

Acknowledgements: Financial support was received from European Community (Project “The impact of micro and nanoparticles in inducing biomaterials pathologies - QOL-2002-147).

カーボンナノ物質の生体材料への応用

—in vivo での反応に対するカーボンナノチューブの長さの影響—

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

1. 緒言

我々は、カーボンナノチューブ(CNTs)をはじめとするカーボンナノ物質の *in vivo* における反応を主に組織学的、超微細構造学的に検索しており、これまでカーボンナノファイバー(CNFs)を皮下組織に埋入した場合、マクロファージに貪食され、短縮や結晶構造の変化が生じている可能性があること、CNFs の長さは生体反応に影響を与えることを明らかにした。

CNTs は、CNFs と異なり、中空ファイバー状の形態を有し、容易に切断されることがないため、細胞毒性や呼吸毒性が最近報告されている。しかし、*in vivo* における組織学的研究は少なく、TEM を用いた研究報告は為されていない。

今回の発表において、我々は長さが制御された CNTs をラット皮下組織に埋入し、組織反応を組織学的、超微細構造学的に検索した。

2. 材料および方法

1) 材料

CNTs: 東北大田路研より供与された平均長さ 825nm, 220nm の CNTs を用いた。

2) 方法

8週齢雄性ウイスター系ラットの皮下組織に全身麻酔下で両側性にポケットを作製し、825nm および 220nm の CNTs を埋入した。術後、1, 4 および 16 週後に全身麻酔後、灌流固定を行い CNTs を周囲組織とともに摘出し、光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡にて観察した。

3. 結果

1) 220nmCNTs

埋入 1 週間においては、CNT の多くは、マクロファージや線維芽細胞内に観

察され、大きな集塊周囲には異物巨細胞が観察された(Fig. 1, 2)が、強い炎症反応は観察されなかった。TEM 観察において、CNT の多くは、マクロファージ中のライソゾーム内に観察された。CNT は凝集していたが、特有なチューブ状の形態には変化は認められなかった(Fig. 3,4)。

4 週では、大きな集塊を除くほとんどの CNT が、マクロファージや線維芽細胞内に観察され、大きな集塊は、線維性結合組織により被包されていた(Fig. 5,6)。TEM においては、1 週同様ライソゾーム内に観察されたが(Fig. 7)、一部の CNTs は、膜に被包されずに細胞質内に認められた(Fig. 8)。

1 6 週においては、CNT はマクロファージやコラーゲン線維間の線維芽細胞中に観察された。比較的大きな集塊の周囲には異物巨細胞が観察されたが、炎症反応は認められなかった(Fig.9, 10)。TEM 観察においては、1, 4 週同様に CNT は、マクロファージや線維芽細胞内のライソゾーム中に観察された。その多くは凝集しており、チューブ状の形態に変化は認められなかった(Fig. 11)。また、コラーゲン線維間に凝集した CNT の集塊が観察された(Fig.12)。

2) 825nmCNT

埋入 1 週後、CNT 周囲には軽度な炎症反応を伴う肉芽組織が観察された。220CNT に比較すると炎症反応はやや強い傾向を示した(Fig. 13)。CNT の一部は、マクロファージに貪食されていた(Fig. 14)。TEM では、細胞間の一部に CNT が観察されたが(Fig. 15)、マクロファージの細胞質内に凝集した CNT が認められ、膜構造で覆われていないものが多かった(Fig. 16)。

埋入 4 週後では、いわゆる肉芽腫性炎の状態を呈しており(Fig. 17)、CNT の周囲には、マクロファージや異物巨細胞などの貪食細胞が多数認められた(Fig. 18)。TEM においては、一部にライソゾーム中に存在する CNTs も観察されたが(Fig. 19)、多くの CNT は細胞質内に存在し、膜構造は認められなかった(Fig. 20)。

埋入 1 6 週後では、ほとんどの CNT は、マクロファージや線維芽細胞内に観察されたが(Fig. 21)、一部に CNT 周囲に異物巨細胞が多数認められ、肉芽腫性炎を呈していた(Fig. 22)。TEM においては、ライソゾームに存在する CNT が多く認められるようになったが、その構造には変化は観察されなかった(Fig. 23,24)。

4. 考察

1) CNT の起炎性について

本研究においては、CNT の生体材料への応用を目的とする観点から皮下組織

へ埋入し組織学的に検索を行った。埋入初期に炎症反応が観察され、16週後でも軽度な肉芽腫性炎が観察されたが、細胞や組織の変性や壊死などの強い炎症反応は認められなかった。TEM観察においても、細胞外においてはコラーゲン線維に密に被包され、また細胞内ではライソゾーム中に認められ、細胞内微小器官に影響は認められなかったことから起炎性は弱いものと推察された。これまで、*in vitro*でのCNTの細胞毒性や*in vivo*での呼吸毒性についての報告が数多くなされており、強い肉芽腫性炎や細胞・組織の壊死も報告されている。これらの結果との相違は、埋入したCNTの性状、埋入部位や埋入量などが関係するものと考えられる。

2) CNTのサイズと起炎性について

顕微鏡による観察から、825nmのCNTは、220nmに比較し起炎性が強いことが示された。この起炎性は、大きいサイズのCNTが貪食しにくいことによるものと推察された。TEMにおいて、220nmCNTは、1週間後から多くがライソゾーム中に観察され、16週間後でも同様であったが、825nmCNTは、1週間後ではライソゾーム中に存在するものはほとんど認められず、16週間において観察された。これは、CNTの構造に変化が認められなかったことやCNTの性状から825nmCNTの短縮や切断が生じたとは考えにくいため、CNTの凝集の程度が細胞質内で何らかの影響を受け低下したためと考えられる。これらのことがCNTのサイズと生体反応に関係するものと推察された。

5. 結論

- 1) CNTsは皮下組織においては、強い起炎性を示さず、マクロファージや線維芽細胞に貪食された。
- 2) CNTsのサイズは、*in vivo*においても生体反応に影響することが明らかとなった。

