

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 6 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13829

研究課題名(和文) ポーラスゲル膜に生じる膨潤誘起パターン変態の発生発達分化の機構解明と設計基盤構築

研究課題名(英文) Analysis of swelling-induced pattern transformation of porous gel films

研究代表者

奥村 大 (Okumura, Dai)

大阪大学・工学研究科 ・准教授

研究者番号：70362283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ポーラスゲル膜に生じる膨潤誘起パターン変態の発生発達分化の機構解明と設計基盤構築を行った。解析は有限要素解析ソフトにゲル材料のための不均質場理論を実装することで実行される。疑似負荷パラメータを導入することによって、座屈固有値解析が可能になる。疑似負荷の影響は基準状態をパラメータ化することによって、その妥当性を確認できる。結果として、ダイヤモンドプレートパターンが多くの場合に優先的であり、ピッチ直径比に依存して、第二分岐が生じることでS字パターンに分化することがわかった。また、ピッチ直径比に依存して、ダイヤモンドプレートパターンに変態しない場合もあることがわかった。

研究成果の概要(英文)：In this study, finite element analysis of swelling-induced pattern transformation in porous gel films is analyzed. An inhomogeneous field theory for polymeric gels is implemented as a user-defined material subroutine into the finite element package Abaqus. Swelling process is analyzed by increasing the chemical potential of external solvent. To investigate the point of buckling and the buckling mode, eigenvalue buckling prediction is conducted using a quasi-incremental loading pattern. This approach is verified by changing the base state. It is found that the second buckling point appears for causing transformation into S shaped patterns, when the pitch-to-diameter ratio is small, while no pattern transformation occurs when the pitch-to-diameter ratio is large.

研究分野：固体力学

キーワード：機械材料・材料力学 マイクロ・ナノデバイス 自己組織化 構造・機能材料 高分子構造・物性

1. 研究開始当初の背景

ゲル材料の溶媒吸収による体積増加（以後、膨潤と呼ぶ）を利用してマイクロデバイスの創製が試みられている。ポラスゲル薄膜には膨潤誘起座屈によって、マイクロ～ナノ寸法の微細で複雑かつ多彩な規則的パターンが発現し（以後、膨潤誘起パターン変態と呼ぶ）、ナノプリンティング技術としてだけでなく表面特性や光学、音響特性の可変制御手法として注目されている。膨潤誘起パターン変態の駆動力は、ゲル材料が自然に有する膨潤特性と材料力学的な境界条件の組み合わせによって生じる応力である。したがって、膨潤現象を考慮した固体力学的数値シミュレーション技術を高度化し、機構解明及び性能予測のための設計基盤を構築することは有意義である。

2. 研究の目的

本研究では、基盤に拘束されたポラスゲル膜に生じる膨潤誘起パターン変態の機構解明を行った。ゲル材料のための不均質場理論を用いて有限要素解析を行った。解析では、膨潤過程におけるダイヤモンドプレートパターン（DPP）から S 字スリットパターン等への均質変態やそれ以外の不均質変態への発達分化過程の再現に取り組み、パターン変態の発生発達及び分化の機構を明らかにした。さらに、ドメインウォール形成を再現・機構解明するとともに、未分化条件についても評価を試みた。本成果報告書では、これらの解析に重要な役割を果たし、今後も膨潤誘起座屈解析に重要な役割を果たすことが期待される、疑似負荷パラメータを用いた座屈固有値解析の手法について述べる。その他の成果については、発表論文等を参照とする。

3. 研究の方法

はじめに、ゲル材料のための不均質場理論について概要を述べる。この理論は Flory-Rehner の自由エネルギー関数 W に基づいており、 W は弾性ひずみエネルギーと高分子と溶媒分子の混合エネルギーの和として、

$$W = \frac{1}{2} NkT(I - 3 - 2 \log J) - \frac{kT}{\nu} \left[\nu C \log \left(1 + \frac{1}{\nu C} \right) + \frac{\chi}{1 + \nu C} \right] \quad (1)$$

と表される。ここで、 N, k, T はそれぞれ乾燥状態における単位体積当たりの高分子鎖数、ボルツマン定数、絶対温度、 ν, C, χ はそれぞれ溶媒 1 分子当たりの体積、ゲル材料中の溶媒分子の濃度、高分子と溶媒の相互作用係数である。また、 I と J は変形勾配 $F_{ij} (= \mathbf{F})$ の不変量 $I = F_{ij} F_{ij}$ と $J = \det \mathbf{F}$ である。したがって、自由エネルギー関数 W は変形勾配 F_{ij} と溶媒の濃度 C の関数である。

