

学位論文題名

Study on Internal Fracture of Tough Double Network Gels

(高強度 Double Network ゲルの内部破壊挙動に関する研究)

学位論文内容の要旨

当研究室で開発された高強度・高靱性 Double Network ゲル(DN ゲル)は、約 90wt%もの溶媒を含みながらも圧縮破断応力 20MPa、破壊エネルギー 2200J/m^2 などの非常に高い力学物性を示すゲルであり、医療・工業分野への応用が期待されている。DN ゲルは、対照的な物性を持つ二種の網目、すなわち剛直で極めて脆い PAMPS ゲルと柔軟で高い伸縮性を持つ PAAm ゲルが分子レベルで入り組んだ、いわゆる相互侵入網目構造を持つ。

DN ゲルは、変形時に降伏現象を示す初めてのゲルである。降伏現象は、一般的な高靱性固体(金属など)の変形時に見られる現象であり、結晶構造の転移と多大なエネルギー散逸を伴う。このように力学的には、DN ゲルの高い靱性は一般的な観点(降伏に伴うエネルギー散逸)から説明可能である。一方で、降伏に伴う永久歪が殆ど発生しない、著しい軟化が起きるなど、DN ゲルの降伏メカニズムは従来の固体のそれとは明らかに異なる。こうした DN ゲルの新奇な降伏メカニズムは材料・破壊力学の観点からも注目されており、これを解き明かすことは、単に DN ゲル高強度化メカニズムの理解に資するのみならず、新規な材料高強度化機構の確立にも繋がる、非常に重要なテーマである。

現在までに、DN ゲルの降伏時には不可逆な力学的ヒステリシスと弾性率の顕著な低下が見られることが報告されている。これらの結果から、DN ゲルの降伏とそれに伴うエネルギー散逸は、柔軟な PAAm 網目の伸長に伴って脆弱な PAMPS 網目が広範囲に亘り内部破壊を起こすことに由来することが予想されている。しかし、PAMPS の破壊プロセスおよびそのメカニズムについての実験的な研究は殆ど為されていない。そこで本論文では、DN ゲルの変形に伴い、PAMPS 網目の内部破壊がどのように進行するのか、また、それはどのようなメカニズムで発生するのか、について研究を行った。

第 3 章では、DN ゲルの一軸延伸に伴う PAMPS 網目の内部破壊挙動を、力学的手法を用いて詳細に解析した。具体的には、DN ゲルに様々な初期歪を加えた際の弾性率、ヒステリシスループの面積、サイズ変化を測定した。ヒステリシス解析からは、DN ゲルの内部破壊は延伸率 50%から起こり始めること、DN ゲルの延伸に使われたエネルギーの 85%が PAMPS の内部破壊に使われることなどが分かった。また、ヒステリシスループと弾性率の低下から、DN ゲル内部の PAMPS 鎖の破壊率を計算した結果、加えた歪に対する PAMPS の破壊率は、DN ゲルの組成に関わらず一定であることが分かった。次に、歪を加えた DN ゲルを純水で再度膨潤させたところ、加えた歪に応じた膨潤度の増加が観察された。これは、PAMPS の破壊によって PAAm の膨潤が誘起されたために起こった現象である。また、その膨潤は異方的であり、引張方向に大きく膨潤することが明らかになった。本結果は、PAMPS ゲルの異方的な破壊、具体的には引張方向に沿った PAMPS 鎖がより多く壊されていることを示している。

第 4 章では、膨潤度のミスマッチングが引き起こす内部応力について検討した。DN ゲル内部の PAMPS 網目は PAAm の膨潤圧によって押し広げられており、内部応力が生じている。私は、この内部応力が DN ゲルの破壊挙動に重要な役割を果たすと考え、検討を行った。内

