

concentration of the bad solvent in the subsequent steps. Here, the stable suspension of oleate-coated magnetite was contacted with specified volumes of acetone and sonicated to homogenize the mixture. After a suitable settling time, a size-sensitive phase separation became evident. The supernatant, containing suspended particles, was separated from the sediment by decantation. The corresponding settled particles accounted for the further classified size fractions. The supernatant was treated again with acetone and phase separation cycle was repeated for four times. The suspension coming from the fourth cycle was the final product of this size selection method. The obtained magnetic fluid samples are named as follows: NaOH-Fe₃O₄-TT, NaOH-Fe₃O₄-TM, NaOH-Fe₃O₄-TB, NaOH-Fe₃O₄-BT, NaOH-Fe₃O₄-BM, NaOH-Fe₃O₄-BB. Stable suspensions were analyzed using high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The representative TEM photographs are shown in Figs. 2 and 3.

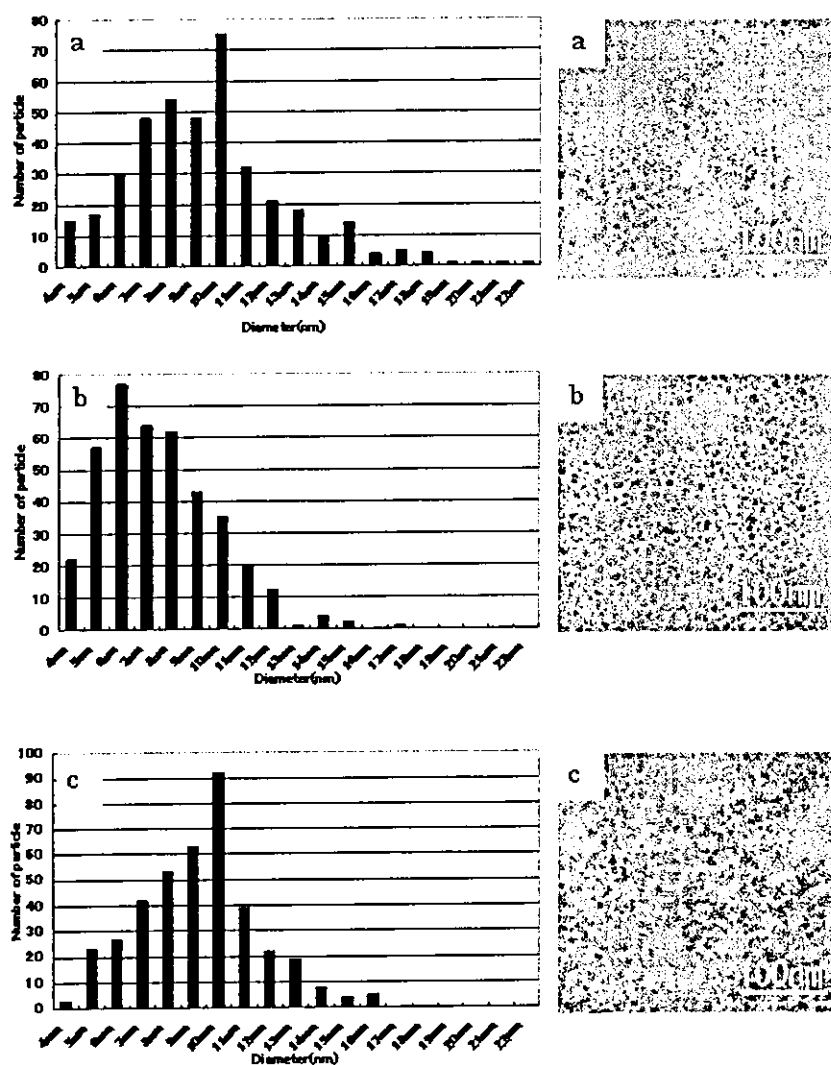


Fig. 2 Size distribution of NaOH-Fe₃O₄

a: NaOH-Fe₃O₄ MF, b: NaOH-Fe₃O₄ TT, c: NaOH-Fe₃O₄ TB

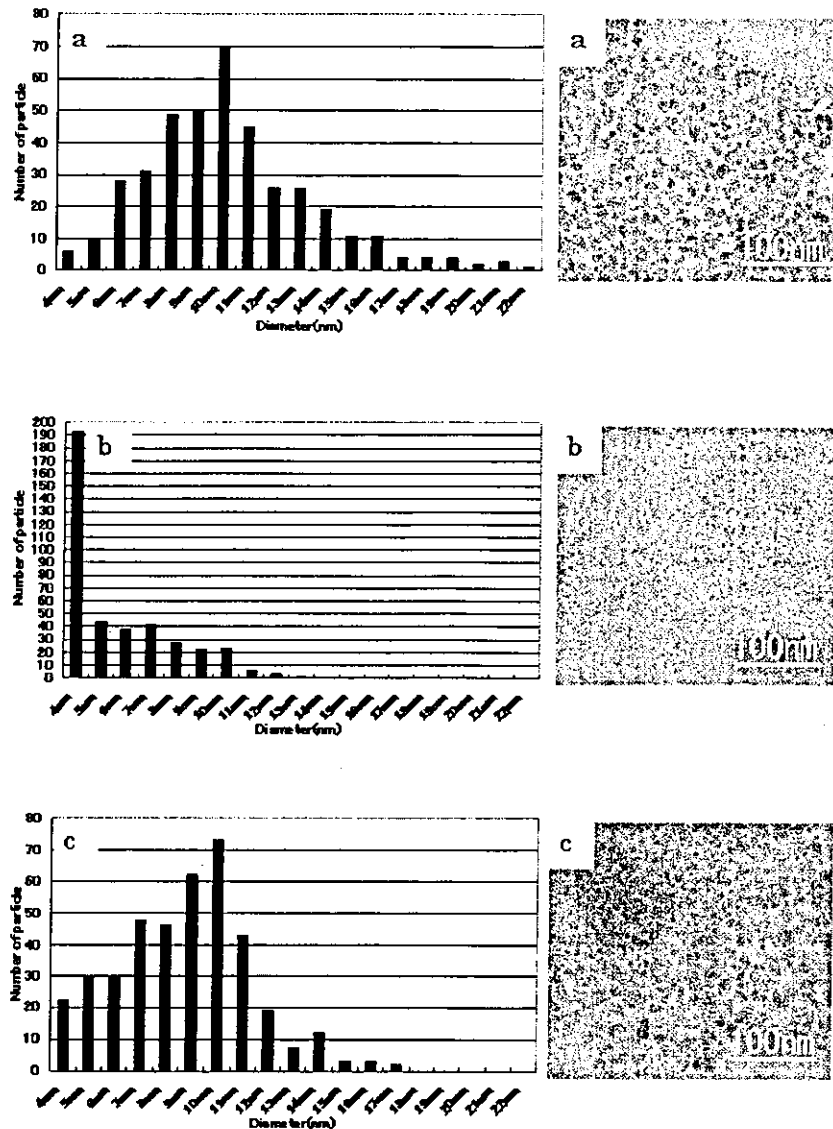


Fig. 3 Size distribution of $\text{NH}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$

a: $\text{NH}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ MF, b: $\text{NH}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ TT, c: $\text{NH}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ BM

5. Summary

We have discussed the potential of magnetic nanoparticles in biomedical applications. Then, the prerequisite properties of magnetic particles for such applications and specific requisite for magnetic fluid hyperthermia are explained. Finally the results of the experimental investigation on the synthesis and nanosize classification of magnetic particles suitable for hyperthermia are also reported.

