



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Toughening Hydrogels through Sacrificial Bonds Formation via Multiple Equilibrium Reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	樫村, 尚宏
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第16110号
Issue Date	2024-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/93684
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Naohiro_Kashimura_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 檜村 尚宏

審査担当者	主査	教 授 龔 劍萍
	副査	教 授 居城 邦治
	副査	准教授 中島 祐
	副査	准教授 野々山 貴行
	副査	准教授 印出井 努
	副査	准教授 Li Xiang

学 位 論 文 題 名

Study on Toughening Hydrogels through Sacrificial Bonds Formation via
Multiple Equilibrium Reactions

(多重平衡反応を利用した犠牲結合形成によるハイドロゲルの強靱化に関する研究)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

高分子ハイドロゲルは三次元に広がった網目構造に多量の水分子を含んだ材料であり、生体組織に近い材料として生体材料としての応用が期待されている。高分子ハイドロゲルを応用するうえで致命的な欠点とされてきたのがその力学特性の脆弱さであった。この 25 年間における数々の研究によりこの致命的欠点を改善した数々の高強度・高靱性を有する高分子ハイドロゲルが報告されている。高分子ハイドロゲルの強靱化戦略は大きく二つに分けられる。一つは高分子ハイドロゲルの脆弱性の起源とされる不均一性を排除すること。もう一つは犠牲結合というエネルギー散逸機構を高分子ハイドロゲルに導入することである。本稿では新規犠牲結合性強靱ゲルの創製と、高分子ハイドロゲルの微小構造とその力学特性の対応について論ずる。

犠牲結合とは材料が変形する際に材料全体の破壊に先立って破壊される結合・構造のことを指し、骨や貝殻などの生体組織の強靱化機構において最初に提唱された概念である。この概念をいち早く高分子ハイドロゲルに取り入れたものがダブルネットワークゲル (DN ゲル) である。DN ゲルはその名の通り、二つの網目からなる相互侵入網目構造を有する高分子ハイドロゲルであり、一つの網目は壊れやすく、一つの網目は柔軟でよく伸びるという対照的な性質を持っている。一般にその作製手順から壊れやすい網目を第一網目、柔軟でよく伸びる網目を第二網目と呼ぶ。DN ゲルにおける犠牲結合は壊れやすい第一網目が、DN ゲル変形時に優先的に破壊されエネルギーを散逸することにより靱性が向上するというものである。この DN ゲルに端を発し、疎水性相互作用やイオン結合など様々なものを犠牲結合とした高分子ハイドロゲルが開発されてきた。

骨はハイドロキシアパタイト (HAp) とコラーゲンおよび複数種のたんぱく質からなる強靱な有機無機複合材料であり、その強靱性の一つの起源は犠牲結合であると考えられている。骨における犠牲結合はオステオポンチンやオステオカルシンといった酸性高分子と HAp に由来するカルシウムイオンとのカルシウム媒介イオン結合によるとされている。このカルシウム媒介イオン結合は生体内で代謝により自己調整的に形成されるもので、合成材料でみられる犠牲結合とは一線を画している。本研究ではこの自己調整的に形成されるカルシウム媒介イオン結合を合成ゲルの中で再現しゲルの強靱化を行い材料の新たな強靱化戦略を示すことを目指す。カルシウム媒介イオン結合のカルシウム源としては骨と同様に HAp を用い、酸性高分子としてはカルボキシ基を側鎖に有する合成高分子ポリアクリル酸 (PAAc) を用いた。この二つを混合した PAAc/HAp ゲルを作製

することで、骨のカルシウム媒介イオン結合の自己調整による形成を再現した。作製した PAAc/HAp ゲルを水に浸漬させるとカルシウム媒介イオン結合の形成が確認され、巨視的にはゲルが収縮した。このゲルに対し引張試験を行うと約 2MPa と強靱な力学特性を持つことが確認された。PAAc/HAp ゲルを様々な組成で作製しても同様の自発的なカルシウム媒介イオン結合の形成と強靱化が確認された。これらから骨の自己制御機能を有する犠牲結合を再現した人工材料の創製に成功したと考えられる。この結果は、実際の骨では難しいカルシウム媒介イオン結合とその力学物性との関係を明らかにすることに寄与すると考えられ、骨の強靱化機構の解明に役立つ。

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。