膨潤エラストマーに対する Gent-Gent 超弾性モデルの有限要素実装

菊池 正太郎^{*1}, 三好 宏明^{*2}, 松原 成志朗^{*2}, 奥村 大^{*2}

Finite element implementation of Gent-Gent hyperelastic model for swollen elastomers

Shotaro KIKUCHI^{*1}, Hiroaki MIYOSHI^{*2}, Seishiro MATSUBARA^{*2} and Dai OKUMURA^{*2}^{*1,*2}Department of Mechanical Systems Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

Received: 24 June 2020; Revised: 11 August 2020; Accepted: 7 September 2020

Abstract

In this study, we conduct finite element implementation of a Gent-Gent hyperelastic model for swollen elastomers. To this end, an inhomogeneous field theory for swollen elastomers is extended using the Gent-Gent model, which includes the effects of limiting chain extensibility and the second strain-invariant. The extended theory is implemented into a commercial finite element package using a user-defined material subroutine. The accuracy of the implementation is verified by analyzing Young's modulus and Poisson's ratio of swollen elastomers undergoing large deformations. Further, the inflation of a spherical balloon made of swollen elastomers is computed as an example. The results are verified with an analytical prediction and demonstrate the inflation behavior of swollen elastomers.

Keywords : Finite element implementation, Gent-Gent hyperelastic model, Swollen elastomers, Swelling, Inflation behavior, Instability, Snap through buckling

1. 緒 言

膨潤エラストマーとは、高分子鎖の架橋反応によって形成された3次元の網目構造が、水などの溶媒を吸収して膨潤した材料である。膨潤エラストマーは吸水性や保水性に優れるばかりでなく、生体適合性も高いという特徴を持つ。このため、生体代替材料としての利用が期待されており(Dervaux and Amar, 2011), さらにはドラッグデリバリーシステム(Kataoka et al., 1998)やアクチュエータ(Osada et al., 1992), センサー(Ma et al., 2013)などへの利用も期待されている。

Flory-Rehner(FR)モデル(Flory and Rehner, 1943) は、膨潤エラストマーの材料特性を表す基礎モデルとして有名である。その自由エネルギー関数は、統計分子鎖論に基づく Neo-Hookean 型の弾性ひずみエネルギーと Flory-Huggins 理論(Huggins, 1941), (Flory, 1942)に基づく混合エネルギーの和で構成される。近年、FR モデルを膨潤エラストマーのための不均質場理論を有限要素解析ソフト Abaqus のユーザー材料サブルーチンに実装する方法が示され(Hong et al., 2009), (Kang and Huang, 2010), 膨潤エラストマーの非線形有限要素解析が実施されるようになってきている(Okumura et al., 2014, 2015a,b)。その他、工業的な応用が期待される温度や光、溶媒の pH などの外部刺激を考慮した FR モデルの拡張例も報告されている(Marcombe et al., 2010), (Toh et al., 2014), (Ding et al., 2016), (Zheng and Liu, 2019)。

しかし、近年の研究が、原型の FR モデルによって十分に再現できない力学挙動があることを指摘している(Bitoh et al., 2010), (Drozdov and Christiansen, 2013), (Li et al., 2012)。そこで、FR モデルの弾性ひずみエネルギーを高度な超弾性モデルに置き換えることによって、膨潤エラストマーの多様な力学挙動を表現する試みが進められている(Okumura et al., 2016), (Okumura and Chester, 2018), (Okumura et al., 2020)。特に、Gent-Gent(GG)モデル(Pucci and Saccomandi, 2002), (Horgan and Saccomandi, 2002)は、高分子鎖の伸び切り限界と変形勾配テンソルの第2不変量を新たに考慮しており、ソフトバイオマテリアルの力学挙動を正確に表現できる材料モデルとして注目されて

No.20-00233 [DOI:10.1299/transjsme.20-00233], J-STAGE Advance Publication date : 15 September, 2020

^{*1} 学生員, 名古屋大学大学院工学研究科機械システム工学専攻 (〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町)^{*2} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科機械システム工学専攻

E-mail of corresponding author: seishiro.matsubara@mae.nagoya-u.ac.jp

いる(Horgan, 2015), (Puglisi and Saccomandi, 2016), (Destrade et al., 2017). このような材料が実際に使用される環境は液体中であることがほとんどであり, GG モデルを用いて膨潤現象を伴う材料の有限要素解析を行うためのフレームワークを構築し, 動作検証のための解析例を示すことは有意義である.

そこで本研究では, 弾性ひずみエネルギーを GG モデルに置き換えた FR モデルを GGFR モデルと呼ぶことにし, Abaqus のユーザー材料サブルーチン UHYPER に実装し, 検証のために有限要素解析を実施する. このため, 2 章では膨潤エラストマーのための不均質場理論(Hong et al., 2009)について述べる. つづいて 3 章では, GGFR モデルを用いた不均質場理論の拡張について述べる. 4 章では, Abaqus の UHYPER を用いた有限要素実装の方法について説明する. 5 章では, 大変形下にある膨潤エラストマーのヤング率とポアソン比を解析し, 有限要素実装をベリフィケーションする(Okumura et al., 2020). 6 章では, 内圧を受ける薄肉球殻の構造解析(Alexander, 1971)を行い, 理論解と比較するとともに膨潤エラストマーのインフレーション挙動を解析する. 最後に 7 章では結言を述べる.

2. 不均質場理論(Hong et al., 2009)

膨潤エラストマーの膨潤現象は, 網目構造の機械的部分と高分子鎖と溶媒の化学的相互作用による部分に分けられる. 前者は, 溶媒の浸入により 3 次元的に伸びた網目構造のエントロピーを増大させようと弾性が発現する現象である. 後者は, 系全体のエントロピーが増大するように, 高分子鎖と溶媒が混ざり合う現象である. 膨潤平衡に達するのは, 網目構造の機械的作用と, 高分子鎖と溶媒の化学的相互作用がつり合ったときであり, この 2 つの相互作用を 1 つの関数で表現した代表的なモデルが FR モデルである. FR モデルの自由エネルギー関数は, 弾性ひずみエネルギー W_e と高分子鎖と溶媒分子の混合エネルギー W_m の和として次式のように表される(Frenkel, 1940), (Flory and Rehner, 1943).

