

令和元年6月11日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04234

研究課題名(和文)ゲル材料に生じる膨潤誘起不安定変形のメカニズム解明と予測による解析基盤構築

研究課題名(英文)Prediction and mechanism of swelling-induced instability in polymeric gels

研究代表者

奥村 大 (Okumura, Dai)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70362283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゲル材料に生じる膨潤誘起不安定変形のメカニズム解明と予測のため、理論構築、解析手法開発、検証実験を実施した。はじめに、奥村らの提案している2つのスケーリング指数を用いた拡張Flory-Rehnerモデルの特徴を単軸及び二軸変形、さらには溶媒の物質移動に着目して解析した。また、膨潤誘起不安定を有限要素解析する場合の実装方法や計算力学的な技術開発を進めた。さらに、実験によって、拡張モデルの有用性を検証した。デジタル画像相関法を用いた高精度なひずみ計測についても達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゲル材料は、ソフトマテリアルであり、水分を多く含み非常に柔らかい材料である。金属のようなハードマテリアルの変形や破壊に関する研究はこれまでも進められているが、ゲル材料の研究は立ち遅れており、工学的な利用は今後益々増加すると見込まれるため、破損のきっかけになり得る特異な不安定変形に着目し、研究を進めることは、将来のソフトマテリアルの使いこなしを発展させるうえで非常に重要な研究成果に結びつくと期待される。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we developed the theories, numerical methods, and experimental approaches to predict and elucidate the mechanism of swelling-induced instability of polymeric gels. First, the characteristic of the extended Flory-Rehner model, developed by Okumura et al. (2016) using two scaling exponents, was analyzed under consideration of biaxial deformation and mass transport. In the analysis of swelling-induced instability, stable and efficient incremental approaches were investigated and proposed. Furthermore, experiments supported the validity and usefulness of the extended model. Accurate strain distribution measurement of the sample surface was achieved using a digital image correlation method.

研究分野：固体力学

キーワード：固体力学 材料力学 ゲル 不安定 膨潤

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ゲルとは高分子が溶媒を吸収して膨潤した状態であり、身近には豆腐やゼリーのような食品があり、高強度ゲル(ハイブリッドゲルやDNゲル)は生体代替材料としての利用が期待されている。膨潤現象は自発的であり、変形や温度、pH、光などの多様な外部刺激に反応し、可逆的に収縮も生じる。このため、ゲル材料を用いた機能性素子の研究開発は、著名雑誌であるNature や Science で取り上げられる最先端研究課題である。材料開発は高分子化学の分野で競争激しく進められており、一方、近年、Harvard 大学の Suo 教授を中心とする固体力学グループの精力的な研究活動成果として、ゲル材料の膨潤収縮現象を考慮した固体力学解析のための基礎フレームワークは整いつつある。したがって、理論や解析技術をより一層高度化することによって、ゲル材料特有の変形機構の解明や再現を可能にし、設計支援や性能予測のための解析基盤を構築することは有意義であり、材料力学分野のさらなる発展にも直結することが期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、ゲル材料に生じる膨潤誘起不安定変形の機構解明と予測のため、理論構築、解析手法開発、検証実験を行う。理論構築では、奥村が独自に提案している2つのスケーリング指数を用いて、弾性ひずみ自由エネルギー関数を拡張し、ゲル材料のための不均質場理論を高度化する。膨潤誘起不安定変形は、一般的な自由エネルギー関数では予測できないが、スケーリング指数の不一致に依存して予測可能になり、ひずみ軟化を起点として発生機構は明らかになる。つづいて、理論を有限要素解析ソフトに実装するため、ユーザー材料サブルーチンを開発する。解析では、溶媒中で生じる膨潤誘起不安定の発生及びその後の不均質変形過程を解析し、特徴解明を行う。検証実験では、溶媒中での引張試験によって、膨潤誘起不安定とその後の破断過程の観察を試みる。詳細な計測のため、デジタル画像相関法を用いた溶媒中でのひずみ計測にも挑む。得られた知見を集約することによって、ゲル材料の膨潤誘起不安定を考慮し、予測可能とする解析基盤構築を目指す。

3. 研究の方法

ゲル材料に生じる膨潤誘起不安定変形を考慮し、高度な予測を実現可能にするための解析基盤を構築するため、以下の研究項目(1)~(6)を設定してそれぞれについて研究方法を検討し、研究を遂行した。次章では研究成果について述べる。

