

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03911

研究課題名(和文)水和構造と表面微細構造の制御によるハイドロゲルの低摩擦・低摩耗化

研究課題名(英文)Friction and wear reduction of hydrogels by controlling hydration structure and surface microstructure

研究代表者

鎗光 清道 (Yarimitsu, Seido)

東京都立大学・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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：PVA凍結解凍ゲルおよびキャストドライゲルの構造を単一層内で複合化させ、低透水性かつ特異的表面潤滑層を有するコンポジット型ハイブリッドゲルを開発し、その摩擦特性が摩擦速度、荷重に依存せず、極めて低い摩擦係数を示すこと明らかにした。  
PVAキャストドライゲルおよびコンポジット型ハイブリッドゲルの表面に、微小な凹凸を付与したところ、水潤滑下では初期摩擦の大幅な低減、そしてヒアルロン酸水溶液潤滑下では、初期摩擦のみでなく定常摩擦域においても摩擦係数が顕著に低減し、摩耗も僅少であった。  
これらにより、PVAハイドロゲルの水和構造および表面微細構造の制御により低摩擦・低摩耗化が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、PVAハイドロゲルの水和構造と表面微細構造の制御による低摩擦・低摩耗化を目指したものである。ハイドロゲルを関節軟骨代替材料や機械要素の摺動面材料として応用するための研究は多く行われているが、本研究はその実用化において重要であるハイドロゲルの低摩擦・低摩耗化をゲルの架橋形成時の温湿度制御および表面への微細な凹凸の付与により実現している点で新規性があり、今後のハイドロゲルの摺動面材料としての応用に際しては重要な知見となるものである。

研究成果の概要(英文)：By hybridization of the structures of PVA freezing-thawing gels and cast-drying gels in a single layer, we obtained composite-type hybrid gels with low hydraulic permeability and surface lubricating hydration layers were developed. It was found that the frictional properties of the hybrid gels were independent of the friction speed and applied load dependence, and showed an extremely low friction coefficient. When microscopic bumps structure is given to the surfaces of PVA cast-drying gels and composite-type hybrid gels, the initial friction was significantly reduced under water lubrication, and the friction coefficient was significantly reduced not only in the initial friction but also in the steady-state friction with minimal wear under the condition lubricated by hyaluronic acid solution. These results indicate that friction and wear can be reduced by controlling the hydration structure and surface microstructure of PVA hydrogel.

研究分野：トライボロジー、バイオメカニクス

キーワード：ハイドロゲル 低摩擦 低摩耗 水和構造 表面微細構造 人工軟骨

## 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ており、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、軸受部材等の工業用途としての応用や、生体の関節軟骨や半月板の代替材料、生体組織再生における足場材や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。

ハイドロゲルを機械用軸受やシール材料、人工関節摩擦面材料、関節軟骨代替用材料等の摩擦面材料として応用するための研究は多く行われているが、いずれのハイドロゲルもいまだ摩擦面材料としては実用化には至っていない。

摩擦面材料としてのハイドロゲルを材質改善するためには、ハイドロゲル特有の潤滑機構に着目する必要がある。ハイドロゲルの優れた潤滑機構として主に提唱されているものは「二相性潤滑」と「水和潤滑」の二者である。二相性潤滑に着目した場合、ハイドロゲルの摩擦特性を向上させるには高含水率を維持し且つ内部の水が外荷重作用時に流出しにくい構造が必要となる。水和潤滑に着目した場合、摩擦界面における水和構造の形成のために親水性高分子を表面に担持させる必要がある。すなわち、これらの潤滑機構を活用するには、ハイドロゲルの内部および摩擦界面にいかにして「水」を保持させるか、いわゆる水和構造の制御が重要になる。しかし、機械軸受やシール材の実使用環境ではハイドロゲルは荷重を同一接触面で支持し続けることになり、ハイドロゲルから水が絞り出されやすく、先述の潤滑機構の維持が困難になる。一方、関節運動面のインプラント材料として用いる場合は、摩擦相手面との接触領域は運動状態によって変化し、また荷重変動が起こるのみでなく完全に荷重が除荷される状態も多々発生する。これは、負荷により絞り出されたハイドロゲル内部の水が再び内部に戻る機会が多いことを意味するため、二相性潤滑や水和潤滑が機能しやすい環境である。よって、ハイドロゲルの適用先により活用可能な潤滑機構は異なるため、それに応じたハイドロゲルの設計指針が必要となるが、この点については十分に示されていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、ハイドロゲルの摩擦運動面材料としての応用をめざし、その二相性潤滑、水和潤滑機能を最大限発現可能なハイドロゲルの創製を目指す。「ゲルの微結晶構造制御による水分流出抑制」、「摩擦界面への水和構造付与」に加え、ハイドロゲル表面に微細構造(凹凸)を付与し、二相性潤滑、水和潤滑能の向上を目指すものである。摩擦面の微細構造は、流体圧力の増大や潤滑液の供給源として機能することが指摘されているが、本研究では「摩擦面の微細な凹凸に閉じ込められた潤滑液による圧力がハイドロゲルや表面水和層からの水の流出を抑制する」効果を新たなターゲットとする。微細凹凸部の潤滑液閉じ込め箇所における圧力発生はハイドロゲルからの水の流出を抑制し、水和潤滑や二相性潤滑をより補強することが期待される。本観点からのハイドロゲルの摩擦界面設計例は無く、本研究は上記観点から低摩擦・低摩耗ハイドロゲルの創製を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) ゲルの微結晶構造、表面水和構造の制御による低摩擦・低摩耗化

