

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

2019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。2019 年度中に得られた成果を 1) TPE の変形挙動解析、2) 革新的な高性能 TPE の創成という大きな 2 つのテーマに分けて、以下に簡単にまとめる。

1) TPE の変形挙動解析

中嶋グループはナノ触診原子間力顕微鏡 (AFM) を使い、高原グループでは高輝度放射光 X 線を用いた小角散乱 (SAXS) 法に基づき、変形下にある TPE の構造・力学物性解析を行った。共通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た。AFM では、図 1 に示したように 50% 伸長状態にある SEBS で、ポリスチレン (PS) ドメイン間を結ぶ応力鎖がポリエチレンブチレン (PEB) ドメイン内

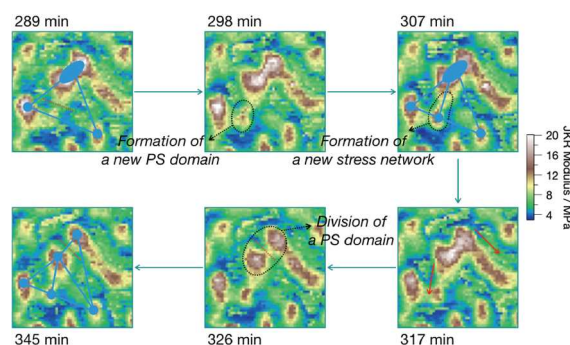


図1 50%伸長下にある SEBS の(a) JKR 弾性率像 (走査範囲 100 nm) の時間変化

に形成されていることを確認した。さらに長時間緩和過程で、PS ドメインの形成、それに伴う新たな応力鎖の出現、PS ドメインの分裂が生じていることを確認した。まさに本テーマで対象としている「動的ネットワーク」の実在を証拠付ける結果である。なおこの内容は 2020 年 6 月現在で国際学術誌に掲載されている (<https://doi.org/10.35848/13474065/ab948a>)。

図2は (a)一軸および(b)二軸伸長変形過程における同時 SAXS 測定より得られた面間隔から算出したひずみ ($\Delta d/d_0$) のひずみ依存性である。低ひずみ下ではアフィン変形を示し、図1の 50% ひずみ下の AFM の結果と相反するようにみえるが、これは伸長過程の in situ 測定であり、巨視的な応力-ひずみ関係でも残留ひずみはほとんどないことから妥当な結果である。AFM で再現した PS ドメインの分裂や融合を観察するためには、長時間緩和試料の SAXS 解析を行うべきで、今後の課題である。中ひずみから高ひずみ領域では $\Delta d/d_0$ が巨視的ひずみ量よりも小さい値を示し、アフィン変形からの逸脱が観測された。逸脱が観測され始めた $\Delta d/d_0$ の値は、両変形においてそれぞれ 4 および 1.3 であった。これらの

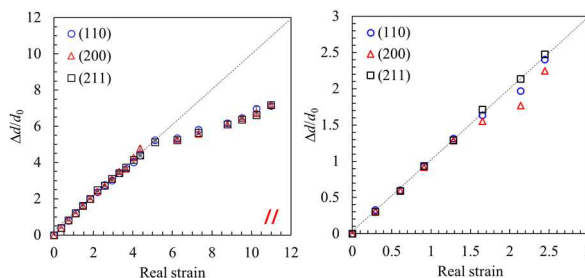


図2 (a)一軸および(b)二軸伸長変形過程における同時 SAXS 測定より得られた面間隔から算出したひずみのひずみ依存性

関数を導出し、高原グループの結果に類似した結果を得ている。本プロジェクトの後半の目的であるデータ同化型シミュレーションのための予備的な検討も順調に進んでいる。

森田グループ・下川グループ・小谷グループは頻繁にミーティングを行い、連携の成果が結果として現れ始めている。

まず森田グループでは TPE 内部の分子鎖構造を解析するために MD シミュレーションを活用し、解析を進めている。2019 年度は①傾いた伸長方向から伸長する系のシミュレーションとその結果の解析、②ブリッジ鎖の解析によるドメイン破壊の解析について取り組んだ。①については応力ひずみ曲線、ドメイン数、ブリッジの割合について、定性的な結果はこれまでの傾けていない系と比較して大きく変わらないことが確認できた。一方②については実材料において繰り返しの利用に耐える TPE となるためには伸長-収縮サイクルで応力とひずみが0に戻る必要があり、その確認のためにサイクルシミュレーション解析を行った。そのサイクルのシミュレーションを実行し、元のサイズに戻した際のドメイン構造について、復元しうる構造と完全に崩壊してしまう構造が、伸長時のグラフ理論解析で分類できることが示された。この結果は小谷グループとの共著として国際学術誌で報告済みである(<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.122098>)。

