

間の結合を誘導する紫外線が、ライナーの凹面に均一に当たるよう処理装置の改良を行って、この実験を行った。滅菌のためのγ線は2.5Mradとした。MPCポリマー処理CL-PE、未処理CL-PEの双方で、試験開始当初はライナーの吸水により重量増を示した。しかし、未処理のライナーでは100万サイクルの時点でライナー摩耗による重量減少が吸水による重量増加を上回り、重量が減少を開始したのに対し、MPCポリマー処理したライナーでは300万サイクルの試験終了まで吸水量が摩耗量を上回り、重量が増加し続けた。300万サイクル終了時の未処理群の摩耗量は5.62mg、MPCポリマー処理群の摩耗量は4.69mgであり、この数値にライナーの吸水量を加えると、MPCポリマー処理群ではほとんど摩耗していないという結果が得られた。

#### D. 考察

生体適合性ポリマーであるMPCポリマーでナノスケールの処理を施したPEライナー表面を創製し、その耐摩耗特性を、股関節シミュレーターを用いて評価した。

近年、ポリエチレンライナーの摩耗を抑制するとして実用化された、CL-PEは、確かにPEライナーの磨耗を抑制したが、CL-PE表面をMPCポリマー処理することで、その磨耗量はさらに1/4に抑制され、その処理効果は300万サイクルの試験終了時まで

継続していた。CL-PEは、それ自体の摩耗粉がlooseningを誘導するという問題は解決されていない。主任・分担研究者の研究により、MPCポリマーの摩耗粉がlooseningを惹起しないことが明らかとなれば、MPCポリマーを導入したPE表面は、さらに有効なloosening抑制のための新技術となると考えた。

また、ライナー表面の滅菌操作は、MPCポリマー処理に影響を与えず、2の実験においては、MPCポリマー処理技術の改良により、さらにライナーの摩耗を抑制することができた。来年度にかけて、1000万サイクルの股関節シミュレーター試験を施行する予定である。

#### E. 結論

生体適合性ポリマーであるMPCポリマーでナノスケールの処理を施したPEライナー表面は、ライナーの摩耗を著しく抑制した。長寿命型人工関節の開発が期待できる。

#### F. 健康危険情報

特になし。

#### G. 研究発表

##### 1. 論文発表

1. Nakamura, T., Tanaka, K., Tamura, J., Kawanabe, K., Takigawa, Y., Sugano, N., Saegusa, Y., Takatori, Y., Kondo, S., Ninomiya, S., Mashima, N., Matsushita, T: Clinical and

laboratory wear studies of  
zirconia-on-UHMWPE  
combination in cementless THA.  
*KEY ENG MAT* 240-2, 823-826  
(2003)..

## 2. 学会発表

1. 茂呂徹、高取吉雄、石原一彦、金野智浩、瀧川順庸、松下富春、中村耕三、川口浩：生体適合性に優れた人工材料・MPCによるナノ表面処理を用いた人工関節の弛緩防止—耐摩耗特性と摩耗粉に対する生体反応の評価—。第18回日本整形学会基礎学術集会。2003.10.16（北九州国際会議場、小倉）。
2. 茂呂徹、高取吉雄、石原一彦、金野智浩、瀧川順庸、松下富春、中村耕三、川口浩：ライナー表面のMPCポリマー処理は人工関節のlooseningを抑制する。第30回日本股関節学会学術集会。2003.10.31-11.1（ホテル日航東京、東京）。
3. 茂呂徹、中村耕三、高取吉雄、川口浩、石原一彦、金野智浩、瀧川順庸、松下富春、山脇昇：ポリエチレンライナー表面のMPCポリマー処理による人工関節の長寿命化。第25回バイオマテリアル学会。2003.12.16-17（大阪国際会議場、

大阪）。

4. 茂呂徹、中村耕三、高取吉雄、川口浩、石原一彦、金野智浩、瀧川順庸、松下富春、山脇昇：MPCポリマーによる関節摺動面のナノ表面処理は人工股関節の弛みを抑制する—長寿命型人工股関節の開発—。第34回日本人工関節学会。2004.1.30-31（幕張メッセ国際会議場、千葉）
  5. Moro, T; Takatori, Y; Ishihara, K; Kawaguchi, H; Konno, T; Takigawa, Y; Matsushita, T; Yamawaki, N; Nakamura, K : Grafting of biocompatible polymer on the polyethylene liner for improving longevity of the artificial joints. 50<sup>th</sup> Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society. 2004.3.6-10 (Moscone West Convention Center, San Francisco, California, USA)
- H. 知的財産権の出願・登録状況  
特になし。

厚生労働科学研究費補助金（長寿科学総合研究事業）  
主任研究報告書

MPC ポリマー処理した PE の表面解析に関する研究

分担研究者 石原一彦（東京大学大学院工学系研究科  
バイオマテリアル工学 教授）

研究要旨：人工関節ポリエチレン表面の MPC ポリマー処理の臨床応用のため、MPC ポリマー処理したポリエチレン表面の解析を行った。①MPC ポリマー処理したポリエチレン表面には、MPC ポリマー特有の窒素、リン等のスペクトルを観察することができ、処理効果を確認できた。また、表面の接触角を測定すると、本来撥水性のポリエチレン表面が親水性に変化しており、塗れ性が向上していた。②MPC ポリマー処理したポリエチレン表面をγ線照射にて滅菌し、その表面を解析したが、MPC ポリマー処理効果に変化はみられなかった。③分担研究者が行った 300 万サイクルの股関節シミュレーター後の臼蓋ポリエチレンカップの表面を解析すると、MPC ポリマーが残存しており、処理効果が継続していることを確認できた。以上の結果により、MPC ポリマー処理は、臼蓋ポリエチレンカップの濡れ性を向上させ、摩擦抵抗を低減できる技術であること、またその処理の耐久性も確認できた。将来的に長寿命のインプラントになることが期待できる。

A. 研究目的

人工股関節の寿命に及ぼす因子として、骨頭-臼蓋 PE カップ間に生ずる摩擦による臼蓋カップの摩耗が考えられる。摩擦抵抗が大きくなるにつれ、PE の摩耗が増大し、その摩耗粉の影響で人工股関節の寿命が短くなる可能性がある。

そこで、摩擦低減に必要な PE 表面の濡れ性向上を図るため MPC を PE に処理することとした。

今回、①PE 表面に MPC 処理した場合の XPS 分析、接触角測定、②γ線による MPC 処理 PE の影響調査、③MPC 処理 PE の摺動試験後の同定を実施した。

B. 研究方法

1. MPC 処理と XPS 分析

濡れ性向上が期待される MPC を PE に処理するため、図 1-1 の装置にて実施した。

図 1-2 に MPC 処理中の試料拡大写真を示す。

処理後の PE カップに MPC 処理が為されているかの確認を XPS 分析 (X 線光電子分光法) により表面近傍における C, N, O, P の同定を行った。比較材として処理無し PE カップも併せて実施した。

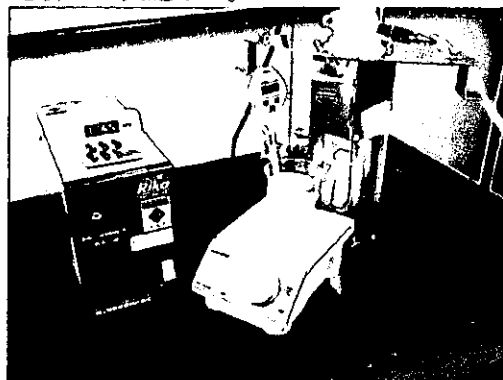


図 1-1 MPC 処理装置

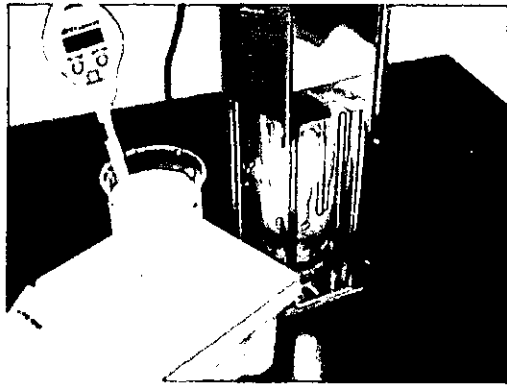


図 1-2 試料拡大

分析はパーキン・エルマー社製 X線光電子分光装置 PHI5400MC により、X線源 Mg-k $\alpha$  (15kV-26.7mA)、分析領域  $\phi$ 1.1mm で行った。

