

には、明らかな摩耗痕は観察されなかったものの、試験前とは異なる滑らかな表面状態となっており、摩耗の進行が示唆された。

一般に、人工関節によって引き起こされる骨融解は、サブミクロンサイズの摩耗粉に対するマクロファージの反応によるものであり、その反応は、摩耗粉の量に依存すること知られている。PMPC 処理 CLPE の摩耗粉の量は、未処理のものと比較して著しく少量であった。骨溶解とそれに誘発される弛みの抑制に対して、PMPC 処理は非常に有用であることが示唆された。

E. 結論

本研究では、膝関節特有の動作が PMPC 処理 CLPE インサートに与える影響を検討するため、人工膝関節シミュレーター試験機を用いて、その耐摩耗特性を評価した。

シミュレーター試験の結果より、PMPC 処理を CLPE 表面に施すことによって、インサートの摩耗が著しく抑制されることが示された。

PMPC 処理 CLPE は、人工膝関節インサートの基材として非常に適した材料であることが示唆された。

F. 健康危険情報

特になし。

G. 研究発表

1.論文発表

- 1) Yoshimura N, Muraki S, Oka H, Kawaguchi H, Nakamura K, Tanaka S, Akune T: Does mild cognitive impairment affect the occurrence of radiographic knee osteoarthritis? A 3-year follow-up in the ROAD study. *BMJ Open* (in press).
- 2) Oka H, Akune T, Muraki S, Tanaka S, Kawaguchi H, Nakamura K, Yoshimura N: The mid-term efficacy of intra-articular hyaluronic acid injections on joint structure: a nested case control study. *Mod Rheumatol* (in press).
- 3) Muraki S, Akune T, Oka H, Ishimoto Y, Nagata K, Yoshida M, Tokimura F, Nakamura K, Kawaguchi H, Yoshimura N: Physical performance, bone and joint diseases, and incidence of falls in Japanese men and women: a longitudinal cohort study. *Osteoporos Int* (in press).
- 4) Taketomi S, Inui H, Nakamura K, Hirota J, Takei S, Takeda H, Tanaka S, Nakagawa T: Three-Dimensional Fluoroscopic Navigation Guidance for Femoral Tunnel Creation in Revision Anterior Cruciate Ligament Reconstruction. *Arthroscopy Techniques* (in press).
- 5) Moro T, Kyomoto M, Ishihara K, Saiga K, Hashimoto M, Tanaka S, Ito H, Tanaka T, Oshima H, Kawaguchi H, Takatori Y: Grafting of poly (2-methacryloyloxyethyl

- phosphorylcholine) on polyethylene liner in artificial hip joints reduces production of wear particles. *J Mech Behav Biomed Mater* (in press).
- 6) Muraki S, Akune T, Ishimoto Y, Nagata K, Yoshida M, Tanaka S, Oka H, Kawaguchi H, Nakamura K, Yoshimura N: Risk factors for falls in a longitudinal population-based cohort study of Japanese men and women: The ROAD Study. *Bone* 52(1): 516-23, 2013.
 - 7) Masuda K, Chikuda H, Yasunaga H, Hara N, Horiguchi H, Matsuda S, Takeshita K, Kawaguchi H, Nakamura K: Factors affecting the occurrence of pulmonary embolism after spinal surgery: data from the national administrative database in Japan. *Spine J* 12(11): 1029-34, 2012.
 - 8) Yoshimura N, Muraki S, Oka H, Tanaka S, Kawaguchi H, Nakamura K, Akune T: Accumulation of metabolic risk factors such as overweight, hypertension, dyslipidaemia, and impaired glucose tolerance raises the risk of occurrence and progression of knee osteoarthritis: a 3-year follow-up of the ROAD study. *Osteoarthritis Cartilage* 20(11): 1217-26, 2012.
 - 9) Nagata K, Yoshimura N, Muraki S, Hashizume H, Ishimoto Y, Yamada H, Takiguchi N, Nakagawa Y, Oka H, Kawaguchi H, Nakamura K, Akune T, Yoshida M: Prevalence of cervical cord compression and its association with physical performance in a population-based cohort in Japan: the wakayama spine study. *Spine* 37(22):1892-8, 2012.
 - 10) Oshima Y, Seichi A, Takeshita K, Chikuda H, Ono T, Baba S, Morii J, Oka H, Kawaguchi H, Nakamura K, Tanaka S: Natural course and prognostic factors in patients with mild cervical spondylotic myelopathy with increased signal intensity on t2-weighted magnetic resonance imaging. *Spine* 37(22):1909-13, 2012.
 - 11) Muraki S, Akune T, Oka H, Ishimoto Y, Nagata K, Yoshida M, Tokimura F, Nakamura K, Kawaguchi H, Yoshimura N: Incidence and risk factors for radiographic lumbar spondylosis and lower back pain in Japanese men and women: the ROAD study. *Osteoarthritis Cartilage* 20(7): 712-8, 2012.
 - 12) Chikuda H, Yasunaga H, Horiguchi H, Takeshita K, Kawaguchi H, Matsuda S, Nakamura K: Mortality and morbidity in dialysis-dependent patients undergoing spinal surgery: analysis of a national administrative database in Japan. *J Bone Joint Surg Am* 94(5):433-8, 2012.
 - 13) Muraki S, Akune T, Oka H, Ishimoto Y, Nagata K, Yoshida M, Tokimura F, Nakamura K,

Kawaguchi H, Yoshimura N:
Incidence and risk factors for
radiographic knee
osteoarthritis and knee pain in
Japanese men and women: a
longitudinal population-based
cohort study. *Arthritis Rheum*
64(5): 1447-56, 2012.

- 14) Taketomi S, Hiraoka H, Nakagawa T, Miyamoto Y, Kuribayashi S, Fukuda A, Takeda H, Fukai A, Hirota J, Nakajima K, Haga N, Nakamura K: Osteochondral autograft for medial femoral condyle chondral lesions in a patient with multiple epiphyseal dysplasia: long-term result. *J Orthop Sci* 17(4): 507-11, 2012.

2.学会発表

① 国内学会

- 1) 吉村典子、村木重之、岡敬之、川口浩、中村耕三、阿久根徹：シンポジウム6 OA治療学の疫学から治療まで：住民疫学研究ROADからみえてきた日本のOA 第56回日本リウマチ学会総会 グランドプリンホテル新高輪、東京
2012. 4. 26-28
- 2) 吉村典子、村木重之、岡敬之、川口浩、中村耕三、阿久根徹：要介護移行の予測におけるロコチェックの有用性の検討:The ROAD Study：第85回日本整形外科学会 京都、2012. 5. 17-20
- 3) 岡敬之、村木重之、阿久根徹、中村耕三、川口浩、吉村典子：コンピュータ自動計測を用いた定量評価に基づく3年間での膝X線画像縦断変化に関する検討:The ROAD

