

関節リウマチなど)によって歩行能力を喪失した場合、1つの選択肢として人工股関節置換術が適用されている。人工股関節置換術は、機能障害が生じている股関節を人工関節に置き換える手術である。術後において患者は、歩行能力の回復のみならず、疼痛から解放されるという利点があり、人工股関節置換術はこれまで成功を収めてきている。

しかし、人工股関節を含む種々の人工関節の耐用年数は、一般的に約15~20年といわれており、その長期的な臨床成績を考慮すると、いくつかの問題を抱えている。なかでも、人工関節の摺動運動によって生じるポリエチレン(PE)の摩耗粉が原因となって起こる骨溶解とそれに続くインプラントの弛みは深刻な問題である。

これまで、摩耗粉の産出を抑制するために、PEにガンマ線や電子線などの高エネルギー線を照射した架橋PE(CLPE)が人工関節材料として用いられてきた。しかしながら、高エネルギー線の照射によって、PE主鎖を切断することで発生したフリーラジカルが酸素と反応して安定化することで、PEの分子量を低下させ、結果として、その機械的強度を低下させることが危惧されている。そこで近年、PE内部のフリーラジカルを消失させるために抗酸化剤を添加した材料の開発が進められている。

我々はこれまでに親水性と生体親和性に優れた合成リン脂質である、

2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) (図1)を約100~200 nmの厚さでCLPE表面に光開始グラフト重合により結合させる技術(PMPC処理)を開発した。

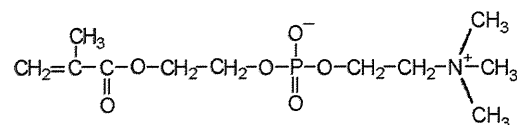


図1. MPCの構造式

PMPC処理は、水和潤滑表面を創出する技術であり、人工股関節においてCLPEライナーの摩耗を著しく減少させることが明らかとなっている。また、本技術は、表層のみを修飾する処理であり基材となるCLPEの性質に影響を与えないことも明らかになっている。

そこで、このPMPC処理技術を抗酸化剤の1つであるビタミンE(α -トコフェロール; VE) (図2)を添加したCLPE(CLPE(VE))に適用することで、抗酸化性と耐摩耗性を併せ持つ、長寿命な新たな人工股関節材料の創出が期待できる。

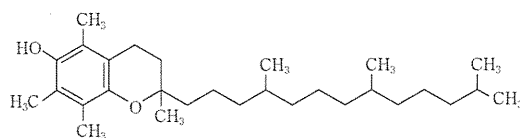


図2. α -トコフェロール(VE)の構造式

本研究では、PMPC 処理 CLPE (VE) について、pin-on-disk 型摩耗試験装置を用いて、股関節における摩擦摩耗動作を想定した摩耗特性（多方向摺動）試験を行った。

B. 研究方法

1. PMPC 処理 CLPE および CLPE (VE) の作製

① 試薬

PE 材 (GUR1020 resin) に、不活性雰囲気にて 50 kGy のガンマ線を照射した。照射後、120 °C の熱処理を行い、CLPE を得た。徐冷後、機械加工により CLPE 試験体を作製した。

0.1 % のビタミン E 添加 PE 材 (GUR1020E resin) に、不活性雰囲気にて 100 kGy のガンマ線を照射した。照射後、120 °C の熱処理を行い、CLPE (VE) を得た。徐冷後、機械加工により CLPE (VE) 試験体を作製した。

ベンゾフェノンおよびアセトンは、和光純薬製を用いた。MPC モノマーは、日本油脂製を用いた。

② PMPC 処理

CLPE および CLPE (VE) 試験体を 10 g/L に調製したベンゾフェノン含有アセトン溶液に 30 秒間浸漬した後、速やかに引き上げた。室温にて試験体表面のアセトン溶媒を除去した。完全に脱気した純水を用いて、MPC 水溶液 (0.5 mol/L) を調製した。ベンゾフェノンを表面にコーティン

グした CLPE および CLPE (VE) 試験体を、MPC 水溶液に浸漬し、5 mW/cm² の紫外線 (中心波長 350 nm) を 90 分間照射することでグラフト重合を行った。照射中、MPC 水溶液を 60 °C になるよう調整した (図 3)。重合後、CLPE および CLPE (VE) 試験体を、超純水およびエタノールにて十分に洗浄し、PMPC 処理 CLPE および CLPE (VE) 試験体を得た。



図 3. PMPC 処理装置

2. Pin-on-disk 型摩耗試験装置を用いた、PMPC 処理 CLPE および CLPE (VE) の摩耗特性試験

ASTM F732-00 規格、F2025-06 規格を参考に、pin-on-disk 型摩耗試験装置 (AMTI 製 Ortho-POD) (図 4) を用い、多方向摺動試験 (股関節における通常歩行時に生じる摩擦動作を想定した試験) を行った。



図 4. Pin-on-disk 型摩耗試験装置 (AMTI 製 Ortho-POD)

Disk 型試験片には、厚さ 3 mm の未処理 CLPE、PMPC 処理 CLPE、未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) を用いた。対向する Pin 型試験片には、コバルトクロム合金 (Co-Cr) を用いた。Disk 型試験片は、スクリーホールを模擬した直径 8 mm の貫通孔を有するチタン合金製ジグと組み合わせて試験機に設置した。多方向摺動試験は、37°C のウシ血清中にて行った。最大荷重は 213 N とし、摺動距離 30 mm、摺動速度 1 Hz の条件で 100 万サイクルまで試験を行った (図 5)。25 万サイクル毎に潤滑液の交換を行うと同時に、disk 型試験片の回収、洗浄、乾燥、重量測定を行った。併せて、厚さ 3 mm の未処理 CLPE、PMPC 処理 CLPE、未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) の試験片をコントロール群として潤滑液中に浸漬し、その重量変化から吸水

量を補正することで摩耗量を算出した。

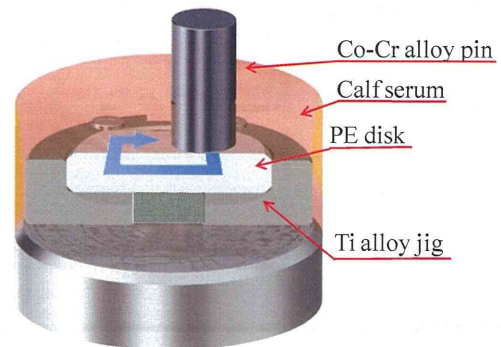


図 5. 多方向摺動試験イメージ

未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) の disk 型試験片の変形量は、非接触式超精密表面性状測定機 (AMETEK Taylor Hobson 製 TALYSURF CCI Lite) を用い、摺動面および背面の表面性状を測定した。表面性状測定結果における摩耗試験の動作範囲外を基準面として、disk 型試験片の最大変位および変形体積をそれぞれ計測した。

