

論文の内容の要旨

論文題目 **Morphology Control and Functionalization of
Polymer/CaCO₃ Thin Film Hybrids**
(高分子／炭酸カルシウム薄膜ハイブリッドの形態制御と機能化)

氏 名 朱 方 捷

骨や貝殻など生体を作る硬い組織はバイオミネラルと呼ばれる。バイオミネラルは有機物と無機物が複合化したものであり、複雑な階層構造を有している。生体は生体高分子に制御された自己組織化プロセスを通して、常温常圧の下、精緻な階層構造を有するバイオミネラルを作り出すことにより、構造物における強度や機能の発現を達成している。省エネルギープロセスにより形成されるバイオミネラルは新しい材料開発の手本として、近年盛んに研究され始めている。これまでに、バイオミネラルの形成機構に学び、水溶性高分子と不溶性高分子マトリクスとの協同効果を利用した薄膜状炭酸カルシウム／有機高分子複合体の作製が報告されている。分子の種類や高分子マトリクスの組み合わせを変化させることにより、得られる薄膜状複合体のモルホロジーや多形の制御も実現され新しいハイブリッド材料として期待されている。

本論文は、薄膜状炭酸カルシウム複合体について、新しい形成手法の開発、分子動力学シミュレーションを用いる形成機構の考察、およびその機能化手法の開発について報告しており、以下の4章で構成されている。

第一章の序論では、本論文における研究の背景を概説し、目的を述べている。

第二章では、二価マグネシウムイオンの存在により構造を制御した薄膜状アラゴナイト/ポリビニルアルコール複合体の作製について述べている。二価マグネシウムイオンを含有する炭酸カルシウム過飽和溶液にポリビニルアルコール基板を浸漬すると、炭酸カルシウム結晶においてアラゴナイト薄膜が得られた事を示している。さらに、ポリビニルアルコール基板および、溶液中に形成される結晶前駆体の構造について、詳細に報告している。結晶成長溶液内でポリビニルアルコール基板の膨潤挙動は熱処理の時間に

よって変化することを明らかにしている。基板内のポリビニルアルコール結晶化ドメインが熱処理時間に依存してその量を変化させるため、架橋密度が変化して膨潤挙動に影響が及んだと考察している。さらに、動的光散乱法と分子動力学シミュレーションにより、炭酸カルシウム結晶成長における二価マグネシウムイオンの効果について考察を行っている。二価マグネシウムイオンの添加は過飽和炭酸カルシウム水溶液中の粒子の凝集を抑制し、アモルファス炭酸カルシウム中の局所的秩序構造の発現を抑えていると結論づけている。これらの結果から、薄膜状炭酸カルシウムの形成制御には結晶前駆体の安定化が重要であり、二価マグネシウムイオンを添加すると結晶前駆体は安定化され、薄膜状モルホロジーが誘起されるという結論を導いている。

第三章では、制御手法としてポリロタキサンを用いる薄膜状炭酸カルシウム/ポリビニルアルコール複合体の作製とその形態制御について述べている。炭酸カルシウムと相互作用するために、カルボキシ基を導入したシクロデキストリンからなるポリロタキサンの用いることを提案している。この分子設計に基づいて合成されたポリロタキサンとポリビニルアルコール基板との協同効果により、薄膜状炭酸カルシウム結晶（バテライト）が誘起されることを報告している。ポリロタキサンの分子量を制御することで、薄膜の配向が変わり、表面モルホロジーも変化すると報告している。一方、カルボキシ基が修飾されたシクロデキストリン単体は、結晶成長に影響を及ぼさず、粒状の結晶が形成されたと報告している。これらの実験結果より、ポリロタキサンの分子量に伴い、炭酸カルシウムとの相互作用が強くなったと考察している。ガラス基板上では、ポリロタキサンを添加しても薄膜状炭酸カルシウム結晶は形成せず、球状の炭酸カルシウム結晶が得られたことから、ポリビニルアルコール基板も薄膜状炭酸カルシウムの形成に重要な役割を果たしていると結論づけている。

第四章では、ポリシクロデキストリン基板を用いた薄膜状炭酸カルシウムの作製とその機能化について述べている。薄膜状複合体を発光性機能有機分子の水溶液に浸漬することで、様々な蛍光染料と複合化できることを明らかにしている。同様の手法により光異性化能を示すアゾベンゼン誘導体と複合化し、薄膜状複合体中においてもアゾベンゼンが光異性化挙動を示すことを報告している。シクロデキストリン基板を用いて炭酸カルシウム薄膜が形成すること、および、得られた薄膜状複合体中のシクロデキストリン空孔を利用すれば、様々な機能性分子と簡便に複合化し、薄膜状複合体の機能化が可能

となると結論づけている。

以上、本論文では薄膜状炭酸カルシウム複合体の形成制御を目指し、新しい制御手法の開発について述べている。さらに、ホスト・ゲスト相互作用による分子認識機能を有する基板の開発により、薄膜状複合体の新しい機能化手法を報告している。これらの結果は、ハイブリッド材料の作製に新たな知見をもたらすものであり、材料化学・高分子化学・超分子化学の分野の進展に貢献できると考えられる。