

〈一般研究課題〉 医療・介護機器への応用を目指した
水和潤滑技術の確立

助成研究者 名古屋大学 伊藤 伸太郎



医療・介護機器への応用を目指した 水和潤滑技術の確立

伊藤 伸太郎
(名古屋大学)

Development of hydration lubrication technology for application in medical and care devices

Shintaro Itoh
(Nagoya University)

Abstract :

In super aged society, it is expected that various medical and nursing care devices (artificial joints, artificial hearts, catheters, nursing robots, etc.) will be active in medical scene and living space. Lubrication for such an equipment that is used in an environment very close to people is required to be clean and maintenance free. Especially biocompatibility is also required for medical devices to be implanted in the body. For application in medical and care devices, we focused on hydration lubrication. Hydration lubrication is lubrication states often found on the surface of a gel-like substance, and specific examples include a biological joint and a body surface of an eel. It is known that extremely low coefficient of friction of the order of 0.001 is achieved with hydration lubrication, however its mechanism is not well understood. As a material expressing hydration lubrication, we study the MPC polymer. The MPC polymer is biocompatible and is used as a coating material for medical instruments such as artificial joints and stents. And it was reported that the MPC polymer thin film of several tens of nm thick coated on the sliding surface of the artificial joint became a hydrated gel with water in the body and has high lubricity. If hydration lubrication can be realized with such a coating, it is expected to be applied to various mechanical systems. Since the gel surface has high flexibility, it is necessary to understand not only viscoelastic properties but also its deformation during sliding in order to understand the lubrication

mechanism. Therefore, in this study, simultaneous measurement of rheological properties (shear viscoelasticity) and film deformation is realized for hydrated MPC polymer thin film, and the relationship between both is clarified. We expected our achievements would lead to the development of hydration lubrication that realize both cleanliness and long life in medical and care devices.

1. はじめに

超高齢社会においては様々な医療・介護機器(人工関節, 人工心臓, カテーテル, 介護ロボットなど)が医療現場や生活空間で活躍することが期待される. このように人に極めて近い環境で活躍する機器の潤滑には, クリーンでメンテナンスフリーであることが求められる. 特に体内に埋め込む医療機器については生体適合性も必要とされる. これまでの潤滑技術は主に自動車や鉄道などの大型機械を対象として発達してきたため, 金属製の部品を鉱油で潤滑する技術が中心である. 医療・介護機器には, 軽量化や生体適合性の観点から高分子材料が用いられることが多く, また鉱油の使用は望まれない. すなわちこれまでの潤滑技術をそのまま適用することは困難であり, 医療・介護機器のための学術的に体系化された潤滑技術の確立が必要である. そこで本研究では水和潤滑に着目した. 水和潤滑とは, ゲル状物質の表面に共通してみられる潤滑状態の総称であり, 具体例としては生体関節やウナギの体表などが挙げられる. 水和潤滑では0.001オーダの極めて低い摩擦係数が達成されることが知られているが, そのメカニズムは十分に理解されていない. 本研究では, 独自のナノレオロジー計測法を確立し, 水和潤滑のメカニズムを解明することにより工業的に応用可能な技術として確立することを目標とする. 水和潤滑はゲル(すなわち高分子と水)で実現されるクリーンさと, 生体関節のような長寿命が期待でき, 医療・介護機器への応用に適する新しい潤滑技術となりうるものである.

水和潤滑を発現する材料として, リン脂質高分子のMPCポリマーを研究対象とする. MPCポリマーは生体適合性があり, 人工関節やステントなど医療用器具のコーティング材として用いられる. そして, 人工関節のしゅう動面にコーティングされた厚さ数十nmのMPCポリマー薄膜は, 体内の水で水和ゲルとなり高い潤滑性をもつことが報告された^{1,2)}. これはゲル状物質の表面で発現する水和潤滑のひとつと考えられている. MPCポリマー薄膜のように厚さ数十nmのコーティングで水和潤滑を実現できれば, 様々な機械システムへの応用が期待される. 水和潤滑を発現するゲル膜は高分子が多量の水を含んで柔軟性の高い状態であるため³⁾, その摩擦特性を理解するには, しゅう動時のゲル膜の変形を知る必要がある. そこで本研究では, 水和潤滑のメカニズム解明のために, 水和したMPCポリマー薄膜を対象として, レオロジー特性(ずり粘弾性)と膜の変形の同時計測を実現し, 両者の関係を明らかにすることを目的とした.

