

耐摩耗性向上を目指した PVA ハイドロゲル製造過程の検討

Investigation of PVA Hydrogel Production Process to Improve Wear Resistance

東洋大・工（正）*中嶋 和弘

Kazuhiro Nakashima*

*Toyo University

1. 緒言

現在臨床応用されている人工関節に用いられている摩擦面の組み合わせは超高分子量ポリエチレン (Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE) と耐食性金属またはセラミクスが一般的である。これらの摩擦面の組み合わせでは UHMWPE の摩耗が問題となっている。UHMWPE の摩耗の原因として、流体潤滑膜の形成が困難であることが挙げられる。そのため、UHMWPE の耐摩耗性の向上やリン脂質による境界潤滑膜による摩耗低減策が図られているが、直接接触を許容する構造であるため、根本的に解決することは難しい。一方、摩擦面に軟質の人工軟骨を導入することで流体潤滑形性能を向上させ、生体関節と同様に直接接触を防ぎ、摩耗を低減させる人工関節の研究が行われている^{1, 2)}。これらの結果から、人工軟骨として含水性の Polyvinyl alcohol (PVA) ハイドロゲルを導入することで低摩擦が発揮されることが報告されている。PVA ハイドロゲルは UHMWPE よりも弾性率が小さいため、荷重による変形が大きく、softEHL 効果によって弹性流体潤滑へ移行しやすいという利点がある。

人工軟骨を導入した人工関節を臨床応用するためには、人工軟骨の耐摩耗性を向上させる必要がある。人工軟骨は軟質の PVA ハイドロゲルを使用しているため、直接接触が生じた場合には UHMWPE よりも耐摩耗性に劣ることが懸念される。これまでに生体関節液中の生体分子を応用することで摩耗を低減することができる事が報告されている²⁾が、境界潤滑と弹性流体潤滑による潤滑効果だけでなく、長期の臨床応用を考慮した場合には PVA ハイドロゲル自体の耐摩耗性を向上させることも重要であると考えられる。本研究では PVA ハイドロゲルの耐摩耗性を向上させるために、PVA ハイドロゲルの破断応力を向上させる製造過程について検討した。

2. 実験方法

人工軟骨候補材料として PVA ハイドロゲルを用いた。15 mass% の PVA 水溶液を反復凍結法 (FT 法) 及びキャストドライ法 (CD 法) を用いてゲル化することで PVA ハイドロゲルを作製した。FT 法では -20°C で凍結過程を 18 時間、4°C で解凍過程を 6 時間の処理を 1 サイクルとした。CD 法では 8°C、相対湿度 50%RH で乾燥を行なった。各ハイドロゲル試料の製造過程を Fig. 1 に示す。図中の FT と CD はそれぞれ FT 法と CD 法の処理を表す。その後に続く数字は FT 法では反復凍結回数、CD 法では乾燥日数を表す。CD 法の後に FT 法を行う場合は、PVA ハイドロゲル含水率が低下し FT 法の効果が減少するため、CD 法処理終了後に 2 日間の膨潤させた。各製造過程終了後、各試料を精製水中で 3 日以上膨潤させた。

各製造過程により作製した PVA ハイドロゲルを JIS ダンベル型引張試験片 7 号で打ち抜き、引張試験から弾性率と破断応力を求めた。引張試験は引張試験速度 60 mm/s で行った。応力ひずみ線図の応答が安定した 1.0~2.0 ひずみの範囲から弾性率を算出した。また、破断応力は引張試験中の最も高い応力をそれぞれの破断応力とした。

