

ゲルの破壊

京都大学人間・環境学研究科 田中良巳 (Yoshimi Tanaka)

1 序論

破壊の研究において亀裂先端をどう扱うかということが最も重要な点である。弾性論的には、亀裂先端は応力が発散する特異点であるが [1]、亀裂の動的な振る舞いを記述する場合、このような応力の特異性を回避しなければならない [2, 3]。実際には亀裂の先端の強く変形された領域では、物質のミクロな構造を反映した不可逆過程（例えば金属の場合なら転位の発生による塑性変形など）が起きて、亀裂の周りの弾性場に蓄えられていたエネルギーが散逸される。亀裂先端においてこのような広い意味での‘流動’が起きている領域は、試料全体からすると非常に小さいかもしれないが、この領域の広がりやそこで費やされるエネルギーの程度は亀裂の周りの弾性場を規定し、破壊のマクロな振る舞いを決定する。例えば理論的な面では、1次元や2次元の簡略化された破壊のモデルにおいて、亀裂の周り領域における粘性的な性質によって、一定速度で進展する亀裂の安定性が変化することが見出されている [4, 5]。しかし、実験 [6] やシュミレーション [7] で示された亀裂の動的な振る舞い、例えば破断速度が音速（Rayleigh 速度）程度になったとき亀裂の定常的な直進が不安定化し、亀裂の枝分かれや破断速度の振動が起きるといった現象を完全に理解するには至っていない。

複雑液体の範疇に数えられる系の破壊 [8] においては、破断速度が音速に比べ十分遅いような条件においても、亀裂のダイナミクスに関して多様な振る舞いが期待できる。亀裂の前方にいる物質は、亀裂が近づくにしながら変形を感じ始め、やがて亀裂先端がそこを通過する。破断速度 V が小さいほど、その間の時間間隔が長くなる。一方、このような系では変形に対する応答時間が長い。それゆえ、遅い破断速度において上に述べた2つの時間スケールのクロスオーバーが起これば亀裂先端附近でのミクロな過程が変化することになる。

本稿では、複雑液体の一つである高分子ゲルの破壊に関する我々の実験を紹介する。ゲル [9] とは、高分子でできた巨視的な3次元網目構造が多量の溶媒を含んだものであり、一本の高分子のスケールでは溶液的でありながら、マクロなスケールでは固体として振舞うという、2重性をもつ。上で述べたように破壊において、亀裂先端附近でのミクロな過程がそのマクロな振る舞いにとって重要である。このような破壊現象においてゲルの2重性がどのような形で発現するのかという点が我々の興味の対象である。

具体的には以下のような研究を行なった。破壊速度が制御できる実験の方法を開発し、破断速度と破壊エネルギー G (単位面積の破断面をつくるのに外から加えなければならないエネルギーで亀裂先端附近での‘粘性的’な散逸による寄与を含む) の関係を調べた。破壊エネルギーは、亀裂先端でのミクロな過程を反映するものであり、これが破断速度に応じていかに変化するかを調べることは、ゲルの破壊を特徴付ける上で基本的である。また、ゲルにおいて、高分子の密度を一定にして架橋 (高分子同士が化学結合によって交差している部分) の密度を増やすと、ゲルの弾性率が大きくなることは良く知られている (古典的なゴム弾性論において弾性率は架橋密度に比例する [11])。しかし、弾性限界を超えたときに起こる破壊において、破壊エネルギー G が架橋密度に対してどのように変化するか、という点は自明ではない。高分子鎖を構成する分子の濃度が一定で架橋部分となる分子の量を変えて合成したゲルにおいて、破壊エネルギーを比較した。一般に、破断面にはマクロなスケールにおいても規則的、あるいは乱れた構造が存在する。ゲルの破断面を解析し破断面の roughness と破壊エネルギーの関係についても調べた。

2 実験

試料

高分子の濃度が一定で架橋点 (高分子の交差部分) の数が異なる4種のアクリルアミドゲルを試料とした。下の表に4種の試料の、水、アクリルアミドモノマ (AA、主鎖を構成する)、メチレンビスアクリルアミド (BIS、架橋点となる) の組成を示した。以降、各々の試料を表に示したように4BIS ~ 10BIS と呼ぶことにする。ゲル化反応は以下の手順で行った。AA と BIS の溶液にラジカル形成剤であるアンモニウムパーサルフェイト (APS) を溶解させ (AA の 1%wt)、さらに反応加速剤である N,N' -テトラメリレンジアミンジアミン (TMED) を加える (水の 0.25% volume)。この pre-gel solution をゲルを角柱状に整形するための型を敷き詰めた容器に流し込み、24時間放置し重合反応を十分おこさせる。反応後のゲルは型から出してそのまま破壊実験の試料とした。

試料	水	AA	BIS
4BIS	100cc	10g	0.04g
6BIS	100cc	10g	0.06g
8BIS	100cc	10g	0.08g
10BIS	100cc	10g	0.10g

Peel-test like method

Peel-test (剥離試験) [10] とは、例えば、固体平面に粘着テープ (セロテープ) を貼り、その一端を一定速度 V で平面と垂直に引いて剥がしながらそのときの力 F を測定する方法である。これによって剥がし速度 (これはテープを引く速度 V と

