

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月11日現在

機関番号：12602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21659449

研究課題名（和文） 各種ナノチューブを用いたナノ繊維強化レジン複合材料の開発

研究課題名（英文） Development of nanofiber reinforced resin using various nanotubes

研究代表者

宇尾 基弘 (UO MOTOHIRO)

東京医科歯科大学・大学院医歯学総合研究科・教授

研究者番号：20242042

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ(CNTs)は直径＝数～数十 nm の単結晶に近い繊維状材料であり、格子欠陥が少ないことから材料の理論強度に近い機械的特性を有するため、構造材料としての応用も期待されている。本研究では CNTs の固化体や複合材料の作製と物性評価を行い、歯科・生体材料への応用を検討した。CNTs の焼結では放電プラズマ焼結により緻密な焼結体が得られ、骨に近い弾性係数を示すことが判明した。また CNTs/コラーゲン複合膜では柔軟で強度のある膜を作成する方法を見いだした。

研究成果の概要（英文）：Carbon nanotubes (CNTs) are fibrous crystalline material which have several to several ten nanometers in diameter. CNTs shows high mechanical strength close to the theoretical value, then the application as the structural material. In this study, preparation of the monolith and composite of CNTs and their application for dental and medical materials were studied. CNTs were successfully sintered using the spark plasma sintering and CNTs monolith showed similar elastic modulus to bone. CNTs/collagen composite films were also prepared. The film shows good tensile strength and flexibility.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1200000	0	1200000
2010年度	900000	0	900000
2011年度	900000	270000	1170000
年度			
年度			
総計	3000000	270000	3270000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯科医用工学・再生歯学

キーワード：カーボンナノチューブ、複合材料、生体親和性、ナノ材料、炭素繊維

1. 研究開始当初の背景

近年、注目されているカーボンナノチューブ (CNT) は図 1, 2 のように、炭素の六員環からなるシート (グラフェンシート) が円筒状に伸びたものであり、直径＝数～数十 nm に対し、長さが数 μm 以上の極微小炭素繊維である。カーボンナノチューブのグラフェンシートは欠陥が少なく、単結晶の繊維とも呼べるものであることから、強度、化学的耐久

性及び電気伝導性に優れている。このため電気・電子材料や触媒担体、燃料電池などへの応用が期待されている。また最近では炭素以外のナノチューブ (窒化ホウ素や酸化物など) も開発されている。

昨今、問題となっているアスベストはケイ酸塩を主成分とする繊維状鉱物であり、耐化学性と耐熱性が極めて高く、断熱材やシール材としては未だこれを凌ぐ人工物は得られ

ていない。アスベストの毒性ゆえ、その代替材料が望まれているが、カーボンナノチューブな BN ナノチューブも耐化学性や耐熱性が高く、繊維状であるため、その代替材料となり得る可能性もある。一般にナノチューブ類は結晶性が高く、特に長軸方向の引張強さは同じ素材の単結晶に匹敵するとも言われており、一般の繊維材料に比べて桁違いに高い強度を持つ。高い耐化学性と併せて、工業材料だけでなく、生体材料としても可能性が期待される材料である。

