

PRESS RELEASE (2016/4/28)



北海道大学
HOKKAIDO UNIVERSITY

北海道大学総務企画部広報課
〒060-0808 札幌市北区北 8 条西 5 丁目
TEL 011-706-2610 FAX 011-706-2092
E-mail: kouhou@jimuhokudai.ac.jp
URL: <http://www.hokudai.ac.jp>

科学技術振興機構(JST)広報課
〒102-8666 東京都千代田区四番町 5-3
TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432
URL: <http://www.jst.go.jp>

内閣府政策統括官(科学技術・イノベーション担当)
〒100-8914 東京都千代田区永田町 1-6-1
TEL: 03-6257-1339 FAX: 03-3581-9288
E-mail: g.sentan.pro@cao.go.jp
URL: <http://www8.cao.go.jp/cstp/sentan/about-kakushin.html>

「トリブロックコポリマー」を用いた 新たな高強度ハイドロゲルを開発

研究成果のポイント

- ・ 2 種類の物理的結合の相乗効果により、極めて丈夫なハイドロゲルの合成に成功。
- ・ 本ハイドロゲルは、大量の水を含みながらも、ゴムに匹敵する丈夫さ、こんにゃくの 100 倍の硬さを有すると共に、600%もの破断歪^{はだんひずみ}まで応力と歪が線形性を保つ。
- ・ 本ハイドロゲルは、切断しても、切断面を容易に修復することができる。
- ・ 本ハイドロゲルは、塩存在下でも物性の劣化がないことから、体内での使用を含む、医療用途への応用が期待される。

研究成果の概要

内閣府総合科学技術・イノベーション会議が主導する革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)の伊藤耕三プログラム・マネージャーの研究開発プログラムの一環として、北海道大学大学院先端生命科学研究院の龔 劍萍教授らのグループは、トリブロックコポリマーをベースとした超高強度ハイドロゲルを開発しました。このハイドロゲルは、水を大量に含みながらもゴムに匹敵する強度、こんにゃくの 100 倍もの硬さを有する、極めて丈夫な材料です。また、生体内のような塩を含んだ環境でもその強さを発揮できる上に、切断面を簡単に修復することも可能であることから、本ハイドロゲルは、体内での使用を含む医療用途への応用が期待されます。

なお、本研究成果のもとになったトリブロックコポリマーは、大塚化学株式会社から提供を受けたものです。

論文発表の概要

研究論文名：Tough Physical Double Network Hydrogels Based on Amphiphilic Tri-block Copolymers
(両親媒性トリブロックコポリマーをベースとした強靱な物理架橋ダブルネットワークゲル)

著者：張 慧潔¹，孫 桃林^{2,3}，張 奥開¹，井倉 弓彦²，中島 祐^{2,3}，野々山 貴行^{2,3}，黒川 孝幸^{2,3}，伊東 治⁴，石飛 宏幸⁴，龔 劍萍^{2,3}（¹北海道大学大学院生命科学院，²北海道大学大学院先端生命科学研究所，³北海道大学国際連携研究教育局，⁴大塚化学株式会社）

公表雑誌：Advanced Materials

公表日：ドイツ時間 2016 年 4 月 27 日（水）（オンライン公開）

研究成果の概要

（背景）

ハイドロゲル¹は、網目状につながったポリマー²が多量の水を含んだ、ソフトかつウェットな材料です。ハイドロゲルのこうした特性は生体の性質と非常に近いことから、生体親和性が高いと目され、医療材料としての応用が期待されています。しかし、従来のハイドロゲルは水を大量に含んでいるために極めて脆く、実際の材料としての使用は、コンタクトレンズなどごく限られたものを除き困難でした。本問題を解決するために、大量の水を含みながらも丈夫なハイドロゲルの開発が世界的に進められています。この分野では日本が世界をリードしており、これまでに、東京大学の伊藤耕三教授らによる環動ゲル³、川村理化学研究所の原口和敏研究員（現：日本大学教授）らによるナノコンポジットゲル⁴、北海道大学の龔教授らによるダブルネットワークゲル⁵・ポリアンフォライトゲル⁶などが開発されています。

（研究手法・研究成果）

今回、龔教授らのグループは新たに、トリブロックコポリマー⁷からなるハイドロゲルに第 2 成分としてポリアクリルアミドというポリマーを加えることにより、水を大量に含みながらも極めて高い強度を示す新規高強度ダブルネットワークゲルの創製に成功しました。このゲルの強度は、先に例示した 4 つの高強度ゲルの強度を上回る値です。

