

#### 【倫理面への配慮】

1. CNTを用いた実験を行なうにあたり、取り扱う研究者および周囲の安全性対策を十分に行なう。信州大学では研究開始当初から、国際基準を念頭において「カーボンナノチューブの取り扱いに関する注意事項」を作製して、常備している。実験に当たっては、全ての研究場所において、このマニュアルを忠実に遵守する。また、2009年に開催された厚生労働省・経済産業省・環境省の「ナノ安全性」三省合同説明会の資料に基づいて、研究を行う。
2. 本研究は、信州大学動物実験等実施規定（平成19年7月1日施行）に則って実施するものであり、飼養保管施設ならびに実験室は既に承認済であり、関連法規制等及び倫理上の問題なく実施できる状況にある。
3. 本研究では、発癌性のある遺伝子操作マウスであるCB6F1-Tg rasH2マウスを用いて実験を行なうため、信州大学遺伝子組み換え実験等安全管理規定に則り、学長承認を受けて法令上及び倫理上、適正に実施する。
4. 生体埋め込み材料を開発する研究であるため、素材であるCNT単独およびCNT複合体の生体安全性の評価を十分に行う。評価は厚生労働省およびISOのガイドラインに準拠して行い、細胞毒性、感作性、遺伝毒性、埋植試験、慢性毒性、発癌性などの生物学的試験を研究初期から順次施行する予定である。また、医療用具としてインプラント関連JIS規格を遵守する。

## C. 研究結果 および D. 考察

### 平成24年度

#### 1. 試験体作製

##### I. 試験体原料

CNT 添加 PEEK 材料に関して、VESTAKEEP 2000P (ダイセル・エポニック社製 工業グレード) と CNT (MWNT-7 保土谷化学工業株式会社製) を原料とした。また、純 PEEK 原料としては、VESTAKEEP L4000G (ダイセル・エポニック社製 工業グレード) を用いた。CNT 添加 PEEK 材料と純 PEEK 材料とで、PEEK 材原料 VESTAKEEP のグレードが異なる原因は、VESTAKEEP L4000G は粘度が低いため単体では、押出成形することができないためである。

##### II. 試験体作製方法及び条件

試験体作製方法として、押出成形及び射出成型 2 種類の方法で作製したため、項目ごとに下記に示す。

##### II-I. 押出成形品機械加工方法について

混練した CNT、PEEK 原料又は PEEK 原料のみをシリンダーに入れ、加熱しながらスクリーを回していくことで樹脂を練りながら前方に送り、溶けた樹脂を口金から押出し成形した。押出成形の状況図を図 1-1 に示す。安定した押出成形を得るために、成形前の乾燥処理条件は、乾燥温度 150~160℃で 2~3 時間とした。押出成形により作製した純 PEEK 及び CNT 添加 PEEK 材料を機械加工により削り出すことで、試験片を作製した。作製した試験片を図 1-2 に示す。

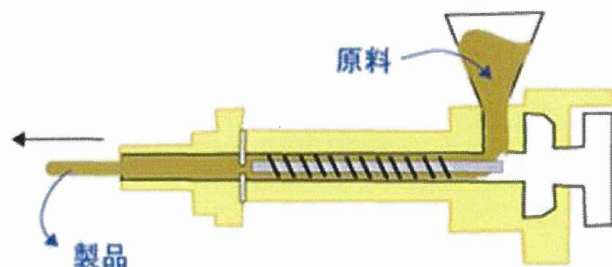
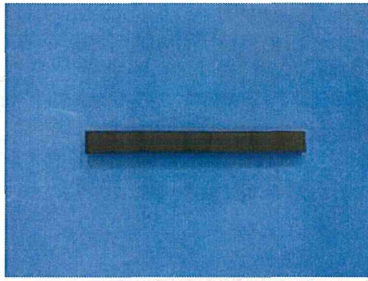
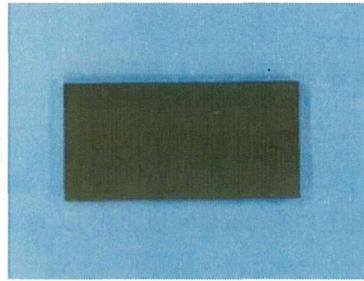


