

氏 名	おお や ね あや こ 大 矢 根 綾 子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2122 号
学位授与の日付	平成 13 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科材料化学専攻
学位論文題目	PREPARATION OF NANOAPATITE-POLYMER FIBER COM- POSITES BY A BIOMIMETIC PROCESS (バイオミメティック法によるナノアパタイト-高分子繊維複合体の調製)
論文調査委員	(主 査) 教授 小久保正 教授 平尾一之 教授 岩田博夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、天然骨と類似の構造を有し、従って天然骨類似の力学的性質と骨結合能を示す骨修復材料として有用な、ナノアパタイト-有機高分子繊維複合体を調製する指針を追究した結果をまとめたものであって、序論、本論6章、及び総括からなっている。

序論では、従来の骨置換材料の問題点を指摘し、天然骨類似の力学的性質と骨結合能を示す新規の骨置換材料開発の必要性を述べている。

第1章では、シリカゲルを含有させたシリコーンについて、ヒトの体液とほぼ等しい無機イオン濃度を有する擬似体液(SBF)及びその1.5倍のイオン濃度を有する水溶液(1.5SBF)中におけるアパタイト形成能を調べた結果を述べている。硬化前のシリコーン主液にテトラエトキシシランを含有させ、これを硬化させた後塩酸で処理すると、シリカゲル含有シリコーン基板が得られ、同基板はSBF中では21日後にもその表面にアパタイトを形成しないが、1.5SBF中では4日以内にその表面にアパタイトを形成することを明らかにしている。

第2章では、表面にSi-OH基を導入したエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)基板について、SBF及び1.5SBF中におけるアパタイト形成能を調べた結果を述べている。EVOH基板をシランカップリング処理した後シリカ溶液で処理すると、基板表面にSi-OH基が導入され、同基板はSBF中では21日後にもその表面にアパタイトを形成しないが、1.5SBF中では21日以内にその表面にアパタイトを形成することを明らかにしている。

第3章では、表面にSi-OH基に加えてカルシウムイオンを導入したEVOH基板について、SBF中におけるアパタイト形成能を調べた結果を述べている。EVOH基板をシランカップリング処理した後カルシウムシリケート溶液に浸漬、乾燥すると、基板表面に多数のSi-OH基と共にカルシウムイオンが導入され、同基板はSBF中で2日以内にその表面にナノアパタイトを緻密で均一に形成することを明らかにしている。

第4章では、表面にTi-OH基を導入したEVOH基板について、SBF中におけるアパタイト形成能を調べた結果を述べている。EVOH基板をシランカップリング処理した後チタニア溶液に浸漬、乾燥し、さらに塩酸で処理すると、基板表面にアナターズ構造を有するTi-OH基が導入され、同基板はSBF中で2日以内にその表面にナノアパタイトを緻密で均一に形成することを明らかにしている。

第5章では、アパタイトの核を骨類似アパタイトに成長させるための媒体であるSBF中について、カルシウム及びリン酸イオンの存在状態を動的光散乱法により調べた結果を述べている。SBF中のカルシウム及びリン酸イオンは、直径0.8nmのリン酸カルシウムクラスターとして存在し、これがアパタイトの成長単位となっていることを明らかにしている。

第6章では、第5章の結果に基づき、より体液に近いイオン濃度を有する新規のSBFを調製し、それらの安定性を溶液中におけるクラスター形成の点から評価した結果を述べている。全イオン濃度を体液とちょうど等しくしたSBFは、溶液中で炭酸カルシウムクラスターを形成して不安定であるが、炭酸イオン濃度をカルサイトの飽和濃度に設定し、その他のイ

オン濃度を体液とちょうど等しくした SBF (m-SBF) は、炭酸カルシウムクラスターを形成せず長期間安定であるので、骨の無機質により近い組成と構造を有するアパタイトを形成させるための媒体として有用であることを明らかにしている。

総括では、本研究の結果の概要を述べ、天然骨中のコラーゲン線維と同様に編み上げた有機高分子繊維表面に第4章及び第5章で示した表面修飾方法によりアパタイト核を形成させ、同アパタイト核を m-SBF 中で成長させれば、天然骨類似の三次元構造を有するナノアパタイト—高分子繊維複合体を調製することができるかと結論している。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文は、生体骨に近い力学的性質及び骨結合能を示す骨置換材料を得るために、骨に類似した構造のナノアパタイト—高分子繊維複合体を調製する指針を研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. シランカップリング処理とそれに続くシリカ溶液処理により表面に Si-OH 基を導入したエチレン—ビニルアルコール共重合体 (EVOH) は、ヒトの体液とほぼ等しい無機イオン濃度を有する擬似体液 (SBF) 中ではアパタイト核を形成しないが、SBF の1.5倍のイオン濃度を有する水溶液 (1.5SBF) 中ではアパタイト核を形成することを明らかにした。
2. シランカップリング処理とそれに続くケイ酸カルシウム溶液処理により表面に Si-OH 基とカルシウムイオンを導入した EVOH は、SBF 中でもその表面に短期間に多数のアパタイト核を形成することを明らかにした。
3. シランカップリング処理、チタニア溶液処理とそれに続く塩酸水溶液処理により表面にアナタース構造を有する Ti-OH 基を導入した EVOH は、SBF 中でその表面に短期間に多数のアパタイト核を形成することを明らかにした。
4. 動的光散乱法により、SBF 中には直径 0.8nm のリン酸カルシウムクラスターが存在し、これがアパタイトの成長単位となることを明らかにした。
5. すべての金属イオン濃度及び塩素イオン濃度をヒトの体液に等しくし、炭酸イオン濃度をカルサイトの飽和濃度にまで高めた新規の SBF は、体温でも長時間安定で、アパタイト核を骨の無機質に近い組成と構造を有するアパタイトに成長させるための溶液として有用であることを明らかにした。

要するに本論文は、有機高分子表面に多数のアパタイト核を形成させ、それを骨の無機質に近い組成と構造を有するアパタイトに成長させる方法を明らかにすることにより、ヒトの骨と類似の構造を有し、従ってヒトの骨と類似の力学的性質及び骨結合能を示す、ナノアパタイト—有機高分子繊維複合体を調製する指針を明らかにしたものであり、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14年1月28日、論文内容とこ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。