

令和 2 年 5 月 11 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05982

研究課題名(和文) 骨をモデルとしたヒドロキシアパタイトの結晶成長制御による高靱性複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of tough hybrid materials by regulated crystallization of hydroxyapatite inspired by bone formation

研究代表者

水谷 義 (Mizutani, Tadashi)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：40229696

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水溶性高分子であるエチレン ビニルアルコール共重合体(EVOH)、でん粉などの水溶液にカルシウムイオンとリン酸イオンを加えることによってヒドロキシアパタイトの結晶成長を高分子上でを行い、両者が複合化した複合体を合成した。これらの複合体粉末を120℃、120 MPaで一軸加圧成型することによって試験片を作成した。これらは、曲げ強度が～80 MPa、曲げ弾性率が、～4.5 GPa程度の力学強度を示すことがわかり、プラスチックを上回るものも得られた。EVOHなどの合成高分子とデンプンを比較すると、後者の方が大きな曲げ弾性率を示し、高分子の剛直な構造が複合体の力学特性に反映していることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

骨や歯などのバイオセラミックスは、軽くて剛性が高い(弾性率が大きい)という特性があり、しかも、環境に負荷をかけない(廃棄してもすぐに分解される)という性質があるので、このようなものを人工的に作ることであれば新しいエコ材料として非常にインパクトが大きい。本研究では、水に溶ける高分子(天然の高分子と石油由来の高分子)の表面で骨の無機成分であるヒドロキシアパタイト(リン酸カルシウム)を結晶化させ、両者が分子レベルで複合化した材料の合成を行った。その結果、プラスチックなどを超える力学性能をもつ複合材料の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：Water-soluble polymers such as ethylene-vinyl alcohol copolymer and starch was hybridized with hydroxyapatite by co-precipitation from aqueous solutions. The hybrid powder was densified with uniaxial press at 120 oC at 120 MPa to prepare test blocks. These test blocks showed flexural strength up to 80 MPa and elastic modulus up to 4.5 GPa, and some showed stronger than plastics. Hybrid prepared from starch showed larger elastic modulus than that prepared from synthetic polymer such as ethylene-vinyl alcohol copolymer, showing that the rigid polymer structure lead to tough hybrid blocks.

研究分野：有機材料化学

キーワード：複合材料 高分子 バイオセラミックス 力学的性質 エコマテリアル

## 1. 研究開始当初の背景

軽量かつ、機械的な負荷に対して信頼性の高い材料を用いて携帯機器や自動車などの構造部品をつくることができれば、余分なエネルギーの消費を抑制し環境負荷を抑制することができる。そのような材料として注目されているのが、有機高分子と無機結晶からなる有機無機複合材料である。骨、歯、貝殻、珪藻類の骨格などのバイオセラミックスは、このような材料開発において重要な指針を示している。骨は、ナノメートルサイズ(50×25×2 nm, S. Weiner & H. D. Wagner, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1998, 28, 271)の無機結晶(ヒドロキシアパタイト)の微粒子と有機高分子(コラーゲン)とが、分子レベルで複合化した物質であり、貝殻は、炭酸カルシウムとタンパク質が「煉瓦モルタル構造」で複合化したものであり、優れた力学特性を示す。骨の無機成分であるヒドロキシアパタイトは、コラーゲン繊維の空隙にリン酸化されたタンパク質の助けを借りて結晶化することで、生成することがわかっている。これらの複合材料は、タンパク質の働きで、無機結晶の成長がコントロールされることで、最終的に優れた力学機能達成していると考えられているが、複合材料の破壊機構などは不明な点も多く、今後の研究の発展が期待されている。

バイオミメティックなアプローチで、有機無機複合材料を目指した研究例として、例えば、Steinerらは、レイヤー・バイ・レイヤー法で有機高分子と無機結晶を1層ずつ積み上げていくことで貝殻に類似の複合体を得ることに成功している(*Nature Commun.* 2012, DOI: 10.1038/ncomms1970)。また、大槻らは、細孔をもつ無機結晶存在下で有機高分子モノマーの重合反応を行うことで、優れた機械的性質を示す複合材料を得ている(*Polymer J.* 2015, 47, 158)。一方、なぜ、バイオセラミックスが優れた機械的な強度を示すのかについては、George Mayerは、1~5%程度の有機相が複合材料の破壊にどのように寄与するかをエネルギー散逸の立場から議論している(*Science*, 2005, 310, 1144)。これらの研究をさらに進展させるには、(1)無機成分の方が有機成分よりも十分に大きいセラミックス的性質の有機無機複合材料の製法と、その成型方法の確立が重要である。

