

令和 2 年 6 月 30 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05609

研究課題名(和文)非線形ダイナミクスに基づくソフトマター破壊の統一的理解

研究課題名(英文)Unified comprehension of soft matter fracture based on nonlinear dynamics

研究代表者

田中 良巳(Tanaka, Yoshimi)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：10315830

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：従来、線形弾性体を前提に定式化されてきた変分型フェーズフィールド破壊モデルを粘弾性体に拡張した。また、著しい粘弾性を示すひも状ミセル溶液およびそれに数十 $\mu\text{m}$ のサイズをもつポリマー微粒子を分散させた系における破壊現象を実験的に研究し、非線形レオロジー挙動との対応を明らかにした。さらに、2成分の溶媒を含む高分子網目系の変形挙動を実験・理論両面から研究した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

相転移動力学や反応拡散系の記述に用いられる数理的原理 勾配系 に基づいて、複雑なレオロジー特性をもつソフトマターの破壊現象を理解する枠組みの基礎を提示することができた。また、本研究では、溶媒を含む高分子網目系を主たる具体的な研究対象としたがそのレオロジー挙動の理解には溶媒と高分子成分の相対的な運動を理解する必要がある。本研究では、溶媒が2種液体の混合物である場合において従来知られていなかった新たな網目の変形モードを理論的に見出した。これにより、粘着やゴム強度など実用的な破壊問題を、き裂の特異性を意識しない(が、その効果を取り込んだ)モデルによって理解する可能性が開かれた。

研究成果の概要(英文)：We extended the variational phase-field fracture model that had assumed the linear elasticity to viscoelastic materials. We investigated non-linear rheology and rupture behaviors of worm-like micelle solutions and dispersions consisting of the micelle solution and polymer particles with several tens micron. Further, we carried out a combined experimental and theoretical investigation on non-monotonous volume change of polymer networks swollen with mixed (two-component) solvent.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：非線形ダイナミクス 破壊

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

様々な高分子物質を代表とするソフトマテリアルの破壊や強度の問題は、工学的に非常に重要な課題である。これまでに、しなやかさとタフさを併せ持つソフトマテリアルづくりのための多様な処方箋が見出されてきた。これに呼応して、そうした処方箋の力学的意義を明白にするための理論的研究も工学者、物理学者、応用数学者によって進められてきた。しかし、微小変形領域の挙動ですら複雑で多様なソフトマテリアルの破壊全般を俯瞰するような枠組の確立までには、まだまだ道のりが長い。一方で、近年、フェーズフィールド破壊モデルが以下のような理由で注目されている：多亀裂の干渉や材質が不均一性の効果など、通常の計算力学的な手法では困難であった亀裂の動力学のモデル化を、物理的意味が明確なシステムエネルギーの構築とそれから導かれる勾配系型のダイナミクスという形で（少なくとも一般的な定式化の手順としては）系統的に行うことができる。こうしたフェーズフィールド破壊モデルの中にソフトマター物質の代表的な特徴である粘弾性効果を取り込むことで、ソフトマター破壊に関する基礎的理解を一段押し進めることが期待できる状況であった。また、具体的な研究対象を粘弾性破壊に絞ったとしても、様々なタイプの粘弾性物質があるが、粘弾性液体に緩和時間より十分速い変形が与えられたときの起こる（明確なき裂を伴った）破壊現象についての定量的な実験的研究報告が2000年以降なされていた。このような背景から、本研究開始時には、粘弾液体の破壊を基礎的な観点から見直すに適した土壌が形成されていた。

### 2. 研究の目的

粘弾性体、とくに粘弾性流体の破壊挙動にかんする系統的实验を行うとともに、それを議論するための枠組みとして、これまで線形弾性体を前提に研究されてきた変分型フェーズフィールドモデルの粘弾性体への拡張を行う事が全体的な目的の一つである。粘弾性体の破壊を研究する一つの切り口として、物質に含まれるメソスケールの不均質性が破壊挙動に与える影響に注目する。具体的には、粘弾性液体に直径数十 $\mu\text{m}$ のポリマー微粒子を分散させた系におけるレオロジー特性を、微粒子の性質（浸/疎水性）を系統的に変化させて計測し、統計的モデルによってその特徴を理解し、破壊特性との関わりを明らかにすることがもう一つの目的である。

