

## 化学ゲルの延性破壊

### — ダブルネットワークゲルが示す高強度化メカニズム —

北海道大学 電子科学研究所 田中 良巳<sup>1</sup>

(2009年12月14日受理)

#### 1 はじめに

高分子鎖が架橋されて出来た3次元網目構造が多量の溶媒を含んだ物質がゲルである。共有結合だけで一繋がり巨大な網目構造が出来ている場合を化学ゲル、高分子鎖同士の架橋部分に水素結合などの弱い結合が使われている場合を物理ゲルという<sup>2</sup>。多量の溶媒を含むゲルは柔らかく、壊れやすい。溶媒の存在のせいで、分子鎖間の直接的な相互作用は弱く、溶媒を含まない高分子物質の破壊抵抗の原因となる種々の効果（亀裂先端での分子間摩擦など）が極めて生じ難い。ゲルの柔らかさと弱さは、その身近な例である豆腐やゼリーといったものの振る舞いがよく示している。様々な高分子物質の中でも、ゲルには soft とか fragile という言葉がよく似合う。

2003年に上の固定観念を覆すゲルが発見された [1]。それは、構造、物性が対照的な2種類の高分子網目からなる分子レベルの複合物質であり、ダブルネットワークゲル（以降、DNゲルと略記）と命名された。DNゲルの合成は、以下のように行われる（図1）。まず、硫酸基をもつ強電解質高分子である Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)（以降、PAMPS）からなる化学ゲルをモノマー重合で合成する（典型的な仕込みのモノマー濃度は1M）。次に、中性の（電荷は持たない）高分子を形成する acrylamide のモノマー水溶液（典型的には2M程度）に浸漬する。硫酸基の解離で生じた電荷のせいで、PAMSゲル（以降、1st ネットワークと呼ぶ）は、10倍程度の体積にまで膨潤し（PAMPSの濃度は、0.1M程度に減少する）、かつ、その内部に acrylamide モノマーを含む。最後にモノマーを重合し、Polyacrylamide（以降、PAAm）の長い分子鎖が絡みあった状態にする（2nd ネットワークと呼ばれる）。

このゲルは、90wt%近い高い含水率にも関わらず溶媒を含まないゴムに匹敵する強度を示し、非常に大きな注目を集めた [2]。筆者は、このゲルが発見された2年後に、このDNゲルの研究に参加し、その高強度の背後にある機構を、物理的な観点から研究してきた。その本質は、この解説文のタイトルにあるように化学ゲルの延性破壊である。延性破壊は普通金属や固体高分子のように

<sup>1</sup>E-mail: tanakayoshimi@es.hokudai.ac.jp

<sup>2</sup>近年では、架橋点が高分子鎖上を自由に滑るような環状分子によって形成されている環動ゲルや [3]、系に分散したナノスケールの鉱物粒子が高分子を強く吸着することで実質的な架橋構造が形成されているゲル [4] も合成されている。ゲル科学に新たな展開があった。詳しくは物性研究の特集記事「ゲル研究の新展開」（2010年2月号）を参照。

\*本稿は、編集部から特にお願ひして執筆していただいた記事である。

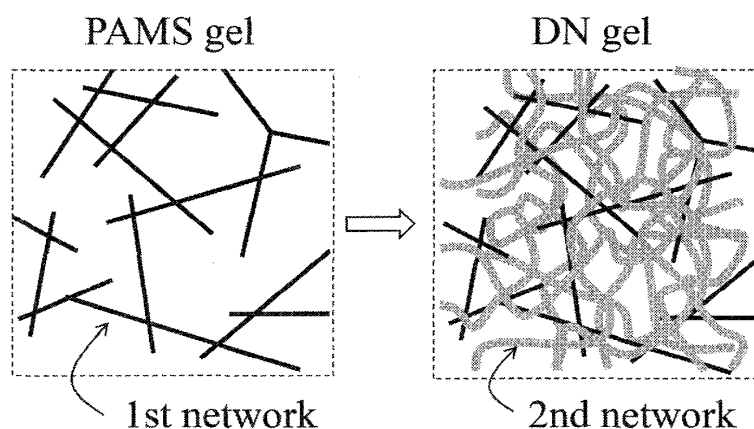


図 1: DN ゲルの形成過程と構造の模式図。まず、電解質高分子 (PAMPS) からなる硬くて脆いゲル (1st ネットワーク) を合成する。ついで中性高分子のモノマーを含ませ、それを重合させることで、2重の網目構造を形成する。2段階目の網目 (2nd ネットワーク) は、曲がりやすい中性の高分子 (PAAm) であり、著しく絡み合っている。

原子・分子間結合の組み換えによって可塑性を示す物質で見られる。なぜ共有結合だけからなる化学ゲルが延性破壊を行うことができるのか？それが DN ゲルの示す大きな強度とどのように結びつくのか？そしてその機構の一般的な意味は何か？以下では、これらについて述べたい。その準備として、次節では物質の破壊強度に関する基礎的な概念を要約する。

## 2 固体の変形と破壊

固体はそれが弾性的であること、すなわち、小さな変形に対してはその原因となる荷重が除かれると元の状態に戻る性質によって特徴づけられる。変形が大きくなると、弾性は必ず破れる (弾性限界の存在)。ある物質が弾性限界に達したとき突然破壊するならば、それを脆性破壊と呼ぶ。ケイ素ガラスや多くのセラミクス、あるいはシリコン結晶などは脆性的である。一方、金属や固体高分子などは、弾性限界を超えた後もしばらく破壊することなく、内部構造の不可逆な変化を伴う歪の増大を示す (降伏変形)。降伏変形を経て起こる破壊が延性破壊である。