分析結果を図 2、図 3 に示す。

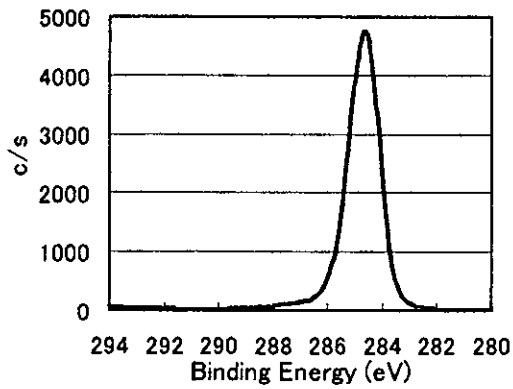


図 2-1 MPC 処理無しカップの C1s 光電子スペクトル

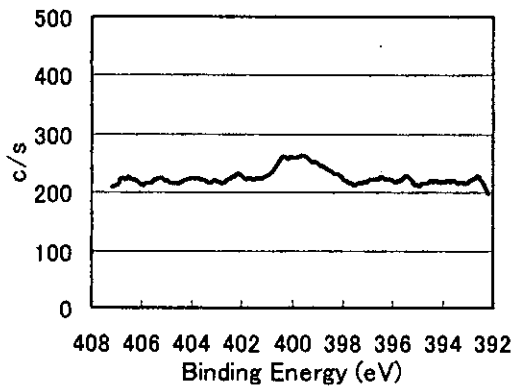


図 2-2 MPC 処理無しカップの N1s 光電子スペクトル

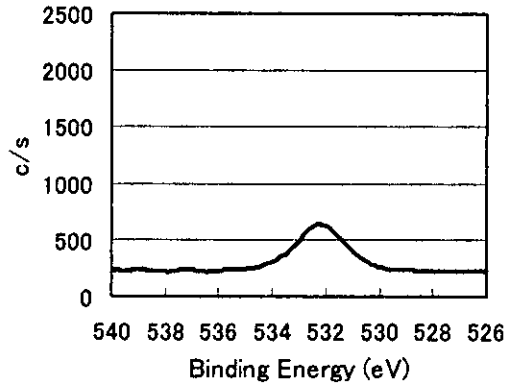


図 2-3 MPC 処理無しカップの O1s 光電子スペクトル

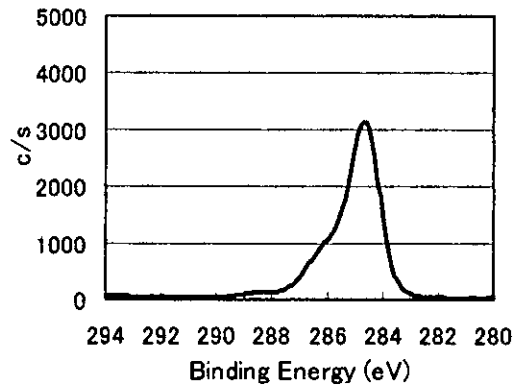


図 3-1 MPC 処理カップの C1s 光電子スペクトル

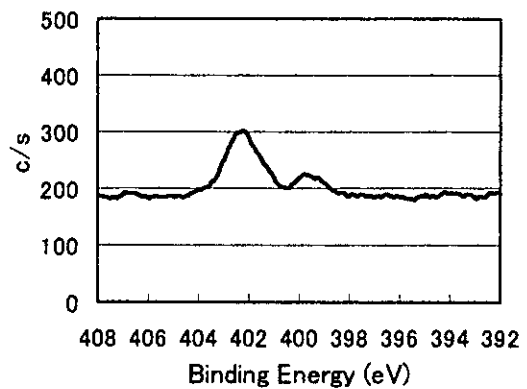


図 3-2 MPC 処理カップの N1s 光電子スペクトル

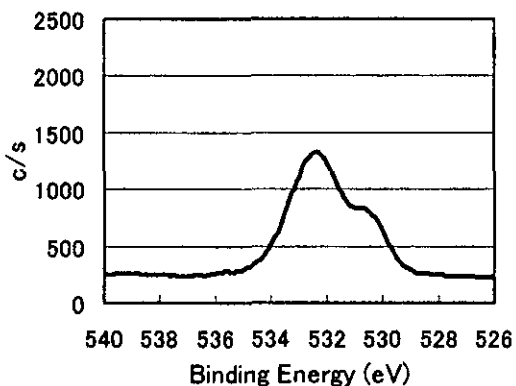


図 3-3 MPC 処理カップの O1s 光電子スペクトル

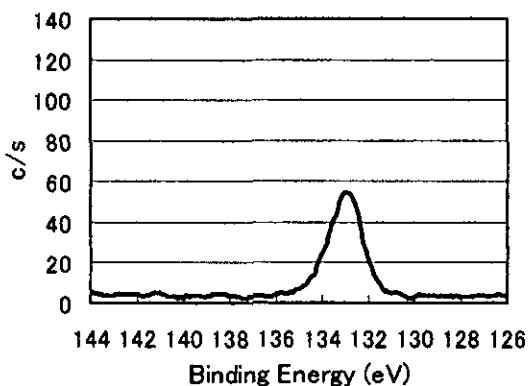


図 3-4 MPC 処理カップの P2p 光電子スペクトル

これらの分析結果より、MPC 処理した PE 表面には MPC 由来の P 成分が検出されており、処理がなされていると判断できる。

## 2. PE 表面の接触角測定

MPC 処理の有無により、PE 表面の濡れ性がどのように変化するか、接触角測定装置（東京工業 高温界面張力測定装置 3004 型）を用いて測定を実施した。

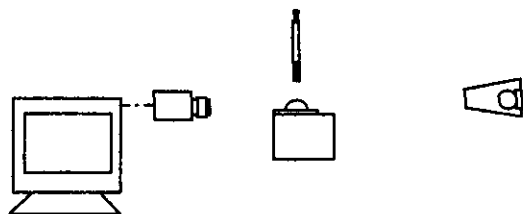


図 4. 接触角測定装置模式図

装置概要：本装置は高温用に設計されており、基板は電気ヒータ内に設置され、その大きさは 15×15mm であって小領域を測定する仕様である。今回は、短冊状試料であるため、電気ヒータを取り除き、短冊状試料を水平に設置して、上方から一定量の水滴を滴下させるようにした。その概要を図 4 に示す。

PE 試料の形状は測定し易い形状として図 5 に示す 10mm×100mm×t1.8mm の板状のものとした。平均的な接触角を求めるために、各試料について示す 3 箇所（①、②、③）の値を求めた。試料の端部では処理されていない部分があるため、端より 15mm 内側を測定した。測定タイミングは、水滴滴下直後を 0 秒とし、その後経時的に値をビデオ画像より測定した。

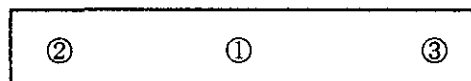


図 5. PE 試料測定箇所

接触角測定結果を表 1 に示す。その結果をグラフ化したものを図 6 に示す。

なお表中の左側、右側の記載については図 5 の測定箇所のどちら側で測定したかを記している。

接触角の経時変化を図 7 に示す。

表 1 接触角測定結果

測定部位	滴下直後		30秒後		60秒後		120秒後		
	左側	右側	左側	右側	左側	右側	左側	右側	
①MPC 処理有り	1	55.5	55.0	49.0	49.0	48.0	45.0	46.5	45.5
	2	54.5	54.5	52.0	54.0	50.5	50.0	49.0	52.0
	3	57.0	58.0	50.0	57.0	50.5	53.0	49.5	53.5
	平均	55.7	55.8	50.3	53.3	49.7	49.3	48.3	50.3
		55.8		51.8		49.5		49.3	
②MPC 処理無し	1	69.5	70.0	72.0	72.0	69.5	68.0	75.0	69.0
	2	66.5	65.0	66.0	65.5	67.0	61.0	60.0	62.0
	3	65.0	65.0	62.0	68.0	60.0	65.5	62.5	63.5
	平均	67.0	66.7	66.7	68.5	65.5	64.8	65.8	64.8
		66.8		67.6		65.2		65.3	

