

超高強度ダブルネットワークゲルの創製とその高強度化メカニズム

中島 祐¹、龔^{グン} 劍^{チェンビン} 萍²

¹ 北海道大学大学院理学院 生命理学専攻

² 北海道大学大学院理学研究院 生命理学部門

1. はじめに

高分子ハイドロゲル（以下、単にゲル）は、3次元的に架橋された高分子網目内部に水が含まれている、固体と液体の中間の性質を持つ物質である。ゲルは外部刺激によって体積相転移現象を起こす¹⁾、極低摩擦性を示す²⁾など、固体材料では実現し得ない興味深い機能を持ち、医学分野を始めとした様々な応用が期待されている。しかし、従来のゲルの力学的強度は総じて低く、材料としてゲルを利用することは極めて困難であった。これに対して著者らのグループは、硬と柔の複合網目を形成させることにより、非常に高い強度を持つダブルネットワークゲル（DN ゲル）の創製に成功した。本稿では、DN ゲルの物性や高強度化メカニズムについて概説する。

2. ゲルの脆弱性

一般的なゲルは、ゼリーや豆腐のように、僅かな力を加えただけで簡単に壊れてしまうほど弱い。ゲルの破壊が Griffith 理論以来の一般的な破壊メカニズム^{3,4)}に従うとすると、「ゲルが弱い」ということは以下の2つの現象に切り分けることが可能であろう。

1. ゲルに多数の欠陥が内在している。
2. 欠陥から発生した初期亀裂が容易に伝播する。

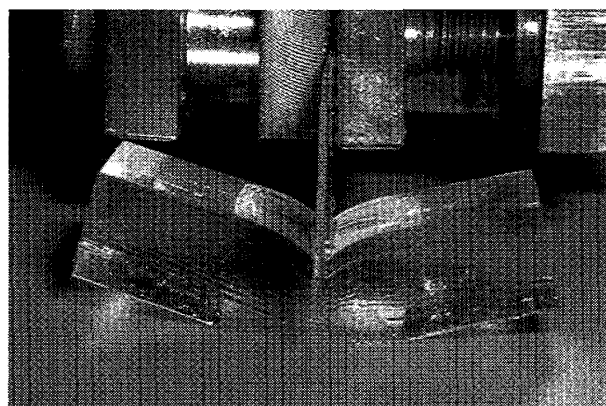
前者は、ゲル内部の構造が不均一であることに由来する。その起源は、ゲル合成時におけるモノマーと架橋剤の反応性の違いによる不均一な重合、あるいはゲル化溶液内の濃度揺らぎが重合によって固定される⁵⁾ことだと考えられている。これらの理由により、ゲル内部には高分子鎖の疎密、すなわち力学的に強い部分と弱い部分が存在する。こうしたゲルに力を加えた時、力は弱い部分に集中してしまうので、不均一構造を含有したゲルは非常に小さな力で初期亀裂を生じる。一方で後者は、架橋高分子材料に対する一般的な破壊理論である Lake-Thomas 理論⁶⁾を適用すると、ゲルのポリマー密度が低いことから説明可能となる。一般的に、物質内における亀裂の進みややすさは破壊エネルギー $G(J/m^2)$ （単位面積の破断面形成に費やされる仕事）によって評価される。文献⁶⁾によれば、（ゲルを含む）架橋高分子材料の臨界破壊エネルギー G_c （亀裂成長が起こる最小の破壊エネルギー）は、破断面の高分子鎖の数密度と架橋点間分子量に比例する。ここで、ゲルは 50~99wt%もの溶

媒を含む、高分子の密度が非常に低い物質であるため、ゲルの G_e はゴムなどの固体に比べてかなり小さいことが予測される。実際に、水を約 90wt% 含んだポリアクリルアミドゲルの G_e は約 15J/m^2 ⁷⁾、架橋ゴムでは約 50J/m^2 ⁸⁾ と報告されている。

これまでの高強度ゲル研究は主に、前者の問題を解決する、すなわち構造を均一化することでゲル内部の欠陥を極力減らし、強度を改善しようという観点から行なわれてきた。代表例として、可動な架橋点を持つことでゲルに掛かる力を分散する環動ゲル⁸⁾、正四面体様の高分子を積み木のように組み上げたテトラ PEG ゲル⁹⁾などが挙げられる。

