

学 位 論 文 題 名

Creation of High Strength Hydrogels with Low Surface Friction

(低摩擦表面を有する高強度ゲルの創製)

学位論文内容の要旨

【緒言と目的】

現在我々の身の回りには、プラスチックやゴムに代表されるように、便利な生活を営む上で欠かすことができない数多くの高分子物質が存在する。中でも多量の溶媒を含みながら形状を維持できる高分子ゲルは、紙おむつの吸水剤や食品添加物、靴底の衝撃吸収剤のような日用品に利用されるだけでなく、生体に近い物性 (Soft & Wet、開放系、形態保持性) を有する事から、医療や生物科学の分野においても様々な可能性を秘めた物質として注目されている。また高分子ゲルは低摩擦特性や物質透過性、外的刺激に対する能動的な生物様運動特性など、固体や液体が単独では持ち得ない興味深い性質を数多く持つ、極めてユニークな物質として知られている。しかしこれらの特性を生かし、ゲルを素材として用いようとした場合、ポリビニルアルコール (PVA) ゲルのような一部のゲルを除き、そのほとんどが脆く、実用性に乏しい事がわかる。本研究は、従来のゲルに重合過程で特殊な構造を持たせることにより、これまでにない高い機械的強度と低摩擦特性を有するハイドロゲルを作成することと、さらにこれらのネットワーク形成のメカニズムを解明することを目的とする。

この研究によって、ゲルの高強度化の原理を理解できるようになれば、機械的強度の低さから今まで不可能であった実験や測定が可能となり、これまで知られていなかったゲルの様々な性質について深く追求できるようになると思われる。またこのような基礎研究的な意味だけでなく、ゲルの持つ物質透過性を生かした人工血管や低摩擦表面を有する高強度ゲルの人工関節軟骨への応用などといった実用レベルでの高機能性バイオマテリアルの開発が可能となり、高分子ゲルの利用価値が飛躍的に高まることが期待される。このように本テーマは高分子ゲルの科学を探究する上で非常に意味深く、また有用な研究であると考えている。

【概念】

まず初めに物質の高強度化にはどのような方法があるだろうか。一つにはダイヤモンド・貝殻等に見られるような無機物質の高次結晶や、木材や生体における筋肉・靱帯に見られるような高い配向性のように、材料に構造規則性を持たせることが有効と思われる。また生体軟骨中のコラーゲンネットワークとプロテオグリカン関係に見られるような、鉄筋コンクリート様のハイブリッド化も有効な手段の一つと考えられる。前者については、液晶性高分子やある種のポリマーに応力を与えるなどしたのち、ゲル化させる事によって構造規則性を持たせることは可能であるが、このような性質を持った高分子はごく一部に限られる。そこで本研究では、一般的なゲルを高強度・高弾性化する方法として、後者のハイブリット化を基本概念とすることを考えた。つまり 1st ネットワークとなるゲルを重合し、得られたゲルをさらに別のモノマー水溶液 (架橋剤・開始剤を含む) に浸漬したあと 2 度目の重合をおこ

なう事により、一つのゲル中に二重のネットワークを有するダブルネットワークゲル（以下 DN ゲル）を作成するというものである。また重合過程で表面エネルギーの高い Poly Styrene 基盤を用いることで、くし型高分子表面を有する高強度 DN ゲルを得、その表面摩擦特性の評価をおこない、人工関節軟骨への応用の可能性について考察した。