### 3. 研究の方法

実験面では、その微小変形でのレオロジー挙動を理想的なMaxwellモデル近似できる（すなわち緩和時間分布が狭い）紐状ミセル溶液をモデル物質とし〔実際に用いた物質はCTAB（臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム）/NaSal 紐状ミセル溶液である〕、その線形粘弾性挙動および定常せん断速度に対するフォローカーブの計測を行った。また、CTAB溶液の引張試験を実施できる実験系を構築しその破壊挙動を研究した。理論面では、従来の変分型フェーズフィールド破壊モデルに粘弾性緩和を表現するための場の変数を導入した修正モデルを構築し〔具体的には面外変形により駆動される破壊（破壊力学の文献ではMode-IIIと称される）を取り扱った〕、それを数値計算し実験と定性的比較を行うことでその正当性を検討する。

### 4. 研究成果

田中および高石は変分型のフェーズフィールド破壊モデルを粘弾性流体の系へ拡張し数値計算を行った（Y. Tanaka and T. Takaishi, Accepted in Journal of the Physical Society of Japan）。もう一つの重要な成果は、2成分溶媒におけるゲルダイナミクス理論を構築したことである（Y. Tanaka et al., J. Chem. Phys., 2020）。これにより、以前我々が発見した（Y. Tanaka et al., Soft Matter, 2016）、有機良溶媒のき裂注入によりハイドロゲルの強度上昇を合理的に理解可能となった。

実験面では、紐状ミセルを形成するCTAB溶液をモデルシステムとして採用し、それに微粒子を分散させた混合系での定常せん断レオロジー（せん断速度 vs. せん断応力の関係）および一軸伸長における切断挙動を実験的に詳細に調べた。分散した微粒子の体積分率の増大に伴い、CTAB溶液の著しい特徴である定常せん断流におけるストレスプラトー（応力の平坦部）が消失することが実験的に発見された。これを説明するための確率モデルの構築に取り組んだ（成果発表：レオロジー討論会2018）。また、このストレスプラトーの消失は、試料溶液を1軸伸長したときにおこる切断挙動の変化と対応していることが分かった。以下、これらの成果に詳細について具体的に述べる。

#### (1) 変分型フェーズフィールドモデルの粘弾性体への拡張

高石・木村によって構築された変分型のフェーズの基本形は、応力-歪の関係として線形弾性を仮定したものである。そのアイデアの鍵は、マクロな尺度ではシャープな界面に見えるき裂を、あえて“滲ませた”（拡散界面あるいはdiffused interface）形で表現し、それにより応力の特異性を回避することである。そのためダメージフェーズフィールド $z(\mathbf{r}, t)$ を導入する（ $z=0$ が系が無破壊の状態、 $z=1$ が完全壊れた状態を表す）。そして、媒質の変位場 $u(\mathbf{r}, t)$ と $z(\mathbf{r}, t)$ の発展方程式を、弾性エネルギー項と表面エネルギー項の和である系のエネルギー汎関数（これは拡散界面版のグリフィスエネルギーに相当）に対する勾配系として定式化する。我々は、彼らの用いた定式化を粘弾性体に拡張するために、系のエネルギー汎関数を以下のように修正した。

$$E = \frac{1}{2} \int dx dy \mu(1-z)^2 (1-z)^2 |\nabla u - e|^2 + \frac{\gamma_0}{2} \int dx dy \left( \epsilon |\nabla z|^2 + \frac{z^2}{\epsilon} \right)$$