2. 超高強度ダブルネットワークゲルの創製とその物性

これに対して著者らのグループでは、全く異なるアプローチよりゲルの高強度化に挑戦した。著者らが注目したのは、生体の高強度ゲルである関節軟骨の構造である。関節軟骨は、高含水率でありながら高強度（圧縮破断応力約 36MPa ¹⁰⁾）という、優れた物性を持つ生体ゲルである。この関節軟骨は硬いコラーゲンと柔らかいプロテオグリカンによる硬と柔の複合構造を取っていることが知られている。我々はこの「硬と柔の複合構造」がゲルの高強度化に重要だと考え、硬と柔の2種類のゲルを複合させた相互侵入網目ゲル (IPN ゲル) を合成し、人工的に高強度ゲルを得ようと試みた。合成法は以下の通りである。



1. 第1網目として、Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid) ゲル（以下 PAMPS ゲル）を合成する。本ゲルは側鎖に強電解質を持っており、解離した対イオンが高い浸透圧差を生じさせるため、網目は大きく膨潤し、剛直な構造をとる。

2. PAMPS ゲルの内部で、第2網目として Polyacrylamide ゲル（以下 PAAm ゲル）を合成する。本ゲルは中性であるために非常に柔軟であり、大変形に耐える。

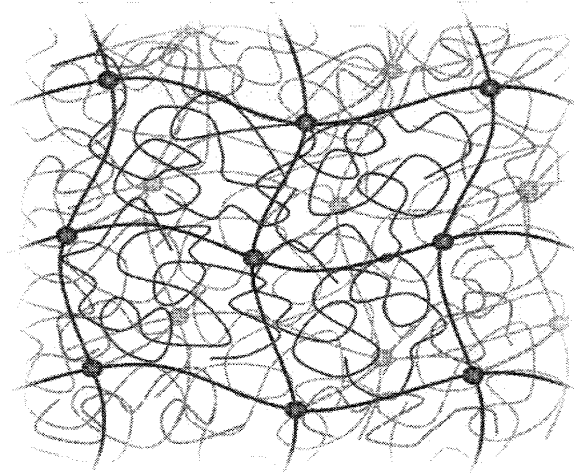


図1 高強度 DN ゲル及びその模式図¹¹⁾

こうして合成されたゲルは、90%もの水分を含みながらもカッターで容易に切断できないほどの高強度を示した。我々はこの高強度ゲルを、2重の網目を持つことから Double Network ゲル (DN ゲル) と名付けた¹¹⁾。本ゲルの特徴は、2種の網目が極端に対照的な物性を持つことである。すなわち、1st network

は剛直で、架橋密度が高く、非常に希薄であるのに対し、2nd network は柔軟で、架橋密度が低く、濃厚である（表1）。

圧縮試験による破断応力測定の結果では、通常の DN ゲルは約 17MPa¹¹⁾、圧縮強度に特化した DN ゲルでは約 60MPa という

非常に高い強度を示した。これは PAMPS ゲル、PAAm ゲル単体の圧縮破断応力（それぞれ 0.4MPa、0.7MPa）よりも遥かに大きい。また引張試験においては、0.5~8MPa もの引張破断応力を示した。これらのデータから、DN ゲルの強度が各ゲルの強度の単純な足し合わせでは説明不可能であり、何らかの高強度化メカニズムが働いていることが示唆される。また、引裂試験による破壊エネルギー測定の結果、DN ゲルは 500~2500J/m² というゴムに匹敵する破壊エネルギーを示した。これは Lake-Thomas 理論⁶⁾に基づく概算値¹²⁾（約 30J/m²）より

も遥かに大きく、さらにこれまで提唱されてきたソフトマテリアルにおける破壊エネルギー増大理論^{13,14)}を用いても説明出来ない。このように、DN ゲルは高い破断応力や強靱性などを示す、材料として非常に優れた物質である。

	PAMPS gel	PAAm gel
硬さ...ヤング率(MPa)	0.18	0.018
柔軟性...引張破断歪	0.36	21.5
架橋密度(mol%) *1	4	0.02
膨潤後濃度(mol/l)	0.088	1.63

*1...重合時の、モノマーに対する架橋剤の混合率(%)