図 1-1 押出成形状況図

参考 : <http://www.yasojima.co.jp/special/plastic/flow01/011.html>



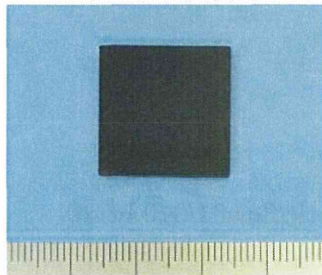
(a) 粘弾性試験片



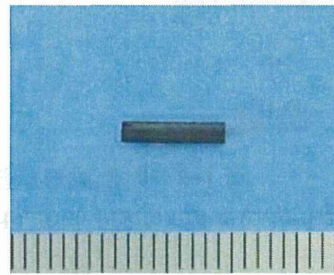
(b) 圧縮試験片



(c) シャルピー試験片



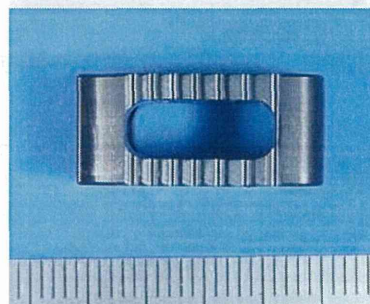
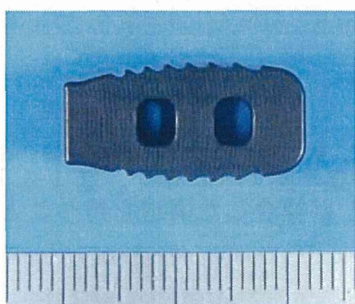
(d) GLP 試験片 角プレート



(e) GLP 試験片 丸棒



(f) 動物試験片 (純PEEK)



(g) 試作脊椎ケージ

図 1-2 押出成形品を機械加工して作製した検体外観写真

## II-II. 射出成型について

混練したCNT、PEEK原料又はPEEK原料のみを金型内に射出注入し、金型内にある溶けた状態の樹脂を冷却し固めることによって成形した。今回用いた射出成形の状況図を図1-3に示す。射出条件として、ノズルはオープン型を使用し、最大射出圧力を280MPa以上とし

た。成形条件は、成形温度380~410℃、金型温度を180~220℃とした。また、安定した射出成型品を得るために、成形前の乾燥処理条件は、乾燥温度150~160℃で2~3時間とした。射出成形により作製した純PEEK及びCNT添加PEEK材料試験片を図1-4に示す。

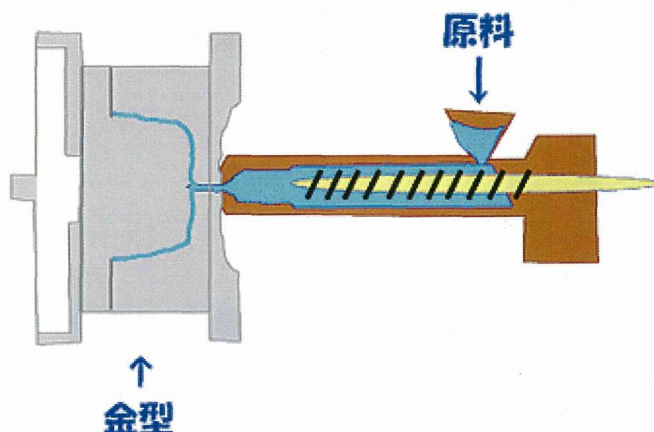
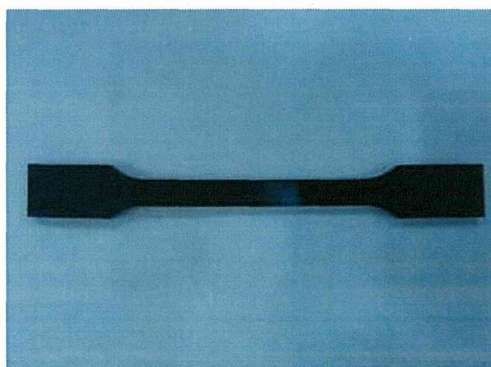


図1-3 射出成形状況図

(参考 : <http://www.yasojima.co.jp/special/plastic/flow01/010.html>)



