

平成 30 年 6 月 23 日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18002

研究課題名(和文) 固液二相性ハイドロゲルの潤滑機構の解明およびその高機能化に関する研究

研究課題名(英文) Elucidation of lubrication mechanism of biphasic hydrogel and improvement of its lubricating function

研究代表者

鎗光 清道 (Yarimitsu, Seido)

首都大学東京・システムデザイン研究科・助教

研究者番号：90723205

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、PVA(ポリビニルアルコール)ハイドロゲルの潤滑機構解明のため、予荷重付与によるPVAハイドロゲルの水分流出が摩擦・摩耗挙動に与える影響を調査した。PVA凍結解凍、キャストドライゲルおよび関節軟骨は予荷重時間の増加とともに摩擦・摩耗が増大したが、PVAハイブリッドゲルは摩擦・摩耗の増大は僅少であり、耐摩耗性に優れたせん断抵抗の低い表面構造を有していることが明らかになった。また、PVAハイブリッドゲルのさらなる耐摩耗性向上を目指し、単層ゲル内でPVA凍結解凍、キャストドライゲルの構造を複合化したハイブリッドゲルを開発し、高接触面圧下でも低摩擦・低摩耗を実現した。

研究成果の概要(英文)：In this study, the influence of pre-loading on tribological behavior of PVA hydrogels and articular cartilage is discussed to elucidating the lubrication mechanism of PVA hydrogels. The increase of pre-loading time at starting frictional motion led to the increase of both friction and wear of PVA-FT gel, PVA-CD gel and articular cartilage. However, PVA-hybrid gel showed low friction with minimum wear regardless of applying pre-load. These results indicated that PVA-hybrid gel has a great potential as an artificial cartilage material. In addition, we developed the PVA-hybrid gel with hybridization method compositing cross-linking network of PVA-FT and CD gels in single layer gel (PVA Hyb-CP gel), and PVA Hyb-CP gel showed the excellent friction and wear properties under high contact pressure condition. These results indicated that this hybridization method is effective to improve the friction and wear properties of PVA-hybrid gel for artificial cartilage.

研究分野：バイオトライボロジー

キーワード：バイオトライボロジー 人工軟骨 ハイドロゲル 固液二相性潤滑 摩擦 摩耗

1. 研究開始当初の背景

ハイドロゲルは高分子の三次元網目構造中に水分を保持したものであり、その柔軟性、含水性および物質吸収性に材料としての特異性・高機能性を有する。これらの特性・機能により、荷重支持材や軸受部材等の工業用途としての応用や、生体の軟骨や半月板の代替材料、ドラッグデリバリーシステムといった医療用途としての応用が試みられている。また、ハイドロゲルはその多くが水から構成されており、環境負荷の少ないエコマテリアルとしても多分野から注目を集めている材料である。ハイドロゲルを機械要素や医療機器における摩擦運動・荷重支持面に使用する場合には、その用途に応じた潤滑性、長期耐久性が求められ、低摩擦ゲルや高強度ゲルの開発をはじめとして、ハイドロゲルの材質改善に関する研究は多く行われている。本研究では、ハイドロゲルの関節軟骨代替材料(人工関節軟骨)としての応用に焦点を当てており、鈴木らはポリビニルアルコール(Poly(vinyl alcohol); PVA)を原料として、PVA凍結解凍ゲル(PVA-FTゲル)とPVAキャストドライゲル(PVA-CDゲル)を積層したPVAハイブリッドゲルを開発した[A. Suzuki et al., Proc. WTC2013 Trino, 2013]。そして、このPVAハイブリッドゲルの製法をもとに、摩擦係数が0.01未満である低摩擦・低摩耗PVAハイブリッドゲルの開発に成功している(鎗光 他, トライボロジー会議 2014 秋盛岡予稿集, 2014, 図1)。このPVAハイブリッドゲルは高い潤滑性を有する粘性的表面構造を持つことが明らかになっており、また2種のゲルの積層化による潤滑性向上効果も指摘されている(S. Yarimitsu et al., Proc. ITC 2015 Tokyo, 2015, T. Murakami et al, Tribology International, 2015)。しかし、PVAハイブリッドゲルの低摩擦・低摩耗メカニズムのみならず、表面およびバルクの構造、力学特性等は解明されておらず、その解明はPVAハイブリッドゲルの軸受材料としての実用化を見越したさらなる極低摩擦・極摩耗化にとっては急務な課題である。

