



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Phase Separated Structure as Sacrificial Bond for Toughening of Gels [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	佐藤, 紘士朗
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(生命科学)
Dissertation Number	甲第12369号
Issue Date	2016-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62474
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Koshiro_Sato_abstract.pdf, 論文内容の要旨



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 佐藤 紘士朗

学 位 論 文 題 名

Phase Separated Structure as Sacrificial Bond for Toughening of Gels

(犠牲結合たる相分離構造によるゲルの高靱性化)

高分子ゲルは多量に溶媒を含む架橋された高分子の網目構造を持ち、食品などとして身の回りに多く存在する。一方で低摩擦、高い生体適合性といった既存材料の手の届かない範囲に強みを持つため、医療及び産業分野への応用が期待されている。しかしながら、従来の人工的に合成されたゲルはどれもが力学的に弱く、その応用が制限されてきた。

当研究室では以前重量分率で約九割もの溶媒を含みながら高強度・高靱性を示すダブルネットワークゲル (DN ゲル) が開発され、ゲル材料の本格的な医療や産業分野への応用が期待されるようになった。このゲルは剛直で極めて脆い網目と柔軟で高い伸縮性を持つ網目という、二つの対照的な網目が分子レベルで入り組んだ相互侵入網目構造を持ち、それまでの人工ゲルと比較しはるかに優れた力学特性を示した。他にも当研究室では高い靱性ととも自己接着性を持つ、アニオン性とカチオン性の2つの反対の電荷をもつモノマーから構成されるポリ両性電解質ゲル (PA ゲル) が開発された。しかしながら、従来の高強度ゲルはどれも化学種が限定され、必要な化学種が利用できない環境ではゲルそのものも使用できないという問題点を抱えている。その為、医療や産業の中で高強度ゲルが広く使われるためには、化学種を限定しない高強度ゲルの作製コンセプトの確立が重要な課題となる。従来の高強度・高靱性なゲルの共通点として、全体の破壊に先立ち転移しエネルギーを散逸することで破断の元となる亀裂の進行を抑える、犠牲結合原理により高強度化していることがあげられる。それ故ゲル内部への犠牲結合たる構造の導入は、化学種を問わないゲルの一般的な高強度化手法となりうる。

本研究では、犠牲結合原理に基づく化学種を限定しない高強度ゲル作製コンセプト確立の為に、犠牲作用を示す構造のゲル内部への導入と高強度化挙動の理解を目指した。その戦略として、乾燥による粘弾性上昇と相分離による疎密構造の形成の二つの物理的な現象に着目した。現在までに、卵白や角膜のような天然ゲルやポリアクリルアミド (PAAM) ゲルのような人工のゲルの両方で、乾燥により水分を失う過程で粘弾性が急上昇することが報告されている。PA ゲルは粘性によるエネルギー散逸を犠牲作用とする為、乾燥して粘弾性的になったゲルは、犠牲結合原理に基づく高強度化をする可能性を持つ。しかしながらこうしたゲルの溶媒重量分率は二割ほどしかなく、粘弾性附加と引き換えにゲルの特徴である固体と液体の中間的な性質が失われてしまう可能性がある。そこで、溶媒を保持したままゲルに粘弾性を附加するため、ゲル中に相分離に由来する疎密構造を導入する。密な高分子の骨格を持つゲルは全体として粘弾性挙動を示しながらも多量に溶媒を保持することが予想されるが、これまでの相分離したゲルに関する研究はその構造や非破壊的物性に関する物が多く、材料として重要な破壊に関する物質に着目した例はほとんどない。そこで本論文では、相分離導入によるゲルの物性変化や、犠牲結合原理に基づく高強度化の有無、その機構の由来について研究を行った。

