

## アクリルアミドハイドロゲルを用いた拡張 Flory-Rehner モデルの基礎的検証

BASIC VERIFICATION OF AN EXTENDED FLORY-REHNER MODEL  
USING POLYACRYLAMIDE HYDROGELS奥村 大<sup>1)</sup>, 清水 章司<sup>2)</sup>, 伊田 翔平<sup>3)</sup>, 内田 真<sup>4)</sup>, 田中 展<sup>5)</sup>

Dai OKUMURA, Shoji SHIMIZU, Shohei IDA, Makoto UCHIDA and Hiro TANAKA

- 1) 大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 吹田市山田丘, E-mail: okumura@mech.eng.osaka-u.ac.jp)
- 2) 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区, E-mail: shimizu@mml.mech.nagoya-u.ac.jp)
- 3) 滋賀県立大学工学部 (〒522-8533 滋賀県彦根市八坂町, E-mail: ida.s@mat.usp.ac.jp)
- 4) 大阪市立大学大学院工学研究科 (〒558-8585 大阪市住吉区杉本, E-mail: uchida@imat.eng.osaka-cu.ac.jp)
- 5) 大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 吹田市山田丘, E-mail: htanaka@mech.eng.osaka-u.ac.jp)

In this study, we perform the basic verification of an extended Flory-Rehner (F-R) model using experimental data of polyacrylamide hydrogels. The equilibrium free swelling and subsequent uniaxial tensile tests are experimentally performed to determine two scaling exponents characterizing the extended F-R free energy function for polymeric gels. To show the ability of the two scaling exponents, the Ogden model is compared as the different strain energy in the F-R model. The parameter set in the Ogden model cannot uniquely be determined to represent the swelling effects on stress-stretch responses while the extended F-R model can predict them well only with one scaling exponent. In addition, the other scaling exponent has a strong interaction with the Flory-Huggins interaction parameter.

**Key Words:** Constitutive model, Hydrogels, Swelling, Mechanical properties, Elastomers

## 1. 緒 言

高分子ゲルとは、高分子の網目構造が溶媒を吸収して体積膨張（以後、膨潤と呼ぶ）した状態を表す<sup>(1),(2)</sup>。膨潤量は、溶媒の種類に依存するだけでなく、内部応力にも依存し、一般に引張応力下では増加、圧縮応力下では減少する傾向にある。したがって、高分子ゲルを構造材料や機能性材料として利用する場合、膨潤現象を考慮した応力解析が必要になる。このような解析は、天然ゴムと有機溶媒の組み合わせに対して研究が始まり<sup>(1)-(3)</sup>、近年では、水を溶媒とするハイドロゲルに対して盛んに行われている<sup>(4),(5)</sup>。

高分子ゲルの力学特性を表す自由エネルギー関数として、Flory-Rehner (F-R) モデルはよく知られている<sup>(1),(2),(6)</sup>。この自由エネルギー関数は、統計分子鎖理論に基づく Neo-Hookean 型の弾性ひずみエネルギーと Flory-Huggins 理論に基づく混合エネルギーの線形和で構成される。したがって、自由エネルギー関数を高度化するため、弾性ひずみエネルギーに Mooney-Rivlin モデルや Arruda-Boyce モデル、Gent モデル、Ogden モデル<sup>(7)</sup>などを用いることは有意義であると考えられる<sup>(4),(8)-(10)</sup>。しかし、これらのモデルは膨潤現象に着

目して構築されている訳ではない。

一方、著者のひとりには、F-R モデルに含まれる Neo-Hookean 型の弾性ひずみエネルギーを偏差成分と体積成分に分離し、2つのスケーリング指数を導入することによって、F-R モデルを拡張した（以後、拡張 F-R モデルと呼ぶ）<sup>(11),(12)</sup>。結果として、基礎的な力学特性であるヤング率や浸透圧の膨潤度依存性を再現することに成功した。さらには、膨潤誘起型のひずみ軟化現象が生じ得ることを明らかにした。この知見は、高分子ゲルに特有の破壊機構が存在する可能性を示しており意義がある。ただし、天然ゴムを用いた研究<sup>(3)</sup>において言及されているものの、この現象に着目した実験観察や計測はこれまで行われていない。

そこで本研究では、アクリルアミドハイドロゲルの自由膨潤及びその後の単軸引張試験の実験データに基づき、拡張 F-R モデルの基礎的検証を行う。このため 2 章では理論について、3 章では実験について述べる。4 章では、拡張 F-R モデルの優位性を示すため、弾性ひずみエネルギーに Ogden モデルを用いた場合との比較を行う。さらに 5 章では、逆問題として Flory-Huggins の相互作用係数を解析し、文献値と比較し、検討する。最後に 6 章では結言を述べる。