静的つり合い状態からの位置 x_i と濃度 C の任意の変分を δx_i と δC で表すとき、仮想仕事の原理より、

$$\int_V \delta W dV = \int_V B_i \delta x_i dV + \int_A T_i \delta x_i dA + \mu \int_V \delta C dV \quad (2)$$

ここで、 V と A は基準状態での物体の体積と境界をそれぞれ表す。右辺は外部仮想仕事であり、第 1 項と第 2 項は物体力と表面力、第 3 項は外部溶媒による仕事である。したがって、 μ は外部溶媒の化学ポテンシャルを表し、静的つり合い状態ではゲル内部の溶媒分子の化学ポテンシャルとつり合う。すなわち、

$$\mu = \frac{\partial W}{\partial C} \quad (3)$$

変形勾配 F_{ij} と溶媒濃度 C の関数である W は、ルジャンドル変換 $\hat{W} = W - \mu C$ によって、 F_{ij} と μ の関数 \hat{W} に変換され、式(2)より、

$$\int_V \delta \hat{W} dV = \int_V B_i \delta x_i dV + \int_A T_i \delta x_i dA \quad (4)$$

が成り立つ。すなわち、ゲルが静的つり合い状態にあるとき、ゲル中の溶媒分子の化学ポテンシャルは一様かつ外部溶媒の化学ポテンシャルと等しい。結果として、 μ は状態変数と見なすことができ、式(4)のつり合い条件は超弾性体のつり合い条件と同じ形式を取る。

高分子と溶媒分子の非圧縮性を仮定するとき、ゲルの体積は乾燥状態の高分子と吸収している溶媒分子の体積の和で表される。すなわち、

$$1 + \nu C = J \quad (5)$$

式(1)と(5)を用いると、Flory-Rehner の自由エネルギー関数は、次のように書き換えられる。

$$\hat{W} = \frac{1}{2} NkT(I - 3 - 2 \log J) - \frac{kT}{\nu} \left[(J - 1) \log \frac{J}{J - 1} + \frac{\chi}{J} \right] - \frac{\mu}{\nu} (J - 1) \quad (6)$$

上式の自由エネルギー関数は、変形勾配 F_{ij} と化学ポテンシャル μ の関数として陽な形式を取っており、溶媒吸収による体積変化を含んでいるため、圧縮性のある超弾性体のための自由エネルギー関数と同じ形式である。したがって、有限要素解析ソフトのユーザー材料サブルーチンに実装可能であり、本研究では、Abaqus を使い、超弾性体用ユーザーサブルーチン UHYPER に実装して解析を行う。

膨潤過程は μ の値を変化させることによって再現される。すなわち、式(1)と(3)より、未変形 ($I = 3, J = 1$) かつ乾燥 ($C = 0$) の状態では、 $\mu = -\infty$ である。これに対して、膨潤平衡状態では $\mu = 0$ である。したがって、 μ の値を 0 まで増加させることによって、膨潤過程は再現される。ただし、 $\mu = -\infty$ を初期値に設定できないため、自由膨張下での準乾燥状態を変形勾配 $F_{ij}^0 = \lambda_0 \delta_{ij}$ (δ_{ij} はクロネッカーのデルタ) を用いて定義し、わずかに膨潤した

状態($\nu C = \lambda_0^3 - 1 > 0$)を考えることによって、式(1)と(3)より初期値 μ_0 を決定する。初期値 μ_0 からの μ の変化は、温度の変数を代用することによって、入力ファイルからユーザーサブルーチンに与えられる。