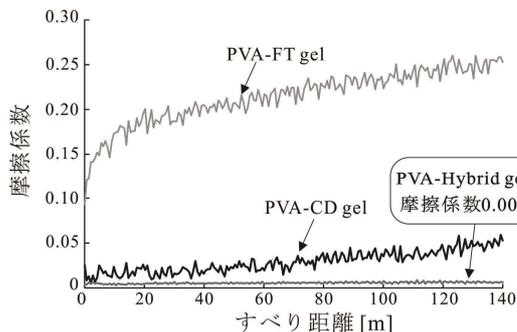


図1 PVAハイブリッドゲルの低摩擦性

本研究にて着目するのは、固体と液体からなる固液二相性材料の有する固液二相性潤滑機構、および表面の親水性高分子が水和層を形成して潤滑へと寄与する表面ゲル水和

潤滑機構である。固液二相性潤滑とは、固液二相性材料に摩擦荷荷が与えられた場合、内部流体の間隙圧が荷重を支持し、固相成分への負荷を軽減することにより摩擦が低減する潤滑機構である。表面ゲル水和潤滑は、最表層の親水性高分子が膨潤して水和層を形成し、荷重支持能の向上および粘性膜潤滑を拡張させて潤滑能を向上させるものである。この2種の潤滑機構は生体関節軟骨が有しており、その優れた潤滑機構へ寄与している。PVAハイドロゲルは、固液二相性材料かつ粘性的表面構造を有する点から、生体関節軟骨と類似の固液二相性潤滑と表面ゲル水和潤滑が機能することにより低摩擦・低摩耗を実現していることが推察される。

2. 研究の目的

本研究は、ハイドロゲルの軸受材料としての実用化を目指し、ハイドロゲルの潤滑機構の解明ならびに軸受材料としての材質改善のための基盤技術構築を目指すものである。二層積層型PVAハイブリッドゲルは、摩擦係数が0.01以下の低摩擦を示し、摩耗も僅少である。しかし、このPVAハイブリッドゲルの優れた潤滑機構は未解明である。本研究では、固液二相性潤滑と表面ゲル水和潤滑に焦点を当て、その機構に基づいた潤滑メカニズムの解明、ならびにさらなる高機能化のための材質改善指針の構築を目指す。

3. 研究の方法

(1) PVAハイドロゲル、生体関節軟骨の透水性評価

固液二相性潤滑および表面ゲル水和潤滑機構においては、水分の保持と流出が重要な要素になるため、PVAハイドロゲルの透水率の実測はその潤滑機構を解明するには必須である。本研究では、透水率測定試験機を用い、PVAハイドロゲルおよび比較材として生体関節軟骨の透水率を測定した。

(2) PVAハイドロゲルの脱水和が摩擦・摩耗挙動に与える影響の調査

PVAハイドロゲルおよび生体関節軟骨のもつ固液二相性潤滑および表面ゲル水和潤滑機構は、バルクおよび表面ゲル層からの水の絞り出しに多大なる影響を受ける。摩擦荷荷開始までに予荷重を与えることにより水分の絞り出しの工程を設け、その予荷重時間と始動摩擦との関連および摩耗挙動への影響を調査した。また、先述の透水性試験による透水率の実測と合わせ、PVAハイドロゲルの潤滑における固液二相性潤滑および表面ゲル水和潤滑能の発現とその維持・喪失メカニズムについて調査した。

(3) PVAハイドロゲルの耐摩耗性の改善

接触面圧が増大した場合には従来の二層積層型ハイブリッドゲルの摩耗が進行する可能性がある。そのため、PVAハイドロゲル

の摩擦・摩耗特性改善は必須であり、従来の PVA 凍結解凍, PVA キャストドライゲルの 2 層積層による複合化ではなく、2 種のゲルの構造を単層ゲル内で複合させたハイブリッドゲルを新規開発した。この新規開発した単層複合型 PVA ハイブリッドゲル(Hyb-CP) および旧来の PVA 凍結解凍(FT)ゲル, PVA キャストドライゲル(CD) 二相積層型 PVA ハイブリッドゲル(Hyb-LM)の摩擦・摩耗特性を評価した。

4. 研究成果

(1) PVA ハイドロゲル, 生体関節軟骨の透水性評価

PVA ハイドロゲルおよび関節軟骨の透水率を図 2 に示す。FT ゲルは他の材料よりも高い透水率を示し、CD ゲルが最も透水率が低くハイブリッドゲルは CD ゲルよりは高値を示した。関節軟骨は透水率の部位依存性が高いが、CD ゲルとハイブリッドゲルの間の値を示す傾向が見られた。これにより、PVA ハイドロゲルのうち FT ゲル以外の透水率は関節軟骨と同等であることが分かった。

