

Fig. 9. Relationship between fracture toughness and average alumina grain size of the (○) 0.4, (△) 0.8, (□) 1.6, (◇) 2.5 and (▽) 5.0 wt % CNF/alumina composites sintered by PAS at various temperatures for 80 s.

These results and those of our previous study¹⁷⁾ indicate that, while the fracture toughness of the composites was dependent on the surface state of the CNFs,¹⁷⁾ it was independent of the sintering method.

4. Conclusions

In this study, dense 0.4–5.0 wt % CNF/alumina composites were fabricated using CNFs acid-treated for 0.5 h by PAS, and the influence of the additive amount of the CNFs on the CNFs distribution, the alumina grain size distribution and the fracture toughness of the composites were investigated.

The frequency of solo CNFs in the composites sintered by PAS at 1375°C decreased with an increase in the additive amount of CNFs. In the 0.4–1.6 wt % CNF/alumina composites, the frequencies were 74–60%. Also, there were regions where only a few CNFs were distributed and where many of the distributed CNFs were not observed in the composites. That is, the 0.4–1.6 wt % CNFs could be mixed uniformly with alumina by a conventional ball-milling, with more than three-fifths the number of CNFs distributed individually, and those CNFs and CNF bundles distributed uniformly in the composites. As the additive amount of CNFs increased from 0.4 to 1.6 wt %, the average alumina grain sizes and the alumina grain size distributions became smaller and narrower, respectively. 17 and 11% of CNFs entered alumina grains in the 0.4 and 0.8 wt % CNF/alumina composites sintered at 1375°C, while 96% of CNFs were distributed at the grain boundaries of alumina in the 1.6 wt % CNF/alumina composite sintered at 1375°C. That is, the addition of the 0.4 and 0.8 wt % CNFs was not enough to retard the alumina grain boundary migrations accelerated by PAS while the addition of 1.6 wt % CNFs effectively retarded rapid grain boundary migrations.

In the 2.5 and 5.0 wt % CNF/alumina composites sintered at 1375°C, half the number of CNFs and three-quarters the number of CNFs formed bundles, respectively. In addition, there were regions where only a few CNFs and many CNFs were distributed were observed in the composites. These results suggest that the 2.5 and 5.0 wt % CNFs could not be mixed uniformly by conventional ball-milling. The regions where only a few CNFs were distributed in the 5.0 wt % CNF/alumina composites appeared

clearly and were much wider than those in the 2.5 wt % CNF/alumina composites. And alumina grains in such regions grew much larger, especially in the 5.0 wt % CNF/alumina composites. In the regions where many CNFs were distributed, many CNF bundles had formed. The CNF bundles made the grain growth retardation effect of the CNFs lower. Consequently, the average alumina grain size of the 1.6–5.0 wt % CNF/alumina composites was not greatly influenced by the additive amount of CNFs.

The fracture toughness of the composites increased with an increase in CNF content from 0.4 to 1.6 wt %, reached a maximum for CNF content of 1.6 wt % and decreased as the CNF content increased from 1.6 to 5.0 wt %. The maximum fracture toughness was 54% higher than the fracture toughness of monolithic alumina. The fracture toughness tended to increase with a decrease in the average alumina grain size; however, that of the 5.0 wt % CNF/alumina composites in which three-quarters of the CNFs formed bundles obviously deviated from the relationship. This means that the number of CNFs giving rise to the essential effect for bridging and/or pull-out in CNF/alumina composites was distinctly reduced by forming more CNF bundles.

It is concluded in this study that, if more than 60% of CNFs can be distributed uniformly as solo at grain boundaries in the composites into which a large amount of CNFs is added, the composites with finer microstructures are obtained, which induces a drastic improvement in fracture toughness.

Acknowledgements This study was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan.

References

- 1) T. Hayashi, Y. A. Kim, T. Natsuki and M. Endo, *ChemPhysChem*, **8**, 999–1004 (2007).
- 2) T. Xiao, Y. Ren, K. Liao, P. Wu, F. Li and H. M. Cheng, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2937–2942 (2008).
- 3) A. H. Barber, I. K. Ashiri, S. R. Cohen, R. Tenne and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2380–2384 (2005).
- 4) C. Wei, K. Cho and D. Srivastava, *Phys. Rev. B*, **67**, 115407 (2003).
- 5) M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly and R. S. Ruoff, *Science*, **287**, 637–640 (2002).
- 6) M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **39**, 1287–1297 (2001).
- 7) M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552–5555 (2000).
- 8) J. P. Salvetat and A. J. Kulik, *Adv. Mater.*, **11**, 161–165 (1999).
- 9) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, *J. Ceram. Soc. Japan*, **118**, 847–854 (2010).
- 10) S. Sarkar and P. Kr. Das, *Ceram. Int.*, **38**, 423–432 (2012).
- 11) I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy and Y. Q. Zhu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30**, 865–873 (2010).
- 12) G. Yamamoto, M. Omori, K. Yokomizo, T. Hashida and K. Adachi, *Mater. Sci. Eng., B*, **148**, 265–269 (2008).
- 13) G. Yamamoto, M. Omori and H. Kimura, *Nanotechnology*, **19**, 315708 (2008).
- 14) K. Hirota, Y. Takaura, M. Kato and Y. Miyamoto, *J. Mater. Sci.*, **42**, 4792–4800 (2007).
- 15) S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong and V. Amornkitbamrung, *Mater. Sci. Eng., A*, **447**, 44–50 (2007).
- 16) J. Sun, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara, L. Gao and X. Jin, *J. Ceram. Soc. Japan*, **112**, S403–S406 (2004).
- 17) N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito and S. Taruta, *J. Ceram. Soc. Japan*, **120**, 560–568 (2012).

