



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_review.pdf, 審査の要旨



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 佐藤 紘士朗

審査担当者	主 査	教 授	龔 劍萍
	副 査	准 教 授	黒川 孝幸
	副 査	助 教	中島 祐
	副 査	特任教授	佐々木 直樹

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)

博士学位論文審査等の結果について (報告)

ゲルが持つ低摩擦性や高い生体適合性、高生物付着性などの機能性材料として有用な性質を医療や産業の場でも活かすため、高靱性ゲルの開発が行われてきた。近年、ゲル高靱性化の機構として犠牲結合原理の利用が注目されてきており、犠牲結合導入による高靱性ゲルの創製に関する研究が盛んに行われている。その中でも自己回復性を持つ物理結合による犠牲結合は、化学結合を犠牲結合とするゲルよりも疲労耐性が高い為、長期間使用される場面、たとえば生体への埋め込みなどでは化学犠牲結合を持つゲルよりも有利であることが考えられる。実際に現在までに種々の物理犠牲結合性高靱性ゲルが開発されてきた。しかし、その多くは陰イオンと陽イオンの相互作用や多価イオンを介した相互作用など、特定の相互作用を利用している。そこでより幅広いポリマーに適応可能な高靱性化法の開発が必要とされている。

本研究は、高分子の相分離現象に着目し、相分離構造によるゲルの高靱性化という新しい概念を提案し、それに基づく新規高靱性ゲルを創製した。化学架橋された高分子ゲルは貧溶媒に浸漬すると、ミクロ相分離が起き、疎密構造を形成される。本研究は、その密な領域では高分子鎖間の相互作用が強くなっているため、可逆的な犠牲結合として振る舞うことを考えた。

本研究の前半部分では、化学架橋のポリアクリルアミドゲルとその貧溶媒のジメチルホルムアミド溶液を用いて、(1) 相分離したゲルの破断時における物性及び (2) ゲルの異常な靱性の向上の機構を体系的に明らかにすることを目的とした。ゲルに対する良溶媒である水との混合により貧溶媒性を制御した溶媒にゲルを浸漬することで、ゲルに相分離を導入した。これに対して力学試験を行い破断物性を評価することで、周囲の溶媒に対する親和性の減少に伴いゲルはゴム状からガラス状へと転移することを明らかにした。また、ゴム状からガラス状へと転移領域では異常な高靱性を示すことが明らかになった。この系では既存の高靱性ゲルをはるかにしのぐ靱性を確認し、その高靱性化の機構は相分離構造の形成により、濃厚相が変形過程で著しくエネルギーを散逸する、犠牲結合作用によるものであると結論付けた。さらにこの犠牲結合作用は時間及び熱アニーリングにより回復することも明らかにした。ジメチルホルムアミド以外の貧溶媒でもこの相分離構造導入による高靱性化を確認された。

本研究の後半部分では、前半部分で明らかになった「ゲルの貧溶媒に浸漬することにより相分離構造を導入し、高靱性化する」というコンセプトをもとに、水を貧溶媒とするような疎水性ゲルを創製し、水系でも相分離構造形成により高い靱性を持つようなゲルを得ることを目的とした。疎水モノマーと親水モノマーの共重合により直接疎水性のゲルを得ることは困難である為、本研究では親水性のゲルを疎水化するという方法で疎水ゲルを得た。具体的にはアクリルアミドとメタクリル酸の共重合

ゲルを作成し、メタクリル酸のカルボン酸部分をエチルエステル化反応により疎水化した。以上のようにして疎水処理されたゲルは処理されていないゲルと違い、水中での膨潤収縮挙動や相分離構造の形成を見せたことから、水を貧溶媒とするゲルの創製に成功した。また、これらのゲルはポリアクリルアミド系と同様な犠牲結合原理に基づく高い靱性を見せた。これらの実験結果から貧溶媒浸漬による相分離構造形成に伴う高靱性化はポリアクリルアミド系によらない、高分子ゲルに一般的な性質であると結論付けた。また、水を貧溶媒とする高靱性ゲルが生体環境中でも安定・安全のため、バイオマテリアルとしての可能性も示した。

これを要するに、著者は、新規な物理犠牲結合としての相分離構造の利用に関する新知見を得たものであり、高靱性ゲルの科学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、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。