



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Osmosis-Induced Mechanical Disintegration of Polymer Network Gels
Author(s)	大村, 将
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(ソフトマター科学)
Dissertation Number	甲第16608号
Issue Date	2025-09-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k16608
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/98218
Type	doctoral thesis
File Information	Shou_Ohmura_abstract.pdf, 論文内容の要旨 https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士(生命科学/薬科学/ソフトウェア科学/臨床薬学) 氏 名 大村 将

学 位 論 文 題 名

Osmosis-Induced Mechanical Disintegration of Polymer Network Gels
(浸透圧駆動型力学エネルギーによる高分子網目ゲルの崩壊)

高分子網目は、良溶媒中に浸漬されると、溶媒分子を吸収して膨潤する。このように膨潤した高分子網目は高分子ゲルと呼ばれ、溶媒和された高分子網目（ゲル網目）と大量の溶媒を含んだ、柔らかく湿った材料である。では、ゲル網目は溶媒中でどこまで膨潤できるのだろうか？我々は、ゲル網目の「構造的膨潤限界」は、その網目鎖の伸張限界によって決まるという、単純ながら合理的な仮定を採用する。この仮定の下では、ゲルの構造的に可能な膨潤範囲は、乾燥状態から構造的膨潤限界（ゲル網目中の大多数の鎖が膨潤によって到達可能な最大長まで完全に伸長した状態）までとなる。しかしながら、これまでのゲルの膨潤に関する研究は、比較的小さな膨潤領域に限定されてきた。ゲルは、その網目構造や溶媒種、温度、膨潤拘束などの環境に応じて、特定の溶媒中での膨潤平衡を持つ。ゲルは、その総膨潤圧 π_{total} がゼロに達したとき平衡膨潤に達する。Flory および Rehner による解釈によれば、ゲルの膨潤圧 π_{total} は、膨潤を抑制する弾性圧 π_{el} と、膨潤を促進する浸透圧 π_{os} に分解可能である。ゲルの弾性圧は、ゲル網目に蓄積された弾性エネルギーに由来する。一方で、浸透圧は、網目鎖と溶媒の混合自由エネルギーに基づく混合成分圧 π_{mix} と、可動イオン濃度のゲル内外の差に由来するイオン成分圧 π_{ion} （イオン性高分子の場合）から構成される。弾性圧と浸透圧が釣り合ったとき、以下の式（式1）が成立し、ゲルは平衡膨潤に達する：

$$\pi_{total} = -\pi_{el} + (\pi_{mix} + \pi_{ion}) = 0 \text{ (式 1)}$$

この平衡状態では、系の自由エネルギーが最小となっており、それを超えてゲルがさらに膨潤することは、熱力学的に不安定となり自発的には起こらない。このような熱力学的制約のため、特に、構造膨潤限界近傍まで膨潤したゲルは実験的には再現が困難であり、そのようなゲルの力学特性は未解明のままである。

第1章では、本分野の現状・課題と絡めて本研究の目的や位置付けについて概説し、論文の導入とする。

第2章では、構造膨潤限界までゲルを膨潤させるための手法について概説する。平衡膨潤を超えてゲル網目を膨潤させる手法として、分子ステント法がある。この方法では、分子ステントと呼ばれる線状高分子を高濃度で目的のゲル内部に導入する。分子ステントを導入したゲルは St ゲルと呼ばれる。分子ステント自体は、化学的な架橋やゲル網目との強い物理的相互作用を形成しない限り、弾性への寄与はほとんどない。一方で、導入された分子ステントは、ゲル全体の浸透圧を著しく増加させる。つまり、この方法を用いることで、ゲル網目の弾性圧から独立して、ゲル全体の浸透圧を制御することが可能となる。導入された分子ステントに起因する浸透圧の増加により、St ゲルはその良溶媒中でさらに多くの溶媒分子を吸収し、元のゲル網目の平衡膨潤を超える新たな平衡膨潤に到達する。この分子ステント法により、ゲルの実験的にアクセス可能な膨潤範囲は拡張された。しかし、これまでの分子ステント法の研究では、分子ステントの導入は一度きりであった。そのため、ゲル中に導入された分子ステントの濃度は限られており、ゲルを「構

造的膨潤限界」まで膨潤させるには不十分であった。そこで、本研究では、異なる化学種の分子ステントの導入を複数回繰り返す多段階分子ステント法により、より高濃度の分子ステントをゲル中に導入し、ゲル網目を構造的膨潤限界、あるいはそれ以上まで過剰に膨潤させることを目的とする。

