



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Establishment of a Method for Measuring the Heterogeneous Internal Structure of Polyelectrolyte Hydrogels Using Microelectrode Technique [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	西村, 拓哉
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第15794号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92282
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Takuya_Nishimura_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（ソフトマター科学） 氏 名 西 村 拓 哉

学 位 論 文 題 名

Establishment of a Method for Measuring the Heterogeneous Internal Structure of
Polyelectrolyte Hydrogels Using Microelectrode Technique
(微小電極法を用いた電解質ハイドロゲルの不均質内部構造測定法の構築)

ハイドロゲルは水中で膨潤する水と親和性の高い 3 次元のポリマーネットワークから形成され、構造を維持したまま大量の水を保持することが可能である。この特性からハイドロゲルは高い柔軟性や低摩擦性、高い生体適合性、刺激応答性などの優れた性質を持つ。特に、高分子鎖に電解質を持つハイドロゲルは電解質ハイドロゲルと呼称されるが、これは電解質を持たないハイドロゲルよりも数十倍以上の高い膨潤率や電気伝導性を示す。こうした特性からおむつなどの吸水体やコンタクトレンズ等として幅広く利用されている。さらに近年では、長らく電解質ゲルの欠点として考えられてきた脆さも、2 種類のポリマーネットワーク (電解質高分子鎖である第一網目と非電解質高分子鎖である第二網目)を相互進入させるダブルネットワーク (DN) コンセプトにより改善、ある程度強度を自由にコントロールすることに成功している。電解質ゲルは脆く使いにくい素材から新たな材料へと、今まで以上に様々な分野への応用が期待されている。

こうした電解質ゲルの応用を考える上で、電解質ゲル内部における高分子網目の不均質性への理解は非常に重要な課題となる。なぜなら、ハイドロゲル内部の高分子網目の不均質性は、網目の動的挙動やエネルギー状態を不均質にし、網目周辺の液体や電解質ゲルに複雑な挙動や性質をもたらす大きな要因の 1 つとなっているためである。そのうえ、電解質ゲルでは電解質高分子鎖が持つイオンの影響も考慮する必要がある。そのため、電解質ゲルの不均質な内部構造や電解質ポリマーの電荷密度 (以下、ポリマー濃度と呼称する) の分布を知ることは、要求される物性を満たす電解質ゲルをより精密に作成する上での指針になり、また破壊耐性の向上やその機構の理解にも繋がるため、電解質ゲルの研究に欠かせないものとなっている。

電解質ゲルの内部構造を知る従来の方法として、光や X 線小角散乱を用いた散乱法や走査電子顕微鏡 (SEM)・透過型電子顕微鏡 (TEM) 等を用いた顕微鏡観察が知られている。散乱法は狭小の測定領域における電解質ポリマーの構造の平均情報を反映可能である。また、SEM や TEM は電解質ゲルの凍結乾燥や電解質ポリマーの染色を行い、その断面を測定することで 2 次元平面における電解質ポリマーの分布を獲得できる。

しかし、これらの方法で電解質ゲルへの事前処理 (染色や凍結など) による電解質ポリマーの変成や破壊といったアーティファクトが観察結果に影響を及ぼすと考えられ、仮に 3 次元に広がる電解質ポリマーネットワークの密度分布が観察できたとしても、その結果が正確かつリアルタイムの高分子網目の状態を反映したものと言えるか判断は難しい。そのため、電解質ゲルの内部構造を空間的かつ in-situ に計測可能な手法の構築が急務とされてきたが、手法の構築が技術的に困難であったため達成されていなかった。

そうした中、我々の研究室では 2016 年に、細胞内の電位を測定する微小電極法を電解質ハイドロゲルに適応することにより、均質な内部構造を持つ電解質ゲル内の電解質ポリマーネットワークの空間分布を測定することに成功した。微小電極法では、参照溶液である低濃度の塩溶液に浸漬した電解質ハイドロゲルに、先端口径約 150 nm の電極を挿入することで、進行方向の電位プロファイルを得ることが可能である。空間的に電解質ゲルの内部構造を測定とした微小電極法は非常に画期的であったが、当時の手法は空間分解能の問題により、不均質性を伴う電解質ゲルの電解質ポリマー密度分布 (内部構造) を精確に表現することは難しかった。