- 18) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, "Fracture Mechanics of Ceramics", Ed. by R. C. Bradt, A. G. Evans, P. P. Hasselman and F. F. Lange, Plenum, New York (1983) pp. 97-105.
- 19) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1, 13-16 (1982).
- 20) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, C-116 (1982).
- 21) T. Miyoshi, N. Sagawa and T. Sasa, *J. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, 51, 2489-2497 (1985) [in Japanese].
- 22) Ceram. Soc. Japan, "Characterization of Ceramics" (1987) pp. 58 [in Japanese].
- 23) E. E. Underwood, A. R. Colcord and W. C. Wanh, "Ceramic microstructures" Ed. by J. A. Pask and R. M. Fulrath, Wiley and Sons, Berkeley (1966) pp. 25-52.
- 24) E. E. Underwood, "Quantitative stereology", Addison Wesley (1970).
- 25) F. Inam, H. Yan, T. Peijs and M. J. Reece, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 947-952 (2010).

有限要素解析および赤外線サーモグラフィによる 脊椎ケージの応力評価

大澤 恭子^{※1} 森山 茂章^{※1※2} 湯谷 知世^{※3} 杉本 智広^{※3}

Stress evaluation of spine cage using finite element analysis
and infrared thermography.

Takako OSAWA, PhD., Shigeaki MORIYAMA, PhD., Tomoyo YUTANI,
Tomohiro SUGIMOTO

Abstract

Numerical analysis based on 3D-CAD is effective for the mechanical evaluation of implants with a complex shape, such as a spine cage. In this study, in order to evaluate the mechanical properties of the PEEK spine cage, we performed a simple uniaxial compression test. Compression analysis using the 3D-CAD shape data of the spine cage was performed under the same conditions as the experiment, and the stress distribution of the cage was evaluated. The validity of the analyzed stress distribution was verified by comparison with the stress distribution over the cage surfaces measured using infrared thermography in the compression test. The distribution of the sum of principal stresses over the spine cage surface calculated by finite element analysis was consistent with the compression/tensile stress regions measured by infrared thermography. In the results of the comparison of stress distributions, those obtained by finite element analysis were reasonable from the measured value in the experiment. If the integrity of the stress measurement and analysis increases, more accurate stress distribution data will be obtained. For internal stress or stress in an unmeasurable position by infrared camera, the possibility of evaluation through finite element analysis was suggested. More accurate stress distribution data will help in the design of the cage.

Key words : Spine cage, Stress distribution, Finite element analysis, Infrared thermography, Uniaxial compression test.

※ 1 福岡大学産学官連携研究機関材料技術研究所 〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈8丁目19-1

※ 2 福岡大学工学部 〒814-0180 福岡県福岡市城南区七隈8丁目19-1

※ 3 ナカシマメディカル株式会社開発部 〒701-1221 岡山県岡山市北区芳賀5322

Corresponding Author : Takako OSAWA, Institute of Materials Science and Technology, Fukuoka University,

8-19-1, Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan.

Tel : 092-871-6631 (内線6320) Fax : 092-865-6031 E-mail address : osawa@fukuoka-u.ac.jp

緒 言 方 法

多くの脊椎固定手術で用いられるケージを含む脊椎椎体スペーサーは、チタンなどの金属製が主流である。しかしながら、金属製スペーサーは骨と比較して剛性が高く、母床の脊椎椎体が圧潰する危険性が指摘されている⁵⁾。近年、金属材に比べて弾性係数の低いポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 材が注目されているが、広く普及するには至っていない。PEEK材を脊椎椎体スペーサーとして用いるためには、設計法を確立するための力学的評価が必要となる。脊椎椎体スペーサーである脊椎ケージのような複雑な形状を有するインプラントの力学的評価では、3D-CADデータに基づく数値解析が有効である²⁾。本報では、PEEK製脊椎ケージの力学的評価を行うために、一軸単純圧縮試験を実行した。脊椎ケージの3D-CAD形状データを用いて、実験と同条件の圧縮解析を実行し、ケージ内の応力分布を評価した。また、圧縮試験時に赤外線サーモグラフィを用いて計測したケージ表面の応力分布と解析結果とを比較し、得られた応力分布の妥当性を検証した。赤外線サーモグラフィによる応力測定は、非接触での測定が可能であり、応力分布が画像化されるため、応力集中部位の評価などに有用⁴⁾であることから圧縮試験時におけるケージ表面の応力分布を実測する手法として採用した。