脆性破壊は、起点となる初期亀裂の成長によって起こる。あらゆる固体が、微小亀裂やその核となる何らかの力学的欠陥 (空孔、表面の傷等) を含み、これらは系が荷重を受けた時局所的な応力の増大 (応力集中) を引き起こすからである。力線<sup>3</sup>の概念を用いると、応力集中の起こる理由を直感的にとらえることが出来る (図 2a)。欠陥の無い仮想的な固体に引っ張り応力が働く状態を、その内部に一様に張り巡らされた応力力線<sup>3</sup>によって表現する。もし、亀裂があると、力線はそれを迂回しなければならないので、その先端付近に力線の密度が高まった領域、すなわち応力の増大した領域が生じる (図 2a 参照)。応力集中によって局所的に高められた応力が、固体を構成する原子・分子間結合を切断するのに十分であれば、亀裂は進展を始める。物質の伸長や曲げ

<sup>3</sup>詳しく云うと、応力テンソルのうち伸長方向に垂直な面に働く力 (応力ベクトル) を力線として表示したもの。

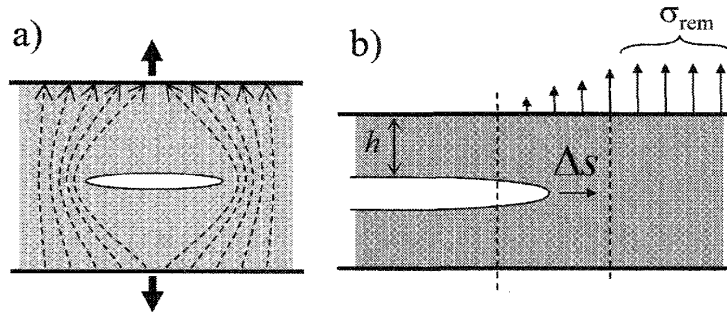


図 2: (a) 亀裂の周辺の力線の分布と応力集中。(b) 半無限長の亀裂を持つ無限長の帯状弾性体。

といった一般的な荷重法では、一旦進展を始めた亀裂先端にはより多くの力線が集まる。破壊は、しばしば亀裂の不安定成長として起こる。

脆性物質の強度は、“亀裂の成長しにくさ”によって特徴づけられる。これを定量化するマクロな量は、「単位面積の破断面形成に要するエネルギー」として定義される破壊エネルギー  $G$  である。 $G$  は、破壊開始条件のエネルギー論的考察 (Griffith 理論 [5]) において、自然に導入される。図 1b に示された状況 — 幅  $2h$ 、長さ無限大の弾性体ストリップの中心に半無限長の亀裂が存在し、境界で一様な変異を与える — に即してこれを説明する。(系は奥行き方向に単位長さを持つとする)。亀裂の仮想的な微小進展  $\Delta s$  (仮想変位) を考える。これは、破断面に関する表面エネルギーのコスト  $G\Delta s$  と弾性エネルギーの解放 (亀裂前方の様に伸長された領域が減ることによる) を生じる。「後者が前者を上回るならば、実際にその亀裂は進展できる」というのが Griffith の提案した破壊条件である。並進対称性をもつ今の系では、弾性エネルギー解放は、亀裂より十分前方の一樣変形した領域での弾性エネルギー密度  $U(\sigma_{rem})$  を用いて、 $hU(\sigma_{rem})\Delta s$  と与えられる。ここで  $\sigma_{rem}$  は、亀裂十分前方の一樣変形をしている部分にかかる応力であり、 $U$  の引数として明示した。これより亀裂進展の臨界条件は、

$$hU(\sigma_{rem}) = G \quad (1)$$

となる。これは、破壊の駆動因子  $U$  ( $J/m^3$ ) と抵抗因子  $G$  ( $J/m^2$ ) の次元の違いから、特徴的な長さのスケール  $h$  を生じている、と読むことができる。系が線形弾性体である場合、 $U \cong \sigma_{rem}^2/E$  であり ( $E$  は Young 率、記号  $\cong$  はその右側にある数係数<sup>4</sup>を省略したことを表すものとする)、上の破壊条件は

$$\sigma_{rem} \cong \sqrt{\frac{EG}{h}} \quad (2)$$

となる。これは、弾性率  $E$ 、 $G$ 、片幅  $h$  の系に亀裂を進展させるのに必要な応力 (破壊の臨界応力) を与える式である。

延性物質においても、系に存在する微小亀裂などの力学的欠陥が応力の局所的な拡大を引き起こすことは同様である。しかし、この場合は亀裂先端付近で降伏変形した領域の形成・成長を経

