

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度
修士論文

結合欠陥を含む高分子網目の構造と 力学特性の研究

2010 年 1 月 26 日提出
指導教員：柴山 充弘 教授

47-086027：杉村 亜寿美

目次

1	イントロダクション	1
1.1	高分子網目	1
1.2	高分子ゲル	2
1.3	高分子ゲルの不均一構造	3
1.4	高分子ゲルに関する数値シミュレーション	6
1.5	高強度ゲル	6
1.6	本研究の目的	7
2	理論	8
2.1	ゴム弾性	8
2.2	パーコレーション理論	13
3	二次元ゲル網目モデル	15
3.1	三角格子高分子網目モデル	15
3.2	アルゴリズム	16
3.3	構造最適化	17
3.4	変形	22
3.5	応力の計算	23
3.6	試験方法	25
4	二次元モデルの力学特性	26
4.1	持続長と伸びきり鎖長の応力-歪み曲線への影響	26
4.2	三角格子不均一網目モデルの延伸試験	28
4.3	三角格子不均一網目モデルの圧縮試験	34
4.4	三角格子不均一網目モデルの弾性率	36
5	三次元ネットワークへの拡張	37
5.1	ダイヤモンド格子高分子網目モデル	37
5.2	構造最適化	37
5.3	変形	40
5.4	応力の計算	41
6	Tetra-PEG ゲルとの比較	43
6.1	Tetra-PEG ゲルの物性	43
6.2	条件	44
6.3	ダイヤモンド格子不均一網目モデルの延伸試験	45

6.4	ダイヤモンド格子不均一網目モデルの弾性率	47
6.5	ダイヤモンド格子不均一網目モデルの圧縮試験	52
6.6	熱揺らぎの導入	55
6.7	破断試験	57
7	結論	63
7.1	まとめ	63

1 イントロダクション

1.1 高分子網目

高分子網目は我々の生活に密接に関係する非常に重要な材料である。1830年代の天然ゴムの加硫の発見以来、ベークライト (1900年代)、イオン交換樹脂 (1930年代)、ソフトコンタクトレンズ (1960年代) など、高分子網目は様々な分野に幅を広げ活躍するようになった (図1)。高分子網目の中でも、溶媒を含む高分子網目は特に高分子ゲルと呼ばれる。ソフトコンタクトレンズの開発以来、薬物放出担体 (DDS) や吸湿剤として高分子ゲルの応用研究が盛んに行われるようになった。一方、高分子網目の理論研究は、1940年代のFlory-Stockmayerによるゲル化理論に始まり、以降、膨潤理論、網目中の物質拡散理論、パーコレーション理論などが考案された。1978年、田中豊一教授によって高分子ゲルが外界の変化 (溶媒組成、温度、pH変化など) に対して可逆的且つ不連続に体積を変化させる現象が発見されると [1]、高分子ゲルの機能化に関する研究がますます盛んになり、現在までに、人工筋肉やロボットハンド、刺激応答性 DDS、形状記憶材料などの機能性材料として利用する様々な研究が行われてきた [2]。しかしながら、こうした系において、網目構造の精密制御はほとんど行われていない。それは、架橋反応過程において構造凍結が起こるため、均一な網目構造が形成されないなどの理由によっている。

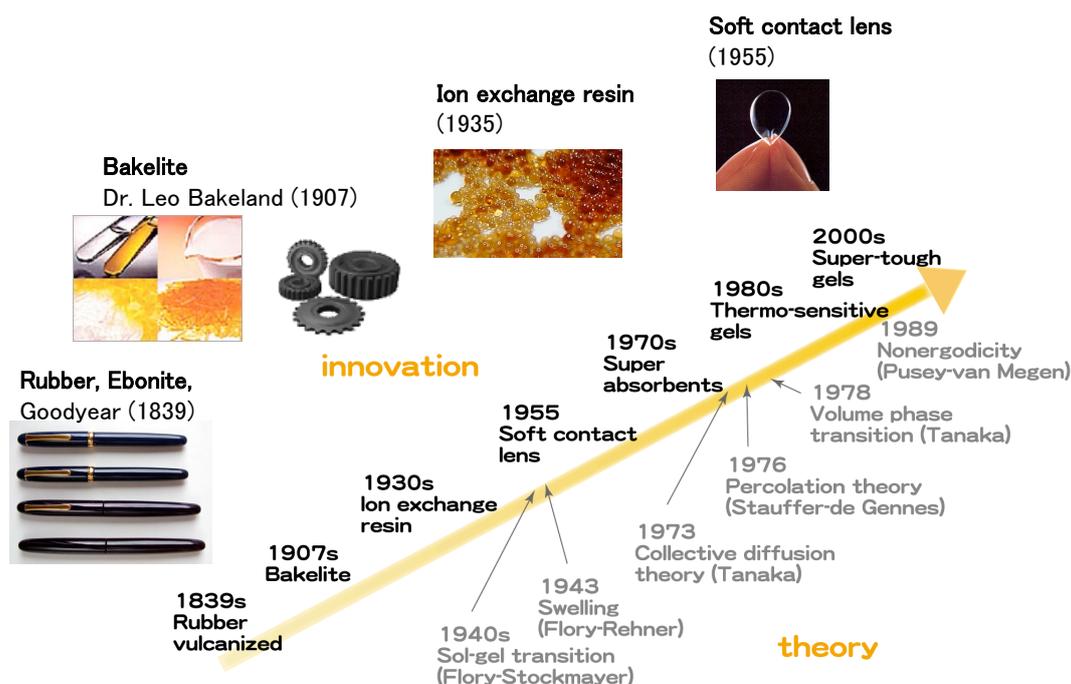


図1 高分子網目の歴史

1.2 高分子ゲル

高分子ゲルは、高分子鎖が結合した三次元的な網目の中に溶媒を含んだ物質として定義され、保水性と柔軟性に富んでいる (図 2)。高分子ゲル中の高分子は架橋点を介して周囲の高分子と連結されている。架橋点の結合の種類により、高分子ゲルは二種類に大別される。一つは化学ゲル、一つは物理ゲルと呼ばれる。化学ゲルは共有結合で架橋されたもので化学的に安定なゲルである。一方、物理ゲルは水素結合やイオン結合、配位結合といった弱い結合により架橋されたもので熱などの外部刺激により可逆的に液体-固体転移するものである (図 3)。

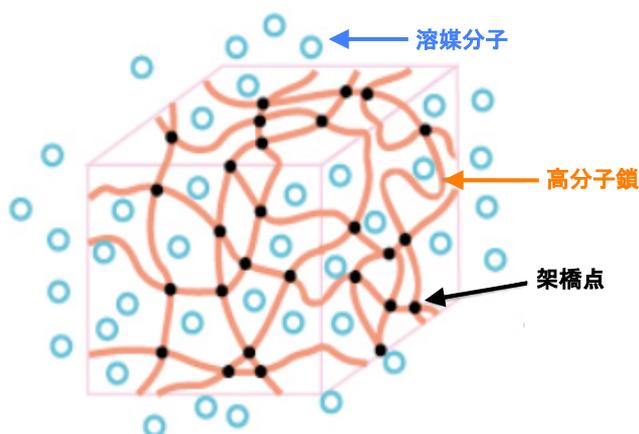


図 2 高分子ゲル

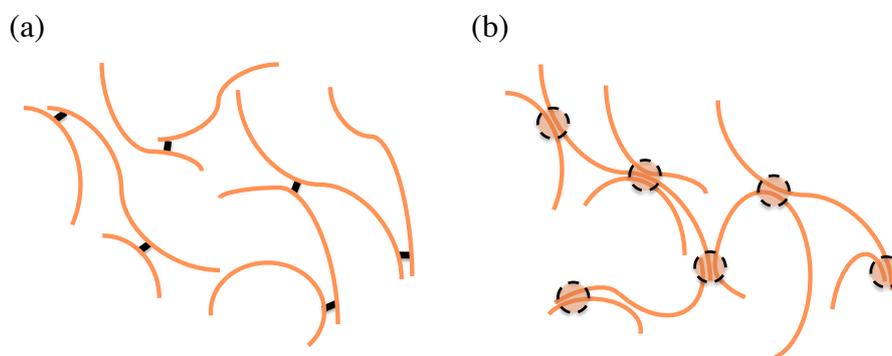


図 3 架橋の種類によって強度の異なるゲル (a) 化学ゲル (b) 物理ゲル

このように言うと難しく感じるが、ゲルは我々の身近にも多種多様な形で存在している。その特徴を感覚的に表現すると「瑞々しい・ぷるぷる」といったものである。具体的には豆腐や寒天にゼラチンといった食料品が多く、他にも整髪料、化粧品、コンタクトレンズ、紙おむつの吸湿剤などにゲルが利用されている。豆腐や寒天などが物理ゲル、コンタクトレンズや紙おむつの吸湿剤が化学ゲルである。しかし、高分子ゲルの構造材料としての応用は少ない。これはその力学的な脆さが原因である。この脆さの主な要因は構造不均一性である。次に、高分子ゲルの構造不均一性の原因と分類について説明する。

1.3 高分子ゲルの不均一構造

高分子ゲルは不均一性の原因となる様々な局所的構造を含んでいる [3]。これらの構造はゲルの形成過程に起因するため、ほとんどのゲルに関係する問題である。重合前のモノマーと架橋剤の水溶液中では、双方が空間的な濃度揺らぎを持って存在している。重合反応が開始されると、まず、架橋剤を中心としてマイクロなゲルが形成される。その後、マイクロゲルは成長を重ね、マイクロゲル同士が結合してマクロなゲル化が起こる。この時、マイクロゲルの領域とマイクロゲルになっていない領域には大きな濃度差が存在する。そして、ゲル化に伴い構造が凍結されるため、ゲル化終了後もそのまま網目中に濃度疎密が存在することになる。高分子ゲルの静的不均一性を二つに分類したものを図 4 に紹介する。(a) に示す空間不均一性は網目の空間的な濃度差を表すものである。(b) に示すトポロジー的不均一性は高分子鎖の絡み合いやループによる不均一性である。高分子鎖の絡みあう点は擬似的な架橋点として振る舞い、見かけの架橋濃度を部分的に上げる。また、ループとなった高分子鎖はゲル中の決まった位置で空間を占めているにも関わらず周囲の高分子鎖とは結合していないため、見かけの架橋濃度を部分的に下げる。絡み合いやループによる不均一性はゲルを膨潤-収縮した際に顕著に現れ、(a) のような空間的不均一性を生み出す原因となりうる [4]。

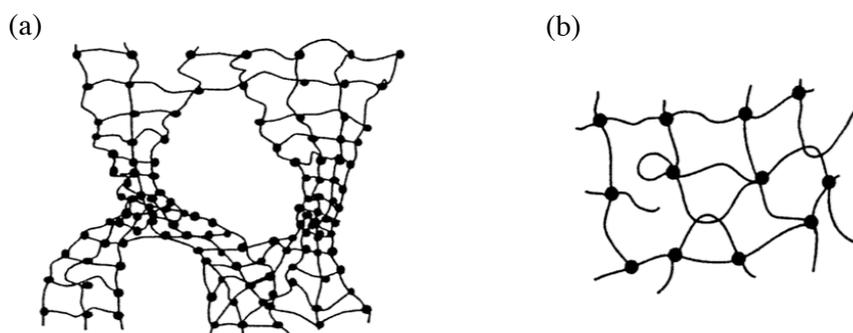


図 4 (a) 空間不均一性 (b) トポロジー的不均一性

これらの網目中の不均一構造が高分子ゲルの力学的強度を低下させる大きな原因となっている。そこで、網目の濃度差や絡み合いの少ない均一な構造をもつゲルを作製しようという試みが長年に渡って行われてきた。 γ 線架橋ゲル(図5)は、予め用意した高分子溶液に γ 線を照射して作製される。このような方法をとることで、モノマーと架橋剤を共重合して得られる従来のゲルと比較し濃度疎密の小さな網目の達成を狙ったものである。 γ 線架橋ゲルは従来のゲルと比較して均一な網目を形成することが確認されたものの[5]、構造不均一性や絡み合いを完全に解消することは出来ず、高い力学強度を得るには至らなかった。また、同じく PTHF ゲル(図6)も均一な構造を目指して作製されたゲルである。まず THF の開環重合により分子量の揃った両末端反応性のマクロモノマー PTHF を作製し、四官能性の架橋剤低分子と混合することで架橋点間分子量の等しいゲルの作製を試みた。しかしながら、このゲルも従来のゲルと比較して均一な網目を形成したものの[6]、高い力学強度は得られなかった。

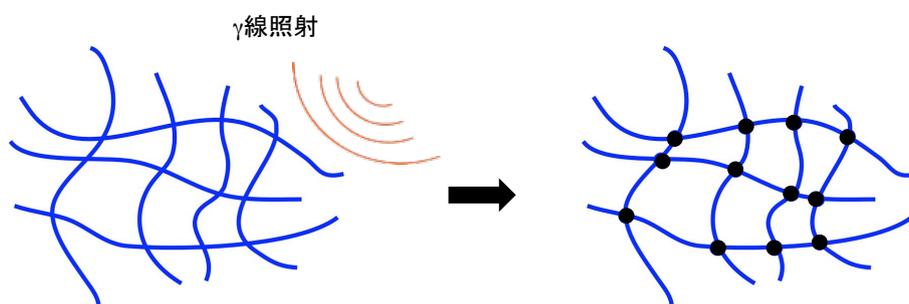


図5 γ 線架橋ゲル

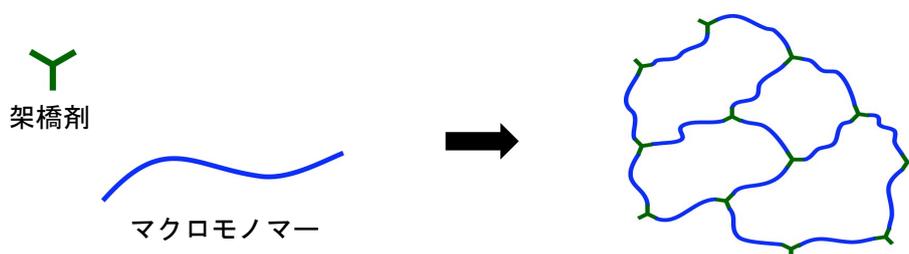


図6 PTHF ゲル

2008年に報告された Tetra-PEG ゲル(図7)は分子量の揃った四官能性のマクロモノマーから作製されるゲルである[7]。Tetra-PEG ゲルはこれまでのどのゲルにもない非常に均一で且つ絡み合いの少ない構造をとっていることが報告されている[8]。また、90%以上の圧縮歪みを与えても元通りに戻るといった驚異的な力学強度を発揮した。例えば、図8に Tetra-PEG ゲルおよび、同濃度で作製されたアクリルアミドゲル(化学ゲル)とアガロースゲル(物理ゲル)の圧縮試験結果を示す。Tetra-PEG ゲルは、二つのゲルと比較し圧倒的に優れた破断強度を持つ。調整濃度や温度、pH などによって物性を变化させる Tetra-PEG

ゲルの中でも最も圧縮に強いものは破断強度が数十 MPa にも達する。この強度は人体の軟骨にも匹敵するため (6 ~ 10MPa)、Tetra-PEG ゲルは生体材料としての応用が期待されている。

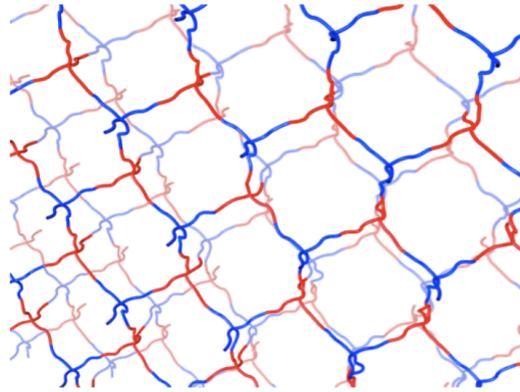


図7 Tetra-PEG ゲル

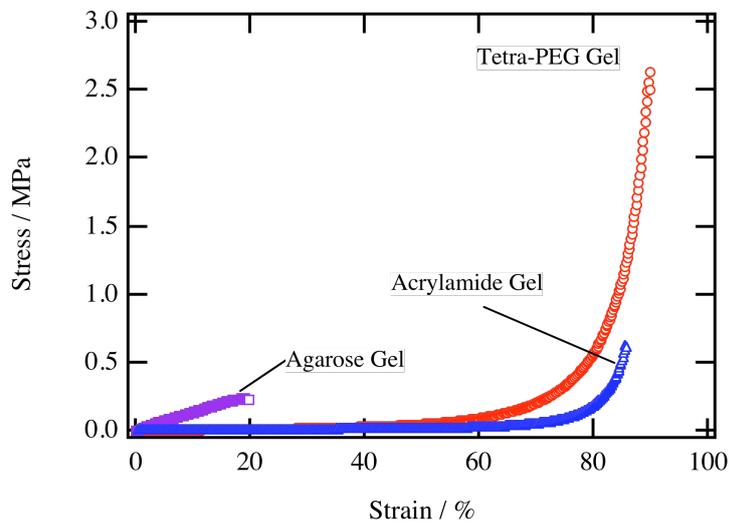


図8 Tetra-PEG ゲル、アクリルアミドゲル、アガロースゲルの圧縮試験

1.4 高分子ゲルに関する数値シミュレーション

コンピュータシミュレーションの分野において、高分子網目の力学挙動を表現するモデルとしてはばねネットワークモデルが広く用いられる。最も単純なモデルは線形ばねを二次元格子状に結合したものである。近年では、ばねネットワークモデルを用いて高分子網目の相分離挙動 [9] [10]、破断挙動 [11] [12] [13] について調べる研究が活発に行われている。

一方、力学特性を記述するためには線形ばねの二次元格子モデルでは高分子網目の挙動を十分に再現することはできない。何故ならば、現実の高分子網目は架橋不均一性や絡み合いを持ち、さらに大変形時の力学的挙動は線形ばねでは記述できず高分子鎖の伸びきり効果に大きく影響されるためである。そこで、様々な方法により格子モデルを拡張し、高分子網目の構造とダイナミクスを再現しようという試みがなされてきた。例えば、欠陥がランダムに存在する格子を用意することで、欠陥の割合が弾性率に与える影響について議論されている [14]。また、絡み合いの確率を計算することでトポロジ的な不均一性を考慮に入れたり [15]、線形ばねの代わりに伸びきり鎖の挙動を表すことの出来る Worm-Like-Chain(WLC) [26] を用いることで、高分子網目の大変形時の力学特性について調べる研究も行われてきた [17]。

しかしながら、不均一性を含む高分子網目の力学挙動を WLC を用いて調べたという報告は未だなされていない。不均一性は高分子ゲルを表すには必要不可欠な要素であるが、これまでの WLC を用いた高分子網目モデルはいずれも不均一性を含まないものであり、細胞の大変形などを表すことは出来るが、高分子ゲルの大変形については適用できないものであった。それは、近年まで大変形可能な高分子ゲルが存在しなかったため、微小変形領域での力学挙動にのみ注目が集まっていたためである。ところが、近年では延伸や圧縮に強い力学的に非常に優れたゲルが登場したために大変形領域での高分子ゲルの力学挙動を表現するモデルが求められるようになった。次の節では、高強度ゲルについていくつかの例を紹介する。

1.5 高強度ゲル

近年、優れた力学強度を有するゲルが次々に発見されてきている。図 9 に示す Slide-Ring ゲル [18]、Nanocomposite ゲル [19]、Double-Network ゲル [20]、先に述べた Tetra-PEG ゲルなどがそれにあたる。Slide-Ring ゲルは環状分子であるシクロデキストリンを架橋点としている。シクロデキストリンには高分子鎖に沿って自由に動くことができる滑車の効果があり、網目にかかる負荷を均一にする働きがある。Nanocomposite ゲルはゲル中に均一に分散したクレイナノ粒子の円盤表面に高分子量の高分子鎖が多数吸着している構造を持っている。NC ゲルが変形されると、クレイナノ粒子が変形方向に配向し、さらに吸着相から高分子がはがれる。これらによって、高分子鎖に力の負担をあまりかけない変形が可能となる。Double-Network ゲルは硬くて脆い電解質ゲル網目と柔軟な中性ゲル網目が同じ空

間内に独立に存在している。Double-Network ゲルが変形されると、まず硬くて脆いゲル網目が破壊され、その中に閉じ込められていた高分子量の柔らかい網目が出てくる。この構造変化によって、硬くて大きく変形するゲルとなっている。従来の高分子ゲルには“柔らかい、脆い”といったイメージしかなかったが、このような優れた力学強度をもつ高分子ゲルの登場により、高分子ゲルに“堅い、良く伸びる、つぶしても元にもどる”といった新しいイメージが付け加えられた。それにより、コンピュータシミュレーションの分野でも高分子の大変形という新しい視点に立った研究に興味を持たれるようになった。

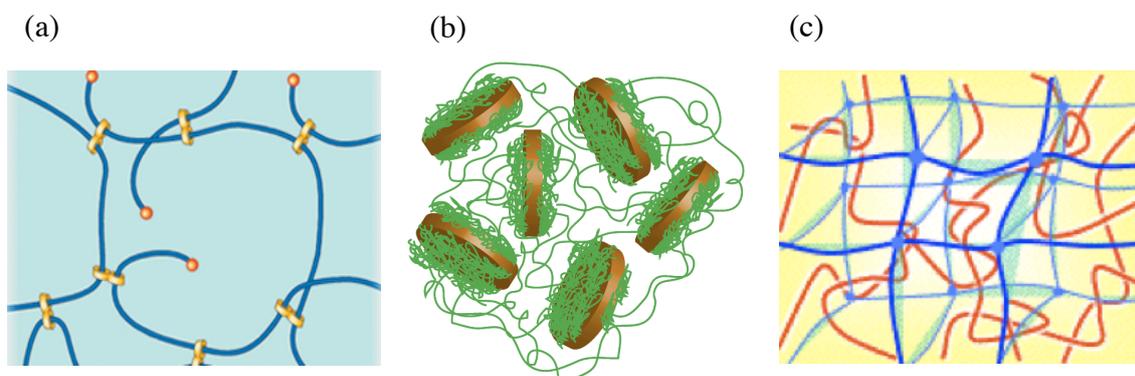


図9 (a)Slide-Ring ゲル (b)Nanocomposite ゲル (c)Double-Network ゲル

1.6 本研究の目的

ここまで述べてきたように、近年の高分子ゲルの発展により、高分子ゲルの構造と大変形時の力学的挙動について調べる重要性が増してきた。特に、均一網目ゲルは一本鎖の力学でマクロな力学特性を記述できると考えられるので、非常に注目すべき材料である。しかしながら、均一網目ゲルの詳細な構造については未だ解明されていない部分が多く、完全網目と現実のゲルの構造との間にどの程度の違いがあるかといった問題や、均一性の向上により期待される力学特性なども不透明である。均一網目ゲルのさらなる発展のためには、不均一性が力学特性に与える影響について詳しく調べる重要な課題となっている。そこで、本研究では以下のことを目的とする。

1. 高分子ゲルの大変形時の力学的挙動を表現可能な高分子網目モデルを作成する。
2. 均一網目ゲルの構造を理解する上で不可欠な、空間不均一性と力学特性の関係について明らかにする。

2 理論

2.1 ゴム弾性

ここでは、ゴム弾性理論について説明する [21] [22] [23] [24] [25]。まず、最も一般的なガウス鎖 (理想鎖) 網目のゴム弾性について紹介し、その理論が本研究で用いる Worm-Like-Chain モデルに拡張された時に、網目の振る舞いがどのように変わるか解説する。いずれの場合も、変形前の架橋点が立方格子上に並んだ網目の一軸延伸変形を例に挙げて歪みと応力との関係を導く。ゴム弾性理論は以下の 4 点を仮定している。

1. ゲルの網目は n 個の鎖により構成されている。それぞれの鎖を部分鎖と呼ぶ。
2. 架橋点はアフィン変形 (巨視的な変形と微視的な変形が比例する) に従う。
3. 網目全体のエントロピーは n 個の鎖のもつエントロピーの和で表される。
4. 体積が一定である。

