



Title	Study on mechanical property of hydrogels based on relaxation behavior by reversible cross-links
Author(s)	小西, 昂
Citation	大阪大学, 2023, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/92187
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 (小 西 昂)

論文題名

Study on mechanical property of hydrogels baesd on relaxation behavior by reversible cross-links
(可逆性架橋点の緩和挙動に基づくヒドロゲルの力学特性に関する研究)

論文内容の要旨

【Chapter 1: 博士論文の概論】

本博士論文では非共有結合から成る可逆性架橋点を用いた超分子ヒドロゲルの設計と力学特性について議論する。可逆性架橋点の形成・解離による高分子ネットワークの動きは、特有の粘弾性や自己修復性、刺激応答性などの機能発現に寄与する。特に、可逆性架橋点の解離によるエネルギー分散機構はヒドロゲルの力学特性向上に有用な手法として用いられてきた。ここで、著者は非共有結合のパラメータ（熱力学・速度論・結合エネルギー）に基づいてヒドロゲルの強靱化を定量的に議論できないかと考えた。中でも、非共有結合の速度論は高分子の線形粘弾性緩和時間に直接影響することが知られている。また、可逆性架橋点を持つヒドロゲルは一般に引張の歪速度によって力学特性が変化する。したがって、本博士論文では強靱なヒドロゲルの設計に向けて、非共有結合の速度論・高分子の粘弾性緩和時間・引張靱性の定量的な関係性を調査した。

【Chapter 2: ホスト-ゲスト錯体を用いた超分子ヒドロゲルにおける緩和時間と靱性の関係】^[1]

チャプター2では、ポリアクリルアミドを主鎖骨格とし α -シクロデキストリン (α CD) とアルキル鎖 R の包接錯体を可逆性架橋点とする超分子ヒドロゲル α CD-R (2, 2) hydrogel を対象とし、線形粘弾性と引張試験の力学特性の関係を調査した (Figure 1)。ホスト-ゲスト錯体の速度論を制御するために、ゲスト分子のアルキル鎖末端にカチオン種を導入した。カチオン種は CD の内孔に対して電気的不安定性からポテンシャル障壁として機能する。よって α CD がカチオン種を通過してアルキル鎖から解離する速度が低下する。カチオン種の電荷密度や嵩高さが大きい程、反応速度は遅くする。

線形粘弾性測定から α CD-R hydrogel は異なる2次平均緩和時間 $\langle \tau \rangle_w$ を示すことが分かった。 $\langle \tau \rangle_w$ は $< 2 \times 10^{-3}$ s (α CD-C12)、1.8 s (α CD-ImC11)、18 s (α CD-PyC11)、 6.6×10^3 s (α CD-VC11)、 9.5×10^3 s (α CD-TMAmC11) となり、カチオンの RESP 電荷や嵩高さに応じて増加したことから、ホスト-ゲスト錯体の速度論がヒドロゲルの粘弾性に影響したことが示唆された。

Figure 2 から α CD-R hydrogel の粘弾性と引張靱性 (G_I) の関係を調べた。横軸にある $\langle \tau \rangle_w$ と引張試験の初期歪速度 ($\dot{\epsilon}_c$) の積を用いて延伸中のヒドロゲルの緩和状態を考察した。 $\dot{\epsilon}_c \langle \tau \rangle_w = 1 \sim 10$ の時、靱性が大きく向上し、 $\dot{\epsilon}_c \langle \tau \rangle_w < 1$ または $> 10^2$ の時は靱性が下がった。この結果から、可逆性架橋点の解離による粘弾性緩和が起こることで引張靱性が向上することが示唆された。非共有結合の速度論に基づく定量的な設計が靱性向上に重要であると考えられた。