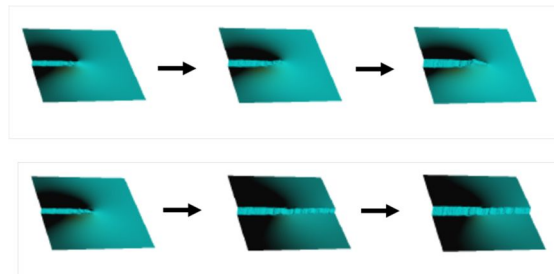
この式では、空間が2次元で変位場が1成分  $u(\mathbf{r}, t)$  のみである Mode-III き裂考えている。右辺1項は弾性エネルギーであり、 $\mu$ はせん断弾性率、 $z$ の増加は実行的な弾性率の低下因子としてあらわれている、粘弾性緩和は、粘性歪  $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t)$  によって表現されている；はじめに  $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t)=0$  とおくと、オリジナルの線形弾性体における (mode-III き裂の) 破壊モデルに一致する。第2項は通常の線形破壊力学における Griffith エネルギーに相当する項 (  $\gamma$  は、拡散 (した) き裂面の幅をあらわす正の定数である ) である。系の発展方程式 (き裂のダイナミクスも含む) は、変位場  $u$ 、ダメージ場  $z$  および粘性歪場  $\mathbf{e}$  の時間発展はすべて勾配系型のダイナミクスに従うものとして、以下の連立偏微分方程式を得る。

$$\alpha_u \partial_t u = - \frac{\delta E}{\delta u} = \mu \operatorname{div}((1-z)^2 (\nabla u - e))$$

$$\alpha_e \partial_t \mathbf{e} = - \frac{\delta E}{\delta \mathbf{e}} = \mu(1-z)^2 (\nabla u - \mathbf{e})$$

$$\alpha_z \partial_t z = \left( - \frac{\delta E}{\delta z} \right)_+ = \left( \gamma \left( \epsilon \Delta z - \frac{z}{\epsilon} \right) + \mu |\nabla u - \mathbf{e}|^2 (1-z) \right)_+$$

適当なパラメータ値にたいして数値計算を行うことで、上記の発展方程式は以下の意味で粘弾性流体の破壊特性を捉えたものであることが分かった (Tanaka-Takaishi, 2020): 初期き裂を入れた系の境界を一定速度で (面外方向に) 変位させる。このとき、遅い変形 (変形速度の逆数が粘弾性緩和時間より大きい) では、粘性歪  $\mathbf{e}(\mathbf{r}, t)$  が系全体で増大するだけでき裂伸長は見られないが (次図上)、速い変形では明確な亀裂伝搬がみられる (次図下)



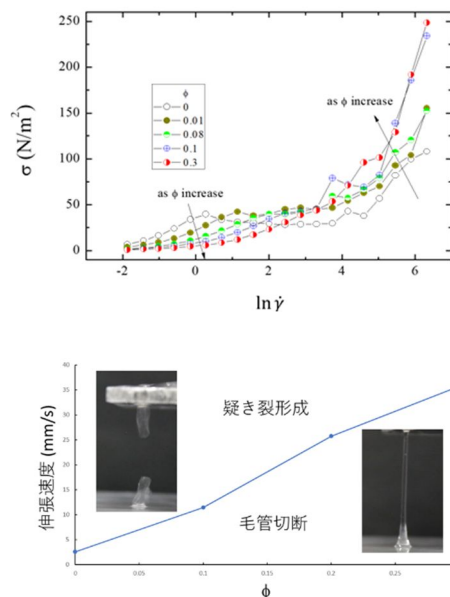
## (2) 2成分溶液で膨潤した高分子網目物質のダイナミクス

低分子の溶媒を含んだ網目構造物質 (広い意味でのゲル状物質) における破壊の研究が近年盛んである (本研究課題における実験項目でもそうである)。溶媒は、網目を構成する鎖状 (あるいはひも状) 分子の間の直接的な相互作用を弱め系全体としての変形を容易にするだけでなく、時として、分子鎖との熱力学的あるいは動力学的な相互作用によって網目に非自明な応力や変形を生じさせる。こうした効果は、破壊現象にも大きな影響を与える。我々は (Y. Tanaka et al., JCP, 2020)、粘度 (分子レベルでいうと拡散の速さ) の異なる2種液体間での溶媒置換時におこる時間的に非単調なゲル網目の体積変化に関する実験・理論的研究を行った。我々が見出した網目の変形挙動は、溶媒の混合による自由エネルギーの解放を駆動力とするもので、従来から知られていた網目の弾性を駆動力とする共同拡散とは異なったモードであることが示された。

