生体用 PMMA 充填多孔質純チタンの力学的特性に及ぼす シランカップリング処理の影響

仲井正昭¹ 新家光雄¹ 赤堀俊和¹ 山野井秀明^{2*} 伊津野真一³
原口直樹³ 伊藤芳典⁴ 小笠原忠司⁵ 大西 隆⁵ 進藤 拓⁶

¹東北大学金属材料研究所

²東北大学大学院工学研究科

³豊橋技術科学大学物質工学系

⁴静岡県工業技術研究所浜松工業技術支援センター

⁵株式会社大阪チタニウムテクノロジーズ

⁶東北大学環境保全センター

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 10 (2008), pp. 839-845

© 2008 The Japan Institute of Metals

Effect of Silane Coupling Treatment on Mechanical Properties of Porous Pure Titanium Filled with PMMA for Biomedical Applications

Masaaki Nakai¹, Mitsuo Niinomi¹, Toshikazu Akahori¹, Hideaki Yamanoi^{2*}, Shinichi Itsuno³, Naoki Haraguchi³, Yoshinori Itoh⁴, Tadashi Ogasawara⁵, Takashi Onishi⁵ and Taku Shindoh⁶

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

³Department of Materials Science, Toyohashi University of Technology, Toyohashi 441-8580

⁴Hamamatsu Technical Support Center, Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture, Hamamatsu 431-2103

⁵Osaka Titanium Technologies Co., Ltd., Amagasaki 660-8533

⁶Environment Conservation Research Institute, Tohoku University, Sendai 980-8579

As a new type of metallic biomaterial, porous pure titanium filled with a medical polymer has been developed for obtaining a low Young's modulus similar to that of bone. This type of biomaterials will inhibit the deterioration of mechanical properties due to the presence of pores, and provide biofunctionalities that are intrinsically possessed in certain polymers. However, the inhibition of the deterioration of mechanical properties is not satisfactory because of the poor interfacial adhesiveness between the titanium particles and the medical polymer. Therefore, in the present study, silane coupling treatment is employed in order to improve the interfacial adhesiveness, and silane-coupling-treated (Si-treated) porous pure titanium (pTi) filled with polymethylmethacrylate (PMMA) is fabricated. Subsequently, the effect of the silane coupling treatment on the mechanical properties of the pTi filled with PMMA is investigated.

The tensile strengths of the Si-treated pTi filled with PMMA are higher than those of pTi and non-Si-treated pTi filled with PMMA. In the fractographs of non-Si-treated pTi filled with PMMA obtained after the tensile test, the detachment of titanium particles from PMMA is observed; this occurs because of poor interfacial adhesiveness between titanium particles and PMMA. However, in the case of the Si-treated pTi filled with PMMA, the interfacial adhesiveness between titanium particles and PMMA is improved by the silane coupling treatment. This leads to the dispersion of the stress concentration at necks between particles, resulting in an improvement in the tensile strength of pTi. On the other hand, PMMA filling hardly affects Young's modulus of pTi because Young's modulus of PMMA is lower than that of pTi.

(Received April 10, 2008; Accepted July 17, 2008)

Keywords: biomaterial, porous titanium, polymethylmethacrylate (PMMA), composite, silane coupling, tensile strength, Young's modulus

1. 緒 言

整形外科領域では、金属材料の進歩により骨折・骨再建等の手術後の早期離床あるいは早期社会復帰が可能になったと

されている¹⁾。その一方で、金属材料を使用する上で、骨に比べて高いヤング率に起因すると考えられるストレスシールドによる骨の脆弱化が深刻な問題となっている^{1,2)}。このため、近年、チタン合金の低ヤング率化に関する研究が精力的に進められ、未だに骨のヤング率(10-30 GPa)^{3,4)}と同程度となるまでには至っていないものの、現在までに40-60 GPa程度の低ヤング率を有する新チタン合金が開発され

* 東北大学大学院生、現在：東京地下鉄(Graduate Student, Tohoku University, Present address: Tokyo Metro Co., Ltd.)