CP ゲルの原料には、重合度約 1700、ケン化度 98.0~99.0 mol% の PVA を用いた。CP ゲルの作製では、まず 15 mass% PVA 水溶液 30 g を直径 90 mm ポリスチレンシャーレに流し込み、-20°C で 8 時間凍結、4°C で 16 時間解凍を 1 回行い、その後 60°C、80%RH 環境下乾燥を行った。

が、乾燥時間は 6, 12, 24 時間の 3 条件を設定した。そして、再度 -20°C で 8 時間凍結、4°C で 16 時間解凍を 1 回行い、8°C、50%RH 環境下で乾燥させた後、純水中で膨潤させることにより CP ゲルを得た(試料名: CP06, CP12, CP24)。作製したゲルに対し、図 1 の摩擦形態にて摩擦特性評価を行った。摩擦相手材としてはアルミナ球(φ 26 mm, Ra ≤ 0.01 μm)を用いた。荷重は 9.8 N とした。摩擦速度は 50 mm/s とし、往復動ストローク 25 mm にて 2,000 サイクル(総摩擦距離 100 m)摩擦した。潤滑液には純水を用い、試験は全て室温(25 ± 1°C)にて行った。

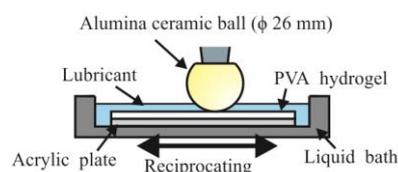


図 1 往復動摩擦試験概要

### (2) ゲルの摩擦の速度、荷重依存性の検討

本件等では、PVA 凍結乾燥ゲル(FT ゲル)、PVA キャストドライゲル(CD ゲル)、FT ゲルと CD ゲルを積層した二層積層型 PVA ハイドロゲル(LM ゲル)、FT ゲルと CD ゲルの構造を単層ゲル内にて複合化した単層複合型 PVA ハイドロゲル(CP ゲル)を用いた。PVA ハイドロゲルの原料には、重合度約 1700、ケン化度 98.0~99.0 mol% の PVA を用いた。FT ゲルは、15 mass% PVA 水溶液をアクリル製の型に流し込み、-4°C で 8 時間凍結、20°C で 16 時間解凍の工程を 4 回繰り返す。

作製した。CDゲルは、15 mass%PVA 水溶液 30 g を直径 90 mm のポリスチレンシャーレに流し込み、温湿度制御環境試験機(SH-242, エスペック)内で 8°C, 50%RH(試料名: CD-LTゲル)もしくは 60°C, 80%RH(試料名: CD-HTゲル)の環境で乾燥させ、乾燥フィルムを3日以上純水中で膨潤させることにより作製した。LMゲルは、まず 15 mass%PVA 水溶液 15 g を直径 90 mm ポリスチレンシャーレに流し込み、-20°C で8時間凍結、4°C で16時間解凍を4サイクル繰り返し、FT層を作製した。その後、FTゲル上に 15 mass%PVA 水溶液 15 g をキャストし、温湿度制御環境試験機内にて、8°C, 50%RHの環境で7日間乾燥後に 20°C, 40%RH に庫内環境を変化させる多段階乾燥法を用い、LMゲルを作製した。CPゲルは、先述(1)の検討にて作製した CP12ゲルを使用した。

