

氏 名	たか だま ひろ あき 高 玉 博 朗
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2048 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 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	MECHANISM OF APATITE FORMATION ON BIOACTIVE MATERIALS (生体活性材料上でのアパタイト形成機構)
論文調査委員	(主 査) 教授 小 久 保 正 教授 平 尾 一 之 教授 八 尾 健

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、生体内で表面にアパタイトを形成し、それを介して骨と結合する生体活性骨修復材料の設計指針を明らかにするために、単純な組成のガラス及び金属などについて、擬似体液中におけるそれら表面でのアパタイト形成機構を追究した結果をまとめたものであって、序論、本論 6 章及び結論からなっている。

序論では、人工材料が骨と結合するための条件は生体内でその表面に骨類似アパタイトを形成することであることが明らかにされており、それらアパタイトの形成は材料表面の Si-OH 基や Ti-OH 基により誘起されると推定されているが、アパタイト形成機構の詳細は実験的に未だ明らかにされていないことを述べている。

第 1 章では、ケイ酸ナトリウムガラスについて、その擬似体液中での表面構造変化を X 線光電子分光法により調べた結果を述べている。同ガラスは、擬似体液中でナトリウムイオンを溶出しヒドロニウムイオンを取り込んで表面に Si-OH 基を形成すること、これら Si-OH 基はまず液中のカルシウムイオンを取り込み、次にリン酸イオンを取り込んで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、第 1 章と同じ組成のガラスについて、その擬似体液中での表面構造変化を透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光法により調べた結果を述べている。ガラス表面に形成された Si-OH 基は、まず非晶質ケイ酸カルシウムを形成し、次いでカルシウム／リン比の小さい非晶質リン酸カルシウムを形成し、そのカルシウム／リン比を増大させ、これを結晶性アパタイトに転移させることを明らかにしている。

第 3 章では、擬似体液中で、ケイ酸カルシウムガラスと対向させたコロジオン膜について、その表面構造変化を透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光法により調べた結果を述べている。同膜は、ガラスから溶出したケイ酸イオンを捕捉し、液中のカルシウムイオンを取り込んで非晶質ケイ酸カルシウムを形成し、次にリン酸イオンを取り込んでカルシウム／リン比の小さい非晶質リン酸カルシウムを形成し、そのカルシウム／リン比を増大させ、これを結晶性アパタイトに転移させることを明らかにしている。

第 4 章では、水酸化ナトリウム水溶液処理と加熱処理により、表面に非晶質チタン酸ナトリウム層を形成させたチタン金属について、その擬似体液中での表面構造変化を X 線光電子分光法により調べた結果を述べている。同金属は、擬似体液中でナトリウムイオンを溶出しヒドロニウムイオンを取り込んで表面に Ti-OH 基を形成すること、これら Ti-OH 基は、まず液中のカルシウムイオンを取り込み、次にリン酸イオンを取り込んでアパタイトを形成することを明らかにしている。

第 5 章では、第 4 章と同じチタン金属について、その擬似体液中での表面構造変化を透過型電子顕微鏡とエネルギー分散型 X 線分光法により調べた結果を述べている。同金属表面に形成された Ti-OH 基は、まず非晶質チタン酸カルシウムを形成し、次いでカルシウム／リン比の小さい非晶質リン酸カルシウムを形成し、そのカルシウム／リン比を増大させ、これを結晶性アパタイトに転移させることを明らかにしている。

第 6 章では、第 4 章のチタン金属と同じ化学処理により表面に非晶質チタン酸ナトリウム層を形成させた Ti-6Al-4V 合

金について、その擬似体液中での表面構造変化を X 線光電子分光法により調べた結果を述べている。同合金は、水酸化ナトリウム水溶液処理の際、アルミニウムやバナジウムの合金成分を選択的に溶出させるため、その表面にチタン金属と同種の非晶質チタン酸ナトリウム層を形成し、その結果同合金は擬似体液中でチタン金属と同じ過程でその表面に結晶性アパタイト形成することを明らかにしている。

結論では、本研究の結果の概要を述べ、上記のアパタイト形成機構は、材料表面の負に帯電した Si-OH 基や Ti-OH 基と液中の正に帯電したカルシウムイオンとの相互作用、及び材料表面の正に帯電したカルシウム化合物と液中の負に帯電したリン酸イオンとの相互作用により説明できることを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、生体内で表面にアパタイトを形成し、それを介して骨と結合する生体活性骨修復材料の設計指針を明らかにするために、単純な組成のガラスや金属などについて、擬似体液中におけるそれら表面でのアパタイト形成機構を、X 線光電子分光法及び透過型電子顕微鏡観察などにより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通りである。

1. ケイ酸ナトリウムガラスは、擬似体液中でナトリウムイオンを溶出し、ヒドロニウムイオンを取り込んで表面に Si-OH 基を形成し、続いてカルシウムイオンを取り込んで非晶質ケイ酸カルシウムを形成し、後にリン酸イオンを取り込んで非晶質リン酸カルシウムを形成し、これを結晶性アパタイトに転移させることを明らかにした。

2. 擬似体液中でケイ酸カルシウムガラスと対向させた有機高分子膜は、同ガラスから溶出したケイ酸イオンをその表面に捕捉し、それ以後はケイ酸ナトリウムガラス表面と全く同様の機構で結晶性アパタイト形成することを明らかにした。

3. 化学処理により表面に非晶質チタン酸ナトリウム層を形成させたチタン金属及び Ti-6Al-4V 合金は、擬似体液中でナトリウムイオンを溶出しヒドロニウムイオンを取り込んで表面に Ti-OH 基を形成し、続いてカルシウムイオンを取り込んで非晶質チタン酸カルシウムを形成し、後にリン酸イオンを取り込んで非晶質リン酸カルシウムを形成し、これを結晶性アパタイトに転移させることを明らかにした。

4. これらのアパタイト形成機構は、材料表面の負に帯電した Si-OH 基や Ti-OH 基と液中の正に帯電したカルシウムイオンとの相互作用、及び材料表面の正に帯電したカルシウム化合物と液中の負に帯電したリン酸イオンとの相互作用により説明できることを示した。

要するに本論文は、単純な組成のガラスや金属などについて、擬似体液中におけるそれら材料表面でのアパタイト形成機構を明らかにすることにより、生体内で表面にアパタイトを形成し、それを介して骨と結合する生体活性骨修復材料の設計指針を明らかにしたものであり、学術上、實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13年2月20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。