

親水性/疎水性モノマー共重合ハイドロゲルの摩擦特性

Friction Properties of Hydrophilic/Hydrophobic Monomer Copolymerized Hydrogels

九大・工（正）*鎌光 清道 九大・工（非）政野 昴大 九大・工（学）井上 和恵

九大・工（正）新盛 弘法 日本触媒（非）中田 善知 九大・工（正）澤江 義則

Seido Yarimitsu*, Kodai Masano*, Kazumasa Inoue*, Hironori Shinmori*, Yoshitomo Nakata**, Yoshinori Sawae*

*Kyushu University, **Nippon Shokubai

1. 緒言

変形性関節症等により機能不全に陥った関節の機能再建において、人工関節置換術は臨床的に成功を収めている。しかし、人工関節材料の摩耗に起因する諸問題や関節可動域の制限は依然として課題とされる。それらの課題の解決策として、ハイドロゲルを用いた人工軟骨を人工関節摩擦面に導入することが提唱されている。ハイドロゲルはその含水性と柔軟性により、生体の関節軟骨の優れた潤滑機構を人工的に模擬することが可能¹⁾であるとともに、関節可動域の拡大にも寄与することが期待される。また、ハイドロゲルを関節軟骨の病変、欠損部に移植する関節軟骨補填用材料としての応用も提案されている²⁾。

本研究では、親水性および疎水性モノマーにより生成した共重合ポリマーからなる共重合ハイドロゲルを対象とし、その組成が摩擦特性に及ぼす影響を考察した。特に、ハイドロゲルの凝着力および弾性率に着目し、ハイドロゲルが示す特異な摩擦挙動の理解を試みた。

2. 実験方法

2.1 共重合ハイドロゲル

本研究の共重合ハイドロゲルの原料となるモノマーは計5種であり、親水性モノマーとしてグリセリンモノアクリレート(GLMA)、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)、N-ビニルピロリドン(NVP)、疎水性モノマーとしてブチルアクリレート(BA)、メチルメタクリレート(MMA)を用いた。これらの親水性/新疎水性モノマーによる共重合ポリマーを化学架橋することで共重合ポリマーハイドロゲルを得た。すべてのハイドロゲルにおいて、架橋剤としてネオペンチルグリコールジアクリレート(NPGDA)を用いた。モノマーの組み合わせ、含有量により RX-6-GB-55-g (GB55g), RX-6-GB-37-g (GB37g), RX-6-GM-55-g (GM55g), RX-6-HB-55-g (HB55g), RX-6-VB-55-g (VB55g)の5種のハイドロゲルを作製した。各ハイドロゲルのモノマー種、含有量、含水量をTable 1に示す。

Table 1 Composition of hydrophilic/hydrophobic monomer copolymerized hydrogels

Sample	Thickness [mm]	Composition [mass%]					Crosslinking agent [mass%]	Water content [%]		
		Hydrophilic			Hydrophobic					
		GLMA	HEMA	NVP	BA	MMA				
GB55g	1.4	50			50		1.5	48		
GB37g	1.4	30			70			24		
GM55g	1.0	50				50		40		
HB55g	1.0		50		50			13		
VB55g	1.0			50	50			27		

2.2 弾性率、凝着力測定

原子間力顕微鏡(AFM, Dimension FastScan, Bruker)を用いて、ゲルの弾性率、凝着力を測定した。プローブには、直径2 μm の SiO₂ 製球状プローブ(CP-FM-SiO-A, NanoAndMore)を用いた。計測は室温下、純水(RO水)中にて行い、ゲル試料はシャーレ内に接着固定後、計測前に12時間以上純水に浸漬した。プローブの押し込み、引き離し時のフォースカーブから凝着力と弾性率を算出した。なお、弾性率の算出方法にはJKR2点法³⁾を用いた。

2.3 摩擦試験

摩擦試験には、ボール・オン・ディスク型摩擦試験機(ナノライボメータ NTR3, Anton Paar)を用いた。ゲルの摩擦相手面となるプローブは半径3 mm のボロシリケートクラウンガラス球(BK-7, 3-6933-02, AS ONE)を用いた。直径8 mm のゲル試験片を潤滑液槽底面に接着剤固定した(Fig.1(a))。その後、純水(RO水)を潤滑液を数回入れ替え、液槽内に残存する過分な接着剤を取り除いた。そして約3 ml の純水を注ぎ込み、12時間以上浸漬した。摩擦試験はゲル試験片上の3ヶ所にて行い、半径2 mm、中心角30°の円弧上をすべり速度0.1 mm/sで5往復させた(Fig.1(b))。そして5

