

ヒドロキシアパタイトの結晶形態に及ぼす前駆体の影響

日大生産工(院)○ 坂下 亜由美

日大生産工 田中 智・町長 治

〔緒言〕

1970年代以後、金属や高分子の生体適合性、微量な溶解性が生体におよぼす影響、長期にわたる強度劣化の観点より生体材料は金属や高分子からセラミックスへと変化してきた。特に上記の特性が優れ、生体組織と構成成分が類似しているリン酸カルシウム系が現在の主流となっている¹⁾。その中でもヒドロキシアパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 以下、HAp と記す)は歯や骨などの生体硬組織の主成分であることから、最も生体親和性に優れているため、インプラント材料(人工骨・人工歯根など)として利用されている。また、HApの構造に起因した物理的特性が存在するため、生体親和性以外の多機能材料としても知られていることから、形態制御を行うことで用途に応じた機能性、選択性をもつHApが得られると考えられる。HAp生成の前段階としてHAp前駆体の加水分解過程がある。HAp結晶(六方晶系)の生成過程で生成する $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (以下 DCPD と記す; 単斜晶系)や CaHPO_4 (以下 DCPA と記す; 三斜晶系)の結晶系はHApの結晶系とは異なっているものの、それぞれの結晶構造の詳細を比較した場合、局所的に類似の構造を有している。以上のことから、HAp前駆体とHApの結晶構造は密接に関連しており、前駆体の生成順序や前駆体形状が最終生成物(HAp)の形態に影響を及ぼすことが考えられる。以上のことより、本研究ではHAp前駆体結

晶の原子配列を最大限に有効活用(トポタクティック結晶転移)した形態制御法に注目した。本報告では、種結晶となるHAp前駆体(DCPD)の存在の有無の比較と加水分解速度がHApの結晶形態に及ぼす影響について検討した。

〔実験方法〕

HApの合成原料として和光純薬株式会社の特級試薬 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を用いた。合成原料の配合比は、配合した全ての原料が反応したときにHAp組成(Ca/P比1.67:1.00)となるように配合した。これらを0.1Mの HNO_3 水溶液に溶解後、500 cm^3 に定容(pH3.00)した混合溶液を出発溶液とした。ここでHAp前駆体(DCPD)が存在する系では出発溶液中に関東化学株式会社の鹿特級試薬 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を入れ、カクハンした。40°Cに保った出発溶液中に予備実験であらかじめ調査した所定量の25%アンモニア水(反応液がpH8.0になるのに必要な量)を0、30、60、90minかけて加え、所定時間(10分間)カクハンした。反応後の懸濁液を吸引ろ過して得た固相はシリカゲルの入ったデシケーター内で24時間乾燥させた。得られた試料は粉末X線回折法(以下、XRDと記す)により生成物結晶相の同定を行った。

〔結果および考察〕

HApの結晶形態に及ぼすHAp前駆体(DCPD)の影響を検討するために、反応液中の

Effect of the Precursor on the Crystal Form of Hydroxyapatite

Ayumi SAKASHITA, Satoshi TANAKA, Osamu MACHINAGA

HAp 前駆体の存在の有無および HAp 加水分解速度の変化系において、HAp の生成を試みた。HAp 前駆体(DCPD)が存在しない系において加水分解速度を変化させて得られた生成物の XRD パターンを図 1 に示す。図 1 中、各条件で HAp の生成が認められた。HAp 前駆体(DCPD)が存在する系において加水分解速度を変化させて得られた生成物の XRD パターンを図 2 に示す。0min 条件では DCPD と HAp、90min 条件では DCPD、その他の条件(30、60min 条件)では HAp が確認された。90min 条件において DCPD が確認された理由として、加水分解速度が遅いため、HAp への結晶転移に至らなかったと考えられる。図 1、2 を比較すると、0min 条件では HAp 前駆体(DCPD)が存在する系の方が結晶性が良好であった。これは HAp 前駆体(DCPD)が種結晶となり、低いエネルギーで HAp に結晶転移が可能であるためと考えられる。30、60min 条件では加水分解速度が速くなると HAp の結晶性が低下している。以上のことより、加水分解速度が最終生成物に影響を及ぼしていることが推察される。また図 2 より、種結晶として用いた(020)面が配向している HAp 前駆体(DCPD)は、HAp の結晶性には影響を与えていないことがわかった。DCPD の(020)面が HAp 結晶転移の際に有効な結晶面ではなかったためと推測される。今後、HAp 前駆体(DCPD)が HAp に結晶転移する際に有効な結晶面を検討する必要があると考えられる。

[参考文献]

- 1) 金澤孝文,「無機リン化学」, 講談社サイエンスティフィク,1985,p.p. 228

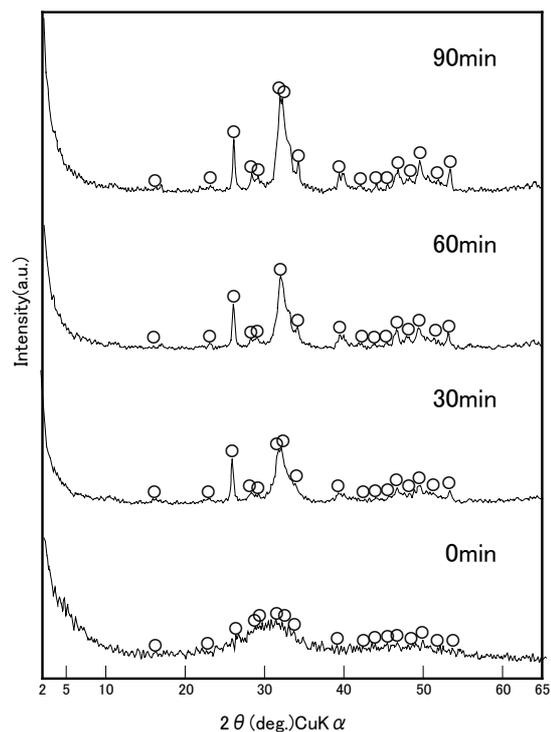


Fig.1 XRD patterns of products obtained at various hydrorisis times at 40°C.

○:HAp

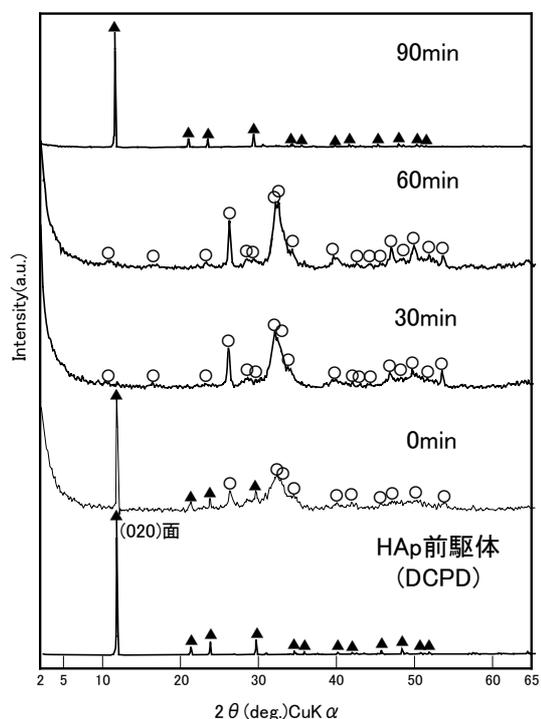


Fig.2 XRD patterns of products obtained at various hydrorisis times using DCPD as the precursor at 40°C.

○: HAp ▲: DCPD