2.1.1 ガウス鎖網目

初めに、ガウス鎖を用いて網目のゴム弾性について説明する。まず、変形前の 3 辺の長さが L_{x0} 、 L_{y0} 、 L_{z0} のゲルを考える。これが変形して、ゲルの 3 辺の長さが $\lambda_x L_{x0}$ 、 $\lambda_y L_{y0}$ 、 $\lambda_z L_{z0}$ になったとする。各鎖の末端間距離ベクトルを $\vec{R} = (R_x, R_y, R_z)$ とすると、仮定 2 より、変形後は

$$\vec{R} = (\lambda_x R_{x0}, \lambda_y R_{y0}, \lambda_z R_{z0}) \quad (1)$$

となる。ただし、変形前の R_x 、 R_y 、 R_z を、それぞれ R_{x0} 、 R_{y0} 、 R_{z0} とした。ガウス鎖の場合、部分鎖のもつエントロピーは、

$$S(N, \vec{R}) = -\frac{3}{2}k \frac{|\vec{R}|^2}{Nb^2} + S(N, 0) \quad (2)$$

$$= \frac{3}{2}k \frac{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}{Nb^2} + S(N, 0) \quad (3)$$

と表される。ここで、高分子の伸びきり鎖長を l_{MAX} とすると、 b はクーン長、 N は l_{MAX}/b である。部分鎖の変形前後のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} & S(N, \vec{R}) - S(N, \vec{R}_0) \\ &= -\frac{3}{2}k \frac{R_x^2 + R_y^2 + R_z^2}{Nb^2} + \frac{3}{2}k \frac{R_{x0}^2 + R_{y0}^2 + R_{z0}^2}{Nb^2} \\ &= -\frac{3}{2}k \frac{(\lambda_x^2 - 1)R_{x0}^2 + (\lambda_y^2 - 1)R_{y0}^2 + (\lambda_z^2 - 1)R_{z0}^2}{Nb^2} \end{aligned} \quad (4)$$

となる。網目全体でのエントロピー変化は、仮定 3 より部分鎖のエントロピー変化の総和をとり、

$$\Delta S_{net} = \frac{3}{2} \frac{k}{Nb^2} \left[(\lambda_x^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{x0,i}^2) + (\lambda_y^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{y0,i}^2) + (\lambda_z^2 - 1) \sum_{i=1}^n (R_{z0,i}^2) \right] \quad (5)$$

である。 i は部分鎖の番号である。ガウス鎖の場合、鎖の両末端間距離について、

$$\langle R_{x0}^2 \rangle = \sum_{i=1}^n (R_{x0})_i^2 = \langle R_{y0}^2 \rangle = \langle R_{z0}^2 \rangle \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^n (R_{x0})_i^2 = \sum_{i=1}^n (R_{y0})_i^2 = \sum_{i=1}^n (R_{z0})_i^2 = \frac{n}{3} Nb^2 \quad (7)$$

が成立する。この式を用い、網目全体でのエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S_{net} &= -\frac{3}{2} \frac{k}{Nb^2} \left[(\lambda_x^2 - 1) \frac{n}{3} Nb^2 + (\lambda_y^2 - 1) \frac{n}{3} Nb^2 + (\lambda_z^2 - 1) \frac{n}{3} Nb^2 \right] \\ &= -\frac{nk}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \end{aligned} \quad (8)$$

と表すことができる。網目全体の自由エネルギーの変化 ΔF_{net} は

$$\Delta F_{net} = -T \Delta S_{net} = \frac{nk_B T}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3) \quad (9)$$

である。ただし、仮定 4 より

$$V = L_{x0} L_{y0} L_{z0} = L_x L_y L_z = \lambda_x L_{x0} \lambda_y L_{y0} \lambda_z L_{z0} = \lambda_x \lambda_y \lambda_z V \quad (10)$$

であるから

$$\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1 \quad (11)$$

となる。特に、 x 方向一軸延伸変形の場合は

$$\lambda_x = \lambda, \quad (12)$$

$$\lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (13)$$

となるので、網目全体の自由エネルギーの変化 ΔF_{net} は

$$\Delta F_{net} = \frac{nk_B T}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right) \quad (14)$$

となる。 x 方向に引っ張るのに必要な力 f_x は、 ΔF_{net} を用いて

$$f_x = \frac{\partial \Delta F_{net}}{\partial L_x} = \frac{\partial \Delta F_{net}}{\partial (\lambda L_{x0})} = \frac{1}{L_{x0}} \frac{\partial \Delta F_{net}}{\partial \lambda} = \frac{nk_B T}{L_{x0}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (15)$$

と求まる。応力 σ は、(引っ張りに必要な力) ÷ (断面積) として与えられ、

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{f_x}{L_y L_z} = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_y L_z} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_{y0} L_{z0}} \lambda \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \\ &= \frac{nk_B T}{V} \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda} \right)\end{aligned}\quad (16)$$

となる。 σ は真応力と呼ばれ、変形時のゲルの断面積で力を割った値として定義される。実験においては便宜上、変形前の断面積により力を割った公称応力 σ_0 (17) が用いられるのが普通である。

$$\sigma_0 = \frac{f_x}{L_{y0} L_{z0}} = \frac{nk_B T}{L_{x0} L_{y0} L_{z0}} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) = \frac{nk_B T}{V} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right)\quad (17)$$

また、弾性率 E は、応力をさらに微分した

$$E = \frac{d\sigma}{d\lambda}\quad (18)$$

と表される。特に $\lambda = 1$ の場合の弾性率を初期弾性率は

$$E = \left(\frac{d\sigma}{d\lambda} \right)_{\lambda=1} = \left(\frac{d\sigma_0}{d\lambda} \right)_{\lambda=1}\quad (19)$$

となる。図 10 に (17) より求めたガウス鎖網目の応力-歪み曲線を示す。ガウス鎖網目では微小変形領域のゴムやゲルの力学挙動はよく表現するが大変形時の高分子鎖の伸びきり効果は考慮しておらず、 λ の大きな領域では応力-歪み曲線が線形となっている。

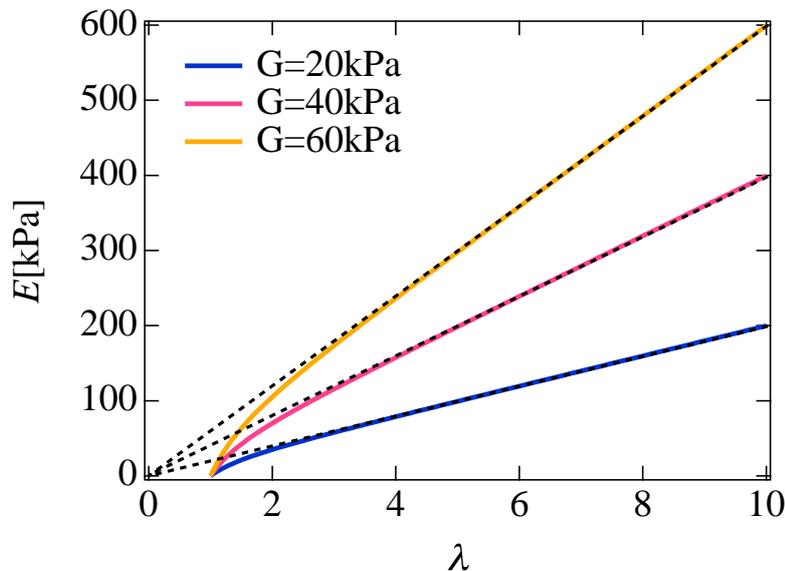


図 10 ガウス鎖網目の応力-歪み曲線

2.1.2 WLC モデル

次に、高分子鎖の伸びきり効果を考慮した Worm-Like-Chain(WLC) について紹介する [16]。近年、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた一本鎖の引っ張り試験が行われ、WLC モデルが高分子鎖の特性を精度よく表すことが確認された [26] [27]。WLC モデルの高分子鎖長と力の関係式を (20) に示す。

$$f_{WLC} = \frac{k_B T}{l_P} \left[\frac{l}{l_{MAX}} + \frac{1}{4} \left\{ \frac{1}{\left(1 - \frac{l}{l_{MAX}}\right)^2} - 1 \right\} \right] \quad (20)$$

ここで、 k_B [J/K] はボルツマン定数、 T [K] は絶対温度である。 f_{WLC} 、 l [nm]、 l_P [nm]、 l_{MAX} [nm] はそれぞれ、一本鎖に働く応力、鎖長、持続長、伸びきり鎖長を表す。 l_P と l_{MAX} は高分子の種類、重合度などによって決まる定数である。この式の第一項は高分子鎖の低延伸時の線形的な応力増加を表しており、第二項は高分子鎖の鎖長が伸びきり鎖長に近づいた時の応力の発散を表している。初期勾配 κ は (21) で表される。

$$\kappa = f'_{WLC}(l=0) = \frac{3k_B T}{2l_P l_{MAX}} \quad (21)$$

$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K、 $T = 300$ K と固定し、持続長 l_P と伸びきり鎖長 l_{MAX} の組み合わせを三通りに変化させた時の WLC の鎖長 l と応力 f_{WLC} の関係を図 11 に示す。また、図中には WLC と同じ初期勾配を持つ二種類の線形ばねについても併せて示した。 κ がそれぞれの初期勾配を表している。ただし、単位は [pN/nm] とする。WLC の場合の κ は (21) で求められる。

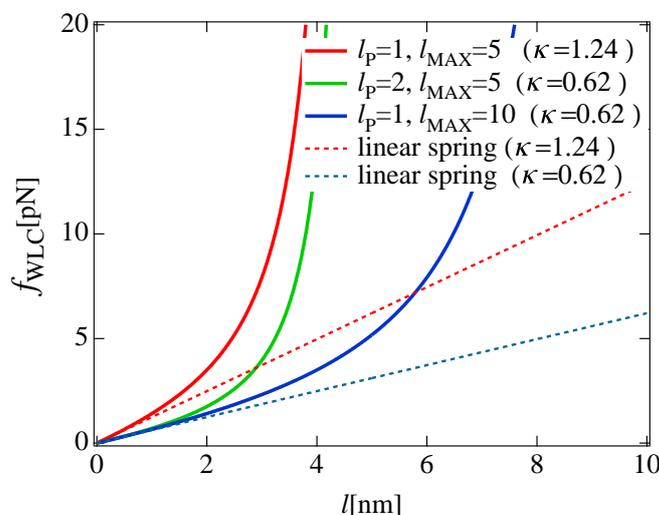


図 11 持続長、伸びきり鎖長の異なる WLC の応力-歪み曲線

2.1.3 WLC 網目

次に、Worm-Like-Chain(WLC) モデルの網目のゴム弾性について説明する。理論展開はガウス鎖の場合と同様であるが、ガウス鎖が微小変形領域でのゴム弾性しか表さないのに対し、WLC モデルでは高分子鎖の伸びきり効果を考慮しているので歪みの大きな領域でガウス鎖網目と異なる挙動を見せる。部分鎖の持つ自由エネルギー F_i は (22) で表される。

$$F_i = \frac{k_B T}{l_P} \left\{ \frac{l_i^2}{2l_{MAX}} + \frac{1}{4} \left(\frac{l_{MAX}}{1 - \frac{l_i}{l_{MAX}}} - l_i \right) \right\} \quad (22)$$

まず、変形前の3辺の長さが L_{x0} 、 L_{y0} 、 L_{z0} のゲルを考える。これが変形して、ゲルの3辺の長さが $\lambda_x L_{x0}$ 、 $\lambda_y L_{y0}$ 、 $\lambda_z L_{z0}$ になったとする。このとき、仮定2より部分鎖の x 方向、 y 方向、 z 方向に対する長さが l_{x0} 、 l_{y0} 、 l_{z0} から $\lambda_x l_{x0}$ 、 $\lambda_y l_{y0}$ 、 $\lambda_z l_{z0}$ になったとする。変形前の網目全体の自由エネルギー $F_{net,0}$ は、

$$F_{net,0} = \frac{nk_B T}{l_P} \sum_{j=x,y,z} \left\{ \frac{l_{j0}^2}{2l_{MAX}} + \frac{1}{4} \left(\frac{l_{MAX}}{1 - \frac{l_{j0}}{l_{MAX}}} - l_{j0} \right) \right\} \quad (23)$$

と表される。また、変形後の網目全体の自由エネルギー F_{net} は、

$$F_{net} = \frac{nk_B T}{l_P} \sum_{j=x,y,z} \left\{ \frac{(\lambda_j l_{j0})^2}{2l_{MAX}} + \frac{1}{4} \left(\frac{l_{MAX}}{1 - \frac{\lambda_j l_{j0}}{l_{MAX}}} - \lambda_j l_{j0} \right) \right\} \quad (24)$$

である。これらを用いて変形前後の自由エネルギー変化 ΔF_{net} は、

$$\Delta F_{net} = F_{net} - F_{net,0} \quad (25)$$

$$= \frac{nk_B T}{l_P} \sum_{j=x,y,z} \left[\frac{(\lambda_j^2 - 1) l_{j0}^2}{2l_{MAX}} + \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{l_{MAX}}{1 - \frac{\lambda_j l_{j0}}{l_{MAX}}} - \frac{l_{MAX}}{1 - \frac{l_{j0}}{l_{MAX}}} \right) - (\lambda_j - 1) l_{j0} \right\} \right] \quad (26)$$

となる。 x 方向への一軸延伸変形の場合、

$$\lambda_x = \lambda, \quad (27)$$

$$\lambda_y = \lambda_z = \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \quad (28)$$

であるから、 $l_{x0} = l_{y0} = l_{z0} = l_0$ の網目の場合、

$$\Delta F_{net} = \frac{nk_B T}{l_P} \left[\frac{(\lambda^2 + 2\lambda^{-1} - 3) l_0^2}{2l_{MAX}} + \frac{1}{4} \left\{ \left(\frac{l_{MAX}}{1 - \frac{\lambda l_0}{l_{MAX}}} + 2 \frac{l_{MAX}}{1 - \frac{\lambda^{-1/2} l_0}{l_{MAX}}} - 3 \frac{l_{MAX}}{1 - \frac{l_0}{l_{MAX}}} \right) - (\lambda + 2\lambda^{-1/2} - 3) l_0 \right\} \right] \quad (29)$$

となる。 x 方向に引っ張るのに必要な力 f_x は、 ΔF_{net} を用いて

$$f_x = \frac{nk_B T}{l_P L_{x0}} \left[\frac{(\lambda - \lambda^{-2}) l_0^2}{l_{MAX}} + \frac{1}{4} l_0 \left\{ \left(1 - \frac{\lambda l_0}{l_{MAX}} \right)^{-2} - \lambda^{-3/2} \left(1 - \frac{\lambda^{-1/2} l_0}{l_{MAX}} \right)^{-2} - \left(1 - \lambda^{-3/2} \right) \right\} \right] \quad (30)$$

と求まる。公称応力 σ_0 は、これを変形前の面積 $L_{y0} L_{z0}$ で割り

$$\sigma_0 = \frac{nk_B T}{l_P V} \left[\frac{(\lambda - \lambda^{-2}) l_0^2}{l_{MAX}} + \frac{1}{4} l_0 \left\{ \left(1 - \frac{\lambda l_0}{l_{MAX}} \right)^{-2} - \lambda^{-3/2} \left(1 - \frac{\lambda^{-1/2} l_0}{l_{MAX}} \right)^{-2} - \left(1 - \lambda^{-3/2} \right) \right\} \right] \quad (31)$$

となる。ここで、第一項が変形初期の応力を表すものであり、ガウス鎖網目の応力と同じ形をとっている。第二項目以降が高分子鎖の伸びきり効果が現れたものであり、WLC 網目の応力は高延伸側で発散する関数となっている。

2.2 パーコレーション理論

ここでは図 12 のような正方格子を例にパーコレーション理論について説明する [28]。

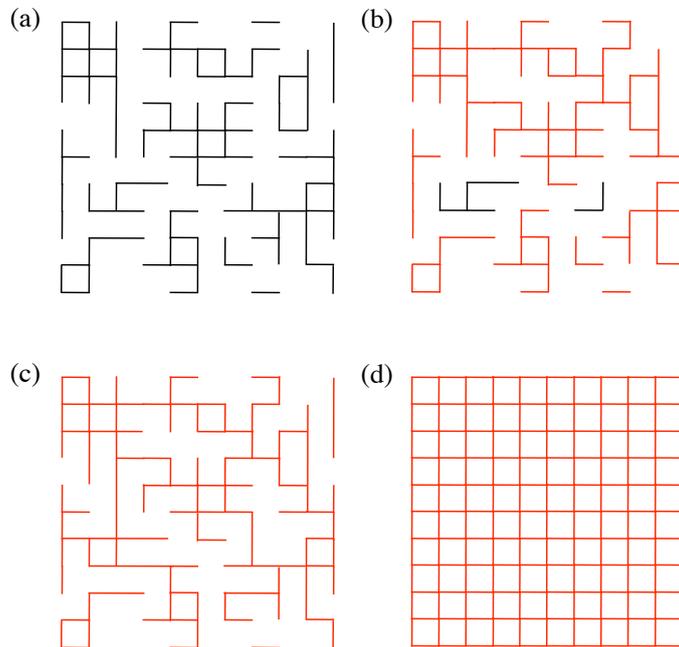


図 12 正方格子のパーコレーション (a) $p < p_c$ (b) $p = p_c$ (c) $p > p_c$ (d) $p = 1.0$

この図において、実線が占有されたボンドを示す。隣接する占有された格子点の組をクラスターと呼ぶ。パーコレーション理論では、各格子点とその周囲の格子点の状態とは独立に確率 p でランダムに占有されるという状況を持つ非常に大きな系を対象としている。 p が増加すると一つのクラスターに属するボンドの数が大きくなり、無限大に大きな格子では閾値 $p = p_c$ を境に非常に大きなクラスターが現れる。この現象を“系がパーコレートする”

と呼ぶ。図中の赤色で示したのがパーコレートしたクラスター、黒色で示したのがパーコレートしていない孤立クラスターである。 $p > p_c$ ではどの p においてもパーコレートしたクラスターが存在する。特に、 p が在る程度大きくなると全てのボンドはパーコレートしたクラスターの一部となる。しかし、 $p < p_c$ では有限の大きさの孤立クラスターしか存在しない。パーコレーションの閾値は格子の形によって様々に変化する。代表的な格子のボンドパーコレーション閾値 p_c は表 1 のように知られている。パーコレーション理論を用いて説明される現象は自然界に数多く存在する。ゲル化現象もまた、パーコレーション理論を用いて説明される。この際、ボンドは高分子鎖、格子点が架橋点として考えられる。モノマーが結合しあう条件下で溶媒に溶けているとき、その濃度が低いと溶液は流動性を示す。しかし、その濃度がある閾値を超えるとモノマーが結合してクラスターが成長し、三次元網目構造が形成され、溶液は流動性を失う。このような現象をゲル化現象と呼ぶ。ゲルは固体に近い様々な力学的応答を示すが、孤立クラスターは力学応答を示さない。

格子の種類	p_c
三角格子	0.35
正方格子	0.50
立方格子	0.25
面心立方格子	0.12
ダイヤモンド格子	0.39

表 1 様々な種類の格子のパーコレーション閾値

3 二次元ゲル網目モデル

この章では、二次元ゲル網目モデルの例として三角格子を挙げ不均一性を含む高分子網目モデルの作成方法と力学試験方法について説明する。試験は図 13 に示す流れで行う。それぞれの詳しい内容について以下で説明する。

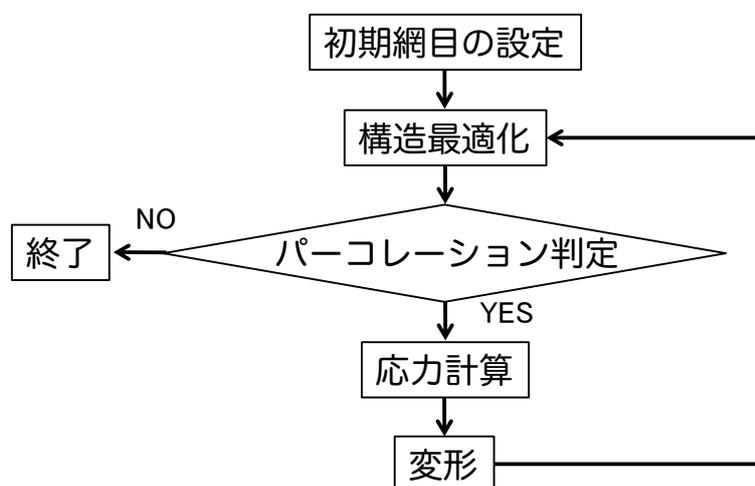


図 13 試験方法

3.1 三角格子高分子網目モデル

本論文では、二次元ゲル網目モデルの代表として三角格子を取り扱う。その概要を図 14 に示す。まず、 l_0 の間隔で格子点を三角格子状に並べる。このとき、 x 、 y 方向の列数は等しいものにする。図 14 は x 方向、 y 方向にそれぞれ格子点を 10 列ずつ並べた例である。次に、各々の格子点と、その位置から距離 l_0 内に存在する最近接の格子点との間に f_{WLC} の力が働くとする。これで、ゲルの架橋点に見立てた格子点間を高分子鎖に見立てたボンドで結んだ二次元ゲル網目モデルができる。このままでは、それぞれの WLC が縮もうとする力により、この網目は大きさ 0 に縮む。また、表面の取り扱いも問題となるであろう。しかしここでは、溶媒によって膨潤した十分に大きな高分子ゲルの内部に存在する高分子網目の示す弾性について議論したい。この問題は、網目の外側に位置する格子点を、それとは反対の外側に位置する格子点とも結ぶことで解決される。外側に位置する各々の格子点を x 方向だけ、 y 方向だけ、あるいは両方向に対して $\pm l_0 \times 10$ (列の数) だけ移動した位置における最近接の格子点とも結ぶ。これを周期境界条件と呼ぶ。図中の薄い青色で示すボンドが周期境界をまたいで格子点を結ぶボンドである。周期境界条件の導入により、網目は無限大の体積を保ち、弾性体としての振る舞いを見せるようになる。図 14 の場合では、一周期内に含まれる格子点の総数は $N_{node} = 100$ 、ボンドの総数は $N_{bond} = 300$ である。

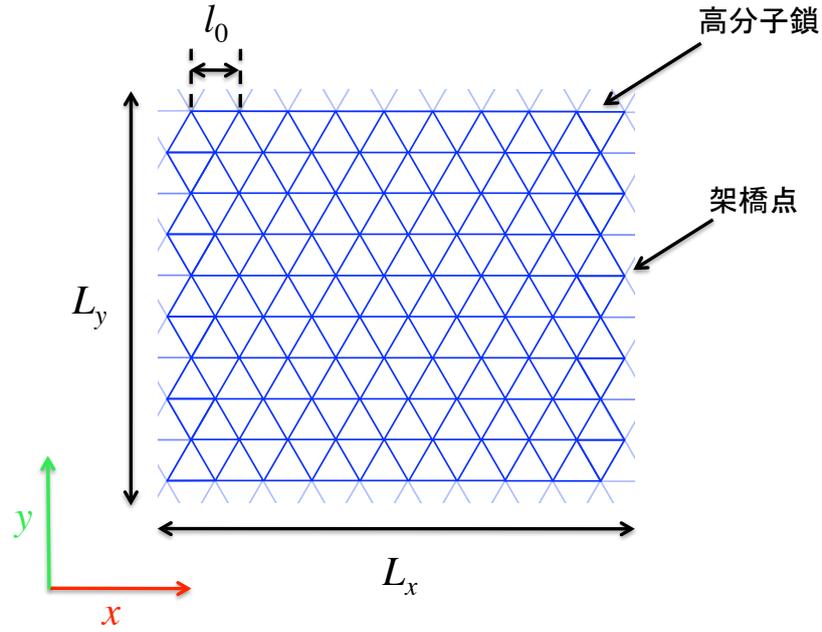


図 14 三角格子網目モデル

本研究では高分子ゲルの不均一性が力学特性に与える影響に着目する。そこで、格子点間をボンドで結ぶ際に、結ぶ確率を p と決める。この確率は網目全体に含まれる結合欠陥の割合となる。各々を結ぶ確率は周囲の環境によらないので、結合欠陥は網目中にランダムに存在する。このモデルにおいて高分子鎖は絡み合いを無視したファントム鎖を仮定している [29]。