部応力は、DN ゲルを DMF または Ethanol と水との混合溶媒に浸漬することで制御した。結果、内部応力の減少に伴い、破断歪や破壊エネルギーの顕著な減少が見られた。すなわち、内部応力が DN ゲルの靱性に非常に大きな影響を与えており、より具体的には、内部応力は PAMPS 破壊が起こる領域の広さと大きな相関があることが分かった。また、内部応力を減少させると、引裂試験においてスティック・スリップ様の破壊現象が観察された。これは、クラック先端の PAAm が小さい歪で伸び切ってしまう、広範囲な PAMPS の破壊を誘起出来なくなることに由来すると考えられる。以上の実験結果、および永久歪や動的分散乱などの結果を基に、DN ゲルの新たな破壊モデル「染み出しモデル」を本章後半において提案した。DN ゲルに力が加えられると、PAMPS に初期亀裂が発生する。すると、周囲の PAAm 鎖が亀裂の界面に染み出し、界面が強化される。本界面が大きな力に耐えている間に、この力が絡み合いを通して遠くの PAMPS 網目に伝達され、広範囲に亘る PAMPS の内部破壊を引き起こす。界面への PAAm の染み出し量、すなわち PAMPS に伝達される力の大きさは、PAMPS 網目が受けている内部応力に概ね比例する。本モデルは、小角分散乱実験や第 3 章の結果と整合性がある。

続いて、PAMPS ゲルの広範な破壊を引き起こす因子に関する研究を行った。第 5 章では、両網目間相互作用が DN ゲルの靱性に与える影響を検討した。第 1 網目として、PAAm と弱い相互作用をする PAMPS、強い相互作用をする P(AAc-co-AMPS)、殆ど相互作用しない P(DMAAm-co-AMPS)ゲルを用いた DN ゲルを合成し、その力学的ヒステリシスや破壊エネルギーを一般的な PAMPS/PAAm DN ゲルと比較した。結果、これらの co-polymer DN ゲルの内部破壊挙動は、第 3 章で示された PAMPS/PAAm DN ゲルの内部破壊挙動の法則に完全に従うことが見出された。ここから、両網目間相互作用は DN ゲルの破壊プロセスに何ら影響を及ぼさないことが明らかとなった。PAMPS ゲルの広範囲な破壊は、両網目間に nm オーダーで存在する絡み合いによってもたらされていると推察される。

最後に、以上の実験で得られた高強度化メカニズムに関する知見を合成法にフィードバックし、DN ゲルの新規合成法を開発した。第 6 章では、従来は合成が不可能であった中性高分子ベースの高強度 DN ゲル (St-DN ゲル) を開発した。世の中には様々な機能性ゲルがあり、これを DN ゲルの高強度化手法によって強化出来れば、ゲル応用の幅が大きく広がると期待される。しかし従来、高強度 DN ゲルの第 1 網目は剛直な強電解質でなければならなかった一方、機能性ゲルの多くは中性であり、DN 化による高強度化は不可能であった。そこで私は DN ゲル合成手法を改良し、中性ゲルを DN 化によって高強度化する手法の開発を試みた。そのためには、縮まった中性ゲルの網目を、強電解質ゲル並みに広げれば良い。その手段として、中性ゲル内部に強電解質ポリマー (分子ステント) を導入して浸透圧を上げ、ゲル網目を広げる、という手法を開発した。本方法で得られた中性ベースの St-DN ゲルは、従来の DN ゲルと同等の靱性を示した。また、St-DN ゲルの高強度化は分子ステントや中性ゲルの化学種に依存せず起こることが分かった、

第 7 章では、自由に成型可能な DN ゲルの合成法を確立した。DN ゲルは、最初に PAMPS ゲルを合成後、その内部で PAAm ゲルを重合するという 2 段階重合によって得られる。この時、中間産物である PAMPS ゲルの強度が著しく低く、容易に壊れてしまうため、複雑な形状の DN ゲルを作成することは困難であった。そこで最初に、比較的高強度で合成が容易な PVA ゲルを型(inner mold)として作成し、本ゲル内部で PAMPS 網目、PAAm 網目を順に合成することで、自由成型可能な PVA-DN ゲルの合成に成功した。PVA-DN ゲルの力学的強度は一般的な DN ゲルと同程度であった。本手法によって、非常に複雑な形状を持った DN ゲルの合成が可能となった。