作製したゲルに対し、図1の摩擦形態にて摩擦特性評価を行った。摩擦相手材としてはアルミナ球( $\phi$  26 mm,  $Ra \leq 0.01 \mu\text{m}$ )を用いた。荷重は 0.98~24.5 N, 摩擦速度は 1~50 mm/s とし、往復動ストローク 25 mm にて 50 サイクル摩擦した。動摩擦係数は、摩擦試験の最終 5 サイクル分の平均値を算出した。潤滑液には純水を用い、試験は全て室温( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )にて行った。

### (3) ゲル表面への微細な凹凸構造の付与による低摩擦・低摩擦化

本検討では、先述(2)で使用した CD-HTゲルを基本材料として用いた。ゲルの表面形状を変化させるために、ポリスチレンディッシュ(直径: 90mm)の底に平均孔径 15, 30, 155  $\mu\text{m}$  の多孔質ポリエチレンプレートを設置し、その上で CD-HTゲルを作製した後、多孔質プレートからゲルを剥離し、多孔質体からの転写により表面微細構造を付与したゲルを作製した(CD-15, CD-30, CD-155ゲル)。また、比較対照として、多孔質体からの凹凸形状の転写を行わないゲルも作製した(CD-N)。

作製したゲルに対し、図1の摩擦形態にて摩擦特性評価を行った。摩擦相手材としてはアルミナ球( $\phi$  26 mm,  $Ra \leq 0.01 \mu\text{m}$ )を用いた。荷重は 9.8 N, 摩擦速度は 50 mm/s とし、往復動ストローク 25 mm にて総摩擦距離 100 m 摩擦した。潤滑液には純水およびヒアルロン酸ナトリウム 0.5 mass% 水溶液を用い、試験は全て室温( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ )にて行った。

## 4. 研究成果

### (1) ゲルの微結晶構造、表面水和構造の制御による低摩擦・低摩擦化

各ゲルの 30%圧縮応力および含水率は、60°C, 80%RH 環境下での乾燥時間が増加すると微結晶の成長により 30%圧縮応力は増加する一方、含水率は低下した(図2)。また、CP06 および CP は関節軟骨と同等の含水率および透水性を有した。

動摩擦係数は、60°C, 80%RH 環境下での乾燥時間の増加とともに増加する傾向が見られるが、CP06, CP12 の動摩擦係数は水潤滑下で 0.01 程度と低く、摩擦も僅少であった。CP24 は他のゲルと比較して著しく動摩擦係数が増大するとともに重度の摩擦が生じた(図3)。

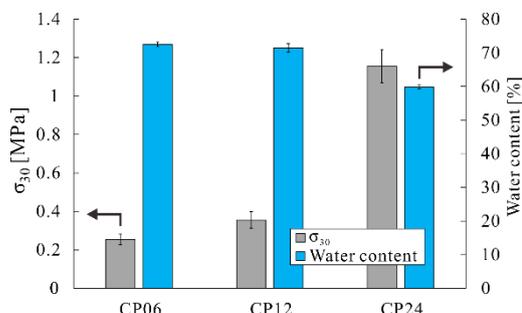


図2 30%圧縮応力と含水率

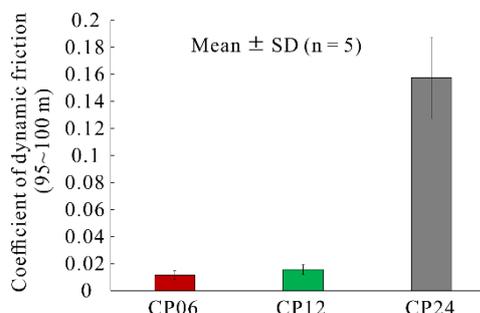


図3 動摩擦係数

### (2) ゲルの摩擦の速度、荷重依存性の検討

図4に各ゲルの動摩擦係数と摩擦速度の関係を示す。FTゲルとCD-HTゲルの摩擦は速度依存性を示し、摩擦速度の増加とともに動摩擦係数は低下したが、動摩擦係数は 0.1~0.35 となり高い摩擦を示した。LMゲルおよびCD-LTゲルは統計的には速度依存性を示さず、いずれの速度域においても摩擦係数 0.005 程度の極めて低い摩擦を示した。これまでの研究において、CD-LT および LMゲルよりも耐摩擦性が優れることがわかっている CPゲルは、CD-LT, LMゲルよりも高い摩擦を示したものの、統計的には速度依存性を示さず、0.01~0.02 の低い摩擦を示した。

