

- self-initiated biocompatible surface modification on poly(ether-ether-ketone) medical device. 韓国バイオマテリアル学会. Seoul, Korea, 9.25-28, 2013.
- 19) Kyomoto M, Moro T, Yamane S, Saiga K, Takatori Y, Ishihara K: Effects of antioxidative substrate and cartilage-inspired surface on the durability of acetabular liner. 6th International UHMWPE Meeting. Torino, Italy, 10.10-11, 2013.
 - 20) Murakami T, Yarimitsu S, Nakashima K, Yamaguchi T, Sawae Y, Sakai N, Suzuki A: Effective biphasic lubrication in artificial hydrogel cartilage for joint prostheses. 26th Annual Congress of International Society for Technology in Arthroplasty. Palm Beach, USA, 10.18, 2013.
 - 21) Ishihara K: Cell membrane permeable and cytocompatible phospholipid polymer nanoprobes conjugated with molecular beacons. ナノメディシン協会国際シンポジウム. Kitakyushu, Japan, 11.7-9, 2013.
 - 22) Ishihara K: Bioinspired phospholipid polymer biomaterials for innovative medical device. International Conference on Bioinspired and Zwitterionic Materials. Hangzhou, China, 12.1-5, 2013.
 - 23) Zhang L, Sawae Y, Yamaguchi T, Murakami T, Yang H: Effect of radiation dose on depth-dependent oxidation and wear of gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). 2nd International Conference on BioTribology. Toronto, Canada, 5.11-14, 2014.
 - 24) Nakashima K, Sawae Y, Kudo S, Murakami T: Quantitative evaluation of absorbed protein film affecting tribological property of joint prosthesis materials. 2nd International Conference on BioTribology. Toronto, Canada, 5.11-14, 2014.
 - 25) D Necas, Sawae Y, Yarimitsu S, Nakashima K, M Vrbka, M Hartl, Murakami T: Protein adsorbed film formation and frictional characteristics of CoCrMo-on-UHMWPE sliding pair in reciprocating sliding test. 2nd International Conference on BioTribology. Toronto, Canada, 5.11-14, 2014.
 - 26) Nakashima K, Sawae Y, Kudo S, Murakami T: Protein adsorption behavior on hydrophilic surface for joint prosthesis under rubbing condition. 7th World Congress of Biomechanics. Boston, USA, 7.6-11, 2014.
 - 27) Kyomoto M, Moro T, Yamane S, Watanabe K, Takatori Y, Tanaka S,

- Ishihara K: Bio-inspired technologies with PMPC-grafting and vitamin E-blending make life-long durability of orthopedic bearings. 2014 ICJR Pan Pacific Congress. Kona, USA, 7.16-19, 2014.
- 28) Moro T, Kyomoto M, Yamane S, Ishihara K, Takatori Y, Tanaka S: Clinical results of PMPC-grafted highly cross-linked polyethylene liners. 2014 ICJR Pan Pacific Congress. Kona, USA, 7.16-19, 2014.
- 29) Moro T, Kyomoto M, Yamane S, Ishihara K, Takatori Y, Tanaka S: Effect of larger femoral head on the wear-resistance of the biocompatible PMPC-grafted highly cross-linked polyethylene liner. 2014 ICJR Pan Pacific Congress. Kona, USA, 7.16-19, 2014.
- 30) Yarimitsu S, Moro T, Kyomoto M, Oshima H, Tanaka S, Ishihara K, Murakami T: Influence of rehydration on lubrication property of phospholipid polymer grafted cross-linked polyethylene. The 15th International Union of Materials Research Societies (IUMRS)-International Conference in Asia (IUMRS-ICA) 2014. Fukuoka, Japan, 8.24-30, 2014.
- 31) Zhang L, Sawae Y, Yamaguchi T, Murakami T, Yang H: Effect of Oxidation on the Mechanical and Wear Properties of Gamma-irradiated Ultra-high Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE). IUMRS-ICA2014, Fukuoka, Japan, 8.24-30, 2014.
- 32) Nakashima K, Sawae Y, Murakami T: Tribological property of ultra-high molecular weight polyethylene infused with Vitamin E by supercritical impregnation method. IUMRS-ICA2014, Fukuoka, Japan, 8.24-30, 2014.
- 33) Yamane S, Kyomoto M, Watanabe K, Moro T, Takatori Y, Tanaka S, Ishihara K: Effects of gas plasma sterilization on wear resistance performance of PMPC-grafted cross-linked PE. 27th Annual Congress ISTA 2014. Kyoto, Japan, 9.24-27, 2014.
- 34) Watanabe K, Kyomoto M, Yamane S, Ishihara K, Takatori Y, Tanaka S, Moro T: Impact-to-wear resistance of PMPC-grafted hydrated bearing surfaces determined using a pin-on-disk tester. 27th Annual Congress ISTA 2014. Kyoto, Japan, 9.24-27, 2014.
- 35) Watanabe K, Kyomoto M, Yamane S, Ishihara K, Takatori Y, Tanaka S, Moro T: Tribological evaluation of PMPC-grafted hydrated bearing surface using multidirectional pin-on-disk tester. 27th Annual Congress ISTA 2014. Kyoto, Japan,

- 9.24-27, 2014.
- 36) Moro T, Takatori Y, Ishihara K, Oda H, Kim YT, Umeyama T, Ito H, Kawaguchi H, Kyomoto M, Tanaka T, Oshima H, Tanaka S: Clinical outcomes of total hip replacement with PMPC-grafted highly cross-linked polyethylene. International Congress for Joint Reconstruction (ICJR) Japan. Osaka, Japan, 1.16, 2015.
- 37) Kyomoto M, Moro T, Yamane S, Watanabe K, Tanaka S, Ishihara K: Reduction of in vivo oxidation induced by lipid absorption by phospholipid polymer grafting on orthopedic bearings. ORS 2015 Annual Meeting. Las Vegas, USA, 3.28-31, 2015.
- 38) Murakami T, Yarimitsu S, Nakashima K, Yamaguchi T, Sawae Y, Sakai N, Suzuki A: Superior Tribological Performance of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels for Artificial Cartilage. ORS 2015 Annual Meeting. Las Vegas, USA, 3.28-31, 2015.

