

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「炭素繊維強化プラスチック製人工股関節の
高品質成形加工システムの開発」

研究開発成果等報告書

平成22年 5月

委託者 中部経済産業局

委託先 財団法人岐阜県研究開発財団

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

本研究は、以下に示す2項目の研究、すなわち「品質保証システムの研究」と、「表面処理法の研究」により構成される。

ア. 品質保証システムの研究

①研究の目的

本研究は、以下の3項目の研究を実施して、炭素繊維強化プラスチック製人工股関節の品質保証システムを確立することを目的とする。

- a. 成形による劣化の無い、PEEK樹脂強化炭素繊維複合材料を開発する。
- b. ITを駆使して自動化された新しい製造工程を設定する。
- c. 品質に関するデータを取得する。

②研究の内容

- a. 成形による劣化の無い、PEEK樹脂強化炭素繊維複合材料の開発
エポキシ樹脂サイジングを除去してPEEK樹脂と適合する表面処理方法を開発する。
- b. ITを駆使した自動製造工程の設定。
CATIAによる三次元設計された外形形状から、積層パターンを自動設計して、自動裁断したのち、積層硬化するシステムを構築する。
- c. 品質確認のため、寸法測定機能付きX線マイクロCT検査装置を導入する。
- d. ステムを試作して、静強度試験を実施し、管理基準を設定する。

イ. 表面処理法の研究

①研究の目的

本研究は、HA処理と大気圧プラズマ処理を組み合わせ、人工股関節に使用されているPEEK樹脂の表面処理法を確立することを目的とする。

② 研究の内容

- a. プラスティング処理条件を検討する
- b. プラズマ処理の研究
ステム表面に骨芽細胞を安定成長させるには、ヒドロキシアパタイト（以下HAと略記）層をしっかりと付着させる必要がある。それには、PEEK材

の表面を改質して、可溶性磷酸三カルシウム（以下 α -TCP略記）と親和性の良い特定の官能基を高密度で付加することと、表面活性度の長期持続性を確実にする必要がある。具体的には、以下の研究を実施する。

- ・ 特定の官能基（COOH基等）の付加
- ・ 官能基密度の増加
- ・ 表面活性度の長期的持続性

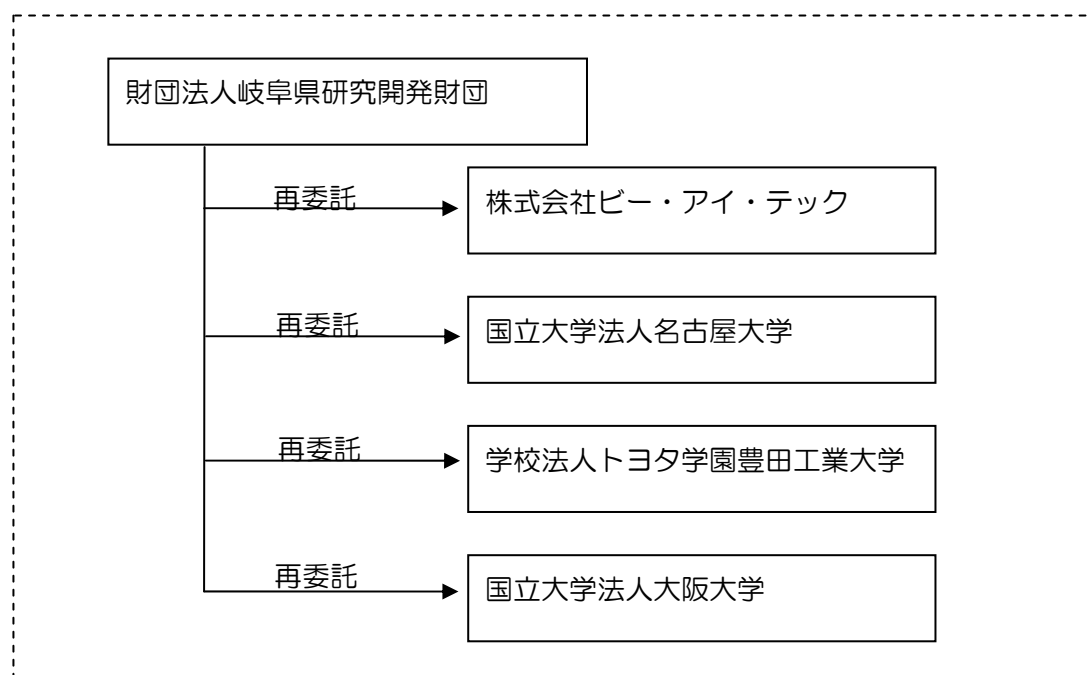
c. HA処理の研究

表面から内部に向かって傾斜構造を持つ、HAの層を形成するため、PEEKの表面にHAを処理し、その上に α -TCPを被覆する。その後、水溶液処理を行い表面の α -TCPをHAに相転移させる。