- (1) ゲル材料の二軸変形と膨潤過程に及ぼす2スケーリング指数の影響
- (2) ユーザー材料サブルーチン開発による有限要素解析ソフトへの実装
- (3) 線形摂動解析を用いた膨潤誘起不安定現象の機構解析
- (4) アクリルアミドハイドロゲルを用いたゲル材料モデリングの検証
- (5) デジタル画像相関法を用いたゲル材料の大変形特性評価
- (6) 単軸及び二軸変形に及ぼす分子鎖伸び切り限界と膨潤の相互作用解析

4. 研究成果

- (1) ゲル材料の二軸変形と膨潤過程に及ぼす2スケーリング指数の影響

図1は膨潤平衡無応力状態のゲル膜が応力制御もしくはひずみ制御によって二軸変形を受ける場合の応力と伸びの関係を示している[4,7]。つづいて、図2は応力制御下における膨潤誘起型のひずみ軟化点における、応力を相互作用係数の関数としてプロットしたものであり、二軸変形によって、膨潤誘起ひずみ軟化現象は貧溶媒側かつ低応力で生じ得ることを示している。さらに図3は面内拘束された基盤上のゲル膜の表面から溶媒の吸収が生じる場合の境界条件を示しており、スケーリング指数 m, n の変化が顕著に影響を及ぼすことがわかった(図4)。