Study：第85回日本整形外科学会 京都、2012. 5. 17-20

- 4) 村木重之、阿久根徹、岡敬之、中村耕三、川口浩、吉村典子：変形性膝関節症の発生率及びその危険因子 —The ROAD Study—：第85回日本整形外科学会 京都、2012. 5. 17-20
- 5) 村木重之、岡敬之、田中栄、川口浩、中村耕三、阿久根徹、吉村典子：膝関節裂隙狭小化および骨棘形成における痛みおよび身体機能への影響の違い —The ROAD Study—：第32回日本骨形態計測学会 大阪、2012. 6. 7-9
- 6) 村木重之、岡敬之、田中栄、川口浩、中村耕三、阿久根徹、吉村典子：経口摂取栄養素が膝関節裂隙狭小化および骨棘形成に与える影響 —The ROAD Study—：第32回日本骨形態計測学会 大阪
2012. 6. 7-9
- 7) 村木重之、岡敬之、田中栄、川口浩、中村耕三、阿久根徹、吉村典子：膝関節裂隙狭小化および骨棘形成がADL/QOLに与える影響 —The ROAD Study—：第24回日本運動器科学会 東京、2012. 7. 7
- 8) 吉村典子、村木重之、岡敬之、田中栄、川口浩、中村耕三、阿久根徹：高骨密度者の特徴とその経過：ROAD追跡調査より
Characteristics of individuals being high bone density: A follow-up of the ROAD cohorts：第30回日本骨代謝学会 東京、2012. 7. 19-21
- 9) 村木重之、阿久根徹、岡敬之、田中栄、川口浩、中村耕三、吉村典子：複数回転倒の危険因子：ROAD追跡調査より Risk Factors for Multiple Falls: A follow-up of

- the ROAD cohorts : 第 30 回日本骨代謝学会 東京、2012. 7. 19-21
- 10) 雑賀健一, 茂呂徹, 京本政之, 伊藤英也, 中川匠, 岡敬之, 川口浩, 中村耕三, 石原一彦, 高取吉雄: 人工膝関節環境における MPC 処理架橋ポリエチレンの耐摩耗特性の検討. 第 4 回日本関節鏡・膝・スポーツ整形外科学会. 沖縄, 2012. 7. 19-21.
- 11) 吉村典子, 村木重之, 岡敬之, 田中栄, 川口浩, 中村耕三, 阿久根徹: 高骨密度を有する者の特徴とその予後: 第 14 回日本骨粗鬆症学会/骨ドック・健診分科会 新潟市、2012. 9. 27-29
- 12) 村木重之, 阿久根徹、岡敬之, 田中栄, 川口浩, 中村耕三, 吉村典子: 大規模住民追跡調査による複数回転倒の危険因子: ROAD スタディ: 第 14 回日本骨粗鬆症学会/骨ドック・健診分科会 新潟市、2012. 9. 27-29
- 13) 高取吉雄, 茂呂徹, 京本政之, 石原一彦, 川口浩, 中村耕三: シンポジウム「人工関節成績改善に繋がる近未来の医療用素材」 ポリエチレン摺動面の MPC ポリマー処理. 第 27 回日本整形外科学会基礎学術集会. 名古屋, 2012. 10. 26.
- 14) 森田充浩, 山田治基, 吉村典子, 伊達秀樹, 岡敬之, 村木重之, 阿久根徹, 川口浩: 関節症マーカー・画像診断と関節症の疫学 大規模住民コホートにおける変形性膝関節症と関節マーカー 第 40 回日本関節病学会 鹿児島市、2012. 11. 8.
- 15) 岡敬之, 川口浩, 村木重之, 阿久根徹, 吉村典子: 関節症マーカー・画像診断と関節症の疫学: 単純X線画像における変形性膝関節症のコンピュータ支援診断システム KOACADの臨床利用 第40回日本関節病学会 鹿児島市、2012. 11. 8
- 16) 茂呂徹, 高取吉雄, 京本政之, 岩崎泰彦, 宮路史明, 田中栄, 伊藤英也, 川口浩, 中村耕三, 石原一彦: シンポジウム「メタルベースハイブリッドバイオマテリアル」生体機能分子固定化による摩擦低減. 第34回日本バイオマテリアル学会シンポジウム. 仙台, 2012. 11. 27.
- ② 国際学会
- 1) Yoshimura N, Muraki S, Oka H, Kawaguchi H, Nakamura K, Akune T: Accumulation of Metabolic Risk Factors Raises The Risk of Occurrence and Progression of Knee Osteoarthritis: The ROAD Study. Annual European Congress of Rheumatology 2012, Berlin, Germany, 2012. 6. 6-9
- 2) Ishimoto Y, Yamada H, Hashizume H, Nagata K, Takiguchi N, Yoshida M, Kawaguchi H, Nakamura K, Muraki S, Oka H, Akune T, Yoshimura N: The relation between radiographic lumbar spinal stenosis and symptomatic persons in the general population -The Wakayama. Golden Jubilee Congress of The Asia Pacific Orthopaedic Association (APOA) and 7th Congress of the Asia Pacific Knee Society (APKS), New Delhi,

- India, 2012.10.3-6.
- 3) Yoshimura N, Muraki S, Oka H, Tanaka S, Kawaguchi H, Nakamura K, Akune T; Mild Cognitive Impairment Increases The Risk of Knee Osteoarthritis: A 3-Year Follow-Up in The ROAD Study. IOF Regionals - 3rd Asia-Pacific Osteoporosis Meeting, Kuala Lumpur, Malaysia, 2012.12.13-16
 - 4) Muraki S, Akune T, Tanaka S, Kawaguchi H, Nakamura K, Oka H, Yoshimura N: Physical Performance, Bone and Joint Diseases, and Incidence of Falls in Japanese Men and women: The ROAD Study. IOF Regionals - 3rd Asia-Pacific Osteoporosis Meeting, Kuala Lumpur, Malaysia, 2012.12.13-16
 - 5) Moro T, Takatori Y; Kyomoto M, Kamogawa M, Oda H, Morimoto S, Umeyama T, Kawaguchi H, Nakamura K: Clinical results of PMPC-grafted polyethylene acetabular liners. *Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society*. San Antonio, USA, January 26-29, 2013.
 - 6) Moro T, Kyomoto M, Ishihara K, Tanaka S, Oshima H, Tanaka T, Ito H, Nakamura K, Kawaguchi H, Takatori Y: Effect of larger femoral head on the wear resistance of the biocompatible polymer-grafted cross-linked polyethylene liner. *Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society*. San Antonio, USA, January 26-29, 2013.
 - 7) Moro T, Takatori Y, Oda H, Morimoto S, Umeyama T, Kamogawa M, Kyomoto M, Kawaguchi H, Nakamura K: Clinical results of PMPC-grafted cross-linked polyethylene liner in primary total hip arthroplasty. *American Academy of Orthopaedic Surgeons (AAOS) 2013 Annual Meeting*. Chicago, USA, March 19-23, 2013.
- H. 知的財産権の出願・登録状況
特になし。