3.2 アルゴリズム

ポテンシャル中の粒子の運動はランジュバン方程式 (32) に従う。

$$m \frac{dv_i}{dt} = f - \eta v_i + g(t) \quad (32)$$

これを变形すると、

$$m \frac{v_{i+1} - v_i}{t} = f + g(t) - \eta \frac{v_{i+1} + v_i}{2} \quad (33)$$

$$v_{i+1} = \frac{2m - \eta}{2m + \eta} \frac{t}{t} v_i + \frac{2}{2m + \eta} \frac{t}{t} (f + g(t)) \quad (34)$$

となる。本論文を通して $m = 1$ 、 $\eta = 1$ とした。コンピュータシミュレーションにおいてブラウン運動する粒子や熱運動する粒子を記述するには微小時間 t を 1 ステップとして粒子の位置、格子点に働く力、速度の順で計算する必要がある。

本研究で扱うモデルの架橋点も基本的にはこのランジュバン方程式に従う。6章6節では熱揺らぎを導入するため(34)を用いた。しかし6章5節までは熱揺らぎを無視することとするので安定状態がただ一つに決まる。そのため、上記のような長い計算時間を要するステップを踏む必要は無い。速度は初速度 v_0 から

$$v = v_0 \exp(-\eta t/m) \quad (35)$$

に従って緩和するが、緩和時間 t が非常に大きい場合 ($t \gg m/\eta$)、慣性力を無視することができる。(32)左辺を無視し、

$$\eta \frac{dr_i}{dt} = f \quad (36)$$

$$r_{i+1} = r_i + \frac{f}{\eta} t \quad (37)$$

として架橋点の位置計算に用いた。この行程により、網目は最初に与える結合欠陥の位置と歪みで決まる安定状態に近づく。これを構造最適化とよぶ。構造最適化について次節で詳しく説明する。

3.3 構造最適化

本研究の網目モデルは、 $p = 1$ の網目においては初期網目の状態で最もエネルギー的に安定であるが、 $p < 1.0$ の網目ではランダムに含まれる欠陥のために初期網目全体の力の分布が偏っている。そのため、系全体のエネルギーが小さくなる方向へ格子点を動かす必要がある。これが前節で示した構造最適化である。格子点が(37)に従って動く様子についてボンド占有率が0.9と0.45の網目を例に詳しく説明する。まず、ボンド占有率 p が0.9の場合について初期網目が構造最適化によって安定状態に落ち着くまでのスクリーンショットを図15に示す。ボンド占有率0.9の場合は、欠陥の周りのボンドが伸びて隣り合うボンドの力が釣り合うのと引き換えに網目の形が構造最適化前に比べ不均一になる様子がわかる。次に、ボンド占有率 p が0.45の場合について説明する。図16に示すのは $p = 0.45$ の初期網目の構造最適化の様子である。それぞれの図中の赤色の矢印で示した部分は孤立クラスター、緑色の矢印で示す部分はダングリグ鎖である。ダングリグ鎖とは、ある格子点から結合したボンドをたどった際に、同じ経路を通らずに周期をまたいだ元の格子点に帰ってくる事が出来ない部分を指す。孤立クラスターは周囲からの束縛が全くないので構造最適化によって大きさが0に縮み、力学特性に寄与しない無効なボンドとなる。ダングリグ鎖もまた、パーコレートするクラスターに結合されている格子点が一点のみなので、その格子点を中心に大きさが0に縮む。三角格子のパーコレーション閾値である0.35以上で p_0 を変化させた初期網目の構造最適化の様子を図17と図18に示す。ボンド占有率の大きいものは構造最適化前の網目の状態をほとんど維持するが、ボンド占有率が小さくなるにつれて、網目サイズが大きくなり、それぞれのボンドの向きや長さは構造最適化前のものと異なる

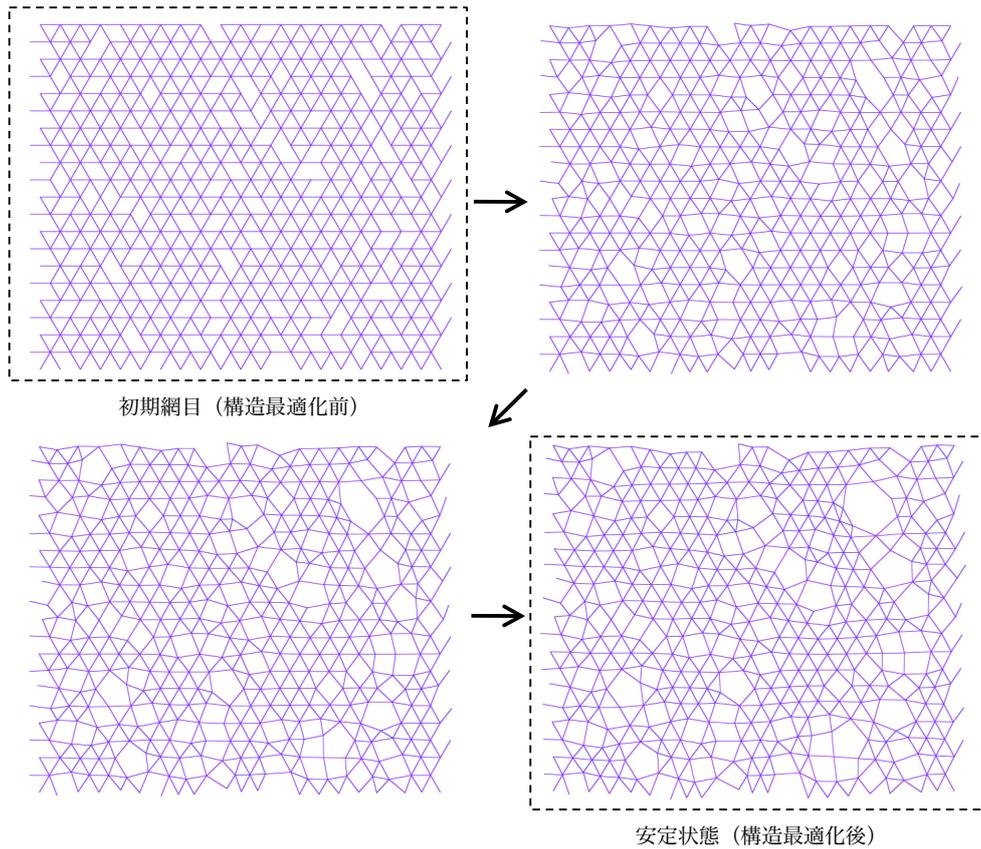


図 15 三角格子の初期網目の構造最適化 ($p = 0.9$)

る場合が多くなることがわかる。また、ボンド占有率がパーコレーション閾値に近い領域 ($p < 0.5$) では縦横に数通りの通り道しかなくなることがわかる。

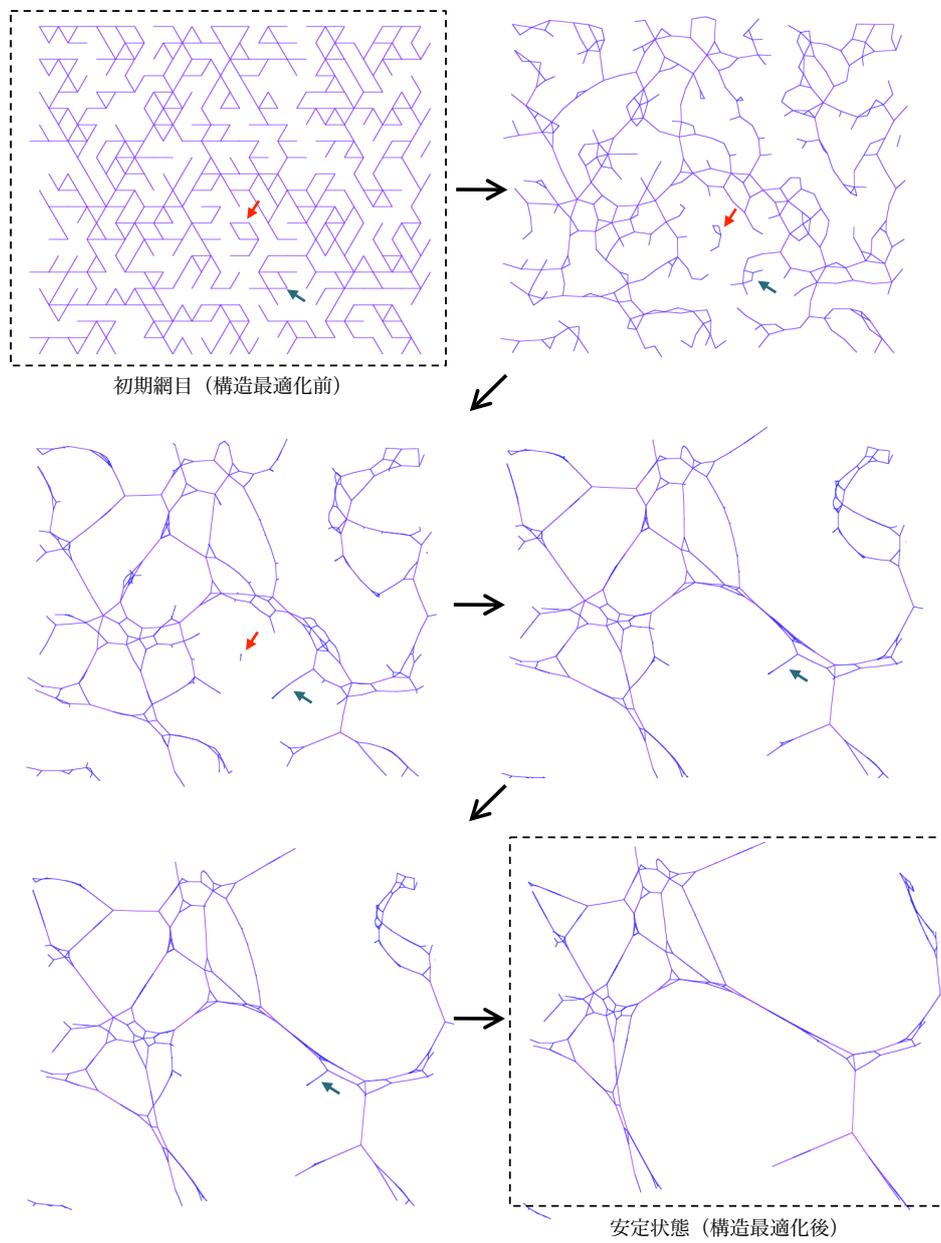


図 16 三角格子の初期網目の構造最適化 ($p = 0.45$)

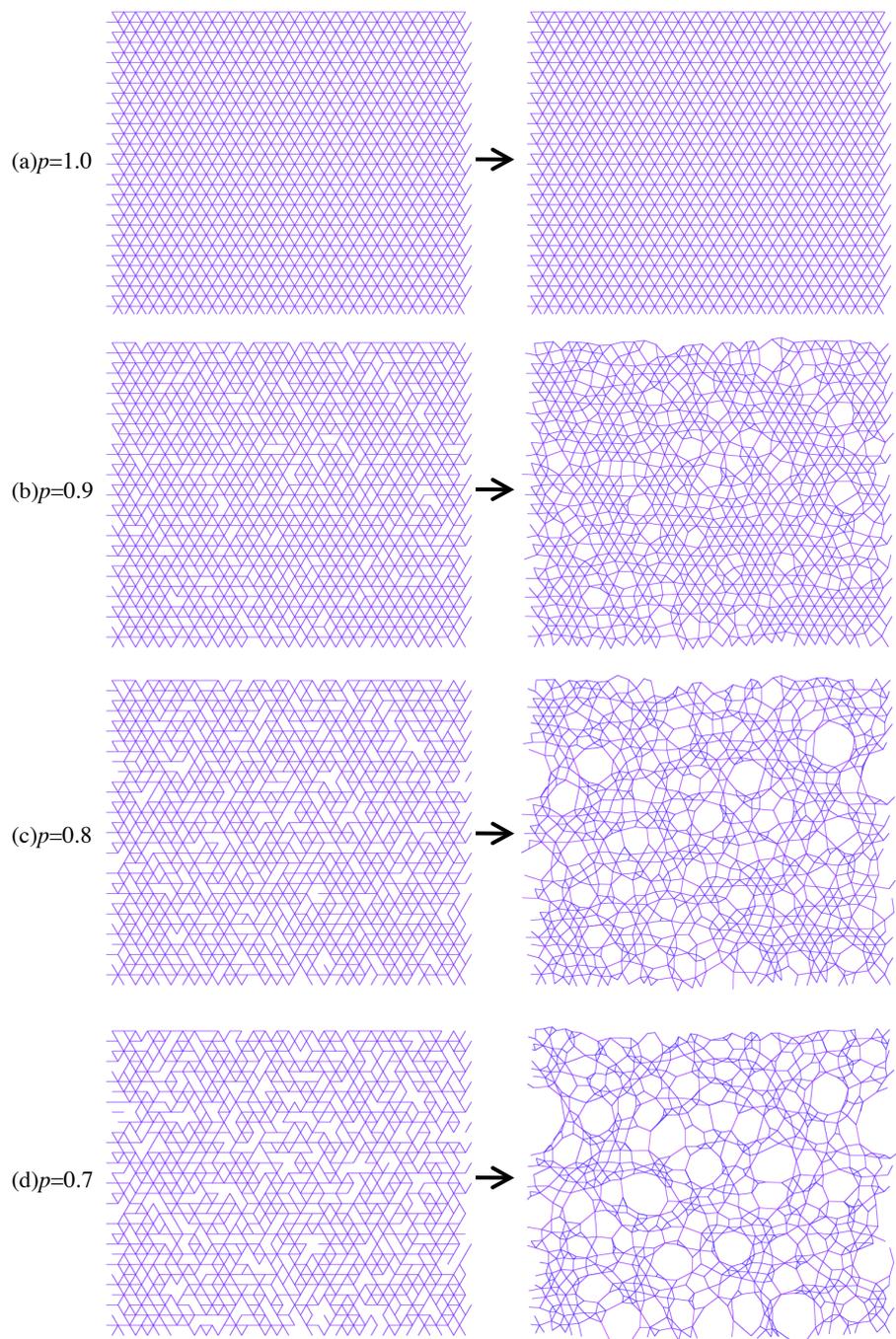


図 17 様々なボンド占有率の三角格子の初期網目構造最適化 ($0.7 < p < 1.0$)

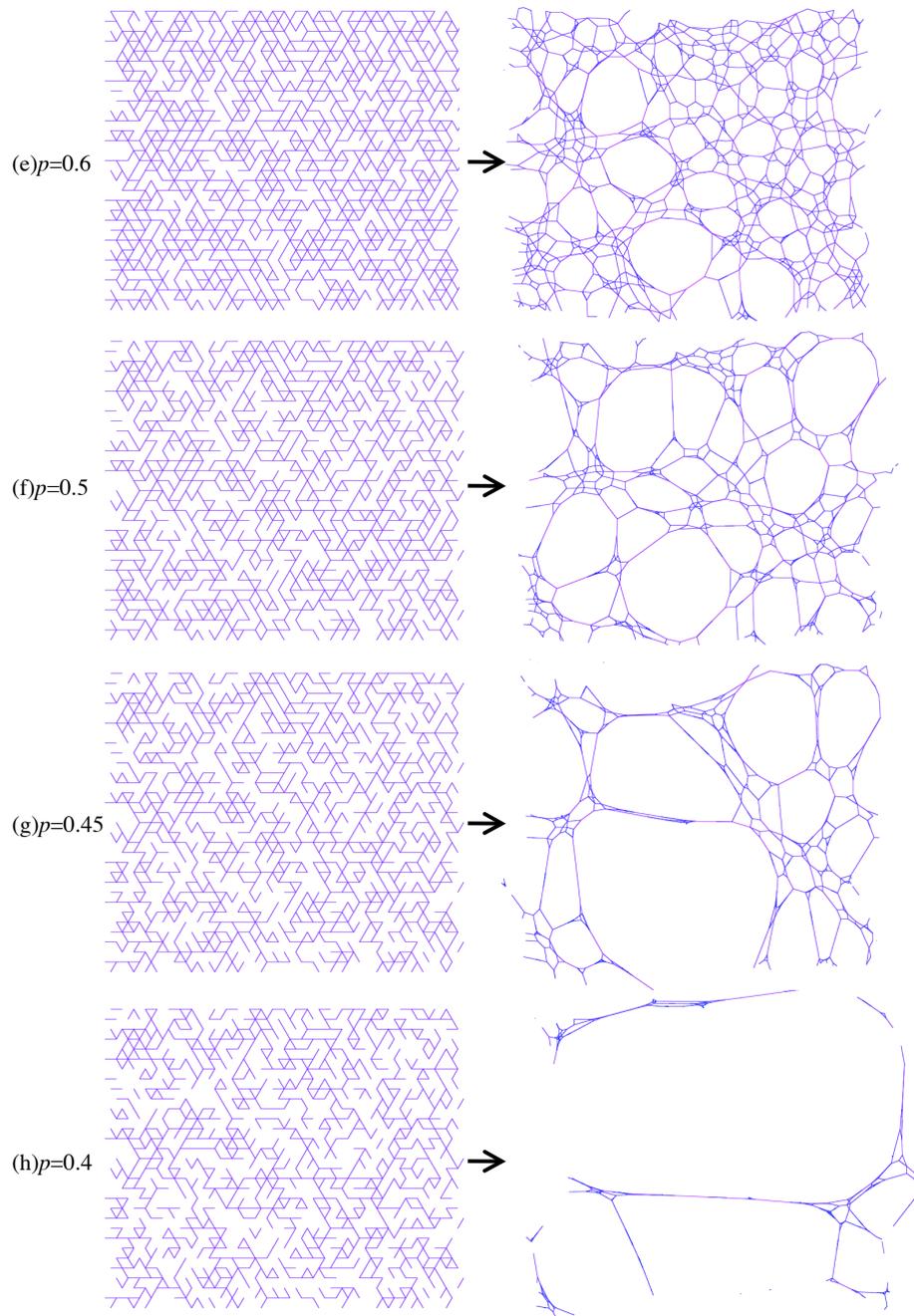


図 18 様々なボンド占有率の三角格子の初期網目構造最適化 ($0.35 < p < 0.7$)

3.4 変形

いずれの変形においても体積が一定であると仮定する。ここでは延伸変形と圧縮変形について説明する。変形前の一周期の x 方向、 y 方向の長さをそれぞれ L_{x0} 、 L_{y0} 、変形後の一周期の x 方向、 y 方向の長さをそれぞれ L_x 、 L_y とする。図 19(a) あるいは図 20(a) のよ

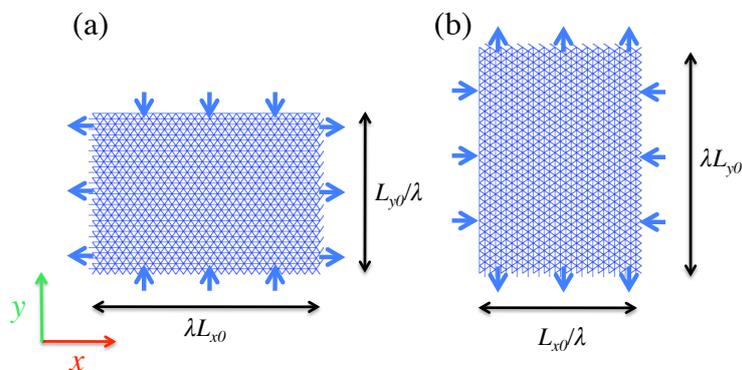


図 19 三角格子の延伸変形 (a)x 方向 (b)y 方向

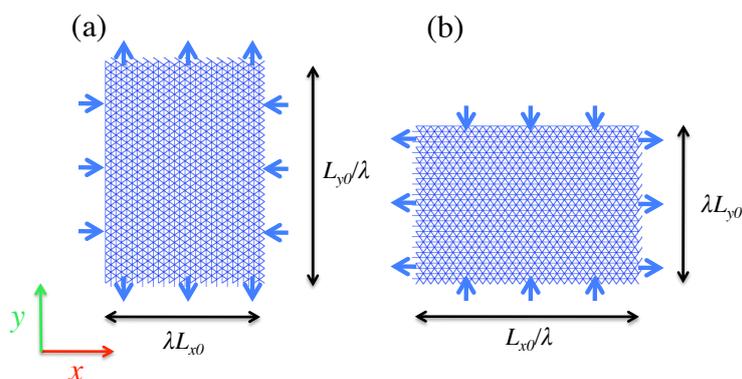


図 20 三角格子の圧縮変形 (a)x 方向 (b)y 方向

うな x 方向への変形で x 方向の長さが λ 倍になったとすると、体積が一定という条件から

$$L_x = \lambda L_{x0} \quad (38)$$

$$L_y = \frac{1}{\lambda} L_{y0} \quad (39)$$

となる。同様に y 方向への変形の場合は

$$L_x = \frac{1}{\lambda} L_{x0} \quad (40)$$

$$L_y = \lambda L_{y0} \quad (41)$$

となる。延伸変形の場合は延伸倍率 を歪みとする。圧縮変形の場合は $(1 -) \times 100[\%]$ を歪みとする。

3.5 応力の計算

二次元の場合、 x 方向、 y 方向の垂直応力は以下のように定義される。

σ_{xx} : x 軸に垂直な方向の単位長さあたりに働く x 方向の力

σ_{yy} : y 軸に垂直な方向の単位長さあたりに働く y 方向の力

網目モデルは様々な長さや方向のボンドを含んでおり、力が均一に分布していない。

$f_x(x')$ $x = x'$ の切り口 (切り口長さ L_y) に働く力の x 成分

f_{ix} i 番目のバネの張力の x 成分

l_{ix} i 番目のバネの x 方向の長さ

とすると、 x 方向に働く力 F_x は

$$F_x = \frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} dx f_x(x) \quad (42)$$

と表される。 i 番目のバネの $f_x(x)$ への寄与は次の式で表される。

$$w(x, s_{ix}, e_{ix}) f_{ix} \quad (43)$$

ただし、

$$w(x, s, e) = \begin{cases} 1 & (s \leq x < e) \\ 0 & (\text{otherwise}) \end{cases} \quad (44)$$

s_{ix} は i 番目のバネの始点の x 座標、 e_{ix} は i 番目のバネの終点の x 座標。よって $f_x(x)$ は次のように表される。

$$f_x(x) = \sum_{i=1}^{N_{\text{bond}}} w(x, s_{i,x}, e_{i,x}) f_{i,x} \quad (45)$$

これを (42) に代入し

$$F_x = \frac{1}{L_x} \int_0^{L_x} dx \sum_{i=1}^{N_{\text{bond}}} w(x, s_{i,x}, e_{i,x}) f_{i,x} \quad (46)$$

$$= \frac{1}{L_x} \sum_{i=1}^{N_{\text{bond}}} f_{i,x} \int_0^{L_x} dx w(x, s_{i,x}, e_{i,x}) \quad (47)$$

$$= \frac{1}{L_x} \sum_{i=1}^{N_{\text{bond}}} f_{i,x} (e_{i,x} - s_{i,x}) \quad (48)$$

$$= \frac{1}{L_x} \sum_{i=1}^{N_{\text{bond}}} f_{i,x} l_{i,x} \quad (49)$$

となる。ただし、

$$\int dx w(x, a, b) = b - a$$

$$l_{ix} = e_{ix} - s_{ix}$$

を用いた。 y 方向についても同様の議論が成り立ち、

$$F_x = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,x} l_{i,x}}{L_x} \quad (50)$$

$$F_y = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,y} l_{i,y}}{L_y} \quad (51)$$

