

# タンパク質水溶液中における共重合ポリマーハイドロゲルの摩擦特性

## Friction properties of copolymer hydrogels in protein solutions

九大・工（学）\*山根 和馬 九大・工（正）鎗光 清道 九大・工（正）新盛 弘法

日本触媒（非）中田 善知 九大・工（正）澤江 義則

Kazuma Yamane\*, Seido Yarimitsu\*, Hironori Shinmori\*, Yoshitomo Nakata\*\*, Yoshinori Sawae\*

\*Kyushu University, \*\*Nippon Shokubai Co., Ltd.

### 1. 緒言

生体関節が変形性関節症等の疾患により機能不全に陥った場合に人工関節置換術が広く行われているが、本来の関節機能を完全に再建するには至っていない<sup>1)</sup>。そこで生体軟骨に類似した性質をもつハイドロゲルを人工軟骨として用い、人工関節摩擦面に導入することや軟骨代替材料として軟骨欠損部に移植することにより、本来の生体関節により近い状態で機能再建を図ることが提唱されている。

先行研究ではタンパク質の吸着を抑制する中間水を有する親水性モノマーを組み込んだ共重合ハイドロゲルは、タンパク質溶液中で摩擦の増大を抑制することがわかっている<sup>2)</sup>。そこで本研究では、その詳細メカニズムの解明の一環として、共重合ハイドロゲルのタンパク質溶液中での摩擦特性の評価を微小荷重下にて実施し、共重合ポリマー中の中間水モノマーの有無や含有量の影響を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1. 試験片

親水性、疎水性モノマーを共重合させた共重合ハイドロゲル RX-6-GB-55-g, RX-6-GB-37-g, RX-6-HB-55-g（以下 GB55g, GB37g, HB55g）を用いた。各ゲルの組成および含水率は Table 1 に示す。GLMA は中間水と呼ばれる水和層を有する親水性モノマーであるが、この中間水はタンパク質の不可逆的吸着を抑制する性質を有する<sup>3)</sup>。中間水をもつ GLMA からなる GB55g と配合比を変更した GB37g、中間水をもたない HEMA からなる HB55g の 3 種類を用いた。

Table 1 Composition of the test specimen

Sample	Thickness (mm)	Composition (wt%)			Water content (wt%)
		Hydrophilic group		Hydrophobic group	
		GLMA	HEMA	BA	
GB55g	2	50		50	38.6
GB37g	2	30		70	22.9
HB55g	2		50	50	11.4

#### 2.2. 摩擦試験

摩擦試験にはボール・オン・ディスク型摩擦試験機（NTR3, Anton Paar）を用いた。カンチレバーは ST-S219（Anton Paar）、相手面には直径 3 mm のボロシリケートクラウンガラス球（BK-7, 3-6933-02, AS ONE）を用いた。潤滑液として、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）およびタンパク質 1.4 wt % 溶液を用いた。タンパク質溶液は、PBS を溶媒とし、アルブミン（Bovine Serum Albumin, SIGMA A7030）を溶解させた。摩擦試験は垂直荷重 1, 10, 100 mN で行い、各荷重条件にてすべり速度 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 mm/s で 5 往復させ、摩擦係数を測定した。

