巻 頭 言

高機能材料の源泉としてのガラス

中部大学総合工学研究所

小久保　正

1971 年世界で初めて，アメリカ・フロリダ大学の Hench が人工材料の中にも生きている骨と自然に結合するものがあることを示したのは，Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5 系のガラスを用いてであった。彼はこのガラスを Bioglass®と名づけ，その生物学的機能を引き出すために後の生涯を傾注した。

私は，彼に刺激されて，ガラスの生体材料としての可能性を広げようとして，まずガラスの結晶化を試みた。その結果 1981 年，MgO-CaO-SiO_2-P_2O_5 系ガラスの中にナノサイズのアパタイトとウォラストナイトを析出させると，Bioglass®の骨結合性をあまり損なうことなく，その機械的強度を約 3 倍に引き上げ，ヒトのち密骨のそれより高くすることができることを明らかにした。この結晶化ガラスは A-W と名づけられ，1992 年から人工椎体などとして 6 万人以上の人に使われた。

しかし，この結晶化ガラスも大腿骨などの大きな加重の加わる部分の骨を置き換えることはできなかった。その破壊靭性がヒトのち密骨のそれに及ばないからである。このような部位にはチタンやチタン合金などの金属しか使えない。これらの金属は骨と結合しない。これらの金属が骨と結合するようにするにはどうしたらよいのであろうか。

その探究を結晶化ガラス A-W が骨と結合する機構を明らかにすることから始めた。その結果，結晶化ガラス A-W は，**図 1** に示すように，生体内でその表面に骨類似アパタイト層を形成し，これを介して骨と結合することが明らかになった。同じ現象が Bioglass®にも認められた。従って，人工材料が骨と結合する条件は，生体内でその表面に骨類似のアパタイト層を作成することであると結論された。このアパタイト層の形成は，ヒトの体液とほぼ等しい無機イオン濃度を有する擬似体液（SBF）中でも再現することができた。

そこで，色んな組成のガラスを SBF に浸漬してみると，CaO-SiO_2 2 成分系のガラスでもその表面にアパタイトを作ることが明らかになった。これは，SBF 中でガラスから Ca^{2+} イオンが溶出し，代りに H_3O^+ イオンがガラス中に入り，ガラス表面に多数の Si-OH 基が作られ，これがアパタイトの核形成を誘起するためであると考えられた。その証拠にゾ

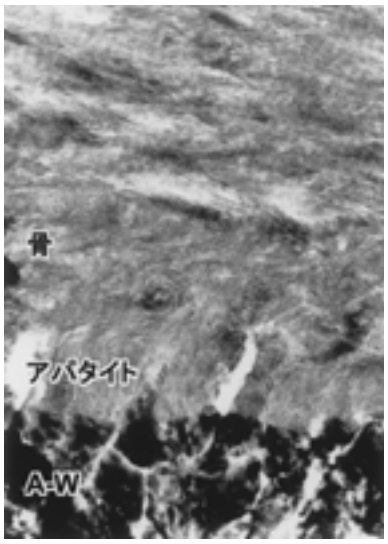

図1 結晶化ガラス A-W とラット脛骨の界面の TEM 写真.

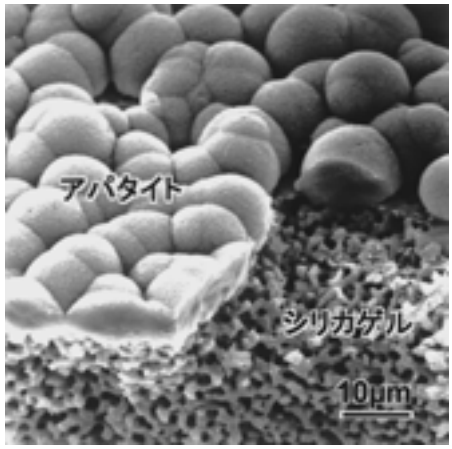

図2 擬似体液中でシリカ（SiO_2）ゲル表面に形成されたアパタイト.