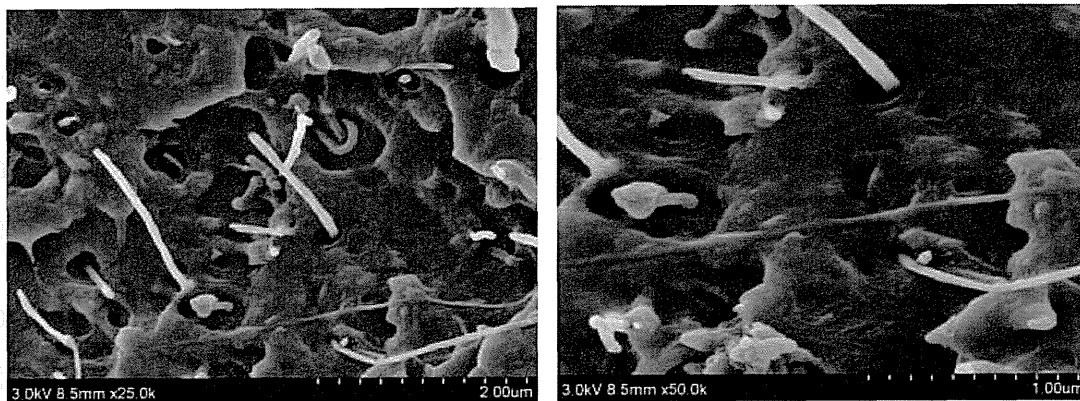
引張試験片

図1-4 射出成形により作製した検体外観写真

## III. CNT 添加 PEEK 複合材料の割断面観察

本項目で示した作製方法及び条件で作製したCNT添加PEEK材料においてCNTとPEEKが複合した構造を有しているかを確認するため、割断面のSEM観察を実施した。割断方法とし

ては、液体窒素で30分冷却し、割断した。観察結果を図1-5に示す。図1-5より、CNTとPEEKが複合した構造を持つことが確認できた。



25k 倍

50k 倍

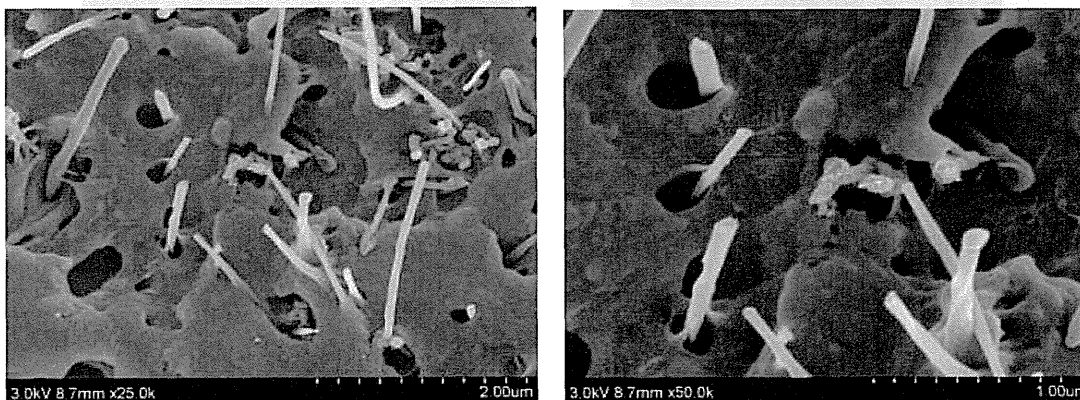
(a) 3%CNT 添加 PEEK



25k 倍

50k 倍

(b) 5%CNT 添加 PEEK



25k 倍

50k 倍

(c) 7%CNT 添加 PEEK

图 1-5 CNT 添加 PEEK 割断面 SEM 画像

## 2. 力学特性の評価

### 2-1. 一般的な機械的特性試験の実施

#### I. 目的

PEEK 材料は高い機械的強度、寸法安定性、耐薬品性に優れており、脊椎スペーサーに用いる材料として十分な機械的特性を有しており、またその特性を生かして実際の臨床応用が進められている。本項目の目的は CNT/PEEK 複合材料において、機械的特性試験を実施し、CNT 添加後において PEEK 材そのものの機械的特性が維持していることを確認することである。実施した機械的特性試験としては、

- 1) 材料の引張特性を測定する引張試験
- 2) 耐衝撃性評価を行うシャルピー試験
- 3) 体温(摂氏 37℃)の弾性率を測定する粘弾性試験
- 4) 材料の圧縮特性を測定する圧縮試験を実施した。

#### II. 試験方法

各試験方法を以下に項目ごとに示す。使用した検体は以下の 4 種類の試験片を用いた。

- (1) 純 PEEK : VESTAKEEP L4000G (ダイセル・エボニック社製 工業グレード)

