

動的速度変化に対する高含水ハイドロゲルの摩擦挙動とヒアルロン酸・リン脂質の影響

Effects of Hyaluronic Acid and Phospholipids on the Frictional Behavior of Highly Hydrated Hydrogel under Continuous Velocity Changing

九州大・工（学）*藤井 翔大 九州大・工（正）新盛 弘法

九州大・工（正）鎗光 清道 九州大・工（正）澤江 義則

Shota Fujii*, Hironori Shinmori*,

Seido Yarimitsu*, Yoshinori Sawae*

*Kyushu University

1. はじめに

生体関節は、関節末端を覆う軟骨組織と周囲を満たす関節液中の成分との相互作用によって低摩擦を実現していると考えられている。定常歩行時は Dowson らが提唱するソフト弾性流体潤滑（EHL）¹⁾が主な潤滑メカニズムであると考えられているが、局所的な直接接触が発生する場合においても滲出潤滑や押上潤滑、固液二相潤滑など複数の潤滑メカニズムが機能することで、滑らかな動きを支えている。

関節液に着目すると、Kwieceński らの研究²⁾や Hills らの研究³⁾により、関節液中のヒアルロン酸(hyaluronic acid, HA) やリン脂質 (dipalmitoyl phosphatidylcholine, DPPC) が摩擦低減に寄与することが報告されている。HA の二糖はカルボキシ基を持っており、HA の分子内には多くの負電荷が固定されている。そのため、双極子であるホスホコリン基を持つ DPPC と電荷-双極子間力によって複合体を作ると考えられている⁴⁾。また、構造に着目すると、軟骨組織のようなハイドロゲルの摩擦挙動について、Gong らによって速度依存性の摩擦挙動を示す吸着・反発モデルが提唱されている⁵⁾。このモデルではハイドロゲルが相手面と平面接触している状態を仮定し、低速域ではハイドロゲルの高分子鎖が相手面に吸着・変形することにより速度増加とともに高分子鎖の伸びが大きくなる。この高分子鎖の伸びが弾性力としてすべりに対する抵抗、すなわち摩擦力として現れ、速度増加とともに摩擦が増大していく。

以上のように、ハイドロゲルの機械特性や生態環境下での摩擦挙動について、それぞれを評価した研究は数多くあるが、両者を包括的に評価した例は少ない。そこで、本研究では関節軟骨を高含水ハイドロゲルで模倣し、速度依存性の摩擦挙動のメカニズムについて探求するとともに、直接接触が主となる境界潤滑状態での HA と DPPC の協調効果を解明することを目的とした。

2. 実験方法

回転式プレート型レオメータ（AntonPaar, PhysicaMCR 301）を用いて、平面接触での摩擦試験を行った。これにより、境界潤滑下での影響の評価が可能となる。試験片には外径 10 mm の円形 PVA（polyvinyl alcohol）ハイドロゲルを、相手面にはガラス基板を用いた。垂直荷重は 2 N、温度は 25℃、すべり速度を 0.001 mm/s から 1000 mm/s で連続的に変化させた。使用した試験溶液を Table. 1 に示す。本研究ではリン酸緩衝生理食塩水（PBS）を基材とし、HA および DPPC を添加した試験溶液を調製した。コントロールとして、精製水での評価も同時に行った。実際の関節液では、さまざまな分子量の HA が存在しているため、本研究では HA の分子量の影響を考慮して分子量が 10 万、80 万、150 万の 3 通りの HA を使用しており、それぞれ HA10、HA80、HA150 と表記する。

Table. 1 Composition of the solution.

Number	Base	HA	DPPC
1	Purified water	-	-
2	PBS	HA10, 0.5wt%	-
3	PBS	HA80, 0.5wt%	-
4	PBS	HA150, 0.5wt%	-
5	PBS	-	0.01wt%
6	PBS	HA10, 0.5wt%	0.01wt%
7	PBS	HA80, 0.5wt%	0.01wt%
8	PBS	HA150, 0.5wt%	0.01wt%

3. 実験結果

連続的に速度変化させた HA 溶液と DPPC 溶液の摩擦試験の結果を以下の Fig. 1 に示す。すべての試験液で、速度依存性の摩擦挙動が確認された。また、すべての試験溶液について全速度域で精製水中よりも低い摩擦が確認された。低速域では DPPC 溶液が最も低い摩擦係数を示した。

また、連続的に速度変化させた HA 溶液と HA+DPPC 溶液の摩擦試験の結果を分子量ごとに Fig. 2 に示す。いずれの分子量についても、DPPC を添加することによって低速域での摩擦低減が見られた。特に HA150+DPPC では全速度域で、

DPPC 添加による摩擦の低減が確認された。また、HA80+DPPC については、速度増加とともに摩擦係数が上がり続けるものと、ある速度域で摩擦係数が最大値をとり、すべての速度域において非常に低摩擦を示しているものの 2 通りの摩擦挙動が見られた。

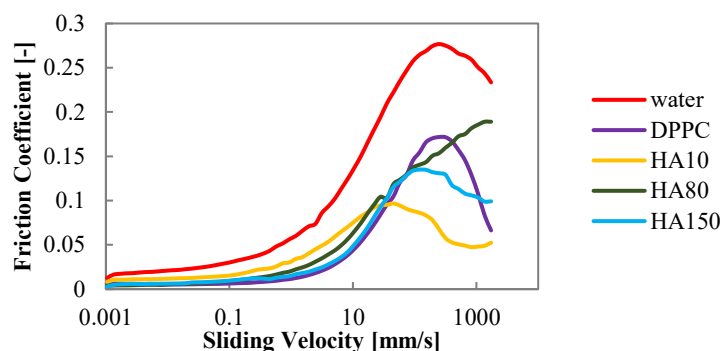


Fig. 1 Sliding velocity dependence of the friction coefficient of PVA hydrogels against glass plate in HA and DPPC solution.