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

FR モデルでは弾性ひずみエネルギー W_e に Neo-Hookean モデルを用い, 混合エネルギー W_m に Flory-Huggins 理論によって得られたモデルを用いており, 一般に, W_e は変形勾配テンソル F_{ij} , W_m は溶媒分子の濃度 C の関数である(すなわち, $W_e(F_{ij})$, $W_m(C)$). GGFR モデルの具体的な自由エネルギー関数については 3 章にて示す.

不均質場理論(Hong et al., 2009)では, 溶媒分子の濃度分布を計算することなく, 既知の入力値から溶媒の膨潤状態を特徴付けることを目的として, 以下に述べる変数変換を行う.

はじめに, 十分に滑らかな境界 ∂B を有する連続体 B の静的つり合い状態を考える. このとき, 基準配置の位置ベクトル x_i と溶媒分子の濃度 C の変分をそれぞれ δx_i と δC とすると, 仮想仕事の原理より次式が得られる.

$$\int_B \delta W dV = \int_B B_i \delta x_i dV + \int_{\partial B} T_i \delta x_i dA + \bar{\mu} \int_B \delta C dV \quad (2)$$

ここで, 右辺は外部仮想仕事であり, 第 1 項と第 2 項は, それぞれ物体力 B_i と表面力 T_i による仕事である. また, 第 3 項は一樣な外部溶媒の化学ポテンシャル $\bar{\mu}$ による仕事である. 一方, F_{ij} と C の関数である W は, 次のルジャンドル変換:

$$\hat{W}(F_{ij}, \mu) = W(F_{ij}, C) - \mu C \quad (3)$$

によって F_{ij} と次式で定義される内部溶媒の化学ポテンシャル μ の関数 $\hat{W}$ に変換される.

$$\mu = \frac{\partial W(F_{ij}, C)}{\partial C} \quad (4)$$

このとき, 式(3)を式(2)に代入し, 外部と内部の化学ポテンシャルが等しい状態を考え, $\mu = \bar{\mu}$ を考慮すると,

$$\int_B \delta \hat{W} dV = \int_B B_i \delta x_i dV + \int_{\partial B} T_i \delta x_i dA \quad (5)$$

となる. すなわち, 膨潤エラストマーは, 内部溶媒の化学ポテンシャルが外部溶媒の化学ポテンシャルと等しいとき, 静的つり合い状態にある. この場合には, μ を状態変数とみなすことができ, 膨潤過程における静的つり合い状態は, 式(5)を解くことによって得られる(Hong et al., 2009).

3. GGFR モデル

本研究では, 式(1)の弾性ひずみエネルギー W_e を GG モデルに置き換えることによって FR モデルを拡張することを考える. このとき, GGFR モデルの自由エネルギー関数は次のように表される.

$$W_e = \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)}{6} \left\{ -J_m \log \left(1 - \frac{I_1 - 3}{J_m} \right) - 2 \log J \right\} + \frac{E_{\text{ref}}\omega}{2} \log \left(\frac{I_2}{3} \right) \quad (6)$$

$$W_m = -\frac{kT}{v} \left\{ vC \log \left(1 + \frac{1}{vC} \right) + \frac{\chi}{1+vC} \right\} \quad (7)$$

式(6)において, E_{ref} はヤング率の参照値, J_m は分子鎖の伸び切り限界と関連付けられる定数, ω は 0 から 1 の値を取る定数である. また, I_1, I_2, I_3 は, それぞれ左 Cauchy-Green テンソル $B_{ij} = F_{ik} F_{jk}$ の第 1, 第 2, および第 3 不変量, J は体積ヤコビアンであり, 次式のように表される.

$$I_1 = B_{ii}, I_2 = \frac{I_1^2 - B_{ij} B_{ji}}{2}, J = \det \mathbf{F} (= I_3^{1/2}) \quad (8)$$

式(6)は, $\omega = 0$ のとき Gent モデル(Gent, 1996)に縮退し, 加えて $J_m \rightarrow \infty$ のとき Neo-Hookean モデルと等価となる. ω の値が大きくなると, I_2 に係る項の寄与は大きくなる. I_2 は面的な変形の大きさに関わる量であり, ソフトマターの分野で等方的な非線形弾性モデルを考えると, I_2 項が重要な役割を果たすことが知られている(Horgan and Smayda, 2012). 式(7)の kT は熱エネルギー換算の絶対温度, v は溶媒 1 分子当たりの体積, χ は Flory-Huggins の相互作用係数である(Hong et al., 2009).

網目構造の高分子鎖と溶媒分子からなる系に非圧縮性が成り立つと仮定すると, 膨潤エラストマーの全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

$$J = 1 + vC \quad (9)$$

と表され(Hong et al., 2009), このとき J は体積膨潤比と呼ばれる.

式(3)に式(1), (6), (7), (9)を代入すると, 自由エネルギー関数 $\hat{W}$ の具体形は次式のように表される.

$$\begin{aligned} \hat{W} = & \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)}{6} \left\{ -J_m \log \left(1 - \frac{I_1 - 3}{J_m} \right) - 2 \log J \right\} + \frac{E_{\text{ref}}\omega}{2} \log \left(\frac{I_2}{3} \right) \\ & - \frac{kT}{v} \left\{ (J-1) \log \frac{J}{J-1} + \frac{\chi}{J} \right\} - \frac{\mu}{v} (J-1) \end{aligned} \quad (10)$$

なお, 自由エネルギー関数 $\hat{W}$ は, 溶媒吸収による体積変化を含んでいるため, 圧縮性超弾性体の自由エネルギー関数と同形式となる.