d. 兎の動物実験による生体適合性の評価

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1) 研究組織（全体）

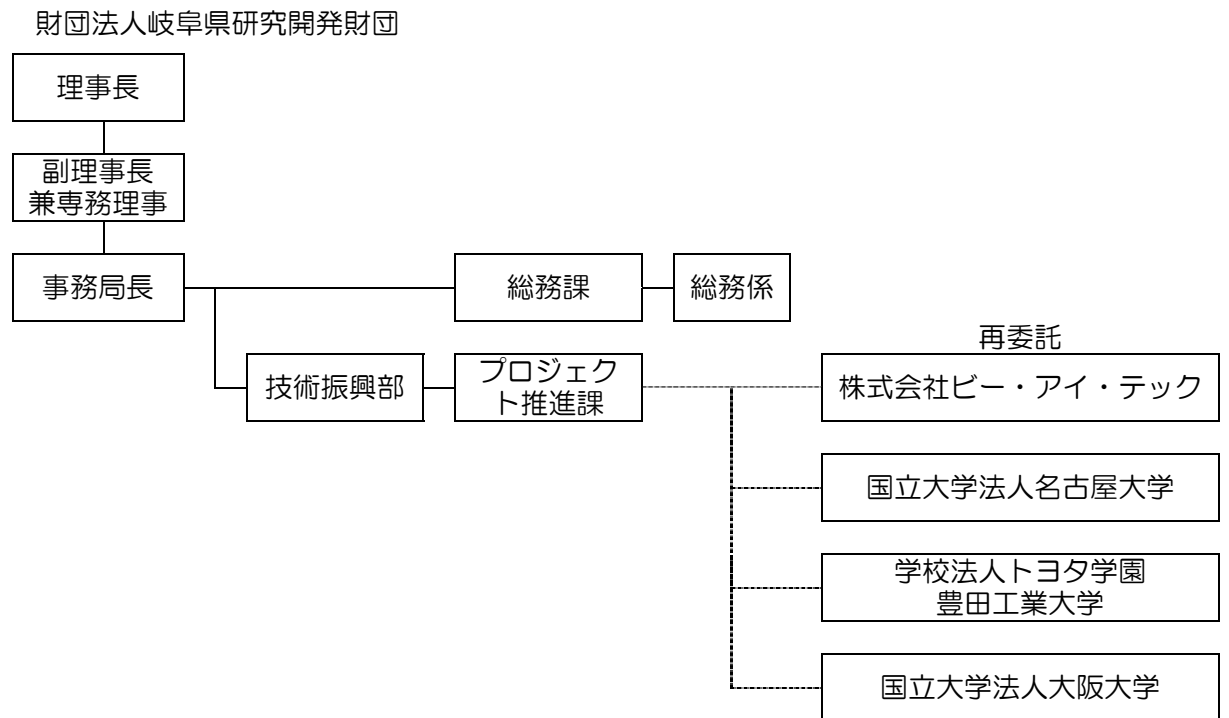


総括研究代表者（PL）
株式会社ビー・アイ・テック
代表取締役社長 板東舜一

副総括研究代表者（SL）
国立大学法人大阪大学
医学系研究科教授 菅野伸彦

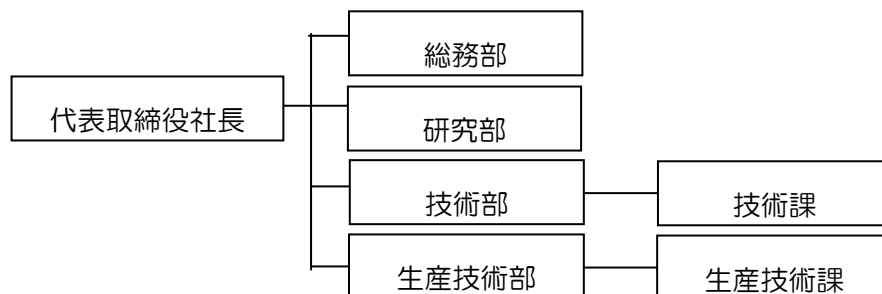
2) 管理体制

①事業管理者

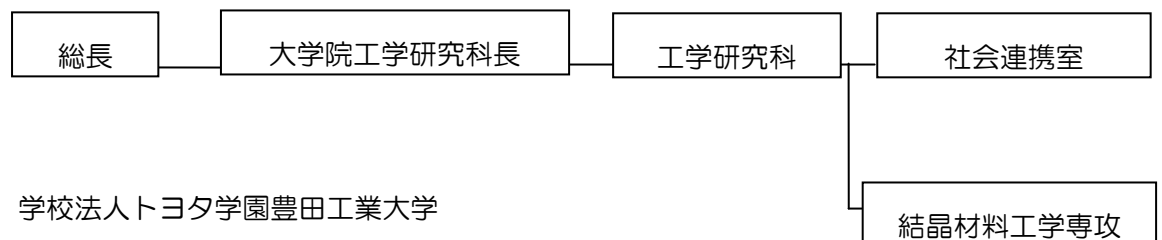


②（再委託先）

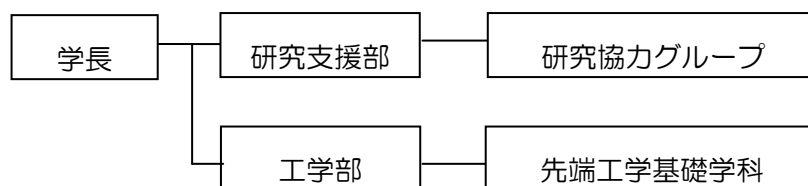
株式会社ビー・アイ・テック



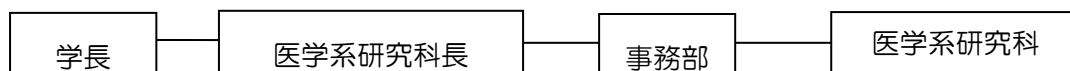
国立大学法人名古屋大学



学校法人トヨタ学園豊田工業大学



国立大学法人大阪大学



(2) 管理員及び研究員氏名

【事業管理者】 財団法人岐阜県研究開発財団

①管理員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
堀部 哲	技術振興部長兼技術振興課長	③ H21.12.21～H22.3.31
曾賀野 健一	プロジェクト推進課技術主査	③ H21.12.21～H22.3.31
傍島 章	技術振興部長兼技術振興課長	③ H22.4.1～H22.5.31
神山 真一	プロジェクト推進課技術主査	③ H22.4.1～H22.5.31

【再委託先】 研究員

株式会社ビー・アイ・テック

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
板東 舜一	代表取締役社長	①-1,2,3,4、②-1,2
内田 隆志	研究部長	②-1,2
大川 宏久	技術部長	①-1,2,3,4
日比野 茂	生産技術部生産技術課長	①-1,3
木佐貫 児島	技術部技術課長	①-2,3
板東 明寛	技術部技術課係長	②-1,2
林 弘司	生産技術部生産技術課研究員	①-1
伊吹 英昭	技術顧問	①-1

国立大学法人名古屋大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
大槻 主税	工学研究科教授	②-4
金 日龍	工学研究科助教	②-4

学校法人トヨタ学園豊田工業大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
原 民夫	工学部先端工学基礎学科教授	②-2,3
大嶋 伸明	工学部先端工学基礎学科PD研究員	②-2,3

国立大学法人大阪大学

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
菅野 伸彦	医学系研究科教授	①-4、②-4

(実施内容)

- ①-1 成形による劣化の無い、P E E K樹脂強化炭素繊維複合材料の開発
- ①-2 I Tを駆使した自動製造工程の設計
- ①-3 試作ステムの内部欠陥及び外形形状の調査
- ①-4 試作ステムによる強度試験及び品質管理基準の設定
- ②-1 プラスティング処理条件の検討
- ②-2 プラズマ処理により、P E E K樹脂の表面を活性化させて、官能基を付与する方法の開発
- ②-3 プラズマ処理と同時に、表面にコーティングを行い、活性面を保護することにより処理の効果を長期に保存する方法の開発
- ②-4 不活性なP E E K樹脂の表面に、50 μ m以上の厚さを持つHA層を付着させる方法の開発
- ③ プロジェクトの管理・運営

1-3 成果概要

本研究は、以下に示す2項目の研究、すなわち「品質保証システムの研究」と、「表面処理法の研究」により構成される。

1-3-1. 品質保証システムの研究

①研究の目的

本研究は、以下の3項目の研究を実施して、炭素繊維強化プラスチック製人工股関節の品質保証システムを確立することを目的とする。

- a. 成形による劣化の無い、P E E K樹脂強化炭素繊維複合材料を開発する。
- b. I T技術を駆使して自動化された新しい製造工程を設定する。
- c. 品質の安定に関するデータ取得して、ばらつき特性を定量化する。

②研究の内容と成果概要

- a. 成形による劣化の無い、P E E K樹脂強化炭素繊維複合材料の開発
エポキシ樹脂サイジングを除去してP E E K樹脂と適合する表面処理方法を開発することについては、熱処理によるサイジング除去法を選定した。
- b. I T技術を駆使した自動製造工程の設定。

C A T I Aによる三次元設計された外形形状から、積層パターンを自動設計

して、自動裁断したのち、積層硬化するシステムを構築する技術を完成した。

この方法により、大きな積層コストの削減と品質の向上が実現できた。

- c. 品質確認のため、寸法測定機能付きX線マイクロCT検査装置を導入し検査した結果、この検査装置の精度が非常に優れていることを確認した。また、成形した供試体の検査を実施した結果、良好な内部品質が実現できたことを確認した。

