制御グラフト重合を利用した PET の表面改質ならびに アパタイトとの複合化への応用

京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 本柳 仁・福本悠吾・太田尚樹・箕田雅彦

Surface Modification of a PET Substrate Through the Controlled Graft Polymerization and Application to the PET/Apatite Hybrids Formation

Jin Motoyanagi, Yugo Fukumoto, Naoki Ohta, and Masahiko Minoda

Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology,
Matsugasaki, Kyoto 606-8585, Japan

Abstract : Organic / inorganic hybrid materials have attracted much attention because they are capable of combining the characteristic features of both organic and inorganic substances. This study aims to fabricate novel hybrids consisting of PET and apatite as components and to improve the mechanical properties of the hybrid through designing the interfacial structure between PET and an apatite layer. To this end, a PET substrate was modified with graft polymer chains bearing $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ functions through the surface-initiated atom transfer radical polymerization (ATRP) and then subjected to the hybrid formation with apatite by a process mimicking biomineralization. This process was achieved by soaking the surface-modified PET substrate in a simulated body fluid (SBF) with ion concentrations nearly equal to human blood plasma. In this study, the PET substrate was modified with hyperbranched graft polymers with pendant $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ functions, then coated with a calcium silicate gel and finally soaked in SBF for 3d to form the target PET / apatite hybrid. To evaluate the effects of the surface modification with grafted polymers on the mechanical properties of the PET / apatite hybrid, the interfacial bond strength between the PET substrate and the apatite layer was estimated by a peel test using a commercial adhesive tape.

(Received 6 April, 2011 ; Accepted 28 May, 2011)

1. 緒 言

有機/無機ハイブリッド材料は、有機素材と無機素材の特徴を併せ持つ機能性材料として近年盛んに研究が行われている[1]。特に骨類似ヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ と有機高分子からなるハイブリッド材料は生体活性を示すことが知られており[2,3]、ハイブリッドの最適な構造設計により、骨に近い力学的性質と天然骨への結合能力を併せ持つ骨修復材料が創出できる可能性がある[4,5]。このようなハイブリッド材料の創製手法として、生物がその内外に無機鉱物に富んだ組織を作り出す作用であるバイオミネラルゼーションに倣った方法が小久保らによって開発された[6,7]。この手法では、カルシウムイオンを含むテトラエトキシシラン(TEOS)ゾル溶液を用いたゾル-ゲル法によって有機高分子表面をカルシウムシリケート層でコートした後、ヒトの体液とほぼ等しい無機イオン濃度を有する擬似体液(simulated body fluid; 以下 SBF)中に浸漬することにより、その表面に骨類似アパタイトを形成可能となる[8]。しかし、これらの

知見に基づいて創製されたハイブリッド材料を実用材料へと応用展開するには高分子素材とアパタイト層との界面強度が不十分であり、機械的特性の優れたハイブリッドを創製するためには、ハイブリッドにおける界面構造の最適化に関する基礎的知見をさらに集積する必要がある。そこで、本研究では創製したハイブリッドの高分子/無機層間の界面強度の向上を目的として、表面グラフト重合による高分子素材の表面修飾を提案する。具体的には、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基を側鎖に有するモノマーを用いて PET 表面にグラフト鎖を形成させた後、カルシウムシリケートで表面を被覆し、SBF への浸漬によりその表面に骨類似アパタイト層を析出させる。シリケートで被覆した高分子素材を SBF へ浸漬すると、シリケートの溶出とアパタイトの核形成と成長が同時に起こることが知られている。グラフトポリマーの側鎖 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基はシリケート層との親和性に優れるため、アパタイトとのハイブリッド化を通して、表面グラフト鎖が無機層へ化学的に結合すること、ならびにポリマー鎖の無機層への貫入による物理的効果により高分子/無機層の界面強度が増大するものと期待した(Fig. 1b)。さらに、本研究では、原子移動ラジカル重合(ATRP)[9,10]の重合開始点を高分子基板表面

