

博士学位論文審査要旨

2023年1月14日

論文題目： 骨の模倣による高靱性複合材料の開発を目指した有機高分子とヒドロキシアパタイトの複合化

学位申請者： 奥田 耕平

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 水谷 義

副査： 理工学研究科 教授 加藤 将樹

副査： 理工学研究科 教授 古賀 智之

要 旨：

本論文は、有機高分子と無機結晶からなる複合材料を、骨をモデルとしてボトムアップ型の戦略で合成する方法と、複合材料の機械的性質や耐水性について検討をしたものである。第二章では、デンプンの水分散液中で、骨の無機成分であるヒドロキシアパタイトの結晶を生成させ複合体を得た。この複合体を、120℃、120MPaで一軸加圧成型を行った。曲げ試験の結果、リン酸基を含むデンプンを用いた複合体の曲げ強度、弾性率は、リン酸基を含まないデンプンを用いた複合体の約2倍近くになることがわかった。第三章では、セルロースナノファイバーの水分散液を用いて、デンプンと同様の方法でヒドロキシアパタイトとの複合体を合成した。デンプンとの複合体と異なり、この複合体は、脆性破壊せず、高い靱性を示した。第四章では、多糖類-ヒドロキシアパタイト複合体は、水中で剛直性を失ってしまうという問題点を解決するために、アニオン性官能基の親水性部分と疎水性部分をもつカルボキシ基含有ポリエチレンテレフタレートを用いて、複合体を合成した。この複合体の成型物は、水に浸漬しても、水の吸収量は、2～4%以下であった。また、水に浸漬後も、機械的性質を保持した。第五章では、デンプン-ヒドロキシアパタイト複合体の耐水性を改善するために、複合体の状態、デンプンのヒドロキシ基をアセチル化、ベンゾイル化、ラウロイル化し、複合体に疎水性を付与することを試みた。水に浸漬させる前と後の曲げ強度を比較すると、ベンゾイル化、ラウロイル化した複合体は耐水性をもつことが示された。第六章では、カルボキシメチルセルロースとヒドロキシアパタイトとの複合体は、曲げ強度が113MPa、弾性率が7.7GPaの値を示し、本研究で合成した複合体の中で最高値を示した。以上のように、本論文は、いろいろな高分子とヒドロキシアパタイトの複合化を行い、実用レベルの機械的強度をもつものを合成する方法を明らかにした。よって、本論文は、博士（理学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2023年1月14日

論文題目： 骨の模倣による高靱性複合材料の開発を目指した有機高分子とヒドロキシアパタイトの複合化

学位申請者： 奥田 耕平

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 水谷 義

副査： 理工学研究科 教授 加藤 将樹

副査： 理工学研究科 教授 古賀 智之

要 旨：

本論文提出者は、本学大学院理工学研究科応用化学専攻博士前期課程を修了している。本論文の主たる内容は、Results in Materials, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, Materials Advances, ACS Applied Polymer Materials, ACS Omega に掲載され、十分な評価を受けている。2023年1月14日に学術講演会が開催され、種々の質疑・討論が行われたが、提出者の説明によって十分な理解が得られた。講演会終了後、30分にわたり、審査委員により学位論文に関係した諸問題に関して口頭試問を実施した結果、十分な学力が確認できた。