- d. ステムを試作して、静強度試験を実施した。

ステムの静強度試験を実施した結果、破壊強度値は解析予測値と同等またはそれ以上であった。

また、解析予測値と歪測定値は非常によく合致したことから、構造解析技術の妥当性を検証することができた。

この結果により、管理基準を設定することが出来た。

1-3-2. 表面処理法の研究

①研究の目的

本研究は、HA処理と大気圧プラズマ処理を組み合わせ、人工股関節に使用されているPEEK樹脂の表面処理法を確立することを目的とする。

② 研究の内容

- a. プラスティング処理条件を検討し、条件を設定した。

- b. プラズマ処理の研究

- (1)ロングブルーム型大気圧窒素プラズマジェットをPEEK材に照射すると親
- (2)大気圧プラズマジェットによる表面改質を行ってもPEEK材の表面状態の変化は認められない。
- (3)ロングブルーム型大気圧窒素プラズマジェットをPEEK材に照射すると窒素原子が導入される。
- (4)従来型大気圧プラズマジェットを用いる場合には、動作ガスが窒素でも空気でも同様な表面改質が起こる。
- (5)プラズマジェットによって官能基が付与されたPEEKの親水性向上効果は2ヶ月以上持続する。これはPEEK材特有の特性であると考えられる。
- (6)付与された窒素および酸素、あるいは両方の官能基に依存せず処理効果は持続する。

c. HA 処理の研究

不活性な PEEK-CF 樹脂の表面に強固にヒドロキシアパタイトの層を 50 マイクロメートル以上の厚みで成膜する製造法を開発した。

基本方針は、PEEK-CF 複合体の表面にヒドロキシアパタイトの粒子を埋め込んだ後に、ブラスティングし、この材料の表面に、さらにプラズマ処理（豊田工業大学担当）を行う。その後に、リン酸カルシウム微粉末を含むスラリー溶液に浸漬して、リン酸カルシウムをディップコートする。その後に水蒸気、水溶液もしくは水熱条件による処理を施行する。それにより、HA の被覆層を作ることである。PEEK-CF 複合体表面に HA を埋め込んだ材料の製造を試みたところ、断面観察から、カルシウムが約 30 μm 程度の厚みで表層に集まっている構造が得られた。ただし、この層は PEEK と HA の複合構造を持っていると予測された。骨との結合は HA が発現する機能であるため、表層はすべてが HA で構成されることが必要となる。そこで、さらに表層を HA の厚い膜で覆う方法を開発した。その結果、表層が全て HA から成り、約 200 μm の厚みを持つ HA 層の形成が可能となった。

d. 兎の動物実験による引き抜き強度評価

(1) 第 1 次試験

研究開始時点の表面処理方法により処理したものを研究成果の評価基準とする。

(2) 第 2 次試験

研究終了時点において設定された上記 HA 処理方法により実施した。この結果、既存の人工関節において臨床で成功している金属ステムの表面処理方法（チタンをブラスティングしたもの、チタンをブラスティングして HA を付着させたもの）と比較し、十分臨床で通用するような強度を得ることが証明された。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

①事業管理者

財団法人岐阜県研究開発財団

プロジェクト推進課 神山真一

Tel ; 058-379-2212 Fax ; 058-379-2215

E-mail ; skouyama@gikenzai.or.jp

②研究実施者

ア. 株式会社ビー・アイ・テック

代表取締役社長 板東舜一

Tel ; 058-370-1536 Fax ; 058-370-1536

E-mail ; bandohbitec@aol.com

イ. 国立大学法人名古屋大学

大学院工学研究科教授 大槻主税

Tel : 052-789-3343 Fax : 052-789-3182

E-mail ohtsuki@apchem.nagoya-u.ac.jp

ウ. 学校法人トヨタ学園豊田工業大学

工学部先端工学基礎学科教授 原 民夫

Tel : 052-809-1835 Fax : 052-809-1838

E-mail hara@toyota-ti.ac.jp

エ. 国立大学法人大阪大学

大学院医学系研究科寄附講座教授 菅野伸彦

Tel : 06-6879-3271 Fax : 06-6879-3272

Email: n-sugano@umin.net

第2章 本論

2-1 品質保証システムの研究

2-1-1 成形による劣化の無い、P E E K樹脂強化炭素繊維複合材料の開発

炭素繊維は、一般に表面保護のため、エポキシ樹脂によるサイジングが施されている。このエポキシ樹脂サイジングは、医療認可されているP E E K樹脂には適合しないため、P E E K樹脂を含浸した複合材料を製作することは困難であった。

このため、サイジングを熱処理により除去して、P E E K樹脂に適合する表面処理技術を開発した。

2-1-2 I T技術を駆使した自動製造工程の設計

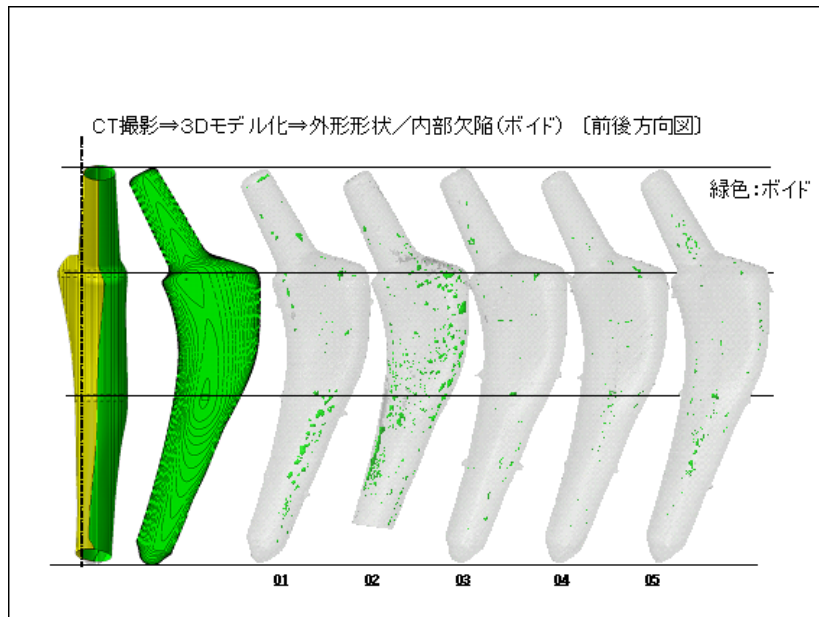
I T技術を活用したステムの自動製造工程を確立する。

ステムの外形形状はC A T I Aを活用して三次元設計を行うが、設計された形状データに応じた複合材料シートの積層パターンを自動設計するとともに、設計データを自動裁断機に導入して複合材料シートを自動的に裁断するシステムを構築した。一方、ステムの成型型については、設計された3次元形状データに基づいてレーザー造型機により自動的に製作するシステムを構築した。-1で開発した複合材シートを成型型に積層した後、オートクレープで加熱加圧することにより、5本のステムを試作した。