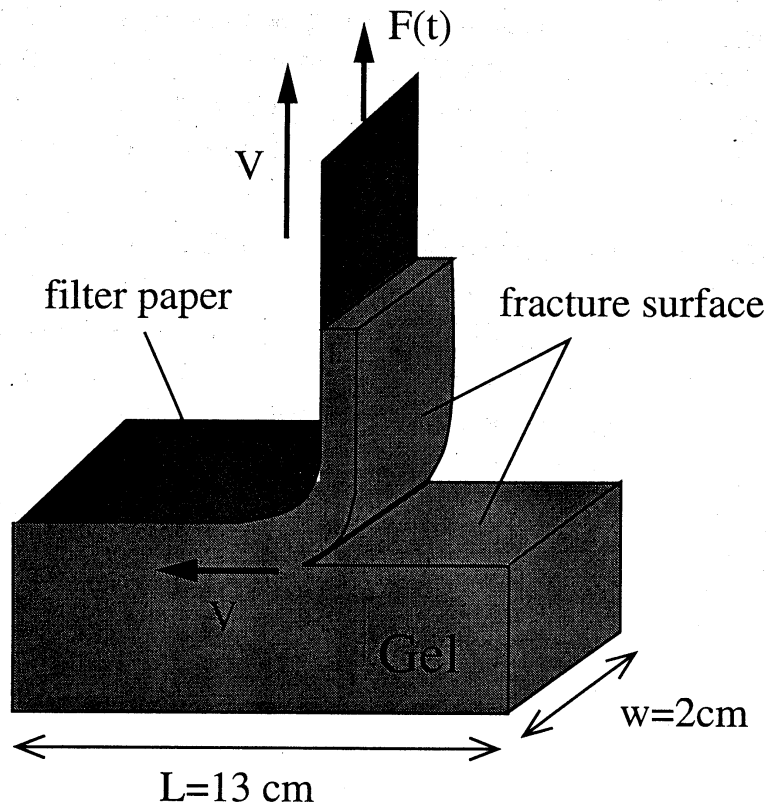


図 1: 破壊しているゲル。ゲルはアルミの基盤に固定されている（アルミ板に角柱状に整形したゲルを置き、下からガスバーナーで10秒ほど加熱することによってゲルをアルミ板に固定した）。濾紙はゲルの上に置くだけで強く吸着する。ゲルに初期亀裂を入れた後、濾紙の一方の端を一定速度 V で図の鉛直方向に引くと、ゲルの中を亀裂が V で進展する。応力ゲージによって濾紙の引き上げに必要な力 $F(t)$ を測定した。

等しくなる) と接着強度の関係を調べることができる。これと類似の方法で、ゲルの破壊を定常的に、かつコントロールされた破断速度のもとで行うことが可能である。図1に、この方法で破壊しているゲル試料を示した。濾紙は、ゲルの上に置くだけで強く吸着する。ゲルにわずかに初期亀裂を入れ、さらに濾紙の端を手で引っ張り初期亀裂を2、3cm 進展させておく。ステッピングモーターを用いて濾紙の端をアルミ板と垂直に一定速度 V で引き上げると、濾紙側に厚みが1mm程度のゲルの薄い層が付着する。このとき亀裂がゲル中を速度 V で進展する。歪みゲージによって、破壊の開始から終了までの間、濾紙の引き上げに必要な力 $F(t)$ を測定した。

破壊エネルギー

測定された F の値（本当はその時間平均）を試料ゲルの幅 w (2cm) で規格化した値が破壊エネルギー G となる。このことは以下のようにしてわかる。図1に示

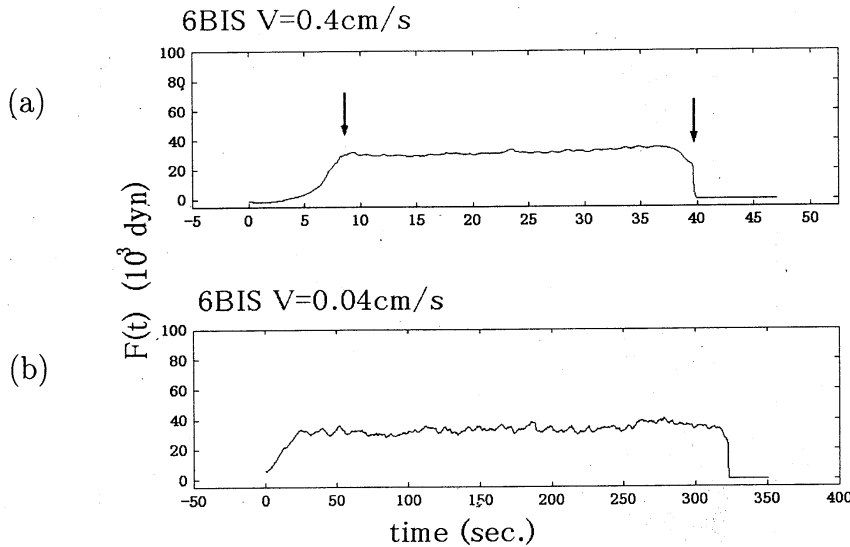


図 2: 図 1 における $F(t)$ の例。どちらも試料は 6BIS である。(a) は $V = 0.4\text{cm/s}$ のものである。矢印は破壊の開始と終わりに対応しており、この間で定常的な破壊が実現している。(b) は $V = 0.04\text{cm/s}$ における結果である。定常的な破壊が起きている間でも、 $F(t)$ のゆらぎが大きくなっている。