2. ずり粘弾性と膜変形の同時計測法

ずり粘弾性の計測には高精度な隙間制御と高感度なせん断力検出が可能なファイバーウォブリング法(Fiber wobbling method: FWM)を用いた⁴⁾. 測定系の概略を図1に示す. FWMでは先端を球面に加工したガラスファイバーをプローブとして用いる. 本研究で用いたファイバープローブの直径は約100 μm であり, 先端の曲率半径は9.5 μm であった. これをピエゾ素子で正弦的に加振して, 先端で基板上的MPC薄膜をしゅう動する. その時の先端の振幅変化と位相遅れを光学的に検出し

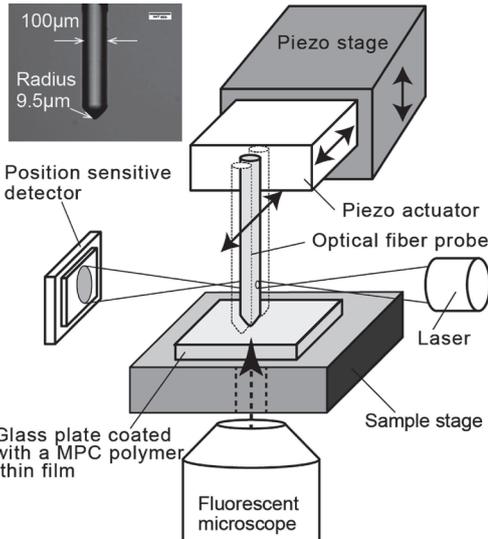


図1. ファイバーオプティング法の測定系と蛍光顕微鏡を組み合わせた同時計測装置の概略.

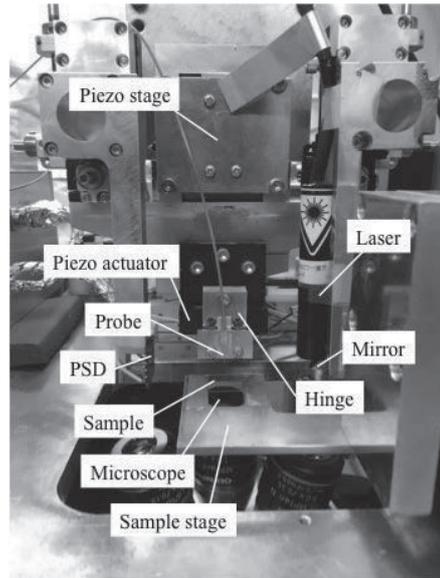


図2. 本研究で構築した測定系の外観.

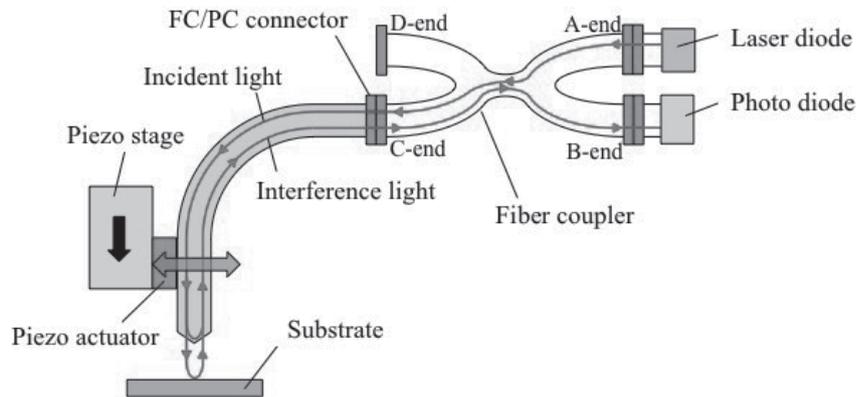


図3. 高精度な傾き調整のために構築した光干渉計の概略図

て膜のずり粘弾性を定量化する。光学的な検出法は筆者等が独自に開発した方法であり、図1に示すように、先端付近のファイバーを円筒レンズとして用いてレーザー光を光位置検出器 (Position sensitive detector: PSD) 上に集光する。プローブ先端の変位はPSD上のレーザースポットの変位から定量化できる。本法の検出感度は0.01 nmオーダーであり、プローブのたわみ変形におけるばね定数は10-100 N/mであるため、せん断力の検出感度は0.1-1 nNオーダーを達成している。プローブ先端と基板との隙間は約0.1 nmの精度で調整できるため、ナノメートルオーダーの薄膜のずり粘弾性を測定できる。

ずり粘弾性と膜変形の同時計測のために、倒立顕微鏡上にFWM計測系を構築した(図2)。またMPCポリマー薄膜は無色透明なため、これを蛍光分子で染色してその変形を基板下面から蛍光観察することとした。ただし、従来のFWMではプローブの加振振幅が数十nmであり、しゅう動領域の大きさが光学顕微鏡の分解能以下であった。そこで本研究ではしゅう動振幅をマイクロメートルオーダーまで拡大することとした。ただし振幅を拡大すると、しゅう動方向と基板の面が平行でない場合に、プローブの移動に伴って隙間が変動する問題がある。そこでしゅう動プローブと平行に取り付けた光ファイバー内にレーザー光を導入して、ファイバー先端および基板からの反射光の光干渉により隙間変動を測定し、これが零となるように平行度を調整する方法を確立した。干渉計の概

