

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「革新的力学機能材料の創出に向けたナ
ノスケール動的挙動と力学特性機構の解明」
研究課題「ゲルのロバスト強靱化機構の解明と人工
腱・靱帯の開発」

研究終了報告書

研究期間 2019年10月～2025年03月

研究代表者：酒井 崇匡
(東京大学 大学院工学系研究科 教
授)

§1 研究実施の概要

(1)実施概要

1. プロジェクト全体の達成と連携効果

- 目標とした人工腱・靱帯の開発において、生体腱の力学特性(弾性率:60 MPa、破断強度:35 MPa)を大きく上回る性能(弾性率 80 MPa、破断強度 150 MPa、破壊エネルギー30 MJ/m³)を達成
- 「強靱でありながら繰り返しの刺激に対しても弾性的なゲル」という新しいコンセプトを提案し、世界に発信、世界的な研究の潮流を形成。
- 構造-物性相関の体系的理解により、効率的な材料開発を実現
- 4 グループの密接な連携により、材料設計→合成→構造解析→物性評価→理論解析の一貫した研究サイクルを確立

2. 各グループの主要成果

a) 酒井グループ(東京大学)

- 3 分岐ゲルにおける伸張誘起結晶化を観察し、新しい高強度ゲル設計指針を確立
- ロバスト強靱性ゲルの開発に成功。動物実験レベルでの人工靱帯としての POC 獲得
- ゲル物理学を刷新する「負のエネルギー弾性」と「浸透圧における普遍法則」の発見と理論構築
- ゲル化に付随する新しいタイプの相分離現象(ゲル・ゲル相分離)を発見

b) 眞弓グループ(東京大学物性研究所)

- 環動ゲルにおける伸張誘起結晶化を観察し、新しい高強度ゲル設計指針を確立
- 大型放射光施設を用いた伸張誘起結晶化のその場観察に成功
- 生理食塩水中での 10⁶ 回に及ぶゲルの繰り返し耐久試験による実用性実証
- 環動イオンゲルの開発による応用展開の拡大

c) 増淵グループ(名古屋大学)

- 多体スリップスプリングモデルの拡張による結晶化現象の再現
- 高効率な破壊シミュレーション手法の開発
- 破壊特性のサイクルランク依存性を発見し、指数則での整理に成功
- 破壊に及ぼすゲルの分岐度、プレポリマー濃度、混合比率の影響を系統的に解明

d) 佐藤グループ(東京工業大学)

- リビングラジカル重合による分岐 PVA の精密合成とその末端官能基化手法を確立
- 上記手法を、工業スケール(15.3g)でも実施可能な合成プロセスへ展開
- ゲルの浸透圧制御を目的としたクリックリビング重合による PEG ユニット含有モノマーの重合
- ゲル形成前駆体としてのハイパーブランチ型 PVA の新規合成ルートの確立

3. 研究成果の社会的インパクト

- Science, Science Advances, Nature Materials, Physical Review X, Physical Review Letters 等のトップジャーナルでの成果発表
- 分断横断型の研究会である「サイクルランク研究会」を高分子学会の公認で設立
- 複数の特許出願、ベンチャー企業(ジェリクル株式会社)を通じた実用化推進。
- テレビ東京「ブレイクスルー」等、多数のメディア露出
- 若手研究者の育成(准教授ポスト獲得、外部資金獲得等)

本プロジェクトでは、4 グループの緊密な連携により、基礎研究の深化と実用化研究の加速という両輪での成果を実現。特に、各グループの専門性を活かしつつ、相互の知見を融合させることで、単独では達成困難な breakthrough 的な成果を複数創出することができた。

(2)顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. Takeshi Fujiyabu, Takamasa Sakai, Ryota Kudo, Yuki Yoshikawa, Takuya Katashima, Ung-il Chung, and Naoyuki Sakumichi, “Temperature Dependence of Polymer Network Diffusion”, *Physical Review Letters* 127, 237801 (2021).

概要:ゲルの膨らむ速度の温度変化について、様々なネットワークを持つゲルを作製し、精度の高い測定を行うことで、世界で初めて明確な物理法則を発見した。ゲルの膨らむ速度から浸透圧の影響を分離すると、負のエネルギー弾性と形式的に同一の法則に従うことを明らかにした。さらには、その吸水して膨らむ速度の法則が、負のエネルギー弾性のみに由来する自明な法則ではなく、主として水の粘度の温度変化に由来する新しい非平衡系の法則であることも明らかにした。

2. Kei Hashimoto, Takato Enoki, Chang Liu, Xiang Li, Takamasa Sakai and Koichi Mayumi, “Strain-Induced Crystallization in Tetra-Branched Poly(ethylene glycol) Hydrogels with a Common Network Structure”, *Macromolecules* 57, 4, 1461–1468 (2024).