つづいて、座屈固有値解析の一般論を述べ、本研究で用いる代替的な摂動負荷パターンを用いた解析法について述べる。古典的な座屈固有値解析では、未変形状態を基準状態として考えるのに対して、Abaqusを含めて多くの有限要素解析ソフトでは、予負荷が与えられた状態を基準状態とみなした座屈固有値解析オプションが提供されている。式展開については、すでに文献に詳しく示されているので省略するが、座屈固有値解析では、最終的に次の全体剛性方程式の固有値 κ と非自明解 ϕ を求める。

$$(\mathbf{K}_0 + \kappa \mathbf{K}_\Delta) \phi = 0 \quad (7)$$

ここで、 \mathbf{K}_0 は基準状態での剛性マトリクスであり、予負荷 P の影響、すなわち、材料・幾何学的非線形性の影響を含んでいる。一方、 \mathbf{K}_Δ は摂動負荷パターン Q (固有値 κ によってスケールされるため、大きさは重要ではない。また、予負荷 P のパターンと同じである必要はない)を用いた線形摂動解析によって求められる剛性マトリクスである。したがって、式(7)は、予負荷 P に基づく基準状態から座屈点までの変形を、摂動負荷パターン Q に基づく線形摂動解によって外挿し、非自明解を持つときの固有値 κ を探索するための方程式である。なお、座屈固有値解析では、高次の座屈モードも解析可能であるが、最小固有値に対応する座屈モードが優先的であるため、本研究ではこの座屈点に着目する。

予負荷 P の大きさを調整することによって、固有値が零となる基準状態が理想的に選択されたとする。このとき、式(7)は、予負荷 P にのみ依存し、 $\det \mathbf{K}_0 = 0$ に帰着する。この関係は、一般的な座屈点の判定条件である。この条件を用いる場合、各増分ステップにおいて、この値を調べる必要があるため、式(7)を用いた座屈固有値解析の方が、効率的に座屈点を予測することができる。ただし、基準状態から座屈点までの変形を、基準状態での線形摂動解で外挿しており、外挿区間において、材料もしくは幾何学的な強い非線形性が現れる問題に対しては、予測精度の劣化が予想される。

先に述べたように、ゲル材料のための不均質場理論では、膨潤過程は外部溶媒の化学ポテンシャルの変化によって再現され、式(6)に示されるように、自由エネルギー関数は、化学ポテンシャル μ を陽に含んだ形で表される。ゲル内部の膨潤分布は、化学ポテンシャルの値だけでなく、境界条件を伴って内部応力分布にも依存するため、熱膨張ひずみのような固有ひずみと異なり、不均質になる。したがって、市販の有限要素解析ソフトにおいて、一般に提供されている線形摂動解析では、化学ポテンシャル μ の変化を考慮することは

できず、座屈固有値解析において、 μ を摂動負荷パターンと考え、固有値と対応付けて解析することはできない。

そこで本研究では、基準状態からの線形摂動解析のために、代替的な摂動負荷パターンを用いることを考える。したがって、座屈固有値解析では、基準状態からの線形摂動解を用いた外挿区間において、材料及び幾何学的な非線形性の影響のほか、代替的な摂動負荷パターンの影響が近似要素として導入される。もし試験計算を繰り返し、基準状態が座屈点近傍に選ばれば、これらの近似の影響は小さくなるため、座屈点は高精度に予測される。一方、座屈点から離れた点を基準状態に選ぶときには、どの程度の精度で座屈点が予測されるのかは明らかではない。これらの点に着目して、以後、検討を進める。

4. 研究成果

Fig.1は正方形配列に円孔を有するポラスゲル膜の膨潤過程を表す模式図である。ゲル膜は基盤に拘束されているため、溶媒吸収による体積増加が起こっても、基盤拘束の影響から面内の変形は拘束される。結果として、面内圧縮応力が発生し、この力を駆動力として座屈は発生、DPPへのパターン変態に至る。Zhangらの実験より、解析対象は2次元問題と見なすことができ、解析には有限要素解析ソフトAbaqusを利用するため、4節点1次の一般化平面ひずみ要素CPEG4Hを用いる。したがって、ゲル膜の寸法として、ピッチ直径比 p/d を与える必要があり、本研究では、 $p/d = 2$ の場合について解析する。

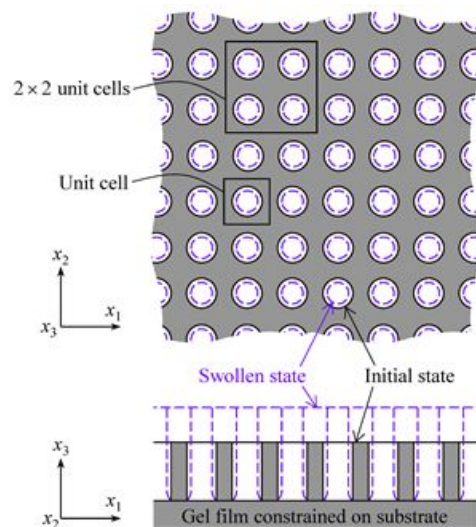


Fig. 1 Schematic illustrations of swelling of gel films with a square lattice of holes constrained on a substrate.

