

## 高含水ハイドロゲルの凝着摩擦に対する関節液成分の影響

### Effect of synovial constituents on adsorption friction of hydrogel

九大・工（正）\*新盛 弘法 九大（非）柿谷 有香 九大（正）鎌光 清道 九大（正）澤江 義則

Hironori Shinmori\*, Yuka Kakitani\*, Seido Yarimitsu\*, Yoshinori Sawae\*

\*Kyushu University

#### 1. 緒言

生体関節は、骨端部を被覆する軟骨組織と関節内を満す関節液という構造からなる。そして、摩擦係数 0.001-0.03 程度の低摩擦、80 年以上も動作することができる耐摩耗性に加え、股関節では定常歩行時に体重の 3 倍以上の荷重を支える支持能力も有する<sup>(1)</sup>。これらの特性の要因として、固液二相性や最表面での水和層の形成、関節内を満たす生体分子成分による境界潤滑膜形成など様々な潤滑メカニズムが考えられている。Murakami らは、1 つの潤滑機構だけではなく、変則的に変化する運動条件に応じた種々の潤滑効果が相互に作用するという多モード潤滑機構を提唱している<sup>(2)</sup>。また材料の観点からは、軟骨などのハイドロゲルの摩擦は特有の速度依存性を示すことが報告されている<sup>(3)</sup>。このように、生体関節の潤滑メカニズムを理解するためには、多角的な視点からの評価が必要である。これまでに我々のグループでは、連続的に速度変化する条件下でのハイドロゲルの摩擦評価を進めてきた<sup>(4)</sup>。さらに関節液成分であるタンパク質を潤滑液に添加した結果、タンパク質の凝着が摩擦挙動を変化させることを報告している。平面接触状態により境界潤滑にフォーカスした実験系であるが、連続的に速度変化させることにより、ハイドロゲルの粘弾性などの影響を考慮しなければならない。そこで本研究では、定常滑り状態でのハイドロゲルの摩擦挙動に対し、関節液成分が及ぼす影響と連続速度変化との比較を行った。

#### 2. 試験方法

本研究では、回転式レオメータ (AntonPaar, PhysicaMCR 301) を応用し、平面接触での摩擦試験を行った(4)。これにより、幅広い速度域での評価が可能となる。試験片には直径 10 mm のガラスプレートと直径 10 mm、厚さ 2 mm のポリビニルアルコール (Polyvinyl alcohol, PVA) ハイドロゲルを用いた。試験溶液は、リン酸緩衝生理食塩水 (Phosphate Bufford Saline, PBS) を基剤として、2 種類のタンパク質 (アルブミン : 1.4wt%,  $\gamma$ -グロブリン : 0.7wt%) を溶解させたものを用意した。荷重は 2 N、温度を室温、平均すべり速度 (ハイドロゲル面内半径 2.5 mm の位置での速度) を 0.5, 5, 50, 500 mm/s とした。滑り距離を 7 m もしくは 10 m とし、各条件で 3 回ずつ試験を行った。ハイドロゲルは粘弾性物質であるため、試験前に 30 分間予負荷を与え、変形が緩和する時間を設けた。

また、クリープ変形の影響を評価するために、同じ試験機にて粘弾性評価を行った。試験手順として、15 分のクリープ後、一定のせん断ひずみ下で周波数を 0.01~100 Hz まで変化させた際の貯蔵弾性率 ( $G'$ ) と損失弾性率 ( $G''$ ) を測定した。 $G'$ ,  $G''$  はそれぞれ弾性、粘性に関連するパラメータである。加えて試験後の試験片に対して、FT-IR での化学分析をハイドロゲル表面に行った。