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
(難治性疾患等実用化研究事業 (免疫アレルギー疾患等実用化研究事業
免疫アレルギー疾患実用化研究分野))

分担研究報告書

摩耗抑制効果 (耐久性) の応用検討

研究分担者 茂呂 徹 (東京大学医学部附属病院 特任准教授)
研究分担者 馬淵 昭彦 (東京大学大学院医学系研究科 准教授)
研究分担者 田中 健之 (東京大学医学部附属病院 助教)
研究分担者 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：人工股関節用架橋ポリエチレン (CLPE) ライナーの体内での酸化劣化の防止および耐摩耗性を同時に達成するために、ビタミン E を添加し、さらに親水性と生体親和性に優れた 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) ポリマーを用いて表面処理を行った。股関節シミュレーター試験機を用いて、大径骨頭と組み合わせた場合の摩耗特性を評価し、評価後のライナーおよび摩耗粉の解析を行った。その結果、ビタミン E を添加した CLPE ライナーを MPC 処理すると摩耗特性が改善し、摩耗粉の産生量が著しく減少することがわかった。また、臨床での長期使用に伴う酸化劣化を加速試験で模擬した後でも、MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーの場合には、未処理の場合より著しく摩耗量が少なく、摩耗粉発生量が低下していた。よって、MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーは、新たな人工股関節用材料として真に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。我々はこれまでに、一般的に 10 年とされる人工股関節の寿命を延長するために、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 MPC を CLPE 表面に結合させる技術を開発し、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てきた。しかし、CLPE ライナーは患者の体内で長期間使用すると酸化が生じ、劣化することが未だに問題である。そのため、酸化防止剤であるビタミン E を CLPE へ添加することによって、長期間体内でも劣化しない人工股関節用臼蓋ライナーが作製可能と考えられる。

そこで本研究では、酸化劣化を防

止しさらに耐摩耗性を発揮する CLPE ライナーを開発するために、抗酸化剤としてビタミン E を添加した CLPE 表面に MPC ポリマー処理を行った。そのライナーに関して、生体内に近い環境下での耐摩耗効果を手術後の歩行周期を再現する股関節シミュレーターを用いて摩耗量を調べることを目的とした。ライナーと組み合わせる骨頭としては、関節面の安定化を図るために大径骨頭も使用した。また、種々の時間、摩耗試験を行った後のライナーの表面解析および血清中の摩耗粉の解析も行った。さらに、ビタミン E の酸化防止剤としての効果を調べるために、臨床での長期使用に伴う酸化劣化を加速試験で模擬した後のライナーに関しても、股関節シミュレーターを用いて摩耗特性を評価した。

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。試験に用いた検体の一覧を表 1 に示す。骨頭には市販品のコバルトクロム合金骨頭 (径 26 または 32 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)、ビタミン E 添加 CLPE (CLPE+E) 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。また、酸化劣化処理を行った検体の場合には、骨頭には市販品のコバルトクロム

合金大径骨頭 (径 32 mm) を、ライナーには酸化劣化処理を行ったビタミン E 添加 CLPE (CLPE+E) および MPC ポリマー処理ビタミン E 添加 CLPE (MPC 処理 CLPE+E) を用いた。酸化劣化処理は、ASTM F2003-00 Standard Guide for Accelerated Aging of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene を参照し、CLPE+E および MPC 処理 CLPE+E ライナーを 80°C の大気中で 3 週間保管することにより行った。

表 1. 実験に使用した検体の一覧

調査項目	骨頭	ライナー
① ビタミン E + MPC	26 mmΦ CoCr	CLPE
		MPC 処理 CLPE
		MPC 処理 CLPE+E
	32 mmΦ CoCr	CLPE
		MPC 処理 CLPE
		CLPE+E MPC 処理 CLPE+E
② 酸化劣化	32 mmΦ CoCr	CLPE+E (3w Aging)
		MPC 処理 CLPE+E (3w Aging)

試験条件は国際標準化機構 (ISO) 14242-3 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



図 2. 走査型共焦点レーザー顕微鏡

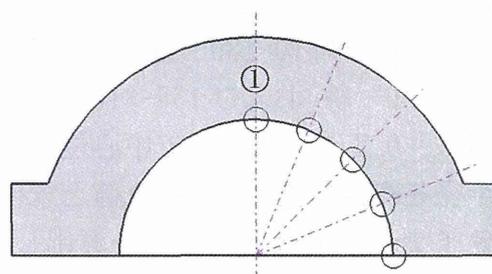


図 3. ライナー観察部位

2. 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)。

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。

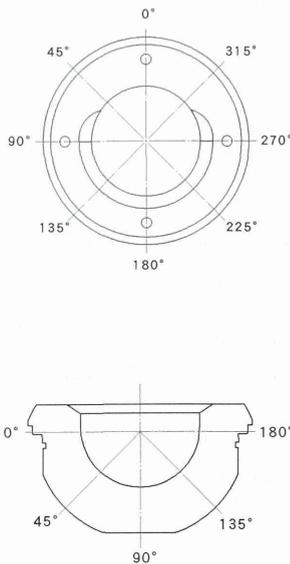


図 5. ライナー測定箇所

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)。

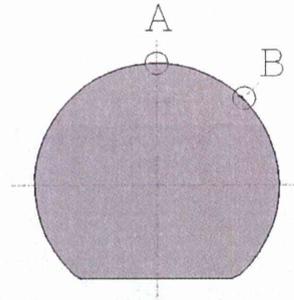


図 6. 表面粗さ測定部位

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 1 ml 採取し、その中に 1 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 のシヨ糖/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/cm³ IPA/蒸留水混合液 10 ml を注ぎ、次に 0.919 g/cm³ IPA/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/cm³ IPA/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

