



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	A Study on Yielding Process of Double Network Hydrogel via Trans-scale Direct Observation: From Macro to Molecular Level [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	吉田, 匡宏
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第16299号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95532
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Masahiro_Yoshida_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（ソフトマター科学） 氏 名 吉田 匡宏

審査担当者	主査	教 授	龔 劍萍
	副査	教 授	黒川 孝幸
	副査	准教授	中島 祐
	副査	准教授	三友 秀之
	副査	准教授	Li Xiang

学 位 論 文 題 名

A Study on Yielding Process of Double Network Hydrogel via Trans-scale Direct Observation:
From Macro to Molecular Level
(マクロから分子レベルまでのトランススケール直接観察による
DN ゲルの降伏過程に関する研究)

博士学位論文審査等の結果について（報告）

近年、ダブルネットワーク（DN）ゲルが示す、常識外れの高強度・高靱性の起源解明に関する研究が盛んに行われている。

DN ゲルは硬くて脆い高分子網目（第一網目）と柔軟でよく伸びる高分子網目（第二網目）が相互貫入した構造を持ち、変形時には DN ゲル全体の破断に先立って第一網目の内部破壊が引き起こされる。また、変形量が一定値に達すると、第一網目の内部破壊が断面全体に広がり、結果として「降伏」と呼ばれる塑性変形を起こす現象が現れる。DN ゲルの高靱性は内部破壊によってエネルギー散逸を獲得するという犠牲結合原理で説明出来ているが、その一方で、高強度に関しては犠牲結合原理のみで説明出来ない点があり、完全な理解には至っていない。

本論文では特に、「DN ゲルの降伏応力がなぜ第一網目単体ゲルの破断応力より高くなるのか？」という命題に取り組んだ。二者とも共通して第一網目の断面全体での破壊に要する応力であるにも関わらず、前者は後者より 10 倍以上高い応力値を示す。著者は、DN ゲルが降伏に達するまでの第一網目破壊過程を直接観察し理解することで、壊れ方の観点から DN ゲルの高降伏応力の説明を目指した。

複屈折イメージングによるサブミリスケールでの直接観察の結果、筆者は以下に示す破壊プロセスを明らかにした。(1): 第一網目破壊領域が試験片両縁に形成され、延伸の増大に伴い試験片中心に向かって緩やかに成長する。(2): ある応力閾値を超えると一定の加重下で、破壊領域の成長が急加速し、最終的に破壊領域が試験片断面を貫通することで降伏に至る。(3): この応力閾値は材料固有値であり第一網目と第二網目の構造によって決定される。(4): 試験片の幅が不十分な場合、降伏応力は幅依存性を示し、臨界応力値に達する前に降伏が生じる。上記の破壊プロセスは第一網目破壊領域内の第二網目が破壊領域の成長に伴ってより引き延ばされることで、多くの荷重を支えられるようになり、結果として破壊領域先端に生じる応力集中を遮蔽できるようになるという分子メカニズムで説明できると考えられた。

また、固有降伏応力の起源を説明するために、破壊領域先端周辺のミクロな応力集中を評価するパラメータとして、固有有効亀裂長 (C_I) を導入した。 C_I は DN ゲルの組成によらず 100 ~ 200 nm の範囲にあり、第一網目サイズのおよそ 10 倍程度と推定された。同様の導出方法で求めた、第一網目単体ゲルの有効亀裂長が μm スケールであったことから、DN ゲルは有意に応力集中を抑制可能なことが示唆された。

さらに著者は、上記のミクロな応力集中抑制メカニズムを支持する足掛かりとしてナノスケールでの内部破壊直接観察法の開発にも取り組んだ。第一網目切断末端に発生するメカノラジカルを起点に直鎖状の高分子電解質を重合し、それを独自に開発したミネラル染色法で電子染色することにより、透過型電子顕微鏡での直接観察を可能にした。

実際の観察像中には、二つのミネラル粒子が網目サイズ程度の距離を隔てて引張方向に並ぶ様子が確認され、本手法は理論上の最大分解能である単一共有結合の切断を可視化出来ることが示唆された。また元素マッピングにより、ミネラル粒子中には直鎖電解質鎖由来の硫黄元素が確認され、染色が期待どおり行われたことが確認できた。さらに、準定量評価法であるフェントン呈色反応法とのメカノラジカル濃度測定結果の比較により、本手法の定量性も確認された。

これを要するに、著者は、DN ゲルの内部破壊プロセスについての新知見を得たものであり、DN 材料の高強度化・降伏メカニズムの解明および分子レベルでの直接観察法創成に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（ソフトマター科学）の学位を授与される資格あるものと認める。