ている⁵⁻¹⁰⁾。

合金開発以外の金属材料の低ヤング率化に有効な手段のひとつとして、多孔質化が挙げられる^{11,12)}。しかし、多孔質化には、機械的強度の低下を招くという問題点も存在する^{11,12)}。この機械的強度の低下は、多孔質体空隙部付近の応力集中に起因すると考えられることから、それを緩和することにより、ある程度抑制されると推測される。応力集中の緩和には、空隙部への他材料の充填が有効と考えられる。その際、充填物として低ヤング率の生体機能性物質を用いれば、多孔質化によりもたらされる低ヤング率を維持しつつ、機械的強度の低下が抑制されると同時に、金属材料には本来備わっていない生体機能性を付与することができると考えられる。

著者らは、このような材料設計指針を基に、これまでに工業用純チタン粉末を焼結することにより作製した多孔質純チタン(pTi)に医療用高分子材料のひとつであるポリメタクリル酸メチル(PMMA)を充填する方法を考案し、pTiの力学的特性に及ぼすPMMA充填の影響について調査・検討してきた¹³⁻¹⁶⁾。その結果、PMMA充填がpTiのヤング率をほとんど変化させずに引張強さを改善することを明らかにしている。ただし、pTiの引張強さに対するこのようなPMMA充填の効果は、チタン粒子とPMMAとの界面が強固に接着していないため、pTiの引張強さが低い場合に限定されることも明らかとなっている。

pTiのさらなる機械的強度の改善のためには、チタン粒子とPMMAとの界面の接着性を改善することが有効であると考えられる。チタン粒子のような無機質材料とPMMAのような有機質材料との接着性を改善する手段のひとつとして、シランカップリング処理(Si処理)が挙げられる¹⁷⁾。そこで、本研究では、PMMA充填前のpTiに対してSi処理を施し、PMMAを充填したpTi(pTi/PMMA)の引張強さおよびヤング率に及ぼす同処理の影響について調査・検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 多孔質純チタンの作製

アルゴンガス雰囲気中にてガスアトマイズ法により製造した真球状の工業用純チタン粉末(Ti: bal, O: ≤0.13 mass%)¹⁸⁾を、粒直径<45 μm, 45-150 μm および 150-250 μmの3水準に分級した。それらを直径約100 mm および厚さ約2 mmの円盤状ジルコニアタッパに充填した後、 1×10^{-1} Paあるいは 1×10^2 Paの真空中にて1173-1623 Kの範囲のいずれかの温度で3.6 ksあるいは36 ks焼結し、7種類

の異なる気孔率を有するpTi円盤を得た。Fig. 1に各pTi円盤の焼結条件(温度、時間、圧力および冷却速度)を示す。また、Table 1に各pTi円盤の気孔率およびその原料に用いた工業用純チタン粉末の粒直径範囲を示す。表中のpTi円盤の名称は工業用純チタン粉末の最大粒直径およびpTi円盤の気孔率と対応しており、例えば、pTi45-22は最大粒直径45 μmの工業用純チタン粉末を用いて作製した気孔率22%のpTi円盤を示している。また、表中の気孔率(pTi円盤の気孔部分の割合)は、pTi円盤の形状および重量を測定することにより求めた嵩比重とチタンの真比重(4.51)との差異としている。各pTi円盤から、ウォータージェット加工により、平行部断面3 mm×2 mm および標点間距離10 mmの平板引張試験片(pTi引張試験片)を作製した。

2.2 シランカップリング処理

Fig. 2にシランカップリング処理における素反応¹⁹⁾を模式的に示す。シランカップリング剤は、分子中に無機質材料(金属材料およびセラミックス材料)および有機質材料(高分子材料)のそれぞれに対して反応性を有する官能基を含み、水あるいはアルコールと接触することにより、前者の官能基が加水分解され、シラノールとなる。シラノールは、シラノール基間の一部が縮合してオリゴマーを形成し、無機質材料表面のヒドロキシル基と水素結合する。その後、無機質材料をシランカップリング溶液から取り出し、同材料に乾燥処理を施すことにより、水素結合部分が縮合し、無機質材料表面とシラノールとの間に共有結合性の高い強固な化学結合が生じる。

本研究では、シランカップリング剤として、3-メタクロキシプロピルトリメトキシシランを用いた。pH 4.2に調節した酢酸水溶液に、濃度が2.0 vol%となるようにシラン

Table 1 Particle diameter range and porosity of porous pure titanium.