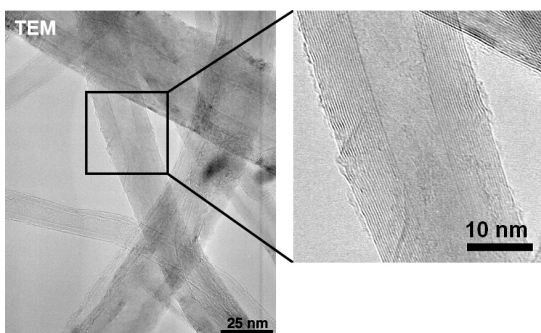


図1 多層カーボンナノチューブの透過電子顕微鏡像

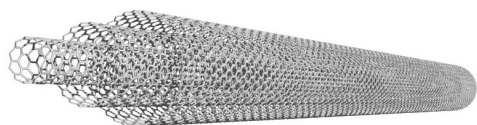


図2 多層カーボンナノチューブの模式図

他方、繊維強化プラスチック (FRP) は工業的に最も成功した複合材料であり、高比強度が求められる航空機・車両・船舶・スポーツ用品など幅広く用いられている。FRP の主流は軽量で極めて高い引張強度を有する炭素繊維を主体とするいわゆるカーボンコンポジットであり、ガラス繊維を強化繊維とするものもある。その製造方法は炭素繊維を特定方向に配向させ樹脂を含浸させた中間材料 (プレプリグ) を所望の形状に貼り合わせ、加圧・加熱により一体化させるか、繊維を所定形状に編んだものに樹脂を含浸させるものである。この方法では大型の素材を大量生産するには適するが、小型で複雑な形状の単一品を製造するには向かない。優れた強度特性を持つ FRP が生体材料としてあまり用いられていない一因に、この製造上の問題が挙げられる。また破断時に鋭利な繊維が露出して周囲の生体組織を損傷する危険性も懸念される。しかしながら FRP は軽量、高強度で化学的耐久性も高いことから大型の医用・歯科用材料 (例えば人工骨や義歯床など) としての可能性は高いと期待される。そこで、FRP などの複合材料の強化繊維やフィラーの一部あるいは全部をナノチューブ類のような高強度のナノ繊維で置き換えることにより、FRP 特有の高い強度と破壊靱性を持た

せることが可能になると期待される。またマクロな繊維を用いる通常の FRP と異なり、ナノ繊維を予めプラスチック (レジン) に混合した状態でも流動性を持たせることができ、ダイキャストなど通常のプラスチック (レジン) 成型と同じ方法で成型が可能になるため、FRP としての応用範囲が広がると考えられる。

2. 研究の目的

本研究ではナノチューブ類を複合材料の強化繊維として使用し、生体材料 (例えば歯科修復材料や人工骨など) としての可能性を、物理・化学的特性や生体親和性の点から評価し、ナノチューブ類の軽量で高強度かつ物理・化学的に高い安定性を生かした生体材料を開発することを目標としておこう。カーボンナノチューブについては申請者らを含めて、幾つか生体材料応用の検討も成されているが、BN ナノチューブなど他のナノチューブ類については、まだ発見されてまもなく、さらなる検討が待たれている状態である。

3. 研究の方法

(1)多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)の焼結体作製

(a)MWCNTs(CNT Inc 社製)粉末 : 直径 20~30nm (b)MWCNTs(ナノカーボンテクノロジー(NCT)社製) : 直径約 100nm 及び両者の混合粉末を 20φ×50mm の高強度グラファイトモールドに高さ方向に充填し、放電プラズマ焼結装置 (SPS-1050、住友石炭鉱業製) で真空中で焼結を行った。焼結条件は 1100°C 及び 2000°C とし、焼結圧力は 40 ないし 80MPa とした。機械的試験としてダイナミック硬さ試験を行い、焼結性を走査型電子顕微鏡 (SEM ; Hitachi S-4000) により観察した。

(2) MWCNTs 膜の作製

精製した MWCNT をメノウ乳鉢で粉砕し、蒸留水又は界面活性剤である TritonX-100 0.1% 水溶液に分散させ、メカニカルホモジナイザーで強制的に分散後、孔径 0.8μm の Polycarbonate 膜で吸引濾過し、乾燥して膜状多層 CNT を得た。また上記 CNT に吸着性のよいコラーゲン複合体膜も合わせて作成した。上記試料について、SEM にて微細構造の観察を行った。また引張試験により膜の機械的強度を評価した。

4. 研究成果

(1) 多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)の焼結体作製

図3に結合材無添加で2000°C×10分、80MPaの条件下でSPS焼結したMWCNTs固化体のSEM写真を示す。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。X線回折では、CNTsのピークのみが検出された。直径が約100nmと太いNCT社製CNTsのみの固化体はSEM観察で若干の空隙を認めた(図3左)が、直径の細い(20~30nm)CNT Inc製CNTsを25%混合・焼結により緻密な固化体が得られた(図3右)。

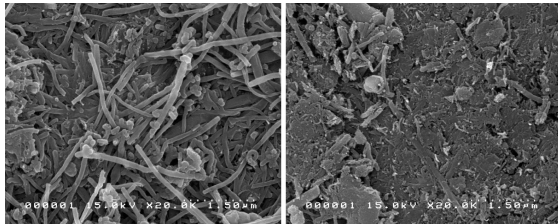


図3 結合材無添加(純MWCNTs)固化体のSEM像
(左: NCT社100%固化体、右: NCT社75%CNT Inc社25%混合固化体)

焼結温度が1100°Cの場合は直径の細いCNT inc製のCNTsでは固化体は得られたが、NCT製CNTsは十分な焼結が得られなかった。焼結圧力(40 or 80MPa)による顕著な差は見られなかった。