した破壊が亀裂が試料の右端から左端まで距離 L だけ伝播したとする（ゲルが一層剥がれた）。破壊エネルギーは、このときの仕事 $F \times L$ を破壊で生じた破断面の面積 $w \times L$ で割ったものであり、これは上で述べた量となる。

破断面の roughness

破断面の roughness の特徴付けは、破壊後のゲル破断面をシリコンゴムで型取りしてつくったレプリカに対して行った。レプリカを破断面と垂直で破壊方向と平行な面で切断し、この切断面の形をスキャナーで記録し、画像を解析して、破断面の roughness をあらわす関数を抽出した（実際に得たのは後に示す図 5 の $h(x)$ である。）

3 結果

図 2 に $F(t)$ の測定結果の例を示す。図 2(a) の矢印が、破壊の開始と終わりに対応し、この間の時間領域において定常的な破壊が起きている。図 2(b) は、破断速度 V が小さい場合に典型的な $F(t)$ である。定常的な破壊が起きている領域が存在することは (a) と同様であるが、この領域の中での $F(t)$ の揺らぎが大きくなっている。(小さな V での F の揺らぎの増大とともに、破断面の roughening が生じる。このことについては後に詳しく述べる)。定常的な破壊が起きている時

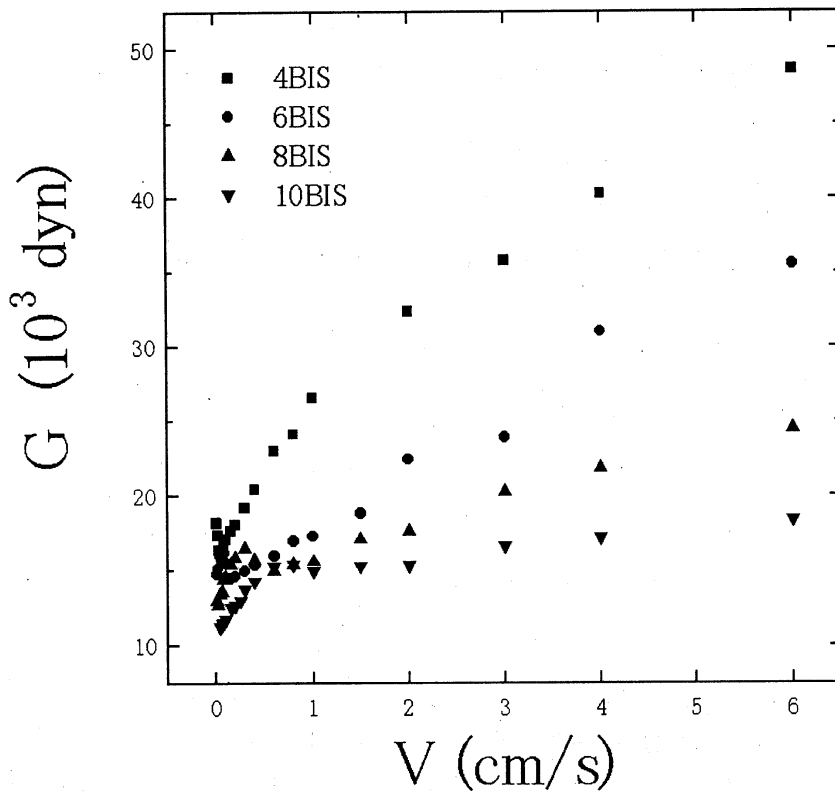


図 3: 各試料における破壊エネルギー G の破断速度依存性。 $F(t)$ の時間平均を試料の幅 w で割って求めた。(データが重なっている、4BIS から 8BIS における $V < 1\text{cm/s}$ での結果は、次の図に示してある。) この図から、BIS (架橋分子) の密度が大きくなるほど破壊エネルギーは小さくなることがわかる。どの試料でも $V > 1\text{cm/s}$ の領域では破壊エネルギー G は V に対してほぼ直線的に変化する。一方、遅い破壊 ($V < 1\text{cm/s}$) では G は V に対してより強く依存する。

間領域 ((a) では 8 秒から 40 秒の間) を 3 等分し、その真中の時間領域で $F(t)$ を平均した値から破壊エネルギーを求めた。

図 3 に破壊エネルギー G と破断速度 V の関係を示した。各試料における $V > 1\text{cm/s}$ での結果に関して、次のことがいえる。 G は V に対して、ほぼ直線的に依存する。架橋密度が小さいほど、 G の値およびその V 依存性が大きくなる。

図 4 に $V < 1\text{cm/s}$ における $G(V)$ を示す。ここより、 V の減少とともに G が増加する領域が存在する事がわかる ($G(V)$ の非単調性)。この G の上昇が始まる V の値 (G の極小を与える V の値) は、架橋密度が大きくなるほど高速側に動く。この $G(V)$ の非単調性のため各試料の $G(V)$ の値が交差し、 $V > 1\text{cm/s}$ での傾向 (BIS の量が少ないほど $G(V)$ は大きい) からずれる。