に導入したのち、まずAB*型イニマーのSCVP (self-condensing vinyl polymerization) [11]を ATRP 条件下で行うことでハイパーブランチ構造のグラフトポリマー鎖を基板表面へ導入した。導入されたハイパーブランチ鎖の枝鎖末端はハロゲン化された ATRP の重合開始点の構造を保持しているため、重合開始点を増幅させることが可能となる。その後、ATRP の重合開始能を持つ多数の枝鎖末端から $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基担持モノマーを ATRP により重合させ、多数の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基からなる多分岐グラフト鎖を基板表面に導入することで高分子/無機界面における接着強度の向上を目指した (Fig. 1a)。

本研究では有機高分子素材としてポリエチレンテレフタレート (PET) を使用した。PET は、安価で高性能なうえ加工成型性にも優れた汎用高分子であり、基板、フィルム、繊維材料など種々の形態のものが利用可能である。PET は非常に幅広い分野で利用されているが、その表面改質に関する報告例は非常に限られており [12,13]、グラフト修飾としては、還元アミノ化によるグラフト鎖の導入 [14]、プラズマ重合 [15]、プラズマ照射-ポスト重合法 [16] 等が報告されている。そこで、本研究では、ATRP 条件下でのグラフト重合を行うために、PET 基板の新たな表面改質方法を検討した。本手法の特徴として、(i) 基板表面の重合開始点が明確な構造からなること、(ii) 重合開始反応が明確であるため ATRP 条件下での表面グラフト重合が高い効率で行える可能性があること、(iii) 重合反応の制御により鎖長の揃ったグラフト鎖の導入が可能であること、さらに、(iv) 多様なモノマーへの展開が可能であると同時に SCVP によるハイパーブランチグラフトポリマーの導入も可能であることが挙げられる。

2. 実験

2.1 試料

PET 基板は、ユニチカ(株)より供与されたものを所定のサイズにカットして使用した。なお、PET 基板は、サンドペーパーにより表面を粗面化したのち、表面修飾ならびにアパタイトとのハイブリッド化に供した。

試薬類は特に明記しない限り、和光純薬工業(株)、ナカライテスク(株)、東京化成工業(株)、または Aldrich Chemical Company, Inc. の市販品をそのまま精製せずに用いた。

2.2 装置

各反応後の基板表面の構造については以下の装置を用いて分析した。基板表面の接触角は協和界面科学(株)製の接触角測定装置 (Model. CA-S150) を用いて測定した。X 線光電子分光分析 (XPS, JEOL JPS-9010 MC/SP) およびエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDX, EDAX S3000N) を用いて、基板の表面構造解析を行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立走査電子顕微鏡 S-3000N および S-3400N) を用いて基板表面のモルホロジーを観察した。薄膜 X 線回折 (XRD, Rigaku RINT2500) を用いてハイブリッドの

Fig. 1 a) Surface modification of a PET substrate with $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ -carrying hyperbranched polymer chains by SCVP and the subsequent polymerization of TMSPMA. b) Proposed approach for improvement of the interfacial strength between a PET substrate and an apatite layer.

無機成分の結晶構造を解析した。

生成したポリマーの分析には高速液体クロマトグラフ (GPC, TOSOH HLC-8020, ポリスチレンゲルカラム: Shodex KF804, KF804L) を使用した。

また、粘着テープ (日東電工(株)製 Danpron® No.375 (粘着強度 2.89 N / 10 mm) を用いて、引張試験機 (Orientech Co. TENSILON UTM-11-5H) による剥離試験を行った。

2.3 操作

2.3.1 試料の調製

#400 のサンドペーパーで表面を粗面化した PET 基板 (厚さ 2 mm) をエタノールに浸漬して超音波洗浄した後、乾燥して研磨 PET 基板とした。続いて、同基板を 1M NaOH 水溶液に 60 °C、30 分浸漬して PET 基板表面に軽度なアルカリ加水分解処理を施した [17] のち、イオン交換水で洗浄し、真空乾燥した PET 基板を試料として用いた。

2.3.2 重合開始点の導入

軽度に加分解処理した PET 基板表面にポリエチレンイミン (PEI) を作用させアミノ基を基板表面に導入した後、

Scheme 1. Introduction of initiating groups for ATRP onto PET surfaces.