Material	Particle diameter range (μm)	Porosity (%)
pTi45-22	<45	22
pTi45-35	<45	35
pTi150-27	45-150	27
pTi150-38	45-150	38
pTi150-45	45-150	45
pTi250-45	150-250	45
pTi250-50	150-250	50

Fig. 1 Schematic drawings of sintering conditions for pTi; (a) pTi45, (b) pTi150, and (c) pTi250 series.

Fig. 2 Schematic drawing of elementary reactions in silane coupling treatment.

Fig. 3 Schematic drawing of process for PMMA filling into pTi.

カップリング剤を滴下した後、3.6 ks 攪拌した。このシランカップリング水溶液を孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のシリンジフィルターでろ過した後、試験管に 10 ml 注ぎ、そこに pTi 引張試験

片を浸漬した。試験管を真空デシケータ内に設置し、室温の 0.05 MPa 減圧下にて 6 ks 保持することにより、pTi 引張試験片の空隙部にシランカップリング水溶液を浸透させた。所

定時間経過後、試験管から取り出した pTi 引張試験片を真空乾燥機内に設置し、313 K の 0.01 MPa 以下の減圧下にて 86.4 ks 乾燥した。

2.3 多孔質純チタンへのポリメタクリル酸メチルの充填方法

Fig. 3 に pTi 引張試験片への PMMA の充填方法を模式的に示す。2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を 5 mol% 加えたメタクリル酸メチルモノマー (MMA) 溶液を試験管に 6 ml 注ぎ、その中に pTi 引張試験片を浸漬した。試験管を真空デシケータ内に設置し、室温の 0.05 MPa 減圧下にて 3.6 ks 保持することにより、pTi 引張試験片の空隙部に残存する気泡を取り除いた。その後、313 K に保持した恒温槽中に試験管を設置し、86.4 ks の重合を行った。重合により PMMA は試験管形状に固化するため、余分な PMMA を機械加工により取り除いた。機械加工後、表面に # 600 までの耐水ペーパーによる湿式研磨を施し、pTi/PMMA 引張試験片とした。このような pTi/PMMA 引張試験片を、PMMA 充填前に Si 処理を施していない pTi 引張試験片および同処理を施した pTi 引張試験片の両方について作製した。

2.4 組織観察

pTi 円盤から、ファインカッターにより、10 mm × 10 mm × 2 mm の平板 (pTi 平板試料) を切り出した。pTi 平板試料

に # 1500 までの耐水ペーパーによる湿式研磨を施した後、アルミナ粉末および二酸化シリコン懸濁液によるバフ研磨を施し、表面を鏡面に仕上げた。研磨面に対し、光学顕微鏡を用いて pTi の断面組織を観察した。さらに、X 線回折 (XRD) により、pTi の構成相を同定した。X 線管球には Cu-K α 線源を用い、管電圧を 40 kV とし、管電流を 150 mA とし、走査速度 2°/min で走査角度 30–80° についての XRD パターンを測定した。

2.5 引張試験

インストロン型引張試験機を用い、室温の大気中において、クロスヘッドスピード 8.33 × 10⁻⁶ m · s⁻¹ で引張試験を行った。本試験では、引張試験機のロードセルにより最大荷重を測定し、引張強さを求めた。また、各引張試験片の標点間に貼り付けた歪ゲージにより歪を測定し、応力-歪曲線における弾性変形領域の傾きからヤング率を求めた。引張試験後、破面に対してカーボン蒸着を施した後、走査電子顕微鏡 (SEM) により各試験片の破面形態を観察した。

