(1999年9月7日受付・2000年1月6日受理)

電子線グラフト化PET繊維への
ハイドロキシアパタイト形成福井大学工学部 宮崎孝司・久田研次・堀 照夫
福井県工業技術センター 宮下節男・佐治栄治・近藤幸江

Formation of Hydroxyapatite onto the Electron Beam Grafted PET Fabrics

*Koji Miyazaki^{*1}, Kenji Hisada^{*1}, Teruo Hori^{*1},
Setuo Miyashita^{*2}, Eiji Saji^{*2} and Yukie Kondo^{*2}*^{*1}Faculty of Engineering, Fukui University, 3-9-1, Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan^{*2}Industrial Technology Center of Fukui Prefecture, 61, Kawaiwashizuka-cho, Fukui 910-0102, Japan

Abstract : In a previous paper it was reported that poly (ethylene terephthalate) (PET) fabrics could be easily grafted with vinyl monomers by means of the proposed "film sealed method". This film sealed method was applied to undergo an effective hydroxyapatite (HAp) formation on PET fabrics; first, carboxyl or phosphoric groups were introduced onto the original PET fabrics by the film sealed electron beam graft polymerization method, and then HAp layers were easily formed on such modified PET fabrics by dipping them in an aqueous solution of CaCl_2 and then in an aqueous solution of Na_2HPO_4 , alternately. The thickness of HAp increased by repeating the dipping process. On the other hand, the formation of HAp on the untreated PET fabrics and the diol groups introduced PET fabrics was hardly undertaken.

From the X-ray diffraction it was found that the formed HAp possessed the crystalline structure, in which molecules are oriented mainly to the c-axis.

(Received 7 September, 1999 ; Accepted 6 January, 2000)

1. 緒 言

ハイドロキシアパタイト (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は人間の硬組織である骨や歯の主成分である。このHApは生体親和性が良好であることから、人工骨、人工歯根、歯骨修復材料、細胞接着性材料としての活用が期待され、1980年頃から盛んに研究が始まった。

HApを材料表面に付与する技術としてはプラズマ溶射やスパッタ法が検討され、主としてチタン材などの金属材料に試みられている[1,2]。また有機材料への付与方法としては、HApパウダーとポリマーのブレンドによる方法[3,4]や疑似体液にポリマー基材を浸漬処理する方法[5,6]が示されている。Tretinnikovら[7]はプラズマグラフトしたポリエチレンフィルムを疑似体液に長期間浸漬する

ことにより、HApの形成を試みている。

この疑似体液の代わりに、田口らはより単純なCa塩と燐酸塩の水溶液へ交互に浸漬する方法で、ハイドロゲル[8,9]やグラフト化ポリエチレンフィルム[10]へのHAp形成を報告している。この方法による繊維材料へのHApの形成は絹をはじめ各種繊維への応用が始まったばかりであるが、親水性の官能基を有する絹や綿などには形成量が多く、疎水性の合成繊維では非常に少なく密着性もよくないことが報告されている[11,12]。

一方、著者らは、フィルムシール方式による電子線グラフト重合を試み、ポリエステル繊維に親水基の導入が容易にできることを見出している[13]。

そこで、ポリエステル繊維の非衣料分野における用途展開の多様化を図るため、簡便で、そして複雑な形状の

基材にも形成可能な田口らの方法を用いて、HAp繊維複合体の形成を試みた。ここでは、電子線グラフト重合によりポリエステル繊維に導入した官能基のHAp形成に及ぼす効果について検討したので、報告する。

2. 実験方法

2.1 基材および試薬

ポリエステル(PET)繊維は市販ポリエチレンテレフタレート繊維(75デニール/36フィラメント、セミダグ普通糸、70g/m²)を沸騰水で1時間処理し乾燥したものをを用いた。

アクリル酸(AA, 東京化成工業㈱製)、グリシジルメタクリレート(GMA, 東京化成工業㈱製)は重合禁止剤を除くせずそのまま重合に供した。標準試料としてのHAp(和光純薬製)およびその他の試薬は市販の特級品をそのまま用いた。

