HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Internal Fracture and Anisotropic Inorganic Crystallization in Highly Stretched Double Network Hydrogels [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	深尾, 一城
Citation	北海道大学. 博士(生命科学) 甲第13947号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/78101
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Kazuki_FUKAO_abstract.pdf (論文内容の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（生命科学）　　氏 名　深 尾 一 城

学 位 論 文 題 名

Study on Internal Fracture and Anisotropic Inorganic Crystallization
in Highly Stretched Double Network Hydrogels
（高延伸下ダブルネットワークゲルの内部破壊機構及び異方的無機結晶の複合化に関する研究）

2000 年代に入り、これまでの常識を覆す高強度ハイドロゲルが次々と開発され、当研究室においても、機械的特性の異なる 2 種類の高分子網目から成る高強度ダブルネットワーク（DN）ゲルが開発された。本 DN ゲルの高強度化は、その変形時に脆い高分子網目（第一網目）が柔軟な高分子網目（第二網目）に先立って優先的かつ多量に破壊されることにより大きなエネルギー散逸を獲得する、という犠牲結合原理で説明できる。この犠牲結合原理は、両網目が対照的な機械的特性を有することで成立し、高分子の化学種には依らないため、ハイドロゲルのみならずエラストマー等の多様な高分子材料にも幅広く応用されている。このような犠牲結合原理に基づく高強度 DN 材料は、上で説明された脆い第一網目の優先的な内部破壊により、一軸延伸下で降伏挙動等の特徴的な力学挙動を示す。また、降伏時にくびれを伴うネッキング現象がしばしば観察されている。ネック部は他の箇所と比べて明らかに柔らかいことから、ネック部において脆い第一網目はカタストロフィックに破壊され、不連続構造を形成していると考えられていた。

上述の DN 材料の内部破壊メカニズムは、非可逆的な力学ヒステリシスや事前延伸後の異方的膨潤等の間接的証拠に基づき提案されてきた。しかし、内部破壊過程における第一網目の nm～μm スケールの構造変化に関して詳細には明らかになっていない。この問題を解決し、DN 材料の破壊メカニズムを理解するためには、変形中のゲル構造の直接観察が必要となる。そのような直接観察法として、散乱法はハイドロゲル等のソフト材料の微視的構造を決定する上で効果的な手法であり、DN ゲルについても動的光散乱や中性子散乱を用いて内部構造が評価されてきた。しかし、大変形下における散乱法の適用はゲル乾燥などの問題により困難であり、DN 材料の内部破壊メカニズムの直接観察は成し遂げられていなかった。そこで本論文では、高輝度放射光による小角 X 線散乱を用いた高延伸過程における DN ゲルの構造解析に取り組み、DN 材料の内部破壊メカニズムを詳細に解明し、構造情報から得られた知見を材料科学に応用することを主題とする。

第１章では、本論文の目指す方向性や本論文の立ち位置について主に一般的見地から概説し、本論文への導入とする。第２章では、より詳細な科学的見地に立って近年の研究動向を概説し、本論文が取り組む研究課題を明確にした上で、現行の研究動向が抱える本質的課題を抽出し、本研究の戦略を提言する。

第３章では、一軸延伸過程で降伏挙動を示す DN ゲルの内部構造変化を異なるスケールから明らかにし、DN ゲルの内部破壊メカニズムの解明に取り組む。DN ゲルとしては、脆い第一網目の組成は固定し、異なるモノマー濃度（2 M 及び 4 M）の第二網目から成る 2 種類のゲルを用いた。これら 2 種の DN ゲルの一軸引張挙動を比較すると、低濃度の第二網目から成る DN ゲル（DN-2）では降伏時にネッキング挙動が確認されたのに対して、高濃度の第二網目から成る DN ゲル（DN-4）ではネッキング挙動が見られなかった。また、偏光顕微鏡を用いて第二網目の配向に対応する複屈折を測定したところ、DN-2 でのみ降伏点近傍での急速な複屈折の上昇が観察された。以上の結果は、第一網目と第二網目の力学的バランスにより、DN ゲルの内部構造変化および破壊メカニズムが異なることを示唆している。

