

## 高分子ゲルの拡張 Flory-Rehner モデルを用いた線形摂動解析

LINEAR PERTURBATION ANALYSIS USING AN EXTENDED  
FLORY-REHNER MODEL FOR POLYMERIC GELS真野 貴文<sup>1)</sup>, 奥村 大<sup>2)</sup>

Takafumi MANO and Dai OKUMURA

1) 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 名古屋市千種区, E-mail: mano@mml.mech.nagoya-u.ac.jp)

2) 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)

In this study, we perform linear perturbation analysis using an extended Flory-Rehner (F-R) model for polymeric gels, which was developed by introducing two scaling exponents into the original F-R free energy function. Closed-form expressions for Young's modulus and Poisson's ratio are successfully derived by considering that polymeric gels are at equilibrium swelling under an arbitrary prestretch. Young's modulus and Poisson's ratio decrease depending on the combination of two scaling exponents, leading to predicting a negative Poisson's ratio. It is shown that using the closed-form expressions, the onset condition of swelling-induced strain softening is described and verified in the case of equilibrium swelling under uniaxial tension.

**Key Words:** Linear perturbation analysis, Constitutive model, Elastomers, Swelling, Mechanical properties

## 1. 結 言

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<sup>(1)</sup>が基礎的かつよく知られている<sup>(2),(3)</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, 応力と化学ポテンシャルの相互作用が規定され, 高分子ゲルの変形挙動と溶媒の吸収や排出といった膨潤挙動を連成して解析することが可能である<sup>(4)-(7)</sup>. F-R モデルは基礎的であるから, 膨潤状態に依存した力学特性の変化をいつもうまく再現できる訳ではなく, 著者ら<sup>(8)</sup>は2つのスケーリング指数を弾性ひずみエネルギーに導入して F-R モデルを拡張し(以後, 拡張 F-R モデルと呼ぶ), 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. このほかにも F-R モデルを高性能化するための研究は数多く行われている<sup>(9)-(11)</sup>.

Bouklas-Huang<sup>(12)</sup>は, 無負荷での膨潤平衡状態(自由膨潤状態)を基準状態に考え, 線形摂動解析によって, ヤング率及びポアソン比の体積膨潤比依存性を調べた. この解析には, F-R モデルが用いられており, ポアソン比は貧溶媒の場合に 0.5 を上限として, 良溶媒側では 0.2 程度まで減少, これに依存してヤング率も減少することを示した. Okumura ら<sup>(8),(13)</sup>は, 同様の手法を拡張 F-R モデルに適用し, スケーリング指数の及ぼす影響を調べたところ, ポアソン比が負<sup>(14),(15)</sup>にな

るような場合もあることを示し, このような状況下において, 膨潤誘起型のひずみ軟化現象が生じ得ることを示唆した<sup>(13)</sup>.

上述の解析は, 自由膨潤状態における線形摂動解析に基づいている. したがって, もし任意の変形状態を基準状態としてヤング率やポアソン比を評価することができれば, 膨潤誘起型のひずみ軟化現象との対応関係を詳細に明らかにすることができる. また, 膨潤現象はゲル表面からの溶媒の物質移動によって進行する. したがって, 十分に時間をかけて変形を与えるかどうかによって依存して, 力学応答は変化する. 両極端な場合を想定すれば, 膨潤平衡状態を保ち体積膨潤比が変化する場合と, 体積膨潤比は変化せず膨潤平衡状態を保たない場合が考えられる. したがって, これらの場合を想定して, 任意の基準状態における線形摂動解析によってヤング率やポアソン比を評価することは非常に有意義である.

そこで本研究では, 拡張 F-R モデルを用いて, 任意の基準状態において線形摂動解析を行い, 高分子ゲルのヤング率やポアソン比に及ぼす基準状態の影響を調べる. このため 2 章では基礎式を示す. 3 章では線形摂動解析によって閉形解を導出する. 4 章では, 自由膨潤及び単軸引張下での膨潤平衡状態を基準状態として, ヤング率及びポアソン比の基準状態依存性を調べる. 5 章では, 導出された閉形解を用いて, 膨潤誘起型のひずみ軟化開始点が評価できることを示す. 最後に 6 章では結言を述べる.

## 2. 基礎式

拡張 F-R モデル<sup>(8)</sup>は、Flory-Rehner<sup>(1)</sup>の自由エネルギー関数を 2 つのスケーリング指数を用いて拡張したものであり、ラグランジュの未定乗数を含んだ形として次式で表される。

$$W = \frac{E_d}{6} J^m (I - 3J^{2/3}) + \frac{E_d}{6} J^n (3J^{2/3} - 3 - a \log J) - \frac{kT}{\nu} \left\{ \nu C \log \left( 1 + \frac{1}{\nu C} \right) + \frac{\chi}{1 + \nu C} \right\} + \Pi (1 + \nu C - J) \quad (1)$$

