

## 関節液成分が高含水ハイドロゲルの速度-摩擦則に及ぼす影響

### Effect of synovial fluid constituents on the velocity-friction dependence of high-water content hydrogel

九大・工(学) \*新盛 弘法, 九大・工(学) 原 和世, 九大・工(非) 柿谷 有香,

九大(正) 森田 健敬, 九大(正) 澤江 義則

Hironori SHINMORI\*, Kazuyo Hara\*, Yuka Kakitani\*,

Takehiro MORITA\* and Yoshinori SAWAE\*\*

\*Kyushu University

#### 1. 緒言

生体の関節組織は潤滑性・耐久性等の多くの特性が優れており、そのメカニズムや人工物での再現が広く検討されている。トライボロジーの側面で考えると、その摩擦係数は 0.001-0.03 程度でありながら、歩行時等には体重の 3 倍以上の荷重を支える支持能力も有する<sup>(1)</sup>。そしてこれらの機能は、健康な状態であれば、メンテナンスフリーで 80 年以上も維持される。この驚くべきトライボ機能は、表面を覆っている関節軟骨の特性と関節内を満たしている関節液に由来する。関節軟骨は、コラーゲン繊維や軟骨細胞などから構成される 3 次元構造中に多量の水を含んだ高含水ソフトマターである。そして、コラーゲン繊維の配向性や軟骨最表層で産生される細胞外基質と関節液中に含まれるヒアルロン酸やリン脂質などとの協調作用によって、上記の機能を発揮している<sup>(2)(3)</sup>。現在、この生体関節の特性を人工材料で再現する試みが盛んにおこなわれている。重度の関節疾患の治療法に用いられる現行の人工関節は、関節液内の生体高分子がトリガーとなるポリエチレンの摩耗および材料物性に起因する可動域の制限が課題として残っている。そのため、実際に使用する患者の運動機能回復を目的とした更なる改良方針として、高含水ハイドロゲルを用いた人工軟骨が検討されている。しかしながら、ハイドロゲルを人工軟骨という軸受材として利用する上で、軟骨そのものの体内でのトライボロジー特性を理解することが求められる。通常の機械材料と異なり、ハイドロゲルは特徴的な摩擦・速度依存性を示すことが報告されている<sup>(4)</sup>。これはハイドロゲル表面の分子鎖の脱吸着作用に由来する。また、ハイドロゲルの 1 種であるポリビニルアルコール (polyvinyl alcohol, PVA) ハイドロゲルを用いて、生体模擬環境での摩擦特性の評価も行われており、生体高分子が摩擦挙動に大きく寄与することが報告されている<sup>(5)</sup>。上記のように様々な特性を示すハイドロゲルであるが、生体高分子による速度依存性を持ったハイドロゲルの摩擦への影響を包括的に評価した研究はまだ少ない。そこで本研究では、軟骨組織をハイドロゲルでモデル化し、ハイドロゲル特有の速度依存性を考慮した上で、潤滑液に含まれる成分が摩擦挙動に及ぼす影響を調査した。

#### 2. 実験方法・材料

本研究では回転式レオメータ (MCR 302 WESP, T-PTD 200, Anton Paar) を用いて、ボール・オン・プレート形式にて摩擦測定を行った。前述の通り、ハイドロゲルの摩擦特性に関しては、低速度域で摩擦と速度間に相関性が見られる<sup>(4)</sup>。本実験では、シャフト先端に取り付けられたボールに対し、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)。これにより、レオメータ本来の広い回転速度域を活かしつつ、点接触での摩擦測定が可能となる。試験条件は、プレートにかかる垂直荷重を 5 N、温度を 25°C とした。滑り速度は 10<sup>-5</sup> ~ 1000 mm/s の範囲で連続的に変化させ、速度変化による摩擦挙動を測定した。試験片にはプレート側に PVA ハイドロゲル (t2\*12\*6 mm) を、ボール側にガラス球 (φ12.7 mm) を用いた。ハイドロゲルは外力に応じて内部の水の移動が発生するが、接触点が移動しないため、一定時間経過で定常状態になると考えられる。そのため、摩擦試験前に 1 時間の予負荷を与え、内部の水の移動による摩擦への影響を可能な限り排除した。潤滑液には、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) に 2 種類のタンパク質 (アルブミン : 1.4wt%, γ-グロブリン : 0.7wt%), ヒアルロン酸 (HA, 0.5wt%), リン脂質 (DPPC, 0.01wt%) をそれぞれ溶解させたものを用いた。

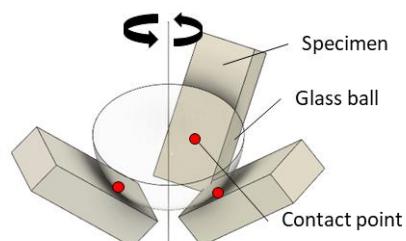


Fig.1 Schematic of contact geometry

#### 3. 結果

レオメータによる摩擦試験の結果を Fig.2 に示す。グラフは横軸を速度 (対数表示)、縦軸に摩擦係数をプロットしている。すべての潤滑液で、ある速度 (遷移速度) における摩擦係数のピーク値が現れることが確認された。Fig. 2 (a) について、PBS を基準に比較すると、Protein は摩擦係数の上昇が確認された。特に遷移速度より低速側で明らかな摩擦挙動の違いを示した。逆に、HA はすべて速度域でも低い摩擦係数を示した。また、他の潤滑液と比べ、HA は遷移速度がより低速側で観察された。DPPC は、低速度域で HA よりもさらに低い摩擦係数を示した。しかしながら、ピ