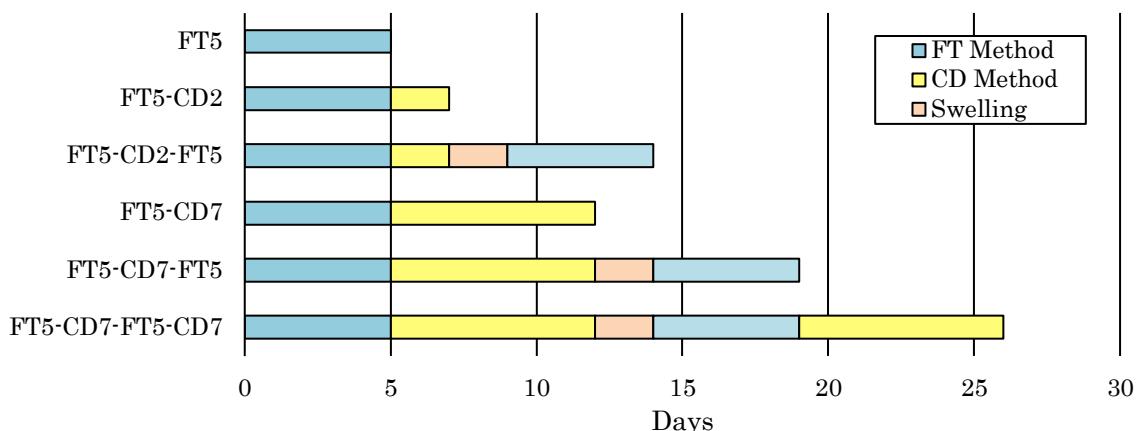


Fig. 1 Production process of PVA hydrogel. FT method and CD method are freezing-thawing method and cast dry method, respectively.

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 に各試験片の弾性率を示す。弾性率はいずれの場合においても FT5 よりも増加していた。FT5 よりも多く

橋点が形成されたと考えられる。1回目のFT法の後にCD法をより長く行うことで弾性率が大きくなることが明らかとなった。1回目のFT法の後にCD法を行うことで、FT法で形成された架橋点に加え、CD法の乾燥過程での架橋点形成が促進されたためと考えられる。FT5-CD2とFT5-CD2-FT5及びFT5-CD7とFT5-CD7-FT5を比較すると、CD法の期間によって弾性率の変化が異なることが観察された。FT5-CD2-FT5ではCD法による架橋点形成と結晶構造³⁾が最終のFT法での架橋点形成を阻害しなかったと考えられる。一方、FT5-CD7-FT5では十分な期間のCD法によりゲル内部に均一な結晶構造が形成された³⁾と考えられる。続けてFT法を行うと、凍結過程で氷の結晶が成長し、ゲルの3次元網目が強制的に広げられ、均一に分散している架橋点が破壊されたことにより弾性率が減少したことが考えられる。FT法の凍結過程で架橋点が形成されるが、架橋点の形成と破壊が同時に発生し、破壊が支配的であり、架橋点形成が阻害されたと考えられる。2回目のFT法の後にCD法を行うと(FT5-CD7-FT5-CD7)、再び弾性率が増加することが観察された。従って、FT法の後のCD法では架橋点形成を阻害されないと考えられる。

Fig. 3に各試験片の破断応力を示す。FT5-CD2以外の試験片でFT5より大きな破断応力を示した。FT法の後にCD法を組み合わせることで架橋点が増加したと考えられる。FT5-CD2で破断応力に有意差は見られなかった原因是CD法の期間が短く、十分な架橋点が形成されなかつたと考えられるが、弾性率は増加していたことから、架橋点の数だけではなく、ハイドロゲルの結晶構造の形成不足が影響していると考えられる。一方、FT5-CD7では破断応力が有意に増加した。CD法による架橋点の増加とハイドロゲル内部に均一な微結晶が十分に形成されたためと考えられる。さらにFT法を継続して行うと弾性率と同様にCD法の期間によって差異が観察された。FT5-CD2-FT5では破断応力が増加し、FT5-CD7-FT5では破断応力が減少した。弾性率で考察したように、CD法の後のFT法処理では架橋点形成が阻害されたと考えられる。

Fig. 4にFT5を基準とした弾性率と破断応力の増加率の関係を示す。人工軟骨としてハイドロゲルを導入することでsoftEHL効果により流体潤滑膜の形成能を向上させることを目的としているため、弾性率の上昇を低く抑え、破断応力をより高くすることで流体潤滑膜形成能を維持して耐摩耗性を向上させることができると考えられる。Fig. 4での傾きが最も大きな試験片が上記の目的に合致していることから、本研究においてはFT5-CD2-FT5が最も効果が高い製造過程であると考えられる。

