

超高分子量ポリエチレンに充てんされた炭素系ナノ材料の機能に及ぼす 生体模擬環境の影響

Effect of biological simulated environment on the function of carbon-based nanomaterials
filled in ultra-high molecular weight polyethylene

九州大・工（学）*緒方 寛人 （学）新盛 弘法 （正）森田 健敬

ルレオ工科大学（非）Julian Somberg （非）Nazanin Emami 九州大・工（正）澤江 義則

Hiroto Ogata*, Hironori Shinmori*, Takehiro Morita*

Julian Somberg**, Nazanin Emami**, Yoshinori Sawae*

*Kyushu University, ** Lulea University of Technology, Sweden

1. 緒言

現在広く用いられている人工股関節は、主として超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）製の臼蓋カップと金属製の骨頭で摺動部を構成している。しかし、UHMWPE の摩耗粉由来の疾患により、術後 15~20 年ほどで再置換のリスクが急増する。そのリスクを減らすために、UHMWPE の耐摩耗性の更なる向上が求められる。樹脂材料の性能を向上させる手段の 1 つとして材料の複合化が挙げられ、母材に充てん材を添加することで種々の特性が向上した複合材を生成することができる。我々はこの複合化に着目し、UHMWPE に多層カーボンナノチューブ (CNT), ナノダイヤモンド (ND), グラフェンオキサイド (GO) といった炭素系ナノ材料を充てんした UHMWPE 複合材を研究対象とした。本研究では UHMWPE 複合材の摩耗特性を擬似生体環境下および精製水中にて評価し、複合材の摩耗メカニズムを解明するとともに、潤滑状態が摩耗に及ぼす影響を調査することを目的としている。

2. 試験方法

2.1 実験装置

UHMWPE 複合材の摩耗評価に多方向滑りピンオンプレート摩耗試験機を用いた。この試験機ではプレート試験片をモータで動かし、ピン試験片と摺動させる。試験機の特徴は、プレート試験片が旋回運動を行うことで、ピン試験片の表面に対する滑り速度ベクトルの方向が常に変化する点である。これにより接触面でのポリエチレン分子鎖の配向を防ぎ、複雑な動きをする実際の関節摺動部と同程度の摩耗量が測定できる⁽¹⁾。

2.2 試験片・潤滑液

ピン試験片には UHMWPE (GUR1020), UHMWPE+CNT (CNT 複合材), UHMWPE+ND, (ND 複合材), UHMWPE+GO (GO 複合材) の 4 種類を用いた。試験片寸法は 4×4×15 mm であり、充てん率はそれぞれ 1 wt% (CNT), 0.7 wt% (ND), 0.5 wt% (GO) である。プレート試験片には CoCrMo 合金製の円盤（内径 15mm, 外径 40mm）を用いた。試験前に研磨紙、ラップ盤でディスク表面の研磨を行い、平均粗さ 1 μm 以下に仕上げた。試験潤滑液には希釈ウシ血清 (30 %vol) と精製水を用いた。希釈ウシ血清は ASTM 規格に基づいて選定しており、関節液の擬似的な再現に用いた。

2.3 実験手順・条件

試験前の準備として超音波洗浄機を用いて試験片、試験器具の洗浄を行い、十分に乾燥させたのちに電子天秤にて重量測定を行った。計量は試験片 1 本につき 5 回行い、中央値とその前後の値の 3 値の平均をデータとして取り扱った。計量後、前述の摩耗試験機にて摩耗試験を行った。試験は 5km+5km に分割して行い、ピン試験片については 5km ごとに洗浄、計量を繰り返した。試験中のピン試験片の吸水量を考慮するため、各試験片、潤滑液の組み合わせごとに潤滑液に浸すだけのピンを別途用意した。摩耗試験後の重量変化値と試験片密度から比摩耗量(wear rate) を算出し、この値を比較用の試験データとした。また、実験条件である面圧、滑り速度は生体環境を参考にし、実験は室温で実施した。

2.4 観察

10km の試験後、ピン表面の画像と三次元形状をレーザー顕微鏡により取得した。また試験後のディスク表面の付着物、およびピン表面の化学組成を確認するため、試験片の表面に対してラマン分光分析を行った。

3. 実験結果

3.1 摩耗試験結果

Figure.1 に 10 km 試験後の比摩耗量の平均値と標準誤差を示す。サンプル数は、精製水中が 4, 牛血清中が 3 である。血清溶液中では全般に比摩耗量が増加したが、充てん材による摩耗低減効果が確認でき、中でも CNT 複合材は最も低い比摩耗量を示した。特徴的な結果を示したのは GO 複合材である。GO 複合材は精製水中では最も摩耗が少ないが、一方で血清溶液中では摩耗が大幅に増加することが分かった。

3.2 表面観察結果

レーザー顕微鏡でのピン表面観察結果を Figure.2, 3 に示す。Figure.2 が精製水、Figure.3 が血清溶液中での試験後の画像である。全体の中で、精製水中で試験を行った GO 複合材の表面が最も凹凸が小さく、マシンマークが埋没したように白く覆われた状態が観察された。GO 複合材以外の材料表面についても、血清溶液中と比較すると精製水中の試験後の方が白く覆われたような状態が観察された。血清溶液中試験後のピンにおいては、CNT 複合材に加工時のマシンマークの残存と思われる凹凸がよく見られ、一方で GO 複合材、UHMWPE はよく削れたような表面が観察された。

