

氏名	朱 龍祥		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成 30年 3月 23日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科専攻	秋田県立大学大学院システム科学技術研究科 博士後期課程総合システム科学専攻		
学位論文題目	Preparation and Characterization of Macromolecular Hydrogel Using Cellulose as Cross-linker (セルロースの架橋作用による高分子ハイドロゲルの創製 およびその性能評価)		
指導教員	教授 <u>邱 建輝</u>		
論文審査委員	主査 教授 <u>邱 建輝</u>		
	副査 教授 <u>水野 衛</u>	准教授 <u>金澤 伸浩</u>	
	教授 <u>寺境 光俊</u> (秋田大学)		

論文内容要旨

ハイドロゲルは機能性材料の分野において大きな注目を集めており、薬物輸送システムならびに超吸収剤、バイオセンサー、培養担体、創傷包帯、導電性デバイスなどへの適用が検討されている。通常のハイドロゲルに使用される架橋剤は、一般に、N, N'-メチレンビスアクリルアミド (MBA) などの2つ以上のC=C二重結合を含有するモノマーである。そのようなハイドロゲル内部の架橋点は無秩序に分布しており、架橋点間のポリマー鎖の長さが異なるため、機械的強度は低い (引張強さ: 約70kPa)。ハイドロゲルの強度を向上させる方法は、主としてハイドロゲルの架橋密度を増加させることが検討されてきたが、大きな改善は困難であった。さらに、架橋密度の増加はハイドロゲルの透過性および拡散特性にも影響を及ぼし、ハイドロゲルの適用範囲を制限していた。そこで、最近では、エネルギー散逸原理に基づくハイドロゲルの創製が提案されており、上述の課題を克服し、優れた機械的特性を有するハイドロゲルが創製された。例えば、二重ネットワークならびにナノコンポジット、高分子架橋の特徴を有するハイドロゲルが挙げられる。これらのハイドロゲルは高強度ならびに大変形、高剛性、靱性を示している。特に、高分子架橋ハイドロゲルは、特別な架橋ネットワーク構造により、多くの研究者に注目されている。しかし、高分子架橋ハイドロゲルは作製プロセスが複雑でコストが高く、また、総合性能の不足などが実用化の障害となっている。本研究では、高分子架橋剤としてセルロース誘導体 (カルボキシメチルセルロース (CMC)、ナノセルロース繊維 (CNF)) を用いて、新規な可視光誘発重合や蒸発膨潤法により優れた力学特性を有するハイドロゲルの創製を目的として、4種類のハイドロゲルを作製して、その力学特性を評価するとともに応用技術への適用について検討している。本論文は全7章で構成されている。

第1章は緒論であり、これまで報告されているハイドロゲルの種類ならびに用途、作製方法、機械的特性について述べている。さらに、ハイドロゲルの応用を制限する課題を明らかにするとともに本

研究の目的を述べている。

第2章では、ハイドロゲルの作製に用いた材料および手順について説明している。高分子架橋剤である CMC は第3章から第5章までに作製した各ポリアクリル酸 (PAA) ハイドロゲルに用いている。開始剤である硝酸二アンモニウムセリウム (IV) は各章を通じて用いた。そのほか、N,N'-メチレンビスアクリルアミド (MBA)、塩化ナトリウム、塩化アルミニウム六水和物も用いている。第6章では、CNF を高分子架橋剤、ポリビニルアルコール (PVA) を母材としたほか、過ヨウ素酸ナトリウム (NaIO_4)、硝酸も用いた。本章では第3章におけるゴム状 CMC/PAA ハイドロゲル、第4章における二重架橋高回復性 CMC/PAA ハイドロゲル、第5章における高弾性 CMC/PAA ハイドロゲルおよび第6章におけるヘミアセタール反応による CNF/PVA ハイドロゲルの作製方法を説明している。また、ハイドロゲルの力学特性を評価する方法として、引張試験ならびに圧縮試験、サイクル引張と圧縮試験、動的粘弾性試験を行っており、各試験装置および試験方法、試験条件についても説明している。ハイドロゲルの内部構造、高次構造の評価およびその形成メカニズムなどを検討するために、走査電子顕微鏡 (SEM)、光学顕微鏡、X線回折装置 (XRD)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いた。さらに、熱物性ならびに相転移時間、膨潤特性も評価している。