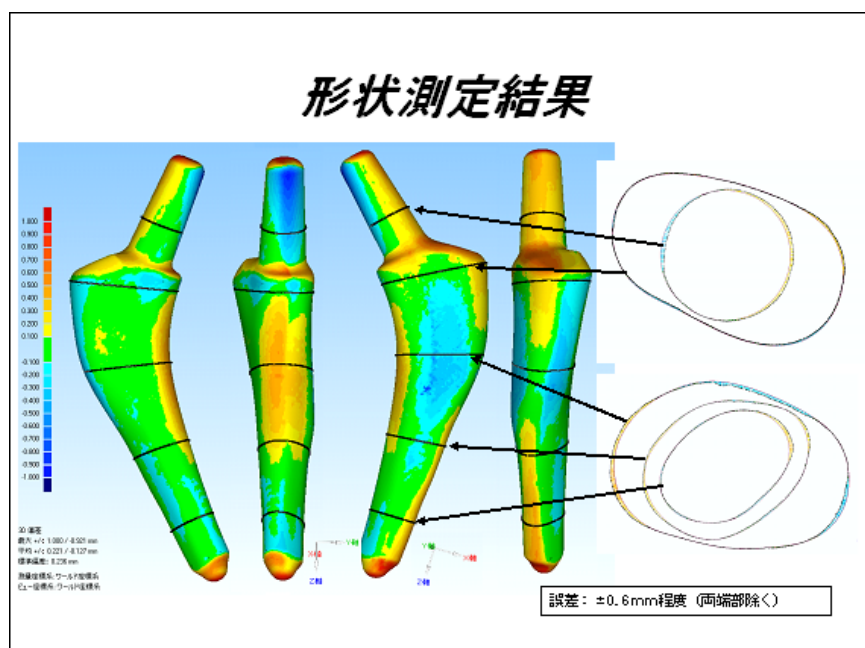


2-1-3 試作ステムの内部欠陥及び外形形状の調査

試作ステムについて継続して観察を実施した結果、下図のように、内部欠陥の量は試作回数を経るにつれて減少した。



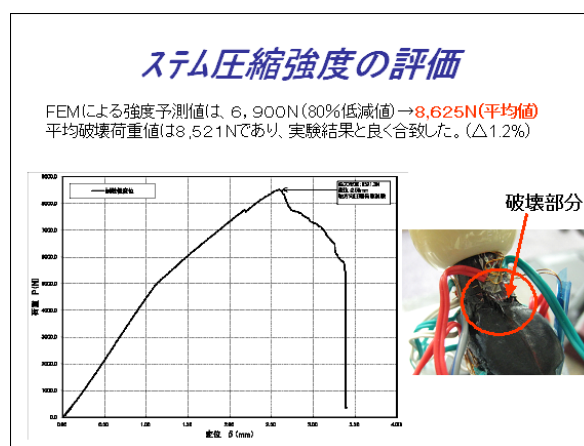
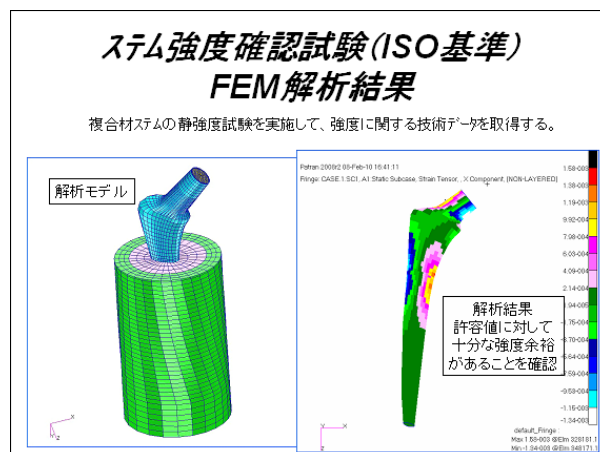
ステムは、寸法計測の基準となる面が無い場合、寸法誤差はCADデータと比較して解析的に求めることが必要である。そこで、X線CT装置を用いて試作したステムの内部断面をX軸、Y軸、Z軸について観測することにより内部欠陥の3D画像を取得し、2-2で得られたステムの三次元設計データと比較することにより、基準寸法との誤差を調査した。この結果、精度は0.1mm程度まで測定することができた。



2-1-4 試作ステムによる強度試験及び品質管理基準の設定

試作されたステムについては、あらかじめ構造解析プログラムを用いて強度を解析するが、本試験で得られたデータと解析予測値とを比較することにより、解析方法の妥当性を検証した。

試作されたステムについて、ISO7206に規定される強度基準に従って、静強度試験を実施した。静強度試験は、軸方向圧縮荷重試験及びねじり荷重試験を行った。所定の荷重を上限として静的に負荷を加え、荷重と歪のデータを取得した、所定の荷重で破壊しなかったため、最終破壊するまで負荷を加え、強度を確認した。



試験結果を表1に示す。この結果によれば、振り負荷条件では予測値によく合致しているが、圧縮負荷では予測値を20%上回る結果であった。

表1 静強度予測値(解析値)と試験値

	予測値[N]	試験値[N]	誤差[%]
圧縮負荷	6900	8500	23.2
振り負荷	5400	5300	-1.9

2-2 表面処理法の研究

2-2-1 ブラスティング処理条件の検討

PEEK樹脂の表面に埋め込んだHA結晶を、サンドブラスティングにより析出させる。ブラスティングの条件と、析出状況の顕微鏡観察結果から、60#のグリッドで処理することが適切な処理条件であることが判明した。

また、HA処理との関係については、2-2-3項に示す。

2-2-2 プラズマ処理により、PEEK樹脂の表面を活性化させて、官能基を付与する方法の開発

ア.ロングブルームプラズマジェットによる表面改質

大気圧プラズマジェットのノズルから噴出するプラズマの長さは通常 2.5 cm程度である。しかし、窒素プラズマジェットを空气中へ噴出させるのではなく、窒素雰囲気中に噴出させるとプラズマジェットブルームは約20 cmまで長くなる。この場合、表面改質効果も20 cm程度まで可能になる。酸素プラズマを酸素雰囲気中へ噴出させる場合もプラズマジェットブルームを長くすることができるが、窒素プラズマの場合ほど長くはならない。図1に長いプラズマジェットブルームを用いて5秒間 PEEK 材の表面改質を行った例を示す。横軸はジェットノズル先端と試料の間の距離、縦軸は PEEK 材表面の水滴の接触角を示す。

窒素プラズマの場合には、未処理の場合では115度であった接触角がノズル先端から125 mm先まで 20 度まで改質されている。一方、酸素プラズマの場合には、距離25 mmまでは20度まで表面改質されているが、50 mmでは水の接触角は90度近くまで高まり、表面改質の効果は急減している。

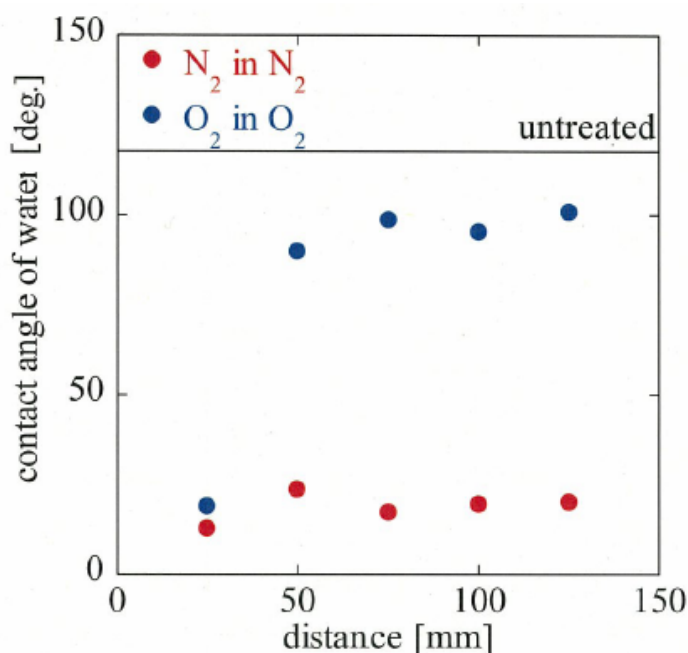


図1 ロングブルーム大気圧プラズマジェットによるPEEK材の表面改質

イ. X線光電子分光法（XPS）による表面分析

図2にロングブルーム窒素プラズマを用いて表面処理した PEEK 材表面の分析結果を示す。PEEK 材はジェットノズルから13cm離れた位置におき、照射時間を15秒とした。ワイドスキャンのデータから、明確な窒素に信号($N1s$)が確認されることから窒素原子がPEEK 材表面に導入されたことがわかる。また、286eV 付近の幅の広いピークが新たに出現していることから、C-N 結合が発生していると考えられる。