1. 圧縮試験

試験は図1に示す万能試験機 (インストロン社製, AG-E, 100kN) を用い、脊椎椎間固定機器の試験規格 (ASTM F2077規格) に準用した一軸単純圧縮試験を行った。試料として図1-(b)に示すPEEK製の箱型脊椎ケージを、その形状に合わせたPPSU (ポリフェニルサルフォン) 製の固定治具で挟んで用いた。固定治具の材質は試験規格に基づくPOM (ポリアセタール) であるが、ケージに用いたPEEK材よりも強度が低いため、強度がPEEKにより近いPPSUを用いた。治具におけるケージとの接触面の形状は、ケージ形状の輪郭に対し、はめ込みのクリアランスを考慮して作成した。本試験機のチャックは下が固定で上が可動し、固定治具は上下のチャックとボルトで固定した。圧縮は、骨表面とのアンカリングのための波状突起のある表面を上面及び底面とした軸方向に沿って与えた。上方治具の上面に周波数2Hz, 337.5N—3375N (3375N: 静的圧縮試験から求めた弾性限界の75%値) の周期的圧縮力を与えた。

2. 有限要素解析

脊椎ケージを固定治具で挟んだ一軸単純圧縮試験を有限要素法によりシミュレートした。脊椎ケージ圧縮試験解析は、脊椎ケージおよび固

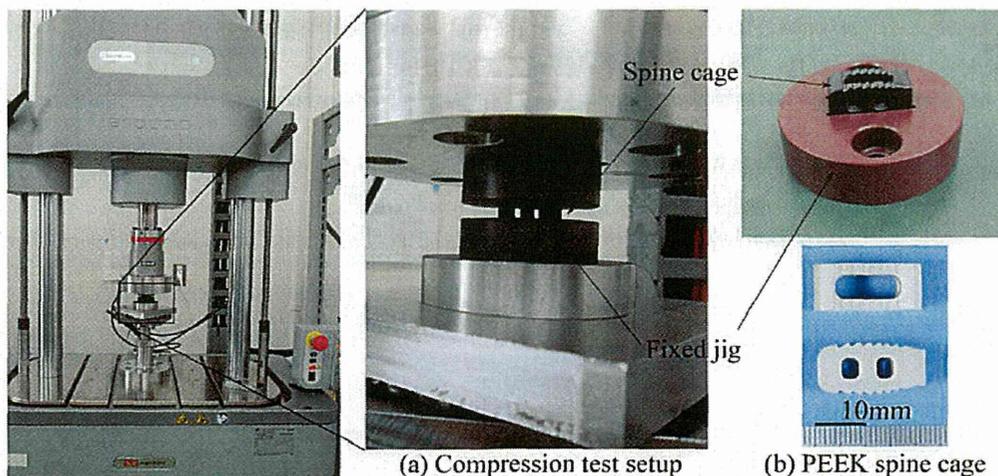


図1. Compression test set up and specimen.

定治具の3D-CAD形状データを有限要素解析ソフトAbaqus (ver. 6.13, SIMULIA) に読み込み実行した。これら脊椎ケージと固定治具を、10節点四面体要素を用いてそれぞれ離散化した(図2-(a) および (b))。

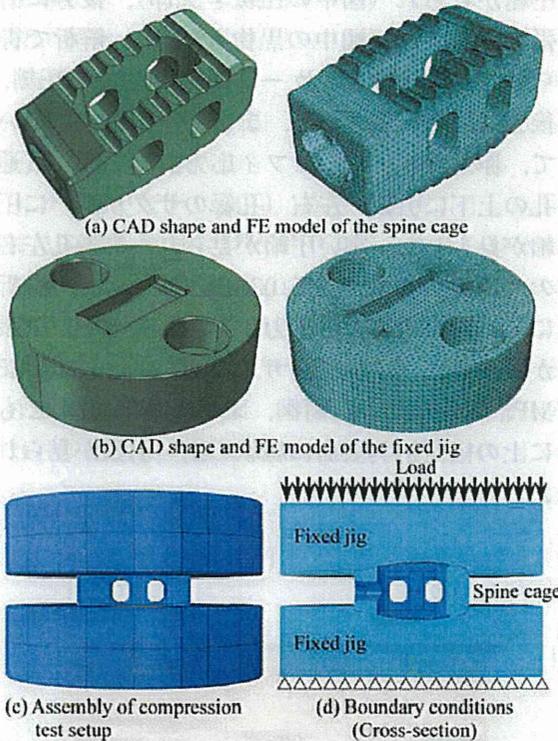


図2. Finite element model of the compression test set up and boundary conditions.