ークを越えた高速度域では、HAよりも高い摩擦係数を示した。

また、Fig. 2 (b)の HA を含む潤滑液中での摩擦挙動を比較すると、最大値を示す遷移速度はほぼ一致した。一方で、Protein を添加した場合は摩擦の増加が、DPPC を添加した場合は摩擦の低減がそれぞれ確認された。

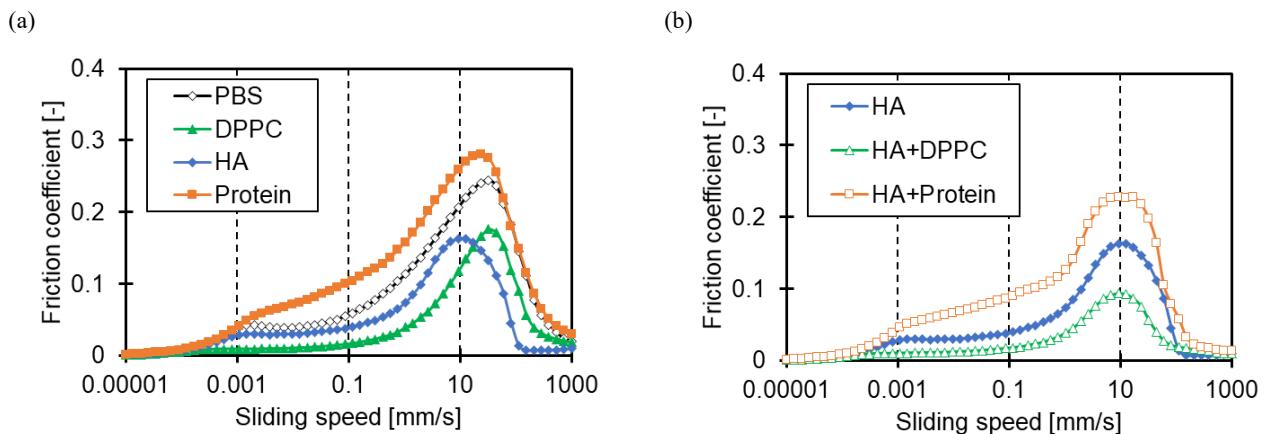


Fig. 2 Comparison of friction coefficient via sliding speed at 5 N. (a) Single constituent and (b) HA mixtures.

#### 4. 考察

Fig. 2 から、摩擦がある速度においてピークを示すことが確認された。この挙動は、J. P. Gong らにより、接触界面における未架橋のハイドロゲルの分子鎖の脱吸着および伸長に由来すると提案している<sup>(4)</sup>。そしてこの遷移速度は、ハイドロゲルの弾性率と溶媒の粘度で定義することが可能である<sup>(4)</sup>。ここで、溶媒の粘度は、最表面の分子鎖が熱運動を行う際に受ける抵抗に関連する。本実験では、ハイドロゲルに含まれる溶媒ではなく、接触界面に存在する潤滑液が相当し、潤滑液の影響も受けることは明らかである。Fig. 2 (b)にあるように、PBS に比べ HA を添加することにより、遷移速度が低速側にシフトしたことは、潤滑液の粘度増加に起因すると言える。

低速度域において、潤滑液ごとに摩擦挙動の変化が顕著であった。Fig. 2 のすべり速度 0.001 mm/s 付近で、グラフの挙動の変化が確認でき、DPPC, HA, PBS, Protein の順で高速側にシフトしている。これは摩擦界面における凝着力の違いに由来すると考えられる。DPPC は両親媒性であり、界面活性剤として機能した結果、比較的低速で挙動の変化が生じた。一方で、Protein はハイドロゲル表面に凝着・変性により凝着力が増加した結果、高速側で挙動の変化が生じたと考えられる。同様の現象は、人工関節に使われている UHMWPE の摩擦挙動として報告されている<sup>(6)</sup>。HA は、HA 分子が接触界面に存在することで、ハイドロゲル高分子鎖自体の脱吸着挙動が妨げられたため、わずかに PBS よりも低速側にシフトしたと推察される<sup>(7)</sup>。

HA と他成分の関係について、添加する成分によって協調あるいは競合がはっきりと表れた。まず HA+Protein について、遷移速度以下では、Protein による凝着力の増大が顕著であるため、摩擦が増大した。遷移速度を超えると、流体膜による支持に移行、凝着の影響が減少した結果、Protein を添加していない状態と近い摩擦挙動を示したと考えられる。逆に、HA+DPPC について、低速側では DPPC による凝着力の低下、高速側では HA の増粘効果による流体膜形成の促進が発現したために、Fig. 2 (b)のような結果になったと考えられる。

#### 5. 結言

本研究では、回転式レオメータを用いて、広い速度域でのハイドロゲルの摩擦挙動に対する生体高分子の影響を調査した。結果として、遷移速度を境に、低速側では生体高分子の影響が顕著に観察された。これはハイドロゲルと相手面であるガラス間の吸着挙動を生体高分子が変化させたからだと考えられる。

#### 文献

- 1) J.P.Paul, Proceedings of the Royal Society of London - Biological Sciences, Vol. 192, No.1107(1976), pp.163-72.
- 2) 笹田 直, トライボロジスト, 52(8), 573-578(2007).
- 3) S. Jahn, et al., Annual Review of Biomedical Engineering, 18, 2016
- 4) J.P.Gong, Soft Matter, Vol. 2, No.7(2006), pp.544-552.
- 5) K.Nakashima et al., Tribology International, 40(2007), pp.1423-1427.
- 6) H. Shinmori et al., Tribology Online, 15. 4 (2020) 283-292
- 7) Y. Nakano, et al., Macromolecules, 44(22), 2011