C. 研究結果

1. Pin-on-disk 型摩耗試験装置を用いた、PMPC 処理 CLPE および CLPE (VE) の多方向摺動試験

図 6 に、多方向摺動試験における未処理 CLPE、PMPC 処理 CLPE、未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) の摩耗量を示す。いずれの試験片においても、試験サイクル数の増加とともにその摩耗量は線形に増加した。100 万サイクルの試験後、未処理 CLPE (VE) の摩耗量は未処理 CLPE と比較して約 2 分

の 1 であった。また、PMPC 処理 CLPE (VE) では、未処理 CLPE (VE) と比較してその摩耗量は 4 分の 1 以下であった。

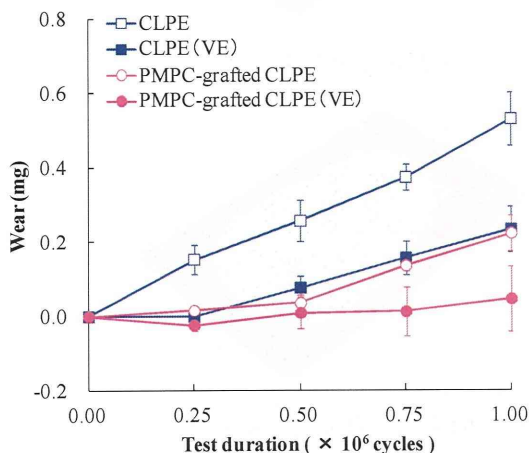


図 6. 多方向摺動試験における未処理 CLPE、PMPC 処理 CLPE、未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) の摩耗量

100 万サイクルの多方向摺動試験後の未処理 CLPE、PMPC 処理 CLPE、未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) の摺動部の性状測定結果を図 7 に、背面の性状測定結果を図 8 に示す。

100 万サイクルの摩耗試験によって、disk 型試験片の摺動面には摺動動作に沿った長方形の摩耗痕が見られた。摩耗痕は長方形の角部にあたる領域で特に大きく変形してい

た。背面には、設置ジグの貫通穴に沿った変形が認められた。また、表面性状測定により摺動面の変形量を計測したところ、PMPC 処理 CLPE (VE) は未処理 CLPE (VE) と比較して、最大変位は約 75% に、変形体積は約 60% に抑制されていた。一方、背面の変形量は未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) の間で最大変位および変形体積ともに有意な差は認められなかった。

D. 考察

CLPE および CLPE (VE) に PMPC 処理を行い、PMPC 処理 CLPE および CLPE (VE) を得た。Pin on disk 型試験機を用いた 100 万サイクルの多方向摺動試験によって、各サンプルの摩耗特性を評価した。

100 万サイクルの試験後、PMPC 処理の有無に関わらず、CLPE (VE) を基材とする群が、VE 未添加の CLPE 群と比較して低い摩耗量を示した。また、PMPC 処理 CLPE (VE) は未処理 CLPE (VE) と比較して有意に摩耗が抑制されていた。これは、PMPC 処理を CLPE (VE) に施すことによって、基材の表面に親水性の PMPC ゲル層が形成され摺動界面に潤滑液が引き込まれやすくなった結果、摺動界面に潤滑液膜が形成され、disk 型試験片と pin が直接接触

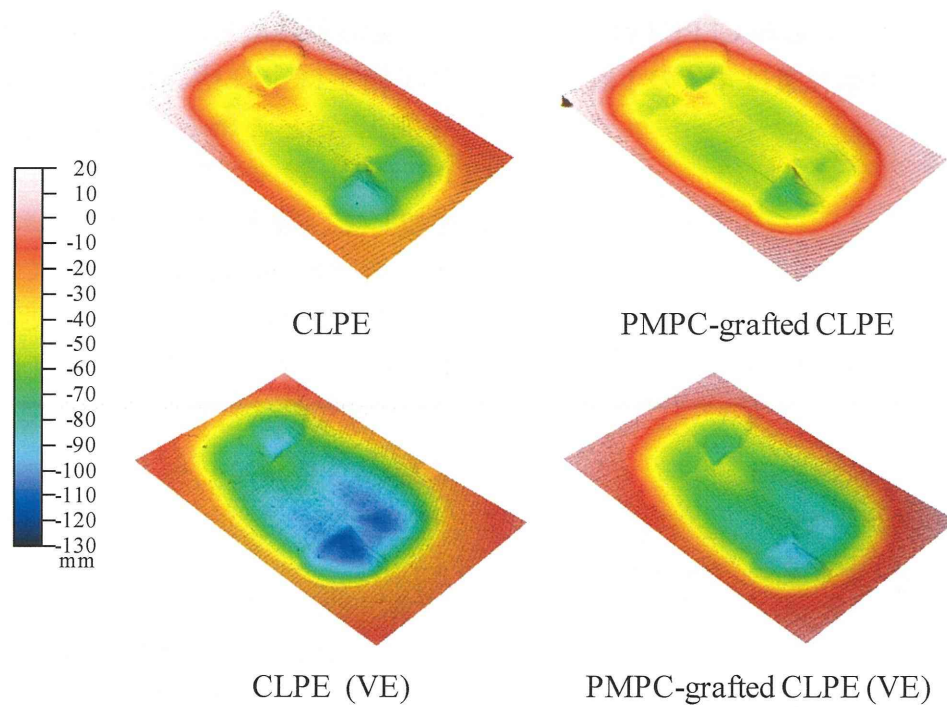


図 7. 多方向摺動試験における未処理 CLPE、PMPC 処理 CLPE、未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) の摺動面性状測定結果