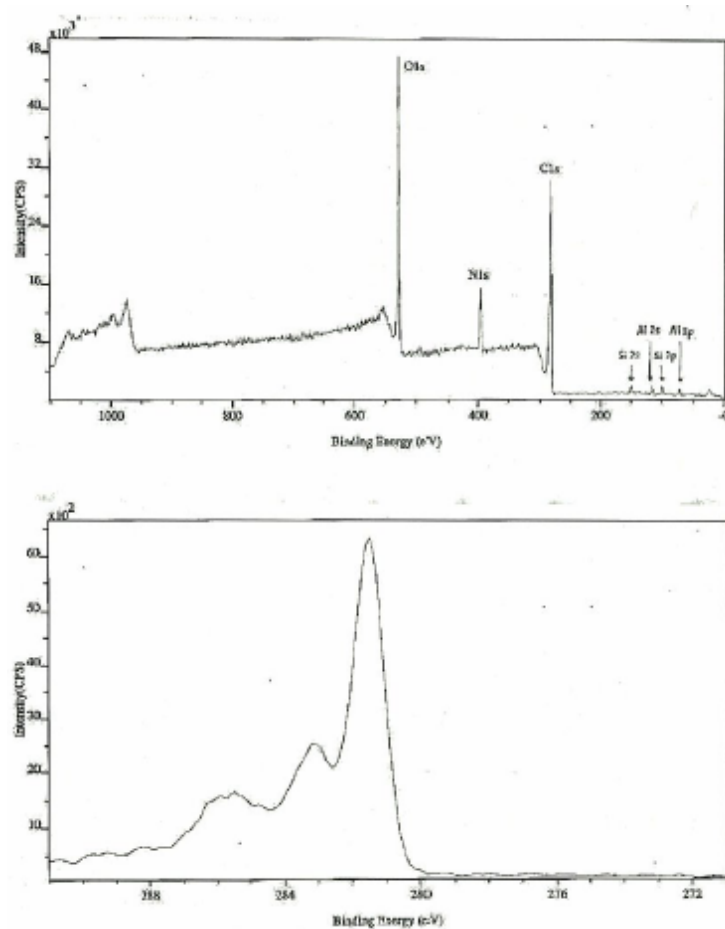


図2 ロングブルーム窒素プラズマにより処理した PEEK 材表面の分析結果

ウ. プラズマコーティングの寿命

親水性改善の効果は、処理試料をデシケータに保存することで1週間変わらないという結果が得られている。このことから、本年度のテーマとしていた表面コーティングによって活性面を保護することで、処理効果の延長を狙う必要がなくなった。そこで、今年度の研究テーマとして、より長期的な処理効果持続性を調査した。準備した試料の処理条件を表1にまとめる。

表1 処理条件一覧

処理名	動作ガス	雰囲気	ノズル-試料間距離 [cm]	処理時間 [sec]	処理回数 [回]
未処理					
ノーマルノズル	N ₂	大気	1	0.1	2

これらの試料を処理後、2ヶ月間大気中にて保存し、接触角の測定を行った。液滴を試料表面に滴下した写真と接触角を以下に示す。接触角が小さいほうが、表面が活性である。

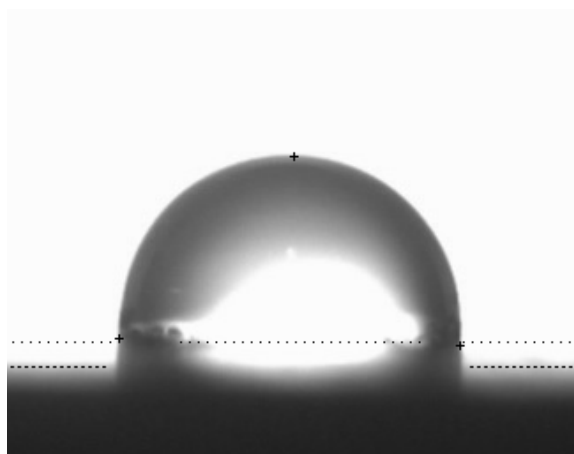


図3：未処理試料（接触角：94.5°）



図4：ノーマルノズル（接触角：25.3°）

以上の結果から、動作ガスに空気をを用いた窒素プラズマを大気中に噴射した「ノーマルノズル」では、接触角が低く、活性な状態を維持している。

2-2-3 不活性なPEEK樹脂の表面に、50 μm 以上の厚さを持つHA層を付着させる方法の開発

ア. 研究内容

不活性な PEEK-CF 樹脂の表面に強固にヒドロキシアパタイトの層を 50 マイクロメートル以上の厚みで成膜する製造法を開発する。図5に、本研究開発が目指す PEEK-CF ステムの概念図を示した。本製品を得るための具体的な製造法として、PEEK-CF 複合体の表面にヒドロキシアパタイトの粒子を埋め込んだ後に、ブラッシングする。この材料の表面を、さらにプラズマ処理（豊田工業大学担当）を施行する。その後に、リン酸カルシウム微粉末を含むスラリー溶液に浸漬して、リン酸カルシウムをディップコートする。その後に水蒸気、水溶液もしくは水熱条件による処理を施行する。それにより、HA の被覆層を作る。さらに基板と被覆する HA 膜の接着性を向上するために、基板表面へのプラズマ処理や傾斜構造を持つ材料の製造法も開発する。

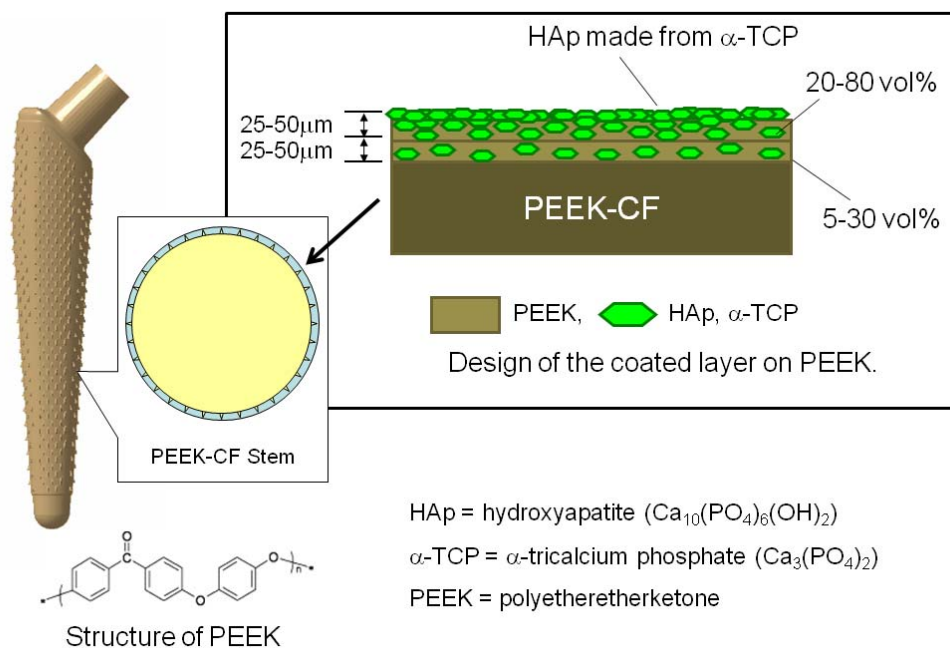


図5 ヒドロキシアパタイトを被覆した PEEK-CF 複合体ステムの概念図

イ. HA の埋め込み技術

PEEK 樹脂の表面に、水溶液法や水熱処理法でリン酸カルシウムを形成させるための下地となる PEEK-CF 複合体表面に水酸アパタイトの埋め込み技術を開発した。

表2に示す6種の埋め込み状態を観察した。その結果を、図6に示す。 プラスティング処理した後に表面に白斑が見られ、ヒドロキシアパタイトの胆持が示唆される。使用する粉末をHAP200を焼成後粉碎した試料を第一候補材料とした。この候補材料で、PEEK-CF 複合体表面に HA を埋め込んだ材料の表面と断面の形態とカルシウムの分布を図7に示す。表面ではカルシウムが均一に分布しており、断面観察から、カルシウムが約 30 μm 程度の厚みで表層に集まっていることが確かめられた。