実際の解析では, 化学ポテンシャル μ を負荷変数としてユーザーが制御することにより膨潤過程を表現することができる. しかし, 初期状態として乾燥状態 ($J = 1$ で $\mu = -\infty$ となる)を設定することはできないため, 次の初期自由膨潤を考える.

$$F_{ij}^0 = \lambda_0 \delta_{ij} \quad (11)$$

ここで, δ_{ij} はクロネッカーデルタであり, 初期自由膨潤後を基準とした変形勾配テンソルを F'_{ij} とすると,

$$F_{ij} = F'_{ik} F^0_{kj} \quad (12)$$

と表される。したがって、式(10)に式(11), (12)を代入すると、初期自由膨潤後を基準とする自由エネルギー関数

$$\begin{aligned} \hat{W}' = & \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)}{6\lambda_0^3} \left\{ -J_m \log \left(1 - \frac{\lambda_0^2 I'_1 - 3}{J_m} \right) - 2 \log(\lambda_0^3 J') \right\} + \frac{E_{\text{ref}} \omega}{2\lambda_0^3} \log \left(\frac{\lambda_0^4 I'_2}{3} \right) \\ & - \frac{kT}{v} \left\{ (J' - \lambda_0^{-3}) \log \frac{\lambda_0^3 J'}{\lambda_0^3 J' - 1} + \frac{\chi}{\lambda_0^6 J'} \right\} - \frac{\mu}{v} (J' - \lambda_0^{-3}) \end{aligned} \quad (13)$$

を得ることができる(Hong et al., 2009). ここで、 I'_1 , I'_2 , J' は式(8)において F_{ij} を F'_{ij} としたときの不変量である。自由膨潤状態では各方向の主応力は 0 であることを用いると、式(10)より初期自由膨潤状態における化学ポテンシャルの初期値 μ_0 を有限な値として求めることができる。

$$\frac{\mu_0}{kT} = \frac{E_{\text{ref}} v (1-\omega)}{3kT} \left\{ \frac{J_m}{\lambda_0 (J_m - 3\lambda_0^2 + 3)} - \frac{1}{\lambda_0^3} \right\} + \frac{2E_{\text{ref}} v \omega}{3kT \lambda_0^3} + \log \left(1 - \frac{1}{\lambda_0^3} \right) + \frac{1}{\lambda_0^3} + \frac{\chi}{\lambda_0^6} \quad (14)$$

4. 有限要素実装

式(5)の非線形方程式を Newton-Raphson 法によって解くためには、式(13)から導かれる応力と接線係数が必要となる。この章では、有限要素解析ソフト Abaqus(Dassault Systems SIMULIA Corp., 2014)に実装することを考え、応力と接線係数について述べるとともに、ユーザー材料サブルーチン UHYPER で定義する微係数の具体形を示す。

Abaqus では、変形勾配テンソル F_{ij} は体積変形成分 $J^{1/3} \delta_{ij}$ と等容変形成分 $\bar{F}_{ij}$ に分離して定式化されており、

$$\bar{F}_{ij} = J^{-1/3} F_{ij} \quad (15)$$

と定義される。したがって、 $\bar{F}_{ij}$ に対応する左 Cauchy-Green テンソルは、次のように表される。

$$\bar{B}_{ij} = \bar{F}_{ik} \bar{F}_{jk} \quad (16)$$

このため、 $\bar{B}_{ij}$ を用いると式(8)に示される不変量 I_1, I_2 は $\bar{I}_1, \bar{I}_2$ と書き換えられ、次のような換算関係を有する。

$$\bar{I}_1 = J^{-2/3} I_1, \quad \bar{I}_2 = J^{-4/3} I_2 \quad (17)$$

上述のような変形勾配テンソルの分離に従って、Abaqus では応力と接線係数が表現される。途中の式展開を省略するが、超弾性体の自由エネルギー関数を U として、真応力 σ_{ij} は、

$$\sigma_{ij} = \frac{2}{J} \text{DEV} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \bar{I}_1} + \bar{I}_1 \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2} \right) \bar{B}_{ij} - \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2} \bar{B}_{ik} \bar{B}_{kj} \right] + \frac{\partial U}{\partial J} \delta_{ij} \quad (18)$$

と求められる(Abaqus, 2014). ここで、 $\text{DEV}(X_{ij})$ は X_{ij} の偏差成分を表し、 $\text{DEV}(X_{ij}) = X_{ij} - (X_{kk}/3) \delta_{ij}$ と定義される。つづいて、接線係数は Jaumann の応力速度を用いた Kirchhoff 応力 $J\sigma_{ij}$ の変分、

$$\delta(J\sigma_{ij}) = J(C_{ijmn} \delta D_{mn} + \delta W_{im} \sigma_{mj} - \sigma_{im} \delta W_{mj}) \quad (19)$$

から求められる。ここで、 δD_{ij} と δW_{ij} はそれぞれ変形速度とスピンテンソルの変分である。また、 C_{ijmn} は接線係数であり、変形勾配テンソルを分離した結果として、

$$C_{ijmn} = C^s_{ijmn} - \frac{1}{3} C^s_{ijkk} \delta_{mn} + Q_{ij} \delta_{mn} + \delta_{ij} Q_{mn} - \frac{1}{3} Q_{kk} \delta_{ij} \delta_{mn} + K \delta_{ij} \delta_{mn} \quad (20)$$