右辺の第 1 項及び第 2 項は弾性ひずみエネルギーである。  $m$  と  $n$  はスケーリング指数であり、偏差成分と体積成分をそれぞれスケーリングしている。  $I$  と  $J$  はひずみの不変量であり、主方向の伸び  $\lambda_i$  を用いると、  $I = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$ ,  $J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  と表される。  $E_d$  は未変形、乾燥状態でのヤング率であり、  $a$  は係数である。右辺第 3 項は網目構造の高分子と溶媒分子の混合エネルギーであり、  $C$  は溶媒分子の濃度、  $kT$  は熱エネルギー換算の絶対温度である。  $\nu$  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。本研究では、以後、主方向の伸び  $\lambda_i$  に対応する主応力を考え、真応力を  $\sigma_i$ 、公称応力を  $s_i$  とそれぞれ表す。

式(1)の右辺第 4 項の  $\Pi$  はラグランジュの未定乗数であり、網目構造の高分子と溶媒分子に非圧縮性近似を仮定するとき<sup>(3),(4),(12)</sup>、拘束条件

$$J = 1 + \nu C \quad (2)$$

を課すために導入され、このとき  $J$  は体積膨潤比と呼ばれる。なお、式(1)の拡張モデルは、  $m = n = 0$  かつ  $a = 2$  のとき、元の F-R モデルに帰着する<sup>(1)-(6)</sup>。

式(1)から公称応力  $s_i = \partial W / \partial \lambda_i$  を求め、換算式  $\sigma_i = s_i \lambda_i / J$  を用いて真応力に換算すると、

$$\sigma_i = \frac{E_d}{3} J^{m-1} \left\{ \lambda_i^2 - J^{2/3} + \frac{m}{2} (I_1 - 3J^{2/3}) \right\} + \frac{E_d}{3} J^{n-1} \left\{ J^{2/3} - \frac{a}{2} + \frac{n}{2} (3J^{2/3} - 3 - a \log J) \right\} - \Pi \quad (3)$$

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、高分子ゲル中の溶媒分子の化学ポテンシャルとのつり合いは、式(1)に  $\mu = \partial W / \partial C$  の関係を適用して、

$$\mu = kT \left\{ \log \left( \frac{J-1}{J} \right) + \frac{1}{J} + \frac{\chi}{J^2} \right\} + \Pi \nu = 0 \quad (4)$$

と求められる。本研究では膨潤平衡状態、すなわち  $\mu = 0$  の場合を考える。したがって、式(3)と(4)で構成される非線形方程式を解くことによって、応力や伸び、体積膨潤比を解析することができる<sup>(8),(13)</sup>。

## 3. 線形摂動解析

### 3.1. 摂動展開

式(3)と式(4)から得られた任意の変形状態を基準状態とみなし、そこからの線形摂動を考えると、式(3)と式(4)より、次式がそれぞれ導かれる。

$$\Delta \sigma_i = \frac{E_d}{3J} \left[ J^m \left\{ m(\lambda_i^2 \Delta \varepsilon_1 + \lambda_2^2 \Delta \varepsilon_2 + \lambda_3^2 \Delta \varepsilon_3) + 2\lambda_i^2 \Delta \varepsilon_i \right\} + \left\{ J^m (m-1) \lambda_i^2 + X \right\} (\Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2 + \Delta \varepsilon_3) \right] - \Delta \Pi \quad (5)$$

$$\Delta \mu = kT \left\{ \frac{1}{J-1} - \frac{1}{J} - \frac{2\chi}{J^2} \right\} (\Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2 + \Delta \varepsilon_3) + \Delta \Pi \nu \quad (6)$$

ここで、  $\Delta(\ )$  はそれぞれの変数に対応する線形摂動であり、  $\varepsilon_i$  をひずみに対応付けるため、  $\Delta \varepsilon_i = \Delta \lambda_i / \lambda_i$  と定義する。なお、

$$X = J^m \left\{ \frac{1}{2} m(m-1) (I - 3J^{2/3}) - (2m-1/3) J^{2/3} \right\} + J^n \left\{ \frac{3}{2} (n-1/3) (n+2/3) J^{2/3} - (n-1/2) a - \frac{1}{2} n(n-1) (3 + a \log J) \right\} \quad (7)$$

である。また、  $\Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2 + \Delta \varepsilon_3$  は  $J$  の線形摂動  $\Delta J$  と関係付けられ、  $\Delta J / J = \Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2 + \Delta \varepsilon_3$  である。したがって、  $\Delta J = 0$  は  $\Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2 + \Delta \varepsilon_3 = 0$  と等価である。

任意の基準状態におけるヤング率及びポアソン比を評価するため、主方向 1 への単軸引張 ( $\Delta \sigma_1 = \Delta \sigma$ ,  $\Delta \sigma_2 = \Delta \sigma_3 = 0$ ) を考え、この方向のヤング率を  $E_1$  と表す。このとき垂直方向 (すなわち主方向 2 と 3) のひずみは、ポアソン比を次のように定義して、

$$\Delta \varepsilon_2 = -\nu_{21} \Delta \varepsilon_1, \quad \Delta \varepsilon_3 = -\nu_{31} \Delta \varepsilon_1 \quad (8)$$

と表される。したがって、  $\Delta J / J$  は次式のようにも表される。

$$\Delta J / J = \Delta \varepsilon_1 + \Delta \varepsilon_2 + \Delta \varepsilon_3 = (1 - \nu_{21} - \nu_{31}) \Delta \varepsilon_1 \quad (9)$$

