

リン酸水素カルシウム二水和物からヒドロキシアパタイトへの結晶転移過程の検討

日大生産工(院) 坂下 亜由美

日大生産工 田中 智・町長 治

[緒言]

歯や骨の主成分である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)はカルシウムリン酸塩の一種であり、生体親和性に関連した機能あるいは HAp の構造に起因した物理的特性を発現する多機能材料として知られている。近年、機能性材料中の原子や分子をナノメートルのスケールで操作することで、新しい機能・高選択性を発現させる技術(ナノテクノロジー)が注目されている¹⁾。以上のことより、HAp は構造と機能が密接に関連しているため、結晶構造を変化させることで機能・性能の発現程度を制御できると考えられる。HAp の結晶形態は種々の生成因子(生成経路、生成機構、前駆体の種類、HAp の組成)によって変化することが知られており²⁾、重要な HAp 結晶の形態制御因子であることが考えられる。HAp 前駆体としてリン酸水素カルシウム二水和物($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ；以下 DCPD と記す)が知られている。DCPD は単斜晶系($a=0.6363\text{nm}$ 、 $b=0.1519\text{nm}$ 、 $c=0.5815\text{nm}$ ； $\alpha=90^\circ$ 、 $\beta=118.48^\circ$)である。一方、HAp は六方晶系($a=b=0.9418\text{nm}$ 、 $c=0.6884\text{nm}$ ； $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$)である。これらの結晶系は異なるものの、単位格子での結晶軸の大きさや角度が局所的に類似しているため、DCPD は HAp への結晶転移において重要な影響をおよぼしていると考えられる。このことから DCPD から HAp への結晶転移が行われる際に経由する結晶面を知るこ

とは重要である。以上のことより、本研究では DCPD の原子配列を最大限に有効活用した形態制御法を確立するために DCPD を種結晶に用いた際の、DCPD から HAp への結晶転移過程について検討した。

[実験方法]

pH や熟成時間の変化に伴う DCPD から HAp の結晶転移過程を確認するために合成原料として、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。合成原料は、配合したすべての原料が反応して HAp が生成することを想定して、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ を 1.67:1.00 (Ca/P 比) 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、500cm³ に定容 (pH3.0) した混合溶液を出発溶液とした。出発溶液 50cm³ を所定温度 (40、60、80) のウォーターバス中で 30 分間カクハンした。ここで出発溶液中に種結晶として、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 0.2g 入れ、カクハンした。所定温度に保った出発溶液中に 25% アンモニア水を加え、所定 pH (7.0、8.0) 条件で所定時間 (10 分間) カクハンした。生成物を結晶成長させるため、懸濁液を所定温度の恒温槽中で所定時間 (0、1、12、24 時間) 熟成した。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。得られた生成物は粉末 X 線回折法 (以下、XRD

Study on Process of Crystal Transition from Calcium Hydrogenphosphate Dihydrate
to Hydroxyapatite

Ayumi SAKASHITA, Satoshi TANAKA and Osamu MACHINAGA

と記す)により生成物結晶相の同定を行った。

[結果・考察]

DCPD を種結晶に用いて得られた生成物を XRD により同定した結果、DCPD 単一相は 40、pH7 の 0、1 時間条件と 40、pH8 の 0 時間条件で得られた。HAp 単一相は 80、pH8 の 12、24 時間条件で得られた。その他の条件では DCPD と HAp の存在が確認された。DCPD から HAp に変化する過程を知るために、DCPD と HAp の両方が存在する系についてのそれぞれの面間隔(d)値、面指数、相対強度値に着目し、JCPDS カードと比較をした。DCPD と HAp の存在が確認された 40、pH7、pH8 条件での DCPD(002) 面と HAp(002) 面、また、60、pH7、pH8 および 80、pH7 条件での DCPD(111)面と HAp(111) 面の熟成時間の变化における相対強度値を図 1 に示した。DCPD と HAp の両方が存在する系の DCPD(002)面と HAp(002)面の相対強度値を比較した場合、時間の経過に伴い DCPD(002)面の相対強度値が減少する傾向に対して、HAp(002)面の相対強度値は増加する傾向を示した。また、DCPD(111)面と HAp の(111)面の相対強度値を比較すると、時間の経過に伴い DCPD(111)面の相対強度値が減少する傾向であるのに対して、HAp の(111)面の相対強度値は増加する傾向を示した。また、DCPD(111)面と HAp(111)面における JCPDS カード記載値の d 値を比較すると、DCPD(111)面の d 値は $d=0.305\text{nm}$ 、HAp(111)面の d 値は $d=0.388\text{nm}$ と値が近いことがわかった。これらのことより、DCPD(002)面と DCPD(111)面を經由して HAp へ結晶転移していると考えられる。以上のことより、本系における DCPD から HAp への結晶転移に影響をおよぼす結晶面が明らかになった。