## 2. 理論

**2.1. 基礎式** F-R モデル<sup>(6)</sup>では、高分子ゲルの自由エネルギー関数  $W$  を、弾性ひずみエネルギー  $W_e(\lambda_i)$  と混合エネルギー  $W_m(C)$  の線形和として次のように表す。

$$W = W_e(\lambda_i) + W_m(C) \quad (1)$$

ここで、 $\lambda_i$  は主方向への伸び、 $C$  は溶媒分子の濃度であり、

$$W_e = \frac{E_d}{6} (I - 3 - 2 \log J) \quad (2)$$

$$W_m = -\frac{kT}{\nu} \left\{ \nu C \log \left( 1 + \frac{1}{\nu C} \right) + \frac{\chi}{1 + \nu C} \right\} \quad (3)$$

とそれぞれのエネルギーは表される。 $I$  と  $J$  はひずみの不変量であり、 $I = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ 、 $J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  と書ける。また、 $E_d$  は未変形、乾燥状態でのヤング率である。一方、 $kT$  は熱エネルギー換算の絶対温度、 $\nu$  は溶媒 1 分子当たりの体積、 $\chi$  は Flory-Huggins の相互作用係数である。

網目構造の高分子と溶媒分子に対して、非圧縮性近似が成り立つと仮定すると<sup>(2)</sup>、高分子ゲルの体積は乾燥状態の網目構造の体積と吸収された溶媒の体積の和として、

$$J = 1 + \nu C \quad (4)$$

と表され、ひずみの不変量  $J$  は体積膨潤比を表し、等価である。したがって、式(1)に式(4)の拘束条件をラグランジュの未定乗数法を用いて導入すると、未定乗数  $\Pi$  を用いて次式が得られる<sup>(5),(11)</sup>。

$$W = W_e(\lambda_i) + W_m(C) + \Pi(1 + \nu C - J) \quad (5)$$

式(5)より公称応力  $s_i = \partial W / \partial \lambda_i$  を求め、 $\sigma_i = s_i \lambda_i / J$  ( $i=1,2,3$ ) の関係を用いて真応力に換算すると、

$$\sigma_i = \frac{E_d}{3J} (\lambda_i^2 - 1) - \Pi \quad (6)$$

となる。また、外部溶媒の化学ポテンシャルを  $\mu$  と表すとき、式(5)に  $\mu = \partial W / \partial C$  の関係を適用すると、膨潤平衡状態では次式が成り立つ。

$$\mu = kT \left\{ \log \left( \frac{J-1}{J} \right) + \frac{1}{J} + \frac{\chi}{J^2} \right\} + \Pi \nu = 0 \quad (7)$$

本研究では、3章に述べるように、アクリルアミドハイドロゲルを作成し、そのままの試験片 (as prepared, 状態 AP) と自由膨潤によって平衡状態に達した試験片 (equilibrium swelling, 状態 ES) の体積膨潤比  $J_{AP}$ 、 $J_{ES}$  をそれぞれ算出する。したがって、式(7)は状態 ES でのみ成り立つ。なお、それぞれの状態において、 $\lambda_i = J^{1/3}$  と表される。

状態 AP と状態 ES の試験片に対して単軸引張試験を行うとき、引張速度に比べて、試験片表面からの溶媒の物質移動は十分に遅いことを仮定し、単軸引張試験中に体積膨潤比は保存されるとみなす。このとき、単軸引張 ( $\sigma_1 = \sigma_{FR}$ 、 $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ ) では、 $\lambda_1 = J^{1/3} \lambda$ 、 $\lambda_2 = \lambda_3 = J^{1/3} \lambda^{-1/2}$  と表され、

$$\sigma_{FR} = \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{E_d}{3} J^{-1/3} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (8)$$

と書ける。また、式(8)に  $\lambda = 1 + \Delta \varepsilon$  を代入して、高次項を消去すると、ヤング率を体積膨潤比の関数として、

$$E_{FR} = \frac{\Delta \sigma_{FR}}{\Delta \varepsilon} = E_d J^{-1/3} \quad (9)$$

と求めることができる。すなわち、実験データとのフィッティングによって式(9)よりヤング率  $E_d$  を評価でき、式(8)より応力ひずみ関係を予測することができる (4章)。

さらに、式(6)より状態 ES における未定乗数  $\Pi$  を求めることも可能であり、式(7)に代入すると、恒等式

$$\log \left( \frac{J_{ES} - 1}{J_{ES}} \right) + \frac{1}{J_{ES}} + \frac{\chi_{FR}}{J_{ES}^2} + \frac{E_d \nu}{3kT} \left( \frac{1}{J_{ES}^{1/3}} - \frac{1}{J_{ES}} \right) = 0 \quad (10)$$

が得られる。 $\nu$  や  $kT$  は同定の容易な値である。一方、相互作用係数  $\chi$  は、実験から計測できる値であるが、式(10)を満足するためのフィッティングパラメータとして利用されてきた背景も有している<sup>(2)</sup>。本研究では、逆問題として相互作用係数  $\chi_{FR}$  を解析し、文献値との比較を行う (5章)。

**2.2. 拡張 F-R モデル** 拡張 F-R モデル<sup>(11),(12)</sup>では、式(2)の Neo-Hookean 型の弾性ひずみエネルギーを偏差成分と体積成分に分離し、スケーリング指数  $m$  と  $n$  を次のように導入する。

$$W_e = \frac{E_d}{6} J^m (I - 3J^{2/3}) + \frac{E_d}{6} J^n (3J^{2/3} - 3 - a \log J) \quad (11)$$

