

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 9 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560109

研究課題名(和文) 高強度ゲルのモデリングと応用に関する研究

研究課題名(英文) Study on Mechanical Modeling and Its Application of High Mechanical Strength Hydrogel

研究代表者

陸 偉 (Riku, Isamu)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20398423

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：高分子ゲルは物質透過性、低摩擦性、刺激応答性、体積相転移現象など、一般固体では実現し得ない機能を持った物質である。これらの性質を生かし、人口関節軟骨など医学分野を始めとした様々な応用が期待されている。特に、高強度ゲルは従来のゲルと比べ非常に高い強度を持つため、構造材料としての材料設計ができるように研究が進められている。本研究では、その材料設計に不可欠なツールの一つであるゲルの力学モデルを構築することを目的としている。それまでは、ゲルの力学特性発現機構や変形機構に基づいて単軸負荷状況下での実験結果を再現可能なモデルを構築できており、多軸負荷状況下での実験結果の再現性について検討が行われている。

研究成果の概要(英文)：Gel scientists are facing challenges in providing synthetic connective tissues that serve a predominantly biomechanical role in the body, such as articular cartilage, semilunar cartilage, tendons and ligaments. However, in order to replace the natural tissues with hydrogels, a number of significant engineering questions should be addressed, such as the provision of low surface friction and wear, a suitable elastic modulus, and high mechanical strength, both in vivo and in vitro. The high mechanical strength hydrogel, containing 60-90% water, exhibit a fracture strength as high as a few to several tens of megapascal and show high wear resistance due to their extremely low coefficient of friction. These gels might open new era of soft and wet materials as substitutes for articular cartilage and other tissues. To take advantage of the toughness mechanism of such gel and explore its possibility for engineering application, the computational model of such gel has been constituted.

研究分野：計算力学

キーワード：ゲル 力学モデル 多軸圧縮

1. 研究開始当初の背景

(1) 高分子ゲルは物質透過性，低摩擦性，刺激応答性，体積相転移現象など，一般的な固体では実現しえない機能を持った興味深い物質である．これらの性質を活かし，ドラッグデリバリーシステムや人工関節軟骨，マイクロアクチュエータ など，さまざまな分野への応用が期待されている．しなしながら現在のところ，ゲルを材料として応用する試みは，高吸水性樹脂やコンタクトレンズなどの限られた分野を除けばまだ実現していない．従来のゲルの力学的強度は総じて低く，構造部材などの荷重を受けるような用途には適さなかったためである．そこで，ゲルの多分野への応用を実現するために，近年高強度をもつゲルの研究開発が盛んに行われている．

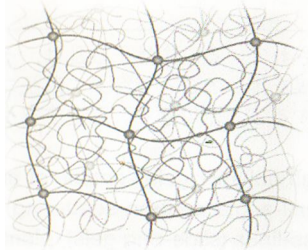


図1 DNゲルの分子鎖構造

(2) 図1に近年開発された高強度ゲルの一種であるダブルネットワークゲル(DNゲル)と呼ばれるゲルの模式図を示す．DNゲルは，高分子電解質からなるやや硬いゲルを作製し，そのゲルを媒体として二つめの高分子を合成することで得られる．非常に強靱なゲルであり，圧縮しても壊れず，ナイフなどでの切断にも強い抵抗を示す．一方，ゲルの構造や変形機構は中性子散乱実験により解明されており，変形時に脆い成分(図1の大きな網目の部分)が破壊され，それが架橋点となって延伸性を保つことや，柔らかい成分は破壊エネルギーを吸収する成分として働いていることなどが分かっている．このようなDNゲルの変形機構から，特徴のある架橋点の導入や生成はゲルの高強度化をもたらす重要な役割を果たしていることが分かる．従って，高強度ゲルの力学特性を評価するには，これらの新規架橋点の動きを忠実に再現可能な力学モデルの構築が不可欠である．

(3) 架橋点の動きを考慮可能な力学モデルとして，非アフィン高分子鎖網目モデルがよく使われている．このモデルでは，高分子材は図2に示す階層構造を有していると仮定し，高分子鎖の架橋点をからみ点として置き換えている．また，からみ点は分子間の化学的結合またはそれに比べ結合力の弱い物理結合によってできているとし，変形および温度変化によって物理からみ点の消滅を許容する．この非アフィン高分子鎖網目モデルを用いて構築された構成式により，変形による物理からみ点数の変化に由来するゴム材のヒ