Fig.1に示されるように、ユニットセルは一つの円孔を含む領域である。しかし、DPPへのパターン変態を解析するためには、 2×2 の周期単位を解析する必要がある。Fig.2は 2×2 周期単位の有限要素分割であり、節点数は4,893、要素数は4,608である。要素分割は結

果に影響しないように十分に細かく取ってある．先行研究では，円孔をわずかにだ円にすることで初期不整を与えていたが，本研究では，真円を用いており，意図的な初期不整を与えていない．なお，解析には，3つの材料定数（すなわち， NkT と ν , χ ）が必要であり，本研究では，PDMS とトルエンの組み合わせを想定し， $kT = 4 \times 10^{-21}$ J, $NkT = 0.5$ MPa, $\nu = 1.76 \times 10^{-28}$ m³, $\chi = 0.7$ を用いる．

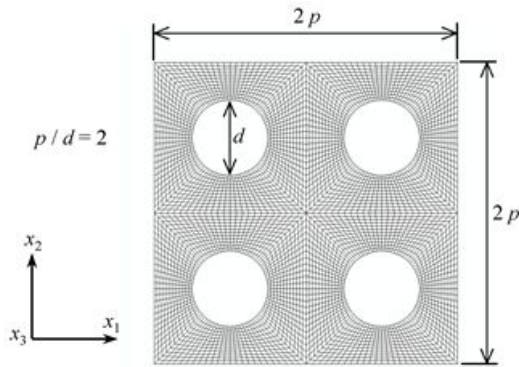


Fig. 2 Initial configuration and finite element meshes of 2×2 unit cells.

周期単位には周期境界条件を与える．この結果として， \bar{H}_{ij} は巨視的変位こう配（以後，巨視的ひずみと呼ぶ）を表す．したがって，基盤による面内変形の拘束は，これらを用いて決定され， \bar{S}_{ij} は巨視的な第1種ピオラ・キルヒホフ応力（以後，巨視的応力と呼ぶ）を表す． \bar{F}_{ij} や \bar{H}_{ij} , \bar{S}_{ij} は準乾燥状態を未変形の基準状態と見なした巨視的変数であり，準乾燥状態では $\lambda_0 = 1.01$ であるとする．このとき，決定したパラメータの値を用いて，外部溶媒の化学ポテンシャルの初期値は $\mu_0 = -1.9 kT$ と決定される．

座屈固有値解析では， $\mu = \mu_b (> \mu_0)$ までの膨潤過程を予負荷 P とみなし，摂動負荷パターン Q には，膨潤過程と類似の応力変化を引き起こす代替パターンとして，巨視的ひずみによる面内等二軸圧縮 ($\Delta \bar{H}_{11} = \Delta \bar{H}_{22} = -0.01$) を考える．この代替パターンでは，膨潤によって生じるゲル膜中の圧縮応力を，巨視的圧縮ひずみを与えることによって代替している．したがって，化学ポテンシャルの増加による面内圧縮応力の増加を近似的に再現しているが，等価でないことに注意が必要である．

座屈固有値解析の結果を検討するため，予負荷時の μ_b の値をパラメトリックに考える． μ_b の値が座屈点に近づけば，線形摂動解析及び代替パターンの影響は相対的に小さくなるため，精度の高い予測が期待できる．さらに，得られた座屈モードを初期不整として与え，座屈後解析を行うことによって，座屈点の検証も行う．座屈モードは，各成分の最大値が1になるように正規化されているため，ピッチ長さ p と微小係数 α でスケールし（すなわち $\alpha p \phi$ ），初期形状に導入する．本

研究では， $\alpha = 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}$ の場合を考え，影響を調べる．

Fig.3 は化学ポテンシャル μ を初期値 μ_0 から増加させたときに得られる巨視的応力 - 化学ポテンシャルのグラフである．Fig.4 には， $\mu/kT = -1.0, -0.4$ での変形状態と溶媒の濃度分布をそれぞれ示す．この図が示すように，膨潤が進むと，ゲル膜中の溶媒の濃度分布は増加する（膨潤現象は内部応力にも依存するため，濃度分布は不均質になる）．面内拘束の結果として，内部には面内圧縮応力が生じ，Fig.3 に示されるように，巨視的圧縮応力は増加する．Fig.3 と Fig.4 は主経路上の応答を示しており，4つの円孔は同じ変形状態を保ち，座屈を生じていない．