## 2. 研究の目的

[複合化の方法について] われわれは、これまでに部分リン酸化したポリビニルアルコール中のヒドロキシアパタイトの結晶化とその成型体の機械的強度試験を行い、ポリビニルアルコールのリン酸化の程度が10%のときに、最も高靱性の成型体が得られることを明らかにしてきた(研究業績1)。しかし高分子のリン酸化反応を利用した場合、リン酸化の程度を厳密に制御することが困難であり、リン酸化モノマーとの共重合反応などでリン酸化高分子を合成する方法などを検討する必要がある。

[成型方法について] 無機成分よりも有機成分が非常に少ない複合材料は、高剛性ではあるが、脆い脆性破壊をする性質が強く、自由な形に成型することも一般に困難になる。少なくとも、プラスチックなどの成型に利用される射出成型などは利用できない。われわれは、これまでの研究で、有機無機複合体粉体の温間等方圧プレス法(WIP成型法)について検討し、有効な方法であることを報告している(研究業績1)。しかし、WIP成型法がこの種の有機無機複合材料の成型方法として一般的に有効なものであるかどうかは、いくつかの種類の異なる複合材料を用いて、処理温度や圧力を系統的に変えて検証する必要がある。

これらの背景より本研究では、リン酸化高分子中の無機結晶生成と温間等方圧プレス成型法の組み合わせによる高靱性複合材料の開発を目的とする。

## 3. 研究の方法

リン酸基とヒドロキシ基を含む高分子、および高分子ゲルの合成と、この高分子存在下におけるヒドロキシアパタイトの結晶成長について検討を行う。高分子は、アクリル酸エステル、もしくはメタクリル酸エステルのエステル側鎖にヒドロキシ基およびリン酸基をもつモノマーをラジカル共重合させることで合成する。ラジカル重合時に架橋剤(2官能性モノマー)を少量加えることで架橋度を1~5%程度に調製した高分子ゲルも合成する(下のスキーム参照)。このリン酸化アクリル系高分子を用いて、交互浸漬法によって、塩化カルシウム、リン酸水素アンモニウム溶液を拡散させることにより、ヒドロキシアパタイト結晶を合成する。得られたヒドロキシアパタイト結晶は、粉末X線回折、赤外線吸収スペクトルなどによって同定を行う。また、得られたヒドロキシアパタイト有機高分子複合体の熱重量分析(TG)や示差熱分析(DSC)などによって、無機物の割合や、有機相のガラス転移点、融点などを明らかにする。

このようにして得られたヒドロキシアパタイトとリン酸化高分子の複合粉体についての成型方法を確立するために温間等方圧プレス(WIP)成型を行う。WIP成型では、温度を50~200℃で圧力を100 MPa~1000 MPaまで変えて成型体を形成させ、どのような条件が最適であるかを検討する。あらかじめ熱分析によって複合体の熱安定性を検討することで、温度の上限は決定される。最適な成型温度は、最終的には機械的性質から判断する。

成型体について、密度の測定、および、機械強度試験（三点曲げ試験）を行い、複合材料としての実用性を探る。三点曲げ試験の応力 ひずみ曲線から、複合材料が破壊するのに必要な破壊エネルギーを算出し、リン酸基の導入率、高分子ゲルの架橋密度、WIP成型の温度と圧力などの種々のパラメータと成型体の機械的性質との相関を明らかにする。これらの条件検討を進めて、複合化や成型のプロセスがどのように、機械的強度特性に関わるかを解明する。

次に、複合材料粉体の合成、成型体の作成の実験、および、機械的強度評価の実験結果をさらに詳細に検討する。IR スペクトルによって、有機 無機結合状態を調べる。さらに、曲げ試験の破断面の SEM 観察や元素分析などによって、有機 無機界面の結合状態を明らかにするとともに、どのようなメカニズムで破壊が起こるかについての、実験的な証拠を得る。また、無機結晶のサイズやアスペクト比と機械的強度との関係についても明らかにする。

アクリル系高分子以外のヒドロキシ基をもつ高分子（たとえば、アガロースなどの多糖類）を部分的にリン酸化することによって同様の複合材料を合成し、WIP成型を行って、機械的強度の評価を行う。高分子マトリックスが機械的性質や、成型性にどのような影響を与えるかを検討する。また、高分子マトリックスのガラス転移点などが機械的性質にどのような影響を与えるかを、温度可変の曲げ試験を行って解明し、全体のまとめとする。