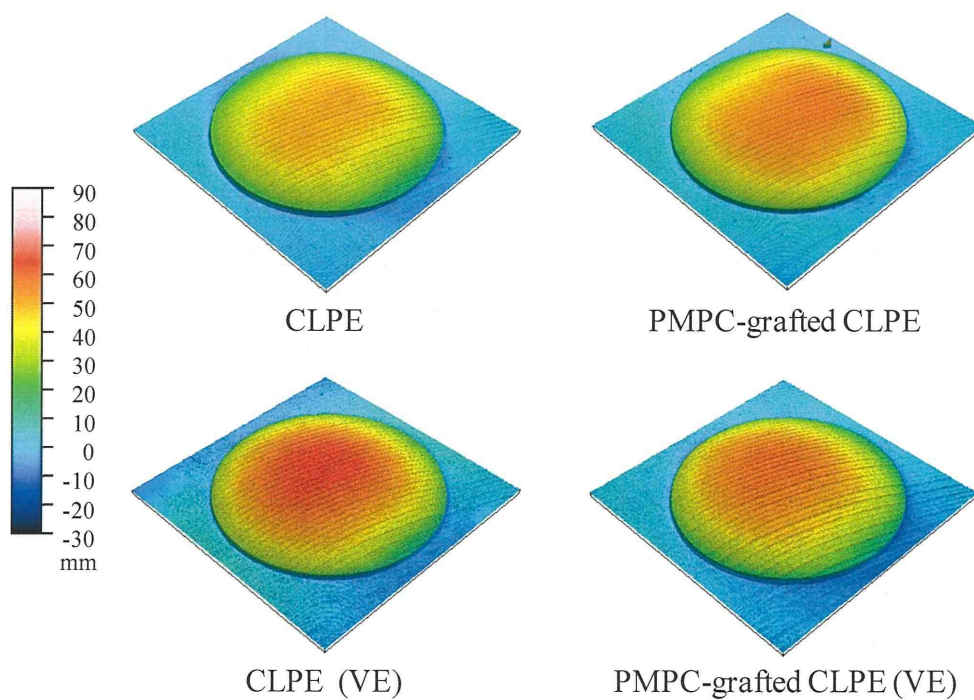


図 8. 多方向摺動試験における未処理 CLPE、PMPC 処理 CLPE、未処理 CLPE (VE) および PMPC 処理 CLPE (VE) の背面性状測定結果

しない水和潤滑モードで摺動したためと考えられる。

100万サイクル試験後のdisk型試験片の摺動面の表面性状測定結果より、disk型試験片には摺動動作に沿った長方形の摩耗痕が生じた。この摩耗痕の角部と辺部においてその変形量に差が生じた。PE材料の摩耗は摺動方向が変化する領域で増大することが知られており、本研究においても同様に、摺動方向が変化する摩耗痕の角部で摩耗が増大したものと考えられる。また、その変形量は角部および辺部ともにPMPC処理によって有意に抑制された。摺動面の変形は主に摩耗およびクリープ変形により生じるものであるが、PMPC処理によって、摩耗が抑制されたために変形も抑制されたと考えられる。

一方、背面ではいずれのdisk型試験片にも、設置ジグの貫通穴に沿った変形が認められた。100万サイクルの摩耗試験によって、背面摩耗（backside wear）が進行したと考えられる。セメントレス人工関節置換術において、PEライナーを固定する際に設置する臼蓋シェルのスクリー穴部分でも同様の現象が起ると報告されている。このため、今回の結果は大径骨頭と組み合わせる薄いPEライナーのリスクの一つとして注意する必要があるといえる。

また、背面の変形量は、未処理CLPE(VE)とPMPC処理CLPE(VE)

で有意な差が認められなかった。PMPC処理は、CLPE(VE)基材自体の力学的特性に影響を与えない。背面の変形はクリープ変形が主な原因であるため、今回の背面変形量はPMPC処理の有無に関わらず同程度となったと考えられる。

CLPE(VE)群とVE未添加のCLPE群の摩耗量を比較すると、CLPE(VE)群のほうがCLPE群より低かった。これに対し、変形量はCLPE群のほうが少ない結果となった。これらは、VEの添加により、CLPE基材が軟らかくなり、クリープ変形しやすくなったことが影響したと考えられる。

E. 結論

本研究では、股関節における通常歩行時に生じる摩擦動作を想定した多方向摺動試験によって、PMPC処理CLPE(VE)の耐摩耗特性の評価を行った。

多方向の高い摺動負荷を受ける環境下においても、CLPE(VE)にPMPC処理を施すことによって摩耗が低減することがわかった。

PMPC処理CLPE(VE)は、抗酸化性と耐摩耗性を併せ持ち、耐用年数の長い人工関節材料となることが期待される。

F. 健康危険情報

特になし。

G. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 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).
- 2) Murakami T: Importance of adaptive multimode lubrication mechanism in natural and artificial joints. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J. J Engineering Tribology* 226(10): 827-37, 2012.
- 3) Omata S, Sonokawa S, Sawae Y, Murakami T: Effects of both vitamin C and mechanical stimulation on improving the mechanical characteristics of regenerated cartilage. *Biochemical and Biophysical Research Communications* 424(4):724-9, 2012.
- 4) Cho C, Murakami T, Sawae Y: Wear phenomena of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) joints. *Chapt. 8 in Wear of Orthopaedic Implants and Artificial Joints, ED by S. Affatato. Woodhead Publishing* 221-45, 2012.
- 5) Ikeda J, Iwamoto M, Yarimitsu S, Murakami T: Differences in Kinetics of Phase Transformation of 3Y-TZP Ceramics between Aging Test under Hydrothermal Environment and Hip Simulator Wear Test, *J. Biomechanical Science and Engineering* 7(2): 199-210, 2012.
- 6) Sakai N, Hagihara Y, Furusawa T, Hosoda N, Sawae Y, Murakami T: Analysis of biphasic lubrication of articular cartilage loaded by cylindrical indenter. *Tribology International* 46: 225-36, 2012.
- 7) 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): 4451-9, 2012.
- 8) 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. *Langmuir* 28(18): 7212-22, 2012.

2. 学会発表

① 国内学会

- 1) 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.
- 2) 鎗光清道, 茂呂徹, 京本政之, 雑賀健一, 村上輝夫, 石原一彦, 高取吉雄: リン脂質ポリマー処理架橋ポリエチレンの潤滑性に対する除荷と再水和の影響. トライボロジー会議 2012 秋 室蘭市, 2012. 9. 17.
 - 3) 村上輝夫, 鎗光清道, 中嶋和弘, 澤江義則, 坂井伸朗: 生体関節の潤滑機構における潤滑液成分の影響. 第33回バイオトライボロジシンポジウム, 相模原, 2013. 03. 16
- 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) Murakami T, Yarimitsu S, Nakashima K, Yamaguchi T, Sawae Y, Sakai N, Araki T, Suzuki A: Adaptive multimode lubrication mechanism in articular cartilage and artificial hydrogel cartilage. International Conference on Biotribology BIOTRIBOLOGY XI'AN 2012, XI'AN, China, 2012. 06. 1
 - 3) 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
 - 4) Inoue Y, Ishihara K: Nano-force analysis for protein adsorption on biocompatible phospholipid polymer brush surface. International Conference of Young Researchers on Advanced Materials, Singapore, 2012. 6. 1-6.
 - 5) Murakami T, Yarimitsu S, Nakashima K, Sawae Y, Sakai N: Adaptive multimode lubrication mechanisms in articular cartilage and artificial cartilage. ESB2012 18th Congress of European Society of Biomechanics, Lisbon, Portugal, 2012. 7. 3
 - 6) 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, 2013. 1. 26-29.
 - 7) 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, 2013. 1. 26-29.

