



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_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（ソフトマター科学） 氏 名 西 村 拓 哉

審査担当者	主査	教 授	黒 川 孝 幸
	副査	教 授	龔 劍 萍
	副査	准教授	中 島 祐
	副査	准教授	菊 川 峰 志

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)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

電解質ハイドロゲルは高含水性や生体親和性などの特性に加え、高い膨潤率や電気伝導性などの様々な特性をもっている。これらの特性により、コンタクトレンズや電気化学セルなどとして幅広く利用されており、近年では工業・医療分野における新たな材料（ソフトマター材料）として注目を集めている。

こうした電解質ハイドロゲルの材料応用を考える上で、電解質ハイドロゲルの構造を知ることが必要不可欠である。電解質ハイドロゲルの内部構造には様々な不均質性が存在しており、これまでの構造測定法では顕微鏡観察や散乱法による測定が主流であった。しかし、その多くは電解質ハイドロゲルに事前処理が必要なことや、ハイドロゲルの表面構造の測定に特化しており、電解質ハイドロゲルの内部構造やポリマーの空間分布を in-situ に得ることは難しかった。

本論文で著者はこのような現況にある不均質性を伴う電解質ハイドロゲルの内部構造測定を、細胞電位測定法であった微小電極法を用いることで本課題を解決する新技術の構築を達成した。具体的に本論文で用いられる微小電極法は、希薄な塩溶液に浸漬した電解質ハイドロゲルに、マイクロマニピレータに接続した微小電極を一定速度で挿入することにより、電解質ハイドロゲルと参照溶液間のドナン電位を測定する手法であり、このドナン電位から電解質ポリマー濃度を推定することが可能な測定手法である。さらに微小電極法では電解質ハイドロゲルを希薄塩溶液に浸漬させるだけで凍結処理などの事前処理を必要としない in-situ に測定可能な手法である。

本論文は、①微小電極法の改良と不均質性を持つ電解質ハイドロゲルの内部構造をどの程度のスケールで測定可能であるかの検証、②改良した微小電極法を用いた未解明の電解質ハイドロゲルの内部構造解析と検証、の大きく2つの内容で構成されている。

本研究の前半部分では、まず微小電極周りの装置の置換と、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分解能の向上を行った。これは、先行研究で使用されていた微小電極法では、電解質ゲルの内部構造やポリマー密度分布の不均質性に由来する電位変化を知る上で、電氣的ノイズやアンプの性能などの問題などから微小電極法の分解能が十分ではなかったためである。結果的に、著者は参照溶液濃度に対して2%以上の濃度変化であれば、濃度変化を精緻に追従できるシステムを構築することに成功した。続いて、モデル材料として μm スケールの既知構造を持つ電解質微粒子ゲルを内包したゲルの電位を測定することにより、測定可能なスケールの調査を行った。結果として、本微小電極法は μm スケールの不均質内部構造を精確に測定することが可能であることが判明し、さらにその空間的不均質

構造をカラープロファイルに落とし込むことで、電解質ポリマーの空間分布を可視化することにも成功している。

本研究の後半部分で著者は、内部に電解質ポリマーが相分離した電解質ハイドロゲルの内部構造測定や、ダブルネットワークゲル (DN ゲル) のダメージゾーンにおける電解質ポリマーの空間分布の測定を行うことで、微小電極法の有用性を確認した。

電解質ポリマーが相分離した電解質ハイドロゲルの内部構造測定では、電解質ポリマーの相分離構造を明確にすることに成功し、その空間的な内部構造の観察にも成功した。特筆すべき点として、相分離構造で一般的に観察される電解質ポリマーの濃厚相と希薄相の電解質ポリマー濃度 (電解質密度分布) の定量測定に成功しており、これは相分離を伴う電解質ハイドロゲルの局所における力学物性を考える上で非常に重要な新知見となっている。さらに、この濃度変化の追従性からサブ μm スケールの内部不均質構造を空間的に反映できることが分かり、従来の顕微鏡法や散乱法とは一線を画する測定装置であることが判明した。

さらに、我々の研究室の重要課題である DN ゲルの強靱化原理にも、著者は新たな知見をもたらしている。DN ゲルは硬く脆い電解質ポリマーネットワークと柔軟で伸張性のある非電解質ポリマーネットワークの相互進入網目構造により構成されるハイドロゲルであり、DN ゲルが破壊される際には優先的に電解質ポリマーネットワークが破断されることにより、強靱化を達成している。この原理が顕著にみられる領域はダメージゾーンと呼ばれ、DN ゲルを引き裂いたクラック周辺に見られる特異的な構造である。しかし、ダメージゾーンの構造を空間的に測定できた例はこれまでになく、どのような構造を持っているかの検証が力学物性の謎をひも解く上で重要な課題であった。著者はこのダメージゾーンに対して走査的に微小電極法を用いることで、電解質ポリマーネットワークの内部構造を空間的に測定した。この結果から、著者はダメージゾーンにおける電解質ポリマーネットワークは空間的に破壊されている上に、クラックからの距離に応じてその内部構造が異なっていることを発見した。さらに、これまではクラック周辺で見られていたマクロ (mm スケール) なネッキング現象に対して、クラック領域より離れたところからローカル (μm スケール) なネッキング現象を引き起こしていることを観測することに成功した。これは、いままで理論的には想定されていたことではあったが、実際に観察できた初めての例であり、DN ゲルの強靱化メカニズムの解明に大きな進展を与えている。

以上を要するに、著者は改良した微小電極法を用いることで、不均質な内部構造を持つ電解質ハイドロゲルの内部構造解析を空間的かつ in-situ に測定する手法の構築に成功しており、この測定手法を不均質電解質ハイドロゲルに応用することで、新たな内部構造の発見や力学物性の解明に成功した。転じてこの発見は、他の様々な不均質性を伴う電解質ハイドロゲルの構造解析に役立つものと期待される。これらは、電解質ハイドロゲルの内部解析分野における画期的な新発見であり、著者はこの研究分野の発展を加速させたこと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 (ソフトマター科学) の学位を授与される資格あるものと認める。