2.2 処理

2.2.1 電子線グラフト重合とその化学修飾

PET布帛への電子線グラフト重合は既報[13]のとおり、PET布帛をモノマー溶液に予備浸漬した後、フィルムでシールした状態で電子線照射し、さらに50℃で後重合する「フィルムシール方式」により行った。

図1(a)のようにアクリル酸をグラフトすることでカルボキシル基の導入を行った。次に、図1(b)のようにGMAグラフト布帛を85%磷酸中、80℃で、2h処理し、pH6になるまで純水で洗浄することにより、磷酸基を導入した[14]。また、図1(c)のように、GMAグラフト布を1M-H₂SO₄

水溶液中、40℃で、40h処理し、純水洗浄することにより、エポキシド基をジオール基に変換した[15]。

2.2.2 HApの形成(交互浸漬法)

ハイドロキシアパタイトの形成は、既報[8,9]を参考に以下のように実施した。各処理布(50×30mm)を200m M CaCl₂/pH7.4-トリス塩酸緩衝液40mlに37℃で所定時間浸漬した後、余分な液滴を濾紙で拭き取り、次に120m M Na₂HPO₄水溶液40mlに同時間浸漬することを1サイクルとして、交互に浸漬を所定回数繰り返した(交互浸漬法)。

2.3 評価

2.3.1 改質グラフト繊維および形成HApの分析

化学修飾したグラフト布帛の官能基を確認するため、ATR-FT/IR(Nicolet製MAGNA560)分析を行った。導入した磷酸基の含量は、フラスコ燃焼法による燃焼ガスをHNO₃-H₂O₂溶液に吸収させ、ICP発光分光分析(ICP分析、島津製作所製ICPS8000)でPを定量することで算出した。また、改質グラフト布中の残存エポキシドは塩酸-ジオキサン法により、付加した塩素をフラスコ燃焼法およびイオンクロマトグラフィー(島津製作所製HIC-6A)により定量し、算出した[16]。CaおよびP含量は、HAp形成繊維を2N-HClで加熱溶解した後、ICP分析することで求め、HAp形成繊維1g当たりのモル数で表した。

2.3.2 水接触角

改質グラフト布帛の親水性を評価するため、自動接触角計(協和界面科学製CA-Z)を用いて、2μLの水滴を滴下し、30sec後の接触角を測定した。

2.3.3 XRD測定

形成されたHApの同定にはX線回折(XRD)装置(㈱リガク製RAD-RVC)を用いた。

2.3.4 電子顕微鏡およびXMAによる観察

HAp形成繊維の表面形状を走査型電子顕微鏡(SEM, 日本電子㈱製JSM-6320F)で観察した。

また、HAp形成繊維の断面におけるCaおよびPの存在をX線マイクロアナライザー(XMA, 日本電子㈱JXA8900)により線分析した。

3. 結果と考察

3.1 ポリエステル繊維の改質とその親水性

PET繊維は疎水性の強い材料であるため、この繊維に酸性基や水酸基を導入し、親水化を図ることで、HApを容易に形成させることが可能と考えられる。そこで、著者らが見出したフィルムシール方式による電子線グラフト重合法を用いて、PET繊維に3種の親水基の導入を試みた。まず、アクリル酸グラフト化PET布の水接触角はグラフト量の増大にともない低下し、親水化されたことがわかる(表1-a)。

Fig. 1 Preparation of fabrics containing carboxyl, phosphoric and diol groups.

次に、磷酸基を導入したPET布帛のP含量を調べたところ、いずれのグラフト量においても、エポキシサイド基に対する導入率は約20%と低かった。なお、このグラフト鎖の磷酸化反応では、85%磷酸を用いているため、エポキシサイドへの水の付加反応も同時に起こっているものと思われ、FT/IR測定でOHに由来する吸収が確認された(図2)。そこで、未反応の残存エポキシサイドを定量し、磷酸基と残存エポキシサイドを差し引いた残りを水酸基量とした(表1-b)。このようにPET布帛への磷酸基導入率は低い結果であったが、その表面は、水接触角が低下するとともに、アクリル酸グラフトPET布帛と同様に粘着性のある性状に大きく変化していた。

また、ジオール基導入PET布帛もまた水に対する濡れ性が高まり、グラフト量の増加とともに、水接触角も大きく低下した(表1-c)。

Table 1 Amount of Functional Groups and Contact Angle of PET Fabrics Grafted by the Film Sealed Technique of Mutual Irradiation.