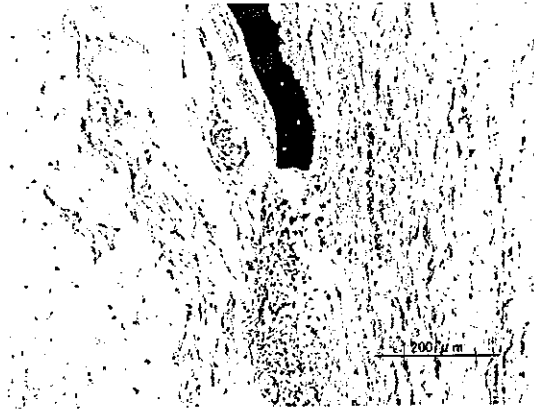


Fig. 1 220CNT 1W

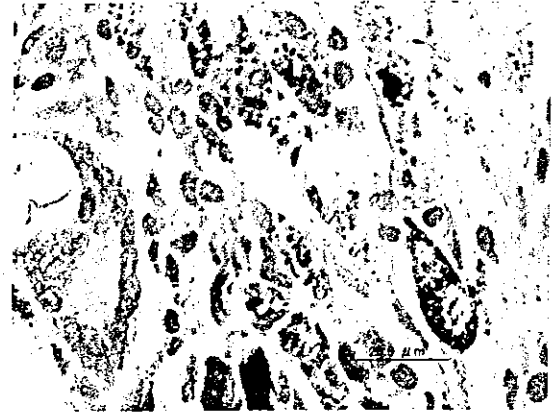


Fig. 2 220CNT 1W

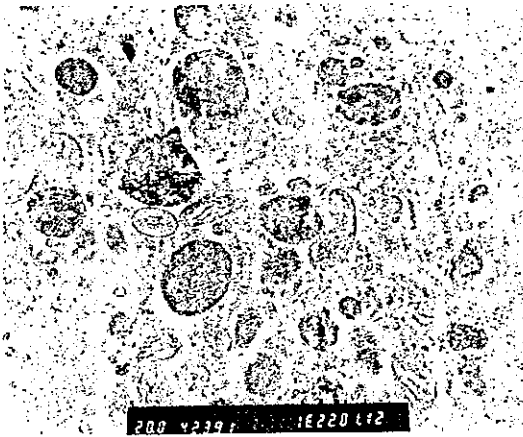


Fig. 3 220CNT 1W TEM 像

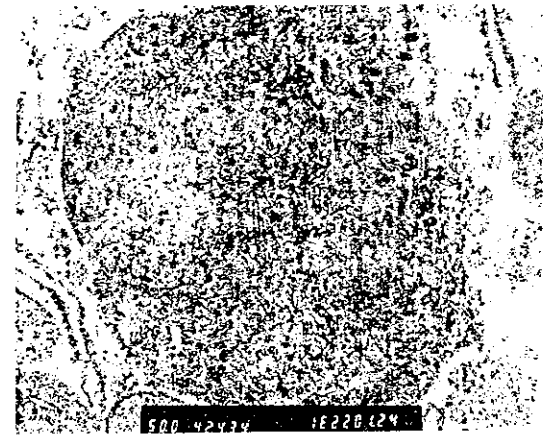


Fig. 4 220CNT 1W TEM 像

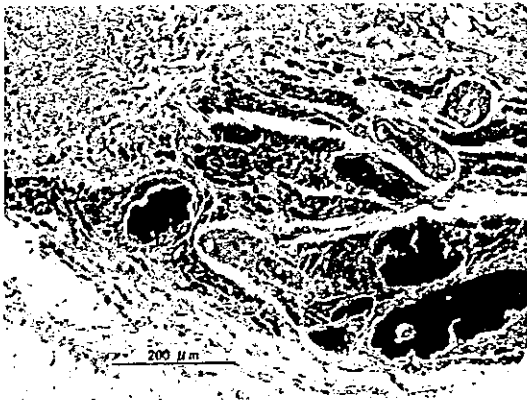


Fig. 5 220CNT 4W

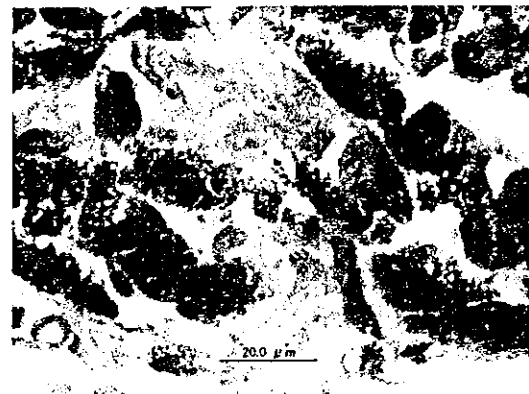


Fig. 6 220CNT 4W 強拡大



Fig. 7 220CNT 4W TEM 像



Fig. 8 220CNT 4W TEM 像

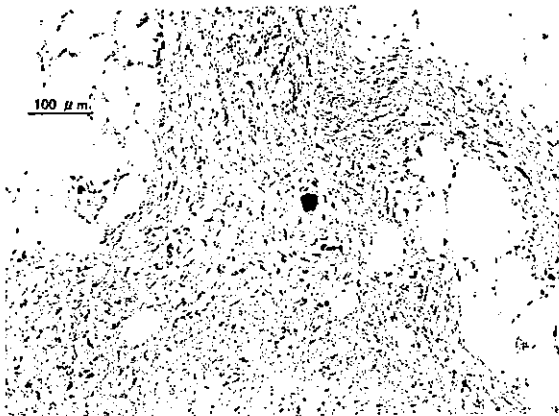


Fig. 9 220CNT 16W



Fig. 10 220CNT 16W 強拡大

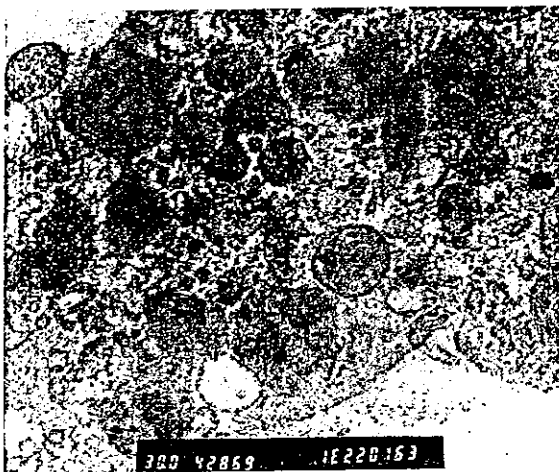


Fig. 11 220CNT 16W TEM 像

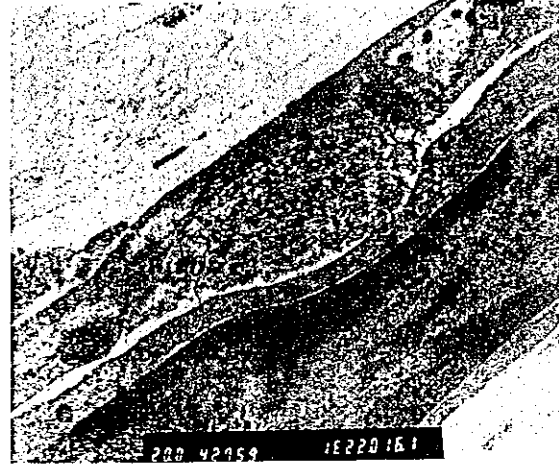


Fig. 12 220CNT 16W TEM 像

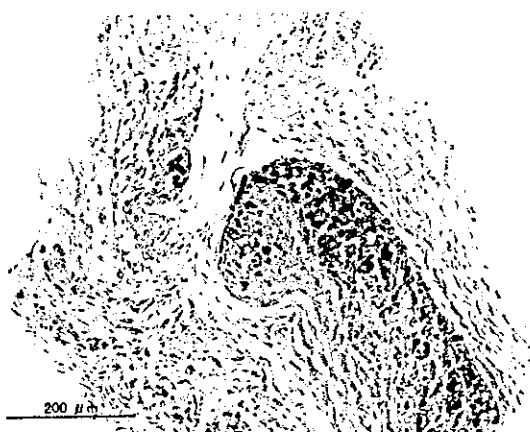


Fig. 13

825CNT 1W

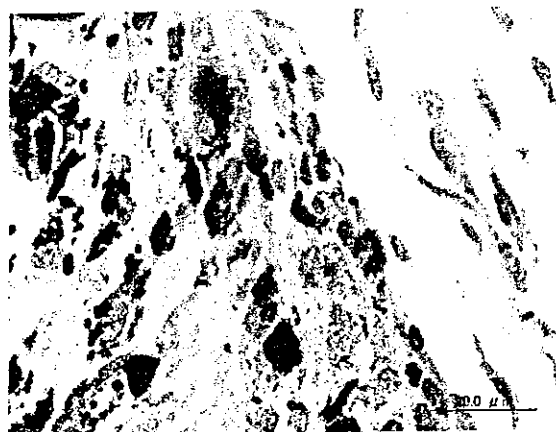


Fig. 14

825CNT 1W 強拡大

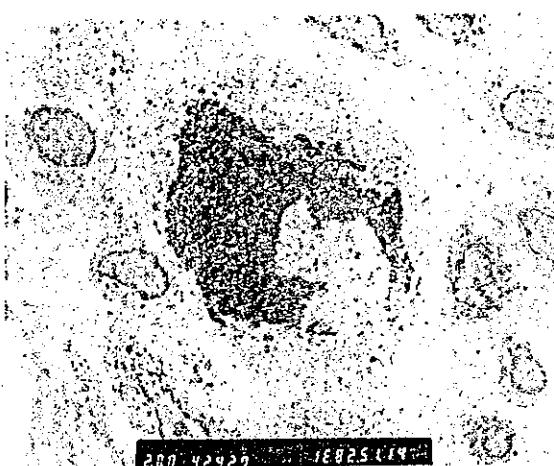


Fig. 15

825CNT 1W TEM 像

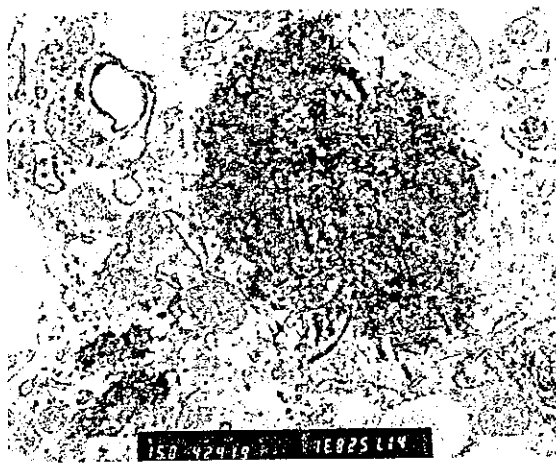


Fig. 16

825CNT1W TEM 像

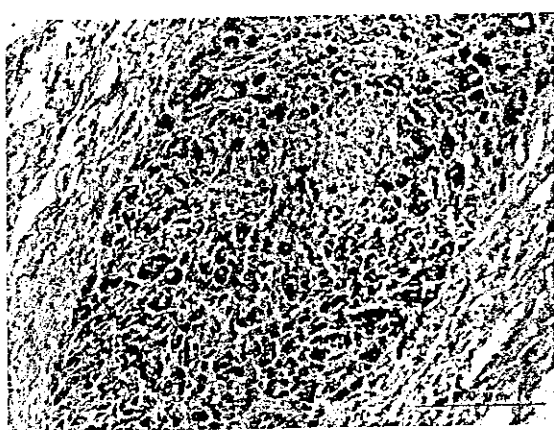


Fig. 17

825CNT 4W

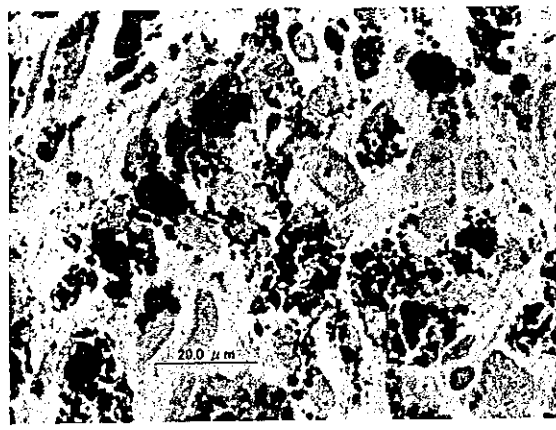


Fig. 18

825CNT 4W 強拡大像



Fig. 19 825CNT 4W TEM 像



Fig. 20 825CNT 4W TEM 像



Fig. 21 825CNT 16W

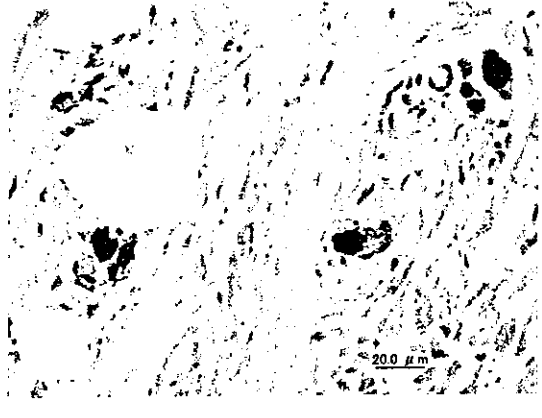


Fig. 22 825CNT 16W 強拡大

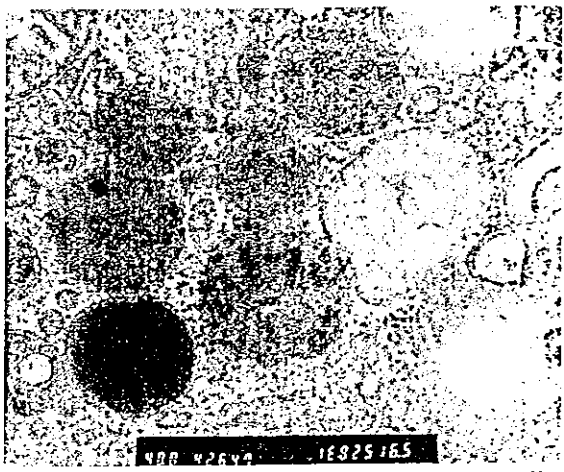


Fig. 23 825CNT 16W TEM 像

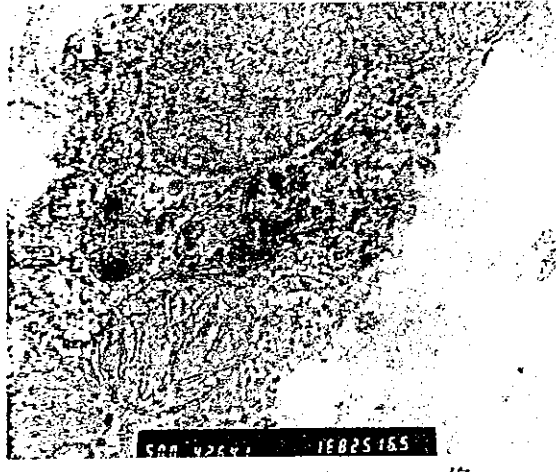


Fig. 24 825CNT 16W TEM 像

カーボンナノチューブの環境及びバイオにおける応用

古月 文志（北海道大学大学院地球環境科学研究科）