解析対象の材料特性として、ケージおよび治具はともに等方線形弾性体と仮定した。脊椎ケージの材料特性は、PEEKを用いた静的力学試験の結果を参考にヤング率3368MPa、ポアソン比0.4を与えた。治具の材料特性は、PPSUの物性値⁶⁾を参考にヤング率2350MPa、ポアソン比0.4を与えた。

圧縮試験の境界条件は、図2-(d)に示す下方治具の下面を完全固定し、上方治具の上面に実験と同条件の圧縮力を負荷した。脊椎ケージと固定治具のアセンブリにおいて、ケージと治具が接する領域を接触表面とし、接触相互作用特性として摩擦係数0.2の接触条件を設定した。

3. 赤外線サーモグラフィ応力測定

得られた応力解析結果の妥当性を評価するた

めに、温度と応力の比例関係を表す熱弾性論に基づき、赤外線サーモグラフィで計測したサンプル表面の温度分布から求めた応力測定結果と、解析によるケージ表面の応力分布結果との比較検討を行った。ケージ表面の温度計測は、高性能赤外線カメラ (CEDIP社製, Silver) を用いた。固体である対象物体に、引張応力を作用させると応力変動に比例した温度が降下し、逆に圧縮応力を作用させれば温度が上昇する熱弾性現象が起きる。サンプル表面の温度変化 ΔT は等方均質な線形弾性材料においては次式に示す通り主応力の総和の変化量 $\Delta\sigma$ ($\Delta\sigma = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 + \Delta\sigma_3$) に比例する³⁾。

$$\Delta T = -K \cdot T \cdot \Delta\sigma \dots\dots\dots (1)$$

ここで σ_1 は最大主応力、 σ_2 は中間主応力、 σ_3 は最小主応力、 T は絶対温度、 K は熱弾性係数である。熱弾性係数は、定圧比熱 C_p 、線膨張係数 α および密度 ρ を用いて次式で与えられる。

$$K = \frac{\alpha}{\rho \cdot C_p} \dots\dots\dots (2)$$

熱弾性現象に基づく脊椎ケージの応力測定において、PEEKの熱弾性係数は $3.00 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ とした。計測時には対象物表面の放射率を均一にするために、つや消し黒色塗料をケージおよび固定治具表面に塗布した。

結 果

解析により得られた最大圧縮負荷時における脊椎ケージ表面の相当応力分布を図3に示す。設計における一般的な応力評価では相当応力を用いることが多いことから、ここでも相当応力の結果を示した。図中の (b) はケージの平面図 (上面に相当)、(c) は左側面図、(d) は正面図である。正面図、平面図、左側面図の定義とその並びは第三角法を参考とした。正面図はケージ形状に対する情報量が最も多い波状突起形状と二つ孔が認められる面を選択した。また、正面図において孔の開いていない右側面側を前方、孔 (貫通孔) の開いている左側面側を後

方とする。脊椎ケージ平面図における波状突起部分、左側面図における貫通孔の孔縁のザグリ部およびその上部に応力の集中が見られた。

赤外線サーモグラフィ応力測定結果との比較を行うために、脊椎ケージの主応力の総和の分布を調べた。温度分布から求められた脊椎ケ-

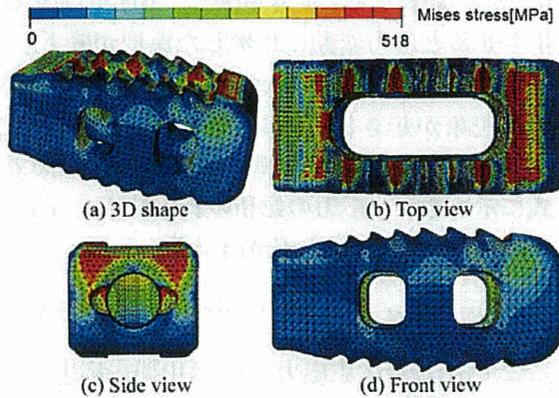


図3. von Mises stress distribution of the spine cage.

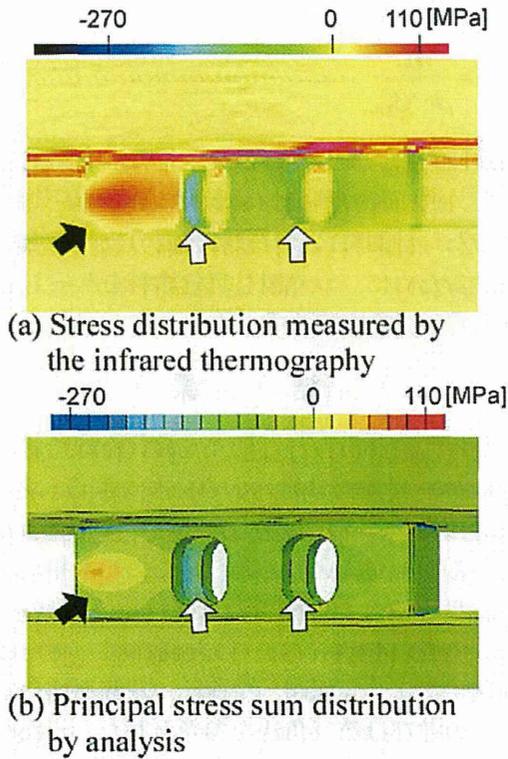


図4. Stress distribution measured by the infrared thermography and principal stress sum distribution over the spine cage (Front view).

