

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：21401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21923

研究課題名（和文）配向性の自由制御による新奇な高強度ゲルの創製および生物分野への応用探索

研究課題名（英文）Creation of Novel High-Strength Gels by Free Control of Orientation and Their Applications in Biological Fields

研究代表者

きゅう 建輝（Jianhui, Qiu）

秋田県立大学・システム科学技術学部・教授

研究者番号：40244511

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では延伸加工により異方性ハイドロゲルを創製し、その性能を評価した。力学特性の結果から引張強度の差は形状固定温度増大に伴い、増加した。値は75°Cで最大値をとり、105°C以降で大きく低下していることがわかった。また内部構造の結果からゲルは形状固定温度増大に伴い細孔が収縮しており、延伸方向と垂直の方向では細孔が延伸により変形している様子が確認できた。得られた結果から本実験において最も異方性を付与できる温度は75°Cであるとわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでのゲルは、基本的に等方性網目構造が形成され、異方性を持たせることができない。本研究で作製された新奇なゲルは、ゲルの設計方針や作製プロセスが画期的に転換でき、ゲルの内部構造を自由に制御できる機能性ゲルの創製が可能になり、生体材料やバイオセンサの学術分野の発展が期待でき、異方性を活かした新たな学術分野の創出や配向性、力学特性および機能性の組合せにより、様々な特性を賦与させることができ、これまでのソフトマターの学術研究分野に画期的な変革をもたらすことが予想される。

研究成果の概要（英文）：In this study, anisotropic hydrogels were fabricated by drawing, and their performance was evaluated. The results of mechanical properties showed that the difference in tensile strength increased as the shape-fixing temperature increased. The maximum value of tensile strength was obtained at 75°C, and it was found to decrease significantly after 105°C. The results of morphologies showed that the hydrogels were formed at a higher temperature than the shape-fixed hydrogels. The results of the internal structure showed that the pores of the gel contracted as the shape-fixing temperature increased and that the pores were deformed by stretching in the direction perpendicular to the stretching direction. The obtained results indicate that 75°C is the temperature at which the most anisotropic properties can be obtained in this experiment.

研究分野：複合材料工学

キーワード：ハイドロゲル

1. 研究開始当初の背景

ハイドロゲルは、優れた生体適合性と刺激応答特性を有するソフトマターであり、近年、バイオマテリアルとして生物学、組織工学およびソフトロボットなどの分野への応用が注目されている。しかしながら、これまでのハイドロゲルは機械的強度、特に靱性、耐疲労性、迅速な応答特性などが比較的低い。さらに基本的に異方性を持たせることができないため、生体組織の構造と異なっており、生体材料への実用化の障害となっている。

簡便に異方性を持たせる方法として延伸加工がある。延伸は試料を一方向に配向させられるため、有効な方法であるが、ゲルは非常に大きな弾性回復により配向状態を維持できない。よって延伸による配向をゲルに記憶させる方法が求められている。

2. 研究の目的

本研究では三次元網目構造を有する高強度のゲルを作製し、さらに加熱乾燥により水素再結合を起こさせ、配向度を自由に制御できる網目構造の疑似生体組織のバイオマテリアルを開発する。これにより、異方性を活かした様々な内部構造と力学特性を有するハイドロゲルの最適な創製条件を明らかにするとともに、バイオセンサ、生物学、組織工学などの新たな学術分野を開拓するために重要な材料創出理論を提供する。

3. 研究の方法

本研究では、図1に示すように、可視光照射によりゲルを作製してから（反応時間が数分間程度）、引張延伸などの方法でゲルの網目構造を配向させたまま、加熱乾燥によりセルロース間の架橋反応（水素再結合）を起こさせることによって、配向性を有する網目構造を固定させた。次に、この乾燥ゲルを再び吸水させ、乾燥前の配向構造を有するゲルに回復させることで、様々な配向組織を有する新型ハイドロゲルを作製した。