<sup>4</sup>今の場合、数係数は物質自身の弾性定数 (ポアソン比) や、境界条件 (境界が完全固定か横滑りを許すか) に依存する。

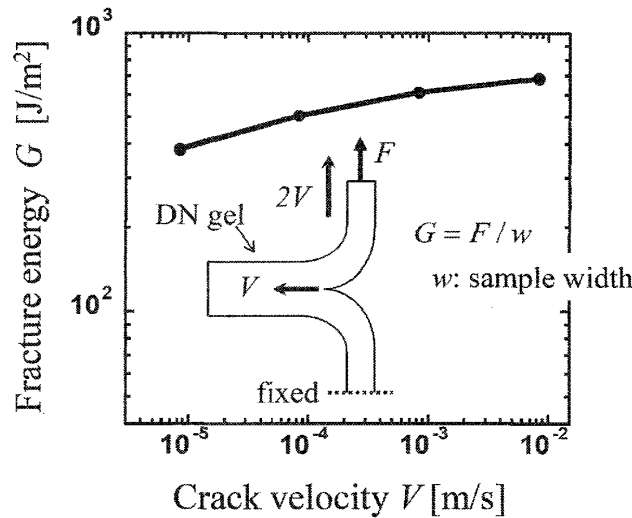


図 3: 引き裂き試験によって測定した、DN ゲルの破壊エネルギー  $G$  の破壊速度依存性。

て最終的な破断に至る。特に、この降伏領域のサイズが、システムサイズに比べ小さいならば（小規模降伏）、上での述べた Griffith 的な見方は成り立つ。ただし、その場合破壊エネルギーは、降伏変形による散逸の効果を取り込んだものとなり系の強度が増大する<sup>5</sup>。

### 3 DN ゲルの力学特性

図 3 は DN ゲルの破壊エネルギーの亀裂速度 ( $V$ ) 依存性を引き裂き試験（挿入のイラスト参照）によって調べた結果である [7]。  $G$  の値は数百  $\text{J}/\text{m}^2$  に達する。これは、DN ゲルの主成分（2nd ネットワーク）である PAAm のみからなる同程度の含水量を持つゲルの測定値（ $1\sim 10 \text{ J}/\text{m}^2$ ）より一桁以上大きく、溶媒を一切含まない天然ゴムをゆっくり引き裂いた時の破壊エネルギーに相当する [8]。何故、90wt% 程度の含水をもつ DN ゲルがこれほどの強度を示すのか？ DN ゲルの  $G$  が示す弱い  $V$  依存性は、分子間摩擦や粘弾性散逸といった類の効果が本質的でないことを示唆する。

DN ゲルはある種の降伏変形を行うことが実験で示された。もっとも顕著な例は、伸長された試料にくびれ（ネック）部が生じ、これが成長するネッキング現象である [9]。これは、1st ネットワークの合成条件を（それがより脆弱になるように）変えて作った DN ゲルにおいて観測された<sup>6</sup>。図 4a に、DN ゲルのネッキングの様子を示す。矢印は、ネック部の上端を示す。図 4b は、ネッキングを示す試料の荷重曲線である。調整されたままの（as-prepared の）DN ゲル試料を伸長すると（“1st” と記した曲線）、変形の初期には応力が歪に対して傾き  $E_h$  で線形に増加するが、やがて

<sup>5</sup>一方、降伏領域の大きさがシステムサイズと同程度（大規模降伏）なると、破壊は系全体の降伏を伴ったものになる。文献によっては、この場合を延性破壊とよぶ場合もあるが、この解説では非分子スケールの降伏領域の形成を伴う破壊をまとめて延性破壊と呼んでいる。大規模降伏になるか小規模降伏にとどまるかは、物質の種類だけでなく、温度や試料形状や荷重法（変形モードや速度）などに複雑に依存する場合があります、明確な条件分けを行うことは難しい。また、脆性破壊の典型例とされるケイ素ガラスでも亀裂先端付近のナノスケール領域では塑性変形をしている、という実験報告 [6] もあり、脆性破壊と小規模降伏延性破壊の境界も実は曖昧である。

<sup>6</sup>ネッキング現象の発見とほぼ同時期に、DN ゲルの圧縮実験においても、変形速度に依存しない著しいヒステリシスが見出された [10]。

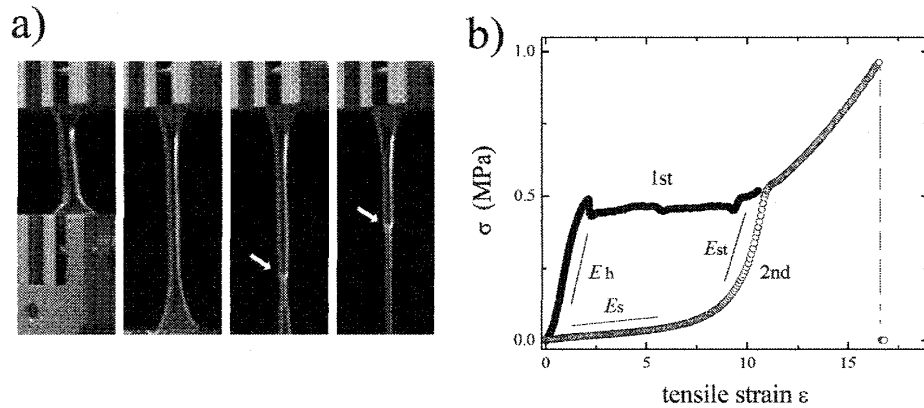


図 4: (a)DN ゲルのネッキング現象。(b)DN ゲルの一軸伸長における荷重曲線。縦軸は公称応力（{伸長力} / {試料の初期断面積}）。“1st”と記した曲線は、初期試料の荷重曲線であり、平坦部分はネッキング部分と未ネッキング部分の共存状態に対応する。“2nd”と記した曲線は、一度目の伸長においてネッキングが試料全体に伝搬したところ（伸長歪が10程度）で荷重を除き、再び伸長を行ったときの荷重曲線である。