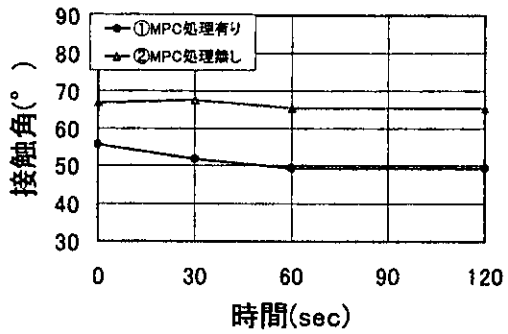


図6 接触角の経時変化



図7-4 MPC処理有り、測定点①、120秒

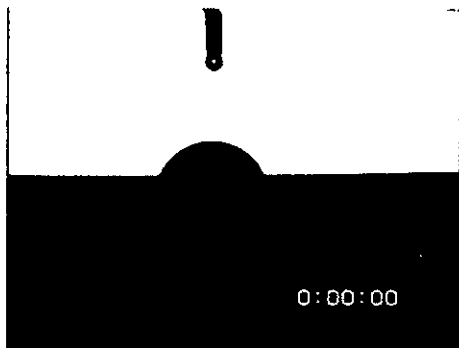


図7-1 MPC処理有り、測定点①、滴下直後

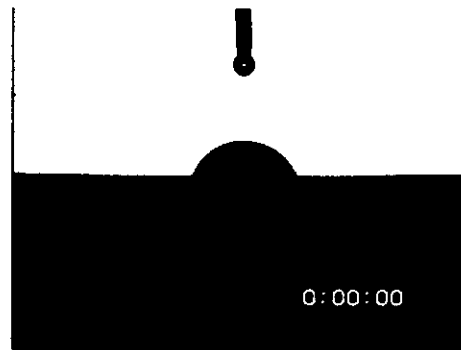


図7-5 MPC処理有り、測定点②、滴下直後

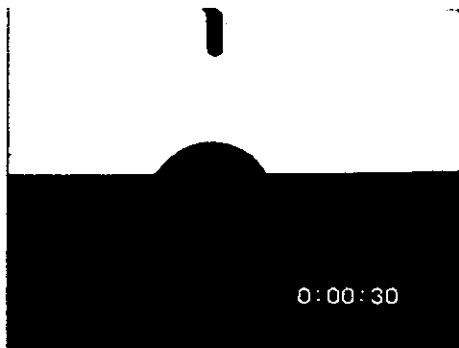


図7-2 MPC処理有り、測定点①、30秒

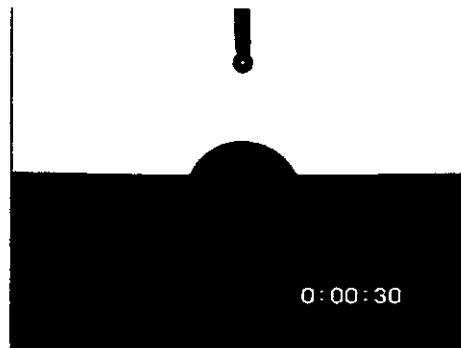


図7-5 MPC処理有り、測定点②、30秒

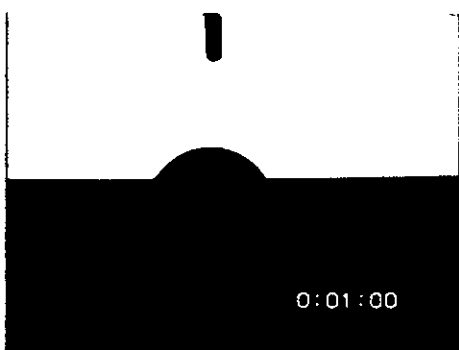


図7-3 MPC処理有り、測定点①、60秒

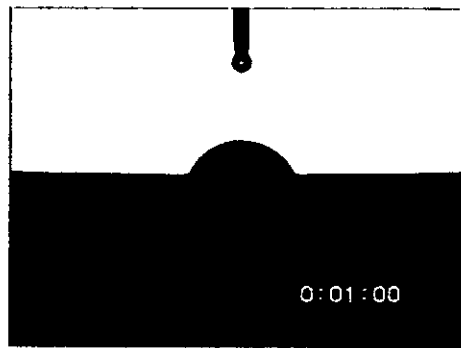


図7-7 MPC処理有り、測定点②、60秒

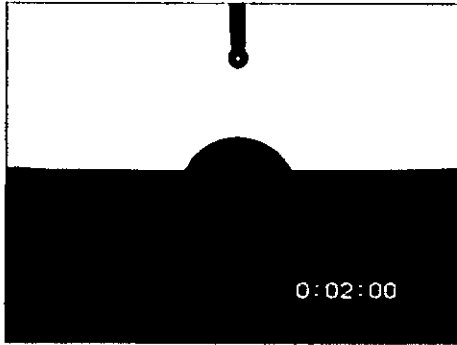


図 7-8 MPC 処理有り、測定点②、120 秒

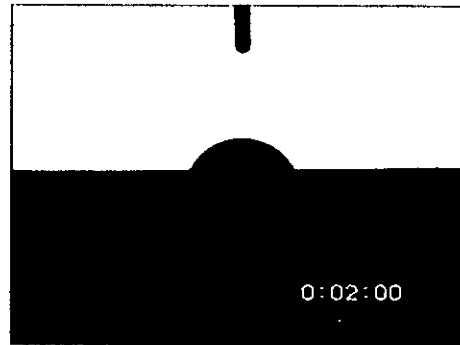


図 7-12 MPC 処理有り、測定点③、120 秒

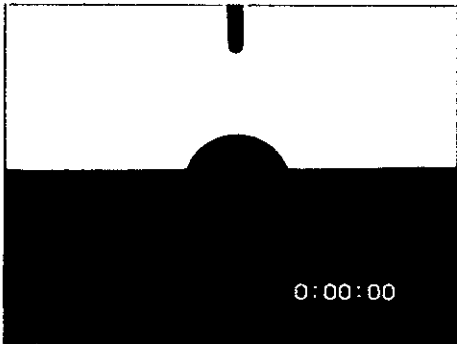


図 7-9 MPC 処理有り、測定点③、滴下直後

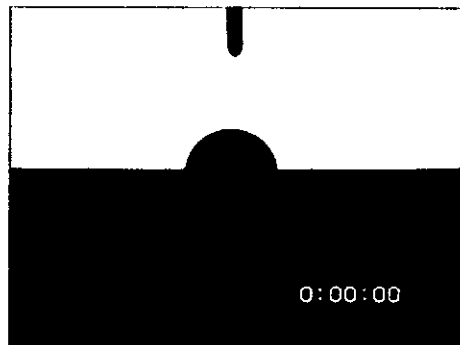


図 8-1 MPC 処理無し、測定点①、滴下直後

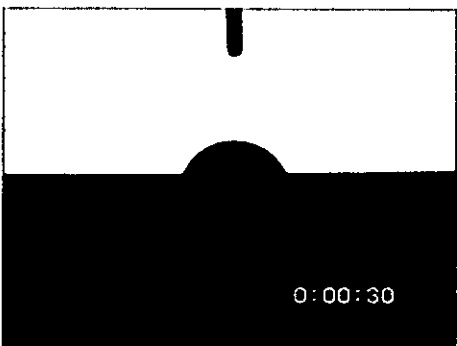


図 7-10 MPC 処理有り、測定点③、30 秒

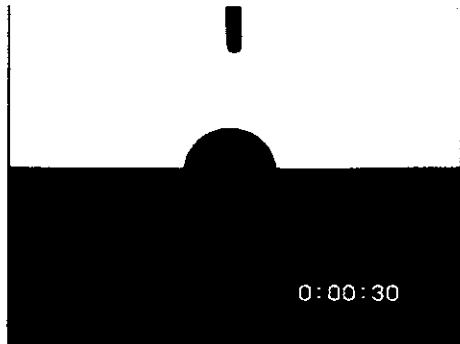


図 8-2 MPC 処理無し、測定点①、30 秒

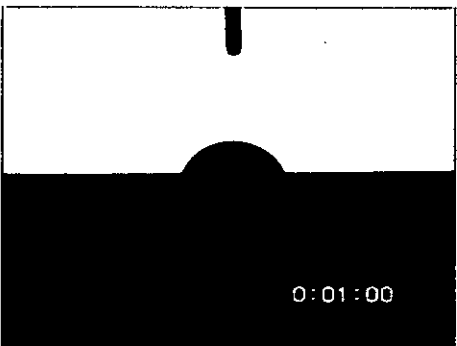


図 7-11 MPC 処理有り、測定点③、60 秒

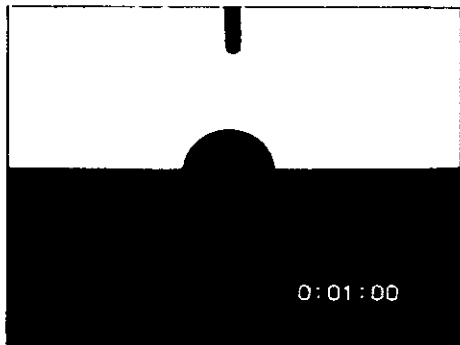


図 8-3 MPC 処理無し、測定点①、60 秒

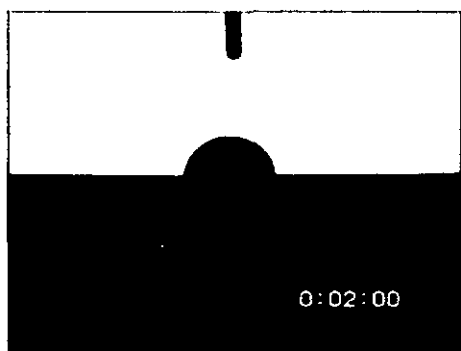


図 8-4 MPC 処理無し、測定点①、120 秒

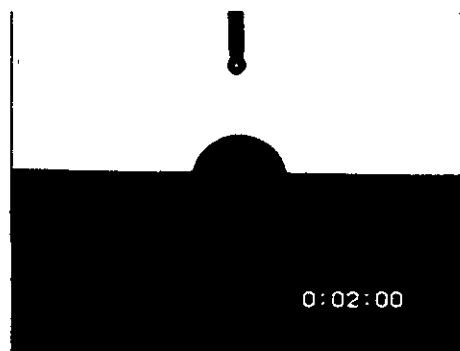


図 8-8 MPC 処理無し、測定点②、120 秒

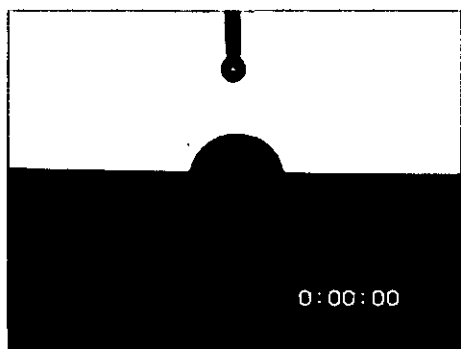


図 8-5 MPC 処理無し、測定点②、滴下直後

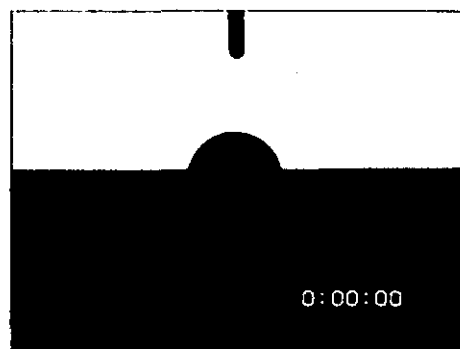


図 8-9 MPC 処理無し、測定点③、滴下直後

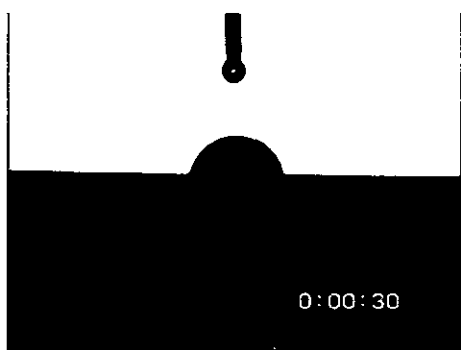


図 8-6 MPC 処理無し、測定点②、30 秒

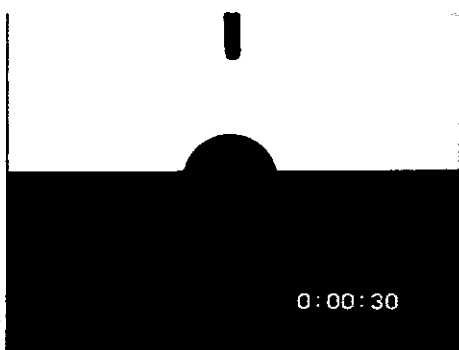