ステリシスロスの発生を再現できている．しなしながら，高強度ゲルの場合，からみ点の消滅のみならず，からみ点の移動ならびに生成も生じるため，ゲルの力学特性を評価するには既存の非アフィン高分子鎖網目モデルは不十分である．

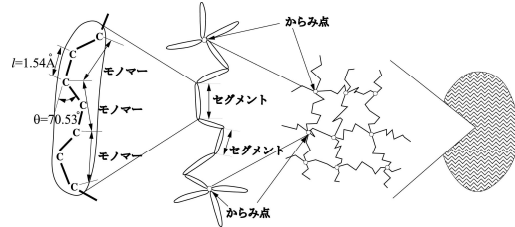


図2 高分子材の階層構造

2. 研究の目的

本研究では，非アフィン高分子鎖網目モデルの拡張を施すことにより，DNゲルの多軸圧縮負荷条件下での変形応答を再現することを目的としている．具体的に，

(1) DNゲルの脆性成分のネットワークの断片が架橋点として働くという実験事実を考慮した力学モデルを構築する．

(2) DNゲルの多軸圧縮負荷条件下での変形応答を測定可能な実験装置を製作し，得られた実験結果を定量的に再現するための，力学モデルの改良を行う．

3. 研究の方法

(1) DNゲルの力学モデルの構築

まず，図3(b)に示すように並列させたスライダ要素 σ_1 とばね要素 σ_2 の2要素を用いて，脆い成分のネットワーク(1次)と柔らかい成分のネットワーク(2次)のそれぞれの高分子鎖の変形特性を表した．さらに，図3(c)に示す8鎖モデルに導入することにより高分子鎖の空間配向分布を表現する．次に，1次ネットワークの断片が架橋点として働くという実験事実に基づき，高分子鎖網目の局所的な変形量に応じて，2次ネットワークのからみ点数を増加させる．現時点では，1次ネットワークの断片は変形が進むにつれさらに分断することを想定し，物理からみ点として扱う．

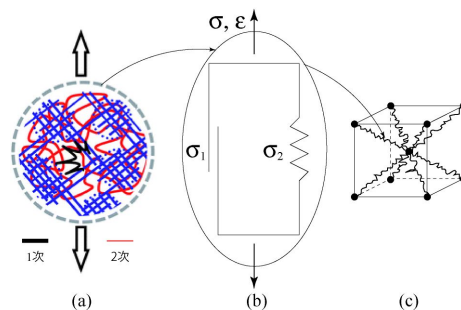


図3 DNゲルの力学モデル

(2) ゲル用多軸圧縮試験装置の製作と実験

の実施

(1)で構築されたDNゲルの力学モデルの妥当性を検証するために、単軸引張と異なる負荷条件下での変形応答の実験データを取得する必要がある。まず、DNゲル用多軸圧縮試験装置を製作する。図4にその概略を示す。この試験装置では、測圧ピンと呼ぶ面圧測定機構を組み込んだ三つの直方体ブロックと、試験片の直上に位置し、荷重を直接伝達する負荷用直方体ブロックさらに、これに連動して傾斜面に沿って水平、垂直方向に移動する三角柱型の側圧負荷ブロックから構成されている。また、斜面の角度に従って、垂直方向と水平方向の変位の比が決まるため、複数の斜面角度のブロックを用意することで、様々なひずみ比を試験体に与えることができる。次に、単軸圧縮または2軸圧縮負荷を試験体に与えられるように、試験装置の外枠の板にレールを設け、板の位置を負荷条件に応じて調整する。また、試験体の自由表面の変位を非接触型のレーザ変位計を用いて測定することを計画している。そのために、試験装置の外枠の板にスリットを開け、レーザビームが通せるように工夫を施す。さらに、異なるひずみ比を試験体に与えるために、45°と60°の2種類のブロックを用意する。また、ひずみ比は試験体の初期高さと同様、縦、横幅の比を変えることでも変えることができるため、縦・横が一定で、高さのみ異なる2種類の試験片を用意する。