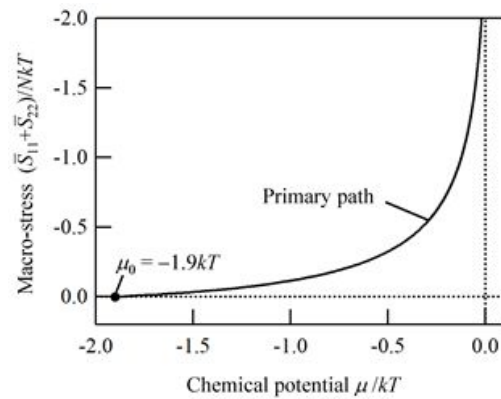


Fig.3 Macro-stress as a function of external chemical potential.

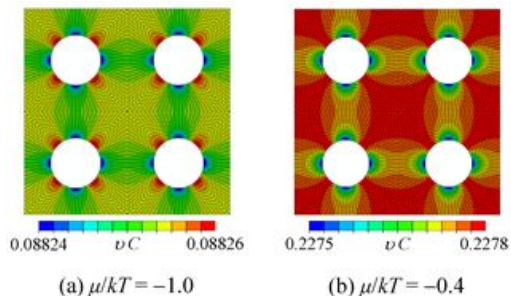


Fig.4 Deformed configurations and normalized concentration distributions νC at $\mu/kT = -1.0$ and -0.4 .

Fig.5 と Fig.6 は座屈固有値解析の結果を示しており，横軸には予負荷として与えた化学ポテンシャル μ_b の値が取られている．Fig.5 の縦軸は，その変形状態を基準状態として求められる最小固有値，Fig.6 の縦軸は最小固有値から予測される座屈応力である．すなわち，座屈応力は主経路上の巨視的応力 (Fig.3) と最小固有値から換算される巨視的応力の和である． μ_b の増加にともなって，基準状態は座屈点に近づくため，最小固有値は小さくなり，零に近づく．したがって，線形摂動解析による外挿区間は短くなり，座屈点の予測は高精度化する．図中の印の点 ($\mu_b/kT = -0.077$) は，最小固有値が近似的に零にな

った点を示す．したがって，Fig.6 において，印は主経路上にプロットされる．この図から，準乾燥状態， $\mu_b / kT = -1.9$ を用いて予測される座屈応力は，印での座屈応力を40%ほど過小評価していることがわかり， μ_b の増加にともない，この傾向は減少してゆく．

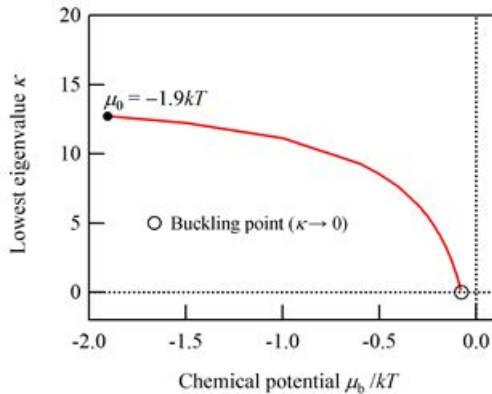


Fig.5 Lowest eigenvalue predicted from eigenvalue buckling prediction using a quasi incremental loading pattern.

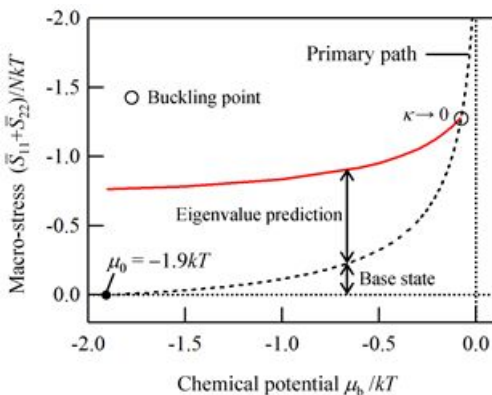


Fig.6 Buckling stress predicted from eigenvalue buckling prediction using a quasi incremental loading pattern.

