

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：56302

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14019

研究課題名（和文）熱延伸3Dプリンティングによる生体用高分子材料の強化および骨類似機能化

研究課題名（英文）Development of high strength and bone-like bio-function biopolymer by heat stretching 3D printing

研究代表者

福田 英次（Fukuda, Hidetsugu）

弓削商船高等専門学校・電子機械工学科・講師

研究者番号：30536553

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：熱溶融積層方式の3Dプリンタのヒートノズルを400℃程度まで加熱できるように改良し、造形条件の検討をすることで、生体材料の一種であるポリエーテルエーテルケトンの造形体を作製することに成功した。造形条件のひとつであるヒートノズルの走査速度を変化させることで、ポリエーテルエーテルケトンの造形体の機械的強度に差異が認められた。示差走査熱量測定の結果、造形条件によって結晶化度および結晶の配向性が異なることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、造形条件によって、生体材料の一種であるポリエーテルエーテルケトン造形体の結晶の配向性や結晶化度を制御できることおよびそれを利用してポリエーテルエーテルケトン造形体の機械的性質を制御できる可能性を示唆している。生体骨は、個々形状が異なり、機械的性質は異方性であるため、3Dプリンタの得意とする形状コントロールと結晶の配向性を制御できる材質コントロールを同時にできることは社会的意義が大きい。

研究成果の概要（英文）：After improving the heat nozzle of the 3D printer of the Fused Deposition Modeling method, the modeling conditions were examined. Using an improved Fused Deposition Modeling 3D printer, we succeeded in producing a model of polyetheretherketone, which is one of the biomaterials. There is a difference in the mechanical properties, crystallinity and crystal orientation of polyetheretherketone depending on the scanning speed of the heat nozzle, which is one of the modeling conditions.

研究分野：生体材料

キーワード：生体用材料 ポリエーテルエーテルケトン 3Dプリンタ

1. 研究開始当初の背景

現在、我が国では毎年10万人を超える患者が、疾病や外傷により運動機能が破綻した関節を、人工関節に置き換える手術を受けており、高齢者の増加とともにその数は増加の一途にある。既存の人工関節の多くは強度と靱性の観点より主として金属材料が用いられている(塙隆夫: 生体用金属材料概論, 2012)。しかし、金属材料がもたらす弊害もいくつか存在する。

- 骨と金属材料の弾性率差に起因する応力遮蔽による骨溶解・骨質劣化
- 生体内での腐食による毒性と強度低下
- 金属アレルギー
- MRI(磁気共鳴画像)検査での画像の乱れ(アーチファクト)および人工関節(金属)の発熱

今後、人工関節への置換手術を受ける患者数が増加することが予想されている中、これらの課題を解決することは急務である。

金属材料が抱える問題を解決する材料のひとつに、高分子材料の一種であるポリエーテルエーテルケトン(以降、PEEKと記述する)がある。PEEKは、スーパーエンジニアリングプラスチックのひとつで、金属材料に代わる次世代の生体材料として注目されており、既に手術器具や脊椎用の医療デバイスでは使用されている。しかし、金属材料と比較すると強度が低いため、高い負荷のかかる人工関節での適用にはほとんど至っていない(表1)。

表1 生体用金属材料と生体用高分子材料の特徴

	強度 (引張応力)	骨と弾性率差 (骨: 5-20 GPa)	腐食	アレルギー	MRI検査	人工関節と しての実績
生体用金属材料 (SUS, Ti, Co-Cr)	○ (600-1200 MPa)	× (110-210 GPa)	△	× (金属アレルギー)	× (アーチファクト、発熱)	○
生体用高分子材料 (PEEK)	× (70-100 MPa)	○ (5 GPa)	○	○	○	×

そこで、本研究では、生体用高分子材料を人工関節に適用可能な強度に強化することを目的とする。具体的には、生体用高分子材料を熔融状態にした後、素早く、薄く引き伸ばしながら積層することで立体造形体を得るという熱延伸3Dプリンティングという手法を確立することで実現を目指す。本手法は、①造形時に分子鎖を伸ばし引き揃え、分子の共有結合の強さをうまく引き出すことに加えて、②骨のもつ力学的異方性組織を付与することができ、さらに、③患者個々の骨格形状に適合したカスタムメイド人工関節の造形を容易できるという特徴を有している。

2. 研究の目的

本研究では、生体材料の一種であるPEEKを高い負荷のかかる人工関節においても適用可能な強度に強化することを目的とする。

高分子材料の理論強度は金属材料に匹敵すると言われているが、市場に流通している高分子材料の強度は理論値よりもはるかに低く、理論強度の1割にも満たない値で利用されている。高分子材料の強度低下の原因には、従来の成形方法では分子鎖が十分に伸び切っておらず、また、十分に引き揃えられていないため、応力が一部分に集中し、その結果、分子鎖の共有結合が有効に作用していない。あるいは、十分に結晶化しておらず、強度の低い非晶部から簡単に破壊してしまう。などの理由が挙げられる(武市ら: 材料システム学, 1997)。

