

## 学位論文題名

## Mechanical properties and biocompatibility of bulk carbon nanotubes for implant prepared by spark plasma sintering

(放電プラズマ焼結法により作製したインプラント用  
カーボンナノチューブ固化体の機械的性質および生体適合性)

## 学位論文内容の要旨

## 1. 研究の目的

現在、インプラントに最も良く使われているチタンは耐食性、生体適合性、機械的信頼性等、ほぼ理想的な特性を兼ね備えているが、なおヤング率は約 100GPa と骨の 20GPa に比べ乖離しており、応力集中や新生骨の菲薄化等の問題を起こす欠点がある。新素材として多くの領域で注目されているカーボンナノチューブ(CNTs)は、チューブ状構造を有し空隙率が高いため密度が低いこと、またハイドロキシアパタイトに比較し靱性に優れることから、バルク体として成形できれば、骨に機械的特性が類似したインプラント材料として医学領域での応用が期待される。しかし、カーボンナノチューブは難焼結性材料であり、これまで、固化は実現できなかった。本研究では、耐熱性が高い多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)に、放電プラズマ焼結法を適用し、第一部: 固化促進のためポリカルボシラン(PCS)を結合材として添加した MWCNTs 固化体、第二部: 焼結条件を改善した MWCNTs/PCS 固化体、第三部: 結合材無添加の純 MWCNTs 固化体を作製し、種々の観察を行うとともに、機械的性質と生体適合性の評価を行い、生体にやさしいインプラント材料を開発することを目的とした。

## 2. 研究内容・結果

## (1) 材料および方法

## 第一部

PCS 粉末含有量が 5, 10, 15, 20, 25wt%となるような割合で n-ヘキサンに溶解後、MWCNTs を加え、十分に攪拌、混合し、n-ヘキサンを自然蒸発させ乾燥後、MWCNTs/PCS の混合粉末を得た。この混合粉末を 20φ×50mm のグラファイト製モールドに積層充填後、放電プラズマ焼結装置で焼結温度 1200℃、圧力 20、40、60MPa で焼結した。焼結後得られた MWCNTs/PCS 固化体をダイヤモンドディスクにて切り出し、各種観察および試験用の試料とした。試料表面を SEM, TEM、X 線分析顕微鏡およびラマン分光測定装置にて観察し、機械的性質として、ビッカース硬さ、嵩密度および比表面積を計測した。また生体適合性を検索するため、ラット皮下組織お

よび大腿骨内に埋入して、組織学的に検索した。

## 第二部

第一部と同様に、PCS含有量 20, 30, 40wt%について、温度 1000℃、圧力 120MPa で放電プラズマ焼結し、試料を作製した。SEM, TEM および X 線分析顕微鏡観察、ビッカース硬さ、3点曲げ、圧縮の各種機械的試験、嵩密度、ヤング率の計測、ラットを用いた皮下組織および大腿骨内埋入試験を行った。

## 第三部

第一部と同様に、結合材無添加の MWCNTs を温度 1100℃、圧力 40MPa で放電プラズマ焼結し、第二部と同様に各種機械的試験、嵩密度とヤング率の計測およびラットを用いた皮下組織および大腿骨内埋入試験を行った。

## (2) 結果と考察

### 第一部

焼結圧 120MPa(PCS5-25%)および焼結圧 80, 100MPa(PCS含有量 25%)では焼結処理後、取出時に試料の崩壊が認められた。焼結圧 20MPa(PCS5-25%)および焼結圧 40, 60MPa(PCS25%)では崩壊は認められず経時的に安定であった。PCS量と焼結圧が増加するとともに固化体の比表面積、嵩密度およびマイクロビッカース硬さは増加する傾向が認められ、焼結圧 60MPa、PCS量 25wt%において最大値を示した。各種条件下で固化した試料の比表面積はすべて  $59.5\text{m}^2/\text{g}$  以上の値を示し、最大値は  $114.5\text{m}^2/\text{g}$  であった。嵩密度の最大値は  $1.44\text{g}/\text{cm}^3$  で、マイクロビッカース硬さの最大値は 29.5 を示した。ラーマンスペクトルおよび X 線回折により、いずれの焼結条件においても、CNTs と SiC のピークが検出された。また SEM 観察において、CNTs の周囲に SiC と考えられる粒状物が認められた。これらの結果から、PCS が分解して SiC となり、CNTs の結合に寄与していることが推察された。TEM 観察により CNTs/PCS 固化体は、SPS で焼結後も、特有なナノサイズのチューブ状構造を保持していることが明らかとなった。CNTs の原粉末を軟組織に埋入すると、1 週後では周囲に肉芽組織が認められ、マクロファージが多数観察されたが、固化体では線維性結合組織で被包されていた。また PCS 含有量が多い程、結合組織内の炎症反応は強くなる傾向を示した。これらの結果から、CNTs を固化することにより炎症反応は抑制されること、また PCS が炎症反応に関与することが示唆された。