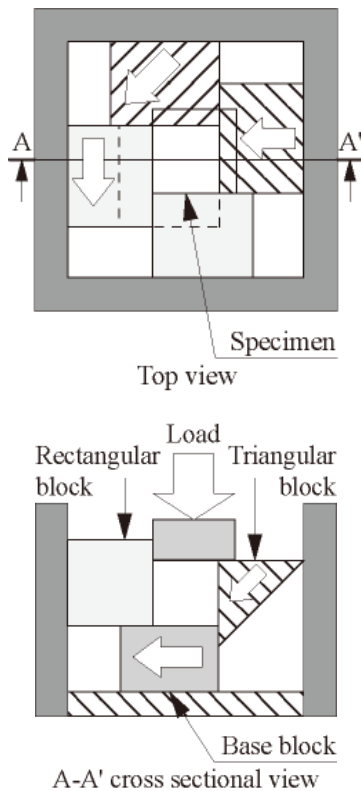


図4 ゲル用多軸圧縮試験装置の概略図

4. 研究成果

(1) 図5はスライダ要素、ばね要素および両者を並列したモデルの変形応答の概念図

を示している。スライダ要素で表す1次ネットワークの分子鎖は弾性的に伸びた後、分子鎖が破断するため、応力が急激に低下している。一方、ばね要素で表す2次ネットワークの分子鎖はゴム弾性を示し、変形の後期段階で応力が急激に増加している。そして、両者を並列したモデルは、ガラス状ポリマーに近い変形応答を示している。すなわち、低い応力下では線形弾性応答を示す。応力が増すと降伏する。さらに変形を加え続けると、ひずみ軟化の後にひずみ硬化を呈する。そこで、本研究では、DNゲルを弾塑性体とし、1次ネットワークの崩壊によるエネルギーの吸収は弾塑性体の塑性変形によるエネルギーの吸収に相当するものとする。

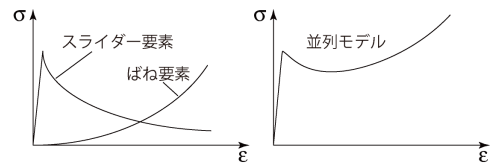


図5 1次と2次ネットワークの変形応答

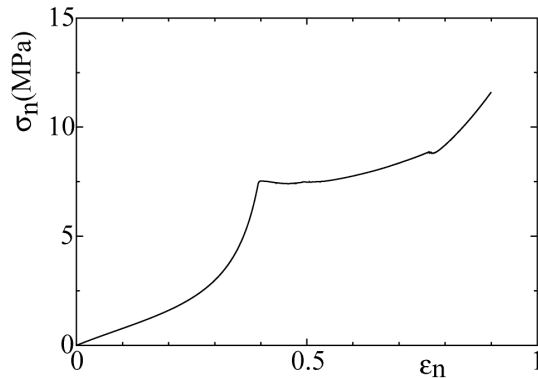


図6 DNゲルのブロックの変形応答

(2) 図6はDNゲルのブロックの公称応力 σ_N 、公称ひずみ ϵ_N 線図を示す。図7はブロックの各変形段階における引張方向の応力分布を示す。変形の初期段階でネッキングが発生するまでは、荷重は主に1次ネットワークに担われて非線形的に増加する。 $\epsilon_N = 0.4$ の変形段階からは、中央部で側面に近い部分で1次ネットワークの破断し、そこでのひずみ軟化により、荷重が一旦減少し、ネッキングが発生する。その後、荷重ほぼ一定のまま、ネッキング部の2次ネットワークの伸長、すなわちひずみ硬化により、ネッキングが引張方向に沿って伝播していく。そして、 $\epsilon_N = 0.5$ の変形段階からは、ネッキングの伝播挙動が終了し、高応力域がブロックの全体へ広がる。最後に、 $\epsilon_N = 0.8$ の変形段階に達してからは、引張方向の応力分布はほぼ様になり、ブロック全体は2次ネットワークの伸長により荷重が急激に上昇し、伸びが2次ネットワークの限界伸びに近づく。

