

生体吸収性の向上を目指した HA 複合型 β -TCP における高気孔率化の試み Study on improving porosity of HA composite β -TCP for enhanced Biodegradability

○小菌井一輝(産技高専・専) 杉本聖一(産技高専) 田宮高信(産技高専) 鈴木拓雄(産技高専) 小林訓史(都立大)
Kazuki OSONOI, Seiichi SUGIMOTO, Takano TAMIYA, Takuo SUZUKI, Tokyo Metropolitan College of Industrial
Technology, 8-17-1 Minami-Senju, Arakawa-Ku, Tokyo 116-0003
Satoshi KOBAYASHI, Tokyo Metropolitan University, 1-1 Minami-Osawa, Hachioji-Shi, Tokyo 192-0397

1. 緒言

近年、高齢化が進み骨疾患による骨欠損が増加している。この治療として、生体吸収性の高い材料であるTCP（リン酸三カルシウム： $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ）を用いた多孔質骨補填材が広く臨床応用されている。しかしTCP多孔体は圧縮強度が低く、骨内に埋入後の初期強度が保てない問題がある。そこで我々は、HHP（水熱ホットプレス）法を用いてTCPにHA（水酸アパタイト： $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）を複合させることで、多孔質かつ高強度な試料合成に成功している。しかし、本法で作製した複合材料は気孔率が低く、最大でも約60[%]しか有していない。気孔率は高いほど生体吸収性が良いとされており臨床分野で用いるには75[%]以上必要とされている。また、強度についても10[MPa]以上とされている。したがって本研究では、強度を10[MPa]、気孔率75[%]以上を目標に水分量の変更と造孔材の添加による複合材料の高気孔率化を目的とする。

2. 実験方法

2-1. HHP 法

HHP 法とは、水熱条件下にある無機化合物粉末を機械的に加圧することによって、粒子間隙に存在する水を搾り出して緻密化させ、熱水の作用により粒子を互いに連結させることにより、機械的強度の高い成形体を作製する方法である。さらに、合成により発生する NH_3 ガスにより、成形段階で気孔を作ることが出来る。実験の際は万能試験機とシリンダー、ピストン、ヒーターを用いる。HHP時に使用する圧縮容器内の模式図をFig1に示す。

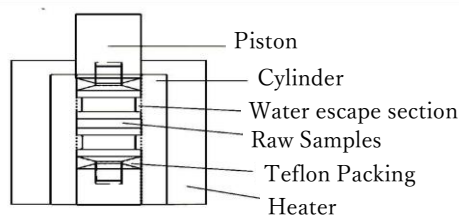


Fig1 Internal of a compression container

2-2. 試料合成方法

使用した原料粉末は、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)とリン酸水素二アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$)である。合成条件は、小野の条件を参考に決定した¹⁾。混合した原料粉末と10wt%の蒸留水をミキサーで混ぜ、これをHHP装置のシリンダーに移し20[MPa]の荷重を負荷する。圧力が20MPaになったら275°Cで2時間保持する。昇温速度は3[°C/min]とした。その後冷却し、試料を取出す。試料内に残った水分を除去する為200±5°Cの恒温乾燥器にて24[hr]乾燥する。乾燥後、管状炉

にて昇温降温速度2[°C/min]、焼結温度900[°C]にて焼結を行った。保持時間は2時間とした。

2-3. HHP合成時の水分量の増加

気孔形成にはHHP合成時の NH_3 ガスによる形成の他に、乾燥時に試料内の水分を蒸発させることで気孔が形成される。したがって、試料内の水分量を増加させることで気孔率の向上が期待できる。そこで、試料中の水分量増加を目的に、HHP時の水分の添加量を10[%]から20[%]と30[%]に変更し、気孔率の変化を調査する。

