



## 軟骨に類似した巨視的な異方構造を有するゲルの創製に成功

### 研究成果のポイント

- ・ 剛直性高分子を用いてゲルの内部に巨視的な異方構造を導入することに成功。
- ・ 軟骨内部ではコラーゲン線維（剛直性高分子）が巨視的な異方構造を形成している。
- ・ 軟骨の優れた機能（低摩擦・耐荷重・骨結合能）はコラーゲンの構造由来と考えられている。
- ・ より高度な機能を有する生体材料開発の進展に期待。

### 研究成果の概要

ハイドロゲルは、そのソフトでウェットな性質により生体との親和性が高く、生体材料としての応用が期待されています。加えて、2003年に龔（グン）教授らのグループが高強度ダブルネットワークゲル（DNゲル）を開発したことにより、生体軟骨に匹敵する強度をもつゲルが得られたため、ゲルの生体構造材料としての応用が現実味を帯びてきました。しかし、実際の生体組織は力学強度の他にも様々な機能を併せ持っています。例えば、生体軟骨はスムーズな関節の動きを保障する低摩擦性、大きな衝撃にも耐えられる靱性（タフネス）、軟骨自身と骨とを強固に結ぶ高接着性を同時に発現しています。これらの多彩な機能は、軟骨中のコラーゲン線維（剛直な高分子）が軟骨表面では横に、骨との界面では縦に配向する（並ぶ）という、巨視的（mmオーダー）な異方構造によって発現していると考えられています。しかし従来、複雑な巨視的異方構造をゲルに導入する技術はなく、ゲルに多くの機能を持たせることは困難でした。

これに対し、大学院生の高橋をはじめとする龔グループのメンバーらは、「浸透圧によってゲル内部の応力場を制御することで剛直高分子を巨視的に配向させる」方法を開発しました。本方法はとても簡便であり、ゲル合成時に照射する光のパターンを変えるだけで、ゲルに含まれる剛直な高分子の配向方向を、局所的に、自由自在にコントロールできます。本方法によって、一般的には無秩序な構造を有するハイドロゲル内部に、剛直な高分子をデザインした通りに配向させることが初めて可能となり、その一例として軟骨中のコラーゲン線維を模倣した構造をゲル中に導入することに成功しました。

この結果は、生体組織の異方構造形成メカニズム解明のヒントになることや、より高度な機能を有する生体材料の創製への応用が期待されます。

## 論文発表の概要

研究論文名 : Control superstructure of rigid polyelectrolytes in oppositely charged hydrogels via programmed internal stress (制御された内部応力による反対電荷を有するハイドロゲル中における剛直性高分子電解質の超構造形成)

著者 : 高橋陸, Wu Zi Liang, Md. Arifuzzaman, 野々山貴行, 中島祐, 黒川孝幸, 龔劍萍 (北海道大学大学院先端生命科学研究院)

公表雑誌 : Nature Communications

公表日 : 英国時間 8月8日 (金)

## 研究成果の概要

### (背景)

ハイドロゲルは、その生体組織に類似したソフトでウェットな性質により生体材料として期待されています。加えて、2003年に龔教授らのグループで開発された高強度ダブルネットワークゲル(DNゲル)は、軟骨に匹敵する優れた力学強度を示し、人工軟骨などとしての応用が期待されています。しかし、実際の生体軟骨は、低摩擦・低摩耗性、瞬間的な衝撃を吸収する靱性、骨と軟骨間の強固な接着性など、力学強度以外にも様々な機能を同時に発現しています。これらの機能は、軟骨内部のコラーゲン線維(剛直な高分子)が形成する、マクロスケールの異方的構造によるところが大きいと考えられています。同グループは、剛直性高分子を用いて、こうした巨視的かつ複雑な構造を簡便にDNゲル中に導入する手法を新たに開発しました。

### (研究手法)

カチオン性モノマーとアニオン性の高分子電解質(PBDT)、架橋剤、開始剤を混合し、ゲル化溶液を得ました。次に、2枚のガラス板とシリコーンスペーサーで構成された合成セルにゲル化溶液を注入し、ガラス板の表面にデザインされた光マスクを貼り付けました。その後、合成セルに紫外線を照射し、ラジカル重合によってPBDT含有カチオン性電解質ゲル(PBDTゲル)を得ました。

### (研究成果)

合成したPBDTゲルは、マスクングのパターンに応じた高分子密度差が導入されています。このようにして合成したPBDTゲルを純水中で膨潤させると、浸透圧の差で空間的に膨潤の挙動が異なることが確認されました。マスクングをした部位はマスクングしなかった部位より大きく膨潤するため、膨潤のミスマッチが生じます。これに伴って、両部位の界面で大きな応力場が誘起され、これに応じて剛直性高分子であるPBDTが配向していきます。さらに、ゲルのネットワークに存在しているカチオン性の官能基<sup>1)</sup>とPBDT分子中に存在しているアニオン性の官能基がイオン結合を形成することにより、一度形成されたPBDTの配向構造は保存されることが確認されています。この原理を用い、マスクングの模様をデザインすることで様々な巨視的な秩序構造をゲルに導入することができました。例えば、ストライプ状のマスクングを用いてゲルを作成すると、マスクング部位はマスクング軸と平行方向に圧縮され、マスクングしていない部位は同方向に伸長されます。その結果、軟骨中のコラーゲン線維のようにPBDT分子が互いに垂直に並ぶという極めてユニークな構造を導入することができました(図1, 2参照)。導入された配向構造は安定で、ゲルをダブルネットワーク化しても構造が保たれていることを確認されました。