本論文提出者は、英語による論文発表や語学試験にも合格しており、十分な語学能力を有すると認められる。よって、総合試験の結果は合格であると認められる。

博士學位論文要旨

論文題目： 骨の模倣による高靱性複合材料の開発を目指した有機高分子とヒドロキシアパタイトの複合化

氏名： 奥田 耕平

要旨：

骨、歯、貝殻、角などは、軽量であり、かつ、優れた力学特性を示す生体硬組織である。これらに含まれるバイオセラミックスは、タンパク質が、リン酸カルシウムや炭酸カルシウムの結晶化、結晶サイズ、結晶の配向をコントロールし、ナノメートルサイズの結晶が均一に有機マトリックス中に分散した複合体を形成している。骨の無機相は、リン酸カルシウム結晶（ヒドロキシアパタイト、もしくは、炭酸アパタイト）であり、その形状は板状結晶である。板状結晶の横方向は、結晶の c 軸の方向に成長し、結晶の a 面が、主として、高分子や水と接する面となっている。板の幅は、 $20-60\text{ nm}$ で、板の厚みは $2-4\text{ nm}$ で均一であり、この厚みは、 a 軸の格子定数が、 0.98 nm であることを考えると、結晶格子が $20-40$ 個程度しか並んでいないことになる。骨に含まれるヒドロキシアパタイトのナノメートルサイズの結晶は、有機相と無機相の非常に大きな界面を産み出し、骨に外力が加わったときに力学エネルギーを効率よく吸収したり、生体内でのカルシウムやリン酸イオンの貯蔵庫としての役割にも寄与している。骨は、重量分率で約 65% がヒドロキシアパタイト、 25% が I 型コラーゲン、 10% が水から構成されている。骨の曲げ強度は、骨幹軸方向で、 $79-151\text{ MPa}$ 、骨幹軸に垂直方向で、 $51-56\text{ MPa}$ 、弾性率は、骨幹軸方向で、 $17-20\text{ GPa}$ 、骨幹軸に垂直方向で $3-13\text{ GPa}$ である。骨は、一般のセラミックとは異なり、応力を加えていくと弾性変形ののち塑性変形をして、比較的大きな歪を経て破壊する。このような高い靱性は、機械材料としての信頼性が高いことにつながる。

現在工業化されている複合材料としては、タイヤ、ガラス繊維強化プラスチック、炭素繊維強化プラスチックなどが知られているが、生物の作り出す骨にまねて作られ、骨に近い性質をもつ複合材料は未だ実現していない。一般に、複合材料は再生利用が困難で、環境負荷となるものが多いが、骨は生体内で合成と分解が繰り返され、使用後のことも配慮された構造材料になっている。本論文では、骨の生合成を模倣した手法で、有機高分子とヒドロキシアパタイトの複合材料を合成し、軽量、低環境負荷な高靱性機械材料としての実用化を目指したものである。

本論文は序章、本編五章、および、結論の全 7 章で構成されている。

第一章では、骨の生合成、また、骨の生合成を模倣した有機-無機複合材料の研究についてまとめた。

第二章では、有機高分子としてバイオマスであるデンプンを用い、リン酸基を含むデンプンとリン酸基を含まないデンプンの水分散液中でカルシウムイオン、リン酸イオンを反応させることで、ヒドロキシアパタイト-デンプンの複合体を合成した。この過程では、ヒドロキシアパタイトの結晶核が、デンプンの分子上で生成し、ヒドロキシアパタイトの結晶成長や配向がデンプンによって制御され、両者が水溶液から共沈殿するプロセスと考えることができる。複合体中のヒドロキシアパタイトの c 軸方向の結晶子サイズは、 $13-25\text{ nm}$ であり、骨のヒドロキシアパタイトのサイズに近いものであった。この複合体を、 120°C の温度、 120 MPa の圧力で一軸

加圧成型を行い、三点曲げ試験により曲げ強度、弾性率などを評価した。その結果、リン酸基を含むデンプンを用いた複合体の曲げ強度、弾性率は、それぞれ、3.6 MPa、2.7 GPa であるのに対して、リン酸基を含まないデンプンを用いて複合化したものは、それぞれ、1.8 MPa、1.6 GPa であり、デンプン中のリン酸基によって、複合体の曲げ強度、弾性率が約2倍近くになることがわかった。リン酸基やカルボキシ基などのアニオン性の官能基が、六方晶のヒドロキシアパタイトの *a*、*b* 面に相互作用することで、結晶サイズを制御するとともに、デンプンとヒドロキシアパタイトが結合した複合体ができたものと考えられる。

第三章では、有機高分子として TEMPO 酸化セルロースナノファイバーの水分散液を用いて、デンプンと同様の方法でヒドロキシアパタイトとの複合体を合成した。TEMPO 酸化セルロースナノファイバーは、セルロースのマイクロフィブリル構造を保持したまま、表面の一級ヒドロキシ基を酸化してカルボキシ基に変換したもので、長さ 1 μm 、幅 3 nm の繊維構造を形成し、骨のコラーゲンの三重らせんからなる繊維構造を模倣することができる。セルロースナノファイバーとヒドロキシアパタイトの複合体の曲げ試験を行ったところ、曲げ強度が最大 5.7 MPa、弾性率が最大 4.1 GPa の値を示した。特に興味深いのは、デンプン-ヒドロキシアパタイト複合体と異なり、セルロースナノファイバー-ヒドロキシアパタイト複合体は、脆性破壊せず、試料は曲がるだけであった。このような破壊形式は、セルロースナノファイバーの会合によって複合体中に繊維構造ができるためであることを明らかにした。