概要:当プロジェクトで発見されたハイドロゲルの強硬化メカニズムであるひずみ誘起結晶化(SIC)について、詳細に調査した。これまで SIC は特殊な設計のネットワークに限定されると考えられていたが、本研究では四分岐ポリマーを用いた一般的な構造の水和ゲルでも SIC が発生することを報告した。その際、ポリマー濃度と分岐点間の分子量が SIC を支配する重要因子であることを提案している。

3. Shohei Ishikawa, Yasuhide Iwanaga, Takashi Uneyama, Xiang Li, Hironori Hojo, Ikuo Fujinaga, Takuya Katashima, Taku Saito, Yasushi Okada, Ung-il Chung, Naoyuki Sakumichi, and Takamasa Sakai, “Percolation-induced gel–gel phase separation in a dilute polymer network”, *Nature Materials* 22, 1564-1570 (2023).

概要:宇宙の大規模構造、動物の群れ、生体組織などは、散逸過程によって生まれる非平衡組織系である。本研究では、希薄な高分子-水混合系における散逸的なネットワーク形成過程が、ゲル-ゲル相分離という新現象を引き起こすことを示した。ゲル-ゲル相分離により、ゲルは自発的にサブミリメートルスケールの 2 つの連続相に分離する。得られたゲルは、99%の水を含むにもかかわらず予想外の疎水性を示し、皮下組織で脂肪様組織の形成を誘導する特性を持つことが明らかになった。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. Takeshi Fujiyabu, Naoyuki Sakumichi, Takuya Katashima, Chang Liu, Koichi Mayumi, Ung-il Chung, and Takamasa Sakai, “Tri-branched gels: Rubbery materials with the lowest branching factor approach the ideal elastic limit”, *Science Advances* 8, eabk0010 (2022).

概要:一般的な網目構造である 4 分岐ゲルは理論限界の 30%で破断するのに対して、架橋構造を簡素化した 3 分岐ゲルは理論限界近くまで伸びることを明らかにした。それだけでなく、3 分岐ゲルは、何度も繰り返し負荷を加えても常に一定の強靱性を示すロバスト強靱性を持つことを示した。大型放射光施設を用いたその場観察を行い、強靱化は「伸張誘起結晶化」に由来することも明らかにした。3 分岐ゲルという環動ゲルよりも簡素な構造においても、同様の強靱化が得られることは社会実装に向けて重要な結果である。

2. Masashi Ohira, Takuya Katashima, Mitsuru Naito, Daisuke Aoki, Yusuke Yoshikawa, Hiroki Iwase, Shin-ichi Takata, Kanjiro Miyata, Ung-il Chung, Takamasa Sakai, Mitsuhiro Shibayama, and Xiang Li, “Star-Polymer-DNA Gels Showing Highly Predictable and Tunable Mechanical Responses”, *Advanced Materials* 34, 2108818 (2022).

概要:DNA が作る二重らせん構造の安定性が、塩基配列に大きく左右されることに着目し、DNA 二重らせん構造で架橋された新しいハイドロゲルを合成した。このゲルのマクロな流動

時間を調べたところ、DNA 二重らせん構造の解離時間と幅広い時間領域で一致することが判明した。DNA 二重らせん構造の安定性は、塩基配列を設計することで自在に調整できるため、本手法を用いてゲルを合成することで、生理的条件下においても任意の流動性をもつハイドロゲルを合成できることが示唆された。

3. Kei Hashimoto, Takato Enoki, Chang Liu, Xiang Li, Takamasa Sakai and Koichi Mayumi, “Strain-induced crystallization and phase separation used for fabricating a tough and stiff slide-ring solid polymer electrolyte, *Science Advances*”, *Macromolecules* 57, 4, 1461–1468 (2024).