3. 実験結果

3.1 多孔質純チタンの組織

Fig. 4 に光学顕微鏡による pTi の断面組織観察結果を示す。同じ粉末粒直径の pTi では、焼結温度が高いほどチタン粒子間の結合面積が増加している。また、粉末粒直径が小

Fig. 4 Optical micrographs of cross-sections of (a) pTi45-22, (b) pTi45-35, (c) pTi150-27, (d) pTi150-38, (e) pTi150-45, (f) pTi250-45, and (g) pTi250-50.

さいほど、焼結が速く進む傾向にある。このように、チタン粒子間の結合面積は、焼結温度および粉末粒直径に依存している。特に、pTi45-22 および pTi150-27 では、チタン粒子が原形を留めていないほど焼結が進んでいる。しかし、pTi150-45, pTi250-45 および pTi250-50 では、焼結があまり進んでいない。

Fig. 5 に pTi から得られた XRD パターンを示す。いずれの pTi からでも α 相のピークのみが検出されていることから、本研究で用いた pTi はほぼ α 相単相から構成されていると考えられる。

3.2 ポリメタクリル酸メチルを充填した多孔質純チタンの力学的特性

Fig. 6 に pTi, pTi/PMMA および Si 処理を施した pTi/PMMA の引張強さを示す。参考として、同図中に PMMA の引張強さ (50–80 MPa)²⁰⁾ も併せて示す。pTi の引張強さは、気孔率の増大とともに低下している。pTi と pTi/PMMA の引張強さを比較すると、気孔率が高く引張強さが低い pTi は PMMA 充填により引張強さが顕著に上昇している。このように Si 処理を施さず PMMA 充填のみにより引張強さが上昇した pTi は、引張強さが PMMA と同程度か、あるいは低い傾向にある。一方、Si 処理を施した pTi/PMMA の引張強さは、pTi の引張強さよりも高く、さらに Si 処理を施していない pTi/PMMA の引張強さに比べても高くなっている。また、Si 処理を施した pTi/PMMA の場合には、PMMA 充填による引張強さの上昇が、引張強さが比較的高い pTi においても認められる。

Fig. 7 に pTi, pTi/PMMA および Si 処理を施した pTi/PMMA のヤング率を示す。参考として、同図中に PMMA のヤング率 (2–4 GPa)^{20,21)} も併せて示す。pTi のヤング率

Fig. 5 XRD patterns obtained from (a) pTi45-22, (b) pTi45-35, (c) pTi150-27, (d) pTi150-38, (e) pTi150-45, (f) pTi250-45, and (g) pTi250-50.

は、引張強さと同様に、気孔率に依存し、気孔率の増大とともに低下している。pTi/PMMA および Si 処理を施した pTi/PMMA では、pTi の気孔率が低くヤング率が高い場合には、PMMA 充填の影響がほとんど認められない。しかし、pTi の気孔率が増大しヤング率が PMMA のヤング率に近づくにつれて、PMMA 充填による影響が現れはじめ、ヤング率が元の pTi に比べて若干上昇する傾向にある。

3.3 シランカップリング処理によるチタン粒子とポリメタクリル酸メチルとの界面の接着性の改善

Fig. 8 に pTi250-45, pTi250-45/PMMA および Si 処理を施した pTi250-45/PMMA の SEM による破面観察結果を示す。pTi250-45/PMMA の破面には、チタン粒子の抜け出した痕跡 (球形の窪み) が PMMA 部分に認められる。この観察結果は、これまでの報告¹³⁻¹⁶⁾と同様に、純チタンと PMMA との界面が強固に化学結合しておらず、両者の界面の接着性が不十分であることを示唆している。一方、Si 処理を施した pTi/PMMA の破面は、pTi/PMMA の破面と異なっており、PMMA 内部での破壊が認められる。この観察結果は、チタン粒子と PMMA との界面の接着性が Si 処理により向上したことを示唆している。

Fig. 6 Tensile strengths of pTi, pTi/PMMA, and Si-treated pTi/PMMA.