REFERENCES

1. A.Jordan, R.Scholz et al. Int. J. Hyperthermia, 13 (1997) 83

2. A.Jordan, R.Scholz et al. *J. Magn. Magn. Mat.*, 201 (1999) 413
3. Ch.Alexiou, W.Arnold et al. *Cancer Research*, 60 (2000) 6641
4. Ch.Alexiou, A.Schmidt et al. *J. Magn. Magn. Mat.*, 252 (2002) 363
5. G.Prioult, C.Turcotte et al. *Int. Dairy Journal*, 10 (2000) 627
6. Peter R. Levison, Stephen E. Badger et al. *J. Chromatography A*, 816 (1998) 107
7. C. Alexiou, W. Arnold, R. J. Klein et al. *Cancer Research*, 60 (2000) 6641-6648
8. A. S. Lübbe, C. Bergemann, J. Brock, and D. G. McClure, *J. Magn. Magn. Mat.*, 194 (1999) 149-155
9. R. S. Molday and D. Mackenzie, *J. Immunol. Methods*, 52 (1982) 353-367
10. C. Sangregorio, J. K. Wiemann, C. J. O' Connor and Z. Rosensweig, *J. Appl. Phys.*, 85 (1999) 5699-5701
11. H. Pardoe, W. Chua-anusorn, T. G. St Pierre and J. Dobson, *J. Magn. Magn. Mat.*, 225 (2001) 41-46
12. D. Högemann, L. Josepson, R. Weissleder and J. P. Basilion, *Bioconjugate Chem.*, 11 (2000) 941-946
13. L. Levy, Y. Sahoo, K. S. Kim, E. J. Bergey, and P. N. Prasad, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 3715-3721
14. Y. Zhang, N. Kohler, and M. Zhang, *Biomaterials*, 23 (2002) 1553-1561
15. Y. Ozu, H. Shouji, F. Sato, H. Matsuki, Y. Nihei, Y. Kurokawa, T. Sato, *Diegest 28th Annula Conference on Magnetism in Japan*, (2004) 356
16. Q. A. Pankhurst, J Connolly et al. *J. Phys. D*, 36 (2003) R167-R181.
17. A. Jordan, P. Wust, H. Fahling, W. Johns, A. Hinz and R. Felix, *Int. J. Hyperthermia*, 9 (1993) 51-68
18. A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, and R. Felix, *J. Magn. Magn. Mat.*, 201 (1999) 413-419
19. R. E. Rosenweig, *J. Magn. Magn. Mat.*, 252 (2002) 370
20. D. C. F. Chan, D. B. Kirpotin, and P. A. Bunn Jr., *J. Magn. Magn. Mat.*, 122 (1993) 374-378
21. P. C. Fannin, B. K. P. Scaife and S. W. Charles, *J. Magn. Magn. Mat.*, 122 (1993) 159-163
22. F.A. Tourinho, R.Franck et al., *J. Material Science*, 25 (1990) 3249-3254
23. O.Perales, H. Sasaki, A. Kasuya, B. Jeyadevan, K. Tohji, T. Hihara, and K. Sumiyama, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 6958

**厚生労働科学研究費補助金
萌芽的先端医療技術推進研究事業
ナノメディシン分野**

**ナノチューブ、ナノ微粒子、マイクロ
微粒子の組織反応性とバイオ応用**

(課題番号：H14-ナノ-021)

**平成 16 年度夏期
第 5 回研究成果発表会**

日時：平成 16 年 9 月 14 日～15 日

場所：仙台秋保温泉・佐勘

第5回研究成果発表会プログラム

9月14日(火)

13:00~13:30

研究組織の紹介

研究全般について

「ナノチューブ、ナノ/マイクロ微粒子の組織反応性とバイオ応用」

北海道大学大学院歯学研究科歯科理工学講座

亘理 文夫

13:30~14:00

カーボンナノチューブの機能化とバイオへの応用

北海道大学大学院歯学研究科

○赤坂 司・青木 尚史・横山 敦郎・柴田 健一郎・田村 一央・宇尾 基弘・亘理 文夫

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

14:00~14:25

The novel nano-hydroxyapatite/collagen based composite for orthopaedics and dentistry