概要: ウェアラブルデバイス用途において、機械的に堅牢な高分子電解質の需要が高まっている。電解質の機械的信頼性は、ヤング率と破壊エネルギーで表されるが、一般的に高ヤング率の高分子電解質は脆い。本研究では、ひずみ誘起結晶化と相分離に基づいて、この剛性と靱性のトレードオフを克服する強靱なスライドリング型固体高分子電解質を設計した。この材料は高い破壊エネルギーと適度なヤング率を示し、イオン伝導性を損なうことなく優れた機械特性を実現している。

< 代表的な論文 >

1. Liu, Chang, Naoya Morimoto, Lan Jiang, Sohei Kawahara, Takako Noritomi, Hideaki Yokoyama, Koichi Mayumi, and Kohzo Ito, “Tough hydrogels with rapid self-reinforcement.”, *Science* 372, 1078 (2021).

概要: 本研究では、結合の破壊を伴わない新しい強靱化メカニズムである自己補強効果を用いることで、強靱性と回復性を兼ね備えた高分子ゲルの開発に世界で初めて成功した。自己補強ゲルを伸長すると、内部の高分子鎖が伸び切って、互いに寄り集まることで結晶化し(伸長誘起結晶化)、材料の力学強度が向上した。一度形成された高分子鎖の結晶は、力を取り除くことで即座に消失し、元の状態に戻ることから、自己補強ゲルは繰り返し変形下において高い回復性を示した。

2. Yuki Yoshikawa, Naoyuki Sakumichi, Ung-il Chung, and Takamasa Sakai, “Negative Energy Elasticity in a Rubberlike Gel”, *Physical Review X* 11, 11045 (2021).

概要: ゲルの弾性が、定説であったエントロピー弾性のみでなく、無視できない程度の「負のエネルギー弾性」を含むことを明らかにした。負のエネルギー弾性の寄与は、ゲルに含まれる溶媒の分率の増大と共に(すなわちゲルらしくなるほどに)大きくなった。この結果は、ゲルの弾性とエントロピー弾性に支配されるゴム弾性を同一視してきた、これまでの 100 年にも及ぶ理解が誤っていたことを示す結果であり、明確に「ゲル弾性」をゴム弾性とは別に考える必要があることを示している。

3. Yuichi Masubuchi, Yuya Doi, Takato Ishida, Naoyuki Sakumichi, Takamasa Sakai, Koichi Mayumi, Kotaro Satoh, Takashi Uneyama, “Phantom-Chain Simulations for the Effect of Node Functionality on the Fracture of Star-Polymer Networks”, *Macromolecules* 56, 23, 9359-9367 (2023)

概要: 分岐数 3~8 の高分子ネットワークの破壊特性をシミュレーション研究した結果をまとめている。分岐数が小さいネットワークは、反応率が高い場合により優れた破壊特性を示し、反応率が低い場合は逆の傾向となった。また、破断時の応力・ひずみ・破壊仕事は、サイクルランクが少ないほど大きくなることが判明した。これにより、分岐数の小さいネットワークの優位性は、そのサイクルランクの少なさに起因することが示唆された。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 酒井グループ

研究代表者:酒井崇匡 (東京大学 大学院工学系研究科 教授)

研究項目

- ・動的・静的結晶による強靱化の学理解明
- ・靱帯の強靱化メカニズムのモデル化
- ・人工腱・靱帯プロトタイプの破壊実験と実証実験

②眞弓グループ

主たる共同研究者:眞弓 皓一 (東京大学物性研究所 准教授)

研究項目

- ・モデルゲルの構造・ダイナミクスの解明
- ・腱・靱帯の構造・ダイナミクスの解明
- ・人工腱・靱帯プロトタイプの腱・靱帯の構造・ダイナミクスの解明

③増淵グループ

主たる共同研究者:増淵 雄一 (名古屋大学 大学院工学研究科 教授)

研究項目

- ・拡張した多体スリップスプリングモデルによる動的・静的結晶の再現
- ・シミュレーション駆動の設計指針の提案

④佐藤グループ

主たる共同研究者:佐藤 浩太郎 (東京工業大学物質理工学院応用化学系 教授)

研究項目

- ・動的・静的結晶化を示すゲルの探索的合成
- ・シミュレーション駆動の設計指針に基づく合理的な高分子合成

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- ・京都大学沼田教授(浦山 T) の協力を受け、ゲルの海洋分解性についての評価を開始した。
- ・東京工業大学中島教授 (CREST 代表者) の協力を受け、高分子一本鎖の弾性の温度依存性について評価を行った。
- ・大阪大学垂水准教授と、ゲル破壊の有限要素法解析についての共同研究を開始した。
- ・東大整形外科齋藤准教授と連携して、ラット前十字靱帯離断モデルを確立した。