



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study on Crack Propagation Behaviors of Double Network Hydrogels under High Stretch [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	張, 曄
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第14847号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/86023
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ye_Zhang_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（ソフトマター科学） 氏 名 張 曄

学 位 論 文 題 名

Study on Crack Propagation Behaviors of Double Network Hydrogels under High Stretch
(高延伸下におけるダブルネットワークゲルの亀裂進展挙動に関する研究)

機械的特性の異なる2種類の高分子鎖から構成されるダブルネットワーク (DN) ゲルは、もっとも優れた靱性を示すハイドロゲル材料の一つとして注目を集めている。本ゲルは、生体軟骨が有する複合構造に着想を得て開発され、一方の高分子鎖（第一網目）は硬くて脆く、もう一方（第二網目）は柔らかくて延性に富むように構造が設計されている。DN ゲルは、変形に際して、第一網目の優先的な破壊、第一網目の破壊領域における第二網目の伸長、そして伸長第二網目に誘起される近傍第一網目のさらなる破壊、といった多段階の内部破壊が繰り返される。このようにして広範囲にわたり形成される第一網目の局所破壊領域（ダメージゾーン）において、共有結合由来の多量のエネルギーが散逸されることで、DN ゲルの高強度・高靱性が発現すると考えられている。上述のような DN ゲル特有の破壊プロセスは、一軸延伸過程における応力の降伏を伴うネッキング挙動や、繰り返し変形下に生じる不可逆的なヒステリシスなどから確認することができる。また、DN ゲルは引裂試験においても高い破壊エネルギーを示す。この耐亀裂性向上機構においても、亀裂近傍におけるダメージゾーンの形成が大きく寄与していると考えられており、実際に顕微鏡観察や複屈折測定により、亀裂近傍に数百 μm スケールのダメージゾーンが観察されている。これら諸力学物性に加え、近年 DN ゲルの優れた耐疲労性も確認され、構造材料としての応用への期待がますます高まっている。

ところで、一般に、構造材料としての実用の際に、材料は高荷重で長時間継続的に使用される。そのため、現実に近い破壊様式として、外部の物体との接触などにより、材料に後発的に亀裂が生成される事象を想定しなければならない。ところが、DN ゲルの従来の研究は、事前に大きな亀裂が導入された試験片を用いた耐亀裂性評価に限られてきた。事前に亀裂を有さない試験片を用い延伸下で亀裂を入れることによって、事前に亀裂を有する場合と比べて、より大きな荷重や変形を加えた状態での破壊挙動を調査することが可能となる。実用材料であるゴム材料の分野では、高延伸下においてのみ生じる亀裂進展挙動モードが存在することが確認されており、その現象の理解を通じて、実用的な耐亀裂性向上化の指針の獲得に成功している。そこで本論文では、DN ゲルの高荷重・高延伸下における亀裂進展挙動の解析に取り組み、DN ゲルの亀裂進展メカニズムを詳細に解明するとともに、DN ゲルの破壊機構の本質的な理解を目指すことを主題とする。

第1章では、本論文の目指す方向性や本論文の位置付けについて概説し、本論文への導入とする。

第2章では、はじめに DN ゲルの諸物性について、より詳細な科学的見地から概説する。加えて、高分子材料の破壊現象やその評価方法について、既知の研究を例に、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、本研究の目的を記述する。

第3章では、高延伸下における DN ゲルの亀裂進展挙動を解析し、DN ゲルの耐亀裂性評価および亀裂進展メカニズム解明への取り組みについて記述する。本研究では、第一網目が poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) (PAMPS)、第二網目が poly(acrylamide) (PAAm) から成る DN ゲルを用い、DN ゲルの分子構造と亀裂進展挙動の結びつきを明らかにすること