1 章で述べたように、2 つの極端な場合、すなわち体積膨潤比は変化せず膨潤平衡を保たない場合 ( $\Delta J = 0$  かつ  $\Delta \mu \neq 0$ ) と膨潤平衡を保ち体積膨潤比が変化する場合 ( $\Delta J \neq 0$  かつ  $\Delta \mu = 0$ ) をそれぞれ考え、閉形解を導出する。体積膨潤比の変化は溶媒の物質移動に基づいており、高分子ゲルの表面と内部の間に生じる拡散現象とみなされる。したがって、変形速度が速い場合には前者、変形速度が十分に遅い場合には後者の場合が想定される。以後、簡単のため、  $\Delta J = 0$  の場合と  $\Delta \mu = 0$  の場合としてそれぞれ区別する。

### 3.2. $\Delta J = 0$ の場合

体積膨潤比は変化せず膨潤平衡を保たない場合 ( $\Delta J = 0$  かつ  $\Delta \mu \neq 0$ )、式(6)は

$$\Delta \Pi = \Delta \mu / \nu \quad (10)$$

であるから、式(10)を式(5)に代入すると、

$$\Delta \sigma_i = \frac{E_d}{3J} J^m \left\{ m(\lambda_i^2 \Delta \varepsilon_1 + \lambda_2^2 \Delta \varepsilon_2 + \lambda_3^2 \Delta \varepsilon_3) + 2\lambda_i^2 \Delta \varepsilon_i \right\} - \frac{\Delta \mu}{\nu} \quad (11)$$

と変換できる。つづいて、  $\Delta \sigma_1 - \Delta \sigma_2 = \Delta \sigma$  及び  $\Delta \sigma_2 - \Delta \sigma_3 = 0$  に式(11)を適用し、式(9)は  $1 - \nu_{21} - \nu_{31} = 0$  であることを考慮すると、ヤング率  $E_1$  及びポアソン比  $\nu_{21}$ ,  $\nu_{31}$  を解くための方程式

$$\begin{cases} \Delta \sigma = \frac{2}{3} E_d J^{m-1} (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 \nu_{21}) \Delta \varepsilon_1 = E_1 \Delta \varepsilon_1 \\ \lambda_2^2 \nu_{21} - \lambda_3^2 \nu_{31} = 0 \\ 1 - \nu_{21} - \nu_{31} = 0 \end{cases} \quad (12)$$

が導かれる。結果として、次の閉形解を求めることができる。

$$\begin{cases} E_1 = \frac{2}{3} E_d J^{m-1} (\lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2) / (\lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ v_{21} = \lambda_3^2 / (\lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ v_{31} = \lambda_2^2 / (\lambda_2^2 + \lambda_3^2) \end{cases} \quad (13)$$

### 3.3. $\Delta\mu=0$ の場合

膨潤平衡を保ち体積膨潤比が変化する場合 ( $\Delta J \neq 0$  かつ  $\Delta\mu=0$ ), 式(6)は

$$\Delta\Pi = -\frac{kT}{\nu} \left\{ \frac{1}{J-1} - \frac{1}{J} - \frac{2\chi}{J^2} \right\} (\Delta\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_2 + \Delta\varepsilon_3) \quad (14)$$

となるから,

$$Y = \frac{3kT}{E_d \nu} J \left\{ \frac{1}{J-1} - \frac{1}{J} - \frac{2\chi}{J^2} \right\} \quad (15)$$

として, 式(14)を式(5)に代入すると,

$$\Delta\sigma_i = \frac{E_d}{3J} \left[ J^m \{ m(\lambda_1^2 \Delta\varepsilon_1 + \lambda_2^2 \Delta\varepsilon_2 + \lambda_3^2 \Delta\varepsilon_3) + 2\lambda_i^2 \Delta\varepsilon_i \} + \{ J^m (m-1)\lambda_i^2 + X + Y \} (\Delta\varepsilon_1 + \Delta\varepsilon_2 + \Delta\varepsilon_3) \right] \quad (16)$$

と変換できる.  $\Delta\sigma_1=\Delta\sigma$ ,  $\Delta\sigma_2=0$ ,  $\Delta\sigma_3=0$ を式(16)に適用すると,

$$Z = J^{-m}(X+Y) \quad (17)$$

として,

$$\begin{cases} \Delta\sigma = \frac{1}{3} E_d J^{m-1} \left[ (m+2)\lambda_1^2 - m(\lambda_2^2 v_{21} + \lambda_3^2 v_{31}) + \{ (m-1)\lambda_1^2 + Z \} (1 - v_{21} - v_{31}) \right] \Delta\varepsilon_1 = E_1 \Delta\varepsilon_1 \\ \{ m\lambda_1^2 + (m-1)\lambda_2^2 + Z \} - \{ (2m+1)\lambda_2^2 + Z \} v_{21} - \{ (m-1)\lambda_2^2 + m\lambda_3^2 + Z \} v_{31} = 0 \\ \{ m\lambda_1^2 + (m-1)\lambda_3^2 + Z \} - \{ m\lambda_2^2 + (m-1)\lambda_3^2 + Z \} v_{21} - \{ (2m+1)\lambda_3^2 + Z \} v_{31} = 0 \end{cases} \quad (18)$$

となる. したがって, 以下の閉形解を求めることができる.

