

# イカと合成高分子を複合した耐破壊性ハイドロゲルを開発

～天然物由来の異方的構造・性質を持つ柔軟複合材料～

## ポイント

- ・天然物であるイカと合成高分子の複合化による異方的ソフト&ウェット材料を開発。
- ・イカの異方的構造と複合構造との相乗効果により、極めて優れた耐破壊性を実現。
- ・半生体由来の壊れにくい柔軟材料として、人工腱などへの応用が期待。

## 概要

北海道大学大学院生命科学院博士後期課程の大村 将氏、同大学院先端生命科学研究院・同創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD) の中島 祐准教授、及び龔 劍萍 (グン チェンピン) 教授らの研究グループは、天然物であるイカを合成高分子<sup>\*1</sup>と複合化することで、イカの異方的構造<sup>\*2</sup>を反映した力学特性を持つ耐破壊性の複合ゲルを開発しました。

材料を壊れにくくする一般的な手法として、異なる性質を持つ複数の素材を組み合わせた「複合構造」や、材料構造に方向性を持たせる「異方性」の導入が知られています。一方、高分子ハイドロゲル (以下、単にゲル) は柔軟で水を含んだゼリーに似た材料であり、生体軟組織<sup>\*3</sup>とよく似た特徴を持つことから生体代替材料・医療材料として期待されています。しかし、一般的なゲルはゼリーや豆腐のように極めて壊れやすい材料であり、丈夫なゲルを合成する手法の開発が求められていました。

研究グループは本課題を解決するため、天然の異方的生体軟組織と合成高分子の複合化に着目しました。本研究では、生体組織としてイカを用いました。イカを材料の視点からとらえると、水を含み、内部に方向性を持った筋線維を有する異方性のハイドロゲルと言えます。研究グループは、イカの内部に親水性の合成高分子を導入して複合化し、イカをベースとした柔軟な複合ゲルを得ました。本ゲルはその「異方性」と「複合構造」の相乗効果により、亀裂が極めて進みにくいという優れた耐破壊性を示すことが分かりました。本技術は、人工腱などの丈夫さが求められる生体代替材料の創製に繋がると期待されます。

なお、本研究成果は、2023年1月20日 (金) 公開の NPG Asia Materials 誌にオンライン掲載されました。



本研究のコンセプト図。イカと合成高分子の複合によって耐破壊性ゲルが得られることを、合成高分子の鎧をまとったイカによって表現。

## 【背景】

ハイドロゲルは、長いひも状の分子である高分子の網目構造内部に多量の水が閉じ込められた、ゼリーのように柔らかく水を含んだ材料です。この「柔らかく、水を含んでいる」というゲルの特徴は、生物のからだの特徴と非常に良く似ています。従って、ゲルは生体になじみの良い次世代医療材料として大いに期待されており、例えば人工軟骨、人工腱などとしての利用が考えられています。このような生体代替材料としての応用にあたっては、壊れにくいゲルを用いることが必要です。しかし、ゲルは一般に強度や耐破壊性が低い材料であり、このことがゲルの実応用に際しての大きな障壁となっていました。

一方、材料を壊れにくくする一般的な手法として、複合構造および異方性の導入が知られています。例えば鉄筋コンクリートは、特定の方向に配列した（つまり異方性のある）鉄筋をコンクリートと複合させることで耐破壊性を獲得した材料であり、建築に広く使われています。このような一般的な手法にならない、ゲルに複合構造と異方性を導入すれば、壊れにくいゲルが得られると期待されます。しかし、化学合成によって得られる一般的なゲルは異方性を持たない材料であるため、壊れにくいゲルを得るためには、ゲルを何らかの異方的な柔軟材料と複合化させる必要がありました。

## 【研究手法】

研究グループは、ゲルに異方性と複合構造を導入するユニークな手法として、天然の生体軟組織と合成高分子を複合化することを考案しました。生体軟組織を材料の視点から見ると、柔らかく多くの水を含んだハイドロゲルと言えます。さらに、多くの生体軟組織は高次な生命活動を行うために異方性を有しています。例えば筋肉は、内部で筋線維が配列した異方的構造を持っているために、線維の配列方向に沿って伸縮することが出来ます。このような異方的柔軟材料である生体軟組織を合成ゲルと複合させることで、極めて丈夫な複合ゲルが得られると期待できます。

本研究では天然の生体軟組織として、ムラサキイカ（以下、単にイカと表記）の外套膜を用いました。外套膜とはイカの表面を覆う円錐状の組織であり、日常的に我々が食べる部位のことです。イカの外套膜は、イカが水中で動くための筋肉であり、内部には向きがそろった筋線維が存在しています（図1左）。イカの筋肉の主成分は、イカの体を円周状に取り巻く環状筋です。焼きイカなどを食べたとき、リング状の繊維質の存在を感じるかと思いますが、それが環状筋です。

