

複合型 PVA ハイドロゲルの乾燥条件が構造と摩擦特性に与える影響

Effect of Drying Condition on Structure and Frictional Property of Composite-type PVA Hydrogel

九大・工（学）*渡邊 嵩士 九大・工（非）土居 飛陽 九大・工（正）新盛 弘法

九大・工（正）鎗光 清道 九大・工（正）澤江 義則

Shuto Watanabe*, Hinata Doi*, Hironori Shinmori*, Seido Yarimitsu*, Yoshinori Sawae*

* Kyushu University

1. 緒言

関節軟骨と類似した柔軟性、含水性、透水性を有するハイドロゲルは、人工関節のしゅう動面に導入して潤滑機能を向上させる人工軟骨材料、もしくは関節軟骨欠損部に埋入する軟骨補填・代替材料としての用途が提案されている。人工軟骨候補材料の一つである物理架橋ポリビニルアルコール（PVA）ハイドロゲルは作製方法によって特性が大きく変化する。代表的な製法としては繰り返し凍結解凍（Freezing-thawing : FT）法¹⁾とキャストドライ（Cast-drying : CD）法²⁾があるが、この両手法を複合化して作製した複合型 PVA ハイドロゲル（CP ゲル）は、摩擦特性が向上することが示されている³⁾。また、ゲル作製時の高温乾燥時間を変化させることで、その摩擦特性が大きく変化するが示されているが⁴⁾、そのメカニズムについては未解明である。そこで本研究では、高温乾燥処理時間によって CP ゲルの摩擦特性が変化するメカニズムを検討した。

2. 実験方法

2.1 ゲルの作製

本実験では CP ゲルの原料として重合度 1700、けん化度 98.0~99.0 mol% のポリビニルアルコール（28-98、株式会社クラレ）を使用した。CP ゲルの作製では、15 mass% PVA の水溶液 30 g を直径 90 mm のポリスチレンシャーレに流し込み、-20℃ で 8 時間凍結、4℃ で 16 時間解凍を行い、その後 60℃、80%RH の環境下で乾燥を行った。乾燥時間は 6 時間、12 時間、24 時間であり、6 時間のものを CP06、12 時間のものを CP12、24 時間のものを CP24 とした。乾燥後、再び -20℃ で 8 時間凍結、4℃ で 16 時間解凍を行い、8℃、50%RH の環境下で乾燥させた後、純水中で膨潤することにより CP ゲルを作製した。8℃、50%RH の環境下での乾燥は重量比で残存水分量が 12% 以下になるまで行った。

2.2 摩擦試験

摩擦試験には回転式レオメータ（MCR302, Anton Paar）を使用した。ボール側にはガラス球（φ 12.7 mm）、ディスク側には水平面に対して 45° 傾斜させた CP ゲルを 120° 間隔で 3 枚設置して摩擦試験を行った。本摩擦試験においては CP06、CP12、CP24 とともに、ゲル作製時の乾燥工程においてシャーレ側であった面を摩擦面として使用した。

摩擦試験は下記の手順で行った。

- ① 3 N の荷重を付与した後、30 分間クリープ変形
- ② 一度ガラス球とゲルを離し、ゲルを水和（10 秒）
- ③ 再度荷重 3 N を負荷後、摩擦試験開始

一度の試験では、上記工程①の後には工程②、③を 3 回繰り返した。

試験条件は、荷重 3 N、潤滑液には純水を用い、試験は全て室温環境にて行った。すべり速度は以下の 2 つの条件で行った。

- (i) 0.00001~1,000 mm/s で対数的に増加させた、測定点は、変化する速度を 80 点に分けて測定した。
- (ii) 50 mm/s の一定速度で行った。上記の③摩擦試験は 2,000 秒行い、1 秒ごとに 2,000 点を測定した。