- (2) 3%CNT 添加 PEEK : VESTAKEEP 2000P (ダイセル・エボニック社製 工業グレード) と CNT (MWNT-7 保土谷化学工業株式会社) を混練したもの
- (3) 5%CNT 添加 PEEK : VESTAKEEP 2000P (ダイセル・エボニック社製 工業グレード) と CNT (MWNT-7 保土谷化学工業株式会社) を混練したもの
- (4) 7%CNT 添加 PEEK : VESTAKEEP 2000P (ダイセル・エボニック社製 工業グレード) と CNT (MWNT-7 保土谷化学工業株式会社) を混練したもの

#### II-I) 引張試験による引張特性の評価

図 2-1 に示す引張試験機を用い、JIS K7161 規格に準拠した純 PEEK および CNT 添加 PEEK の引張試験を実施した。検体には純 PEEK を 6 検体、それぞれ 3%、5%、7%CNT 添加した PEEK を各 10 検体ずつ計 36 本用いた。検体外観写真を図 2-2 に示す。荷重速度 50mm/min で試験を実施し、測定した降伏強さ、引張強さ、破断歪が PEEK 材料規格 ASTM F2026 に規定されている基準値を満たしているか確認した。



図 2-1 引張試験機外観写真



図 2-2 検体外観写真

II-II)シャルピー試験による耐衝撃性の評価

図 2-3 に示すシャルピー衝撃試験機を用い、JIS K7111 規格に準拠した純 PEEK および CNT 添加 PEEK のシャルピー試験を実施した。検体には純 PEEK、3%、5%、7%CNT 添加 PEEK を各 5

検体ずつ計 20 本用いた。図 2-4 に検体外観写真を示す。試験タイプはエッジワイズ衝撃を用い、耐衝撃性評価としてシャルピー衝撃強さを求めた。



図 2-3 シャルピー衝撃試験機外観写真

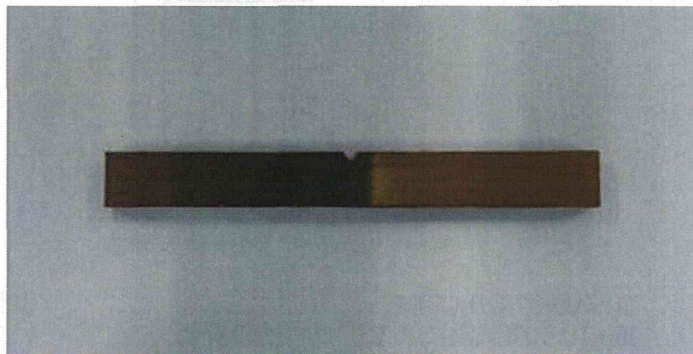


図 2-4 検体外観写真

II-III)粘弾性試験による体温(摂氏 37℃)の弾性率測定試験

図 2-5 に示す粘弾性測定試験機を用い、JIS K7244 規格に準拠した純 PEEK および CNT 添加 PEEK の粘弾性試験を実施した。検体には純

PEEK、3%、5%、7%CNT 添加 PEEK を各 3 検体ずつ計 12 検体用いた。図 2-6 に検体外観写真を示す。曲げ振動における体温(摂氏 37℃)の貯蔵弾性率を求めた。



