



Title	Study on the self-growing materials in response to mechanical stimuli using double-network system [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	松田, 昂大
Citation	北海道大学. 博士(生命科学) 甲第13827号
Issue Date	2019-12-25
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/76597">http://hdl.handle.net/2115/76597</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Takahiro_MATSUDA_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

# 学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (生命科学) 氏名 松田 昂大

## 学位論文題名

Study on the self-growing materials in response to mechanical stimuli using double-network system  
(ダブルネットワークシステムを用いた力学応答自己成長材料に関する研究)

力学負荷を受ける生体組織は、外的負荷に応じて常に最適化を行っている。例えば骨格筋は負荷トレーニングを行うことで増強される。骨は力学負荷に応じて形状や密度が最適化されることが知られている。このように生体組織は、力学刺激を感知して機能を向上・最適化させる機構が内在している。一方、人工材料は力学刺激を活用する機構を有していない。人工材料に大きな外力や繰り返しの外力を与えれば、材料は硬度・強度の低下、劣化ないし破壊する。したがって力学負荷を受ける構造材料は、高強度化や強靱化により外力に耐えられるような材料設計が注力されているが、外力を積極的に利用するような材料の設計はほとんど行われていない。近年は材料劣化や破壊の修復を目的とした自己修復材料が多数報告されているが、これらは元の状態への回復を前提としており、物性を向上させることは無い。そこで本論文では、材料創製の新たなコンセプトを提案すべく、力学負荷を受けて力学物性や大きさが劇的に変化し、繰り返しの負荷で連続的に成長する材料創製に取り組んだ。

本研究課題が目指す新材料創製に向けて、筆者はダブルネットワークゲル (DNゲル) を母材材料に選定して研究を行った。DNゲルは、80-90 wt.%もの水を含みながら極めて高強度・高靱性を示すハイドロゲルである。この強靱性は「内部破壊現象」、すなわち変形に伴う大量の高分子網目鎖の切断によってもたらされている。他方、高分子鎖が力学的に切断されるとその破断末端には化学活性種であるメカノラジカルが生じることが古くから知られている。これらの既知知見から筆者は、「変形したDNゲル中には大量のメカノラジカルが生じている」との仮説を立てた。そして、この大量のメカノラジカルが誘起するラジカル重合を利用することにより、目的である力学応答自己成長材料を創製できると考えた。本論文は、上記仮説を立証、および力学応答自己成長材料を創製することが主題である。

第1章では、本論文の目指す方向性や時代の潮流の中での本論文の立ち位置について主に一般的見地から概説し、本論文への導入とする。第2章では、より詳細な科学的見地に立って近年の研究動向を概説し、本論文が取り組む研究課題の立場を明確にした上で、現行の研究動向が抱える本質的課題を抽出し、本研究の戦略を提言する。第3章では、第4章以降の議論に先立ち、本論文で用いるDNゲルの合成と基礎特性を評価する。

第4章では、DNゲル中での大量のメカノラジカル発生の証明を行う。メカノラジカルが誘起する鉄の酸化反応を利用することで、DNゲル中で生成するメカノラジカルの検出および定量評価を行った。二価鉄イオンを含浸させたDNゲルに引張応力を与え、DNゲル内部の二価鉄イオンから三価鉄イオンへの酸化量を紫外可視光吸光度測定により定量的に評価した。その結果、数10  $\mu\text{M}$  オーダーのメカノラジカルが生成していることがわかった。これは一般的なゲル中のラジカル量に比べ桁以上も高濃度であり、DNゲル中で特異的に大量のメカノラジカルが発生していることを証明した。さらに、異なる変形量を与えた場合や各種組成のDNゲルを用いた場合の生成ラジカル量を系統的に評価した。その結果、変形に伴う力学的散逸エネルギー量と正の直線相関が得られた。この結果から導かれる高分子鎖破断1 molあたりのエネルギー散逸量は $10^8$  J/molのオーダーであり、これは高分子鎖破断の古典理論により支持される結果であった。