ジ表面の主応力の総和の分布と、解析によって求められた主応力の総和の分布図を図4および図5に示す。図4はケージの正面図、図5は左側面図である。正面図において、赤外線サーモグラフィ応力計測では貫通孔（二つ孔）内側に圧縮が見られ（図中の白抜き矢印）、後方に引張が見られた（図中の黒塗り矢印）。解析で得られた主応力和でもケージ貫通孔内側で圧縮、後方に引張が見られた。また、左側面図において、赤外線サーモグラフィ応力計測では、貫通孔の上下に引張、左右（孔縁のザグリ部）に圧縮が見られた。高い圧縮が見られた貫通孔左右のザグリ部では -415.03MPa であった。解析による左側面図の主応力和も、孔の上下に引張が見られ、孔の左右ザグリ部では -325.45MPa であった。正面図、および左側面図ともに上の固定治具表面に線状の高い引張が見られた。

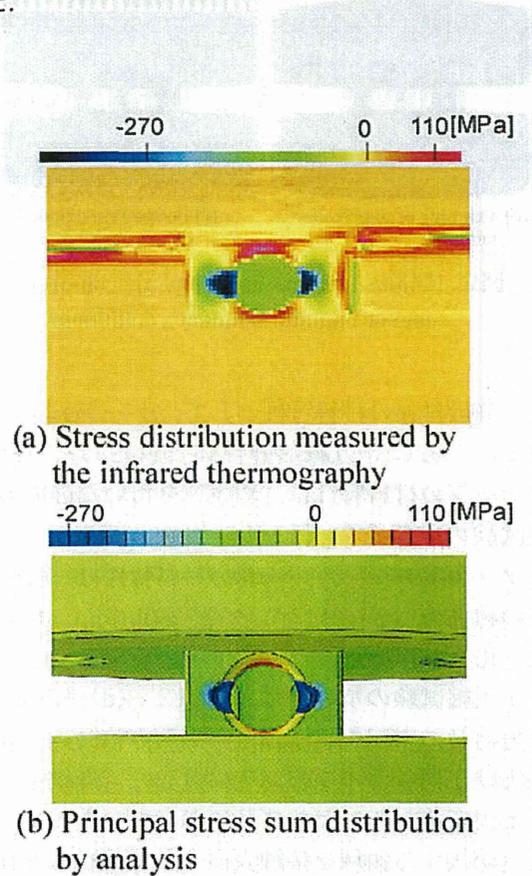
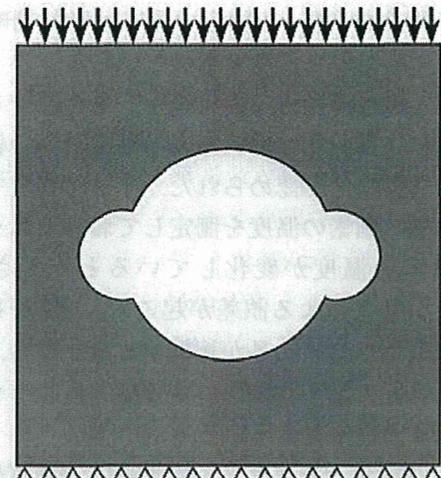


図5. Stress distribution measured by the infrared thermography and principal stress sum distribution over the spine cage (Side view).

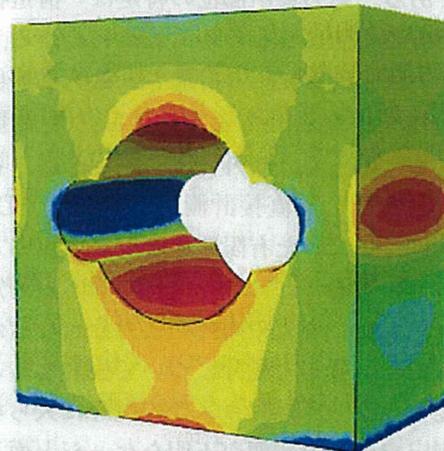
考 察

赤外線サーモグラフィによる応力計測では、正面図において貫通孔内側、および左側面図において孔の左右（孔縁のザグリ部）に圧縮が見られた。解析結果においてケージ貫通孔内側での主応力の総和でも圧縮が見られ、赤外線サーモグラフィによる温度分布測定から推察される応力と、圧縮部位が一致した。また、正面図における後方部位、および左側面図における貫通孔の上下に引張応力が発生していた。赤外線サーモグラフィによる主応力分布と有限要素解析による主応力分布とを比較した結果、ケージ表面の引張・圧縮部位が類似していた。この比較から、解析により得られたケージ表面の主応力分布は妥当なものと判断できる。