No	Grafting Monomer ^{a)}	Degree of Grafting ^{b)} mmol/g	Functional group mmol/g	Contact angle (pure water) Degree
a-1	AA	0.15	-COOH 0.15	80
a-2		0.43	0.43	70
a-3		0.83	0.83	61
a-4		1.42	1.42	44
b-1	GMA	0.13	-PO ₃ H ₂ 0.02, -OH 0.16	50
b-2		0.53	0.11 0.64	45
b-3		1.03	0.21 1.24	49
c-1	GMA	0.09	-OH 0.13	51
c-2		0.45	0.68	40
c-3		0.77	0.98	31
-	Original	-	-	96

^{a)}AA: Acrylic acid, GMA: Glycidyl-methacrylate

^{b)}Electron beam irradiation: 240kV, 200kGy.

3.2 改質ポリエステル繊維へのHAp形成

3.2.1 HAp形成における浸漬時間

アクリル酸グラフト試料を用いて、浸漬時間によるHAp形成量の相違を検討した(図3)。1サイクル当たりの浸漬時間を延ばすことにより、結晶の付着量は増加し、10min以降では大きく変化しなかった。このことから、浸漬時間の短縮を考慮して、以下の実験では10minとした。

3.2.2 形成HApの確認

アクリル酸グラフトPET繊維に形成された結晶体のX線回折測定結果を示す(図4)。浸漬回数の増加とともに、

Fig. 2 ATR-FT/IR spectra of GMA grafted (1.03mmol/g) and its di-hydroxylated PET fabrics.

Fig. 3 Effect of dipping period on formed HAp after 10 cycles onto AA grafted PET fabrics (1.3mmol/g).

PET繊維に由来するピークと重なる 2θ が 26° の(002)面および 32° の(112)面に由来する結晶ピークが確認できたことから、HApが明らかに成長していることがわかる。一方、形成した結晶が塩酸溶解でガスの発生が全く観察されなかったことから、炭酸塩の存在の可能性は少ないものと考え、20サイクル浸漬処理後に確認された9本のピークについて、ICDD(International Centre for Diffraction Data)との比較により同定を行った(図5)。その結果、 32°

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the HAp deposited onto AA-grafted (1.4mmol/g) PET fabrics.

付近に2本の回折ピークが見られ、HApに最も類似していることから、目的のHApが生成しているものと判断した。また、形成したHApの回折ピークでは(002)面が強く観

Fig. 5 Comparison of X-ray diffraction pattern (a) of HAp formed on fabric (given in Fig.4) with that of hydroxyapatite (b, ICDD No.9-0432) and calcium phosphate hydrate (c, ICDD No.18-0303).

察されることから、この結晶はC軸に配向した構造を形成していることがわかった。このような配向は古蘭ら[12]の絹布へのHAp形成と同様であった。

次に、各種改質PET布に、形成したHApの回折パターンを図6に示す。その結果、いずれの試料もHApと見られるピークが確認され、そのピーク強度は酸性基を導入した試料において強く現れた。また、カルボキシル基を導入した5サイクル浸漬処理試料は、未処理の20サイクル浸漬処理試料と同様な回折パターンを示すことから、酸性基の導入で、効率のよい形成が可能になるものと思われた(図4,6)。

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the HAp deposited (20cycles) onto original and modified PET fabrics shown in Table 1.