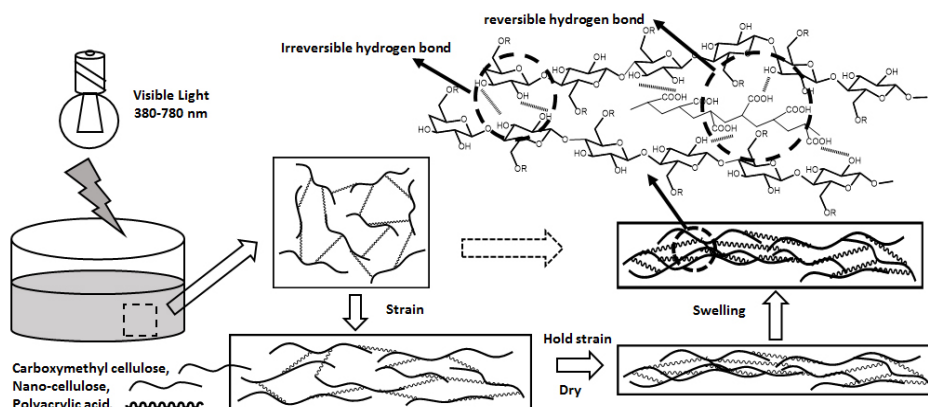


図1 異方性ゲル創製のプロセスおよびその化学反応メカニズム

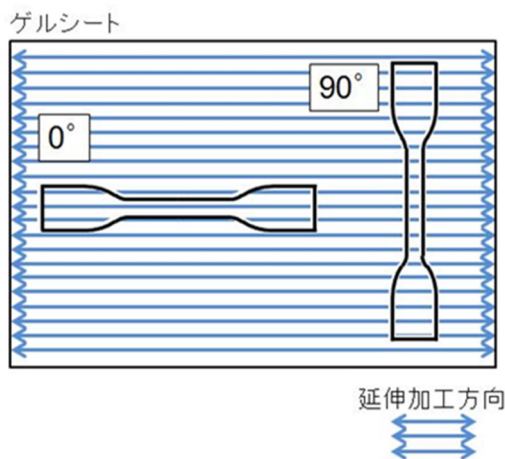


図2 引張試験片の打ち抜き方向

アクリル酸 (AA), カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC), 硝酸二アンモニウムセリウム (CAN) を使用し, CAN を 0.08g, AA を 7.2g, 蒸留水を 20mL の順にビーカーに注いだ後, CMC 0.8g を混入して 60 分攪拌した. その後, チャック付き袋に入れ, 透明なプラスチック板で挟み込んで固定し, 可視光を 45 分間照射してゲル化させてシート材にした.

作製したシート材を各延伸付加率 (0%, 100%, 200%) で延伸固定し, 各形状固定温度 (60° C, 75° C, 90° C, 105° C, 120° C) で 24 時間乾燥後, 24 時間膨潤させた.

次に, 引張試験を万能材料試験機 (INSTRON®, Series3360) により行った. 試験片はシート材から JIS K6251 基準の 6 号ダンベル型 (長さ 75mm, 標準長さ 25mm, 幅 4mm) に打ち抜いて作製した. 打ち抜きは延伸方向に対して水平方向 (0°) と垂直方向 (90°) に行った. 引張速度は 500mm/min とした. 図 2 に引張試験片の打ち抜き方向について示す.

次に, 作製した異方性ゲルから短冊状に切り出した試験片を凍結乾燥機 (DC401, ヤマト化学 (株)) を使い, 凍結乾燥した. その後, 試験片断面を電界放出型走査電子顕微鏡 (SEM) ((株) 日立ハイテクノロジーズ, S-4300) により観察することで内部構造を評価した.

4. 研究成果

図 3~5 に引張強度の形状固定温度依存性を示す. 図 3 は延伸付加率 0% の時の引張強度, 図 4 は延伸付加率 100% の時の引張強度, 図 5 は延伸付加率 200% のときの引張強度を示している. まず, 温度の影響について考える. 図 3 の延伸付加率 0% より, 応力が 105° C 以降急激に低下していることがわかる. これは, 105° C 以降で温度が高すぎるにより, ゲルの構造が破壊されてしまうことを示唆する. 次に各形状固定温度における, 延伸付加率の違いによる引張強度の変化について考える. 延伸を加えるとゲルが配向することにより引張強度が延伸方向では増大, 延伸方向に対して垂直な方向では低下することにより, 方向による引張強度の差が拡大する. 本研究ではこの引張強度の差によって異方性が付与できているとしている. 図 3 より延伸付加率 0% ではどの形状固定温度でも方向による引張強度の差はみられない. このことから延伸を付加する前は異方性をもたないことがわかる. 次に図 4, 図 5 より, ほとんどの形状固定温度において方向によって引張強度に差がみられ, 延伸付加率の増大に伴い差が拡大している. これにより全体として異方性の発現がみられる. しかし 60° C では延伸付加率 100% と 200% でほとんど引張強度の差が見られない. これは形状固定温度 60° C では十分に形状固定できていないためと考えられる. 75° C と 90° C では延伸付加に伴い方向による引張強度の差が拡大していく様子が見てとれる. また Table 1 より引張強度の差は 90° C よりも 75° C のほうが高いことがわかる. しかし 90° C をこえると引張強度の差が小さくなっていくことがわかる. また, 延伸付加率 100% のとき形状固定温度 105° C と 120° C が他の形状固定温度に比べて方向による差が極端に小さい. 120° C においては延伸付加率 200% でも差が極端に小さいことがわかる. このことは温度が高いことでゲルが脆化し形状固定が十分に行えなかったためと考えられる.