第3章では可視光誘発重合によってゴム状 CMC/PAA ハイドロゲルを作製している。作製した CMC/PAA ハイドロゲルは、850 kPa の高い引張破断強度と 180 kPa の高い弾性率を有し、それに 700 % 以上の破断ひずみを示した。それらの特性はマイクロゲルの効率的なエネルギー散逸機構に由来するものと考えられる。また、CMC/PAA ハイドロゲルは内部ネットワーク構造が安定化した後、衝撃実験における回復時間が 0.01 秒以内となっており、サイクル引張試験においても 92% 以上の回復率を示しており、優れた回復性を有することが分かった。このような優れた機械的特性を有するハイドロゲルは、生体材料分野において、その用途を拡大することができると考えられる。

第4章では、第3章に基づいて高回復性ハイドロゲルを作製した。第1架橋剤として CMC、第2架橋剤として MBA を用いた。簡単なワンポット可視光誘発重合によって二重架橋 CMC/PAA ハイドロゲルを作製して、その性状を評価した。作製したハイドロゲルは MBA 含有量の増加に伴い引張強度が 724 kPa から 352 kPa まで約半分低下したが、弾性率では 115 kPa から 307 kPa まで約 2.7 倍上昇した。引張強度および弾性率は、MBA の含有量に強く依存することがわかった。また、MBA 含有量の増加につれて、ハイドロゲルの膨潤比は劇的に減少した。これは MBA 含量の増加とともにハイドロゲルにおける分子間の内部摩擦が減少したことに起因していると考えられる。さらに、連続的および断続的サイクル引張試験で評価した結果、回復率はそれぞれ 93% および 95% 以上となっており、負荷後の残留歪みは両サイクル引張試験において 3% 未満で、回復特性は様々な条件下においてもほぼ一定であった。蒸留水を用いた膨潤実験では、ハイドロゲルの体積変化は MBA 含量の増加とともに徐々に減少しており、膨潤したハイドロゲルは、膨潤前のハイドロゲルよりも高い弾力性と低い残留歪みを示している。

第5章では、ハイドロゲルの弾性率を向上させるため、可視光誘発重合および蒸発膨潤法を用いて、アルミニウムイオン (Al^{3+}) 強化高弾性 HM-Gel ハイドロゲルを作製した。なお、作製には第1架橋剤として CMC、第2架橋剤としてアルミニウムイオン (Al^{3+}) を用いた。ハイドロゲルを蒸発膨潤処理により強化させ、その弾性率が処理前より 10 倍ほど大きく向上した。作製した HM-Gel は優れた力学特性を示し、引張強度および弾性率は、それぞれ 1.55 MPa および 1.02 MPa であり、サイクル引張および圧縮試験の両方において安定した機械的特性を示している。また、蒸発膨潤法の蒸発温度と Al^{3+} 濃度がハイドロゲルの機械的特性に影響を及ぼすことが認められる。さらに、高弾性 HM-Gel ハイドロゲルの応用を検討するため、振動吸収特性を評価した。その結果、優れた振動吸収効果を有す