図 8-10 MPC 処理無し、測定点③、30 秒

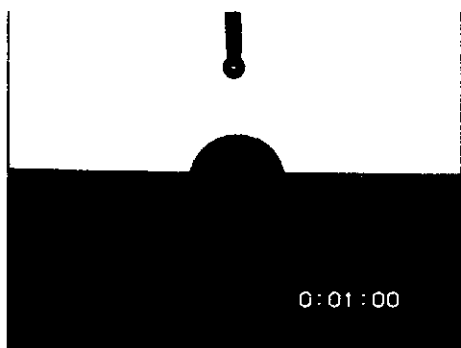


図 8-7 MPC 処理無し、測定点②、60 秒

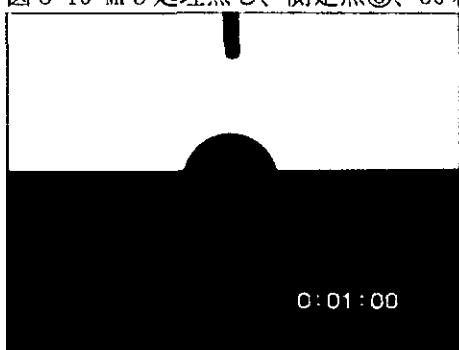


図 8-11 MPC 処理無し、測定点③、60 秒



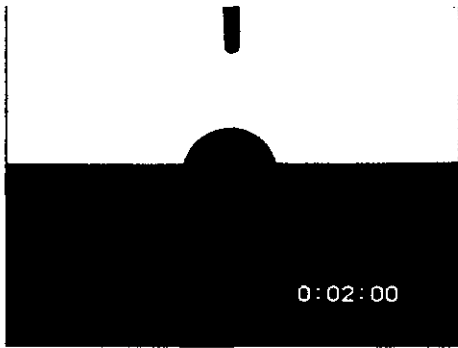


図 8-12 MPC 処理無し、測定点③、120 秒

実験結果より、MPC 処理することによって接触角は小さくなり、水との濡れ性が高まっていた。

水滴滴下後、MPC 処理の有無に関わらず 60 秒までは接触角が幾分小さくなる傾向を示した後、ほぼ一定値に安定した。

### 3. MPC 処理 PE の $\gamma$ 線の及ぼす影響

将来的に白蓋 PE カップへの適用を考えた場合、製品製作後に  $\gamma$  線滅菌を加えることになる。その  $\gamma$  線によって MPC 処理カップへ影響を及ぼさないかの確認をしておく必要があった。

そこで、接触角測定及び XPS 分析を実施し、 $\gamma$  線の影響を調査した。

表 2 に接触角測定結果を示し、図 9 に接触角の経時変化のグラフを示す。

表 2、図 9 の結果より、 $\gamma$  線の影響による濡れ性の低下は見られなかった。

図 10 に XPS 分析した結果を下記に示す。図 3 で示した MPC 処理したカップの結果と比較したが、スペクトルに変化は見られず、ガンマ線の影響が無いことを確認した。

表 2 接触角測定結果

供試材	測定部位	滴下直後		30秒後		60秒後		120秒後	
		左側	右側	左側	右側	左側	右側	左側	右側
①MPC 処理有り	1	55.5	55.0	49.0	49.0	48.0	45.0	46.5	45.5
	2	54.5	54.5	52.0	54.0	50.5	50.0	49.0	52.0
	3	57.0	58.0	50.0	57.0	50.5	53.0	49.5	53.5
	平均	55.7	55.8	50.3	53.3	49.7	49.3	48.3	50.3
		55.8		51.8		49.5		49.3	
②MPC 処理無し	1	69.5	70.0	72.0	72.0	69.5	68.0	75.0	69.0
	2	66.5	65.0	66.0	65.5	67.0	61.0	60.0	62.0
	3	65.0	65.0	62.0	68.0	60.0	65.5	62.5	63.5
	平均	67.0	66.7	66.7	68.5	65.5	64.8	65.8	64.8
		66.8		67.6		65.2		65.3	
③MPC 処理有り + $\gamma$ 線滅菌	1	82.5	80.0	42.5	41.0	40.5	42.0	42.0	42.0
	2	75.0	74.0	46.5	42.0	45.0	43.0	43.0	45.5
	3	72.0	74.0	45.5	45.0	48.5	47.0	47.0	46.5
	平均	76.5	76.0	44.8	42.7	44.7	44.0	44.0	44.7
		76.3		43.8		44.3		44.3	