分担研究報告書

抗感染性の検討

分担研究者 茂呂 徹 （東京大学医学部附属病院 特任准教授）
宮本比呂志 （佐賀大学医学部 教授）

研究要旨：人工膝関節手術は、高度の膝関節障害に対する治療法である。優れた治療法として健康寿命の延伸と QOL の獲得に貢献をしている一方で、人工関節表面へのバイオフィーム形成に続発する感染、は一度生じると入れ換えを余儀なくされる深刻な合併症である。手術成績の向上のため、これらの合併症を克服する画期的な人工膝関節のニーズは高い。生体内においては、インプラント表面にまずタンパク質が吸着し、この吸着層に細菌が接着する。そこで、タンパク質吸着とそれに影響を与える材料表面の親水性を評価することは極めて重要である。本研究では、生体成分の吸着・接着抑制効果を持つことが知られている 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（MPC）ポリマーを用いたディップコーティング法およびグラフトコーティング法による処理を施した金属表面の水の静的接触角およびタンパク質吸着量を測定した。ディップコーティング法による PMB30 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の静的接触角は、未処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面のそれよりも高い値を示した。これに対し、グラフトコーティング法による PMBC 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の静的接触角は、未処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面のそれよりも極めて低い値を示した。PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面に吸着したタンパク質量は、未処理 Co-Cr-Mo 合金表面のその 1/16～1/2 程度であった。また、これらの群間における差は、いずれも統計学的に有意（ $p < 0.001$ ）であった。MPC ポリマー処理金属は、親水性の高い、タンパク質吸着を抑制する表面を有しており、細菌付着の抑制が期待できる。

A. 研究目的

疾患や外傷による膝関節の機能障害は、中高年者の健康寿命を短縮し、生活の質（QOL）を低下させる

重大な病態である。高齢化が急速に進むわが国において膝関節障害の患者数は今後も増え続けることは確実であり、その治療法を確立する

ことは、重要な課題といえる。

人工膝関節手術は、高度の膝関節障害に対する治療法である。優れた治療法として健康寿命の延伸と QOL の獲得に貢献をしている一方で、人工関節表面へのバイオフィーム形成に続発する感染、は一度生じると入れ換えを余儀なくされる深刻な合併症である。手術成績の向上のため、これらの合併症を克服する画期的な人工膝関節のニーズは高い。

申請者らは平成 15 年度長寿科学総合研究事業を通じて、親水性と生体親和性に優れた合成リン脂質、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (MPC) を用いて、ポリエチレン表面を修飾する技術を開発した。MPC ポリマーは、細胞やタンパク質の吸着を抑制することから、感染の誘因となるバイオフィームの形成を抑制する効果も期待できる。

本研究の目的は、金属コンポーネント表面に MPC ポリマーのナノ表面処理技術を応用し、タンパク質吸着抑制作用による、細菌接着・バイオフィーム形成の抑制効果について検討することである。本年度は、MPC ポリマー処理した金属表面の親水性を、接触角測定により計測した。続いて、その表面のタンパク質吸着量を、ビスリンコニン酸 (BCA) Protein Assay 試薬を用いて測定し、吸着抑制効果を評価した。

B. 研究方法

1. 材料

本研究では、人工膝関節に用いられているコバルトクロムモリブデン (Co-Cr-Mo) 合金および純チタン (以下純 Ti) を用いた。

Co-Cr-Mo 合金および純 Ti の表面を、表面粗さ 0.01~0.02 μm になるよう研磨した後、米国材料試験協会 (ASTM) の基準に従って、不純物の除去と酸化被膜の形成のために 35 vol% の硝酸に 35 分浸漬した。硝酸処理した金属片を洗浄した後、速やかに 500 W の酸素プラズマ処理を 5 分間行った。

2. MPC ポリマー処理

得られた Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 試験体表面を、MPC ポリマーを用いたディップコーティング法、ポリ (MPC) (PMPC) を用いたグラフトコーティング法により処理した (図 1)。

① PMB30 ポリマーを用いたディップコーティング法 (PMB30 処理)

MPC と *n*-ブチルメタクリレート (以下、BMA) を予め共重合した PMB30 ポリマー (30 mol% の MPC を含有) を用いて、0.5 mass% となるように調整した PMB30 エタノール溶液を準備した。B-1 項において、洗浄した Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 試料を、PMB30 エタノール溶液に浸漬することで、ディップコーティングを行った (PMB30 処理)。

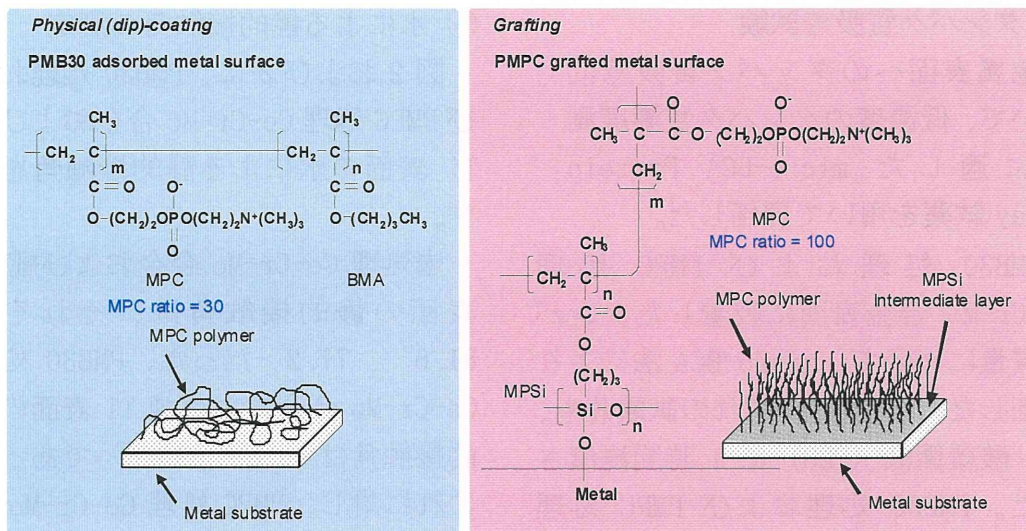


図 1. PMB30 を用いたディップコーティング、PMPC を用いたグラフトコーティングによる金属表面処理

② PMPC グラフトコーティング法

B-1 項において、洗浄した Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 試料を、5 mass% トリメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (MPSi)、1 mass% コハク酸、0.1 mass% イルガキュア (D2959) を含むエタノール溶液に 12 時間浸漬した。Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 試験体を取り出し、エタノールで洗浄した後、70℃で 3 時間アニール処理した。

続いて 0.5 mol/L に調製した MPC の水溶液にシラン処理した Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 試験体を浸し、5 mW/cm² の強度をもつ紫外線を 90 分間照射して、光開始グラフト重合を行った。照射後、PMPC グラフト処理した Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 試験体を水およびエタノールで

洗浄し、未重合の MPC および遊離のポリマーを除去した。

3. PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の解析

得られた PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 試験体について、水による静的接触角の測定およびタンパク質吸着試験を行った。

① 水の静的接触角測定

試験体表面の静的なぬれ性（静的表面接触角）について、協和界面科学社製表面接触角測定装置 DM300 を使い、液滴法により評価した。静的表面接触角は国際標準化機構 (ISO) 15989 規格に準拠し、液滴量 1 μL の純水を液滴後、60 秒間経過時点にお