#### 3. 結果および考察

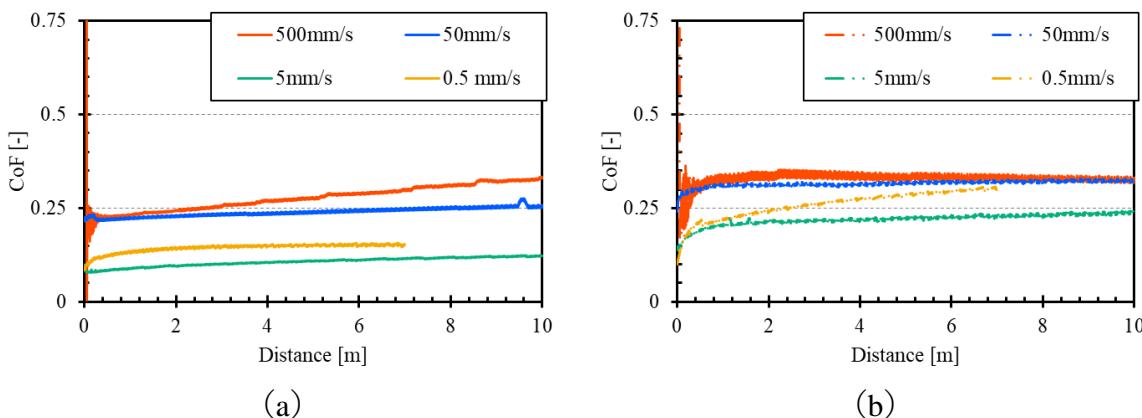


Fig. 1 Transition of friction coefficient at each velocity. (a) PBS and (b) Protein

Figure. 1 に一定速度で摩擦試験をした結果を示す。摩擦係数はすべり距離とともに定常に推移する挙動が確認された。また、滑り速度 500 mm/s において、PBS、タンパク質溶液の両方で試験開始直後に摩擦係数が大きく変動するする挙動が見られた。試験溶液を比較すると、タンパク質溶液中ではより高い摩擦係数が見られた。

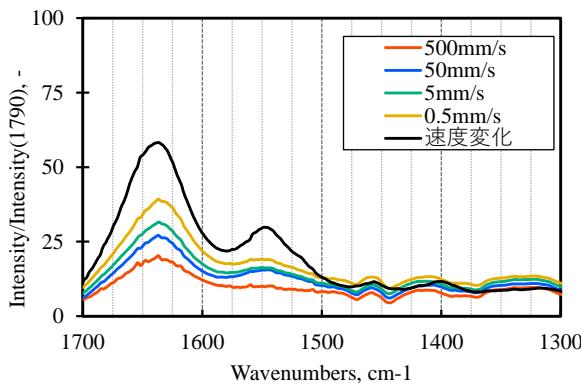


Fig. 2 IR spectra on PVA after tests in Protein

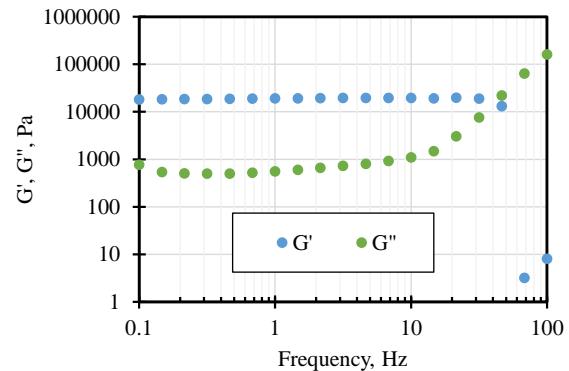


Fig. 3 Viscoelastic property of PVA.  $G'$  means storage and  $G''$  means loss modulus.

試験後のハイドロゲル表面に対して FT-IR 分析を行った結果、速度条件に依らずタンパク質由来のピークが 1650 および  $1550\text{ cm}^{-1}$  付近で観察された。なお取得したスペクトルは酸ハロゲン化物および酸無水物の C=O 伸縮振動の  $1790\text{ cm}^{-1}$  のピークで正規化を行っている。一方で摩擦試験の結果と異なり、高速度ほどピーク強度が低下することが確認された。また、粘弾性測定の結果を Fig. 3 に示す。およそ  $10\text{ Hz}$  辺りから  $G''$  が上昇し、 $50\text{ Hz}$  付近で  $G'$  と逆転する傾向が得られた。