CNTs固化体の機械的特性をダイナミック硬度計(島津製作所DUH-201)で比較した結果を図4に示す。同試験では球形ダイヤモンド圧子(30μmφ)を用い、最大押し込み力=100mNで行った。NCT製CNTs単独の場合に比べ、CNT Inc製CNTsを混合した焼結体では負荷時の弾性係数が高く、負荷/除荷時のヒステリシスの少ない焼結体となっており、SEM観察結果と合わせて良好な焼結体が見られていると推定される。

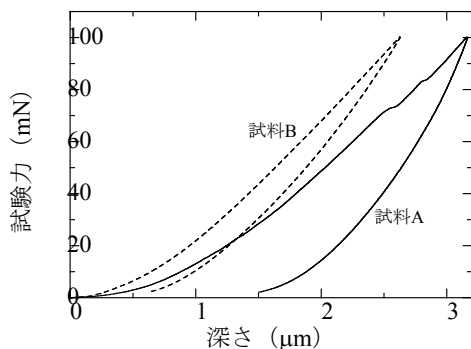


図4 結合材無添加(純MWCNTs)固化体のダイナミック硬さ試験結果
(試料A: NCT社100%固化体、試料B: NCT社75%CNT Inc社25%混合固化体)

(2) MWCNTs膜の作製

CNT膜の作製には、ろ過時にCNTの均一な分散液を得る必要があった。界面活性剤とメカニカルホモジナイザーを用いることで、多層CNTの均一な分散液を作製可能であり、これをろ過・乾燥することにより均一な膜が得られた。図5はホモジナイザーで1,5分攪拌し濾過した多層CNT膜の表面のSEM像を示す。5分間のホモジナイザーの攪拌でも、多層CNTの繊維状構造は破壊されないことが観察で判明した。攪拌時間の差(1または5分)による膜の微細構造の差は見られなかった。但し、乾燥後のCNT膜は極めて脆かった。

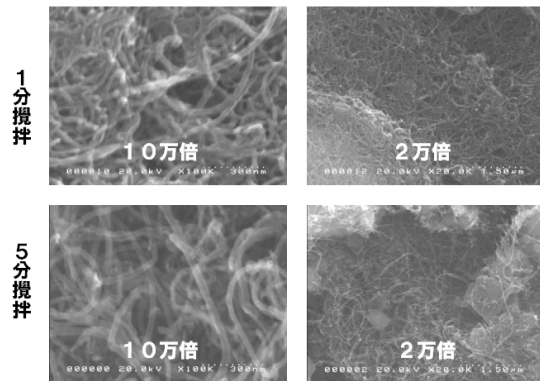


図5 MWCNT膜の表面SEM像

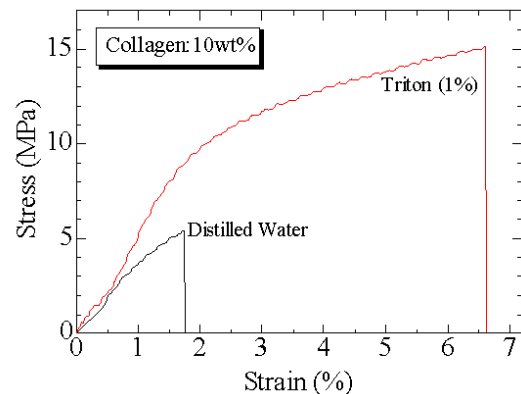


図6 CNTs/コラーゲン複合膜の応力-歪み曲線

図6は、多層CNT/コラーゲン複合膜の応力ひずみ曲線の一例であり、界面活性剤の添加により、引張り強さ、伸びが大きく増加していることがわかる。

図7は、図6の試験から得られたCNTs/コラーゲン複合膜の引張強さに及ぼすコラーゲン濃度と分散液の影響を示す。引張強さは、コラーゲン濃度が上昇すると引張強さが有意に上昇し、界面活性剤を使用して作成した膜は蒸留水で作成したものより強度が大

幅に向上することがわかった。また、破断、伸びも界面活性剤を使用することにより大幅に増加することがわかった。

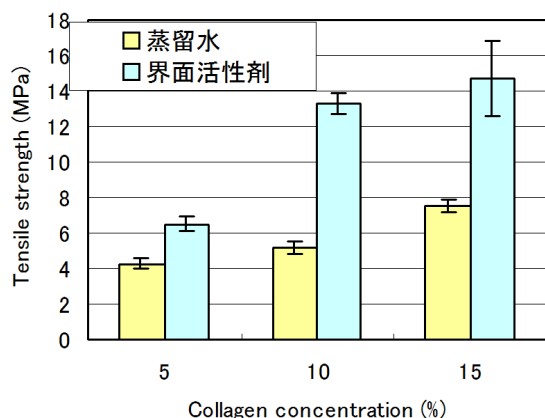


図7 CNTs/コラーゲン複合膜の引張強さ

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

1) Uo M., Watari F., Asakura K., Katayama N., Onodera S., Tohyama H., Hamada K., Ohnuki S.: Analysis of Wear Debris Generated from the Metal-on-metal Hip Joint, *Nano Biomedicine*, 1(2), 133-136, 2009.