第5章では、DNゲル中で発生するメカノラジカルによってラジカル重合を誘起できることを明らかにする。ラジカル重合性アクリルモノマーをDNゲル中に含浸させた後、アルゴン雰囲気下で本DNゲルの引張変形を行い、モノマー転化率を近赤外分光法により評価した。その結果、モノマー転化率は90%程度と非常に高いことがわかった。同様の高い反応率は、引張前後のDNゲルの乾燥重量測定による高分子重量分率測定によっても確かめられた。高分子重量分率は、13%から36%に3倍に増大しており、DNゲルの力学物性を転化させるためには十分な量的変化と言える。また、力学刺激による重合は引張変形のみならず、圧縮変形によっても誘起できた。モノマーを含んだDNゲルを局所的に圧縮した場合、圧縮部位のみで位置選択的な重合が確認された。これらの結果により、モノマーを含ませたDNゲルに力学刺激を加えると、メカノラジカルが起点となって高効率な重合が起きることを実証した。

上記結果をふまえ、第6章では力学刺激による力学物性向上の取り組みについて述べる。第5章では高効率の力学誘起ラジカル重合がDNゲル中で起こせることを示したが、新たに形成された高分子が直鎖状の場合、ハイドロゲルの力学物性にはほとんど影響を与えない。そこで、モノマーと同時に架橋剤を含ませて力学刺激を与えることで、力学刺激によって網目状高分子を新たに形成させ、力学物性の向上を試みた。力学物性向上程度はモノマーや架橋剤の濃度によって変化し、0.8 Mのモノマー及び架橋剤を含浸させた場合、弾性率は引張前の23倍も向上した。また、別の組成条件では、力学強度が1.5倍に向上した。このように、モノマーと架橋剤を含ませたDNゲルに力学刺激を加えることで、DNゲルの力学物性を向上させることを達成した。

本論文ではさらに、繰り返しの力学物性の向上も試みた。ここまでの実験ではモノマーを含ませたDNゲルをアルゴンガス雰囲気下で力学刺激を与えることで力学物性向上に達成したが、一度の変形によるメカノラジカル重合で大部分のモノマーが消費されてしまうため、繰り返しの力学物性向上は困難であった。そこで、定常的にモノマーをDNゲル中に導入するため、DNゲル中をモノマー水溶液の液中で繰り返し引っ張る実験を行った。その結果、一度のみではなく、二度目、三度目と繰り返し力学物性が向上することが観察された。また、ゲルの大きさもまた引張サイクルごとに大きくなった。得られた力学物性を評価することにより、二度目以降は一つ前のステップで新たに形成された網目が破壊され、また新たに高分子網目が形成されていることが洞察された。

第7章では、このようなDNゲルの価値の裾野を広げるため、無溶媒DNエラストマーの創製に取り組んだ。無溶媒DNエラストマーは、従来からその創製が困難であった。その最大の理由は、エラストマーを合成する原料は低極性モノマーであるが、低極性環境下で電解質第一網目を大きく膨潤させることが難しいことに起因する。そこで、第二網目重合の際に高極性・高誘電率有機溶媒を用いることで、低極性モノマーの存在下で電解質第一網目を膨潤させ、第二疎水網目を重合後に溶媒を留去することでDNエラストマーを合成した。本DNエラストマーは、高強度（引張破断公称応力5 MPa）、高伸長性（引張破断伸長率2000%）、高破壊靱性（ $\sim 10^4$  J/m<sup>2</sup>）を示し、内部破壊挙動も確認された。

以上のように、力学負荷を受けて力学物性や大きさが劇的に変化し連続的に成長する材料創製を初めて達成した。また、そのメカニズムやDNゲルを用いることの有用性について議論を行った。第8章ではその総括を述べる。本成果は材料科学に新規概念を提案するものであり、本概念はゲル科学・高分子科学のみならず広範の材料科学分野に波及することが期待される。