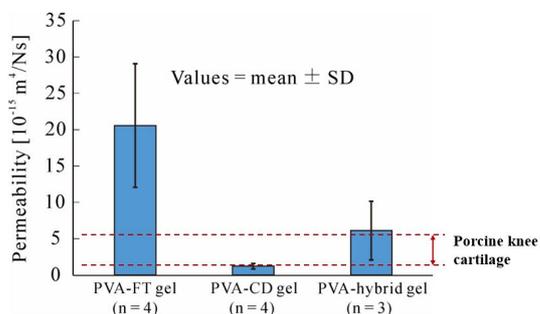


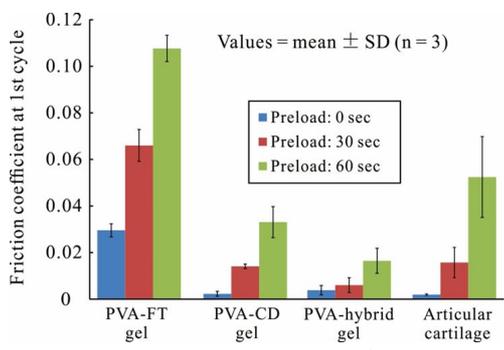
図 2 PVA ハイドロゲルおよび関節軟骨の透水率

(2) PVA ハイドロゲルの脱水和が摩擦・摩耗挙動に与える影響の調査

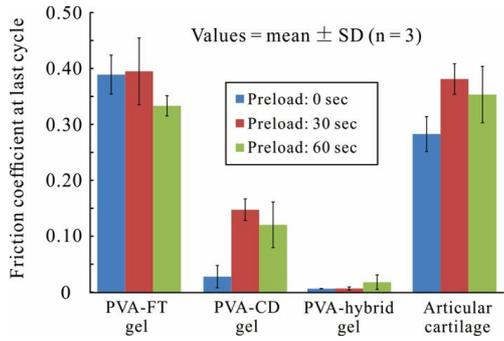
摩擦試験時の 1 サイクル目および 2,000 サイクル目の摩擦係数をそれぞれ図 3(a), (b) に示す。3 種の PVA ハイドロゲルおよび関節軟骨の全てにおいて、予荷重時間の増加に伴い 1 サイクル目の摩擦の増加傾向がみられるが、予荷重時間 60 秒の場合ではハイブリッドゲルが最も低摩擦を示した。また、最終サイクル時の摩擦係数を比較すると、FT ゲルおよび関節軟骨は 1 サイクル時と比較して顕著に摩擦係数が増加し、0.3~0.4 の高い摩擦係数を示した。CD ゲルは予荷重時間が 0 秒の場合は最終サイクル時においても摩擦係数 0.03 程度の低摩擦を示したが、予荷重時間の増加に伴い摩擦係数は 3~4 倍に増加した。ハイブリッドゲルは予荷重時間 60 秒の場合に最終サイクル時の摩擦係数の増加がみられたが、0.02 以下の低摩擦を維持した。FT ゲル, CD ゲルおよび関節軟骨は、予荷重時間の増加に伴い非侵襲時の表面構造が消失し、摩耗が進行していることが確認された一方、ハイ

ブリッドゲルは予荷重時間が増加した場合においても顕著な摩耗の痕跡は観察されなかった。

予荷重時間の増加に伴い、PVA ハイドロゲルおよび関節軟骨の内部流体は流出するが、これにより二相性潤滑能が低下することが懸念される。FT ゲル, CD ゲル, 関節軟骨は予荷重時間の増加に伴い初期および定常時摩擦が顕著に増加したが、ハイブリッドゲルは低摩擦を維持し摩耗も僅少であり、ハイブリッドゲルが長期立位後からの始動時にも低摩擦・低摩耗を維持できる可能性が示唆された。先述の透水性測定の結果を考慮すると、ハイブリッドゲルは水の通りやすさは関節軟骨と同等であり、これは二相性潤滑機構の観点からはハイブリッドゲルは関節軟骨や CD ゲルに対して優位性を持たないことを示すと考えられる。しかし、ハイブリッドゲルは予荷重が付与された場合にも低摩擦・低摩耗を維持可能であるということは、ハイブリッドゲル表面はせん断抵抗が低く且つ耐摩耗性に優れた特異的構造を有していることが示唆された。



