

審査の結果の要旨

氏名 近藤 真司

高分子ゲルとは、高分子が架橋されて三次元の網目を作り、それが溶媒を吸収して膨潤したものと広く定義される。高分子ゲルは、高含水率・伸縮性・生体適合性といった特徴を活かして医療用材料に幅広く利用され、近年では、再生医療に用いる足場材料への応用が期待されている。材料工学の観点から考えると、上記のような構造材料は、使用する環境下で力学特性を長期間一定に保持し続ける性能、即ち「力学的信頼性」を備えていることが重要である。一方、従来の高分子ゲルは、脆性破壊に起因する破断点のばらつき、生体環境での膨潤による伸縮性の低下、という課題があり、生体内での長期使用に耐え得るものではなかった。これまでゲルの高強度化を目指す様々な研究がなされてきたが、使用する環境が力学特性に与える影響は考慮されておらず、力学的信頼性の基準を満たした例は報告されていない。

高分子ゲルに力学的信頼性を付与する方策として、本論文では親水性の網目構造に疎水性の網目を組み込むという手法に着目している。水環境では、疎水性網目の相分離によってゲルが収縮し、膨潤による影響を解消することが予想される。相分離の駆動力となる疎水性相互作用は周囲の環境に左右されにくく、水環境でも構造が安定する。更に、外力に対し相分離構造が優先的に壊れることで、網目構造本体の破壊を防ぐことが期待される。本論文では、水環境において力学的信頼性を実現するための、新しい高分子ゲルの開発と力学特性評価を目的としている。以下に、各章に対する審査結果の概要を述べる。

第一章の序論では、高分子ゲルの基礎的な知識と従来の力学特性の問題点、ゲルの高強度化に向けた取り組み、力学的信頼性の概念、均一網目構造を実現した Tetra-PEG ゲルの設計手法について述べている。現状の課題として、従来の高強度ゲルは力学的信頼性の基準を満たしていないという点を挙げている。最後に、Tetra-PEG ゲルのデザインを基盤とした網目構造の精密設計により、力学的信頼性を獲得できる可能性について述べている。

第二章では、Tetra-PEG ゲルの設計手法の拡張性について考察を行っている。これまでの研究では、同じサイズの相互連結可能な四分岐高分子を混合するこ

とで、単一の網目鎖長を有する均一網目構造を形成することが示されている。本章では、(i) 異なるサイズの四分岐高分子を混合させた場合、(ii) 二種類の網目鎖長を形成するようゲルを作製した場合の、網目構造の均一性、及び力学特性を評価している。それぞれの反応率、弾性率、最大変位、破壊エネルギーを測定し、均一網目構造を持つゲルの力学特性を記述するモデルを用いて解析を行っている。その結果、(i) 異なるサイズの四分岐高分子を混合させた場合も網目構造の均一性は保たれていること、(ii) 二種類の網目鎖長を持つゲルの力学特性は、その平均となる単一網目鎖長をもつゲルの力学特性に等しいことが明らかになっている。

第三章では、第二章の成果を元に Tetra-PEG ゲルのデザインを更に拡張し、新しいゲルの設計手法を考案している。まず、直鎖の高分子と四分岐の高分子の組み合わせによってゲルを作製し、反応率、及び力学特性を解析することで、網目構造の均一性が保たれていることを確かめている。次に、直鎖の親水性/疎水性高分子を、四分岐の親水性高分子で架橋することでゲルを作製し、可視光透過率、中性子散乱測定、ヤング率の解析を行っている。その結果、新しい手法では、親水性/疎水性網目がおおよそ均質に分散していることが示されている。疎水性高分子の両端に必ず四分岐の親水性高分子が結合することで、作製時の相分離が抑制されたことが要因として挙げられている。次に、純水中で平衡膨潤させたゲルについて同様の解析を行っている。その結果、水環境下では疎水性網目が数百 nm サイズの凝集体となり、数十 nm 間隔の周期的な相分離構造を形成することで、ゲルを収縮させることが明らかになっている。

第四章では、第三章で作製された新しいゲルについて、水環境における力学的信頼性の評価を行っている。ヒステリシス試験、破断延伸率の評価を行った結果、新しいゲルは弾性変形域と塑性変形域を有し、ゲルの破断は必ず塑性変形域で起きていることが示されている。過剰な外力に対し、網目構造より先に相分離構造が壊れることで局所的な応力集中を解消し、弾性変形域での破壊を防いでいるためだと推測される。水中での耐久性試験では、3倍伸長、もしくは75%圧縮の範囲内であれば、新しいゲルは水環境での100回繰返し荷重に耐えることが示されている。このレベルの力学的信頼性を持つゲルはこれまで報告されておらず、世界初の成果であると言える。

第五章では、総括として本論文で考案した新しいゲルの設計手法の妥当性、力学的信頼性の評価、及び将来の展望についてまとめている。

以上、本論文では、親水性/疎水性網目からなる高分子ゲルの新しい作製手法を確立している。水環境では、網目中に均質に分散した疎水性部位が相分離構造を形成し、局所的な応力集中を解消する「安全機構」として働くことを見出している。その結果、新しいゲルは水環境で優れた力学的信頼性を獲得するこ

とが示されている。本成果は、実用化に向けた高強度ゲルの作製指針に新たな視点をもたらすものである。将来は、このゲル作製手法を新しい基盤として、高分子ゲルの応用分野が生体の更に高負荷な環境へと拡張することが期待される。以上のことから、本研究はバイオエンジニアリングの学位に十分に足る内容であると考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。