図 2-5 粘弾性測定試験機外観写真

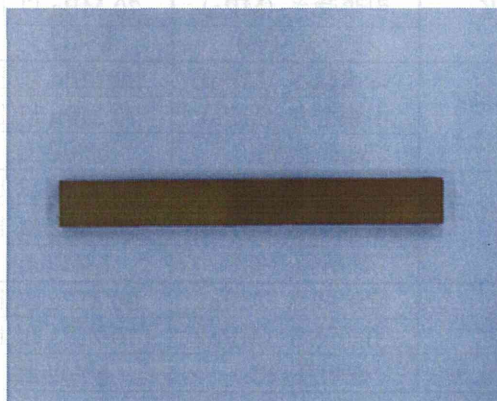


図 2-6 検体外観写真

II-IV) 圧縮試験による圧縮特性評価  
 圧縮試験においては、図 2-7 の試験片寸

法にて現在試験実施中である。

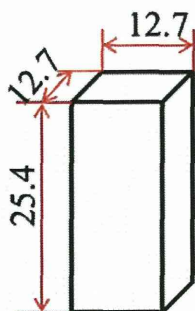


図 2-7 試験検体寸法

### III. 試験結果及び考察

#### III- I) 引張試験による引張特性の評価

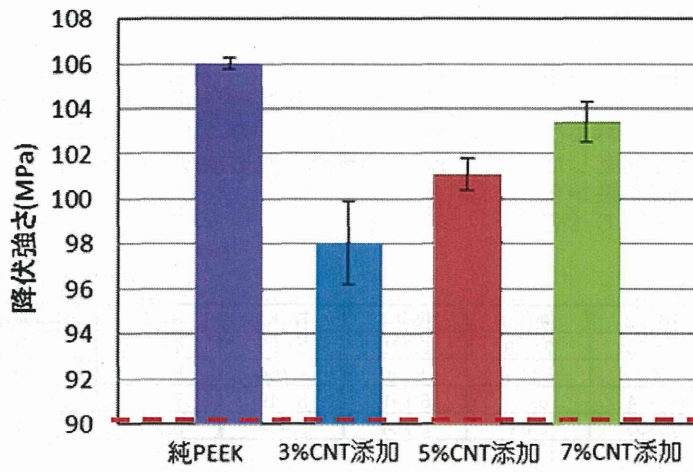
JIS K7161 規格に準拠した純 PEEK および CNT 添加 PEEK の引張試験を実施した結果を表 2-1、図 2-8 に示す。全ての検体が PEEK 材料規格 ASTM F2026 に規定されている降伏強さ、

引張強さ、破断伸びの各項目基準を満たしていた。このことより、CNT を添加した場合においても PEEK 材としての引張特性は維持されており、インプラント材料としての強度及び延性が確保できていると判断した。

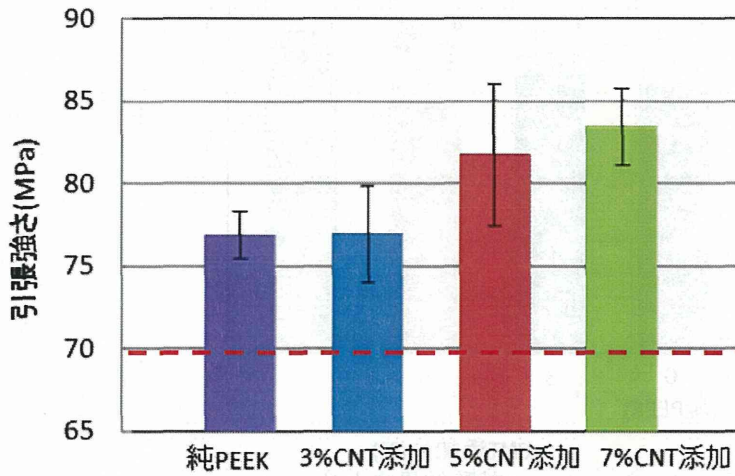
表2-1 引張試験結果

検体名	規格項目	規格値	平均	標準偏差	判定
純 PEEK	降伏強さ (MPa)	90 MPa 以上	106.0	0.2	適合
	引張強さ (MPa)	70 MPa 以上	76.9	1.4	適合
	破断歪 (%)	5%以上	36.5	14.1	適合
3%CNT 添加 PEEK	降伏強さ (MPa)	90 MPa 以上	98.0	1.8	適合
	引張強さ (MPa)	70 MPa 以上	77.0	2.9	適合
	破断歪 (%)	5%以上	40.0	11.6	適合
5%CNT 添加 PEEK	降伏強さ (MPa)	90 MPa 以上	101.1	0.7	適合
	引張強さ (MPa)	70 MPa 以上	81.7	4.3	適合
	破断歪 (%)	5%以上	26.9	7.8	適合
7%CNT 添加 PEEK	降伏強さ (MPa)	90 MPa 以上	103.4	0.8	適合
	引張強さ (MPa)	70 MPa 以上	83.4	2.3	適合
	破断歪 (%)	5%以上	29.9	6.2	適合

