

炭酸カルシウムの結晶性に及ぼす洗浄溶媒の影響

日大生産工(院) ○染谷 柁至
日大生産工 田中 智

【緒言】

現在, iPS細胞を活用した再生医療技術の中で, iPS細胞の定着や細胞分化を制御できる新しい足場材料(以後, 足場材と記す)の開発が求められている¹⁾. 足場材には, 力学的強度が高く, 生体適合性に優れ, 連通性が高く, 任意の大きさで制御可能な細孔を有する多孔質体が望まれている²⁾. この条件を満たす候補物質のひとつに, 規則的配列を持つメソ多孔質炭酸カルシウム(OMPCC)があげられる. 規則的配列を持つメソ多孔質は高比表面積であり, 高密度細胞培養への応用が期待できる³⁾. 既に細孔の形状と配列が不規則な多孔質炭酸カルシウムが合成されているが⁴⁾, OMPCCは合成されていない. そこで, 規則的配列を持つメソ多孔質シリカ(MCM-41)の合成方法を参考にOMPCCの合成を試みる. 細孔径は分子テンプレート法により制御可能であり, 多孔質体の壁材をシリカから生体親和性の高いカルシウム塩に置き換えることが可能となれば, iPS細胞用の足場材としての応用が期待できる. OMPCCは分子テンプレート法により自己組織化されたミセル間の数ナノメートル程度の隙間に, 非晶質状態の炭酸カルシウムを充填したのち, ミセルを除去することで合成できる可能性がある.

界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)を分子テンプレートとして用いたMCM-41の合成方法⁵⁾は次の通りである. 室温, 約0.5 MのCTAB水溶液中, ヘキサゴナル状に自己組織化した液晶ミセルが形成する. このミセル間にアルコキシシランであるテトラエチルオルトケイ酸(TEOS)を充填した後, NH₃水溶液を用いて塩基性にし, 加水分解および縮合を起こすことで, ミセル周辺にシリカのネットワークが形成する. この後, 550 °Cの熱処理(焼成)で有機テンプレートを除去することで, MCM-41が得られる. 本研究に関連ある事項として, MCM-41の合成過程でTEOSは加水分解によりエタノールが生成され, アルコールのような貧溶媒存在下においても, CTABは自己組織化することが明らかになった.

小嶋らは, 反応温度0 °Cから20 °Cにおいて, 0.1M CaCl₂水溶液およびNa₂CO₃水溶液を同体積混合直後に固液分離し, アセトン洗浄, 真空デシケーターで24 h乾燥させることで非晶質炭酸カルシウム(ACC)を得た⁶⁾. ACCの化学組成はCaCO₃・1.5H₂Oであり, ACCを維持しつつ乾燥させるには水分子を脱水し過ぎないことが重要であることを報告した⁶⁾. この報告において, ACCの生成に脱水能力を持つ貧溶媒の共存は有効であることが明らかとなったが, アセトンのように脱水能力が強い貧溶媒で洗浄すると, 必要な水分子を過剰に脱水してしまいカルサイトやバテライトを生成する可能性がある. そこで, 溶媒が持つ脱水能力を表す指標として, 蒸発エンタルピーに注目し, アセトンの蒸発エンタルピーより大きな値をもつ貧溶媒で洗浄することで, ACC中の水分子が過剰に脱水されず, ACCを維持できる可能性がある.

以上の情報を総合すると, 貧溶媒存在下において, CTABが自己組織化すること, ACCの生成に蒸発エンタルピーが高い貧溶媒の存在が有効な可能性があり, これらの条件はOMPCC生成に有利であることが考えられる. 本報告では, ACCの生成に及ぼす共存貧溶媒の影響について明らかにするために, 炭酸カルシウムの結晶性に及ぼす洗浄溶媒の影響について検討した.

【実験方法および測定方法】

本実験は小嶋らのACC生成条件⁶⁾を参考に洗浄溶媒を変更して行った. 室温において0.1 M CaCl₂水溶液を同濃度のNa₂CO₃水溶液中に同体積加えた. 沈澱生成物が母溶液中で結晶成長することを考慮し, 反応溶液の総体積(総体積)を50cm³から200 cm³に変化させた. 反応直後にアスピレーターを用いて吸引ろ過し, 種々の溶媒で洗浄した. 用いた溶媒はアセトン, メタノール, エタノール, 1-プロパノールおよび, 2-プロパノールである. 蒸発エンタルピーはそれぞれ29.0, 35.21, 38.6, 41.0および, 43.4 kJ/molである. 得られた固相生成物はシリカゲル入り真空デシケーター内に一昼夜乾燥させた後, 粉末X線回折法(XRD)で結晶相の同定を行った.