2-ブロモイソブチリブロミド(BIBB)を反応させることで ATRP の重合開始点の導入を試みた(Scheme 1)。

まず、ポリエチレンジアミン(PEI) (分子量 7.0×10^4) をイオン交換水に溶解させ、濃度 30 mg/ml の PEI 水溶液を調製し、しばらく攪拌して完全に溶解させた。この溶液に前処理済みの PET 基板を室温で 2 時間浸漬した後、イオン交換水でよく洗浄した[18]。次に、30 ml 三口ナスフラスコに、攪拌子、および PEI 水溶液に浸漬して得た PET 基板を入れ、三方コック、滴下漏斗を装着し、系内を 3 回乾燥 N_2 で置換した。次に、無水テトラヒドロフラン(THF) 10 ml とトリエチルアミン(TEA) 4 ml を順にナスフラスコ内に入れ、ナスフラスコを氷冷しながら 2-ブロモイソブチリブロミド(BIBB) 3 ml を 30 分かけてゆっくりと滴下した。滴下後、室温に戻し、4 時間反応させた[19]。反応後、系内から取り出した試料は THF に浸漬させ、超音波浴での洗浄を 2 時間行った後、真空乾燥させた。超音波洗浄後、各反応段階における基板の表面構造変化を接触角測定および XPS 測定により調べた。

2.3.3 表面グラフト重合による PET 基板の表面改質

まず、AB*型イニミマーである 4-クロロメチルスチレン(CMS) [11] を用いて、ATRP 条件下での表面グラフト重合を行った(Scheme 2)。溶媒にクロロベンゼン、リガンドに 2,2'-ビピリジル(bpy)を用い、モノマーとともにサンプル瓶に所定量入れて攪拌した。次に、2.3.2 で重合開始点を導入した PET 基板(7 mm $\times$ 15 mm)を重合管に入れ、CuCl を秤取して加え、最後にモノマー混合液を加えた。直ちに真空ラインに接続し、freeze-pump-thaw 法により、3 回脱気を行った。減圧下で封管し、125 $^{\circ}$ C のオイルバス中で 7 時間反応させた。反応終了後直ちに重合管を氷冷し、PET 基板を取り出し、THF 中、超音波洗浄を 2 時間行ったのち真空乾燥させた。

続いて、基板上に導入した多分岐状 CMS ポリマー

(PCMS)の末端から、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート(TMSPMA)の重合[20]を行った(Scheme 2)。重合溶媒にトルエン、リガンドとして N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン(PMDETA)、フリー重合開始剤であるエチル 2-ブロモイソブチレート(EBI) [21], CuCl を加えて、40 $^{\circ}$ C で 4 時間反応させた。反応の仕込み比は、CMS を用いた系では、[CMS] : [bpy] : [CuCl] = 20 : 2 : 1, CMS の濃度 25 wt%, TMSPMA を用いた系では、[TMSPMA] : [EBI] : [PMDETA] : [CuCl] = 60 : 2 : 1 : 1, TMSPMA の濃度 20 wt% で行った。反応終了後直ちに重合管を氷冷し、PET 基板を取り出し、THF を用いて数回リンスした後、超音波浴にて THF 中で 2 時間洗浄を行い真空乾燥した。なお、上澄み溶液を THF で希釈して GPC 測定を行うことで、フリー開始剤由来のフリーポリマーの分子特性解析を行った。重合反応に伴う基板の表面構造の変化は XPS 測定により調べた。

2.3.4 カルシウムシリケートの調製および PET 基板上へのコーティング[22]

CaCl₂, H₂O, 1M HCl, C₂H₅OH をこの順にポリプロピレン容器に加え、室温で 30 分攪拌した(溶液 A)。さらに、発熱を抑えるため、別のポリプロピレン容器内であらかじめ氷浴中で冷やしておいた TEOS に溶液 A を加えて冷やしながら 30 分攪拌した。カルシウムシリケート溶液に含まれる成分のモル比は[TEOS] : [CaCl₂] : [H₂O] : [1M HCl] : [C₂H₅OH] = 1 : 0.2 : 4 : 0.014 : 4 とした。続いて、調製したカルシウムシリケート溶液に CMS および TMSPMA のグラフト鎖を導入した PET 基板を室温で 30 分浸漬した後、60 $^{\circ}$ C で 12 時間乾燥した。カルシウムシリ

Scheme 2. Amplification of surface the initiating group for ATRP with hyperbranched polymer chains prepared by SCVP of CMS and the subsequent graft polymerization of TMSPMA on PET surface.