この小さな V での G の特異な振る舞いの開始とともに破断面の roughening が

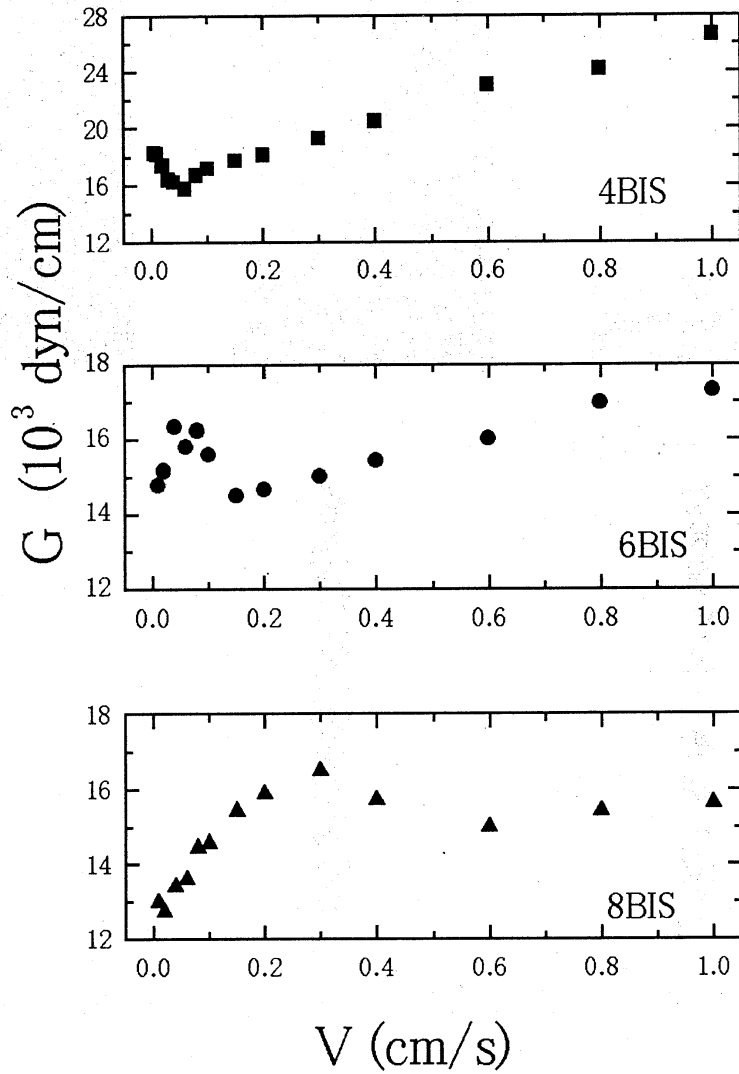


図 4: 4BIS から 8BIS の試料における遅い破壊 ($V < 1\text{cm/s}$) での $G(V)$ 。 dG/dV が負となる領域が存在する。