#### 4. 研究成果

##### (1) 複合化における高分子の官能基や主鎖の効果について

ヒドロキシアパタイトと複合化するのに検討した高分子は、(2-ヒドロキシエチルアクリレート)、カルボキシ基をもつポリエチレンテレフタレート、エチレン ビニルアルコール共重合体 (EVOH) などの石油由来水溶性高分子と、天然の多糖類である、タピオカデンプン、リン酸化タピオカデンプン、馬鈴薯デンプン、リン酸化馬鈴薯デンプン、グルコマンナン、アルギン酸ナトリウム、セルロースナノファイバーなどである。これらの高分子はいずれも共沈法によって複合体を作成することができ、有機 無機の重量分率も無機物が30~70%の範囲で、ほぼ仕込み比によって制御することができた。

タピオカデンプンとリン酸化タピオカデンプンの例で説明すると、でん粉を糊化しない状態で共沈・複合化させた場合と糊化した状態で共沈・複合化させた場合では、後者の方がはるかに機械的強度が優れていた。また、タピオカデンプンとリン酸化タピオカデンプンを比べると、リン酸化タピオカデンプンの方が機械的強度は優れていた(表1)。

表1. タピオカデンプン(TS), リン酸化タピオカデンプン(PTS)とヒドロキシアパタイト(HAP)の複合体の曲げ強度、曲げ弾性率

	糊化しない		糊化後	
	TS-HAP (30:70)	PTS-HAP (30:70)	TS-HAP (30:70)	PTS-HAP (30:70)
曲げ強度, MPa	9	11	18	36
曲げ弾性率, GPa	0.6	0.6	1.6	2.7

また、合成高分子を用いた場合と、天然の多糖類を用いた場合では、複合体の弾性率は大きく異なり、下の応力 歪曲線に示すように、合成高分子 (EVOH) を用いた複合体は曲線の傾きが小さ

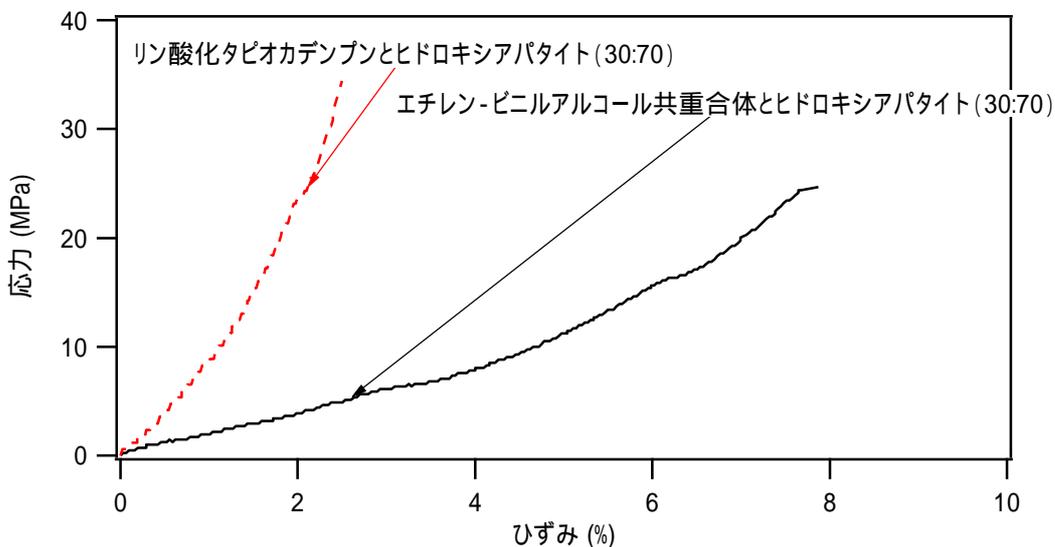


図1. デンプンと合成高分子 (エチレン ビニルアルコール共重合体) から共沈法によって合成した複合材料の応力 歪曲線

く、低弾性率であることを示すが、リン酸化タピオカデンプンでは、曲線の傾きは大きく、高弾性率であり剛性が高いことを示している。これは、EVOH よりもデンプンの方が、高分子の主鎖の構造が硬く、これが、複合体の剛性にも関わっていると考えている。

また、リン酸化タピオカデンプンとヒドロキシアパタイトの共沈時の温度と機械的性質の関係を表2に示す。室温で共沈させるよりも、70 で共沈させた方が曲げ強度や曲げ弾性率は向上している。X線回折の半値幅から Scherrer の式で求めたc軸方向のヒドロキシアパタイトの結晶子サイズも、温度の上昇とともに大きくなっており、90 では、337 nm である。ヒドロキシアパタイトの結晶成長がタピオカデンプンとは無関係に進んでしまうと、有機 無機の界面が保たれなくなる可能性があり、ある程度のサイズまでヒドロキシアパタイトが結晶成長することで機械的性質も向上することが分かった。