ケート処理による PET の表面構造変化を, SEM 観察および EDX-SEM 測定により調べた。

2.3.5 PET 基板の SBF への浸漬および表面構造解析 [23,24]

2.3.4 で得られた試料を 36.5 °C, pH 7.40 の SBF 40 ml に 3 日間浸漬した後, 取り出してイオン交換水で洗浄して室温で風乾した。SBF への浸漬に伴う PET 基板の表面構造変化を EDX-SEM 観察ならびに XPS, XRD 測定により調べた。

2.3.6 粘着テープを用いた 180° 剥離試験および表面構造解析

2.3.5 で得られたハイブリッドに対し, 引張試験機を使用して一定の剥離速度 (25 mm/min) を保ちながら, Dumplon 粘着テープによる 180° 剥離試験を行った。剥離試験の結果生じた基板表面の構造変化については SEM 観察および XPS 測定により調べた。

3. 結果と考察

3.1 PET 基板表面への ATRP 重合開始点の導入

粗面化した PET 基板表面の水の接触角は 70° であったのに対し, 軽度アルカリ処理した後は 40° と低下しており, PET 表面の加水分解が進行していることを確認した。また, PEI 水溶液に浸漬して得た PET 基板表面の水の接触角は 75° であった。PEI 水溶液に浸漬した PET 基板の表面を XPS により測定したところ (Fig. 2b), PEI 水溶液に浸漬する前の PET 基板 (Fig. 2a) に対して, 浸漬した後の PET 基板には N に帰属されるピークが観察されたことから, 基板表面が PEI で被覆されていることを確認した。

続いて, BIBB と反応させた基板表面を XPS により測定したところ (Fig. 2c), N に帰属されるピークが相対的に小さくなるとともに, 新たに Br に帰属されるピークが現れたことから, PET 表面に ATRP の重合開始点が導入さ

Fig. 2 XPS spectra of the surfaces of a) an untreated PET substrate and the PET substrate b) after coated with PEI and c) then reacted with BIBB.

れたことを確認した。

3.2 CMS のグラフト重合による PET 基板表面へのハイパーブランチ鎖の導入

3.1 で調製した PET 基板を用いて ATRP 条件下で CMS を重合させたのち, 基板表面を XPS で測定したところ, Cl のピークが新たに観測されたことから (Fig. 3a), 基板表面へ CMS グラフト鎖が導入されたことが確認された。

また, EDX-SEM を用いて基板表面の元素分析およびマッピングを行ったところ, XPS の結果と同様, 元素分析では CMS 由来の Cl のピークが観測され, またマッピング画像から, 基板に導入された PCMS 鎖は小さなドメインを形成していることが示唆された (Fig. 4)。

3.3 PET 基板表面のハイパーブランチ鎖末端からの TMSPMA の重合

CMS のハイパーブランチポリマー鎖が導入された PET 基板を用いて, CMS ポリマーの枝鎖末端からの TMSPMA の重合を ATRP 条件下で行った。得られた試料を XPS 測定により分析したところ, TMSPMA ポリマーの Si に由来するピークが新たに観測され (Fig. 3b), PET 基板表面への TMSPMA ポリマー鎖の導入を確認することができた。

Fig. 3 XPS spectra of the surface of the PET substrate obtained by a) the surface-initiated graft polymerization of CMS and by b) the subsequent surface graft polymerization of TMSPMA.

Fig. 4 EDX-SEM mapping image of the PET surface obtained after the graft polymerization of CMS. Bright regions indicate Cl.

