

論文の内容の要旨

論文題目 Development and Structural Control of Organic
Polymer/Inorganic Hybrids through Precursor Methods
(前駆体法による有機高分子/無機物複合体の構築と構造制御)

氏名 松村 駿一

生物が形成する硬組織であるバイオミネラルは、次世代の環境調和型材料のモデルとして注目されている。バイオミネラルは生体分子と無機物の複合体であり、ナノ～センチメートルのスケールで制御された精緻な構造と、それに由来する機能を有する。このような構造は、有機分子・無機成分間の相互作用を基盤として、両者が温和な環境下で自己組織的に複合化することによって作り出される。こうした生物の機構に倣う有機/無機複合材料の開発が達成できれば、安価で豊富な天然資源から微細構造を有する高機能材料の創製が可能となる。しかし、高度な構造制御や汎用的な材料への適用はまだまだ困難であり、生物に倣う材料開発手法の確立に向けた課題となっている。本論文では、バイオミネラルに倣うことにより精緻な構造を有する有機/無機ハイブリッド材料を構築する足掛かりとして、二つの新しいアプローチについて報告している。一つは、炭酸カルシウムを基盤とするらせん構造を導入した複合体であり、もう一つは、天然のバイオミネラル以外の無機化合物である酸化亜鉛を含有するハイブリッド材料の開発についてである。

第一章では、液晶のらせん構造を、甲殻類の外骨格をモデルとするらせん状キチン/炭酸カルシウム複合体の構築に用いた結果について述べている。甲殻類の外骨格はらせん状の有機/無機複合構造を形成し、優れた力学特性を発現する。しかし、構造の複雑さゆえに、人工的にその複合構造を再現することは困難であった。本章では、コレステリック液晶が形成するらせん状の自己集合構造をテンプレートとして炭酸カルシウムの結晶成長を行う新しい手法を報告している。コレステリック液晶は流動性を有するために構造は不安定であるが、内部で架橋高分子の重合を行うことで構造を固定し、結晶成長のテンプレートとして応用できることを見出している。炭酸カルシウムの結晶前駆体として、非晶質炭酸カルシウムの分散液を用いている。赤外分光測定の結果から、イオン-分子間の相互作用によって非晶質炭酸カルシウムの複合化が進行すること、および非晶質前駆体が結晶へと転移していることを示している。このプロセスは、実際の甲殻類外骨格の石灰化過程に類似している。また、走査型電子顕微鏡観察により、コレステリック液晶に由来するらせん構造が試料内部で形成されていることを明らかにしている。このらせん構造は結晶成長後

にも保持されており、らせんの周期長が増加していることが示されている。さらに、エネルギー分散型X線分析により、炭酸カルシウムが複合体内部で均一に分散していることを明らかにしている。

第二章では、炭酸水酸化亜鉛の結晶成長にバイオミネラルに倣うハイブリッド材料の合成法を適用した、機能性セラミクスである酸化亜鉛の薄膜構築の新たな手法の開発について述べている。炭酸水酸化亜鉛は、その形態を保持したまま酸化亜鉛へと変換できることが知られており、炭酸水酸化亜鉛の構造制御を通して機能性酸化亜鉛材料の設計が可能である。本章では初めに、高分子添加物を用いることで非晶質の炭酸水酸化亜鉛が安定化されることを報告している。これを前駆体として用いることで、高分子マトリクス内部における炭酸水酸化亜鉛の薄膜結晶成長が可能であることを見出している。形成した薄膜および基板から剥離した粉末試料をX線回折測定により解析することで、薄膜内部の結晶が一方方向に配向していることを明らかにしている。加えて、得られた薄膜を熱処理することで酸化亜鉛薄膜へと変換している。X線回折測定の結果から、酸化亜鉛へと変換した後も結晶軸の配向が維持されていることを示している。また走査型電子顕微鏡観察の結果より、変換後の薄膜はナノ結晶の集合体から構成され、多孔質な構造を有することを報告している。さらに、作製した酸化亜鉛薄膜を用いた有機基質の光分解反応をガスクロマトグラフィーによって検出し、この薄膜の触媒活性を明らかにしている。

第三章では本論文の結言を述べている。第二章までの研究結果を総括し、今後の展望について記述している。

以上のように本論文では、バイオミネラルの形成機構にヒントを得た新しい材料開発手法の展開について述べている。これらの結果は、次世代に必要とされる環境調和型材料の開発に新しい知見を提供し、今後の持続可能社会の発展に貢献するものであると期待され、材料科学・高分子化学の分野の進展に寄与するものである。