

## (論文審査結果の要旨)

水酸アパタイトは、骨充填材やフィルター用吸着材などとして、高い機能性を有する物質である。有機高分子表面に水酸アパタイトを被覆する技術が確立すれば、その応用範囲はさらに広がると期待されている。そのコーティングプロセスとして、体液中に類似した水溶液を用いるバイオミメティック法は、体液に近い温和な環境でセラミックス層をコーティングできる方法であり、きわめて興味深い技術である。バイオミメティック法で基板表面に水酸アパタイトを形成させるには、基板表面に存在する官能基が水酸アパタイトの不均一核形成を誘起することが必要である。しかし、これまでの研究は、主に水酸アパタイトを形成させる基板の種類のみが注目されており、官能基の種類が水酸アパタイトの不均一核形成にどのような影響を与えているかは明らかにされていない。本論文は、芳香族ポリアミドを用いて、導入する官能基の違いが水酸アパタイトの形成に与える影響を調べることで、バイオミメティック環境での水酸アパタイト析出現象を解明することを目的としている。さらに析出した水酸アパタイトの特性をホルムアルデヒドの吸着特性から解明を試み、以下のような重要な結果を得ている。

- 1) これまでアパタイト形成については報告されていないスルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) に注目して、これを含有する芳香族ポリアミドが体液類似水溶液中で水酸アパタイトを形成することを見出した。カルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) を含有する芳香族ポリアミドをシラノール基 ( $-\text{SiOH}$ ) で修飾するとスルホン酸基を導入した場合より、さらに大きい速度で水酸アパタイトが形成されることを見出した。これらのことから、水酸アパタイトの不均一核形成の能力は、官能基が解離した状態を取るか否かではなく、官能基の持つ孤立電子対の数やその極性に依存すると推定した。
- 2) さらにスルホン酸基を含有する芳香族ポリアミドおよびカルボキシル基を含有する芳香族ポリアミドの基板について、水酸アパタイト膜の核形成速度と結晶成長の過程を対比することで、スルホン酸基を含有する場合には、水酸アパタイトの核形成速度は、カルボキシル基のそれよりも大きくなり、周囲の液の過飽和度の上昇が同程度でも、より短時間で核形成が生じることを明らかにした。結晶成長については、官能基の種類には依存しないことを明らかにした。
- 3) バイオミメティック環境で合成した水酸アパタイト膜のホルムアルデヒドに対する吸着特性を調べ、吸着平衡定数が大きく、しかも微細粒子が与える高い比表面積により従来の水酸アパタイト粉末に比べて高い吸着性能を与えることを明らかにした。

以上のように、本論文は、バイオミメティック環境における有機高分子基板上でのミネラルゼーション現象を基礎的に解明するとともに、有機高分子—水酸アパタイトのハイブリッドの応用に関して、これらの分野を先導する重要な内容を有している。よって、審査員一同は、本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと評価し、審査結果を合格と認めた。

速度と結晶成長の過程を、スルホン酸基を含有する芳香族ポリアミドおよびカルボキシル基を含有する芳香族ポリアミドの基板について対比した。その結果、スルホン酸基を含有する場合には、水酸アパタイトの核形成速度は、カルボキシル基を含有する場合よりも大きくなった。一方、水酸アパタイトの結晶成長速度は、周囲の液の水酸アパタイトに対する過飽和度に依存して大きくなり、官能基の種類には依存しないことを明らかにした。

さらにカルボキシル基を含む芳香族ポリアミド表面に形成した水酸アパタイト膜について、ホルムアルデヒドの吸着能を調べた。1.5SBF 中で生成した水酸アパタイトは、吸着平衡定数が大きく、しかも微細粒子が与える高い比表面積を持ち従来の水酸アパタイト粉末に比べて高い吸着性能を与えることを明らかにした。

以上のように本研究では、スルホン酸基やシラノール基を導入した芳香族ポリアミドが、カルボキシル基よりも水酸アパタイトの不均一核形成を誘起しやすい基板表面を与えること、ならびに、これら基板表面における水酸アパタイトの結晶成長が 1.5SBF の過飽和度で支配されていることを明らかにした。さらに、得られた水酸アパタイト膜が高い吸着特性を与えることを立証した。

## (論文審査結果の要旨)

水酸アパタイトは、骨充填材やフィルター用吸着材などとして、高い機能性を有する物質である。有機高分子表面に水酸アパタイトを被覆する技術が確立すれば、その応用範囲はさらに広がると期待されている。そのコーティングプロセスとして、体液に類似した水溶液を用いるバイオミメティック法は、体液に近い温和な環境でセラミックス層をコーティングできる方法であり、きわめて興味深い技術である。バイオミメティック法で基板表面に水酸アパタイトを形成させるには、基板表面に存在する官能基が水酸アパタイトの不均一核形成を誘起することが必要である。しかし、これまでの研究は、主に水酸アパタイトを形成させる基板の種類のみが注目されており、官能基の種類が水酸アパタイトの不均一核形成にどのような影響を与えているかは明らかにされていない。本論文は、芳香族ポリアミドを用いて、導入する官能基の違いが水酸アパタイトの形成に与える影響を調べることで、バイオミメティック環境での水酸アパタイト析出現象を解明することを目的としている。さらに析出した水酸アパタイトの特性をホルムアルデヒドの吸着特性から解明を試み、以下のような重要な結果を得ている。

- 1) これまでアパタイト形成については報告されていないスルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) に注目して、これを含有する芳香族ポリアミドが体液類似水溶液中で水酸アパタイトを形成することを見出した。カルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) を含有する芳香族ポリアミドをシラノール基 ( $-\text{SiOH}$ ) で修飾するとスルホン酸基を導入した場合より、さらに大きい速度で水酸アパタイトが形成されることを見出した。これらのことから、水酸アパタイトの不均一核形成の能力は、官能基が解離した状態を取るか否かではなく、官能基の持つ孤立電子対の数やその極性に依存すると推定した。
- 2) さらにスルホン酸基を含有する芳香族ポリアミドおよびカルボキシル基を含有する芳香族ポリアミドの基板について、水酸アパタイト膜の核形成速度と結晶成長の過程を対比することで、スルホン酸基を含有する場合には、水酸アパタイトの核形成速度は、カルボキシル基のそれよりも大きくなり、周囲の液の過飽和度の上昇が同程度でも、より短時間で核形成が生じることを明らかにした。結晶成長については、官能基の種類には依存しないことを明らかにした。
- 3) バイオミメティック環境で合成した水酸アパタイト膜のホルムアルデヒドに対する吸着特性を調べ、吸着平衡定数が大きく、しかも微細粒子が与える高い比表面積により従来の水酸アパタイト粉末に比べて高い吸着性能を与えることを明らかにした。

以上のように、本論文は、バイオミメティック環境における有機高分子基板上でのミネラル化現象を基礎的に解明するとともに、有機高分子—水酸アパタイトのハイブリッドの応用に関して、これらの分野を先導する重要な内容を有している。よって、審査員一同は、本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと評価し、審査結果を合格と認めた。