なお、対数項  $\log J$  の係数も任意の係数  $a$  として扱う<sup>(11)</sup>。したがって、 $m=n=0$  かつ  $a=2$  のとき、拡張 F-R モデルは元の F-R モデルになる。

F-R モデルと同様にして、真応力を求めると、

$$\sigma_i = \frac{E_d}{3} J^{m-1} \left\{ \lambda_i^2 - J^{2/3} + \frac{m}{2} (I - 3J^{2/3}) \right\} + \frac{E_d}{3} J^{n-1} \left\{ J^{2/3} - \frac{a}{2} + \frac{n}{2} (3J^{2/3} - 3 - a \log J) \right\} - \Pi \quad (12)$$

となる。なお、化学ポテンシャルのつり合いには変化はなく、すなわち式(7)であり、未定乗数  $\Pi$  を経由して、弾性ひずみエネルギーは化学ポテンシャルのつり合いに影響を与える。つづいて単軸引張 ( $\sigma_1 = \sigma_{cFR}$ 、 $\sigma_2 = \sigma_3 = 0$ ) を想定すると、

$$\sigma_{cFR} = \frac{E_d}{3} J^{m-1/3} (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (13)$$

と求められる。したがって、ヤング率は、

$$E_{cFR} = \frac{\Delta \sigma_{cFR}}{\Delta \varepsilon} = E_d J^{m-1/3} \quad (14)$$

となる。また、状態 ES を考えることによって、式(7),(12)より、相互作用係数  $\chi_{cFR}$  を含んだ恒等式は次のように導かれる。

$$\log \left( \frac{J_{ES} - 1}{J_{ES}} \right) + \frac{1}{J_{ES}} + \frac{\chi_{cFR}}{J_{ES}^2} + \frac{E_d \nu}{3kT} J_{ES}^{n-1} \left\{ J_{ES}^{2/3} - \frac{a}{2} + \frac{n}{2} (3J_{ES}^{2/3} - 3 - a \log J_{ES}) \right\} = 0 \quad (15)$$

式(13)~(15)に示されるように、拡張 F-R モデルでは、 $m$  はヤング率、 $n$  と  $a$  は自由膨潤平衡における未定乗数  $\Pi$  の体積膨潤比依存性をそれぞれ調整するために用いられる<sup>(11),(12)</sup>。

**2.3. Ogden モデルの適用** F-R モデルの弾性ひずみエネルギー

ーに Ogden モデル<sup>(7)</sup>

$$W_c = \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{3\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) \quad (16)$$

を利用することを考える。N, E<sub>i</sub>, α<sub>i</sub> は材料定数であり、例えば、N=1 で α<sub>1</sub>=2 のとき、Neo-Hookean 型の弾性ひずみエネルギーと等価になる。E<sub>i</sub> と α<sub>i</sub> は一般に E<sub>i</sub>α<sub>i</sub>>0 (i=1,2,...,N) を満足するように決定され、ゴム材料の応力ひずみ関係は、N=3 程度にすることによって、高ひずみ領域も含めて実験結果と良い一致を示すようになる<sup>(7)</sup>。

以下、同様の手続きによって、真応力は

$$\sigma_i = \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{3J} \lambda_i^{\alpha_i} - \Pi \quad (17)$$

と表され、単軸引張 (σ<sub>1</sub>=σ<sub>OG</sub>, σ<sub>2</sub>=σ<sub>3</sub>=0) を想定すると、

$$\sigma_{OG} = \sum_{i=1}^N \frac{E_i}{3} J^{\alpha_i/3-1} (\lambda^{\alpha_i} - \lambda^{-\alpha_i/2}) \quad (18)$$

となり、ヤング率は、

$$E_{OG} = \frac{\Delta\sigma_{OG}}{\Delta\varepsilon} = \sum_{i=1}^N \frac{E_i\alpha_i}{2} J^{\alpha_i/3-1} \quad (19)$$

と表される。つづいて、状態 ES を考えることによって、式(7)と(17)より、恒等式

$$\log\left(\frac{J_{ES}-1}{J_{ES}}\right) + \frac{1}{J_{ES}} + \frac{\chi_{OG}}{J_{ES}^2} + \frac{\nu}{3kT} \sum_{i=1}^N E_i J_{ES}^{\alpha_i/3-1} = 0 \quad (20)$$

が求められる。

式(18),(19)に示されるように、E<sub>i</sub> と α<sub>i</sub> の組み合わせによって、ヤング率の構成は複雑化するものの、応力ひずみ関係は高精度に再現され得るようになる。文献<sup>(10)</sup>では、Neo-Hookean 型から Ogden モデル (N=3) に変更することによって、実験データの再現性は大きく改善されることが報告されており、本研究でも同じことを期待している (4 章)。一方、自由膨潤平衡状態に及ぼす影響 (式(20)) は明らかではなく、相互作用係数を比較することによって評価する (5 章)。

