

## 審査の結果の要旨

氏名 赤木 友紀

ハイドロゲルは、構造の約 90%が水分であることから生体適合性に優れ、バイオマテリアルとしての応用が期待されている。しかしながら、腰や膝などの荷重部に用いられる構造材料へ応用するには力学強度不足が問題とされる。ハイドロゲルの力学強度不足を引き起こす要因となっているのが、網目構造内の不均一性の存在である。一般的にハイドロゲルは、過渡的な構造が架橋によって凍結されるため不均一性の導入を避けることができない。不均一な網目構造に外部荷重が加わると、応力が不均一に分布しマクロな破壊を引き起こす。また、不均一性の存在により、物性値と理論値の乖離が生じ、理論的な予測を不可能にする。この問題を克服するために、過去 50 年間多くの研究者が均一網目構造を目指した取り組みを行ってきた。従来行われてきた均一網目構造を目指すアプローチでは、二官能性ポリマーと低分子架橋剤を用いて網目を形成している。しかしながら、この形状の組み合わせではループやダングリング鎖の形成を避けることができず、小角中性子散乱測定や光散乱測定等により不均一性が観測されている。

これに対し、当研究室では二種類の同じサイズ・形状のプレポリマーを用いて網目を形成する新たな設計法を考案した。この設計法を基に作成されたのが、Tetra-PEG ゲルである。先行研究より、Tetra-PEG ゲルは空間不均一性が極めて低いレベルにあることが示唆されている。本論文では、様々な架橋点間分子量・濃度からなる Tetra-PEG ゲルを合成し、力学特性および構造評価を行っている。以下に、各章ごとに対する審査結果の概要を述べる。

第一章の序論では、ポリマーゲルに関連した基本的な知識と問題点、問題点に対する取り組み、Tetra-PEG ゲルについて述べている。ポリマーゲルに関しては、これまで行われてきた研究・基本的な知識を述べている。ポリマーゲルにおいて不可欠な不均一性の分類および問題点に加え、均一網目構造を目指した取り組みについてまとめている。最後に、当研究室で開発した Tetra-PEG ゲルの設計法・先行研究について述べている。

第二章では、Tetra-PEG ゲルの土台となるプレポリマーの重合・合成を行っている。第一段階として、末端にヒドロキシル基を有する Tetra-PEG-OH が重

合された。この TetraPEG-OH に対して、GPC 測定・ $^1\text{H}$  NMR 測定を用いた構造決定を行っている。その結果、目的とする分子量・狭い分子量分布を有するプレポリマーの重合に成功している。TetraPEG-OH をカルボキシル化した後、活性エステル化を行い TetraPEG-OSu を、TetraPEG-OH をメシル化した後、アミノ化を行い TetraPEG-NH<sub>2</sub> を合成している。末端修飾率は $^1\text{H}$  NMR 測定を用いて確認を行っており、各々98%、100%程度と極めて高い末端修飾率を有するプレポリマーの合成に成功した。作製したプレポリマーの粘度測定を行い、 $\varphi^*$  を決定した後、分子量と  $\varphi^*$  の関係が de Gennes の提唱するスケーリング則に従っていることを確認している。

第三章では、ポリマーゲルの構造パラメータの決定を行っている。仕込み構造パラメータは濃度・架橋点間重合度であり、これらを制御したゲルを作製している。作製したゲルの反応率を測定し樹状構造理論を用いることで、測定から得られる構造パラメータである有効網目密度および架橋点密度が算出され、これらの構造パラメータが決定されることにより、理論的に力学特性を予測することが可能になる。Tetra-PEG ゲルにおいて、反応率は濃度増加に伴いほぼ一定であること、またその値は90%程度であることが確認されている。つまり、Tetra-PEG ゲルの反応は、ほぼ化学量論的に進行していることが示唆している。

第四章では、affine モデルと phantom モデルを用いた弾性率の評価および Lake-Thomas モデルを用いた破壊エネルギーの評価をしている。これまで様々なポリマーゲルに対し、モデルの正当性についての多くの議論がなされてきたが、構造に多くの不均一性を有するためにモデルの決定は困難であるとされていた。一方で、破壊エネルギーの結果が Lake-Thomas モデルで記述されたことから絡み合いがないことが示唆され、また前章の結果からも Tetra-PEG ゲルについては不均一性が極めて低いレベルにあることが確認された。Tetra-PEG ゲルを用いた実験結果より、ポリマーゲルの弾性率を記述するモデルは濃度増加に伴い phantom モデルから affine モデルに転移することが初めて明らかにされた。

第五章では、最大変位を記述する新たなモデルの構築を行っている。従来、最大変位を記述するモデルとして、高分子の1本鎖に着目した Kuhn モデルが広く用いられてきた。しかしながら、Tetra-PEG ゲルを用いた最大変位の実験において、Kuhn モデルに従う結果を得ることはできなかった。Tetra-PEG ゲルより得られた結果を説明するために、本章ではゲルの網目構造全体に着目した新たなモデルを提案している。 $\varphi^*$ 以下でもゲル化が起こる点等を考慮しても、このモデルは極めて妥当なモデルであることが示されている。

第六章では、総括として本論文で行った Tetra-PEG ゲルの力学特性・構造解析の結果およびモデルの決定についてまとめている。

以上、本論文では、構造パラメータを制御した **Tetra-PEG** ゲルを作製し、力学特性・構造評価を行っている。本論文で達成したことは、ポリマーゲルの設計法・指針の確立、力学特性を記述するモデルの決定および新たなモデルの構築である。本論文に記してある内容は過去 **50** 年間多くの研究者が目指してきたが達成できなかったものであり、本研究により、ポリマーゲルのバイオマテリアルとしての可能性が広がっただけではなく、高分子物理学の発展にも大きく貢献するものと確信される。

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。