今回用いたトリブロックコポリマーは、3 つの成分が結合してできたひも状の分子であり、疎水性-親水性-疎水性という構造を有しています。このコポリマーを水中に入れると、両端の疎水性部位が「疎水性相互作用⁸」という効果により凝集して網目構造を形成し、塊状のハイドロゲルが得られます（図 1）。次に、本ゲルの内部に第 2 成分であるポリアクリルアミドを導入すると、トリブロックコポリマーの親水性部位とポリアクリルアミドが「水素結合⁹」という比較的弱い結合を作り、トリブロックコポリマー/ポリアクリルアミドのダブルネットワークゲルが得られます。本ゲルを構成する 2 つの物理的結合を制御することによって、極めて高強度・高タフネスなハイドロゲルを得ることに成功しました。具体的には、ゴムに匹敵する強さ（引張破断応力¹⁰ 10 MPa（メガパスカル））とタフネス（引裂エネルギー¹¹ 2850 kJ/m²），こんにゃくの 100 倍の硬さ（引張弾性率¹² 14 MPa）などの優れた物性を示しました。このような優れた力学物性のため、穴を空けたゲルにおもりを吊るしても、穴が裂けて壊れることはありません（図 2）。また、このゲルの大きな特徴は、600%の破断歪¹³まで応力が変形の大きさに比例して増大することです。このような大変形まで線形応答を維持する材料はこれまでになかったものです。

さらに、本ゲルは切断面が再接着するという容易な修復性を有しています。ゲルの破断面にジメチ

ルホルムアミド¹⁴という液体を塗布して再度接触させることで、壊れた結合が自発的に再形成され、ゲルが再度接着します。このことから、本ゲルは壊れても簡単に修復できる、環境負荷が小さい材料であると言えます。

（今後への期待）

本ゲルを構成する2種類の物理的結合は、体内のような塩を含んだ環境でも安定に存在できるため、本ゲルは医療用途に適した素材であると言えます。現在は生体適合性のあるポリマーを用いてはいませんが、今後の研究により、本ゲルに使用されるポリマーを生体適合性のものに置き換えることで、生体での使用が可能な高強度ハイドロゲルの創製が期待されます。また本ゲルは様々な形に成型することも可能なので、血管、軟骨、臓器など、用途に合わせた様々な形状の医療用ゲルが創製できます。

近年の高齢化・高福祉社会の進展により、医療材料のニーズは大きく高まっています。本ゲルに代表される様々な強靱ゲルは、将来の社会を支える重要な基盤材料になることが期待できます。

お問い合わせ先

＜研究に関すること＞

北海道大学大学院先端生命科学研究院 教授 龔 剣萍（グン チェンピン）

〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目

Tel : 011-706-2774 E-mail : gong@mail.sci.hokudai.ac.jp

ホームページ : <http://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/>

＜ImPACT プログラム、およびPMに関すること＞

科学技術振興機構 革新的研究開発推進室

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

Tel : 03-6380-9012 E-mail : impact@jst.go.jp

＜ImPACT 事業に関すること＞

内閣府 革新的研究開発推進プログラム担当室

〒100-8914 東京都千代田区永田町1-6-1

TEL : 03-6257-1339 E-mail : g.sentan.pro@cao.go.jp

＜用語解説・注釈＞

1. ハイドロゲル：網目状の高分子の内部に水を含んだ材料のこと。身近な例で言うと、ゼリー、こんにゃく、ソフトコンタクトレンズなどがハイドロゲルである。
2. ポリマー：小さな分子（モノマー）がひも状に結合してできた、鎖状の長い分子のこと。高分子とも呼ばれる。プラスチックやゴムはポリマーからできている。
3. 環動ゲル：ゲルを構成する高分子網目の架橋点（結び目）が自由に動くような材料。架橋点が動くことで、力が1か所に集中することを防ぎ、丈夫なゲルとなる。