①-1 ビタミンE+MPC処理の効果

(26 mmΦCoCr 骨頭を使用した場合)

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。

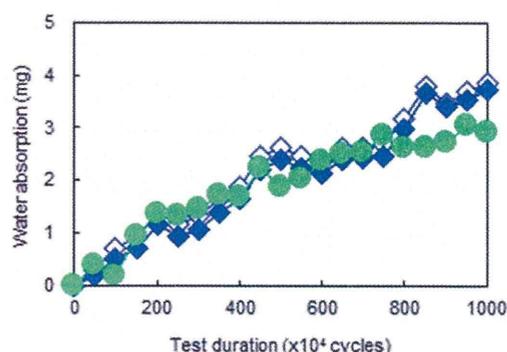


図7. 26 mmΦCoCr 骨頭に対する各種ライナーの含水量

(未処理CLPE ◇、MPC処理CLPE ◆
およびMPC処理CLPE+E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。

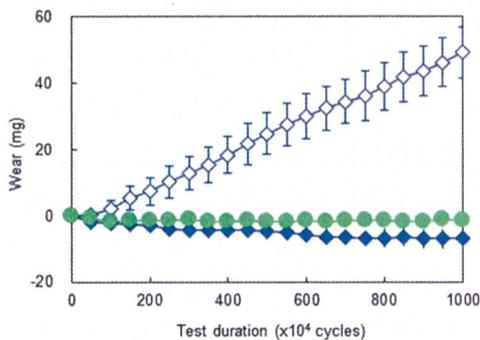


図 8. 26 mm Φ CoCr 骨頭に対する各種ライナーの摩耗量
(未処理 CLPE \diamond 、MPC 処理 CLPE \blacklozenge および MPC 処理 CLPE+E ライナー \bullet)

① -2 ビタミン E+MPC 処理の効果
(32 mm Φ CoCr 骨頭を使用した場合)
4 種類のライナーに関して、Load-soak control を用いた 1000 万サイクル終了時の含水量を図 9 (ビタミン無) および図 10 (ビタミン有) に示す。試験サイクルの増加に伴い、ライナーの重量は増加したが MPC 処理の有無による含水量の差は、ほとんど見られなかった。しかし、ビタミン E の有無による含水量の差は大きく、ビタミン E の添加により含水量は半分になることが明らかとなった。

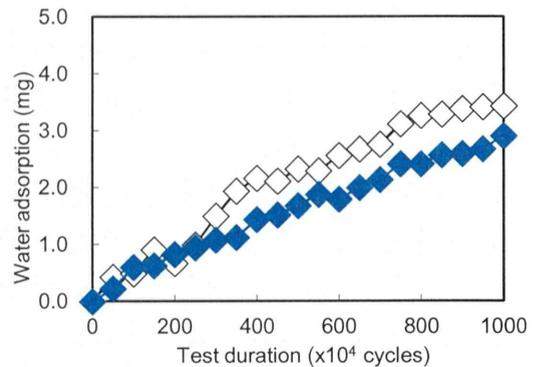


図 9. 32 mm Φ CoCr 骨頭に対する表面処理条件の異なるライナーの含水量
(\diamond CLPE \blacklozenge MPC 処理 CLPE)

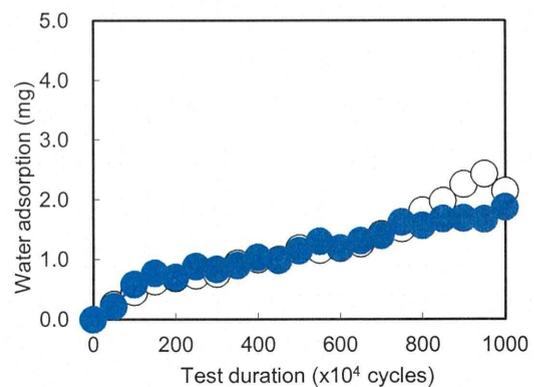


図 10. 32 mm Φ CoCr 骨頭に対する表面処理条件の異なるライナーの含水量
(\circ CLPE+E \bullet MPC 処理 CLPE+E)

この結果を用いて含水量を補正し、ライナーの重量変化を計測すると、未処理の CLPE ではサイクル数が増加するにしたがって重量が減少し、400 万サイクル試験終了時に 44.1 mg、1000 万サイクルの試験終了時に

89.8 mg の摩耗量を示した。一方、MPC 処理 CLPE では 100 万回まではこのような重量減少が見られず、その後重量は減少したが、400 万サイクル試験終了時に 7.7 mg、1000 万サイクル試験終了時で 33.7 mg の摩耗量に収まった (図 11)。次に未処理の CLPE にビタミン E を添加した場合、CLPE に比べて摩耗量は減少したが、MPC 処理をした場合よりは摩耗量は多く、400 万サイクル試験終了時で 19.5 mg、1000 万サイクル試験終了時で 49.7 mg の摩耗量であった。さらに MPC 処理 CLPE+E の場合には、今回実験を行った 4 種類のライナーの中で最も摩耗率が低く、400 万サイクル試験終了時に 2.6 mg、1000 万サイクル試験終了時に 24.8 mg の摩耗量であることがわかった (図 12)。以上の結果から、大径骨頭を使用した場合も MPC 処理 CLPE+E ライナーが他の 3 種類のライナーよりも高い耐摩耗性を示すことがわかった。

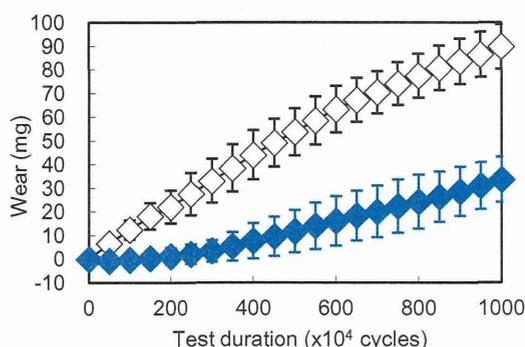


図 11. 各種ライナーの摩耗量 (CLPE◇および MPC 処理 CLPE◆)