3.3 ラマン分光分析結果

精製水中試験後の試験片表面の特徴的な箇所について、ラマン分光分析を行った。CNT, GO 複合材のピン表面について、表面状態に関わらず充てん材のピークは局所的にしか見られなかった。そのため充てん材のピークからは有意な差は確認できず、現在は全体的なピーク形状の差異から材料ごとの表面の特徴を分析中である。また、ND 複合材からは充てん材のピークがほとんど検出されなかった。

4. 考察

4.1 ウシ血清溶液中での比摩耗量の増加

H.Shinmori らの研究によれば、生体高分子を含む溶液中の UHMWPE の摩耗はタンパク質の変性、凝着、はく離による凝着摩耗が主流となることが示されている⁽²⁾。従って血清溶液中試験における比摩耗量の増加は摩耗形態の変化に起因するものと考える。

4.2 充てん材や潤滑液の違いによる比摩耗量の差

GO 複合材は、潤滑液の違いによる表面状態の差が顕著に表れており、精製水中では均されたように最も凹凸が小さくなつた一方で、血清溶液中では削れたような表面状態が観察された。この結果から、GO は材料表面に作用し、接触面での潤滑状態を改善する効果を有すると考えられ、そのためタンパク質が表面に吸着し凝着摩耗が支配的となる血清溶液中では摩耗低減効果が小さかったものと考えられる。GO の摩耗低減効果については、複合材の表面分析を通して現在分析を進めている。また CNT 複合材は、血清溶液中での比摩耗量が最も小さかった。A.V.Makimkin らの研究によれば、CNT が PE の変形帯を固定してクラックの形成、成長を妨げ、材料強度を高めることができている⁽³⁾。よって、CNT は母材の強化材としての役割を果たし、凝着摩耗への耐性を高めたものと考えられる。ND について、Hari らの研究では、ポリマー表面の ND がナノスケールのボールベアリングとして機能し摩擦、摩耗を低減させることができている⁽⁴⁾。本実験においても ND が表面で荷重を支え、摩耗を抑制したものと考える。

5. 結言

CNT は UHMWPE 母材の強化材としてはたらく可能性が高く、タンパク質による凝着摩耗が主流とされる擬似生体環境下において優位な摩耗低減効果を示すことが確認された。GO は母材の表面に作用して潤滑性能を向上させる可能性が高く、精製水中では最も摩耗を低減した一方で、表面に吸着したタンパク質の影響が顕著となる血清溶液中では摩耗低減効果が薄かった。ND は CNT, GO と比較すると摩耗の低減における優位性は見られないが、複合材表面において一定の摩耗低減効果を発揮すると考えられる。

文献

- 1) Yoshinori Sawae, "Wear of UHMWPE for joint Prosthesis" *Handbook of Polymer Tribology*, (2018), pp.81-109
- 2) Hironori Shinmori et al "Effect of Synovial Fluid Constituents on Friction between UHMWPE and CoCrMo", *Tribology Online*, Vol.15, No.4(2020), pp.283-292.
- 3) A. V. Makimkin et al "Ultra high molecular weight polyethylene reinforced with multi-walled carbon nanotubes: Fabrication method and properties", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.536, Supplement1(2012), pp.S538-S540.
- 4) Hari Shankar Vadivel et al "Tribological behaviour of carbon filled hybrid UHMWPE composites in water", *Tribology International*, vol.124(2018), pp.169-177.

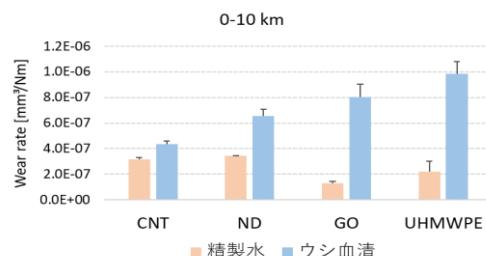


Figure.1 The comparison of wear rate of each condition

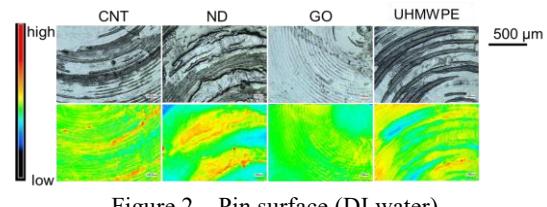


Figure.2 Pin surface (DI water)

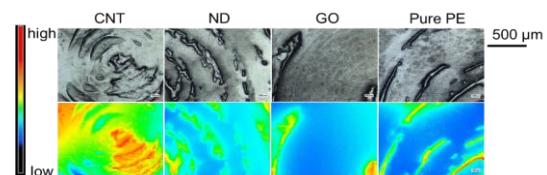


Figure.3 Pin surface (30 %vol fetal bovine serum)