## (3) 微粒子を含む紐状ミセル溶液のレオロジーと破壊特性

良く知られているように、イオン性界面活性剤である CTAB ( 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム ) の水溶液は紐状ミセルを形成し、それらの絡み合いと組み換えに由来する特異なレオロジー特性を示す。例えば、線形粘弾性の緩和挙動は、単一緩和時間型の振舞いに近く、また、定常せん断に対する応力は、あるせん断速度領域で一定となるストレスプラトーを生じる。我々は、直径数十  $\mu\text{m}$  のポリマー微粒子を添加し、溶液内部の流れ場を乱すときのレオロジー挙動を実験的に調べた。その結果添加粒子の体積分率  $\phi$  の増大に伴い、ストレスプラトー ( 示すせん断速度の ) 領域が狭まり、ついには単調増加なせん断速度 vs. せん断応力となる ( 右図上 )。この挙動は、粒子を添加した場合の液体内部のせん断速度分布に関して簡単な統計的仮定を行うことで説明できる ( 浅葉康紀, 田中良巳, 粗大粒子分散による組み換え網目系のレオロジー変化, 第 66 回レオロジー討論会 ( 2018, 福岡 ) )。

また、レオロジー測定とは別に、フィラメント状の CTAB 微粒子混合液に対する伸長・切断実験を行った。  $\phi$  が小さい時はき裂伸長的な挙動を示したが、  $\phi$  が大きくなると液体で見られる毛管切断に破壊モードが遷移していくことが分かった ( 右図下 )。



\*\*\*

以下に現状の総括と今後の課題をまとめる。実験面では非自明な破壊挙動が発見と統計的な見方による整理ができ、また、モデル化においても基本線というべきアイデアだしその正当性を数値実験により確認できた。一方で、我々が数値解析した粘弾性`液体'の mode-III 破壊は人工的な設定である。実験と比較にはすくなくとも、一般的な (ベクトル的な変位場をもつ) フルモードでの定式化が必要となる。線形弾性の範囲での拡張 ( 発展方程式の導出と数値計算 ) はある程度進めている ( M. Kimura, T. Takaishi, S. Alfat, T. Nakano and Y. Tanaka; submitted )。よりソフトマターらしい特徴として考慮すべきは、 i) 実際の高分子網目系はしばしば破壊する前に大変形が生じる事、また、 ii) 非圧縮条件が課される事である。今後はこのような場合の数値計算を行う予定である。また、実験で注目した不純物効果についても、拡散界面アプローチを採用する ( 具体的には弾性率と破壊エネルギー  $\gamma_0$  の大きな球状領域の導入する ) ことで計算コストを抑えた取り扱いを行う。こうした理論的・数値的検討と実験との定量的な比較を行うことで粘弾性や不均質性などの複雑な効果の絡んだ系の破壊への理解を深めたい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yamaguchi Tetsuo, Sato Ryuichiro, Sawae Yoshinori	4. 巻 4
2. 論文標題 Propagation of Fatigue Cracks in Friction of Brittle Hydrogels	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 53 ~ 53
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） doi:10.3390/gels4020053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 4件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yoshimi Tanaka
2. 発表標題 Soft Matter Mechanics
3. 学会等名 CoMFoS2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takeshi Takaishi
2. 発表標題 Simulation study of the viscoelastic properties of phase field crack model
3. 学会等名 CoMFoS2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高石武史
2. 発表標題 フェーズフィールドを用いた粘弾性体き裂進展の解析
3. 学会等名 応用数理ものづくり研究会 第25回技術セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yoshimi Tanaka
2. 発表標題 Gradient Flow Model of Fracture and Its Applications
3. 学会等名 BIRS Programs: Phase-Field Models of Fractur (Banff Centre for Arts and Creativity) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高石 武史  (Takaishi Takeshi)  (00268666)	武蔵野大学・工学部・教授    (32680)	
研究分担者	山口 哲生  (Yamaguchi Tetsuo)  (20466783)	九州大学・工学研究院・准教授    (17102)	