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
難治性疾患等克服研究事業（免疫アレルギー疾患等予防・治療研究事業）

分担研究報告書

摩耗抑制効果（耐久性）の応用検討

分担研究者 馬淵昭彦 東京大学医学部附属病院 准教授
伊藤英也 東京大学医学部附属病院 講師
橋本雅美 ファインセラミックスセンター 上級研究員

研究要旨：人工股関節の耐用年数を限定する要因として、その摺動部から産出されるポリエチレン（PE）摩耗粉がもたらす骨溶解とそれに続発するインプラント周囲の弛み、またはインプラントの破損および感染が挙げられる。我々は、PE 摩耗粉の発生を抑制する目的として、親水性と生体親和性に優れた 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) ポリマーを用いて、人工股関節用架橋ポリエチレン（CLPE）ライナーの表面処理を行った（MPC 処理）。本分担研究では、ライナーの酸化を防止するために添加したビタミン E が、MPC 処理 CLPE に与える影響を検討するため、手術後の歩行動作を模擬する股関節シミュレーター試験機を用いて、摩耗特性を評価した。この結果、ビタミン E 添加 CLPE ライナー表面に MPC 処理を施すことで、PE の摩耗が低減することが明らかとなった。MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE は、新たな人工股関節用材料として有用であることが示唆された。

A. 研究目的

人工関節置換手術は、機能を喪失した関節を人工関節に置換し、関節機能の再建を図る手術である。今日では、人工股関節、人工膝関節を始めとして多種類の関節に対して臨床応用され、変形性関節症、関節リウマチ、外傷などの患者の荒廃した関節の疼痛を寛解し、よりよい ADL (activity of daily living) ・ QOL (quality of life) の獲得に大きな役割を果たしている。と

くに我が国のような高齢社会では有病者が増加し、例えば人工股関節については、日本だけでも年間 7 万件以上の手術が行われている。しかし、その耐用年限（寿命）は一般的に約 10 年とされる。

人工関節の寿命を決める主因は、骨に固定された人工関節の部品の周囲に骨吸収が起き、固定性が失われること（弛み：loosening）である。loosening を生じた人工関節は加速的

に周囲の骨を吸収し、患者の QOL を著しく低下させる。このため入れ替え（再置換術）が必要となるが、再置換術は難度が高く、長期の入院を要する。社会の高齢化とともに、人工関節を入れた患者のその後の人生は長期化している。すなわち人工関節手術を受けた患者は再置換術の潜在的な対象であり、生涯に数回の再置換術が必要となるため、その件数は今後飛躍的に増加し続けることが予想される。したがって、人工関節の弛みを防止し、寿命を延長することは、重要な課題である。

Loosening は関節摺動面を構成するポリエチレン (PE) の摩耗粉をマクロファージ (MΦ) が貪食して液性因子を分泌し、これが破骨細胞の形成・活性化を促進して人工関節周囲の骨吸収が生じる結果として発生する。

これまでに我々は、光開始グラフト重合法を用い、親水性と生体親和性に優れた 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) を架橋 PE (CLPE) 表面に結合させる技術 (PMPC 処理) を開発し、人工股関節の耐摩耗性を著しく向上させることに成功した。MPC 処理は、CLPE の表面のみを改質し、基材自体の機械的特性には影響を与えないことが明らかになっており、人工股関節ライナーの耐摩耗性を向上させる方法として最適である。

また、ライナーの酸化を防止するために CLPE にビタミン E を添加することが有効であるが、ビタミン E が MPC 処理 CLPE に与える影響は不明である。

本研究では股関節シミュレーター試験機を用いて、MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーの摩耗特性を評価し、未処理 CLPE および MPC 処理 CLPE ライナーのそれと比較を行った。

B. 研究方法

1. 股関節シミュレーション試験

耐摩耗性評価試験は、MTS 社製の股関節シミュレーター (図 1.) を用いて行った。骨頭には市販品のコバルトクロム合金骨頭 (径 26 mm) を、臼蓋コンポーネント (ライナー) は未処理 (CLPE)、MPC ポリマー処理架橋 PE (MPC 処理 CLPE) およびビタミン E 添加 CLPE 表面を MPC ポリマー処理したもの (MPC 処理 CLPE+E) を用いた。試験条件は国際標準化機構 (ISO) 14242-1 に準じ、潤滑液には 25% 牛血清を用い、液量約 750 ml で、毎秒 1 回の歩行周期 (1 Hz) に 1.8 と 2.7 kN の 2 つのピークをもつ Double Peak Paul の歩行条件で、1000 万サイクル (10~15 年分の歩行不可に相当) の摩耗試験を行った。50 万サイクル毎に潤滑液の交換を行うと同時に、ライナーの回収、洗浄、乾燥、重量測定を行った。Load-soak control で計測した含水量で補正して、ライナーの重量の変化を計測した。



図 1. 股関節シミュレーター全体像

2. 人工股関節シミュレーション試験後の試験体分析

① 表面 LSM 観察

人工股関節シミュレーション試験後における未処理 CLPE、MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーの摺動表面観察を、オリンパス株式会社製作所製走査型共焦点レーザー顕微鏡 (LSM) にて、観察倍率 5 倍で行った (図 2)。観察部位はライナー天頂部とした (図 3、①に示す部分)。



図 2. 走査型共焦点レーザー顕微鏡

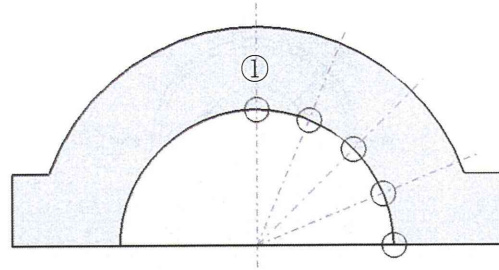


図 3. ライナー観察部位

② 三次元形状測定

人工股関節シミュレーション試験後における未処理 CLPE、MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーの摩耗を調査するため、ライナー摺動部の 3 次元形状測定を行った。測定には、図 4 に示すミットヨ製 CNC 三次元測定器を使用した。