4. 結言

PVAハイドロゲルの人工軟骨としての応用を期待し、耐摩耗性を向上させるため、破断応力の向上を目指した製造過程について検討した。その結果、FT法とCD法を組み合わせることで弾性率と破断応力が変化することが明らかとなった。softEHL効果を発揮させるため、弾性率の上昇よりも破断応力の上昇が大きい製造過程の組み合わせを見出した。

参考文献

- 1) T. Murakami, et. al., Evaluation of influence of changes in permeability with aging on friction and biphasic behaviors of artificial hydrogel cartilage, *Biotribology*, 26, (2021) 1.
- 2) K. Nakashima, Y. Sawae and T. Murakami, Study on Wear Reduction Mechanisms of Artificial Cartilage by Synergistic Protein Boundary Film Formation, *JSME Int. J., Ser. C*, vol 48, No 4 (2005) 555.
- 3) A. Suzuki and S. Sasaki, Swelling and mechanical properties of physically crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels, *Proc. IMechE Part H*, 229, 12 (2015) 828.

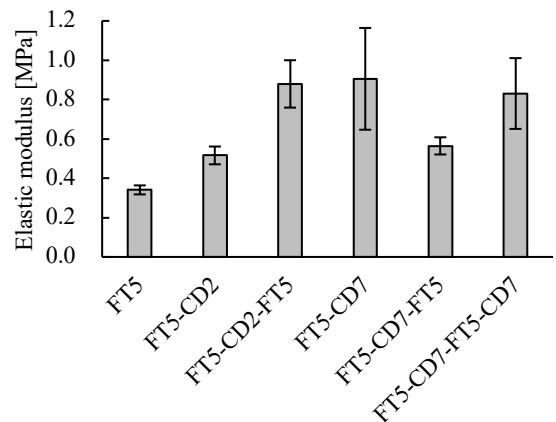


Fig. 2 Influence of production process on elastic modulus. Error bars: standard deviation.

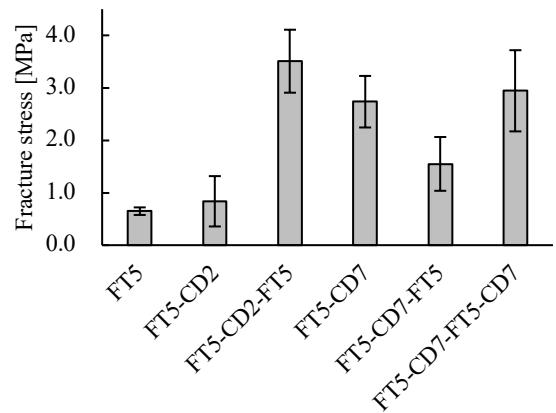


Fig. 3 Influence of production process on fracture stress. Error bars: standard deviation.

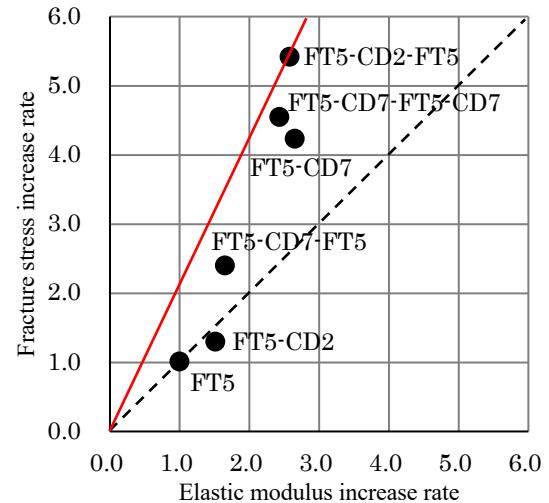


Fig. 4 Relationship between increase rate of elastic modulus and fracture stress.