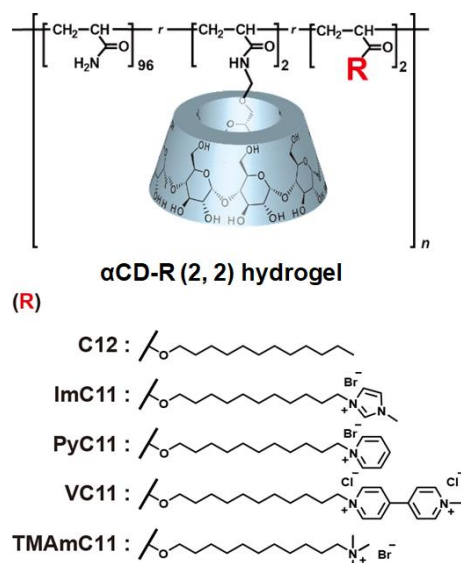


Figure 1. Chemical structures of the α CD-R (2, 2) hydrogels.

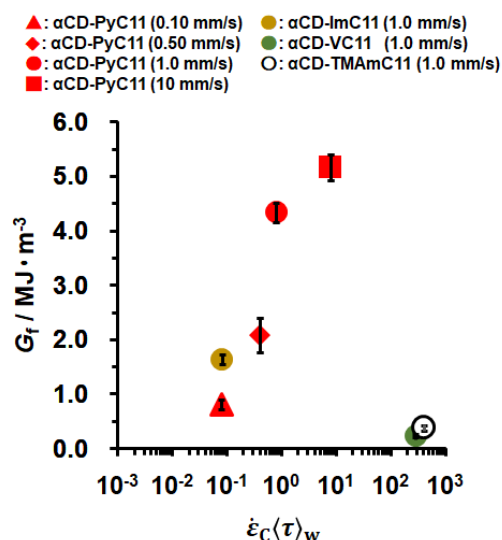


Figure 2. The relation between toughness (G_I) and $\dot{\epsilon}_c \langle \tau \rangle_w$ of the α CD-R (2, 2) hydrogels.

【Chapter 3: 速度の異なる緩和モードを併せ持つ超分子ヒドロゲルの段階的エネルギー分散機構】^[2]

チャプター3では、速度論の異なる2種の可逆性架橋点を1つのネットワーク内に持つ α CD-R₁-R₂ (2, 1, 1) hydrogel を作製した (Figure 3)。これにより緩和時間 $\langle\tau\rangle_w$ の異なる架橋点の組み合わせが粘弾性と引張の力学特性に与える影響を調べた。

線形粘弾性測定にて、 α CD-R₁-R₂ (2, 1, 1) hydrogels は α CD-R₁ hydrogel と α CD-R₂ hydrogel の結果を足し合わせたような複数の緩和モードを示した。このことから、 α CD-R₁-R₂ (2, 1, 1) hydrogels では α CD-R₁ 架橋と α CD-R₂ 架橋が独立して緩和挙動を示すことが示唆された。一方、引張靱性は架橋点の組み合わせによって大きく変化した。特に $\langle\tau\rangle_w$ が短い架橋と $\langle\tau\rangle_w$ が長い架橋を1種ずつ持つ α CD-PyC11-VC11 (2, 1, 1) hydrogel などが α CD-R (2, 2) hydrogels の 2~3 倍高い靱性を示し、それ以外の組み合わせでは靱性があまり向上しなかった。

靱性に寄与するエネルギー分散性を直接的に評価するために、繰り返し引張試験を行い、ヒステリシス率を算出した。印加歪を破断歪の 16%, 32%, 48%, 64%, 80% として連続で5サイクル行い、各サイクルでのヒステリシス率を求めた (Figure 5)。サイクル回数に伴うヒステリシス率の変化は、架橋点の組み合わせに応じて3種類に分かれた。特に、 $\langle\tau\rangle_w$ が短い架橋と長い架橋を1種ずつ持つ強靱な α CD-R₁-R₂ (2, 1, 1) hydrogels のヒステリシス率は、初めは中程度であるが3サイクル目以降増加し、5サイクル目で最も高い値を示した。つまり、これらのヒドロゲルは大歪み時により多くのエネルギーを分散することが示唆された。この大歪み時のエネルギー分散性は長い $\langle\tau\rangle_w$ を示す α CD-R₂ 架橋の解離による緩和に起因し、この緩和が引張靱性の向上に寄与したと考察した。以上から、速度論の異なる2種の可逆性架橋点を用いたヒドロゲルにおける更なる強靱化の条件を明らかにした。