結晶性高分子材料の強化方法のひとつに、熔融状態の結晶性高分子材料を延伸(熱延伸)することで、分子鎖を伸ばし引き揃え、分子の共有結合の強さをうまく引き出す強化方法がある(Becht et al.: Polym. Sci., B, 1968)。その他の強化方法としては、結晶化度を高め、強度の低い非結晶部を減少させる方法や異種材料をブレンドし、そのモルフォロジーを制御することにより、単独の高分子材料では得られない物性を得る方法などがある。

本研究では、主として熱延伸による強化を試みる。もちろん、結晶化度の制御や異種材料のブレンドも視野に入れ、PEEKの強化に向けて多方面から検討を行う。主とするPEEKの熱延伸には、次世代の加工方法として注目されている熱熔融積層方式の3Dプリンターを活用する。

熱熔融積層方式の3Dプリンターは、ヒーターなどの熱源で溶かされた造形材料(熱可塑性樹脂)を、ノズルから押し出して造形テーブルへ堆積させ、積層することで立体造形物を得る装置であり、複雑な形状の立体モデルを手軽に造れるとして注目を集めている。要するに、熱熔融積層方式の3Dプリンターは、「形状コントロール」を得意とする装置である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 3Dプリンタの改良

3Dプリンタは、熱溶解積層方式のNF-700D (NIPPO) を用いた。3Dプリンタの出発材料を溶解するためのヒートノズルの適用可能な温度は200℃前後であるが、PEEKの融点が340℃付近であるため、ヒートノズルの適用可能な温度を400℃程度にするための改良を行った。

#### (2) 造形条件の検討

改良した3Dプリンタを用いて直径約1.75 mmのPEEKフィラメントを出発材料とした場合の造形条件の検討を行った。検討した造形条件は、ヒートノズル温度、積層ピッチ、走査速度である。ヒートノズル温度は、出発材料を溶解するためにノズルを加熱する温度である。積層ピッチは、造形物の層を積み上げる間隔である。走査速度は、ヒートノズルを走査する速度である。

#### (3) PEEK造形体の機械的性質

種々の走査速度で作製したPEEK造形体に対して、容量50 kNの万能材料試験機 (Model13369, Instron) を用いて、室温大気中で、クロスヘッド速度1 mm/minにて引張試験を行った。試験機のロードセルから最大荷重を測定し最大引張強さを求めた。

#### (4) PEEK造形体の結晶化度および結晶の配向性

種々の走査速度で作製したPEEK造形体の結晶化度および結晶の配向性を調査するために示差走査熱量測定 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) (Thermo plus Evo DSC8230, Rigaku) を窒素雰囲気下で10℃/minにて400℃まで行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 3Dプリンタの改良

熱溶解積層方式のNF-700D (NIPPO) に400℃程度加熱可能なヒートノズルを取り付け、400℃まで加熱できることおよび設定温度に安定して保持できることを確認した。

#### (2) 造形条件の検討

ヒートノズル温度は、360℃から400℃付近の温度で造形可能であった。積層ピッチは、0.1, 0.15, 0.2, 0.3 mmで検討した結果、0.15, 0.2 および0.3 mmで比較的安定した形状の造形体が得られた。ヒートノズル温度を400℃、積層ピッチを0.15 mmと一定として、走査速度を5, 10, 20, 40, 80 mm/sとした場合、5, 10, 20, 40 mm/sの条件で、比較的安定した形状の造形体が得られた。80 mm/sでは、比較的安定した形状の造形体が得られたが、積層間の接合が他の条件と比較して弱い。

#### (3) PEEK造形体の機械的性質

図1に、ヒートノズル温度400℃および積層ピッチ0.15 mm、走査パターンは引張試験片の長手方向と平行になるように設定し、走査速度5, 10, 20, 40, 80 mm/sの条件にて造形したPEEK造形体の最大引張強さおよび造形後アニール処理したPEEK造形体の最大引張強さを示す。アニール処理は、室温から1℃/minで120℃まで昇温し、2 h保持した後、1℃/minで220℃まで昇温し、2 h保持した後炉冷した。種々の走査速度で造形したPEEK造形体の最大引張強さは、造形速度が増加するに従い、僅かに減少しはらつきが大きくなることが認められた。アニール処理後のPEEK造形体の引張強度は、アニール処理前のそれと比較しておよそ1.5倍増加した。造形時の走査速度が増加するに従ってアニール処理後の引張強度が増加する傾向にあった。しかしながら、走査速度を速くしすぎると、積層間の接合が弱くなり積層間で破断し、強度が低下する。

