

## 審査の結果の要旨

氏名 韓 雨 来

歯や骨、真珠層などに代表される生体内の硬組織をバイオミネラル、その形成過程をバイオミネラリゼーションと呼ぶ。環境低負荷性と高い機能性を併せ持つこれらバイオミネラルは次世代の機能性材料を開発するためのモデルとして注目を集めており、生体高分子によって精密に制御された形成機構や力学的性質や光学特性と精緻な複合構造との関係について研究が進められている。バイオミネラリゼーションに学び、ありふれた無機化合物から有機高分子を用いて構造制御された新しい機能材料を合成することは重要である。本論文は以下の四章で構成されており、バイオミネラルの形成機構に倣う有機高分子とカルシウム系無機物からなる薄膜状複合体の開発について報告している。新しい高分子テンプレートを用いる炭酸カルシウム・リン酸カルシウムの薄膜形成とそのモルロジー制御について述べている。

第一章では、表面修飾高分子ブラシマトリクスをテンプレートに用いる有機／無機複合体の構造制御の結果について述べている。LCST（下限臨界溶解温度）を示すポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）を基板表面からのリビングラジカル重合により基板へ固定してマトリクスを作製し、それが無機結晶および有機／無機ハイブリッド構造の形成およびそのマトリクスの効果を報告している。具体的にはポリアクリル酸の存在下、作製した高分子ブラシマトリクスを用いて炭酸カルシウムの結晶成長を行なうと、準安定な多形であるバテライトからなる薄膜状結晶が基板と複合化しながら形成することを明らかにしている。また、LCST前後で得られる複合体の構造が大きく変化したと報告している。高分子ブラシのコンホメーションの変化に伴い、マトリクスと無機結晶前駆体との相互作用が変わったためと考察している。これらの結果から、薄膜状有機／無機複合体の形成制御に、高分子ブラシマトリクスの利用が可能であり、本研究で得られたモルロジー制御の手法は、炭酸カルシウムを原料とする機能性材料の開発に有用だと結論を導いている。

第二章では、有機高分子マトリクスを用いるリン酸カルシウム薄膜結晶の形成および

モルホロジー制御について述べている。ポリアクリル酸によって安定化したリン酸カルシウムの結晶前駆体のコロイド溶液に、ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）基板を浸漬すると、基板全体に薄膜状オクタリン酸カルシウム結晶が形成することを見出したと報告している。また、ポリアクリル酸の添加量によって、得られる複合体薄膜の表面モルホロジーが制御可能であると報告している。さらにオクタリン酸カルシウム／高分子薄膜状複合体は加熱により薄膜状の形状を維持したままヒドロキシアパタイトに変換出来ることを明らかにしたと報告している。結晶成長溶液の pH 変化を観察することにより、リン酸カルシウム結晶前駆体の長時間の安定化が、薄膜状結晶成長に必要な条件であると考察している。

第三章では、カチオン性の水溶性高分子を制御分子に用いる薄膜状リン酸カルシウムの作製とそのモルホロジー制御について述べている。有機／無機結晶薄膜状複合体の形成制御は、結晶成長溶液内部に形成する結晶前駆体を安定に存在させることが重要であると考察している。これまで、制御分子としてカルシウムイオンと相互作用するポリアクリル酸が積極的に利用されてきたが、本章はリン酸アニオンと相互作用能を示すカチオン性高分子を用いる新しい手法について述べている。ポリビニルアルコールやポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）などの親水性高分子基板を結晶成長のテンプレートに、制御分子としてポリビニルアミンやポリアリルアミンを用いると、基板全体にオクタリン酸カルシウム薄膜が形成することを報告している。さらに、塩基性条件の結晶成長により、これまで困難であった薄膜状ヒドロキシアパタイト複合体の一段階の作製が可能となったとしている。得られるヒドロキシアパタイト薄膜は規則的なレリーフ構造を有していると報告している。

第四章は本論文の結言であり、第三章までの研究結果を総括し、今後の展望について述べている。

以上、本論文ではカルシウム塩を主体とした有機／無機ハイブリッド材料の新しい構造制御手法の開発について述べている。さらにリン酸カルシウム薄膜について自己組織的な規則的なレリーフ構造を有する複合体の新しいモルホロジー制御方法も報告している。これらの結果は、材料化学の分野に新たな知見をもたらすものであり、高分子化学・材料化学・結晶科学の分野の進展に貢献するものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。