(3) 図8は実験により得られた異なる引張速度下でDNゲルの単軸引張の公称応力 σ_N と公

称ひずみ ε_N の関係を示す。公称応力 σ_N と公称ひずみ ε_N は非線形的な関係を有しており、ひずみ速度の増加に伴い、変形抵抗が大きくなることから分かる。これは、DNゲルが典型的な粘弾性特性を有することを示唆している。また、変形の途中から、元々透明な試験片は白化し、試験片の内部構造の変化が生じていることが分かる。一方、実験では、ネッキング現象が見られず、DNゲルの1次ネットワークの崩壊が考えられないため、見られた試験片の白化は1次ネットワークと2次ネットワークの構造の再配置によるものと推測する。

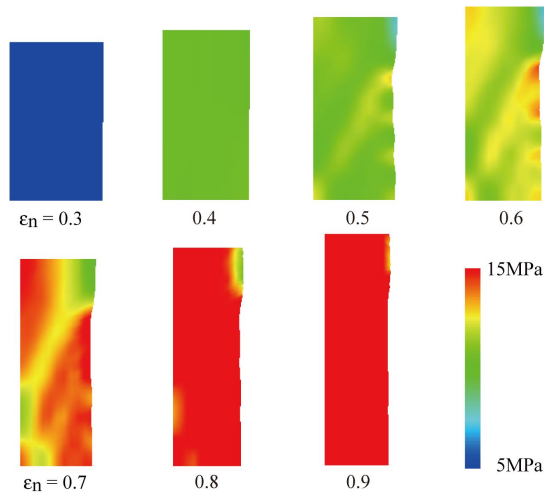


図7 各変形段階におけるDNゲルのブロック内の応力分布

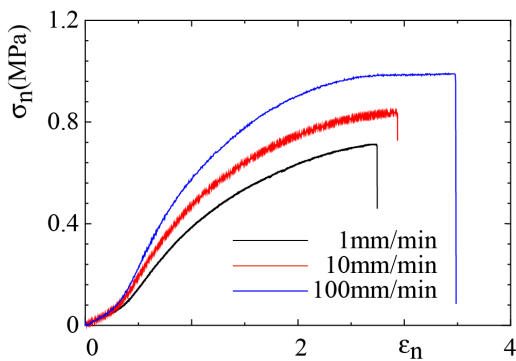


図8 DNゲルの単軸引張の実験結果

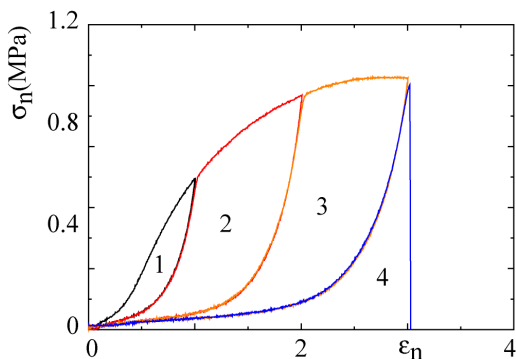


図9 DNゲルの繰り返し単軸引張の実験結果

(4) 図9は繰り返し単軸引張負荷状況下での

DNゲルの公称応力 σ_N と公称ひずみ ε_N の関係を示す。負荷と除荷速度は100mm/minである。各サイクルの最大公称ひずみを1, 2, 3, 4の順に制御した。ただし、4回目のサイクルでは、3回目の最大公称ひずみに達した時点で試験片が破断したため、目標の最大公称ひずみに到達できなかった。各サイクルは粘弾性材料特有なヒステリシスループを示している。また、各サイクルの負荷曲線は一つ前のサイクルの除荷曲線と完全一致しており、DNゲルの顕著な履歴依存性が確認できた。このような履歴依存性はゴム材にも現われており、分子鎖の物理的な絡み合いの変化によるものとされている。従って、(3)で説明したDNゲルの内部構造変化は分子鎖の絡み合い状態の変化をもたらす、DNゲルの履歴依存性の一因となっていることが考えられる。