表2 .リン酸化タピオカデンプン (PTS) とヒドロキシアパタイト (HAP) の共沈殿の温度と複合体の曲げ強度、曲げ弾性率、HAP のc軸方向の結晶子サイズ

共沈殿の温度 (°C)	25	50	70	90
曲げ強度, MPa	27	49	54	47
曲げ弾性率, GPa	2.6	4.0	4.4	4.0
HAP のc軸方向の結晶子サイズ, nm	164	229	265	337

図3に、タピオカデンプン、リン酸化タピオカデンプンとヒドロキシアパタイトとの複合体をいろいろな有機 無機重量比で合成し、その曲げ弾性率と無機体積分率とのプロットを行った。特にリン酸化タピオカデンプンの場合には、弾性率と体積分率の間に直線関係があり、複合体の複合則が成り立っていることが分かった。この直線から求めたヒドロキシアパタイトの弾性率は、4.7 GPa リン酸化タピオカデンプンの弾性率は、0.7 GPa であった。他の高分子では必ずしもこの複合則が成り立たない場合も多く見られた。

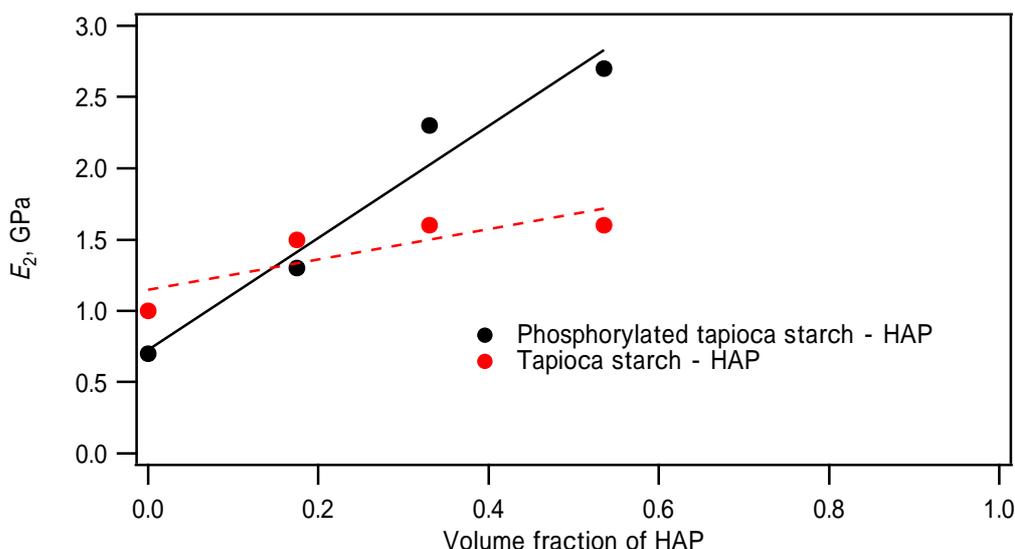


図3 .タピオカデンプン、リン酸化タピオカデンプンとヒドロキシアパタイトの複合体の曲げ弾性率と複合体のヒドロキシアパタイトの体積分率の関係

## (2) 複合体の耐水性について

カルボキシ基をもつポリエチレンテレフタレート、エチレン ビニルアルコール共重合体 (EVOH) などの石油由来水溶性高分子は、主鎖が一部疎水的であるので、ヒドロキシアパタイト複合化することで疎水性複合体となる可能性がある。表3に、エチレン ビニルアルコール共重合体とヒドロキシアパタイトとの複合体の機械的強度と吸水性を示す。吸水性は、EVOH と HAP との重量比によって異なり、EVOH-HAP(50:50)のものが最も耐水性に優れていた。このEVOHは、エチレンとビニルアルコールの共重合のモル比が29:71のものであり、複合体の重量比が70:30では、EVOHが多く含まれ吸水性が高くなるのに対して、重量比が30:70では、最も吸水性が高く、重量比が50:50が最も耐水性が高いことが分かった。ヒドロキシアパタイトの表面の極

性と高分子の極性基がマッチングすることで全体が疎水的になるのではないかと考えている。

表3 . エチレン ビニルアルコール共重合体とヒドロキシアパタイトとの複合体の機械的強度と吸水性

	EVOH-HAP (70:30)	EVOH-HAP (50:50)	EVOH-HAP (30:70)
曲げ強度, MPa	54	61	20
曲げ弾性率, GPa	0.73	1.42	0.65
水に24時間室温で浸漬後の重量増加 (%)	7	3	13