と表される(Abaqus, 2014). ここで, C_{ijmn}^s は有効偏差弾性テンソル, Q_{ij} は偏差応力と体積ひずみの複合テンソル, K は体積弾性率と呼ばれており,

$$\begin{aligned} C_{ijmn}^s = & \frac{2}{J} \left(\frac{\partial U}{\partial \bar{I}_1} + \bar{I}_1 \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2} \right) H_{ijmn}^{(1)} + \frac{4}{J} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_1^2} + \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2} + 2\bar{I}_1 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_1 \partial \bar{I}_2} + \bar{I}_1^2 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_2^2} \right) \bar{B}_{ij} \bar{B}_{mn} \\ & - \frac{4}{J} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_1 \partial \bar{I}_2} + \bar{I}_1 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_2^2} \right) \left(\bar{B}_{ik} \bar{B}_{kj} \bar{B}_{mn} + \bar{B}_{ij} \bar{B}_{mk} \bar{B}_{kn} \right) + \frac{4}{J} \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_2^2} \bar{B}_{ik} \bar{B}_{kj} \bar{B}_{ml} \bar{B}_{ln} \\ & - \frac{4}{3J} \left[\frac{\partial U}{\partial \bar{I}_1} + 2\bar{I}_1 \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2} + \bar{I}_1 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_1^2} + (\bar{I}_1^2 + 2\bar{I}_2) \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_1 \partial \bar{I}_2} + 2\bar{I}_1 \bar{I}_2 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_2^2} \right] (\delta_{ij} \bar{B}_{mn} + \bar{B}_{ij} \delta_{mn}) \\ & + \frac{4}{3J} \left(2 \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2} + \bar{I}_1 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_1 \partial \bar{I}_2} + 2\bar{I}_2 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_2^2} \right) (\delta_{ij} \bar{B}_{mk} \bar{B}_{kn} + \bar{B}_{ik} \bar{B}_{kj} \delta_{mn}) - \frac{2}{J} \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2} H_{ijmn}^{(2)} \end{aligned} \quad (21)$$

$$Q_{ij} = 2 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_1 \partial J} + \bar{I}_1 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_2 \partial J} \right) \bar{B}_{ij} - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_2 \partial J} \bar{B}_{ik} \bar{B}_{kj} - \frac{2}{3} \left(\bar{I}_1 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_1 \partial J} + 2\bar{I}_2 \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{I}_2 \partial J} \right) \delta_{ij} \quad (22)$$

$$K = J \frac{\partial^2 U}{\partial J^2} + \frac{\partial U}{\partial J} \quad (23)$$

と表される. なお,

$H_{ijmn}^{(1)}$ と $H_{ijmn}^{(2)}$ は次式のように定義される.

$$H_{ijmn}^{(1)} = \frac{1}{2} (\delta_{im} \bar{B}_{jn} + \bar{B}_{im} \delta_{jn} + \delta_{in} \bar{B}_{jm} + \bar{B}_{in} \delta_{jm}) \quad (24)$$

$$H_{ijmn}^{(2)} = \frac{1}{2} (\delta_{im} \bar{B}_{jp} \bar{B}_{pn} + \bar{B}_{ip} \bar{B}_{pm} \delta_{jn} + \delta_{in} \bar{B}_{jp} \bar{B}_{pm} + \bar{B}_{ip} \bar{B}_{pn} \delta_{jm}) + \bar{B}_{im} \bar{B}_{jn} + \bar{B}_{in} \bar{B}_{jm} \quad (25)$$

式(18)と式(21)~(23)に示されるように, 応力と接線係数の計算のためには, 自由エネルギー関数の $\bar{I}_1, \bar{I}_2, J$ に関する 1 階及び 2 階の微係数が必要となる. このため, GGFR モデルの自由エネルギー関数 (式(13)) に含まれる変数 I_1', I_2', J' を $\bar{I}_1, \bar{I}_2, J$ を用いて変数変換すると, Abaqus において用いることのできる自由エネルギー関数の陽形式

$$\begin{aligned} \hat{W}' = & \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)}{6\lambda_0^3} \left\{ -J_m \log \left(1 - \frac{\lambda_0^2 J^{2/3} \bar{I}_1 - 3}{J_m} \right) - 2 \log(\lambda_0^3 J) \right\} \\ & + \frac{E_{\text{ref}} \omega}{2\lambda_0^3} \log \left(\frac{\lambda_0^4 J^{4/3} \bar{I}_2}{3} \right) - \frac{kT}{v} \left\{ (J - \lambda_0^{-3}) \log \frac{\lambda_0^3 J}{\lambda_0^3 J - 1} + \frac{\chi}{\lambda_0^6 J} \right\} - \frac{\mu}{v} (J - \lambda_0^{-3}) \end{aligned} \quad (26)$$

が導かれる (ただし, $J' = J$ であることに注意せよ). したがって, 式(26)の微係数は以下のように求められる.

$$\frac{\partial \hat{W}'}{\partial \bar{I}_1} = \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)J_m J^{2/3}}{6\lambda_0 (J_m - \lambda_0^2 J^{2/3} \bar{I}_1 + 3)} \quad (27)$$

$$\frac{\partial \hat{W}'}{\partial \bar{I}_2} = \frac{E_{\text{ref}} \omega}{2\lambda_0^3 \bar{I}_2} \quad (28)$$

$$\frac{\partial \hat{W}'}{\partial J} = \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)}{3\lambda_0^3} \left\{ \frac{\lambda_0^2 J_m \bar{I}_1}{3J^{1/3} (J_m - \lambda_0^2 \bar{I}_1 J^{2/3} + 3)} - \frac{1}{J} \right\} + \frac{2E_{\text{ref}}\omega}{3\lambda_0^3 J} - \frac{kT}{v} \left(\log \frac{J}{J - \lambda_0^{-3}} - \frac{1}{\lambda_0^3 J} - \frac{\chi}{\lambda_0^6 J^2} \right) - \frac{\mu}{v} \quad (29)$$

$$\frac{\partial^2 \hat{W}'}{\partial \bar{I}_1^2} = \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)\lambda_0 J_m J^{4/3}}{6(J_m - \lambda_0^2 \bar{I}_1 J^{2/3} + 3)^2} \quad (30)$$

$$\frac{\partial^2 \hat{W}'}{\partial \bar{I}_2^2} = -\frac{E_{\text{ref}}\omega}{2\lambda_0^3 \bar{I}_2^2} \quad (31)$$