Fig.7 に示すように，対応する座屈モードはダイヤモンドプレートパターン（DPP）であり，DPP が基準状態によらず得られることがわかった．実験や先行研究でも，DPP が観察されており，この一致は提案手法の妥当性を示している．また，座屈後解析を行うとき，初期不整として用いる座屈モードが必要になる．この場合，座屈点や座屈応力の予測精度は重要ではないため，座屈モードを得るためにある基準状態において座屈固有値解析を1回実施すればよいことは，本提案手法の優れている点である．

Fig.8 は，座屈固有値解析によって得られた座屈モードを初期不整として与え，座屈後解析を行った結果である．この解析では， $\mu_b / kT = -0.4$ で求めた座屈モードを用いているが，どの基準状態の座屈モードを用いても，同様の結果が得られる（Fig.7）．図中の印は，座屈固有値解析によって得られた主経路上

の座屈点であり，初期不整を与えることによって，この座屈点近傍において分岐経路への誘導に成功していることがわかる．また，初期不整の大きさを小さくするに従って，座屈点からの急激な分岐現象の再現に成功している．ただし， $\alpha = 10^{-5}$ では，初期不整量を小さくしすぎた結果として，分岐経路への誘導に失敗している．この結果は，解析の前段階において，初期不整の適当な大きさは不明であるから，大きさを変化させて解析を行う必要があることを示している．

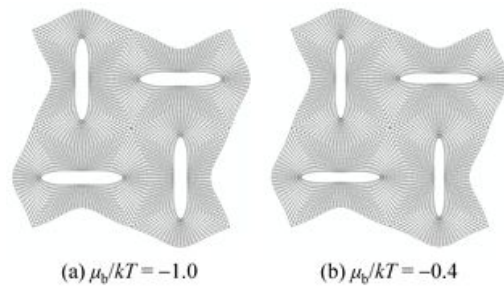


Fig.7 Buckling modes predicted at individual base states.

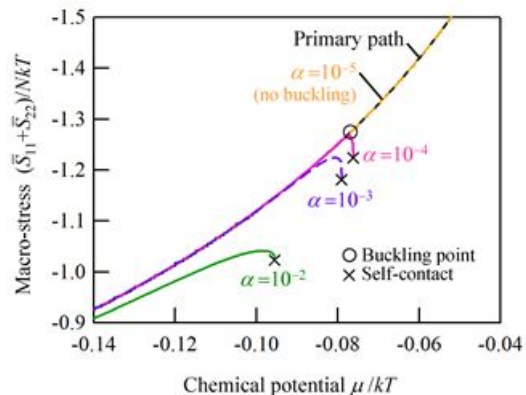


Fig.8 Dependence of post-buckling analysis on imperfection magnitude of $\alpha = 10^{-2}$, 10^{-3} , 10^{-4} and 10^{-5} .

Fig.9 は Fig.8 中の×印での変形状態である．×印の点では，円孔表面で自己接触が始まるため，本研究ではこの点で解析を打ち切った．解析を継続するためには，接触解析や人工粘性を導入した解析が必要になる．図中には示されていないが， $\alpha = 10^{-5}$ の場合には， $\mu / kT = -0.002$ で自己接触は生じる．この図が示すように， $\alpha = 10^{-2}$, 10^{-3} , 10^{-4} では，DPP で変形は進展する．一方， $\alpha = 10^{-5}$ ではDPP への座屈は生じず，主経路上で変形は進展する．

以上の結果から，得られた知見を以下にまとめる．はじめに，代替パターンを用いてダイヤモンドプレートパターン（DPP）の座屈固有値解析に成功した．基準状態を変化させて座屈固有値解析を行うことによって，座屈点を高精度に予測可能であることがわかった．また，基準状態が座屈点から離れるに従って，予測される座屈応力は40%ほど過小評

働されることもわかった。しかし、どの基準状態でも、優先的な座屈モードはDPPであった。さらに、座屈後解析によって、座屈点の妥当性を確かめた。周期単位依存性を有する長波長座屈は生じないことも確認した。したがって、本提案手法は、不均質場理論に基づくゲル膜の膨潤誘起座屈解析に有用であるといえる。

