高分子表面上での骨形成

岸田晶夫 鹿児島大学工学部
Akio KISHIDA

生体骨は無機物質であるヒドロキシアパタイト (HAp) とタンパク質であるコラーゲンが分子レベルで複合化しさらに3次元的に配列したマトリクスである。ここでは有機・無機ハイブリッド機能性材料の開発の観点から、高分子材料上で骨形成を行うためのわれわれの試みを紹介する。

骨類似の構造を作成するためには高分子の分子鎖とHApを複合化する必要がある。これを実現するための技術として種々の方法が提案されている。小久保らの生体模倣反応法は先駆的な研究であり、模擬体液に材料を浸漬することで材料表面にHAp層を形成させる方法である¹⁾。われわれはHApの新しい *in situ* 合成法として交互浸漬法を考案した²⁾。本法はカルシウム溶液に材料を浸漬した後、続けてリン酸溶液に浸漬し、この過程を1サイクルとし、これを繰り返してHAp層を順次形成させる方法である。この方法を用いて高分子材料上へのHAp形成を調べたところ、汎用高分子材料 (ポリエチレン、ナイロン、シリコンなど) 上にHAp層が形成できたが、それらは一部HAp結晶を含むものの、大部分が無定型HApであった。

骨類似の構造形成のためには、①高分子鎖への無機イオンの吸着、②核となるHAp初期結晶の形成、③層状HApの形成と④さらなる高分子の分子レベルでの複合化の各段階が必要である。交互浸漬法では、汎用高分子材料上で②の段階までは比較的容易に達成できるが、これを超えるのは困難であった。

そこで高分子材料の表面処理を行い、同様にHAp形成を行った。コロナ放電処理を行った場合はHAp形成量および付着強度は増加したが、処理表面でのHApの結晶形態はフレーク状であり、緻密な構造はみられなかった。一方、ポリアクリル酸を表面グラフト重合した場合、一定量以上のグラフト量で緻密な層状のHAp結晶の形成 (図1) が観察された。このとき、交互浸漬の1サイクル当たりのHAp形成量が大幅に減少していた。これはHApの結晶が、無定型ではなく一定の結晶面を保った状態で成長していることを示唆している。また、このHAp層は強固に基材に付着しており、高分子鎖とHApが分子レベルで複合化していると考えられた。

さらにより高いグラフト量の効果をみるためにポリアクリル酸ヒドロゲルを用いて同様の検討を行ったが、重量分率で80%と生体骨と同程度までのHAp形成量が得られたものの、強度の向上および高次複合化はみられなかった。これは、緻密層の形成には適当なカルボキシル基の空間密度とイオン供給の組合せがあることを示唆している。

図1 交互浸漬法後のポリアクリル酸グラフトポリエチレンフィルムのSEM写真 (a) オリジナルフィルム, b) ポリアクリル酸グラフト量 $23 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, c) ポリアクリル酸グラフト量 $43 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

以上の結果から、骨様の高分子-HAp複合体を得るには、HAp結晶の生成・成長速度とイオンの供給をシンクロさせるように高分子鎖の種類と空間密度を調節する必要があることがわかった。今後、形成法をさらに工夫することで骨類似のマトリクスが得られ、高分子表面での骨形成ができると考えている。

文 献

- 1) M. Tanahashi, T. Yao, T. Kokubo, M. Minoda, T. Miyamoto, T. Nakamura, T. Yamamuro: *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**, 348 (1995)
- 2) T. Taguchi, A. Kishida, M. Akashi: *Chem. Lett.*, **8**, 711 (1998)
- 3) T. Taguchi, A. Kishida, M. Akashi: *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, in press

(鹿児島大学工学部応用化学工学科・助教授、工博。専門＝医用高分子、機能性高分子)