表2 PEEK-CF 複合体表面への埋め込みを試験したヒドロキシアパタイト

No ta tio n	Sample name	Lot. No	Avera ge of particl e size ($\cdot$ m)	Crysta llinity	Memo
A	HAP-100 焼成・粉碎		9.3	-	-
B	HAP-100 1000 $\cdot$ C 粗砕	09081 O_13	92.6	Hig h	1000 $\cdot$ C 3h
C	HAP-100 粗砕	09081 O_03	81.9	Lo w	100 mesh
D	HAP-200	09081 O_02	8.5	Hig h	-
E	HAP-200 1000 $\cdot$ C	09081 O_12	16.9	Hig h	1000 $\cdot$ C 3h
F	HAP-200 粉碎	09081 O_01	3.5	Hig h	Aggre gation

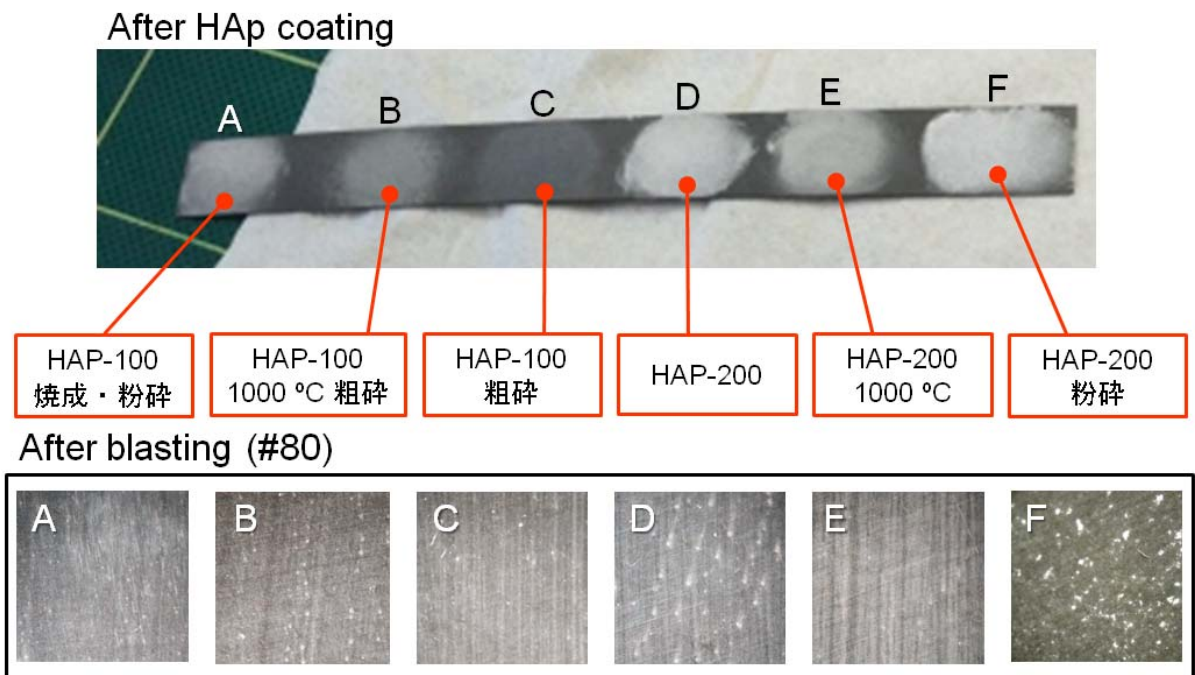
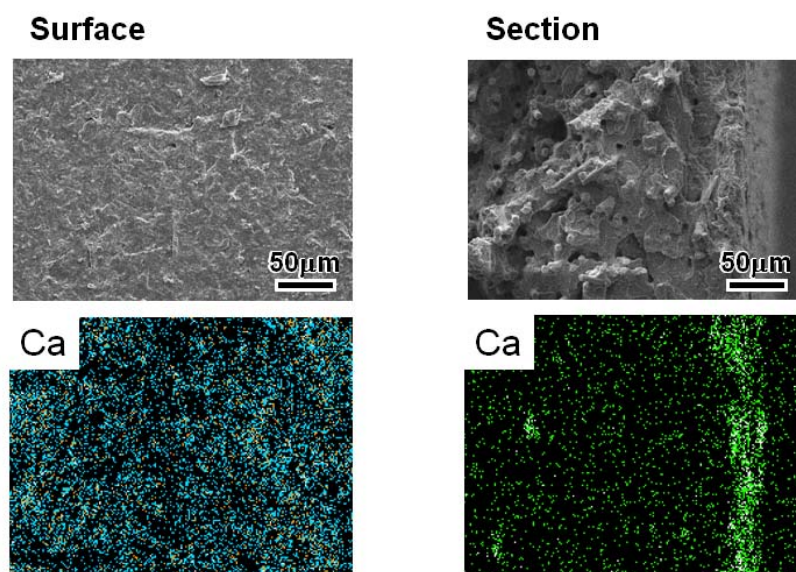


図6 コーティングした直後の表面状態（上）と加熱処理と Blasting(#80)を行った試料表面の観察結果（下）



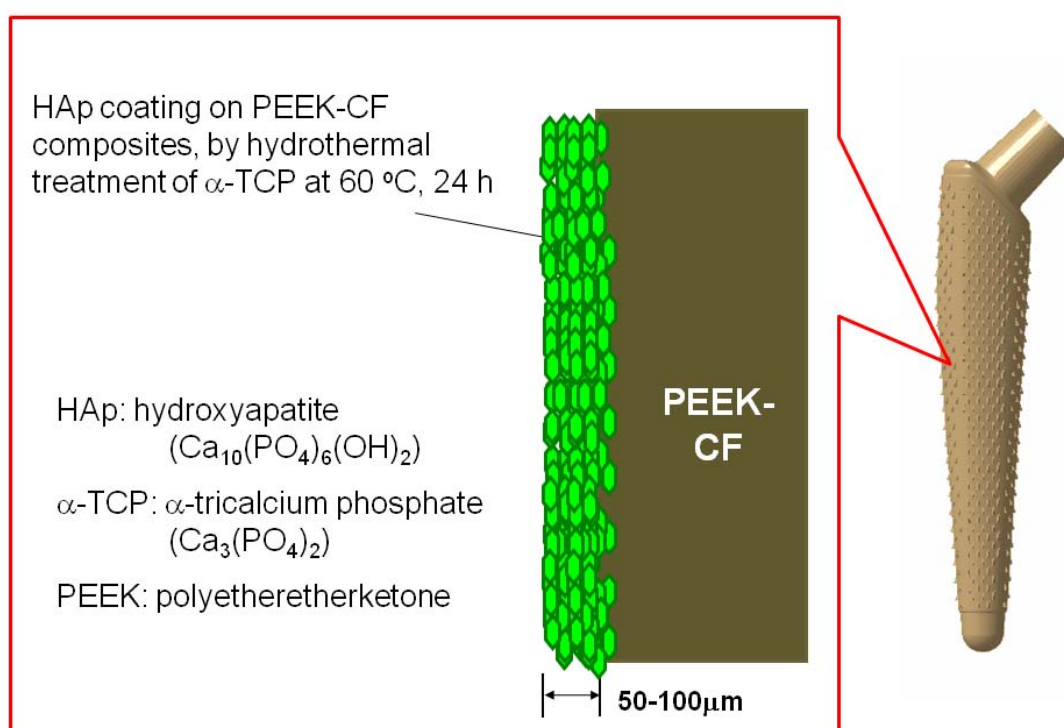
SEM photographs and EDS results of the HAp layer on PEEK-CF composite.