第3章では、構造的膨潤限界に向かって膨潤していく過程におけるゲルの力学物性変化と、構造的膨潤限界を超えた際に起こるゲルの崩壊挙動について報告する。本研究では、ゲルに対し分子ステントを計3回導入した。計2回分子ステント導入を行ったゲル； St^2 ゲルの水中での膨潤率は約7－8倍（一軸膨潤率）であり、これはゲル網目鎖に含まれる結合のモノマー長・結合角をもとに見積もった構造膨潤限界（理論的に可能な最大膨潤率）にととても近い値であった。そして、 St^2 ゲル（構造的膨潤限界近傍まで膨潤したゲル）は、膨潤前の状態と比べ約2－3倍の硬さを示した。さらに、ゲルの弾性率をもとに、膨潤したゲル内部の網目鎖一本あたりに蓄えられた弾性エネルギーを算出したところ、 St^2 ゲル内部のゲル網目鎖一本あたりには、膨潤前の状態と比べ約3桁も大きな弾性エネルギーが加わっていた。このことから、構造膨潤限界近傍でのゲルの硬化は、ゲル内部で極限伸長状態にあるゲル網目鎖の剛直な振る舞いを反映したものだと考えられる。次に、計3回分子ステントを導入したゲル； St^3 ゲルを水につけることで、構造膨潤限界以上にゲルを膨潤させた。 St^3 ゲルは、水への浸漬から約3時間後に表面から大きく膨潤しゲルが崩壊していく現象、すなわち浸透圧爆発を起こした。浸透圧爆発を起こしたゲルからは、無数のサブミリメートルから数ミリメートルのマイクロゲルが発生し、マイクロゲル表面には無数のヒビがあった。この浸透圧爆発は、内部に高濃度で導入された分子ステントの生み出す浸透圧によって、限界以上に内部のゲル網目鎖が引き延ばされ破断することで生じた現象だと考えられる。

第4章では、浸透圧爆発；構造的膨潤限界を超えたゲルの崩壊現象の発生条件、およびマイクロゲル化の原因について考察する。浸透圧爆発の発生条件を、ゲル網目鎖に蓄えられる弾性エネルギーをもとに評価した。ゲルの弾性率から推定した、膨潤したゲル内部の網目鎖一本あたりに蓄えられた弾性エネルギーを U 、結合解離エネルギーに基づいて計算された、ゲル網目鎖一本が耐えうることのできる最大エネルギーを $U_{\max}$ とすると、浸透圧爆発が生じるとき、以下の式（式2）が成立することがわかった：

$$U \geq U_{\max} \text{ (式2)}$$

そして、この関係式は、分子ステント導入前のゲル合成初期の網目鎖濃度にかかわらず成立した。また、 St^3 ゲルが先に述べたような階層的な分解挙動を示した原因として、膨潤過程における分子ステントの漏出、ゲル網目鎖の分子量分布による応力集中、そしてゲル表面と内部での膨潤速度の違いなどが考えられる。

第5章では、本研究成果を総括するとともに、本研究の今後の展望について述べる。本研究は、ゲルの構造的に可能な全膨潤範囲における膨潤の系統的实现と構造的膨潤限界を超えたゲルの浸透圧爆発を初めて報告するものである。そして、本研究は、浸透圧が高分子網目材料を分解・加工するのに十分な力を持つことを示しており、高分子網目材料の廃棄時に生じる環境問題へ貢献できる可能性がある。さらに、膨潤度によりゲル網目鎖に加わる力を制御可能であるため、浸透圧駆動型メカノケミストリーの発展にも貢献できると思われる。

Abstract of Doctoral Dissertation

Degree requested: Doctor of Soft Matter Science

Applicant's name Shou Ohmura

Title of Doctoral Dissertation

Osmosis-Induced Mechanical Disintegration of Polymer Network Gels
(浸透圧駆動型力学エネルギーによる高分子網目ゲルの崩壊)

When a polymer network is immersed in a good solvent, it absorbs the solvent molecules and swells up. Such a swollen polymer network is called a polymer gel, which is a soft and wet material composed of a solvated polymer network (gel network) and a large amount of solvent. Then, how much can a gel network swell in a solvent? In this study, we adopt a simple yet reasonable assumption that the structural swelling limit of a gel network is governed by the extensibility of its network strands. Under this assumption, the structurally feasible swelling range of a gel spans from its dried state to the structural swelling limit, where the majority of network strands are fully stretched to their maximum length allowed by swelling. However, previous studies on gel swelling have mostly focused on relatively small swelling regimes. A gel exhibits a specific swelling equilibrium in a solvent depending on its network structure and environmental conditions such as solvent type, temperature, and swelling constraints. A gel reaches swelling equilibrium when the total swelling pressure, π_{total} , becomes zero. According to Flory and Rehner interpretation, π_{total} can be separated into the elastic pressure, π_{el} , which resists swelling, and the osmotic pressure, π_{os} , which promotes swelling. The elastic pressure arises from the elastic energy stored in the gel network. In contrast, the osmotic pressure consists of the mixing contribution, π_{mix} , derived from the free energy of mixing between the polymer strands and solvent, and the ionic contribution, π_{ion} (for ionic polymers), originating from differences in mobile counterion concentration inside and outside the gel. When the elastic and osmotic pressures are balanced, the following equation (Equation 1) holds, and the gel reaches its swelling equilibrium:

$$\pi_{\text{total}} = -\pi_{\text{el}} + (\pi_{\text{mix}} + \pi_{\text{ion}}) = 0. \quad (\text{Equation 1})$$

At this equilibrium, the system is at a minimum free energy state, and further swelling beyond this point becomes thermodynamically unstable and thus does not occur spontaneously. Due to such thermodynamic constraints, it has been experimentally difficult to reproduce excessively swollen gels that swell near their structural swelling limit, and the mechanical properties of such gels remain largely unexplored.

Chapter 1 introduces the aim and positioning of this study in the context of the current state and challenges of the field.

Chapter 2 provides an overview of a method for swelling a gel network toward its structural swelling limit. Molecular stent method has been developed to exceed the swelling equilibrium. In this approach, dense linear polymers—referred to as molecular stents—are introduced into a target gel. A gel into which molecular stents are introduced is called St gel. Unless they form chemical crosslinks or strong physical

interactions with the original network, the molecular stents themselves contribute negligibly to the gel's elasticity. However, they significantly increase the osmotic pressure of the gel. Therefore, this method enables the control of the gel's osmotic pressure independently from the elasticity of the network. The increased osmotic pressure caused by the introduced molecular stents allows the St gel to absorb more solvent and reach a new swelling equilibrium beyond that of the original gel network. Although the molecular stent method has successfully expanded the experimentally accessible swelling range of gels, prior studies employed only a single introduction step. As a result, the concentration of introduced stents was limited and insufficient to swell the gel to its structural swelling limit. In this study, we aim to excessively swell a gel to its structural swelling limit—or even beyond—by employing a multi-step molecular stent method, wherein molecular stents of different chemical species are introduced in multiple steps to achieve a higher concentration of stents within the gel.

Chapter 3 reports on the changes in mechanical properties of gels with swelling toward the structural swelling limit, as well as the disintegration behavior of gels swollen beyond the limit. In this work, we introduced molecular stents into a gel three times in total. The gel with two steps of stent introduction, referred to as St² gel, exhibited a uniaxial swelling ratio of approximately 7–8 times in water, which closely approached the theoretical structural swelling limit estimated based on monomer bond length and bond angles of the network strands. The St² gels, swollen around the structural limit, showed about a 2–3 times increase in stiffness compared to its original state. Furthermore, we calculated the elastic energy stored per network strand in the swollen gels using its elastic modulus. We found that St² gels stored approximately three orders of magnitude more elastic energy per strand than in the original state. This suggests that the observed stiffening around the structural swelling limit reflects the behavior of network strands under near-maximal extension. Next, we immersed a gel with three steps of stent introduction (St³ gel) in water to swell the gel beyond the structural limit. The St³ gels swelled from the surface and disintegrated into microgels and we call the phenomenon *osmotic explosion*. Numerous sub-millimeter to millimeter-sized microgels were produced, each exhibiting many surface cracks. This osmotic explosion is considered to have occurred due to the network strands being stretched beyond their limit by the high osmotic pressure generated by the densely introduced molecular stents.

Chapter 4 discusses the criteria of osmotic explosion, as well as the mechanism behind microgel formation. The explosion criteria was evaluated based on the elastic energy stored in the network strands. U , the elastic energy per strand estimated from the gel's modulus, and U_{max} , the maximum tolerable energy per strand calculated from bond dissociation energy. Osmotic explosion was found to occur when the following condition is satisfied:

$$U \geq U_{\text{max}} \quad (\text{Equation 2})$$

This condition was held regardless of the preparation condition of the gels before molecular stent introduction. The hierarchical disintegration behavior may be attributed to factors such as leakage of stents during swelling, stress concentration due to molecular weight distribution of network strands etc.

Chapter 5 summarizes the findings and presents future perspectives. This study is the first to systematically achieve gel swelling over the entire structurally accessible swelling range and to report *osmotic explosion* of the gels. Our findings demonstrate that osmotic pressure can provide sufficient force to break down or process polymer networks, suggesting potential applications in addressing environmental issues associated with polymer disposal.