### 3. 実験

**3.1. 試験片の準備** アクリルアミドハイドロゲルの試験片を次の手順で作成した。まず、純水 15.0mL 中にアクリルアミドを 3.73g と N,N'-メチレンビスアクリルアミド (BIS) を架橋剤として 23.0mg もしくは 34.6mg ずつ加え水溶液を作成し、約 10 分間の窒素バブリングを行った。BIS の配合量をモル濃度換算すると 10mM と 15mM であり、それぞれの試験片を BIS10 及び BIS15 と呼ぶことにする。つづいて、重合開始剤として過硫酸アンモニウム 17.1mg、重合促進剤としてテトラメチルエチレンジアミン 0.0449mL をそれぞれこの水溶液に加え、素早く攪拌後、シリコンゴム製の短冊状の型 (厚さ 1mm, 幅 8mm, 長さ 50mm) に流し込み成型した。

成型後はラップで包み、乾燥を防ぐとともに反応が完了するまで室温で 1 時間放置した。その後、型から取り出したままの試験片を状態 AP、状態 AP から純水に浸漬させ、膨潤平衡状態まで自由膨潤させたものを状態 ES と呼び、区別する。

**3.2. 体積膨潤比の評価** アクリルアミドハイドロゲルの溶媒は水であるが、作成段階において水分をすでに含んでいる。

したがって、体積膨潤比の基準をどこに取るのかは問題となる<sup>(5)</sup>。Fig. 1 は状態の異なる試験片の質量と体積の関係のプロットしたものである。質量は精密秤を用いて測定し、体積は試験片の 3 辺の長さを測定して求めた。状態 AP や状態 ES のほかに、空气中で自然乾燥させた状態 DA でも計測を行った。さらに、重合前の水溶液を作る過程において、主成分であるアクリルアミドを溶解させたことによる体積変化を測定し、試験片に含まれるアクリルアミドの質量に対応する体積もプロットされている (以後、状態 ID と呼ぶ)。

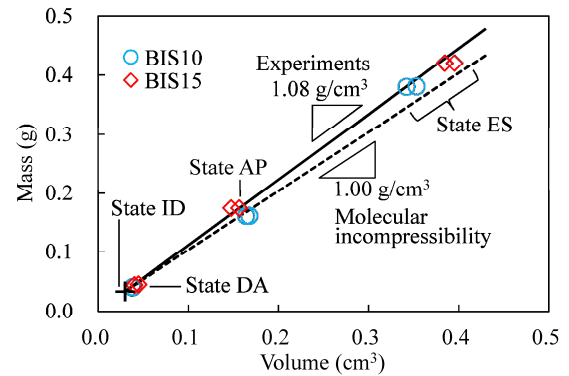


Fig. 1 Relation of mass and volume of Specimens BIS10 and BIS15 at States ES (equilibrium swelling), AP (as prepared), DA (dry in air) and ID (ideal dry).

状態 ID の点は理想的には溶媒を含んでいないアクリルアミドハイドロゲルの質量と体積を表していると考えられ、状態 DA の点とおおよそ等しいことは、この考え方の妥当性を示している。さらに、BIS 濃度に関わらず、状態の異なる点はおおよそ直線関係を保っており、平均的な傾きは 1.08 g/cm<sup>3</sup> であった。式(4)に示す非圧縮性の仮定が成り立つとすれば傾きは水の密度であるから 1.00g/cm<sup>3</sup> となるはずであり、非圧縮性の仮定は、若干の誤差を有するものの、おおよそ成立していることがわかった。したがって、状態 ID を基準状態とみなし、状態 AP 及び状態 ES における体積膨潤比を換算すると、BIS10 では J<sub>AP</sub>=5.76, J<sub>ES</sub>=12.1 であり、BIS15 では J<sub>AP</sub>=4.89, J<sub>ES</sub>=12.5 であることがわかった。

**3.3. 単軸引張試験** 試験片の室温での単軸引張試験を二軸引張試験機 ISBT-2308 (アイエス技研株式会社製) を用いて行った。この試験機は水槽を有しており、試験片を液中浸漬した状態での試験を実施可能である。試験中の乾燥や膨潤による体積膨潤比の変化を抑制するため、状態 AP の試験片に対しては空气中で、状態 ES の試験片に対しては水中で試験を実施した。引張速度は 1.0mm/sec であり、ゲル表面からの溶媒の吸収によって膨潤平衡状態になるためには、一般に数日間を必要とするため、試験中に体積膨潤比は保存されとみなすことができる。また、引張速度が 0.1mm/sec 及び 10.0mm/sec の場合においても予備試験を行っており、アクリルアミドハイドロゲルはこの程度の変形速度域において粘性特性をほとんど示さないことを確認した。

なお、引張試験を BIS10 の状態 AP と状態 ES に対して 9 回と 11 回、BIS15 では 9 回と 12 回、それぞれ実施した。とりわけ破断ひずみに顕著なばらつきが生じた。したがって、平均的な挙動を示しつつ破断ひずみの大きな結果を利用す