### 第二部

PCS含有量 20, 30, 40wt%に対し、焼結圧 120MPa、焼結温度 1000℃で固化することが可能になり、機械的性質を著しく改善することができた。PCS量の増加とともに固化体の嵩密度、ヤング率、マイクロビッカース硬さ、曲げ強度および圧縮強度が増加する傾向が認められ、PCS量 30wt%において、嵩密度  $2.16\text{g}/\text{cm}^3$ 、ヤング率 51.2GPa、マイクロビッカース硬さ 124.7、曲げ強度 410MPa および圧縮強度 608MPa の最高値

を示した。これらの特性値は、ほぼ骨の2倍程度であった。固化体の結晶構造は第一部と同様にチューブ状構造を保持し、SiCがCNTsの結合に関与していた。皮下埋入試験ではPCSの濃度が高くなると周囲組織の炎症反応が強くなる傾向を示したが、変性・壊死などの強い炎症反応は認められなかった。骨髄内埋入試験では新生骨の形成が認められ、一部では骨組織が固化体表面に直接接触していた。

### 第三部

結合材無添加のまま、焼結圧40MPa、焼結温度1100°Cの条件で純CNTsを固化することが可能になった。CNTs固化体は、嵩密度1.95g/cm<sup>3</sup>、ヤング率20GPa、マイクロビッカース硬さ44、曲げ強度172MPaおよび圧縮強度249MPaを示した。これらの特性値は、骨とほぼ同程度であった。X線回折により、CNTsのピークのみが検出された。TEM観察によりCNTs固化体は、焼結後も、特有なナノサイズのチューブ状構造を保持していた。また皮下組織内埋入試験では、線維性組織が観察されたが、強い炎症反応は認められず、CNT/30%PCSに比較し、軽度であった。骨髄内埋入試験では、1週後、CNTs固化体周囲に幼若な新生骨が認められ、CNTs/30%PCSの結果と明瞭な差は認められなかったが、4週後ではCNT固化体のほうがより多く新生骨と直接接触していた。これらの結果から、PCSを含まない純CNTs固化体のほうが生体適合性および骨伝導性に優れることが示唆された。

### 3. 結論

難焼結性のCNTsに対し、放電プラズマ焼結法を使用することにより、PCSを結合材としたCNTs/PCS複合材およびCNTs100%固化体を作製することが可能になった。焼結体の機械的性質はSPSの焼結条件とPCS含有量に依存し、CNTs100%固化体では骨に類似しており、PCS30%添加時には骨の2倍程度の最高値を示した。動物埋入実験により、CNTs固化体は生体適合性を有することが示された。以上の結果から、本研究で開発したCNTs固化体は生体適合性を有し、機械的特性がほぼ骨に類似した、生体にやさしいインプラント材料としての可能性が示された。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 横 山 敦 郎  
副 査 教 授 亘 理 文 夫  
副 査 教 授 大 畑 昇

## 学位論文題名

### Mechanical properties and biocompatibility of bulk carbon nanotubes for implant prepared by spark plasma sintering

(放電プラズマ焼結法により作製したインプラント用  
カーボンナノチューブ固化体の機械的性質および生体適合性)

審査は、最初に論文提出者に対して提出論文の要旨を説明させ、ついで論文の内容について審査委員による口頭試問を行った。以下に、提出論文の要旨と審査の内容を記す。

カーボンナノチューブ (CNTs) は、密度が低く、韌性に優れることなどから生体材料としての応用が期待されるが、難焼結材料であることから、これまで固化することは困難であった。論文提出者は、生体にやさしいインプラント材料開発を目的に、放電プラズマ焼結法を用いて多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)固化体を作製し、その性質を評価した。

