

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成27年度研究進捗評価用〕

平成24年度採択分
平成27年4月1日現在

「犠牲結合原理」の普遍性の証明と多様な犠牲結合による高靱性・高機能ゲルの創製
Proof of the Universality of the Sacrificial Bond Principle for Toughening of Hydrogels and Creation of Tough Functional Hydrogels with Varieties of Sacrificial Bonds

課題番号：24225006

グン チェンピン
龔 劍萍 (GONG JIAN PING)

北海道大学・大学院先端生命科学研究院・教授



研究の概要

柔軟材料内部に脆い結合を導入することで材料を強靱化出来る、という犠牲結合原理に基づき、イオン結合、疎水結合を脆い結合として用いた新規な高靱性ゲルを開発した。どちらのゲルも高い力学物性を示したことから、犠牲結合原理の普遍性が証明された。また、これらのゲルは導入した結合の特徴を反映した自己修復性、構造色、低次元拡散などの優れた機能も示した。

研究分野：理工系（化学）

キーワード：高分子、ゲル、高靱性、バイオマテリアル

1. 研究開始当初の背景

ソフト&ウェット物質であるゲルは、生体親和性、超低摩擦性などを示す大変魅力的な材料であるが、一般的なゲルは脆くて壊れやすく、応用先は極めて限られていた。本問題に対し、研究代表者らは工業用ゴム並みの強度を持つダブルネットワーク（DN）ゲルを開発した。DNゲルは、硬くて脆い電解質網目と柔らかくて伸びる中性網目の2重網目構造を有するゲルである。

DNゲルは、以下に示す極めて独特な高強度化メカニズムを示す。亀裂が生じたDNゲルに力を掛けると、亀裂進展に先立ち、その周辺に存在する脆い電解質網目が広範囲にわたって先に壊れる（降伏する）ため、亀裂先端への応力集中が抑えられる。この仕組みによって、亀裂が生じてもその伝播が起こらず、ゲル全体が壊れずに強靱になる。この時、電解質網目の脆さは、ゲル全体を破壊しないための「犠牲結合」と呼ぶことが出来る。

我々はこのようなDNゲルの研究を一般化し、柔軟な材料に脆い結合を意図的に導入することにより、材料全体が強靱になるという「犠牲結合原理」を提唱している。このとき、ゲル中の脆い結合は必ずしも電解質網目のような共有結合である必要はなく、多種多様な結合が利用可能であるはずであるが、実証は行われていなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究課題では、共有結合、イオン結合、疎水結合などの様々な「犠牲結合」をゲルに導入し、多様な犠牲結合がゲルの靱性を大きく増大させることを実証する。また、本原理を様々な機能性高分子に適用することで高機能・高靱性ゲルを創製し、先端医療などへの応用展開を図る。

3. 研究の方法

(1) イオン結合ゲル¹⁾

アニオン・カチオン両モノマーを電荷比1:1で混合して共重合させることでポリイオンコンプレックスを形成させ、様々な強度のイオン結合を内部に有するPolyampholyte (PA)ゲルを合成した。引張試験、引裂試験、サイクル引張試験、動的粘弾性などから、本ゲルが有するイオン結合の犠牲結合としての効果を検証した。また、イオン結合の可逆性に由来する自己修復能も検討した。

(2) 疎水結合ゲル^{2,3)}

柔軟なポリアクリルアミドゲル内部に配向させた脂質2重膜のラメラ構造を導入し、PDGI/PAAmゲルを合成した。引張試験、引裂試験により、配向した二分子膜の犠牲結合としての機能を証明する他、ゲルの構造と異方的な物性（膨潤・収縮、物質拡散、力学応答など）との関連についても検討した。

4. これまでの成果

(1) イオン結合ゲル

PA ゲルは DN ゲルと同様、ある種の工業用ゴム並みの高い引張破断応力 (~ 4 MPa) および引裂エネルギー ($\sim 4,000$ J/m²) を示した。本ゲルを塩溶液に浸漬させると電荷の遮蔽により物性が低下したことから、本ゲル内にイオン結合が存在していること、およびイオン結合が犠牲結合としてゲルを強靱化していることが明らかとなった。動的粘弾性測定より、本ゲル内部には大きく分けて強と弱の2種類のイオン結合が存在し、前者が半永久架橋点、後者が犠牲結合として振る舞うことが示唆された。