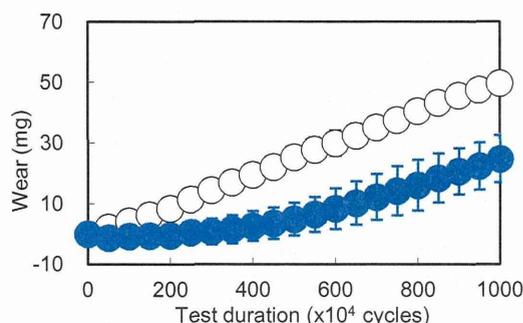


図 12. 各種ライナーの摩耗量 (CLPE+E○および MPC 処理 CLPE+E●)

②酸化劣化処理の効果

(32 mmΦCoCr 骨頭を使用した場合)

Load-soak control を用いて 1000 万サイクル終了時の含水量を計測すると、2 種類のライナー間で差が見られず、酸化劣化処理を行った場合、MPC 処理の有無は含水量に影響を与えず、1000 万サイクル後に約 1.0 mg の重量増加を示した (図 13)。

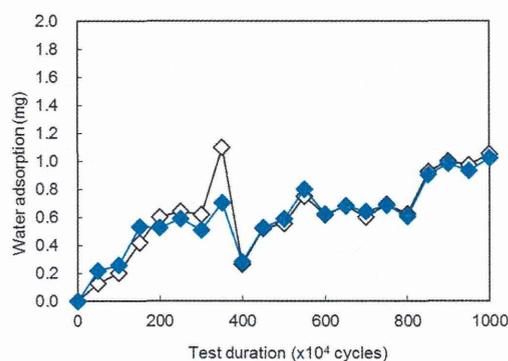


図 13. 酸化劣化処理を行った各種ライナーの含水量 (CLPE+E (Aging)◇および MPC 処理 CLPE+E (Aging)◆)

この結果を用いて含水量を補正して計算したライナーの摩耗量を図 14 に示す。未処理の CLPE+E (Aging) 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、200 万サイクルの試験終了時に 7.3 mg の摩耗量を示し、1000 万サイクル試験終了時には 45.5 mg の摩耗量を示した。一方、MPC 処理 CLPE+E (Aging) では 50 万サイクルまではこのような摩耗量増加が見られず、その後、摩耗量は増加し、1000 万サイクル試験終了時に 26.5 mg であり、CLPE+E (Aging) の場合の 2 分の 1 の摩耗量を示した。

以上の結果を酸化劣化処理前のデータと比較すると、何れのライナーの場合も、酸化劣化処理前後で摩耗量の変化がほとんど見られないことがわかった。よって、MPC 処理 CLPE+E ライナーは酸化劣化処理後も、処理無しと比べてほぼ同じ摩耗量を示したことから、酸化防止と耐摩耗性を併せ持つライナーであると考えられる。

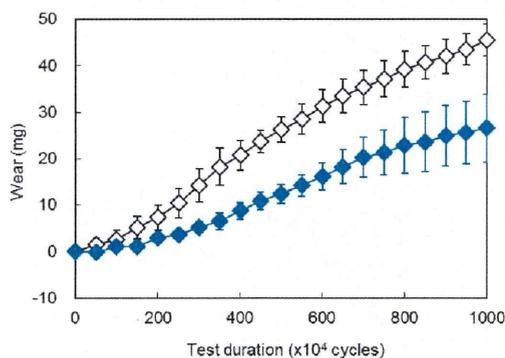


図 14. 各種ライナーの摩耗量 (CLPE+E (Aging) ◇ および MPC 処理 CLPE+E (Aging) ◆)

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 15 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。

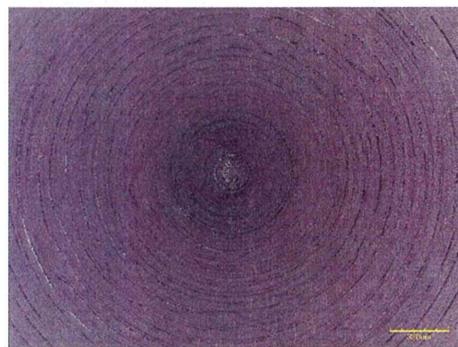


図 15. 試験前の未処理 CLPE ライナー摺動面の LSM 像

図 16 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 16 (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 16 (b) および (c))。

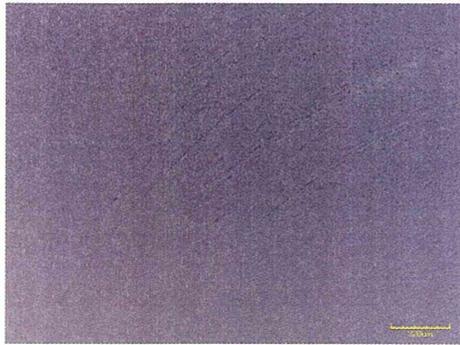


図 16 (a). 試験後の未処理 CLPE ライナー摺動面の LSM 像

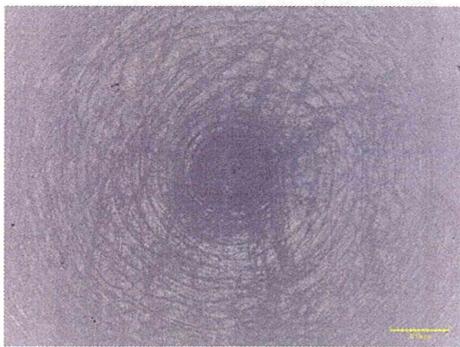


図 16 (b). 試験後の MPC 処理 CLPE ライナー摺動面の LSM 像

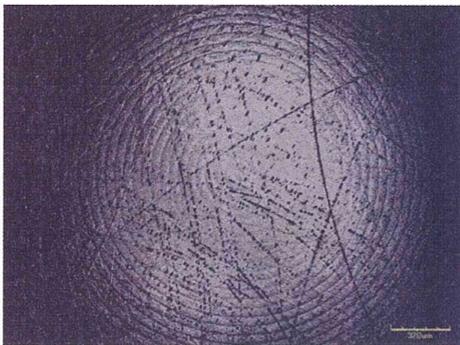


図 16 (c). 試験後の MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナー摺動面の LSM 像