【Chapter 4: ホスト-ゲスト錯体または金属錯体で架橋された超分子ヒドロゲルにおける緩和時間と靱性の普遍的関係】

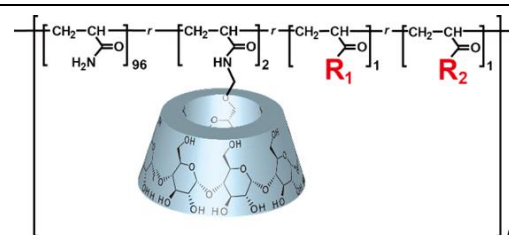
チャプター4では、ホスト-ゲスト錯体のヒドロゲルで見られた粘弾性と引張靱性の関係性の普遍性を、金属錯体で架橋されたヒドロゲルで検証した。金属錯体には遷移金属 (Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}) と 2,2'-ビピリジン (Bpy) の 1:3 錯体を用いた。

Ni^{2+} を用いた pAAm-Ni(Bpy)₃ hydrogel は $\langle\tau\rangle_w = 8.8 \times 10^3$ s の長時間緩和と、0.22 MJ/m³ の低い靱性を示した。チャプター2と同様に $\dot{\epsilon}_c(\tau)_w$ と靱性のプロットを取ると、 α CD-VC11, α CD-TMAmC11 hydrogels の結果と一致した (Figure 6)。 $\dot{\epsilon}_c(\tau)_w < 10^{-2}$ または $> 10^2$ では靱性が 0.5 MJ/m³ 以下に減少し、 $10^{-2} < \dot{\epsilon}_c(\tau)_w < 10^0$ では靱性が 0.5 MJ/m³ 以上に増加することが分かった。以上から、非共有結合の種類に関わらず、その速度論及びヒドロゲルの緩和時間が引張靱性に大いに影響することを明らかにした。

【本博士論文を構成する主論文】

[1] Konishi, S.; Kashiwagi, Y.; Watanabe, G.; Osaki, M.; Katashima, T.; Urakawa, O.; Inoue, T.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Takashima, Y. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 6811-6820.

[2] Konishi, S.; Park, J.; Urakawa, O.; Osaki, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.; Inoue, T.; Matsuba, G.; Takashima, Y. *Soft Matter*. **2022**, *18*, 7369-7379.



α CD-R₁-R₂ (2, 1, 1) hydrogel

Figure 3. Chemical structure of the α CD-R₁-R₂ (2, 1, 1) hydrogel.

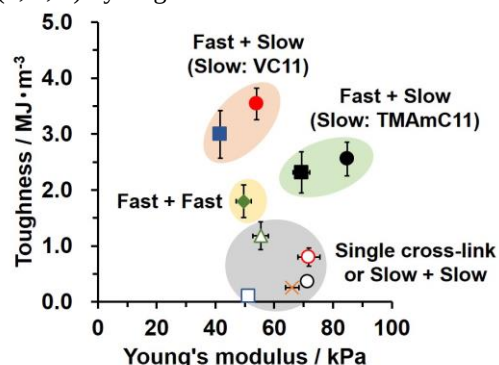


Figure 4. Toughness and Young's modulus of the α CD-R₁-R₂ (2, 1, 1) and α CD-R (2, 2) hydrogels.

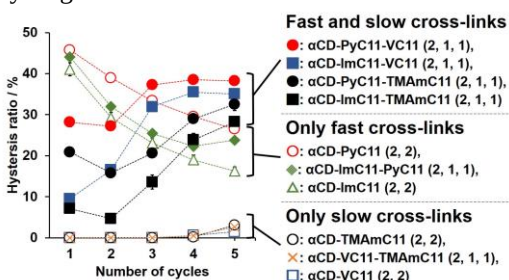


Figure 5. Hysteresis ratios at each cycle of the α CD-R₁-R₂ (2, 1, 1) and α CD-R (2, 2) hydrogels.