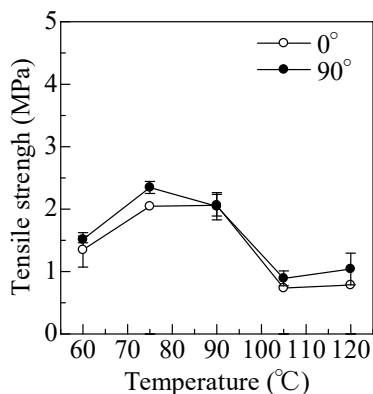


図 3 延伸付加率 0%

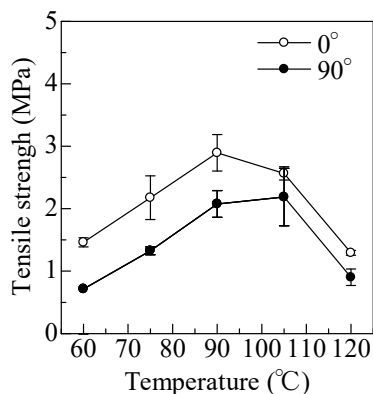


図 4 延伸付加率 100%

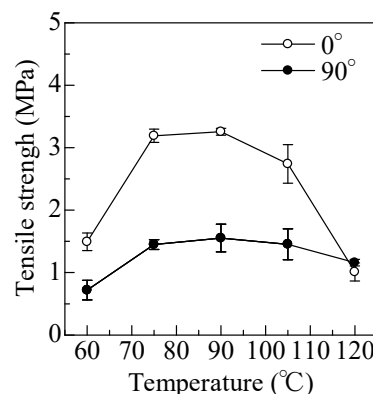


図 5 延伸付加率 200%

このときの形状固定温度 60° C, 120° C における延伸方向の破断面とそれに垂直な方向の破断面を観察した. 結果として, 60° C よりも 120° C のほうが細孔の大きさが小さいことがわかった. これは 60° C では乾燥が不十分であったことを示唆しており, 60° C で形状固定が不十分である理由だと考えられる. 120° C の試験片では, 内部には細孔のほかに細孔よりも大きい穴がいくつもみられた. この穴によりゲルの脆化がおり, 引張強度が大きく低下したと考えられる. これらに延伸を付加すると, 細孔が楕円状になっていることがわかった. これは図の横方向に延伸したことによって細孔が引き伸ばされたためと考えられる.

以上の成果をまとめる. 本研究では作製した異方性ハイドロゲルの力学特性や内部構造を調査した. 引張強度の差は形状固定温度増大に伴い, 増加した. 値は 75° C で最大値をとり, 105° C 以降で大きく低下していることがわかった. またゲルは形状固定温度増大に伴い細孔が収縮しており, 延伸方向と垂直の方向では細孔が延伸により変形している様子が確認できた. 得られた結果から本実験において最も異方性を付与できる温度は 75° C であるとわかった.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sun Manxi, Qiu Jianhui, Jin Shuping, Liu Wendi, Sakai Eiichi	4. 巻 607
2. 論文標題 Visible light induced synthesis of high toughness, self-healing ionic hydrogel and its application in strain sensing	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 125438 ~ 125438
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2020.125438	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sun Manxi, Qiu Jianhui, Lu Chunyin, Jin Shuping, Zhang Guohong, Sakai Eiichi	4. 巻 12
2. 論文標題 Multi-Sacrificial Bonds Enhanced Double Network Hydrogel with High Toughness, Resilience, Damping, and Notch-Insensitivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 2263 ~ 2263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12102263	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jin Shuping, Qiu Jianhui, Sun Manxi, Huang Hongjian, Sakai Eiichi	4. 巻 40
2. 論文標題 Strain Sensitive Performance of a Tough and Ink Writable Polyacrylic Acid Ionic Gel Crosslinked by Carboxymethyl Cellulose	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 1900329 ~ 1900329
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.201900329	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Wang Dafeng, Zhu Longxiang, Qiu Jianhui, Zhu Ping	4. 巻 185
2. 論文標題 Poly(acrylic acid)/palygorskite microgel via radical polymerization in aqueous phase for reinforcing poly(vinyl alcohol) hydrogel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Clay Science	6. 最初と最後の頁 105421 ~ 105421
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.clay.2019.105421	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Manxi Sun, Jianhui Qiu, Shuping Jin, Hongjian Huang, Wendi Liu, Eiichi Sakai
2. 発表標題 Influence of Epoxy Soybean Oil on PVA Hydrogel
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shuping Jin, Jianhui Qiu
2. 発表標題 Strain-sensitive Performance of a Tough and Ink Writable Polyacrylic Acid Ionic Gel Crosslinked by Carboxymethyl Cellulose
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manxi Sun, Jianhui Qiu, Shuping Jin, Hongjian Huang, Wendi Liu, Eiichi Sakai
2. 発表標題 Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol)-Epoxidized Soybean Oil Composite Hydrogel
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Advanced Materials Science and Engineering (AMSE-1) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

秋田県立大学複合材料研究室HP
<https://koubunshiakita.wixsite.com/website>
秋田県立大学 システム科学技術学部 機械工学科 複合材料研究室
<https://koubunshiakita.wixsite.com/website>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	境 英一 (Sakai Eiichi) (70581289)	秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授 (21401)	
研究分担者	伊藤 一志 (Ito Kazushi) (30507116)	秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授 (21401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関