いて測定した。

② タンパク質吸着試験

金属表面へのタンパク質吸着について、低濃度のタンパク質濃度測定に適した micro-BCA Protein Assay 試薬を用いて評価した。

PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面に吸着したタンパク質量について、micro-BCA 法により評価した。測定前、いずれの試験片も、リン酸緩衝液 (PBS) に 1 時間浸漬させた。PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金試験体を、ウシ血清アルブミン (BSA、 $M_w = 6.7 \times 10^4$; シグマ-アルドリッチ社製)、ウシ血清 γ -グロブリン ($M_w = 1.5 \times 10^5$; シグマ-アルドリッチ社製) およびウシ血漿フィブリノーゲン ($M_w = 3.4 \times 10^5$; シグマ-アルドリッチ社製) 溶液に、37°C で 1 時間浸漬させた。BSA、 γ -グロブリンおよびフィブリノーゲン溶液は、ヒトの血漿の 10% の濃度になるように、それぞれ 4.5、1.6 および 0.3 g/L に調製した。浸漬後、PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金試験体は、PBS で 5 回洗浄した後、室温で 1 時間、界面活性剤溶液に浸漬した。PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面より引き剥がされた BSA、 γ -グロブリンおよびフィブリノーゲンの量は、micro-BCA Protein Assay 試薬 (#23235) を用いて、評価した。

C. 研究結果

1. PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の解

析

① 水による静的接触角の測定

図 2 および 3 に、PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の水による静的接触角を示す。

未処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の静的接触角は、それぞれ 81.6°、77.2° だった。PMB30 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の静的接触角は 95.8°、95.6° であった。これに対し、PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面のそれらは、それぞれ 23.5°、20.1° と高い親水性を示した。

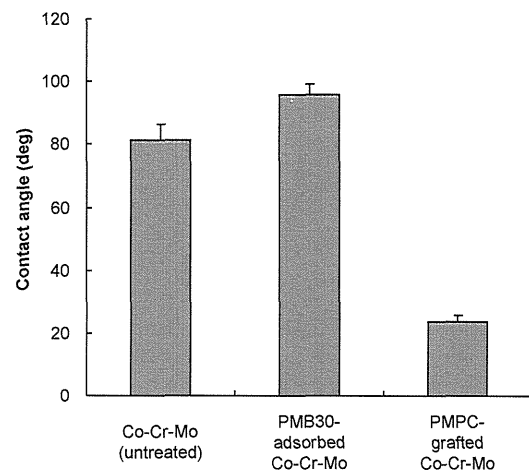


図 2. PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面の水の静的接触角

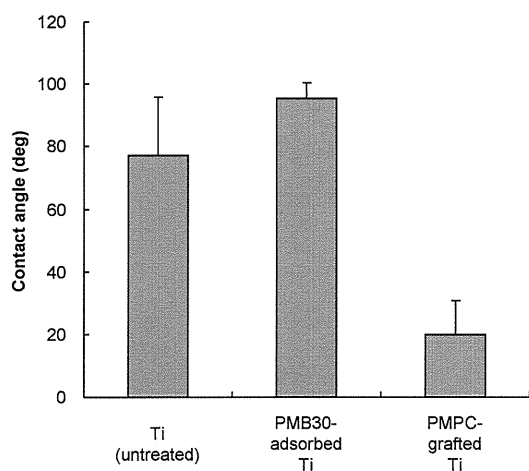


図 3. PMB30 処理および PMPC 処理 Ti 表面の水の静的接触角

3. タンパク質吸着試験

図 4~6 に、BCA 法により評価した PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面のアルブミン、 γ -グロブリンおよびフィブリノーゲン吸着量を示す。

PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面に吸着したアルブミン量は、未処理 Co-Cr-Mo 合金表面のその 1/5~2/5 程度であった (図 4)。また、これらの群間における差は、統計学的に有意 ($p < 0.001$) であった。

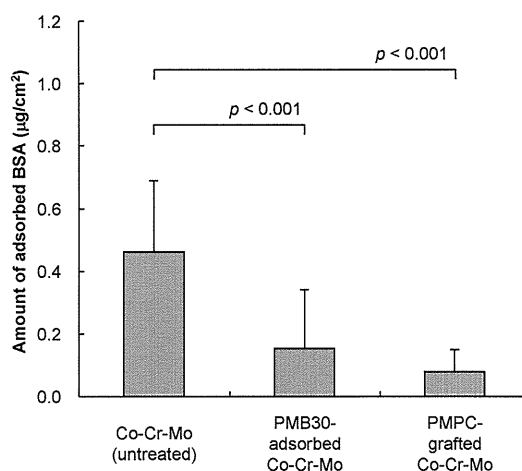


図 4. BCA 法により評価した PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金のアルブミン吸着量

PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面に吸着した γ -グロブリン量は、未処理 Co-Cr-Mo 合金表面のその 1/3~1/2 程度であった (図 5)。また、これらの群間における差は、統計学的に有意 ($p < 0.001$) であった。

PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面に吸着したフィブリノーゲン量は、未処理 Co-Cr-Mo 合金表面のその 1/16~1/8 程度であった (図 6)。また、これらの群間における差は、統計学的に有意 ($p < 0.001$) であった。

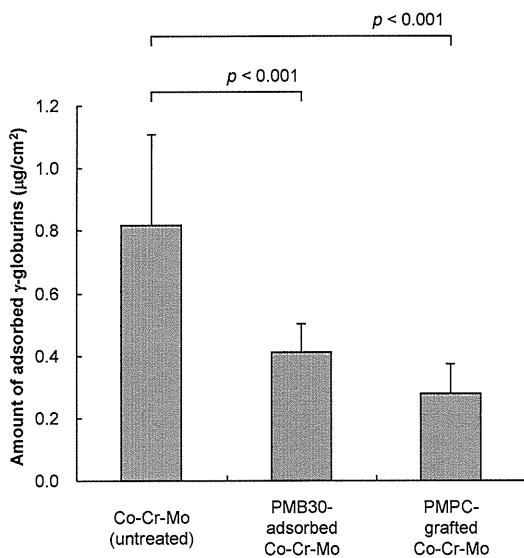


図 5. BCA 法により評価した PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金の γ -グロブリン吸着量

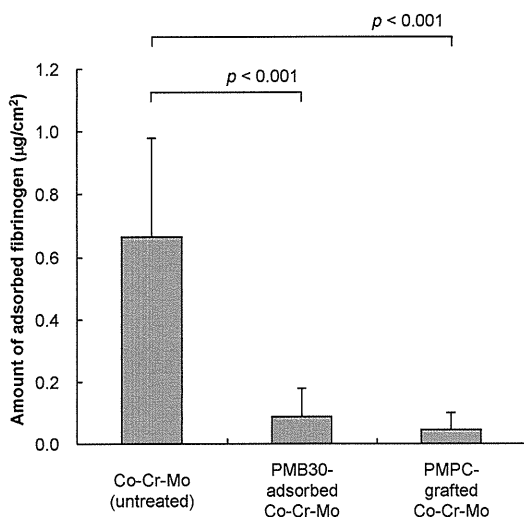


図 6. BCA 法により評価した PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金のフィブリノーゲン吸着量