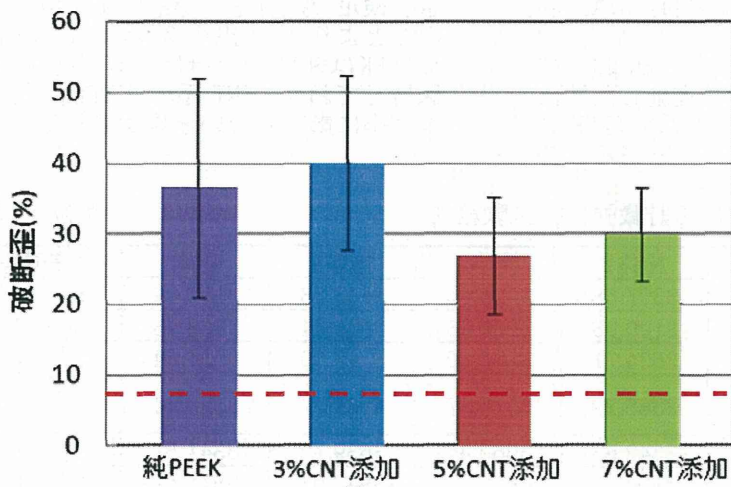




(a) 降伏強さ



(b) 引張強さ



(c) 破断歪

--- : ASTM 規格値

図 2-8 引張試験結果まとめ

III-II) シャルピー試験による耐衝撃性の評価

JIS K7111 規格に準拠した純 PEEK および CNT 添加 PEEK のシャルピー試験を実施した結果を表 2-2、図 2-9 に示す。試験結果から得られたシャルピー衝撃強さについて CNT

添加 PEEK に対し、純 PEEK との比較を行ったところ、有意差検定では有意差が無い事が分かった。このことより CNT を添加後も PEEK の衝撃特性は保持されると判断した。

表2-2 シャルピー試験結果

(単位：kJ/m<sup>2</sup>)

シャルピー衝撃強さ	検体1	検体2	検体3	検体4	検体5	平均	標準偏差
純PEEK	5.736	6.553	2.729	5.821	3.402	4.848	1.675
3%CNT添加PEEK	5.892	3.583	5.934	5.68	5.764	5.371	1.004
5%CNT添加PEEK	5.595	5.934	6.02	6.191	5.849	5.918	0.220
7%CNT添加PEEK	5.722	5.553	6.02	5.764	5.807	5.773	0.168

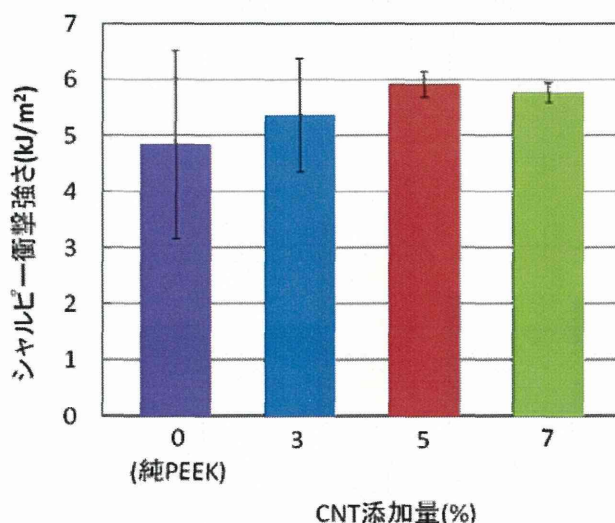


図2-9 シャルピー試験結果まとめ

III-III) 粘弾性試験による体温(摂氏 37°C)の弾性率測定試験

JIS K7244 規格に準拠した純 PEEK および CNT 添加 PEEK の粘弾性試験を実施した結果を表 2-3、図 2-10 に示す。CNT 添加 PEEK に対し、純 PEEK との比較を行ったところ、有

意差検定では有意差が無い事が分かった。このことより体温(摂氏 37°C)における CNT 添加 PEEK は純 PEEK とほぼ同等の貯蔵弾性率を保持しており、CNT 添加は PEEK 材料の貯蔵弾性率に影響しないと推測される。

表2-3 体温(摂氏37°C)における貯蔵弾性率試験結果

単位：(MPa)

検体名	周波数	検体1	検体2	検体3	平均	標準偏差
純PEEK	1Hz	3307.68	3025.60	3603.88	3312.39	236.11
3%CNT添加PEEK		3190.98	3068.48	3905.84	3388.43	369.26
5%CNT添加PEEK		3634.71	3236.80	3742.00	3537.84	217.32
7%CNT添加PEEK		3365.29	3315.67	4189.37	3623.44	400.68
純PEEK	10Hz	3342.53	3060.46	3639.72	3347.57	236.51
3%CNT添加PEEK		3704.55	3068.48	3942.03	3571.69	368.79
5%CNT添加PEEK		3679.62	3292.02	3776.30	3582.65	209.26
7%CNT添加PEEK		3411.57	3315.67	4232.16	3653.13	411.30