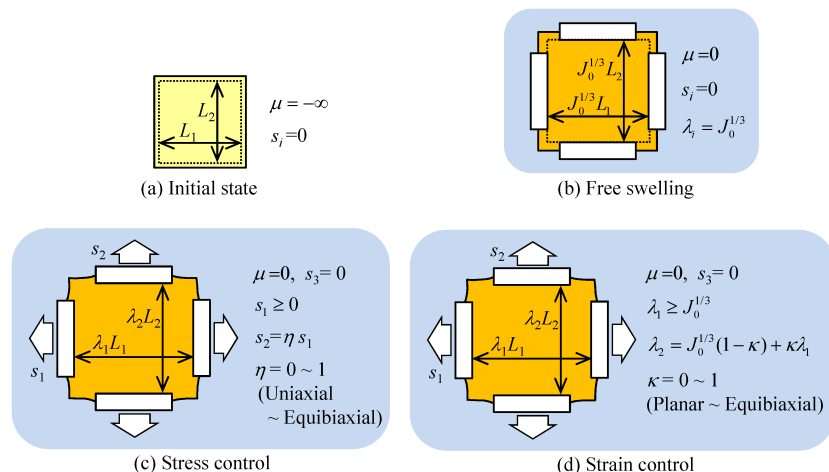


図1 膨潤平衡下にあるゲル膜の二軸変形

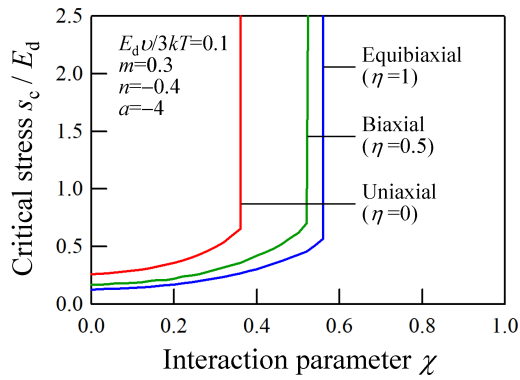


図2 膨潤誘起ひずみ軟化の二軸変形依存性

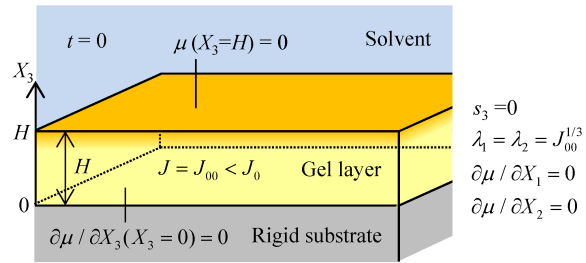


図3 ゲル膜表面からの溶媒の物質移動

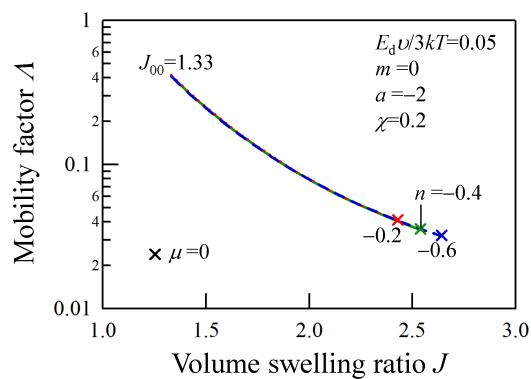
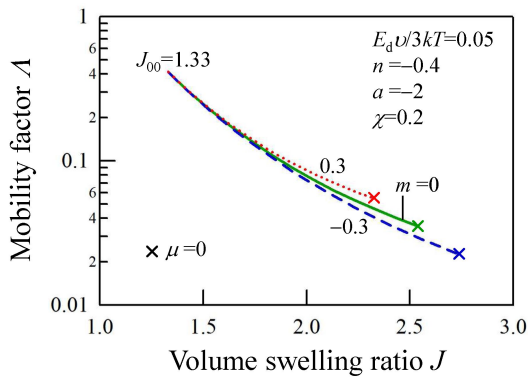


図4 物質移動に及ぼす2つのスケーリング指数の影響

(2) ユーザー材料サブルーチン開発による有限要素解析ソフトへの実装

2つのスケーリング指数で拡張されたFlory-Rehnerモデルを有限要素解析ソフトAbaqusのユーザー材料サブルーチンUHYPHERに実装し、増分安定性を評価した結果を図5に示す[8]。固定増分を用いた解析では、膨潤誘起ひずみ軟化が生じるときの急激な応力減少を伴う場合に収束解が得られなかった。人工粘性を導入すると、増分解析は安定化するが、解析を高精度化するためには、非常に小さな増分を必要とすることがわかった。これに対して、自動増分を用いた解析では人工粘性との相互作用によって効率的に高精度な解が得られることがわかった。この知見は拡張モデルを用いて大規模な有限要素解析を行う上で重要になると考えられる。

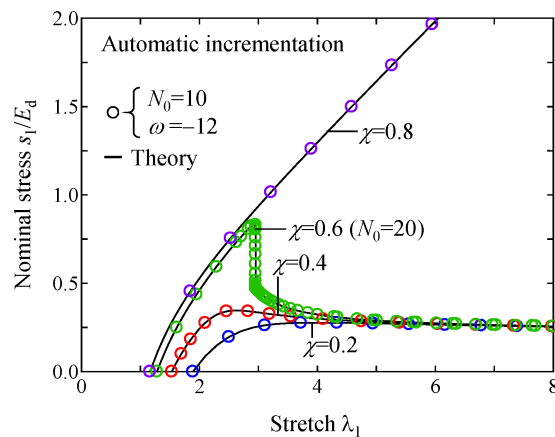


図5 自動増分と人工粘性を組み合わせた膨潤誘起ひずみ軟化の解析例

(3) 線形摂動解析を用いた膨潤誘起不安定現象の機構解析

この研究では、高分子ゲルのための拡張モデルを用いて、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[5]。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と膨潤平衡を保ち体積膨潤比が変化する場合をそれぞれ想定した。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。

(4) アクリルアミドハイドロゲルを用いたゲル材料モデリングの検証

この研究では、アクリルアミドハイドロゲルの自由膨潤と単軸引張試験の実験データに基づき、拡張モデルの基礎的検証を行った[6]。比較対象として、元々の Flory-Rehner モデルを用いる場合と弾性ひずみエネルギーに Ogden モデルを適用する場合をそれぞれ考えた。解析の結果として、ヤング率の体積膨潤比依存性を再現するために拡張モデルが優れていることを明らかにした。Ogden モデルは分子鎖の伸び切りの影響を再現できるものの、異なる膨潤状態を一つのパラメータセットで表現できない場合があることがわかった。一方、拡張モデルにはそのような制約はないことを確認した。さらに、相互作用係数の評価においても、Ogden モデルでは整合しない相互作用係数を評価することがあるのに対して、拡張モデルではスケーリング指数を用いて、相互作用係数を整合的に評価できることを示した。なお、逆問題として間接的にスケーリング指数 n を推定したところ、アクリルアミドハイドロゲルは、膨潤誘起ひずみ軟化を生じない可能性が高いことがわかり、直接的な検証のためには異なる系のゲル材料を考える必要がある。