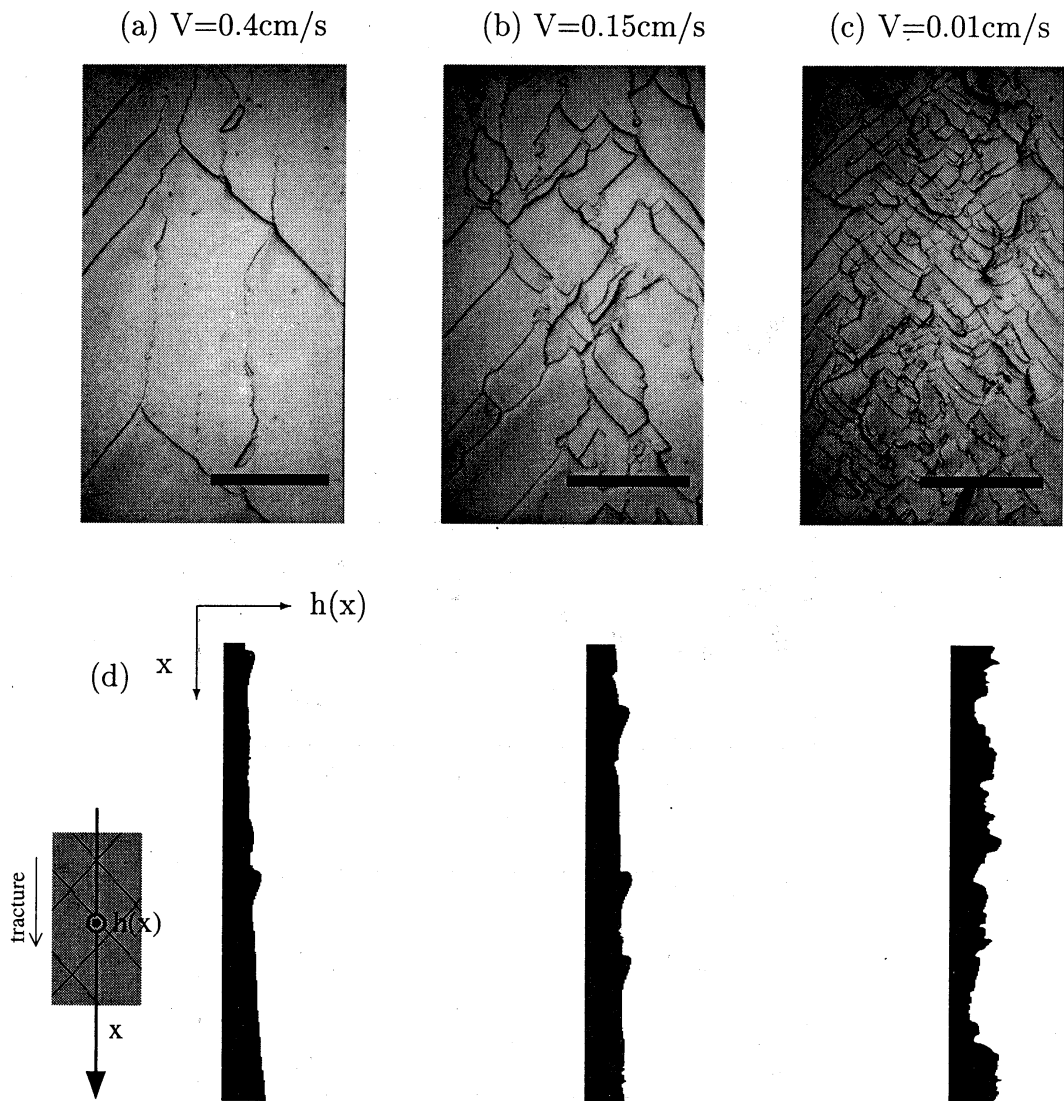


図 5: (a)-(c) は、6BIS の試料における破断面の例である。破壊は写真の上から下の方向へ進展した。スケールバーは 1cm である。 $V = 0.15\text{cm/s}$ あたりで破断面に段差が多く存在するようになり、 V が小さくなるにしたがって破断面が荒れていく。このような破断面の roughening が起きる破断速度領域は、 dG/dV が負であるような破断速度領域 (図 4) と対応している。(d) は、(a)-(c) に示されたゲルを破断面の真中 ((d) の左端のイラストの x -軸) を通り破断面に垂直な面で切ったときの cross section である。各 cross section は、その上に示された破断面と対応している。また、cross section の右側の境界の形が、 x -軸の各場所で測った破断面の高さ $h(x)$ (左端のイラストを参照) をあらわしている。

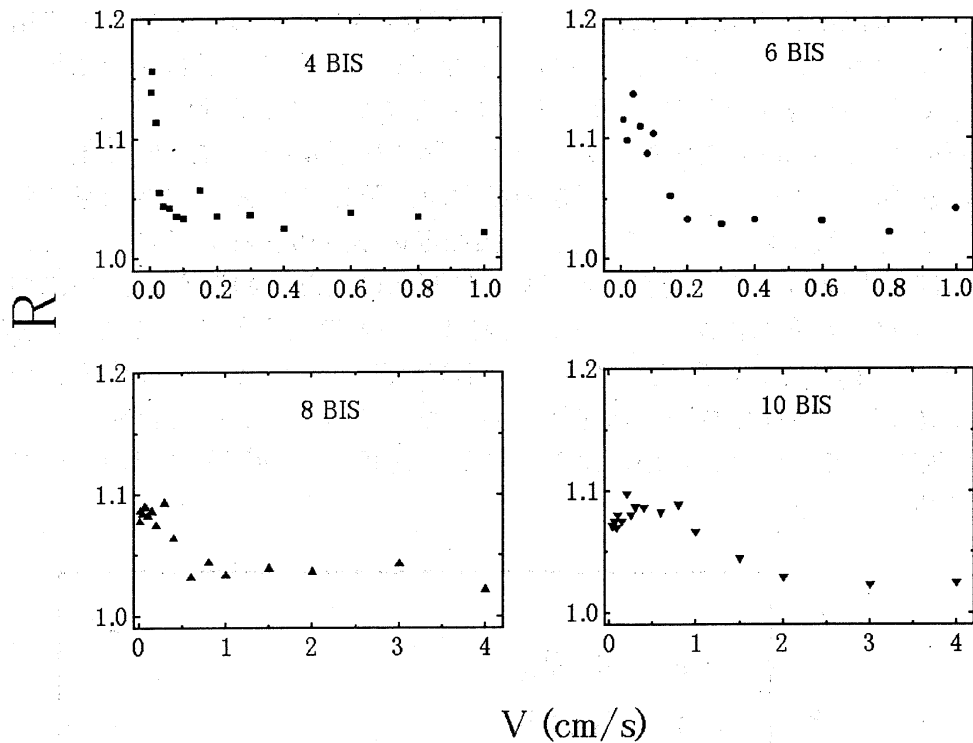


図 6: 破断面の roughness の程度を示すために導入した $R \equiv [1 + (dh/dx)^2]^{1/2}$ 。 V の減少とともに、 R が急に増加する。この R の増加が始まる V の値は、 G の極小を与える V の値と対応している。

