

実験と理論・計算・データ科学を融合した材料開発の革新
2017年度採択研究代表者

2018年度
実績報告書

中嶋 健

東京工業大学物質理工学院

教授

熱可塑性エラストマーにおける動的ネットワークのトポロジー制御

§ 1. 研究成果の概要

革新的な高性能熱可塑性エラストマー (TPE) を設計するために、応力下にある TPE 材料を対象にその力学的な意味での動的ネットワークの役割を明らかにすることが本研究の重要課題である。また我々は本研究課題を、実験とシミュレーション、そして数学が協奏する新しいモデルとして捉えており、研究者間の連携を重視している。2018 年度下期までに得られたそれぞれの成果を簡単に以下にまとめる。

中嶋グループはナノ触診原子間力顕微鏡 (AFM) を用い、変形下にある熱可塑性エラストマー (TPE) の力学物性解析を行った。試料としてスチレン-エチレンブチレン-スチレン (SEBS) トリブロック共重合体を用い、図 1(a) に示したように変形によって応力鎖が出現する

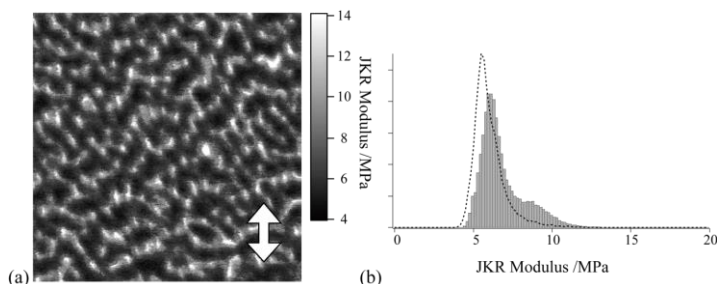


図 1 50%伸長下にある SEBS の(a)JKR 弾性率像 (走査範囲 500 nm) および(b) JKR 弾性率ヒストグラム

ことを確認することに成功した。図中の矢印方向が伸長方向である。PS ドメインを結節点としながら PEB ドメイン内に鎖状の構造が見てとれる。図 1(b) に示した弾性率ヒストグラムを見るとこのことがよりはっきりする。破線で示したのは、未伸長試料の弾性率ヒストグラムである。それに対して伸長試料のヒストグラムは全体的に高弾性率側にシフトするとともにさらに高弾性率側にショルダーが存在しているのがわかる。このショルダー部分に相当するのが鎖状に見えた「応力鎖」だと考えられる。中嶋グループでは、さらに二種類以上の試料をブレンドすることで、複雑なモルフォロジーが得られること、スチレン量の变量によって、巨視的な応力-ひずみ曲線がある程度制御できることなどを見出し、目標とする物性値を達成するブレンド技術が確立しつつある。

高原グループでは、変形様式として、汎用様式として用いられている一軸変形に加え、二軸変形、圧縮変形下において、高輝度 X 線を用いたその場散乱・回折実験を行うことで、TPE 内部に形成されているマイクロ相分離構造変化を評価した。様々な変形様式で構造評価することにより、新しい知見が得られた。さらに、TPE は温度に依存した物性を示すため、温度制御が可能な一軸伸長試験機を試作した。この試験機を用いて、昇温下で実験を行い、温度の影響を評価した。マイクロ相分離構造において、物理架橋部位として働いているスフィア相 (PS 相) のガラス転移温度近傍まで昇温すると、力学物性の顕著な低下が観測された。これより、物理架橋部位の補強が、TPE の力学物性向上のために必須であることが明らかとなった。

森田グループでは TPE 内部の分子鎖構造を解析するため、シミュレーションをツールとして活用し、解析を進めている。2017 年度は ABA 鎖の解析を進めていたが、2018 年度は ABC 鎖を利用した全てブリッジ鎖である系、伸張速度を変えた ABA 系の解析に取り組み、さらに ABA 系のデータ解析を進めた。全てブリッジ鎖である系についてはブリッジ鎖の割合が平衡状態ではないため緩和プロセスとなってしまった。一方、伸張速度を変えた系については、10 倍ゆっくりと伸張すると、ドメインの割合とブリッジ鎖の割合の変化が同じになることが示された。一方、ABA 系のデータ解