[参考文献]

- 1) 小林直哉, 「テクノ図解 ナノテクノロジー」, 東洋経済新聞社, 2001, 22-23
- 2) 山下仁大ら, 「工学のための無機化学」, サイエンス社, 2000, 142-145

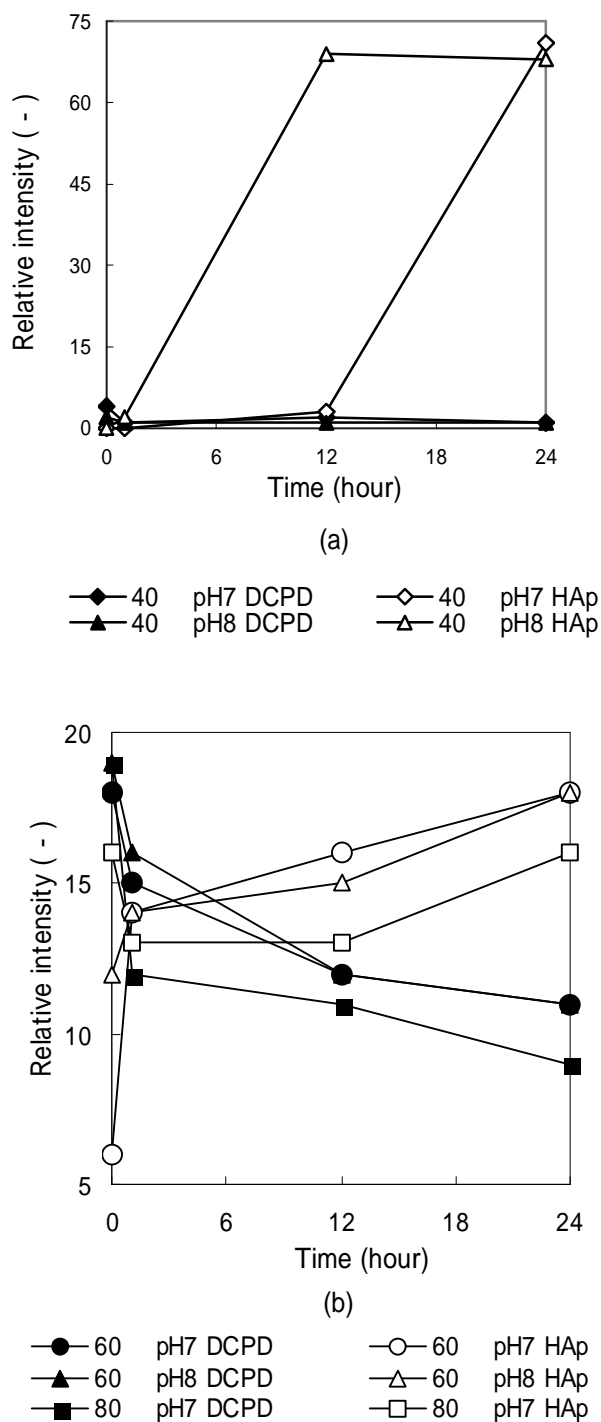


Fig.1 Relative intensity value of various crystal face in a change of time

- (a) (002) face Relative intensity of JCPDS card ; DCPD 4, HAp 40
- (b) (111) face Relative intensity of JCPDS card ; DCPD 75, HAp 10