



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Design and Fabrication of Functional Hydrogel Composites : from Micro-scale to Macro-scale [an abstract of entire text]
Author(s)	高橋, 陸
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。【担当：理学部図書室】 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(生命科学)
Dissertation Number	甲第13160号
Issue Date	2018-03-22
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70036
Type	doctoral thesis
File Information	Riku_Takahashi_summary.pdf



学 位 論 文 の 要 約

博士の専攻分野の名称 博士 (生命科学) 氏 名 高橋 陸

学 位 論 文 題 名

Design and Fabrication of Functional Hydrogel Composites: from Micro-scale to Macro-scale
(機能性ハイドロゲル複合材料のデザインと創製：ミクロからマクロまで)

ハイドロゲルは生体親和性や物質透過性、衝撃吸収能といった様々な性質を有しており、医学、薬学、工学といった多分野での応用が期待される機能性材料である。近年、様々な高強度ゲルが報告されており、材料としての注目度はより増加してきた。そして単一の材料が成熟してきた現在は、ゲルと異種材料を組み合わせることでより優れた性質を発現させる「複合材料化」コンセプトが注目されている。当研究室では、ゲルと界面活性剤の二分子膜を複合化させることで、3000層もの1次元配向した二分子膜を有する積層構造ゲルが開発されている。本ゲルは、一軸膨潤、数十倍も異なる弾性率の異方性、美しい構造色など、従来のアモルファス構造のゲルには無い機能を持つ。他にも、ゲルとガラス繊維の織物を複合化させることで、自由に曲げることができる柔軟性を保ちつつ、金属を凌駕する引裂破壊エネルギーを示す繊維強化ゲルが開発されている。体積比で40%もの水を含みながら、個々の構成材料よりもはるかに強靱である繊維強化ゲルは、ゲルと異種材料の融合によるイノベーションを示唆するものである。こうしたゲルを用いた複合材料開発は、高性能な医療用材料やウェアラブルデバイスなどの今後さらなる需要の見込まれる分野に必要不可欠であり、要求される複雑な機能を実現するためのシンプルかつ強力なアプローチである。

ゲルを母材とする複合材料の創製において、組み合わせる異種材料のスケールとゲルの特徴的な性質である「膨潤」は非常に重要な因子である。ゲルと複合させる異種材料が微視スケール（～数100nm）の場合には、異種材料がゲル母材に分散した状態であると考えられる。機能発現のためには異種材料の構造が重要であるため、様々な構造制御法が研究されてきた。しかしながら多くの場合、ゲルの膨潤が異種材料の構造形成に影響を及ぼすため、その挙動を精緻に制御できることが求められてきた。一方異種材料が巨視スケール（～数mm）にわたる場合には、ゲル相と異種材料相がはっきりと2層に分かれた状態であると考えられる。そのため、溶媒の出入りによるゲルの体積変化の影響が顕著に表れ、異種材料との界面で大きな膨潤ミスマッチが生じる。このミスマッチが大きくなると、材料間に生じた大きな応力により複合材料の座屈変形やしわ形成が観察され、最悪の場合破壊（界面剥離など）に至ってしまう。そのため、膨潤を制御してミスマッチを緩和させることは、ゲル複合材料創製における最重要課題である。以上のようにゲルを母材として用いた複合材料において、膨潤の与える影響は大きく重要であるが、これまでの複合材料は膨潤を抑制する物が多く、膨潤挙動に着目した例はほとんどない。そこで本論文では、高機能ハイドロゲル複合材料の創製に向けて、微視・巨視それぞれのスケールにおける材料設計原理の提唱とゲル複合材料特有の機能発現を目指した。本学位論文は全7章からなり、第1章では現在までのハイドロゲル研究について概観を示すとともに、本論文の構成を記述した。第2章ではハイドロゲル複合材料についての背景を示した。

第3章では、微視スケールのゲル複合材料のモデル系として、半剛直性高分子液晶（PBDT）をカチオン性電解質ゲル（DMPAA-Q）内に分散させた系について、局所的な膨潤度の制御に基づいたPBDT分子の配向制御法を開発した。具体的には、ゲルの光重合時にフォトマスクを用いてUV照