進藤 正信（北海道大学大学院歯学研究科）

柴 肇一（リジェンティス株式会社、松本歯科大学）

佐藤 義倫（東北大学大学院環境科学研究科）

田路和幸（東北大学大学院環境科学研究科）

亘理文夫（北海道大学大学院歯学研究科）

（1）カーボンナノチューブを内包したアルギン酸ビーズ材料の応用

環境中の有害物質を効率的に除去できるシステムを構築する目的でカーボンナノチューブをアルギン酸ビーズに内包した複合材料を作製した。アルギン酸ビーズは Ba^{2+} をブリッジとして作製した。このアルギン酸ビーズを用いてアクリジンオレンジ (AO)、エチジウムブロマイド (EtBr)、エオジン B (EOB)、オレンジ G (OG) 等の色素の吸収効率を評価した。その結果すべての色素において、アルギン酸ビーズに内包されたカーボンナノチューブに関しては、内包されていない状態よりも、内包されている状態の方が色素の吸収効率がよいことがわかった。また、活性炭 (ACTC) を内包したアルギン酸ビーズと比較して、カーボンナノチューブ (CNT もしくは MWCNT) を内包したアルギン酸ビーズが高い吸収効率を示した (表 1) このことから、カーボンナノチューブを内包したアルギン酸ビーズは環境中の汚染物質を効率的に除去するのに適していると考えられる。また、アルギン酸ビーズ自体もしくはカーボンナノチューブを含むアルギン酸ビーズは、繊維芽細胞の増殖を抑制することもなく、生体内に投与しても特に顕著な毒性を示すことはなかった。おもしろいことに、繊維芽細胞の増殖に関しては、ビーズを含む培地で培養した方が顕著に増殖 (もしくは接着) が促進された。ビーズの表面に細胞が接着することにより、増殖可能な面積が大きくなり、その結果増殖促進が見られた可能性も高い。アルギン酸ビーズを用いた材料自体生体内で何らかの機能を持たせることも可能かもしれない。

（2）EGF ペプチドを結合させたカーボンナノチューブの EGF レセプターへの特異的結合

EGF レセプター結合部位をコードする YRSRKYTSW のアミノ酸配列をもち N 末端にビオチン標識したペプチド (9aaEGF) を合成し実験に用いた。このペプチドを 200nm の長さのカーボンナノファイバーと結合させ、EGF レセプターを強く発現しているヒト肺がん細胞株 A431 培養液に加え、レーザー共焦点顕微鏡による観察と Western blotting および Immuno-precipitation による観察を行った。陽性コントロールとしてリコンビナント EGF を用いた。その結果、9aaEGF と EGF レセプターの局在が一致すること、rEGF は EGF レセプターの細胞内ドメインをチロシンリン酸化するが、9aaEGF は細胞内シグナル伝達経路には働かないことが明らかになり、今後、この 9aaEGF-カーボンナノファイバー-発現プラスミド複合体を細胞に作用させることで細胞特異的な遺伝子導入を図ることの可能性が示された。

カーボンナノチューブの分散・融合及び環境の応用

古月 文志（北海道大学大学院地球環境科学研究科）、進藤 正信（北海道大学大学院歯学研究科）、柴 肇一（リジェンティス株式会社、松本歯科大学）、佐藤 義倫（東北大学大学院環境科学研究科）、田路和幸（東北大学大学院環境科学研究科）、亘理文夫（北海道大学大学院歯学研究科）