略を図3に示す。光ファイバカプラを用いて、レーザーダイオード(波長1.3 μm)、フォトダイオード、光ファイバプローブを結合した。光路の分離に光ファイバカプラを用いることにより、環境ノイズの影響を受けにくい。この調整法により振幅5 μm (両側振幅10 μm)の時に平行度のずれによる隙間変動を5 nm以下に抑えることに成功した。これは1ミリラジアン以下の平行度調整を達成したことを意味している。これにより、厚さ約100 nmのMPC薄膜を振幅5 μm で摺動した時のずれ粘弾性を定量化し、かつその時の膜変形を顕微鏡により同時観測可能な測定系の構築に成功した。

3. 実験試料と実験方法

MPCポリマーは、エタノール溶液を作成して石英基板上にスピコートで塗膜した。その後クリーンオープンで90分間、90 $^{\circ}\text{C}$ でアニール処理した。本研究で用いたMPCポリマー薄膜の膜厚は、乾燥時において平均20 nmであった。膜厚は膜を部分的に除去してその段差を原子間力顕微鏡および段差計を用いて測定することにより同定した。MPCポリマーの蛍光標識にはローダミン6Gを用いた⁵⁾。MPC薄膜を成膜した石英基板をローダミン6G水溶液中に一定時間浸漬し、取り出した後に超純水で洗浄してポリマーに吸着していない蛍光分子を取り除いた。染色後のMPCポリマー膜の蛍光顕微鏡による観察像を図5に示す。

粘弾性計測においては、蛍光染色したMPC薄膜の上に水滴を形成して水和状態とした。プローブ先端を水滴に挿入し、ピエゾアクチュエータで面内方向に振幅5.3 μm (両側振幅10.6 μm)、周波数10 Hzで正弦加振した。プローブ先端とMPC薄膜の初期の隙間は約200 nmとし、ピエゾステージでこれを一定速度(5 nm/s)で狭小化させた。この間のプローブ先端の振幅変化と位相遅れを測定した。これらの測定結果から、水和したMPC薄膜の粘弾性を同定した。粘弾性の同定に用いる力学モデルを図4に示す。水和したMPC膜の粘弾性モデルにはフォークトモデル(減衰係数 c 、ばね定数 k)を用い、プローブは1自由度のばね・質点・減衰器(ばね定数 k_p 、質量 m 、減衰係数 c_p)でモデル化した。運動方程式を解くことにより、試料の減衰係数 c とばね定数 k は次式で表される。

$$c = \frac{a_0}{X\omega} \left[(k_p - m\omega^2) \tan \Delta\delta + c_p \omega \right] \sqrt{\frac{k_p^2 + c_p^2 \omega^2}{(1 + \tan^2 \Delta\delta) [(k_p - m\omega^2)^2 + c_p^2 \omega^2]}} - c_p \quad (1)$$

$$k = \frac{a_0}{X} (k_p - m\omega^2 - c_p \omega \tan \Delta\delta) \sqrt{\frac{k_p^2 + c_p^2 \omega^2}{(1 + \tan^2 \Delta\delta) [(k_p - m\omega^2)^2 + c_p^2 \omega^2]}} - (k_p - m\omega^2) \quad (2)$$

ここで、 X と $\Delta\delta$ は測定値であるプローブ先端の振幅と位相遅れを表す。また a_0 、 ω はピエゾアクチュエータによるプローブの加振振幅と周波数をそれぞれ表す。 X と $\Delta\delta$ 以外は測定前に同定可能である。隙間狭小化に伴う X と $\Delta\delta$ を測定し、式(1)(2)に代入することで、MPC膜の粘性を減衰係数

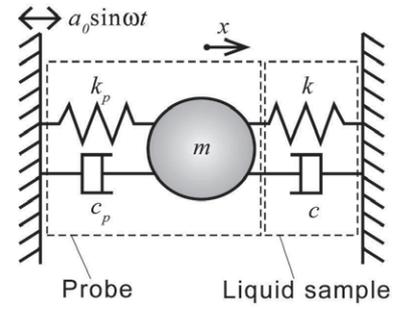


図4. 粘弾性算出のための力学モデル



図5. ローダミン6Gで染色したMPCポリマー薄膜の蛍光観察像

c, 弾性をばね定数 k で評価した。

4. 実験結果と考察

代表的なしゅう動隙間において観察されたMPCポリマー薄膜の蛍光観察像を図6に示す。観察結果から、しゅう動領域においてMPCポリマーが排除されることが蛍光輝度の低下として明らかとなった。そこでしゅう動領域の中心付近の輝度の低下から膜の存在比を A として評価することとした(初期状態では $A=100\%$)。図7には、隙間を一定速度で狭小化しながら測定した c , k , および A を示す。約60 nm以下の隙間で c が増加し始めたことから、MPC膜の膜厚が水和によって3倍程度に増大したことが分かる。また隙間40~60 nmの領域では粘性が支配的であり、 A の低下が小さかった。すなわちMPC膜の流動性が高く流体的であると推察される。一方、隙間40 nm以下の領域では、弾性係数が