(a) 1 サイクル時



(b) 2,000 サイクル時

図 3 PVA ハイドロゲルおよび関節軟骨の摩擦係数

(3) PVA ハイドロゲルの耐摩耗性の改善

摩擦試験中の摩擦係数の挙動を図 4 に示す。FT ゲル, CD ゲルはすべり距離の増加とともに摩擦係数が増加し、摩擦係数 0.25 を超えた。Hyb-LM ゲルは初期摩擦は低いもののすべり距離の増加とともに摩擦係数が 0.12 程度まで増加した。Hyb-CP ゲルについては、Hyb-CP_U(ゲル作製時に大気に接触していた面)は摩擦係数が 0.2 程度まで増加したものの、

Hyb-CP_B(ゲル作製時にキャスト型に接触していた面)は摩擦係数の増加が抑制され、すべり距離 100 m 時においても摩擦係数 0.025 の低摩擦を維持した。最も高摩擦を示した FT ゲル、CD ゲルは摩擦の進行により非侵襲時の構造が失われていた。Hyb-LM ゲルについては、摩擦の進行とともに擦過痕および表面の平坦化が確認された。Hyb-CP ゲルについては、Hyb-CP_U では重度の摩擦が確認され、Hyb-CP_B では摩擦の進行はみられるものの非侵襲時の樹枝状表面構造が試験後においても確認可能であり、FT ゲルと CD ゲル複合化により摩擦が低減されると考えられる。

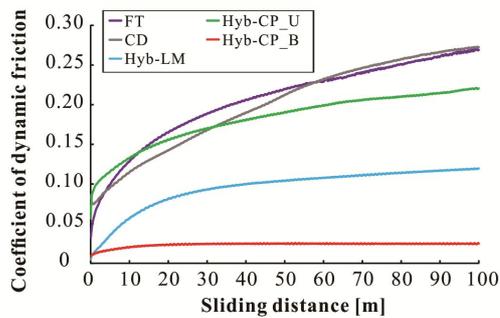


図 4 PVA ハイドロゲルの摩擦係数挙動

図 5 に高接触面圧時(> 1.0 MPa)の動摩擦係数の推移を示す。Hyb-LM ゲルが最も低摩擦を示し、0.005 程度となった。Hyb-CP ゲルは Hyb-LM ゲルよりは高い摩擦を示すものの、0.02 程度で推移した。FT、CD ゲルは前述の両ハイブリッドゲルよりも高摩擦を示し、動摩擦係数はそれぞれ 0.06、0.10 を上回った。FT ゲルは、非侵襲表面構造が一部残存しているものの、擦過痕と表面の脱落痕が観察された。CD ゲルは試験後には非侵襲表面が残存しておらず、微細な擦過痕が多く観察された。Hyb-LM は非侵襲表面構造が一部残存しているものの、擦過痕と摩擦が原因と考えら

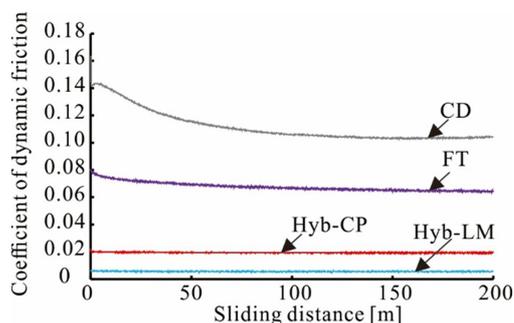


図 5 高接触面圧下における PVA ハイドロゲルの摩擦挙動

れる平坦化が見られた。Hyb-CP ゲルは薄い擦過痕は観察されるものの非侵襲表面の特

徴である樹状構造が多く残存していた。

Hyb-CP ゲルは Hyb-LM ゲルよりは高い摩擦を示すものの、耐摩耗性に優れる可能性が示唆された。FT ゲルは不均質な微結晶構造分布を持つ一方、CD ゲルは均質性の高い微結晶構造分布を持つとされるが、Hyb-CP ゲルは FT ゲルの不均質ネットワーク構造間を CD ゲルの均質ネットワーク構造が強化する形となり、耐摩耗性が向上したと考えられる。