「カーボンナノチューブ（CNT）に代表される炭素素材とアルギン酸などの有機素材を融合することによって新たな機能が生まれる。汚染物質の検出や捕集、濃縮のために、炭素素材と有機素材を融合させた新規の材料開発が進められている。CNT を内包したアルギン酸ゲルによる選択的捕集が行われ、新規な環境修復材料が開発されている。」

環境分野における新素材開発の意味

現在地球上には温暖化やオゾン層の破壊、酸性雨や汚染物質の拡散など多くの環境問題が存在する。これらの問題の解決のためには原因物質の排出を抑制し環境負荷を低減するための科学技術の展開が不可欠であり、省エネやクリーンエネルギー、環境にやさしい商品や新素材の開発など、いわゆるグリーンケミストリーの研究が精力的に行われている。一方で、既に汚染されてしまった環境が地球上には多数存在する。それらを放置すれば汚染は広がるばかりであり、汚染された環境から汚染物質を除去し元の安全な状態に戻すための環境修復法の開発も同時に進められなければならない。環境には汚染物質の他に多くの、そして汚染物質よりもはるかに高濃度の共存物質を含んでいる。これらの中から汚染物質だけを除去することは至難の業である。また、現在多くの汚染物質の処理法が開発されているが、それらの多くは、高濃度の汚染物質を対象としたものであり、低濃度の汚染物質の処理に適用するには非効率的である。そこで、複雑な環境物質から選択的に汚染物質を捕集し、既存の処理法が適用できる濃度まで濃縮することのできる新規な材料・方法の開発が今求められている。

カーボンナノチューブを吸着サイドとする新規環境浄化材料

炭素素材は古くから様々な分野で用いられてきた。木炭は脱臭剤や汚染物質の吸着剤として、黒鉛はその伝導性を生かして各種の電極として、またダイヤモンドはその硬さを利用してカッターや研磨剤として利用されてきた。さらに近年炭素の中にフラーレンやカーボンナノチューブ（CNT）、カーボンファイバー等特殊な構造と機能を有するものが見出され、その特性を最大限使用しうる

「場」の探索が盛んに行われている。今回は、バイオ及び環境分野におけるカーボンナノチューブの展開について、特に汚染物質の捕集・除去への利用に関する研究を行った結果について報告する。

CNT 内包アルギン酸ゲルによる汚染物質の選択的捕集と除去

CNT は、環境中や生体内に侵入・蓄積された有害物質を除去するための新たな吸着剤となりうる。ナノカーボン材料を環境の浄化・修復に用いる時、吸着サイトの保護や、汚染物質が吸着した CNT を処理水と分離する際の簡便さのために、CNT を包み込む処理をする必要がある。すなわち、1.2% (重量比) のアルギン酸ナトリウムの水溶液に CNT を加え、ホモジナイザーと超音波で十分に混合させる。このアルギン酸ナトリウム/CNT コロイド溶液を図-1 に示すカプセル封入装置を用いて、CNT 内包型のアルギン酸ビーズに加工する。このシステムはノズルの振動システムと液滴表面への電荷の注入による静電的な反発により、図-2 に示すように微小のゲルビーズを安定に作製することができる。