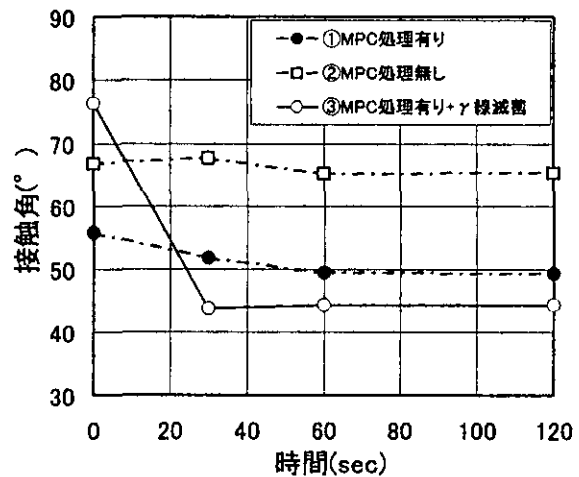


図 9 接触角の経時変化

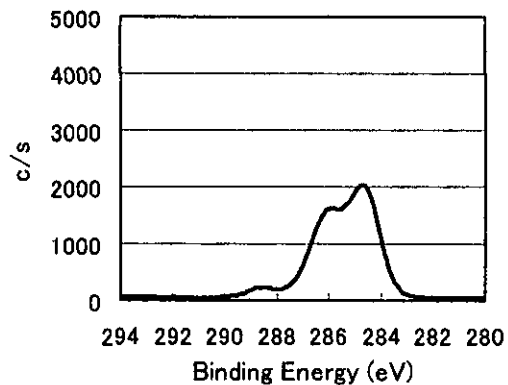


図 10-1 MPC 処理+ $\gamma$  線滅菌の Cls 光電子スペクトル

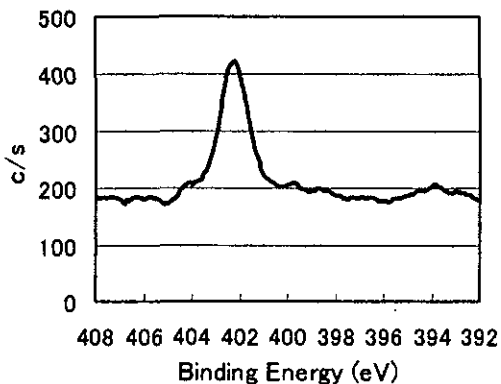


図 10-2 MPC 処理+ $\gamma$ 線滅菌  
の N1s 光電子スペクトル

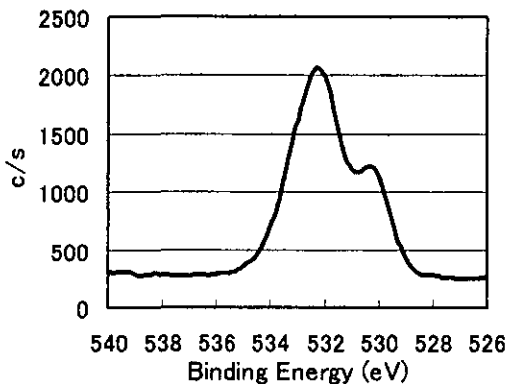


図 10-3 MPC 処理+ $\gamma$ 線滅菌  
の O1s 光電子スペクトル

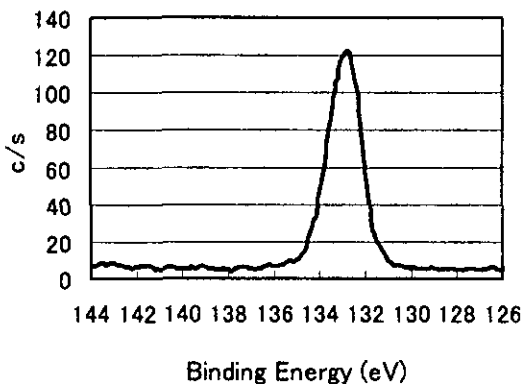


図 10-4 MPC 処理+ $\gamma$ 線滅菌  
の P2p 光電子スペクトル

4. シミュレータ試験後の MPC 処理 PE の表面状態

将来的に臨床にて MPC 処理臼蓋カップを使用する場合、その耐久性が問題となる。そこで股関節シミュレータを用い、MPC 処理カップの摺動試験を実施した。

300 万回経過後、カップ摺動面に MPC 成分が残存しているか否かの確認を XPS 分析装置にて実施した。

図 11 に摺動試験に使用したシミュレータ写真を示す。

図 12 に XPS 分析にて MPC 処理カップを分析した箇所を示す。

図 13、14 に XPS 分析にて測定した分光スペクトルを示す。

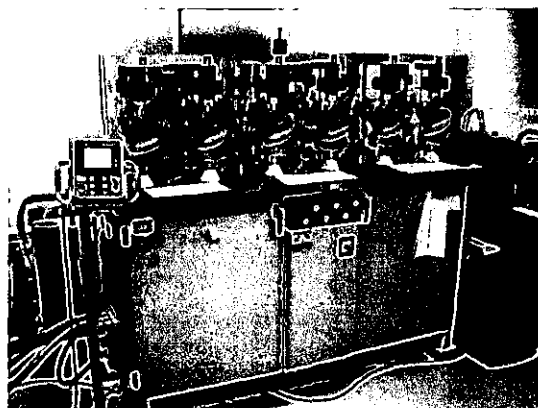


図 11-1 MTS 社製股関節シミュレータ

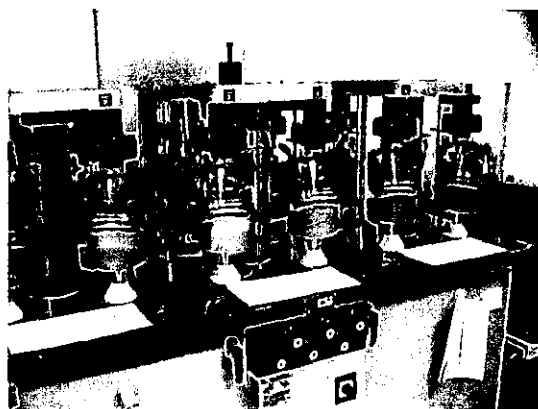


図 11-2 試験部拡大

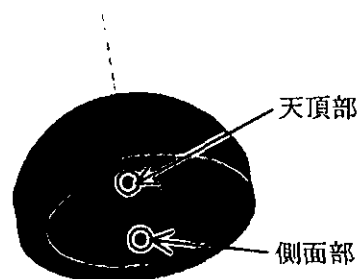


図 12 XPS 分析箇所

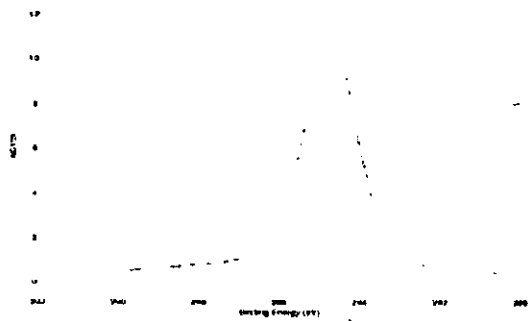


図 13-1 天頂部 C1s 光電子スペクトル  
(摺動試験後)

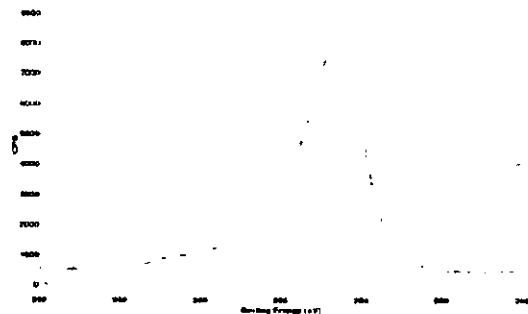


図 14-1 側面部 C1s 光電子スペクトル  
(摺動試験後)

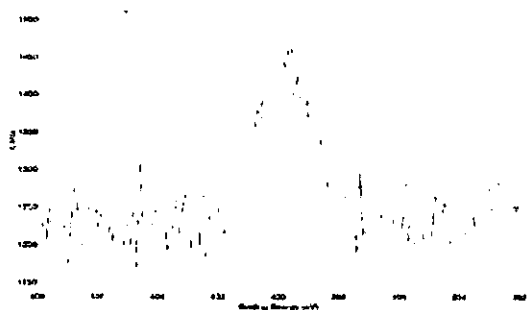


図 13-2 天頂部 N1s 光電子スペクトル  
(摺動試験後)

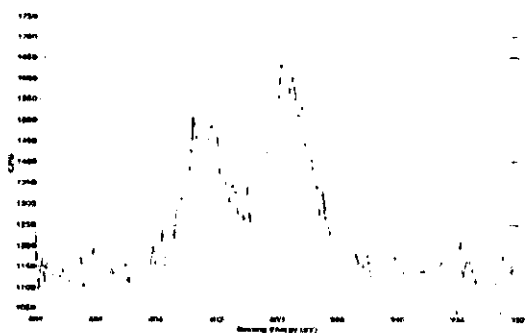


図 14-2 側面部 N1s 光電子スペクトル  
(摺動試験後)

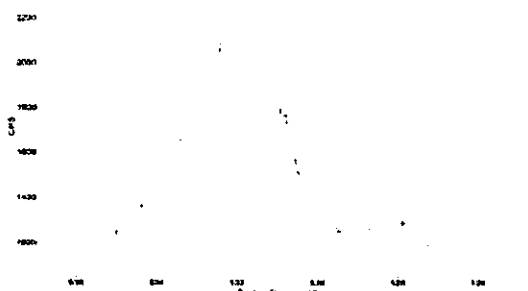


図 13-3 天頂部 O1s 光電子スペクトル  
(摺動試験後)

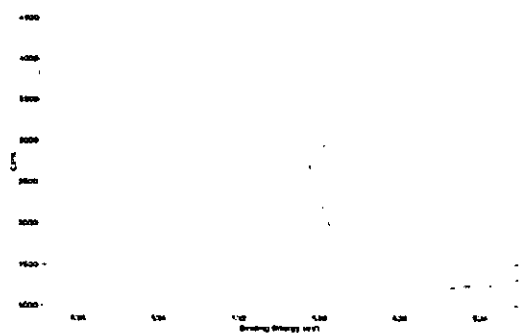


図 14-3 側面部 O1s 光電子スペクトル  
(摺動試験後)

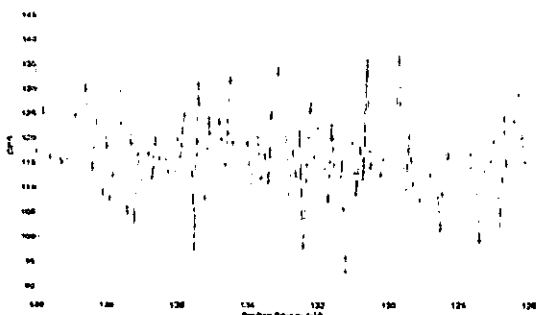


図 13-4 天頂部 P2p 光電子スペクトル  
(摺動試験後)

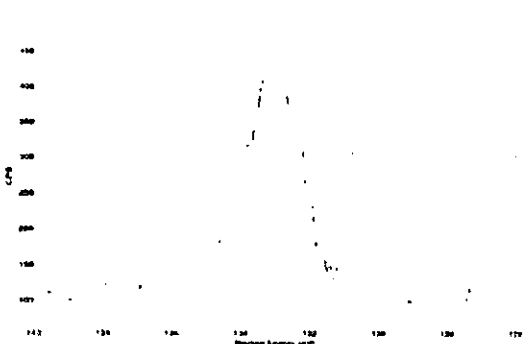


図 14-4 側面部 P2p 光電子スペクトル  
(摺動試験後)

摺動試験後の表面分析を実施した結果、PE カップ天頂部、側面部とも MPC に由来する成分が検出された。

摺動摩擦が大きい天頂部では、装置の検出能の兼ね合いから P 成分については検出できなかったが、MPC 由来の N 成分は検出された。

摺動抵抗の少ない側面部では、MPC 由来の P、N 成分が検出された。

これらのことより、300 万回のシミュレート試験後も表面処理が持続していることがわかる。

### C. 研究結果

白蓋 PE カップに MPC 処理を施すことで濡れ性の向上が図れた。

$\gamma$ 線滅菌により、MPC 処理 PE には濡れ性及び表面成分に影響が見られなかった。

摺動試験後の MPC 処理 PE カップの表面には MPC 由来の元素が残存していた。

### D. 考察

白蓋 PE カップに MPC 処理を施すことにより、濡れ性が向上しており、摩擦抵抗低減を図れた。

$\gamma$ 線による MPC 処理への影響は無く、臨床で使用する上で問題が無いことを確認した。

MPC 処理白蓋 PE カップにて 300 万回の摺動試験を実施した後、摺動面の表面分析を実施したが、MPC 由来の成分は残存していた。これより臨床にて十分な耐久性があることを確認できた。

### E. 結論

MPC 処理は、白蓋 PE カップの濡れ性を向上させ、摩擦抵抗を低減できる技術であり、またその処理の耐久性も確認できたことから、将来的に長寿命のインプラントになることが期待できる。

F. 健康危険情報  
なし

### G. 研究発表

#### 1. 論文発表

1. Daisuke Miyamoto, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Effect of Water-soluble Phospholipid Polymers Conjugated with Papain on

the Enzymatic Stability  
Biomaterials 25(1) 71-76 (2004)

2. Kazuhiko Ishihara, Daisuke Nishiuchi, Junji Watanabe, and Yasuhiko Iwasaki  
Polyethylene/phospholipid Polymer Alloy as Alternative to Poly(vinylchloride)-based Materials  
Biomaterials 25(4) 1115-1122 (2004)
3. Daisuke Miyamoto, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Highly-stabilized Papain Conjugated with Water-soluble Phospholipid Polymer Chain Having a Reacting Terminal Group  
J.Appl.Polym.Sci. 91 827-832 (2004)
4. Kumiko Sakai-Kato, Masaru Kato, Kazuhiko Ishihara, Toshimasa Toyooka  
An Enzyme Immobilization Method for Integration of Biofunctions on a Microchip Using a Water-soluble Amphiphilic Phospholipid Polymer Having a Reacting Group  
Lab on a Chip 4 4-6 (2004)
5. Nobuyuki Morimoto, Akihiko Watanabe, Yasuhiko Iwasaki, Kazunori Iwasaki, and Kazuhiko Ishihara  
Nano-scale Surface Modification of a Segmented Polyurethane with a Biocompatible Phospholipid Polymer  
Biomaterials 25 in press (2004)
6. Ryo Ogawa, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Domain-controlled Polymer Alloy Composed of Segmented Polyurethane and Phospholipid Polymer for Biomedical Applications  
Sci. Tech. Adv. Mater. 5 in press (2004)
7. Junji Watanabe and Kazuhiko Ishihara  
Change in Cell Adhesion Property on Cytocompatible Interface Using Phospholipid Polymer Grafted with Poly(D, L-lactic acid) Segment for Tissue Engineering