また、反応溶液中のフリー開始剤から生成したポリマーについて GPC 解析した結果、反応時間とともに生成ポリマーの分子量は増大しており、重合反応の進行を確認した。

3.4 カルシウムシリケートで被覆したPET基板のSBFへの浸漬によるアパタイトとのハイブリッド化

3.3 で調製した PET 基板をカルシウムシリケートで被覆したのち SEM 観察した結果、基板表面が平滑なシリケート層で均一に覆われていることを確認した。また、表面構造を EDX-SEM 観察により解析した結果、Si と Ca が導入されたことを確認することができた。次いで、得られた PET 基板を SBF に 3 日間浸漬させたのち、その表面を SEM で観察すると、基板表面はほぼ均一な無機物の層で覆われており (Fig. 5)、さらに高倍率で SEM 観察したところ、この無機物の層は、バイオミネラリゼーションに倣った手法により SBF 中で形成されるアパタイトに特有の細かなフレーク構造から成るモルホロジーを有していた[25]。

次に、この試料を EDX-SEM 観察したところ、Ca および P に由来する明確なピークが観察され、元素マッピングの結果からも基板表面に Ca ならびに P が一様に存在していることが明らかとなった (Fig. 6)。Fig. 7b に、SBF に浸漬して得た基板表面に対する XPS 測定の結果を示す。P および Ca に帰属される大きなピークが観測されており、これは EDX 測定の結果と合致している。

最後に、基板表面を XRD 測定したところ、 32° 、 42° 、

47° にピークが観測され、これらはアパタイト特有の反射パターン[26]と一致することから、この無機層がアパタイトであると結論した。

以上の結果から、グラフトポリマー鎖で表面修飾した PET 基板においても、カルシウムシリケートで被覆したのち SBF に浸漬することで、PET 基板表面にアパタイトを形成させることが可能であることが明らかとなった。

Fig. 6 SEM image and EDX-SEM mapping images of the surface of the PET substrate after ATRP of CMS and TMSPMA, coated with a calcium silicate layer, and then soaked in SBF for 3d.

Fig. 5 SEM images of the surface of the PET substrate after ATRP of CMS and TMSPMA, coated with a calcium silicate layer, and then soaked in SBF for 3d.

Fig. 7 XPS spectra of the surface of the PET substrate (a) after ATRP of CMS and TMSPMA and coated with a calcium silicate layer and then (b) soaked in SBF for 3d.

3.5 剥離試験による PET / アパタイトハイブリッドの特性評価

Danpron® テープを用いて、ハイブリッド試料に対して 180° 剥離試験を行い、試験後の基板表面を SEM 観察および XPS 測定によって解析することで、アパタイト層と PET 基板との接着強度を定性的に評価した。

なお、表面グラフト化による表面改質の効果を検証するために、表面グラフト処理を全く行っていない未処理の PET 基板に対しても同様の操作でアパタイトとの複合化を行い、剥離試験を実施した。その結果、未処理の試料ではアパタイト層が完全に剥離し、PET 基板の地肌が剥き出しとなっていた (Fig. 8a)。一方、表面グラフト化を行った試料では試験後もアパタイト特有のモルホロジーが観察できた (Fig. 8b)。また、剥離試験後の各基板表面を XPS 測定によって解析した結果、未処理の試料ではアパタイト由来の P および Ca のピークが観測されなかったのに対し (Fig. 9a)、表面グラフト化を行った試料では P と Ca の明確なピークが観測され、SEM 観察の結果と一致した (Fig. 9b)。これは、表面グラフト処理を施した PET 基板を用いて作製したハイブリッド試料においては、粘着テープの剥離が PET 基板とアパタイトとの界面ではなく、アパタイト層内で起こっていることを示している。以上の

Fig. 8 SEM images of the surface of the PET / apatite hybrid after peel test. The hybrids were prepared with a) untreated PET and b) surface-grafted PET.

結果より、表面グラフト処理が、作製したハイブリッドの PET 基板とアパタイト層との界面強度の向上に効果的であることを明らかにすることができた。

Fig. 9 XPS spectra of the surface of the PET / apatite hybrid after the peel test. The hybrids were prepared with a) untreated PET and b) surface-grafted PET.

