

PVA/CMC ナノファイバー複合ハイドロゲルの摩擦・力学的特性

Frictional and mechanical properties of PVA/CMC nanofiber composite hydrogel

九州大・工（学）*濱 楽人 九州大・工（正）鎗光 清道 九州大・工（正）新盛 弘法

九州大・工（正）澤江 義則

Gakuto Hama*, Seido Yarimitsu*, Hironori Shinmori*, Yoshinori Sawae

*Kyushu University

1. 緒言

機械システムの可動部分には、滑らかで高効率な動作を実現するため、金属や樹脂材料からなるしゅう動部材が多く使用されており、その潤滑には石油由来の油剤が広く使用されている。しかし、環境保全、環境負荷低減の観点から、近年では生分解性を有するしゅう動材料・潤滑剤を利用した、水潤滑を基本としたトライボシステムの構築が求められている。そこで本研究では、高含水ハイドロゲルの一種である関節軟骨と、各種生体分子を含有する体液（関節液）という水系潤滑液の協調により実現される生体関節の超潤滑メカニズムを規範とした、環境負荷の低い超潤滑トライボシステムの構築を目指す。その一環として、石油由来の親水性高分子であるが生分解性をもつ PVA（ポリビニルアルコール）と植物由来の CMC（カルボキシメチルセルロース）のナノファイバー（CMCNF）を複合したハイドロゲルを作製し、その組成が摩擦特性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1 ゲルの作製

本研究では、PVA と CMCNF をゲルの原料として用いた。PVA は石油由来の親水性合成高分子であるが生分解性を有し、関節軟骨模擬材料としての研究事例も多い^{1,2)}。CMCNF は植物由来の生分解性高分子材料であり、先行研究で高強度ゲルが作製可能であることがわかっている³⁾。しかし、PVA は海水中での生分解性が低いこと⁴⁾、CMCNF 単体のゲルは極めて弾性率が低い³⁾ことが懸念点である。そこで本研究では、PVA をゲルのベース材料、CMCNF を補強用材料と位置づけ、PVA の使用量低減を目的とし、複合ゲル中の PVA 濃度を複数設定し、その摩擦特性を評価した。

ゲルの原料として重合度 1700、けん化度 98.0~99.0 mol% の PVA（28-98、株式会社クラレ）と CMCNF（TFo-10002、株式会社スギノマシン）を使用した。PVA 単体もしくは PVA、CMCNF 両者を含有する水溶液 30 g を直径 90 mm のポリスチレンシャーレに流し込み、60° C、80%RH の環境下で乾燥させた後、純水中で膨潤させることによりハイドロゲルを作製した。なお、ゲルの原料水溶液の濃度は、PVA は 5、10、15 wt% の 3 種、CMCNF は 1 wt% に設定した。今回作製したゲルの含水率を Table 1 に示す。

Table 1 Water content of hydrogel

	PVA concentration [wt%]		
	5	10	15
With CMCNF	84.4	70.3	63.2
Without CMCNF	59.4	57.4	59.6

2.2 摩擦試験

摩擦試験には回転式レオメータ（MCR302, AntonPaar）を使用した。水平面に対し 45° 傾斜させたゲルプレートを 120° 間隔で 3 枚液槽中に設置した。摩擦相手面をガラス球（ $\phi=12.7\text{mm}$ ）、純水を潤滑液として摩擦試験を行った。本摩擦試験においては、ゲル作製時の乾燥工程においてシャーレ底側であった面を摩擦面として使用した。

摩擦試験は以下の手順で行った。

- 1) 30 分間 1 N の荷重を付与
- 2) 30 秒間除荷
- 3) 再度荷重 1 N を 1 分間付与し、その後すべり速度を 0.00001~1000 mm/s の範囲で対数的に増加させて摩擦試験を実施