- Sci. Tech. Adv. Mater. 5 in press (2004)
8. Tomohiro Konno, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Conjugation of Enzymes on Polymer Nanoparticles Covered with Phosphorylcholine Groups  
Biomacromolecules 8 in press (2004)
  9. Sang Ho Ye, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Cellulose Acetate Hollow Fiber Membranes Blended with Phospholipids Polymer and Their Performance for Hemopurification  
J.Biomater.Sci. Polym.Edn 15 in press (2004)
  10. Mizuna Kimura, Kikuko Fukumoto, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Hydrogen Bonding Driven Spontaneous Gelation of Water-soluble Phospholipid Polymers in Aqueous Medium  
J.Biomater.Sci. Polym.Edn 15 in press (2004)
  11. Keigo Takei, Tomohiro Konno, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Regulation of Enzyme-substrate Complexation by Phospholipid Polymer Conjugates for Cell Engineering  
Biomacromolecules 8 in press (2004)
  12. Kwangwoo Nam, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Modeling of Swelling and Drug Release Behavior of Spontaneously Forming Hydrogels Composed of Phospholipid Polymers
  13. Junji Watanabe and Kazuhiko Ishihara  
Higher Water Intrusion Property on Novel Porous Matrix Composed of Bioinspired Polymer Stereocomplex for Tissue Engineering  
Chem.Lett. 32(2) 192-193 (2003)
  14. Junji Watanabe and Kazuhiko Ishihara  
Phosphorylcholine and Poly(D,L-lactic acid) Containing Copolymers as Substrates for Cell Adhesion  
Artifi. Organs 27(3) 242-248 (2003)
  15. Akira Yamasaki, Yousuke Imamura, Kimio Kurita, Yasuhiko Iwasaki, Nobuo Nakabayashi, and Kazuhiko Ishihara  
Surface Mobility of Polymers Having Phosphorylcholine Groups Connected with Various Bridging Units and Their Protein Adsorption-resistance Properties  
Colloid and Surfaces B: Biointerfaces 28(1) 53-62 (2003)
  16. Shin-ichi Sawada, Syujiro Sakaki, Yasuhiko Iwasaki, Nobuo Nakabayashi, and Kazuhiko Ishihara  
Suppression of Inflammatory Response from Adherent Cells on Phospholipid Polymers  
J.Biomed. Mater. Res. 64A(3) 411-416 (2003)
  17. Tomohiro Konno, Junji Watanabe, Kazuhiko Ishihara  
Enhanced Solubility of Paclitaxel Using Water-soluble and Biocompatible 2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine Polymers  
J.Biomed.Mater.Res 65A(2) 210-215 (2003)
  18. Yasuhiko Iwasaki, Shinpei Komatsu, Tadashi Narita, Kazuhiko Akiyoshi, and Kazuhiko Ishihara  
Biodegradable Phosphorylcholine Polymer Hydrogels Cross-linked with Vinyl-functionalized Polyphosphate  
Macromol. Biosci. 3 238-242 (2003)
  19. Jong-Won Park, Shigeru Kurosawa, Hidenobu Aizawa, Shin-ichi Wakida, Satoshi Yamada, Kazuhiko Ishihara  
Comparison of Stabilizing Effect of Stabilizers for Immobilized Antibodies on QCM Immunosensors  
Sensors & Actuators B 91 158-162 (2003)
  20. Yasuhiko Iwasaki, Akira Yamasaki, and Kazuhiko Ishihara  
Platelet Compatible Blood Filtration Fabrics Using a Phosphorylcholine

- Polymer Having High Surface Mobility  
Biomaterials 24 3599-3604 (2003)
21. Yashihiro Kiritoshi and Kazuhiko Ishihara  
Molecular Recognition of Alcohol by Volume Phase Transition of Cross-linked Poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) Gel  
Sci. Tech. Adv. Mater. 4 93-98 (2003)
  22. Tomomi Ito, Yasuhiko Iwasaki, Tadashi Narita, Kazunari Akiyoshi, and Kazuhiko Ishihara  
Controlled Adhesion of Human Lymphocytes on Electrically Charged Polymer Surface Having Phosphorylcholine Moiety  
Sci. Tech. Adv. Mater. 4 99-104 (2003)
  23. Sang Ho Ye, Junji Watanabe, Yasuhiko Iwasaki, and Kazuhiko Ishihara  
Antifouling Blood Purification Membrane Composed of Cellulose Acetate and Phospholipid Polymer  
Biomaterials 24 4143-4152 (2003)
  24. Yoichi Shindo, Taichi Setoguchi, Kikuko Fukumoto, Kazuhiko Ishihara, Daisaku Adachi, and Kazuo Inoue  
Properties of Blend Films Composed of Phospholipid Polymer and Photocrosslinkable PVA  
J. Photopolym. Sci. Tech. 16(2) 217-218 (2003)
  25. Junji Watanabe and Kazuhiko Ishihara  
Cytocompatible Graft Polymer Materials Composed of Phospholipid Polymer and Poly(lactic acid)  
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn, 28(3), 845-848 (2003)
  26. Tomoaki Uchiyama, Yashihiro Kiritoshi, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Degradation of Phospholipid Polymer Hydrogel by Hydrogen Peroxide Aiming at Insulin Release Device  
Biomaterials 24 5183-5190 (2003)
  27. Jongwon Park, Shigeru Kurosawa, Hidenobu Aizawa, Shin-ichi Wakida, Satoshi Yamada, and Kazuhiko Ishihara  
Stabilizing Effect of Artificial Stabilizers for Binding Activity of QCM Immunosensors  
IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr. 50 1234-1235 (2003)
  28. Hiromi Kitano, Makoto Imai, Takayuki Mori, Makoto Gemmei-Ide, Yoshiyuki Yokoyama, and Kazuhiko Ishihara  
Structure of Water in the Vicinity of Phospholipid Analog Copolymers as Studied by Vibrational Spectroscopy  
Langmuir 19(24) 10260-10266 (2003)
  29. Yasuhiko Iwasaki, Nobuo Nakabayashi, and Kazuhiko Ishihara  
In vitro and ex vivo Blood Compatibility Study of 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) Copolymer-coated Hollow Fibers  
J. Artif. Organs 6(4) 260-266 (2003)
  30. Kwang Woo Nam, Junji Watanabe, and Kazuhiko Ishihara  
Controlled Release Behavior of Spontaneously Cross-linked Hydrogel Composed of Phospholipid Copolymers  
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn 28(4) 1263-1266 (2003)
2. 学会発表
1. 茂呂徹、高取吉雄、石原一彦、金野智浩、瀧川順庸、松下富春、中村耕三、川口浩：生体適合性に優れた人工材料・MPCによるナノ表面処理を用いた人工関節の弛緩防止—耐摩耗特性と摩耗粉に対する生体反応の評価—。第18回 日本整形学会基礎学術集会。2003.10.16 (北九州国際会議場、小倉)。
  2. 茂呂徹、高取吉雄、石原一彦、金野智浩、瀧川順庸、松下富春、中村耕三、川口浩：ライナー表面のMPCポリマー処理は人工股関

節の loosening を抑制する.第 30 回日本股関節学会学術集会. 2003.10.31-11.1 (ホテル日航東京、東京).

3.茂呂徹、中村耕三、高取吉雄、川口浩、石原一彦、金野智浩、瀧川順庸、松下富春、山脇昇: ポリエチレンライナー表面の MPC ポリマー処理による人工関節の長寿命化. 第 25 回バイオマテリアル学会. 2003. 12. 16-17 (大阪国際会議場、大阪) .

4.茂呂徹、中村耕三、高取吉雄、川口浩、石原一彦、金野智浩、瀧川順庸、松下富春、山脇昇: MPC ポリマーによる関節摺動面のナノ表面処理は人工股関節の弛みを抑制する - 長寿命型人工股関節の開発-. 第 34 回 日本人工関節学会. 2004.1.30-31 (幕張メッセ国際会議場、千葉)

5.Moro, T; Takatori, Y; Ishihara, K; Kawaguchi, H; Konno, T; Takigawa, Y; Matsushita, T; Yamawaki, N; Nakamura, K: Grafting of biocompatible polymer on the polyethylene liner for improving longevity of the artificial joints. 50<sup>th</sup> Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society. 2004.3.6-10 (Moscone West Convention Center, San Francisco, California, USA)

H. 知的財産権の出願・登録状況  
なし

分担研究報告書

MPC ポリマーでナノスケールの処理を施した PE ライナー表面の耐摩耗特性  
—臼蓋ポリエチレンライナーの解析—

分担研究者 松下富春（神戸製鋼 医療材料部 理事）

研究要旨：長寿命型人工関節の開発のため、人工関節摺動面に生体適合性に優れた医用高分子材料 MPC ポリマーを導入した。今回は、その耐摩耗性の評価のため、臼蓋ポリエチレンライナーの解析を行った。①MPC ポリマーの導入により、関節摺動面の摩擦トルクは著しく低減し、潤滑性が向上していた。②分担研究者の安富義幸・瀧川順庸が行った股関節シミュレーター終了後の臼蓋ポリエチレンライナーを三次元解析すると、MPC ポリマー処理した臼蓋ポリエチレンライナーでは、ほとんど摩耗がみられなかった。また、SEM にて表面性状を観察すると、MPC ポリマー処理した臼蓋ポリエチレンライナーでは、製品加工時の研磨の痕跡であるマシンマークが残存しており、ほとんど摩耗が生じていないことが確認できた。今回の研究により、ライナーの摩耗の要因となる摺動トルクを減少させる技術であり、またその処理の耐久性も確認できたことから、将来的に長寿命のインプラントになることが期待できる。

A. 研究目的

人工股関節の寿命に及ぼす因子として、骨頭-臼蓋ポリエチレンライナー間に生ずる摩擦によるライナーの摩耗が考えられる。摩擦抵抗が大きくなるにつれ、ポリエチレンの摩耗が増大し、その摩耗粉の影響で人工股関節の寿命が短くなる可能性がある。

