceeding of the International Tribology Conference, Hiroshima 2011, Oct. 30- Nov. 3, 2011, Hiroshima (2011) P03-11.
7. 朝原圭亮・岩井智昭・正角 豊：ポリビニルアルコールハイドロゲルの摩擦特性，第59回レオロジー討論会講演要旨集(2011) 262-263.
8. 朝原圭亮・岩井智昭・正角 豊： α -TCP混合PVAゲルの摩擦特性，トライボロジー会議予稿集 東京 2011-5 (2011) 181-182

[図書](計 0件)

[産業財産権]
出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：

発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩井 智昭 IWAI TOMOAKI (49)
金沢大学・機械工学系・講師
研究者番号：30242530

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：