2.3 結晶間距離・結晶サイズ測定試験

ゲル中の結晶間距離の測定には SAXS（小角 X 線散乱法, AXS Nano Star, Bruker）、結晶サイズ測定には WAXS（広角 X 線散乱法, D8 DISCOVER, Bruker）を用いた。SAXS 測定は、各サンプルを 1 辺が 1 cm の正形状に切り、8℃、50%RH の環境下で 10 日間乾燥させた状態で行った。WAXS 測定はキャピラリー（直径：2 mm、材質：石英ガラス、厚み：0.01 mm）に膨潤状態のサンプルを入れて測定した。その際にサンプルは一辺が 1.5 mm、長さ 2 cm の角柱状に切り出した。測定条件は以下の通りである。

【SAXS】；管電流管電圧：50 kV 50 mA、カメラ長：100 cm、ビームサイズ：直径 1.0 mm、露光時間：10 分

【WAXS】；管電流管電圧：50 kV 1000 μ A、カメラ長：10 cm、ビームサイズ：直径 0.3 mm、露光時間：5 分

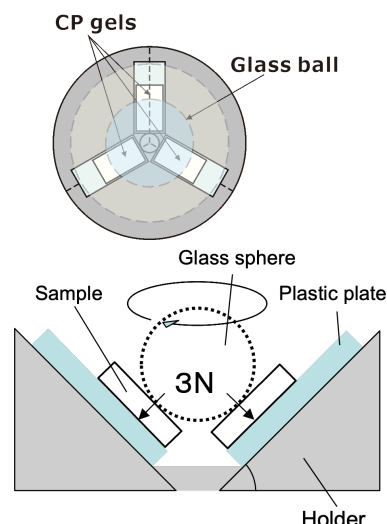


Fig.1 Schematic of rheometer test

3. 結果及び考察

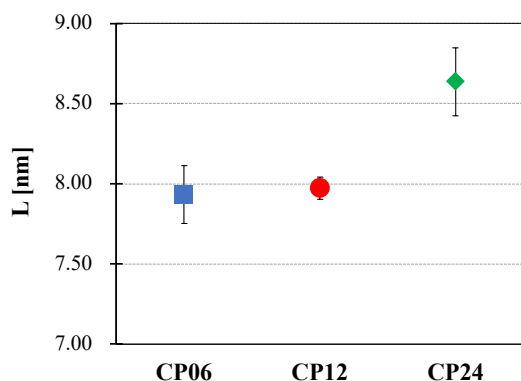


Fig.2 Distance between microcrystals in CP gels

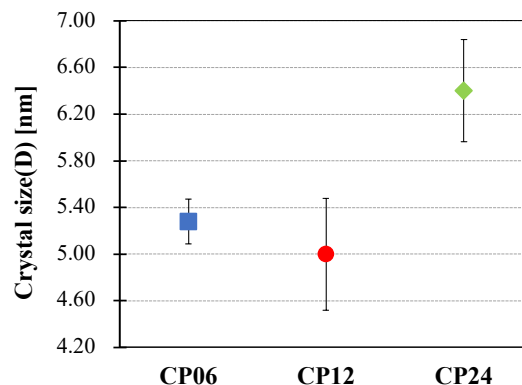


Fig.3 Microcrystal size in CP gels

結晶間の距離 L を Fig.2, 結晶サイズ D を Fig.3, 摩擦試験 (条件 (i)) の結果を Fig.4 に示す. CP06 と CP12 は結晶間の距離と結晶サイズとともに同様の結果になり, 同様の結晶高次構造であることがわかった. Gong らのゲルの凝着摩擦モデルでは, ゲルの摩擦挙動に影響を与えるパラメータの一つとして「架橋点間の高分子鎖のフローリー径」が挙げられており⁹⁾, これは本研究が対象とする結晶性のゲルにおいては, 結晶間距離と結晶サイズが関わると考えられる. Fig.2, Fig.3 の高次構造の結果と Fig.4 の摩擦試験の結果を比較すると, CP06 と CP12 は 10 mm/s まで同様の摩擦挙動を示しており, 結晶の高次構造が摩擦挙動に影響を与える可能性を確認できた.

