

学 位 論 文 題 名

Mechanism of Anomalous Strength in Double-Network Gels: Effect of Localized Damage Zone

(Double-Network ゲルの高強度化メカニズム：ダメージゾーンの効果)

学位論文内容の要旨

Hydrogels are crosslinked polymer networks, containing large amount of water. They have many potential applications, such as stimuli-responsive materials, drug delivery, tissue engineering, and artificial cartilages. However, most hydrogels derived from natural or synthetic sources have low mechanical strength, because the gels are dilute systems. In 2003, our group succeeded in developing a novel high-strength gel by introducing a double network (DN) structure inside the gel, i.e., reinforcing a tightly cross-linked rigid gel (first network) with mutually entangled flexible long polymers (second network). The toughening mechanism of DN gels is of great interest to researchers. Several experimental and theoretical studies have been performed to exploit the mechanism. It is assumed that the DN gel is locally damaged around the crack tip and the energy dissipated for damage accumulation enhances the effective fracture energy. This can qualitatively explain the anomalously high fracture energy. However, direct observation of the damage zone should be performed in order to confirm the assumptions. The relationship of damage zone thickness and fracture energy is not elucidated.

In this dissertation, the localized damage zone was observed by optical microscope and the effect of damage zone on the fracture energy and the toughness of DN gels are clarified. Further, the investigation on the fracture process is performed by the dynamic light scattering system.

In chapter 2 and chapter 3, the microscope images of damage zone were showed and the relationship between damage zone thickness and fracture energy is clarified.

In the observation of localized damage zone, two kinds of optical microscope were used. By the normal microscope, it is found that there is a dark zone near the crack surface, indicating the existence of damage zone near the crack surface. By using a 3D laser microscope system, a clear boundary can be seen between the damage zone and undamage zone, therefore, the thickness of damage zone h can be estimated. h could reach the order of several hundred μm when the fracture energy G reaches the order of several hundred J/m^2 . Moreover, the quantification of the damage zone thickness makes it possible to investigate the relationship of the fracture energy G and h . G and h is linear related. Based on the results of G and h , the size of fracture clusters of PAMPS is also estimated. As a result, it is clarified that in fracture process, tough DN gels need to cut more PAMPS network into small cluster and large amount of energies were dissipated.

In chapter 4 and chapter 5, the necking behavior of DN gels that sustain large tensile strain is investigated and fracture process in these DN gels is investigated by the dynamic light scattering.

By dynamic light scattering, the cooperative diffusion mode of PAAm, which is confined by PAMPS network, was discovered (Na Y. H. et al. 2004). Therefore, in this study, dynamic light scattering of the DN gels with different tensile strains are performed. The diffusion coefficient decreases when elongation strain of the specimen increases, indicating the confinement of PAAm becomes weaker with the fracture of PAMPS network. This result further confirms the prediction of localize damage in the DN gels. Moreover, based on the diffusion coefficient, the PAAm network is free at the yielding point, compared with the result for the PAMPS and PAAm double linear polymer solution.

In chapter 6, the rheological properties of PAMPS, PAAm and DN gels are investigated. The fracture of PAMPS under small strain (even lower than 1%) and the transition of main networks in DN gels are discovered.

In this dissertation, by quantitative analysis of the damage zone, it is clarified that the high mechanical strength of DN gels is corresponding to formation of large damage zone.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 龔 劍 萍

副 査 教 授 佐々木 直 樹

副 査 教 授 玉 置 信 之

学 位 論 文 題 名

Mechanism of Anomalous Strength in Double-Network Gels: Effect of Localized Damage Zone

(Double-Network ゲルの高強度化メカニズム：ダメージゾーンの効果)

