

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 9 月 28 日現在

機関番号：12701
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2012～2014
課題番号：24540432
研究課題名(和文) ゲル破壊現象における溶媒効果に関する研究

研究課題名(英文) Solvent effects on gel fracture

研究代表者

田中 良巳 (Tanaka, Yoshimi)

横浜国立大学・環境情報研究科(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) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：アクリルアミドゲルの亀裂先端に注入した種々の液体が、その破壊挙動に与える影響を、注入する溶媒の種類を変えて調べ、次のような結果を得た。1) アクリルアミドの良溶媒である水(ゲル自体の溶媒でもある)を注入した場合、小さな破壊速度 V での引裂力 F の値が、空気中(注入液体無し)の破壊に比べて低下した；2) エチレングリコールなどの良溶媒の注入では、 F の値を増加させた；3) ゲルに強い偏析を引き起こすエタノール等の貧溶媒を注入した場合、亀裂が停止と急激な進展を繰り返すstick-slip的な亀裂進展モードが観測され、振動する引裂力の平均値は空気中の破壊に比べ大きくなった。

研究成果の概要(英文)：Tearing experiment was conducted on an acrylamide gel synthesized from aqueous monomer solution to investigate how fracture behaviors are modified by pouring several solvents into crack tips. 1) Pouring of water, a good solvent of polyacrylamide, reduces the tearing force F for low crack velocities V . 2) For pouring of good solvent different from water, such as ethylene glycol and glycerol, enhancement of F occurs for a large V region, but this effect disappears for lower V . 3) Pouring of poor solvent for polyacrylamide, such as ethanol, causes a stick-slip-like crack propagation in the whole V range in the experiment, and the time average of F is larger than that in air or in other solvents.

研究分野：ソフトマター物理学

キーワード：ゲル 破壊 溶媒効果

1. 研究開始当初の背景

ゲルにおいては温度変化、pH の変化、溶媒交換、界面活性剤の添加などの環境（熱力学的条件）の変化によって、体積相転移をはじめとする著しい構造変化が引き起こされることが従来からの膨大な研究によってよく知られている。また近年、ゲルのバルクおよび界面破壊特性に関する研究を行なわれてきたが、そこでは、破壊が起る環境の熱力学条件の重要性については十分な注意が払われて来なかった。「熱力学的条件を変化させながら破壊を起こす際にはどのようなことが起こるのだろうか？」このような問題は、例えば金属学の分野では、金属材料に応力が負荷された状況で化学物質が材料内部に拡散して腐食を引き起こし、それが亀裂進展を促進する応力腐食割れ等と関連して、広く研究されてきたが、熱力学的条件の変化に極めて敏感に応答する材料として知られているゲルにおいては、上述のようにほとんど研究例がない。ゲル破壊に対する熱力学的環境の影響の理解は、ゼリーの嚥下（飲み込み）障害の改善やゲルを用いた人工関節材料の耐久性などにおいて実用的に重要であるばかりか、化学 - 力学結合の新しい問題として基礎的にも重要である。

2. 研究の目的

本研究の研究動機は、化学ゲルや物理ゲルを含む各種のゲルの亀裂に、良溶媒や貧溶媒など、ゲルと熱力学的に相互作用する各種溶媒を滴下した条件での破壊挙動を実験を中心にして系統的に調べ上げ、その結果を溶液論やソフトマター物理の観点から整理解釈することである。

ゲルは、巨視的スケールでは弾性体として振る舞う一方で、分子スケールでは溶液的に振る舞うという二重性を持つ。ゲルの溶媒環境を変化させると浸透圧の変化を生じ、ゲルの平衡状態の体積が大きく変化し、あるいは溶媒環境変化の前後でゲルの境界を拘束すると、応力の変化が観測される。ゲルはその二重性ゆえ、化学 - 力学共役効果が如実に現れる系の一つである。このような意味において、ゲルの破壊挙動を、亀裂先端の局所的な溶媒環境を変えて調べることは興味深い。研究例として、化学ゲルであるアクリルアミドゲルにおいて、水の注入により破断面の形態 (morphology) が大きく変化することを報告されている[YT]。一方、物理ゲルであるゼラチンゲルの亀裂先端に水を滴下すると、破壊エネルギーの値が有意に低下すること示されている[Baum]。理論サイドからは、亀裂先端の生じる大きな歪み（変形による）溶媒の移動の効果が連続体モデルによって調べられている[Wong]。しかしながら、ゲルの亀裂先端への溶媒注入が破壊挙動に与える影響を、高分子種（および架橋構造）と溶媒の性質を広く変えて調べた例はない。