荷重曲線に平坦部分が生じる（降伏挙動）。これは、ネック部が発生し、成長していく過程に対応している。ネッキングが試料全体に及んだ所で、荷重を除き（試料はほぼ元の長さに戻る）、再び伸長を行ったときの結果が、“2nd”と記した曲線である。このときの初期傾き  $E_s$  は、 $E_h$  に比べ、非常に小さい（1/20程度）。しかし、伸長歪が一回目の荷重で経験した最大値（ちょうど試料全体がネッキングしたときの値、約10）に近づくと、応力は再び大きな傾き  $E_{st}$  で立ち上がる。歪が過去の最大値を超えると  $E_{st}$  よりもやや低い傾きで応力が増加し、やがて最終的な破断にいたる。

DN ゲルの伸長挙動に関して、次のような特徴がみられる。i) 初期傾き  $E_h$  は、1st ネットワークだけからなるゲル（PAMPSゲル）の Young 率とほぼ同じである [1]。これは、DN ゲルの Young 率が、1st ネットワークによって支配されていることを示す。ii) 2nd 曲線において歪が過去の最大値（1st 曲線と出会う点）より小さい部分の振る舞いは可逆（弾性的）である [9]。

これらの点を踏まえると、DN ゲルの塑性変形は、おおよそ次のようなメカニズムによると推察される [9]。変形の初期では、電解質高分子から成る 1st ネットワークが主に弾性を担う。この 1st ネットワークは、元々伸び切りに近い形態をとっていて（解離した電荷のせいで）、かつ、様々なスケールの不均一性を含んでいるはずなので、歪みの増加とともに部分的に網目構造の破壊が起こる。しかし、2nd ネットワークが、壊れた部分を繋ぎ止めるように働くので、巨視的な破壊に至らない。十分に大きな歪では、断片化した 1st ネットワークが、2nd ネットワークを架橋したような網目構造を生じる（図 5）。上の ii) で述べた弾性的振る舞いは、この網目構造が安定なゲルとして振る舞うことを示す。特に、図 4b における、2nd 曲線に見られる急な立ち上がり（傾き  $E_{st}$ ）は、2nd ネットワーク構成する PAAm の大変形に由来する。

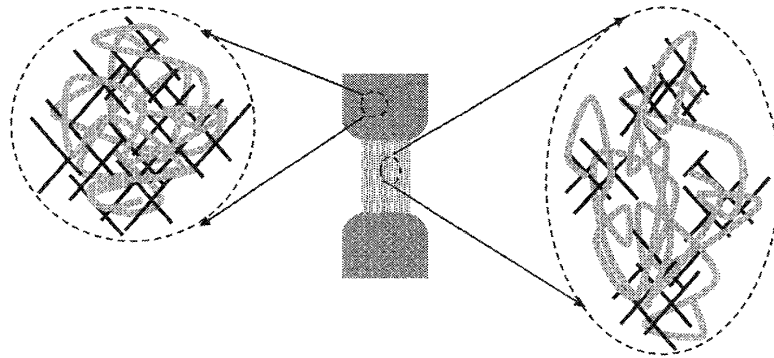


図 5: DN ゲルのネッキング機構 (降伏変形) の概念図。ネック部分では、初めは一繋がりであった 1st ネットワークが微小断片に分れ、そがら 2nd ネットワークの架橋部分として働く。

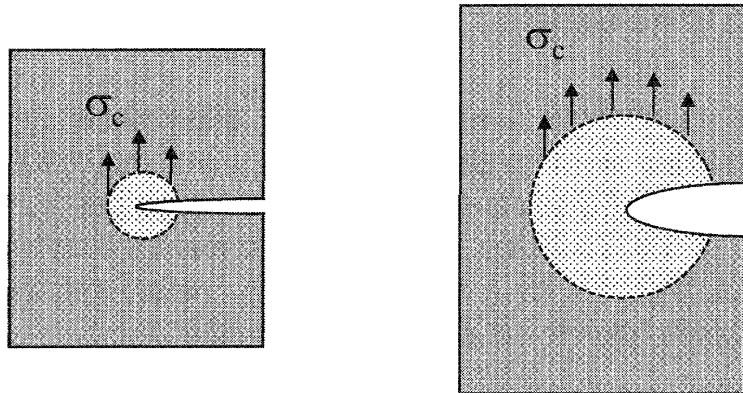


図 6: 荷重に伴う亀裂先端部分での降伏領域の増大。破線で示した経路は降伏領域の境界を示し、そこでは伸長応力が降伏の臨界条件 ( $\sigma_c$  で特徴づけられる) となっている。

#### 4 DN ゲル破壊の局所降伏モデル

図 4、図 5 に示したネッキングと本質的に同じ降伏現象が、亀裂の先端で局所的に起っているならば、DN ゲルは大きな破壊抵抗を示す。ちょうど金属やプラスチックにおいて、亀裂先端付近に塑性変形領域が生じ、これによって大きな破壊強度を示すのと同様に。実際、破断面直下の局所的な弾性率を AFM によって測定すると [11]、その値はバルクの値に比べ一桁低下していることがわかった。これは、亀裂先端付近で 1st ネットワークが局所的にダメージを受けたことを示している。亀裂先端での局所的な降伏の効果を直感的に理解するため、初期亀裂を含んだ DN ゲルを亀裂面と垂直に伸長した場合を想像する (図 6)。ゲルに伸長を加えると、応力集中の効果で亀裂先端付近に、あるサイズの降伏領域が生じる (図 6 左側)。さらに系への荷重を増すと、それに応じて降伏領域のサイズが増す。このような散逸を伴う (降伏領域の増大による) 変形過程が降伏領域内の亀裂先端が進展を開始するまで続く。この場合、系が弾性変形領域から直接破壊に至る場合 (脆性破壊) に比べ、大きな破壊抵抗を生む。