$$\frac{\partial^2 \hat{W}'}{\partial J^2} = \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)}{3\lambda_0^3} \left\{ -\frac{\lambda_0^2 J_m \bar{I}_1 (J_m - 3\lambda_0^2 \bar{I}_1 J^{2/3} + 3)}{9J^{4/3} (J_m - \lambda_0^2 \bar{I}_1 J^{2/3} + 3)^2} + \frac{1}{J^2} \right\} - \frac{2E_{\text{ref}}\omega}{3\lambda_0^3 J^2} + \frac{kT}{v} \left(\frac{1}{J(\lambda_0^3 J - 1)} - \frac{1}{\lambda_0^3 J^2} - \frac{2\chi}{\lambda_0^6 J^3} \right) \quad (32)$$

$$\frac{\partial^2 \hat{W}'}{\partial \bar{I}_1 \partial \bar{I}_2} = \frac{\partial^2 \hat{W}'}{\partial \bar{I}_2 \partial J} = 0 \quad (33)$$

$$\frac{\partial^2 \hat{W}'}{\partial J \partial \bar{I}_1} = \frac{E_{\text{ref}}(1-\omega)J_m(J_m + 3)}{9\lambda_0 J^{1/3} (J_m - \lambda_0^2 J^{2/3} \bar{I}_1 + 3)^2} \quad (34)$$

UHYPER 内では、式(27)~(34) を v/kT で無次元化した量がコーディングされており、それぞれの微係数の値を計算し、出力するために用いられる。なお、初期自由膨潤状態を考えることによって、 λ_0 の値が規定されており、式(14)を用いて μ_0 の初期値は決定される。メインプログラムからは、これらの微係数を計算するため、 μ , $\bar{I}_1, \bar{I}_2, J$ の値が引き渡される。

5. 要素試験によるベリフィケーション

5・1 問題の設定

本節では、自由膨潤と単軸負荷における任意の膨潤平衡状態($\mu = 0$)を基準状態として、微小な単軸変形を与えたときのヤング率とポアソン比を評価する。そして、有限要素解析の結果を線形摂動解析による理論解(Okumura et al., 2020)と比較することによって本有限要素実装のベリフィケーションを行う。

解析モデルは各辺が単位長さである 1 要素の立方体とし、要素タイプには 8 節点の 3 次元ハイブリッド要素 C3D8H を用いる。無次元化されたヤング率は $E_{\text{ref}}v/3kT = 0.0001$ とし、 $J_m = (100, \infty)$, $\omega = (0, 0.5, 0.95)$ とする 6 通りの組み合わせを解析する。ただし、数値計算において $J_m = \infty$ を与えることはできないため、本研究では十分大きい値として $J_m = 10^{12}$ を設定した。式(14)を用いて初期自由膨潤状態を規定し、自由膨潤の場合には $\mu_0/kT = 0$ とし λ_0 を決定する。単軸負荷の場合には、準乾燥状態を想定し、 $\lambda_0 = 1.001$ に対応する初期値 μ_0/kT を決定するとともに、続く計算ステップで膨潤平衡状態 $\mu/kT = 0$ に至るように化学ポテンシャルを制御する。

大変形下での膨潤エラストマーのヤング率やポアソン比は基準状態に大きく依存する(Okumura et al., 2020)。このため、各基準状態において微小な単軸引張変形を与え、測定された節点変位と節点反力からひずみや応力を計算し、ヤング率とポアソン比をそれぞれ評価する。本研究では試験計算を行い、無負荷かつ無変形状態の解析モデルに対して引張方向の微小ひずみが $\Delta \epsilon_1 = 0.01$ となるように微小変位の大きさを決定した。また、膨潤現象は

表面からの溶媒の物質移動によって進行するため、溶媒の物質移動に対する変形に要する相対的時間に依存して力学応答は変化する。これらを考慮するために、本研究では膨潤平衡状態を保ち体積膨潤比が変化する場合($\Delta\mu = 0$)と、体積膨潤比は変化せず膨潤平衡状態を保たない場合($\Delta J = 0$)をそれぞれ解析する。なお、膨潤平衡状態($\mu = 0$)からの単軸引張変形であるため、 $\Delta\mu = 0$ の場合は $\mu = 0$ 、 $\Delta J = 0$ の場合は理論解(Okumura et al., 2020)より導かれる $\mu = \Delta\mu$ を与えて解析する。

5・2 自由膨潤平衡状態での解析結果

自由膨潤平衡状態を基準状態として、Flory-Huggins の相互作用係数 χ を 0.0 から 1.2 まで変化させて解析を行った。 χ の値が小さいほど良溶媒であり、一般に膨潤平衡状態での体積膨潤比は大きくなる。有限要素解析によ

Fig. 1 Relationships between Young's modulus, E , and volume swelling ratio, J , under equilibrium free swelling with $E_{\text{ref}}v/3kT = 0.0001$; (a) $J_m = 100$ and (b) $J_m = \infty$. The increase of J is caused by decreasing χ from 1.2 to 0, leading to the change of E . According to Okumura and Chester (2018), the ultimate value of J is obtained as $J_{\text{ult}} = 201$ for $J_m = 100$. The numerical results are in good agreement with theoretical predictions.

Fig. 2 Relationships between Poisson's ratio, ν , and interaction parameter, χ , at equilibrium free swelling with $E_{\text{ref}}v/3kT = 0.0001$; (a) $J_m = 100$ and (b) $J_m = \infty$. In the case of $\Delta J = 0$, $\nu = 0.5$ is maintained regardless the change of χ because of material incompressibility. In contrast, in the case of $\Delta\mu = 0$, ν is smaller than 0.5 in good solvents ($\chi < 0.5$) because the increase of J occurs to preserve $\Delta\mu = 0$. The decrease of ν depends on the combination of ω and χ for $J_m = 100$. The numerical results are in good agreement with theoretical predictions.

