

## 高含水ハイドロゲルの摩擦特性に対するヒアルロン酸・リン脂質の協調効果

Synergistic effect of hyaluronic acid and phospholipids on the friction of highly hydrated hydrogel

九大・工（学）\*中原 朋希 九大・工（正）新盛 弘法  
九大・工（正）鎌光 清道 九大・工（正）澤江 義則

Tomoki Nakahara\*, Hironori Shinmori\*, Seido Yarimitsu\*, Yoshinori Sawae\*

\*Kyushu University

### 1. 緒言

人の下肢関節は、通常の歩行時でも体重の3倍となる大きな関節荷重を支えながら滑らかに動作することが可能であり、そこで生じる摩擦の大きさは、氷の上を滑るスケートと同程度と報告されている。そのため、生体関節はトライボロジーの観点から優れた潤滑機能をもつ機械要素として人工材料での再現が検討されている。上記のような生体関節が摩擦を極めて低く保っている超潤滑メカニズムは、関節の表面を覆う関節軟骨の物理的特性と、周囲を満たす関節液中に含まれる成分が協調することで発現すると考えられる。人間の通常歩行時には固体間に形成される流体膜により摩擦を軽減する弹性流体潤滑（EHL）理論が提唱されている。一方で、歩き出しや起き上がりなどの長時間静止からの始動時には滲出潤滑、固液二相潤滑、水和潤滑、境界潤滑等の潤滑機構が局所的に生じている。この潤滑メカニズムは多モード適応潤滑機能と称されているが<sup>1)</sup>特に関節液成分による境界潤滑効果は、軟骨表層のみならず、成分間の協調作用も生じるため、明確なメカニズムの解明に至っていない。そこで本研究では、含水性、多孔質性の観点から関節軟骨類似の性質をもつ高含水ハイドロゲルを軟骨組織の物理モデルとし、関節液中に存在するヒアルロン酸、リン脂質の比率ならびに流体膜形成の時間が摩擦係数に与える影響を実験的に探究した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 実験装置

本実験ではレオメーター（AntonPaar MCR 302）を用いて摩擦試験を行った。本来は粘度測定に用いる装置であるが、試験片に先端部に設置した球を45°から接触させ、温度、回転数（速度）、変位を設定し、一定荷重の下で回転させることで発生するトルクを計測し、摩擦力を測定することができる。すべり速度は10<sup>-5</sup>~10<sup>3</sup> mm/sの範囲で設定でき、非常に広範囲の速度域での測定が可能である。また、ハイドロゲル上の接触点は移動しないため、測定中のハイドロゲル内部の水の移動を極力無視することができる。本実験では、球側に直径12.7 mmのガラス球を用いた。



Fig.1 Rheometer

#### 2.2 高含水ハイドロゲル

ポリビニルアルコール（Polyvinyl alcohol, PVA）の粉末を精製水に溶解し、環境試験機にて凍結・解凍を繰り返す。これにより、PVAの水素結合による結晶を成長させ、物理架橋によるPVAハイドロゲルを作成した。

#### 2.3 潤滑液

試験溶液は、リン酸緩衝生理食塩水（Phosphate Bufford Saline, PBS）にリン脂質の一種であるジパルミトイアルホスファチジルコリン（DPPC, SIGMA 製）、ヒアルロン酸（HA, キッコーマン製、分子量150万）をそれぞれまたは合わせて溶解させたものを用意した。表1に溶液の組成を示す。

Table 1 Composition of test lubricant

Lubricant	1	2	3	4
HA, wt%	0.1	0.1	0.2	0.2
DPPC, wt%	0.01	0.02	0.01	0.02

#### 2.4 実験手順

t 2 mm × 10 mm × 6 mmの大きさに切り取ったハイドロゲル試験片を、ポリカーボネート製のプレートにシアノアクリレート系瞬間接着剤で固定した。固定後ハイドロゲルと接着剤の安定化のために、冷蔵庫で一晩保存した。摩擦試験前に、ハイドロゲル内部の水の移動の影響を取り除くために、一定荷重でのクリープ変形を30分間行った。クリープ後、1000 mm/sで一定時間摩擦試験（pre）を行い、その後、すべり速度を1×10<sup>-5</sup>~1000 mm/sの範囲で連続的に増加させながら摩擦試験を2サイクル行った。クリープ、摩擦試験とともに荷重3 N、温

度: 25°Cで行った。これにより、なじみの影響を観察することが可能となる。再現性を確認するために、ハイドロゲル試験片を取り換えて、同じしゅう動条件で3回評価した。以下に本実験のフローを示す。

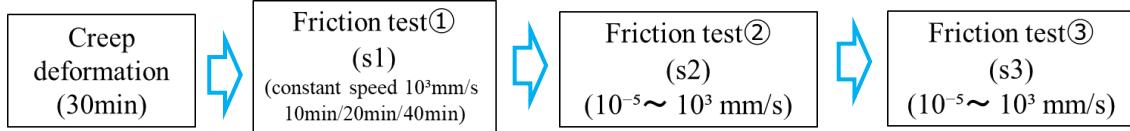


Fig.2 Test flow ( $n = 3$ )

