

審査の結果の要旨

氏名 菅原 彩絵

生物が作り出す貝殻や真珠、骨や歯のような無機／高分子複合体は、我々が容易に模倣できない精緻な構造を有し、すぐれた性質・機能を示す。このようなバイオミネラルの形成プロセス、すなわちバイオミネラリゼーションに倣い、無機／高分子複合体を人工的に、かつ自己組織的に作製できれば、高機能・高性能かつ環境低負荷性の複合材料が得られるはずである。本論文は、炭酸カルシウムと有機高分子からなる複合材料をバイオミネラリゼーションに倣った自己組織化プロセスにより構築し、その機能化を行うことを目的としたものであり、6章から構成されている。

第1章は序論であり、バイオミネラリゼーションの概要を述べたうえで、貝殻・骨・珪藻のような代表的なバイオミネラルの構造・機能・形成プロセスについて具体的に紹介している。ここでは生体有機高分子が無機結晶化制御に果たす役割について論じている。また、本論文で注目する炭酸カルシウムに関して、人工的に有機分子を用いて結晶化制御を行った既往の研究例について紹介している。これらの現状と問題点を明らかにし、本論文の研究目的を設定している。さらに、目的達成のための具体的な手法を述べている。

第2章では、バイオミネラリゼーションに関与している生体高分子を単純化したモデル化合物の存在下において炭酸カルシウムを結晶化させ、その詳細な構造解析を行った結果について述べている。水溶性高分子ポリアスパラギン酸を含む炭酸カルシウム水溶液に、フィルム状に成型した不溶性高分子キトサンを浸して静置することにより、キトサン上に薄膜状の炭酸カルシウム結晶を得ている。各種顕微鏡およびX線分析により、炭酸カルシウム薄膜の結晶構造、および炭酸カルシウム薄膜と有機高分子との複合構造を明らかにしている。これらの解析結果に基づき、高分子が炭酸カルシウム薄膜の形成に果たす役割について論じている。

第3章では、炭酸カルシウム薄膜の多形制御について述べている。多形の選択的形成は材料特性のチューニングに重要であるが、アラゴナイト型炭酸カルシウムの選択的形成は最も困難とされてきた。本章では、単純なポリマーに加え、アラゴナイト誘起作用が知られているマグネシウムイオンを溶液に共存させることにより、アラゴナイト薄膜の選択的形成を見出した例が報告されている。

第4章では、水溶性高分子添加物として、バイオミネラリゼーションへの関与が報告

されている天然のペプチドを用いることにより、炭酸カルシウム薄膜の配向制御を行った結果について述べている。用いられたペプチドは、炭酸カルシウム／キチン／タンパク質複合体として知られるアメリカザリガニの外骨格から単離した水溶性ペプチドであり、このペプチドの存在下、キチン膜上において一軸に配向した炭酸カルシウム薄膜が形成されることが見出されている。

第5章では、炭酸カルシウムの結晶化にソフトなゲルを形成する合成高分子を用いることにより、炭酸カルシウム薄膜の形態制御を行った結果について述べている。ここでは、多糖プルランに疎水基を導入することによってゲル化能を持たせた化合物が合成され、炭酸カルシウムの結晶化基板として用いられている。水溶性高分子ポリアクリル酸の存在下、表面に周期約 800 nm の凹凸パターン構造を有する炭酸カルシウム薄膜が、ゲル基板上に自己組織的に成長することを見出している。このようなサブマイクロメートルレベルの結晶秩序構造を自己組織化プロセスによって得たのは本例が初めてであると述べている。このパターン形成は、ゲルの効果により結晶形成とイオン拡散が競争的に起こり、振動現象が起きたためであるとして説明されている。この炭酸カルシウム薄膜は回折格子として機能し、本論文の目的である“機能化”が達成されている。プルランへの疎水基の導入割合、結晶成長温度、水溶性高分子添加物などを変化させることにより、パターン構造の制御にも成功している。

第6章は本論文の結論であり、第5章までの研究成果を総括するとともに、将来の展望をまとめている。

以上のように、本論文は、炭酸カルシウム／有機高分子複合体をバイオミネラリゼーションに倣った環境低負荷性プロセスで作製し、その構造解析、構造制御、および機能化を行った結果について述べたものである。これらの結果は、炭酸カルシウムを主体としたマテリアルに新たな可能性を付与するものであるとともに、広範囲にわたる無機／有機複合材料の開発に貢献するところが大きい。

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。