2-4. 造孔材の添加

本実験では NH_3 ガス、水分蒸発による気孔形成の他に造孔材(ポリマー)を添加する。造孔材の働きとして、焼結時に造孔材が燃焼し、そこに気孔が形成される。したがって NH_3 、水分蒸発による気孔形成と併せると、更なる気孔率の向上を期待できる。造孔材にはセラミック用造孔材として一般的なPMMA(メタクリル酸メチルポリマー($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)_n)を用いた。PMMAは400°C付近で分解することから、HHP合成時には分解せず、焼結工程まで残存出来る。造孔材添加量は10[%]、20[%]、30[%]で変化させ、気孔率の変化を調査する。

2-5. ピストン作製

先行研究において造孔材を添加し合成する際、添加した造孔材および水の多くが水逃げ部に流出してしまうことが分かった¹⁾。水逃げ部をなくしてしまえば流出は防げるがHHP法の特徴である試料の緻密化が出来なくなる。そこで水逃げ部の体積を減らせば、造孔材の流出を抑えられると考えた。本実験では、片ピストンの水逃げ部体積7.1[cm^3]の時を標準体積とし、約半分となる片側3.6[cm^3]のピストンを作製し実験を行った。(水逃げ部はFig1を参照)

3. 評価方法

3-1. 圧縮強度

切り出した試験片をJIS-1608に従い卓上万能試験機(SHIMADZU製 EZ-Gragh)で圧縮強度試験を行った。

圧縮強度の計算は(1)式によって算出した

$$\sigma_c = \frac{P}{A} \quad (1)$$

σ_c : 圧縮強度[MPa], P: 最大圧縮荷重[N], A: 断面積[mm^2]

3-2. 気孔率測定

容積0.4[cm^3]以上の試料を切り出し、アルキメデス法により

気孔率を測定した.全気孔率の算出はJIS-R1634に従って飽水質量,水中質量,乾燥質量を分析天秤(SHIMADZU製ATX224)で測定し(2)式から算出した.

$$P_b = \frac{W_1/\rho}{W_3 - W_2} \times 100 \quad (2)$$

P_b :全気孔率[%], ρ :試料の理論密度[g/cm³]

W_1 :乾燥質量[g], W_2 :水中質量[g], W_3 :飽水質量[g]

4. 実験結果と考察

4-1. 通常試料の強度と気孔率

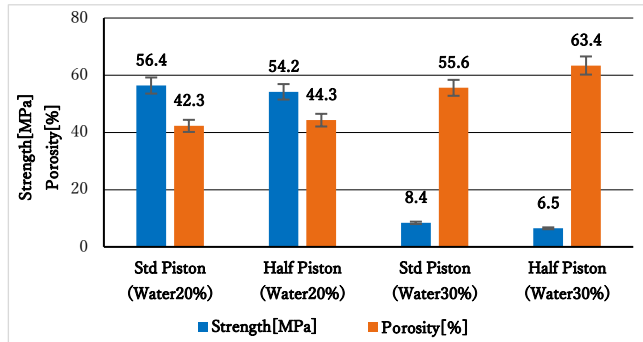


Fig2 Change in strength and porosity of samples with increasing water content

Fig2に標準のピストン(Std Piston)と水逃げ部の体積半分ピストン(Half Piston)で水分量20%,30%で作製した試料の比較を示す.水分量20%の場合,標準ピストンに対して体積半分のピストンでは強度が2[MPa]低下,気孔率は2[%]向上と大きな変化は見られなかった.対して水分量30%の場合,20%と比べ標準ピストンでは強度が8.4[%]まで低下しているが,気孔率は13.3[%]向上している.特に,体積半分のピストンは強度が6.5[MPa]まで低下しているが,気孔率は19.1[%]向上し,一番高い値となった.この結果から,水分20%ではあまり変化が見られなかった点について,水逃げ部に水がほとんど逃げてしまい,水熱反応があまり進まなかったと考えられる.対して,水分30%では添加している全ての水分が水逃げ部に逃げて試料部に水分が残り,水熱反応がより進んだのではないかと考えた.強度が低下している点は試料内の水分増加によって多孔質化が進んだからだと推察する.

