

# 多様な変形モード下の高分子網目系ソフトマテリアルのダイナミクス

京都大学大学院工学研究科・准教授 浦山 健治

## 成果概要

溶媒で膨潤したエラストマーの大変形挙動を多様な変形モード（等二軸伸長、純ずり、一軸伸長変形）で調べた。一軸変形実験から高膨潤状態での大変形挙動は理想気体系に相当する古典ゴム弾性理論と一致すると古くから考えられていたが、二軸変形挙動は同理論の予測と一致せず従来の推論は誤りであることを示し、実験結果を説明する現象論モデルを提案した。また、エラストマーの等二軸伸長、純ずり、一軸伸長下の大変形応力緩和挙動を調べた。エラストマーの応力についてひずみ効果と時間効果の分離性の妥当性が古くから議論されてきたが、観察応力と平衡応力の差分に着目すると同分離性が成立することを見いだした。

## 1. 膨潤エラストマーの大変形挙動

バルク（無溶媒）状態で作製したエラストマーを溶媒で高膨潤させたゲル状態の一軸変形挙動は、理想気体系に相当する古典ゴム弾性理論（Neo-Hookean Model）によく一致することは半世紀も前から経験的に知られていた。この挙動は自明ではない。なぜなら、膨潤により高分子濃度は大きく減少するが、高分子網目のトポロジーは高分子鎖が絡み合ったバルク状態で決定されており絡み合いによる分子間相互作用は膨潤では消失しない（網目中にトラップされた絡み合いはほどけない）からである。この問題を検討するために、高膨潤ゲル（平衡膨潤状態；エラストマーの体積分率  $\phi_E = 0.34$ ）の大変形挙動を多様な変形モード下で調べ、NH モデルの予測との比較を行った（図1）。一軸伸長(U)のデータは NH モデルとよく一致している一方で、等二軸(EB)、純ずりの拘束側(PS- $\sigma_2$ )、および二段階変形（純ずりから等二軸伸長状態へ移行する変形、図1 b）では NH モデルからのずれが顕著にみられる。このことから、従来から知られていた高膨潤状態での一軸変形挙動の NH モデルとの一致はみかけにすぎないことがわかった。

膨潤状態は膨潤前の調製時（ $\phi_E = 1$ ）から等三軸変形された状態に相当すると考えると、 $\phi_E = 1$ での弾性エネルギーは膨潤状態での大変形挙動も記述するはずである。この考察に基づき、 $\phi_E = 1$ での多様な変形モード下のデータをもとに現象論的な弾性エネルギーの表式を求め、同式を用いて平衡膨潤

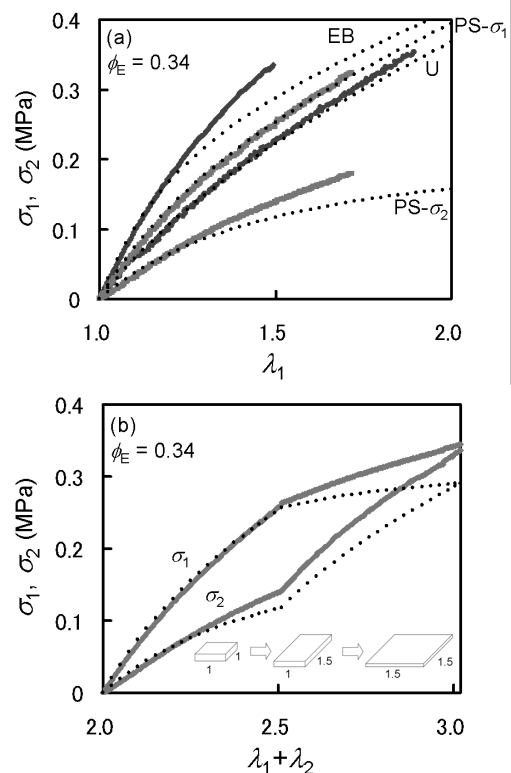


Fig. 1. Equilibrium stress-elongation relations under (a) uniaxial (U) and equibiaxial (EB) stretching, and pure shear (PS) (b) two-step deformation for a highly swollen elastomer.