(5) デジタル画像相関法を用いたゲル材料の大変形特性評価

この研究では、内田らの提案している netDIC 法という、デジタル画像相関法のひとつを用いて(図6)、アクリルアミドハイドロゲルの微小変形から大変形に至る過程でのひずみ分布の測定を行い、材料モデルの高度化についての考察を行った[1]。netDIC 法の特長によって、つかみ部の影響を含まないような形で大変形領域においても高精度な応力ひずみ関係を評価できることがわかった。また、試験片の表面に特徴点をつけるための手法についても開発された。材料モデルの高度化を進める上で、実験データの正確さは必要となるため、netDIC 法で均質な変形領域を特定し、評価することが重要であることが改めて確認された。なお、化学架橋と物理架橋の両方を考えることによって、モデルの高度化を考える方法を提案し、考察を行った。

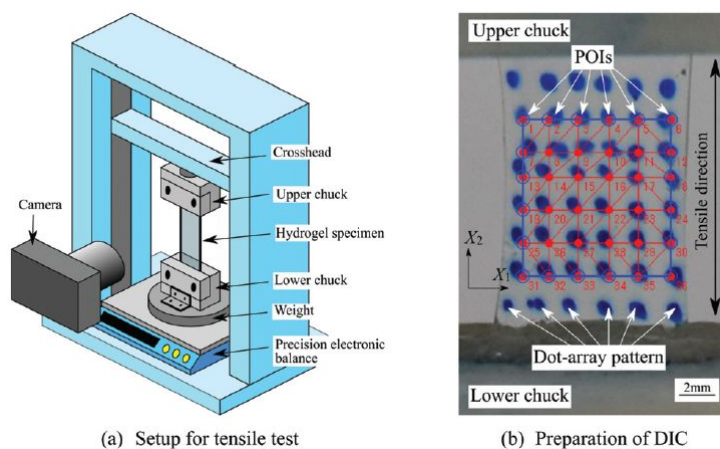


図6 デジタル画像相関法による実験環境と試験片表面の特徴点

(6) 単軸及び二軸変形に及ぼす分子鎖伸び切り限界と膨潤の相互作用解析

この研究では、エラストマーの極限膨潤に及ぼす分子鎖伸び切り限界の単軸及び二軸変形依存性を調べた[2,3]。極限膨潤の解析では、伸び切り限界に由来する不等式から、単軸負荷の場合だけでなく、二軸変形の場合の極限条件も導出できることを示した。導出過程では、Arruda-Boyce モデルや Gent モデルに依存しない形で正規化する方法を示した。結果として、極限条件は非常に単純に表される。極限解析では、二軸変形下においても、単軸負荷状態と同様の傾向を確認した。ただし、伸びの限界値や体積膨潤比の極限値は、負荷条件に依存して変化する。さらに、膨潤平衡下での解析によって、極限条件の妥当性を確認した。すなわち、二軸変形下においても、伸び切り限界の効果として、体積膨潤比の上限が決定され、引張変形において溶媒の排出が生じ得ることを示した。さらには、この概念を用いると、pH 感応性ゲルの膨潤特性も合理的に理解できることがわかった。極限条件は非常に単純な形式であるため、膨潤限界の評価や伸び切り限界周辺での挙動を理解するために非常に有用であるといえる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

- [1] M. Uchida, T. Sengoku, Y. Kaneko, D. Okumura, H. Tanaka, S. Ida, Evaluation of the effects of cross-linking and swelling on the mechanical behaviors of hydrogels using the digital image correlation method, *Soft Matter*, Vol.15, pp.3389-3396 (2019), 査読有.