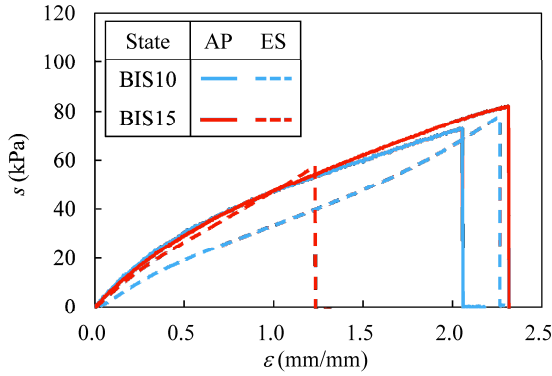


Fig. 2 Stress-strain responses under uniaxial tension of Specimens BIS10 and BIS15 at States AP and ES.

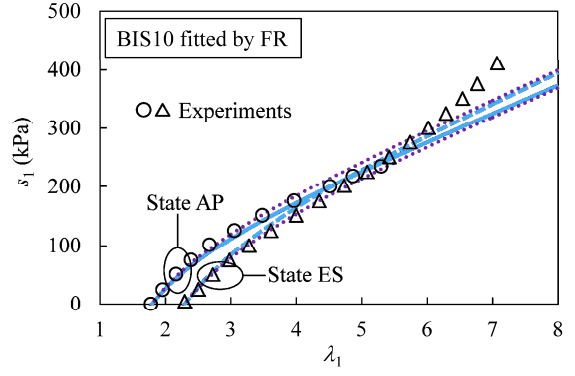
ることを考え、BIS10 及び BIS15 の試験片の状態 AP と状態 ES、それぞれ 1 本ずつの結果を代表的な場合として示す。

Fig. 2 に BIS10 及び BIS15 の状態 AP 及び状態 ES における公称応力と公称ひずみの関係を示す。ヤング率を求めるため、Fig. 2 の応答を 6 次関数によって最小二乗法でフィッティングし、無負荷状態の勾配を評価した。結果として、BIS10 の状態 AP で 84.5 kPa、状態 ES で 61.7 kPa、BIS15 の状態 AP で 81.1 kPa、状態 ES で 74.7 kPa であることがそれぞれわかった。なお、引張変形は試験片が破断に至るまで与えた。また、どちらの試験片も状態 ES において、分子鎖の伸び切りの影響と考えられる応力の上昇が観察された。状態 ES では、膨潤によって前もって分子鎖が引き延ばされており、このような挙動が現れたと解釈できる。なお、状態 AP の試験片は空气中、状態 ES の試験片は水中で試験を行っており、もし試験片の表面からの乾燥やさらなる膨潤が影響するとすれば、逆の傾向が現れるはずであるから (2 章)、単純に分子鎖の伸び切りの影響であると考察できる。

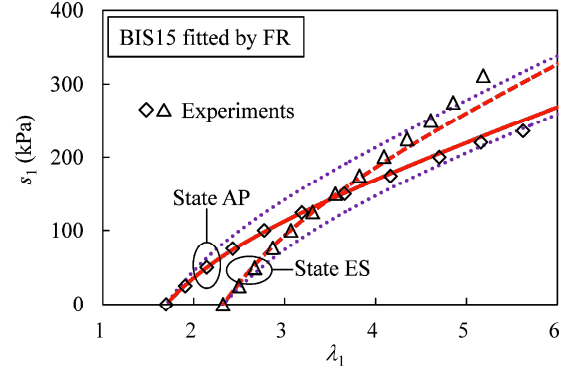
#### 4. 解析結果

はじめに、F-R モデルと実験結果の比較を Fig. 3 に示す。2 章で示した式展開と対応させるため、基準状態として  $J=1$  のときを考え、Fig.2 に示す実験データからの換算には、 $s_1=sJ^{2/3}$ 、 $\lambda_1=J^{1/3}(1+\varepsilon)$  をそれぞれ用いた。体積膨潤比  $J$  は状態 AP のとき  $J_{AP}$ 、状態 ES のとき  $J_{ES}$  と既知であるから (3.2 節参照)、調整可能なパラメータは  $E_d$  のみである (式(8),(9))。したがって、状態 AP もしくは状態 ES のヤング率に対してパラメータを調整する場合 (Table 1)、フィッティングに用いなかった状態のヤング率が再現される保証はない。図中では、フィッティングした結果を実線 (状態 AP) と破線 (状態 ES)、その結果として得られるものを点線でそれぞれ表しており、BIS15 の場合 (Fig.3(b)) には明らかなずれが生じた。F-R モデルでは、ヤング率は体積膨潤比の  $-1/3$  乗に比例 (式(9)) するため、この問題は生じ得る。天然ゴムと有機溶媒の組み合わせに対しても同じ問題は生じている<sup>(11)</sup>。