北海道大学大学院歯学研究科

○廖 素三・亘理 文夫・宇尾 基弘・大川 昭治・赤坂 司・田村 一央

14:25~14:55

カーボンナノチューブの生体材料への応用

東北大学大学院工学研究科金属材料研究所

○大森 守・渡辺 孝・田中 雅明・山本 剛・大久保 昭・村上 義弘

14:55~15:20

カーボンナノチューブによる細菌の吸着

北海道大学大学院歯学研究科

○木浦 和人・野田坂 佳伸・亘理 文夫・柴田 健一郎

東北大学大学院環境科学研究科

田路 和幸

15:20~15:50

石綿鉱物の構造と環境曝露の影響

(株) 東研

矢田 慶治

15:50~16:05 休憩

16:05~16:35

Influence of particles on Cell function and Proliferation

北海道大学大学院歯学研究科

○田村 一央・高師 則行・柏崎 晴彦・戸塚 靖則

16:35~16:40

カーボンナノチューブを利用した再生医療 -生体材料 scaffold への応用-

北海道大学大学院歯学研究科

○柏崎晴彦・高師則行・田村一央・木浦和人・戸塚靖則・井上農夫男

16:40~17:10

水溶性カーボンナノチューブの分散とそのサイズ依存性

東北大学大学院環境科学研究科

○佐藤 義倫・田路 和幸

17:10~17:45

カーボンナノ物質の生体材料への応用—in vivo でのカーボンナノチューブ、カーボンナノチューブ固化体およびカーボンナノファイバーに対する反応—

北海道大学大学院歯学研究科

○横山 敦郎・山本 悟・王 蔚・青木 尚史・川崎 貴生・野田坂 佳伸

進藤 正信・向後 隆男・赤坂 司・宇尾 基弘・亘理 文夫

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

東北大学大学院工学研究科

山本 剛・大森 守・橋田 俊之

17:45~18:10

蛍光 XAFS による歯科用金属インプラント周辺組織における金属種の構造解析

北海道大学触媒化学研究センター

○朝倉 清高

北海道大学大学院歯学研究科

田村 一央・戸塚 靖則・赤坂 司・横山 敦郎・宇尾 基弘・亘理 文夫

18:10~18:30

カーボンナノファイバーを用いた遺伝子導入法の開発と応用

北海道大学大学院歯学研究科

○進藤 正信

北海道大学大学院理学研究科

古月 文志

富士レビオ株式会社

柴 肇一

18:30~18:40

環境メディスン材料としてのカーボンナノチューブの魅力

北海道大学大学院理学研究科

○古月 文志

北海道大学大学院歯学研究科

野田坂 佳伸・赤坂 司・進藤 正信・横山 敦郎・柴田 健一郎・亘理 文夫

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

富士レビオ株式会社

柴 肇一

18:40~19:15

ナノ微粒子の生成・物性および生体に与える電磁気的影響—その1 マイクロマグネティクス手法による単磁区粒子の保磁力値の検証/その2 単細胞個体(ゾウリムシ)での細胞機能探査—

石巻専修大学理工学部情報電子工学科

○羽田 紘一・川村 暁

石巻専修大学理工学部生物生産工学科

芳賀 信幸

19:15~21:00

懇親会

9月15日(水)

9:00~9:10

国際シンポジウムほかについて

東北大学大学院環境化学研究科

田路 和幸

9:10~9:35

カーボンナノチューブの生体材料への応用—細胞培養担体としての応用 その2—

3日培養と7日培養の比較

北海道大学大学院歯学研究科

○青木 尚史・山本 悟・横山 敦郎・川崎 貴生・野田坂 佳伸

進藤 正信・向後 隆男・赤坂 司・宇尾 基弘・亘理 文夫

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

9:35~10:00

カーボンナノチューブ固体化の作製と機械的特性の評価

東北大学大学院工学研究科・エネルギー安全科学国際研究センター

○山本 剛・高橋 亨・大森 守・橋田 俊之

10:00~10:30

カーボンナノカプセルの細胞毒性及び生体内微粒子のX線顕微鏡とXAFSによる分析

北海道大学大学院歯学研究科

○宇尾 基弘・赤坂 司・Iosif Daniel ROSCA・亘理 文夫・横山 敦郎・田村 一央・戸塚 靖則

北海道大学触媒化学研究センター

朝倉 清高

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

10:30~11:00

Selemin の屈曲メカニズムと可動台の作製

岐阜大学工学部人間情報システム工学科

○玉川 浩久・野方 文雄

11:00~11:25

MWCNT functionalization

北海道大学大学院歯学研究科

○Iosif Daniel ROSCA・亙理 文夫・宇尾 基弘・赤坂 司

11:25~11:55

磁性粒子を用いた温熱療法の基礎的検討

東北大学大学院環境科学研究科

渥美 崇・○バラチャンドラン ジャヤデワン・佐藤 義倫・田路 和幸

東北大学大学院医学研究科

相場 節也

11:55~13:00

休憩

13:00~13:20

カーボンナノチューブ固体化の焼結と生体適合性

北海道大学大学院歯学研究科

○王 蔚・近藤 英臣・横山 敦郎・川崎 貴生・宇尾 基弘・大川 昭治・赤坂 司・亙理 文夫

東北大学大学院工学研究科・金属材料研究所

大森 守

13:20~13:50

サイズ制御したカーボンナノチューブならびにファイバーの

歯根膜細胞における細胞増殖と機能に及ぼす影響

北海道大学大学院歯学研究科

○衣斐 美歩・和田 悟史・張 桂霞・中島 愛子・飯田 順一郎・横山 敦郎・田村 正人

東北大学大学院環境科学研究科

佐藤 義倫・田路 和幸

鹿児島大学生命科学資源開発研究センター¹⁾・大学院医歯学総合研究科²⁾

山本 松男¹⁾・高尾 尊身^{1) 2)}・和泉 雄一²⁾

13:50~14:20

全体討論、今後の方針

カーボンナノチューブの機能化とバイオへの応用

北海道大学大学院歯学研究科

○赤坂 司、青木尚史、横山敦郎、柴田健一郎、田村一央、宇尾基弘、亙理文夫

東北大学大学院工学研究科

佐藤義倫、田路和幸

緒言

近年、最も注目されている材料の1つにカーボンナノチューブ (CNT) が挙げられ、エレクトロニクス分野やエネルギー分野を中心に集中的な研究が進行中である。報告例は多いとはいえないが、CNTのバイオ分野への応用研究も開始されており、AFMの探針、タンパク質の結晶化、バイオセンサーへの応用が注目を集めている。本研究ではバイオ分野におけるCNTのさらなる応用を目的として、CNTの機能化法やバイオ応用を検討することとした。

「バイオミメティックコーティングを利用したCa-Pによるカーボンナノチューブの修飾」

1. 研究目的

カーボンナノチューブの修飾法として、DNAやタンパク質の物理吸着によるMWNTの表面修飾がいくつか報告されている。一方で、本研究では人工複合糖質高分子の物理吸着やCa-P溶液からの析出によるカーボンナノチューブの新しい修飾法を報告してきた。今回は、Ca-P溶液からの析出による修飾法の再現性や溶液組成の影響、経時的な観察を含め検討した。

2. 研究方法

カーボン原料

MWNTs (NanoLab社、純度80%、番号A1、塩酸処理済)

MWNTs (MTR社、純度75-85%、番号M1) を塩酸処理

Ca-P溶液の組成 (以下、全て擬似体液の範囲に含まれる)

・ Revised Simulated Body Fluid (前回使用した溶液)

NaCl (14.4 mM), KCl (2.0 mM), CaCl₂ (1.13 mM), MgCl₂ (0.29 mM), K₂HPO₄ (1.0 mM), KH₂PO₄ (1.0 mM) and/or NaF (1.2 mM). The pH was adjusted to 7.2 using KOH.