そこで、本論文では微小電極法を改良し空間分解能を向上させることにより、電解質ゲルの不均質な内部構造の測定を可能にする手法を構築することを主題とする。

第1章では、本論文の目指す方向性や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電解質ゲルの基礎知識や近年の研究動向を概説し、本論文が取り組む研究課題を明確にした上で、本研究の方向性を示す。

第3章では、不均質な電解質ゲルの構造解析をするために装置の空間分解能を向上させる方法について紹介する。具体的には微小電極法の感度向上に直接つながる装置の置換と他の電子機器等から発生する電磁波や電源ケーブル等から侵入するノイズを徹底的に遮断することで空間分解能の向上を目指した。その結果、従来の測定系と比較して、有効サンプル数は約38倍に増加し、空間分解能向上の指標のひとつとなるホワイトノイズの標準偏差もおよそ1/6に低減することに成功した。さらに、この低減により参照溶液 (10^{-5} M NaCl_{aq}) に対して2%以上である 10^{-7} M スケールのポリマー濃度変化を検出可能であることが確認できた。

第4章では、改良した微小電極法がどの程度のスケールまでの電解質ハイドロゲルの不均質内部構造測定を行えるかを確認した。具体的には、既知のスケールの電解質微粒子ゲルを内包した電解質微粒子ゲル (P-DN ゲル) をモデル材料として用い、微小電極法による電位測定を行った。その結果、電位プロファイルはバルクゲルを表す電位帯と電解質微粒子ゲルを表す電位帯が交互に来る、矩形波のようなプロファイルとなった。電位プロファイルから得られる構造体サイズは、電解質微粒子ゲルの任意の弦長を測定したときの平均サイズに一致した。さらに、3次元のカラーマッピングを行う事でP-DNゲル内の電解質微粒子ゲルの空間分布を明らかにすることにも成功した。以上より、微小電極法は μm スケールの不均質構造を空間的に測定可能であることが確認できた。

第5章では、改良した微小電極法の有用性を確認するために、P-DNゲルと異なり不定形、かつスケールも未知である不均質内部構造を持つ電解質ゲルの構造測定を試みた。モデル材料として電解質高分子鎖が相分離した構造を持つ相分離DNゲルを用い、微小電極法で電位測定及び濃度プロファイルへの変換を行った。その結果、濃厚相と希薄相に相分離した電解質高分子鎖の空間分布の観察に成功し、相分離の程度が強くなるほど濃厚相のポリマー濃度は高く、希薄相のポリマー濃度は小さくなるという相分離の傾向が観察された。これはTEMによる電解質高分子鎖の観察結果にも一致している。さらに、濃度プロファイルの濃厚相と希薄相間の濃度変化から、微小電極法は少なくとも $0.8\mu\text{m}$ (サブ μm スケール) の空間分解能を有していることが明らかとなった。

第6章では、改良した微小電極法を活かして、DNゲルの高強度性を論じる際に重要となる概念、すなわち"犠牲結合原理"に基づく破壊様式の推測を行う目的で、DNゲルを部分的に引き裂き、ダメージゾーンを含む内部構造の空間的評価を行った。具体的には、DNゲルを引き裂き、形成されたダメージゾーンの電位をクラック先端から等間隔で測定した。これにより、従来の光学的に観察されたDNゲルのダメージゾーンよりも、ダメージが広範囲かつ空間的に広がっていることを初めて明らかにした。また、その第一網目(高分子電解質鎖)のポリマー濃度分布を可視化することにも成功した。さらに、可視化したイメージから、ダメージの程度が異なる降伏領域と降伏前領域では、微小電極法の測定方向に異なる破壊挙動が観察された。(1) 降伏前領域：第一網目は局所的なネッキング現象を起こし、破断部分と非破断部分の分離を引き起こす。(2) 降伏領域：第一網目が全体的にネッキング現象を起こし、その後全体が破断する。これらの結果から、ダメージゾーンにおける2段階のエネルギー散逸がDNゲルの強靱化に寄与していることも明らかにした。

以上のように、微小電極法を改良し、電解質ゲルの不均質な内部構造を測定する方法を構築することに成功した。私は本研究成果により、電解質ハイドロゲルに凍結乾燥や染色などの前準備をする必要が無く、サブ μm スケールの不均質性を持つ電解質ハイドロゲルの内部構造やポリマー濃度を測定することが可能な、新しく強力なツールを提供できたと考えている。