図7 HA 粒子を埋め込んだ PEEK-CF 複合体の表面（左）および断面（右）の観察結果。SEM 画像（上）および EDS によるカルシウム分布（下）。

2-2-4 α -TCPを経由したHAのコーティング技術の研究

ア.基礎技術

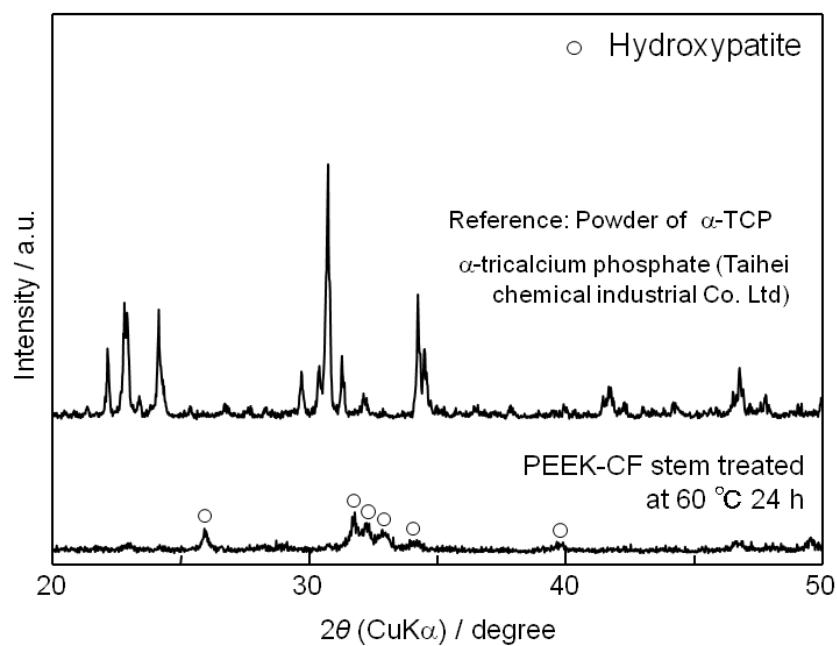
上述の条件で、被覆した表面のHA層は約 $30\mu\text{m}$ であった。この層はPEEKとHAの複合構造を持っていると予測される。骨との結合はHAが発現する機能であるため、表層はすべてがHAで構成されることが必要となる。そこで、さらに表層をHAの厚い膜で覆う方法の開発が必要と言える。本研究で検討した結果、 α -TCPを被覆後、 60°C で24時間水蒸気に暴露する方法が有効であるとの結論を得た。そのモデル図を図8に示す。



Coating of Hydroxyapatite (HAp) on PEEK.

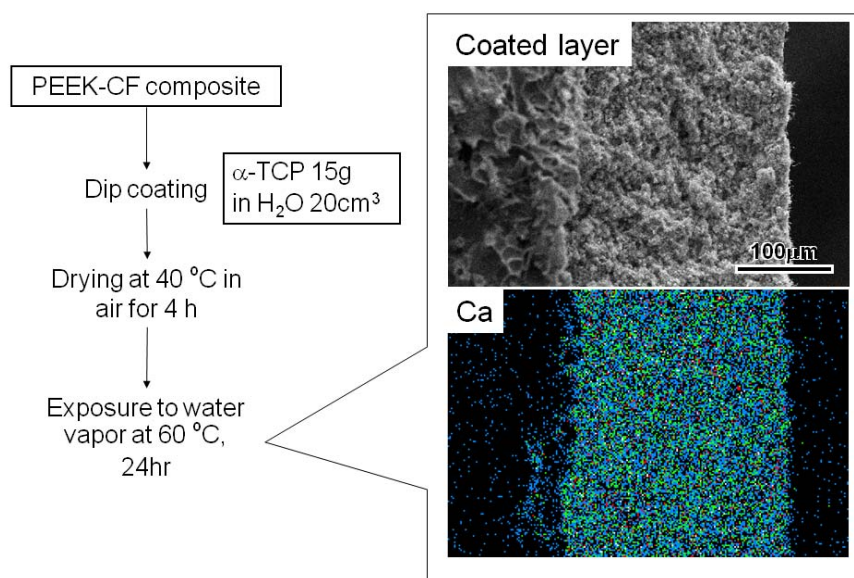
図8 ステム材料表面へのヒドロキシアパタイトの形成のイメージ

PEEK-CF 複合体への α -TCP粉末のコーティングをディップコート法により行った。コーティングを行うに先立ち、同試料表面については、豊田工業大学にて N_2 プラスズマ処理を施した。ディップコーティングで α -TCPを担持した試料を乾燥した後に、室温から 200°C までの温度の容器内で、水蒸気もしくは水で処理した。図9には、 60°C で生成したHAのX線回折図を示す約 $200\mu\text{m}$ のHA層の形成が可能となった。



X-ray diffraction patterns of the surface of the treated PEEK-CF stem.

図9 60℃で α -TCPから転化したHAのX線回折図



Coating of calcium phosphate layer on PEEK-CF stem.

図10 α -TCPの転化で生成したHAの厚膜。約200 μ mの層が観察される。

2-2-5 . 兎の動物実験による生体適合性の評価

ア. 目的

骨との固着力、インプラントと HA 界面の接着力を再現性よく評価する方法として、ウサギ大腿骨に円筒形材料を埋入し、6 週後に引き抜き試験を行う方法を採用している。

そこで、前述の HA 付着方法において、CFR/PEEK と骨との接着力を評価すべく、ウサギ大腿骨に CFR/PEEK に HA を付着させた円筒形材料を埋入し評価した。

イ. 方法】

a.. 第 1 次試験

研究開始時点における表面処理方法により処理したものを今後の評価基準とするため、初期の条件により処理した供試体で試験実施した。

直径 3mm 長さ 6.5mm の円筒形の CFR/PEEK 供試体を 6 種類それぞれ 10 個ずつ準備した。供試体は①PEEK 樹脂に HA を埋め込んだ後ブラスト処理で HA を露出させた後、N₂ プラズマ照射 + α TCP を付着の処理を 1 回行い、60 度で熱処理したもの（供試体 1）、②PEEK 樹脂に HA を埋め込んだ後ブラスト処理で HA を露出させた後、N₂ プラズマ照射 + α TCP を付着の処理を 1 回行い、160 度で熱処理したもの（供試体 2）、③CFR/PEEK に N₂ プラズマ照射 + α TCP を付着の処理を 1 回行い、160 度で熱処理したもの（供試体 3）とした。

b.. 第 2 次試験

上記表面処理（ブラッシング、プラズマ処理、HA 処理）の研究終了時点における総合的表面処理方法により処理した効果を確認するため、実施した。①CFR/PEEK に N₂ プラズマ照射 + α TCP を付着の処理を 1 回行い、100 度で熱処理したもの（供試体 4）、②CFR/PEEK に N₂ プラズマ照射 + α TCP を付着の処理を 3 回行い、100 度で熱処理したもの（供試体 5）、③PEEK 樹脂に HA を埋め込んだ後ブラスト処理で HA を露出させた後、N₂ プラズマ照射 + α TCP を付着の処理を 1 回行い、100 度で熱処理したもの（供試体 6）である。