射量を局所的に制御することで、部分的な重合度の差をゲルに導入した。その結果、浸透圧の差に応じた膨潤度の差が観察され、膨潤ミスマッチに起因する応力場がゲル内の PBDT 分子を配向させた。PBDT 分子は強い光学異方性を有しているため、偏光顕微鏡で観察した複屈折からゲル内における配向方向を同定した。また、マスキングのパターンに応じて様々な PBDT 分子の配向構造を導入することが可能であり、特にストライプ状のパターンを用いた場合では、軟骨組織のコラーゲンのように互いに垂直に並ぶという超構造を形成した。マスキング部位は架橋密度が低いために膨潤度が大きく、マスキングをしていない部位の膨潤度は小さい。そのため、膨潤時に前者はマスキング軸と平行方向に圧縮され、後者は同方向に伸長される。そして、これに応じて PBDT が配向されるため、このような超構造が形成されたと考えている。これらの配向構造はゲルの主鎖ポリマーと PBDT 間のイオン結合によって膨潤後も保持されており、非常に安定な構造であることが明らかになった。

第 3 章で得られた知見から、第 4 章ではゲル内に添加した PBDT 分子がゲル中の応力を可視化できる機能を備えていることを示した。すなわち、PBDT 分子の配向を読み取ることで、膨潤中にどのような応力場が発生していたか、その履歴を明らかにした。具体的には、薄い円盤状の電解質ゲルが水中で膨潤する際、早く膨潤する外側と遅く膨潤する内側との間に発生する膨潤ミスマッチに基づいて座屈変形やしわが形成される。膨潤後は完全に平滑なゲルになるため、どういった変形をしていたか外形から判別することは不可能であるが、PBDT の配向を読み取ることでどのようなしわのパターンが形成され、その結果どのような応力場が生じていたか推察できることが示唆された。本結果は数値モデルから得られた計算結果と良く一致しており、PBDT という異種材料をゲルと複合化させることで、光学異方性とその固定化という機能を導入することに成功した。

第 5 章では、巨視スケールのゲル複合材料のモデル系として、低融点合金 (LMA) を加工して作成した骨格をハイドロゲル母材で覆った複合材料を開発した。ゲル母材は膨潤性の PAAm ゲルと脱膨潤性の水素結合ゲル (PUMA ゲル) の 2 種類を用いた。得られた LMA 複合ゲルは、純水に浸漬することで、ゲルと LMA 間の膨潤ミスマッチに起因する座屈変形やしわ形成が観察された。ここで、LMA の比較的低温で固体から液体に相転移する性質を利用することで、温水中に浸漬した LMA 複合ゲルは液状化したゲル内部における LMA の体積を自発的に調整し、完全に膨潤ミスマッチを解消することが明らかになった。また、LMA 由来の固液相転移により、LMA 複合ゲルは形状記憶能を発現することが明らかになった。その他、引張試験により剛性率や破断エネルギーを評価した。興味深いことに、ゲル母材の引張強度が LMA 骨格に匹敵する場合、LMA 骨格がゲル内部で犠牲的に破壊され、LMA 由来の高い剛性を維持しながらゲル由来の高い延性を示し他結果、非常に高い靱性を示した。加えてこのゲルを加温することで内部の LMA が再び液状化一再結合の様子が観察され、高い熱修復機能があることが分かった。ゲルと LMA を複合化させたことによる創発機能として、LMA の高い電気伝導性とハイドロゲルの低分子透過性を利用した、ゲル内部における局所的な電気化学的反応も示した。本複合系は原理上どのようなゲルにも適応できる可能性がある。

第 6 章では、巨視スケールのゲル複合材料における、骨格の構造が力学物性に与える影響について検討を行った。具体的には、巨視スケールの利点である易加工性を生かし、骨格を機能に機能的な構造を導入することで、複合材料の物性制御を行った。本結果により、母材と骨格構造の組み合わせによる力学物性の増強効果が明らかになり、新しい複合材料の設計指針に関する知見が得られた。

以上のように本論文では、微視・巨視スケールにおけるハイドロゲル複合材料の創製を通じ、(1) : ゲル-異種材料複合化のデザイン原理、(2) : 複合化に基づいた高機能の発現、に関する知見を得た。こうした材料の複合化は、ハイドロゲルの実社会での応用に向けた強力なアプローチであり、ハイドロゲルに今まで不足していた材料の自由度・耐久性・多機能性を同時に与え得るものである。最後の第 7 章では本論文の総括として、今後新たな潮流になり得るハイドロゲル複合材料について、その波及効果に関するまとめを示した。