となる。力を断面 (切り口の長さ) で割ると垂直応力が以下のように求められる。

$$\sigma_{xx} = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,x} l_{i,x}}{L_x L_y} \quad (52)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,y} l_{i,y}}{L_x L_y} \quad (53)$$

$$(54)$$

これを真応力と呼ぶ。垂直応力を求める際は変形とともに時々刻々と変化する断面積を正確に測る必要がある。実験的に応力を求める場合にはこれが困難であるので力を変形前の断面積で割るのが一般的である。これを公称応力と呼ぶ。公称応力は以下のように表される。

$$\sigma_{xx0} = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,x} l_{i,x}}{L_x L_{y0}} \quad (55)$$

$$\sigma_{yy0} = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,y} l_{i,y}}{L_{x0} L_y} \quad (56)$$

$$(57)$$

本論文において、これより以降で用いる応力という言葉は公称応力を意味することとする。

圧力下で体積を保った網目を変形させるときに必要な力は (51) に圧力補正を加えた物である。変形に必要な応力は、上式で求めた変形方向に対する応力 (内圧) と外圧の差である。外圧は変形方向以外の方向の応力 (内圧) と釣り合っている。よって、 x 方向延伸変形の場合、(変形に必要な応力)=(変形に要する力) ÷ (断面積) としての応力 σ は

$$\sigma = \sigma_{xx0} - \sigma_{yy0} \quad (58)$$

と表される。 y 方向に関しても同様に、

$$\sigma = \sigma_{yy0} - \sigma_{xx0} \quad (59)$$

である。圧縮に関しては、 x 方向への変形の場合

$$\sigma = -(\sigma_{xx0} - \sigma_{yy0}) \quad (60)$$

同様に y 方向への変形の場合

$$\sigma = -(\sigma_{yy0} - \sigma_{xx0}) \quad (61)$$

と表す。

3.6 試験方法

以上で述べてきた内容を元に、シミュレーションの方法について説明する。まずは格子状にボンドが並んだ初期網目を与える。その際、ボンドには割合 p_0 で欠陥が含まれている。その初期網目の構造を最適化して最も安定な状態の網目に形を変化させ、応力を計算する。次に、この網目を微小変形させる。この微小変形ではマクロな変形に比例して格子点も動くので、再びエネルギー的に最も安定な状態から外れることになる。そこで再び構造最適化を行う。これらの手順を繰り返し変形を進めて行く。変形がある程度大きくなると伸びきり鎖長に近づくボンドが現れる。それが微小変形の直後であっても、あるいは構造最適化の途中であっても、それらが伸びきり鎖長の 95% の長さ到達したところでボンドを切る。切れたボンドの両端の格子は互いに対して影響を与えないものになる。この作業を続けると、有効なボンドの割合 p が減少し、ついには網目がパーコレートしなくなる。パーコレートしなくなることは現実のゲルにおける破断に相当する。

次の章で変形前から破断が起こるまでの間、変形率と応力の関係を調べた結果について議論する。

4 二次元モデルの力学特性

三角格子の異方性のために変形方向による違いが生じる。しかし、現実のゲルでは内部に結合欠陥が含まれていたり、格子状になっていたとしても多結晶のように様々な方向のものが混在している状態であるために変形方向依存性は現れない。ネットワークモデルを現実のゲルに近づけるためには、 x 方向、 y 方向だけでなくあらゆる方向に変形した結果を平均したものを求める必要がある。しかし、それぞれの差は小さいものと見なし、この章では x 方向、 y 方向についての結果のみで議論を進める。

また、初期ネットワークの構造は一回の試験ごとに変わるので有限な大きさの繰り返し構造を持つネットワークを用いているため試験ごとに結果が変わる。そこで、十分に試験を繰り返して平均の応力値を求めた。

4.1 持続長と伸びきり鎖長の応力-歪み曲線への影響

4.1.1 条件

$N_{node} = 10,000$ 、 $N_{bond} = 30,000$ 、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$ 、 $T = 300 \text{K}$ とした。持続長 $l_P[\text{nm}]$ と伸びきり鎖長 $l_{MAX}[\text{nm}]$ については以下の三つの組み合わせを用意した。また、一本鎖が WLC でなく (1) と同じ初期勾配 $\kappa[\text{pN/nm}]$ を持つ線形ばねの場合についても調べた。

- (1) $l_P = 1.0$ 、 $l_{MAX} = 5$ ($\kappa = 1.24$)
- (2) $l_P = 1.0$ 、 $l_{MAX} = 10$ ($\kappa = 0.62$)
- (3) $l_P = 2.0$ 、 $l_{MAX} = 5$ ($\kappa = 1.24$)
- (4) linear spring, $l_{MAX} = 5$ ($\kappa = 0.62$)

4.1.2 延伸試験

ボンド占有率 $p = 1.0$ の三角格子について (1) から (4) の条件で x 方向延伸試験を行った。まず、(1) と (4) の網目を比較する。どちらの網目も変形初期において同じように応力の立ち上がりを見せる。これは、圧縮される方向の応力による圧力補正のためである。

$= 1$ 付近より WLC の伸びきり効果による応力の大きな立ち上がりが現れ、WLC の網目と線形ばねの網目で応力-歪み曲線に差が出る。次に、(1)、(2)、(3) の網目を比較する。(2)、(3) はそれぞれ (1) の l_{MAX} を 2 倍、 l_p を 2 倍したものである。初期勾配は (21) で表されるので、どちらも (1) の $1/2$ 倍の大きさの初期勾配を持つ。 l_{MAX} は応力の立ち上がり位置も支配するため、(1) と (3) の応力が発散する位置は同じであるが、(2) はより延伸倍率の高い位置で応力を発散させた。

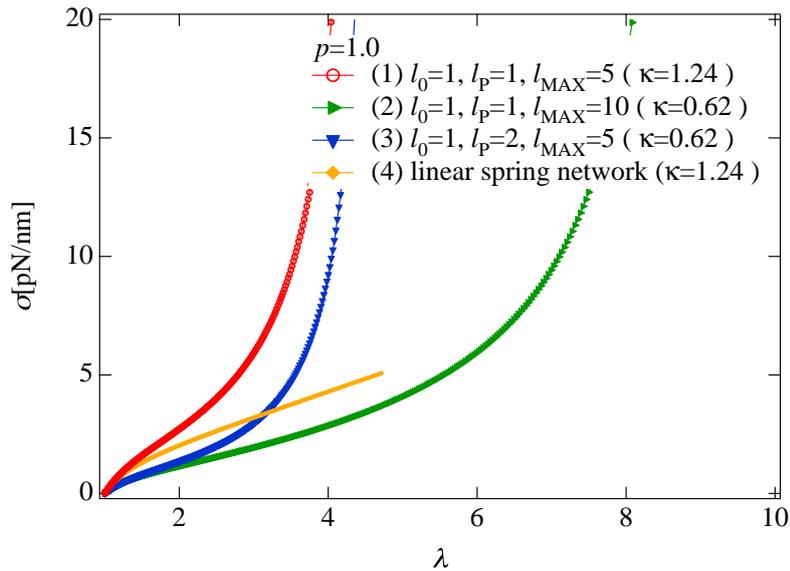


図 21 持続長と伸びきり鎖長の異なる三角格子の x 方向延伸試験

4.1.3 圧縮試験

次に、 x 方向圧縮試験を行った。圧縮試験の場合も、 l_{MAX} の大きな (2) の網目が歪みの大きな位置で応力を発散させた。(1) と (4) の網目を比較すると、圧縮試験においても WLC の伸びきり効果による差が見られ、WLC の網目のほうが歪みの小さい段階で応力を発散させた。

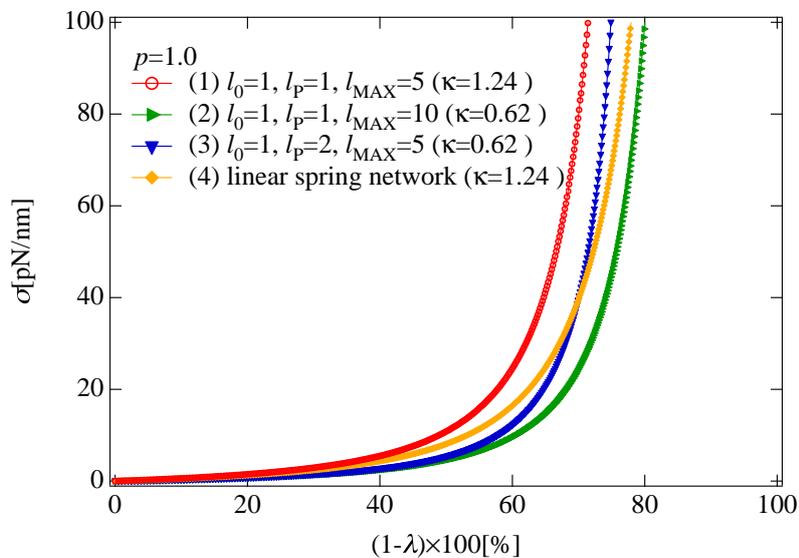


図 22 持続長と伸びきり鎖長の異なる三角格子の x 方向圧縮試験

4.2 三角格子不均一網目モデルの延伸試験

以下の条件で、ボンド占有率と変形方向を変えた結果について議論する。

$$N_{node} = 10,000$$

$$N_{bond} = 30,000$$

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$$

$$T = 300\text{K}$$

$$l_P = 1.0\text{nm}$$

$$l_{MAX} = 5\text{nm}$$

x 方向変形と y 方向変形に対する応力-歪み曲線を、それぞれ図 23、24 に示す (試験回数 15 回)。いずれの方向への変形に関してもボンド占有率 p が高くなるにつれて応力の立ち上がりが顕著になった。また、 p が小さくなるほど大きな変形に耐えることがわかった。

図 25 では、応力の最大値を破断応力として、二つの延伸方向に関して破断応力を比較した。ボンド占有率 p の高いほど、変形方向による違いが顕著となった。また、いずれの方向に関してもボンド占有率 p が増加するにつれて破断応力も増加する結果となった。特に、 p が大きな領域で破断応力の急激な増加が見られた。

次に、図 26 で歪みの最大値を破断歪みとして二つの延伸方向に関して破断歪みを比較した。いずれの変形方向に関しても、およそ $p = 0.37$ の網目の破断歪みを極大値として、 $0.37 < p < 0.5$ の領域では p の低下に伴ってボンド破断歪みが大きくなり、さらに欠陥が増えた $p < 0.37$ の領域になると、ボンド占有率が低くなるにつれて破断歪みも 0 に向かって小さくなることがわかった。

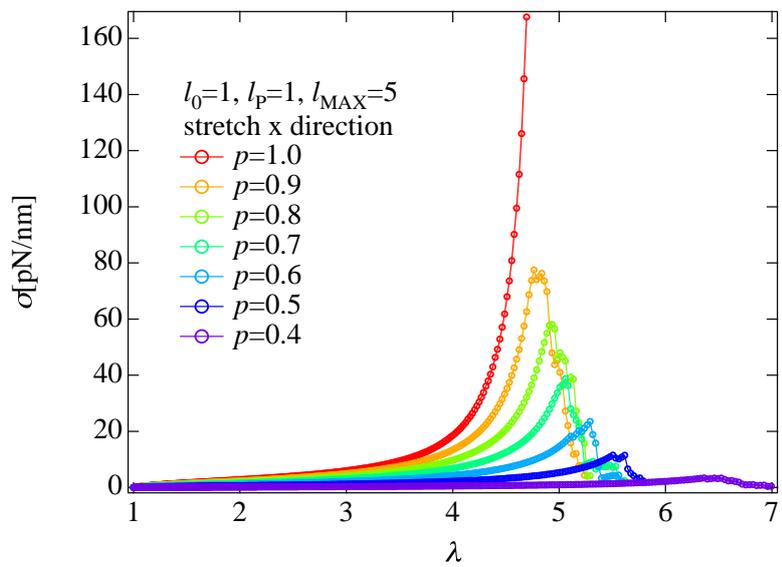


図 23 三角格子の延伸試験 (x 方向)

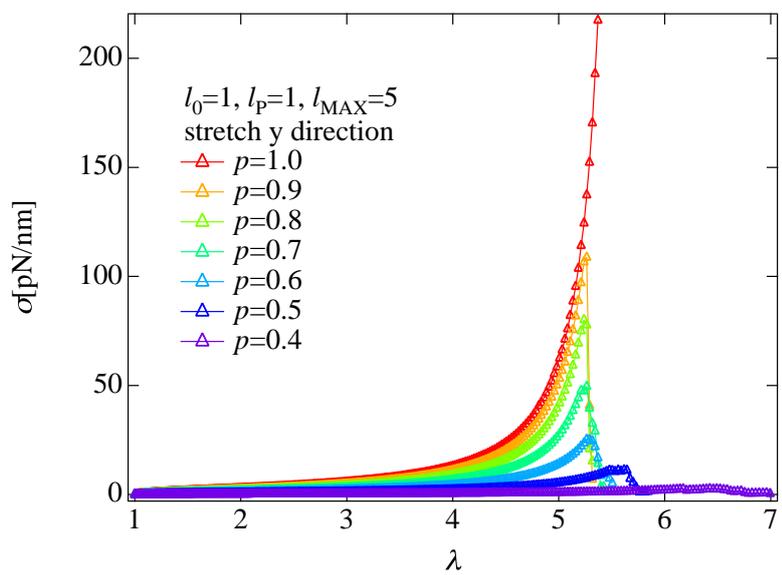


図 24 三角格子の延伸試験 (y 方向)

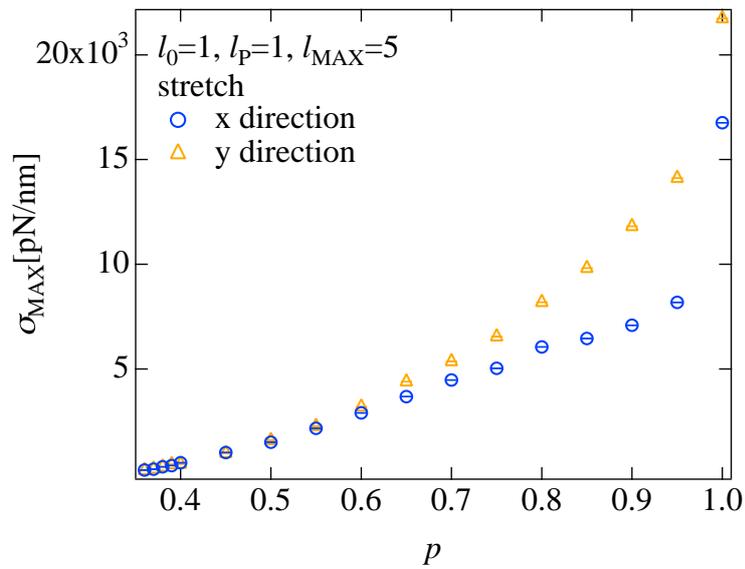


図 25 三角格子の延伸変形における破断応力のボンド占有率依存と変形方向依存

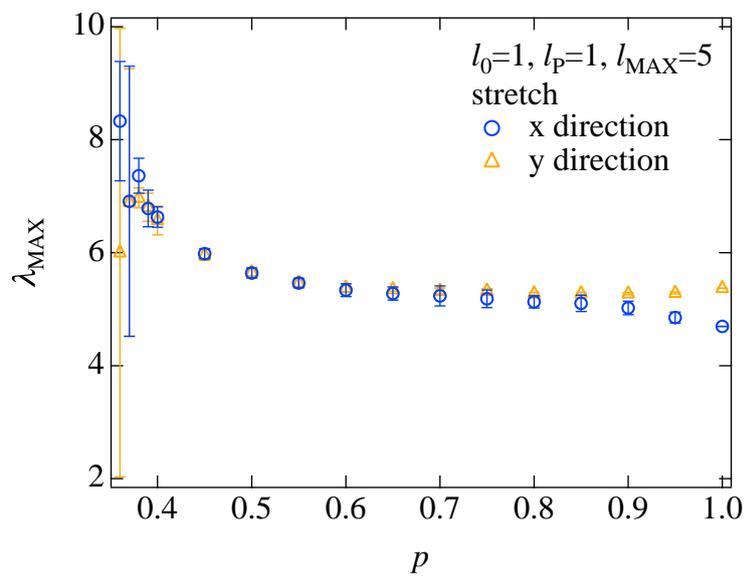


図 26 三角格子の延伸変形における破断歪みのボンド占有率依存と変形方向依存

より詳しく調べるため、異なるボンド占有率で歪みに応じて変化する鎖長分布を調べた。その結果が図 27 である。

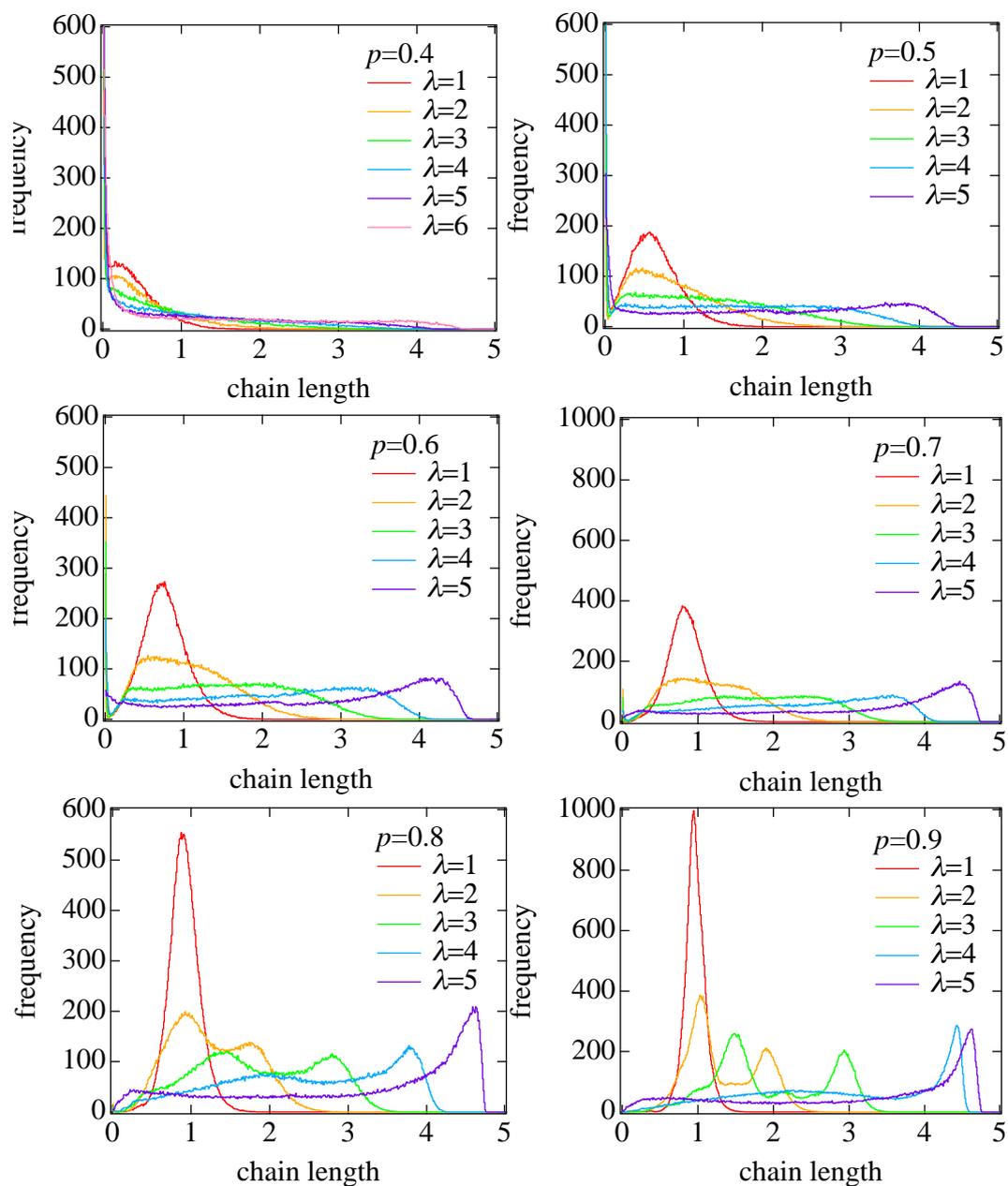


図 27 三角格子の延伸変形 (x 方向) に伴う鎖長分布の変化

まず、ボンド占有率 p の高いものに注目する。 p が高くなるほど鎖長分布のピーク幅が狭く、網目内で力が全体に均一に拡散されてボンドが協同的に伸びることがわかる。 p が高くなるほど破断応力が大きくなった理由として、単純にボンドの数が多いことが理由として挙げられるが、特にボンド占有率の高い領域で破断応力が急激に大きくなるのはこの協同性のためであると考えられる。これは結合欠陥が少ないために網目が初期網目の構造からほとんど変化していないためである。 p の高いものを変形すると、ピーク幅が一旦広がり、破断に近づくと再び鋭くなることがわかる。ピーク幅が広がるのは、変形によって網目の不均一性が助長されるためであると考えられる。破断点付近で再びピークが鋭くなるのは、WLC の伸びきり効果によるものである。伸びきり鎖長に近づいたボンドが伸びるとエネルギーが劇的に上昇するため、比較的短いボンドが優先的に伸び、破断点近くでは鎖長分布が狭くなるものと考えられる。

次に p が低いものに注目する。 p が低いとピークが滑らかで網目が不均一になっていることがわかる。また、特に $p < 0.5$ の領域では変形前に初期長より縮んだボンドが多く存在しており、そのピークが変形に伴って滑らかになっていく様子が見られる。その際、 p の高い網目のようにピークが変形に伴って長い鎖長領域に移動するということがなく、変形前の状態時に縮んで存在していたボンドが伸びてピークが消失する結果となった。この点について視覚的に理解するため図 28 を用いて説明する。

図 28(a)、(b) はそれぞれ欠陥のない完全な格子と欠陥の多い格子である。これらを構造

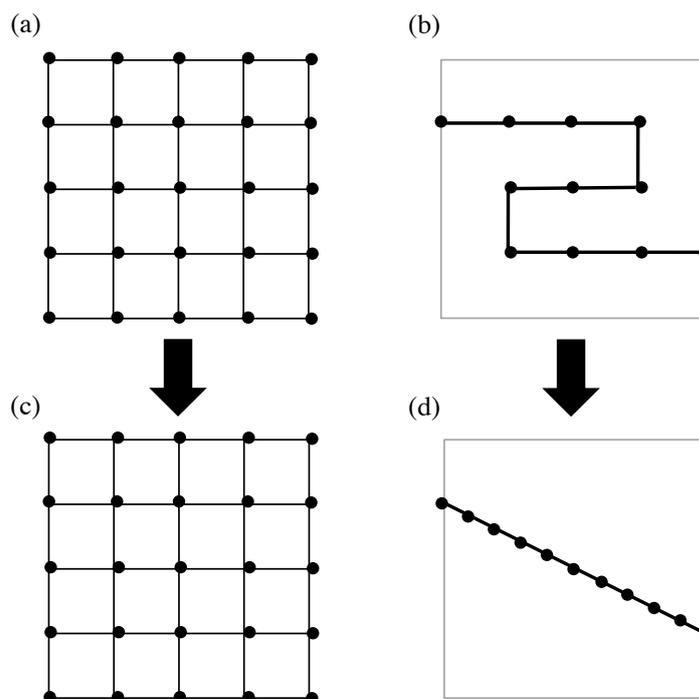


図 28 p の大小に依存する網目の形状変化

最適化すると、それぞれ (c)、(d) となる。完全なネットワークでは構造最適化をしても個々のボンドは初期状態から変化しないが、欠陥の多いネットワークでは周囲のボンドによる束縛の少ないボンドが縮んで (d) のように一本の経路に数多く並んだ状態が出来る。図 28 よりボンド占有率の低いネットワークでは部分的に (d) のような経路が出来ており、その部分が優先的に変形すると考えられる。このため、 $0.37 < p < 0.5$ の領域で破断歪みが大きくなったものと考えられる。