本研究では、代表的な化学ゲルの一つであるアクリルアミドを、主な実験試料とし、その破壊エネルギーに与える溶媒注入の影響を、溶媒の種類を広く変えて実験的に研究する。用いた溶媒は、アクリルアミドの良溶媒であり、また、ゲルの合成を行なった反応溶媒でもある水、おなじく良溶媒であるエチレングリコールとグリセリン、また貧溶媒であるエタノールやアセトンなどである。

参考文献

- [YT] Y. Tanaka¹, K. Fukao, Y. Miyamoto, H. Nakazawa K. Sekimoto, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 2349 (1996).
 [Baum] T. Baumberger, C. Caroli, and D. Martina: Nature Materials, 5, 552 (2006).
 [Wang] X. Wang and W. Hong: Soft Matter, 8, 8171(2012).

3. 研究の方法

従来から筆者が用いてきた手法、即ち、角柱状（サイズは、10mm × 7mm × 70mm）に成形したゲルに濾紙を吸着させた上で、その濾紙を定測度 V_{pull} で引張ることでゲルに定常的な破壊を起こさせる方法を採用した。図1は引裂中のゲルを示す。亀裂先端の水平位置を一定に保つため、ゲル試料をおく基板も V_{pull} に応じた一定測度で水平方向にシフトさせる。また、亀裂先端への溶媒の供給を保障するため試料は 10° 水平から傾けられている。また、溶媒はピュレットから滴下させた。

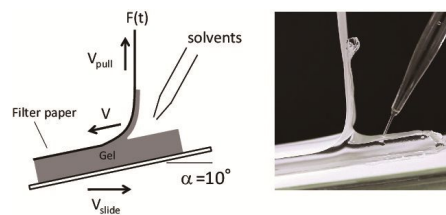


図1：実験系の模式図

4. 研究成果

亀裂先端に注入した溶媒の種類に応じて、亀裂進展モードや引裂力といった破壊挙動に明確な違いが生じる事が見出された。

図2は、空気中及び種々の溶媒を亀裂先端に注入した場合の引裂力 $F(t)$ の振舞である。（平均の亀裂進展速度はどれも $V=4\text{mm/s}$ である。）用いたゲルの（合成時の仕込みの）組成は、アクリルアミドモノマーが 1.4M 、架橋剤（ N,N' methylene-bis-acrylamide）が 0.005M であり、合成後のゲルはそのまま（as prepared）破壊実験に用いた。

空気中の破壊（黒線）では、 F は 0.2N 程度

である。亀裂に水を注入した場合（青）、 F は0.16N程度に減少する。一方、亀裂にエチレングリコール（EG）を注入した場合（緑）、 F の値は0.35N程度に増加する。これらの条件では、引裂き試験での亀裂進展は基本的には定常的に進展する：空気中では、亀裂先端亀裂先端線の一部にピンニング（pinning）が生じ（図2の $F-t$ グラフのゆらぎに対応する）が、水を注入すると亀裂の進展はよりスムーズになる。一方、アクリルアミドにとっての貧溶媒であるエタノール（EtOH；図2の赤線

）やアセトンを亀裂先端に注入した場合は、亀裂先端線の動きは一時的な停止と急激な進展を繰り返すスティックスリップ的なものになり、それに伴って $F(t)$ は鋸の歯状に変動する。エタノールと同様な挙動は、同じくポリアクリルアミドにとっての貧溶媒であるアセトンやプロパノールを亀裂先端に滴下した場合に観測される。

水以外の溶媒、すなわち、エチレングリコールとエタノールの滴下は、どちらも引裂力の値を増加させるが、熱力学的な相互作用という点ではこれらは二つのタイプの溶媒は大きく異なっている。エチレングリコールはアクリルアミドの良溶媒であるが、一方、エタノールは熱力学的にはポリアクリルアミドの貧溶媒に相当する。エチレングリコールと同様な振る舞いは、同じくポリアクリルアミドの良溶媒として働くグリセリン-水の混合溶媒でも見出された。また、エタノールやアセトンと同様な振る舞いは、1-および2-プロパノールやTert-ブチルアルコールといった他の貧溶媒でも見出された。

