

氏名	たなか やす ゆき 田 中 康 行
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2076 号
学位授与の日付	平成 13 年 5 月 23 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	工学研究科高分子化学専攻
学位論文題目	Selective Crystallization of CaCO ₃ in the Presence of Polymer Additives (高分子添加剤存在下での炭酸カルシウムの選択的結晶化に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 中 條 善 樹 教授 橋 本 竹 治 教授 伊 藤 紳 三 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、配位高分子存在下における炭酸カルシウムの結晶制御および高分子/炭酸カルシウム複合材料の合成について論じたものであり、序章を含めて8章からなっている。

序章においては、本研究の背景及び意義が述べられている。生物を模倣したバイオミメティックな手法により、これまでにない新しい特性を有する有機-無機複合材料を合成する試みがなされている。このような材料を人工的に得るためには、無機物の結晶構造を制御することが重要である。結晶構造の制御には、有機物の溶液中での高次構造、言い換えるとアニオン性官能基の三次元的な配置が重要であると考えられる。そこで本研究では、高分子を用いて無機物の構造制御について検討を行い、新しい結晶制御の手法を提案している。また、効率的な有機-無機複合材料の合成法を検討し、高分子/炭酸カルシウムの複合材料の合成を行った。

第1部第1章および第2章では、炭酸カルシウムの結晶構造制御を目的に、カルボン酸を末端に有する dendritic を添加剤として用いて、準安定相である球状バテライトの選択的結晶化および粒径制御について検討を行った。Dendritic を用いることにより(i)配位能力の効果(ii)官能基密度(iii)分子量効果について、炭酸カルシウムの結晶化における結晶構造、結晶形態および粒子径への影響について検討を行った。これまで、合成高分子を添加剤とした水中での無機物結晶化に関する研究においてはポリ(アスパラギン酸)やポリアクリル酸などの直鎖状の高分子が用いられているのみで、高度に分岐した高分子である dendritic を用いた研究は報告されていない。実験の結果、Dendritic の世代数を変化させることにより粒径を0.9~7.0ミクロンの範囲で制御することが可能であった。また、第1部第3章では炭酸カルシウムの結晶化初期において、アクリル酸ナトリウム塩の *in situ* 重合を行い、結晶構造の選択的結晶化について検討を行った。炭酸カルシウムの結晶化初期において、ラジカル開始剤の添加時間を変化させることにより三種類の異なる結晶構造制御が可能であることを見いだした。これは、異なる結晶核形成段階においてアクリル酸ナトリウムが重合することにより、それぞれの結晶構造と選択的に相互作用したために、異なる三種類の結晶構造を誘起したものと考えられる。無機物の結晶構造制御の研究において新しい概念であり、炭酸カルシウムのみならず様々な無機結晶に応用できるものと考えられる。

第2部第4章では、新しい有機-無機複合材料の創成を目的に、Dendritic 存在下、有機マトリックスとして、ポリ(エチレンイミン)(PEI)上への薄膜状炭酸カルシウムの結晶化に成功している。世代数 $G=3.5$ のような世代数が高い場合では、水溶液中での結晶化を阻害する働きを示し、PEI上においてのみ選択的に薄膜状炭酸カルシウムを結晶化することが出来た。これは、炭酸カルシウムの結晶化の段階において、配位と結晶化が平衡であり、世代数が高くなることにより末端のカルボン酸密度や配位能力が向上し、カルシウムイオンとの相互作用が強くなることで非晶質の炭酸カルシウムを形成し、阻害剤としての働きが発現したものと考えられる。

第2部第5章では、炭酸カルシウムの結晶化阻害剤として働くと考えられるホスホン酸基を一部側鎖に有するポリ(アリアミン)(PAA)を合成し、ポリ(ビニルアルコール)(PVA)上への薄膜状炭酸カルシウムの結晶化を試みた。ホスホ

ン酸修飾していない PAA を添加剤として用いた場合、針状のアラゴナイト特有の形状を有する結晶粒子が得られ、薄膜状結晶は得られなかった。これに対しホスホン酸基修飾 PAA では、アラゴナイトからなる薄膜状炭酸カルシウムが得られた。この薄膜状炭酸カルシウムの形成機構は、(i)カルシウムイオンの濃縮化(ii)局所的過飽和による結晶核の形成(iii)連続的な結晶化という特徴を有しており、これまでにない新しい有機—無機複合材料の合成方法である。

第3部第6章および第7章では、三次元的な微小領域を無機結晶の反応場として考え、ヒドロゲル中での炭酸カルシウムの選択的な結晶化を行い、結晶構造に与える影響について検討を行った。ヒドロゲル中においてのみ炭酸カルシウムを結晶化させる手法として供給浸透法を用い、一般的な炭酸ガス拡散法との比較を行い、効率的な炭酸カルシウムの結晶化について検討した。また、ポリ(アミドアミン)デンドリマーを添加剤として加えることにより、結晶化度が向上することがわかった。得られた炭酸カルシウム/ヒドロゲル複合材料は、優れた機械的強度を有すると考えられる。本手法は、生物が作り出す無機セラミックス全般に適用が可能であり、工業的観点から大変有用な手法である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、配位高分子存在下における炭酸カルシウムの結晶構造制御および高分子/炭酸カルシウム複合材料の合成について検討したものである。

炭酸カルシウムの結晶構造の制御において、高分子の溶液中での高次構造、言い換えるとアニオン性官能基の二次元的な配置が重要であると考えられる。これらのことより、無機物結晶として水中・穏和な条件で結晶化が可能であり、結晶構造の同定法が確立している炭酸カルシウムを選定し、合成高分子として二次元的に官能基の配置が制御できるデンドリマーを用いることで、準安定相であるバテライトを選択的に得ることが出来た。また、デンドリマーの世代数の違いによりバテライト結晶の粒子径の制御が可能であることも見いだしている。さらに、炭酸カルシウムの結晶化過程において、開始剤の添加時間を変化させてアクリル酸の *in-situ* ラジカル重合を行うことで、三種類の異なる結晶構造を選択的に結晶化させることにも成功している。また、カルボキシレート末端デンドリマーやホスホン酸基含有高分子を添加剤として用いることにより、高分子膜上に薄膜状炭酸カルシウムが形成されることを見いだしており、バイオミネラリゼーションの機構を解明する上で、大変興味深いものであるとともに、新しい有機—無機複合材料の合成方法としても注目されている。

炭酸カルシウムの結晶構造制御においては、局所的な反応場が重要である。三次元構造を有するヒドロゲル中での結晶化において、ゲル中においてのみ結晶化が起こる反応方法として、新しく浸透供給法を考案し、ゲル中に生成する結晶の構造や結晶化速度等について検討を行った。これまでに、ヒドロゲル表面の影響を取り除いた系での結晶化の報告はなく、本方法はその最初の例として重要である。また、この系における添加剤の効果についても検討しており、構造制御された有機—無機複合材料の合成に有用であることがわかった。

以上のように、本論文は無機物の結晶化における高分子の効果について新たな知見を得たものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年3月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。