図 26 によれば、さらに欠陥が増えた $p < 0.37$ の領域になると、ボンド占有率が低くなるにつれて破断歪みも 0 に近づくように小さくなることがわかる。これは、 $p < 0.37$ の網目でも見かけは $0.37 < p < 0.5$ の場合と同じように一本だけの経路が出来るが、その中に含まれるボンドの数が少なくなるためであると考えられる。

今回用いた系では N_{bond} が小さいために、パーコレーション閾値付近での挙動にばらつきが出たが、 N_{bond} を非常に大きくすることにより、破断歪みが極大値をとる正確なボンド占有率など閾値付近の挙動について、より詳しく調べることが可能であると予想される。

4.3 三角格子不均一網目モデルの圧縮試験

次に、延伸変形と同様の条件で圧縮試験を行った。 x 方向変形と y 方向変形に対する応力-歪み曲線は、それぞれ図 29、30 のようになる (試験回数 10 回)。

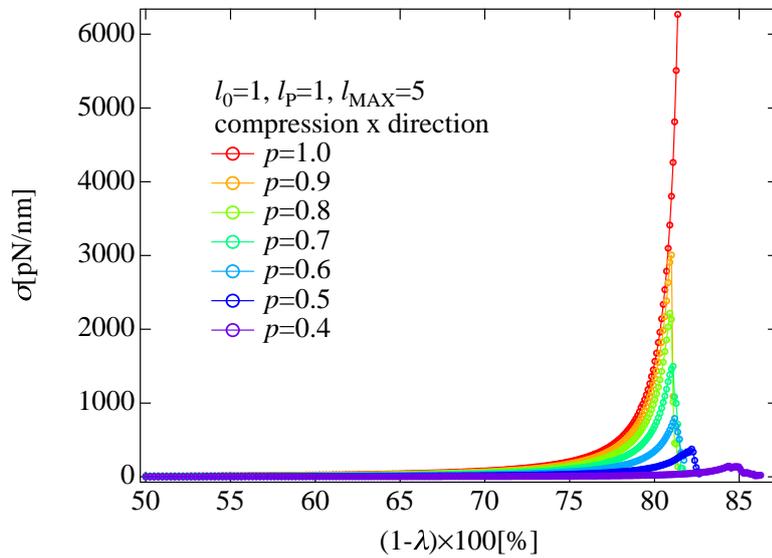


図 29 三角格子の圧縮試験 (x 方向)

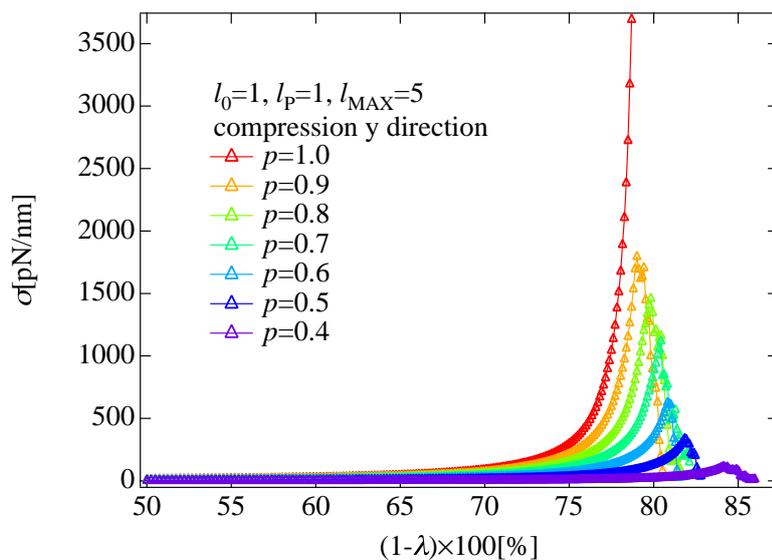


図 30 三角格子の圧縮試験 (y 方向)

図 31 では、二つの変形方向に関して破断応力を比較した。延伸変形との場合と同様にボンド占有率が $p = 1.0$ に近づくとき破断応力が急激に増加することが分かった。次に、図 32 で歪みの最大値を破断歪みとして二つの延伸方向に関して破断歪みを比較した。

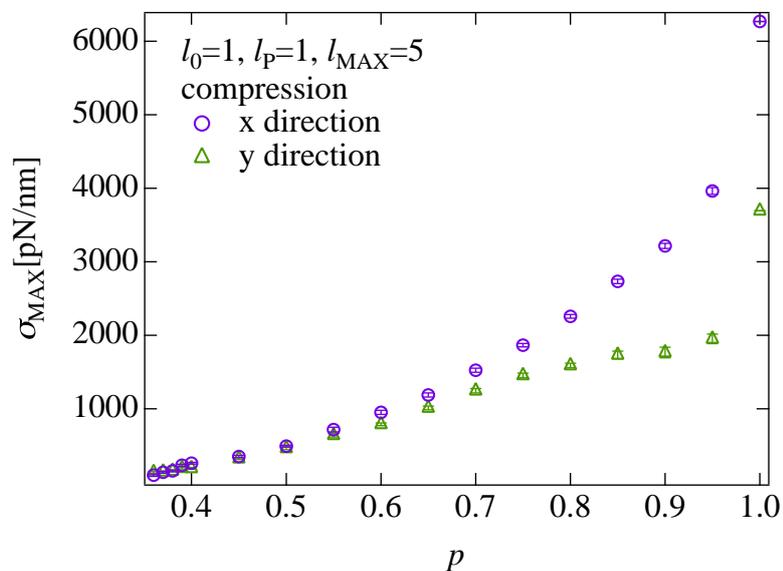


図 31 三角格子の圧縮変形における破断応力のボンド占有率依存と変形方向依存

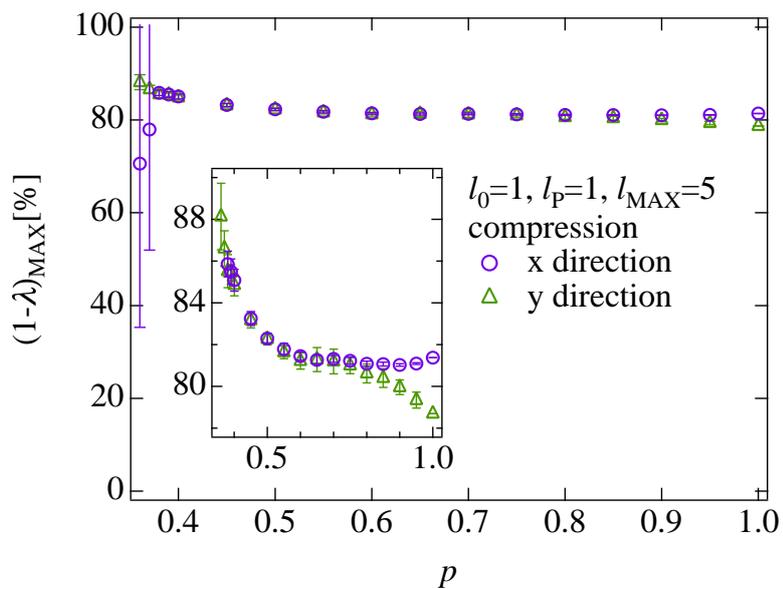


図 32 三角格子の圧縮変形における破断歪みのボンド占有率依存と変形方向依存

延伸変形の場合と同様に、破断歪みがボンド占有率 $p = 0.37$ 付近に極大値を持った。 $0.37 < p < 0.5$ の領域ではボンド占有率が下がるにつれて破断歪みが大きくなり、 $p < 0.37$ では破断歪みが 0 に向かって小さくなった。二次元格子の x 方向への延伸変形と y 方向への圧縮変形、 y 方向への延伸変形と x 方向への圧縮変形は、歪みと応力の表記こそ異なるものの、体積一定条件の下では同じ意味をもつ。

4.4 三角格子不均一網目モデルの弾性率

延伸試験の応力-歪み曲線より、初期弾性率を求めたのが図 33 である。初期弾性率は延伸方

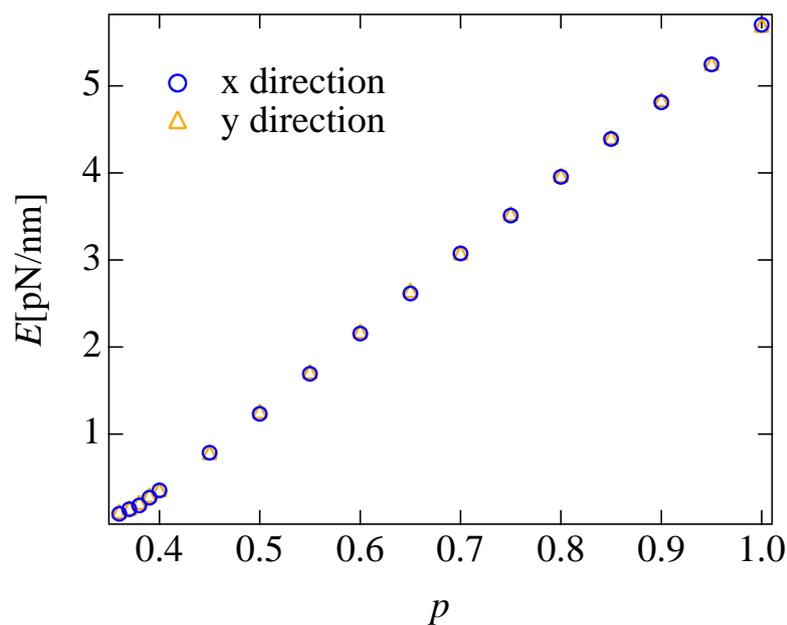


図 33 三角格子の初期弾性率

向に依存しなかった。ボンド占有率 p が増加するにつれて弾性率も線形的に増加する結果となった。

5 三次元ネットワークへの拡張

この章ではモデル格子を三次元のダイヤモンド格子に拡張する。二次元から三次元が変わったことによる、変形方法や応力の計算方法の違いについて説明する。

5.1 ダイヤモンド格子高分子網目モデル

ダイヤモンド格子を図 34 に示す。ここで、 p 、 l_0 の定義やボンドの結び方など基本的な概要は三角格子の場合と同様である。

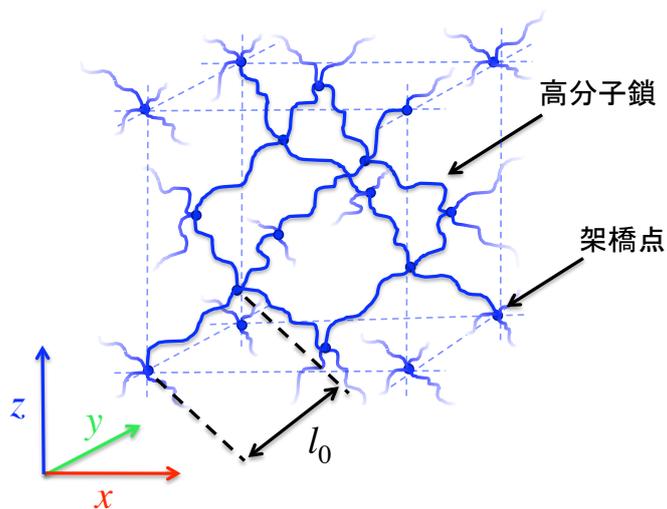


図 34 ダイヤモンド格子網目モデル

5.2 構造最適化

構造最適化の方法は三角格子と同様である。例として、ボンド占有率 $p = 0.5$ と $p = 0.7$ のダイヤモンド格子の初期網目の構造最適化のスクリーンショットをそれぞれ図 35 と図 36 に示す。

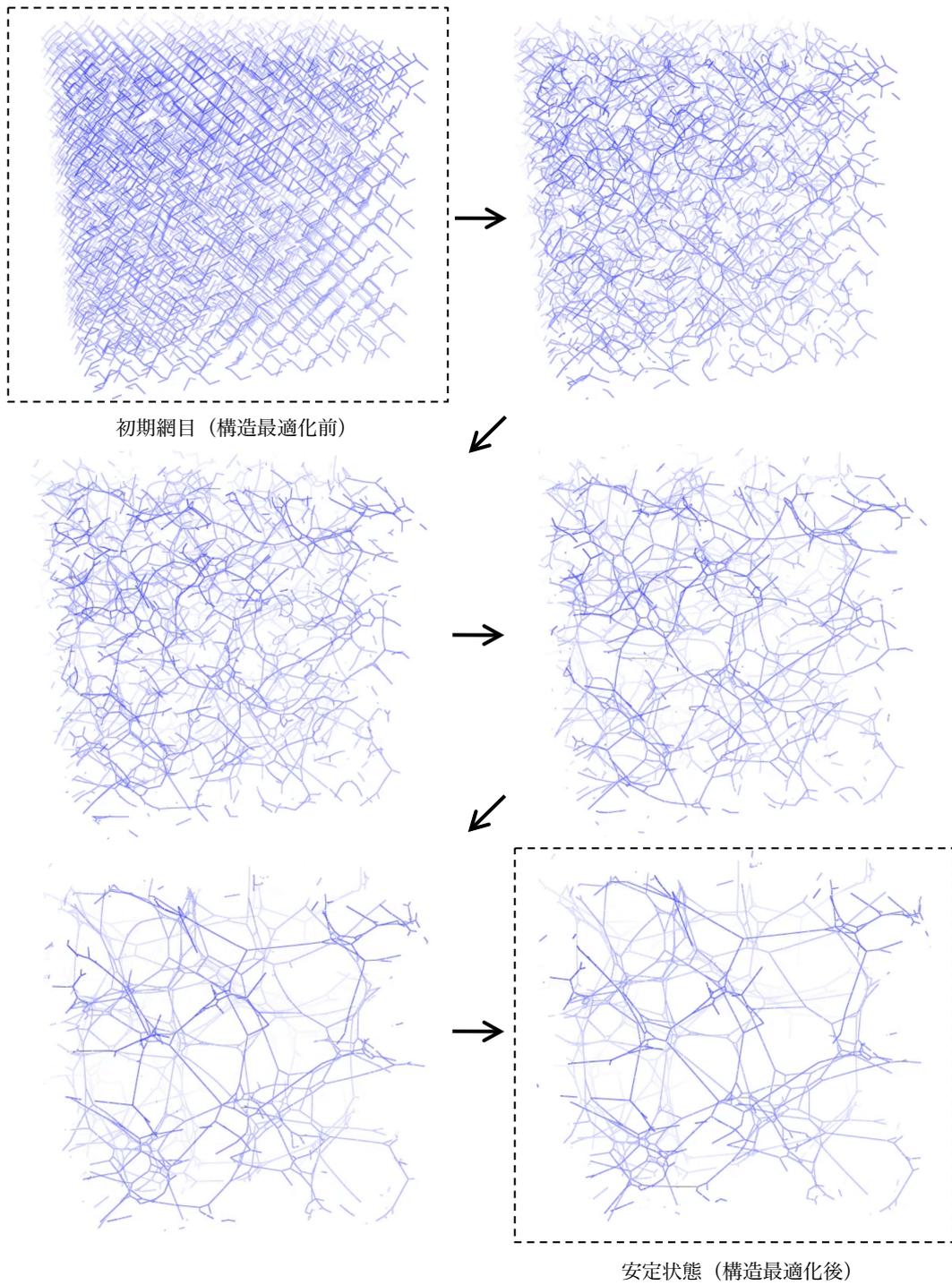


図 35 ダイヤモンド格子の初期網目の構造最適化 ($p = 0.5$)

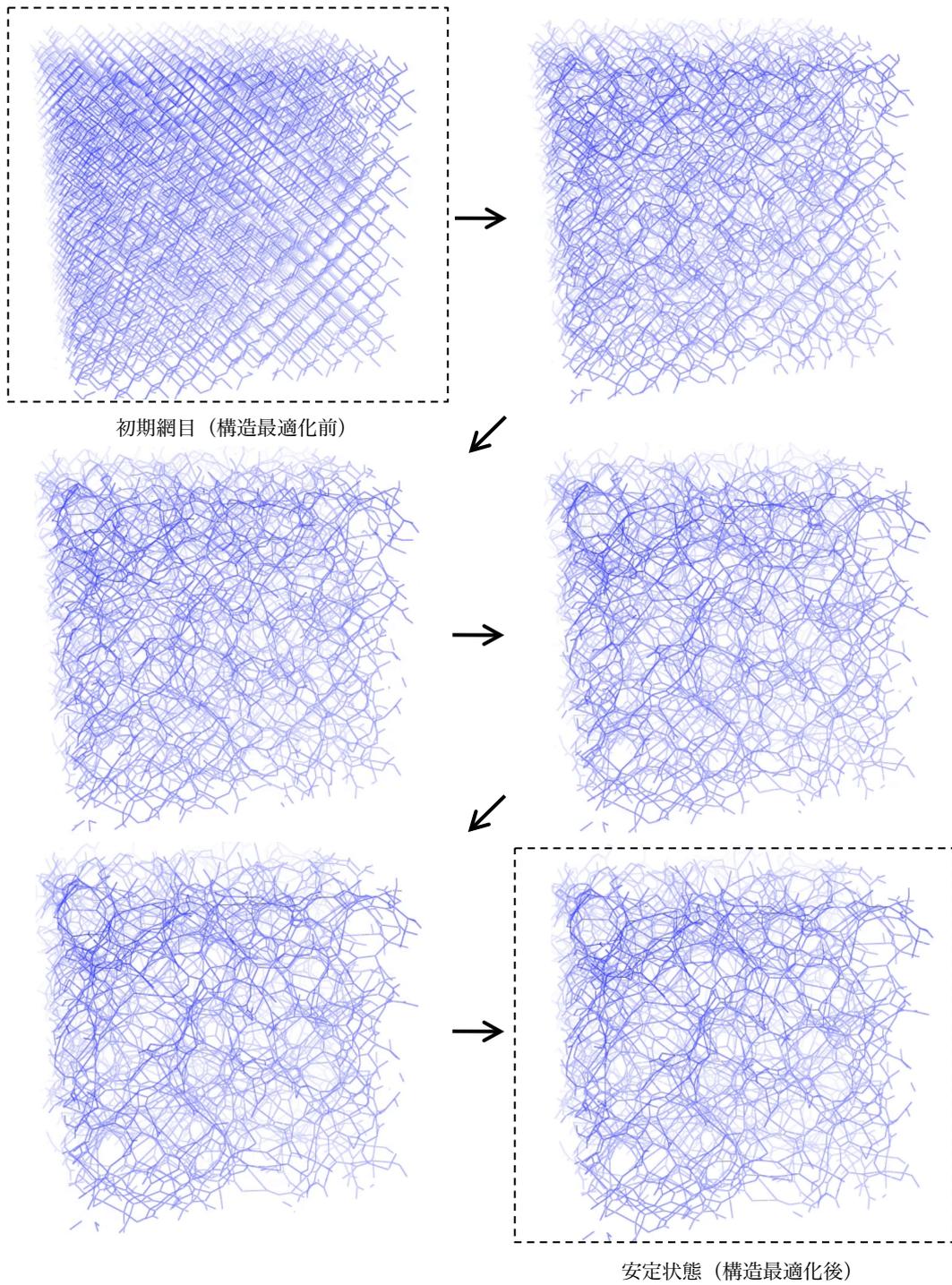


図 36 ダイヤモンド格子の初期網目の構造最適化 ($p = 0.7$)

5.3 変形

ダイヤモンド格子の場合も、あらゆる変形で体積が一定に保たれると仮定する。変形前の一周期の x 方向、 y 方向、 z 方向の長さをそれぞれ L_{x0} 、 L_{y0} 、 L_{z0} とする。また、変形後の一周期の x 方向、 y 方向、 z 方向の長さをそれぞれ L_x 、 L_y 、 L_z とする。まず、延伸変形について考える。変形方向の長さが変形前に比べて 倍になったとする。

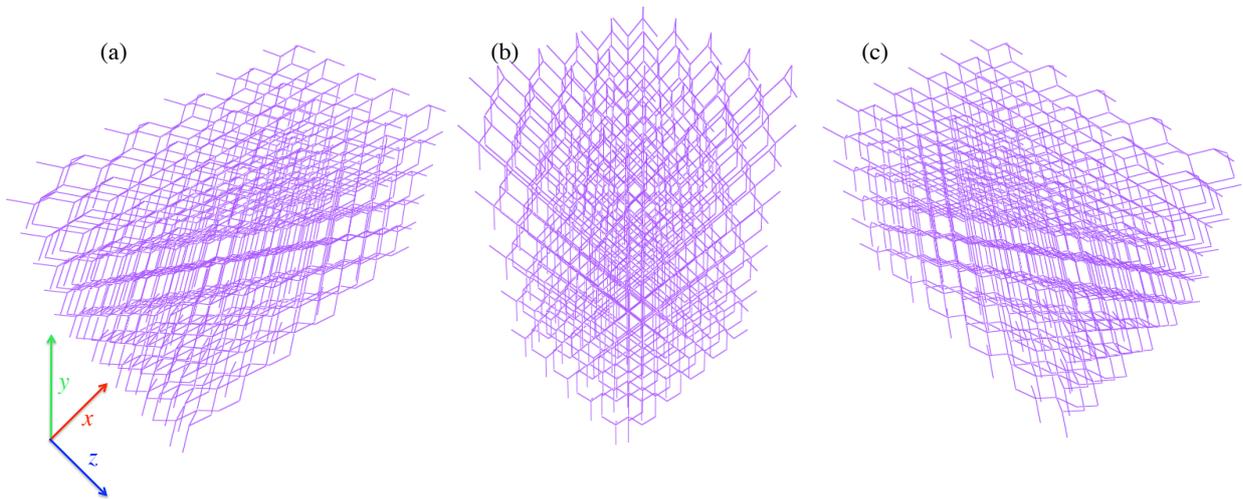


図 37 ダイヤモンド格子の延伸変形 (a)x 方向 (b)y 方向 (c)z 方向

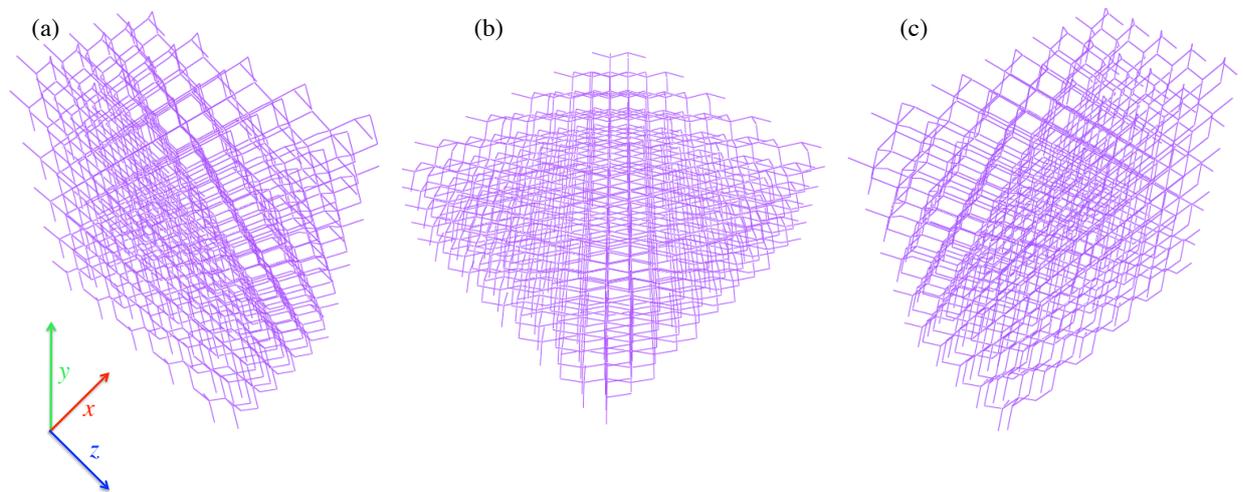


図 38 ダイヤモンド格子の圧縮変形 (a)x 方向 (b)y 方向 (c)z 方向

図 37(a) や図 38(a) のような x 方向への変形の場合、体積が一定という条件から

$$L_x = L_{x0} \quad (62)$$

$$L_y = \frac{1}{\sqrt{\quad}} L_{y0} \quad (63)$$

$$L_z = \frac{1}{\sqrt{\quad}} L_{z0} \quad (64)$$

$$(65)$$

となる。同様に y 方向への変形の場合、

$$L_x = \frac{1}{\sqrt{\quad}} L_{x0} \quad (66)$$

$$L_y = L_{y0} \quad (67)$$

$$L_z = \frac{1}{\sqrt{\quad}} L_{z0} \quad (68)$$

$$(69)$$

z 方向への変形の場合は、

$$L_x = \frac{1}{\sqrt{\quad}} L_{x0} \quad (70)$$

$$L_y = \frac{1}{\sqrt{\quad}} L_{y0} \quad (71)$$

$$L_z = L_{z0} \quad (72)$$

$$(73)$$

となる。延伸変形の場合は延伸倍率 ϵ を歪みとする。圧縮変形の場合は $(1 - \epsilon) \times 100[\%]$ を歪みとする。

5.4 応力の計算

三次元では x 、 y 、 z 方向の垂直応力は以下のように定義される。 σ_{xx} : x 軸に垂直な平面の面積あたりに働く x 方向の力

σ_{yy} : y 軸に垂直な平面の面積あたりに働く働く y 方向の力

σ_{zz} : z 軸に垂直な平面の面積あたりに働く働く z 方向の力

2章6節での議論と同様の議論が成り立ち、公称応力は(74)~(76)と表される

$$\sigma_{xx0} = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,x} l_{i,x}}{L_x L_{y0} L_{z0}} \quad (74)$$

$$\sigma_{yy0} = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,y} l_{i,y}}{L_{x0} L_y L_{z0}} \quad (75)$$

$$\sigma_{zz0} = \frac{\sum_i^{N_{bond}} f_{i,z} l_{i,z}}{L_{x0} L_{y0} L_z} \quad (76)$$

