

バイオミネティックプロセスによる水質浄化用有機-無機ナノハイブリッド膜の創成

研究代表者 九州工業大学大学院生命体工学研究科 助手 宮崎敏樹

緒言

リン酸カルシウム系材料はその生体親和性やタンパク質吸着特性を利用した生体機能材料として用いられている。中でも水酸アパタイトは脊椎動物の骨や歯の無機質の主成分であり生体親和性に優れ、リン酸カルシウム系化合物の中で化学的に最も安定した物質である。水酸アパタイトの焼結体や顆粒は、骨補填材料として、整形外科、形成外科、口腔外科、脳神経外科などを中心に臨床使用されている。さらに水酸アパタイトは、構造中のカルシウムイオンとの交換反応により各種金属イオンを取り込むことができるために、水中の鉛やカドミウムなどの有害金属イオンを効果的に吸着、除去できる新規な環境浄化用材料として注目されている。

しかしセラミックスは、本質的に硬くて脆いため利用範囲は限られている。水酸アパタイトの優れた特性の利用を広げるために、柔軟性や加工性に優れた有機高分子表面に水酸アパタイトを複合化する技術が求められている。これまでセラミックスと有機高分子を複合化させるために、両者を混練した後に成形加工する方法が広く用いられてきた。しかし、この方法では、得られた複合体表面のほとんどが有機高分子で覆われてしまい、セラミックス粒子が表面に露出し難い。したがって、水酸アパタイトの優れた特性を発現させることが困難である。そこで、水酸アパタイトを有機高分子表面にコーティングする技術が求められている。

本研究課題では、有機高分子表面に無機物質である水酸アパタイトを被覆した有機-無機ナノハイブリッドを、フィルター等に容易に応用できる薄膜として得るための基礎的因子を明らかにすることを目的とする。ハイブリッド膜の合成には、生体における石灰化反応（バイオミネラリゼーション）を模倣したプロセスを用いる。骨は有機物のコラーゲン繊維に水酸アパタイトのナノ粒子が沈着し、これらが三次元的に巧みに編み上がった一種の有機-無機ハイブリッド構造体である。生物は自然界でこの様な高度な組織体を常温常圧の下で見事に合成している。生体が骨や貝殻を作る過程に倣った「バイオミネティックプロセス」で、有機高分子への効率的な水酸アパタイトの被覆方法が確立すれば、高度な機材を用いることなく環境への負荷も少ない、時代の要請に即した条件での新素材の製造が可能になる。

実験方法

馬鈴薯デンプン（ナカライテスク製）をジメチルスルホキシド（和光純薬工業製）に溶解した。この溶液に塩化カルシウム（ナカライテスク製）、グリシドキシプロピトリメトキシシラン（GPS, $\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, チッソ製）ならびに超純水をこの順に溶解した。こうして得られたゾル溶液をテフロン製シャーレに移し、真空デシケーター中室温で3日間保持して溶液の脱泡を行った。引き続き60℃で21日間乾燥した。作製した試料の組成を Table 1 に示した。すなわち、GPS とデンプンの総和に対するデンプンの質量比を 0.5 と固定し、 CaCl_2/GPS モル比を 0 から 0.05 まで変化させた。

得られた固体を $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさに切り出し、ヒトの血しょうとほぼ等しい無機イオン濃度 (Na^+ 142.0, K^+ 5.0, Mg^{2+} 1.5, Ca^{2+} 2.5, Cl^- 147.8, HCO_3^- 4.2, HPO_4^{2-} 1.0, SO_4^{2-} 0.5 mmol/L) を有する pH7.40 の擬似体液に7日間までの種々の期間浸漬した。擬似体液浸漬前後の試料の表面構造変化を薄膜 X 線回折（マックスサイエンス製 MXP3V）ならびに走査型電子顕微鏡観察（SEM, 日立製作所製 S-3500N）により調べた。薄膜 X 線回折においては、試料表面に対する X 線の入射角を 1° と固定した。

Table 1. 本研究で作製した試料の組成.