3.2.3 HAp形成量

そこで、未処理PET布およびグラフト布について浸漬回数によるHAp形成量の変化をCa量で調べた(図7a)。各布とも浸漬回数の増加で、Ca量は増加する傾向を示した。カルボキシル基およびリン酸基を導入した布の1サイクル処理後のCa量は未処理やジオール基を導入した布に比べ、1桁以上高い値を示し、20サイクル浸漬後のCa量は未処理PET布の約5倍となった。なお、カルボキシル基導入布はリン酸基に比べ、高い形成量を示したが、これはその官能基量の相違と思われる。また、ジオール基を導入した布のCa量は未処理布と同程度で、表1の水接触角が示す親水性の効果は見られなかった。

PET布上に形成したHApのCa/P比を調べた(図7b)。未処理PETおよびジオール化PETでは、1サイクルの浸漬試料ではPの導入がごくわずかであり、2サイクル時にCa/

Fig. 7 Effect of reaction cycles on formed HAp onto original (□), carboxylated (a-4, ◇), phosphorylated (b-3, ○) and di-hydroxylated (c-3, △) PET fabrics shown in Table 1.

a) Amount of calcium deposited

b) Ca/P molar ratio of HAp formed

P比は低下し、その後若干増加する傾向を示し、1.5前後の値となった。また、酸性基を導入したPET布では2サイクルまでCa/P比は非常に高い値を示し、サイクル数の増加で低下する傾向を示し、20サイクル後で、2.0(カルボキシル基)、1.9(リン酸基)という値を示し、HApの理論値1.67より高かった。

このCa/P比について、Tretinnikovら[7]のアクリル酸をプラズマグラフトしたポリエチレンフィルムにおいても、Ca/P比は2以上の値を示すことが報告されており、この層は炭酸化アパタイト($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{CO}_3)_2$)を含む層

であると考察している。しかし、著者らの形成したHApを塩酸で溶解しても、炭酸ガスの発生が全く観察されず、炭酸化アパタイトの可能性は低いものと思われた。

そこで、HAp形成PET繊維(AA-グラフト)の断面をXMA分析し、CaとPの分布を調べたところ、図8のようにフィラメント半径の約1/2程度まで、Caが存在しており、Pの存在は少ないことが推測される。電子線による改質では繊維内部まで改質され、そこに形成された酸性基にCaイオンは容易に浸透し結合するが、浸漬回数の初期において残存する酸性基のためリン酸イオンは十分浸透できず、繊維内部ではHApが十分形成されていないものと考えられた。このことが、Ca/P比を高める要因と思われた。

Fig. 8 XMA profile of Ca and P across the HAp deposited (5 cycles) PET fiber a-4 shown in Table 1.

次に、グラフト量とHAp形成量の関係を図9に示した。酸性基を導入した布においては、グラフト量の増加に対応してHApの増加が見られた(図9a)。しかし、ジオール基を導入した布については、グラフト量が多くなると低下するという興味深い傾向が見られた。

また、酸性基を導入した布では、Ca/P比がグラフト量とともに増加した(図9b)。なお、ジオール基導入布においてはCa量の変化と同様に、グラフト量の増加でCa/P比が低下した。

以上の結果から、電子線グラフト反応と続く化学修飾により酸性基を導入した布の表層では、Caイオンが容易に酸性基にイオン結合し、このCaを核としてHAp結晶の成長が起こり、繊維全面に均一に付着するものと推察された。また、グラフト量の増加によりHAp形成量が増加することは、繊維表面の酸性基の密度が高まることによるものと思われる。しかし、繊維内部ではCaイオン

Fig. 9 Effect of grafting on formed HAp (10 cycles) onto the carboxylated (◇), phosphorylated (○) and di-hydroxylated (△) PET fabrics shown in Table 1.

a) Amount of calcium deposited

b) Ca/P molar ratio of HAp formed

は十分浸透し酸性基と結合するものの、磷酸イオンの浸透が不十分なためHApが十分形成されていないものと考えられた。このことは図9bでCa/P比がグラフト量とともに高まることから推察される。

3.2.4 形成HApの表面観察

未処理PETとカルボキシル基導入PET上に形成したHApの表面をSEMにより観察した(図10)。カルボキシル基導入PETに形成されたHAp表面(図10b)は非常に多孔質で、約0.5 μ mの微細な粒子状であることがわかった。

た。一方、未処理PET上のHAp(図10a)は5サイクルでは十分結晶が成長していないようで、結晶の付着は不均一であった。

a) HAp deposited onto original PET (5cycle)

b) HAp deposited onto AA-grafted PET (a-4.5cycle)

Fig.10 Scanning electron microphotographs of HAp deposited onto PET fabrics.