図5に各ゲルの動摩擦係数と荷重の関係を示す。FTゲルにおいてのみ動摩擦係数の荷重依存性が見られ、その他のゲルについては荷重に依存せず0.01程度の極めて低い動摩擦係数を示した。

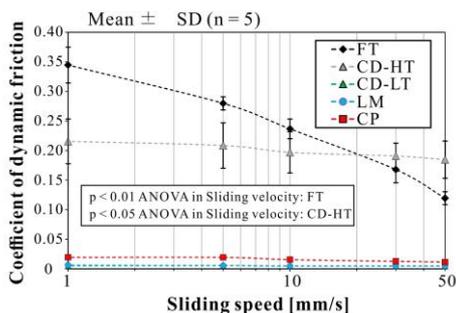


図4 動摩擦係数の摩擦速度依存性

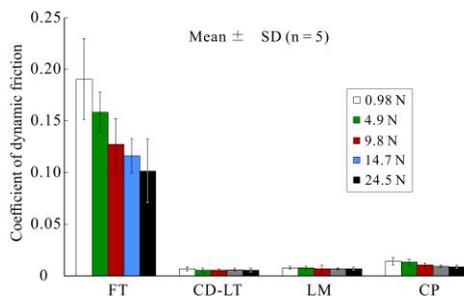


図5 動摩擦係数の荷重依存性

### (3) ゲル表面への微細な凹凸構造の付与による低摩擦・低摩擦化

水潤滑下およびヒアルロン酸水溶液潤滑下の動摩擦係数をそれぞれ図6, 7に示す。水潤滑下ではゲル表面への凹凸の付与により摩擦開始後初期の動摩擦係数が顕著に低下したが、摩擦距離の増大により摩擦が進行しその効果は消失した。しかし、ヒアルロン酸水溶液を潤滑液として用いた場合には、表面に凹凸を付与したゲルは定常摩擦域においても摩擦係数の低減効果が持続し、通常のCDゲルと比較して50%程度摩擦係数が低下した。さらに摩擦も僅少であった。これは、凹凸部にトラップされた高粘度溶液が潤滑作用をもたらしていると考えられ、生体の関節液のような高粘度溶液での潤滑下ではPVAヒドロゲル表面への微細な凹凸の付与はトライボロジー特性の向上に有用であることが示された。