図-3 は陰イオン性の色素であるエオシン-B を水から除去する実験の結果を示す。CNT を内包したビーズが $0.33 \mu\text{mol}/\text{mg}$ の除去力 (吸着容量) を示したことに対して、CNT を内包したビーズ及び活性炭を内包したビーズがそれぞれ $0.06 \mu\text{mol}/\text{mg}$ と $0.19 \mu\text{mol}/\text{mg}$ の値を示した。つまり、吸着剤の除去力は CNT 内包ビーズ > 活性炭型内包ビーズ > カーボンナノファイバー内包ビーズの順であった。一方、陽イオン性の化合物 (例えば、アクリジンオレンジ) に対する除去力は、CNT を内包したビーズ及びカーボンナノファイバーを内包したビーズはどちらも、活性炭を内包したビーズと比べ高い値を示した。前述の通り CNT の表面構造は、カーボンナノファイバーや活性炭の表面構造と本質的に異なり筒状に丸まったグラフェンシート構造であるため、疎水性の高い化合物、特に本研究で用いたベンゼン環を持った物質と強く結合する性質を持っている。その結果、対象物質は強い親和力で CNT に保持され、除去されることになる¹⁻³⁾。

アルギン酸ゲルで包摂した CNT の吸着剤としての特徴を、図-4 のようなイラストによって以下のようにまとめることができる。CNT を内包したアルギン酸ゲルは、ベンゼン環を持つ有害性物質を選択的に吸着・除去することのできる複合型の環境浄化剤である。アルギン酸ゲルは、「網」のような性質を持ち、吸着サイトである CNT を固定するとともに、これらの吸着サイトをコロイドや腐植酸類などのようなサイズの大きい物質から守る役割を果たしている。アルギン酸ネット内に拡散することの出来る物質の中で、CNT と強く結合するものが、ゲル内に保持され除去される。CNT と作用しない物質あるいは結合しない物質、例えば、水や無機電解質などは CNT に保持されずに、ピース (吸着剤) を通過する。アルギン酸ゲルで包摂した CNT は生体親和性が高く、生体内に侵入・存在

する有害物質の除去にも使えるのではないかと期待されている⁴⁾。

[参考文献]

1. B. Fugetsu, S. Satoh, A. Iles, K. Tanaka, N. Nishi, F. Watari, *The Analyst* (London), **129**, 565 (2004).
2. B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba, T. Mizutani, Y. Nodasaka, K. Yamazaki, K. Shimizu, M. Shindoh, K. Shibata, N. Nishi, Y. Sato, K. Tohji, F. Watari, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1945 (2004).
3. B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba, T. Mizutani, Y.-B. Lin, N. Terui, Y. Nodasaka, K. Sasa, K. Shimizu, T. Akaraka, M. Shindoh, K. Shibata, A. Yokoyama, M. Mori, K. Tanaka, Y. Sato, K. Tohji, S. Tanaka, N. Nishi, F. Watari, *Environ. Sci. & Technol.*, **38**, 6890-6896 (2004)
4. 亘理文夫, 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, 厚生労働科学研究費補助金萌芽的先端医療技術推進事業平成 15 年度総括・分担研究報告書

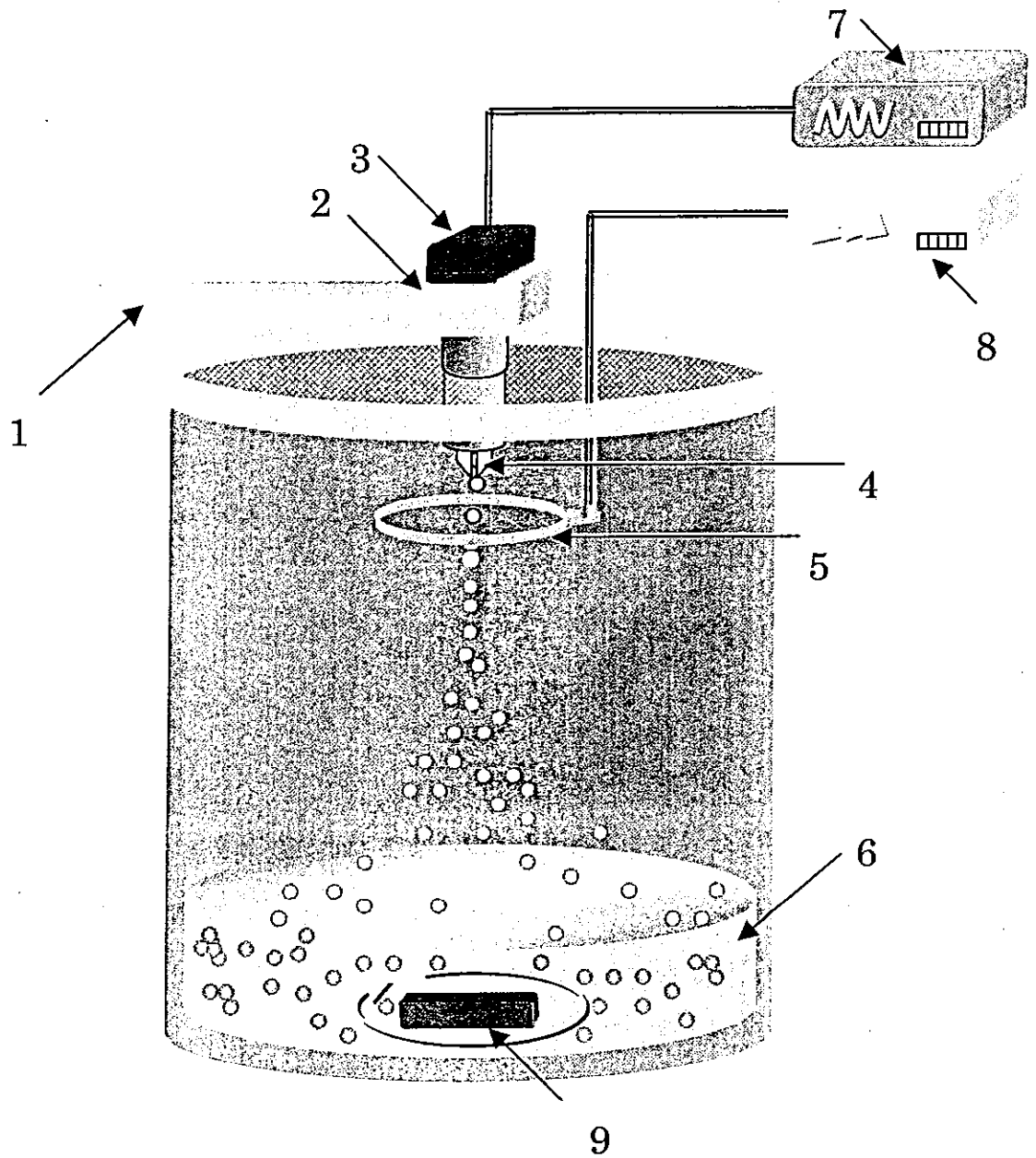


図-1 CNT をアルギン酸ゲルに封入する際に使用した装置の模式図

装置は、シリンジポンプ (1)、振動チャンバー (2)、振動システム (3, 7)、同心ノズル (4)、0-型電極と静電気発生システム (5, 8)、架橋イオン溶液 (6)、及びマグネット回転子から構成されている。

