



Title	Development of Nano-scale Direct Observation Method for Hydrogel Network Structure and Study on Fracture Mechanism of Hydrogel [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	木山, 竜二
Citation	北海道大学. 博士(生命科学) 甲第14825号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/85942">http://hdl.handle.net/2115/85942</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	Ryuji_Kiyama_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（生命科学）

氏名 木山 竜二

審査担当者	主査	教授 龔 劍萍
	副査	教授 黒川 孝幸
	副査	准教授 野々山 貴行
	副査	准教授 Li Xiang

## 学位論文題名

Development of Nano-scale Direct Observation Method for Hydrogel Network Structure and Study on Fracture Mechanism of Hydrogel  
(ハイドロゲル網目直接観察法の開発及び  
ハイドロゲル破壊メカニズム究明に関する研究)

### 博士学位論文審査等の結果について（報告）

本論文では主に TEM によるハイドロゲル網目構造の直接観察法についての研究と、破断面観察によるハイドロゲル破壊メカニズムの研究の二つの研究について述べられている。

ハイドロゲルは高分子網目の内部に大量の水を溶媒として含む材料であり、生体と類似した性質を示すため人工軟骨や人工椎間板など生体代替材料への応用が期待されている。材料の物性を理解するためには構造を理解することが不可欠であるが、ハイドロゲルは柔軟で細い高分子網目からなり、原子間力顕微鏡及び電子顕微鏡による直接観察が困難なことから、これまで光散乱・X線散乱・中性子散乱などの散乱法による構造解析が行われてきた。しかし、散乱法では材料全体の平均情報しか得ることができず、局所情報が欠損する。一般に材料物性は nm から  $\mu\text{m}$  スケールの内部欠陥や表面亀裂に大きく影響されるが、散乱法ではこれらの局所構造を評価することができない。そのため、ハイドロゲル網目を実空間でナノスケール直接観察する方法の開発が急務であった。この問題を解決するため、申請者はダブルネットワーク(DN)ゲル化による網目構造の安定化及びゲル高分子鎖への選択的無機粒子析出によってハイドロゲル網目の実空間 TEM 観察を試みている。

また、申請者はハイドロゲル網目の直接観察で得られた知見を基に行った、ハイドロゲル破壊メカニズムの究明に関する研究も併せて記している。金属やセラミックスなどのハードな材料はその破壊メカニズムがナノスケールで詳しく明らかにされているが、それらの知見は材料破断面の直接観察によって得られたものである。既に述べたようにハイドロゲルにおいては既存の手法でミクロな局所構造を観察することが難しかったため、その破壊メカニズムについても十分明らかにされていなかった。申請者は、上記したハイドロゲル網目直接観察法によるナノスケール観察と、通常の光学顕微鏡によるミリ～マイクロメートル観察を組み合わせることで、初めてハイドロゲルの詳細な破壊メカニズムを明らかにすることに成功した。

本論文では、初めに、ハイドロゲル網目直接観察法開発のきっかけとなった研究「ダブルネットワーク (DN) ゲルへの骨伝導性ハイドロキシアパタイト (HAp) 無機結晶のバター

ニング」について記されている。本研究ではハイドロゲルの生体応用に向けて、生体骨と自発的に接着する性質（骨伝導性）を示す HAp を DN ゲル上に選択的にパターンニングする方法の開発を試みている。交互浸漬法によって DN ゲル表面に複合化した HAp に対して、酸性の溶液を含んだゲルスタンプを押し当てることで HAp の局所的な溶解を引き起こし、簡便・高速に HAp のパターンニングが可能に成功している。また、申請者がこの研究を行う中で、HAp 無機結晶がゲル内部に均一に析出しているのではなく、数マイクロメートルスケールの HAp が存在しない部位が点在していることが確認された。このことは、不均一に存在するゲル高分子網目が不均一核形成した無機粒子によって可視化される可能性を示唆している。

申請者は上記の研究で示唆された無機粒子が核形成起点となる官能基を持つゲル網目上に選択的に複合化する現象に着目し、ハイドロゲル網目のナノスケール直接観察法を開発を試みた。観察対象として、酸化鉄ナノ粒子に対して核形成起点として働くスルホン酸基を持った高分子からなる電解質ゲルを作製し、このゲル内で酸化鉄を析出することで高分子鎖上のみナノ粒子を形成させた。酸化鉄ナノ粒子は電子密度が十分に高いため、複合したゲル網目は透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察が可能である。また、電解質ゲルのみではナノ粒子析出過程において近傍の高分子同士で凝集を起こしてしまうが、申請者はこの問題をナノ粒子と相互作用を持たない中性のゲル網目を観察対象のゲル中に導入し、物理的絡み合いによって電解質網目の構造を固定することで解決した。本手法で観察されたナノスケールのゲル網目構造は、ゴム弾性材料の理論を用いて力学物性から予測した網目構造とおおむね一致した。また、元素マッピングによって観察対象の高分子のみが持つ硫黄元素と酸化鉄由来の鉄元素が同じ場所に存在することが確認されたため、本手法によってハイドロゲルの網目構造を直接観察できることが証明された。さらに、申請者は本方法を用いて局所構造が重要な影響を及ぼす様々な現象を観察した。

その中でも申請者は特にハイドロゲルの破壊に注目し、本論文の後半ではゲルの力学物性や破壊時の条件がハイドロゲルの破壊に対して与える影響を研究した。その結果、柔らかいゲルの場合でも硬いガラスと同じように脆性破壊が起きることが確認された。また、破断面上に特徴的な放射状模様が観察され、その形成メカニズムもガラスと同じく最初単一の亀裂がエネルギーバランスを保つために亀裂分岐することが原因であることが示唆された。また申請者は、破断応力と放射状模様の相関関係についても調べ、ハイドロゲルはガラスとは微妙に異なる傾向を示すことを明らかにした。申請者は最後に、ハイドロゲル中を亀裂が進展する際のメカニズムを、粘性成分を持たない単純な完全弾性ゲルを用いることで、より微小なスケールで明らかにすることを試みた。ゲル以外のハードな材料では脆性破壊する際に、亀裂が材料中で最も弱い経路（結晶粒界など）をたどって壊れることが知られている。一方、ハイドロゲルではミクロスケールで亀裂がどのように進展しているか調べた研究はこれまでになかった。申請者は種々の観察法を組み合わせることで、サブミリメートルからナノメートルスケールの広い範囲でゲルの破壊がどのように起きるのかを明らかにした。その結果、完全弾性ゲルの破断面は百 nm 以下ではほとんど平滑だが、それ以上のスケールでは数百 nm サイズの凹凸が存在し、その凹凸構造が集合することでフラクタル構造を形成することが明らかになった。この結果から、弾性的なハイドロゲルの破壊メカニズムは重合時に形成されるミクロゲルを最小単位とした、ミクロゲル間破壊であることが示唆された。

以上を要するに、申請者は TEM を用いたハイドロゲル網目ナノスケール直接観察法を開発を通じ、ハイドロゲルの局所構造に関する新知見を得た。さらに、ハイドロゲルの破断面を解析することで、ハイドロゲルの破壊メカニズムの一端を初めて明らかにした。当該研究で得られた手法や知見は将来のハイドロゲル研究に大きな影響を与えると予想されることから、申請者の高分子科学への貢献は大きなものである。

よって申請者は、北海道大学博士（生命科学）の学位を授与される資格あるものと認める。