・ Standard Simulated Body Fluid

NaCl (7.996 g/L), KCl (224 mg/L), CaCl₂ (278 mg/L), MgCl₂ 6H₂O (305 mg/L), K₂HPO₄ 3H₂O (228

mg/L), NaHCO₃ (350 mg/L), Na₂SO₄ (71 mg/L), (CH₂OH)₃CNH₂ (6.057 g/L), 1M-HCl (40 mL) and/or NaF (1.2 mM). The pH was adjusted to 7.4 using KOH.

- Saliveht (Artificial saliva)

NaCl (844 mg/L), KCl (1.2 g/L), CaCl₂ (146 mg/L), MgCl₂ (52 mg/L), K₂HPO₄ (342 mg/L), others and/or NaF (1.2 mM). The pH is 5.0~6.0.

- Hanks' Balanced Salt Solution (HBSS)

NaCl (8 g/L), KCl (400 mg/L), CaCl₂ (140 mg/L), MgCl₂ 6H₂O (100 mg/L), MgSO₄ 7H₂O (100 mg/L), KH₂PO₄ (60 mg/L), NaHCO₃ (350 mg/L), Na₂HPO₄ (48 mg/L), D-Glucose (1 g/L) and/or NaF (1.2 mM).

- Dulbecco's Phosphate-Buffered Saline (PBS)

NaCl (8 g/L), KCl (200 mg/L), CaCl₂ (100 mg/L), MgCl₂ (47 mg/L), KH₂PO₄ (200 mg/L), Na₂HPO₄ (1.15 g/L) and/or NaF (1.2 mM). The pH was adjusted to 7.4 using KOH.

実験操作

新鮮な擬似体液(100mL)へMWNTs (NanoLab)またはMWNTs (MTR)を1 mg加え、15分間超音波処理し出来る限りMWNTsを分散させた。その後、37°Cにて2週間静置し、遠心分離(4000 rpm、10分)または吸引ろ過にてMWNTsを分離後、脱イオン水にて洗浄した。分離したMWNTs試料はカーボンコーティングを行い、走査型電子顕微鏡(SEM)にて表面観察を行った。

経時変化を検討するためには擬似体液としてDulbecco's Phosphate-Buffered Saline (PBS)を選択し、同上の操作にて任意時間静置した。

3. 研究結果と考察

擬似体液の組成

前回までに擬似体液へMWNTsを浸漬するとMWNTs表面よりCa-Pの結晶が析出することを報告した(図1)。その後、再現性を確認するため追試を行った結果、再現性に乏しい「結晶が出来るときと出来ないときがある(MWNTs表面でなく溶液中で析出)」、「結晶とアモルファス様析出物の比率が異なる」ことが分かった。現象としてMWNTs表面からの析出は確実に起きるといえるが、前回使用した擬似体液組成では再現性を出すために厳密な条件設定が必要であることが考えられた。今後、経時変化等の条件検討や構造解析をする場合には再現性が必要であるので、擬似体液組成の影響を検討することとした。擬似体液として試した種類は、前回使用した擬似溶液(人工唾液に近い Revised Simulated Body Fluid(R-SBF)、標準的な擬似体液Standard Simulated Body Fluid、市販人

工唾液Saliveht (Artificial saliva)、使用頻度が高い擬似体液Hanks' Balanced Salt Solution (HBSS)およびDulbecco's Phosphate-Buffered Saline (PBS)を選択した。

MWNTsを加え2週間静置しSEM観察を行った結果、今回検討した擬似体液の中ではPBSのみで明らかな析出が観察された(図2、3)。このことは擬似体液であれば全てが析出に関するのではなく、溶液組成が重要であることを示している。また、前回使用した擬似体液が過飽和に近い溶液状態であることから、同様に過飽和度が比較的高いPBSのみに析出が起こったと考えられる。一方、PBSへのF添加効果を比較した結果、Fを添加するとMWNTをコアとした針状結晶として析出し、添加しないとMWNTを含んだアモルファス状の析出であることが分かった(図2)。

経時変化

ここまでの析出では、十分析出平衡へ達するまたは近づくと考えられる2週間を基準にして検討を行ってきたが、次にDulbecco's Phosphate-Buffered Saline (PBS)を用いて経時変化を検討した。その結果、PBSのみでは1日後の時点からアモルファス状の析出物が観察されたのに対し、Fを添加すると針状結晶が観察された(図4)。このことより、Fの添加は結晶成長の方向制御に寄与していることが考えられ、針状結晶の析出のためにはF添加が重要であることが分かった。

4. 結論

前回使用した擬似体液組成を用いるとMWNTsを核とした針状結晶が析出することが明らかであったが再現性に乏しかった(MWNTs表面でなく溶液中で析出、結晶とアモルファス様析出物の比率が異なる)。今回、いくつかの擬似体液で検討したところ、比較的過飽和度の高いPBSにて析出が観察され、針状結晶のためにはPBSへFを添加すると約1日後の時点より析出することが分かった。以上の結果より、適度な過飽和度(約1日かけ析出する)を持った擬似体液が適当であり、針状結晶のためにはF添加が有効であると推測される。

現在、MWNTs以外の基質(グラファイト、SWNTs、カーボンファイバー、スライドガラス、チタン板)を用いて、上記析出がMWNTsに特有な現象か検討中である。

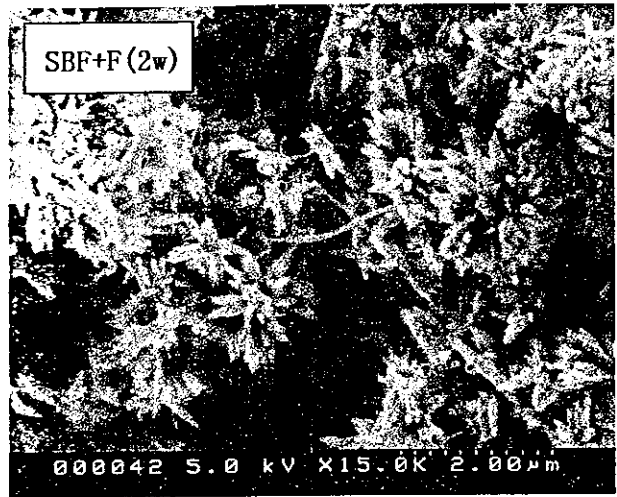


図1 R-SBF (前回使用) 処理したMWNTs (NanoLab) 表面での析出 (SEM像)