Fig. 7 Young's moduli of pTi, pTi/PMMA, and Si-treated pTi/PMMA.

Fig. 8 SEM fractographs of (a) pTi250-45, (b) pTi250-45/PMMA, and (c) Si-treated pTi250-45/PMMA.

Fig. 9 Schematic drawings of tensile deformations of (a) pTi, (b) pTi/PMMA, and (c) Si-treated pTi/PMMA.

4. 考 察

引張試験および破面観察結果から、pTi、pTi/PMMA および Si 処理を施した pTi/PMMA の引張変形は、Fig. 9 に示す模式図のように分類することができると考えられる。pTi では、Fig. 9(a) に示すように、チタン粒子間の結合部(ネック部)に応力が集中して負荷されるため、焼結が進んでいない pTi は引張強さが低くなると考えられる。pTi/PMMA では、Fig. 9(b) に示すように、チタン粒子と PMMA とが強く接着していないため、それらの界面において応力がほとんど伝達されず、その結果、pTi/PMMA の引張強さは、pTi あるいは PMMA のいずれかの引張強さの低いほうに強く依存すると考えられる。すなわち、引張強さが低い pTi において PMMA 充填による上昇が顕著に認められたのは、PMMA の引張強さが pTi/PMMA において支配的になるためと考えられる。さらに、Si 処理を施した pTi/PMMA においては、チタン粒子と PMMA との界面の接着性が上昇したため、Fig. 9(c) に示すように、空隙部に充填された PMMA にも応力が分散して伝達されるようになり、その結

果、Si 処理を施していない場合よりも大きな引張強さの上昇が PMMA 充填により認められたと考えられる。

以上の考察は、ヤング率に対しても同様に適用されることが考えられる。すなわち、pTi/PMMA のヤング率は、ヤング率が高い方の材料の特性が強く反映され、Si 処理を施した pTi/PMMA のヤング率は、チタン粒子と PMMA との界面の接着性が改善されたことに起因して、両材料の特性が反映されることが考えられる。ただし、PMMA のヤング率が低い場合、ヤング率の場合には引張強さに比べて PMMA 充填の影響が現れにくく、pTi のヤング率が PMMA のヤング率に近づくにつれて、PMMA 充填による若干のヤング率の上昇が認められるようになると考えられる。

5. 結 言

本研究では、チタン粒子とポリメタクリル酸メチル(PMMA)との界面の接着性を改善するための手段としてシランカップリング処理(Si 処理)を採用し、PMMA を充填した多孔質純チタン(pTi/PMMA)の引張強さおよびヤング率に及ぼす同処理の影響について調査・検討した。その結果、

以下の知見を得た。

(1) Si 処理を施していない pTi では、従来の知見どおり、気孔率が高く引張強さが低い pTi において、PMMA 充填による引張強さの上昇が認められる。この PMMA 充填による引張強さの上昇は、引張強さが PMMA よりも低い pTi において顕著に認められる。引張試験後の破面観察では、PMMA 部にチタン粒子が抜け出た痕跡が認められる。

(2) Si 処理を施した pTi/PMMA の引張強さは、いずれの気孔率においても、pTi の引張強さに比べて高く、さらに Si 処理を施していない pTi/PMMA の引張強さに比べても高い。引張試験後の破面観察において、チタン粒子と PMMA との界面の接着性が Si 処理により改善された痕跡が認められる。

(3) pTi/PMMA および Si 処理を施した pTi/PMMA のヤング率は、pTi のヤング率が比較的高い場合には pTi のヤング率とほぼ同程度であり、pTi のヤング率が比較的低い場合には PMMA のヤング率に近づくにつれて pTi のヤング率よりも若干高くなる。