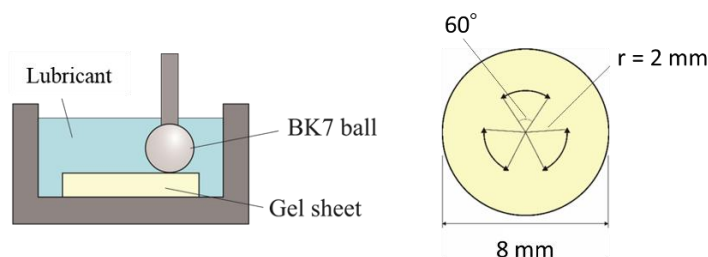


Fig. 1 Experimental setup of friction tests

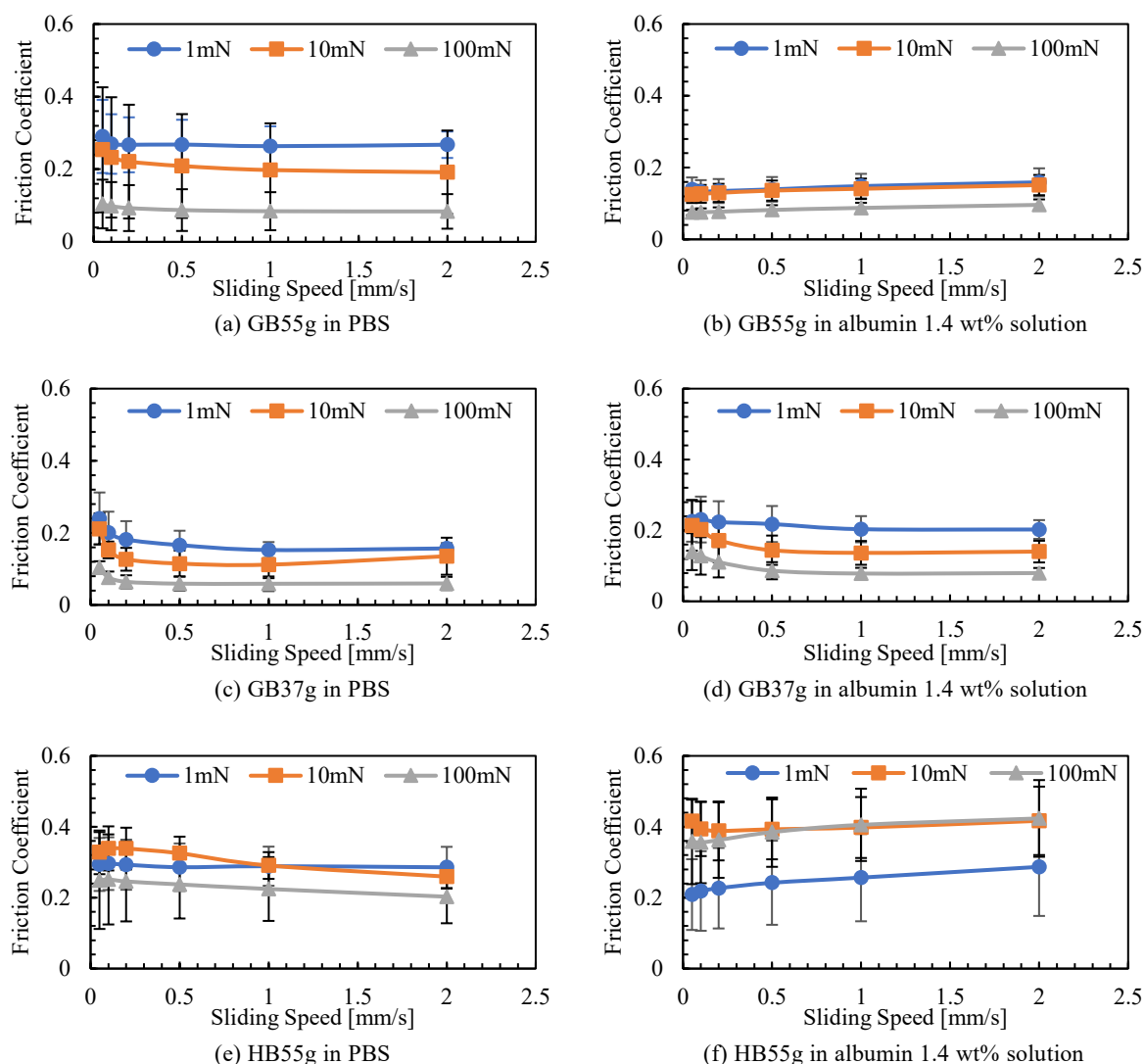


Fig. 2 Speed and load dependency of friction coefficient of copolymerized hydrogels. Values = mean  $\pm$  SD (n = 3).

