



Title	Studies on Mechanical Response of Functional Hydrogels Incorporating Host-Guest Inclusion Complex
Author(s)	菅原, 章秀
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/88021">https://doi.org/10.18910/88021</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名 (菅原章秀)

論文題名

Studies on Mechanical Response of Functional Hydrogels Incorporating Host-Guest Inclusion Complex  
(ホスト-ゲスト包接錯体を組み込んだ機能性ハイドロゲルの力学応答に関する研究)

## 論文内容の要旨

本論文はホスト-ゲスト包接錯体を組み込んだ機能性ハイドロゲルの力学応答に関する研究であり、序論と本論三章、総括からなる。その内容を要約すると以下の通りである。

第一章では、フィラー/マトリックス界面にホスト分子である $\beta$ -シクロデキストリン( $\beta$ -CD)とゲスト分子であるアダマンタン(Ad)との間で形成されるホスト-ゲスト包接錯体を導入したコンポジットゲルを作製し、その力学強度を向上させた。軽量かつ高強度でバイオマス由来であるセルロースナノファイバー(CNF)をフィラーとして用い、AdをCNF表面の水酸基に化学修飾した超分子フィラーであるAd-CNFを作製した。Ad-CNFは $\beta$ -CDの添加により水中での分散性が向上したことから、CNF表面における包接錯体の形成が示唆された。コンポジットゲルは、Ad-CNFの存在下において主鎖を構成するモノマーと6-アクリルアミド- $\beta$ -CDとの共重合により作製した。ゲルの力学強度および靱性はマトリックスへの $\beta$ -CD導入量の増大に従い向上した。一方、未修飾CNFをフィラーとしたゲルでは力学物性は改善しなかった。このように、フィラー/マトリックス界面に超分子結合を導入することでコンポジットゲルの力学強度・靱性が向上することを明らかにした。

第二章では、超分子フィラーを複合化した温度応答性ゲルを作製し、膨潤・収縮状態における力学強度を評価した。Ad-CNFを温度応答性ゲルであるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAAm)ゲルのフィラーとして用い、マトリックスに $\beta$ -CDを導入することで、温度応答性ゲルのフィラー/マトリックス界面にホスト-ゲスト相互作用を導入した。コンポジットゲルは下限臨界溶液温度(LCST)以下では膨潤した一方で、LCST以上に昇温した場合には脱水を伴い収縮し、PNIPAAmに由来する明瞭な温度応答性を示した。膨潤状態のゲルの力学強度・靱性は $\beta$ -CD導入量の増大に従い顕著に向上した。収縮状態のゲルは $\beta$ -CD導入量を増大した場合においても顕著な力学強度の変化は見られず、膨潤状態とは異なる傾向を示した。一方で、未修飾CNFをフィラーとしたゲルは収縮状態において $\beta$ -CD導入量の増大に従い力学強度・靱性が顕著に低下した。以上より、フィラー/マトリックス界面に導入したホスト-ゲスト相互作用は、膨潤状態のゲルだけでなく収縮状態のゲルにおいても物理架橋点として作用し、材料の高強度・高靱性化に寄与することを示した。

第三章では、 $\beta$ -CDとAdとの間で形成されるホスト-ゲスト包接錯体を印加応力にตอบสนองする分子スイッチとして利用した応力応答性ゲルを作製した。応力印加によるゲルの濁度変化を発現させるため、 $\beta$ -CDの存在量によりLCSTが変化するAd導入温度応答性高分子を合成した。この温度応答性高分子を $\beta$ -CDを有するゲルに内包することで、超分子結合を介してゲルの網目構造中に温度応答性高分子を固定化した。作製したゲルは、LCST以下においては高い透明性を示し、LCST以上に昇温した場合には濁度がやや上昇したものの著しい濁度変化はみられなかった。これは、超分子結合により温度応答性高分子が固定化されることでその相転移が抑制されたためであると考えられる。一方、LCST以上で圧縮した場合、応力印加部位のみの濁度が顕著に上昇した。応力印加時に包接錯体が犠牲的に解離することで、温度応答性高分子の相転移が誘起されたためであると考えられる。さらに、これをLCST以下に冷却することで圧縮部位の濁度は未圧縮部位と同等となった。このように、作製したゲルは応力応答性を示し、この挙動は温度応答性高分子のLCSTを基に温度を調節することでその可逆・不可逆性を制御可能であることを明らかにした。