【結果と考察】

通常、ラジカル重合によって得られたハイドロゲルは機械的強度が非常に小さく脆い。ところがゲルに前述の方法でダブルネットワーク（DN）構造を導入すると、圧縮や切断に対して極めて高い強度を示すようになり、単一網目ゲル（以下 SN ゲル）の数倍～数十倍にまで強度が増加することを見出した。例えば poly 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid (PAMPS) ゲルおよび poly Acrylamide (PAAm) ゲルは、いずれも圧縮破断強度が 0.4～0.8MPa（約 4～8kg/cm²）であったのに対し、これらの組み合わせにより得られた PAMPS-PAAm DN ゲルは 90%以上の水を保持しているにも関わらず、数十倍の 17MPa（約 173kg/cm²）を示した。これは日常的にヒトの膝関節軟骨にかかる圧力（3～18MPa）に十分耐える値である。また初期弾性率を比較すると、PAAm の SN ゲルは 5×10^{-2} MPa という非常に小さい値であるのに対し、DN ゲルは PAMPS SN ゲルとほぼ同じ 0.3MPa を示した（ヒト膝軟骨でおよそ 1MPa）。このことから PAMPS-PAAm DN ゲルは高い含水率と弾性を保持しつつ、強度が飛躍的に増加した事がわかる。

次にハイドロゲルに DN 構造を導入した事による高強度化の要因について考察した。まず PAAm、PAMPS の各 SN ゲルに関して圧縮試験をおこなったところ、PAAm ゲルは初期弾性率が非常に低いが（ 5×10^{-2} MPa）破断歪みは大きく（85%）、粘性的な性質を持ったゲルであり、一方の PAMPS ゲルは初期弾性率が比較的高いものの（0.3MPa）、破断歪みは小さく（42%）脆いゲルである。これらを組み合わせた PAMPS-PAAm DN ゲルは、微小変形時における応力-歪み曲線の様子が SN の PAMPS ゲルとほぼ一致しており、このことから始めに荷重を受ける事となる DN ゲルの基本的な構造は PAMPS のネットワークが担っているものと考えられる。一方大変形時において、DN ゲルは PAMPS ゲルの高い弾性を保持しつつ、破断歪みは PAAm ゲルを越える 92%の歪まで耐えたことから、粘性的な PAAm のネットワークが破断エネルギーの伝播を防止し、最終的にゲルがマクロな破壊に及ぶのを防ぐ役割を果たしているものと考えられる。これについて PAMPS SN ゲルは破断時粉々に壊れるのに対して、DN ゲルは亀裂が数箇所入るのみであり、この時 2 番目のネットワークである PAAm の架橋度やポリマー濃度を増加させる事で運動性を束縛すると、PAMPS ゲル同様粉々に壊れるようになった。この事実から、DN ゲルが高強度を示す為にはある程度の運動性を持った柔軟なネットワークが必要であることが明らかになった。そして DN ゲルに 80%の圧縮歪みを繰り返し与えるサイクル試験をおこなったところ、圧縮 2 度目以降の応力歪み曲線において、初期弾性率に著しい減少が見られたにも関わらず、最大応力には変化は見られないという結果が得られた。以上の結果から、PAMPS-PAAm DN ゲルは、粘性的な PAAm ネットワークが破壊のエネルギーの伝播を抑制し、効率よく分散させる働きを担うため、弾性的で脆く壊れ易い PAMPS ネットワークは一部が断片的に破断されるに留まり、結果的に大変形を与えられても、マクロなゲルの破壊が起こりにくくなったのではないかと考えられる。

このほか本研究により、DN ゲルの応用研究として、PAMPS-PAAm DN ゲルの耐磨耗性を Pin-Flat 試験法により評価したところ（圧力：0.1MPa、行程 25mm・1 往復/sec の往復運動を 100 万回）、比摩耗深度が 30 μ m という優れた耐性摩耗を示し、また表面をグラフト化した DN ゲルの表面摩擦を測定した結果、生体関節軟骨に匹敵する $\mu = 3 \times 10^{-2}$ の摩擦係数を示した。これにより高強度 DN ゲルの人工関節軟骨への応用が期待された。海洋汚染の原

因の一つである船底塗料や漁網の防汚剤のような有害な薬品を用いる事なく、ゲルの表面性のみで海洋汚損生物（コンブ・ワカメなど）の付着を防止するゲルを見出し、このゲルに DN 構造を導入する事によって海洋生物付着防止能を有する低摩擦高強度ゲルの創製に成功した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長 田 義 仁
副 査 教 授 中 田 允 夫
副 査 教 授 西 村 紳一郎
副 査 助 教 授 龔 劍 萍