表1 代表的な DN ゲルにおける、各単一網目の性質

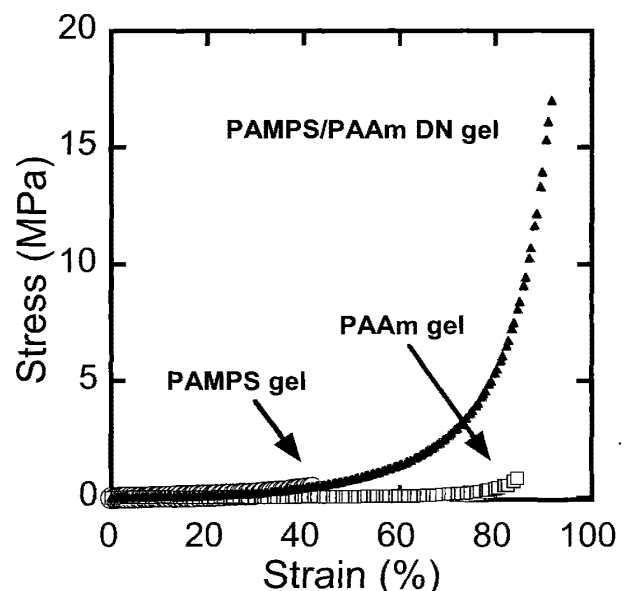


図2 各種ゲルの応力-歪曲線¹¹⁾

3. DN ゲルの高強度化メカニズム

さて、なぜ硬と柔の複合構造を持つ DN ゲルは高い強度を示すのだろうか。この謎を解く鍵は、DN ゲルの引張試験より発見された。

著者らは、1st network が比較的希薄、あるいは大きな不均一性を含む DN ゲルは引張試験時に降伏しくびれを生じる、いわゆるネッキング現象を示すことを発見した^{15,16)}。図3にネッキングを起こす DN ゲルの引張試験の様子、および応力-歪曲線を示す。変形が小さい時、DN ゲルは概ね弾性的な振る舞いを見せる。しかし応力がある値（降伏応力）に達すると、ゲルにくびれが発生し、徐々にゲル全体に広がっていく。この間、応力はほぼ一定の値を示す。ゲル全体にくびれが広がると、伸長に伴って応力は再び上昇し、やがて

破断に至る。

荷重をかける前の DN ゲルの初期弾性率は 0.2MPa 程度である。これは 1st network PAMPS ゲルの初期弾性率の値とほぼ同じであることから、微小変形時の DN ゲルの物性は PAMPS ゲルによって支配されていると看做せる。一方、降伏現象が起きた部位の初期弾性率は約 0.02MPa と大きく減少している。これは 2nd network PAAm ゲルの弾性率とほぼ同じである¹⁷⁾。これらのことから、ネッキング現象を起こした DN ゲルの内部では 1st network PAMPS ゲルの広範囲に亘る破壊が起こっていることが予測される。

ネッキング現象を示す通常の固体物質（一部の金属、プラスチックなど）では、外力によって原子あるいは分子同士が滑り運動を起こし、結晶構造の転移が発生することでネッキングが起きる。一方で DN ゲルにおけるネッキングとは、硬い 1st network が支配的である電解質的な系から、柔らかい 2nd network が主体の中性的な系への、破壊を伴う構造転移であると看做せる。そこには、外力によって破壊された硬い網目を伸縮性のある柔らかい網目が繋ぎ止める、という、2重網目構造に由来する精巧な仕組みが働いている。

ところで一般に、降伏挙動を起こす物質は高い破壊エネルギーを示す。これは、材料の亀裂が進行する際、応力集中の効果で最初に亀裂の近傍が広い範囲で降伏し、非常に大きなエネルギーが散逸されるからである。同じく降伏挙動を示す DN ゲルの高強度化も、同様のメカニズムで起こっていると考えるのが自然である。

著者らは、DN ゲルの破壊過程について以下の仮説を立てている。亀裂を含む DN ゲルが荷重を受けると、まず亀裂先端に応力が集中、その部位の 1st network が破壊され、局部的にゲルが降伏する（図 4a-b）。荷重を増すと 1st network の破壊が次々に伝播し、広範囲にわたる降伏部位（ダメージゾーン）が形成されていく。ダメージゾーンがある大きさまで広がった時、