定常的な亀裂進展を考えると、上のような機構で破壊が起きる場合の破壊エネルギーの実効値

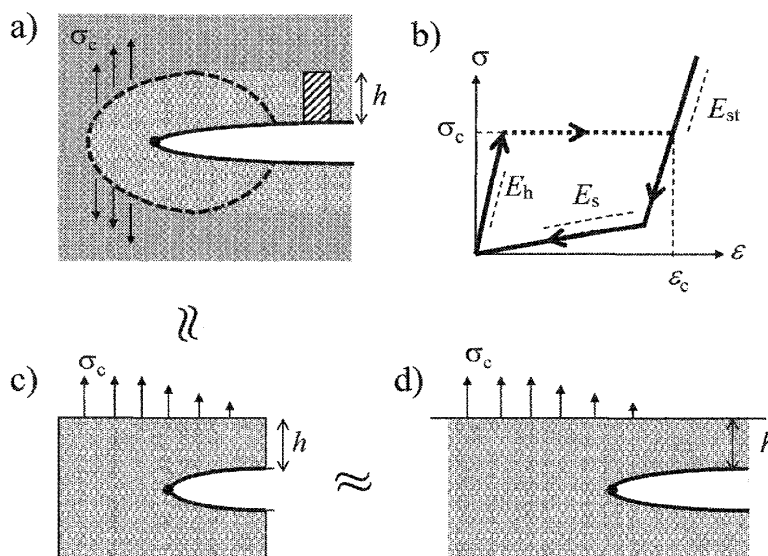


図 7: (a) 定常破壊をしている DN ゲルの亀裂先端の構造。破断面の両側に厚み  $h$  の降伏領域が存在する。破線で描いた亀裂先端を囲む経路は、そこで主応力が  $\sigma_c$  (降伏が起こる臨界値) に達している部分である。実際に降伏領域が形成されている亀裂前方では破線は、降伏領域と未降伏領域の境界に存在する。(b) 理想化した DN ゲルの構成関係。(c) 長方形に切り出された降伏後のゲル (亀裂を含む)。横方向のサイズも、 $h$  の数倍程度である。(d) 縦方向に  $2h$ 、横方向に無限長のサイズを持つ矩形上の降伏 DN ゲル (中心線に半無限長の亀裂を含む)。

を見積もることができる [12, 13]。図 7a に示したように、破断面の両側に厚み  $h$  の降伏領域が形成されるとする。DN ゲルの実効的破壊エネルギー  $G$  は、降伏したゲル自体の破壊エネルギー  $G_0$  と、その両側に降伏領域を形成するためのエネルギーコスト  $G_d$  の和で与えられる。 $G_d$  は、図 7a に斜線で示した高さ  $h$ 、底面積 1 の柱状体 (破断面の一部を底面とする) に対して、亀裂の進展過程で成された不可逆な仕事を表している。

$G_d$  を議論するために、DN ゲルの応力-歪関係を、DN ゲルのマクロな荷重曲線 (ネッキング挙動を含む) を参照して、図 7b のようなものと考えよう。(亀裂先端近傍では、多軸の変形をしているはずだが一軸変形を考えると本質は捉えられると楽観的に考えている。) すなわち、未変形の DN ゲルに伸長歪を加えていくと、初期には線形弾性を示し、応力がある臨界値  $\sigma_c$  に達すると、系は降伏し歪がある値  $\epsilon_c$  までとぶ。さらに歪を増加させると応力は再び傾き  $E_{st}$  増加する (再硬化)。 $\epsilon_c$  以上の値から歪を減少させると、応力はまず傾き  $E_{st}$  で減少し、途中でより小さな傾き ( $E_s$ ) を持つ直線に移り 0 にもどる。降伏後のゲルは、非線形弾性体として振る舞う。

柱状体は、亀裂の進展に伴って、図 7b において矢印で示された閉経路を廻る。その散逸は、単位体積当たり  $\approx \sigma_c \epsilon_c$  となる (実際のネッキング DN ゲルの荷重曲線が示す条件  $E_s \ll E_{st} \approx E_h$  および  $\sigma_c/E_h \ll \epsilon_c$  を用いている; 図 4b 参照)。柱状体の体積は  $h \times 1$  であるので:

$$G_d \approx \sigma_c \epsilon_c h. \tag{3}$$

数係数の不定性を無視した次元解析的な立場に立って、Griffith 条件に基づいて  $h$  を決めよう。

図 7a 中に破線で示した曲線（亀裂先端を囲む）は、主応力が  $\sigma_c$ （降伏応力）に一致する経路を示している。破線の内部を注目する系とみたとき、その力学的状況は経路の形を長方形に変えた図 7b の状況と同じとみてよい（次元解析的議論）。そして図 7b の状況は、系の横方向のサイズを無限大にした図 7c の状況と同一視できる。なぜなら、図 7c において、亀裂先端から十分遠い部分での荷重は、亀裂先端付近での応力に影響を与えず、この系では、“十分遠い”か否かを区別する長さは  $h$  だけだからである。ここで、2 節の議論から（Griffith 条件）、降伏領域の厚み  $h$  は、