D. 考察

本研究の目的は、金属コンポーネント表面に MPC ポリマーのナノ表面

処理技術を応用し、タンパク質吸着抑制作用による、細菌接着・バイオフィーム形成の抑制効果について検討することである。

ディップコーティング法に用いた PMB30 は、30 mol% の MPC しか含まれておらず、水に不溶なポリマーである。従って、PMB30 処理 Co-Cr-Mo 合金表面の静的接触角は、未処理 Co-Cr-Mo 合金表面のそれよりも高い値を示した。しかしながら、既報において、動的な接触角は低い値を示しており、十分な湿潤環境にある生体内においては、親水性表面を形成すると考えられた。

これに対し、グラフトコーティング法による PMBC 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の静的接触角は、未処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面のそれよりも極めて低い値を示した。

低濃度のタンパク質濃度測定に適した BCA 法により、Co-Cr-Mo 合金のアルブミン吸着量を評価したところ、PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面に吸着したタンパク質量は、未処理 Co-Cr-Mo 合金表面のその 1/16~1/2 程度であった。また、これらの群間における差は、いずれも統計学的に有意 ($p < 0.001$) であった。MPC ポリマー処理金属は、親水性の高い、タンパク質吸着を抑制する表面を有しており、MPC ポリマー処理のタンパク質吸着、細菌付着抑制作用によるバイオフィーム形成の抑制を期待させた (図 7)。

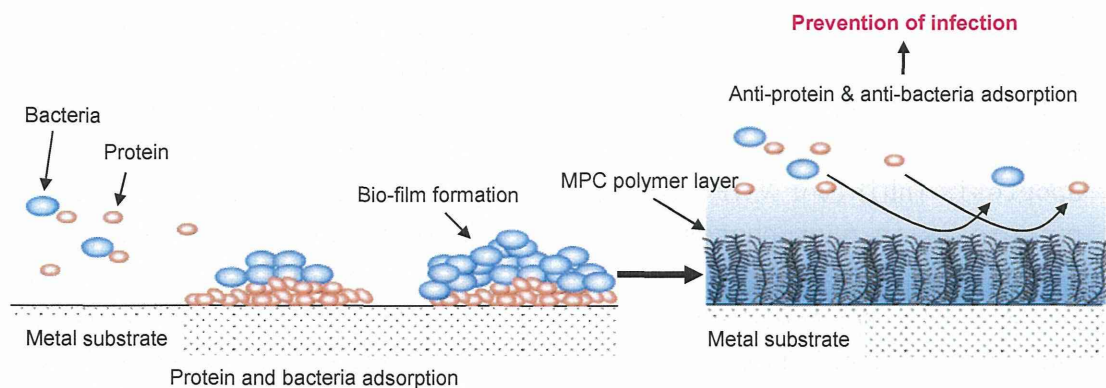


図 7. MPC ポリマー処理のタンパク質吸着、細菌付着抑制作用によるバイオフィルム形成の抑制効果

E. 結論

ディップコーティング法による PMB30 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の静的接触角は、未処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面のそれよりも高い値を示した。これに対し、グラフトコーティング法による PMBC 処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面の静的接触角は、未処理 Co-Cr-Mo 合金および純 Ti 表面のそれよりも極めて低い値を示した。PMB30 処理および PMPC 処理 Co-Cr-Mo 合金表面に吸着したタンパク質量は、未処理 Co-Cr-Mo 合金表面のその 1/16~1/2 程度であった。MPC ポリマー処理金属は、親水性の高い、タンパク質吸着を抑制する表面を有しており、細菌付着の抑制が期待できる。

F. 健康危険情報

特になし。

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Masaki T, Ohkusu K, Ezaki T, Miyamoto H. *Nocardia elegans* infection involving purulent arthritis in humans. *J Infect Chemother* (in press).
- 2) Moro T, Kyomoto M, Ishihara K, Saiga K, Hashimoto M, Tanaka S, Ito H, Tanaka T, Oshima H, Kawaguchi H, Takatori Y: Grafting of poly (2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) on polyethylene liner in artificial hip joints reduces production of wear particles. *J Mechan Behav Biomed Mater* (in press).
- 3) Kyomoto M, Moro T, Saiga K, Hashimoto M, Takatori Y, Ishihara K: Biomimetic hydration lubrication with various polyelectrolyte layers on cross-linked polyethylene orthopedic bearing materials.

- Biomaterials* 33(18): 4451-4459, 2012.
- 4) Katagiri N, Shobuike T, Chang B, Kukita A, Miyamoto H: The human apoptosis inhibitor NAIP induces pyroptosis in macrophages infected with *Legionella pneumophila*. *Microbes and Infection* 14(13): 1123-1132, 2012.
 - 5) Masaki T, Ohkusu K, Ezaki T, Miyamoto H: *Nocardia elegans* infection involving purulent arthritis in humans. *J Infection and Chemotherapy* 18 (3): 386-389, 2012.
 - 6) Matsubara R, Kukita T, Ichigi Y, Takigawa I, Qu P-F, Funakubo N, Miyamoto H, Nonaka K, Kukita A: Characterization and identification of subpopulations of mononuclear preosteoclasts induced by TNF-alpha in combination with TGF-beta in rats. *PLoS ONE* 7(10): e47930, 2012.
 - 7) Furuhata K, Edagawa A, Miyamoto H, Morimoto Y, Fukuyama M: Identification of *Legionella rubrilucens* isolated from a hot spring for foot-soaking in Niigata, Japan. *Biocontrol Science* 17(2): 101-105, 2012.
 - 8) Kukita A, Ichigi Y, Takigawa I, Watanabe T, Kukita T, Miyamoto H: Infection of RANKL-primed macrophages, RAW-D cells with *Porphyromonas gingivalis* promotes osteoclastogenesis in TNF- independent manner. *PLoS ONE* 7(6): e38500, 2012.
 - 9) Sato R, Miyamoto H, Aoki Y, Hayashi S, Mizuta T, Tsuruoka N, Iwakiri R, Fujimoto K: Characteristics of Bacterial Species in Positive Blood Cultures among Hospitalized Patients in Three Wards in the Department of Internal Medicine, Gastroenterology, *Hepatology and Respiriology*: Retrospective Chart Review during January 1999 to December 2008. *Internal Medicine* 51: 1159-1166, 2012.
 - 10) Sano N, Yamashita Y, Fukuda K, Taniguchi H, Goto M, Miyamoto H: Comprehensive analysis of bacterial flora in postoperative maxillary cyst fluid by 16S rRNA gene and culture methods. *ISRN Dentistry* 1-11, 2012.
 - 11) Nagata M, Ueda O, Shobuike T, Muratani T, Aoki Y, Miyamoto H: Emergence of optochin resistance among *Streptococcus pneumoniae* in Japan. *Open Journal of Medical Microbiology* 2: 8-15, 2012.
 - 12) Park C, Kim B, Kim H, Yun Y, Ko K, Miyamoto H, Kim B: Yoon-Hoh Kook Analysis of Population Structure among Korean and Japanese *Legionella pneumophila* Isolates Using hsp60 Sequences. *Microbiol Immunol* 56: 572-578, 2012.
2. 学会発表
- ① 国内学会
 - 1) 野田岩男, 安藤嘉基, 宮本比呂志, 塚本正紹, 秋山隆行, 米倉豊, 河野俊介, 園畑素樹, 馬渡正明: 銀系抗菌生体材料の開発 (第6報) .