起こる（遅い破壊での roughening）。図 5 (a)-(c) に、6BIS におけるいくつかの V の値での破断面を示す（スケールバーは 1cm である）。また図 5(d) には、(a)-(c) に示されたゲルを、破断面の中心（図 5(d) の左端に示されたイラストの x -軸）を通り破断面に垂直な面で切ったときの cross section である。（縦が 5cm であり、横方向のスケールは、縦の 2.5 倍に拡大されている）。各 cross section の図における右側の境界線の形状が、左端のイラストにおける $h(x)$ 、すなわち x -軸上の各点で測った破断面の高さに相当する。(a) は G の極小（ V を減少させていくとき G の増加が起きるところ）より大きな V での破断面である。このような V では、破断面のほとんどの部分は平面状であり、破断面を正面から見たときに線状に見える段差がわずかに存在するだけである。 G の上昇が始まるあたりの V において（6BIS では $V = 0.15\text{cm/s}$ ）そのような段差が数多く生成されるようになり破断面が荒れ始め（図 5(b)）、 V がさらに小さくなるにしたがって破断面の荒れ方の程度は大きくなる（図 5(c)）。

図 6 に $R \equiv \langle [1 + (dh/dx)^2]^{1/2} \rangle$ を示した。記号 $\langle \rangle$ は x 方向に関する平均をあらわす。この量は、 $x-h$ のグラフにおいて x -軸における区間の長さとその区間での曲線 $h(x)$ の長さの比であり破断面の roughness をあらわす指標となる。

図6より、4BIS から 8BIS において、 V を減少させていったとき、 R が増加し始める V の値は、図4において V を減少させていったとき、 $G(V)$ が増加し始める ($G(V)$ の極小を与える) V の値と良く対応していることがわかる。

破断面の roughness を考慮に入れると、図3や図4の G を R^2 で割った量が実質的な破壊エネルギーとなる (図5の横方向に関しても R と同様な量を考え、その量と R との積で割るべきであるが、破断面の roughness の元になっている構造が破断面上を斜め 45° に走る段差であり破断面の凹凸の程度を x 方向に測ってもそれから 90° の方向に測っても大きな差はないと考えられるので R^2 を用いた)。図7、8に、補正された破壊エネルギー $G(V)/R^2$ を示した。この $G(V)/R^2$ には、図3や図4に示された見かけの破壊エネルギー $G(V)$ において存在していた非単調性が存在していないことがわかる。また、4BIS から 8BIS までのデータの重なりも解消している。

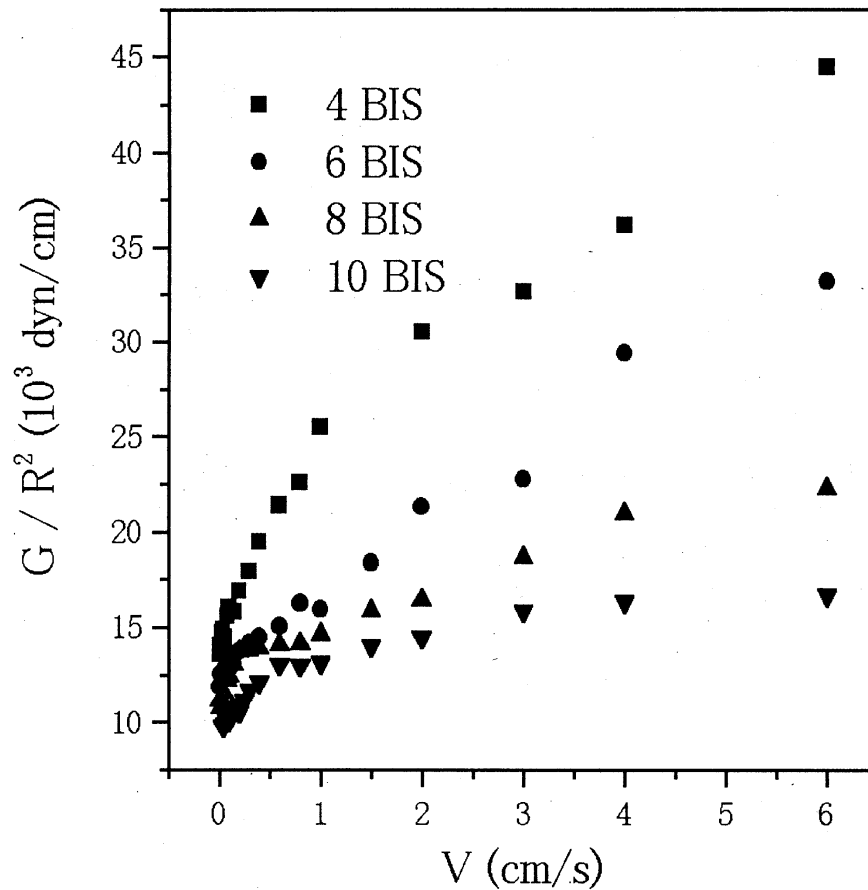


図7: R の増加による破断面の面積の増加を考慮して補正された破壊エネルギー $G(V)/R^2$ 。 $V > 1\text{cm/s}$ におけるデータは図3と本質的に変化していない。