### 3. 実験結果・考察

以下に摩擦係数の測定結果ならびにそれに基づく考察を示す。

Fig.3は各溶液におけるs1~s3の摩擦係数の比較を行ったものである。すべり速度とともに摩擦が上昇するハイドロゲル特有の挙動<sup>2)</sup>が確認された。さらに、摩擦試験3回目(s3)では他と比べ高い摩擦係数となった。このことから、定常流れによる流体膜の維持が行われたs1の過程にて、ハイドロゲルとガラス球の間に存在する流体膜においてHA・DPPCの規則正しい配列が形成され、s2において低摩擦を示し、s2の摩擦試験によってその配列が乱れたため、s3においてさらに摩擦係数が増加したのではないかと考えられる。

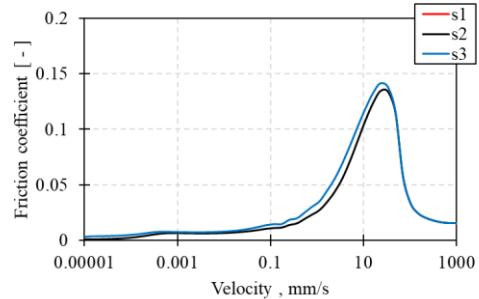


Fig.3 Comparison of friction coefficients for s1~s3  
(HA0.2 wt% +DPPC0.02 wt%)

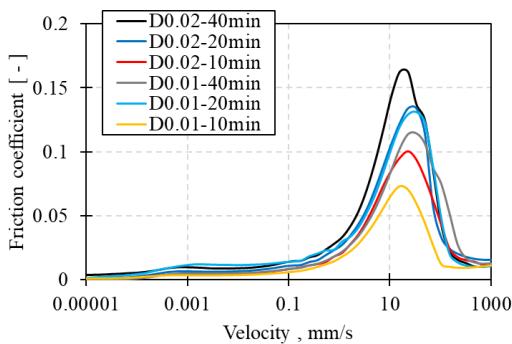


Fig.4 Comparison of different effects of s1 rotation time  
(HA0.2 wt%)

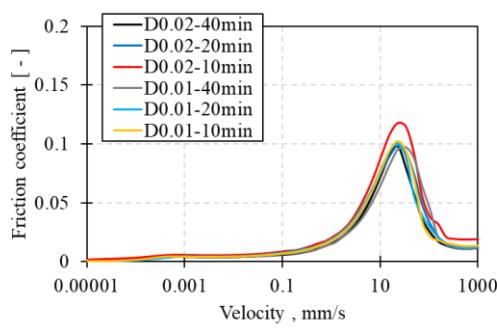


Fig.5 Comparison of different effects of s1 rotation time  
(HA0.1 wt%)

Fig.4,5は一定濃度下におけるs1のしゅう動時間による影響の違いを比較したものである。各DPPC濃度、しゅう動時間ごとのs4の結果を示している。HA濃度が0.2wt%では1000mm/sでのしゅう動時間が短くなるにつれて摩擦係数の減少が確認された。一方でHA濃度が0.1wt%ではしゅう動時間による摩擦係数の差が見られないことが分かった。これらの結果から、1000mm/sで一定時間しゅう動試験を行う場合、HA分子鎖のはたらきによって、高速回転による摩擦減少が発揮されたと考えられる。また、HA濃度が0.1wt%の場合、HA濃度が減少したことでHA濃度が0.2wt%の際のはたらきは発揮されず、摩擦係数はしゅう動時間によらず0.1程度で一定であったと考えられる。またこのとき、DPPCによる低摩擦発現も考えられる。DPPCは疎水部と親水部を持つリポソームを形成しており、親水部に吸着する水分子も増加する。よって水和潤滑に似た構造を実現し<sup>3)</sup>最表面ではDPPCに吸着した水和水同士の相対すべりによるせん断抵抗が非常に小さい状態を実現し、なおかつHAと複合体を作ることで安定した低せん断層を形成したと考えられる。また、HAはゲルの分子鎖の相手面への吸着を妨げるはたらきを有しているため<sup>4)</sup>、これらの効果も発揮されたと考えられる。

### 4. 結語

レオメーターを用いて、関節液成分を含む溶液中でのハイドロゲルの摩擦挙動を、高速で一定時間回転させ、広い速度域で評価した。結果として、各関節液成分は速度域や成分間の濃度比率でハイドロゲルの高分子鎖の吸着に影響を及ぼし、摩擦挙動を変化させることが示された。

### 文献

- 1) 村上輝夫，“人工関節における水和潤滑と吸着膜の役割”，トライボロジスト，2007..
- 2) 藤江裕道，“関節軟骨の滑りの秘密”精密工学会誌,2020,591-595
- 3) 澤江義則，“関節のバイオトライボロジー”
- 4) Y.Nkano et al., “Effect of Hyaluronan Solution on Dynamic Friction of PVA Gel Sliding on Weakly Adhesive Glass Substrate”, Macromolecules, 44(2011), pp.8908-8915.