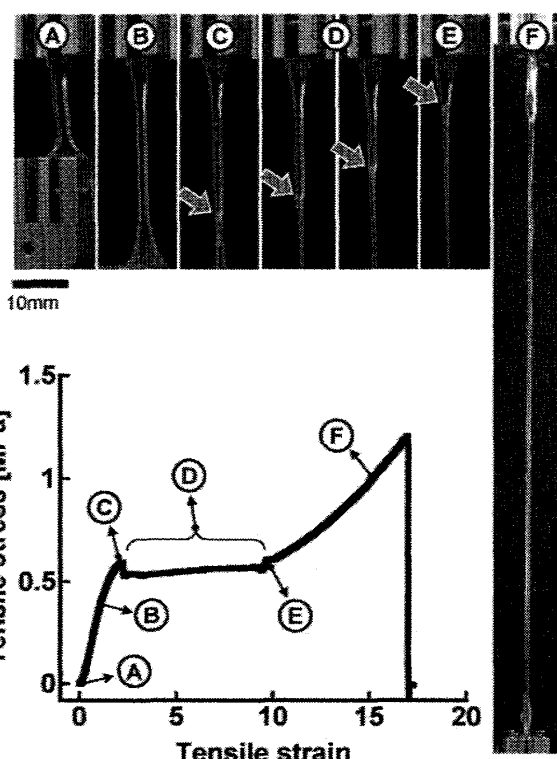


図3 DN ゲルのネッキング現象¹⁶⁾

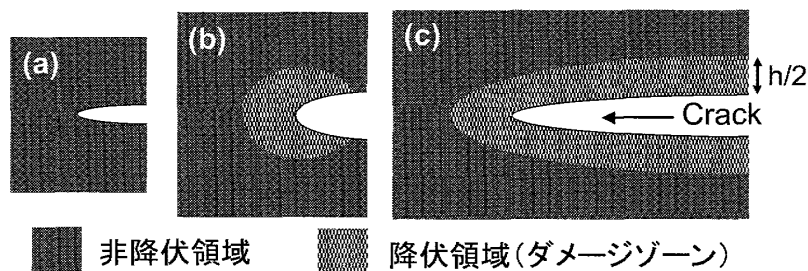


図4 DN ゲル破壊過程の模式図

ようやく亀裂先端の 2nd network が十分に伸ばされて切断され、亀裂が進行する (図 4c)。破壊がこのようなダメージゾーンの形成を経て起こる場合の実効的な破壊エネルギー G_{DN} を、Brown¹⁸⁾および田中¹⁹⁾は二相モデル (ネッキングにおいて共存する 2 種の部位に対応) を用いて考察している。共通する基本的な仮定は、

$$G_{DN} = G_0 + hg_{PAMPS} \quad (2)$$

と考えることである。 G_0 は PAAm 成分の破壊エネルギー (J/m^2)、 h はダメージゾーンの厚み (m)、 g_{PAMPS} は単位体積の PAMPS 成分を破壊するためのエネルギー (J/m^3) を表す。右辺の第 2 項は DN ゲルを幅 h にわたって降伏させるエネルギー、第 1 項は降伏した DN ゲルを最終的に引裂くために必要なエネルギーに相当する。田中の結果では、ネッキングする DN ゲルの引張試験結果からの見積もりにより、

$$g_{PAMPS} = \sigma_c \varepsilon_c \quad (3)$$

また、ゲルの伸長による弾性エネルギー密度と破壊エネルギー G_0 とのバランスを考慮して

$$h = G_0 E_{st} / \sigma_c^2 \quad (4)$$

と与えられ (α_c は降伏応力、 ε_c は降伏状態におけるネッキング部の歪、 E_{st} はネッキング後のゲルが大変形領域 (ε_c 程度の歪) で示す弾性率)、また、文献¹⁵⁾におけるネッキング DN ゲルの力学物性を式に代入することで、 G_{DN} は $100 J/m^2$ のオーダー、 h は $100 \mu m$ 程度に達する、という結果を得ている。これは、DN ゲルの高強度化メカニズムをある程度説明するものである。