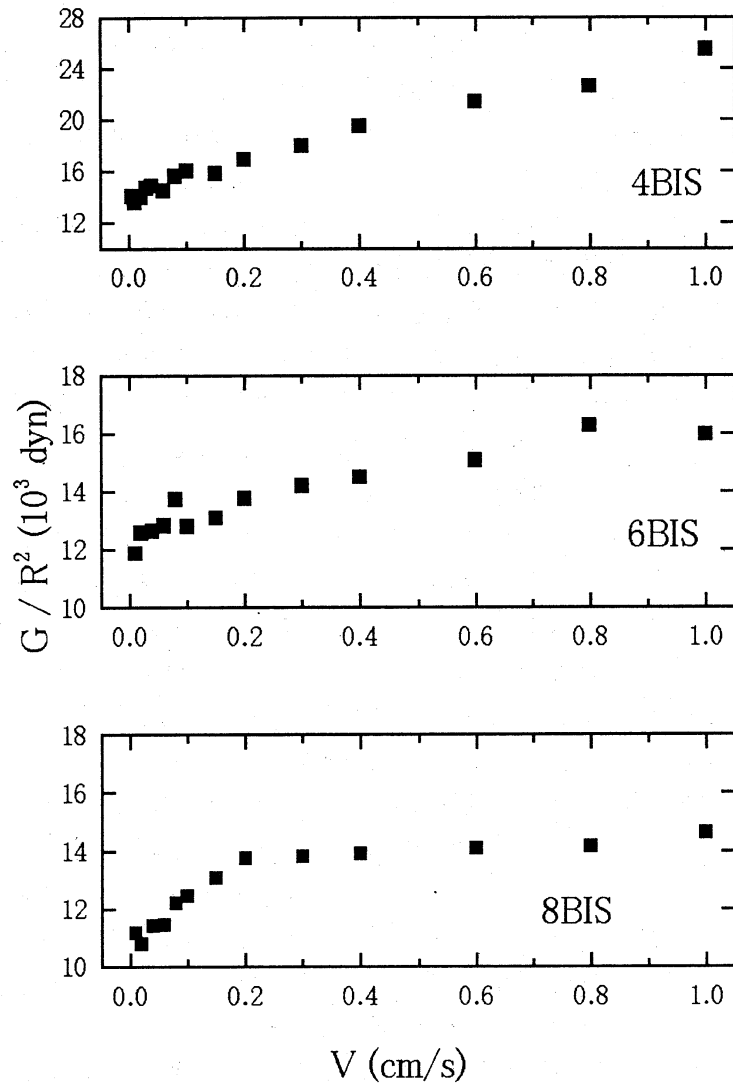


図 8: 4BIS から 8BIS における破断速度が小さい領域 ($0 < V < 1\text{cm/s}$) における $G(V)/R^2$ 。破断面の面積に対する補正をおこなうと、図 4 でみられた $G(V)$ の特異な振舞い ($G(V)$ の非単調性) は解消する。

4 考察

はじめに述べたように、破壊エネルギー G は亀裂先端附近のミクロな過程を反映している。本研究で用いたモノマーから合成したゲルはその形成過程が非常に複雑で、さまざまなスケールをもつ不均一性が凍結されている [12]。このようなゲルのミクロな構造の特徴付けは、高分子物理における未解決の問題である。それゆえ、ここで破壊エネルギーの意味をミクロな観点から詳細に議論することは不可能である。しかし、この研究で用いたゲルでは BIS は希薄であり、ゲル合成時に加えた BIS の量が多いほど合成されたゲルにおける実際の架橋密度が高くなることが期待される（実際この研究で用いた試料において合成時に加えた BIS の量が多い試料ほど弾性率は大きくなった）。定性的には次の様な議論ができる。ゲルにおいて、その網目構造の連結性を破り全体を 2 つに分ける（物理的な過程によってではなく、純粋に幾何学的な意味で）のに最低限切らなければならない高分子の化学結合の数を考えてみる。仮に、ゲル中の架橋点を全て消失させたとする、系は鎖状分子の溶液であり、一本も分子を切ることなく全体を二つの部分に分けることが可能である。架橋点の数がゲル化の閾値にあるときにそのような切断の数が 0 でなくなり、架橋点の数が増加するのに従い必要な切断の数も増加する。このことから、破壊においてもゲル合成時に加えた BIS の濃度が高い程、全体を分けるのに必要な切断の数は多くなるものと期待される。一方、ゲルの‘不完全性’というべきものすなわち、片側または両方の端がゲル網目本体と結合していないような高分子の量や長さは、はじめに加えた BIS の量が少ないほど大きくなり、ゲルの亀裂先端での粘性的な性質が強くなると期待できる。以下では、各試料の性質の違いについて、このような定性的な理解をした上で、本研究で得られた破壊エネルギー等に関する結果に対して考察を加える。

本研究で明快に示された結果の一つは、（高分子の分率が同じとき）架橋密度が高いほど G が小さくなる（図 3、7、8）ということである。この結果と上の議論より、ゲルの破壊エネルギーはゲル網目の化学結合を切断するエネルギーよりも亀裂が進展する過程で粘性的に散逸されるエネルギーが大きな割合を占めることがわかる。図 7 において、 V が大きな領域 ($1\text{cm/s} < V < 6\text{cm/s}$) では G は直線的に V に依存するが、この傾きは BIS 量が減るほど大きくなる。このことは、上に述べたゲル構造の不完全性の程度と BIS の量に関する考察と consistent である。

図 4、5、6 に示したように、ゲルでは低破断速度において破断面の roughening が起こり破断面の面積が増加するとともに、見かけの G の増加が見られる。このことはゲルの破壊が、散逸するエネルギーをできるだけ小さくするような経路では起こっていないことを意味する。