上記、第 1 次試験と第 2 次試験のコントロール（基準供試体）として、チタンの表面平滑なもの（TiSmooth）、チタンの表面平滑なものに HA を付着させたもの（TiSmooth+HA）、既存の人工関節の処理方法であるチタンにブラスト処理したもの（TiBlast）および同様に既存の人工関節の処理方法であるチタンにブラスト処理した後 HA を付着させたもの（TiBlast+HA）を使用した。

ウ. 実験動物

3～3.5 kgのオスの日本白色ウサギを準備した。

エ. 埋植方法

ウサギに全身麻酔をかけた後、両側の大腿の外側に 2cm の切開を加え、大腿骨の骨幹部を露出させる、大腿骨骨幹部の骨皮質に垂直に上記の供試体を 2 つずつ両側で合計 4 つ挿入した。

オ. 引き抜き試験

6週間後に検体を取り出し、ホルマリン固定とした。1mm/分の変位制御のもと引き抜き試験を行い、骨と供試体との間の接着が剥れる際の強度（N）を測定した。個体差の影響を少なくするために、撮影した CT から計測した接触面積で引き抜き強度を除することにより、単位面積当たりの強度（MPa）を測定した。

表3 CFR/PEEK 供試体

	工程	供試体1	供試体2	供試体3	供試体4	供試体5	供試体6
1	PEEK内HA結晶埋込	あり			なし		あり
2	HA露出ブラスト処理						
3	プラズマ処理	N2プラズマ処理あり					
4	α -TCP塗布	α -TCP水溶液を表面に塗布					
5	3,4の処理回数	1回				3回	1回
6	熱処理	60℃	160℃	160℃	100℃	100℃	100℃
							

表4 コントロールの Ti 供試体

TiSmooth	TiSmooth+HA	TiBlast	TiBlast+HA
			

力. 結果

i 引き抜き試験

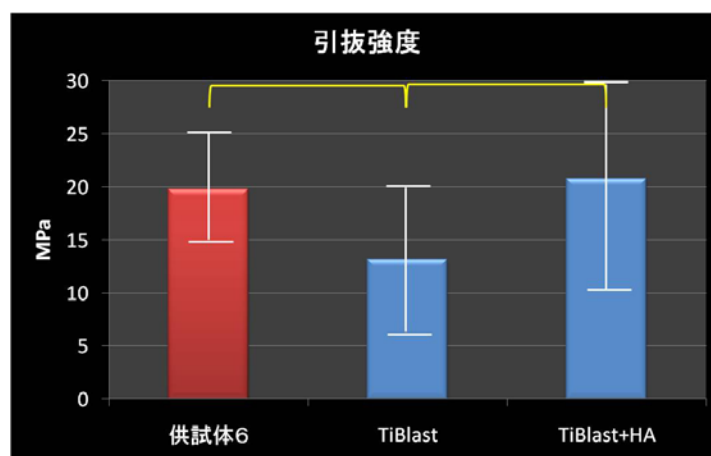


図1 2 供試体6、TiBlast、TiBlast+HA の引抜試験強度結果（黄色は群間で有意差あり）

一般的にインプラントの生体親和性が同等であれば、最終的な骨との接着強度は同じであり、HA を付着することで早期の骨誘導効果が期待できるといわれている。今回最も高い強度が得られた供試体6を、すでに臨床で成功している人工関節処理方法である TiBlast と比較した際に有意に引抜強度が高く、また、同様にすでに臨床で成功している人工関節処理方法である TiBlast+HA と比較して同等な結果が得られており、供試体3の方法で HA を付着することで、HA の早期骨誘導の効果、HA とインプラントの間の接着強度に関して臨床で成功しているチタンと比べ同等な結果が示された。今後臨床へ応用していくにあたり、大きな成果があげられた。

最終章 全体総括

ア.全体の研究開発成果

① 品質保証システムの研究については、以下の 3 項目の研究を実施して、炭素繊維強化プラスチック製人工股関節の品質保証システムを確立することを目的とし研究を実施した結果、以下の成果を得ることができた。

- a. エポキシ樹脂サイジングを除去して PEEK 樹脂と適合する表面処理方法を開発することについては、熱処理によるサイジング除去法を選定した。
- b. CATIA による三次元設計された外形形状から、積層パターンを自動設計して、自動裁断したのち、積層硬化するシステムを構築する技術を完成した。この方法により、大きな積層コストの削減と品質の向上が実現できた。
- c. 品質確認のため、寸法測定機能付き X 線マイクロ CT 検査装置を導入し試作品を検査した結果、この検査装置の精度が非常に優れていることを確認した。また、成形した供試体の検査を実施した結果、良好な内部品質が実現できた。
- d. 静強度試験を実施した結果、破壊強度値は解析予測値と同等またはそれ以上であった。また、解析予測値と歪測定値は非常によく合致したことから、解析の妥当性を検証することができた。この結果により、管理基準を設定することが出来た。

② HA 処理と大気圧プラズマ処理を組み合わせ、人工股関節に使用されている PEEK 樹脂の表面処理法を確立するための研究を実施した結果、PEEK-CF 人工関節で、従来では達成し得なかった強固な結合を達成できた。これは、表面処理技術を新たに導入した成果である。

- a. プラスティング処理条件を設定した。
- b. プラズマ処理の研究
 - (1) 破壊靱性試験を実施して、プラズマ処理と接着強度の関係を明確し、条件を設定した。
 - (2) 大気圧プラズマジェットを PEEK-CF 複合材料表面に照射することによって、官能基が付与されることを明らかにした。また、付与される官能基の種類を、プラズマジェットの動作ガスおよび処理物の雰囲気ガスによって選択することを可能とした。

c. HA 処理の研究

PEEK-CF 複合材料に対して、HA の層を $50\mu\text{m}$ 以上の厚さで形成し、骨伝導性を与える処理法として、HA 結晶を複合材料表面に埋め込んだ後、 α -TCP を表面に塗布した後、熱水処理により HA 化する方法を確立した。

d. 兎の動物実験による生体適合性の評価

炭素繊維強化 PEEK 樹脂表面処理方法の効果を確認するため、ウサギの引抜試験を実施した。この結果、既存の金属製人工関節において臨床で成功している表面処理方法と比較し、十分臨床で通用するような強度を得ることが確認できた。

イ. 研究開発後の課題

兎の引き抜き試験の結果、上記処理方法による結果が非常に良好であった。しかし、それぞれの工程における最良の条件については、今回の結果からは確定に至れず、未知なままである。さらに、今回の処理のように、作業工程の多さや、作業の煩雑さは、実際に臨床で使用されるようになった際にインプラントを生産するうえでは非現実的な部分もあり、出来る限り単純で、煩雑でない工程での処理方法の確立が望まれる。今後、再現性、それぞれの工程における最良の条件の確立、単純化について研究を進めていく必要がある。

ウ. 研究開発後の事業化展開

炭素繊維強化 PEEK 樹脂人口股関節の開発の大きな課題であった、製造品質の改良と表面処理方法の設定という2大項目については、良好な成果をあげることができた。この成果はステムに採用可能であり、直ちに実用化段階に移れるが、ベアリングについては、球面の研磨加工という課題が残されている。これらの課題が解決されれば、臨床治験や製造販売に向けて、前臨床治験を実施する段階に入ることができる。