図 4. ミットヨ製 CNC 三次元測定器

また、ライナー摺動面について、図 5 に示す 4 方向 (0-180° 線、45-225° 線、90-270° 線、および 135-315° 線) に対し、0.2 mm 間隔にて中心位置から半径を測定した。得られた値と未使用ライナーの半径との差分を算出し、コンター図化した。

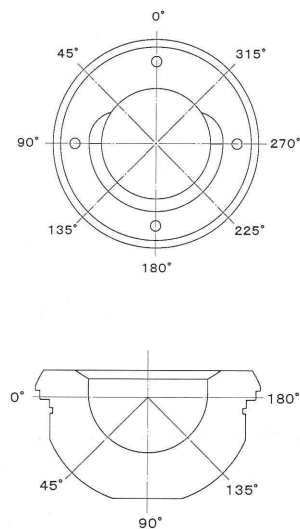


図5. ライナー測定箇所

③ 金属骨頭解析

人工股関節シミュレーション試験前後のCo-Cr骨頭について、表面粗さ測定、表面観察を行った。

表面粗さ測定は、粗さ測定計を用い、骨頭天頂部、赤道部を測定した。観察部位は、天頂部A点と45°部B点の2箇所とした(図6)。

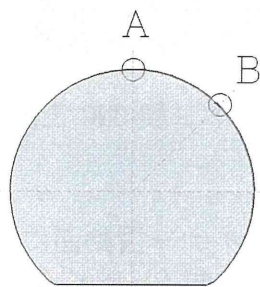


図6. 表面粗さ測定部位

骨頭の表面観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)にて行った。測定倍率は2000倍、10 kVの加速電圧とした。

3. 摩耗粉の分離および解析

試験液からの摩耗粉の抽出方法は、以下に示すように行った。試験後の潤滑液全量から10 ml採取し、その中に10 mlの5N-NaOHを加えて、65°Cで3時間振動処理を行った。室温で1日冷却後、密度1.2 g/cm³のショ糖/蒸留水混合液10 mlと0.919 g/cm³イソプロパノール(IPA)/蒸留水混合液10 mlを加えて遠心分離(25,500 rpm, 5°C, 3時間)を行った。遠心分離後の溶液の境界層を10 mlのピペットで取り出し、20 mlのメタノールを加えて超音波により1分攪拌した。遠心分離を行い(25,500 rpm, 5°C, 3時間)、摩耗粉部を沈降させ、上澄みを捨てた。この操作を2回繰り返した。その後、5°Cに冷却後、1.05 g/cm³ショ糖/蒸留水混合液10 mlを注ぎ、超音波で1分間攪拌させた。その上に、まず0.973 g/cm³IPA/蒸留水混合液10 mlを注ぎ、次に0.919 g/cm³IPA/蒸留水混合液10 mlを注ぎ、遠心分離を行った(25,500 rpm, 5°C, 3時間)。遠心分離後、0.973 g/cm³と0.919 g/cm³IPA/蒸留水混合液の境界層をピペットで採取し、最終的に0.1 μmのフィルターを用いて、ライナーから発生する摩耗粉をろ過抽出した。

走査型電子顕微鏡(SEM)により抽出した摩耗粉を観察した。観察箇所は、フィルター上の任意9カ所とし、倍率は5,000倍とした。

また、摩耗粉の形状や粒径分布の評価には解析プログラム:ImageJ

(National Institute of Health 製) を使用した。具体的には、摩耗粉の個数、面積、体積、粒径および円環性の評価を行った。個数に関しては、9 視野分の摩耗粉個数をカウントし、総数を採取量で除することにより、1 ml あたりの個数とした。面積および体積は、ImageJ を用いて求めた。粒径は、摩耗粉の最大長さとした。円環性は、摩耗粉がどの程度円に近いかを表す尺度であり、値が 1 の場合には完全な円であり、0 に近いほど形態が繊維状であることを示す。

C. 研究結果

1. 股関節シミュレーション試験

図 7 に Load-soak 試験後の未処理 CLPE、MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーの含水量を示す。試験後、Load-soak control を用いて求めた 1000 万サイクル終了時の含水量は、3 種類のライナー間で差が見られず、MPC 処理の有無、ビタミン E 添加の有無は含水量に影響を与えないことが明らかとなった。

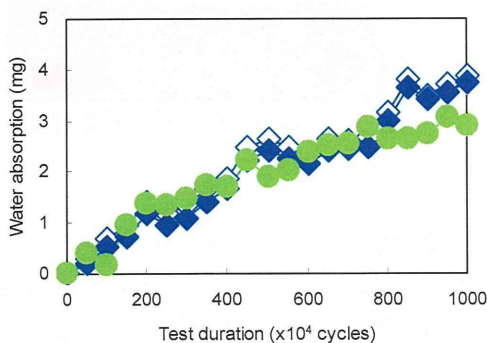


図 7. 各種ライナーの含水量
(未処理 CLPE ◇、MPC 処理 CLPE ◆
および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE
ライナー ●)

次に、図 8 に図 7 の含水量の値で補正したシミュレーション試験後の未処理 CLPE、MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーの摩耗量変化を示す。未処理の CLPE ではサイクル数が増加するにしたがって摩耗量が増加し、1000 万サイクルの試験終了時に 49.3 mg の摩耗量を示した。一方、MPC 処理 CLPE ではこのような摩耗量増加が見られず、終了時に 7.0 mg の重量増加を示した。この傾向は MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーでも同様に見られ、試験終了時に 1.4 mg の重量増加を示した。

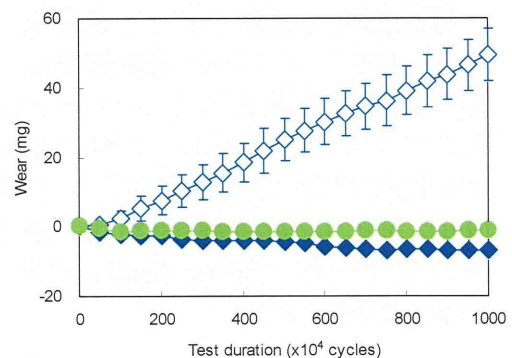


図 8. 各種ライナーの摩耗量
(未処理 CLPE ◇、MPC 処理 CLPE ◆
および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE
ライナー ●)

2. 人工股関節シミュレーション試験後の試験体分析

① 表面 LSM 観察

図 9 に、シミュレーション試験前の未処理 CLPE ライナー摺動表面 LSM 像を示す。MPC 処理の有無、ビタミン E 添加の有無に関わらずシミュレーション試験前のライナー摺動表面には、全域に機械加工によるマシンマークが見られた。