研究グループは、食用の冷凍ムラサキイカ外套膜を購入して解凍し、その切り身を高分子の原料である親水性モノマーの水溶液に浸漬させ、モノマーをイカ内部に十分に染み込ませました。その後、イカに熱を加えることで、イカ内部でモノマーから高分子網目を合成し、イカと合成高分子による複合ゲルを得ました（図1右）。

## 【研究成果】

研究グループは最初に、合成された複合ゲルの内部構造を電子顕微鏡などにより調べました。結果、複合ゲル内部では、イカ外套膜に存在する筋線維の配向が保たれたままで合成高分子が導入されていることがわかりました。これは、合成高分子との複合化は、イカ外套膜の異方的構造をほとんど破壊しなかったということです。

次に、合成した複合ゲルを、イカ外套膜の環状筋の向きに対して垂直または平行方向に延伸しました。結果、環状筋と垂直方向に延伸した場合は3倍伸ばすと切れてしまいましたが、環状筋と平行方向に延伸した場合は6倍まで伸ばすことが出来ました。すなわち、得られた複合ゲルは、イカの異方的構造を反映した、異方的な力学特性を示すことが分かりました。なお、どちらの方向に延伸した場合でも、複合ゲルの強度はイカ単体・合成高分子ゲル単体のそれを大きく上回っており、複合化による強度の上昇が確認されました。

続いて、合成した複合ゲルの壊れやすさ（丈夫さ）を調べました。具体的には、材料に小さな亀裂を入れて力を加えることで、亀裂の進みやすさの程度を示す破壊エネルギーという値を測定しました。筋線維の配向と同じ向きに亀裂を入れた場合、力を加えると亀裂は簡単に進んでしまい、その破壊エネルギーはおよそ 600 J/m<sup>2</sup> と低いことが分かりました。一方、筋線維の配向と垂直方向に亀裂を入れた場合、亀裂はなかなか進まず、枝分かれなどの多段階の破壊を示し、その破壊エネルギーはおよそ 4,000 J/m<sup>2</sup> と極めて高くなっていました。つまり、合成された複合ゲルは環状筋と垂直方向において極めて優れた耐破壊性を持つ異方的複合材料であることが分かりました。

本材料の優れた耐破壊性の原理は完全には解明されていませんが、亀裂を横切るように存在するイカ筋線維が亀裂の拡大を抑制したこと、またイカ筋繊維と合成高分子が強固な分子間力でつながり、材料内部にかかる力を分散させたことが主な原因であると考えられています。

### 【今後への期待】

異方的天然物であるイカと合成高分子を複合させることで、その異方性と複合構造に由来する丈夫さを持つゲルが合成出来ました。得られた材料は、ただ丈夫であるだけでなく、半生体由来であることから優れた生体適合性も期待できます。従って、人工腱などの丈夫さが必要な生体代替材料として適していると期待されます。

今回は天然の生体軟組織としてイカを用いましたが、世の中には多種多様な構造・性質を有する柔らかい天然物があります。今後はこの手法をもとに、使用する天然物や複合化する合成高分子の種類を変えることで複合ゲルの性質を制御し、用途に応じた構造・性質を示す異方性柔軟材料を創製していきます。また、合成高分子ではなく天然高分子を複合させれば、100%天然物由来の強靱な柔軟複合材料が得られると期待されますので、そのような研究も行っていきたいと考えています。

### 論文情報

論文名	Squid/synthetic polymer double-network gel: elaborated anisotropy and outstanding fracture toughness (精緻な異方性と傑出した耐破壊性を有する、イカと合成高分子の複合によるダブルネットワークゲル)
著者名	大村 将 <sup>1</sup> 、中島 祐 <sup>2,3</sup> 、吉田匡宏 <sup>1</sup> 、龔 劍萍 <sup>2,3</sup> ( <sup>1</sup> 北海道大学大学院生命科学院、 <sup>2</sup> 北海道大学大学院先端生命科学研究院、 <sup>3</sup> 北海道大学創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD))
雑誌名	NPG Asia Materials (材料科学誌)
DOI	10.1038/s41427-022-00454-9
公表日	2023年1月20日(金)(オンライン公開)

### お問い合わせ先

北海道大学大学院先端生命科学研究院 同創成研究機構化学反応創成研究拠点 (WPI-ICReDD)・  
准教授 中島 祐 (なかじまたすく)

T E L 011-706-9016 F A X 011-706-9016 メール [tasuku@sci.hokudai.ac.jp](mailto:tasuku@sci.hokudai.ac.jp)

U R L <https://altair.sci.hokudai.ac.jp/g2/>

### 配信元

北海道大学社会共創部広報課 (〒060-0808 札幌市北区北8条西5丁目)

T E L 011-706-2610 F A X 011-706-2092 メール [jp-press@general.hokudai.ac.jp](mailto:jp-press@general.hokudai.ac.jp)

