



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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(生命科学)
Dissertation Number	甲第13947号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78101
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kazuki_FUKAO_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 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

審査担当者	主査	教 授 龔 劍萍
	副査	教 授 姚 関
	副査	教 授 黒川 孝幸
	副査	特任助教 野々山貴行

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)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

本論文は主に、これまでのハイドロゲルの常識を覆すゲルである高強度ダブルネットワーク（DN）ゲルの破壊メカニズム解明に焦点を当てたものである。

DN ゲルは、機械的特性の異なる 2 種類の高分子網目から構成されており、その高強度化は、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されている。このような第一網目の内部破壊挙動の発現には、第一網目と第二網目の力学的バランスが重要であると考えられているが、具体的に両網目の力学的バランスがどのように作用しているかは詳細に明らかになっておらず、DN 材料の破壊機構を考慮する上でも今後の発展が要されていた。本論文では、DN ゲルにおける両網目の力学的バランスが引き起こす内部破壊メカニズムについて、構造変化の観点から小角 X 線散乱測定を用いて明らかにすることを目的とした。

脆い第一網目の組成は固定し、異なるモノマー濃度の第二網目を用いることで、ネッキング挙動を示す DN ゲル及びネッキング挙動を示さない（すなわち内部破壊挙動が異なる）DN ゲルの 2 種類のサンプルを作製し、これらサンプルに対して一軸延伸下における小角 X 線散乱測定を行った。本論文で着目している 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ボイドである。その結果、申請者は以下に示す 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、ボイドでの応力集中により、ボイドを起点として延伸方向に対して垂直方向に生じる。(2) 第一網目のメッシュ構造は、DN ゲルの作製時にこれ以上伸びる余地がないほど事前延伸されているため、低変形領域から第一網目の破壊が確認され、第一網目のメッシュ構造は非アフィン変形を示す。(3) 第一網目の弾性率に対して第二網目の弾性率が非常に小さい（第二網目のモノマー濃度が低い）場合、比較的柔らかい第二網目によりボイドの異常な変形が確認され、ボイド近傍に歪が集中する。(4) ボイドの大変形を起点として、延伸方向に対して縦方向への第一網目の亀裂がマクロに連結し、第一網目の不連続構造及びネッキング挙動が観察される。(5) 第二網目のモノマー濃度が高くなり、両網目の弾性率の差が近づくと、ボイド近傍での応力集中が抑制され、ボイドでの歪集中が生じず、材料全体に均一な脆い第一網目の破壊が生じるため、ネッキング挙動が観察されなくなる。上記の第一網目の非アフィン変形及び不連続構造は、非可逆ヒステリシスや事前延伸後の異方的膨潤に関する先行研究の結果と一致する結果である。

さらに申請者は、ネッキングを示す DN ゲルの一軸延伸後のボイド間で形成される第一網目の

異方的な空間分布に着目し、骨組織の形成メカニズムを模倣することで、事前延伸した DN ゲル内部に異方的な無機結晶（ハイドロキシアパタイト, HAp）を複合化させ、異方的な力学特性を示す新規有機/無機複合ゲル材料の開発にも取り組んだ。DN ゲル内部に鈹化した HAp の異方性度は、DN ゲルの事前延伸度の増加に伴い増加し、ネッキング後の DN ゲル内に鈹化した HAp の異方性度は天然の骨組織に匹敵した。加えて、異方的な HAp が鈹化した複合ゲルは、僅かな HAp の含有量（3～5 wt%）でも延伸する方向によって異なる力学物性を示し、異方的な力学物性を確認した。興味深いことに、事前延伸した DN ゲルを再び同じ方向に延伸すると第一網目の破壊に伴うソフトニングが見られるが、HAp を複合化させることによってそのようなソフトニングが見られなくなった。この結果は、ボイド間の壊れた第一網目上で異方的な HAp が鈹化していることを示しており、上述の内部破壊メカニズムを支持するものであると考えられる。

これを要するに、申請者は、DN 材料の変形メカニズムにおける両網目の力学的バランスの効果および本メカニズムを応用したゲル/HAp 複合材料の創成について新知見を得たものであり、DN 材料の強靱化・降伏メカニズムの解明および新規有機/無機ハイブリッド材料創製に対して貢献するところ大なるものがある。

よって申請者は、北海道大学博士（生命科学）の学位を授与される資格あるものと認める。