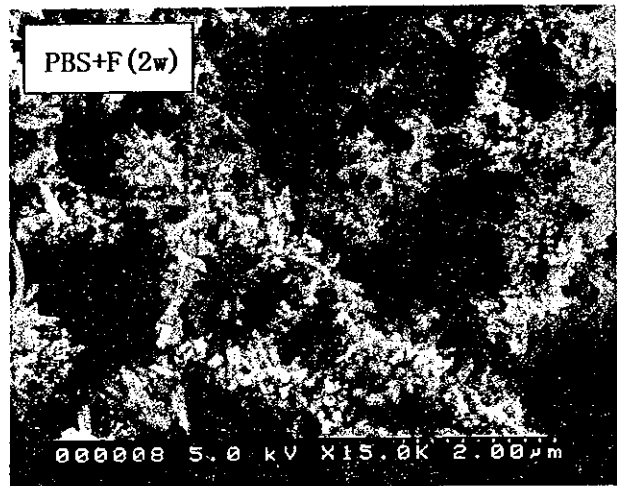
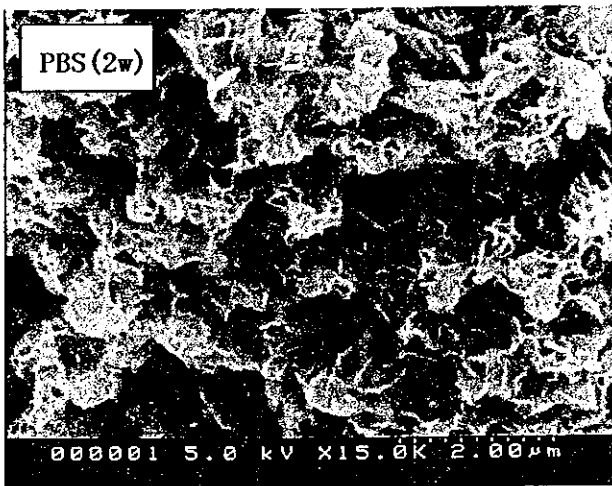
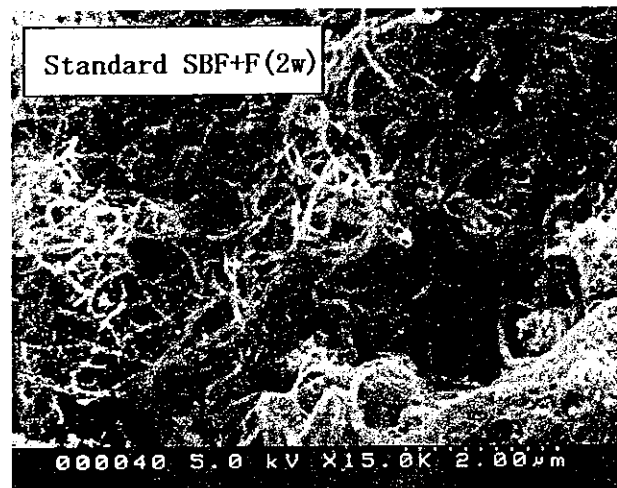
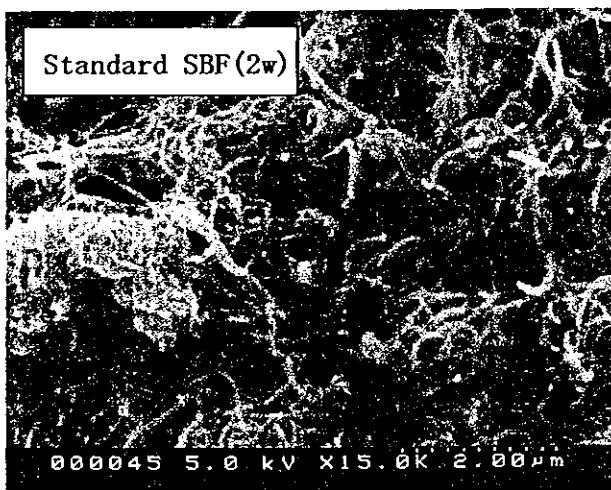


図2 PBS (またはF添加) で処理したMWNTs表面での析出 (SEM像)、静置2週間



ほとんど表面変化なし

図3 その他の擬似体液で処理したMWNTs表面での析出 (SEM像)、静置2週間

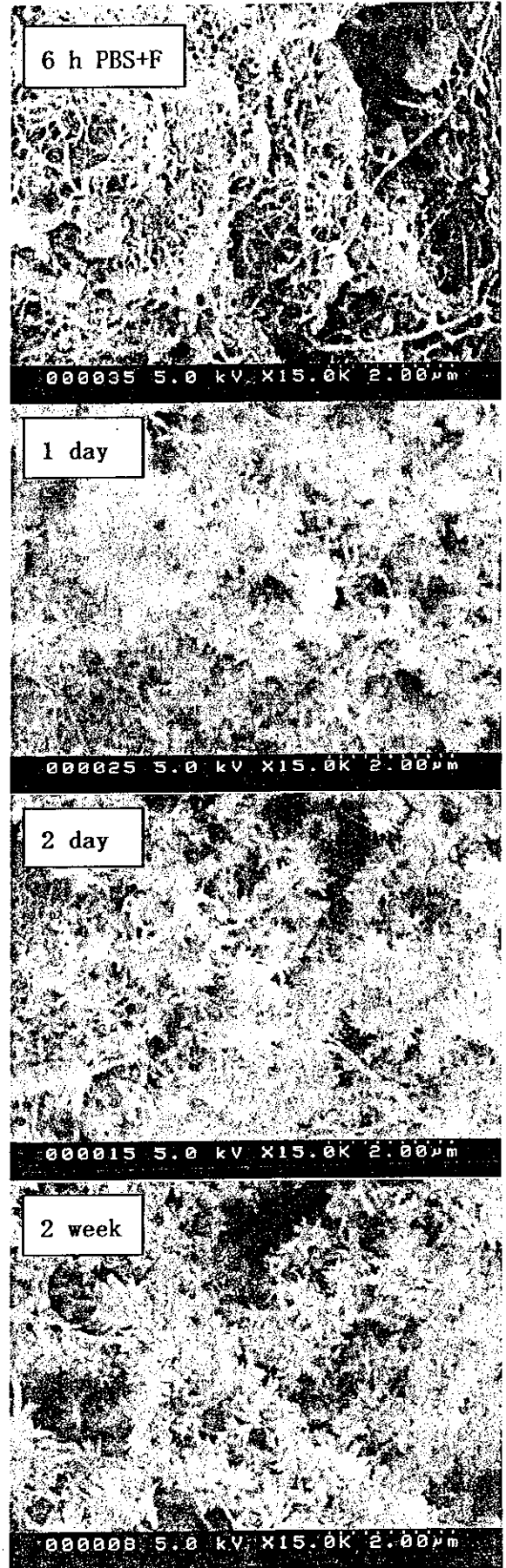
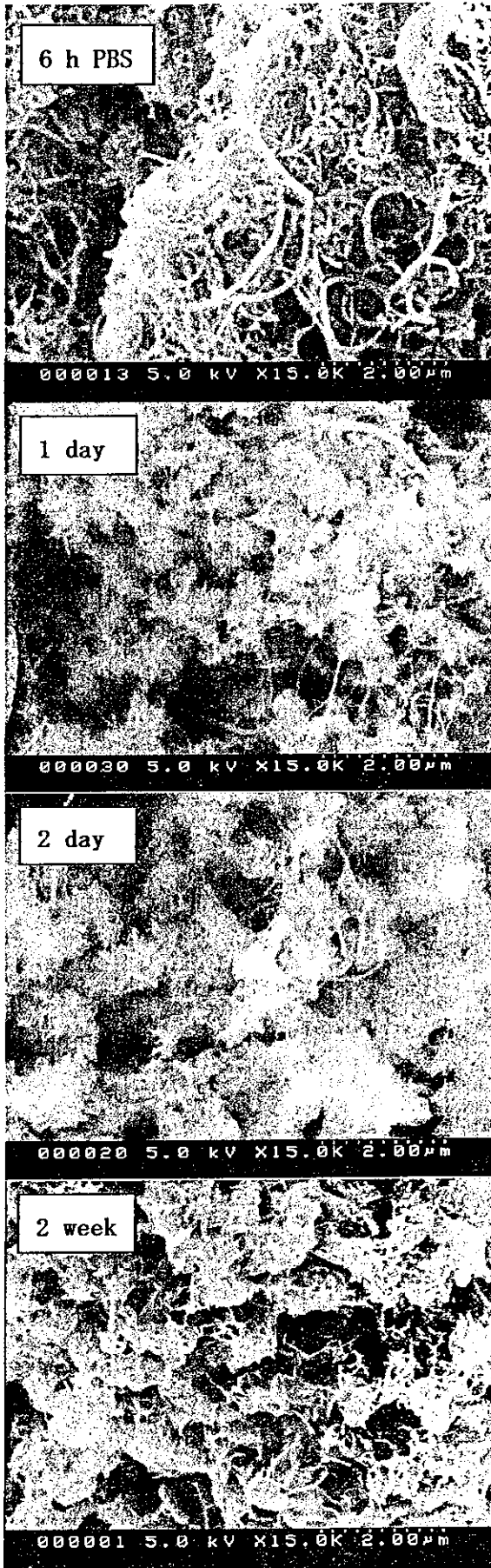