って得られたヤング率とポアソン比の理論解(Okumura et al., 2020)との比較を図1と図2にそれぞれ示す。図1より、有限要素解析の結果は、体積膨潤比 ω に依存して変化するヤング率の理論解と一致していることがわかる。図1(a)に示されるように、 J_m が有限な値を取る場合には、体積膨潤比に伸び切り限界に起因する限界値 J_{ult} が存在し、 χ が小さくなるに従って、この限界値に近づくとともに、ヤング率は急増する傾向が現れる(Okumura and Chester, 2018)。

図2で示されるポアソン比についても有限要素解析の結果と理論解は一致している。 $\Delta J = 0$ の場合は、非圧縮性の条件を満たすため、相互作用係数 χ の値に関わらずポアソン比は0.5となる。一方、 $\Delta\mu = 0$ の場合には、 $\chi > 0.5$ の範囲でポアソン比は0.5となるものの、 $\chi < 0.5$ の範囲では、引張変形に伴う溶媒吸収によってポアソン比は0.5よりも小さくなっている(Okumura and Chester, 2018)。図2(a)の $J_m = 100$ の場合では、 $\chi < 0.5$ の範囲で ω によるポ

Fig. 3 Relationships between Young's modulus, E , and stretch of loading direction, λ , at equilibrium swelling under uniaxial loading with $E_{\text{ref}}/3kT = 0.0001$ and $\chi = 0.3$; (a) $J_m = 100$ and (b) $J_m = \infty$. According to Okumura and Chester (2018), the limit value of λ in tension is obtained as $\lambda_{\text{lim}} = 10.1$ for $J_m = 100$. For $J_m = 100$, E increases dramatically as λ approaches to λ_{lim} . The numerical results are in good agreement with theoretical predictions.

Fig. 4 Relationships between Poisson's ratio, ν , and stretch of loading direction, λ , at equilibrium swelling under uniaxial loading with $E_{\text{ref}}/3kT = 0.0001$ and $\chi = 0.3$; (a) $J_m = 100$ and (b) $J_m = \infty$. In the case of $J_m = \infty$, ν is not sensitive to the change of λ , while in the case of $J_m = 100$, the increase of λ causes the increase of ν . Further, as λ approaches to λ_{lim} , ν is beyond 0.5 because this extreme situation causes deswelling to $J = 1$ even in tension (Okumura and Chester, 2018, Okumura et al., 2020). The numerical results are in good agreement with theoretical predictions except for the results for $J_m = 100$ and $\Delta J = 0$.

Fig. 5 Effect of $\Delta\epsilon_1 = 0.01, 0.008, 0.005$ on Poisson's ratio, ν , at equilibrium swelling under uniaxial loading with $E_{\text{ref}}/3kT = 0.0001, J_m = 100, \omega = 0, \chi = 0.3$ and $\Delta J = 0$. Although the effect is not large, the value of ν has a slight tendency to decrease to 0.5 as $\Delta\epsilon_1$ decreases from 0.01 to 0.005. The deviation from the theoretical prediction ($\nu = 0.5$) can be caused by the high material nonlinearity caused by approaching to λ_{lim} .

アソソ比の差が顕著に表れるが、この点も正確に再現できていることがわかる。

以上より、本研究で設定したすべての J_m, ω, χ の組み合わせに対して有限要素解析の結果は理論解と一致しており、自由膨潤平衡状態における本有限要素実装の妥当性は例証されたといえる。

5・3 単軸負荷膨潤平衡状態での解析結果

負荷軸方向のストレッチを λ と表し、この方向のヤング率とその側面のポアソン比を λ の関数として評価した。有限要素解析の結果と理論解の比較を図3と図4にそれぞれ示す。なお、この解析では $\chi = 0.3$ を用いた。図3より、有限要素解析の結果は、 λ や ω に依存して変化するヤング率の理論解と一致することがわかる。図3(a)において、 λ_{lim} は、図1(a)の J_{ult} と同様にして、伸び切り限界に起因する限界値であり(Okumura and Chester, 2018)、この値に近づくにつれてヤング率が急激に大きくなる傾向も正確に再現されている。

図4(a)の $\Delta\mu = 0$ の場合と図4(b)に示されるポアソン比についても有限要素解析の結果と理論解は一致している。図4(a)の $\Delta\mu = 0$ の場合には、 λ が限界値 λ_{lim} に近づくにつれて、溶媒の吸収が排出に切り替わるため、ポアソン比は0.5より大きくなり(Okumura et al., 2020)、このような特異な挙動も正確に再現できている。以上より、ヤング率及び図4(a)の $\Delta\mu = 0$ 、図4(b)におけるポアソン比については、本有限要素実装の妥当性が例証されたといえる。一方、図4(a)の $\Delta J = 0$ におけるポアソン比は、引張及び圧縮の大変形領域において理論解と一致していない。この問題を考察するため、 $\Delta\epsilon_1$ をさらに小さく設定して計算されたポアソン比を図5に示す。 $\Delta\epsilon_1$ を小さくすると、理論解に非常にわずかであるが近づく傾向が確認できる。しかし、これより小さな値では、解析結果の評価において桁落ちを伴うため、さらなる精度の向上を期待できないことがわかった。この問題は、ストレッチ λ が引張側だけでなく圧縮側でも限界値に近づくときに生じ(図4(a))、非線形性が極めて強い領域において発生すると考えられる。しかし、中間領域の広い範囲において、ポアソン比は十分な精度で再現されている。

6. 薄肉球殻のインフレーション問題による検証

ゴム風船のような内圧を受ける超弾性体の薄肉球殻には、内圧が限界値に達すると球殻がある一定レベルまで急激に膨張するような飛び移り座屈挙動が現れる(Alexander, 1971), (Holzapfel, 2000)。この挙動は分子鎖の伸び切りを考慮した材料モデルで再現されることが知られており、本章では、膨潤エラストマーの膨潤平衡下におけるインフレーション挙動について解析する。

Fig. 6 Inflation pressure, p , as a function of radial stretch, λ_r , for spherical balloon made of swollen elastomers at equilibrium swelling ($\mu = 0$) for $R/t = 100$ and $E_{\text{ref}}/3kT = 0.0001$ in the case of (a) $J_m = 100$ and $\omega = 0$, (b) $J_m = 100$ and $\omega = 0.5$, and (c) $J_m = \infty$ and $\omega = 0$. Snap through buckling is interpreted as the reincrease of p after the decrease. For $J_m = \infty$, the effect of limiting chain extensibility is absent so that the reincrease of p is not reproduced. In contrast, for $J_m = 100$, the reincrease is successfully reproduced. However, the snap through buckling occurs depending on the combination of ω and χ . In good solvents ($\chi = 0.3$ and 0.5), the snap through buckling is suppressed because the effect of limiting chain extensibility appears considerably even at the initial state of $p = 0$.