試料	組成		
	$\frac{\text{Starch}}{\text{Starch} + \text{GPS}}$ (質量比)	$\frac{\text{CaCl}_2}{\text{GPS}}$ (モル比)	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{GPS}}$ (モル比)
C00	0.5	0	2
C01	0.5	0.01	2
C02	0.5	0.02	2
C03	0.5	0.03	2
C04	0.5	0.04	2
C05	0.5	0.05	2

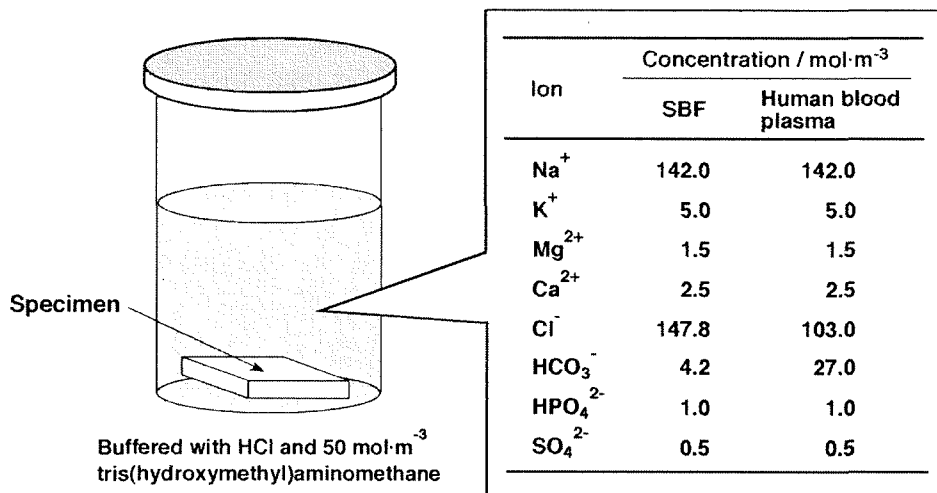


Fig. 1. 擬似体液への試料の浸漬.

結果と考察

作製したハイブリッド (C05) の外観を Fig. 2 に示す。乾燥後に亀裂のない均一な固体が得られることが分かる。他の組成の試料も同様の外観を示していた。本実験では、構造解析を容易にするため厚みのある板状試料としたが、乾燥時にゾル溶液をバーコーターなどを用いて延伸すれば、フィルム状ハイブリッドも容易に得られると考えられる。

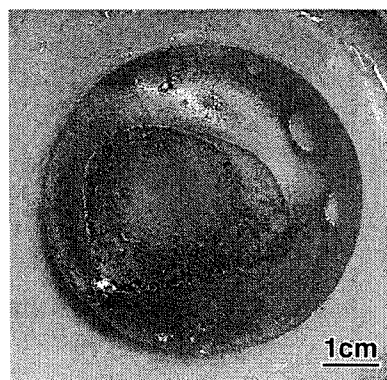


Fig. 2. 得られたハイブリッドの外観 (C50) .

擬似体液に7日間浸漬した試料表面のSEM写真をFig. 3に示す。塩化カルシウムを含有する試料の表面には、微細な析出物の生成が観察された。

擬似体液に7日間浸漬した試料表面の薄膜X線回折パターンをFig. 4に示す。塩化カルシウムを含有する試料について、 $2\theta=26^\circ$ ならびに 32° 付近に低結晶性の水酸アパタイトに帰属されるブロードなピークが観察された。

薄膜X線回折により決定した各試料のアパタイト形成能をTable 2にまとめた。塩化カルシウムの含有量が低下するにつれ、擬似液中で水酸アパタイト形成に要する期間が延長することが分かる。

デンプンにGPSと塩化カルシウムを添加して作製した有機-無機ハイブリッドは、擬似液中で水酸アパタイトを形成することが分かる。したがって、デンプンを基材とする高分子-水酸アパタイト複合体が得られることが分かる。

塩化カルシウムを添加しない試料は、擬似体液に7日間浸漬されても水酸アパタイトを形成しなかった。これは、ハイブリッドへのカルシウムイオンの添加が水酸アパタイト形成に必須であることを示している。ハイブリッドの CaCl_2/GPS モル比は、0.05としたC05に比べて水酸アパタイト形成の誘導期間がやや延長するものの、水酸アパタイト形成能を損なうことなく0.01まで低減できることが分かる。