② 三次元形状測定

図 17 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）。

形状変形 (mm)



図 17. コンター図色調見本

図 18 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。

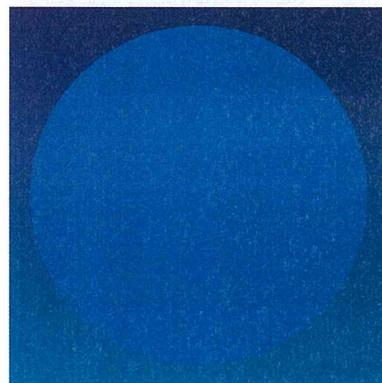


図 18. 試験前の未処理 CLPE ライナーのコンター図

図 19 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 19 (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。

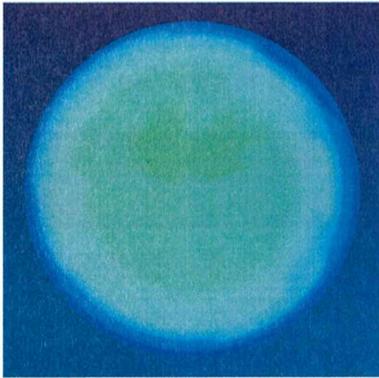


図 19 (a). 試験後の未処理 CLPE ライナー摺動面のコンター図

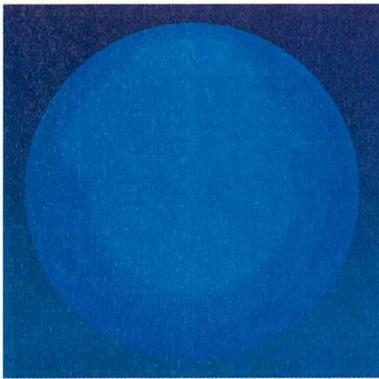


図 19 (b). 試験後の MPC 処理 CLPE ライナー摺動面のコンター図

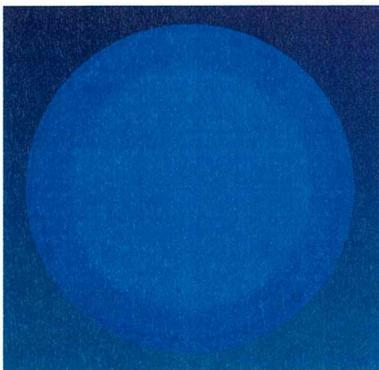


図 19 (c). 試験後の MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナー摺動面のコンター図

③Co-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 20 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。

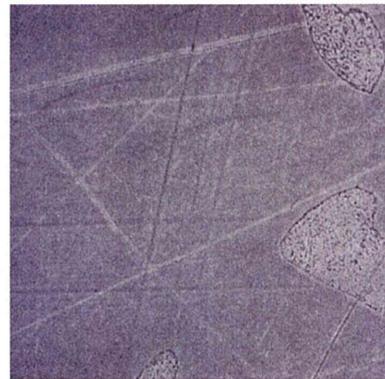


図 20 (a). 未処理 CLPE ライナーと組み合わせて使用した Co-Cr 骨頭の試験後表面の SEM イメージ



図 20 (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

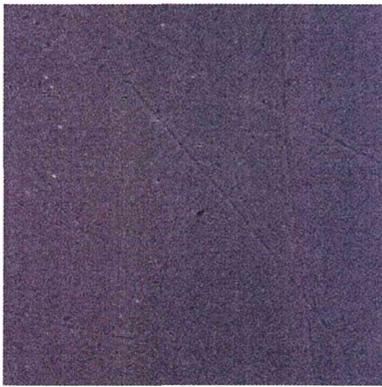


図 20 (c). MPC 処理ビタミン E 添加 CLPE ライナーと組み合わせて使用した Co-Cr 骨頭の試験後表面の SEM イメージ

3. 摩耗粉解析結果

①ビタミン E+MPC 処理の効果

(32 mmΦCoCr 骨頭を使用した場合)

32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉の SEM 写真を図 21(100 万回)および 22(1000 万回)にそれぞれ示す。何れの試験回数の場合も、非常に多くの摩耗粉が観察された。摩耗粉の形状は、繊維状以外にも顆粒状のものが存在しており、サブミクロンサイズの粒子が 3 次元的に寄り集まって大きな塊になっていた。

次に、32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉の SEM 写真を図 23(100 万回)および 24(1000 万回)にそれぞれ示す。100 万回試験後の血清中には、摩耗粉はほとんど確認できなかった。しかし、1000 万回試験後には、サブミクロンサイズの顆粒状の摩耗粉が観察されたが、MPC 処理をしていない場合より、著しく摩耗粉の量が

少なかった。

表 2 に、32mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E および MPC 処理 CLPE+E ライナーに対して、試験後の潤滑液中の摩耗粉の個数、面積および体積を示す。CLPE+E ライナーの場合、100 および 1000 万回とも摩耗量は多く、摩耗粉の個数、面積および体積がほぼ同等であった。一方、MPC 処理 CLPE+E ライナーの場合、摩耗粉発生量は 100 万回で未処理の 1/500 の体積、1000 万回で未処理の 1/10 の体積まで減少することがわかった。