6・1 問題の設定と理論解

本解析では、内圧 p を受け、半径 R と厚さ t の比を $R/t = 100$ とする薄肉球殻を考える。ヤング率の無次元量を $E_{\text{ref}}/3kT = 0.0001$ とし、そのほかの定数として、 $J_m = (100, \infty)$ 、 $\omega = (0, 0.5)$ 、 $\chi = (0.3, 0.5, 0.6, 0.7, 1.2)$ をパラメトリックに与えることを考え、膨潤エラストマーの膨潤平衡下 ($\mu = 0$) において現れるインフレーション挙動を調べる。図 6 は、式(13)の自由エネルギー関数から理論的に求められる半径方向のストレッチ λ_r と内圧 p の関係である。図 6(c) は $J_m = \infty$ 、 $\omega = 0$ の場合の結果であり、GG モデルは Neo-Hookean モデルと等価となる。Neo-Hookean モデルは内圧の減少後の再増加を表せないことが知られており、膨潤エラストマーの解析においても、応答は χ の値に依存するものの、同様の傾向を示すことがわかった。一方、図 6(a),(b) では、 $J_m = 100$ の値が用いられており、圧力減少後の再増加が再現されている。すなわち飛び移り座屈挙動が現れる。ただし、この挙動は ω と χ の組み合わせに依存しており、飛び移り座屈挙動の発現は、 ω の値に支配的ではなく、 χ の減少によって抑制されることがわかった。具体的には、 $\chi = 0.3, 0.5$ の場合にこれらの応答は単調増加を示しており、圧力の減少事体が消失してしまうことがわかる。図 1 に示されるように、膨潤平衡下において χ の値が小さいときには、内圧がかかっていない状況において、すでに高膨潤状態となっており分子鎖は伸び切りの影響を受けるようになる。この結果と

Fig. 7 Finite element analysis of spherical balloon made of swollen elastomers at equilibrium swelling ($\mu = 0$) for $R/t = 100$, $E_{ref}/3kT = 0.0001$, $J_m = 100$ and $\omega = 0.5$; (a) finite element meshes of one-eighth spherical balloon and its boundary conditions, and (b) the response of p as a function of λ_r for $\chi = 0.5$ and 1.2 . The Riks method allows the analysis to trace p - λ_r response for $\chi = 1.2$ with snap through buckling.

して、GGFR モデルは、Neo-Hookean モデルが低ストレッチ領域において持っていた内圧低下の力学特性を失い、単純に Gent モデルの J_m に依存した高ストレッチ領域における内圧上昇の応答を示していると考察でき、膨潤エラストマーのインフレーション挙動には膨潤状態が強く影響を及ぼし得ることが示唆される。

6・2 有限要素解析の実施と理論解との比較

図 7(a)に示される 1/8 の 3 次元球殻モデルを用いて、前節で示した薄肉球殻のインフレーション挙動を有限要素解析した。要素タイプは 4 節点低減積分 3 次元膜要素 M3D4R を採用し、薄肉球殻の寸法には同じ値として $R/t = 100$ を用いた。また、内圧 p による球殻の等方的な膨張を再現するため、境界面が球殻の半径方向のみに自由度を持つように変位境界条件を設定した。材料定数は、 $J_m = 100$, $\omega = 0.5$ とし、 $\chi = 0.5, 1.2$ の 2 通りを設定した。すなわち、 $\chi = 0.5$ の場合には、飛び移り座屈は生じないため、球殻モデルの内圧を単純に増加させれば解析可能である。一方、 $\chi = 1.2$ の場合には、飛び移り座屈が生じるため、内圧が極大値を示した後の挙動を追跡するために弧長制御法(Riks 法)を追加で用いた。有限要素解析の結果と理論解の比較を図 7(b)に示す。有限要素解析の結果は理論解と正確に一致した。つまり、GGFR モデルを実装した UHYPER は、平面応力状態となる膜要素にも適用可能であり、さらに飛び移り座屈が生じるような不安定問題に対しても、弧長制御法のオプションと組み合わせで適用できることを確認した。なお、要素タイプを 4 節点の低減積分 3 次元シェル要素 S4R を用いても同じ結果が得られることを付記する。この場合には、横せん断剛性 K_{11} , K_{22} , K_{12} とシェルの厚さ方向の積分点数 N を与える必要があり、本研究では $K_{11} = K_{22} = 0.1$, $K_{12} = 0$, $N = 3$ を用いた。

7. 結 言

本研究では、GGFR モデルを Abaqus の UHYPER に実装し、膨潤エラストマーの有限要素解析を実施することによって検証した。1 要素の立方体モデルに対する有限要素解析では、自由膨潤と単軸負荷を基準状態としてヤング率とポアソン比を評価し、理論解との比較によって妥当性を確認した。薄肉球殻のインフレーション挙動の解析では、理論解析によって、膨潤エラストマーのインフレーション挙動には膨潤状態が強く影響を及ぼし、高膨潤状態では分子鎖の伸び切りによってインフレーション挙動が消失し得ることを示した。さらに有限要素解析では理論解の再現に成功した。解析には、膜要素と弧長制御法を用いており、インフレーションのような不安定

挙動も正確に解析できることを例証した. 以上のことから本研究では, GGFR モデルの有限要素実装方法を示し, 膨潤エラストマー構造物の高度な力学挙動予測を実施可能であることを示した.

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 JP19H00739, JP20K14603 の助成を受けて行われた. ここに記して謝意を表する.