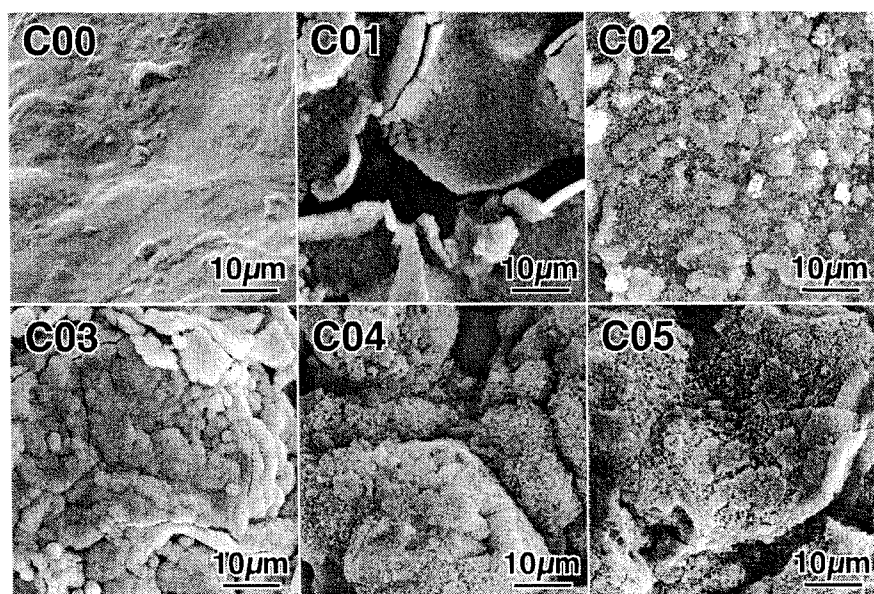


Fig. 3. 擬似体液に7日間浸漬されたハイブリッド表面のSEM写真.

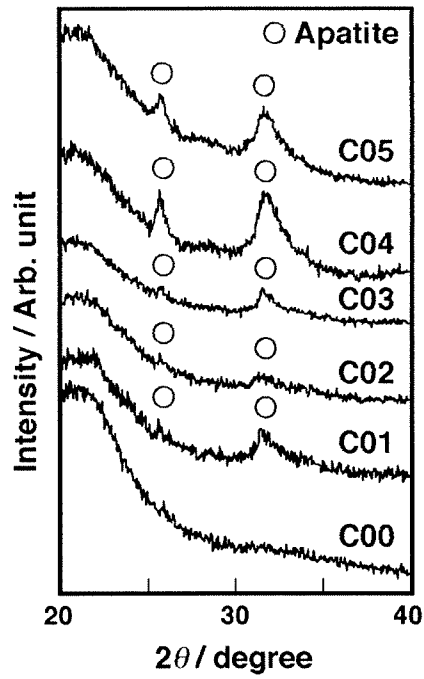


Fig. 4. 擬似体液に7日間浸漬されたハイブリッド表面の薄膜 X 線回折パターン.

Table 2. 薄膜X線回折で決定されたアパタイト形成の傾向.

試料	SBF 浸漬期間	
	3 d	7 d
C00	X	X
C01	X	O
C02	X	O
C03	X	O
C04	X	O
C05	O	O

O: 薄膜 X 線で水酸アパタイトが認められた.

X: 薄膜 X 線で水酸アパタイトが認められなかった.

まとめ

本研究の結果より、デンプンをアルコキシシラン化合物で修飾して得られたゲルを、擬似体液に浸漬するバイオミメティックプロセスにより、表面に水酸アパタイトが被覆された有機・無機ナノハイブリッド材料が得られることが分かった。今後はこのハイブリッドを用いて、鉄、鉛、クロム、マンガンなどの金属イオンの吸着量を定量的に測定していく予定である。

発表論文

- **T. Miyazaki**, S. Yasunaga, E. Ishida, M. Ashizuka, C. Ohtsuki and M. Tanihara, "Synthesis of Bioactive Organic-inorganic Hybrids Prepared from Starch by Modification with Alkoxysilane and Calcium Salt: Effect of Calcium Salt", pp. 125-128 in *Archives of BioCeramics Research Vol. 4*, ed. by B.T. Lee, H.Y. Song, H.H. Lee, National Research Laboratory for Ceramic Microstructure Control, Kongju National University, 2004