ルーゲル法で作ったシリカゲルも，**図2**に示すように，SBF 中でその表面にアパタイトを形成した。

他のゲルを SBF に浸漬してみると，チタニアゲルもアパタイトを形成した。これは同ゲル表面の Ti-OH 基がアパタイトの核形成を誘起することを意味する。それなら，Na_2O-TiO_2 系非晶質相も生体内でその表面にアパタイトを作る筈である。何故なら，この相は生体内で Na^+ イオンを溶出し，H_3O^+ イオンを取り込み，その表面に多数の Ti-OH 基を作るからである。チタン酸ナトリウム非晶質相はチタン金属やチタン合金を NaOH 水溶液に浸漬し，その表面にチタン酸ナトリウム水和ゲル層を作り，その後これを加熱処理により脱水すれば，それら金属表面に形成される筈である。この種の層は，表面相中の Na^+ イオンと体液中の H_3O^+ イオンの相互拡散によって作られるので，表面から内部にかけて，チタン酸ナトリウムが徐々にチタン金属に移行する傾斜構造をとり，表面層が金属基板に強固に結合される筈である。その結果，チタン酸ナトリウム相と体液との反応によって作られるアパタイト層も金属基板に強固に結合される筈である。

事実，純チタン金属を 5M の水酸化ナトリウム水溶液に 60℃ で 24 時間浸漬した後，600℃ で加熱処理すると，チタン酸ナトリウムとチタン金属の間に**図3**(1)に示す傾斜構造が作られ，これを SBF に浸漬するとアパタイトとチタン金属の間に**図3**(2)に示す傾斜構造が形成されることが分かった。

従って，チタン金属やチタン合金は，あらかじめアルカリ処理と加熱処理を施しておくだけで，生体内で自然にその表面に骨類似アパタイト層を作り，それを介して周囲の骨と

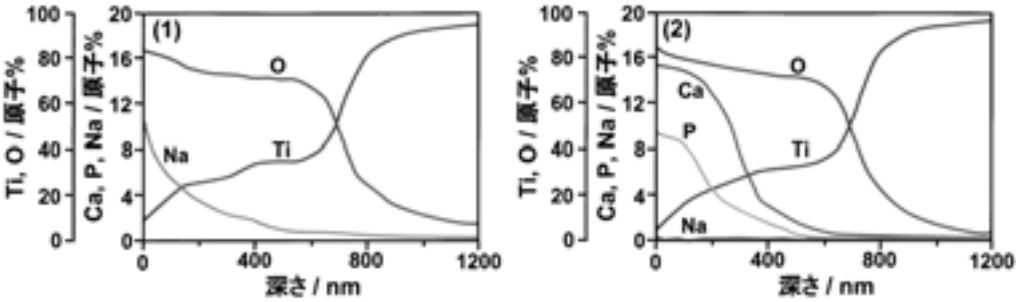

図 3　5M-NaOH 水溶液中に 60℃ で 24 時間浸漬した後，600℃ で 1 時間加熱処理したチタン金属(1)，及びそれを SBF に 28 日間浸漬したチタン金属表面(2)のオージェ電子分光分析結果.

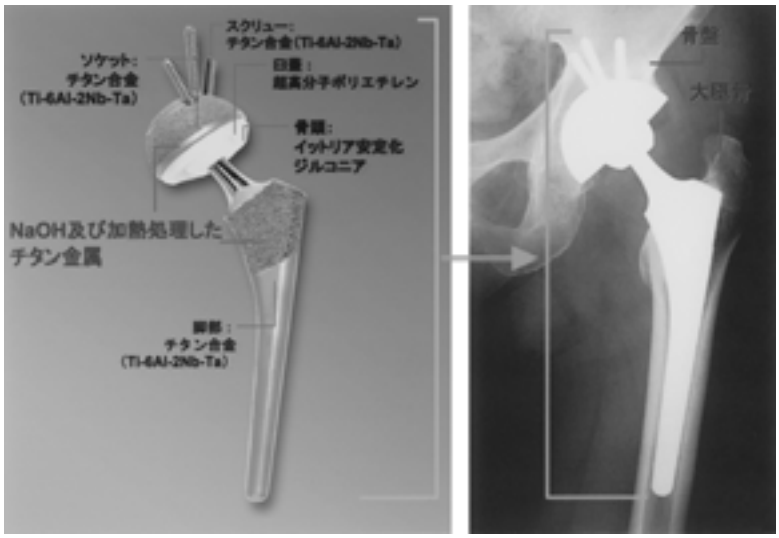

図 4　NaOH 及び加熱処理したチタン金属を用いた人工股関節（左）及びそれを人体に埋入した X 線写真（右）.