本学位論文は全4章からなり、第1章の緒言では本研究の概観を示すとともに、本論文の構成を記述した。また、第2章ではこの研究の背景を示した。

第3章では、モデル系となる PAAm ゲルの貧溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) と水の混合溶媒への浸漬により相分離構造を導入し、力学的手法を用いてその破断特性や犠牲エネルギーの散逸、粘弾性を詳細に解析した。具体的には溶媒中でのゲルの収縮度よりゲルの高分子体積分率を見積もり、引張試験により破断歪や初期弾性率、破断エネルギーや変形によるエネルギーの散逸を評価した。また、粘弾性の評価も行った。貧溶媒中でゲルは収縮したが、ある DMF 濃度以上ではゲルは硝子状に物性転移するとともに相分離し、疎密構造が形成された (以下「相分離ゲル」とする)。また、同程度の高分子体積密度を持つ浸透圧脱水ゲルとの比較から、この相分離構造はゲルと溶媒との親和性により導入されたことが示され

た。また、物性評価により、ゲル状から硝子状へ転移する境目の貧溶媒中では、相分離ゲルは体積分率で6割も溶媒を保持しながら高い弾性率、強度、現在までに合成されたハイドロゲルとしては最高水準の極めて高い靱性を示すことが明らかになった。さらにある程度の展性も見せた。降伏挙動もこのゲルの特徴であり、相分離ゲルでのみ降伏挙動が見られたことから、疎密構造が変形時に転移しエネルギーを散逸するような構造、すなわち犠牲結合として働いていることが明らかになった。このゲルでは時間とともに犠牲作用が回復し再び降伏挙動を示すことも明らかになった。なお、溶媒とゲルの親和性がさらに低くなると、ゲルは展性を失い、降伏挙動を見せる前に破断した。また、このゲルは室温で高い粘性値を示したことから、DNゲルの様なゲル網目の不可逆的な破壊による犠牲作用ではなくPAゲルの様な粘性散逸による犠牲作用を持つことが示された。さらに、エタノール等の他の貧溶媒中でもこの現象が見られたことから、相分離構造導入による高靱性化はゲルに一般的である可能性が示唆された。

相分離現象はゲルの網目と溶媒との親和性により起こる現象である為、PAAmゲル以外のゲル系でも化学種を問わず貧溶媒浸漬により高強度ゲルを作製出来ることが予想される。具体例として疎水性のゲルを水中で相分離させる方法があげられるが、この方法で作成されたゲルは人体や環境に有害な溶媒を用いる凝集構造導入よりも、医療や産業へ応用に有力である。

第3章の結果と得られた知見に基づき、第4章では水中で相分離し犠牲結合たる相分離構造が導入されるようなゲル材料を開発した。ゲルの水との親和性を制御するには親水性のモノマーと疎水性のモノマーをゲル中に共存させる必要があるが、直接の共重合には溶媒やゲル化の問題がある。その為まず親水性のモノマー同士の共重合により親水性なゲルを重合し、続いてゲル高分子鎖の側鎖を化学的に修飾することでゲル網目の親水性を低下させた。具体的にはアクリルアミドとメタクリル酸の共重合ゲルの、側鎖カルボン酸をエタノールを用いてエチル化した（以下 P(AAm-EM)）。P(AAm-EM)ゲルは水中でも相分離構造を保持していたが、このP(AAm-EM)ゲルは化学修飾していないゲルと比べてはるかに高強度・高靱性で、なおかつDMF/水溶媒中のPAAmゲルのような降伏挙動も見せた。また、それに伴う変形中の大きなエネルギーの散逸も見られた。ここから親水ゲルを化学的に修飾して疎水性を高めることで、実際に水中でゲル中に相分離構造が形成され、犠牲結合原理により高強度・高靱性化することが示された。

以上のように本論文では、相分離構造を導入したゲルの体系的な物性評価を通じ、相分離構造を導入し疎密構造を形成させたゲルが犠牲作用を持つ高強度ゲルとなりうることを示した。また、ゲルの網目の化学修飾により機能性を附加するというゲル科学の新しい道も開いた。最後の第5章では、本論文の総括を記述した。

今後、本研究の成果を活かし、犠牲結合たる相分離構造導入というコンセプトに基づいた新規な高強度・高靱性ゲルの創製が、大学での基礎的な研究から医療や産業といった実践の場へつながることが期待される。