$$\begin{cases} E_1 = \frac{1}{3} E_d J^{m-1} \left[ (m+2)\lambda_1^2 - m(\lambda_2^2 v_{21} + \lambda_3^2 v_{31}) + \{ (m-1)\lambda_1^2 + Z \} (1 - v_{21} - v_{31}) \right] \\ v_{21} = \lambda_3^2 / (\lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ \times \left\{ \frac{1}{2} (m-m^2)(\lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2) + \frac{1}{2} (m+m^2)(\lambda_1^2 + \lambda_2^2) - \lambda_2^2 + Z \right\}^{-1} \\ \times \left\{ \frac{1}{2} (m-m^2)(\lambda_2^2 + \lambda_3^2) + 2(m+m^2)\lambda_2^2 \lambda_3^2 (\lambda_2^2 + \lambda_3^2)^{-1} + Z \right\}^{-1} \\ v_{31} = \lambda_2^2 / (\lambda_2^2 + \lambda_3^2) \\ \times \left\{ \frac{1}{2} (m-m^2)(\lambda_1^2 \lambda_3^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2) + \frac{1}{2} (m+m^2)(\lambda_1^2 + \lambda_3^2) - \lambda_3^2 + Z \right\} \\ \times \left\{ \frac{1}{2} (m-m^2)(\lambda_2^2 + \lambda_3^2) + 2(m+m^2)\lambda_2^2 \lambda_3^2 (\lambda_2^2 + \lambda_3^2)^{-1} + Z \right\}^{-1} \end{cases} \quad (19)$$

なお, 冗長になるため,  $E_1$  は  $v_{21}$  と  $v_{31}$  を用いて表している.

### 3.4. 考 察

導出された閉形解 (式(13)と式(19)) は, 式(3)と式(4)から求められる任意の変形状態を基準状態 (伸び  $\lambda_i$  が既知であればよい) として利用することができる. したがって, 先行研究<sup>(8),(12),(13)</sup>で行われたように, 自由膨潤状態を基準状態に選ぶとき,  $\sigma_i=0$  かつ  $\lambda_i=J^{1/3}$  であるから, どの主方向に対してもヤング率  $E$  とポアソン比  $\nu$  は,  $\Delta J=0$  の場合に式(13)より,

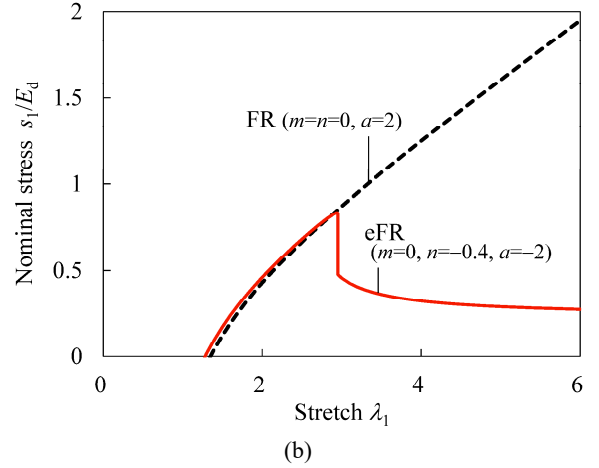
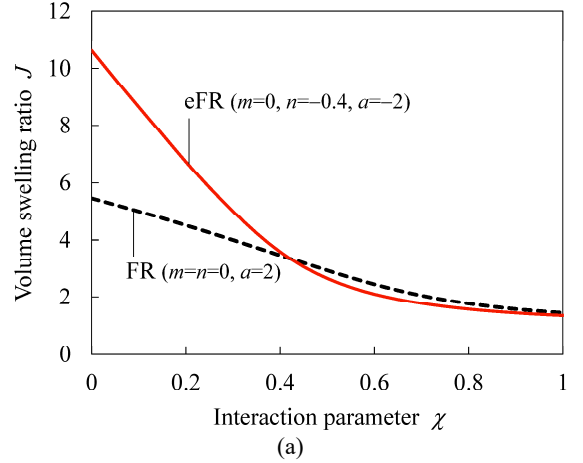


Fig.1 Relation of base states with  $E_d \nu / (3kT) = 0.05$ ; (a) volume swelling ratio,  $J$ , as a function of interaction parameter,  $\chi$ , at equilibrium free swelling and (b) stress-stretch response at equilibrium swelling under uniaxial tension for  $\chi=0.6$ .

$$\begin{cases} E = E_d J^{m-1/3} \\ \nu = 1/2 \end{cases} \quad (20)$$

$\Delta\mu=0$  の場合に式(19)より,

$$\begin{cases} E = \frac{2}{3} (1+\nu) E_d J^{m-1/3} \\ \nu = \frac{1}{2} \left\{ 1 - J^{2/3} (2mJ^{2/3} + Z)^{-1} \right\} \end{cases} \quad (21)$$

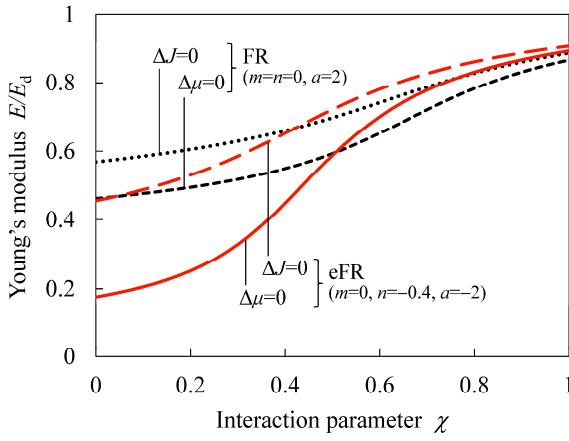
と求めることができる. 式(20)と式(21)は, 文献<sup>(8),(12),(13)</sup>と等価であることから, 式(13)と式(19)は任意の変形状態を基準状態とみなしたときの拡張形式であることがわかる. なお, 式(21)の  $E$  の導出には,  $\nu$  の展開式  $2mJ^{2/3} + Z = J^{2/3} / (1-2\nu)$  を用いる必要がある.