ここで、三角格子の場合と同様に圧力補正を行うが、変形方向以外の二方向の内圧の平均値を外圧とする。延伸変形の場合の(変形に要する力)÷(断面積)としての応力はそれぞれ
 x 方向

$$\sigma = \sigma_{xx0} - \frac{\sigma_{yy0} + \sigma_{zz0}}{2} \quad (77)$$

y 方向

$$\sigma = \sigma_{yy0} - \frac{\sigma_{zz0} + \sigma_{xx0}}{2} \quad (78)$$

z 方向

$$\sigma = \sigma_{zz0} - \frac{\sigma_{xx0} + \sigma_{yy0}}{2} \quad (79)$$

となる。圧縮変形に対しては、
 x 方向

$$\sigma = - \left(\sigma_{xx0} - \frac{\sigma_{yy0} + \sigma_{zz0}}{2} \right) \quad (80)$$

y 方向

$$\sigma = - \left(\sigma_{yy0} - \frac{\sigma_{zz0} + \sigma_{xx0}}{2} \right) \quad (81)$$

z 方向

$$\sigma = - \left(\sigma_{zz0} - \frac{\sigma_{xx0} + \sigma_{yy0}}{2} \right) \quad (82)$$

と表す。

6 Tetra-PEG ゲルとの比較

この章では、まず、高強度ゲルとして知られる Tetra-PEG ゲルの物性について紹介する。次に、最も均一なゲルとして知られる 6wt% で作製された 10k-Tetra-PEG ゲルをモデルとしてダイヤモンド格子のパラメータを設定し、応力-歪み曲線を調べる。応力-歪み曲線の形状を実験のものと比較し、シミュレーションモデルの妥当性を確認した上で、更に詳しい力学特性について調べる。

6.1 Tetra-PEG ゲルの物性

Tetra-PEG ゲルは、テトラヘドロン構造を持つ二種類のマクロモノマー (Tetraamine-terminated PEG(TAPEG), Tetra-NHS-glutarate-terminated PEG(TNPEG)) のカップリングにより作製されるゲルである (図 39)。マクロモノマーはどちらも基本骨格が polyethylene glycol(PEG) であり、分子量の制御が可能である。両者の異なる点は末端の官能基の種類のみである。分子量を揃えた両者の溶液をリン酸バッファー水溶液 (pH7.4) に溶解させ、二液を均一に混合することで、早いものでは数分以内にゲルが形成される。

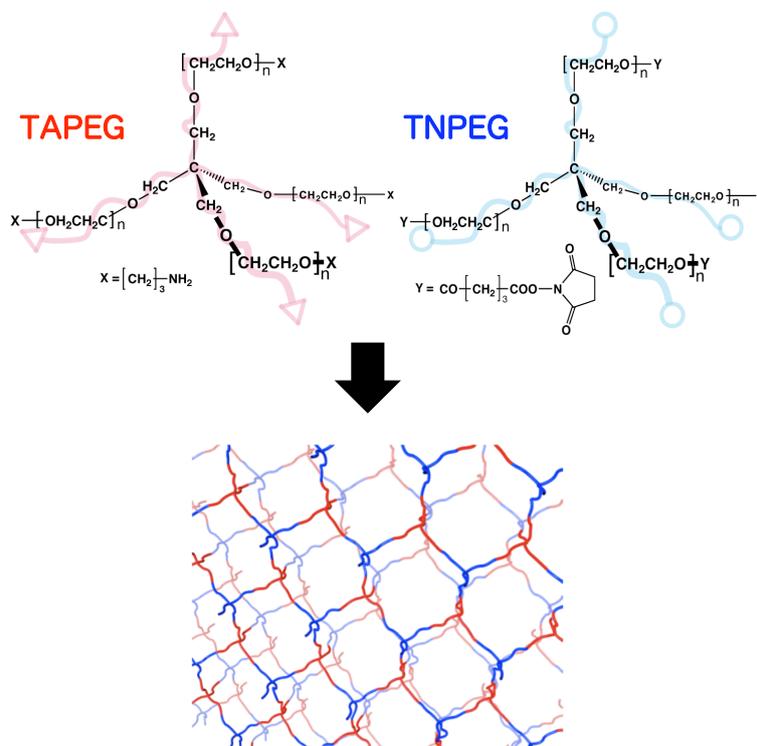


図 39 Tetra-PEG ゲル

小角中性子散乱法により、調整条件を管理された下で作製された Tetra-PEG ゲルが非常に均一で絡み合いの少ない網目を有することが確認された。マクロモノマー分子量が大きすぎると、調整時のマクロモノマー溶液の粘度の高さのために、濃度を均一に保つことが困難であるだけでなく高分子鎖の相互侵入が絡み合いの原因となる。一方で、マクロモノマー分子量が小さすぎると反応が円滑に進まずにループの形成の原因となる。これらを考慮し、均一ゲルの作製に適したマクロモノマーの分子量は 10kDa から 40kDa であると調べられている。中でも、マクロモノマーの分子量が 10kDa で作製されたゲル（以下、10k-Tetra-PEG ゲル）は特に絡み合いが少ないと期待されるゲルである。一般的に、マクロモノマーがパッキング濃度以上の濃度で調整された高分子ゲルは絡み合いを含むが、10kDa のマクロモノマーはパッキング濃度 (6wt%) 以下の広い領域でゲル化を起こす。この領域で作製されたゲルは網目内にトポロジ的不均一性を除いた空間不均一性のみを有すると考えられる。この時の空間不均一性は結合欠陥によるものであるため、パーコレーション理論におけるボンド占有率で網目の不均一性のほとんどを表現できるものとする。以下では、網目モデルのボンド占有率を 10k-Tetra-PEG ゲルの結合欠陥と考えて、結合欠陥と力学特性の関係について議論する。

6.2 条件

Tetra-PEG ゲルをつくる高分子である PEG の持続長 l_P は 1.1nm、モノマーのセグメント長は 3.5nm、モノマーの分子量は 44.05g/mol である。10k-Tetra-PEG ゲルのパッキング濃度 C^* は粘度測定より急激に粘度の増加する点として約 6wt% と求められる。マクロモノマーの分子量が 10kDa であるのでマクロモノマーの密度は (83) で表される。

$$6 \times (6.022 \times 10^{23}) \times (10^{-9})^3 [\text{個}/\text{nm}^3] \quad (83)$$

一方、シミュレーションモデルにおいてダイヤモンド格子の近接粒子間の長さを l_0 [nm] とすると単位格子に含まれる格子点密度は

$$8 \left(\frac{4}{3^{1/2}} l_0 \right)^{-3} [\text{個}/\text{nm}^3] \quad (84)$$

であるので、これが Tetra-PEG ゲルのマクロモノマー密度 (83) に等しいとすると

$$l_0 = \frac{3^{1/2}}{4} \left(\frac{8}{6.02 \times 6} \times 10^4 \right)^{1/3} \quad (85)$$

$$= 5.6[\text{nm}] \quad (86)$$

となり、架橋点間の距離が求められる。シミュレーションではこの距離を初期網目の架橋点間距離 l_0 とする。伸びきり鎖長は重合度とモノマーのセグメント長から求められる。

Tetra-PEG がテトラヘドロン構造をとっているので、重合度は

$$10000/44.05 = 227 \quad (87)$$

である。網目の架橋点間距離は分岐鎖二本分の長さであることから、伸びきり鎖長 l_{MAX} [nm] は (重合度) \div 4 \times (セグメント長) \times 2 である。PEG のセグメント長が 0.35nm であるから、

$$l_{MAX} = 227/4 \times 0.35 \times 2 \quad (88)$$

$$= 40[\text{nm}] \quad (89)$$

である。まとめると、 $N_{bond} = 16,000$ 、 $k_B = 1.38 \times 10^{23} \text{J/K}$ 、 $T = 300\text{K}$ 、 $l_0 = 5.6\text{nm}$ 、 $l_P = 1.1\text{nm}$ 、 $l_{MAX} = 40\text{nm}$ である。これらの値を用いてシミュレーションを行った。

6.3 ダイヤモンド格子不均一網目モデルの延伸試験

まず、図 40 において、ボンド占有率 $p = 1.0$ のダイヤモンド格子の x 方向変形に対する応力-歪み曲線を、6wt% で作製された Tetra-PEG ゲルの延伸試験の応力-歪み曲線と比較した。変形初期領域の応力が非常に近いことがわかる。現在のところ 10k-Tetra-PEG ゲルの延伸試験ではこれ以上の歪みに対する応力は計測されていない。そこで、シミュレーションの応力-歪み曲線の形状の妥当性について確認するため、20k-Tetra-PEG の延伸試験の応力-歪み曲線を図 41 で紹介する。シミュレーション結果と 20k-Tetra-PEG ゲルの応力-歪み曲線が非常に良く似た形状をとっていることがわかる。

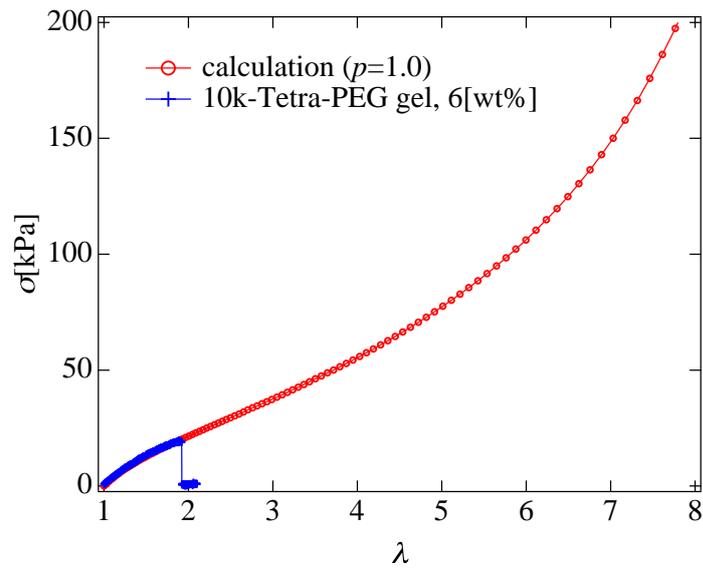


図 40 ダイヤモンド格子と 10k-Tetra-PEG ゲルの延伸変形に対する応力-歪み曲線

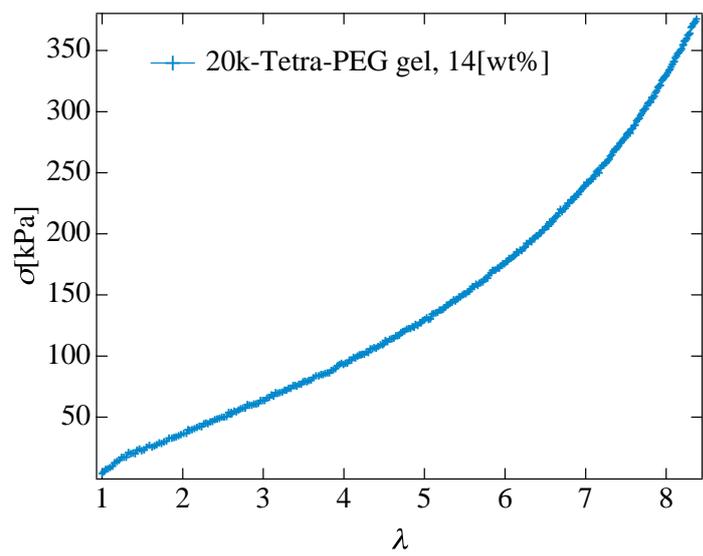


図 41 20k-Tetra-PEG ゲルの延伸試験

次に、ダイヤモンド格子がパーコレートする範囲の様々なボンド占有率 p における x 方向延伸試験の応力-歪み曲線を図 42 に示す (試験回数 30 回)。三角格子の場合と同様に、ボンド占有率が増加すると応力の立ち上がりが顕著になった。また、ボンド占有率の低い領域で破断歪みが大きくなることがわかった。

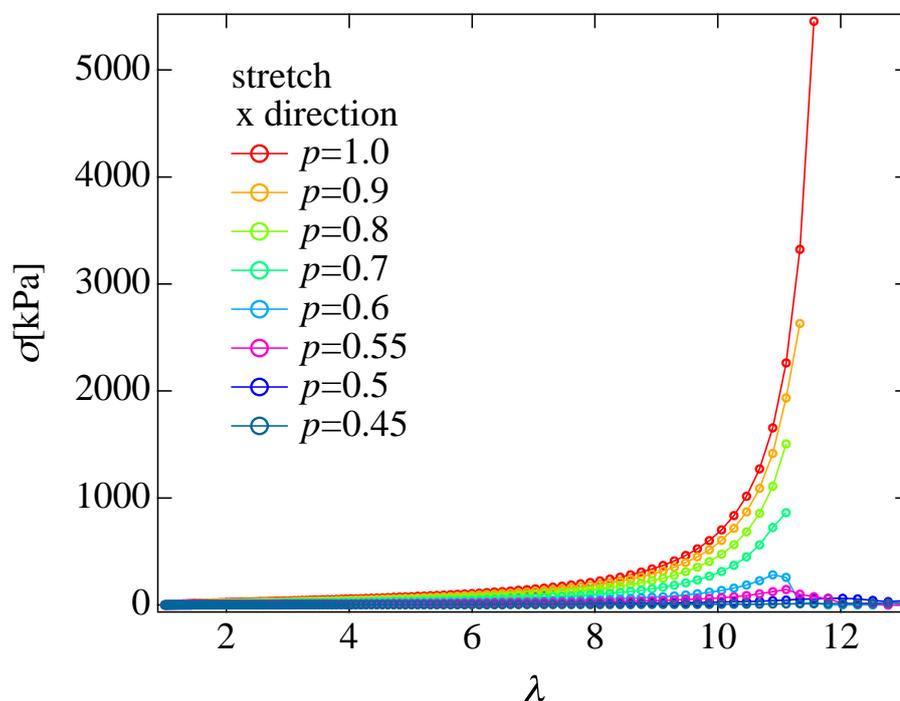


図 42 ダイヤモンド格子の x 方向延伸試験

6.4 ダイヤモンド格子不均一網目モデルの弾性率

延伸変形の応力-歪み曲線より様々なボンド占有率 p における初期弾性率 E を求め、10k-Tetra-PEG ゲルの初期弾性率と比較した。図 43 がシミュレーションの結果で、図 44 がマクロモノマーの仕込み濃度によって異なる Tetra-PEG ゲルの初期弾性率 E である。

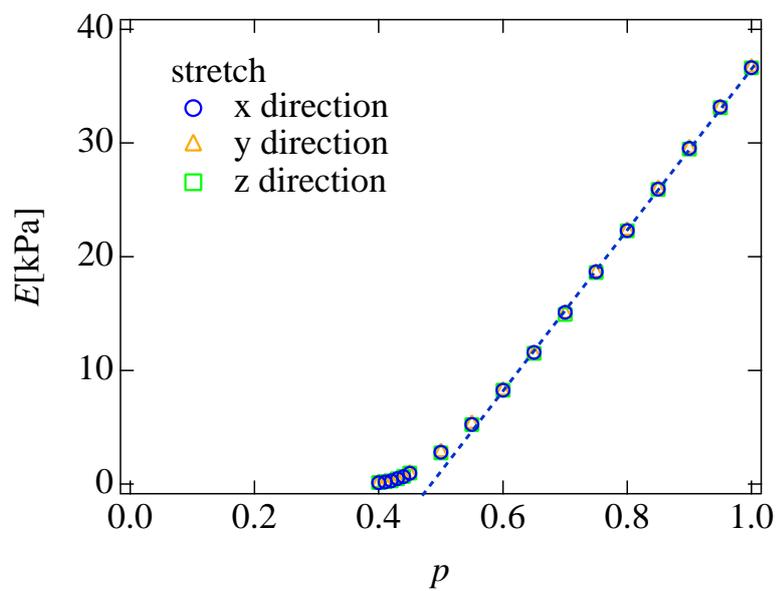


図 43 ダイヤモンド格子の初期弾性率（シミュレーション結果）

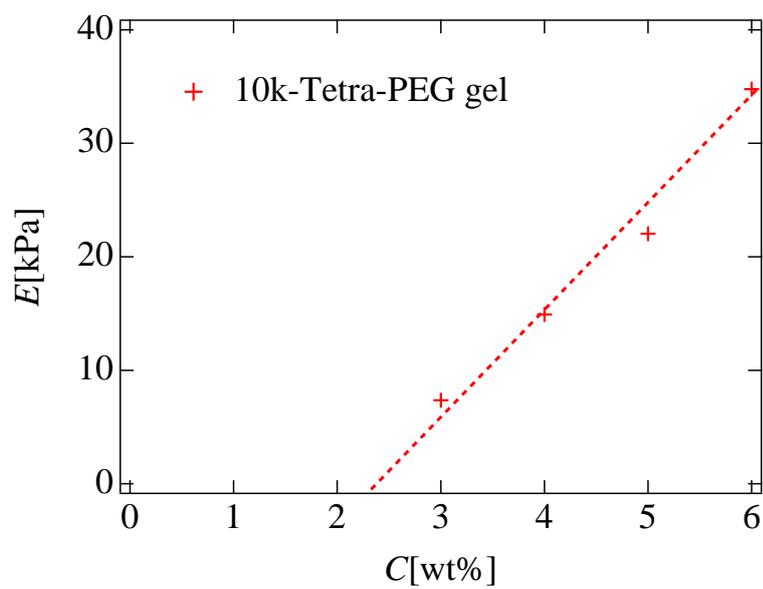


図 44 Tetra-PEG ゲルの初期弾性率（実験結果）

まず、シミュレーションの結果に注目する。パーコレーション閾値近傍を除いて、ボンド占有率が増加するにつれて弾性率も線形的に増加することがわかった。パーコレーション閾値付近では、閾値で弾性率が0になる点に向かって、ボンド占有率の低下に伴ってゆっくりと弾性率が低下した。次に、Tetra-PEGゲルの結果に注目する。6wt%で調整したTetra-PEGゲルがパーコレーション理論のボンド占有率 $p = 1.0$ に相当する完全網目を形成していると考え、シミュレーションの $p = 1.0$ のダイヤモンド格子のもつ初期弾性率が、6wt%のTetra-PEGゲルのもつ初期弾性率と非常に近い値をとることから、このシミュレーションモデルがTetra-PEGゲルのモデルとして有効であることがわかった。さらに、Tetra-PEGゲルのマクロモノマー仕込み濃度が増加すると、弾性率も線形に増加した。シミュレーション結果においても、ほとんどの領域で弾性率がボンド占有率の増加に従って線形的に増加したので、二つは類似した挙動を見せたといえる。よって、マクロモノマーの仕込み濃度の違いによる不均一性の大きさは、ボンド占有率によって表現できるという結論を得た。Tetra-PEGのゲル化点近傍でのゲルの調整と初期弾性率の計測は困難であるが、この網目モデルのシミュレーションではパーコレーション閾値近傍の力学挙動も調べることができた。

次に、図42よりボンド占有率と破断応力の関係を調べた結果を図45に示す。三角格子の場合と同様に、ボンド占有率が大きくなると破断応力も大きくなった。特に、完全網目に近い領域 ($p > 0.95$) での応力の増加が顕著であり、理想的な網目が実現されれば5MPaの応力に耐える強靱な網目となることが分かった。また、変形方向依存性はほとんどみられなかった。

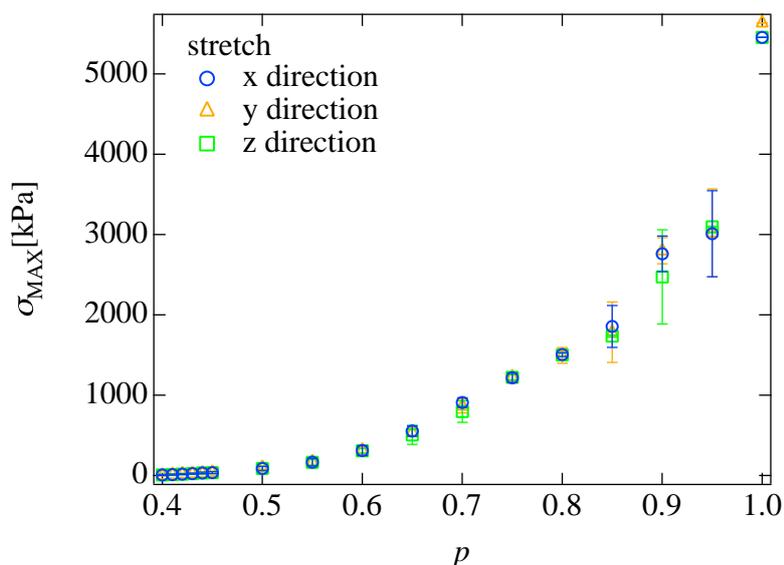


図 45 ダイヤモンド格子の延伸変形における破断応力のボンド占有率依存と変形方向依存

次に、ボンド占有率と破断歪みの関係を図 46 に示す。こちら、三角格子の場合と同様の傾向が見られた。ただし、ダイヤモンド格子の場合は、破断歪みが極大値をとるボンド占有率がおよそ $p = 0.41$ であった。 $0.41 < p < 0.6$ の領域ではボンド占有率が小さくなる程破断歪みが大きくなり、さらに欠陥が増えた $p < 0.41$ の領域になると、破断歪みが 0 に向かって小さくなった。また、 p の低い領域で破断歪みの標準偏差が大きくなった。これは、同じボンド占有率であっても、初期網目の形によって破断歪みがかなり大きく変化することを意味する。破断応力と同様に、変形方向依存性はほとんど見られなかった。