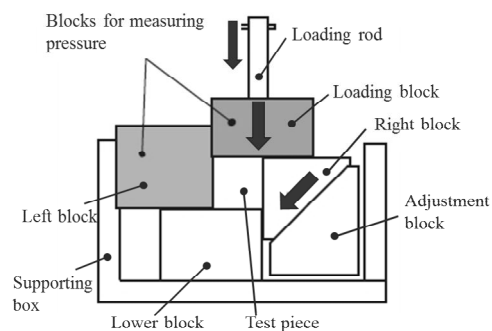


図10 DNゲル用二軸圧縮試験装置

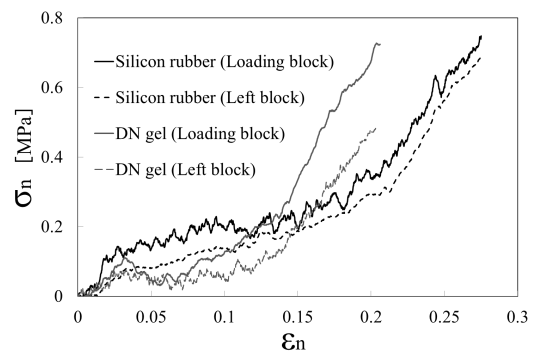


図11 DNゲルの二軸圧縮の実験結果

(5) 図10は本研究で開発した二軸圧縮用試験装置を示す。この二軸圧縮用試験装置の特徴としては、構造が比較的単純で、一方向の負荷のみで二軸の圧縮試験が行える。図11はこの試験装置によって得られた二軸圧縮負荷時のDNゲルの公称応力 σ_N と公称ひずみ ε_N の関係を示す。また、比較するため、同形状のシリコンゴム試験片の二軸圧縮試験結果も示している。DNゲルはシリコンゴムと同じく逆S字型の変形応答を示し、変形の途中で見られるDNゲルの応力の急激な上昇は、シリコンゴムに比べ、より早い段階で見られる。これはDNゲルの破壊された1次ネットワークが2次ネットワークを繋ぎ止めることで、2次ネットワークの物理架橋点が増加す

ることによると考えられる。

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)

I. Riku, K. Mimura, Computational Characterization of Micro- to Macroscopic Deformation Behavior of Double Network Hydrogel, Key Engineering Materials, 査読有, 525-526 巻, 2012, 193-196

[学会発表](計7件)

成瀬遼, 橋本昌顕, 陸偉, 三村耕司, ダメージモデルを用いたダブルネットワークゲルの引張変形挙動の数値シミュレーション, 日本機械学会関西支部第90期定時総会講演会, 2015年03月16日~2015年03月17日, 京都大学

橋本昌顕, 成瀬遼, 陸偉, 三村耕司, ダブルネットワークゲルの合成条件がその力学特性に及ぼす影響, 日本機械学会関西学生会学生員2014年度卒業研究発表講演会, 2015年03月14日~2015年03月14日, 京都大学

I. Riku, R. Naruse, K. Mimura, Numerical Simulation of Mechanical Deformation of DN Gel under Cyclic Loading Condition, The 10th SPSJ International Polymer Conference, 2014年10月02日~2014年10月05日, EPOCHAL TSUKUBA
陸偉, 成瀬遼, 三村耕司, 複雑な形状を有するDNゲルの動的圧縮変形特性の評価, 高分子学会第63回高分子討論会, 2014年09月24日~2014年09月26日, 長崎大学

陸偉, 滝澤雅俊, 三村耕司, DNゲルの動的力学特性に関する研究, 日本機械学会M&M2013材料力学カンファレンス, 2013年10月11日~2013年10月14日, 岐阜大学

成瀬遼, 滝澤雅俊, 陸偉, 三村耕司, ダメージモデルを用いたダブルネットワークゲルの引張変形挙動の数値シミュレーション, 日本機械学会M&M2013材料力学カンファレンス, 2013年10月11日~2013年10月14日, 岐阜大学

滝澤雅俊, 陸偉, 三村耕司, DNゲルの繰り返し変形特性の実験による評価, 日本機械学会M&M2012材料力学カンファレンス, 2012年09月22日~2012年09月24日, 愛媛大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陸偉 (RIKU, Isamu)

大阪府立大学・工学研究科・助教

研究者番号: 20398423