4. ナノコンポジットゲル：粘土の微粒子とある種のポリマーを複合させることで、粘土微粒子にポリマーが吸着して架橋点となり、丈夫なハイドロゲルとなったものである。
5. ダブルネットワークゲル：脆い網目と良く伸びる網目という、性質の異なる2種類の高分子網目を複合させることによって得られる、丈夫なハイドロゲルのこと。
6. ポリアンフォライトゲル：+の電荷を持つモノマーと-の電荷を持つモノマーを、同じ数だけ混ぜてポリマー化させた材料。+の部位と-の部位がイオン結合を作り、丈夫なハイドロゲルとなる。
7. トリブロックコポリマー：3つの成分が順番に結合してできたポリマーのこと。両端が同じ成分からなるA-B-A型と、全てが違う成分からなるA-B-C型があり、今回は前者を使用した。
8. 疎水性相互作用：水に溶けにくい分子が、水中で凝集する効果のこと。例えば、水に油を溶かした時に油が球状に集まるのは、疎水性相互作用の効果と言える。
9. 水素結合：分子の中で、部分的に電荷の片寄りがある部分に生じる、弱い相互作用のこと。ほとんどの場合は水素が関わるので、このように呼ばれている。
10. 引張破断応力：材料がどのくらいの力まで耐えられるか、の指標となる測定値。材料を一方向に引っ張ったとき、「引張に要した最大の力÷元の断面積」という式で計算できる。引張破断応力 10 MPa は、1cm 角の材料に 100 kg のおもりを吊るしても壊れない、ということに対応する。
11. 引裂エネルギー：材料のタフネス（壊れにくさ）の指標となる測定値。材料を引き裂いて亀裂を生じさせた際、「引き裂きに要したエネルギー÷亀裂の面積」という式で求められる。一般的なゲルの引裂エネルギーは 1~10J/m² 程度である。
12. 引張弾性率：材料の変形しにくさ（硬さ）の指標となる測定値。材料を一方向に引っ張り、わずかに変形させたとき、「(変形に要した力÷元の断面積) ÷ その時の変形率」という式で計算できる。
13. 破断歪^{はだんひずみ}：材料がどのくらい伸びるか、の指標となる測定値。材料を一方向に引っ張ったとき、「(最大の長さ-元の長さ) ÷ 元の長さ」という式で計算できる。破断歪 600% は、元の長さの 7 倍まで伸びることに対応する。
14. ジメチルホルムアミド (DMF)：有機溶媒の一種で、工業的に様々なものを溶かす溶剤として広く使われている。
15. イオン結合を用いたゲル（例えばポリアンフォライトゲル）は、塩を含んだ環境で強度が低下してしまうことが知られています。

<参考図>

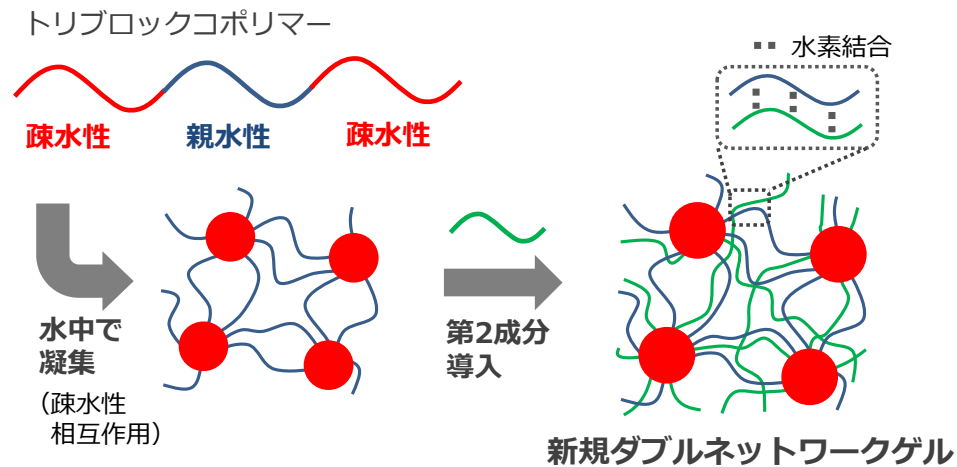


図 1：ゲルの作り方。トリブロックコポリマーを水中に入れると、両端の疎水性部分が凝集して網目構造を作り、ゲルとなる。本ゲルに第 2 成分を導入することで、ブロックコポリマーの親水部と第 2 成分が水素結合を形成し、新規ダブルネットワークゲルができる。

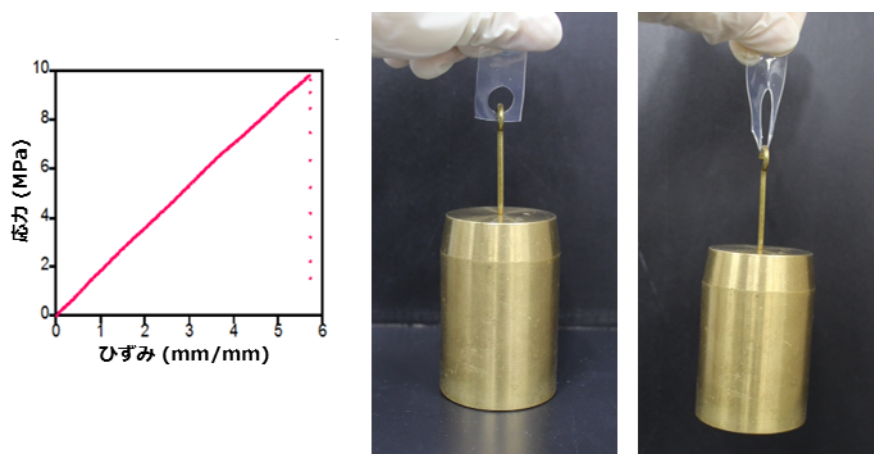


図 2：ゲルの優れた力学特性。本ゲルは、引張破断応力 10 MPa、破断歪 600%というゴム並みの強靱さを示す。また、ゲルに空けた穴におもりを吊るしても壊れない、という極めて高いタフネスを示す。