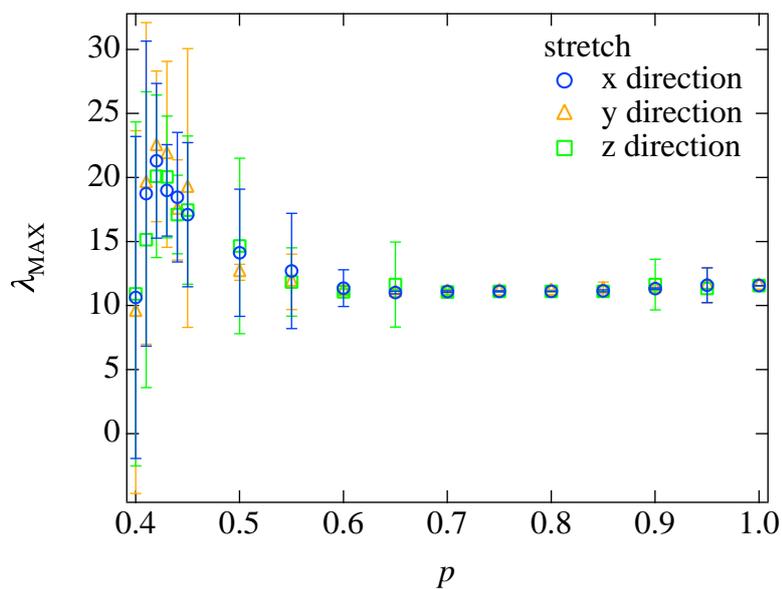


図 46 ダイヤモンド格子の延伸変形における破断歪みのボンド占有率依存と変形方向依存

次に、様々なボンド占有率の網目について、変形に伴う鎖長分布の変化を調べた。格子の形状の違いにより、三角格子の場合とピークの形の違いは見られたが、その他の傾向は三角格子と同様であった。ボンド占有率 p が高くなるほど鎖長分布のピークが鋭く、全体のボンドが協同的に長くなることがわかった。また、 p の低い領域では、変形前の $\lambda = 1$ において l_0 [nm] よりも縮んだボンドが多く存在した。そして、歪みが大きくなるとその縮んだボンドによるピークが消失した。このことから、 p が小さくなるとまず、網目の経路の数が減少し、縮んだボンドが多く並んだ状態が生まれ、破断歪みが大きくなると考えられる。破断歪みが極大値をとり、それよりも p が小さくなる場合に破断歪みが 0 に向かって小さくなる理由は少ない経路中に含まれるボンドの数が減少するためであると考えられる。

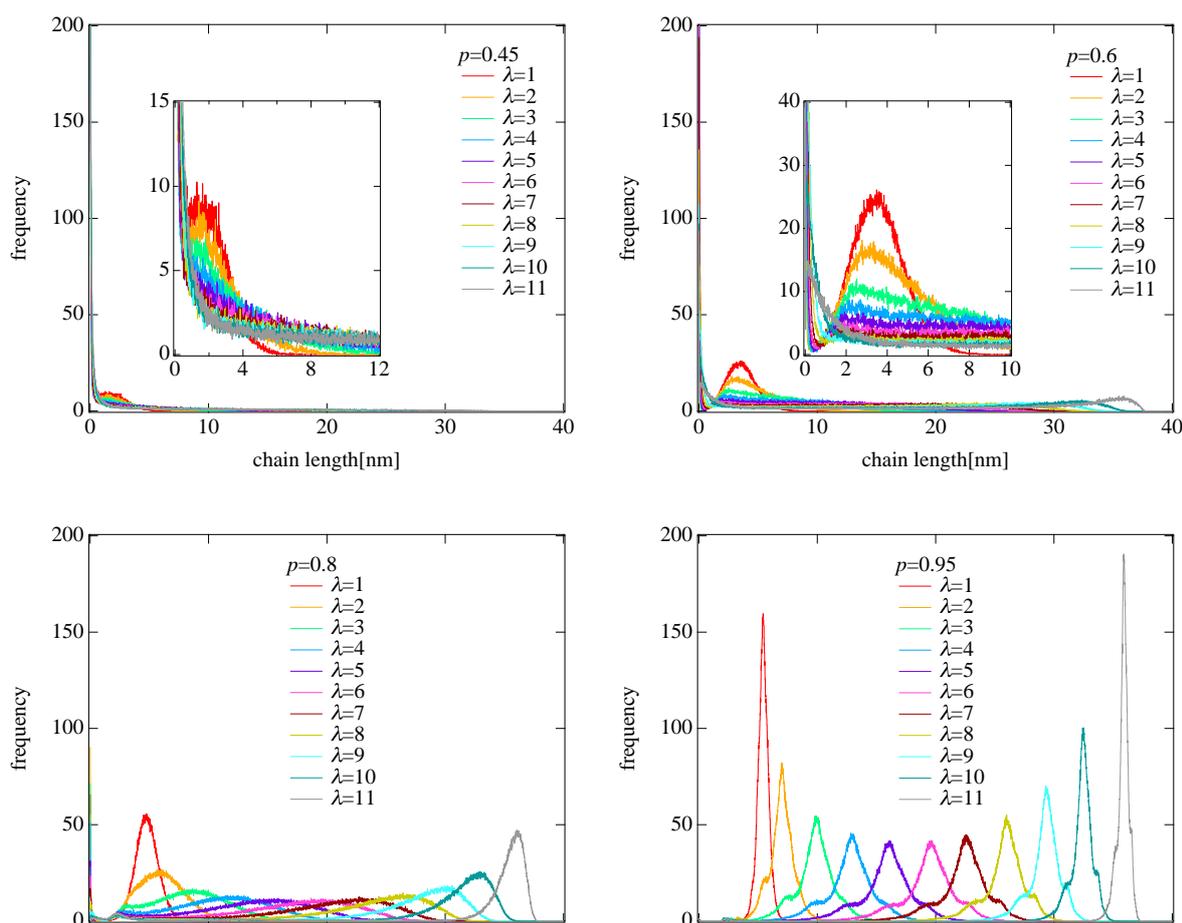


図 47 ダイヤモンド格子の延伸変形 (x 方向) に伴う鎖長分布の変化

6.5 ダイヤモンド格子不均一網目モデルの圧縮試験

次に、圧縮試験を行った。まず、図 48 において、ボンド占有率 $p = 1.0$ のダイヤモンド格子の x 方向変形に対する応力-歪み曲線を、6 wt% で作製された Tetra-PEG ゲルの圧縮試験の応力-歪み曲線と比較した。シミュレーション結果は Tetra-PEG ゲルの応力-歪み曲

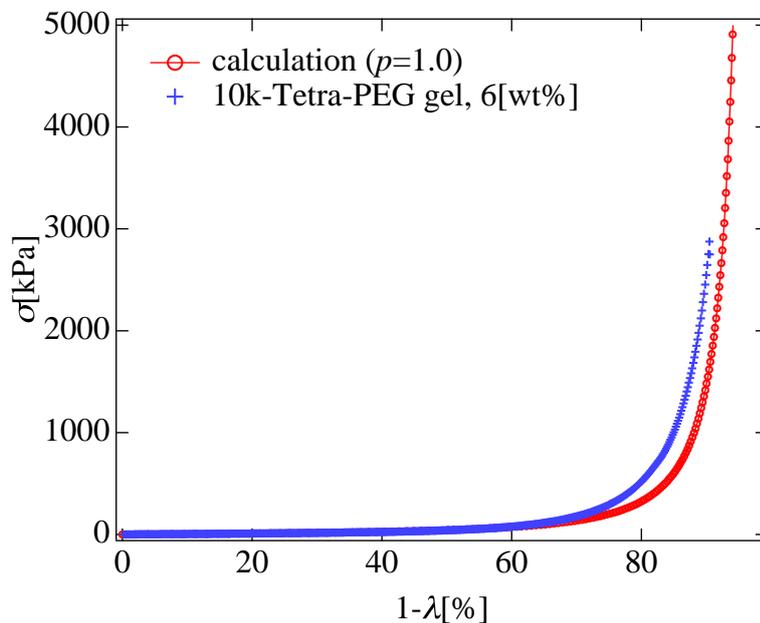


図 48 ダイヤモンド格子と 10k-Tetra-PEG ゲルの圧縮変形に対する応力-歪み曲線

線によく似た形の応力 歪み曲線を描いた。シミュレーション結果は Tetra-PEG ゲルと比較し、歪みの大きな位置で応力が発散した。これは、シミュレーションモデルの網目内において、高分子鎖や溶媒の排除体積を無視しているためと考えられる。これらの効果を導入することは今後の課題の一つである。

次に、ダイヤモンド格子のボンド占有率 p を様々に変化させたときの x 方向圧縮変形に対する応力-歪み曲線を図 49 に示す (試験回数 20 回)。延伸変形の場合と同様に、ボンド占有率が増加するほど応力の発散が顕著になり、破断応力が大きくなることがわかった。一方、破断歪みはボンド占有率が低い方が大きいということがわかった。

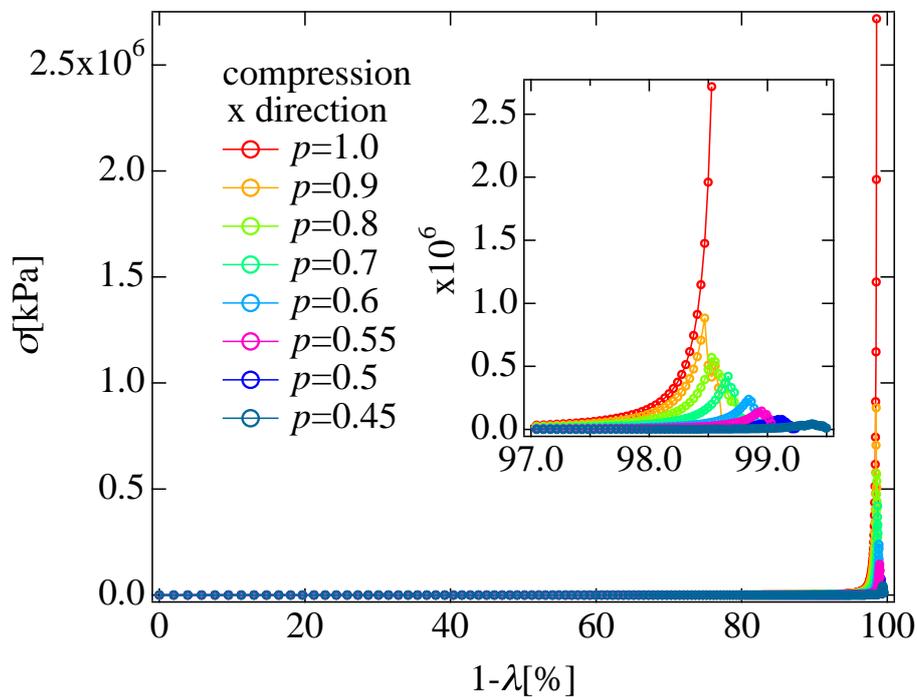


図 49 ダイヤモンド格子の x 方向圧縮試験

図 49 よりボンド占有率と破断応力の関係を調べた結果を図 50 に示す。延伸変形の場合と同様に、ボンド占有率が大きくなると破断応力も大きくなった。特に、完全網目に近い $p > 0.95$ の領域での応力の増加が顕著であった。理想的な網目が実現されれば、圧縮に対し 2.5GPa もの破断応力を持つことがわかった。また、ボンド占有率と破断歪みの関係を図 6.5 に示す。およそ $p = 0.41$ のボンド占有率を持つ網目が最も高い破断歪みを持つ。

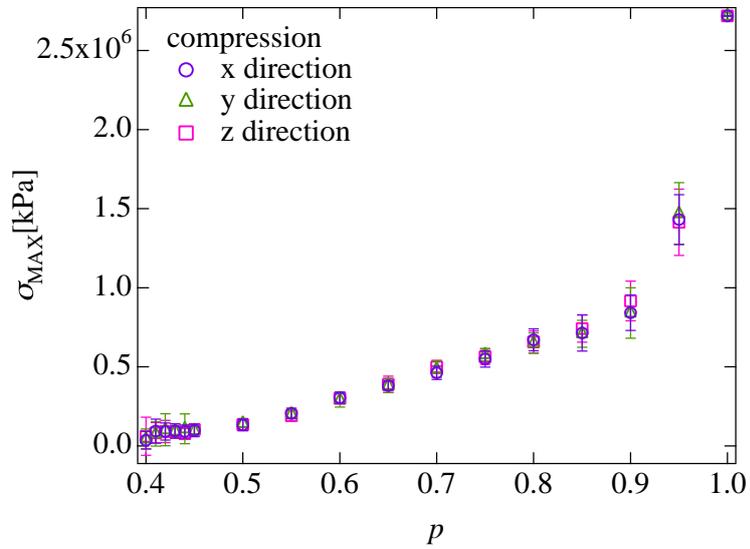


図 50 ダイヤモンド格子の圧縮変形における破断応力のボンド占有率依存と変形方向依存

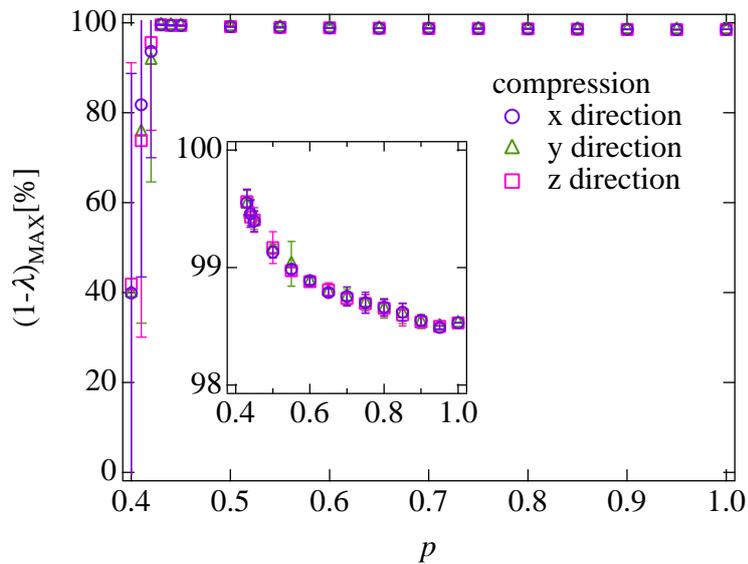


図 51 ダイヤモンド格子の圧縮変形における破断歪みのボンド占有率依存と変形方向依存

6.6 熱揺らぎの導入

次に、熱揺らぎを導入した。 x 、 y 、 z 方向にそれぞれ $(1/2)k_B T$ の大きさのエネルギーを揺らぎとして入れた。まず初めに構造最適化を行い、安定した点から始めて微小ステップごとに架橋点に正規分布型の乱数から力の揺らぎを加え、100,000 ステップの応力の平均をとった。架橋点を動かすアルゴリズムは (34) に従う。その x 方向延伸変形の応力-歪み曲線を、熱揺らぎを導入していないものと比較したものを図 52 に示す (試験回数 3 回)。また、 x 方向圧縮変形の応力-歪み曲線についても図 53 に示す (試験回数 1 回)。ただし、熱揺らぎを導入したモデルは、全体のボンドのうち 1 本目が切れる時点 (破断の始まる点) で試験を終了とした。

丸で示したものが温度揺らぎの入っていないモデルの応力-歪み曲線、三角で示したものが温度揺らぎを導入したものの応力-歪み曲線である。それぞれの $p = 1, 0.7, 0.6, 0.5$ の場合について比較した。いずれのボンド占有率に関しても、熱揺らぎを導入したことによって、わずかに応力が大きくなるのみで目立った変化は見られなかった。

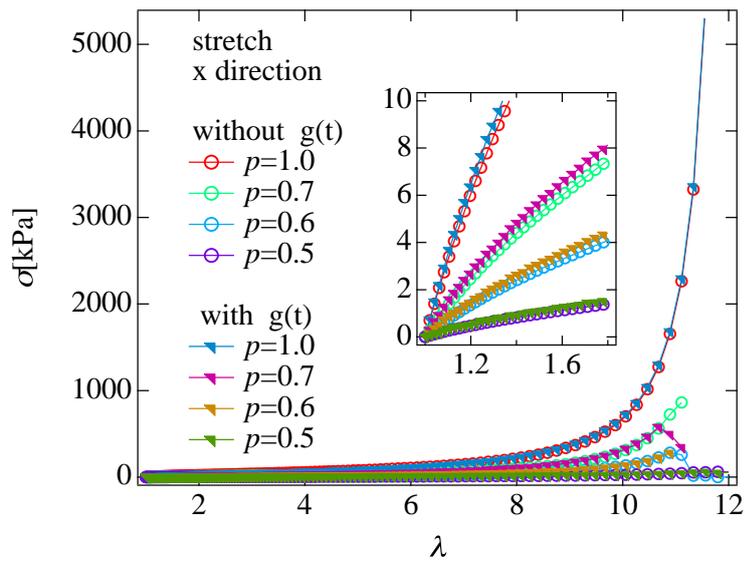


図 52 熱揺らぎを導入したダイヤモンド格子の x 方向延伸試験

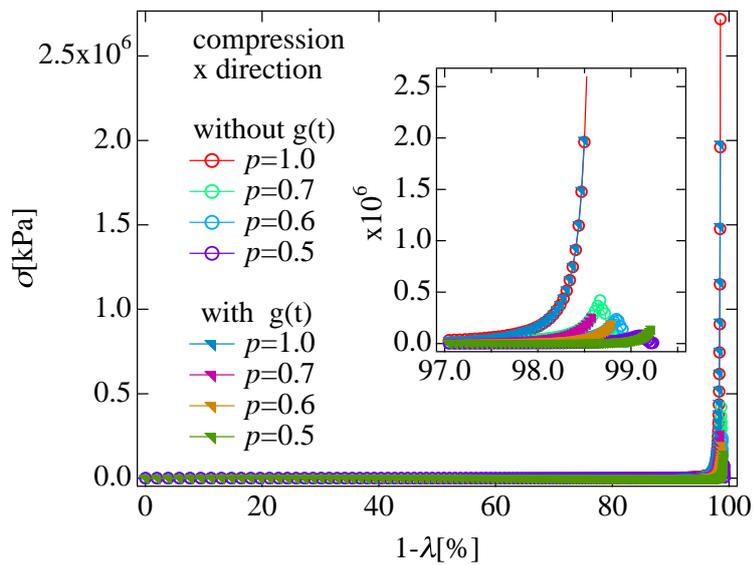


図 53 熱揺らぎを導入したダイヤモンド格子の x 方向圧縮試験

6.7 破断試験

網目を変形することで、構造最適化の途中に長さ l_{MAX} に近づくボン드가現れる。このようなボンドを l_{MAX} の 95% の長さに達した時点で切ると、歪みが大きくなるにつれて内部のボン드가次々に切れていき、 p が小さくなってついにはパーコレートしなくなる。これは現実のゲルの破断に相当する。ここでは、破断の様子について調べた結果を紹介する。

まず、網目を x 方向に対して延伸変形した場合の網目の破断の様子をスクリーンショットで示す。図 54 は $N_{bond} = 1,024$ ボンド占有率 $p = 0.9$ の例である。大きく変形された網目は見づらいので、図 54 では各架橋点の座標を各方向の周期の長さで割った次のものをプロットし延伸変形に伴う網目内部の格子点の位置関係の変化のみを追った。

$$x' = x/L_x \quad (90)$$

$$y' = y/L_y \quad (91)$$

$$z' = z/L_z \quad (92)$$

(a) において赤色で示すボン드가最初に切れるボンდებაである。これが切れると網目は大きく形を変え (b) となる。(b) の網目中の赤色のボン드가切れると (c) の網目になる。さらに変形を続けた (g) の網目においては、網目のパーコレートが数本の経路によって保たれている状態となり、ここでさらに赤色のボン드가切れることで網目がパーコレートしなくなり破断が起こる。

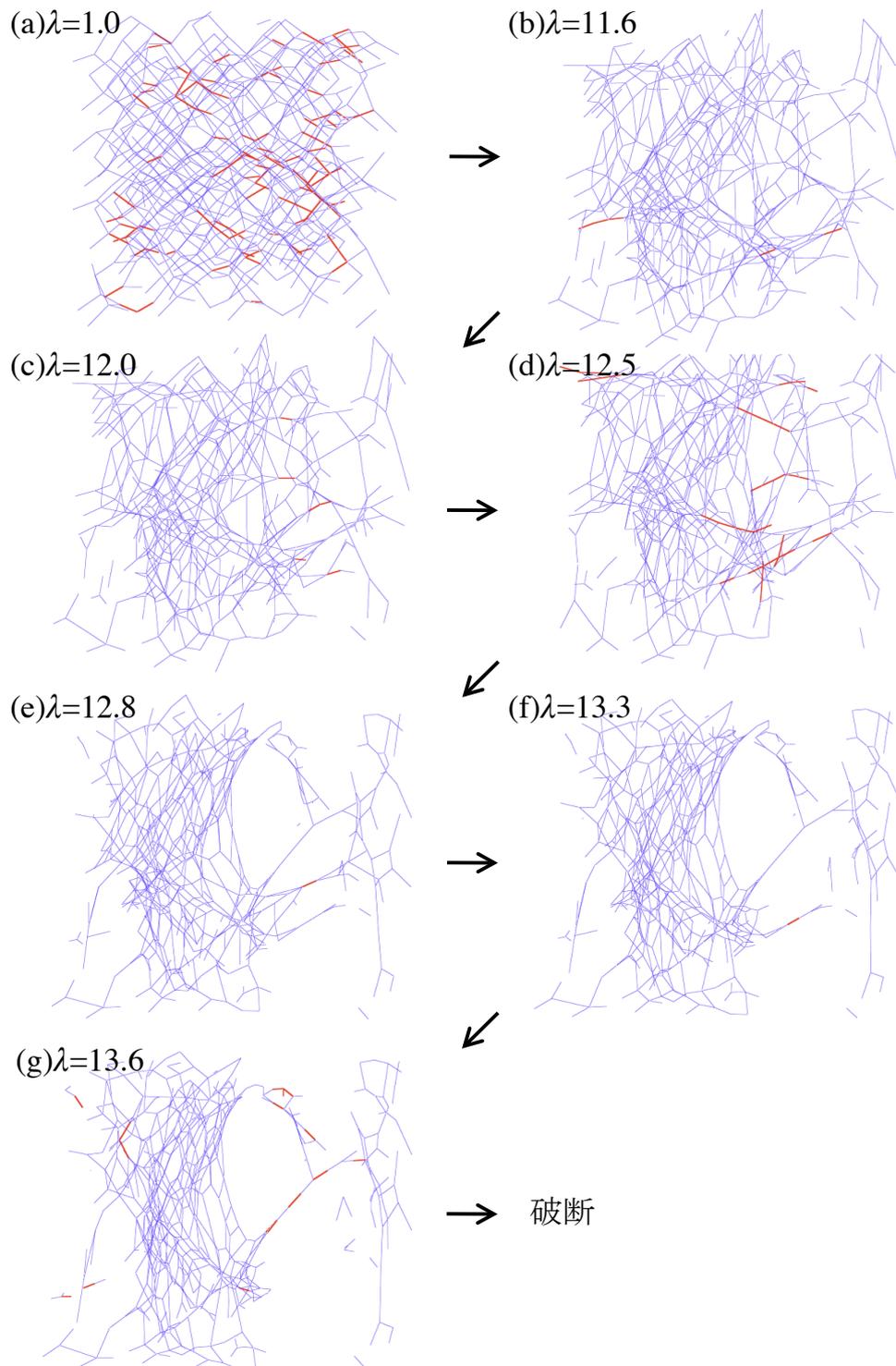


図 54 $p = 0.9$ の網目の x 方向延伸変形時の破断に向かう網目の変形

次に、ボンドが切れる位置のみを調べた。図 55 では $N_{bond} = 16,000$ 、 $p = 0.9$ の網目の結果を示す。赤色、緑色、青色の軸はそれぞれ x 、 y 、 z 方向を表しており、その長さは全て 1 となっている。ここでも、各架橋点の座標を各方向の周期の長さで割っている。各々の図の左上に示す歪み λ までの間に切れたボンドの位置 (破断点) を赤色の十字印で示した。ここでいうボンドの位置とは、ボンドの中心位置である。

