



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                            |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | Study on Composite Materials with Macroscopic Double Network Structures [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s)           | 奥村, 剛士                                                                                                                                     |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                      |
| Degree Name         | 博士(ソフトマター科学)                                                                                                                               |
| Dissertation Number | 甲第14845号                                                                                                                                   |
| Issue Date          | 2022-03-24                                                                                                                                 |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/86008">https://hdl.handle.net/2115/86008</a>                                                          |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                    |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                            |
| File Information    | Tsuyoshi_Okumura_abstract.pdf, 論文内容の要旨                                                                                                     |



# 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士 (ソフトウェア科学)

氏 名 奥 村 剛 士

## 学 位 論 文 題 名

Study on Composite Materials with Macroscopic Double Network Structures  
(巨視的なダブルネットワーク構造を有する複合材料に関する研究)

自然界には骨や歯、軟骨のように硬い材料と軟らかい材料から構成されるハード/ソフト複合材料が多く存在する。これらハード/ソフト複合材料は軽量でありながら、構成材料の単なる足し算を大幅に上回る強度と靱性を併せ持つことが知られており、その優れた力学物性は、ナノスケールからマクロスケールまでの複雑な階層構造に起因すると考えられている。この様な自然界のハード/ソフト複合材料から着想を得て、当研究室ではダブルネットワーク (DN) ハイドロゲル (ゲル) が開発された。DN ゲルは、硬くて脆い第一網目 (ハード相) と、柔軟でよく伸びる第二網目 (ソフト相) が、ナノ・ミクロスケールで相互侵入した構造を有する高靱性ゲルである。DN ゲルは 90 wt% の水を含むにもかかわらず、その靱性は DN ゲルを構成する単一網目ゲルの数千倍に至り、工業用ゴムに匹敵する。DN ゲルが高靱性を示す理由として、変形時に柔軟な第二網目に先立ち、優先的に脆い第一網目の破壊が広範囲で生じることで大量のエネルギーを散逸することが考えられている。この高靱性化機構 (DN 原理) はハイドロゲルだけでなく、ゴム等の工業材料へも適用されており、化学種に依らず様々な高分子材料に対して普遍性が認められる。また近年の研究より、「硬くて脆い」「柔軟でよく伸びる」という対照的な二つの網目の絡み合いという条件を満たしていれば、この DN 構造のスケールをマクロスケールに拡張したとしても DN 原理が適用できることが報告されている。これまでに、マクロスケールの DN 構造を有する複合材料 (マクロ DN 材料) として、ハード相に合成樹脂や繊維、金属など様々な材料を用いることに成功している。この様に DN 原理は材料やスケールを問わず、ソフト材料を高靱性化させるための普遍的な手法であると言える。

そのため、DN 原理の発現条件を詳細に理解することは、DN 原理を用いた新規高靱性材料を開発する上で極めて重要である。近年、ナノ・ミクロスケールの DN 構造を有する DN ゲルを用いて DN 原理を解明する試みが多数なされてきた。実験系では、中性子小角散乱法 (SANS) や X 線小角散乱法 (SAXS) などを用いて、DN ゲルの内部構造や破壊挙動の観察が試みられてきた。また理論系では、ミクロスケールでは粗視化分子動力学法を、マクロスケールではスプリングモデルを用いたシミュレーションが行われており、一貫した結果が得られている。しかし、DN ゲルの極めて小さい網目を直接観察することは難しく、DN 原理が DN 材料の高靱性化を可能にする機構は完全には解明されていない。そこで本論文では、3D プリンティング技術を活用してミリメートルスケールの巨視的な骨格構造をハード相として設計する手法を開発し、マクロ DN 材料の破壊挙動を直接観察することで、DN 材料における未解明の現象の解明を目指した。またハード相の骨格構造のデザインに着目し、骨格構造による新規高強度化機構の確立や新規材料の開発を目指した。

本学位論文は全 7 章からなり、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、本論文の構成を記述した。第 2 章では、自然界から産業界までの DN 材料の一般的な概念と、DN 材料の特徴的な機能や DN 原理を解明するための手法を中心に、近年の研究動向を概説した。

第 3 章では、シンプルな巨視的骨格構造 (ハード相) を有するマクロ DN 材料を開発し、DN 原理の発現条件及び高靱性化条件を明らかにした。モデル材料として、骨格には 3D プリンターで印刷可能な光硬化性樹脂を、ソフト相にはシリコーンゴムを用いた。犠牲結合として働く骨格の柱の太さを調整することで、力学物性を制御した。その結果、DN 原理の発現条件はハード相とソフト相の破断強度比によって制御されることが明らかになった。また、骨格の節数を増やすことで、犠牲結合としての骨格が多段階的に破断する回数が増え、靱性が向上することも示した。

