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 entire text]
Author(s)	吉田, 匡宏
Description	この博士論文全文の閲覧方法については、以下のサイトをご参照ください。 https://www.lib.hokudai.ac.jp/dissertations/copy-guides/
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/2115/95533
Type	doctoral thesis
File Information	Masahiro_Yoshida_summary.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 の 要 約

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

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)

ハイドロゲルは高分子が架橋してできた網目構造の中に水が保持された物質であり、生体適合性の高さから生体代替材料や生体用電子デバイスとしての応用が期待されているが、一般的なハイドロゲルの殆どは脆く実用化は困難であった。ところが、近年その脆さを克服した高強度・高靭性ハイドロゲルが数多く開発され実用化への現実味を帯び始めている。当研究室が以前開発したダブルネットワークゲル(DN ゲル)はそのような高強度ハイドロゲルの 1 種で、その丈夫さの起源が独特な網目構造に由来した内部破壊挙動にあることが分かっている。DN ゲルは硬く脆い高分子鎖からなる第 1 網目と柔軟で良く伸びる高分子鎖からなる第 2 網目が相互貫入した網目構造を有し、外力が加わると材料全体の破断に先立ち、第 1 網目の内部破壊が広範囲に亘って引き起こされる。この際、DN ゲルに蓄えられた歪みエネルギーは散逸され、破断までに更なる歪みエネルギーが必要となる。特に一軸引張変形時には極めて大規模な内部破壊がおこり、結果として「降伏」と呼ばれる材料が局所的に大変形を起こす現象が現れる。この降伏現象はこれまで金属やプラスチックといった超高靭性材料においてのみ確認されていた現象であり、ハイドロゲルにおいては DN ゲルで初めて確認された。また、他材料の降伏現象では力を取り除いた後も材料に変形が残り続ける塑性変形を示すが、DN ゲルの場合は力を取り除いた後に完全に元の形に戻ることから、他材料の降伏とは全く異なる新たな降伏メカニズムであることが明らかであった。そのため、DN ゲルの降伏現象は新規材料強化法として大きな注目を集め、そのメカニズムの解明を目指してこれまで数多くの研究が行われてきた。特に、内部破壊網目である第 1 網目の構造と降伏時の力学物性との関係については詳しく研究されており、第 1 網目の種類に関わらず、第 1 網目を構成する高分子鎖のミクロスケールにおける伸長限界とその際の応力が DN ゲルのマクロな降伏歪みと降伏応力に相関し、両者の間には普遍的なスケーリング則が成り立つことが確認されている。一方で、これまでの DN ゲルの降伏研究は降伏に伴うマクロな力学物性の変化に着目したものがほとんどであり、大規模な降伏が起きる以前に局所的に何が起きているのかについては良く分かっていないのが現状である。先行する金属やプラスチックでの降伏研究では大規模な降伏が起きる前段階として、mm から nm スケールの局所的な内部構造変化が降伏現象を理解する鍵であることが示されており、DN ゲルにおいても降伏過程を局所内部破壊の視点から解き明かす必要があると考えられた。本論文では DN ゲルが降伏に至るまでの局所的な内部破壊過程をマクロから分子レベルのトランススケールで直接観察し、得られた知見についてその研究成果を報告する。破壊メカニズムの研究からは材料設計に関する新たな指針が得られる可能性があるため、DN 材料の更なる強靭化を図る上で本研究の必要性は高いと考えられる。

本論文の構成としてまず第 1 章では、本論文の目的や位置づけについて一般的な視点から概説し、論文全体の導入とする。第 2 章では、より科学的な視点に立ち、近年の研究動向を詳細に整理しながら本論文が取り組む研究課題を明確化する。そして、現行の研究分野が抱える本質的な問題点を抽出し、本研究でのアプローチを提示する。