$$h \cong \frac{G_0}{U(\sigma_c)} \quad (4)$$

で与えられる。 $U(\sigma_c)$  は、降伏変形を経験した（軟化した）ゲルに  $\sigma_c$  の一軸応力を印加したときの弾性エネルギー密度である。 $U(\sigma_c)$  として、降伏したゲルの応力-歪関係（図 7b）において、再硬化した領域（ $E_{st}$  で特徴付けられる）の振る舞いに注目して<sup>7</sup>

$$U \cong \frac{\sigma_c^2}{E_{st}} \quad (5)$$

を採用する。これによって、 $h$  および  $G$  に関して以下の結果を得る：

$$h \cong G_0 \frac{E_{st}}{\sigma_c^2}, \quad (6)$$

$$G \cong G_0 \left( 1 + \frac{E_{st}}{\sigma_c} \varepsilon_c \right). \quad (7)$$

$G_0$  は、2M の濃度を持つ純粋な PAAm ゲルの破壊エネルギーに対応すると考えられる。同程度の高分子濃度をもつ純粋な PAAm ゲルの測定値 [14] や、架橋点高分子鎖の切断仕事を考慮した破壊エネルギーの見積もり（Lake-Thomas の議論 [15]）から  $G_0$  は、 $1 \sim 10 \text{ J m}^{-2}$  となる（以降、 $10 \text{ J m}^{-2}$  を採用する）。マクロにネッキング挙動を示す DN ゲルの伸長試験の結果より、 $\sigma_c \approx 0.5 \text{ MPa}$  及び  $E_{st} \approx 0.3 \text{ MPa}$ （これらの比は、組成の異なる DN ゲルでも 1 程度となる）、また  $\varepsilon_c \approx 10$  である。これらから降伏領域の特徴的サイズ  $h$  は、 $100 \mu\text{m}$  程度になり、また実効的破壊エネルギー  $G$  は、 $100 \text{ J m}^{-2}$  程度に達することが予測される。この  $G$  の概算値は、研究初期の DN ゲルにおける実測値（ $400 \text{ J m}^{-2}$ ）と矛盾しない<sup>8</sup>。

この議論はあらゆる数係数を無視しているので定量的な説明とは成り得ないが、DN ゲルの高強度化機構の本質的な点をとらえているものと考えている（例えば、降伏ゲルにおける伸長歪  $\varepsilon_c$  が実質的な破壊エネルギーの増大因子（ $G_0$  に掛る）となっている点など）。

## 5 亀裂先端での降伏領域の成長

前節では、破壊力学の基本的な考え方（Griffith 条件）と次元解析的な議論によって、DN ゲルの破壊機構に関するプリミティブなモデルを提案し、その実効的な破壊エネルギーが高分子ゲルとしての本来の破壊エネルギーに比べ、一桁（ $\varepsilon_c$ ）程度増大することを述べた。そこでの議論で

<sup>7</sup>Brown の取扱い [12] では図 7b における  $E_s$  を用いて  $U$  を評価している。

<sup>8</sup>近年では、さらに大きな破壊エネルギーを示す DN ゲルも合成されている。



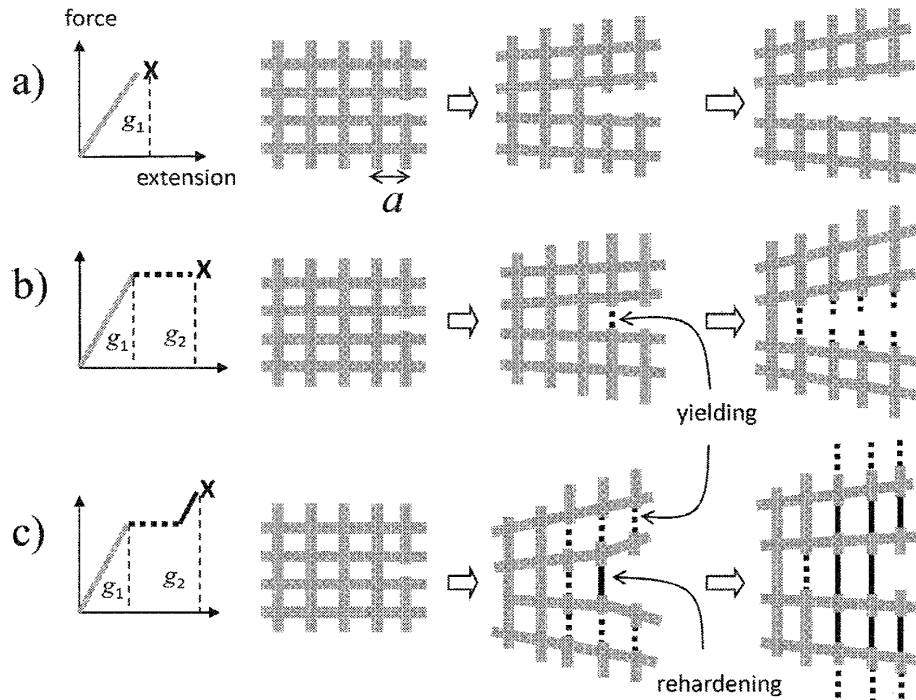


図 8: メソスケールの力学挙動 (左端のグラフ) と、対応する亀裂進展シナリオの関係。(a) 線形弾性領域から突然切断するような力学挙動の場合。(b) 線形弾性領域の後、降伏挙動 (yielding) を経て破壊する場合。(c) 降伏挙動のあと、さらに再硬化 (rehardening) を示す場合。

