

組成の異なる共重合ハイドロゲルのタンパク質溶液中における摩擦特性評価

Effect of hydrogel composition on the friction in protein solution

(学) *井上 和征,

(学) *新盛 弘法, (非) *政野 昂大, (正) *森田 健敬, *鎗光 清道, (非) **中田 善知 (正) *澤江 義則

Kazumasa Inoue*,

Hironori Shinmori*, Kodai Masano*, Takehiro Morita*, Seido Yarimitsu*, Yoshitomo Nakata**, Yoshinori Sawae*

*九州大学, Kyushu University, **株式会社日本触媒, Nippon Shokubai

1. 緒言

人工関節とは、生体軟骨表面の損傷が原因となって生じる変形性関節症などの関節疾患を治療する医療デバイスである。現在の人工関節は金属の骨頭と超高分子ポリエチレン(UHMWPE)のカップの組み合わせで構成されており、高齢化が進む日本のみならず、世界規模で需要が高まっている。しかし、耐久年数が15~20年程度であることや可動域の制限などが改善点として挙げられる^[1]。更なる高機能化を目指すための1つの方向性として、ハイドロゲルを人工軟骨として応用する新たな設計コンセプトが検討されている。ハイドロゲルは含水性・柔軟性・透水性といった実際の生体関節軟骨と似た性質を持っていることから、軟骨に近い潤滑特性を再現することや弾性変形することによる可動域の拡大が期待される^[2]。またハイドロゲルは通常の機械材料とは異なり、特有の速度-摩擦依存性を持つ。これはハイドロゲルを構成する高分子鎖の脱吸着作用に由来する^[3]。さらに、構成するモノマーの種類をはじめ、製法過程や組み合わせによって、ハイドロゲルは種々の機能を発揮する。ポリビニルアルコールハイドロゲルは、合成過程に応じて、弾性率等の物性に加え、トライボロジー特性が大きく変化することが報告されている^[4]。また、ゲル内部に2種のネットワーク構造を共存させることで、従来のハイドロゲルと比べ極めて高い強度を示すという研究もある^[3]。しかしながら、下肢関節へ人口軟骨を採用するためには、要求されるハイドロゲルの材料特性と生体環境下でのトライボロジー特性の理解が不十分である。本研究では人工軟骨開発に向けて、生体環境下における組成を変化させたハイドロゲルのトライボロジー特性を評価した。

2. 実験方法

本研究では回転式レオメータ(MCR 302 WESP, AntonPaar)を用いて、ボール・オン・プレート型の摩擦測定を行った。ハイドロゲルをはじめとするエラストマーは、通常の機械材料と異なり、境界潤滑域で特有の摩擦-速度依存性を示す^[3]。そのため、幅広い速度レンジを有するレオメータを試験装置として採用した。シャフトの先端部に取り付けられた直径12.7 mmのガラス球に対し、3枚のプレートが回転軸に対して45°方向から接触・荷重支持する構造となっている(Fig. 1)。試験片にガラス球を接触・回転させることで発生するトルクを計測し、摩擦力を測定することができる。点接触であることに加え、ハイドロゲル上の接触点は移動しないため、粘弾性に由来するハイドロゲル内部の水の移動を極力無視することができる。試験条件として、プレートにかかる垂直荷重を1Nとし、温度を25℃とした。すべり速度は1×10⁻⁵~1000 mm/sの範囲で段階的に増加させ、速度変化による摩擦挙動の変化を測定した。また、摩擦測定中のハイドロゲル内部の水の移動を極力無視するため、試験前に30分間クリープ変形を与えた。ハイドロゲル試験片には、組成の異なる4種類の共重合ハイドロゲルを用いた。共重合ハイドロゲルとは、親水性モノマーと疎水性モノマーをそれぞれの割合で重合反応させたハイドロゲルである。組成について、Table. 1に示す。潤滑液は、リン酸緩衝生理食塩水(PBS)、またそれにタンパク質成分であるアルブミン(1.4 wt%)、γ-グロブリン(0.7 wt%)を溶解させたものを用いた。摩擦試験は各試験片に対して3回ずつ行い、その平均値で摩擦特性の評価を行った。

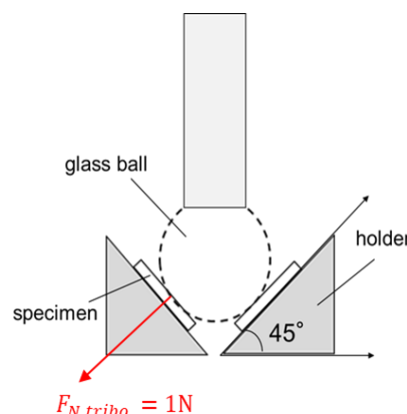


Fig.1 Contact during measurement

Table1 Composition of the test specimen

Sample	Composition(wt%)						Crosslinking agent	Water content(%)
	Hydrophilic group			Hydrophobic group				
	GLMA	HEMA	NVP	BA	MMA	MEA		
							NPGDA	
GB55g	50			50			1.5	48
GB37g	30			70			1.5	24
GMm55g	50				50		1.5	40
HmB55g		50		50			1.5	13

