

物理架橋ポリビニルアルコールハイドロゲルの結晶構造と摩擦特性の関連

Relationship between crystalline structure and friction property of physically-crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogel

九大・工(正) *鎗光 清道 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）澤江 義則

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

*Kyushu University

1. 緒言

関節軟骨と類似した含水性、柔軟性を有するハイドロゲルは、人工関節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、これらの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ことが示されているが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

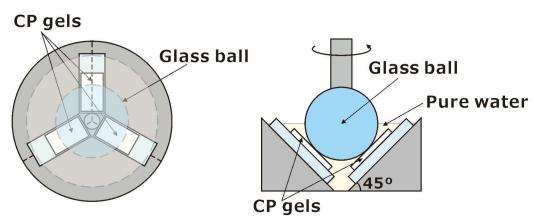
本実験ではCP ゲルの原料として重合度 1700, けん化度 98.0~99.0 mol% のポリビニルアルコール (28-98, 株式会社クラレ) を使用した。CP ゲルの作製では、15 mass%PVA の水溶液 30 g を直径 90 mm のポリスチレンシャーレに流し込み, -20°C で 8 時間凍結, 4°C で 16 時間解凍を行い, その後 60°C, 80%RH の環境下で乾燥を行った。高温乾燥処理の時間は 1, 6, 12, 24 時間の 4 種を設定し, それぞれの試料名は CP06~CP24 とした。この高温乾燥処理後に, 再び-20°C で 8 時間凍結, 4°C で 16 時間解凍を行い, 8°C, 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。なお, 比較用材料として -20°C で 8 時間凍結, 4°C で 16 時間解凍を 4 回繰り返して作製した FT ゲル, 8°C, 50%RHm もしくは 60°C, 80%RH の環境にて乾燥させて作製した CD ゲル (CD-L, CD-H) も作製した。

2.2 摩擦試驗

摩擦試験には回転式レオメータ (MCR302, Anton Paar) を使用した。ポール側にはガラス球 ($\phi 12.7\text{ mm}$)、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



(a) Top view (b) Side view
 Fig.1 Schematic images of friction test using rheometer

一度の試験では、上記工程①の後は工程②、③を3回繰り返した。試験条件は、荷重3N、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0.00001~1,000mm/sで試験中に低速側から対数的に増加させた。

2.3 結晶構造のX線解析

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 の正方形形状に切り、 8°C, 50%RH の環境下で 10 日間乾燥させた状態で行った。 WAXS 測定はキャビラリー（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

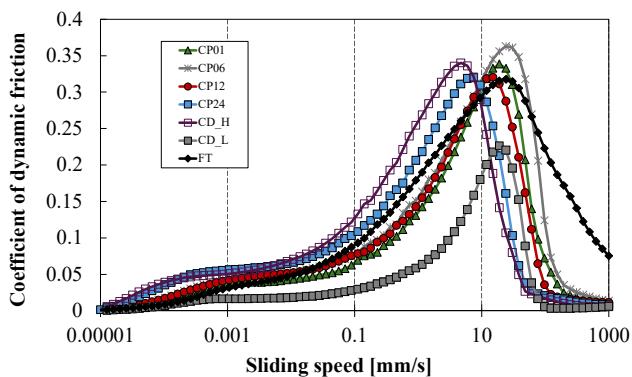


Fig.2 Transient of friction coefficient of PVA hydrogels

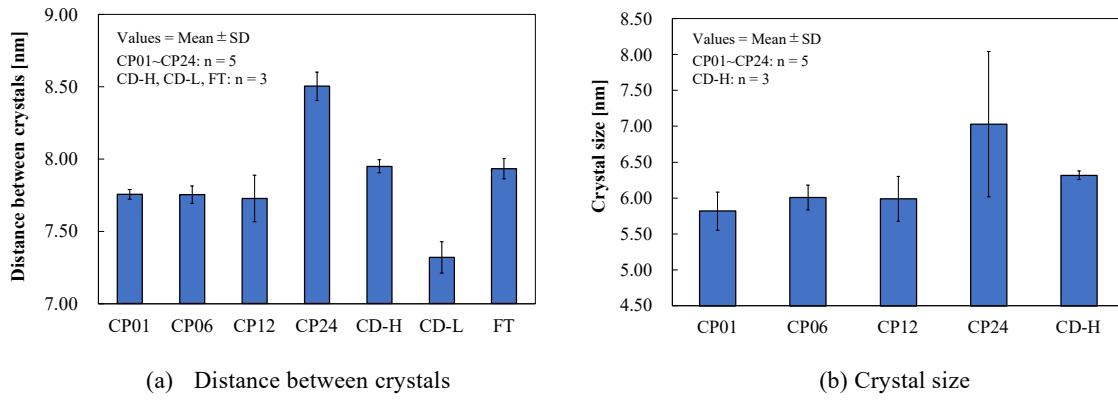


Fig.3 Analysis of crystalline structure using SAXS and WAXS

3. 結果および考察

Fig.2 に各ゲルの摩擦係数の速度依存性を示す。2.2 に示したとおり摩擦試験は低速側から高速側に速度を増加させながら実施しており、Fig.2 の左端が試験開始点となる。試験開始後の摩擦の上昇勾配は CP24, CD-H が他のゲルと比較して高く、CD-L と FT はより緩やかな勾配となった。最大摩擦係数を示す地点までの上昇挙動は CP01~CP12 の 3 者は類似しており、最大摩擦係数は CD-L のみが他のゲルと比較して低くなった。Fig.3 に SAXS よび WAXS による結晶構造解析結果を示すが、CP01~CP12 は結晶間距離、結晶サイズともに同等であった。CP24 は結晶間距離、結晶サイズとともに他のゲルよりも大きかった。CD-L および FT については、WAXS で回析ピークがほとんど検出されず、膨潤状態では結晶サイズが極めて小さいことが示唆された。

すべてのゲルにて、試験開始後に摩擦係数の上昇過程がみられたが、これは極低速域では摩擦面間でのすべりが生じずにせん断変形が生じているものであり、その後の変曲点にてすべりが生じ始めているものと推察される。この場合、勾配の大きい CP24, CD-H はより高弾性率もしくは凝着性の高いゲルであると考えられる。CP01~CP12 は結晶間の距離と結晶サイズともに同様の結果になり、同様の結晶高次構造を有することがわかった。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⁵⁾、これは本研究の物理架橋 PVA ゲルにおいては、架橋点としての結晶間の距離と結晶サイズに依存すると考えられ、類似した結晶構造を有する CP01~CP12 は同様の摩擦上昇挙動を示したものと考えられる。しかし、最大摩擦係数を示すすべり速度（遷移速度）や最大摩擦係数、遷移速度までの摩擦の上昇勾配は各ゲルで異なる。遷移速度に関しては先述のフローリー径に反比例するとされ、フローリー径は結晶間距離に依存すると推察されるが、遷移速度と結晶間距離の序列は一致していない。本研究では、結晶間距離は乾燥状態での測定であり、膨潤状態での結晶間距離の測定が必須である。

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) 鎌光・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ドゲルの低摩耗化、トライボロジー会議 2017 秋高松予稿集(2017).
- 4) 鎌光・村上・鈴木：ポリビニルアルコールハイブリッドゲルの摩擦・摩耗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.