(3) 複合体の破壊機構について

図4にリン酸化タピオカデンプンとヒドロキシアパタイトを70 で共沈させて得られた複合体を120、120 MPa で一軸加圧成形した試験片の3点曲げ試験のあとの破面のSEM写真を示す。破面はフラットであり、脆性的に破壊している。ヒドロキシアパタイトとデンプンのいずれもが比較的硬く脆い性質のものなので、このような破壊をしたものと考えている。

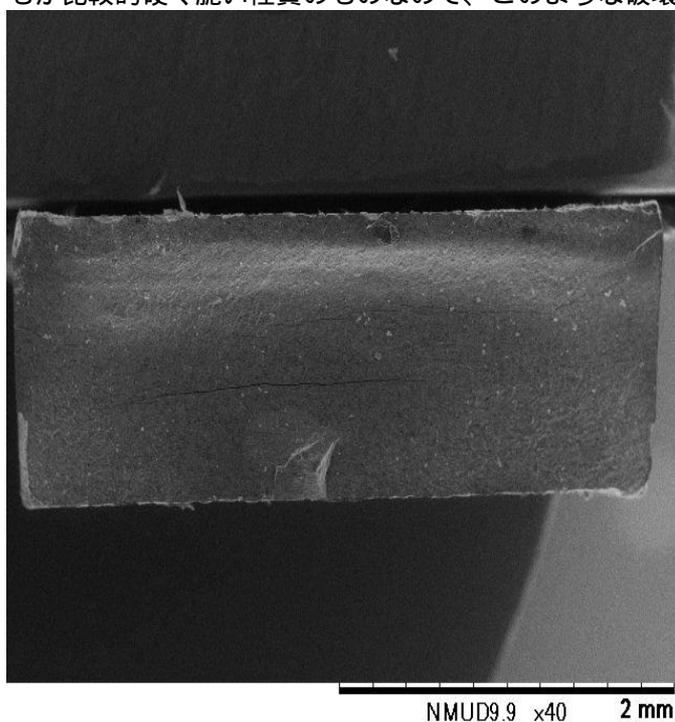


図4 . リン酸化タピオカデンプン - ヒドロキシアパタイト複合体(共沈温度70 )3点曲げ試験のあとの破面のSEM写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kohei Okuda, Ken Hirota, Tadashi Mizutani and Yasuhiro Aoyama	4. 巻 3
2. 論文標題 Co-precipitation of tapioca starch and hydroxyapatite. Effects of phosphorylation of starch on mechanical properties of the composites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Results in Materials	6. 最初と最後の頁 100035
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi.org/10.1016/j.rinma.2019.100035	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 奥田耕平、水谷義
2. 発表標題 高靱性ハイブリッド機械材料の合成を目指したホスホン酸基含有コポリマーとヒドロキシアパタイトの複合化
3. 学会等名 第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会（名古屋）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥田耕平、水谷義
2. 発表標題 高靱性ハイブリッド機械材料の合成を目指したホスホン酸基含有コポリマーとヒドロキシアパタイトの複合化
3. 学会等名 日本材料学会関西支部 第13回若手シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥田耕平、水谷義
2. 発表標題 耐水性をもつ高靱性機械材料の合成を目指したカルボキシ基含有ポリエチレンテレフタレートとヒドロキシアパタイトの複合化
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥田耕平、水谷義
2. 発表標題 耐水性をもつ高靱性機械材料の合成を目指したエチレンービニルアルコール共重合体とヒドロキシアパタイトの複合化
3. 学会等名 第10回日本複合材料会議 (JCCM-10)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥田耕平、水谷義
2. 発表標題 リン酸基含有タピオカデンプンとヒドロキシアパタイトからなるカーボンニュートラルなバイオマスハイブリッド機械材料の合成
3. 学会等名 エコマテリアル研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 奥田 耕平・水谷 義
2. 発表標題 高靱性ハイブリッド機械材料の合成を目指したリン酸基含有コポリマーゲル内でのヒドロキシアパタイトの結晶化
3. 学会等名 日本化学会春季年会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 有機 無機複合材料、有機 無機複合成形物、有機 無機複合材料の製造方法および有機 無機複合成形物の製造方法	発明者 水谷義、奥田耕平、 沼本佑介	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-031837	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

## 6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	廣田 健  (Ken Hirota)  (30238414)	同志社大学・理工学部・教授     (34310)	