近年筆者らは、このダメージゾーンを AFM や顕微鏡によって直接観察することに成功した^{17, 20)}。引裂試験を行なった後の DN ゲルの破断面を観察した結果、ダメージゾーンの厚さ h は 2 相モデルが予測する通り $100 \mu m$ のオーダーであることが確認された。また、AFM で測定したダメージゾーンの弾性率は約 $0.02 MPa$ と、ネッキング部分の弾性率とほぼ同じであることが分かった。また、引裂速度を変化させた時の G_{DN} と h の測定結果から、

(同組成の DN ゲルであれば) ダメージゾーンの厚さ h と G_{DN} との間には線形の比例関係が存在することが明らかとなった。 G_0 と g_{PAMPS} は引裂速度によらずほぼ一定とすると、この結果は式 (2) を満たすものである。これらのダメージゾーンの観察結果から、前述した 2 相モデルがほぼ正しいことが予測された。

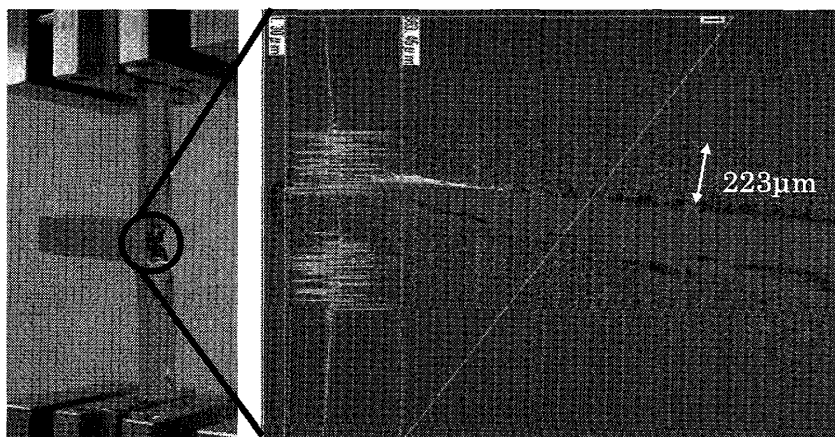


図 5 形状測定マイクロスコープによる、DN ゲル亀裂先端のダメージゾーン観察結果²⁰⁾

この破壊モデルは、ネッキングを起こす DN ゲルに対して構築されたものである。一方で、ネッキングを起こさない (1st network の濃度が高い) DN ゲルも同様に高い破壊エネルギーを示す。すなわち、PAMPS の内部破壊を伴う降伏挙動は非常に広い条件下で起こりうると考えられる。この内部破壊の存在を確かめるために DN ゲルのサイクル引張試験を行なったところ、ネッキングの有無に関わらず、図 6 に示すように大きな力学的ヒステリシスが観察された^{15, 21)}。このヒステリシスは時間が経っても回復しないこと、また、DN ゲルの弾性率は一度外力を加えることで著しく低下することから¹⁵⁾、ネッキングを起こさない DN ゲルであっても、その破壊時には内部の PAMPS ゲルの共有結合が広い範囲で切断されていることが示唆された。

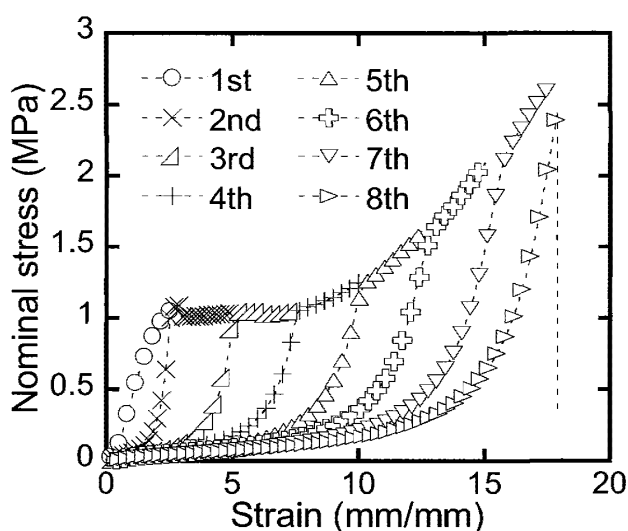


図 6 DN ゲルの力学的ヒステリシス
(サイクル引張試験によって測定)²²⁾

4. まとめ

以上のような DN ゲルの高強度化メカニズムは、他の高強度ゲル^{8,9)}のものとは全く異なる。最初に述べたように、他の高強度ゲルでは、構造を均一化させてゲル内部の欠陥を減らし、亀裂の発生を抑制することで高強度化していると予想されている。一方で DN ゲルでは、亀裂先端部において局所的な降伏現象が発生し、亀裂の伝播が抑えられることで高強度化していると考えられる。破壊の初期段階で切断される PAMPS ゲルの化学結合は、大きな強度を得るための「生け贅」にたとえられるだろう。この観点からは、最近骨などの高強度化機構として提案されている *sacrificial bond* の概念²³⁾との類似性が想起される。