なお、一度の実験で（2）（3）の手順を 3 回繰り返した。

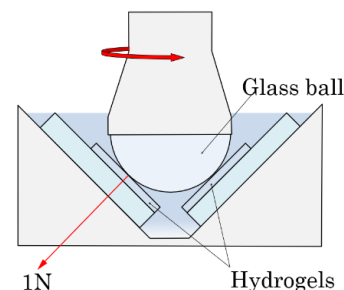


Fig.1 Friction test using rheometer

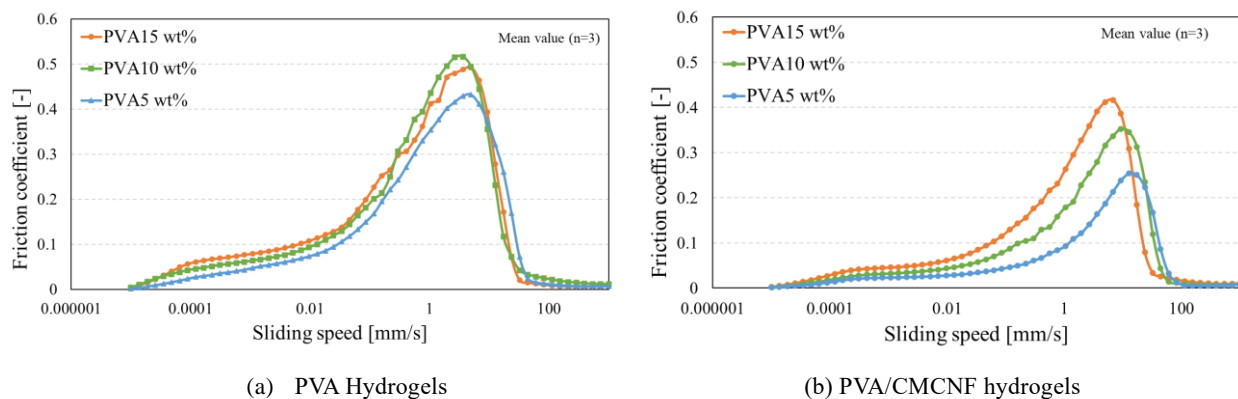


Fig. 2 Sliding speed dependency of friction coefficient of PVA and PVA/CMCNF hydrogels

3. 結果および考察

Figure 2 に PVA 比率による摩擦特性の違いを示す. CMCNF を加えたゲルは PVA の比率が小さくなるにつれ低摩擦を示し、遷移速度（動摩擦係数が最大となるすべり速度）は高速側へ変化したことがわかる.

Gong らのゲルの凝着摩擦モデルでは、摩擦力は単位面積当たりの吸着点数 m を用いて以下の式で表される⁵⁾.

$$f = mT\nu\tau_b/R_F^2 \quad (1)$$

ここで T はエネルギーを単位とする温度、 τ_b はゲル中高分子の摩擦相手面への平均吸着時間、 R_F は架橋点間高分子鎖のフローリー径である. 温度一定であるので T は一定である. PVA 濃度が高い場合はゲル中の高分子鎖の増加により単位面積当たりの吸着点数 m は増大する一方、ゲルの網目構造がより密になり R_F は減少すると推察される. 平均吸着時間 τ_b は明らかではないが、吸着点数 m の増大と R_F の減少の影響が支配的となり、PVA 濃度が高いほど摩擦力が大きくなったと考えられる.

PVA ハイドロゲルに CMCNF を加えると大きく摩擦が低下していることがわかる. また、Table 1 より、CMCNF を加えることで含水率が高くなっていることから、CMCNF が PVA による微結晶形成、成長を阻害し、微結晶サイズが小さくなり、膨潤時に結晶部がより開裂しやすくなっている可能性が考えられる. この際、 R_F は大きくなるので式 (1) より、摩擦が低下したと考えられる.

4. 結論

本研究は、PVA/CMC ナノファイバー複合ハイドロゲルの組成および化学架橋の有無が摩擦特性に及ぼす影響を検討した. その結果、PVA 濃度が低いほど低摩擦となり遷移速度が高すべり速度側に変化した.

文献

- 1) Murakami, T., Sakai, N., Yamaguchi, T., Yarimitsu, S., Nakashima, K., Sawae, Y., & Suzuki, A: Evaluation of a superior lubrication mechanism with biphasic hydrogels for artificial cartilage. *Tribology International*, 89, (2015)19–26.
- 2) Yarimitsu, S., Sasaki, S., Murakami, T., & Suzuki, A: Evaluation of lubrication properties of hydrogel artificial cartilage materials for joint prosthesis. *Biosurface and Biotribology*, 2(1), (2016)40–47.
- 3) Sekine, Y., Nankawa, T., Yunoki, S., Sugita, T., Nakagawa, H., & Yamada, T: Eco-friendly Carboxymethyl Cellulose Nanofiber Hydrogels Prepared via Freeze Cross-Linking and Their Applications. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(12), (2020)5482–5491.
- 4) 水野・前田・小島・高道・宮部・竹内：射出成形した生分解性プラスチックの土壌・水中および活性汚泥中での分解性. *高分子論文集*, 58(2), (2001)59–65.
- 5) Gong, J., & Osada, Y: Gel friction: A model based on surface repulsion and adsorption. *Journal of Chemical Physics*, 109(18), (1998)8062–8068.
- 6) Gong, J. P: Friction and lubrication of hydrogels - Its richness and complexity. In *Soft Matter*, 2, 7, (2006) 544–552.