学 位 論 文 題 名

Creation of High Strength Hydrogels with Low Surface Friction

(低摩擦表面を有する高強度ゲルの創製)

【緒言と目的】

現在我々の身の回りには、プラスチックやゴムに代表されるように、便利な生活を営む上で欠かすことができない数多くの高分子物質が存在する。中でも多量の溶媒を含みながら形状を維持できる高分子ゲルは、紙おむつの吸水剤や食品添加物、靴底の衝撃吸収剤のような日用品に利用されるだけでなく、生体に近い物性（Soft & Wet、開放系、形態保持性）を有する事から、医療や生物科学の分野においても様々な可能性を秘めた物質として注目されている。また高分子ゲルは低摩擦特性や物質透過性、外的刺激に対する能動的な生物様運動特性など、固体や液体が単独では持ち得ない興味深い性質を数多く持つ、極めてユニークな物質として知られている。しかしこれらの特性を生かし、ゲルを素材として用いようとした場合、ポリビニルアルコール（PVA）ゲルのような一部のゲルを除き、そのほとんどが脆く、実用性に乏しい事がわかる。本研究は、従来のゲルに重合過程で特殊な構造を持たせることにより、これまでにない高い機械的強度と低摩擦特性を有するハイドロゲルを作成することと、さらにこれらのネットワーク形成のメカニズムを解明することを目的とする。

この研究によって、ゲルの高強度化の原理を理解できるようになれば、機械的強度の低さから今まで不可能であった実験や測定が可能となり、これまで知られていなかったゲルの様々な性質について深く追求できるようになると思われる。またこのような基礎研究的な意味だけでなく、ゲルの持つ物質透過性を生かした人工血管や低摩擦表面を有する高強度ゲルの人工関節軟骨への応用などといった実用レベルでの高機能性バイオマテリアルの開発が可能となり、高分子ゲルの利用価値が飛躍的に高まることが期待される。このように本テーマは高分子ゲルの科学を探究する上で非常に意味深く、また有用な研究であると考えられる。

【概念】

まず初めに物質の高強度化にはどのような方法があるだろうか。一つにはダイヤモンド・貝殻等に見られるような無機物質の高次結晶や、木材や生体における筋肉・靱帯に見られるような高い配向性のように、材料に構造規則性を持たせることが有効と思われる。また生体軟骨中のコラーゲンネットワークとプロテオグリカンの関係に見られるような、鉄筋コンクリート様のハイブリッド化も有効な手段の一つと考えられる。前者については、液晶性高分子やある種のポリマーに応力を与えるなどしたのち、ゲル化させる事によって構造規則性を

持たせることは可能であるが、このような性質を持った高分子はごく一部に限られる。そこで本研究では、一般的なゲルを高強度・高弾性化する方法として、後者のハイブリット化を基本概念として取り入れることを考えた。つまり 1st ネットワークとなるゲルを重合し、得られたゲルを 2nd ネットワークとなるモノマーの溶液（架橋剤・開始剤を含む）に浸漬したあと 2 度目の重合をおこない、一つのゲル中に二重のネットワークを有するダブルネットワークゲル（以下 DN ゲル）を作成するというものである。またゲルの低摩擦表面形成には、重合過程において、表面エネルギーの高い基盤を用いることで、グラフト状の表面を持ったゲルが得られる、テンプレート効果を利用した。