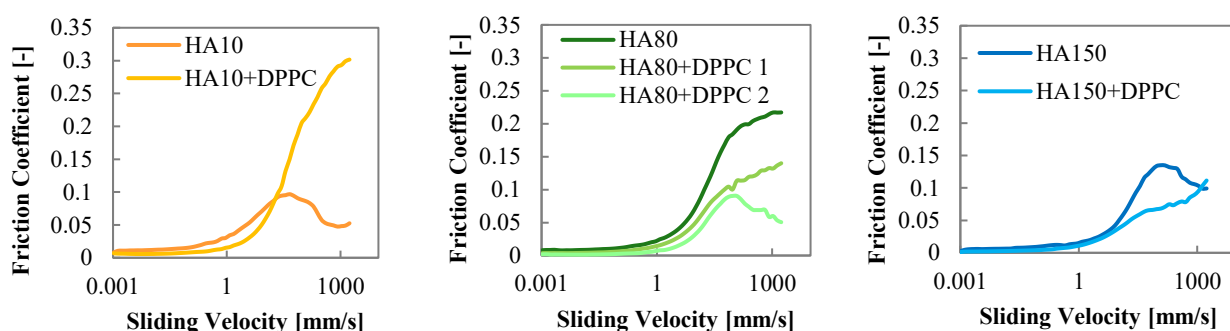


Fig. 2 Sliding velocity dependence of the friction coefficient of PVA hydrogels against glass plate for each molecular weight.

4. 考察

Gong らの提唱するゲルの吸着・反発モデル⁵⁾に基づいて考察を行う。このモデルでは、相手面に吸着したゲルの高分子鎖が伸びた時の弾性力による摩擦力は単位面積当たりの吸着点数、高分子鎖が引き伸ばされる速度、高分子鎖が相手面に吸着している時間にそれぞれ比例する。このことから、HA 溶液について摩擦低減が見られたのは、ゲルとガラスプレートの接触界面に HA の分子鎖が介在し、単位面積当たりの吸着点数を減少させたことに起因すると考えられる⁶⁾。また DPPC 溶液による低速域での低摩擦の発現については、DPPC の両親媒性に起因すると考えられる。DPPC は疎水性の脂肪酸と親水性のコリン基を併せ持っており、DPPC 二分子膜が形成するリポソームがせん断によって展開し、親水基を外側に向けた二分子膜として両面に吸着し、表面の親水基同士が摩擦される水和潤滑状態になったことで低摩擦を実現したと考えられる。また、協調効果については、低速域では DPPC 溶液と同じ挙動を示しているため、DPPC の吸着膜が支配的であると考えられる。さらに高分子量の HA+DPPC 溶液については遷移速度付近でも低摩擦が確認された。HA は分子量が大きくなると、DPPC との相互作用は小さくなるが、相互作用に関わる部位が HA のランダムコイル構造の形成に使われる⁷⁾。さらに、HA と DPPC の複合体同士がさらに集まって構造化するのは HA の分子量が大きいときであるとの報告もある⁸⁾。したがって、高分子量の HA ほど、分子内での凝集、あるいは DPPC との凝集に使用されなかった領域が、HA と DPPC の複合体間での凝集・構造化を促進し、それらが摩擦界面に介在し、ハイドロゲル分子鎖の吸着点数を減少させ、遷移速度付近でも HA 単体よりも低摩擦を示したと考えられる。

文献

- 1) D. Dowson: Lubrication and Wear in Living and Artificial Joints, A symposium, Proc. Inst. Mech. Engrs, (Pt 3J), 181 (1966) 45.
- 2) J.J. Kwiecinski: The Effect of Molecular Weight on Hyaluronan's Cartilage Boundary Lubricating Ability – Alone and in Combination with Proteoglycan 4, Osteoarthritis and Cartilage, 19, 11 (2011) 1356-1362.
- 3) B. A. Hills: Oligolamellar Lubrication of Joints by Surface Active Phospholipids, J. Rheum, 16, 1 (1989) 82.
- 4) J. Sabrina and K. Jacob: Lubrication of Articular Cartilage, Phys Today, 71, 4, (2018).
- 5) J.P.Gong: Friction and Lubrication of Hydrogels-its Richness and Complexity, Soft Matter, (2006) 2, 544-552.
- 6) Y. Nakano et al: Effect of Hyaluronan Solution on Dynamic Friction of PVA Gel Sliding on Weakly Adhesive Glass Substrate, Macromolecules, 44, 22, Oct. (2011) 8908-8915.
- 7) T. Zander et al: Influence of the Molecular Weight and the Presence of Calcium Ions on the Molecular Interaction of Hyaluronan and DPPC, Molecules, 25, 17, Sep. (2020).
- 8) Ronchetti I et al: Hyaluronan-phospholipid interactions, Journal of Structural Biology, 119, 3 (1997) 207-217.