

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	大久保 康
論文題目	Evaluation of the Structural and Tribological Performance of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Blended with Vitamin E (ビタミン E を混合した超高分子量ポリエチレンの構造的およびトライボロジ- 的特性の評価)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、人工関節用生体材料の一つである超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の成形前にビタミン E (dl-α-tocopherol) を混合することで構造と物性に与える影響を、分子構造変化およびトライボロジー特性の観点から評価し、その臨床的意味を論じた結果をまとめたものであって、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、人工膝関節用 UHMWPE の疲労破壊、摩耗および摩耗粉に惹起される骨溶解などの問題、ビタミン E 混合 UHMWPE の開発経緯、従来の UHMWPE と比較したビタミン E 混合 UHMWPE の特長、等が要約されている。</p> <p>第2章は、変形に伴う UHMWPE の構造変化を、X線回折、顕微ラマン分光および画像相関法を用いた表面の面積歪み観測等により解析している。具体的には、約 30% の引張変形に伴う構造変化を X線回折法により解析したところ、ビタミン E 混合は引張変形に伴う UHMWPE の斜方晶系の結晶化を抑制しており、また同じく、顕微ラマン分光観測結果より、ビタミン E 混合は引張変形に伴う結晶化又は分子鎖の配向性を上昇させる可能性が示唆されている。さらに、ビタミン E 混合 UHMWPE の引張変形後の面積ひずみ分布を画像相関法により評価したところ、無添加 UHMWPE と比較し面積ひずみが負値 (面積が縮小) を示す領域が増加する傾向を示した。面積ひずみが負値を示す領域では非晶領域に非配向的に存在する分子鎖が引張変形により結晶化もしくは配向した可能性が考えられる。これらの結果を総合して、ビタミン E 混合が引張変形に伴う非晶質領域の分子鎖の配向性を上昇させる可能性を考察している。</p> <p>第3章では、摩擦・摩耗の初期現象を調べるために、ISO class 5 に相当するクリーン環境中で摩擦による移着量を測定する Pin-on-Disk 型摩擦試験機を作成している。摩耗粉が検出されない 5,000 サイクルまでの純水中における摩擦試験を行い、Co-28Cr-6Mo 合金表面上に残された UHMWPE の光学顕微鏡像の輝度分布から客観的な基準を設定し、画像解析を用いての初期移着膜形成量を測定している。その結果、UHMWPE の Co-28Cr-6Mo 合金表面上への初期移着膜形成量は荷重とともに増加し、ビタミン E 混合により初期移着膜形成量は有意に減少することが確認された。</p> <p>第4章では、UHMWPE の初期移着膜形成量がビタミン E 混合により減少した原因として、ビタミン E 混合 UHMWPE 内部に存在するビタミン E が圧縮荷重により表面へ浸出する可能性を検討している。具体的には、3 MPa もしくは 30 MPa の圧縮荷重負荷前後におけるエタノール洗浄液中へのビタミン E 溶出量差を 320 ± 5 nm の蛍光分析により推定している。その結果、圧縮荷重により UHMWPE 表面近傍へのビタミン E の移動が確認され、その推定浸出量は荷重量依存的に増加した。また、無添加 UHMWPE 表面にビタミン E を塗布した試料を用いて移着試験を行ったところ、ビタミン E を塗布していない無添加 UHMWPE と比較し初期移着膜形成量が有意に減少した。これらのことから、圧縮荷重によりビタミン E が UHMWPE 内部から表面に浸出する可能性と、UHMWPE 表面に存在するビタミン E が Co-28Cr-6Mo 合金との直接的な接触を抑制する可能性を示唆している。</p>			

