

氏名	にしお たかし <b>西尾 隆</b>
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第737号
学位授与の日付	平成27年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学位論文題目	<b>Preparation of CaCO<sub>3</sub>-Polymer Composites by Bio-inspired Control Crystallization</b> (バイオインスパイアード制御結晶化方法による炭酸カルシウム-ポリマー複合材料の調製)
審査委員	(主査)教授 中 建介 教授 角野広平 教授 箕田雅彦

### 論文内容の要旨

歯、骨、真珠層、卵の殻など、生物が創り出す天然の無機-有機複合材料は、近年、大きな関心を集めている。これは、このような材料の生産プロセスであるバイオミネラリゼーションを模倣とすることで、軽量でありながら優れた機械的強度を有する材料を生産するための新しい技術を創出できる可能性があるためである。しかし、バイオミネラリゼーションに関する機構は未だ解明されておらず、それらを模倣もしくは着想を得た工業的応用可能な材料開拓には、この分野におけるさらなる研究が必要とされている。

このような背景の下、本論文は、親水性高分子を用いる炭酸カルシウムのバイオインスパイアード制御結晶化方法について検討したものである。本論文は、以下に示すように、序論および、1つの章からなる第1部、2つの章からなる第2部から構成されている。序論では、バイオミネラリゼーション、炭酸カルシウム、結晶学、およびバイオインスパイアード技法によるバイオミネラリゼーションの現状に関する概論を示すとともに、本論文に含まれる3つの章についても、その概要を示した。

第1部(第1章)では、水中でリオトロピック液晶性を示すポリ(*p*-フェニレンスルホテレフタルアミド)(PPST)を炭酸カルシウム結晶化のテンプレートとして利用し、炭酸カルシウム-全芳香族ポリアミド複合材料の調製を試みた。PPSTのスルホン酸基は、カルシウムイオンを集積して、結晶核形成の起点となるとともに、液晶状態にあるPPSTの配向秩序が形成される炭酸カルシウム複合体の結晶化に反映されることが期待される。交互浸漬法によって得られた複合体では、調製過程の固液界面に板状の多結晶カルサイトが形成しており、内部には、立方体状の多結晶が形成していることが確認された。この複合体は、液晶マトリックスと炭酸カルシウムの秩序だった構造を有する炭酸カルシウム-全芳香族ポリアミド複合体が *in situ* 鉱物化によって調製された初めての事例である。

第2部(第2章および第3章)では、ケトプロフェン(2-(3-ベンゾイルフェニル)プロピオン酸)の均一溶液中における光脱炭酸を利用した光誘起炭酸カルシウム結晶化について検討した。この均一溶液中では、部分ケン化ポリビニルアルコール(PVA)によってカルシウムイオンとケトプロフェン

の塩形成が抑制されることで均一性が維持されていることを確認した。この研究の基本的なコンセプトは、炭酸イオン制御輸送方法の開発を意識したものであり、炭酸カルシウムの制御結晶化におけるケトプロフェン利用の初めての例である。

第2章では、pH 10 の条件で紫外線を照射したサンプルを凍結乾燥し、得られた部分ケン化 PVA マトリックス中にナノメートルからマイクロメートルサイズの炭酸カルシウム粒子が形成されていることを確認した。この反応では 50 分の紫外線照射によってカルシウムイオンが全て炭酸カルシウムに結晶化していることが示された。この手法は、光誘起により、ポリマーマトリックス中で場所選択性の炭酸カルシウム結晶化を導くことができる可能性を示している。

第3章では、第2章において、ポリマーマトリックス中に形成したカルサイトは、一般的な菱面体結晶ではなく、粒状であることが示されたため、この手法で得られるカルサイトを分離回収することで、従来の方法では得られない形状のカルサイト粒子を得ることを目的として検討を行った。その結果、pH 8.4 の条件で、有機成分を約 10 wt% 含有する 1 桁マイクロメートルサイズの回転楕円形カルサイトを得ることに成功した。異なる塩基性条件下で得られた炭酸カルシウム複合体の比較から、ここで得られた回転楕円形カルサイトは、部分ケン化 PVA 存在下で凝集による結晶成長が進行することで実現されることを明らかにした。

### 論文審査の結果の要旨

生物が創り出す天然の炭酸カルシウム-有機複合材料は、環境中の豊富なミネラル源から生体高分子による精緻な制御の下に形成され、軽量でありながら優れた機械的強度を有している。しかし、バイオミネラリゼーションに潜む炭酸カルシウム結晶化機構の解明、および、バイオインスパイアード技法による炭酸カルシウム-有機複合材料調製方法の工業的利用は、未だ達成されていない。本論文では、親水性高分子を用いた炭酸カルシウム制御結晶化方法において、2 種類の新規アプローチを検討している。

1 つ目のアプローチでは、リオトロピック液晶性の全芳香族ポリアミドをカルシウムイオンで架橋して得たヒドロゲルをテンプレートとして用い、塩化カルシウム水溶液と炭酸アンモニウム水溶液による交互浸漬法から炭酸カルシウム-全芳香族ポリアミド複合体を調製している。リオトロピック液晶は液晶分子の配向秩序を濃度によって調整でき、その配向秩序をカルシウムイオンで固定するテンプレート調製方法は、広い面積の配向テンプレートを簡便に調製できる手法であることを明らかにした。

2 つ目のアプローチでは、ケトプロフェンの光脱炭酸を利用した炭酸イオン制御輸送法の着想を得、部分ケン化ポリビニルアルコール(PVA)によってカルシウムイオンとケトプロフェンの塩形成が抑制された均一前駆体溶液から炭酸カルシウムの結晶化を導く方法を見出した。さらに、異なる塩基性条件における UV 照射後の懸濁液を遠心分離することで従来の方法では得られない 1 桁マイクロメートルサイズの回転楕円形カルサイトを得ることに成功したもので、工学的有用性を有している。さらに、PVA 存在下でのカルサイト微結晶の凝集による結晶成長の進行により回転楕円形カルサイトが得られたことを明らかにしたもので、学術的にも評価できる。

以上のように、本論文は、バイオインスパイアード技法の工業的応用に向けて、2 つの新規アプローチを提供し、更に 2 つ目のアプローチでは、新規な結晶成長制御方法の可能性を示しており、その研究価値は高く評価される。

尚、本論文の基礎となる学術論文は、以下に示すように、レフェリー制度の確立した雑誌 2 編に掲載が決定し、1 編が投稿中である。それらはいずれも申請者が筆頭筆者である。

【公表論文】

1) **Nishio, T.**; Tanaka, Y.; Naka, K.: “Preparation of Composites of Liquid-Crystalline Matrix of Poly(*p*-phenylene-sulfoterephthalamide) and CaCO<sub>3</sub> by *In Situ* Mineralization”

*J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, DOI: 10.1002 / app. 41455.

2) **Nishio, T.**; Naka, K.: “Photoinduced crystallization of calcium carbonate from a homogeneous precursor solution in the presence of partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol) ”

*J. Cryst. Growth* **2015**, DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2015.01.005.

【参考】

**Nishio, T.**; Naka, K.: “Photoinduced Synthesis of Single Digit Micrometer Size Spheroidal Composite Consists of Calcite in the Presence of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl alcohol)”

*J. Cryst. Growth*, submitted.