References

- Abaqus 6.14 User Documentation (2014), Dassault Systems SIMULIA Corporation.
- Alexander, H., Tensile instability of initially spherical balloons, *International Journal of Engineering Science*, Vol. 9, Issue 1 (1971), pp.151-162.
- Bitoh, Y., Akuzawa, N., Urayama, K. and Takigawa, T., Strain energy function of swollen polybutadiene elastomers studied by general biaxial strain testing, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 48, Issue 6 (2010), pp.721-728.
- Dervaux, J. and Amar, M.B., Buckling condensation in constrained growth, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 59, Issue 3 (2011), pp.538-560.
- Destrade, M., Saccomandi, G. and Sgura, I., Methodical fitting for mathematical models of rubber-like materials, *Proceedings of the Royal Society A*, Vol. 473, Issue 2198 (2017), 20160811.
- Ding, Z., Toh, W., Hu, J., Liu, Z. and Ng, T.Y., A simplified coupled thermo-mechanical model for the transient analysis of temperature-sensitive hydrogels, *Mechanics of Materials*, Vol. 97 (2016), pp.212-227.
- Drozdov, A.D. and Christiansen, J.deC., Constitutive equations in finite elasticity of swollen elastomers, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 50, Issue 9 (2013), pp.1494-1504.
- Flory, P.J., Thermodynamics of high polymer solutions, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 10 (1942), pp.51-61.
- Flory, P.J. and Rehner, J., Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II swelling, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 11 (1943), pp.512-520.
- Frenkel, J., A theory of elasticity, viscosity and swelling in polymeric rubber-like substances, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 13 (1940), pp.264-274.
- Gent, A.N., A new constitutive relation for rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 69, No. 1 (1996), pp.59-61.
- Holzappel, G.A., *Nonlinear Solid Mechanics: A Continuum Approach for Engineering*, Wiley (2000).
- Hong, W., Liu, Z. and Suo, Z., Inhomogeneous swelling of a gel in equilibrium with a solvent and mechanical load, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 46, Issue 17 (2009), pp.3282-3289.
- Horgan, C.O. and Saccomandi, G., A molecular-statistical basis for the gent constitutive model of rubber elasticity, *Journal of Elasticity*, Vol. 68 (2002), pp.167-176.
- Horgan, C.O. and Smayda, M.G., The importance of the second strain invariant in modeling of elastomers and soft biomaterials, *Mechanics of Materials*, Vol. 51 (2012), pp.43-52.
- Horgan, C.O., The remarkable gent constitutive model for hyperelastic materials, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, Vol. 68 (2015), pp.9-16.
- Huggins, M.L., Solutions of long chain compounds, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 9 (1941), p.440.
- Kang, M.K. and Huang, R., A variational approach and finite element implementation for swelling of polymeric hydrogels under geometric constraints, *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 77, Issue 6 (2010), 061004.
- Kataoka, K., Miyazaki, H., Bunya, M., Okano, T. and Sakurai, T., Totally synthetic polymer gels responding to external glucose concentration: their preparation and application to on-off regulation of insulin release, *Journal of American Chemical Society*, Vol. 120 (1998), pp.12694-12695.
- Li, J., Hu, Y., Vlassak, J.J. and Suo, Z., Experimental determination of equations of state for ideal elastomeric gels, *Soft Matter*, Vol. 8 (2012), pp.8121-8128.
- Ma, T., Liang, H., Chen, G., Poon, B., Jiang, H. and Yu, H., Micro-strain sensing using wrinkled stiff thin films on soft substrates as tunable optical grating, *Optics Express*, Vol. 21, Issue 10 (2013), pp.11994-12001.
- Marcombe, R., Cai, S., Hong, W., Zhao, X., Lapusta, Y. and Suo, Z., A theory of constrained swelling of a pH-sensitive hydrogel, *Soft Matter*, Vol. 6 (2010), pp.784-793.
- Okumura, D., Kuwayama, T. and Ohno, N., Effect of geometrical imperfections on swelling-induced buckling patterns in gel

- films with a square lattice of holes, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 51, Issue 1 (2014), pp.154-163.
- Okumura, D., Inagaki, T. and Ohno, N., Effect of prestrains on swelling-induced buckling patterns in gel films with a square lattice of holes, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 58 (2015a), pp.288-300.
- Okumura, D., Sasaki, A. and Ohno, N., Swelling-induced buckling patterns in gel films with a square lattice of holes subjected to in-plane uniaxial and biaxial pretensions, *Advanced Structured Materials*, Vol. 64 (2015b), pp.319-334.
- Okumura, D., Kondo, A. and Ohno, N., Using two scaling exponents to describe the mechanical properties of swollen elastomers, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 90 (2016), pp.61-76.
- Okumura, D. and Chester, S.A., Ultimate swelling described by limiting chain extensibility of swollen elastomers, *International Journal of Mechanical Sciences*, Vol. 144 (2018), pp.531-539.
- Okumura, D., Kawabata, H. and Chester, S.A., A general expression for linearized properties of swollen elastomers undergoing large deformations, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 135 (2020), 103805.
- Osada, Y., Okuzaki, H. and Hori, H., A polymer gel with electrically driven motility, *Nature*, Vol. 355 (1992), pp.242-244.
- Pucci, E. and Saccomandi, G., A note on the Gent model for rubber-like materials, *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 75, Issue 5 (2002), pp.839-852.
- Puglisi, G. and Saccomandi, G., Multi-Scale modeling of rubber like materials and soft tissue: an appraisal, *Proceedings of the Royal Society A*, Vol. 472, Issue 2187 (2016), 20160060.
- Toh, W., Ng, T.Y., Hu, J. and Liu, Z., Mechanics of inhomogeneous large deformation of photo-thermal sensitive hydrogels, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 51, Issue 25-26 (2014), pp.4440-4451.
- Zheng, S. and Liu, Z., Constitutive model of salt concentration-sensitive hydrogel, *Mechanics of Materials*, Vol. 136 (2019), 103092.