図4 PBS（またはF添加）で処理したMWNT表面での析出（SEM像）経時変化

The novel nano-hydroxyapatite/collagen based composite for orthopaedics and dentistry

Susan Liao*, Fumio Watari, Motohiro Uo, Shoji Ohkawa, Tsukasa Akasaka, Kazuchika Tamura

Introduction

Biomimetic nano-hydroxyapatite collagen composite is a promising biomaterial for bone tissue engineering. However, the low mechanical property and poor shaping property limited its application. We had prepared a three-dimensional scaffold material using a mineralized collagen and a degradable polymer, named as nHAC/PLA (nano-hydroxyapatite collagen/poly lactic acid), which satisfied both the high biocompatibility and enough mechanical properties. In this paper, we used the neutrophils and osteoblasts to investigate the cell reaction to this novel biomaterial. We also prepared the novel degraded GTR membrane for periodontal therapy: nHAC/PLGA.

Materials and Methods

The nHAC powder was added to the PLA or PLGA solution, ultrasonicated the solution, and poured into a mould and freezing-dry overnight, to prepare the nHAC/PLA or nHAC/PLGA. We select the different ratio of nHAC with PLGA to fabricate the three-graded layers membrane.

Human peripheral blood was obtained from the normal volunteers in our laboratory. Neutrophils were separated from the blood using the standard procedure. The nHAC/PLA material was immersed in HBSS for 1, 3, 5, 6, 7 days and 2, 4, 8 weeks (37°C), which as the testing solution. Neutrophils mixed with testing solution were incubated at 37°C for 1 hour. To measure the cell survival rate, LDH, and TNF- α value in different groups respectively by using Thomas hemacytometer, the Lactate Dehydrogenase CII-Test (Wako Pure Chemistry Industries, Osaka, Japan) and ELISA kits (Endogen Inc. USA).

Osteoblasts were isolated via sequential digestions of neonatal rat calvaria according to established procedures, and cultured in DMEM supplemented with 10% FBS under standard cell culture conditions. The composite was cut into a 1-2mm disc, sterilized by γ -ray irradiation (2.5 Mrad). The osteoblasts were seeded into the composite in 3.5cm dish at a concentration of 5×10^5 cells/cm².

Results and Discussion

The material is porous scaffold, the pore size ranged in 50-300 μ . Fig.1 is shown the microstructure of the nHAC/PLA. This three-dimensional scaffold provides the tunnels to carry the nutrient and cell for the new bone tissue formation. The porous surface of the implant material could provide a suitable environment for collagen and

bone mineral deposition, as well as osteoblast attachment.

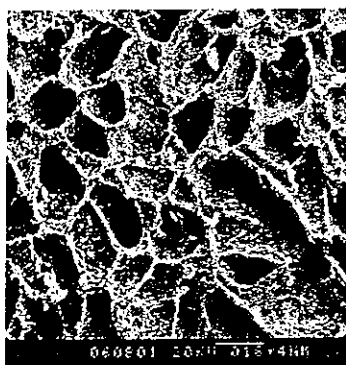


Fig.1 SEM of nHAC/PLA

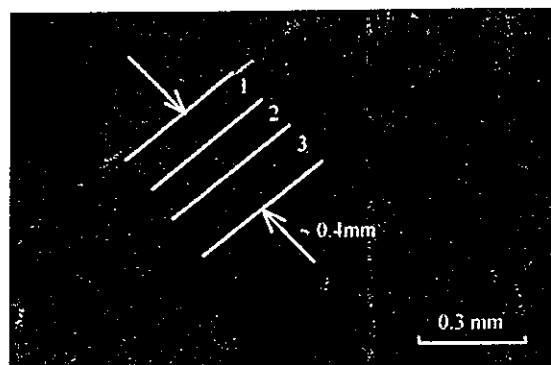


Fig.2 The three-layered membrane of nHAC/PLGA

Neutrophil survival rates did not significantly differ among the different testing solution and the blank control (pure HBSS solution). In LDH activity, the 1 day, 2 weeks and 4 weeks samples were significantly lower than that of control. TNF- α value is almost lower than that of control, while a little higher at the 6 days sample. It also demonstrated, when this material was implanted into the bone defect, the biodegrading procedure was affinity to cell without significant inflammation.