- 第 35 回日本骨・関節感染症学会。
鹿児島，2012. 4. 27-28.
- 2) 塚本正紹，宮本比呂志，安藤嘉基，野田岩男，秋山隆行，米倉豊，園畑素樹，馬渡正明：銀系抗菌生体材料の開発－牛血清流動環境下における銀HA溶射被膜のバイオフィルム形成阻害作用の持続性の評価－. 第 35 回日本骨・関節感染症学会. 鹿児島，2012. 4. 27-28.
 - 3) 雑賀健一，茂呂徹，京本政之，伊藤英也，中川匠，岡敬之，川口浩，中村耕三，石原一彦，高取吉雄：人工膝関節環境における MPC 処理架橋ポリエチレンの耐摩耗特性の検討. 第 4 回日本関節鏡・膝・スポーツ整形外科学会. 沖縄，2012. 7. 19-21.
 - 4) 茂呂徹：ナノテクノロジーを用いた新しい人工関節の開発 -基礎研究から応用まで-. 第 22 回弘前大学整形外科夏の研修会. 弘前，2012. 8. 4.
 - 5) 枝川亜希子，木村明生，田中榮次，足立伸一，宮本比呂志：レジオネラ属菌を検出するためのアメーバ共培養法に関する検討. 日本防菌防黴学会. 東京，2012. 9. 11-12.
 - 6) 高取吉雄，茂呂徹，京本政之，石原一彦，川口浩，中村耕三：シンポジウム「人工関節成績改善に繋がる近未来の医療用素材」 ポリエチレン摺動面の MPC ポリマー処理. 第 27 回日本整形外科学会基礎学術集会. 名古屋，2012. 10. 26.
 - 7) 野田岩男，安藤嘉基，宮本比呂志，江頭秀一，塚本正紹，秋山隆行，米倉豊，河野俊介，園畑素樹，馬渡正明：次世代型抗菌性 HA コーティング (第 5 報). 第 27 回日本整形外科学会基礎学術集会. 名古屋，2012. 10. 26-27.
 - 8) 塚本正紹，宮本比呂志，安藤嘉基，野田岩男，江頭秀一，秋山隆行，米倉豊，園畑素樹，馬渡正明：流動環境における銀含有ハイドロキシアパタイト溶射被膜のバイオフィルム形成阻害効果の検討. 第 27 回日本整形外科学会基礎学術集会. 名古屋，2012. 10. 26-27.
 - 9) 茂呂徹，高取吉雄，京本政之，岩崎泰彦，宮路史明，田中栄，伊藤英也，川口浩，中村耕三，石原一彦：シンポジウム「メタルベースハイブリッドバイオマテリアル」生体機能分子固定化による摩擦低減. 第 34 回日本バイオマテリアル学会シンポジウム. 仙台，2012. 11. 27.
 - 10) 於保恵，永沢善三，東谷孝徳，太田昭一郎，末岡榮三朗，宮本比呂志：質量分析装置 MALDI バイオタイパーでの同定精度に関する性能評価. 第 59 回日本臨床検査医学会学術集会. 京都，2012. 11. 29-12. 2.
- ② 国際学会
- 1) Kyomoto M, Moro T, Saiga K, Takatori Y, Ishihara K: Cartilage-inspired surface and antioxidative substrate give

- high durability to orthopaedic polyethylene bearings. 9th World Biomaterials Congress. Chengdu, China, 2012. 6. 1-5.
- 2) Noda I, Miyamoto H, Eto S, Tsukamoto M, Akiyama T, Yonekura Y, Kawano S, Sonohata M, Mawatari M: Next Generation Antibacterial HA coating. **31st European Bone and Joint Infection Society.** Montreux, Switzerland, 2012. 9. 20-22.
 - 3) Tsukamoto M, Miyamoto H, Ando Y, Noda I, Eto S, Akiyama T, Yonekura Y, Sonohata M, Mawatari M: The hydroxyapatite coating containing silver continuously inhibits the biofilm formation in a flow condition of fetal bovine serum. **25th Annual congress of International Society for Technology in Arthroplasty.** Sydney, Australia, 2012. 10. 3-6.
 - 4) Oho M, Nagasawa Z, Kusaba K, Higashitani T, Ohta S, Sueoka E, Miyamoto H: Application of MALDI-TOF MS-based strain typing for characterization of epidemiological relationships among bacterial strains. **12th Meeting of Asian Society of Clinical Pathology and Laboratory Medicine.** Kyoto, Japan, 2012. 11. 29-12. 1.
 - 5) Moro T, Takatori Y; Kyomoto M, Kamogawa M, Oda H, Morimoto S, Umeyama T, Kawaguchi H, Nakamura K: Clinical results of PMPC-grafted polyethylene acetabular liners. *Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society.* San Antonio, USA, January 26-29, 2013.
 - 6) Moro T, Kyomoto M, Ishihara K, Tanaka S, Oshima H, Tanaka T, Ito H, Nakamura K, Kawaguchi H, Takatori Y: Effect of larger femoral head on the wear resistance of the biocompatible polymer-grafted cross-linked polyethylene liner. *Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society.* San Antonio, USA, January 26-29, 2013.
 - 7) Kyomoto M, Moro T, Saiga K, Yamane S, Takatori Y, Ishihara K: Antioxidation and high wear resistance of life-long liners by vitamin E blending and poly(MPC) grafting. *Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society.* San Antonio, USA, January 26-29, 2013.
 - 8) Kyomoto M, Moro T, Saiga K, Yamane S, Takatori Y, Ishihara K: Biomimetic hydration lubrication with various polyelectrolyte layers on orthopedic polymeric bearing materials. *Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society.*

San Antonio, USA, January 26-29,
2013.

- 9) Moro T, Takatori Y, Oda H,
Morimoto S, Umeyama T, Kamogawa
M, Kyomoto M, Kawaguchi H,
Nakamura K: Clinical results of
PMPC-grafted cross-linked
polyethylene liner in primary
total hip arthroplasty. *American
Academy of Orthopaedic Surgeons
(AAOS) 2013 Annual Meeting.*
Chicago, USA, March 19-23, 2013.