は、降伏領域 (ダメージゾーン) のサイズが潜在的に可変 (成長可能) なものとして、その実現値をエネルギー釣り合いの条件から決めた。しかし、そもそも亀裂のまわりでの降伏領域の成長自身を実現する機構は何か? 物質の構成関係 (局所的な応力と歪の関係) に降伏挙動が存在するだけでは不十分で、たとえば DN ゲルのように、降伏に引き続く十分明確な再硬化が本質的ではないか、と筆者は考えている。以下では、離散的な見方にたってこの点を説明したい [11]。

ある物質を、線状の力学的要素で組み上げられたメッシュ構造で近似しよう (図 8 参照)。このメッシュのサイズ  $a$  をどうとるか、という点は本来深刻な問題であるがここでは、系のマクロな性質を既定する連続体的な記述が破綻するスケール、即ち、不均質性が見え始めるスケールだと考える。例えばその物質が低分子 (ケイ素) ガラスなら  $a$  は、結合長程度であるだろうし、それが通常のゴムやゲルなら架橋点間のサイズを取るべきだろう。DN ゲルの場合、ネッキングの結果生じる 1st ネットワークの断片の大きさ程度であろう。メッシュを構成する力学要素の特性 (切断に至るまでの) として、次の 3 通りの場合を比較しよう (図 8 左側の 3 つのグラフ)。(a) 線形弾性型: 脆性的な物質に対応する。(b) 線形弾性 + 平坦領域型: 物質の構成関係に降伏領域がある場合に対応。(c) 線形弾性 + 平坦領域 + 再硬化領域型: DN ゲルの伸長挙動を抽象化したものである。それぞれの場合について、メッシュ構造が初期亀裂を持つものとしてその進展のシナリオを図 8 に描いた。(a) の脆性タイプの場合、系を荷重すると、応力集中の効果で亀裂先端の要素から切断していく。このときの、系の破壊エネルギーの見積もりは、 $G \cong g_1/a^2$  となるだろう ( $g_1$  は、一本の要素の切断に要するエネルギー; 左のグラフを参照)。(b) の場合は、亀裂先端の要素がま

ず降伏変形をしたあと切断する。以降、亀裂先端の要素が逐次切断していくが、破壊エネルギーには、塑性変形からの寄与も含まれるので、その見積もりは、 $G \cong (g_1 + g_2)/a^2$  となる。一方、(c) のように再硬化があると系の破壊挙動は、大きく変わり得る。系への荷重とともに初期亀裂先端の要素がまず塑性変形するところまでは、(b) と同様である。しかし、さらに系に荷重を加えると亀裂先端の要素が再硬化するため、今度は周りの要素が降伏する。さらなる荷重に伴って、このような降伏変形が（亀裂先端の要素が破壊条件に達するまで）空間的に拡大していく。結果として、実効的な破壊エネルギーは、散逸が亀裂先端付近に局在しておきると仮定した値  $(g_1 + g_2)/a^2$  にくらべ、かなり大きくなる。

(c) の線形弾性+降伏+再硬化という力学特性は、DN ゲルだけでなく、金属やプラスチックなどのこれまで工業的に広く用いられてきた高強度材料に共通する特徴である。たとえば金属の場合なら、転位線の運動（降伏変形の素過程）が、絡まりあいや結晶粒界でのトラップによって拘束されることが、再硬化の原因となる。高分子固体では、はじめランダムコイル状態で絡まりあっていた分子鎖が亀裂先端で引き伸ばされ繊維状の構造 (fibril) を形成することで再硬化が起きる。この降伏+再硬化の機構は、他にもジルコニア系のセラミクスにおいて知られる変態強化<sup>9</sup>にも関係しているのではないかと考えている。

## 6 終りに

DN ゲルで見出された降伏挙動とそれが示す大きな破壊強度について、筆者が興味を持つ力学的な部分を重点的に述べてきた。DN ゲルの基礎的研究は、より材料学的な観点からのものも含め進行中である。上で触れることができなかった側面について補足する。DN ゲルの降伏現象の起源を、1st ネットワークが細かな断片に分かれていくことだと考えた。分子論的な立場からは、この断片化は検証されるべきことである。重水素標的された 1st ネットワークにたいする中性子散乱実験において、DN ゲルに一軸伸長を加えることで、実空間で数百 nm に相当する波数に特徴的なピークが生じることを報告されている [17]。これは断片化をサポートしている。また、DN ゲルの亀裂先端付近を特殊な光学顕微鏡で観察することで、ダメージゾーンに相当すると考えられる領域の存在が示された [18]。DN ゲルの基礎研究として極めて重要な点は、1st ネットワークと 2nd ネットワークの相互作用が如何なるものかという問題である。研究当初は、1st ネットワークと 2nd ネットワークの間に十分な絡み合いが存在することが本質だと考えられていたが [19]、後に両ネットワークの間にある程度の化学結合が存在し、これが形成されないような化学的処理を施すと、DN ゲルの強度が著しく（1st ネットワークのみの系と同程度まで）低下することが見出されている [20]。また筆者は現在、図 8 で描画的に示した機構の妥当性を、亀裂進展に関する簡単なモデルを構築することで、数値的に検証している。これによると、{降伏応力} / {再硬化後の系が破断する応力} という比が系の破壊挙動を支配するパラメータであり、これが十分大きいとき、亀裂先端での大きな降伏領域の形成と破壊強度の向上が実現する [21]。