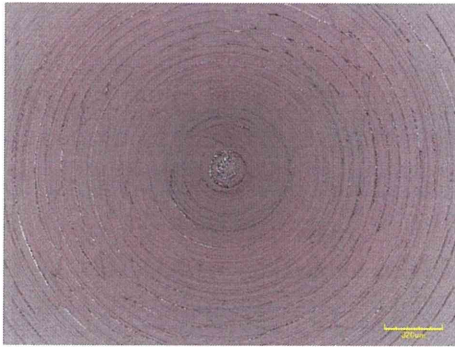


図 9. 試験前の未処理 CLPE ライナー摺動面の LSM 像

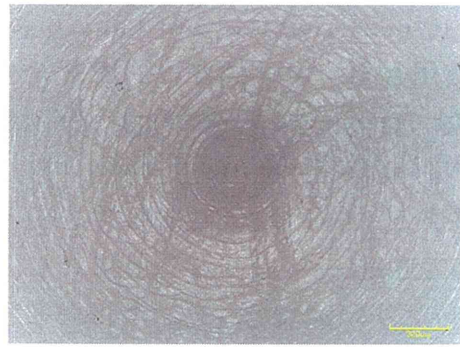


図 10(b). 試験後の MPC 処理 CLPE ライナー摺動面の LSM 像

図 10 に、シミュレーション試験後の未処理 CLPE、MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナー摺動面の LSM 像を示す。試験後、未処理 CLPE ライナーの摺動部では、試験前に観察されたマシンマークは消失していた(図 10(a))。これに対し、MPC 処理 CLPE およびビタミン E 添加 CLPE ライナーの摺動面では、多くのマシンマークの残存が確認された(図 10(b)および(c))。

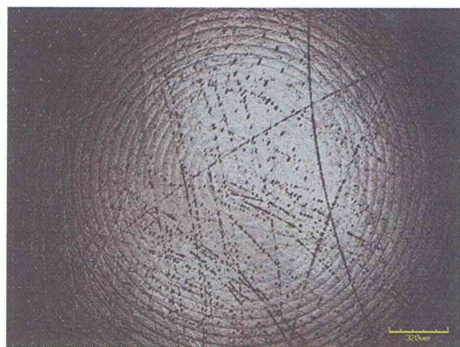


図 10(c). 試験後の MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナー摺動面の LSM 像

② 三次元形状測定

図 11 に、コンター図の色調見本を示す(以下に示すコンター図は全てこれに従う)。



図 10(a). 試験後の未処理 CLPE ライナー摺動面の LSM 像

形状変形 (mm)

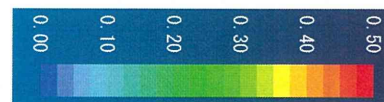


図 11. コンター図色調見本

図 12 に、三次元形状測定により得たシミュレーション試験前の未処理 CLPE ライナー摺動部のコンター図を示す。

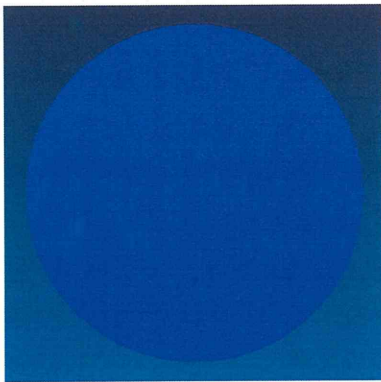


図 12. 試験前の未処理 CLPE ライナーのコンター図

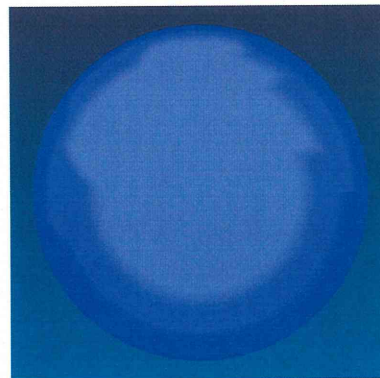


図 13(b). 試験後の MPC 処理 CLPE ライナー摺動面のコンター図

図 13 に、三次元形状測定により得たシミュレーション試験後の未処理 CLPE、MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナー摺動面のコンター図を示す。

MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーでは僅かな形状変化が認められた (図 13(b) および (c))。しかし、未処理 CLPE ライナーに比べ、その形状変化量は大幅に減少していた。

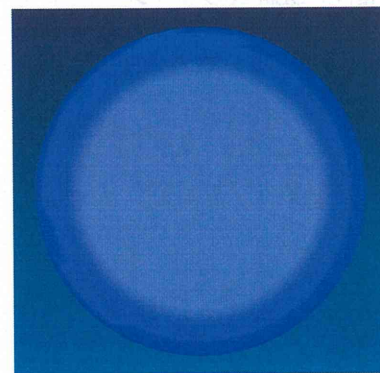


図 13(c). 試験後の MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナー摺動面のコンター図

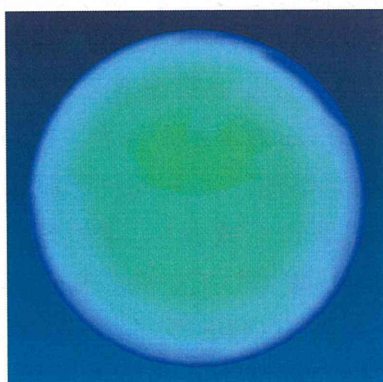


図 13(a). 試験後の未処理 CLPE ライナー摺動面のコンター図

③ Co-Cr 骨頭解析

Co-Cr 骨頭表面の解析では、試験前後における骨頭の表面粗さに有意な変化はみられなかった。

図 14 に、未処理 CLPE、MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーと組み合わせて試験を行った Co-Cr 骨頭の表面 SEM 写真を示す。