4章では, 解析例として, 自由膨潤と単軸引張下での膨潤平衡状態を基準状態に選び, ヤング率 ( $E$  もしくは  $E_1$ ) とポアソン比 ( $\nu$  もしくは  $v_{21}=v_{31}$ ) の基準状態依存性を調べる. 5章では, 膨潤誘起型のひずみ軟化現象の開始点を表すための条件式を導出し, 妥当性を確かめる.

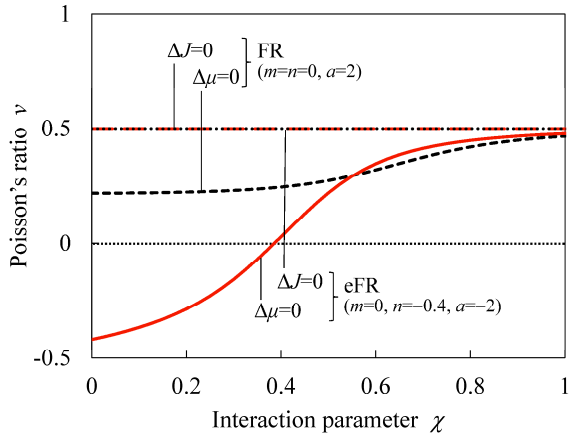
## 4. 解析例

### 4.1. 基準状態の解析

解析例として, 自由膨潤及び単軸引張下での膨潤平衡状態を基準状態に選び, ヤング率及びポアソン比の基準状態依存性を調べる. 自由膨潤状態では,  $\sigma_i=0$  かつ  $\lambda_i=J^{1/3}$  であり, 式



(a)



(b)

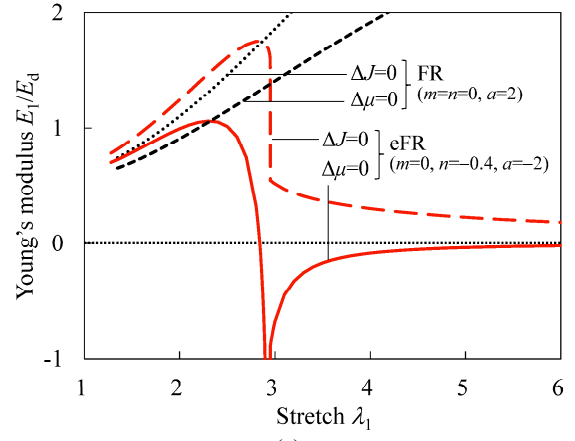
Fig.2 Dependence of Young's modulus,  $E$ , and Poisson's ratio,  $\nu$ , on interaction parameter,  $\chi$ , at equilibrium free swelling for  $E_d\nu/(3kT)=0.05$ ; (a) Young's modulus and (b) Poisson's ratio.

(3)と式(4)を用いて体積膨潤比  $J$  は求められる. 一方, 単軸引張 ( $\sigma_1 \neq 0, \sigma_2 = \sigma_3 = 0$ ) では,  $s_1 = (\sigma_1 - \sigma_2)J/\lambda_1$  の関係を式(3)に適用することによって, 負荷方向の公称応力は求められる.

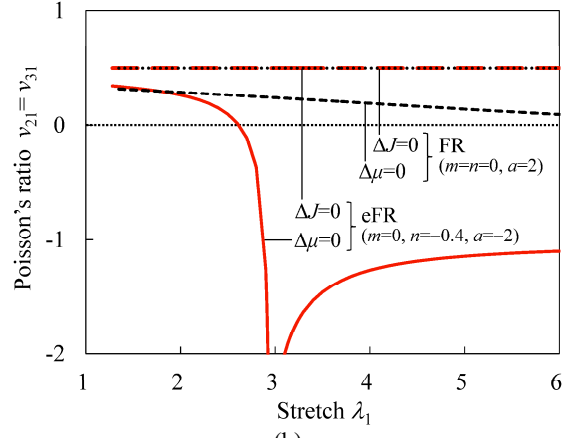
$$s_1 = \frac{E_d}{3} J^m (\lambda_1 - \lambda_1^{-1} \lambda_2^2) = \frac{E_d}{3} J^m (\lambda_1 - J \lambda_1^{-2}) \quad (22)$$

上式に示すように,  $\lambda_2 = J^{1/2} \lambda_1^{-1/2}$  の関係 ( $J = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  に基づく) より公称応力は  $\lambda_1$  と  $J$  を用いて表現できる. さらに, 式(3)から  $\Pi$  も  $\lambda_1$  と  $J$  を用いて表すことができ, 式(4)を用いて  $\Pi$  を消去すれば,  $\lambda_1$  を入力として  $J$  を求め, つづいて式(22)より  $s_1$  を求められるので, 膨潤平衡状態での単軸引張応答を解析することができる<sup>(8),(13)</sup>.