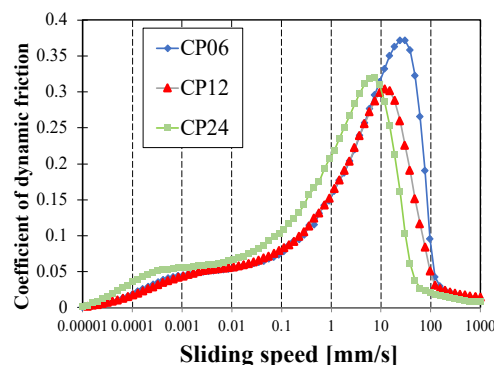


Fig.4 Transient of coefficient of dynamic friction during friction test

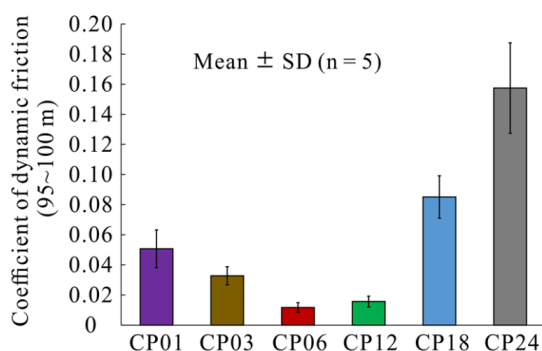


Fig.5 Coefficient of dynamic friction of CP gels (reciprocating test)

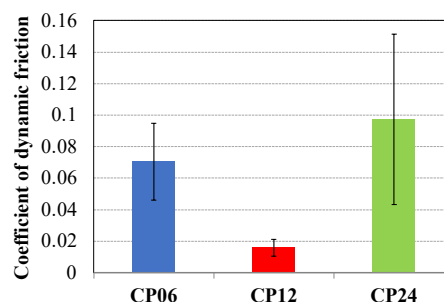


Fig.6 Coefficient of dynamic friction of CP gels (rheometer test)

Fig.5 は鎗光らが行った⁴⁾往復動試験機を用いた摩擦試験の結果, Fig.6 はレオメータ試験機を用いた本研究での摩擦試験 (条件 (ii)) の結果である. 両試験の CP12, CP24 の結果は同様の結果を示すが, CP06 は往復動試験機の結果よりもレオメータ試験の結果の方が 7 倍程度大きな結果となった. CP ゲルは高温乾燥処理時間が短い場合, 架橋程度の低い PVA 分子が表面から一部溶出し, 水和した PVA 分子が潤滑層を形成する可能性が指摘されている⁴⁾. またこの潤滑層は高温乾燥処理によって低減すると考えられており, 本研究で用いた CP ゲルの中では CP06 が最も潤滑層が厚く, 潤滑効果が高いと考えられる. 前述の往復動摩擦試験ではゲル上の接触点が移動することにより, 潤滑層が再水和する時間があるが, 本研究のレオメータによる摩擦試験の摩擦形態では接触点が移動せず潤滑層の効果が薄れたことが CP06 の摩擦が増加した要因であると考えられる. 今後は CP ゲル表面に存在するとされる潤滑層の厚さと高温乾燥時間の関係や, 潤滑層の摩擦低減効果を定量的に評価していくことが必要であると考えられる.

文献

- 1) 南部: ゲルの製造法, 特開昭 57-130543(1982).
- 2) E. Otsuka, A. Suzuki: A Simple Method to Obtain a Swollen PVA Gel Crosslinked by Hydrogen Bonds. Journal of Applied Polymer Science, Journal of Applied Polymer Science, Vol.114, Issue 1 (2009), 10-16.
- 3) 鎗光・村上・鈴木: 人工関節軟骨候補材料ポリビニルアルコールハイブリットゲルの低摩擦化, トライボロジー会議 2017 秋高松予稿集(2017).
- 4) 鎗光・村上・鈴木: ポリビニルアルコールハイブリットゲルの摩擦・摩擦特性に及ぼす乾燥温湿度の影響(第 2 報), トライボロジー会議 2021 秋松江予稿集(2021).
- 5) J. P. Gong: Friction and Lubrication of Hydrogels-Its Richness and Complexity, Soft Matter, Vol.2, Issue 7 (2006), 544-552.