そこで、摩擦低減に必要なポリエチレン表面の濡れ性向上を図るため MPC を処理することとした。

今回、MPC 処理ライナー及び未処理ライナーを股関節シミュレーターにて摩耗試験を 300 万サイクル実施し、試験前後で骨頭-ライナー間の摩擦トルクがどう変化するかを測定した。

また、摩耗試験後のライナー摩耗状況を 3 次元測定及び SEM 撮影し、摩耗の度合いを調査した。

B. 研究方法

1. トルク測定

クロスリンク PE(以下 CL\_PE)製 MPC 処理ライナー及び未処理ライナーを準備し、図 1 に示す MTS 社製股関節シミュレーターを用いて 300 万サイクルの摩耗試験を実施した。

摩耗試験前後の摩擦トルクを図 2 に示す神戸製鋼所製股関節シミュレーターを使用し測定した。

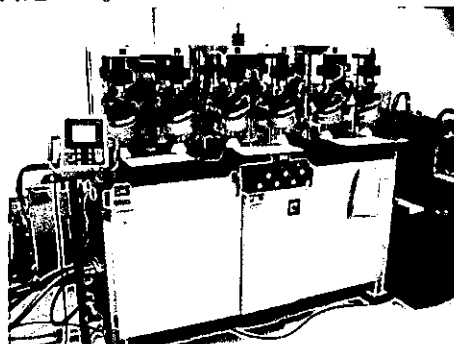


図 1 MTS 社製股関節シミュレーター



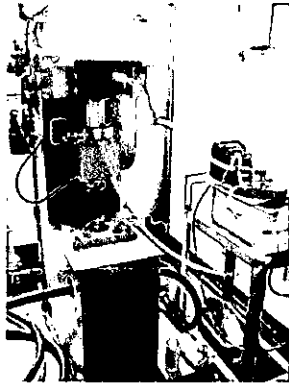


図2 神戸製鋼所製股関節シミュレータ

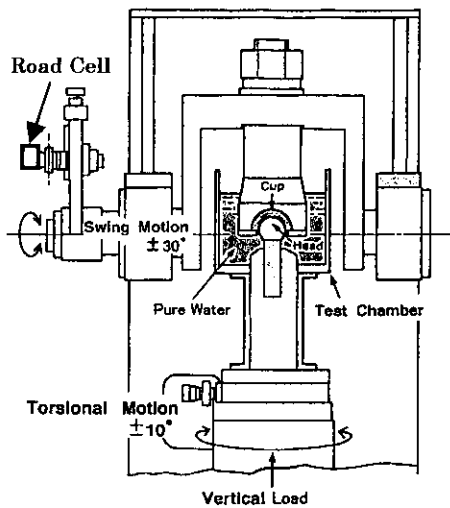


図3 神戸製鋼所製股関節シミュレータ  
概要図

図3に神戸製鋼所製股関節シミュレータ概要図を示す。

測定方法は、まず股関節シミュレータにCL\_PEライナー及び骨頭を取り付け、次に垂直荷重を150kgf、280kgfの2種の負荷をかけた。

次にスイングアームを±30度揺動させ、そのとき発生した力をロードセルにより計測した。

トルク計測結果を表1,2に示し、それらをグラフ化したものを図4,5に示す。

表1 150kgf 負荷時の摩擦トルク

	単位:kgf·cm	
	サイクル数(万回)	
	0	300
MPC処理有り	2.283	9.848
MPC処理無し	14.024	12.683

表2 280kgf 負荷時の摩擦トルク

	単位:kgf·cm	
	サイクル数(万回)	
	0	300
MPC処理有り	1.936	15.364
MPC処理無し	16.91	18.164

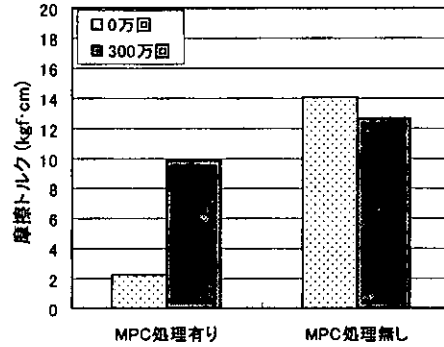


図3 150kgf 負荷時の摩擦トルク

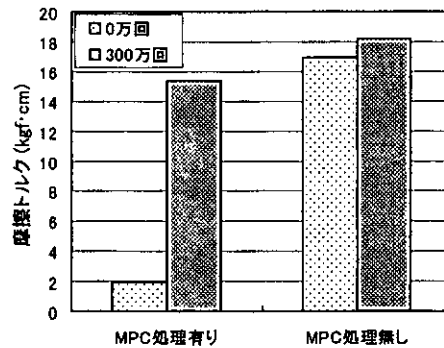


図4 280kgf 負荷時の摩擦トルク

図3,4より、MPC処理有りライナーでは、処理なしのものに比べ、摩擦トルクが減少していた。ただし、処理有りライナーでは初期摩擦トルクは十分に小さいが、300万サイクル経過すると処理無しライナーのトルク値に近づいていた。

処理無しライナーは0万回、300万回ともトルク値はほとんど変化せず、高トルクで安定していた。

負荷を150,280kgfとかけたが、MPC処理あり、無しに関わらず比例的にトルクは増加した。

## 2. ライナー表面の3D測定

股関節シミュレータにて摩耗試験を実施後にライナーの摩耗がどの程度発生しているのかを把握するため、ライナー摺動部の3次元測定を実施した。

装置写真を図5に示す。

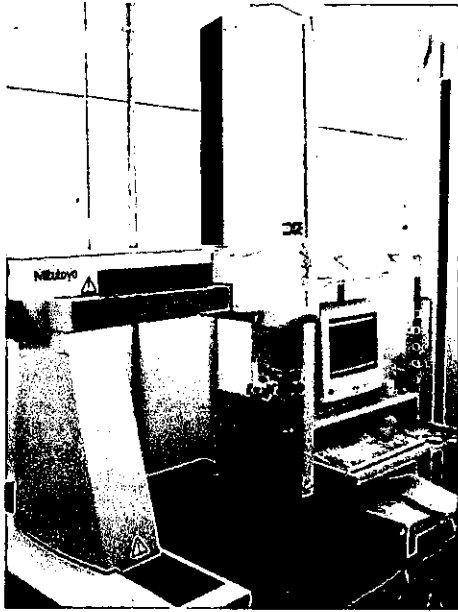


図5 3次元測定器写真

測定装置：ミツトヨ製 CNC 3次元測定器  
BRT504 型

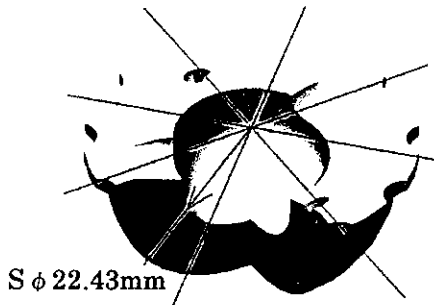


図6 ライナー概要図

図6に測定したライナー概要図を示す。  
ライナー摺動面を図7のように3方向、  
10度おきに中心位置からの半径を測定し、  
新品時の半径との差分を取りコンター図  
化した。