Effect of washing solvents on crystallinity of Calcium Carbonate

Shuji SOMEYA and Satoshi TANAKA

【実験結果および検討】

メタノールを用いて洗浄した系において、総体積を変化させて得られた生成物のXRDパターンをFig. 1に示す。Fig. 1中、総体積の増加に伴い、生成物はACCから安定結晶相であるカルサイトと準安定結晶相であるバテライトの混合物に変化した。総体積の増加すなわち、母溶液と生成物が接する時間の増加に伴い、炭酸カルシウムが結晶化することが確認された。一方で、炭酸カルシウム結晶が生成した直後にメタノールのような貧溶媒が存在すると、速やかに安定結晶相に転移しないことが考えられる。

洗浄溶媒を変化させて得られたカルサイトのX線回折強度の変化をFig. 2に示す。Fig. 2中、アセトンで洗浄した場合のカルサイトの回折強度値に比べて、他の洗浄溶媒のそれは著しく小さな値を示した。このことから、炭酸カルシウムの結晶成長に洗浄溶媒の種類が影響を及ぼしていることが考えられる。

洗浄溶媒を変化させた系の総体積が100cm³の条件において、得られた生成物のX線回折強度の関係をFig. 3に示す。蒸発エンタルピーの増加に伴い、カルサイトの回折強度が減少し、バテライトの回折強度が増加した。蒸発エンタルピーが高い貧溶媒で洗浄すると、準安定相であるバテライトの生成が優位となり、安定相であるカルサイトの結晶成長が抑制されることが明らかとなった。

以上の結果を総合すると、水溶液中で炭酸カルシウムを生成する際、貧溶媒を共存することで、炭酸カルシウムの結晶成長を抑制できることが明らかとなった。

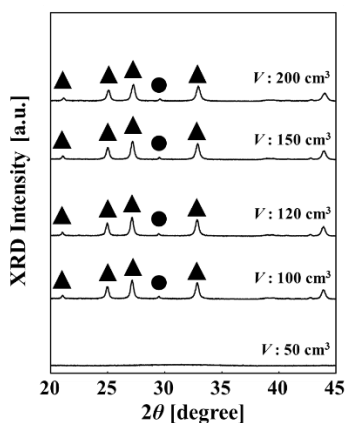


Fig. 1 メタノールを用いて洗浄した系で総体積を変化させて得られた生成物のXRDパターン
●カルサイト, ▲バテライト

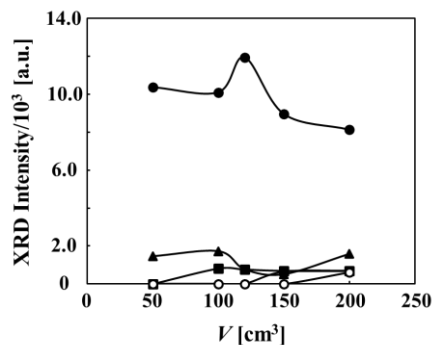


Fig. 2 洗浄溶媒を変化させて得られたカルサイトのX線回折強度の変化
●アセトン, ■メタノール, ▲エタノール, ◆1-プロパノール
○2-プロパノール

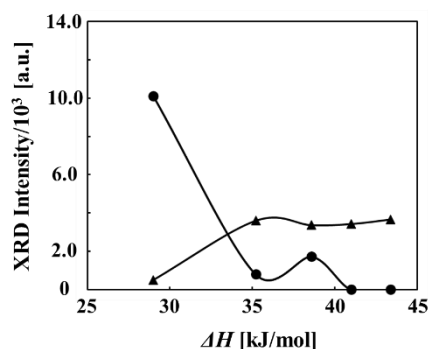


Fig. 3 洗浄溶媒を変化させた系の総体積が100cm³で得られた生成物のX線回折強度と蒸発エンタルピーの関係
●カルサイト, ▲バテライト

【参考文献】

- 1) M. Tanaka, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 2019, **68** (8), 656-661.
- 2) S. Miyata, M. Tanaka, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, 2014, **63** (9), 684-686.
- 3) A. Kinoshita, T. Omukai, *et al.*, *Journal of Japan Institute of Electronics Packaging*, 2010, **13** (3), 200-203.
- 4) Z. Zhao, L. Zhang, H. Dai, Y. Du, X. Meng, R. Zhang, Y. Liu, J. Deng, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, **138**, 191-199.
- 5) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. S. Beck, *Nature*, 1992, **532**, 710-712.
- 6) Y. Kojima, A. Kawanobe, T. Yasue, Y. Arai, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1993, **101** (10), 1145-1152.