本研究の一部は、東北大学若手研究者萌芽研究育成プログラム、東北大学金属材料研究所研究部共同研究、文部科学省グローバル COE プログラム「材料インテグレーション国際教育研究拠点(東北大学)」、文部科学省特別教育研究経費大学間連携事業「生体バイオマテリアル高機能インターフェイス科学推進事業(東北大学、九州大学)」、軽金属奨学会教育研究資金および助材料科学研究助成基金からの援助を受けて行われました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) M. Itoh, K. Abumi, Y. Kotani, M. Takahata, H. Sudo and A. Minami: Abstracts of the 29th Annual Meeting of Japanese Society for Biomaterials (2007) p. 84.
- 2) N. Sumitomo, K. Noritake, T. Hattori, K. Morikawa, S. Niwa, K. Sato and M. Niinomi: J. Mater. Sci. Mater. Med. **19**(2008) 1581-1586.
- 3) J. Y. Rho, T. Y. Tsui and G. M. Pharr: Biomater. **18**(1997) 1325-1330.
- 4) P. Zioupos and J. D. Currey: Bone **22**(1998) 57-66.
- 5) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato and T. Yashiro: Mater. Sci. Eng. A **243**(1998) 244-249.
- 6) M. Niinomi, T. Hattori, K. Morikawa, T. Kasuga, A. Suzuki, H. Fukui and S. Niwa: Mater. Trans. **43**(2002) 2970-2977.
- 7) M. Niinomi: Biomater. **24**(2003) 2673-2683.
- 8) H. Matsumoto, S. Watanabe and S. Hanada: Mater. Trans. **46**(2005) 1070-1078.
- 9) T. Furuta, S. Kuramoto, J. Hwang, K. Nishino, T. Saito and M. Niinomi: Mater. Trans. **48**(2007) 1124-1130.
- 10) Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun and R. Yang: Mater. Sci. Eng. A **441**(2006) 112-118.
- 11) I. H. Oh, N. Nomura, N. Masahashi and S. Hanada: Scr. Mater. **49**(2003) 1197-1202.
- 12) N. Nomura, T. Kohama, I. H. Oh, S. Hanada, A. Chiba, M. Kanehira and K. Sasaki: Mater. Sci. Eng. C **25**(2005) 330-335.
- 13) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Shinozaki, H. Toda, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi: Proc. Int. Conf. on Advanced Technology in Experimental Mechanics 2007 (ATEM'07), (The Japan Soc. Mechanical Engineers, 2007) CD-ROM.
- 14) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Shinozaki, H. Toda, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi: Proc. 11th World Conf. on Titanium (Ti-2007), (The Japan Inst. Metals, 2007) pp. 1497-1500.
- 15) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, Y. Shinozaki, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi: Proc. 5th Int. Conf. on Porous Metals and Metallic Foams (MetFam2007), (DEStech Publications, Inc., Pennsylvania, 2007) In press.
- 16) M. Nakai, M. Niinomi, T. Akahori, H. Yamanoi, S. Itsuno, N. Haraguchi, Y. Itoh, T. Ogasawara and T. Onishi: J. Jpn Soc. Powder and Powder Metallurgy **55**(2008) 312-317.
- 17) H. Sakamoto, H. Doi, E. Kobayashi, T. Yoneyama, Y. Suzuki and T. Hanawa: J. Biomed. Mater. Res. A **82A**(2007) 52-61.
- 18) H. Shiraishi, N. Arimoto, K. Yamazaki and S. Mori: Materia Japan **34**(1995) 792-794.
- 19) J. P. Matinlinna, K. Laajalehto, T. Laiho, I. Kangasniemi, L. V. J. Lassila and P. K. Vallittu: Surf. Interface Anal. **36**(2004) 246-253.
- 20) K. Honda: *Akuriru Jushi*, (The Nikkan Kogyo Shimbun., Ltd., Tokyo, 1961) p. 68.
- 21) J. R. Young and P. R. Beaumont: Polymer **17**(1976) 717-722.