【結果と考察】

通常、ラジカル重合によって得られたハイドロゲルは機械的強度が非常に小さく、圧縮強度は $\sim 0.5\text{MPa}$ 程度しかない。ところがゲルに前述の方法でダブルネットワーク（DN）構造を導入すると、圧縮や切断に対して極めて高い強度を示すようになり、単一網目ゲル（以下 SN ゲル）の数倍 ~ 100 倍程度まで強度が増加することが明らかになった。例えば poly 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid（PAMPS）ゲルおよび poly Acrylamide（PAAm）ゲルは、いずれも圧縮破断強度が $0.3\sim 0.4\text{MPa}$ （約 $3\sim 4\text{kgf/cm}^2$ ）であったのに対し、これらの組み合わせにより得られた PAMPS-PAAm DN ゲルは 90%近い水を保持しているにもかかわらず、およそ 30 倍の 10MPa （約 102kgf/cm^2 ）を示した。これは日常的にヒトの膝関節軟骨にかかる圧力に十分耐える値である。また初期弾性率を比較すると、PAAm の SN ゲルは $3\times 10^3\text{MPa}$ という非常に小さい値であるのに対し、DN ゲルは PAMPS SN ゲルとほぼ同じ 0.6MPa を示した（ヒト膝軟骨でおよそ 1MPa ）。このことから PAMPS-PAAm DN ゲルは高い含水率と高弾性を保持しつつ、強度が飛躍的に増加している事がわかる。

次にハイドロゲルに DN 構造を導入した事による高強度化の要因について考察した。まず PAAm、PAMPS の各 SN ゲルに関して圧縮試験をおこなったところ、PAAm ゲルは初期弾性率が非常に低い（約 3000Pa ）破断歪みは大きく（98%）、粘性的な性質を持ったゲルであり、PAMPS ゲルは初期弾性率が比較的高いものの（ 0.6MPa ）、破断歪みは小さく（40%）脆い。一方、これらを組み合わせた PAMPS-PAAm DN ゲルは、微小変形時における応力-歪み曲線の様子が SN の PAMPS ゲルとほぼ一致しており、このことから DN ゲルの基本的な構造は PAMPS のネットワークが保持しているものと思われる。しかし前述の通り、PAMPS の SN ゲルは破断歪みが 40%と小さいのに対して、DN ゲルは 85%の歪みまで耐えた。つまり大変形時はしなやかに変形できる PAAm ネットワークの性質が付与されたことにより、機械的強度が増したと考えられる。さらに PAMPS SN ゲルは破断時において粉々に壊れるのに対し、DN ゲルは亀裂が数箇所入るのみであり、破壊のエネルギーの伝わり方に大きな違いが見られた。これについて、DN ゲルに 80%の圧縮歪みを繰り返し与えるサイクル試験をおこなったところ、圧縮 2 度目以降の応力歪み曲線において、初期弾性率に著しい減少が見られた（最大応力には殆ど変化は見られない）。この結果から、大変形を与える事により、PAMPS ネットワークの一部は断片的に破断するが、粘性的な PAAm ネットワークによって破壊のエネルギーの伝播が抑制される為に、全体的なゲルの破壊が起こりにくくなったのではないかと考えられる。

このほか本研究により、DN ゲルの高強度特性において、1st ネットワークと 2nd ネットワークに用いるモノマー組成比には、組み合わせによりそれぞれ適した値があること、また 2nd ネットワークの架橋度はなるべく小さい方がより高強度になることなどが明らかにされた。さらに応用研究として、PAMPS-PAAm DN ゲルの耐摩耗性を Pin-Flat 試験法により評価したところ（圧力： 0.1MPa 、行程 25mm ・1 往復/sec の往復運動を 100 万回）、比摩耗深度が $30\mu\text{m}$ という優れた耐性摩耗を示し、高強度 DN ゲルの人工関節軟骨への応用が期待された。また海洋汚染の原因の一つである船底塗料や漁網の防汚剤のような有害な薬品を用いる事なく、ゲルの表面性のみで海洋汚損生物（コンブ・ワカメなど）の付着を防止するゲルを見出し、このゲルに DN 構造を導入する事によって海洋生物付着防止能を有する低摩擦

高強度ゲルの創製に成功した。

これを要するに、著者は、DN 化という新しい手法により、低摩擦表面を有する高強度ゲルを創製することで、これまで知られていなかったゲルの基礎的性質の検討を可能とするとともに、高機能性バイオマテリアル開発への新しい知見を得たものであり、高分子科学および生体医用工学に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（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。