本ゲルの特筆すべき性質として、ゲルを切断後に断面を室温で接合させておくと、断面が自発的に接着するという自己修復能を示した。最適条件下では、その修復率は99%にも及んだ。可逆的なイオン結合の切断と再形成が起こったためだと考えられる。このような高強度ゲルにおいて自己修復能が見られたのは初めてであり、PA ゲルは「何度でも使える材料」として利用出来る。

また、本ゲル上での細胞培養結果より、本ゲルは生体適合性が非常に高いことも明らかとなり、医療応用の可能性が示された。

(2) 疎水結合ゲル

PDGI/PAAm ゲルも、疎水結合が犠牲結合として働くことにより優れた強度と靱性を示した。特に引裂エネルギーはおよそ 8,000 J/m² と著しく高く、亀裂進行時には亀裂先端の鈍化が見られた。本ゲルは同時に、規則的なラメラ構造を反映した、変形に応答する鮮やかな構造色、1次元膨潤、弾性率異方性、2次元拡散などの機能を示した。

こうした物性に対するラメラ層の形状の効果を検証するため、ゲル側鎖の一部を加水分解することでゲルを膨潤させ、ラメラ構造を寸断した。このようなゲルでは粘性の低下が見られ、変形に対する発色応答速度が劇的に向上することが分かった。高感度応力センサーなどとしての応用が期待される。一方、本操作を経てもゲルの高い靱性は保たれていた。ラメラ構造は寸断されてもなお犠牲結合として働くことを示唆する結果である。

以上のように、多様な犠牲結合がゲルを強靱化出来ること、すなわち「犠牲結合原理の

普遍性」を証明した。また高靱性に加え、各種犠牲結合の性質を反映した高機能を併せ持つ、真に材料として利用可能なゲルの開発に成功した。

5. 今後の計画

他の犠牲結合として、最もありふれた可逆的結合である水素結合の導入によるゲルの強靱化について検討する。

PA ゲルについては、イオン性官能基の種類や配列がイオン結合強度やゲル物性に与える影響を探り、イオン結合の最適化を目指す。例えば、イオンサイズの調節、アニオン-カチオン共重合のランダム性の調節などを予定している。また本ゲルは生体適合性に加え、生体との優れた接着性が示唆されており、各種医療応用を検討する。

PDGI/PAAm ゲルについては、ゲル-脂質膜間の相互作用がゲルの物性に与える影響を解明し、より高い靱性を与える化学種や組成を探索する。また低次元拡散を活かし、薬物徐放システムへの応用を検討する。

スペースの都合で割愛したが、DN ゲル内部で剛直性合成高分子を自在に配向させることにも成功している⁴⁾。本研究を更に発展させ、DN ゲルに添加した剛直なコラーゲンの配向を制御し、軟骨様の構造と機能（高潤滑性など）を有する DN ゲルの創製を目指す。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)

1) TL Sun, T Kurokawa, S Kuroda, AB Ihsan, T Akasaki, K Sato, MA Haque, T Nakajima, **JP Gong**, *Nature Materials*, 12, 932-937 (2013).

2) Y Yue, MA Haque, T Kurokawa, T Nakajima, **JP Gong**, *Advanced Materials*, 25, 3106-3110 (2013).

3) Y Yue, T Kurokawa, MA Haque, T Nakajima, T Nonoyama, X Li, I Kajiwara, **JP Gong**, *Nature Communications*, 5, 4659 (2014).

4) R Takahashi, ZL Wu, M Arifuzzaman, T Nonoyama, T Nakajima, T Kurokawa, **JP Gong**, *Nature Communications*, 5, 4490 (2014).

5) **JP Gong**, *Science*, 344, 161-162 (2014).

6) **JP Gong**, The DSM Materials Sciences Award 2014

他、査読付き原著論文 32 件、総説・解説 9 件、著書 6 件、特許 3 件。

ホームページ等

<http://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/>