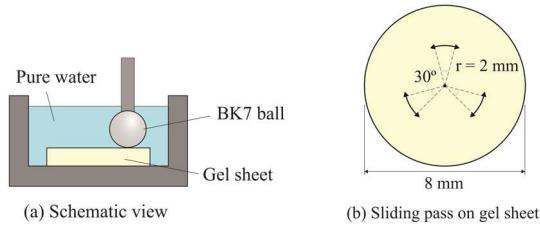


Fig.1 Reciprocating friction test

往復中の2~4サイクル目の摩擦係数の平均値を算出した。この操作を、垂直荷重2, 10, 100 mNごとに繰り返した。

3. 結果・考察

AFMによる凝着力および弾性率の測定結果をFig.2に示す。GB37gが最も高い凝着力を示したが、これは一般的に粘着性が高いとされる疎水性モノマーBAの含有量が他のゲルと比較して高いことが原因と考えられる。また、BAの含有量が同じであるGB55g, HB55g, VB55gにおいては、親水性モノマーとしてGLMAを含むGB55gが低い凝着力を示した。GLMAはHEMA, NVPよりも多くの親水基を有しており、GB55gの含水率も他よりも高くなっているため、より高度に水和していることが凝着力の低減に寄与していることが推察される。弾性率はGM55gが他のゲルと比較して顕著に高値を示したが、これはアクリル樹脂の原料であるMMAを共重合ポリマーの構造内に有していることに起因すると考えられる。

荷重と動摩擦係数の関係をFig.3に示す。動摩擦係数は、荷重2 mNでは凝着力が最も大きいGB37gが最も高く、凝着力の低いGB55gは2, 10 mN時は他のゲルよりも低摩擦となる傾向が見られた。また、弾性率の低いGB55g, GB37g, HB55g, VB55gはいずれも荷重の増加とともに摩擦係数が低減する傾向を示し、荷重100 mNでは同等の摩擦係数を示した。しかし、弾性率が他のゲルよりも顕著に高いGM55gは荷重の増加とともに摩擦係数が増加する傾向が見られ、荷重100 mN時は他のゲルよりも顕著に高摩擦となった。GM55gは弾性率が高いため、同一荷重下では接触面圧は他のゲルよりも高くなる。その場合、圧力勾配によりゲル内部の水分が周囲に流出しやすく、局所的に高分子鎖濃度が増加することで凝着が促進し⁴⁾、荷重、接触面圧増加時の摩擦増大の一因となりうると推察される。

以上を踏まえると、共重合ポリマーの組成により凝着力や弾性率が変化し、摩擦特性に影響を及ぼすことが示された。そして、弾性率の違いにより動摩擦係数の荷重依存性は大きく異なり、特に弾性率が低いゲルにおいては極低荷重時に凝着力の影響が顕著に現れる可能性が示唆されたが、この点についてはより詳細な検討が必要である。

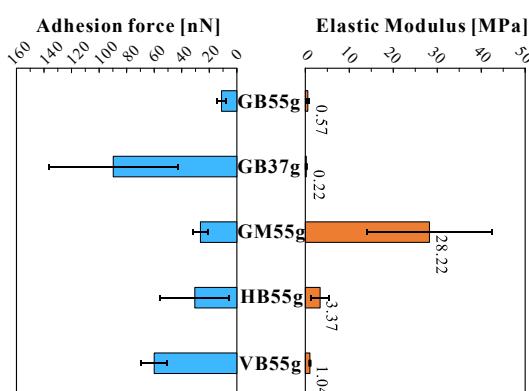


Fig.2 Adhesion force and Elastic moduli of copolymer hydrogels

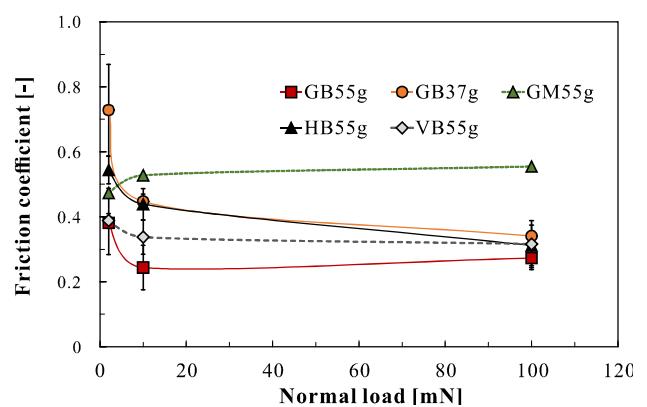


Fig.3 Friction coefficient of copolymer hydrogels vs applied load

文献

- 1) T. Murakami, H. Higaki, Y. Sawae, N. Ohtsuki, S. Moriyama, Y. Nakanishi, Adaptive multimode lubrication in natural synovial joints and artificial joints, Proc. IMECE, part H, J. Eng. Med., 212, 1 (1998) 23.
- 2) 鎌光・中嶋・村上・岡崎・松田・岩本, ハイドロゲル人工軟骨の生体内固定法と安定性の評価, 臨床バイオメカニクス, 36 (2015) 201.
- 3) ISO 21222:2020(E), Surface chemical analysis - Scanning probe microscopy - Procedure for the determination of elastic moduli for compliant materials using atomic force microscope and the two-point JKR method, International Organization for Standardization (2020).
- 4) T. Shoaib, R. M. Espinosa-Marzal, Insight into the viscous and adhesive contributions to hydrogel friction, Tribology Letters, 66 (2018) 96.