以上のように本論文では、PAMPS 網目の破壊率の見積もり、内部破壊の異方性の発見、内部破壊における両網目間相互作用の不必要性と内部応力の必要性、染み出しモデルの提案、中性高分子からの高強度 DN ゲルの合成法、DN ゲルの自由成型法など、非常に広範な成果が得られた。今後、これらの成果を生かし、DN ゲルの内部破壊メカニズムを取り入れた新規高強度・高靱性材料の創製が期待される。

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 川 端 和 重

学 位 論 文 題 名

Study on Internal Fracture of Tough Double Network Gels

(高強度 Double Network ゲルの内部破壊挙動に関する研究)

近年開発された超高強度・高靱性 Double Network ゲルは、剛直な PAMPS ゲルと柔軟な PAAM ゲルからなる 2 重網目ゲルであり、医療・工業材料としての幅広い応用が期待されている。これまでの研究により、DN ゲルは、破壊時に剛直な PAMPS 網目が広範囲にわたって内部破壊を起こすことで高強度化していることが予想されているが、その詳細なメカニズムについては分かっていなかった。そこで著者は、PAMPS 網目の内部破壊挙動の詳細な解析、および内部破壊挙動を決定する因子について研究を行った。本論文は全 7 章より構成されており、第 1 章は序論、第 2 章は今までの DN ゲル研究の概論、第 3~5 章は DN ゲルの内部破壊挙動解析、第 6~7 章は新規 DN ゲル合成法の開発について記されている。

第 3 章では、一軸延伸下における DN ゲルの内部破壊挙動について検討した。力学的ヒステリシス測定および歪を加えた DN ゲルの再膨潤度測定により、延伸下の DN ゲルにおける PAMPS 網目の破壊挙動を初めて定量的に評価した。また、内部破壊挙動には異方性があること、更に初期弾性率と散逸エネルギーから計算された PAMPS 網目破壊率の不一致から、PAMPS 網目が大きな不均一構造を取っていることが予測された。

第 4 章では、2nd network である PAAM の浸透圧が DN ゲルの物性と内部破壊挙動に与える影響を検討した。PAAM の浸透圧は溶媒組成によってコントロールした。PAAM の浸透圧の低下に伴い、破断歪、破壊エネルギー、永久歪の顕著な低下が観察されたことから、PAAM の高い浸透圧が内部破壊挙動にとって重要であることが示唆された。また著者はこれらの結果を精査し、新たな DN ゲルの高強度化モデルである「染み出しモデル」を提案した。

第 5 章では、2 種網目間の相互作用が DN ゲルの物性に与える影響を検討した。化学種を変えることにより網目間相互作用を変化させた DN ゲルを合成し、その物性と内部破壊挙動を検討した。結果、相互作用を変えても DN ゲルの内部破壊挙動は殆ど変わらないことが分かった。本結果は、DN ゲルの物性と内部破壊挙動は、相互作用ではなく 2 種網目の構造によって決まっていることを示唆している。

第 6 章では、中性ゲルを 1st network とした新規 DN ゲルの合成法を示した。従来、高強度 DN ゲルの 1st network は剛直な強電解質ゲルである必要があり、柔軟な中性ゲルを用いることは出来なかった。そこで著者は、浸透圧の大きい強電解質ポリマー（分子ステント）を中性ゲルに導入することによって中性ゲルを剛直化することで、中性ゲルを 1st network とした高強度 DN ゲル (St-DN ゲル) の創製に成功した。また本手法によって、あらゆる化学種の中性ゲルを高強度化出来ることが確認された。

第 7 章では、物理架橋 PVA ゲルをテンプレートとして使い、DN ゲルの自由成型法を開発した。従来の DN ゲルは、前駆体である PAMPS ゲルの強度が低いため、限られた形にし成型出来なかった。著者は、比較的高強度で自由成型可能な PVA ゲル内部で PAMPS ゲル、DN ゲルを重合することで、高強度 DN ゲルの自由成型に成功した。

第 3~5 章で得られた知見は DN ゲルの高強度化メカニズムの理解に大きく貢献するものであり、第 6~7 章での知見は DN ゲルの応用範囲を大きく広げるものと期待される。

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あるものと認める。