## 【参考図】

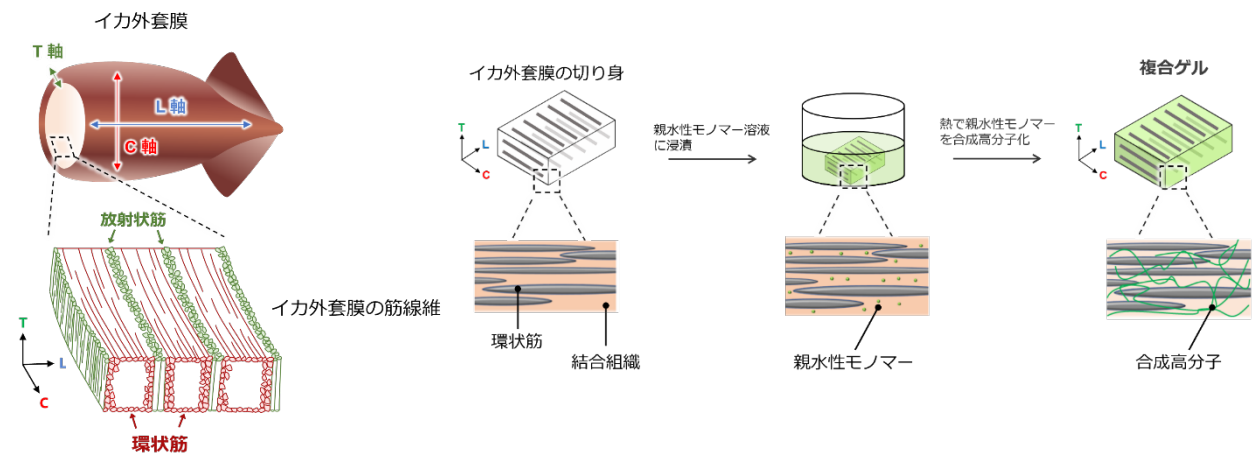


図 1. (左) イカ外套膜内部の筋線維とその向き。イカ外套膜には、円周方向に沿った環状筋と、それとは垂直方向の放射状筋が交互に配向している。(右) イカ外套膜と合成高分子の複合化プロセス。切り出したイカ外套膜を親水性モノマー溶液に十分浸漬させた後、熱を加えて化学反応を起こし、イカ外套膜内部で合成高分子を得る。

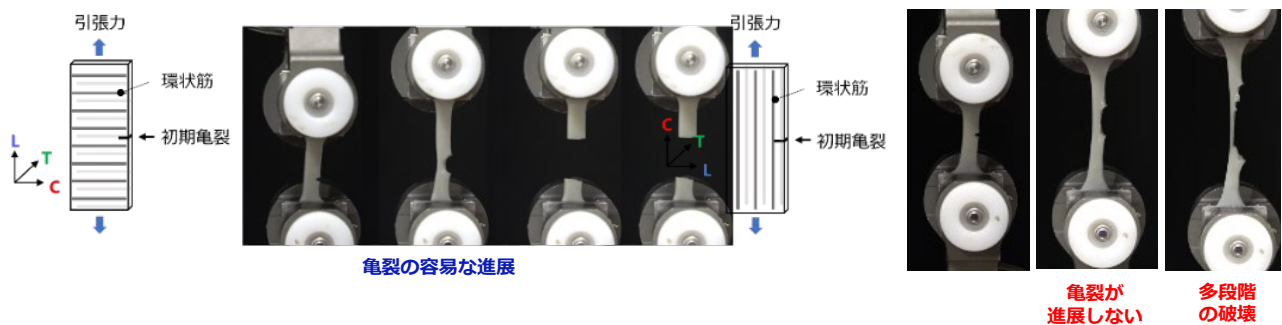


図 2. 複合ゲルに初期亀裂を加え、破壊試験を行った時の様子。亀裂は、環状筋と平行方向には簡単に進展する(左)が、環状筋の配向と垂直方向には極めて進展しにくい(右)。

## 【用語解説】

- \*1 合成高分子 … 人工的に得られた長いひも状の分子で、ポリマーとも呼ばれる。ゴム・プラスチック類の主成分である。
- \*2 異方的構造 … 材料の内部構造や特性に方向性があること。対義語は等方的構造。
- \*3 生体軟組織 … 生物を作っている組織のうち、骨・殻・歯などの硬い部位以外のこと。人間でいうと、皮膚や筋肉は生体軟組織と言える。

## 【WPI-ICReDD について】

ICReDD(Institute for Chemical Reaction Design and Discovery、アイクレッド)は、文部科学省国際研究拠点形成促進事業費補助金「世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)」に採択され、2018年10月に本学に設置されました。WPIの目的は、高度に国際化された研究環境と世界トップレベルの研究水準の研究を行う「目に見える研究拠点」の形成であり、ICReDDは国内にある17の研究拠点の一つです。

ICReDDでは、拠点長の下、計算科学、情報科学、実験科学の三つの学問分野を融合させることにより、人類が未来を生き抜く上で必要不可欠な「化学反応」を合理的に設計し制御を行います。さらに化学反応の合理的かつ効率的な開発を可能とする学問、「化学反応創成学」という新たな学問分野を確立し、新しい化学反応や材料の創出を目指しています。