2) Uo M., Sasaki A., Masuda J., Ino J., Watari F.: Application of flake shaped glass (Glass Flake®) filler for dental composite resin, *Journal of Ceramic Society of Japan*, 118, 425-427, 2010.

3) Uo M., Asakura K., Watanabe K., Watari F.: XAFS Analysis of the bronchoalveolar lavage fluid of a tungsten carbide pneumoconiosis patient, *Chemistry Letters*, 39, 852-853, 2010.

4) Uo M., Asakura K., Watanabe E., Hayashi I., Yanagi T., Shimizu H., Watari F.: A study of zinc contained in yellow and black discolored nails by X-ray fluorescence and X-ray absorption fine structure analyses, *NanoBiomedicine*, 2, 103-106, 2010.

5) 宇尾基弘・金森敏英・高橋正樹・亘理文夫・曾我公平・向後保雄：希土類含有イットリアナノ微粒子の歯科材料への応用，*傾斜機能材料論文集*，24, 76-81, 2010.

6) Uo M., Akasaka T., Watari F., Sato Y., Tohji K.: Toxicity evaluations of various carbon nanomaterials(Review), *Dental Materials Journal*, 30, 245-263, 2011.

[学会発表] (計9件)

1) 宇尾基弘・亘理文夫・浅岡憲三，Ni-Ti合金及びステンレス鋼の腐食生成物のXAFS分析，第54回日本歯科理工学会学術講演会（鹿児島，2009年10月1,2日），*歯科材料・器械*，28(5), p.337, 2009

2) 宇尾基弘，ヒト歯質中ストロンチウムのXAFS測定，第27回PFシンポジウム（つくば，2010年3月9,10日），同講演要旨集，p.37, 2010

3) 宇尾基弘・金森敏英・高橋正樹・亘理文夫，希土類含有イットリアナノ微粒子の歯科材料への応用，第21回傾斜機能材料シンポジウム(FGM2010)（札幌，2010年7月1,2日），同講演要旨集，p.17, 2010

4) 宇尾基弘・朝倉清高・中塚稔之・木本勝也・信野和也・長藤明博，ヒト歯質中ストロンチウムのEXAFSによる周囲構造解析，第13回XAFS討論会（草津（滋賀），2010年9月4~6日），同講演要旨集，p.71-72, 2010

5) 宇尾基弘・村田翼・古橋一憲・野谷健一・北川善政・亘理文夫，金属アレルギー患者の口腔内金属修復物分析，第3回ナノ・バイオメディカル学会（鶴見，2010年9月17日）2010.

6) 宇尾基弘，「カーボンナノ微粒子の毒性評価（招待講演）」，日本歯科理工学会平成23年度シンポジウム，（東京，2011年4月23日）

7) Uo M., Nitani H., Abe S., Akasaka T., Lee MH., Park IS., Bae TS., Watari F., XAFS analysis of TiO₂ nanotube formed on pure titanium and titanium alloy surfaces, *International Dental Materials Congress (IDMC2011)*, (Seoul, 2011/5/27-29)

8) Uo M., Asakura K., Honda S., Kogo Y., Soga K., Nakatsuka T., Watari F., Sr enriched teeth; structural analysis and mechanical properties, *International Dental Materials Congress (IDMC2011)*, (Seoul, 2011/5/27-29)

9) Uo M., Watari F., Yokoyama A., Hamada K., Ohnuki S., TEM observation of TiO₂ nano particles in the oral mucosa contacted with titanium dental implant, *The 3rd International Symposium on Surface and Interface of Biomaterials (Sapporo, 2011/7/12-15)*

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

宇尾 基弘 (UO MOTOHIRO)
東京医科歯科大学・医歯学総合研究科
・教授
研究者番号：20242042

(2)研究分担者

赤坂 司 (AKASAKA TSUKASA)
北海道大学大学院・歯学研究科
・准教授
研究者番号：00360917

阿部 薫明 (ABE SHIGEAKI)
北海道大学大学院・歯学研究科
・助教
研究者番号：40374566