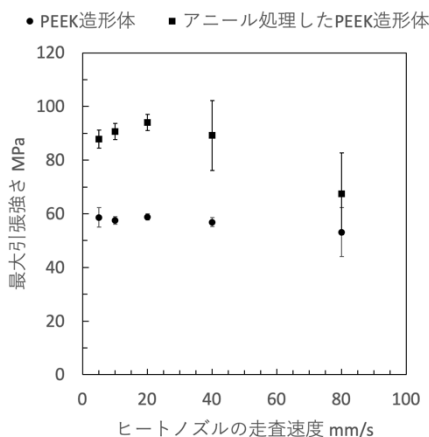


図 1 PEEK造形体およびアニール処理したPEEK造形体の引張強さ

図2に、造形後の PEEK 造形体とその後アニール処理を施した PEEK 造形体の写真を示す。造形後の PEEK は、透明度が高く非結晶状態であるのに対して、アニール処理を施すことで透明度が低下した。これは、PEEK 造形体の結晶化度が増加していることを意味している。

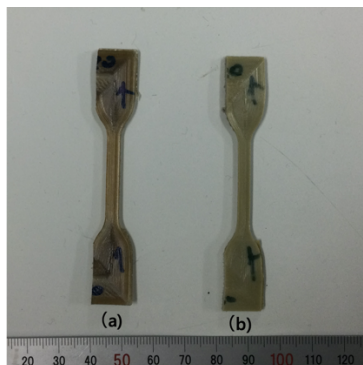


図 2 (a) PEEK 造形体および (b) アニール処理した PEEK 造形体の外観写真

#### (4) PEEK 造形体の結晶化度および結晶の配向性

図3に、走査速度 5, 10, 20, 40, 80 mm/s の条件にて造形した PEEK 造形体の示差走査熱量測定結果を示す。いずれの走査速度で造形した PEEK 造形体においても 175 °C 付近に結晶化に伴う発熱ピークと 340°C 付近に融解に伴う吸熱ピークが認められる。175 °C 付近に結晶化に伴う発熱ピークが認められることは、PEEK 造形体の結晶化がほとんど進行していないことを意味する。また、走査速度が増加するに従い、発熱ピークがシャープになっている。これは、走査速度によって結晶の配向性に差異があることを示唆している。

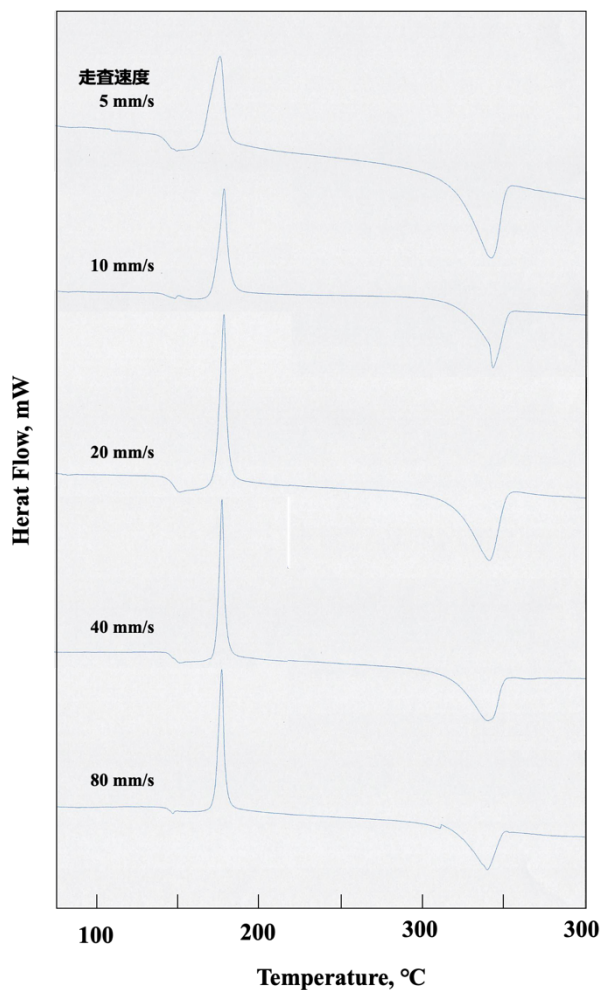


図 3 種々の走査速度で造形した PEEK 造形体の示差走査熱量測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福田 英次
2. 発表標題 造形条件がPEEK造形体の機械的性質に及ぼす影響
3. 学会等名 第45回日本臨床バイオメカニクス学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------