対合するライナーの PMPC 処理の有無およびビタミン E 添加の有無による影響を調査したが、有意な差異は確認されなかった。

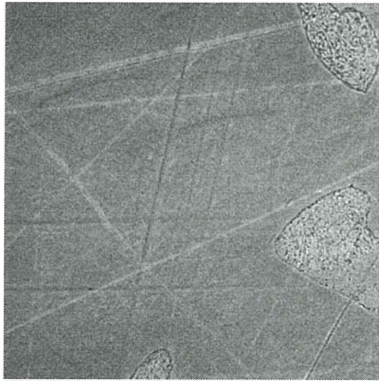


図 14(a). 未処理 CLPE ライナーと組み合わせて使用した Co-Cr 骨頭の試験後表面の SEM イメージ



図 14(b). MPC 処理 CLPE ライナーと組み合わせて使用した Co-Cr 骨頭の試験後表面の SEM イメージ

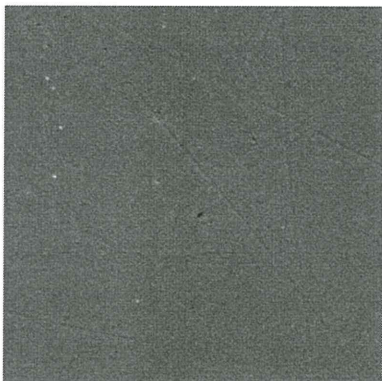


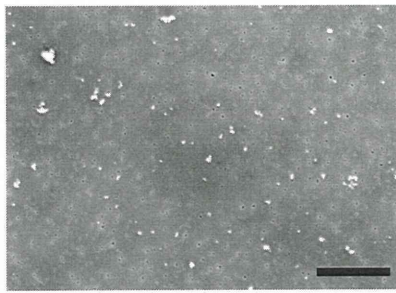
図 14(c). MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーと組み合わせて使用した Co-Cr 骨頭の試験後表面の SEM イメージ

3. 摩耗粉解析結果

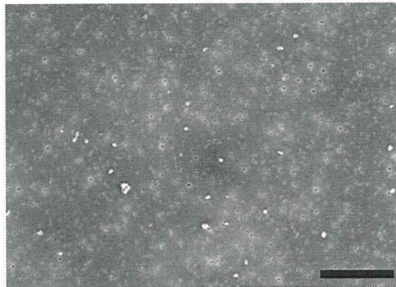
26 mm ϕ CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE および MPC 処理 CLPE ライナーから発生した摩耗粉の SEM 写真を図 15 および 16 に示す。何れの試験回数の場合も、CLPE ライナーから発生した摩耗粉の形状は、顆粒状および繊維状のものがほとんどであり、1 視野に非常に多数の摩耗粉が観察された。しかし、MPC 処理 CLPE ライナーから発生した摩耗粉の形状は、ほとんど粒状であり、摩耗粉の数もほとんど確認できなかった。また、MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーの場合にも (図 17)、摩耗粉の形状は粒状であり、数もほとんど確認できなかった。

表 1 に、26 mm ϕ CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE、MPC 処理 CLPE および MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーに対して、潤滑液中の摩耗粉の個数、面積および体積を示す。まず、未処理 CLPE ライナーの場合には、試験回数の増加にともない摩耗粉の産生量が増加しているのがわかった。その産生量は、MPC 処理により何れの試験回数の場合も著しく減少し、未処理のものより約 99% 減少していた。MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーの場合には、試験回数が 100 万回の際に、MPC 処理 CLPE ライナーの場合と同様に、著しく摩耗粉産生量は減少し、未処理の場合と比べて約 90% 減少していた。

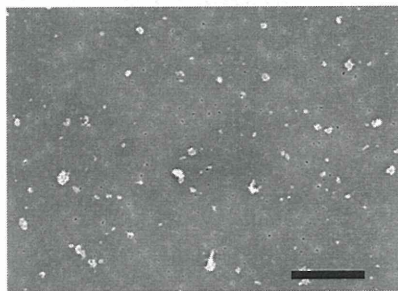
以上の結果から、ビタミン E 添加 CLPE ライナーを MPC 処理すると、無添加の場合と同様、未処理と比較して摩耗粉産生量は著しく減少していた。



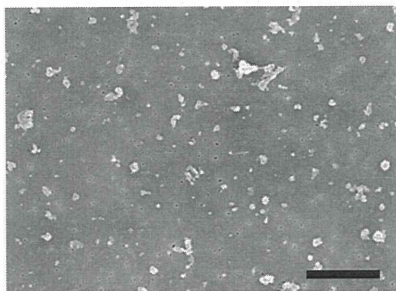
(a) 50 万回



(b) 300 万回

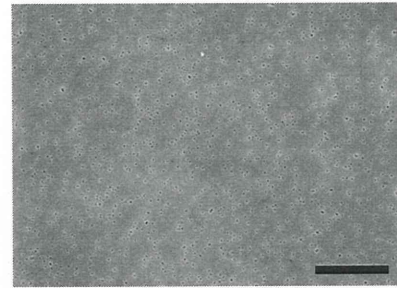


(c) 500 万回

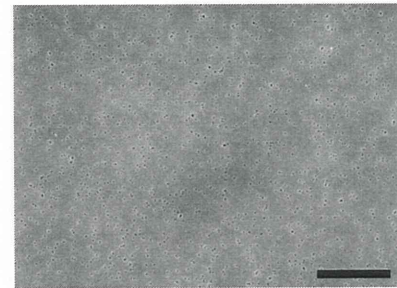


(d) 1000 万回

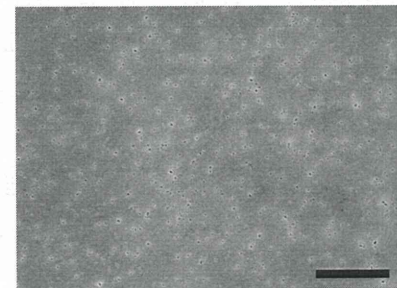
図 15. 26 mm ϕ CoCr 骨頭と組み合わせた未処理 CLPE ライナーから発生した摩耗粉 (5,000 倍)
(Bar:5 μm)



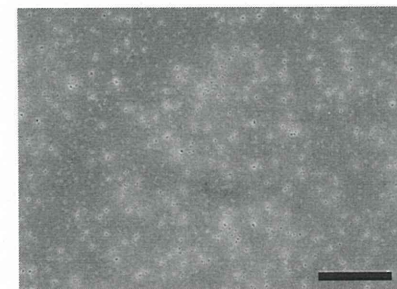
(a) 50 万回



(b) 300 万回



(c) 500 万回



(d) 1000 万回

図 16. 26 mm ϕ CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE ライナーから発生した摩耗粉 (5,000 倍)
(Bar:5 μm)

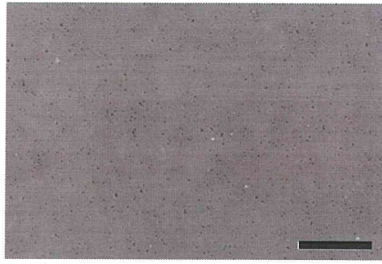


図 17. 26 mm φ CoCr 骨頭と組み合わせた MPC ポリマー処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーから発生した摩耗粉 (5,000 倍)
(Bar:5 μm)