次に、拡張 F-R モデルの結果を Fig. 4 に示す。拡張 F-R モデルでは、 $E_d$  のほかにスケーリング指数  $m$  をパラメータとして用いることができる (式(13),(14))。結果として、状態 AP と状態 ES のヤング率を同時にフィッティングすることができ (Table 1)、応力と伸びの関係の再現性も F-R モデルと比較して格段に向上している。ただし、弾性ひずみエネルギー



(a) Specimen BIS10



(b) Specimen BIS15

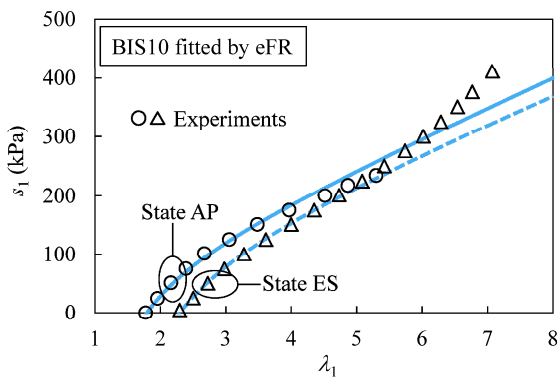
Fig. 3 Predictions of F-R model compared with experimental data under uniaxial tension at States AP and ES. Solid and broken lines are based on parameter set at States AP and ES, respectively, while dotted lines are based on that at opposite state.

Table 1 Parameter sets used for F-R model (FR), extended F-R model (eFR) and Ogden model;  $E_d$  and  $E_i$  in kPa.

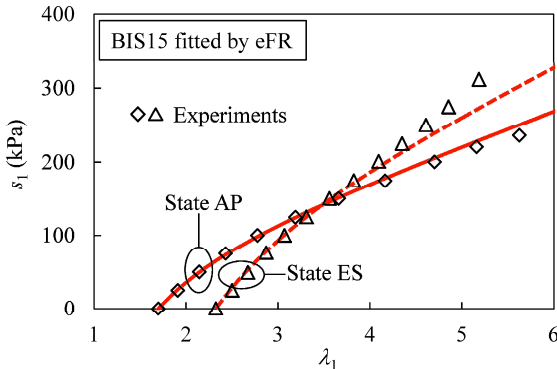
		Specimen BIS10		Specimen BIS15	
FR	State AP	$E_d=151.5$	State AP	$E_d=137.5$	
	State ES	$E_d=141.5$	State ES	$E_d=173.6$	
eFR	States AP & ES	$E_d=178.0$	States AP & ES	$E_d=92.9$	
		$m=-0.092$		$m=0.247$	
Ogden (N=3)	States AP & ES	$E_1=1020$	State AP	$E_1=95.9$	
		$E_2=5.70$	State AP	$E_2=73.9$	
		$E_3=-152$		$E_3=-7.22 \times 10^{-10}$	
		$\alpha_1=0.598$		$\alpha_1=0.26$	
		$\alpha_2=3.61$		$\alpha_2=2.52$	
		$\alpha_3=-3.67 \times 10^{-12}$		$\alpha_3=-10.7$	
				$E_1=72.3$	
			State ES	$E_2=29.7$	
				$E_3=1.53 \times 10^{-10}$	
				$\alpha_1=2.36$	
			$\alpha_2=2.37$		
			$\alpha_3=16.8$		

ギーは Neo-Hookean 型に基づいており、分子鎖の伸び切りの影響を考慮することはできない。したがって、状態 ES に現れるような分子鎖の伸び切りに起因すると考えられる応力の上昇を再現することはできない。しかしながら、この点を除けば、拡張 F-R モデルは BIS10 及び BIS15 に対して、状態に関わらず応力と伸びの関係を高性能に再現することに成功している。

Ogden モデルの結果を Fig. 5 に示す。Ogden モデルでは、ヤング率の体積膨潤比依存性は  $E_i$  と  $\alpha_i$  を調整することによ



(a) Specimen BIS10

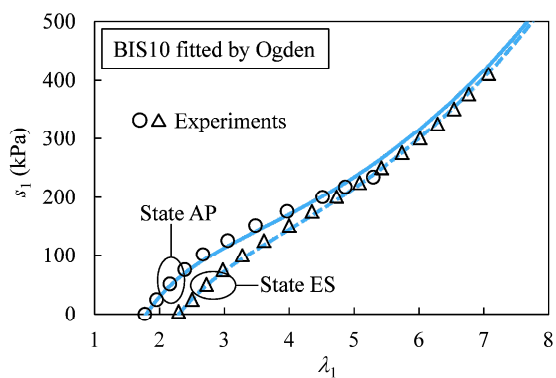


(b) Specimen BIS15

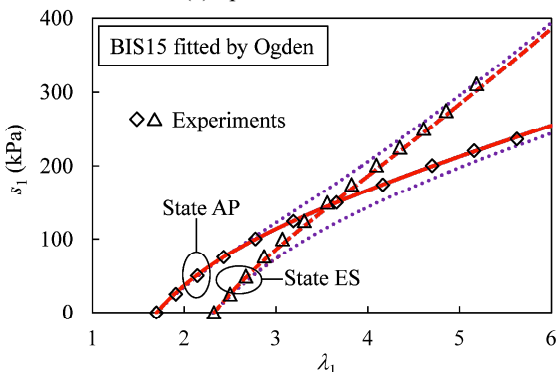
Fig. 4 Predictions of extended F-R model compared with experimental data under uniaxial tension at States AP and ES.