It was shown by OM and CLSM observation that the cells could spread and proliferate throughout the inner-pores of the scaffold material in Fig 3. In 12-day culture, the cells had grown into the matrix throughout about 200 μ m to 400 μ m depth of the composite.

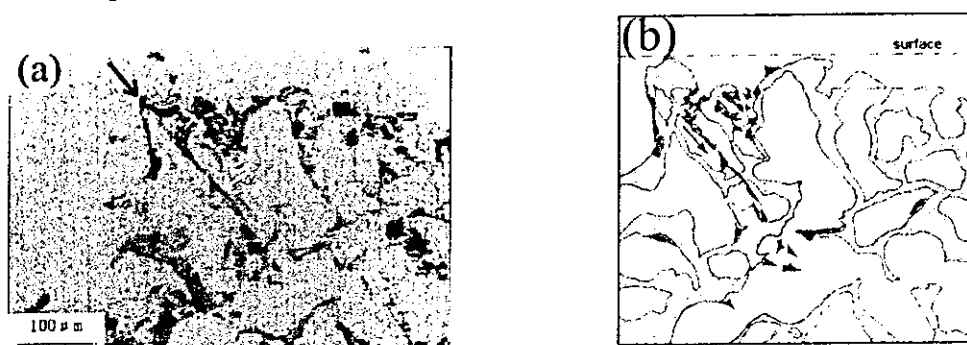


Fig.3 Osteoblasts cultured on the nHAC/PLA for 12 days by OM (a) and the model (b).

Conclusion

We had developed three-dimensional osteoblasts/ composite of mineralized collagen based constructs in vitro. The initial excellent interaction of the neutrophils or osteoblasts and nHAC/PLA was demonstrated in this study. This novel mineralized collagen material should be a promising candidate for bone tissue engineering.

カーボンナノチューブの生体材料への応用

東北大学大学院工学研究科、金属材料研究所

○大森守、渡辺孝、田中雅明、山本剛、大久保昭、村上義弘

カーボンナノチューブ(CNT)を生体材料へ応用する方法は次の二つが考えられる。その一つはハイドロキシアパタイトと CNT との複合化である。合成品の中で最も生体活性に優れているのはハイドロキシアパタイト(HA)である。しかし、この材料の最大の欠点は靱性と強度が著しく小さいことであり、HA 製品を人体で応力が作用する部分の骨と置換することができない。この低靱性と強度を CNT で改善することを可能にすると考えられるのが HA-CNT 複合材料である。二つ目は CNT を固化して人口骨とすることである。従来から黒鉛材料を生体材料へ応用する試みは行われてきた。しかし、強度、靱性、色、生体活性に関して問題があり、生体材料としてほとんど使われてはいない。

本研究においては、以下の研究を行うことで CNT を生体材料へ応用することを試みている。さらに、その過程で開発した技術を生体材料の開発への応用が考えられる。

1. ハイドロキシアパタイトと多層カーボンナノチューブとの複合材料

HA と多層カーボンナノチューブ(MWNT)との複合材料については報告がある[1]。この報告では、水溶液から HA を析出させる原料($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)と一緒に MWNT を加えて、共沈させて分散性をよくした HA-MWNT の微細な混合粉体を作り、それをホットプレスで焼結している。2wt%の MWNT を添加した複合材料においては、靱性が 60%ほど改善されている。

複合材料の合成では、微細で形状異方性の大きな CNT を均一に分散させることが重要なことと考えられる。アルミナに単層カーボンナノチューブ(SWNT)を複合させた Al_2O_3 -SWNT 複合材料においては、その靱性はアルミナ単身に比べて約 3 倍大きくなっている[2]。この混合は、ボールミルを使って二つの原料をスラリー状で行われている。この方法によって SWNT ほとんど破壊されることがなく均一に分散されていると報告されている。この複合材料では SWNT は粒界に存在している。しかし粒界部分の体積よりは Al_2O_3 の体積が圧倒的に多く、靱性のおおきな改善に疑問が残り、再現性がないとのうわさもある。

本研究においては、CNT として MWNT を使用し、ハイドロキシアパタイトには、その合成原料となる 6 モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCHP)と 4 モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (DHO)とからなる混合原料を使用した。その理由は、反応で微細なハイドロキシアパタイトを生成させることで、MWNT との複合の効果を大きくできる可能性があるためである。ボールミル法による混合ではボールによる MWNT の破壊が起きると考え、遊星ボールミル型のミキサーを使用して 3 つの原料を混合した。この方法は、容器の架台が高

速で回転し、容器自身は反対方向に同様に高速回転することで、均一混合を可能にしている。特にスラリーあるいは粘性の大きなものを短時間で均一に混合できる方法とされている。この装置を使い先の3種類の原料を水でスラリー状にし、それをプラスチックの容器に入れて混合した。スラリー状の有利な点は比重の差による原料の分離が起きにくいことである。現在、混合した粉体の焼結を混合割合と、焼結温度とを変えて行い、優れた複合材料の合成を目指している。測定を予定している項目は密度、弾性定数、強度、韌性、トライボロジーである。

2. $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とからハイドロキシアパタイトの合成

6モルの DCHP と 4モルの CHO とからの固相によりハイドロキシアパタイトが生成することは報告されているが、その詳細については明らかになっていない[3]。本研究では、放電プラズマシステム(SPS)を用い、この反応によって MWNT-HA 複合材料を合成するため、初めに SPS を用いてこれら二つの原料の固相反応による HA の生成を調べた。

2-1 実験方法

本研究で使用したのは $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とで (和光純薬製、特級) である。これらをメノー製の乳鉢で 20 分間混合して使用した。HA の合成には放電プラズマシステム(SPS) (住友石炭製、SPS1050) を使用した。混合した原料を超硬あるいは黒鉛型に詰め、SPS を用い 300°C から 1200°C の温度範囲で、圧力を 20MPa から 670MPa と変え真空中で反応を行った。比較のために、空气中で混合原料を 500°C - 1200°C の範囲で加熱して HA を生成させた。反応した試料を X 線回折 (理学電気製、ロータフレックス RU-200B) によって HA の生成を調べた。 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の熱分解を示差熱分析法 (DSC) (セイコーイッスツルメント製、SIIDSC 6300) で調べた。得られた試料の結晶の大きさを走査型電子顕微鏡 (日立製、S-800)、および透過型電子顕微鏡 (日本電子製、JT-001) によって観察した。