また、代表的な値として、0-180度線に  
沿って90度(天頂部)までの半径をグラフ  
化した。

測定に使用したライナー材は 通常PE(以下  
PE と記す)、CL\_PE 及びMPC 処理 CL\_PE  
の3種である。

各ライナー摺動面の測定コンター図を次  
に示す。

図8：新品時のCL\_PE

図9：300万サイクル後のPE

図10：300万サイクル後のCL\_PE

図11：300万サイクル後のMPC処理CLPE

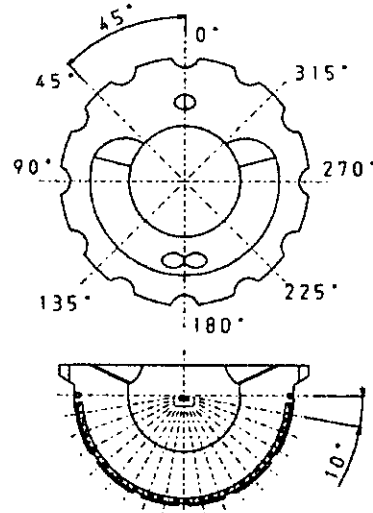


図7 ライナー測定箇所

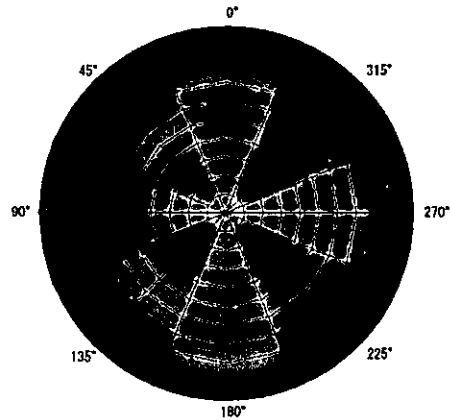


図8-1 新品CL\_PEライナーコンター図

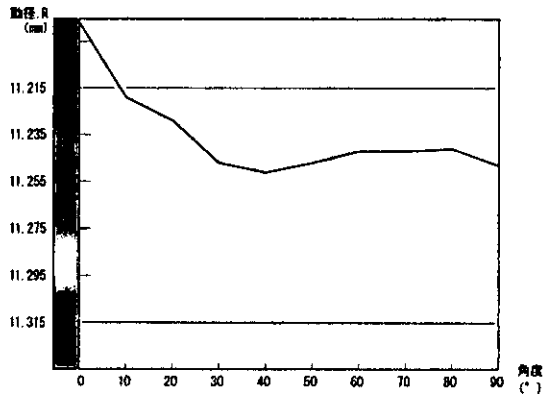


図8-2 新品CL\_PEライナーでの  
0-90°間の半径の変化

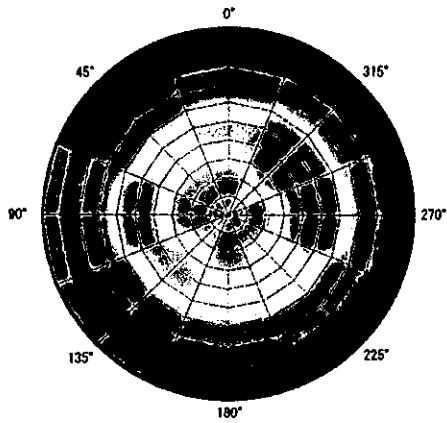


図 9-1 PE ライナーコンター図

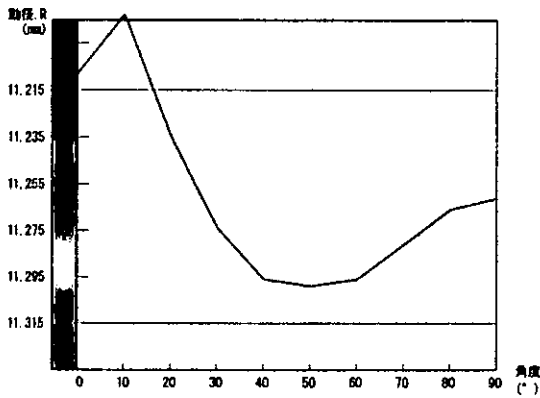


図 9-2 PE ライナーでの  
0-90° 間の半径の変化

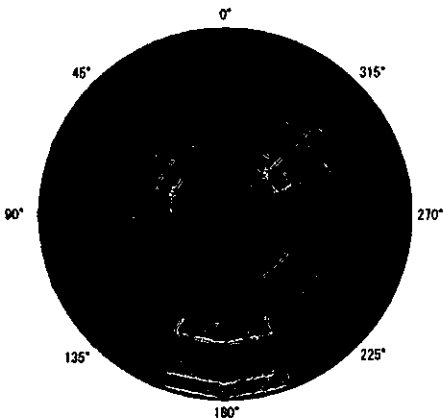


図 10-1 CL\_PE ライナーコンター図

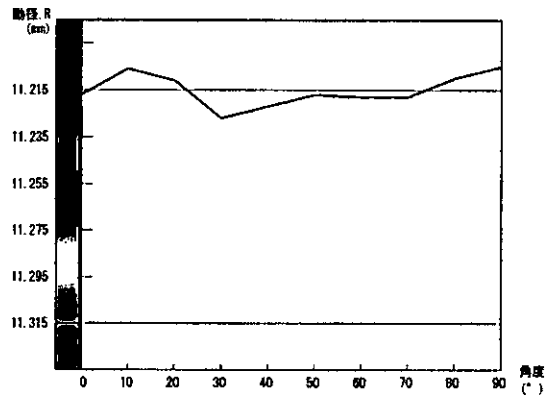


図 10-2 CL\_PE ライナーでの  
0-90° 間の半径の変化

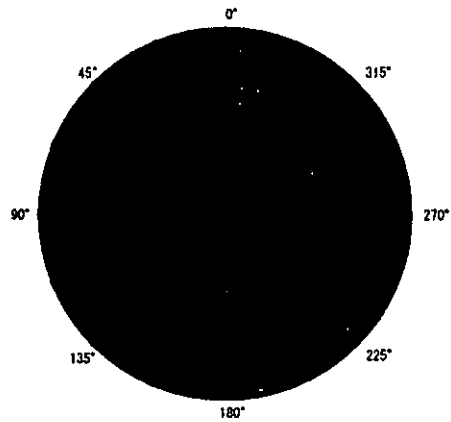


図 11-1 MPC 処理 CL\_PE ライナー  
コンター図

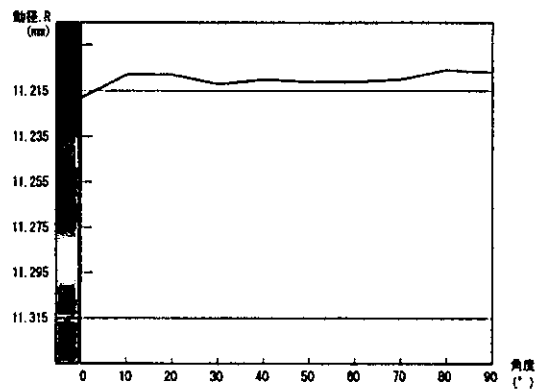


図 11-2 MPC 処理 CL\_PE ライナーでの  
0-90° 間の半径の変化

図 7-10 の結果より、摩耗順に並べると MPC 処理 CL<sub>PE</sub> < CL<sub>PE</sub> < PE の順になることが分かった。

摩耗試験を 300 万サイクル実施した後も、MPC 処理の効果により摩耗を抑制でき

ていることが分かった。

### 3. PE ライナーの SEM 撮影

股関節シミュレータにて 300 万サイクル終了したライナー摺動面を、SEMにて観察を実施した。観察位置については図 12 に示し①～⑤の箇所にて実施した。

測定倍率は 50 倍、10kV の電圧にて観察した。

観察結果を

図 13 : 試験前 PE

図 14 : 試験前 CL\_PE

図 15 : 試験前 MPC 処理 PE

図 16 : 300 万サイクル後 PE

図 17 : 300 万サイクル後 MPC 処理 PE

図 18 : 300 万サイクル後 CL\_PE

図 19 : 300 万サイクル後 MPC 処理 CL\_PE

に示す。

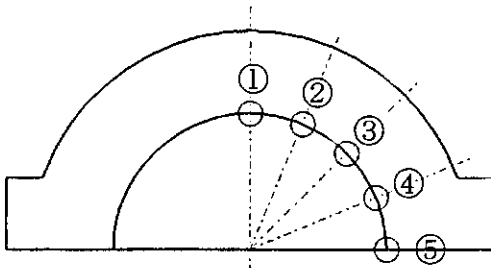


図 12 ライナー測定ポイント

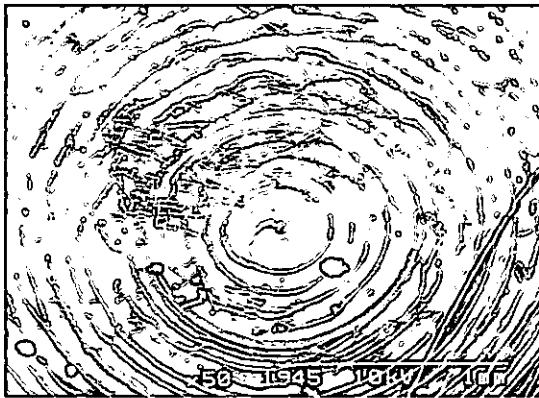


図 13-1 試験前 PE (場所①)

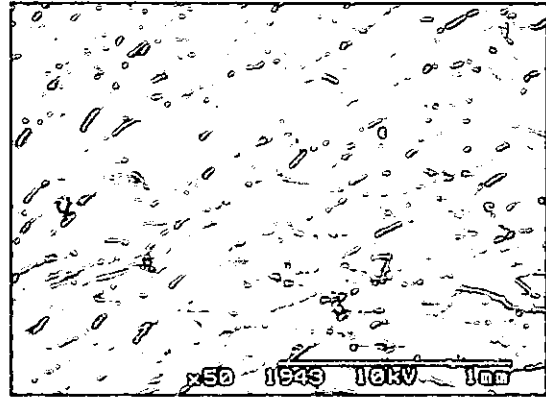


図 13-2 試験前 PE (場所②)

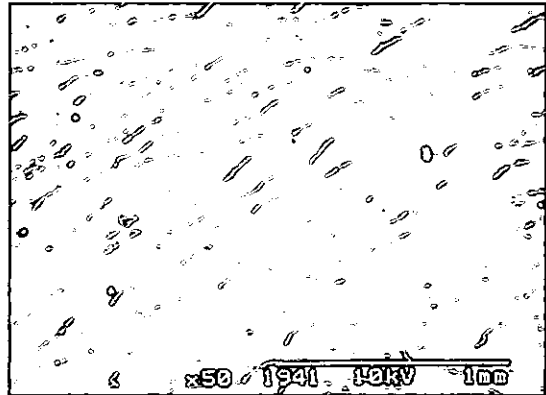


図 13-3 試験前 PE (場所③)

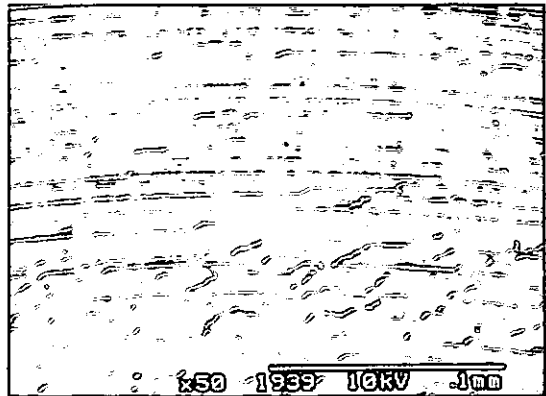


図 13-4 試験前 PE (場所④)

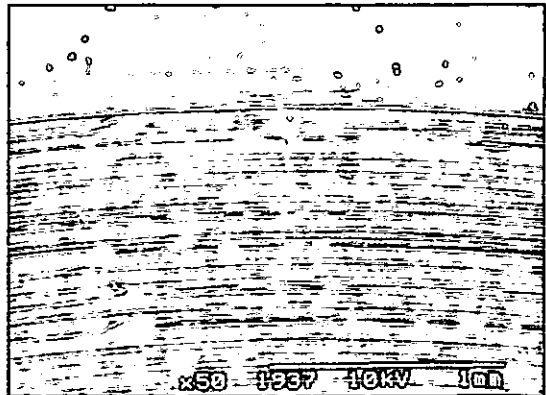


図 13-5 試験前 PE (場所⑤)