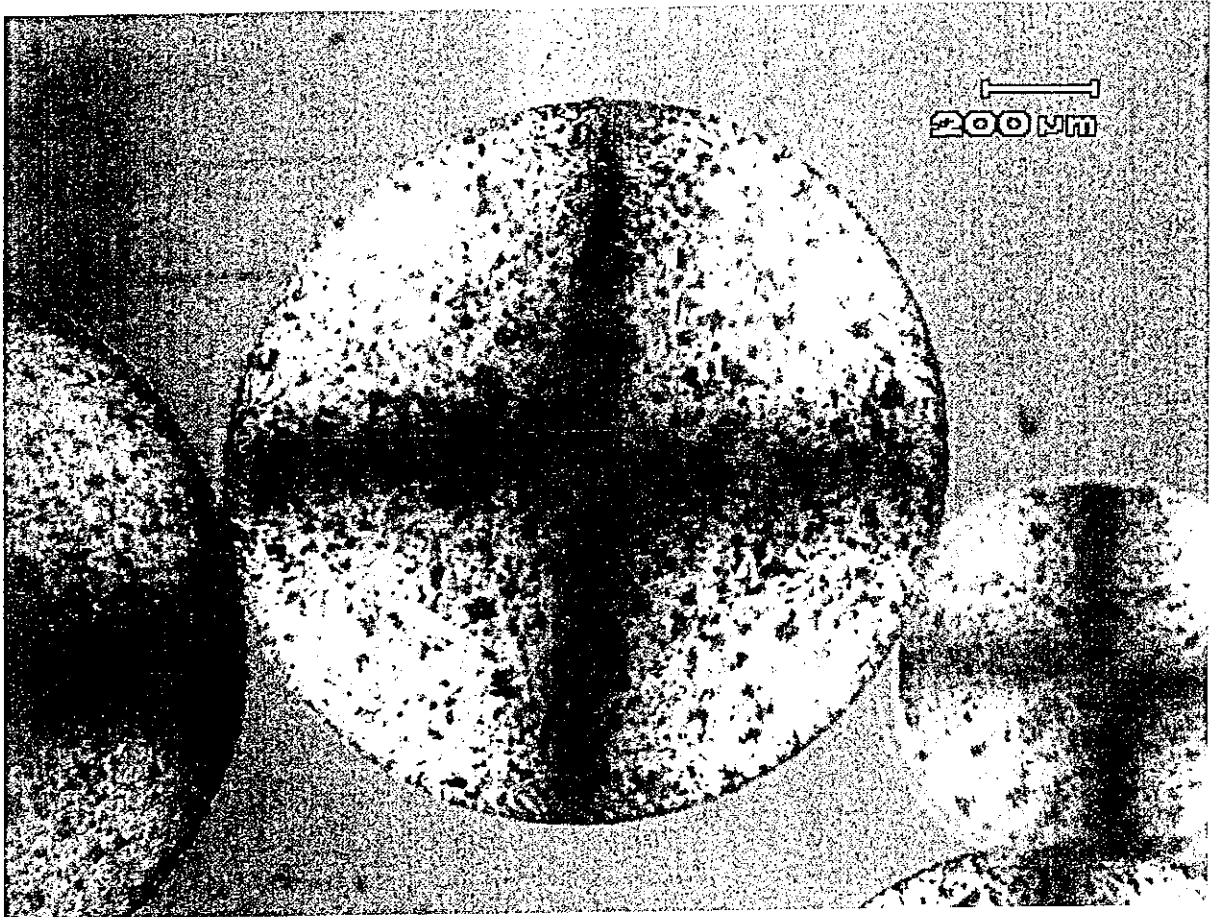


図-2 多層 CNT をアルギン酸ゲルに封入した状態の顕微鏡写真

用いたCNT/アルギン酸ナトリウム混合コロイドの濃度は,多層CNTが100ppmであり,
アルギン酸ナトリウムが1.2%である。

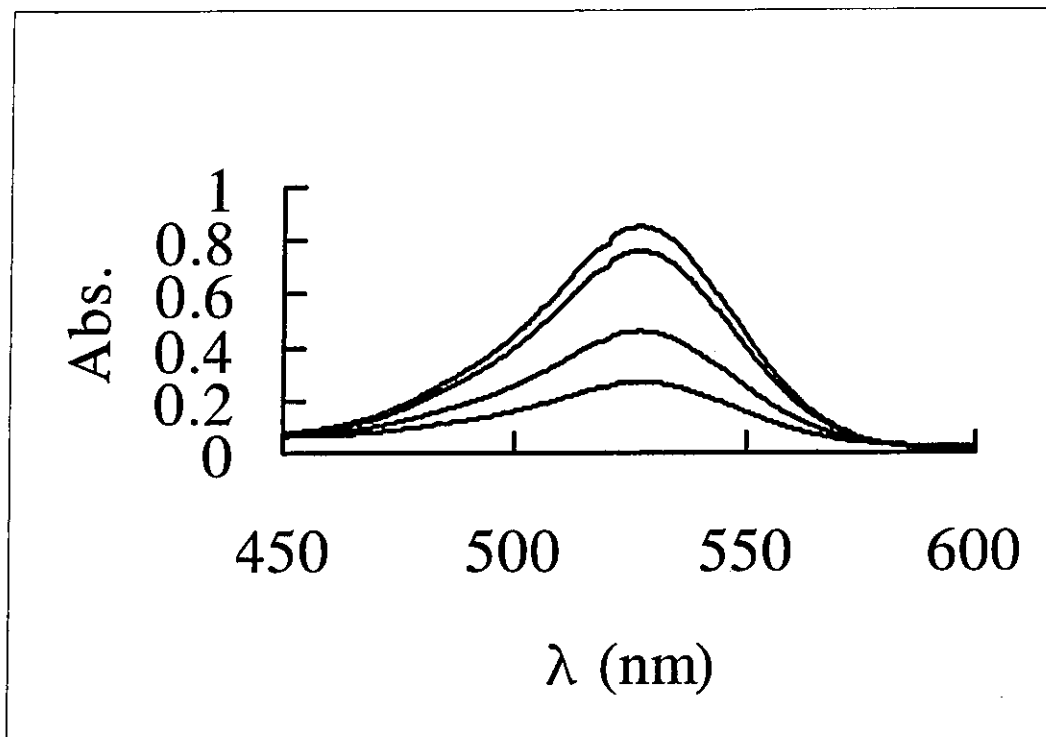


図-3 エオシン-B を吸着・除去する実験結果 除去処理前の原液 (10.0 μM), カarbonナノファイバー内包ビーズ, 活性炭内包ビーズ, 及び多層 CNT 内包ビーズ (上から下への順) で処理した後の水溶液の吸収スペクトル。処理に用いた各種類のビーズの量は 3.0 ml;、 処理に用いたエオシン-B 原液の体積は 15 ml。