### 3. 実験結果および考察

Figure 2 に 2 種類の潤滑液中でのゲルの摩擦試験の結果を示す。PBS 中ではすべてのゲルで荷重の増加に伴い摩擦が低下する傾向がみられた GB55g は、アルブミン溶液中では荷重 1, 10 mN で摩擦係数が低減し、100 mN では PBS 中と同等の摩擦係数を示した。GB37g のアルブミン溶液中の摩擦係数は、いずれの荷重においても PBS 中と同等であった。HB55g は 10, 100mN の荷重時にはアルブミン溶液中での摩擦係数は PBS よりも増大したが、1 mN の荷重時には PBS 中よりも摩擦係数が低下した。

すべてのゲルは摩擦係数の荷重依存性を示した。摩擦係数が荷重のべき乗に比例して減少する特徴は、摩擦力が見かけの接触面積に依存するゲルにみられるものである。また、ゲルは固相と液相からなる固液二相材料であり、固液二相潤滑<sup>4)</sup>の観点からすると荷重が高くなるほどゲル内部の間隙水が加圧され圧力が増大し、液相の荷重支持割合が高まり、摩擦係数が低減することが考えられる。PBS と比較し、アルブミン溶液中において GB55g, GB37g は摩擦の増大は起こらず、HB55g では摩擦が増大した。タンパク質は構造変化を伴って強固に吸着する場合、タンパク質吸着膜のせん断抵抗が増大し摩擦が増大することが知られている<sup>5)</sup>。GB55g, GB37g は中間水を有するため潤滑液中のアルブミンが構造変化を伴う吸着を起こしにくいいため、アルブミン溶液中で摩擦は増大しなかったと考えられる。特に GB55g では、アルブミン溶液中で摩擦が減少した。GB55g は GB37g と比較してより豊富な中間水を有すると考えられ、吸着アルブミンの構造変化をより抑制し、アルブミンがせん断抵抗を低減する潤滑剤として機能したと推察される。HB55g は中間水を有さないため、アルブミンが表面に構造変化を伴って吸着しせん断抵抗を増大させた結果、高い摩擦を示したと考えられる。しかし荷重 1 mN の極低荷重時には、中間水を有さない HB55g においてもアルブミン溶液中で摩擦が低減する傾向がみられた。極低荷重時には、変性アルブミン層の上に未変性アルブミンが介在しやすく、それらが摩擦低減効果を発揮したと推察される。

#### 4. 結言

本研究では、共重合ポリマーハイドロゲルのタンパク質溶液中での摩擦特性の評価を微小荷重下にて実施した。その結果、中間水を有するモノマーからなる共重合ハイドロゲルはタンパク質溶液中で摩擦増大抑制効果を示した。

#### 文献

- 1) 大橋 弘嗣, “人工関節周囲の骨融解-その発生機序と予防に関する基礎的研究-,” 日関外誌, vol. XVI, pp. 211–220, 1997.
- 2) 井上 和礼, 新盛 弘法, 政野 昂大, 森田 健敬, 鎗光 清道, 中田 善知, 澤江 義則, “組成の異なる共重合ハイドロゲルのタンパク質溶液中における摩擦特性評価”, トライボロジー会議 2022 秋 福井 予稿集, 2022.
- 3) 田中 賢, “中間水コンセプトによる生体親和性高分子の分子設計,” 日本接着学会, vol. 51, no. 9, pp. 423–433, 2015
- 4) G. A. Ateshian, “A Theoretical Formulation for Boundary Friction in Articular Cartilage”, J. Biomech. Eng., Vol. 119, No. 1, pp.81-86, 1997.
- 5) M.P. Heuberger, M.R. Widmer, E. Zobeley, R. Glockshuber, N.D. Spencer, "Protein-Mediated Boundary Lubrication in Arthroplasty", Biomaterials, Vol.26, Issue 10, pp. 1165-1173, 2005.