下川グループでは、森田グループによる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い、その数学的モデル化を行った。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、ネットワークの変形の適切な定義を考察した。昨年度に小谷グループの児玉氏により導入されたネットワークのテンション・テンソルの概念を用いて、標準的に実現されたネットワークの考察を行った。さらに、伸長によるネットワークの変化に対し、「速い変形」と「遅い変形」の概念を導入した。また、その変形におけるエネルギー変化を用いて「タフネス」の概念を導入した。さらに、ネットワークの「ヤング率」や「応力」等の概念も導入し、材料を粗視化したネットワークから、材料の物性を考察する手段を開発した。

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

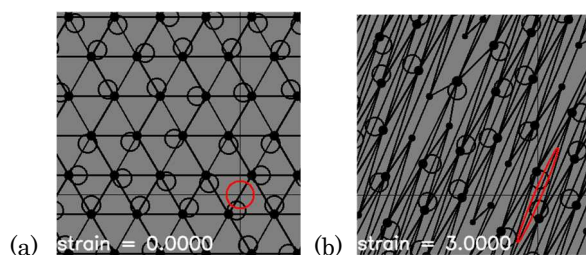


図3 TPE の変形を再現する数理モデル (2次元)
(a)ひずみ0の場合と(b)ひずみ3の場合。図中の赤い楕円がテンション・テンソル。

解析のために、昨年度は、引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となる新概念であるテンション・テンソル(図3)を提出した。また、これに基づきプログラムを開発した。2019 年度はこのプログラムの改良を行い、初期値の多様化、引張り方向のランダム化、3次元化を実現した。これにより引張り方向に依存しないグラフの幾何構造自身の安定性を解析できる。

2) 革新的な高性能 TPE の創成

上述の「TPE の変形挙動解析」によって設計指針を探索しつつ、そこから得られた結果を随時検討することで「革新的な高性能 TPE の創成」を目指した研究を行なっている。中嶋グループ・高原グループでは TPE 関連企業との連携を深め、ブレンド技術によって生じる複雑なモルフォロジー変化およびその変形下での変化を追跡している。その結果、中嶋グループでは PS 量の変量によって、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ている。高原グループではトリブロック共重合体の高分子量化による PS ドメインの強靱化によるエラストマーの高強度化、ABC タイプのブロック共重合体の変形挙動に関する研究も進めている。また実験とシミュレーションの協奏という観点で、長さの異なるトリブロック共重合体のブレンド、ABC 型 TPE については森田グループでの MD シミュレーション結果もまとまりつつある。特に長さの異なるブレンドを模した A6B88A6/A6B118A6 ブレンド系、すなわち B 鎖の長さを A6B88A6 系格子の第2近接ドメインに合わせた系では、ブレンドの効果はほとんど現れないという結果が得られた。元のドメイン構造を大きく変えない条件である 10、20%添加の場合には、追加鎖が少ないためにそうなったのだと考えられる。すなわち、物性をコントロールするためにはドメイン構造を変えるなどの検討の必要があることが示された。この結果は随時中嶋グループでの検討に生かされている。

【代表的な原著論文】

1. Hiroshi Morita, Ayano Miyamoto and Motoko Kotani, "Recoverably and destructively deformed domain structures in elongation process of thermoplastic elastomer analyzed by graph theory", Polymer, vol.188, 122098, 2020

§ 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 (九州大学先端物質化学研究所 教授)
- ② 研究項目: 一軸・二軸伸長変形下における3次元ネットワーク変形の時空間階層構造評価
 - ・一軸・二軸伸長変形下における3次元ネットワーク変形、崩壊の放射光 X 線散乱
 - ・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タシミュレーション研究センター 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 (東北大学材料科学高等研究所 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