状態 ( $\phi_E = 0.34$ ) を含めた種々の膨潤状態 ( $\phi_E = 0.80, 0.64, 0.48$ ) の大変形挙動のデータを記述できることを示した<sup>1)</sup>。

## 2. エラストマーの非線形応力緩和挙動

エラストマーの応力に関するひずみ効果と時間効果の分離性の妥当性について長く議論されている。これは高分子網目系の非線形粘弾性を理解するための鍵となる問題である。未架橋の高分子溶融体ではラウス時間よりも長い時間領域では同分離性が成立することが知られている。架橋をもつエラストマーは未架橋系とは異なりひずみ下の平衡応力はゼロではなく有限である。従来の研究ではこの点が無視され、分離性の議論に観察応力を用いていた。本研究は観察応力と平衡応力の差分すなわち緩和成分に着目し、同分離性の妥当性を多様な変形モード下の応力緩和データをもとに検討した<sup>2,3)</sup>。

図2の縦軸は各変形での応力緩和成分の規格化量であり、次式のように定義される。

$$\psi(\lambda_1, \lambda_2, t) \equiv \frac{\Delta\sigma_i(\lambda_1, \lambda_2, t)}{\Delta\sigma_{i, \text{total}}(\lambda_1, \lambda_2)} = \frac{\sigma(\lambda_1, \lambda_2, t) - \sigma(\lambda_1, \lambda_2, \infty)}{\sigma(\lambda_1, \lambda_2, t_1) - \sigma(\lambda_1, \lambda_2, \infty)} \quad (1)$$

(1)式の分子は各変形下の観察応力と平衡応力の差分、分母は初期応力と平衡応力の差分つまり緩和強度である。図からわかるように、変形モード(U, PS, EQ)や変形量( $\lambda_i$ )に依存せず、規格化された応力緩和曲線群はひとつの曲線で記述できる。図中の実線は、線形の動的粘弾性のスペクトルから求めた緩和曲線であり、大変形応力緩和のデータとよく一致する。このことから緩和応力成分について時間効果とひずみ効果の分離性が成立することがわかる：

$$\Delta\sigma_i(\lambda_1, \lambda_2, t) = \Delta\sigma_{i, \text{total}}(\lambda_1, \lambda_2)\psi(t) \quad (2)$$

ナノフィラー充填系(図2)と同様の結果がフィラー未充填系でも得られたが、興味深いことに時間効果の関数 $\psi(t)$ は両者で一致した。これは、フィラー充填系の応力のダイナミクスはゴムマトリックスによって支配されていることを意味している。一方、ひずみ効果を表す緩和強度 $\Delta\sigma_{\text{total}}/\sigma_{\infty}$ はフィラー充填系の方がかなり大きく、フィラー凝集構造のひずみによる崩壊が関与していることが示唆された。また、充填系、未充填系ともに $\Delta\sigma_{\text{total}}/\sigma_{\infty}$ 値がひずみや変形モードにほとんど依存しないことが見いだされた。その物理的理由は考察中であるが、この発見はエラストマーの非線形粘弾性挙動の構成方程式の構築をかなり容易にする。

<参考文献> 1) Bitoh, Y., Akuzawa, N., Urayama, K., Takigawa, T., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, in press. 2) Tada, T., Mabuchi, T., Muraoka, K., Urayama, K., Takigawa, T., in "Constitutive Models for Rubber VI", Heinrich, G., et al. Eds., CRC Press, pp.215-220. 3) Tada, T., Urayama, K., Mabuchi, T., Muraoka, K., Takigawa, T., submitted.

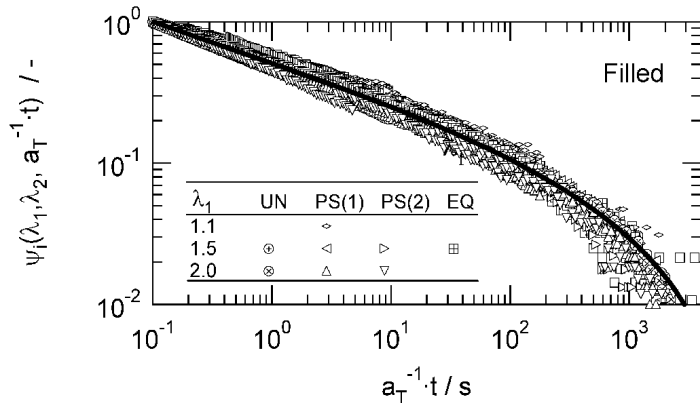


Fig. 2. Normalized stress relaxation curves for uniaxial (UN) and equibiaxial (EQ) stretching, and pure shear (PS) with various degrees of deformation for a carbon black filled elastomer.