- [2] 奥村 大, S.A. Chester, エラストマーの極限膨潤に及ぼす分子鎖伸び切り限界の二軸変形依存性, 計算数理工学論文集, Vol.18, pp.7-12 (2018), 査読有.
- [3] D. Okumura, S.A. Chester, Ultimate swelling described by limiting chain extensibility of swollen elastomers, International Journal of Mechanical Sciences, Vol.144, pp.531-539 (2018), 査読有.
- [4] 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, Vols.146-147, pp.507-516 (2018), 査読有.
- [5] 真野貴文, 奥村 大, 高分子ゲルの拡張 Flory-Rehner モデルを用いた線形摂動解析, 計算数理工学論文集, Vol.17, pp.47-52 (2017), 査読有.
- [6] 奥村 大, 清水章司, 伊田翔平, 内田 真, 田中 展, アクリルアミドハイドロゲルを用いた拡張 Flory-Rehner モデルの基礎的検証, 計算数理工学論文集, Vol.17, pp.53-58 (2017), 査読有.
- [7] D. Okumura, M. Mizutani, Effects of two scaling exponents on swelling-induced softening of elastomers under equibiaxial and planar extensions, Key Engineering Materials, Vol.725, pp.427-432 (2017), 査読有.
- [8] 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, Vol.16, pp.37-42 (2016), 査読有.

[学会発表](計 32 件)

- D. Okumura, Swelling-induced strain softening of swollen elastomers, ASME IMECE2018 (国際会議), (2018).
- 内田 真, DIC を用いたハイドロゲルの力学特性の評価と分子鎖網目理論による非線形モデルの構築, JSMS 第 3 回塑性工学部門委員会, (2018) (招待講演).
- 奥村 大, 高分子ゲルの材料モデルと解析事例紹介, JSME RC278 研究会, (2018) (招待講演).
- D. Okumura, S. Shimizu, T. Mano, Mechanism of strain softening predicted by an extended Flory-Rehner model, WCCM XIII (国際会議), (2018) (招待講演).
- D. Okumura, A. Kasugai, T. Isomura, Effects of finite elements and swelling states on bifurcation modes of porous gel films, ASME IMECE2017 (国際会議), (2017).
- K. Suzuki, M. Uchida, Y. Kaneko, D. Okumura, H. Tanaka, S. Ida, Evaluation of deformation behavior of hydrogel on uniaxial tensile test using digital image correlation, The 12th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (国際会議), (2017).
- 内田 真, デジタル画像関連法を用いたゲル材料の力学応答の評価, JSME 第 4 回材料力学部門ゴムの材料力学に関する研究会, (2017) (招待講演).
- D. Okumura, Finite element analyses of pattern transformation induced by external stimulus, 9th Asia CMD Workshop (国際会議), (2017) (招待講演).
- D. Okumura, M. Mizutani, H. Tanaka, M. Uchida, Analyses of biaxial deformation and solvent migration of polymeric gels using two scaling exponents, JSME-KSME Joint Symposium of Computational Mechanics & CAE 2017 (国際会議), (2017) (招待講演).
- D. Okumura, M. Mizutani, H. Tanaka, M. Uchida, Using two scaling exponents to describe swelling-induced strain softening of elastomers, ASME IMECE2016 (国際会議), (2016).
- D. Okumura, A. Kasugai, Eigenvalue buckling analysis of swelling-induced pattern transformation in porous gel films constrained on substrate, ASME IMECE2016 (国際会議), (2016).
- 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, (2016) (招待講演).
- D. Okumura, A. Kasugai, Swelling-induced pattern transformation in porous gel films, MRC International Symposium, Workshop on advanced materials between Russia & Japan (国際会議), (2016) (招待講演).
- 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) (招待講演).
- D. Okumura, N. Ohno, Numerical simulations of swelling-induced instability in gel films, EMN Meeting on Hydrogel Materials (国際会議), (2016) (招待講演).

[その他]

ホームページ等

- ホームページ (Dai Okumura)
<http://www.mech.nagoya-u.ac.jp/mml/okumura.html>
- Research Gate (Dai Okumura)
https://www.researchgate.net/profile/Dai_Okumura
- Google Scholar (Dai Okumura)
<https://scholar.google.com/citations?user=uY5i9UkAAAAJ&hl=en>
- ORCID (Dai Okumura)
<https://orcid.org/0000-0002-4020-8258>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：内田 真

ローマ字氏名：Makoto Uchida

所属研究機関名：大阪市立大学

部局名：大学院工学研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：90432624

研究分担者氏名：田中 展

ローマ字氏名：Hiro Tanaka

所属研究機関名：大阪大学

部局名：大学院工学研究科

職名：講師

研究者番号（8桁）：70550143

研究分担者氏名：伊田翔平

ローマ字氏名：Shohei Ida

所属研究機関名：滋賀県立大学

部局名：工学部

職名：助教

研究者番号（8桁）：80610740

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。