強く結合すると期待される。1994 年，これらの推論が正しいことが動物実験により確かめられた。1999 年から 2001 年にかけて，この生体活性金属を用いた人工股関節が，**図 4** に示すように，70 人の患者に臨床テストとして使用され，良い結果が報告された。やがてこの製品は，製造承認認可を得て，実用化されようとしている。

しかし，なお，これら骨と結合するセラミックスや金属は，ヒトのち密骨より高い弾性係数を有するので，周囲の骨に荷重が加わるのを妨げ，長期の間には周囲の骨を劣化させるのではないかと懸念されている。弾性係数においてもヒトの骨に近い骨結合性材料を得るためには，骨に類似した構造の複合体を作るしかない。骨は有機質のコラーゲン線維の上にナノサイズのアパタイトが析出し，それが巧みに三次元に編み上がった無機–有機複

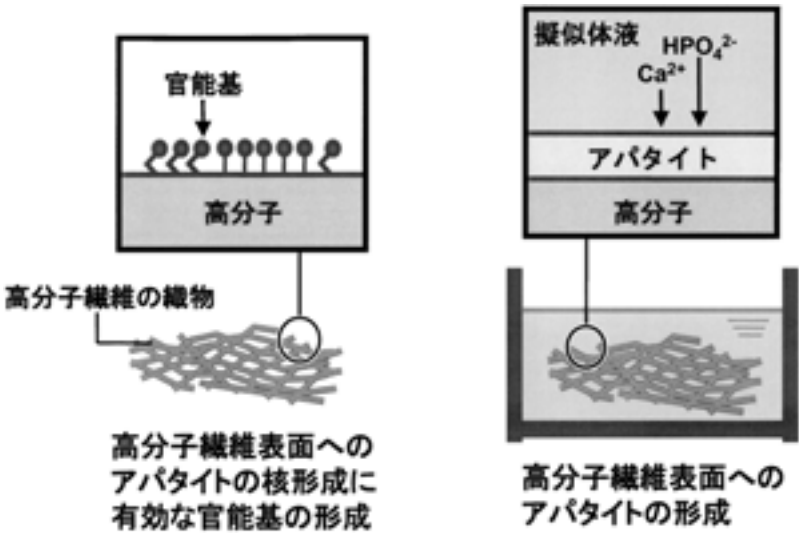

図5　三次元を形成する高分子繊維上への骨類似アパタイトの形成．

合体である。この種の複合体は，細胞の助け無しにも，例えば**図5**に示すように，合成有機高分子繊維を骨のコラーゲン線維と同様の三次元構造に編み上げ，その表面にアパタイトの核形成を誘起するSi-OHやTi-OHなどの官能基をつけ，これをSBFに浸漬すれば，個々の繊維の上にナノサイズの骨類似アパタイト粒子が析出することにより，得られる筈である。得られた複合体は，骨に近い力学的性質と骨結合性を示すと期待される。この方法において鍵となるのは，高分子繊維表面にいかにしてアパタイトの核形成に有効な官能基を均一に高密度に形成させるかであり，ここにおいても，ゾル-ゲル法により非晶質相を形成させる技術が重要な働きをする。

こうして得られる最終製品は，最早ガラス製品とは呼ばれない。しかし上記の事実から明らかなように，これら高機能製品を生み出すためにガラスあるいは非晶質の科学・技術は決定的な役割を果たしている。この意味でガラスは各種高機能材料の源泉であると言える。

祝，春の叙勲

㈱ニューガラスフォーラム特別会員　作花済夫様（京都大学名誉教授）が平成15年度春の叙勲において長年のガラス研究に関する業績が認められ，勲二等瑞宝章を受章されました。

心よりお祝い申し上げます。

㈱ニューガラスフォーラム事務局