Figure. 4 に連続速度変化との比較を示す。一定速度の摩擦試験の結果は、速度変化させた摩擦試験における  $0.5, 5, 50, 500\text{ mm/s}$  それぞれの滑り速度でのインターバル時間を揃えた値を算出してプロットした。PBS 中では速度変化の結果と一定速度の結果が  $0.5, 5, 50\text{ mm/s}$  でほぼ一致した。粘弾性試験の結果から、 $10\text{ Hz}$  付近から粘性の影響が増大している。滑り速度に換算すると、およそ  $150\text{ mm/s}$  に相当する。このことから、 $50\text{ mm/s}$  までの低速度域では弾性要素の影響が大きく、粘性によるエネルギー損失が僅かであるため、連続速度・一定速度での差が少なくなったと考えられる。そして、 $50\text{ mm/s}$  以降の高速度域ではハイドロゲルの粘性要素によるエネルギー損失が考えられるが、 $500\text{ mm/s}$ においては一定速度の摩擦試験結果の方が小さくなった。Gong らの凝着摩擦モデルでは、表層のハイドロゲル高分子鎖が吸着時に相手面との速度差に応じて引き延ばされることが摩擦の要因であるとされる<sup>3</sup>。そのため、速度変化に伴うバルクの粘弾性ヒステリシスと表面の高分子鎖の脱吸着が同時に影響し、定常滑り状態よりも高摩擦を示したと考えられる。一方、タンパク質溶液中において、 $0.5, 5, 50, 500\text{ mm/s}$  すべての滑り速度で、一定速度の結果が速度変化の結果に比べて小さくなかった。連続速度変化条件で試験したサンプルに対し FT-IR 分析をした結果 (Fig. 2)，一定速度条件よりも高いピーク強度が検出された。またピーク位置のずれも確認された。IR スペクトルと凝着モデルを踏まえると、タンパク質溶液中では速度域ごとのタンパク質の凝着がハイドロゲル高分子鎖の吸着特性に影響を与えていていると考えられる。すなわち、低速度域からタンパク質が凝着していくが、速度域によって凝着するタンパク質の種類・変性程度が変化していると考えられる。最終的に形成されたタンパク質の凝着層の構造が異なるため、一定速度条件との差が生じたと推察される。またタンパク質が凝着することで高分子鎖の相手面への凝着力が増大し、PBS と異なる摩擦挙動を示したと言える。

#### 4. 結言

本研究では、速度条件によるハイドロゲルの摩擦挙動について、レオメータベース摩擦試験機にて評価した。結果として、一定速度条件と連続速度変化条件で特に高速域での差が確認された。加えて、関節液成分であるタンパク質の凝着も速度により変化し、摩擦挙動に影響を与えることが明らかになった。

#### 文献

- 1) J.P.Paul, Proceedings of the Royal Society B Biological Sciences, 192, 1107 (1976) pp.163-72.
- 2) T. Murakami, et al., Proc. Inst. Mech. Eng. H, 212, 1 (1998), pp.23-35.
- 3) J.P.Gong, Soft Matter, 2, 7 (2006), pp.544-552.
- 4) 柿谷 有香 他, トライボロジー会議 2023 春 東京, 2023.

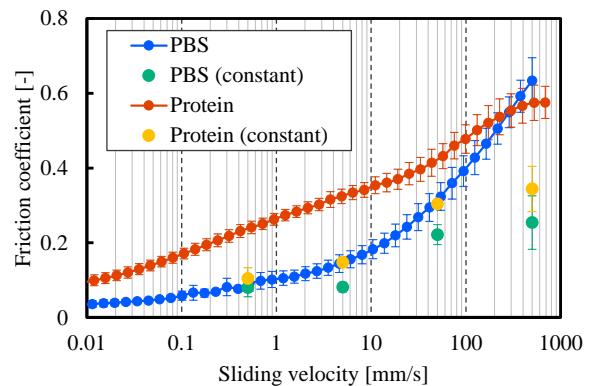


Fig. 4 Comparing Friction coefficient under each velocity condition