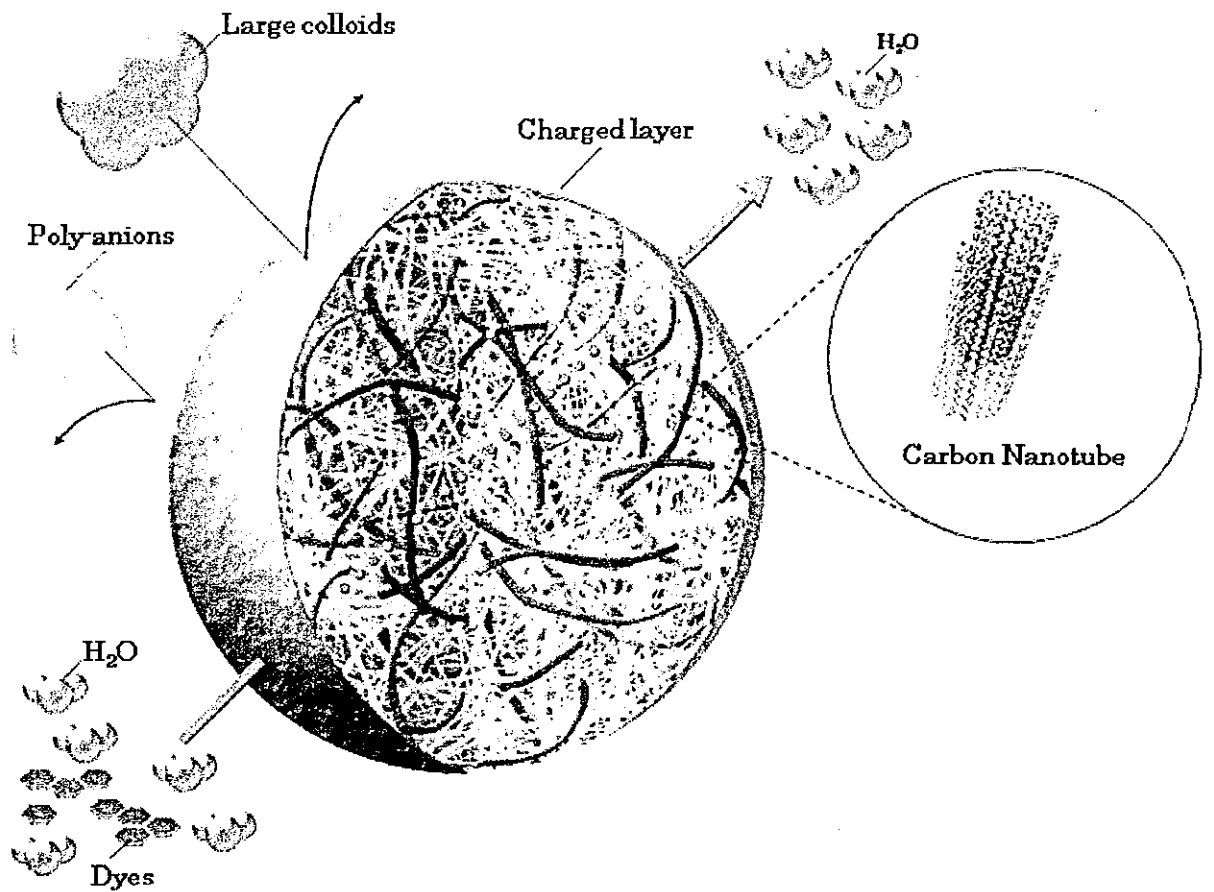


図-4 CNT 内包アルギン酸ゲルの構造と機能

CNT は吸着サイトとして機能する一方、アルギン酸ゲルは、吸着サイトの固定、保護用の「網」として機能する。

多層カーボンナノチューブとハイドロキシアパタイトから 高靱性生体材料の合成

東北大学大学院工学研究科
大森守、渡辺孝、田中雅明、橋田俊之
東北大学金属材料研究所
大久保昭

1. 緒言

人工のセラミックス系の生体材料であるハイドロキシアパタイトは、他の人工の材料に比べて生体親和性が良いのが特徴である。しかし、強度と靱性が著しく小さく、これがこの系の材料の適用範囲を小さくしているために、これまでに機械的性質の改善の試みが色々と行われてきた。例えば、炭素繊維によるハイドロキシアパタイトを高靱化する研究の発表ある[1]。一般的に、長繊維によるセラミックスの高強度化や高靱化には合成上の多くの困難があり、これまでにその成功例はない。機械的性質に優れたカーボンナノチューブはセラミックスの補強材としても有望と考えられている。カーボンナノチューブによるセラミックスの機械的性質の改善の試みには次のような例がある。単層カーボンナノチューブの複合化によって3倍にも及ぶアルミナの高靱化が達成されている[2]。しかし、その後の追試実験ではほとんど靱性の向上は見られなかったとされている[3]。多層カーボンナノチューブによるハイドロキシアパタイトの複合化では、50%以上の圧縮強度改善の報告がある[4]。

高分子とは異なって融液にも溶液にもならないハイドロキシアパタイトのようなセラミックスと、カーボンナノチューブとを複合化するためには次のような問題を解決する必要がある。1.複合効果を発揮するための原料の状態。原料として粉体を使うと、組織を微細化するのが困難である。ハイドロキシアパタイトとの複合化では、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ の水溶液に多層カーボンナノチューブを分散させ、pHを調整しては微細なハイドロキシアパタイトを析出させている[4]。2.異方性が大きく軽いカーボンナノチューブの均一分散の方法。カーボンナノチューブは柔らかいので、硬いセラミックス粉との乾式法による長時間の混合では破壊される可能性が大きい。セラミックスにおいては一般的に原料をスラリー状にしたボールミル混合が行われている。アルミナ単層カーボンナノチューブの実験では、長時間のボールミル混合が行われているが、そこではボールによるカーボンナノチューブの破壊がないとされている[2]。しかし、一般的なセラミックス粉はボールミル混合によって小さく粉碎される。3.混合粉体の焼結の方法。焼結法には無加圧と加圧焼結とがあるが、無加圧法によって緻密にするためには多くの困難を解決しなければならない。加圧焼結が適当と考えられ、ホットプレス法[2,3]と放電プラズマ焼結法が採用されている[4]。

複合化によって強度や靱性を向上するにあたって、マトリックスのハイドロキシアパタイトとカーボンナノチューブの熱膨張の違いが問題になる。カーボンナノチューブの熱膨

張係数は非常に小さく、ハイドロキシアパタイトのそれは一桁大きい値である。この熱膨張の差によって、複合材料の内部には残留応力が発生する。この残留応力が複合材料の強度や靱性の向上にどのような影響を与えるかはそれぞれの場合によって異なる。試料表面に残留応力が存在すると強度は大きくなるが、内部の残留応力によっては機械的性質が改善されることは少ない。

本研究においては、ハイドロキシアパタイトを高温での固相反応で生成できる、6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の二つの原料を使用し、多層カーボンナノチューブとの混合用とした。これらを混合した後、放電プラズマシステム(SPS)を用いて複合材料を合成し、組織を調べ、かさ密度および機械的性質を測定した。