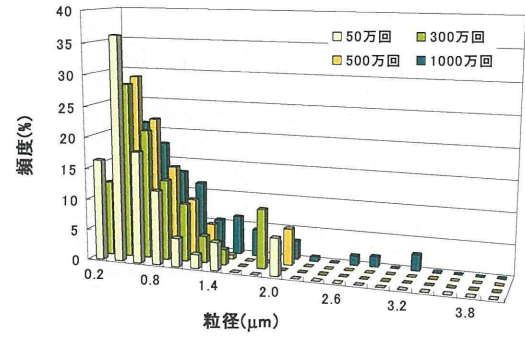


図 18. 26 mm φ CoCr 骨頭と組み合わせた未処理 CLPE ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布

表 1 種々のライナーから発生した摩耗粉の個数、面積および体積

| 骨頭 | ライナー | 試験回数 (万回) | 個数 (個/ml) | 面積 (μm ² /ml) | 体積 (μm ³ /ml) |
|------------|------------|-----------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| 26 mm CoCr | CLPE | 50 | 139 | 3.37 | 0.8 |
| | | 300 | 56 | 1.72 | 0.4 |
| | | 500 | 158 | 5.07 | 1.2 |
| | | 1000 | 277 | 11.43 | 3.8 |
| | MPC-CLPE | 50 | 1 | 0.03 | 0.003 |
| | | 300 | 2 | 0.03 | 0.004 |
| | | 500 | 2 | 0.04 | 0.005 |
| | | 1000 | 3 | 0.07 | 0.2 |
| | MPC-CLPE+E | 100 | 25 | 0.30 | 0.03 |

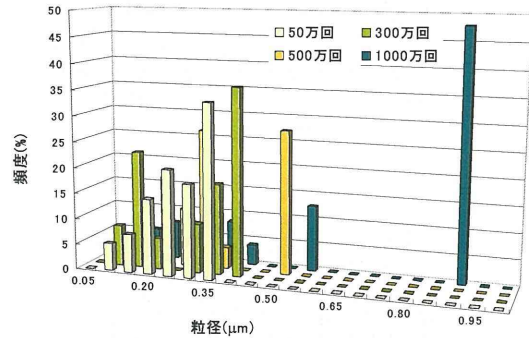


図 19. 26 mm φ CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布

次に、26 mm φ CoCr 骨頭と組み合わせた各ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布を図 18~20 に、円環性分布を図 21~23 にそれぞれ示す。まず粒径の場合、未処理、MPC 処理および MPC 処理ビタミン E 添加の場合も、CLPE および MPC-CLPE ライナーの場合も、1 μm までの割合が最も大きく、試験回数が大きくなると、粒径が増加する傾向を示した。

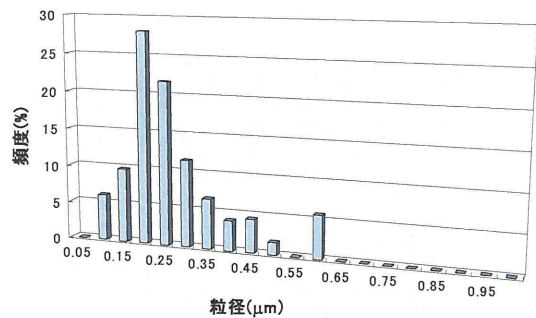


図 20. 26 mm φ CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布

次に円環性に関して、未処理の場合何れの試験回数でも、0.2~1までの広い範囲に分布していた。よって、摩耗粉の形状は、繊維状から円状までが存在することが定量的に明らかとなった(図 21.)。MPC 処理の場合には、試験回数が増加すると 0.2~0.3 付近の繊維状の摩耗粉も確認できるが、基本的に 0.8~1 付近の円状の摩耗粉が大多数を占めることがわかった。最後に MPC 処理ビタミン E 添加の場合、MPC 処理の場合よりは円環性の分布は広く、0.6~1 付近の摩耗粉がほとんどであることがわかった。

以上のように、MPC 処理および MPC 処理ビタミン E 添加の場合も、摩耗粉の形状に有意差は見られず、ほぼ円状のものが大多数を占めることがわかった。

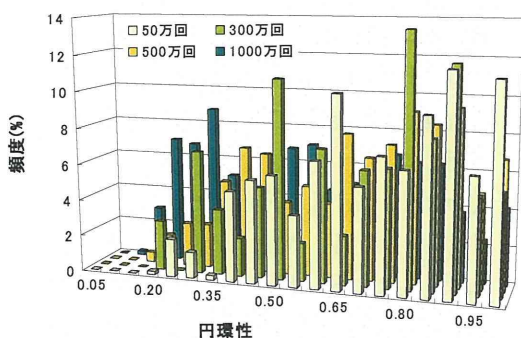


図 21. 26 mm φ CoCr 骨頭と組み合わせた未処理 CLPE ライナーから発生した摩耗粉の円環性分布

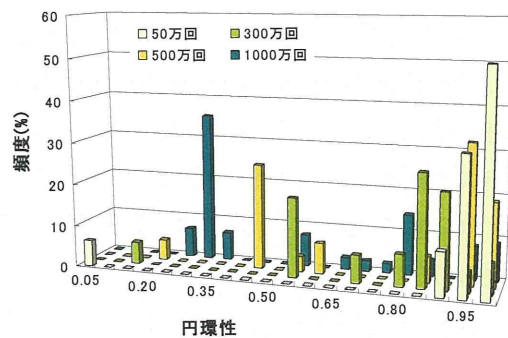


図 22. 26 mm φ CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE ライナーから発生した摩耗粉の円環性分布

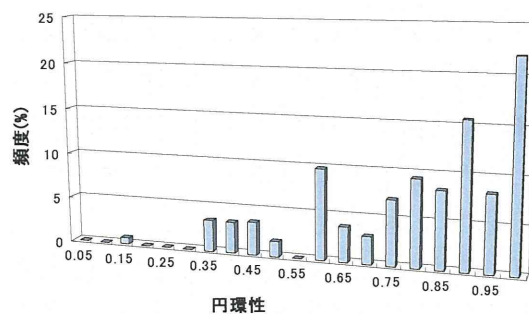


図 23. 26 mm φ CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーから発生した摩耗粉の円環性分布

D. 考察

股関節シミュレーター試験の結果をライナーの重量変化から検討すると、CLPE およびビタミン E 添加 CLPE を MPC 処理した場合、劇的な摩耗抑制効果が見られた。これは撥水性の CLPE 表面を親水性の MPC ポリマーでナノ表面処理 (100~200 nm) することにより、関節摺動面に水和潤滑機構が働くようになったためと考えられる。ま