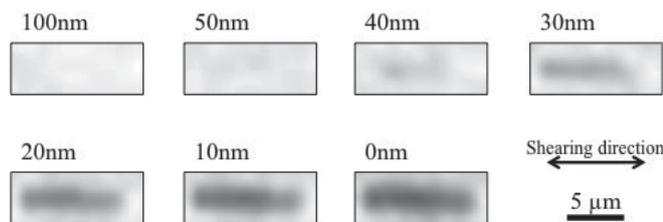


図6. 代表的なしゅう動隙間における水和MPCポリマー膜の蛍光観察像

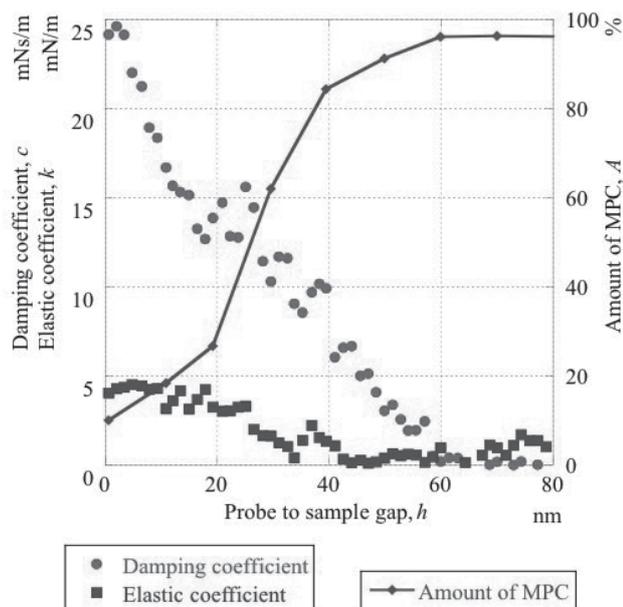


図7. ずり粘弾性と膜変形の同時計測結果。●印と■印はそれぞれ水和MPC膜の減衰係数 c とばね定数 k を表し、◆印は蛍光観察像から同定した膜の存在比 A を表す。

膜が固体的であり、隙間の狭小化と共に摩擦が顕著になったと考えられる。また固体接触が検出される直前(隙間が零となる直前)にも、しゅう動領域内には膜が10%程度残存していることが分かる。人工関節のように高荷重・低速においても発現するMPC薄膜の潤滑性は、このような微小隙間においても残存する吸着層により達成されている可能性が推察される。

5. まとめ

ナノメートルオーダー厚さの水和MPCポリマー薄膜を対象として、ずり粘弾性計測と蛍光顕微鏡による膜変形の観察を同時に実現する計測系を構築した。さらに、マイクロメートルオーダーの大しゅう動振幅でのずり粘弾性計測を可能とするため、光干渉を用いた平行度調整法を新たに確立した。ずり粘弾性と膜変形の同時計測の結果から、MPCポリマーがしゅう動領域から排除される過程とずり粘弾性の関係を明らかにした。

参考文献

- 1) 京本政之, 茂呂徹, 石原一彦, MPCポリマー処理架橋ポリエチレン人工関節の実用化, 人工臓器, 40, No.1 (2011), pp.57-61.
- 2) T. Moro, Y. Takatori, K. Ishihara, T. Konno, Y. Takigawa, T. Matsushita, U. Chung, K.

- Nakamura, and H. Kawaguchi, Surface grafting of artificial joints with a biocompatible polymer for preventing periprosthetic osteolysis, *Nature materials*, 3 (2004), pp.829-836.
- 3) 高原淳, ソフトマテリアルの界面ダイナミクスと力学的性質に関する研究, *日本レオロジー学会誌*, 41 (2013), pp.271-281.
 - 4) S. Itoh, K. Fukuzawa, Y. Hamamoto, H. Zhang, and Y. Mitsuya, Fiber wobbling method for dynamic viscoelastic measurement of liquid lubricant confined in molecularly narrow gaps, *Tribology Letters*, 30 (2008), pp.177-189.
 - 5) A. L. Lewis, L. A. Tolhurst, P. W. Stratford, Analysis of a phosphorylcholine-based polymer coating on a coronary stent pre- and post-implantation, *Biomaterials*, 23 (2002), pp.1697-1706.