提出論文は、三部より構成される。

第一部：固化促進のためポリカルボシラン(PCS)を結合材として添加した MWCNTs 固化体  
PCS 粉末含有量が 5, 10, 15, 20, 25wt%となるような割合で、MWCNTs/PCS の混合粉末を調整し、放電プラズマ焼結装置で焼結温度 1200℃、圧力 20, 40, 60Mpa で焼結した。焼結後得られた MWCNTs/PCS 固化体の表面を SEM, TEM, X 線分析顕微鏡およびラーマン分光測定装置にて観察し、機械的性質として、ビッカース硬さ、嵩密度および比表面積を計測するとともに、生体適合性を検索した。PCS 量と焼結圧を増加すると、固化体の比表面積、嵩密度およびマイクロビッカース硬さは増加する傾向が認められた。ラーマンスペクトルおよび X 線回折より、いずれの焼結条件でも、CNTs と SiC のピークが検出され、SEM 観察では、CNTs の周囲に SiC と考えられる粒状物が認められた。以上の結果から、PCS が分解して SiC となり、CNTs の結合に寄与していることが推察された。TEM 観察により CNTs/PCS 固化体は、焼結後も、特有なナノサイズのチューブ状構造を保持することが明らかとなった。CNTs の原粉末をラット皮下組織に埋入すると、1 週後では周囲に肉芽組織が認められたが、固化体では線維性結合組織で被包されていた。また PCS 含有量が多いほど、炎症反応は強くなる傾向を示した。以上の結果から、CNTs を固化することにより炎症反応は抑制されること、また PCS が炎症反応に関与することが示唆された。

## 第二部：焼結条件を改善した MWCNTs/PCS 固化体

第一部と同様、PCS 含有量 20, 30, 40wt%について、温度 1000℃、圧力 120Mpa で焼結した。

焼結圧 120MPa、焼結温度 1000℃で固化することが可能となり、機械的性質を著しく改善することができた。PCS 量の増加とともに固化体の嵩密度、ヤング率、マイクロビッカース硬さ、曲げ強度および圧縮強度が増加する傾向が認められ、PCS 量 30wt%において、骨の 2 倍程度の機械的性質が得られた。皮下埋入試験では PCS の濃度が高くなると炎症反応が強くなる傾向を示した。骨髄埋入試験では、一部の新生骨組織が固化体表面に直接接していた。

## 第三部：結合材無添加の純 MWCNTs 固化体

結合材無添加のまま、焼結圧 40MPa、焼結温度 1100℃の条件下で放電プラズマ焼結法により純 CNTs を固化することが可能であった。CNTs 固化体の機械的性質の値は骨とほぼ同程度であり、純 CNTs 固化体のほうが生体適合性および骨伝導性に優れることが示唆された。

以上三部の論文から、プラズマ放電焼結法を用いた CNTs 固化体は、生体適合性を有し、骨に類似した機械的特性を持つ生体にやさしいインプラント材料としての可能性が示された。

以上の要旨説明に引き続き質疑応答を行った。主な質疑応答を以下に示す。

### 1. MWCNTs 固化体のインプラント材料としての可能性について

結合材無添加の純 MWCNTs 固化体の機械性質は骨と近似し、骨補填材としての可能性が示唆されたが、デンタルインプラントとしての機械的強度は十分ではなく、チタンやハイドロキシアパタイトとの複合や MWCNTs/PCS 固化体との傾斜化等を考慮する必要がある。

### 2. CNTs の長さについて

今回の実験に供した CNTs 長さは数  $\mu\text{m}$  であるが、長いサイズの CNTs を使用した場合、破壊強度等の機械的性質は向上するものと考えられる。

### 3. PCS の作用について

PCS は、焼結時に熱分解され SiC に変化し、結合に関与していると考えられる。

### 4. CNTs 固化体の生体適合性について

CNTs を固化することにより、起炎性は減少したが、骨伝導性はチタンやハイドロキシアパタイトに比較し劣るため今後さらなる改良が必要である。

### 5. PCS 含有量と機械的強度について

CNTs/PCS の機械的強度は、PCS 含有量が 30%までは増加したが、40%では低下した。この理由として、CNTs 同士の間隙が広くなること、CNTs と PCS の分散が不均一になりやすいこと、PCS の量が多くなると焼結後緩圧する際に強い引っ張り応力が生じることなどが推察された。

質疑応答において論文提出者は、上記のような回答と説明を行い、本論文の内容に関係する事項についても十分な知識を有していた。さらに今後の研究の明確な展望も有しており、将来性の点においても高く評価できる。よって、学位申請者は博士（歯学）の学位授与にふさわしいものと認めた。