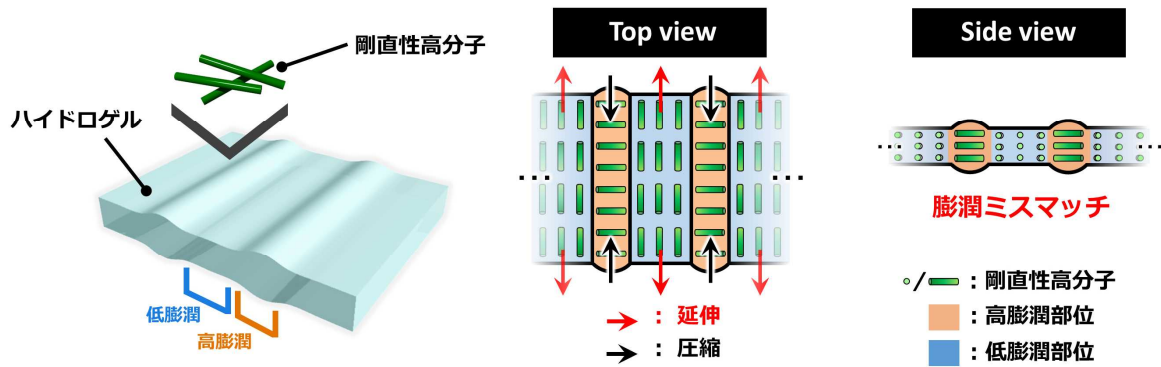


図 1. ゲル内部における軟骨類似構造の形成メカニズム

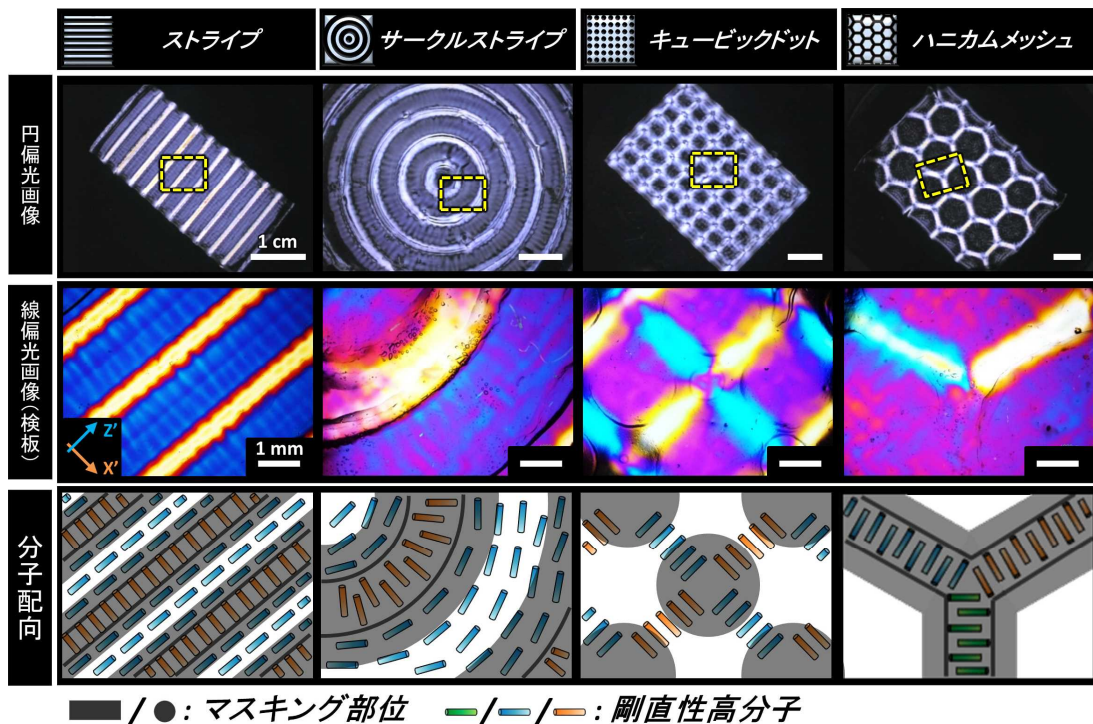


図 2. ゲル内部における剛直性高分子の様々な超構造

### (今後への期待)

今後、様々な生体組織の構造をヒントに多彩な構造を持つゲルを創製することで、新たな材料イノベーションが期待されます。また、本研究を通じて、「生体の秩序構造形成メカニズムの解明」という学理的に重要なテーマにも迫ることが期待されます。

### [用語解説]

1) 官能基: 有機化合物の性質を特徴づける特定の原子の集まりを指す。官能基が存在することで、塩基性を示す、酸性を示す、光を吸収するといった様々な性質が物質に現れてくる。

### お問い合わせ先

所属・職・氏名: 北海道大学大学院先端生命科学研究院 教授 龔 劍萍 (グン チェンピン)

TEL: 011-706-2774 FAX: 011-706-2774 E-mail: gong@mail.sci.hokudai.ac.jp

ホームページ: <http://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/index.html>