2-2 結果

2-2-1 電気炉中での反応

DCPD は 149°C で結晶水を失って CaHPO_4 (DCP)に変化する。さらにこの DCP は 460°C で分解を始める。CHO は 900°C に加熱しても構造変化は起きないが、1000°C に加熱すると分解して CaO になることが X 線回折によって確かめられた。電気炉を用いて空气中で 6モルの DCPD と 4モルの CHO とを反応すると 500°C まで HA は生成しない。600°C で 1時間反応するとその生成が観察される。Fig.1a に示すように生成した HA の回折ピークの半値幅は大きく、結晶の大きさは小さいことが分かる。不純物も多く含まれているが、それが何であるかは同定できていない。600°C で 10時間反応すると HA はなくなり、先の生成した HA は他の安定な化合物に変化している。600°C で生成した HA は、回折ピークの半地幅から判断して核と呼ばれる小さな

結晶であり、それは不安定でもある。1200°C で1時間加熱した試料の X 線回折を Fig.1b に示す。不純物が存在するものの、この温度で HA の生成が確かめられた。1200°C で10時間反応しても HA と一緒に生成する不純物の量には変化がない。

2-2-2 SPS による反応

SPS を使って6モルの DCPD と4モルの CHO とを反応した結果、Fig.2 に示すように300°C で600MPa の高圧力下で HA の生成が始まる。500°C と温度を高くし、670MPa と高い圧力下で10分間反応すると、Fig.3c に示すように HA が得られる。このとき HA と一緒に不純物も生成しているが、1時間と長く反応してもこの不純物の量が減少することはなかった。この HA の X 線回折図のピークの半地幅は大きく、結晶が小さいか欠陥が多いかを示している。500°C でも加圧力を20MPa と小さくすると、Fig.3d に示すように不純物が多くなりハイドロキシアパタイトの生成は少なくなる。600°C と温度を高くすると加圧力を600MPa と低くしても、Fig.4e に示すように HA が生成する。470MPa の加圧下において700°C で反応した生成物の X 線回折図を Fig.4f に示す。この温度で得られた HA は不純物が共存していない。反応温度を1000°C と高くして120MPa で反応した生成物の X 線回折図を Fig.4g に示す。この図からわかるように HA が生成し、同時に不純物の生成も見られる。この不純物が何であるかは同定できていない。さらに、温度を1150°C と高くすると、Fig.4h に示したように20MPa の低圧でも HA が生成する。この温度でも生成した HA には不純物が含まれている。

SPS を用いて得られた HA 結晶の大きさと生成温度との関係を調べた。Fig.5 に示した SEM 像は、670MPa の500°C で生成した HA 結晶が1 μ m 以下であることを示している。600MPa で600°C の条件で生成した HA 結晶は2 μ m 以下と大きくなっている。Fig.6 は20MPa の圧力下の1150°C で生成した HA 結晶の TEM 像であり、その大きさは2 μ m 以下である。

2-3 考察

SPS を使わないで、空气中で電気炉を用いて反応した場合、600°C では HA の微細な結晶である核が生成する。この HA 核は DCP の分解後に CHO との反応で生成している。600°C で生成した核は不安定であり、長時間この温度で反応すると分解してしまう。これは核が DCP と CHO との分解で生成する水分が存在する間は安定であり、それがなくなると安定な他の化合物へと変化するためである。1200°C と温度を高くすると HA が生成する。しかし不純物が同時に生成し、10時間の長い時間反応してもその量には変化がない。この不純物は HA の分解によって生成したものではなく、HA 生成と同時に生成したものである。

SPS を使った時の反応では、HA の生成温度は加圧力で変化している。加圧力と生成温度との関係をプロットすると Fig.7 のグラフに示される直線関係になる。SPS の効果の一つは、転移の動きがパルスの電場中で加速されることにあり、これによ

て粉体の塑性変形が促進される[4]。また、加圧力が大きいと塑性変形しやすくなるのは一般的な現象である。この二つの現象で粉体間の接触面積が広くなり物質が拡散しやすくなり、反応が低温でも起きるようになる。さらには、絶縁体では粒の表面を流れる電流の存在が考えられる[5]。その密度が粉体全体の体積に反比例するとすれば、加圧下では体積が小さくなり、表面電流の密度は大きくなり多くの物質が運ばれるようになる。この結果、SPS の加圧力が大きいと低温でも反応するようになると思われる。

生成した HA の X 線回折図のうち、670MPa の圧力のもと 500°C で生成した HA に関しては、他に比べて回折ピークの半値幅が大きくなっている。しかし、Fig.5 の SEM 像では HA 結晶は 1 μ m 以下であり、他の試料の 2 μ m 以下と比べて極端に微細になっているわけではない。半値幅が大きいのはこの HA 結晶に多くの欠陥が存在するためである。

3. 多層カーボンナノチューブのポリカルボシランによる固化

MWNT の固化に関し、フェノール樹脂から生成した非晶質炭素を結合剤にして合成した結果についてはすでに報告している。この固化体は全体がやわらかい炭素であるため、鉛筆の芯のように柔らかく耐磨耗特性はよくない。MWNT を硬いセラミックスで結合できれば耐磨耗性はよくなると考えられる。微細な MWNT を結合するためセラミックスを粉体で加えたのでは、大きすぎて結合剤の役割を果たすことにはならない。セラミックスを安定な溶液にできるのは限られるが、有機ケイ素高分子化合物は安定であり、その熱分解で生成する炭化ケイ素は硬くて強度も大きい。さらに、炭化ケイ素繊維の原料がポリカルボシランから合成されており、これを利用することが可能である。ポリカルボシランは炭化水素溶媒に可溶であり、この溶液と MWNT を混合すれば、炭化ケイ素で MWNT の表面を被覆することが可能である。

現在、MWNT とポリカルボシランとを混合し、SPS を用いて固化する実験を行っている。

4. 固化カーボンナノチューブ、Ti、ステンレス鋼へのハイドロキシアパタイトの被覆

黒鉛材料の生体活性はよくない。しかし、HA の被覆によって生体活性を良くすることができる。非晶質炭素を結合剤として作製した MWNT 固化体の表面を HA で被覆することに関する報告はすでに行っている。HA を Ti 金属表面への被覆は数多く行われてきた。最も実用的な方法として開発されたのはプラズマ溶射法である。しかし、Ti の表面に HA をこの方法で被覆する方法は実用的な完成までに至っていない。その理由は、高温での被覆のため、HA と Ti との反応によって密着性が悪くなり、HA の分解が起きるためである。したがって、MWNT 固化体に HA を被覆した方法を Ti あるいはステンレス鋼に適用できれば、実用的方法として役立つ可能性がある。