Fig.1(a)は, 自由膨潤状態における体積膨潤比  $J$  を相互作用係数  $\chi$  の関数としてプロットしたものである. また, Fig.1(b)は, その後の単軸引張における公称応力  $s_1$  と伸び  $\lambda_1$  の関係を示している (ただし  $\chi=0.6$  とした). 比較のため, 乾燥状態のヤング率の無次元量を  $E_d\nu/(3kT)=0.05$  と固定し, F-R モデル (FR,  $m=n=0, a=2$ ) と拡張 F-R モデル (eFR,  $m=0, n=-0.4, a=-2$ ) の結果をそれぞれの図に示す<sup>(8),(13)</sup>. これらの図が示すように, 調整された  $n$  が負の値を取ることを主要因として, 自由膨潤状態における体積膨潤比は良溶媒側 ( $\chi \rightarrow 0$ ) で顕著に増大し (Fig.1(a)), 単軸引張下において膨潤誘起型のひずみ軟化現象が現れる (Fig.1(b))<sup>(8),(13)</sup>. この現象の物理的



(a)



(b)

Fig.3 Dependence of Young's modulus,  $E_1$ , and Poisson's ratio,  $\nu_{21}=\nu_{31}$ , on stretch,  $\lambda_1$ , at equilibrium swelling under uniaxial tension for  $E_d\nu/(3kT)=0.05$  and  $\chi=0.6$ ; (a) Young's modulus and (b) Poisson's ratio.

な考察については文献<sup>(8),(13)</sup>に詳しく述べられており, 有限要素法への実装についても文献<sup>(16)</sup>で検討が行われている. このため本論文ではこれらの説明を省略する.

#### 4.2. 基準状態依存性

式(20)と式(21) (一般には式(13)と式(19))を用いて, 自由膨潤後のヤング率とポアソン比を相互作用係数の関数としてプロットしたものを Fig.2(a),(b)にそれぞれ示す. Fig.2(b)は,  $\Delta J=0$  の場合には, F-R モデルや拡張 F-R モデルに関わらず, ポアソン比は 0.5 となることを示しており, 高分子ゲルの非圧縮性が現れている. 一方,  $\Delta\mu=0$  の場合には, 引張変形に伴って溶媒吸収が許され<sup>(3)</sup>, 体積膨潤比が増加することによって, ポアソン比の減少に至る. この現象は, 良溶媒側で顕著であり, すなわち, 相互作用係数が小さくなると, 体積膨潤比も大きくなり (Fig.1(a)), ポアソン比の減少も大きくなる. 拡張 F-R モデルでは, 体積膨潤比の増加が大きい (Fig.1(a)), ポアソン比の減少も大きいと理解できる. また, 負の値を取り得ることも特徴的であり<sup>(14),(15)</sup>, ひずみ軟化現象との関連性も示唆されている<sup>(13)</sup>. 同様にして, ヤング率も, 相互作用係数の減少, すなわち体積膨潤比の増加に伴って減少する (Fig.2(a)). ただし,  $\Delta J=0$  の場合には, 式(20)からわかるように, ヤング率は体積膨潤比の  $m-1/3$  乗則に従って変化し,  $m=0$  のときには  $-1/3$  乗則に従って減少す

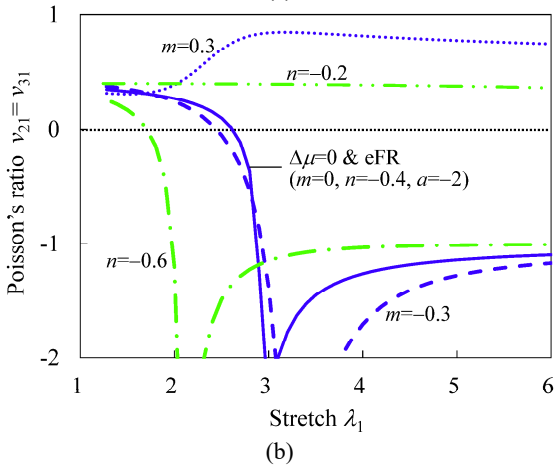
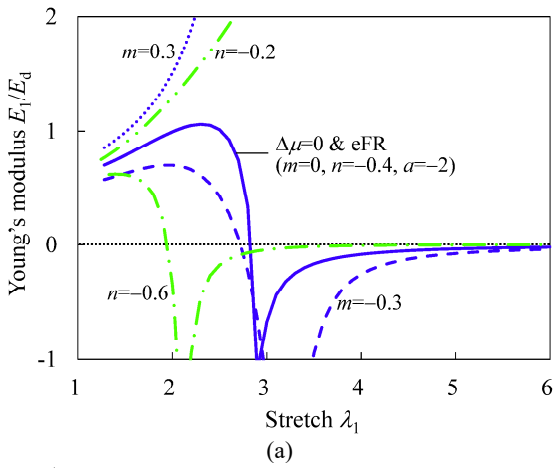


Fig.4 Effects of two scaling exponents,  $m$  and  $n$ , on Young's modulus,  $E_1$ , and Poisson's ratio,  $\nu_{21}=\nu_{31}$ , under uniaxial tension for  $E_d\nu/(3kT)=0.05$  and  $\chi=0.6$ ; (a) Young's modulus and (b) Poisson's ratio.