本成果により、マクロ DN 材料の設計指針に関する知見が得られたでなく、本マクロ DN 材料が DN 材料全般における未解明の現象を理解するためのモデルとして有効であることが示された。

マクロ DN 材料の強度はハード相の強度に、破断歪はソフト相の破断歪と同等の値を示し、DN ゲルの様に構成材料以上の力学物性の向上を達成することができない。DN 原理だけでは説明できないこの原因を解明するために、DN ゲルの両相が持つ不均一性に着目した。第 4 章では、第 3 章で設計したマクロ DN 材料のハード相とソフト相にそれぞれ欠陥を導入し、DN 構造における両相の不均一性が、DN 材料の力学物性にどのような影響を与えるか調査した。その結果、両相に欠陥を持つ DN 材料は、欠陥の無い DN 材料と同等の力学物性を示した。つまり、ハード相・ソフト相どちらの欠陥も、もう片方の相に支えられることで欠陥による力学物性の低下を防いでいることがわかった。本成果により、DN 構造により材料欠陥を無視して、材料の持つ本来の力学物性を発揮できる機構が明らかになり、欠陥に強い DN 材料の設計指針に関する知見が得られた。

3D プリンティング技術の発達により、ハード相の巨視的な骨格構造は容易に設計・制御が可能になった。そこで骨格構造を変えることで、マクロ DN 材料へ構造由来の新機能の付与を目指した。第 5 章では、近年多くの研究で報告されている、オーセチックやハニカムなどの特異的なポアソン比を示す機能性構造を骨格構造に採用することで、マクロ DN 材料の新規高強度化手法の確立とその機構の解明を目指した。機能性構造を持つ骨格をソフト相と組み合わせると、骨格は犠牲結合として破断するだけでなく、ハード相とソフト相のポアソン比の違いにより、ハード相がソフト相の大変形を誘発し、ソフト相がその変形に抵抗することで、マクロ DN 材料の力学物性が相乗的に向上する「ポアソン比ミスマッチ効果」が発現することが分かった。さらにポアソン比ミスマッチ効果は、構成材料間のポアソン比の差が大きいほど、力学物性の向上度合いが大きくなることがわかり、オーセチック及びハニカムのいずれも、マクロ DN 材料の高強度化に寄与することが明らかになった。

第 6 章ではソフト相にハイドロゲルを利用した、巨視的なハード相を有するハイドロゲル複合材料の新規複合化手法を開発することを目的とした。ハイドロゲルは高含水性、低摩擦性、物質透過性といったユニークな性質を有しており、医学、薬学、工学といった多分野での応用が期待される機能性材料である。しかしながら、第 3 章から第 5 章までで得られた骨格の設計指針を、ハイドロゲルに対し適用することは極めて困難であった。なぜなら、一般にハイドロゲルは環境に合わせて体積を大きく変化するため、ハードな骨格を導入すると、構成材料間の体積変化によるミスマッチ（体積変化ミスマッチ）が生じるからである。この問題を第 5 章で述べた機能性構造の一つである、オーセチックを有する骨格をハード相として導入することで解決した。オーセチックは負のポアソン比を示すため、ハイドロゲルの膨潤に合わせて 3 次元方向へ体積を変化することが可能である。したがって、オーセチック骨格を導入したハイドロゲル複合材料は、給水・排水によるソフトゲル相の膨潤・収縮に応じてハード骨格構造を柔軟に変形させることで、構成材料間の体積変化ミスマッチを解消することができる。さらに本ハイドロゲル複合材料は、前述の DN 原理とポアソン比ミスマッチ効果により、優れた力学物性を示した。また力学物性以外にも、本ハイドロゲル複合材料は、生体組織に特有な J 字型の応力-歪曲線やハード相由来の異方的な膨潤・収縮といったユニークな機能特性を発現した。本複合化手法により、マクロ DN 材料のソフト相として幅広いハイドロゲルが適応可能になり、骨格構造に起因する新たな機能特性発現の知見が得られた。

以上のように、本論文では、3D プリンティング技術を活用した巨視的骨格の設計を通じ、DN 材料の未解明の現象の解明や、高靱性化機構の確立、ハイドロゲル複合材料の開発に関する知見を得た。こうしたマクロ DN 材料のための骨格の設計指針は、様々なソフト材料に適用可能であるため、高性能な医療用材料やアクチュエータ、ウェアラブルデバイスなどの今後さらなる需要の見込まれる分野での高い波及効果が期待される。第 7 章では、これら成果の総括として、マクロ DN 材料の分野における波及効果に関するまとめを示した。