3.2.5 形成HApの溶出

形成HApの水に対する溶解性を調べるため、HAp標準試薬およびHAp形成布を37℃の生理食塩水に浸漬し、Caの溶出を調べた(図11)。標準試薬のHApでは低い溶出率であるのに対し、交互浸漬法でPET布に形成したHApでは溶出量が多くなり、カルボキシル基を導入したPET布では約7%が、未処理のPETでは約15%の溶出が見られた。しかし、その溶出は2日以降で収まる傾向を示した。このようにCaの溶出が見られることから、この形成HApには、一部、非晶質のCaやPを含む化合物が混在している可能性が考えられ、今後、形成HApの組成を詳細に調べる必要があるものと思われた。

4. まとめ

フィルムシール方式による電子線グラフト重合法と続く化学修飾により、PET繊維に親水基の導入を試み、湿式の交互浸漬法を用いて、HApの形成を行った。

カルボキシル基や磷酸基のような酸性基を導入するこ

Fig.11 Cumulative release of calcium from standard reagent HAp (□) and formed HAp after 20 cycles dipping onto carboxylated PET (a-4 shown in Table 1, ○) and original PET (△) specimens dipped in physiological solution.

とで、未処理PET布に比べ、数分の一という少ない浸漬回数でHApの形成が容易にでき、形成されたHApはX線回折からC軸配向の割合が多い結晶構造であることがわかった。しかし、親水性のジオール基を導入したPETでは官能基量の増加でCa量およびCa/P比が低下する傾向を示したことは、興味深い結果であり、今後さらに検討する必要がある。

文 献

1. J. Weng, X. Liu, X. Zhang and K. Groot, *J. Biomed. Mater. Res.*, **30**, 5 (1996).
2. T. Kitsugi, T. Nakamura, M. Oka, Y. Senaha, T.

Goto, and T. Shibuya, *J. Biomed. Mater. Res.*, **30**, 261 (1996).

3. C. C. P. M. Verheyen, C. P. A. T. Klein, H. J. M. A. de Bleeck, J. G. C. Wolke, and C. A. Van Blitterswijk, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **4**, 58 (1993).
4. M. Wang, D. Porter and W. Bonfield, *Br. Ceram. Trans.*, **93**, 91 (1994).
5. T. Kokubo, *J. Non-cryst. Sol.*, **120**, 138 (1990).
6. T. Taguchi, A. Kishida, and M. Akashi, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **10**, 1, 19 (1999).
7. O. N. Tretinnikov, K. Kato, and Y. Ikada, *J. Biomed. Mater. Res.*, **28**, 1365 (1994).
8. T. Taguchi, A. Kishida, and M. Akashi, *Chemistry Letters (The Chemical society of Japan)*, 711 (1998).
9. T. Taguchi, A. Kishida, and M. Akashi, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **10**, 3, 331 (1999).
10. T. Taguchi, Y. Muraoka, H. Matsuyama, A. Kishida, and M. Akashi, *Bioceramics*, **12**, 133 (1999).
11. 岸田晶夫, 田口哲志, 明石 満, 繊維学会平成11年度年次大会研究発表予稿集, S-119, 1999
12. 古菌勉, 田口哲志, 岸田晶夫, 明石 満, 高分子学会第47回高分子討論会予稿集, IIPf-042, 1998
13. 宮崎孝司, 久田研次, 堀 照夫, 近藤幸江, 佐治栄治, 木村友紀, 繊維誌, 投稿中
14. K. Saito, T. Kaga, H. Yamagishi, and S. Furusaki, *J. Membrane. Sci.*, **43**, 131 (1989).
15. Hana Hrudkova, Frantisek Svec and Jaroslav Kalal, *Br. Polym. J.*, **9**, 238 (1977).
16. 宮崎孝司, 近藤幸江, 佐治栄治, 大竹篤, 久田研次, 堀照夫, 繊維学会平成10年度年次大会研究発表予稿集, G-167, 1998