るのに対して,  $\Delta\mu=0$  の場合には, 式(21)からわかるように, ポアソン比の減少が相乗的に作用し, より一層減少する傾向を示す.

つづいて, 自由膨潤後の単軸引張変形下におけるヤング率とポアソン比の基準状態依存性を Fig.3 に示す. Fig.3(b)は,  $\Delta J=0$  の場合には, 単軸引張変形下であっても, 高分子ゲルの非圧縮性が現れることを示す. 一方で,  $\Delta\mu=0$  の場合には, 拡張 F-R モデルは,  $\lambda_1 \approx 3$  で特異点を持ち, 正の値から急激に減少し, 大きな負の値を取り, その後, 増加に転じるものの  $-1$  程度の負の値を取り続けることがわかった. このような変形過程でのポアソン比の急激な変化は, F-R モデルでは生じていない. 次に, ヤング率の変化が Fig.3(a)に示されており,  $\Delta J=0$  の場合には,  $\lambda_1 \approx 3$  において大きな減少を示すものの, 正の値を保つものに対して,  $\Delta\mu=0$  の場合には, 負の値を取るようになる. この挙動は, 式(21)において, 体積膨潤比の増加はヤング率の符号に影響しないのに対して, 負のポアソン比はヤング率の符号を反転させ得ることから理解できる.  $\lambda_1 \approx 3$  はおおそひずみ軟化の開始点と対応するため (Fig.1(b)), 文献<sup>(13)</sup>における負のポアソン比がひずみ軟化挙動を引き起こし得るという示唆を, 本研究では確認したことになる. より詳細な検討を 5 章で行う.

#### 4.3. スケーリング指数の影響

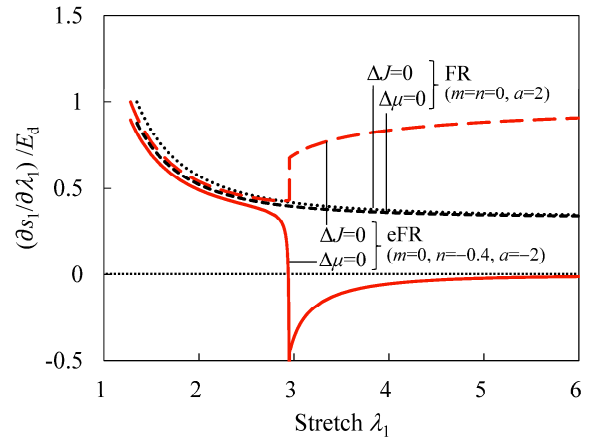


Fig.5 Estimation of the onset point of swelling-induced strain softening in Fig.1(b) using Eqs.(13) and (19).

4.2 節では, 単軸引張変形が増加することによって,  $\Delta\mu=0$  の場合に, ポアソン比が正から負の値に急激に切り替わり得ることを示しており, 結果として, ヤング率も負の値を取るようになり, 膨潤誘起型のひずみ軟化挙動が発現することを示した. この節では, この現象に及ぼすスケーリング指数の影響を調べるため, パラメトリックな解析を行った.

Fig.4 に解析結果を示すように, ポアソン比とヤング率が負の値を取る挙動は連動しており, 両者の変化のタイミングはほとんど同じであることがわかった. したがって, このようなパラメータセットの場合には, この周辺においてひずみ軟化挙動は生じ得ることが期待できる. また, 傾向として,  $n$  が負の大きな値を取るに従って, この現象は生じ易くなり, 早期に発生するようになる. また,  $m$  の値についても, 負の値を取る場合に, この現象は確認されており, これらの傾向は文献<sup>(8)</sup>の結果と一致している. このため, ヤング率やポアソン比の変化を調べることは, 膨潤誘起型ひずみ軟化の開始点を評価する上で有用であるといえる.

#### 5. ひずみ軟化開始点の評価

4 章では, 単軸引張変形下における膨潤平衡状態において, ポアソン比の値が正から負に減少する領域において, ひずみ軟化現象が生じ得ることを示した. しかしながら, ひずみ軟化の開始点との詳細な対応関係は明らかではない. そこでこの章では, 式(19) (比較として式(13)も用いる)を用いて公称応力の伸びに対する勾配を解析的に求め, 膨潤誘起型ひずみ軟化の開始点を詳細に評価することを考える.

主方向 1 の公称応力と真応力の換算式は  $s_1=\sigma_1 J/\lambda_1$  であるから, この式に線形摂動を与えると, 次式が求められる.

$$\Delta s_1 = \frac{J}{\lambda_1} \{ \Delta\sigma + \sigma_1 (\Delta\epsilon_2 + \Delta\epsilon_3) \} \quad (23)$$

上式に式(8)と  $\Delta\sigma=E_1\Delta\epsilon_1$ ,  $\Delta\lambda_1=\lambda_1\Delta\epsilon_1$  を適用すると,

$$\Delta s_1 = \frac{J}{\lambda_1^2} \{ E_1 - \sigma_1(\nu_{21} + \nu_{31}) \} \Delta\lambda_1 \quad (24)$$

