

P-49

SAM 処理後の Ti 表面に各種官能基を導入した場合の炭酸含有アパタイトの化学沈着

○足立正徳, 山口佑亮, 若松宣一, 亀水秀男, 飯島まゆみ, 堀口敬司, 土井 豊 (朝日大・歯・理工)

Chemical deposition of carbonate apatite coating on Ti with self-assembled monolayers / Adachi M, Yamaguchi Y, Wakamastu N, Kamemizu H, Iijima M, Horiguchi T, Doi Y (Asahi Univ.): Monomolecular films with various functional groups (phosphate, carboxyl, and hydroxyl groups) were introduced into a self-assembled monolayer (SAM)-processed Ti surface, and chemical deposition of carbonate apatite on the surface was attempted to investigate the influences of functional group. When phosphate groups were incorporated, P was present on the Ti surface at a nano-order level. The apatite coating of Ti surfaces was possible with any introduction of the functional groups. Whether the coating was due to chemical or deposition of precipitate onto the surface is now under investigation. Differences in chemical deposition among the functional groups were also observed.

[緒言]

ハイドロキシアパタイト (HAp) は、われわれの歯や骨の主要構成成分であり、高性能バイオマテリアルとしての応用が期待される。また、炭酸含有アパタイト (CAP) は HAp に比べ、物理化学的特性の点で骨アパタイトに類似していることから、硬組織代替材等として広く応用できることが示唆されている。これまで、この特性を生かすため、早期骨結合を促進する目的で種々の方法でチタンインプラント表面への HAp コーティングが試みられている。我々はこれまでチタン基盤上にスルホ基を有する単分子膜を自己組織化 (SAM) させて、CAP を化学沈着コーティングの可能性を検討した。今回はスルホ基以外の官能基の導入の可能性を調べた。そこで本研究では、種々の官能基 (リン酸基, カルボキシル基, 水酸基) を有する単分子膜を自己組織化させた場合の CAP の化学沈着コーティングの可能性と官能基による相違について更なる検討を行った。

[材料および方法]

実験にはチタン基盤 (12φ×2mm) を鏡面研磨して使用した。チタン基盤表面は 30%過酸化水素と濃硫酸混合溶液を用いて水酸基を導入した。その後、SAM 処理は液相法で 10-ウンデセニルジメチルクロシラン溶液を用いて、37°C で 24 時間浸漬することで成膜した。さらに末端基への各官能基の導入は、水酸基 (-OH) は 0.1M-NaOH/30% H_2O_2 溶液に 5 分間浸漬し、リン酸基 (- PO_4H_2) は水酸基導入後に 0.2M- $POCl_3$ と 0.2M-2,4,6-コリジンを含む脱水アセトニトリル溶液中に 1 時間浸漬し、カルボキシル基 (-COOH) は 5% $KMnO_4$ 水溶液に 5 分間浸漬して行った。各過程での導入の成否は接触角測定にて評価し、更にリン酸基については XPS 測定を行った。

チタン基盤へ CAP 化学沈着コーティングするための浸漬溶液は、リン酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、硝酸カルシウムを用いて CO_3^{2-} を 60mM 溶液 (pH7.0) に調整して使用した。各処理後のチタン基盤は、37°C の浸漬溶液に 24 時間浸漬して化学沈着コーティングを行った。各官能基での

コーティング層の評価は SEM 観察, EPMA 分析, FT-IR, X 線回折で行った。

[結果および考察]

リン酸基を導入した Ti 基盤の XPS の測定結果を図 1 に示した。P のピークは最初 1 回のスパッタで認められたが、2 回目以降は検出されなかった。1 回のスパッタで

SiO_2 換算で約 5.7nm/min 削られることから、P は表層に厚さにして 10nm 以下であることがわかった。

図 2 は浸漬溶液に 24 時間浸漬した後の SEM 像である。どの場合も表面に球状の沈殿物らしきものが観察され、特にカルボキシル基と水酸基に多く見られた。この球状沈殿物は EPMA での元素分析の結果、Ca と P であり、またそれ以外の部分も様に Ca と P の存在が確認できた。さらに、IR 分析では炭酸のピークも確認できた。しかしながら今回は CO_3^{2-} を 60mM 溶液とした事による沈殿物の吸着の可能性もあるので、現在 CO_3^{2-} を 30mM 溶液とした場合、また Ti 基盤表面に沈着した Ca 濃度を直接測定することを検討中である。いずれ どの官能基の場合も、基盤表面に CAP が化学沈着する可能性が示唆された。

なお、本研究での XPS 測定は、新潟大学生体材料学分野の先生方の協力によるものである。

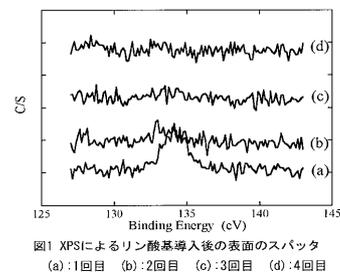


図1 XPSによるリン酸基導入後の表面のスパッタ (a):1回目 (b):2回目 (c):3回目 (d):4回目

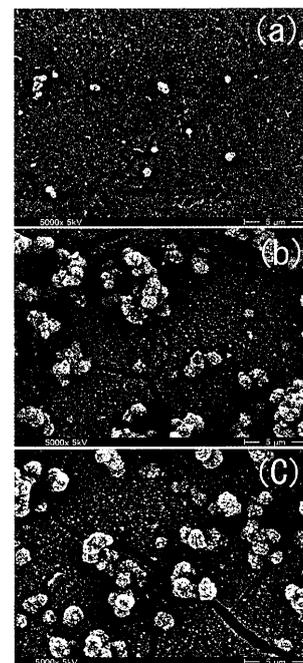


図2 溶液中に24時間浸漬後のSEM像 (a)リン酸基 (b)カルボキシル基 (c)水酸基にしても、どの官能基の場合も、基盤表面にCAPが化学沈着する可能性が示唆された。