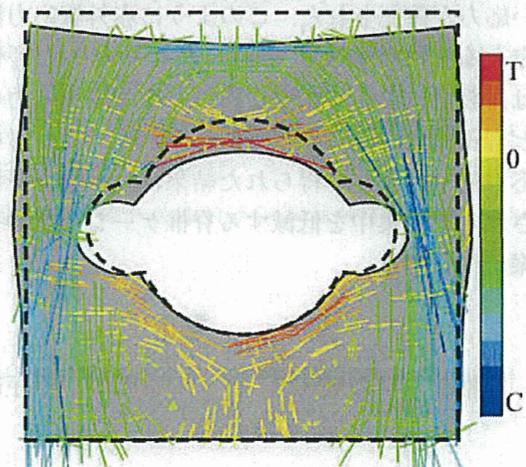
左側面図の貫通孔周囲の主応力分布、および正面図におけるケージ後方に引張が見られた理由を考察するために、正面図後方1/4の形状簡略化モデルを用いてその応力分布を調べた。形状簡略化モデルとして、厚板の中心に貫通孔、その孔縁左右にザグリ穴に相当する直径の小さな貫通孔をあけ、その底面を固定して上面から圧縮を与えた。図6に形状簡略化モデルの境界条件、主応力分布、圧縮前後の形状変化および主応力方向を示す。図6-(c)は、圧縮前の形状を破線、圧縮後の形状を灰色、主応力方向は最大、中間、最小主応力を示す。主応力分布において、孔の上下に引張、孔縁左右の小径孔に圧縮、その側面に引張が見られ、脊椎ケージ左側面図及び正面図後方で見られた分布傾向と類似したものが得られた。孔縁の左右に小径の孔が空いた本形状簡略化モデルのような三連の孔は等価楕円の概念より楕円孔として近似できる。左側面図に見られた引張/圧縮傾向は、楕円孔板に圧縮をかけた時の応力分布に相当している。モデルは等価楕円孔の上部がたわみ、横方向に膨らむ形で変形した。主応力は横方向に膨らんだ位置に引張がわずかに見られた。したがって、ケージの正面図後方に見られた引張は、左側面に空いた等価楕円孔の形状変化により発生したと考えられる。ケージ表面に見られ



(a) Shape and boundary conditions of the easy model of spine cage at side view



(b) Principal stress sum distribution of the easy model



(c) Principal stress directions in easy model (T:tensile, C:compression)

図6. Stress distribution of the easy model of spine cage at side view.

た特徴的な引張/圧縮応力分布は形状簡略化モデルの結果から妥当なものといえる。

図4および図5の赤外線サーモグラフィによる主応力和分布において上の固定治具の表面で高い引張応力が認められた。赤外線測定では同じ位置の画素の温度を測定しており、エッジ部が動くとき温度が変化していると測定されるエッジ効果による誤差が起こる¹⁾。使用した万能試験機は上の治具が稼働することから、上の治具表面で見られた高い引張応力はエッジ効果による誤差と考えられる。

赤外線サーモグラフィによる応力測定は、局部的に高い応力が加わる応力集中部位特定に有用である。応力集中部位の特定は、構造物の破損箇所の予測につながる。しかしながら、赤外線応力測定装置により計測される力学量は、応力の第1不変量である主応力和の変動量である。したがって、赤外線応力測定法は、各応力成分を分離して直接計測できない¹⁾。3D-CADデータに基づいた有限要素解析による応力分布と整合を図ることにより、赤外線応力測定装置では見えない裏側や内部の応力分布などが推定表示でき、各応力成分について検討することが可能となる。赤外線カメラの視野に入らないため測定では応力状態が不明なケージ上面と底面の波状突起部分は、図3の相当応力分布では高い応力が確認された。このように赤外線応力測定と有限要素解析とを組み合わせた応力評価は、設計において重要な指標となる相当応力なども正確に評価できる可能性がある。これらの応力測定によって得られた結果は、破損が予測される応力集中を低減する脊椎ケージ形状の提案につながる。

結 言

脊椎ケージの3D-CADデータに基づいた圧縮

試験の有限要素シミュレーションを行い、ケージ表面および内部の応力分布を評価することができた。脊椎ケージ表面の主応力和分布は、赤外線サーモグラフィによるケージ表面の温度分布測定から推察される応力分布と圧縮・引張箇所が一致した。計測と解析による応力分布の整合性が取れれば、赤外線カメラ視野外のケージと治具との接触領域や内部の応力に対し、有限要素解析を通して評価できる可能性が示唆された。

<謝 辞>

本研究の一部は、厚生労働科学研究費補助金の助成を受けたものである。

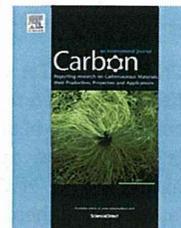
赤外線カメラによる応力測定では、JFEテクノロジー株式会社のご協力のもとで実施された。