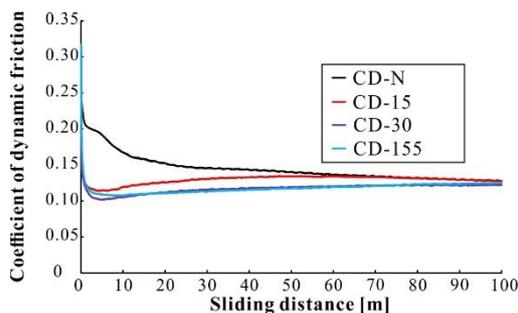


図6 水潤滑下での動摩擦係数

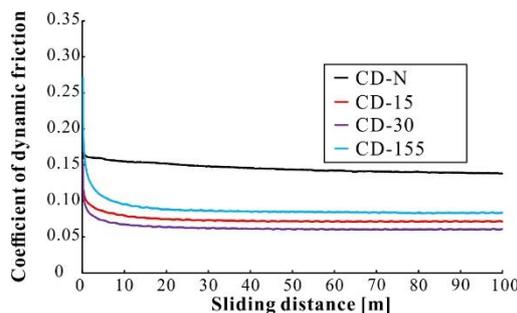


図7 ヒアルロン酸水溶液潤滑下での動摩擦係数

本研究は、PVAヒドロゲルの水和構造と表面微細構造の制御による低摩擦・低摩擦化を目指したものである。ヒドロゲルを関節軟骨代替材料や機械要素の摺動面材料として応用するための研究は多く行われているが、本研究はその実用化において重要であるヒドロゲルの低摩擦・低摩擦化をゲルの架橋形成時の温湿度制御および表面への微細な凹凸の付与により実現している点で新規性があり、今後のヒドロゲルの摺動面材料としての応用に際しては重要な知見となるものである。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nobuo Sakai, Seido Yarimitsu, Yoshinori Sawae, Mochimitsu Komori, Teruo Murakami	4. 巻 5
2. 論文標題 Fibre-reinforcement of PVA hydrogel to promote biphasic lubrication mechanism	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biosurface and Biotribology	6. 最初と最後の頁 13-19
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1049/bsbt.2018.0031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 三浦慎吾, 鎗光清道, 藤江裕道, 佐々木信也	4. 巻 40
2. 論文標題 関節軟骨水和層の構造と潤滑特性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 臨床バイオメカニクス	6. 最初と最後の頁 259-264
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 仲澤彰太, 鎗光清道, 藤江裕道	4. 巻 40
2. 論文標題 半月板の組織構造と力学特性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 臨床バイオメカニクス	6. 最初と最後の頁 67-72
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 高橋達也, 鎗光清道, 藤江裕道	4. 巻 41
2. 論文標題 関節軟骨のコラーゲン線維構造の変化が力学特性に及ぼす影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 臨床バイオメカニクス	6. 最初と最後の頁 299-304
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 Teruo Murakami , Nobuo Sakai , Seido Yarimitsu , Kazuhiro Nakashima , Tetsuo Yamaguchi , Yoshinori Sawae , Atsushi Suzuki	4. 巻 26
2. 論文標題 Evaluation of influence of changes in permeability with aging on friction and biphasic behaviors of artificial hydrogel cartilage	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Biotribology	6. 最初と最後の頁 100178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.biotri.2021.10017	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 -

1. 著者名 鎗光清道	4. 巻 57(3)
2. 論文標題 人工軟骨および再生軟骨の表面潤滑機能	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 材料の科学と工学	6. 最初と最後の頁 14-17
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

〔学会発表〕 計14件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 鎗光 清道
2. 発表標題 ハイドロゲル人工関節軟骨の開発とその将来展望
3. 学会等名 第41回テクニスト研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki
2. 発表標題 Influence of contact load on tribological behavior of poly(vinyl alcohol) hydrogels as artificial cartilage material
3. 学会等名 46th Leeds-Lyon Symposium on Tribology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seido Yarimitsu, Kei Ito, Hiromichi Fujie
2. 発表標題 Influence of Collagen Fibril Orientation on the Friction Property of Articular Cartilage
3. 学会等名 The 11th International Biotribology Forum
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Teruo Murakami, Seido Yarimitsu, Kazuhiro Nakashima, Nobuo Sakai, Saori Sasaki, Yoshinori Sawae, Atsushi Suzuki
2. 発表標題 Influence of Loading Condition on Frictional Behavior of Poly(Vinyl Alcohol) Hybrid Gel as Artificial Cartilage
3. 学会等名 The 11th International Biotribology Forum
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki
2. 発表標題 Influence of Sliding Condition on Tribological Property of PVA Hydrogels
3. 学会等名 International Tribology Conference 2019 Sendai
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki
2. 発表標題 Superior Tribological Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels as Artificial Articular Cartilage
3. 学会等名 International Tribology Conference 2019 Sendai (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seido Yarimitsu, Kei Ito, Tatsuya Takahashi, Hiromichi Fujie
2. 発表標題 Effect of Collagen Fiber Orientation on Friction Property of Articular Cartilage
3. 学会等名 3rd Czech-Japan Tribology Workshop (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki
2. 発表標題 Sliding Condition Dependency of Friction Property of PVA Hydrogels
3. 学会等名 International Conference on BioSensors, BioElectronics, BioMedical Devices, BioMEMS/NEMS & Applications 2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鎗光清道、村上輝夫、鈴木敦史
2. 発表標題 高接触面圧下におけるポリビニルアルコールハイブリッドゲルの摩擦・摩耗特性評価
3. 学会等名 トライボロジー会議2018春 東京
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鎗光清道
2. 発表標題 人工関節軟骨用PVAハイドロゲルの開発と高機能化
3. 学会等名 日本ゴム協会第114回トライボロジー研究分科会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki
2. 発表標題 Development of Poly(Vinyl Alcohol) Hybrid Gel as Artificial Cartilage Material with Low Friction and Wear
3. 学会等名 4th International Conference on BioTribology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鎗光清道、村上輝夫、鈴木敦史
2. 発表標題 PVAハイブリッドゲルの摩擦の速度依存性
3. 学会等名 トライボロジー会議2018秋 伊勢
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seido Yarimitsu, Teruo Murakami, Atsushi Suzuki
2. 発表標題 Sliding Speed Dependency of Friction of Poly(Vinyl Alcohol) Hydrogels
3. 学会等名 第7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 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鎗光清道、村上輝夫、鈴木敦史
2. 発表標題 ポリビニルアルコールハイドロゲルの摩擦の速度依存性
3. 学会等名 第39回バイオトライボロジシンポジウム
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
---------	---------