

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

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

高分子ゲルやエラストマーなど的高分子網目系ソフトマテリアルのダイナミクスを多様な変形モード下で調べ、応力（ひずみ）場効果の包括的な理解を目的とした。当該期間の研究により以下の(1)~(3)の成果を得た。(1)溶媒で高膨潤したソフトゲル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）下で調べ、一軸変形実験のデータのみに基づいた従来の推論が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；(2)多様な変形モードを用いてエラストマーの大変形応力緩和挙動を調べ、古くから論争が続く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、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；(3)溶媒中で平衡膨潤状態にあるゲルに様々な変形モードでひずみを印加し、誘起される体積変化および応力緩和のひずみ依存性および変形モード依存性を明らかにし、同現象の熱力学を明らかにした。

2. 研究成果

2-1. 溶媒で高膨潤したソフトゲルの非線形弾性挙動

平衡まで溶媒で膨潤したゲルの一軸変形挙動はゲルや溶媒の種類にかかわらず、ゴム弾性の理想気体モデルの予測と例外的によく一致することが半世紀も前から知られていた。ポリブタジエン[1]およびポリアクリルアミド[2]の平衡膨潤ゲルの二軸伸長（等二軸伸長，純ずり変形）測定を行い、二軸変形下の応力-ひずみ挙動は同モデルの予測とは明らかに異なり、一軸変形データと同モデルの一致はみかけにすぎないことを明らかにした（図1）。膨潤ゲルの大変形挙動を記述する現象論的な弾性エネルギーの関数形を求めた。

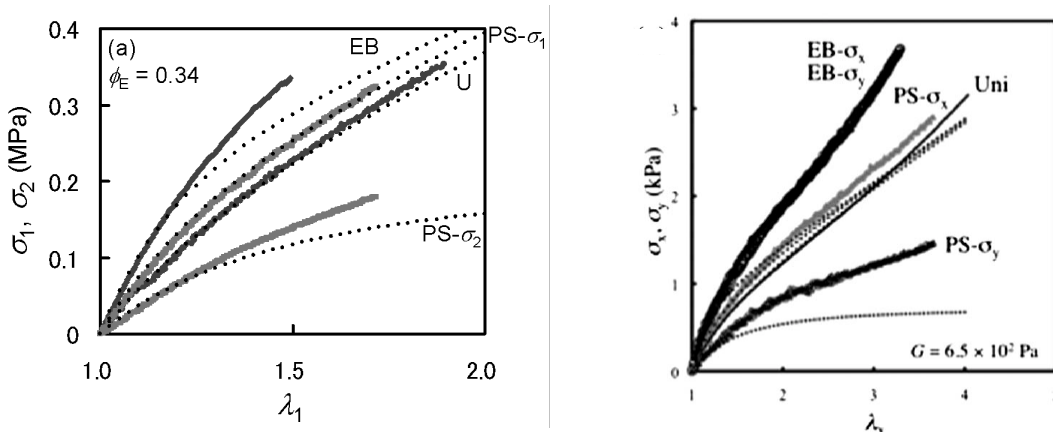


Fig. 1. 平衡膨潤状態の(a)ポリブタジエンゲルおよび(b)ポリアクリルアミドハイドロゲルの等二軸(EB), 純ずり(PS)および一軸伸長(U)変形の平衡応力と伸長比の関係。図中の点線は理想気体モデルの予測を示す。

2-2 エラストマーの二軸変形下の非線形応力緩和挙動

応力に関するひずみ効果と時間効果の分離性は高分子網目系の非線形粘弾性の理解の鍵であるが、その妥当性は長く議論の対象であった。架橋系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。従来の研究では分離性の議論に観察応力を用いていたが、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

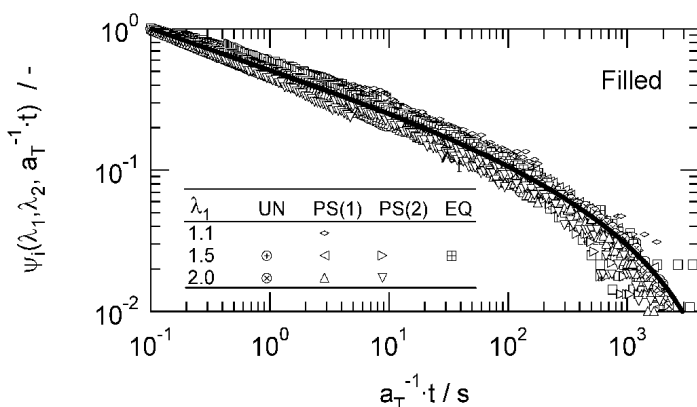


Fig. 2. 様々なひずみ量の一軸伸長(UN), 等二軸伸長(EQ)および純ずり変形 (PS) 下のカーボンフィラー充填エラストマーの規格化応力緩和曲線

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[3,4]. 図2からわかるように、規格化された応力緩和曲線群は変形モードや変形量に依存せずひとつの曲線で記述でき、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。ナノフィラー充填系(図2)と同様の結果が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は両者でほぼ一致し、充填系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が示唆された。

2-3. ゲルのひずみ誘起膨潤挙動に及ぼす変形モードの効果

溶媒中で平衡膨潤状態にあるゲルに一軸伸長(圧縮)を加えると、ゲルの体積が増加(減少)し同時に応力が減少していくことが知られている。この現象は変形モードに強く依存すると考えられるが一軸変形以外での実験は全く報告されていなかった。溶媒中で二軸伸長できる装置[2]を用いて、誘起膨潤および応力緩和挙動の変形モード依存性を調べた。誘起膨潤の程度は加えたひずみが同じであれば等二軸伸長>純ずり>一軸伸長の順に大きく、特に等二軸伸長の誘起膨潤は非常に大きく、100%ひずみ下ではゲルの体積は初期の2倍程度まで増加することがわかった。また、純ずり変形の拘束側の応力の緩和の程度は他と比べるととても大きいこともわかった。観察された現象の特徴をゲルの膨潤の古典理論を用いて説明した。

<参考文献>

- [1] Bitoh, Y., Akuzawa, N., Urayama, K., Takigawa, T., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **48**, 721 (2010).
- [2] Bitoh, Y., Urayama, K., Takigawa, T., Ito, K., *Soft Matter*, accepted for publication.
- [3] Tada, T., Urayama, K., Mabuchi, T., Muraoka, K., Takigawa, T., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **48**, 1380 (2010).
- [4] Tada, T., Mabuchi, T., Muraoka, K., Urayama, K., Takigawa, T., in "Constitutive Models for Rubber VI", Heinrich, G., et al. Eds., CRC Press, 2010.