4-2. PMMAを添加した試料の強度と気孔率

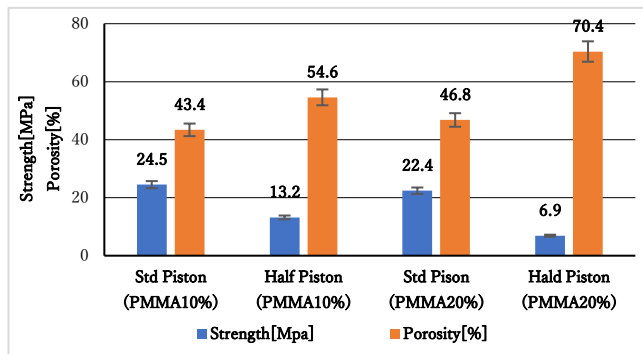
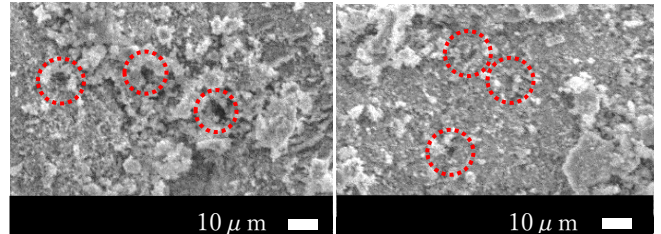


Fig3 Change in strength and porosity of samples with PMMA added

Fig3に標準のピストンと水逃げ部の体積半分のピストン

で水分量10%,PMMA10%と20%で作製した試料の比較を示す.PMMA10%では体積半分のピストンに対して標準ピストンでは強度が11.3[MPa]低下したが,気孔率が11.2[%]向上.PMMA20%では,気孔率が70.4[%]と最も向上したが,強度が6.9[MPa]まで低下してしまった.気孔率の向上は,水分が3.6[g],PMMAが4.1[g],合計7.7[g]とピストンの水逃げ部体積の合計7.1[cm³]を上回ったため試料部にPMMAと水分が残り,造孔作用が働いたためと考えられる.強度低下の原因について電子顕微鏡により,気孔の状態を確認した.Fig4(a)にPMMAを添加した試料と(b)に添加していない試料の写真を示す.



(a)PMMA addition (b)WithoutPMMA additon

Fig4 Appearance of Porosity

Fig4より(a)では赤丸の部分に約5[μm]の気孔が形成されているのに対し,(b)の気孔径は約1[μm]ほどである事が分かる.このことから,PMMAを添加した場合,気孔径が大きくなっていることが分かる.これはピストンの水逃げ部の体積が減少したため,PMMAが試料内に過剰に残り,気孔径が増大したと推察する.強度の低下はこれが原因だと考えられる.

5. 結言

本研究では,HHP法の際に使用するピストンの水逃げ部の体積を変更,水分量の変更によりβ-TCPおよびPMMAを添加したβ-TCPの気孔率向上を試みた.実験の結果,ピストンの水逃げ部の体積を半分にし,PMMAを添加したことで気孔率70.4%を達成することが出来た.しかし,強度に関しては10[MPa]に達成することが出来なかった.このことから,PMMAを添加した際,気孔率を向上させることは出来たが,気孔径の増大による強度の低下がみられた.よってPMMAを添加する場合,過剰に添加すると気孔径を増大させ,かえって強度の低下を招く可能性があるため,気孔率を少し向上させるために少量添加の方が好ましいと考える.

参考文献

- (1)関根たくみ,他“HHP法によって合成したHA複合型β-TCPの新規作成方法による機械的性質への影響”6th STI-Gigaku2021, U2170A, (2022)
- (2)小野祥輝”HA複合型TCP骨補填材の複合度及ばす作製条件の影響”平成30年度東京都立産業技術高等専門学校卒業論文
- (3)田中賢人,他“HHP法を用いて作製した非晶質リン酸カルシウムの焼結による相変化”第37回数理学講演(2018)