著者の所属研究室では力学的強度が低いというゲルの欠点を克服した、含水率が 90%でありながら、破壊エネルギー (G) は数百～数千 J/m^2 に達する高強度を持つダブルネットワーク (Double Network, DN) ゲルの創製に成功している (Gong, J. P. et al. 2003)。DN ゲルは、硬くて脆い強電解質性のポリ (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) ゲル (以下 PAMPS ゲル) と柔軟性に富んだ中性のポリアクリルアミドゲル (以下 PAAm ゲル) を絡み合わせた相互侵入網目ゲルである。これまでの研究により、DN ゲルでは引張試験により顕著なネッキング現象がみられることが分かっている (Na Y.H. et al. 2006)。このことから、DN ゲルの高い力学強度を評価する引裂き試験において、亀裂の先端付近に数十～数百 μm のダメージゾーンが存在することを予想する破壊モデルが提出されている (Brown, H. R. 2007, Tanaka, Y. 2007)。しかし、実際にダメージゾーンの存在、またそのサイズはまだ確認されていない。本学位論文では、高強度 DN ゲルの破壊メカニズムの解明を目的として、カラー3D レーザ顕微鏡を用いたダメージゾーンの直接観察と、動的光散乱によるダメージゾーンの内部構造解析を行った。

ダメージゾーンを観察するため、引き裂き実験で破壊したサンプルを蒸留水中で膨潤させ、KEYENCE 社のカラー3D レーザ顕微鏡により亀裂先端付近の画像を撮影した。その結果、破断面付近に表面形状画像が他の部分と著しく異なった領域が存在した。この領域は壊れた PAMPS の不均一性による静的光散乱によって得られた画像であると考えられることから、この領域が内部破壊を受けたダメージゾーンであると帰属できる。この直接観察により初めて DN ゲル中にダメージゾーンが存在することが明らかになった。またそのサイズもカラー3D レーザ顕微鏡を用い、直接に測定することができた。破壊エネルギーが数百 J/m^2 の場合、ダメージゾーンのサイズは数百マイクロメートルであり、予想された破壊モデルにも合うことが分かった。また、DN ゲルの破壊エネルギー (G) とダメージゾーンサイズ (h) の引裂き速度 (V) 依存性がほぼ一致したことから、 G と h に線形に相関することが明確になった。それも予想された破壊モデルにも合うことが分かった。その結果より、PAMPS の単位体積あたりの破壊エネルギーと破壊した PAMPS クラスタサイズも見

積もることができた。 G と h の関係を 1st と 2nd ネットワークの架橋密度の異なる DN ゲルを用い、考察したところ、PAMPS の単位体積あたりの破壊エネルギーと破壊した PAMPS クラスターサイズともに 1st と 2nd ネットワークの架橋密度にほぼ依存しないことが分かった。破壊した PAMPS クラスターサイズは数マイクロメートルである。

この DN ゲルに対し、各歪み（降伏点前、降伏点及びネッキング後）までの引張実験を行い、各サンプルに波長 532nm の半導体レーザを入射し、40, 60, 90, 125°の散乱角において動的光散乱(DLS)を行った。その結果、DN ゲルに特徴的な 2 つのモードがみられた。速いモードは PAMPS 網目と PAAm 鎖が絡み合っている複合網目の協同拡散によるもの、遅いモードは絡み合った PAAm 鎖の並進拡散に対応していると考えられる。歪みが大きくなると、速いモードの拡散係数(D)が遅い側にシフトしていることが分かった。これは、歪みが大きくなることに伴って、PAMPS の破壊が進むため、PAAm 鎖との絡み合いが少なくなり、協同拡散が遅くなると考えられる。また、降伏点の拡散係数が PAMPS と PAAm の混合溶液の値に近いことから、降伏点付近では PAAm が PAMPS との絡み合いがほぼ無くなり、自由な状態になったと考えられる。この結果は、直接観察で得られた不均一性の増大とも矛盾しない。

以上のことから、本学位論文では次のように成果をまとめられる。著者は、初めて DN ゲルのダメージゾーンが存在することを明らかにした。ダメージゾーンのサイズ h の精確な測定より、破壊エネルギー G と h の相関を定量的に議論することが可能となった。また、動的光散乱による、ダメージゾーン中 PAMPS が破壊していることを確認した。これらの結果より、DN ゲルの高強度化のメカニズムを明確に示した。またこのような基礎研究から得た知見が、実用レベルでの高強度ゲルの設計に有用な指針を与えた。このように本学位論文は高分子ゲルの科学を探究する上で非常に意義深い。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。