- H. 知的財産権の出願・登録状況
特になし。

研究成果の刊行に関する一覧表レイアウト

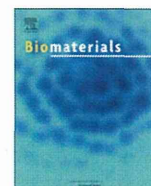
雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
Kyomoto M, Moro T, Saiga K, Hashimoto M, Takatori Y, Ishihara K	Biomimetic hydration lubrication with various polyelectrolyte layers on cross-linked polyethylene orthopedic bearing materials.	<i>Biomaterials</i>	33(18)	4451-9	2012
Yao Y, Fukazawa K, Ma W, Ishihara K, Huang N	Platelet adhesion-resistance of titanium substrate with mussel-inspired adhesive polymer bearing phosphorylcholine group.	<i>Appl Surf Sci</i>	258(14)	5418-23	2012
Byambaa B, Konno T, Ishihara K	Cell adhesion control on photoreactive phospholipid polymer surfaces.	<i>Colloids and Surfaces B: Biointerfaces</i>	99(1)	1-6	2012
Fukazawa K, Ishihara K	Simple surface treatment using amphiphilic phospholipid polymers to obtain wetting and lubricity on polydimethylsiloxane-based substrates.	<i>Colloid and Surfaces B: Biointerface</i>	97(1)	70-5	2012
Fukazawa K, Li Q, Seeger S, Ishihara K	Direct observation of selective protein capturing on molecular imprinting substrates.	<i>Biosens Bioelectron</i>			in press
Ma C, Nagai A, Yamazaki Y, Toyama T, Tsutsumi Y, Hanawa T, Wang W, Yamashita K	Electrically polarized micro-arc oxidized TiO ₂ coatings with enhanced surface hydrophilicity.	<i>Act Biomater</i>	8	860-5	2012
Nam K, Tsutsumi Y, Yoshikawa C, Tanaka Y, Fukaya R, Kimura T, Hanawa T, Kishida A	Preparation of novel polymer- metal oxide nanocomposites with nanophase separated hierarchical structure.	<i>Bull Mater Sci</i>			in press
Kobayashi M, Terayama Y, Yamaguchi H, Terada M, Murakami D, Ishihara K, Takahara A	Wettability and antifouling behavior on the super hydrophilic polymer brush immobilized surfaces.	<i>Langmuir</i>	28(18)	7212-22	2012

Seo J, Kakinoki S, Inoue Y, Yamaoka T, Ishihara K, Yui N	Designing dynamic surfaces for regulation of biological responses.	<i>Soft Matter</i>	8	5477-85	2012
Omata S, Sonokawa S, Sawae Y, Murakami T	Effects of both vitamin C and mechanical stimulation on improving the mechanical characteristics of regenerated cartilage.	<i>Biochemical and Biophysical Research Communications</i>	424(4)	724-9	2012
Murakami T	Importance of adaptive multimode lubrication mechanism in natural and artificial joints.	<i>J Engineering Tribology</i>	226(10)	827-37	2012

書籍

著者氏名	論文タイトル名	書籍全体の編集者名	書 籍 名	出版社名	出版地	出版年	ページ
Kyomoto M, Moro T, Ishihara K	Polymers for artificial joints.	Dumitriu S	Polymeric Biomaterials. Structure and Function.	CRS press	NY, USA	2013	851-883



Biomimetic hydration lubrication with various polyelectrolyte layers on cross-linked polyethylene orthopedic bearing materials

Masayuki Kyomoto^{a,b,d}, Toru Moro^{b,c}, Kenichi Saiga^{a,b,d}, Masami Hashimoto^e, Hideya Ito^c, Hiroshi Kawaguchi^c, Yoshio Takatori^{b,c}, Kazuhiko Ishihara^{a,*}

^a Department of Materials Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^b Division of Science for Joint Reconstruction, Graduate School of Medicine, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^c Sensory & Motor System Medicine, Faculty of Medicine, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

^d Research Department, Japan Medical Materials Corporation, 3-3-31 Miyahara, Yodogawa-ku, Osaka 532-0003, Japan

^e Materials Research and Development Laboratory, Japan Fine Ceramics Center, 2-4-1 Mutsumo, Atsuta-ku, Nagoya 456-8587, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 December 2011

Accepted 7 March 2012

Available online 30 March 2012

Keywords:

Joint replacement
Polyethylene
Surface modification
Biomimetic material
Wear mechanism

ABSTRACT

Natural joints rely on fluid thin-film lubrication by the hydrated polyelectrolyte layer of cartilage. However, current artificial joints with polyethylene (PE) surfaces have considerably less efficient lubrication and thus much greater wear, leading to osteolysis and aseptic loosening. This is considered a common factor limiting prosthetic longevity in total hip arthroplasty (THA). However, such wear could be mitigated by surface modification to mimic the role of cartilage. Here we report the development of nanometer-scale hydrophilic layers with varying charge (nonionic, cationic, anionic, or zwitterionic) on cross-linked PE (CLPE) surfaces, which could fully mimic the hydrophilicity and lubricity of the natural joint surface. We present evidence to support two lubrication mechanisms: the primary mechanism is due to the high level of hydration in the grafted layer, where water molecules act as very efficient lubricants; and the secondary mechanism is repulsion of protein molecules and positively charged inorganic ions by the grafted polyelectrolyte layer. Thus, such nanometer-scaled hydrophilic polymers or polyelectrolyte layers on the CLPE surface of acetabular cup bearings could confer high durability to THA prosthetics.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The number of artificial hip and knee joints used for primary and revised hip replacement is increasing substantially every year all over the world [1]. Most patients who receive an artificial joint experience dramatic pain relief and rapid improvement in their daily activities as well as quality of life. The most popular artificial hip joint system is a bearing couple composed of polyethylene (PE; currently cross-linked PE or CLPE) and a cobalt–chromium–molybdenum (Co–Cr–Mo) alloy. However, osteolysis has emerged as a serious issue that limits the duration and clinical outcome of artificial hip joints [2,3]. Osteolysis is triggered by a host of inflammatory responses to PE wear particles originating from the interface [4], which undergo phagocytosis by macrophages and thus induce secretion of bone resorptive cytokines [5]. Hence, different combinations of bearing surfaces and improvements in

bearing materials have been studied with the aim of reducing the number of PE wear particles and extending the longevity of artificial hip joint [6–13]. However, few studies have explored methods to enhance the lubrication at the articular interface of artificial hip joints.

The bearing surfaces of a natural synovial joint are covered with a specialized type of hyaline cartilage, i.e., articular cartilage, which protects the joint interface from mechanical wear and facilitates a smooth motion of joints during daily activity [14,15]. The articular cartilage consists of chondrocytes, surrounding matrix macromolecules (e.g., proteoglycans, glycosaminoglycans, and collagens) and surface active phospholipids (SAPL; e.g., phosphatidylcholine derivatives). Due to their charge, they can trap water to maintain the water–fluid and electrolyte balance in the articular cartilages, which provides hydrophilicity and works as an effective boundary lubricant [16,17]. The fluid thin-film lubrication by the hydrated polyelectrolyte layer of articular cartilage is essential for the smooth motion of natural synovial joints. Given that learning from and mimicking nature is a widely successful theme in science and technology, it seems promising to

* Corresponding author. Tel.: +81 3 5841 7124; fax: +81 3 5841 8647.
E-mail address: ishihara@mpec.t.u-tokyo.ac.jp (K. Ishihara).

investigate surface modification of bearing surfaces in artificial joints to mimic the role of cartilage.

Grafting of polymeric molecules onto a substrate through covalent bonding is a well-known method for modifying a polymer surface [18]. Grafting polymerization is mostly performed using either of the following methods: (1) surface-initiated graft polymerization, termed the “grafting from” method, in which monomers are polymerized from initiators or comonomers; and (2) adsorption of the polymer to the substrate, termed the “grafting to” method (i.e., dipping, cross-linking, and ready-made polymers reacting with the substrate) [19,20]. The former method has an advantage over the latter method in that it synthesizes a semi-dilute or high-density polymer brush [21].