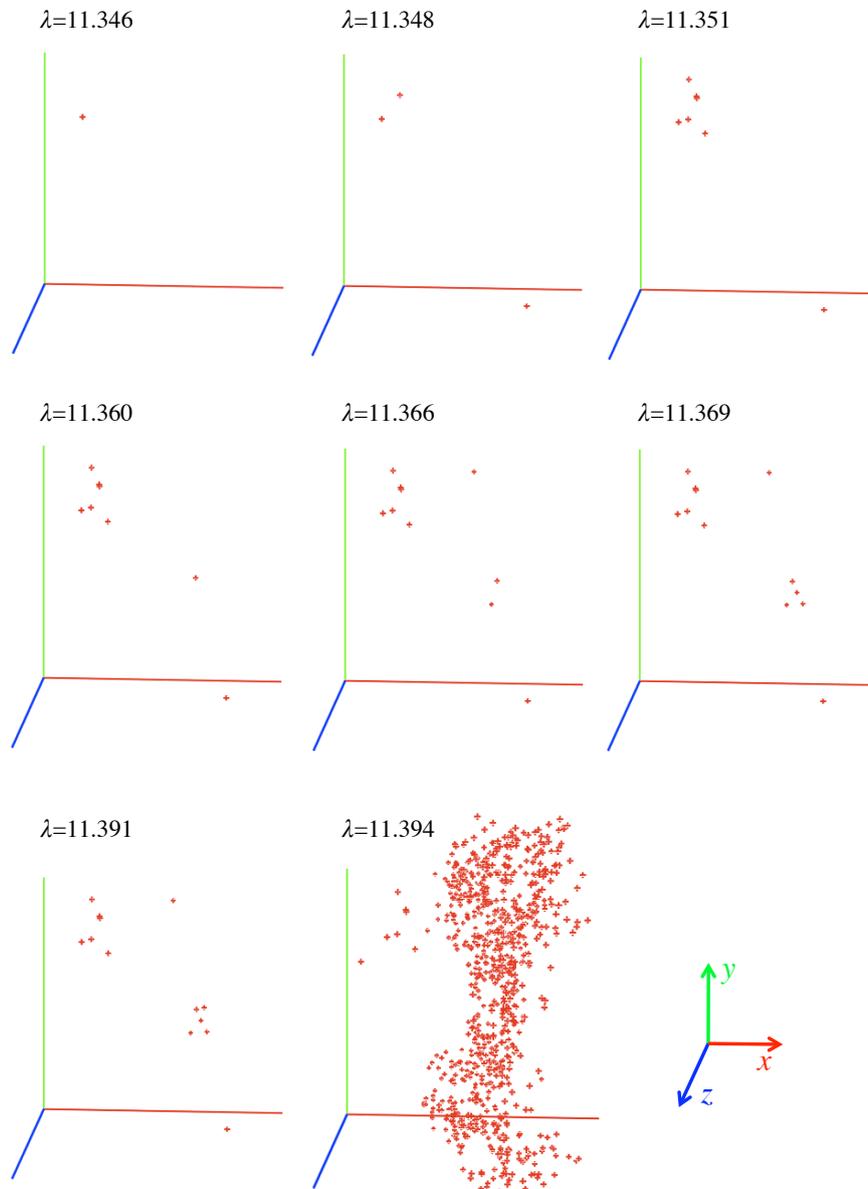


図 55 $p = 0.9$ の網目の x 方向延伸変形時の破断の様子

破断の初期では破断点がランダムに現れることがわかった。続いて、ほぼ一斉にたくさんのボンドが切れて破断が起こった。このとき、 $y - z$ 平面に沿った形の破断面が確認できた。

次に、図 56 では $N_{bond} = 16,000$ ボンド占有率 $p = 0.7$ の網目の破断点を示す。ボンド占有率 $p = 0.9$ の場合と比較し、破断点の分布がばらつく様子がわかる。

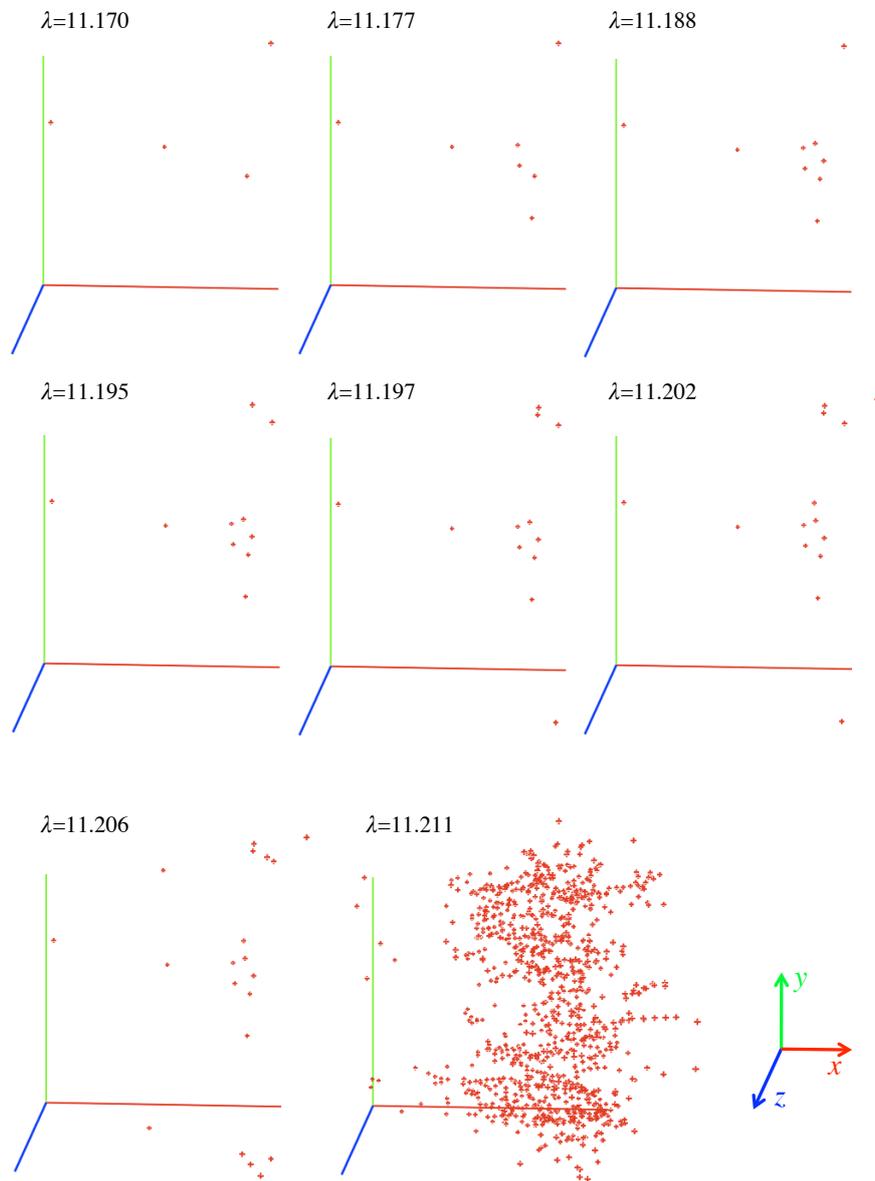


図 56 $p = 0.7$ の網目の x 方向延伸変形時の破断の様子

次に、破断点の位置の座標を (x, y, z) とおき、様々なボンド占有率に対して破断点の分布を調べた。その結果を図 57 に示す。ボンド占有率 p が高くなる程、破断点の変形方向に対する位置の分布が狭くなることがわかった。破断に関するこれらの情報について、今後さらに詳しく調べる予定である。

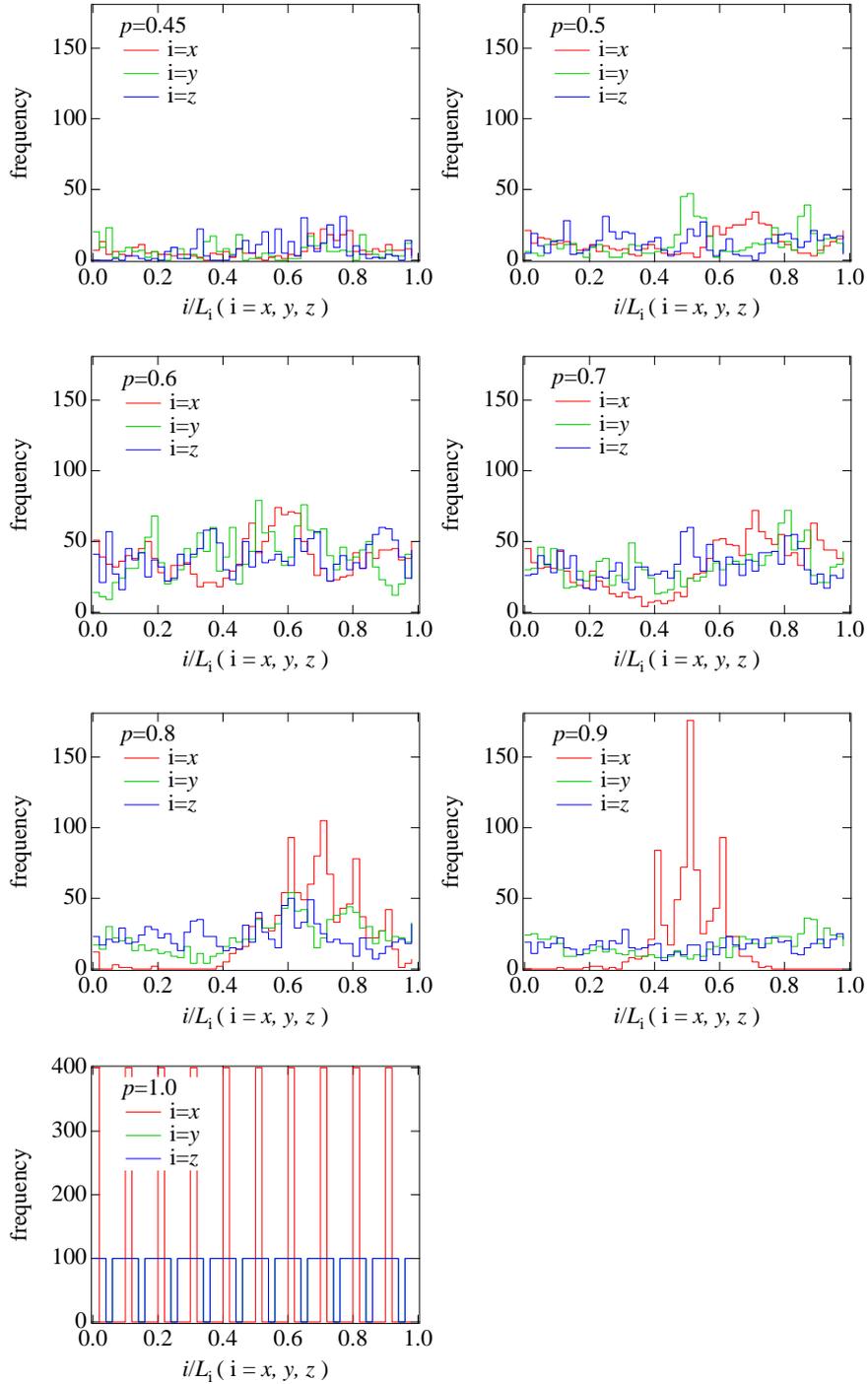


図 57 x 、 y 、 z 方向に対する破断点の分布

7 結論

本研究の目的は、以下の二点である。

1. 高分子ゲルの大変形時の力学的挙動を表現可能な高分子網目モデルを作成すること
2. 均一網目ゲルの構造を理解する上で不可欠な、空間不均一性と力学特性の関係について明らかにすること

これらの目的は達成されたと考える。以下で、各章で述べて来た内容と結果について述べる。

7.1 まとめ

まず、1章では高分子網目の歴史やゲルの持つ不均一性の背景について述べ、これまでに不均一性を有する高分子ゲルの大変形時の力学挙動を表現する不均一ゲル網目モデルがなかったことについて説明した。さらに、高強度ゲルや均一網目ゲルを紹介しながら、不均一ゲル網目モデルによるシミュレーションの重要性について述べた。

続いて2章では、高分子のモデルとして基本的なガウス鎖を例にゴム弾性について述べ、その理論がWLCに拡張されたときに、高分子鎖の伸びきり効果の影響から網目の力学応答に現れることについて説明した。

3章と4章は目的1を達成するための最初のステップである。まず、結合欠陥を導入した三角格子状のWLC不均一高分子網目モデルを作成することに成功した。このモデルを大変形させて応力-歪み曲線を求め、応力-歪み曲線より破断応力、破断歪み、弾性率を算出した。ここで分かったことは以下の三点である。

- ・ ボンド占有率 p が大きくなると破断応力も大きくなった。特に、完全格子に近い領域で急激に大きくなった。
- ・ ボンド占有率 p が小さくなると破断歪みが大きくなって一度極大値を迎え、パーコレーション閾値付近では0に近づいた。
- ・ ボンド占有率 p が増加すると初期弾性率が線形に増加することがわかった。

これらの現象を説明するため、変形に伴う鎖長分布の変化を追い、より詳しい情報を得た。その結果、以下の理由が明らかになった。まず、 p が大きくなると破断応力も大きくなるのは、 p の高い網目の変形においてボンドが協同的に長くなるためであることがわかった。また、 p の小さな領域で破断歪みが極大値をとることについては、 p の低い領域の網目内に、数本のみ経路によってパーコレートを保つ部分が生じ、その経路中に多くのボンドが縮んだ状態で並んでいるためであるとわかった。その効果が最も大きく現れるのが極大値をとる p の網目であり、それより p の小さな網目ではボンドの数が少なくなるためにパーコレーション閾値に向かって破断歪みが0に近づくと考えられる。

5章と6章では、目的2を達成するため、二次元三角格子モデルをダイヤモンド格子に拡張し、均一網目ゲルである Tetra-PEG ゲルと比較することでモデルの妥当性を調べた。その結果、ダイヤモンド格子網目モデルは Tetra-PEG ゲルの応力-歪み曲線や初期弾性率をよく再現し、今回作成した不均一網目モデルが、高分子ゲルの空間不均一性を表現する力学モデルとして適しているという結論を得た。さらに、実験では調べることの困難な、ゲル化点近傍での力学挙動や、完全網目の示す破断強度や破断歪み、破壊のメカニズムなどについて調べることに成功した。大きな傾向は三角格子の場合と同様であったので、それ以外の結果についてまとめると以下の五点である。

- ・本モデルが Tetra-PEG ゲルの力学挙動を再現することがわかった。
- ・ボンド占有率がマクロモノマーの仕込み濃度による不均一性を表現することがわかった。
- ・完全に理想的な格子を組むゲルの破断強度が 5MPa の延伸破断強度、2.5GPa の圧縮破断強度を持つことが分かった。
- ・ボンド占有率 p の高い網目では、破断の開始時に破断点がランダムに発生し、続いて変形方向に垂直な面に沿った破断面が現れた。
- ・ボンド占有率 p が小さくなる程、破断点の分布が広がった。

以上を踏まえて、今回作成した完全ゲル網目から不均一なゲル網目までの大変形力学挙動を予測するシミュレーションモデルは、今後の均一網目ゲルの発展に際して大きな指針となると期待できる。

参考文献

- [1] T. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978).
- [2] 吉田亮, 「高分子ゲル」(共立出版)。
- [3] M. Shibayama, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** 1-30 (1998).
- [4] M. Shibayama, T. Norisuye, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 641 (2002).
- [5] T. Norisuye et al., *Polymer*, **43**, 5289-5297 (2002).
- [6] J. H. He. et al., *J. Polym. Sci. Part A*, **40**, 2501-2512 (2002).
- [7] T. Sakai et al., *Macromolecules*, **41**, 5379-5384 (2008).
- [8] T. Matsunaga et al., *Macromolecules*, **42**, 1344-1351 (2009).
- [9] T. Araki, H. Tanaka, *Phys. Rev. E*, **72**, 041509 (2005).
- [10] O. Peleg, M. Kröger, I. Hecht, Y. Rabin, *EPL*, **77**, 58007 (2007).
- [11] Pep Espanol, I. Zuniga, M. A. Rubio, *Physica D*, **96** 375-383 (1996).
- [12] A. Politi, M. Zei, *Phys. Rev. E*, **63**, 056107 (2001).
- [13] I. Malakhovskiy, M. A. J. Michels, *Phys. Rev. B*, **76**, 144201 (2007)
- [14] S. Feng et al., *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 216-219 (1984).
- [15] N. Hirayama et al., *J. Phys. A: Math. Theor.*, **42**, 105001 (2009),
- [16] 川勝年洋, 「高分子物理の基礎 統計物理的方法を中心に」(サイエンス社)。
- [17] M. Dao et al., *Mat. Sci. Eng. C*, **26**, 1232-1344 (2006).
- [18] Y. Okumura et al., *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001).
- [19] K. Haraguchi et al., *Adv. Mater.*, **14**, 1121 (2002).
- [20] Gong, J. P. et al., *Adv. Mater.*, **15**, 1155 (2003).
- [21] 久保亮五, 「ゴム弾性(初版復刻版)」(裳華房)。
- [22] 恒藤敏彦, 「弾性体と流体」(岩波書店)。
- [23] 井上達雄, 「弾性力学の基礎」(日刊工業新聞社)。
- [24] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer Physics Oxford University Press*, (2003).
- [25] 田中文彦、高分子の物理学(裳華房)。
- [26] K. Nakajima, H. Watanabe, T. Nishi, *Polymer*, **42**, 2505 (2006).
- [27] C. Bustamante, S. B. Smith, J. Liphardt, Doug Smith, *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **10**:279 (2000).
- [28] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, (1985).
- [29] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry (Cornell University Press, Ithaca)*, (1953).

学会発表

1. 第 20 回高分子ゲル研究討論会「ばねモデルを用いた高分子ゲルの弾性シミュレーション」(2009.1, 東京大学山上会館, ポスター) ポスター賞
2. 第 3 回領域研究会「ばねモデルを用いた高分子ゲルの弾性シミュレーション」(2009.01, 九州大学, ポスター)
3. つくばソフトマター研究会 2009「ばねモデルを用いた高分子ゲルの分子シミュレーション」(2009.02.23-02.24, 筑波大学自然科学系棟 B 棟, 口頭)
4. 第 58 回高分子学会年次大会「ばねモデルを用いた高分子ゲルの弾性シミュレーション」(2009.05.27-05.29, 神戸国際会議場・国際展示場, ポスター)
5. 第 3 回ソフトマター物理若手勉強会「ばねネットワークモデルを用いた高分子ゲルの弾性の研究」(2009.09.02-09.04, 筑波大学学生会館 国際会議場, ポスター)
6. 第 58 回高分子討論会「ばねネットワークモデルを用いた高分子ゲルの弾性の研究」(2009.09.16-09.18, 熊本大学工学部黒髪キャンパス, 口頭)
7. 第 3 回公開シンポジウム 非平衡ソフトマター物理学のフロンティア 「結合欠陥を導入したゲル網目の構造・力学の研究」(2009.11.20-11.21, 京都大学桂キャンパス, ポスター)
8. Gelsympo 2009 (第 9 回国際ゲルシンポジウム)「Computer Simulation on Mechanical Properties of Polymer Gels」(2009.12.02-12.04, Centenary Memorial Hall Kansai University, ポスター)
9. 第 21 回高分子ゲル研究討論会「結合欠陥を導入したゲル網目の力学物性シミュレーション」(2010.01.15, 東京大学山上会館, 口頭)

受賞歴

1. ポスター賞 (第 20 回高分子ゲル研究討論会)

謝辞

本論文を書くにあたり、お世話になった方々にこの場を借りてお礼申し上げます。

柴山先生には素晴らしい研究環境を与えて頂きました。私は、頭の回転も遅い上に努力も出来ず生活態度も悪い割りには、要求だけは多い学生だったと承知しております。それでも柴山先生は、私のわがままを真剣に聞いてくださり、良い道を一緒に考えてくださいました。また、様々な方面の学会発表に参加させていただいたことは、とても良い経験となりました。この2年間の研究はとても楽しかったです。今でもまだまだ未熟ですが、柴山先生のお心の広さや熱心なご指導がなければここまで来ることが出来ませんでした。ありがとうございました。

野口先生には、毎週のディスカッションを通して研究の実践的な部分のほとんどについて面倒を見て頂きました。野口先生のおっしゃる予想はいつも正しかったのでとても頼もしい気持ちで研究を進めることができました。研究の上で難しい問題に直面した時に重要なアドバイスを頂いたことについてはもちろんこの上なく感謝しておりますが、むしろ私が勉強不足で基本的なことすら出来ていないときであっても時間をかけて紙と鉛筆を使って一から丁寧に教えて頂いた際には大変面倒見の良い方だと感動すら覚えました。プログラムのバグ探しなども、簡単なミスが原因であることがほとんどなので本来私一人で済ませておくべきことなのですが、1時間も2時間もかけて一緒に小さなミス探しをして下さったことが何度もありました。野口先生の根気強い指導のおかげでとても良い研究になったと思います。本当にありがとうございました。

東海村の遠藤さん、岩瀬さんはお会いする機会は多くなかったですが、研究報告会や学会発表の機会には重要なアドバイスをたくさん頂きました。ありがとうございました。

東京大学鄭研究室の助教でいらっしゃる酒井先生には、Tetra-PEG ゲルの力学実験データを多数提供していただき、また、シミュレーションの方針についても何度もディスカッションしていただきました。ありがとうございました。

東京農工大学齊藤研究室の助教でいらっしゃる大坂さんは、私の現在の研究を生み出した方ともいえる方です。シミュレーションをしたいと私が言った際には後押しをしてくださって、私を野口先生に紹介してくださり、研究を立ち上げるにあたっての柴山先生との議論にも一緒に参加して頂きました。お陰様で、あのとき立ち上げた研究を今このような形で残すことができました。とても楽しい研究生活でした。ありがと

うございました。

私が筑波大学に在学していた頃の先輩である筑波大学白石研究室 M2 の小池さんは、学部生時代よりプログラミングの勉強を勧めて頂いていたのですが、柴山研究室で私がシミュレーションの研究を始めるにあたっては、勉強用のサンプルを頂いたり、良い参考サイトを紹介して頂き、とても心強く感じました。本研究では、ベクトルの扱いを簡単にするプログラムや描画環境を整えるプログラムなど、小池さんの書かれたプログラムを利用させて頂いております。また、ゲルのパーコレート判定のアルゴリズムが分からず困っていた際にも熱心に相談にのっていただきました。本当にありがとうございました。

D2 の松永さんは、柴山研究室の後輩全員の研究を一手に引き受けて面倒を見てくださいました。特に私は、コンピュータシミュレーションという、柴山研究室では馴染みのない研究をしていたため、柴山研の方々に自分の研究について上手く説明することがなかなか出来ず、松永さんにとっても悩みの種の一つであったかと思いますが、松永さんはシミュレーションの手法にまで触れるかなり詳しい内容まできちんと理解されて、活発なディスカッションをしていただきました。ありがとうございました。

D1 の西田さんは、私の研究の参考になる論文や本などをたくさん紹介してくださいました。また、西田文庫を度々利用させて頂きましたが、難しいと感じた部分に西田さんが勉強された時の書き込みを見つけると自分も頑張って理解しようと勇気づけられました。勉強熱心でアクティブな面、見習いたいと思います。有り難うございました。

研究員の藤井さん、D3 の鈴木さん、D1 の和泉さんは皆さんとても優秀な方で、近くで研究できたことはとても幸せなことだと思いました。また、同期の竹田さんと M1 の野本君は、私の研究について純粋な疑問を投げかけてくれて、それまで気づかなかった研究の側面に気づくことが出来ました。ありがとうございました。

山室研究室の山田さん、辰巳さんには研究について私が困っている際に、ご自身の研究でお忙しい中、違う研究室であるにも関わらず親身になって相談に乗って頂きました。ありがとうございました。

最後に、これまで私を育てて頂いた両親に感謝したいと思います。