第 3 章ではマクロレベルの直接観察法として複屈折イメージングを用い、DN ゲルの降伏前後に

おけるサブミリスケールでの局所的な内部破壊に関して明らかにした成果を報告する。複屈折イメージングは材料内の分子の配向を可視化する手法であり、DN ゲルの場合、第一網目の大規模な内部破壊が起きた部位を選択的に識別することができる（内部破壊部位では、第一網目の破断部位を支えるために第二網目が高配向するため)。この複屈折測定を一軸引張試験と同時に行うことで降伏前後の内部破壊領域の形成・成長過程をサブミリスケールで経過観察した。その結果 DN ゲルを一軸延伸すると、降伏前にまず試験片の両縁に第一網目の内部破壊が集中した領域が形成され、後に延伸に伴い試験片中心に向かって成長し、最終的に破壊領域が断面全体を貫通することで降伏に至ることが確認された。つまり、DN ゲルの降伏現象とは、材料内の第一網目の局所的な内部破壊が試験片の端から中心まで達することで起きる現象であることが明らかになった。次にサンプル形状を変えながら同様の実験を行い、降伏までの局所内部破壊プロセスが変化するかを観察した。その結果、降伏点までの内部破壊プロセスとマクロ力学物性はサンプル形状によって異なることが明らかになり、特にサンプル幅を細くした場合には両縁への内部破壊領域の形成と断面全体への貫通がほぼ同時に発生し、内部破壊領域の成長過程が見られなくなった。また、これらの DN ゲルではマクロな力学物性も異なり、サンプルの幅が小さくなるに従い降伏応力は低下した。このような降伏プロセス・降伏応力のサンプル幅依存性は第 2 網目の組成には依存するが第 1 網目の架橋密度には依存しないことから、内部破壊領域内の第 2 網目の伸びきりが重要な役割を果たしていることが示唆された。本章中では、複屈折測定結果、力学測定結果、それぞれについてサンプル形状・第 1 網目組成・第 2 網目組成を変えた結果を照らし合わせながら、内部破壊プロセスのミクロな描像を考察していく。

第 4 章では、破断ラジカル重合を活用した内部破壊のナノスケール TEM イメージング法の開発とその観察結果について報告する。前述のように DN ゲル内で内部破壊が大規模に生じた場合にはサブミリスケールにおける第二網目の配向度の変化というマクロな現象として複屈折測定により容易に観察できるが、歪が小さく内部破壊が微小である場合にはマクロな現象として現れず、別の可視化技術が必要となる。しかしながら、高分子材料の内部破壊部位をナノ分解能で可視化できる技術はこれまで存在しなかった。本研究では、世界初のハイドロゲル内単一結合破壊直接観察法を開発することで、内部破壊の最小スケールである網目を構成する高分子鎖中の共有結合の破断をナノ分解能で可視化することを目指した。方法としては、メカノケミストリー反応と本研究室独自の技術である無機ナノ粒子による高分子鎖染色法を組み合わせることを試みた。具体的には、DN ゲルに対して歪を加えて微小な内部破壊を起こした際に、破断した網目鎖の末端に発生する活性ラジカルを起点に直鎖状の比較的短い高分子電解質を重合し、後にその電解質鎖をミネラル染色法により電子染色する。染色の際、電解質鎖は破断末端近傍で無機ナノ粒子と共に凝集し、破断末端の位置を示すプローブとして機能する。このプローブは透過型電子顕微鏡(TEM)で実空間観察できるため、最終的にナノスケールで網目破壊の実空間分布を得る事が出来る。TEM 観察の結果、微小歪を与えて内部破壊を引き起こしたサンプル内部に引張方向に平行に並ぶ 2 個のプローブのペアが複数確認され、1 つの共有結合が開裂して生じた 2 つの破断末端を観察できた事が示唆された。また、元素マッピングの結果から、これらのプローブには電解質鎖由来の元素と無機染色剤由来の元素の両方が含まれていることが確認でき、期待通りに破断位置を可視化できたことも確認された。その後、本イメージング技術を異なる引張歪みを与えた DN ゲルに用いることで、ナノスケールにおける内部破壊の進行過程観察を試みた。その結果、降伏が起きる前の内部破壊初期において複数の高分子鎖の破壊が引張方向に平行な直線状に局所的に集中して起こる現象が観察され、網目の不均一性によるナノスケールでの応力集中効果が示唆された。本章では、新イメージング方から得られた知見を基に内部破壊の進行過程について考察し、また新手法の信頼度と利点を他技術の結果と比較しながら議論していく。

以上のように、マクロスケールおよび分子スケールの異なるサイズスケールで網羅的に DN ゲルの降伏過程における局所内部破壊を解明することが出来た。第 5 章では、これら成果の総括を述べる。本研究成果は、工業材料およびメカノケミカル反応のモデル材料として最適な DN ゲルの設計・作製に役立つと期待される。本研究で開発した新イメージング技術に関しては、DN ゲルに限らずあらゆるハイドロゲルに応用可能であり、ハイドロゲル全体の破壊に関する知見を深めることが期待される。