In this study, we synthesized nanometer-scale hydrophilic layers on the CLPE surface of an artificial hip joint to reduce wear and avoid bone resorption. Our strategy is to modify the bearing surfaces of artificial joints with a hydrophilic polyelectrolyte layer to increase lubrication to levels that match articular cartilage under physiological conditions. Such nanometer-scale surface modification was accomplished using a photoinduced radical polymerization technique similar to the “grafting from” method; this approach renders only the surface of the CLPE substrate susceptible to modification and does not affect the bulk properties [22,23]. In addition, we investigated the effect of polyelectrolyte layers with various lubrication conditions on hydration lubrication [24] to realize the hydrophilicity and lubricity of the physiological joint surface. Such investigations are of great importance in the design of lubricated surfaces for artificial joints, and in better understanding the lubrication mechanisms of both natural and artificial joints. Here, we asked whether (1) the hydrophilic polymer or polyelectrolyte characteristics (i.e., nonionic, cationic, anionic, or zwitterionic) would affect the hydration- and friction-kinetics of the hydration layer and (2) the hydration lubrication characteristics of the polyelectrolyte layers might assure the durability of artificial hips.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Benzophenone and acetone were purchased from Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). Oligo(ethylene glycol) methacrylate ($M_n = 360$; OEGMA) and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) were purchased from

Sigma–Aldrich Corp. (Saint Louis, MO, USA) and Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. (Tokyo, Japan), respectively (Fig. 1A). 2-Methacryloyloxyethyl phosphate (MPA) was extracted from an aqueous suspension of Phosmer M solution (Unichemical Co., Ltd., Ikoma, Japan) with *n*-hexane (Kanto Chemical Co., Inc., Tokyo, Japan). 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) was industrially synthesized by using the method reported by Ishihara et al. and supplied by NOF Corp. (Tokyo, Japan) [25].

2.2. Graft polymerization with various polyelectrolytes

A compression-molded PE (GUR1020 resin; Quadrant PHS Deutschland GmbH, Vreden, Germany) sheet stock was irradiated with a 50-kGy dose of gamma-rays in N_2 gas and annealed at 120 °C for 7.5 h in N_2 gas in order to facilitate cross-linking. CLPE specimens were then machined from this sheet stock after cooling.

These CLPE specimens were immersed in an acetone solution containing 10 mg/mL benzophenone for 30 s and then dried at room temperature in order to remove the acetone. Each monomer was dissolved in degassed pure water to obtain a 0.50-mol/L monomer aqueous solution, and the CLPE specimens coated with benzophenone were immersed in this solution. Photoinduced graft polymerization on the CLPE surface was performed using UV irradiation (UVL-400HA ultra-high pressure mercury lamp; Riko-Kagaku Sangyo Co., Ltd., Funabashi, Japan) with an intensity of 5 mW/cm² at 20 °C (DMAEMA) [26] or 60 °C (OEGMA, MPA, MPC) for 23–180 min (Fig. 1B); a filter (Model D-35; Toshiba Corp., Tokyo, Japan) was used to restrict the UV light to wavelengths of 350 ± 50 nm [27,28]. After polymerization, each of the poly(OEGMA) (POEGMA)-, poly(DMAEMA) (PDMAEMA)-, poly(MPA) (PMPA)-, and poly(MPC) (PMPC)-grafted CLPE specimens was removed, washed with pure water and ethanol, and dried at room temperature. These and untreated CLPE (as control) specimens were sterilized by with a 25-kGy dose of gamma-rays under N_2 gas [29].

2.3. Cross-sectional observation by transmission electron microscopy

A cross-section of the various polyelectrolyte-grafted layers on the CLPE surface with a 90-min photoirradiation time was observed under a transmission electron microscope (TEM). The specimens were embedded in epoxy resin, stained with ruthenium oxide vapor at room temperature, and finally sliced into ultra-thin films (approximately 100-nm-thick) by using a Leica Ultra Cut UC microtome (Leica Microsystems, Ltd., Wetzlar, Germany). The specimens of the various polyelectrolyte-grafted CLPE were pre-coated with a platinum–palladium thin film before embedding in epoxy resin to preserve the graft layer. A JEM-1010 electron microscope (JEOL, Ltd., Tokyo, Japan) was used for the TEM observations at an acceleration voltage of 100 kV.

2.4. Surface analysis of various polyelectrolyte-grafted CLPEs

The functional group vibrations of the various polyelectrolyte-grafted CLPE surfaces with a 90-min photoirradiation time were examined by Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy with attenuated total reflection (ATR) equipment. The FT-IR/ATR spectra were obtained using an FT-IR analyzer (FT/IR615; JASCO Co. Ltd., Tokyo, Japan) for 32 scans over the range 800–2000 cm⁻¹ at a resolution of 4.0 cm⁻¹.

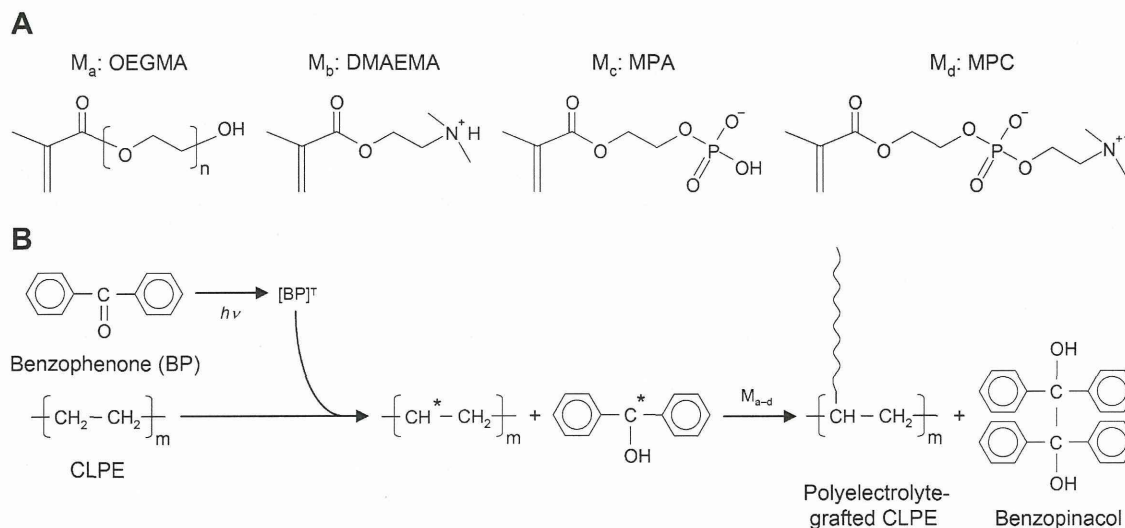


Fig. 1. Schematic illustration showing the preparation of various polyelectrolyte-grafted CLPE. (A) Monomers and (B) photoinduced graft polymerization.