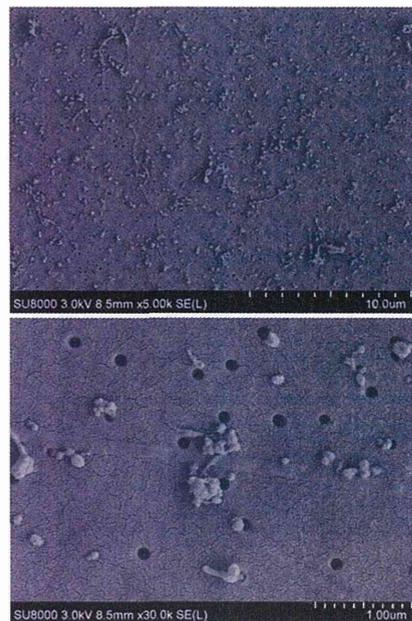


図 21. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉 (100 万回)

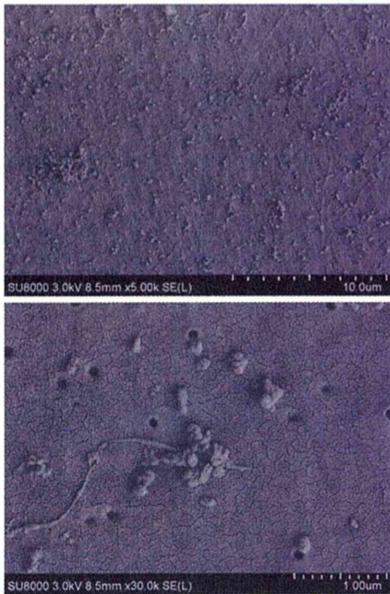


図 22. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉(1000 万回)

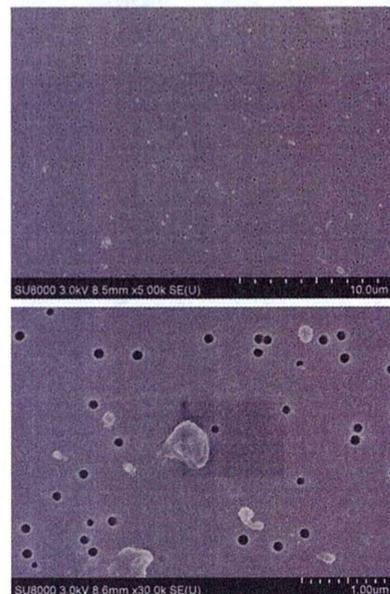


図 24. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉 (1000 万回)

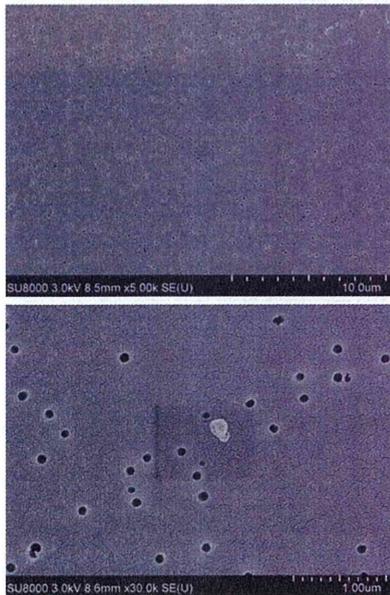


図 23. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉(100 万回)

表 2 CLPE+E および MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉の個数、面積および体積

	CLPE+E ライナー	
	100 万回	1000 万回
摩耗粉個数 (個/ml)	5647	6480
面積 ($\mu\text{m}^2/\text{ml}$)	204.8	186.9
体積 ($\mu\text{m}^3/\text{ml}$)	59.8	57.9

表 2 続き

	MPC 処理 CLPE+E ライナー	
	100 万回	1000 万回
摩耗粉個数 (個/ml)	18	538
面積 ($\mu\text{m}^2/\text{ml}$)	0.7	16.8
体積 ($\mu\text{m}^3/\text{ml}$)	0.1	4.8

次に、32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E および MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布を図 25 および 26 にそれぞれ示す。CLPE+E の場合、100 および 1000 万回の場合も、粒径は 5.5 μm 以下の摩耗粉が大部分を占め、粒径が大きくなるに従い、その割合が減少する傾向を示した(図 25)。しかし、MPC 処理をした場合には、100 万回の場合、1 μm までの粒径の摩耗粉がほとんどであるのに対し、1000 万回になると MPC 処理をしていない場合の粒径分布とよく似た傾向を示した。よって、1000 万回までの試験を行うと、MPC 層の効果が 100 万回の場合と比較すると低下している可能性が示唆された。

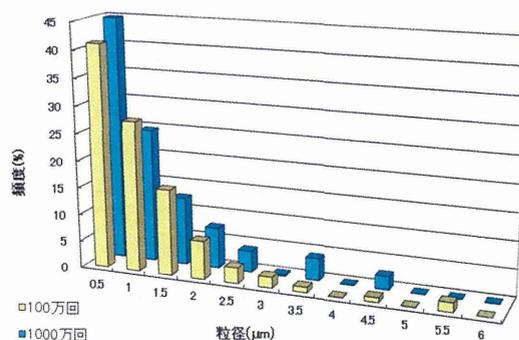


図 25. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布 (■100 万回, ■1000 万回)

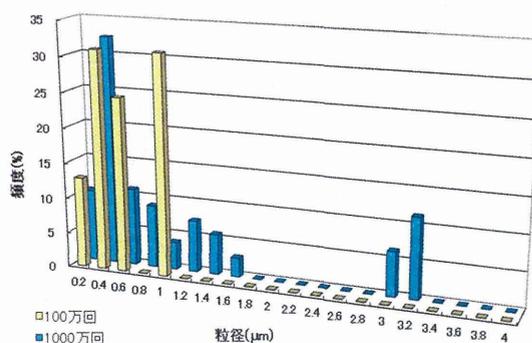


図 26. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉の粒径分布 (■100 万回, ■1000 万回)

次に、32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E および MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉のアスペクト比分布を図 27 および 28 にそれぞれ示す。CLPE+E ライナ