文 献

- 1) 坂上隆英：赤外線サーモグラフィによる非破壊検査 (2) 赤外線サーモグラフィによる熱弾性応力測定。溶接学会誌 72：511-515, 2003.
- 2) 永村和真, 中西義孝 他：椎体間スパーサー開発における力学試験とFEM解析の比較。臨床バイオメカニクス 34：33-40, 2013.
- 3) 西名慶晃, 今西大輔 他：高精度赤外線サーモグラフィを活用した各種測定技術(温度・応力・疲労・亀裂)とその応用。JFE技報 27：9-14, 2011.
- 4) 兵藤行志, 野中勝信 他：バイオメカニカル光イメージング。産総研TODAY 9：9, 2009.
- 5) 松下富春, 小久保正 他：チタン多孔体を用いた脊椎固定術用椎間スパーサーの開発。生命健康科学研究所紀要：20-29, 2009.
- 6) PPSU樹脂, Material Data Sheet 2012年09月版, エンズインガー・ジャパン株式会社.

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Radical scavenging reaction kinetics with multiwalled carbon nanotubes

Shuji Tsuruoka ^{a,*}, Hidetoshi Matsumoto ^b, Kenichi Koyama ^a, Eiji Akiba ^c, Takashi Yanagisawa ^d, Flemming R. Cassee ^{e,f}, Naoto Saito ^g, Yuki Usui ^a, Shinsuke Kobayashi ^g, Dale W. Porter ^h, Vincent Castranova ⁱ, Morinobu Endo ^j

^a Aquatic Innovation Center, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

^b Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

^c Kuraray Living Co., Ltd., 8-1 Kadota-cho, Osaka 530-8611, Japan

^d GSI Creos Corporation, 1-12, Minami-Watada-cho, Kawasaki, Kanagawa 210-0855, Japan

^e National Institute for Public Health & Environment, Antonie van Leeuwenhoeklaan 9, 3721 Bilthoven, MA, The Netherlands

^f Institute for Risk Assessment Sciences, Utrecht University, Yalelaan 104, 3584 CM Utrecht, The Netherlands

^g Department of Applied Physical Therapy, Shinshu University, School of Health Sciences, 3-1-1 Asahi, Matsumoto, Nagano, Japan

^h National Institute for Occupational Safety and Health, Pathology & Physiology Research Branch, 1095 Willowdale Rd. (M/S2015), 26505-2888 Morgantown, WV, USA

ⁱ Department of Basic Pharmaceutical Sciences, West Virginia University, School of Pharmacy, 26506 Morgantown, WV, USA

^j Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, Nagano 380-8553, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2014

Accepted 3 October 2014

Available online xxxxx

ABSTRACT

Progress in the development of carbon nanotubes (CNTs) has stimulated great interest among industries providing new applications. Meanwhile, toxicological evaluations on nanomaterials are advancing leading to a predictive exposure limit for CNTs, which implies the possibility of designing safer CNTs. To pursue safety by design, the redox potential in reactions with CNTs has been contemplated recently. However, the chemical reactivity of CNTs has not been explored kinetically, so that there is no scheme to express a redox reaction with CNTs, though it has been investigated and reported. In addition, the reactivity of CNTs is discussed with regard to impurities that consist of transition metals in CNTs, which obfuscates the contribution of CNTs to the reaction. The present work aimed at modeling CNT scavenging in aqueous solution using a kinetic approach and a simple first-order reaction scheme. The results show that CNTs follow the redox reaction assumption in a simple chemical system. As a result, the reaction with multiwalled CNTs is semi-quantitatively denoted as redox potential, which suggests that their biological reactions may also be evaluated using a redox potential scheme.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) may be useful for various medical, commercial, and industrial applications, and designing their

structures has recently become an important issue in order to obtain tailor-made performances [1]. At present, their diameter and length are only rudimentarily controllable, while in the laboratory diameter-controlled double-walled

* Corresponding author.

E-mail address: s_tsuruoka@shinshu-u.ac.jp (S. Tsuruoka).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.009>

0008-6223/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

CNTs (DWCNTs) were synthesized [2,3]. The inner space of CNTs is utilized to deliver particular performances with various particles [4,5]. Industrially, atypical multiwalled CNTs (MWCNTs) are applied and commercialized [6–11]. Thus, modifications of CNT structures will become an important issue to synthesize and obtain appropriate functionalities and safety in use. Among the challenges with CNTs, particularly MWCNTs, a new and crucial goal will be to design safe CNT structures, while toxicological evaluations on CNTs are advancing leading to a predictive exposure limit for MWCNTs [12]. This groundbreaking challenge requires the identification of a key mechanism that controls toxicological phenomena [13]. The importance of physicochemical properties is often proposed, but the relative importance of specific properties has not been defined explicitly. Two critical points concerning CNT safety evaluations are summarized as the fiber paradigm and bioactivity, for example, the metal impurities of CNTs [14]. The former applies to not only CNTs but also other nanowires and microfibers and refers to the effects of physical contact with cells and tissues. The latter can be described as chemical reactions on the CNT surface and suggests an intrinsic phenomenon related to biological activities. The metal impurity issue has obscured the contribution of CNTs themselves to bioactivity. Thus, it is necessary to develop a model describing a reaction mechanism for CNTs.