って再現可能であり、拡張 F-R モデルの問題点である分子鎖の伸び切りの影響も考慮することができると考えられる (式(18),(19)). 本研究では、一般的な推奨値として  $N=3$  を用いてパラメータフィッティングを行ったところ、BIS10 の場合 (Fig. 5(a)) には、状態 AP 及び状態 ES のどちらも精度良く再現できるパラメータセットが見つかった (Table 1). 一方、BIS15 の結果 (Fig. 5(b)) に対しては、両方の状態を満足するパラメータセットを見つけることはできず、図中ではどちらか一方をフィッティングした場合の結果が示されている (Table 1). すなわち、F-R モデルと同様にして、一方を合わせると一方が合わなくなるという問題が生じた。

この問題について考察する. Ogden モデルでは、同じパラメータセットを用いる場合、伸びの値に依存して、状態 AP の応力値が状態 ES の応力値より高い値を取ることがわかる (Fig. 5). しかし、BIS15 の実験データでは、状態 ES の応力値が状態 AP の応力値を途中で追い越す挙動が観察されており、このような挙動を Ogden モデルは再現困難であると推察できる. なお、BIS10 の場合についても、状態 AP の実験が途中で破断に至り、はっきりとはわからないが、状態 ES による状態 AP の応力値の追い越し挙動の兆候が観察されている. このような挙動は、拡張 F-R モデルに含まれるスケーリング指数  $m$  を調整することによって、自然に再現することができており (Fig. 4), すなわち、分子鎖の伸び切りの影響を考慮できることは Ogden モデルの利点であるが、状態 AP や状態 ES といった膨潤現象を伴った特有の挙動を一般に再現する点では、拡張 F-R モデルが優れている.



(a) Specimen BIS10



(b) Specimen BIS15

Fig. 5 Predictions of Ogden model compared with experimental data under uniaxial tension at States AP and ES. Solid and broken lines are based on parameter set at States AP and ES, respectively, while dotted lines are based on that at opposite state.

## 5. 考 察

4 章では実験結果との比較によって、Table 1 に示すようにパラメータを決定した. したがって、状態 ES における恒等式(10),(15),(20)を用いれば、逆問題として相互作用係数を評価することができる. なお、室温であることから  $kT=4.11 \times 10^{-21}$  J, 溶媒は水であることから  $v=2.99 \times 10^{-29}$  m<sup>3</sup> であり、F-R モデルと Ogden モデルの場合 (式(10),(20)) には、これらの情報から相互作用係数  $\chi_{FR}$ ,  $\chi_{OG}$  を評価することができる.

Table 2 にアクリルアミドハイドロゲルの文献値<sup>(5),(13)</sup>と F-R モデル、Ogden モデルから評価された相互作用係数の値を示す. F-R モデルは、応力ひずみ関係の再現性に劣っているものの (Fig.3), 相互作用係数については、0.505~0.512 の値を取っており、高めの値ではあるが、ばらつきの少ない値が求められた. 一方、Ogden モデルについては、BIS10 の場合に 0.492 と小さめの値、BIS15 の場合には 0.505 程度の値を取り、BIS 濃度に依存して相対的にばらつきが大きくなった. 相互作用係数は、架橋密度 (BIS 濃度) に依存しないと考えられる<sup>(1),(2)</sup>. すなわち、Ogden モデルを用いることによって、応力ひずみ関係が高精度に再現できたとしても、状態 ES における自由膨潤状態を必ずしも整合的に評価できる訳ではないことがわかった.

拡張 F-R モデル (式(15)) は調整パラメータとして  $n$  と  $a$  を有しており、これらの関数として  $\chi_{eFR}$  は評価される. Fig. 6 は、相互作用係数  $\chi_{eFR}$  をスケーリング指数  $n$  と係数  $a$  の関数としてプロットしたものである. この図が示すように、 $n$  と  $a$  を調整することによって、文献値の条件を満足し、BIS 濃



Table 2 Comparison of  $\chi_{FR}$  and  $\chi_{OG}$  with experimental values.

		Specimen BIS10		Specimen BIS15	
FR	State AP	$\chi_{FR}=0.512$	State AP	$\chi_{FR}=0.510$	
	State ES	$\chi_{FR}=0.511$	State ES	$\chi_{FR}=0.505$	
Ogden	States AP & ES	$\chi_{OG}=0.492$	State AP	$\chi_{OG}=0.506$	
			State ES	$\chi_{OG}=0.505$	
References <sup>(5),(13)</sup>		$\chi=0.42\sim 0.51$			