第5章では、UHMWPEとCo-28Cr-6Mo合金間の動摩擦力を血清潤滑液中において評価している。その結果、UHMWPEのCo-28Cr-6Mo合金表面上における摩擦係数は、接触圧 = 3 MPaの実験条件下ではビタミンE混合の影響は確認されなかったが、接触圧 = 30 MPaの実験条件下では、ビタミンE混合により、摺動初期においては比較的安定した低値を、摺動距離 5 m以上では約15%の高値を示した。また、無添加UHMWPE表面にビタミンEを塗布した試料を用いて、30 MPaの実験条件下において摩擦試験を行ったところ、ビタミンE混合UHMWPEの摩擦挙動と類似の特徴を示した。本章における結果と、第4章における結果を総合して、高接触圧に伴うUHMWPE表面へのビタミンEの浸出がUHMWPE-金属表面およびUHMWPE-潤滑剤の相互作用に影響を与える可能性を考察している。

第6章では、ビタミンEを混合したUHMWPEの摩耗粉とともに培養した human mononuclear cell が、ルースニング（関節のゆるみ）の原因と考えられている炎症性サイトカインをほとんど産生しない、という寺村らの報告に対する原因模索の一環として、ビタミンEを混合したUHMWPE表面への血清タンパク質、特に γ グロブリンおよびアルブミンの吸着量を評価している。その結果、ビタミンEの混合によって γ グロブリンの吸着量には有意な変化が無く、アルブミン吸着量は有意に減少していた。さらに、 γ グロブリンとアルブミンが混在した溶液を用いて、UHMWPE表面に対する γ グロブリンの吸着量を評価したが、ビタミンE混合によるアルブミン吸着量の変化は、UHMWPE表面に対する γ グロブリンの吸着には影響を及ぼさなかった。また、 ζ 電位、表面粗さ、接触角の有意な差は両者間に認められていない。

第7章はこれらのまとめであり、UHMWPEにビタミンEを混合することによって生じる分子構造およびトライボロジー特性の変化を検証的に模索した結果を総合的に考察している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、人工関節用生体材料の一つである超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) の成形前にビタミン E (dl- α -tocopherol) を混合することで構造と物性に与える影響を、分子構造変化およびトライボロジー特性の観点から評価し、その臨床的意味を論じた結果をまとめたものであって、得られた主な成果は次のとおりである。

1. X線回折測定により、UHMWPE へのビタミン E 混合は、引張変形に伴う UHMWPE の結晶化を抑制し、また同じく、顕微ラマン分光測定結果より、ビタミン E 混合は引張変形に伴う結晶化又は分子鎖の配向性を上昇させる結果を得ている。これらの結果を総合して、ビタミン E 混合が引張変形に伴う非晶質領域の分子鎖の配向性を上昇させる可能性を考察している。
2. 摩擦・摩耗の初期現象を調べるために、ISO class 5 に相当するクリーン環境中で摩擦による移着量を測定する Pin-on-Disk 型摩擦試験機を作成している。摩耗粉が検出されない 5,000 サイクルまでの純水中における摩擦試験にて、UHMWPE の Co-28Cr-6Mo 合金表面上への初期移着膜形成量を測定し、ビタミン E 混合により初期移着膜形成量が有意に減少する事実を報告している。
3. UHMWPE への圧縮荷重負荷前後において表面をエタノール洗浄し、その洗浄液中へのビタミン E 溶出量差を測定した。その結果、ビタミン E 混合 UHMWPE では圧縮荷重によって表面近傍にビタミン E が移動していることが確認された。
4. 血清潤滑液中における摩擦試験の結果、UHMWPE の Co-28Cr-6Mo 合金表面上における摩擦係数は、接触圧 = 3 MPa の実験条件下ではビタミン E 混合の影響を受けないが、接触圧 = 30 MPa の実験条件下では、ビタミン E 混合により、摺動初期においては比較的安定した低値を、また摺動距離 5 m 以上では約 15% の高値を示した。また、UHMWPE 表面へのビタミン E の塗布により移着膜形成量および摩擦特性がビタミン E 混合 UHMWPE における結果と類似の傾向を示している。これらの結果を総合して、高接触圧に伴う UHMWPE 表面へのビタミン E の浸出が UHMWPE-金属表面および UHMWPE-潤滑剤の相互作用に影響を与える可能性を考察している。

本論文は、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)にビタミン E を混合することによって生じる分子構造およびトライボロジー特性の変化を検証的かつ総合的に考察しており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 6 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。