Recent investigations suggest that an intrinsic CNT reaction mechanism may be described by a redox reaction system, because iron is not available on the CNT surface when Fe(III) oxides were formed [15,16]. These impurity effects and their removal are copiously discussed relating to their bioactivities [17–22]. A voltammetric method was used to compare the redox potential of SWCNTs to glassy carbons and associated with the redox potential of CNTs [20]. Nevertheless, Y. Liu et al. pointed out that these articles were inconclusive and could not be compared to each other [21]. They discussed that CNTs not only activate the specific molecular signaling associated with the oxidative stress activator protein but also exhibit reactive oxygen species (ROS) scavenging properties. Later, it was reported that, because these metals were encapsulated into carbon shells, transition metals were not eluted by an acid wash and were not bioavailable [22].

To various degrees, transition metal impurities are usually oxidative to peroxides, while metal oxides are relatively stable. It is known that Fe(II) or Fe²⁺ ion generates hydroxyl radicals (OH[•]), a form of ROS, in the presence of hydrogen peroxide by the Fenton reaction, and that ROS induce inflammation of tissues. By contrast, Fe(III) oxide (Fe₂O₃) and carbide (FeC) do not generate ROS, because Fe(III) cannot be an electron donor except upon treatment with a strong reduction agent. As Fe(II) is supplied not only externally as metal impurities but also internally in a living body and essentially catalyzes peroxide-generating hydroxyl radicals, reduction reactions are required to eliminate the radicals. A question is whether the redox potential of CNTs is predictive of ROS generation [13], as CNTs inevitably have chemical reaction sites, for instance, dangling bonds. As of today, it has not been determined if CNT surfaces behave as electron donors or acceptors. If these reaction sites donate electrons to radicals, CNTs become ROS scavengers in an aqueous system.

The present work objectively investigated the chemical reactivity and redox potential of MWCNTs pseudo-quantitatively using its known scavenging ability for hydroxyl radicals. As the chemical reactivity has not been kinetically explored extensively, we hypothesized a simple first-order chemical reaction system for MWCNTs, hydrogen peroxide, and hydroxyl radicals, and designed an experimental method to verify the assumption. To embody it, chemical reactions with these components were investigated to eliminate unnecessary disturbances as much as possible. The present studies suggest that the experimental results agree with the assumption, which validates the study of redox potential to evaluate the chemical reactivity of CNTs.

2. Experimental

2.1. MWCNTs

Two kinds of MWCNTs were used in the present work: cup-stack MWCNTs (CS-MWCNTs) prepared by GSI Creos Corporation (Tokyo, Japan) and Nanocyl NC-7000 MWCNTs obtained from Nanocyl. The average diameter and length of CS-MWCNTs were 80 nm and 5 μm, respectively. In addition, the average diameter and length of Nanocyl NC-7000 were 9.5 nm and 1.5 μm, respectively. The former was provided in order to evaluate the influence on the scavenging performance of the chemical components. As CS-MWCNTs have many graphene edges on their surface as shown in Fig. 1, they might be relatively reactive chemically. CS-MWCNTs were characterized in a previous article [26]. The latter was used to measure the intrinsic radical scavenging rate of MWCNTs using a typical MWCNT produced by the catalytic chemical vapor deposition method. To reduce the surfactant amount to a minimal concentration against MWCNTs and obtain their

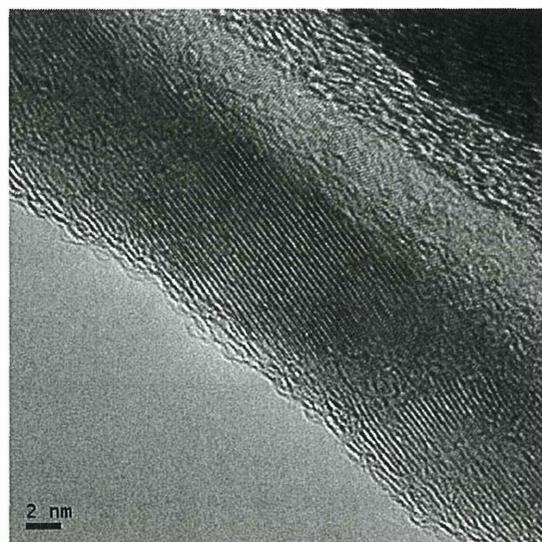


Fig. 1 – An electron microscopy picture of a CS-MWCNT. Graphene layers are stacked and are not parallel to the fiber axis. There are edges of graphene sheets on the surface.