析の結果として、グラフから求められた各種のパラメータの中、Domain 数、Triangle 数、ブリッジ鎖の種類の数(Edge の数)の間で、2つの状態を表す線形関係が存在することが示された。その2つの状態は、更なる解析の結果としてドメイン構造が分子鎖レベルで破壊される前と後と特定され、TPE 内部構造の破壊がグラフ理論で解析できることが示された。

下川グループは、引き続き森田グループから得られた応力鎖ネットワークのシミュレーションデータの数学的解析を行った。球ドメイン構造の伸長による応力鎖ネットワーク構造の変化を数学的に記述するため、ネットワークの引き裂き変形の適切な定義を模索した。本年度は、与えられた任意のネットワークに対し、体積を一定に保つような引き裂き変形が定義できた。引き裂き変形を施す過程でのエネルギー変化について考察を行い、引き裂いた瞬間にエネルギーが下がる事の必要十分条件を求めた。

小谷グループでは、全研究期間において、下川グループが構想したトポロジカルな最適構造を基に、より詳細な幾何解析的最適構造を特定し、さらに森田グループによるシミュレーションと協働することで、動的にかつ階層的な最適構造を特定し、さらに構造形成する数理モデルを構築することを目標としている。動的ネットワークの幾何学的記述子の開発および物性との相関解析のために、昨年度は、ランダム・ネットワークの概念を用いて、プログラムを開発した。森田グループのシミュレーション結果を、このモデルで再現できることを確認した。本年度は、このプログラムに、ストレス・テンソルの概念を導入し引っ張りに対する構造変化を視覚化した。これにより、引っ張りに対して安定なネットワーク構造を解析できる基盤ができた。また、引っ張った後の戻しに対して、必ずしも元のグラフの構造に戻らない場合があることを、ストレス・テンソルを用いることで確認した。引き続き、下川グループ、森田グループと十分にコミュニケーションをとりながらトポロジー解析により最適構造に関する数理モデルを検討する。

【代表的な原著論文】

1. Kai Ishihara, Yuya Koda, Makoto Ozawa and Koya Shimokawa, “Neighborhood equivalence for multibranching surfaces in 3-manifolds”, *Topology Appl.*, Vol. 257, No. 15, pp.11-21, 2019.
2. Sangbum Cho and Yuya Koda, “The mapping class groups of reducible Heegaard splittings of genus two”, *Trans. Amer. Math. Soc.*, Vol. 371, No. 4, pp.2473-2502, 2019.
3. Toshiaki Omori, “Exponentially harmonic maps of complete Riemannian manifolds”, *manuscripta math.*, First Online: 07 November 2018.

§ 2. 研究実施体制

(1)「中嶋」グループ

- ① 研究代表者:中嶋 健 (東京工業大学物質理工学院 教授)
- ② 研究項目:革新的な高性能熱可塑性エラストマーの創成とそのナノメカニクス解析
 - ・ナノ触診原子間力顕微鏡による熱可塑性エラストマーの変形挙動解析
 - ・革新的な高性能熱可塑性エラストマーの創成

(2)「高原」グループ

- ① 主たる共同研究者:高原 淳 (九州大学先導物質化学研究所 教授)
- ② 研究項目:3次元ネットワーク変形の時空間階層構造評価
 - ・3次元ネットワーク変形、崩壊の放射光 X 線散乱・分光
 - ・ループ系・非ループ系3次元ネットワークの設計とその構造・物性評価

(3)「森田」グループ

- ① 主たる共同研究者:森田裕史
(産業技術総合研究所機能材料コンピューテーションナルデザイン研究センター 研究チーム長)
- ② 研究項目:粗視化シミュレーションを用いたエラストマー材料の動的解析
 - ・ブリッジ・ループ鎖の割合の解析
 - ・応力鎖および動的ネットワーク構造の可視化解析
 - ・ブリッジ鎖制御プロセス解析

(4)「下川」グループ

- ① 主たる共同研究者:下川航也 (埼玉大学大学院理工学研究科 教授)
- ② 研究項目:TPE の応力鎖ネットワークの3次元ネットワークによる数学的モデル化
 - ・ネットワークのモデル化
 - ・最適構造の提案

(5)「小谷」グループ

- ① 主たる共同研究者:小谷元子 (東北大学大学院理学研究科 教授)
- ② 研究項目:高分子鎖最適構造の数理モデル構築
 - ・高分子鎖の幾何学的記述子の開発
 - ・高分子最適構造成型制御のための数理モデル