ガラスを用いた実験において、破壊速度が大きくなり Rayleigh 速度程度になったときに破断速度が振動するとともに破断面に roughening が起こることが知られている [6]。これは音速に近い亀裂進展速度において亀裂の周りの弾性場が質的に変化し、亀裂が直進するのではなく傾いて進展するような方向の応力が最も

強くなるためであると考えられている [3] (弾性場の動的不安定)。ゲル破断面の roughening は、 V が小さい側で roughening が起きている点、roughening が起きる破断速度はおおよそ 0.1cm/s から 1cm/s のオーダーでありゲルの Rayleigh 速度 (この実験で用いたゲルでは数 m/s 程度である) よりかなり遅い点、からすると上で述べたものとは、異なった機構によることは明らかである。ミクロスケールにおける、不均一性と高分子的な緩和が重要ではないかと考えている。例えば、次のようなシナリオを考えられる。(1) 破壊が遅いと、ゲルのなかで本当に切りやすい所を選んで破壊が進展するので破壊進行線の形の揺らぎは大きくなる (ゲルのミクロな不均一を拾い上げてしまう)、(2) 破壊のマクロなダイナミクスの中に V が小さいときですらそのような揺らぎを増幅するメカニズムが存在し、これによってマクロな破断面の roughening にまで成長する。

5 まとめ

本稿では、ゲルの破壊に関する実験について述べた。今のところゲルの破壊に関する実験 [13, 14] はほとんど行われておらず、ここで得られた結果がどの程度一般的であるのかは不明である。ゲルの種類を変えて実験を行ってみることも十分意味がある。(そのとき、この研究において導入した手法は有効と思われる。) また、比較的多くの研究があるゴムの破壊や、高分子の粘着 (おおざっぱに云うと、我々の実験においてゲルの部分が高分子のメルトになった状況である) あるいは引き抜きなどの問題 [8, 10] との関係も興味深い。

はじめに述べたように、物理現象としての破壊の特徴は、ミクロとマクロの両方が重要な点である。このような観点からすると本研究で行ったようなマクロな実験に加え、ゲルのミクロに関する情報を得ることが重要である。亀裂先端附近での散逸の主な部分を担う分子論的機構をつきとめ、破壊エネルギーのデータと比較したい。そのためには、ここで用いたようなモノマーから合成したゲルのミクロな特徴付けを行うより、適切な系 (別のゲル) を探すほうが有効かもしれない。いずれにせよ、ミクロとマクロの両面からゲルの破壊にアプローチできるような研究の方法を構築することが、当面の課題である。

ゲルの破壊というテーマは、非線形物理としての側面 (ゲルを用いた破壊の研究) と、複雑液体の物理としての側面 (ゲルの破壊の研究) を持つ。非線形物理学においては、マクロなスケールで閉じたモデルに立脚し、その多様性やより高い階層での現象の一般性を論じる。複雑液体の物理では、ある程度ミクロなスケールのモデルから出発し、その系のよりマクロな性質を解明する。ゲルの破壊は、マクロで閉じた議論をするにはそのミクロな個性を強く受けすぎるし、ミクロレベルの記述から出発するには関係する時間・空間スケールが広すぎ、うまいモデルを設定するのが困難に思える。このようなミクロとマクロが強く干渉する現象の研究は、上に述べた 2 つの分野が成熟した現在において挑戦的なものだと思う。

参考文献

- [1] L. B. Freund, *Dynamical Fracture Mechanics*, Cambridge Univ. Press, New York, 1990
- [2] B. Cotterell and J. R. Rice, *Int. J. Fracture* **16**, 155(1980).
- [3] E. S. C. Ching, H. Nakanishi and J. S. Langer, *Phys. Rev. B* **45**, 1087(1996).
- [4] J. S. Langer, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3592(1993).
- [5] R. Blumenfeld, *Phys. Rev. Lett* **76**, 3703(1996).
- [6] J. Fineberg, S. P. Gross, M. Marder and H. L. Swinney, *Phys. Rev. B* **45**, 5146(1993).
- [7] F. F. Abraham, D. Brodbeck, R. A. Rafey, W. E. Rudge, *Phys. Rev. Lett* **73**, 2336(1994)
- [8] P. G. de Gennes, *J. Phys. France* **50**, 2551(1989).
- [9] De Gennes, P.-G., *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press, Ithaca, New York, 1979).
- [10] W. F. Reichert and H. R. Brown, *Polymer* **34**, 2289(1992).
- [11] L. H. Sperling *Introduction to Physical Polymer Science*(Second Edition) (Wiley-Interscience, 1992).
- [12] Y. Cohen, O. Ramon, I. J. Kopelman and S. Mizrai, *J. Polym. Sci. B* **30**, 1055(1992).
- [13] Y. Tanaka, K. Fukao, Y. Miyamoto, H. Nakazawa and K. Sekimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **65**, 2349(1996). Y. Tanaka, K. Fukao, Y. Miyamoto and K. Sekimoto, *Europhys. Lett* **43**, 664(1998).
- [14] D. Bonn, H. Kellay, M. Prochnow, K. Ben-Djemaa and J. Meunier, *Science* **280**, 265(1998).