第四章では、これまでの章で検討したデンプン-ヒドロキシアパタイト複合体やセルロースナノファイバー-ヒドロキシアパタイト複合体は、いずれも成形体を水に浸漬させると、自重と同じ質量程度の水を吸収し剛直性をほとんど失ってしまうという問題点があった。骨を構成する有機高分子であるコラーゲンは、親水性アミノ酸と疎水性アミノ酸を両方含み、コラーゲン自身は、水には溶解しない。また、骨のヒドロキシアパタイト結晶の表面には、4 nm^2 あたり 1 分子のクエン酸が吸着し、結晶表面を疎水的にしているとされている。このような点を考慮すると、ヒドロキシアパタイトと複合化する有機高分子は水溶性のものではなく、複合化に必要なアニオン性官能基などの親水性部分と耐水性に必要な疎水性部分をもつ両親媒性高分子であることが望ましい。そこで、親水基としてカルボキシ基、疎水性基としてベンゼン環を含む、カルボキシ基含有ポリエチレンテレフタラートを用いて、ヒドロキシアパタイトとの複合化を行った。この複合体は、水に浸漬しても、水の吸収量は、ヒドロキシアパタイトの重量分率が 30、50% のものでは、2% 以下、ヒドロキシアパタイトの重量分率が 70% のものでも 4% 以下であった。また、水に浸漬後も、曲げ強度や弾性率が大きく低下しないということがわかった。ヒドロキシアパタイトの重量分率が 50% で、90°C で複合化したサンプルでは、水に浸漬すると曲げ強度は、約 1.2 倍に、破断ひずみは、約 1.5 倍になり、水によって靱性、柔軟性が付与されたものと考えられる。骨は 10% の水を含み、乾燥して水を除くと、脆くなることが知られており、本研究で合成した両親媒性高分子とヒドロキシアパタイトの複合体はこの骨の性質を再現することが明らかとなった。

第五章では、第二章のデンプン-ヒドロキシアパタイト複合体の耐水性を改善するために、複合体の状態、デンプンのヒドロキシ基をビニル酢酸、ビニル安息香酸、ビニルラウリン酸などでアシル化し、複合体に疎水性を付与することを試みた。アシル化反応を行うと、複合体のヒドロキシアパタイトの重量分率は低下し、複合体成型物の弾性率も低下した。これは、アシル化反応によって柔軟な有機相の体積分率が增大することで、複合体の柔軟性が増したためと考えられる。曲げ強度を水に浸漬させる前と、水に浸漬させた後を比較すると、アセチル化した複合体、ベンゾイル化した複合体、ラウロイル化した複合体で、それぞれ、水に浸漬前の 19%、62%、75% であり、アシル基として、ベンゾイル基やラウロイル基を用いると、複合体の耐水性は向上することが示された。また、ラウロイル化した複合体は、熱可塑性を示し、一軸加圧成型以外の成型方法の可能性も示唆した。この複合体は地球上に豊富に存在するバイオマスや植物資源、

鉱物資源から合成され、複合体の再生利用も容易なことから、環境にやさしい機械材料としての応用が期待できる。

第六章では、バイオマスであるセルロースから容易に得られるカルボキシメチルセルロースとヒドロキシアパタイトとの複合化を検討した。複合化するときの温度、有機高分子の濃度、無機イオンを添加する順序などを変えて詳細に複合化条件の検討を行ったところ、複合化の温度が50℃、カルボキシメチルセルロースの濃度が、9.9 g/L の条件で作った複合体は、曲げ強度が113 MPa、弾性率が7.7 GPa の値を示し、本研究で合成したいろいろな複合体の中で最高値を示した。この力学特性は、ポリメチルメタクリレートなどのエンジニアリングプラスチックやガラス繊維強化プラスチックと比べて、曲げ強度は同等か若干劣るが、弾性率はそれを凌駕する値であり、十分な力学特性を示すことが確認できた。

第七章では、二～第六章の結果を総括した。バイオマスであるデンプンやセルロース、さらに、石油由来高分子であるポリエチレンテレフタレートなどとヒドロキシアパタイトの複合化において、高分子の直鎖構造、分岐構造に基づく繊維構造、高分子のアニオン性官能基、高分子の親水性・疎水性バランスなどが、実用的かつ高靱性な複合材料の構築に重要なパラメータであることを指摘し、今後の展望について述べている。