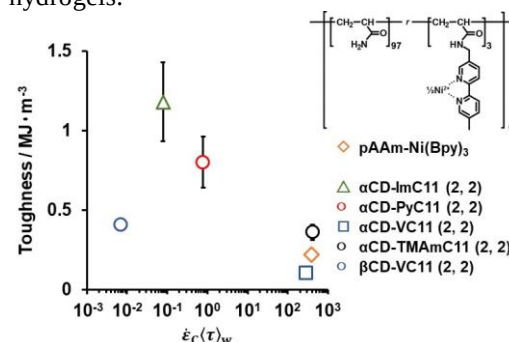


Figure 6. Plots of toughness and $\dot{\epsilon}_c(\tau)_w$ of the pAAm-Ni(Bpy)₃ hydrogel, the α CD-R (2, 2) hydrogels, and the β CD-VC11 (2, 2) hydrogel.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (小 西 昂)		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 高島 義徳
	副 査	教授 山口 浩靖
	副 査	教授 井上 正志
	副 査	准教授 浦川 理

論文審査の結果の要旨

学位申請者は「Study on mechanical property of hydrogels based on relaxation behavior by reversible cross-links (可逆性架橋点の緩和挙動に基づくヒドロゲルの力学特性に関する研究)」を題目とする博士論文を提出した。本論文は可逆性架橋点の元になる非共有結合の物理量の観点から、高分子材料の物性を定量的に設計することに着目した。特に、非共有結合の速度定数変化に基づく超分子ヒドロゲルの強靱化に関する研究成果が記載されている。

第 2 章では、シクロデキストリン (CD) のホスト-ゲスト錯体による可逆性架橋点を持つ超分子ヒドロゲルを作製し、その線形粘弾性と力学特性を報告した。分子構造によりホスト-ゲスト錯体の速度定数を制御することで、線形粘弾性緩和時間と引張試験のヤング率、靱性が変化することを明らかにした。この時、線形粘弾性緩和時間と歪み速度のバランスから引張試験中の粘弾性挙動とエネルギー分散性を評価することで、引張試験のヤング率と靱性の変化の機構を解明した。これまで、高分子材料の線形粘弾性と大変形の力学特性は分けて研究されることが多かった。本報告は微小変形の粘弾性緩和と大変形の力学特性を結び付けることによる機構を解明した。

第 3 章では、2 章の設計を発展させ、可逆性架橋点を 2 種類に増やしたヒドロゲルを評価した。緩和時間の異なる可逆性架橋点 2 種はそれぞれ独立した緩和挙動を示し、ヒドロゲルは広い周波数・時間域で段階的な粘弾性緩和挙動を発現した。架橋点の組み合わせによって引張靱性が変化し、特に、 $10^0 \sim 10^1$ s と 10^3 s の緩和時間の架橋点を併せることで、2 章の材料から更に靱性を大きく向上させた。これは、引張試験の小歪み時と大歪み時で段階的な緩和挙動とエネルギー分散が発現したためと考察した。この章においても、定量的な粘弾性緩和時間と引張靱性を結び付けることで、ヒドロゲルの強靱化の機構を解明した。

第 4 章では、2 章の緩和時間と引張靱性の関係性について、非共有結合の種類に依らず普遍的なものであるか検証した。遷移金属とビピリジンの金属配位から成る可逆性架橋点を持つ超分子ヒドロゲルの粘弾性緩和時間と引張靱性を評価し、2 章のホスト-ゲスト錯体によるヒドロゲルの結果と比較した。ニッケルの金属配位で架橋されたヒドロゲルは、約 10^3 s の長い粘弾性緩和時間と低い引張靱性を示した。この時の緩和時間・歪み速度・引張靱性の関係は 2 章のホスト-ゲスト錯体によるヒドロゲルの結果と一致した。したがって、非共有結合の種類に依らず、ヒドロゲルの緩和時間が引張靱性に強く影響することを明らかにした。

以上のように、本論文では非共有結合の速度定数に基づく高分子材料の定量的な設計を提案し、超分子ヒドロゲルの力学特性向上とその機構解明を達成した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。