以上の結果を踏まえ、2 種の DN ゲルに対して小角 X 線散乱測定を行った。本研究で着目する

DN ゲルの内部構造は、1)ナノメートルスケールの第一網目のメッシュ構造及び 2)サブミクロンスケールの第一網目の欠陥（ボイド）である。これら構造は、高輝度放射光施設（SPring-8、日本）を利用した、延伸下の DN ゲルに対する小角 X 線散乱測定によって同定した。得られた散乱プロファイルの低角側（より大きな構造）に対して Ruland 法を適用することにより延伸軸に平行なボイドの長さ変化を、広角側（より小さな構造）に対して Ornstein–Zernike 式を適用することにより第一網目のメッシュ構造のサイズ変化を評価した。その結果、以下に示す DN ゲルの内部破壊メカニズムを明らかにした。(1) 第一網目の破壊は、その欠陥（ボイド）近傍への応力集中により、ボイドを起点として生じる。 (2) 第一網目のメッシュ構造は非アフィン変形を示し、第二網目のモノマー濃度が低いサンプルでは、降伏後、第一網目の不連続構造が形成される。(3) 第二網目のモノマー濃度が高くなると、ボイド近傍での応力集中が抑制され、材料全体に均一な脆い第一網目の破壊が生じる。(2)に示される第一網目の不連続構造は、事前延伸後の異方的膨潤に関する先行研究で提案された第一網目の断片化モデルと一致する結果である。

第４章では、３章より明らかとなった延伸下 DN ゲルの第一網目の異方的内部構造を応用し、骨組織の形成プロセスを模倣した DN ゲルと異方的無機物との複合化を試みた。骨組織は有機骨格であるコラーゲンと無機物であるハイドロキシアパタイト（HAp）から成る異方的複合構造を形成しており、HAp はコラーゲンが形成する空間異方性によって異方的に成長すると言われている。また、無機物の結晶核形成は、有機骨格のアニオン性官能基上で優先的に生じる（不均一核形成）ため、DN ゲルでは主に第一網目の存在下で位置選択的な無機物の結晶化が起こると予想できる。そこで本章では、種々の延伸度に延伸することで第一網目の空間異方性を制御した DN ゲルの内部で交互浸漬法による HAp の複合化を行い、鉱化した HAp の異方性を広角 X 線回折（WAXD、SPring-8）より定量的に評価した。

HAp の c 軸に垂直な結晶面である(002)面に帰属される回折パターンは、未延伸 DN ゲルでは同心円状のパターンとして観察されたが、延伸度の増加に伴い、延伸軸に平行方向の強度が高い三日月状に変化した。この結果は HAp の異方的な成長を示唆しており、透過型電子顕微鏡による直接観察からも延伸に伴う異方的な形状への形態変化、つまり高い延伸度ほど HAp は延伸方向に c 軸を向けた形態へと変化する、が確認された。続いて、(002)面に帰属される回折パターンの方位角プロットから配向度を算出した。得られた配向度は、DN ゲルの延伸度の増加とともに単調に増加し、高延伸下 DN ゲルではウサギやブタの脛骨の皮質骨に匹敵する配向度を示した。この HAp の異方性はゲルのマクロな歪を除荷した場合にも維持され、また、未延伸状態で HAp を鉱化させた DN ゲルを延伸させた場合には異方性は観察されなかった。以上の結果は、鉱化する HAp の結晶成長方位の制御は、HAp の核形成の起点となる有機骨格の異方性が重要であることを意味している。さらに、本 HAp 複合 DN ゲルの延伸軸に対する平行及び垂直方向の一軸引張試験結果から、本ゲルは、平行方向の応力応答が垂直方向より大きいという異方的な力学物性を示した。この結果は、僅かな HAp 含有率（3〜5 wt%）であるにも関わらず、ミクロな HAp の配向がマクロな材料の力学物性の異方性に影響を及ぼすことを示している。

以上のように、高延伸過程における DN ゲルの内部破壊プロセスを、小角 X 線散乱を用いることにより初めて詳細に解明した。また、高延伸時の第一網目の空間異方性を応用し、骨形成プロセスを模倣した異方的有機/無機複合材料の創成に成功した。第５章では、これら成果の総括を述べる。本研究成果は、DN 材料の強靭化及び降伏メカニズムに関する理解を深めるとともに、様々な用途に向けた材料の機械的特性の制御に役立つことが期待される。