以上のように、ホスト-ゲスト相互作用による超分子結合を犠牲的に解離する結合として利用し、これをハイドロゲルに組み込むことで、高強度・高靱性化や外観変化といった応力にตอบสนองした機能を付与したハイドロゲル材料を開発した。本研究で得られた成果は、ハイドロゲル材料の用途拡大や材料利用時の安全性を向上するためのプラットフォームとして貢献すると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (菅原 章秀)		(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	林 高史
	副 査	教授	能木 雅也
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	藤内 謙光
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	佐伯 昭紀
	副 査	教授	中山 健一
	副 査	教授	古澤 孝弘

**論文審査の結果の要旨**

本論文はホスト-ゲスト包接錯体を組み込んだ機能性ハイドロゲルの力学応答に関する研究であり、序論と本論三章、総括からなる。その内容を要約すると以下の通りである。

第一章では、ホスト-ゲスト包接錯体のゲスト分子であるアダマンタン (A d) を表面修飾した超分子セルロースファイラーをホスト分子である $\beta$ -シクロデキストリン ( $\beta$ -CD) を有するマトリックスと複合化することでコンポジットハイドロゲルを作製している。重合性官能基を有する $\beta$ -CDの添加により超分子ファイラーの分散性を向上すると共に、ファイラー/マトリックス界面にホスト-ゲスト相互作用による物理架橋点を効果的に導入することを達成しており、これによりゲルの力学強度が改善することが示されている。また、ゲルは顕著に高靱性化しており、導入した超分子結合は犠牲的に解離することでエネルギーの吸収に寄与することを明らかにしている。

第二章では、温度応答性ハイドロゲルであるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)ゲルにA d修飾超分子セルロースファイラーを複合化しマトリックスに $\beta$ -CDを導入することで、ファイラー/マトリックス界面にホスト-ゲスト相互作用を組み込んだ温度応答性ゲルを作製している。このゲルは下限臨界溶液温度 (LCST) 以下では膨潤し、LCST以上では収縮する明瞭な温度応答性を示している。ゲルは膨潤・収縮状態の両者において高強度・高靱性化することを明らかにしており、ファイラー/マトリックス界面のホスト-ゲスト相互作用が膨潤状態だけでなく収縮状態においてもゲルの物理架橋点として作用し、材料の力学特性を向上することを見出している。

第三章では、ホスト-ゲスト包接錯体を印加応力に応答する分子スイッチとして利用した応力応答性材料を開発している。応力に応答した濁度変化を発現するためにA dを側鎖に導入した温度応答性高分子を合成し、これを $\beta$ -CDを有するゲル中に超分子結合を介して固定化したゲルを作製している。このゲルは温度応答性高分子のLCST以上において圧縮することで応力印加部位の濁度が上昇する応力応答性を発現することを明らかにしている。つまり、力学刺激により温度応答性高分子の相転移を誘起することに成功している。また、ゲルをLCST以下に冷却した場合にゲルの濁度が初期状態に戻ることから、この応力応答挙動は可逆的であることが示されている。

以上のように、本論文では $\beta$ -CDとA dとの間で形成されるホスト-ゲスト包接錯体をハイドロゲルの網目構造中に組み込むことで、ハイドロゲル材料の高強度・高靱性化やストレス検出といった応力に応答した機能の発現に成功している。これらは物理架橋点を利用した機能性材料の開発において先駆的な研究であり、得られた知見は材料利用時の安全性を向上する科学技術の発展および持続可能な社会の構築に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。