2. 実験方法

6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とメノーの乳鉢で20分間混合した。この混合粉に水を加えて泥将状にして、自転・公転スーパーミキサー(シンキー、AR-100)を使用して1時間混合した。この混合体を乾燥してから、放電プラズマシステム(SPS)(住友炭鉱業、SPS1050)を用いて5-120MPaの加圧下で、1200°C-1250°Cの温度範囲で真空中あるいは N_2 ガス中にて焼結した。

焼結した試料のX線回折装置(マックスサイエンス、M21X)を用いてハイドロキシアパタイトの生成を調べた。透過電子顕微鏡(TEM)(日本電子、JT-007)にて微細組織を観察した。水を使ったアルキメデス法にてかさ密度を測定した。2x3x25mm³の試料について万能試験機(インストロン、M21X)を用い、スパン20mmで3点曲げ試験を行った。微小硬度計(島津、HMV-21)を用いて硬度を測定し、同時に圧痕の角から発生するクラックの長さを走査型電子顕微鏡(SEM)(日立、FE-SEM S-4700)を用いて測定して靱性を求めた。破断した試料の破断面をSEMによって観察した。

3. 結果および考察

3種類の原料に水を加えてスラリー状にして自転・公転混合機を使って混合を行った。混合後のスラリーの状態は均一で、乾燥後も不均一性は全く観察されなかったため、混合がよく行われていると判断される。

複合材料をX線回折で調べた結果、6モルの $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と4モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のからハイドロキシアパタイトが生成し、多層カーボンナノチューブの存在も確かめられた。

多層カーボンナノチューブの混合割合を変えて得られた複合材料のかさ密度

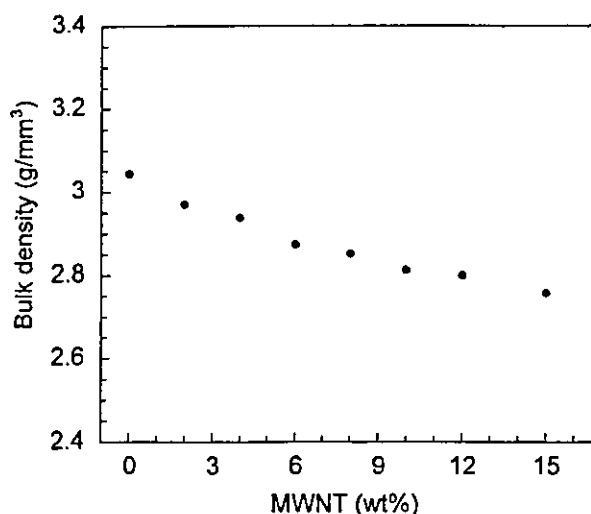


Fig. 1 Relationship between bulk density of the composite and MWNT content.

を Fig.1 に示す。ハイドロキシアパタイトに軽い多層カーボンナノチューブを加えるため、かさ密度は添加量を多くすると小さくなる。多層カーボンナノチューブの密度が分からないため、相対密度を計算することが出来ない。また、複合材料では重量%ではなく体積%で添加量を表示するのが一般的であるが、それも不可能である。焼結条件を変えてポアの少ない複合材料を合成しているため、ほとんどの複合材料の相対密度は 95%以上と考えられる。

三点曲げ試験を行った結果を Fig.2 に示す。曲げ強度は 2wt%と 4wt%の多層カーボンナノチューブを加えた複合材料で一番大きくなり、ハイドロキシアパタイトのみに比べて 1.4 倍程になっている。少ない量の添加で強度が増大するのは、多層カーボンナノチューブのチューブ形状と、多層カーボンナノチューブとマトリックスとの熱膨張差による残留応力の効果と考えられる。多層カーボンナノチューブの添加量が 8wt%以上では強度の変化がなくなり一定の値となる。多層カーボンナノチューブの強度は大きいので、添加量が多くなれば強度も大きくなる可能性が考えられる。一方、熱膨張差による残留応力が少ないと強度は上がるが、多くなると強度は下がるようになる。この二つの効果のバランスで強度が一定になるのではないかと推定される。

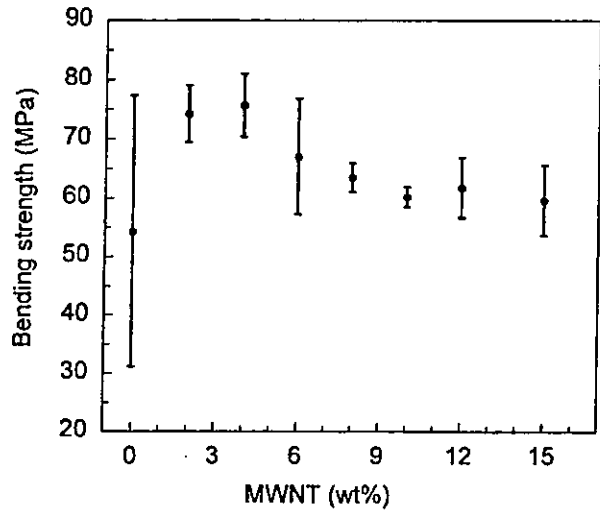


Fig. 2 Relationship between strength of the composite and MWNT content.

複合材料の靱性をビッカース圧痕法で求め Fig.3 のグラフを得た。この図からわかるように、靱性は多層カーボンナノチューブの添加量が多くなるにつれて大きくなり、6wt%の添加で最大になり、ハイドロキシアパタイトのその 2.3 倍になっている。それより多く多層カーボンナノチューブを添加しても靱性には変化なく、約 1.6 倍の一定の値となる。ハイドロキシアパタイトの靱性は、この図にも示されるように非常に小さい値である。多層カーボンナノチューブの添加による靱性の向上は著しい。この靱性の向上の原因を調べるために組織観察を行った。

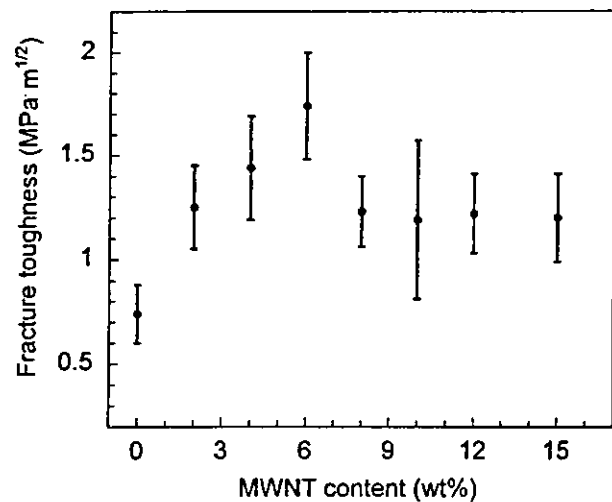


Fig.3 Relationship between toughness of the composite and MWNT content.

Fig.4 に示すのは破断面の SEM 写真である。直径 200nm の太い多層カーボンナノチューブが他とは分離して分散され、引き抜かれた状態が観察される。この太いカーボンナ