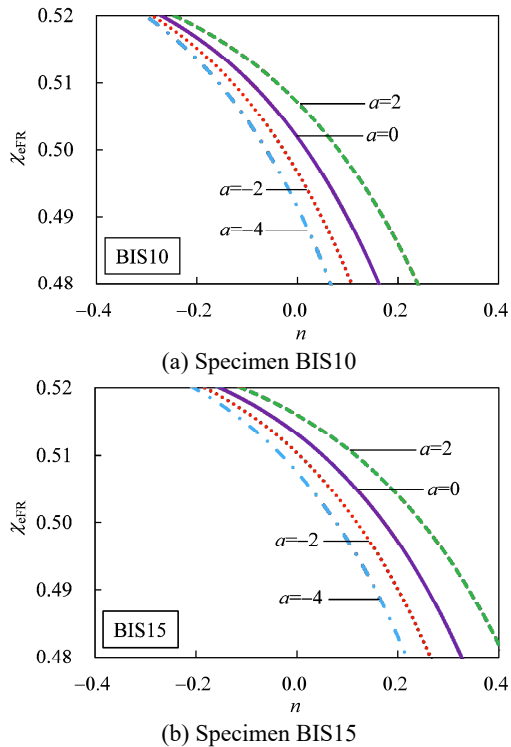


Fig. 6  $\chi_{eFR}$  as a function of  $n$  and  $a$ .

度に関わらず同一の相互作用係数を選ぶことができる。また、一般に  $n$  の値は  $m$  と異なる値である。したがって、2つのスケーリング指数がうまく機能していることを確認した。

## 6. 結 言

本研究では、アクリルアミド水ゲルの自由膨潤と単軸引張試験の実験データに基づき、拡張 F-R モデルの基礎的検証を行った。比較対象として、元々の F-R モデルを用いる場合と弾性ひずみエネルギーに Ogden モデルを適用する場合をそれぞれ考えた。解析の結果として、ヤング率の体積膨潤比依存性を再現するために拡張 F-R モデルが優れていることを明らかにした。Ogden モデルは分子鎖の伸び切りの影響を再現できるものの、異なる膨潤状態を一つのパラメータセットで表現できない場合があることがわかった。一方、拡張 F-R モデルにはそのような制約はないことを確認した。さらに、相互作用係数の評価においても、Ogden モデルでは整合しない相互作用係数を評価することがあるのに対して、拡張 F-R モデルではスケーリング指数を用いて、相互作用係数を整合的に評価できることを示した。

先行研究<sup>(11),(12)</sup>ではスケーリング指数  $n$  が負の値を取るとき膨潤誘起型のひずみ軟化挙動が生じ得ることを示した。本論文の結果は、アクリルアミド水ゲルを用いて上述の特異な現象を観察・計測可能であることを示唆している。

## 謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP16H04234 の助成を受けて行われた。ここに記して謝意を表する。

## 参考文献

- (1) P.J. Flory: Principles of Polymer Chemistry, 1953, Cornell University Press, NY.
- (2) L.R.G. Treloar: The Physics of Rubber Elasticity, 1975, Oxford University Press, Oxford.
- (3) G. Gee: The interaction between rubber and liquids. X. some new experimental tests of a statistical thermodynamic theory of rubber-liquid systems, Transactions of the Faraday Society, **42**(1946), pp.B033–B044.
- (4) Y. Bitoh, K. Urayama, T. Takigawa, K. Ito: Biaxial strain testing of extremely soft polymer gels, Soft Matter, **7**(2011), pp.2632–2638.
- (5) J. Li, Y. Hu, J.J. Vlassak, Z. Suo: Experimental determination of equations of state for ideal elastomeric gels, Soft Matter, **8**(2012), pp.8121–8128.
- (6) P.J. Flory, J. Rehner: Statistical mechanics of cross-linked polymer networks, II swelling, The Journal of Chemical Physics, **11**(1943), pp.521–526.
- (7) R.W. Ogden: Large deformation isotropic elasticity – on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **326**(1972), pp. 565–584.
- (8) M.C. Boyce, E.M. Arruda: Swelling and mechanical stretching of elastomeric materials, Mathematics and Mechanics of Solids, **6**(2001), pp.641–659.
- (9) S.A. Chester, L. Anand: A coupled theory of fluid permeation and large deformations for elastomeric materials. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **58**(2010), pp.1879–1906.
- (10) Y. Bitoh, N. Akuzawa, K. Urayama, T. Takigawa: Strain energy function of swollen polybutadiene elastomers studied by general biaxial strain testing, Journal of Polymer Science Part B, **48**(2010), pp.721–728.
- (11) D. Okumura, A. Kondo, N. Ohno: Using two scaling exponents to describe the mechanical properties of swollen elastomers, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, **90**(2016), pp.61–76.
- (12) D. Okumura, M. Mizutani, H. Tanaka, M. Uchida: Effects of two scaling exponents on biaxial deformation and mass transport of swollen elastomers, International Journal of Mechanical Sciences, (in press).
- (13) Y.D. Livney, I. Portnaya, B. Faupin, L. Fahoum, O. Ramon, Y. Cohen, S. Mizrahi, U. Cogan: Interactions of glucose and polyacrylamide in solutions and gels, Journal of Polymer Science Part B, **41**(2003), pp.3053–3063.