ることを明らかにしている。

第6章では、ハイドロゲルの熱安定性を向上させるため、化学架橋剤として酸化マルチアルデヒド CNF/PVA ハイドロゲルを作製した。得られたハイドロゲルを蒸発膨潤法により強化した。酸化された CNF の結晶化度および分解温度は、 NaIO_4 の増加にともない、それぞれ 65.9% から 26.1% および 323.2 から 248.0°C に低下した。作製した CNF/PVA ハイドロゲルの引張強さおよび弾性率は酸化 CNF の処理条件により、それぞれ 0.25~3.13 MPa および 0.14~2.10 MPa の範囲で大幅に調整することが可能であり、化学的架橋された CNF/PVA ハイドロゲルの引張強度が含水量の増加により低下することもわかった。また、CNF/PVA ハイドロゲルは高温蒸気滅菌処理においても高い熱安定性を有することを明らかにした。

第7章では結論として、本研究で得られた知見について纏めている。本研究では、新規な可視光誘発重合によってゴム状 CMC/PAA ハイドロゲル、二重架橋高回復性 CMC/PAA ハイドロゲル、高弾性 CMC/PAA ハイドロゲルおよびヘミアセタール反応による高い熱安定性の CNF/PVA ハイドロゲルという四種類のハイドロゲルを作製し、その材料特性および内部構造の形成メカニズムなどを検討した。それらのハイドロゲルは新規医用材料の開発および振動吸収に関わる機械工学分野への応用に寄与することが期待できると考えられる。

論文提出者氏名	朱 龍祥
論文題目	Preparation and Characterization of Macromolecular Hydrogel Using Cellulose as Cross-linker (セルロースの架橋作用による高分子ハイドロゲルの創製およびその性能評価)
指導教員	邱 建輝
論文審査委員	主査 教授 <u>邱 建輝</u> ㊞ 副査 教授 <u>水野 衛</u> ㊞ 准教授 <u>金澤 伸浩</u> ㊞ 教授 <u>寺境 光俊</u> ㊞ (秋田大学)

論文審査結果要旨

本論文は、力学特性の優れたハイドロゲルの開発を目的として、カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) およびセルロースナノファイバー (CNF) を架橋剤として用いたハイドロゲルの作製と性能評価を検討したものである。本論文は全7章で構成されている。

第1章は緒論として、ハイドロゲルに関する既存の研究から本研究の背景を述べ、本研究の目的を示している。第2章では材料および試験方法として、使用した材料とハイドロゲルの作製方法およびそれらの力学性能の評価方法、内部構造などの分析方法について説明している。第3章では、CMC を架橋剤および開始剤として、可視光誘発重合によってゴム状ハイドロゲルを作製した。作製したハイドロゲルは耐疲労性と回復性が高く、衝撃実験における回復時間は0.01秒以内であった。第4章では、CMC と N, N'-メチレンビスアクリルアミドを架橋剤として、高回復性ハイドロゲルを作製した。作製したハイドロゲルの回復率を連続的および断続的サイクル引張試験で評価した結果、回復率はそれぞれ93%および95%以上であり、負荷後の残留歪みは3%未満であった。第5章では、ハイドロゲルの弾性率を向上させるため、可視光誘発重合および蒸発膨潤法を用いて高弾性率ハイドロゲルを作製した。力学試験の結果として、高弾性率ハイドロゲルは優れた力学特性を示し、引張強度および弾性率は、それぞれ1.55 MPa および1.02 MPa であった。さらに、低弾性ハイドロゲルより高弾性ハイドロゲルは優れた振動吸収効果を有することを明らかにした。第6章では、ハイドロゲルの熱安定性を向上させるため、化学架橋剤として酸化 CNF を用いてハイドロゲルを作製した。作製したハイドロゲルは高温蒸気滅菌処理においても熱安定性を有することが分かった。さらにハイドロゲルの引張強度および弾性率はそれぞれ0.25~3.13 MPa および0.14~2.10 MPa であり、酸化 CNF の処理毎に異なっていた。第7章は結論であり、研究結果をまとめている。

本論文は学術的および工学的価値が高く、その研究成果は、高性能ハイドロゲルへの応用および新規医用材料の開発に寄与することが期待できる。また、研究業績として、査読付国際学術論文4編、国際会議1件、国内会議1件を公表している。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。