一の場合には、100 および 1000 万回のアスペクト比分布はほぼ同等であり、3 が極大で 8 まで分布していた(図 27)。一方、MPC 処理 CLPE+E の場合には、100 万回では 2 および 4.5 のみのアスペクト比の分布が多いのに対し、1000 万回になると未処理の場合とほぼ同じ分布を示す傾向を示した。

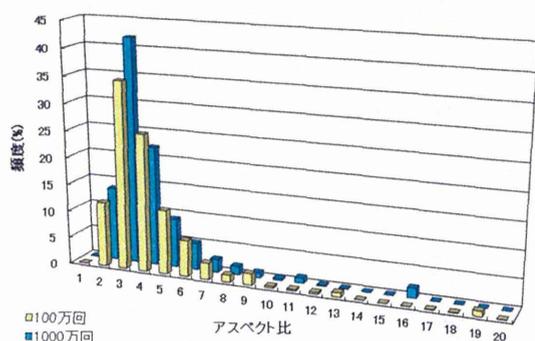


図 27. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉のアスペクト比分布 (■100 万回, ■1000 万回)

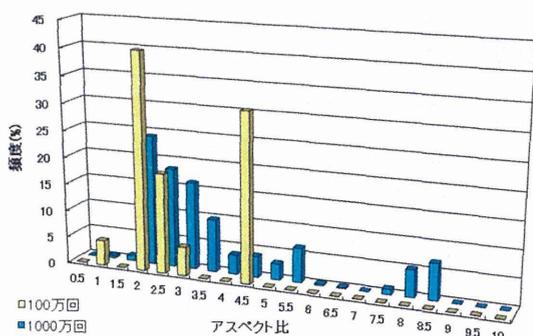


図 28. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉のアスペクト比分布 (■100 万回, ■1000 万回)

最後に円環性に関して、CLPE+E の場合、0.1~1 までの範囲に分布していた。よって、摩耗粉の形状は、繊維状のものから顆粒状のものが存在することが定量的に明らかとなった(100 および 1000 万回)(図 29)。MPC 処理 CLPE+E の場合には、100 と 1000 万回で分布が全く異なっていた。100 万回の場合には、0.55 および 0.95 のみ存在割合が高かったのに対し、1000 万回の場合には MPC 処理をしていない場合と同様に 0.2~1 までの広い範囲に分布していた(図 30)。

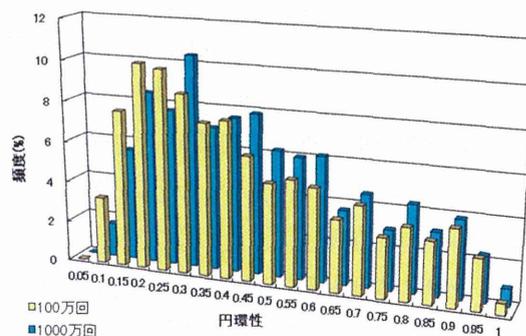


図 29. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉の円環性分布 (■100 万回, ■1000 万回)

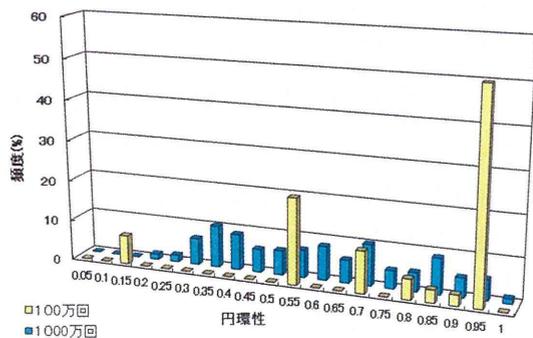


図 30. 32 mmφ の CoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE+E ライナーから発生した摩耗粉の円環性分布 (■100 万回, ■1000 万回)

③ 酸化劣化処理の効果

(32 mmφ CoCr 骨頭を使用した場合)

32 mmφ CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E(3w Aging)および MPC 処理 CLPE+E(3w Aging)ライナーから発生した摩耗粉の SEM 写真を図 31 および 32 に示す(試験回数 100 万サイクル)。CLPE+E(3w Aging)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摩耗粉が観察された。しかし、MPC 処理 CLPE+E(3w Aging)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 CLPE+E(3w Aging)に比べて少なかった。

表 1 に、32mmφ CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E(3w Aging)および MPC 処理 CLPE+E(3w Aging)ライナーに対して、試験後の潤滑液中に存在する摩耗粉の個数、面積および体積を示す。

CLPE+E(3w Aging)ライナーに比べて、MPC 処理 CLPE+E(3w Aging)ライナーの摩耗粉の個数、面積および体積何れも少なく、面積に関しては 1/4、体積に関しては 1/10 の産生量を示した。

以上の結果から、ビタミン E を添加した CLPE ライナーを MPC 処理したものは、酸化劣化処理後も、未処理と比較して摩耗粉産生量は著しく減少することがわかった。