を目的とする。第一網目の組成を固定し、異なるモノマー濃度および架橋剤濃度で第二網目を合成することで、第二網目の構造のみが異なる種々の DN ゲルを作製した。また、比較対象として、単一の高分子網目から構成される PAAm シングルネットワーク (SN) ゲルを作製した。これらサンプルについて、長方形に成形した試験片を高度に延伸させた後、後発的に亀裂を導入し、亀裂進展の様子を偏光ハイスピードカメラで撮影することで、亀裂進展の駆動力となるエネルギー解放率および亀裂進展速度の関係を調査した。なお、DN ゲルについては、延伸過程で散逸されるヒステリシスを考慮するため、サイクル引張試験によって得られた徐荷曲線から歪エネルギー密度を算出し、エネルギー解放率を算出した。一般的に、ゴム材料は、あるエネルギー解放率を境に亀裂進展速度が低速モードから高速モードに転移するという、速度ジャンプ現象を示す。SN ゲル、脆い DN ゲル、および一軸引張過程においてネッキング挙動を示さない DN ゲルは、ゴム材料と同様に速度ジャンプ現象を示した。それに対し、一軸引張過程においてネッキング挙動を示す DN ゲルについては、弾性波速度に近い速度で亀裂が進展する高速モードのみが観測された。なお、亀裂進展に必要なエネルギー解放率の閾値 (G_{th}) は実用ゴム材料に匹敵するほど高く、 G_{th} 以下では高荷重下であるにも関わらず亀裂の進展が観測されなかった。このように、ネッキング挙動を示す DN ゲルは低速モードを抑制することが明らかとなり、この他に類を見ない特異的で優れた亀裂進展挙動が、ネッキング挙動と密接な関係を有することが示唆された。亀裂近傍の複屈折測定の結果、低速モードの抑制が、亀裂無進展時に亀裂近傍に観測される mm スケールの大きな複屈折領域、すなわちダメージゾーンに起因することが示唆された。また、ダメージゾーンのサイズから、DN ゲルの破壊エネルギーを記述する従来のモデルと本研究の結果がよく一致していたことから、当モデルの妥当性が確認された。一方で、高速モードで進展する亀裂の近傍では、無進展時に比べて位相差の大きさや高位相差領域のサイズが小さくなることが確認された。このことから、一度進展が始まると、多段階の内部破壊によって誘起される亀裂近傍のダメージゾーン形成が時間的に十分に間に合わず、散逸しきれなかった余剰エネルギーによって亀裂が加速され高速モードに至るという、DN ゲル特有の亀裂進展機構が示唆された。

第4章では、DN ゲルの亀裂形状に着目し、その定量評価により導き出される特徴的なスケール長から、DN ゲルの亀裂近傍の破壊機構の解明を試みた。一般に、弾性材料の亀裂の形状は、線形弾性破壊力学 (LEFM) により予測される通り、亀裂の進行方向に水平方向を x 軸、垂直方向を y 軸と置いた場合、 $x = ay^2$ のような放射線を描くことが知られている。一方で、近年の研究により、DN ゲルの亀裂形状は $x = ay^{1.6}$ で記述されるように鈍角化されることが確認されている。本研究では、第3章で測定した種々の構造から成る DN ゲルについて、亀裂の形状を $x = ay^b$ でフィッティングすることにより、亀裂形状パラメータ a 、 b およびそれらから導出される特徴的なスケール長 $\ell = a^{1/(b-1)}$ を算出した。全てのサンプルについて、エネルギー解放率とパラメータ a に負の相関が確認された。また、パラメータ b は2より小さく、第一網目および第二網目の組成に依って 1.5–1.8 の範囲で変化することが確認され、サイクル試験の除荷曲線に現れる急激な伸長硬化が b に寄与していることが示唆された。低速モードが抑制された DN ゲルについて、算出された ℓ と、エネルギー解放率 G およびヤング率 E から記述される非線形弾性スケール長 G/E を比較した結果、両者の値は高速モード域でもよく一致し、高速モードにおける破壊ダイナミクスに弾性の非線形性が大きく寄与していることが示唆された。一方で、 ℓ および剛性率 μ を用いて LEFM のアナロジーから導出されるエネルギー量 $G\ell = 2\mu\ell$ がバルクのエネルギー解放率と同等の値を示すことが確認された。この結果から、低速モードが抑制された DN ゲルの高速亀裂進展モードにおいて、亀裂先端から ℓ 以内の領域で生じる弾性に起因したエネルギー流速が破壊エネルギーと釣り合うことが示唆された。

第5章では、本論文の総括を述べる。前述のように、高延伸下における DN ゲルの亀裂進展挙動を解析することで、DN ゲル特有の亀裂進展機構の全容を初めて明らかにした。また、亀裂形状の詳細な解析から、亀裂近傍の破壊機構に関して議論を行った。本成果は、DN ゲルの実用化の促進、ならびに、DN ゲルおよび高分子材料の破壊機構のさらなる理解のための一助となることが期待される。