3. 結果

例として GB55g と HmB55g の摩擦試験結果を Fig.2 に示す。これは、横軸にすべり速度[mm/s]、縦軸に摩擦係数をとり、片対数グラフで表したものである。どの試験条件においても、あるすべり速度を迎えた後に急低下するという速度依存性がみられた。GB55g において摩擦係数の大きさに着目すると、すべり速度が 0.01 mm/s を超えた後にアルブミン溶液は他に比べて摩擦係数は小さく、最大値も小さくなった。また、摩擦係数が最大値をとる速度（遷移速度）より低速側の摩擦挙動に着目すると、PBS はタンパク質溶液と比べると特有の摩擦挙動を示した(Fig2.a)。HmB55g において、PBS 溶液と比較するとタンパク質溶液の方が全速度域において摩擦係数が大きくなった(Fig2.b)。

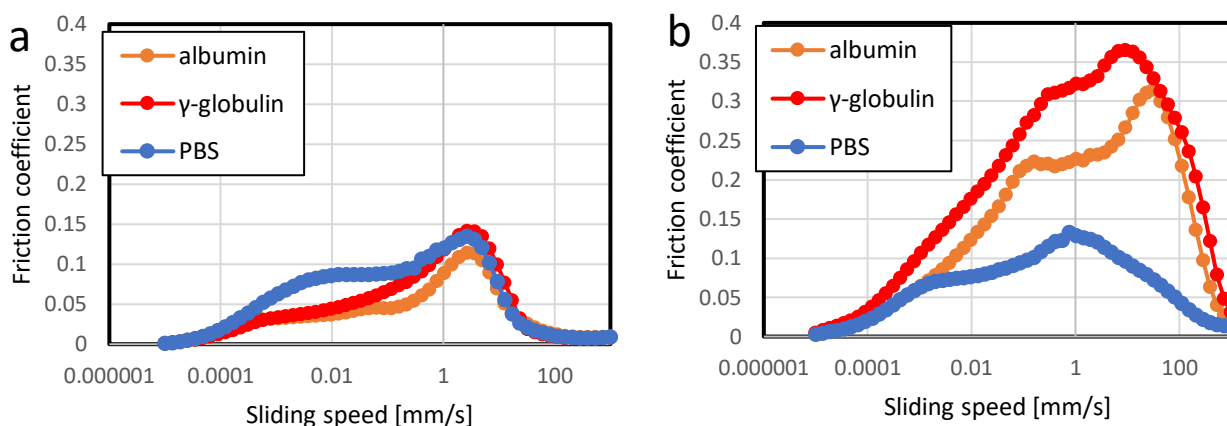


Fig.2 Transition of friction coefficient function by sliding speed (a.GB55g ,b.HmB55g)

4. 考察

Fig. 2 より、GB55g はタンパク質による摩擦への影響が小さかった。一方で、HmB55g はタンパク質を添加することにより、急激な摩擦の増大が確認された。従来の人工関節材料である超高分子量ポリエチレンに関して、ポリエチレン表面へのタンパク質の吸着および変性が摩擦を増大させることが報告されている^[5]。同様に、HmB55g 表面にタンパク質が吸着することによって、Fig. 2b のような摩擦の上昇が引き起こされたと考えられる。逆に、GB55g はタンパク質の吸着を抑制することができたため、摩擦の変動が限定的だったと言える。GB55g と HmB55g の組成を比較すると、親水基成分が異なる。ハイドロゲルの摩擦は、ゲル最表面に存在する未架橋の高分子鎖の脱吸着に由来することが示唆されている。そのため、本実験の結果と照らし合わせると、この相手面への脱吸着挙動およびタンパク質の吸着には親水基モノマーが大きく影響していると言える。

GB55g は遷移速度を超えた高速度域において摩擦が急降下した後に再度上昇する傾向が確認された。これは潤滑状態が境界潤滑域から流体潤滑域へと移行し、流体の粘性抵抗によって線形的に摩擦が上昇したためと考えられる。一方で、HmB55g は流体潤滑状態まで移行していないことから、混合潤滑域における高分子鎖の脱吸着挙動が高速度域でも生じていると考えられる。

5. 結言

本研究ではレオメーターを用いてハイドロゲルの摩擦試験を行い、ハイドロゲルの組成および潤滑液に含まれるタンパク質成分が摩擦特性に与える影響を調査した。組成の違いや潤滑液に含まれる成分による摩擦挙動の違いが確認できた。得られた試験結果より、タンパク質の吸着が摩擦挙動に影響を与えたと考えられる。

参考文献

- [1] F.Yoshimine, et al : The influence of the oscillation angle and the neck anteversion of the prosthesis on the cup safe-zone that fulfills the criteria for range of motion in total hip replacements. The required oscillation angle for an acceptable cup safe-zone, Journal of Biomechanics,38(1), pp. 125-132, (2005)
- [2] Lu,X.L, et al : Biomechanics of articular cartilage and determination of material properties, Medicine and Science in Sports and Exercise,40(2), pp. 193-199,(2008)
- [3]Gong,J, Friction and lubrication of hydrogels-its richness and complexity, Soft Matter, 2, pp.544-552,(2006)
- [4] K.Nakashima et al., Tribology International, 40(2007), pp.1423-1427
- [5] H. Shinmori, et al., Tribology Online, 15, 4, pp. 283-292 (2020)