<sup>9</sup> 正方晶から単斜晶への応力誘起相転移をする  $ZrO_2$  の微結晶を系に分散させることによる強化法 [16]。亀裂先端付近でこの相転移が起きることで亀裂進展が阻害されると考えられている。

筆者は DN ゲルの研究を通じて 2 つの事を学んだ。一つは、降伏変形という現象を広い文脈で捉える必要があること、もう一つは、物質の局所的な降伏挙動と亀裂を含む系の巨視的な破壊挙動の間には大きなギャップがあることである。通常物質科学や固体力学の常識では、降伏変形は金属やプラスチックのような原子・分子間結合の更新が可能な系で起こる（永久歪を伴う塑性変形として）。物質を構成する結合が切れればなしの系では、系は本質的に脆性的である、と思われがちだ。DN ゲルは、ミクロな破壊の蓄積とそれを不安定成長させない仕掛け（2nd ネットワークによるつなぎ留め効果）の組み合わせで、著しい降伏変形と大きな破壊強度（マクロなスケールでの破壊の阻害）を実現できた見事な例である。

実は、「物質全体に多数の微小亀裂を形成することで系の巨視的な破断を防ぐ」というシナリオは、材料強度学においてよく知られていて、“microcrack toughening” などと呼ばれている [22]。たとえば、骨にもこの機構が働いている考えられている [23]。しかし、微小亀裂の形成がマクロな破壊に導くのか（2 節で述べた脆性破壊の標準的機構）、それを阻止する方向に働くか、を判定する基準は、十分明確になっていないように思う。DN ゲルの持つ特徴、すなわち、壊れるべき成分が様々なスケールの不均一をもつこと、及び亀裂をつなぎとめる成分がハードニングをすること、は microcrack toughening 実現のための一般性のある指針の一つとなっている。

## 謝辞

DN ゲルに関する共同研究を行ったグン剣萍博士、古川英光博士、黒川孝幸博士、羅亮皓博士、附柴裕之氏、黄梅博士、富永大輝博士、桑原力丸氏、斉藤潤二氏、川内保範氏、郁秋明氏、中島祐氏に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, and Y. Osada, *Adv. Mater.* **15**(2003), 1155.
- [2] *Science* **301** (2003), 1019.
- [3] Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.* **13** (2001), 485.
- [4] K. Haraguchi and T. Takehisa, *Adv. Mater.* **14** 1120 (2002).
- [5] 破壊力学の標準的なテキスト参照。例えば小林英男, 破壊力学 (共立出版, 1993); T. L. Anderson, *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications*, 3rd edit. (GRC Press., 2005).
- [6] F. Célarié, S. Prades, D. Bonamy, L. Ferrero, E. Bouchaud, C. Guillot, and C. Marlière, *Phys. Rev. Lett.*, **90**, (2003), 075504.
- [7] Y. Tanaka, R. Kuwabara, Y.-H. Na, T. Kurokawa, J. P. Gong and Y. Osada, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005), 11559.

- [8] H. W. Greensmith, *J. Polym. Sci.*, **21** (1956), 175.
- [9] Y.-H. Na, Y. Tanaka, Y. Kawauchi, H. Furukawa, T. Sumiyoshi, J. P. Gong and Y. Osada, *Macromolecules* **39** (2006), 4641.
- [10] R. E. Webber, C. Creton, H. R. Brown, J. P. Gong, *Macromolecules* **40** (2007), 2919.
- [11] Y. Tanaka, Y. Kawauchi, T. Kurokawa, H. Furukawa, T. Okajima and J. P. Gong, *Macromol. Rapid Commun.*, **29** (2008), 1514.
- [12] H. R. Brown, *Macromolecules*, **40** (2007), 3815.
- [13] Y. Tanaka, *Europhys. Lett.*, **78** (2007), 56005.
- [14] Y. Tanaka, K. Fukao and Y. Miyamoto *Eur. J. Phys. E*, **3** (2000), 395.
- [15] G. J. Lake and A. G. Thomas, *Proc. R. Soc. London A*, **300** (1967), 108.
- [16] D. J. Green, R. H. J. Hannink and M. V. Swain, *Transformation Toughening of Ceramics* (CRC Press, Inc., Boca Raton, 1988).
- [17] T. Tominaga, V. R. Tirumala, E. K. Lin, J. P. Gong, H. Furukawa, Y. Osada and W.-l. Wu, *Polymer* **48** (2007), 7449.
- [18] Q. M. Yu, Y. Tanaka, H. Furukawa, T. Kurokawa and J. P. Gong, *Macromolecules*, **42** (2009), 3852.
- [19] M. Huang, H. Furukawa, Y. Tanaka, T. Nakajima, Y. Osada, J. P. Gong, *Macromolecules*, **40** (2007), 6658.
- [20] T. Nakajima, H. Furukawa, Y. Tanaka, T. Kurokawa, Y. Osada and J. P. Gong, *Macromolecules*, **42** (2009), 2184.
- [21] Submitted *Phys. Rev. E*.
- [22] A.G. Evans and K.T. Faber, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984), 255.
- [23] P. Zioupos, U. Hansen and J. D. Currey, *J. Biomech.*, **41** (2008), 2932.