4. 結 言

PET 基板の表面に重合開始点を導入した後、AB*型イニミアーの ATRP により多分岐グラフト鎖を形成させることで基板表面の重合開始点を増幅し、さらにその多分岐グラフト鎖の枝鎖末端から、側鎖に $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基を担持したモノマーである TMSPMA を重合させることで、多数の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基からなるグラフトポリマー鎖を基板表面に導入することができた。そして、表面グラフト化を行った PET 基板を、カルシウムシリケートで被覆したのち、SBF 中でのアパタイトの形成を試みたところ、基板の表面処理によってアパタイトの核形成が阻害されることなく、その表面が均一なアパタイトで覆われたハイブリッドを得ることができた。続いて、得られたハイブリッドに対して市販の粘着テープを用いた剥離試験を行い、PET 基板とアパタイト層との界面強度を定性的に評価したところ、表面グラフト化を施した PET から作製したハイブリッドの方が、表面処理を施していない PET から作製したハイブリッドに比べてアパタイト層の剥離が起りにくく、より高い界面強度を示した。以上の結果より、有機高分子基板の表面に無機材料と親和性の高いポリマー鎖を高密度にグラフト重合することで、有機高分子/アパタイト層間の界面強度を向上させることが可能であることを明らかにした。

文 献

1. 日本化学会編, 化学総説 42, 無機有機ナノ複合物質, 学会出版センター.
2. T. Kokubo, *Ceramic Soc. of Japan*, **99** (10), 965 (1991).
3. H. Aoki, and K. Kato, *Ceramics*, **10** (7), 469 (1975).

4. K. Horiguchi, N. Wakamatsu, Y. Doi, M. Adachi, K. Hayashi, S. Kim, S. Imura, and T. Gyoutoku, *The Japan Soc. for Dental Mater. and Devices*, **9** (6), 863 (1990).
5. K. Horiguchi, N. Wakamatsu, Y. Doi, M. Adachi, K. Hayashi, S. Kim, S. Imura, and T. Gyoutoku, *The Japan Soc. for Dental Mater. and Devices*, **11** (3), 475 (1992).
6. Y. Abe, T. Kokubo, and T. Yamamuro, *J. Mater. Sci. : Mater. in Medicine*, **1**, 233 (1990).
7. H.-M. Kim, K. Kishimoto, F. Miyaji, and T. Kokubo, *J. Mater. Sci. : Mater. in Medicine*, **11**, 421 (2000).
8. S. Cho, K. Nakanishi, T. Kokubo, N. Soga, C. Ohtsuki, and T. Nakamura, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, **33**, 145 (1996).
9. K. Matyjaszewski, and J. Xia, *Chem. Rev.*, **101**, 2921 (2001).
10. K. Yamamoto, Y. Miwa, H. Tanaka, M. Sakaguchi, and S. Shimada, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **40**, 3350 (2002).
11. M. W. Weimer, J. M. J. Frechet, and I. Gitsov, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **36**, 955 (1998).
12. W. Chen, and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **30**, 78 (1997).
13. L. Dauginet, A.-S. Duwez, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne, *Langmuir*, **17**, 3952 (2001).
14. P. Kingshott, J. Wei, D. Bagge-Ravn, N. Gadegaard, and L. Gram, *Langmuir*, **19**, 6912 (2003).
15. K. Nakamura, K. Kashiwagi, and Y. Yoshida, *Hyomen Gijutsu*, **55** (9), 608 (2004).
16. K. Shiraishi, M. Ohdan, K. Maeda, K. Sugiyama, K. Suzuki, and H. Hosoya, *Kobunshi Ronbunshu*, **63** (9), 613 (2009).
17. W. Chen, and T. J. McCarthy, *Macromolecules*, **31**, 3648 (1998).
18. M. S. Kim, K. S. Seo, G. Khang, and H. B. Lee, *Langmuir*, **21**, 4066 (2005).
19. M. Ma, F. Li, F. Chen, S. Cheng, and R. Zhuo, *Macromol. Biosci.*, **10**, 183 (2010).
20. J. Du, and Y. Chen, *Macromolecules*, **37**, 6322 (2004).
21. K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, and T. Fukuda, *Macromolecules*, **38**, 2137 (2005).
22. J. Wen, and G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).
23. A. MartõÁnez, I. Izquierdo-Barba, and M. Vallet-RegõÁ, *Chem. Mater.*, **12**, 3080 (2000).
24. Y. Hu, and J. D. Mackenzie, *J. Mater. Sci.*, **27**, 4415 (1992).
25. A. Oyane, M. Kawashita, K. Nakanishi, T. Kokubo, M. Minoda, T. Miyamoto, and T. Nakamura, *Biomaterials*, **24**, 1729 (2003).
26. O. Fujino, H. Tamura, and S. Gohda, *Sci. and Technol.*, **15**, 39 (2003).