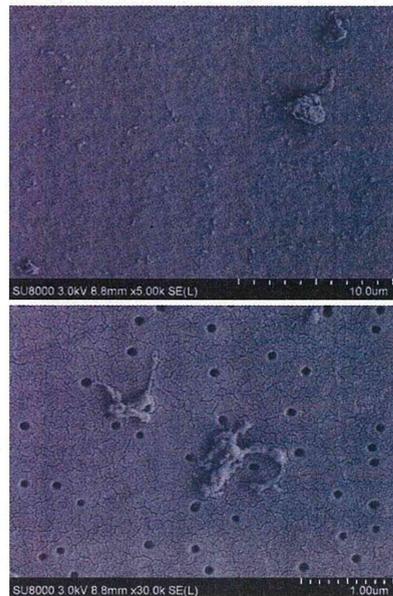


図 31. 32 mmφ CoCr 骨頭と組み合わせた CLPE+E(3w Aging)ライナーから発生した摩耗粉

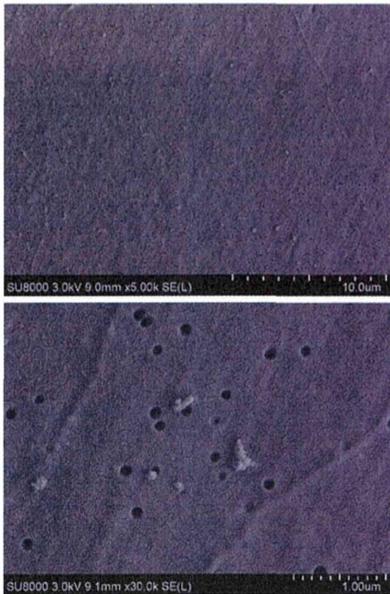


図 32. 32 mmφCoCr 骨頭と組み合わせた MPC 処理 CLPE+E(3 Aging) ライナーから発生した摩耗粉

表 3 CLPE+E(3w Aging)および MPC 処理 CLPE+E(3w Aging)ライナーから発生した摩耗粉の個数、面積および体積

	3w Aging, 100 万回	
	CLPE+E	MPC 処理 CLPE+E
摩耗粉個数 (個/ml)	1336	785
面積 ($\mu\text{m}^2/\text{ml}$)	39.2	10.0
体積 ($\mu\text{m}^3/\text{ml}$)	12.4	1.4

次に、32 mmφCoCr 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 33 に示す。

CLPE+E(3w Aging)の粒径分布は、MPC 処理 CLPE+E(3w Aging)と比べて広く、粒径 3 μm までの摩耗粉が存在した。しかし、MPC 処理 CLPE+E(3w Aging)の場合には、粒径は小さく、1.6 μm までの摩耗粉が存在していることがわかった。

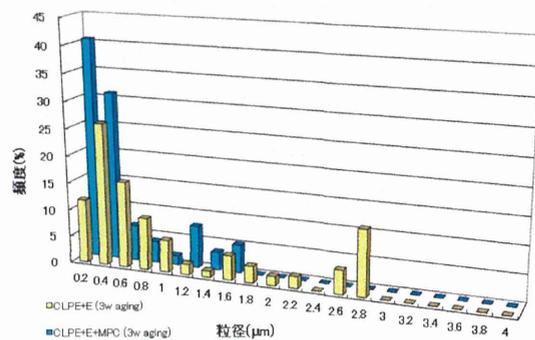


図 33. 32 mmφCoCr 骨頭と組み合わせた種々のライナーから発生した摩耗粉の粒径分布

(■CLPE+E(3w Aging), ■MPC 処理 CLPE+E(3w Aging))

次にアスペクト比に関して、CLPE+E(3w Aging)および MPC 処理 CLPE+E(3w Aging)の場合も、ほぼ同等の分布を示し、アスペクト比が 3 で極大をとり、その後アスペクト比が増加するに従い、割合が減少する傾向を示した (図 34)。

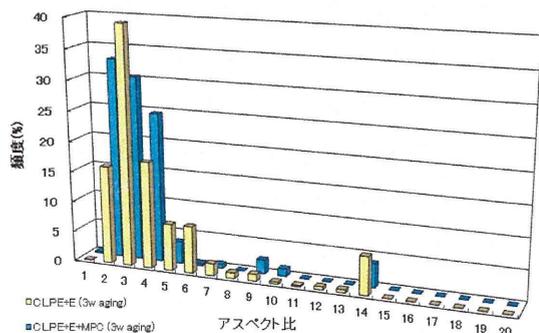


図 34. 32 mmφCoCr 骨頭と組み合わせた種々のライナーから発生した摩耗粉のアスペクト比分布 (■CLPE+E(3w Aging), ■MPC 処理 CLPE+E(3w Aging))

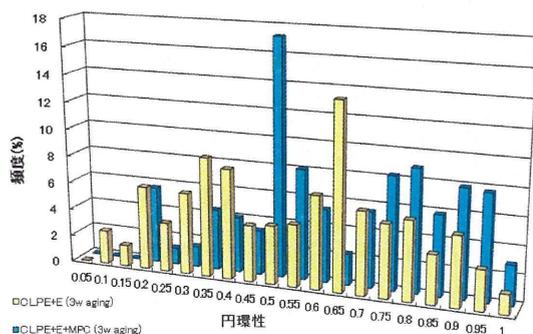


図 35. 32 mmφCoCr 骨頭と組み合わせた種々のライナーから発生した摩耗粉の円環性分布 (■CLPE+E(3w Aging), ■MPC 処理 CLPE+E(3w Aging))

次に円環性に関して、CLPE+E(3w Aging)の場合、0.1~1 までの範囲に分布しており、繊維状から円状までの摩耗粉が存在していることが定量的に明らかになった(図 35)。MPC 処理

CLPE+E(3w Aging)の場合には、0.2~1 付近の広い範囲に分布していたが、CLPE+E(3w Aging)よりも繊維状のものが少なく、円状のものが多傾向を示した。

D. 考察

ビタミン E を添加した CLPE ライナーに MPC ポリマー処理を行うと、劇的な摩耗粉産生の抑制効果が持続することが明らかとなった。また、摩耗試験後の摺動面性状に大きな改善が見られ、LSM 観察の結果より、MPC 処理 CLPE ライナーおよびビタミン E 添加 CLPE ライナーの摺動部にマシンマークが残存していることから、摩耗の著しい低減が示唆された。さらに、組み合わせた Co-Cr 骨頭への攻撃性も認められないことが確認された。これは撥水性のビタミン E を添加した 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。

MPC 処理およびビタミン E 添加は、安定性と耐摩耗性に優れ、弛み、脱臼・破損という合併症を抑制する「革新的な人工股関節」を創出する基盤技術として期待される。

E. 結論

10~15 年分の歩行負荷をかけたシミュレーター試験において、CLPE ライナーへのビタミン E 添加および MPC