謝辞

本研究の遂行に当たり、北海道大学の黒川孝幸博士、田中良巳博士、勝山吉徳博士、羅亮皓博士、附柴裕之氏、黄梅博士、桑原力丸氏、斉藤潤二氏、川内保範氏、郁秋明氏、梁松苗博士、山形大学の古川英光博士、理化学研究所の長田義仁博士、富永大輝博士、NIST の Wen-li Wu 博士、ESPCI の Costantino Creton 博士、東京大学の柴山充弘博士らに多大なるご協力を頂いた。この場を借りて感謝申し上げる。

参考文献

- 1) T. Tanaka, *Phys. Rev. Letters.*, **40**, 820 (1978)
- 2) J. P. Gong, T. Kurokawa, T. Narita, G. Kagata, Y. Osada, G. Nishimura and M. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5582(2001)
- 3) A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. London A*, **221**, 163 (1921)
- 4) 深堀美英：設計のための高分子の力学 第7章，技報堂出版（2000）
- 5) J. Bastide and L. Leibler, *Macromolecules*, **21**, 2647 (1988)
- 6) G. J. Lake and A. G. Thomas, *Proc. R. Soc. London A*, **300**, 108(1967)
- 7) Y. Tanaka, K. Fukao and Y. Miyamoto, *Eur. J. Phys. E*, **3**, 395 (2000)
- 8) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.* **13**, 485-487 (2001)
- 9) T. Sakai, T. Masunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama and U.-I. Chang, *Macromolecules*, **41**, 5379 (2008)
- 10) A. J. Kerin, M. R. Wisnom and M. A. Adams, *Proc. Inst. Mech. Eng. H* **212**, 273 (1998)
- 11) J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa and Y. Osada, *Adv. Mater.*, **15**, 1155 (2003)
- 12) Y. Tanaka, R. Kuwabara, Y.-H. Na, T. Kurokawa, J. P. Gong and Y. Osada, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 11559 (2005)
- 13) P. G. de Gennes, *Langmuir*, **12**, 4497 (1996)
- 14) K. Okumura, *Europhys. Lett.*, **67**, 470 (2004)
- 15) Y.-H. Na, Y. Tanaka, Y. Kawauchi, H. Furukawa, T. Sumiyoshi, J. P. Gong and Y. Osada, *Macromolecules*, **39**, 4641 (2006)
- 16) Y. Kawauchi, Y. Tanaka, H. Furukawa, T. Kurokawa, T. Nakajima, Y. Osada and J. P. Gong, *Journal of Physics: Conference Series*, **184**, 012016 (2009)
- 17) Y. Tanaka, Y. Kawauchi, T. Kurokawa, H. Furukawa, T. Okajima and J. P. Gong, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1514 (2008)
- 18) H. R. Brown, *Macromolecules*, **40**, 3815 (2007)
- 19) Y. Tanaka, *Europhys. Lett.*, **78**, 56005 (2007)
- 20) Q. M. Yu, Y. Tanaka, H. Furukawa, T. Kurokawa and J. P. Gong, *Macromolecules*, **42**, 3852 (2009)
- 21) R. Webber, C. Creton, H. R. Brown and J. P. Gong, *Macromolecules*, **40**, 2917 (2007)
- 22) 中島祐、田中良巳、古川英光、黒川孝幸、龔劍萍：高分子論文集, **65**, 707 (2008)
- 23) G. E. Fantner, T. Hassenkam, J. H. Kindt, J. C. Weaver, H. Birkedal, L. Pechenik, J. A. Cutroni, G. A. G. Cidade, G. D. Stucky, D. E. Morse and P. K. Hansma, *Nature Materials*, **4**, 612 (2005)