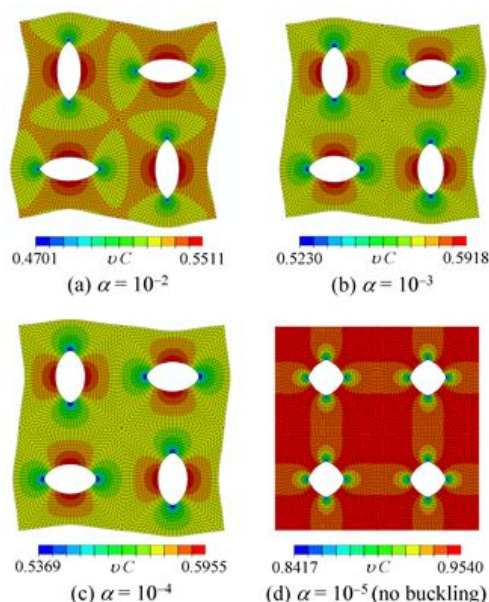


Fig.9 Deformed configurations and normalized concentration distributions vC at Symbol \times in Fig.8.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

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*, Vol.64, 2015, pp.319-334 (査読有)。

奥村大, 磯村泰爾, 大野信忠, 円孔を有するゲル膜のパターン変態に及ぼすピッチ直径比の影響。計算数理工学論文集, Vol.15, 2015, pp.13-18 (査読有)。

奥村大, 春日井彰志, ポーラスゲル膜に生じる膨潤誘起パターン変態の座屈固有値解析。日本計算工学会論文集, Vol.2016, 2016, No.20160020 (査読有)。

〔学会発表〕(計11件)

D. Okumura, A. Sasaki, N. Ohno, Swelling-induced buckling analysis of gel films with a square lattice of holes subjected to uniaxial pretension. 7th Korea-Japan Workshop on Computational Mechanics, 2015.4.10, Korea (招待講演)。

水谷元哉, 奥村大, 大野信忠, ポーラスゲル膜に生じるS字パターンの膨潤誘起座屈

解析, 日本機械学会第28回計算力学講演会, 2015.10.10-12, 横浜国立大学。

D. Okumura, A. Kondo, N. Ohno, Effects of two scaling exponents on mechanical and swelling properties of elastomers. 3rd International Workshops on Advances in Computational Mechanics, 2015.10.12-14, Tokyo (招待講演)。

D. Okumura, A. Kondo, N. Ohno, An extended model with two scaling exponents that describe mechanical and swelling behaviors of elastomers. *Plasticity 2016*, 2016.1.3-9, Sheraton Kona, US (招待講演)。

D. Okumura, T. Isomura, N. Ohno, Effect of swelling-induced buckling & creasing on pattern transformation of polymeric membranes with a square lattice of holes. *Plasticity 2016*, 2016.1.3-9, Sheraton Kona, US (招待講演)。

D. Okumura, N. Ohno, Numerical simulations of swelling-induced instability in gel films, EMN Meeting on Hydrogel Materials, 2016.5.9-13, Singapore (招待講演)。

奥村大, ゲル材料に生じる膨潤誘起不安定変形。日本機械学会第29回計算力学講演会フォーラム, 2016.9.22-24, 名古屋大学東山キャンパス (招待講演)。

D. Okumura, A. Kasugai, Eigenvalue buckling analysis of swelling-induced pattern transformation in porous gel films constrained on substrate. ASME-IMECE2016, 2016.11.11-17, Phoenix, Arizona, US.

奥村大, ゲル材料の膨潤誘起不安定解析, 日本学術会議第6回計算力学シンポジウム, 2016.12.5, 日本学術会議 (招待講演)。

D. Okumura, A. Kasugai, Swelling-induced pattern transformation in porous gel films, MRC International Symposium, MRC2016, Workshop on advanced materials between Russia and Japan, 2016.12.8-9, Kyoto, Japan (招待講演)。

奥村大, 高分子ゲルの材料モデリングと膨潤誘起不安定変形解析, 第32回計算数理工学フォーラム, 2017.3.24, 大阪大学吹田キャンパス (招待講演)。

〔その他〕

ホームページ等

研究室 web: <http://www-comec.mech.eng.osaka-u.ac.jp/okumura.html>

Google Scholar: <http://scholar.google.com/citations?user=uY5i9UkAAAAJ&hl=en>

Research Gate: https://www.researchgate.net/profile/Dai_Okumura

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奥村大 (OKUMURA, Dai)

大阪大学・工学研究科・機械工学専攻・准教授

研究者番号: 70362283