次に熱力学的には貧溶媒に該当するType-3液体（エタノールやアセトン）によって生じるスティックスリップ的破壊挙動を説明する鍵は、貧溶媒との接触によってゲルに堅いスキン層が形成されることである。エタノールの効果を取り込んだ実効的な破壊靱性 vs. 亀裂進展速度の関係の考えると、スキン層形成が追従できない速い亀裂進展では靱性が低下する、という不安定が存在することが振動発生の原因だと理解できる。振動の発生シナリオを定性的に説明すると以下ようになる：注入された貧溶媒により亀裂先端部付近のゲルに堅いスキン層が形成される。この部分は（膨潤状態のゲルに比べ）壊れにくいので、濾紙を引っ張る駆動は、亀裂進展を伴わないゲルの弾性変形（図1の実験設定において亀裂より下側の部分の）を引き起こす（スティック状態）。これは図2のエタノール注入時の $F-t$ グラフにおいて F の直線的増加に該当する。やがて F の値が亀裂先端付近に形成されたスキン層部を破壊するのに十分な値に達すると、それまでに亀裂下部分に蓄積された弾性エネルギーの解放によって亀裂が急激に進展する（急速な亀裂進展に対してはスキン層の形成が追隨

できないので、破壊強度は空気中とほぼ同じであるはず）。これがスリップ状態に相当する。弾性エネルギーを使い果たすと亀裂伝搬が停止し再びスキン層が形成される。

熱力学的には水と同じく良溶媒であるエチレングリコール等が、空気中または水滴下時に比べ引裂力 F を増加させることは、一見非常に不思議である。これを説明する鍵は、破壊実験に用いたのと同じゲル（反応溶媒として水を含む）を大過剰のエチレングリコールに浸して、溶媒交換の過程を経時観察することで得られた。この観察によると、浸漬後ゲルはいったん収縮した後、再膨潤することが分かった。すなわち、 F の増加の原因は、エチレングリコール等の滴下によって引き起こされる一時的なゲルの収縮（最初にゲル内部に存在していた液体の吸出し）によると考えられる。

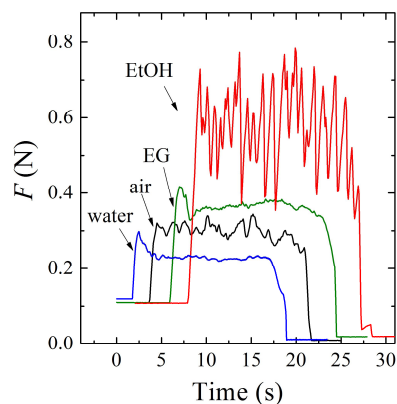


図2．各種の液体を亀裂に添加した時の引き裂き力 $F(t)$ の振る舞い。

5．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Y. Tanaka, Risa Shimazaki, Satoshi Yano, Gaku Yoshida and Tetsuo Yamaguchi, Solvent effects on the fracture of chemically crosslinked gels, *Soft Matter*, 2016, DOI: 10.1039/c6sm01645f 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 田中良巳, 「ゲルを通じて破壊現象を見る」, CoMFoS14 (主催: 日本応用数理学会研究部会「連続体力学の数理」)(2014.10.12)

2. 田中良巳, 「ゲルの破壊解析」, ゲルワークショップ in 長崎 (2014.9.27)

3. 田中良巳, 矢野智嗣, 北井拓馬, 山口哲

生, 佐藤勝彦, 「ゲル破壊の溶媒効果」, 日本物理学会 2014 秋季大会 (2014.9.8)

4. 田中良巳, 「ゲル破壊の溶媒効果」, 白樺夏の学校 2014 (2014.8.24)

5. 吉田岳, 矢野智嗣, 佐藤勝彦, 山口哲生, 田中良巳, 「相分離と破壊の競合によるスティック スリップ現象」, 日本物理学会 2013 秋季大会 (2013.9.27).

6. Tetsuo Yamaguchi, Stick-slip Motions in Sliding Friction of Sticky Gel-sheets, Annual meeting of adhesion society 2013.

7. 田中良巳, 「連続体力学の対象としてのゲル」, ワークショップ, 連続体力学の現象と数理 III (2013.2.18).

〔図書〕(計 1 件)

田中良巳, 「ゲルの破壊解析」(ゲルテクノロジーハンドブック(中野義夫監修)) エヌティーエス(2014).

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中良巳 (Yoshimi Tanaka)

横浜国立大学・環境情報研究院・准教授

研究者番号: 10315830

(2)研究分担者

()

研究者番号:

(3)連携研究者

山口哲生 (Tetsuo Yamaguchi)

九州大学・工学府・准教授

研究者番号: 20466783