である. すなわち, 公称応力の伸びに対する勾配は, 基準状態における既知の値を代入することによって求められ, ひず

み軟化の開始点では、以下の条件が成り立つ。

$$\frac{\partial s_1}{\partial \lambda_1} = \frac{J}{\lambda_1^2} \{E_1 - \sigma_1(\nu_{21} + \nu_{31})\} = 0 \quad (25)$$

式(25)は任意の基準状態で成立する条件であり、 $\Delta\mu=0$ の場合に式(19)、 $\Delta J=0$ の場合に式(13)からヤング率とポアソン比を与えることができる。この式が示すように、ひずみ軟化の開始点は、ヤング率とポアソン比の関数として表されることがわかる。

Fig.5は、Fig.1(b)の応力と伸びの関係に対して、式(25)を伸びの関数として評価したものである。この図が示すように、式(19)を用いる場合に、ひずみ軟化の開始点は正確に評価されている。このとき、 $E_1/E_d=5.21$ 、 $\nu_{21}=\nu_{31}=-3.96$ であり、ひずみ軟化の開始点において、ヤング率とポアソン比はどちらも零ではなく、組み合わせさせた結果として、式(25)を満足することがわかった。一方、式(13)を用いる場合には、ポアソン比が0.5で固定されるため、勾配の変化は真逆の特性を示すことがわかった。したがって、式(19)を式(25)に用いると、開始点を厳密に評価できることを確認した。この結果は、3章で行った線形摂動解析の妥当性も示している。

## 6. 結 言

本研究では、高分子ゲルのための拡張 F-R モデルを用いて、任意の変形状態を基準状態とする線形摂動解析を行い、ヤング率及びポアソン比の基準状態依存性の解析及び検証を行った。閉形解の導出では、体積膨潤比は変化せず膨潤平衡を保たない場合 ( $\Delta J=0$ ) と膨潤平衡を保ち体積膨潤比が変化する場合 ( $\Delta\mu=0$ ) をそれぞれ想定した (式(13)と式(19))。後者の場合には、パラメータセットに依存して、ポアソン比やヤング率が変形途中で正から負に急激に変化し得ることがわかった。この領域において膨潤誘起型のひずみ軟化が開始することもわかった。さらには、ひずみ軟化の開始点のための評価式を導出・検証した。結果として、線形摂動解析の妥当性を確認した。

本研究で示した解析手法は、任意の変形状態を基準状態に選ぶことができ、より複雑な自由エネルギー関数に対しても適用可能と考えられるため、高分子ゲルに生じる膨潤誘起型の変形挙動を理解するための有用な解析手法になり得る。

## 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。

## 参考文献

- (1) P.J. Flory, J. Rehner: Statistical mechanics of cross-linked polymer networks, II swelling, *The Journal of Chemical Physics*, **11**(1943), pp.521–526.
- (2) P.J. Flory: *Principles of Polymer Chemistry*, 1953, Cornell University Press, NY.
- (3) L.R.G. Treloar: *The Physics of Rubber Elasticity*, 1975, Oxford University Press, Oxford.

- (4) W. Hong, Z.S. Liu, Z. Suo: Inhomogeneous swelling of a gel in equilibrium with a solvent and mechanical load, *International Journal of Solids and Structures*, **46**(2009), pp.3282–3289.
- (5) D. Okumura, T. Kuwayama, N. Ohno: Effect of geometrical imperfections on swelling-induced buckling patterns in gel films with a square lattice of holes, *International Journal of Solids and Structures*, **51**(2014), pp.154–163.
- (6) D. Okumura, T. Inagaki, N. Ohno: Effect of prestrains on swelling-induced buckling patterns in gel films with a square lattice of holes, *International Journal of Solids and Structures*, **58**(2015), pp.288–300.
- (7) D. Okumura, A. Sasaki, N. Ohno: Swelling-induced buckling patterns in gel films with a square lattice of holes subjected to in-plane uniaxial and biaxial pretensions, *Advanced Structured Materials*, **64**(2015), pp.319–334.
- (8) 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.
- (9) M.C. Boyce, E.M. Arruda: Swelling and mechanical stretching of elastomeric materials, *Mathematics and Mechanics of Solids*, **6**(2001), pp.641–659.
- (10) 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.
- (11) A.D. Drozdov, J. deC. Christiansen: Stress–strain relations for hydrogels under multiaxial deformation, *International Journal of Solids and Structures*, **50**(2013), pp.3570–3585.
- (12) N. Bouklas, R. Huang: Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories, *Soft Matter*, **8**(2012), pp.8194–8203.
- (13) 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).
- (14) T. Matsuda, K. Goto, N. Kubota, N. Ohno: Negative through-the-thickness Poisson’s ratio of elastic–viscoplastic angle-ply carbon fiber-reinforced plastic laminates: Homogenization analysis, *International Journal of Plasticity*, **63**(2014), pp.152–169.
- (15) H. Tanaka, K. Suga, N. Iwata, Y. Shibutani: Orthotropic laminated open-cell frameworks retaining strong auxeticity under large uniaxial loading, *Scientific Reports*, **7**(2017), 39816.
- (16) 清水章司, 奥村大, 内田真, 田中展: 2つのスケーリング指数で拡張された Flory-Rehner モデルの実装と基礎的解析, *計算数理工学論文集*, **16**(2016), pp.37–42.