この単層複合化の手法は、二層積層型と比較し含水率をほぼ変化させることなく(口頭発表(次章学会発表⑩)にて公表、文献未公表)耐摩耗性を向上させており、これは固液二相性潤滑能を低下させることなく機械的強度、耐摩耗性を向上させることが可能であることを示唆しており、人工関節軟骨の開発には有用であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

Teruo Murakami, Seido Yarimitsu, Nobuo Sakai, Kazuhiro Nakashima, Tetsuo Yamaguchi, Yoshinori Sawae, Atsushi Suzuki, Importance of adaptive multimode lubrication mechanism in natural synovial joints, *Tribology International*, 査読有り, Vol.113, 2017, 306-315

Teruo Murakami, Seido Yarimitsu, Nobuo Sakai, Kazuhiro Nakashima, Tetsuo Yamaguchi, Yoshinori Sawae, Atsushi Suzuki, Superior lubrication mechanism in poly(vinyl alcohol) hybrid gel as artificial cartilage, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 査読有り, Vol.231, Issue 9, 2017, 1160-1170

鎗光清道, 橋本直哉, 吉田慎之佑, 森下聡, 藤江裕道, 関節軟骨の潤滑における予荷重の影響と関節液による潤滑効果, *臨床バイオメカニクス*, 査読有り, Vol.38, 235-240, 2017 年 10 月

[学会発表](計 12 件)

Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Improvement of Tribological Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Hybrid Gel, *The 10th International Biotribology Forum*, Kumamoto, Japan, 2018.03.16-17

Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Influence of Surface Morphology on Friction and Wear Properties of Poly(vinyl alcohol) Cast-Drying Gel, 第 6 回バイオメカニクス研究センター & エレクトロニクス実装学会九州支部合同研究会, 福岡市, 2018 年 3 月 1 日

鎗光清道, 村上輝夫, 鈴木淳史, 人工関節軟骨候補材料ポリビニルアルコールハイブリッドゲルの低摩耗化, *トライボロジー会議 2017 秋*, 高松, 高松市, 2017 年 11 月 15-17 日

Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Influence of Surface Morphology on Tribological Properties of Poly(vinyl alcohol) Cast-Drying Gel, Japan-Taiwan International Tribology Symposium, Amami, Japan, 2017.10.13-16

Seido Yarimitsu, Naoya Hashimoto, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Hiromichi Fujie, Superior Tribological Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Hybrid Gel as Artificial Articular Cartilage, Biosurface and Biotribology Chengdu 2017, Chengdu, China, 2017.9.23-24

Seido Yarimitsu, Naoya Hashimoto, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Hiromichi Fujie, Influence of Dehydration by Pre-loading on Tribological Property of Hydrogel Artificial Cartilage and Articular Cartilage, 6th World Tribology Conference, Beijing, China, 2018.9.17-22

Seido Yarimitsu, Saori Sasaki, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Development of Poly(vinyl alcohol) Hybrid Gel as Artificial Articular Cartilage Material, Japan-Korea International Symposium on Material Science and Technology, Osaka, Japan, 2017.8.24-26

Seido Yarimitsu, Naoya Hashimoto, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Hiromichi Fujie, Influence of pre-loading on tribological property of natural and artificial articular cartilage, バイオメカニクス研究センター & エレクトロニクス実装学会九州支部合同研究会, 福岡市, 2017年3月3日

鎗光清道, 橋本直哉, 村上輝夫, 鈴木淳史, 藤江裕道, 予荷重条件がハイドロゲル人工軟骨および生体軟骨の潤滑特性に及ぼす影響, トライボロジー会議 2016秋 新潟市, 2016年10月12-14日

鎗光清道, 橋本直哉, 吉田慎之佑, 森下聡, 藤江裕道, 関節軟骨の潤滑における予荷重の影響と関節液による潤滑効果, 第43回日本臨床バイオメカニクス学会, 札幌市, 2016年10月8-9日

Seido Yarimitsu, Naoya Hashimoto, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Hiromichi Fujie, Influence of preloading on lubrication property of biphasic artificial hydrogel cartilage, 3rd International Conference on BioTribology, London, 2016.9.11-14

Seido Yarimitsu, Saori Sasaki, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki, Development of Hydrogel Artificial Cartilage Materials for Joint Prosthesis, APA International Conference on Advanced Polymers, Biomaterials, Bioengineering & Nano Drug Delivery, Mauritius, 2016.9.05-07.

(1) 研究代表者

鎗光 清道 (YARIMITSU, Seido)

首都大学東京・大学院システムデザイン研究科・助教

研究者番号：90723205