

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14273

研究課題名（和文）ハロゲン結合性高分子の力学特性と強化機構の解明

研究課題名（英文）Mechanical Property and strengthening mechanism of polymers with halogen bonds

研究代表者

天本 義史（Amamoto, Yoshifumi）

九州大学・先端物質化学研究所・助教

研究者番号：70773159

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ハロゲン結合性のエラストマーの力学物性について、実験・シミュレーションの観点から評価し、その強化機構の解明を目的とした。実験については、様々な種類のハロゲンとピリジン誘導体を有するエラストマーを合成した。動的粘弾性測定を行ったところ、ハロゲンの種類に応じて、ゴム状平坦領域における貯蔵弾性率を示した。バネーピースモデルによる粗視化シミュレーションを行い、分子間相互作用のポテンシャルの深さを変えて一軸伸長を行った。ポテンシャルがある閾値を越えると応力が上昇する事が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エラストマーは、タイヤやウレタンフォームなどのゴム材料として身の回りの様々なところに使われる。最近、分子間相互作用する骨格を組み込む事で、エラストマーの力学的な性質を向上させる取り組みがなされている。本研究では、分子間相互作用を系統的に制御するために、ハロゲン結合を導入したエラストマーを調製し、力学物性の向上を確認した。本研究で得られた知見を基に、分子間相互作用に基づく優れたエラストマーの設計に貢献できると期待される。

研究成果の概要（英文）：Mechanical property of elastomers with halogen bonds and its strengthening mechanism were evaluated based on experiment and simulation technique. In the case of the experiment, the elastomers with several types of halogen bonds and pyridine derivatives were prepared. The mechanical property was evaluated by dynamic mechanical analysis. The storage moduli in rubber plateau regions depended on the kinds of the halogen. Coarse-grained molecular dynamics simulation was performed to investigate the origin of the strengthening mechanism by changing a potential of intermolecular interactions. The stress increased when the potential exceeded in a certain value.

研究分野：高分子科学・データサイエンス

キーワード：分子動力学シミュレーション エラストマー

1. 研究開始当初の背景

エラストマーは、弾性を持った高分子であり、タイヤやウレタンフォームなどのゴム材料として、身の回りの様々な所に用いられている。エラストマーは、プラスチックなどと比べると柔らかい、大変形可能、変形後に力を取り除くと元の形状に戻るなど、他の材料には見られない性質を持つ。これは、エラストマーの弾性を発現する機構に由来する。プラスチックや金属などは、原子間相互作用などに基づくエネルギー弾性により力学物性が説明される。一方、エラストマーは高分子の配置によるエントロピー弾性による寄与が大きく、ゴム弾性として、様々な理論モデルが提案されている。

最近、エラストマー中に分子間相互作用する骨格を導入することで、力学物性を強化する試みがなされている。例えば、水素結合を形成する骨格の導入により、引張弾性率や破断歪が上昇する事が報告されている。水素結合は、非常に優れた骨格であるが、その強さを制御する事が難しく、どの程度の強さがゴム弾性に影響するかの検討が容易ではない。分子間相互作用のゴム弾性への影響を調べるには、系統的に強さを制御できる骨格が必要である。

分子間相互作用を引き起こす骨格として、ハロゲン結合が研究されている。水素結合では、水素が電子不足のドナーとして働くが、ハロゲン結合においては、ハロゲンがその役割を果たす。ハロゲン結合に利点として、ハロゲンの種類を変えることで、容易に分子間相互作用を制御できる点が挙げられる。ハロゲン結合に基づき、様々な材料が設計されているが、エラストマー中に導入した例は、ほとんど報告されていない。

2. 研究の目的

本研究では、ハロゲン結合を有するエラストマーの合成法の確立、及び、実験・シミュレーションの両面から力学物性の評価と強化機構の解明を目的とした。具体的には、以下の点に焦点を当てて、研究計画を立案した。

i) ハロゲン結合を有するエラストマーの合成

ラジカル重合法に基づき、ハロゲン結合性エラストマーを合成する。ハロゲン原子を有するテトラフルオロベンゼンとピリジン誘導体を有するアクリレートを合成する。ブチルアクリレートとのラジカル共重合により、エラストマーを調製する。

ii) ハロゲン結合を有するエラストマーの動的粘弾性試験

調製したエラストマーの力学物性を動的粘弾性試験に基づき、評価する。貯蔵弾性率と損失弾性率の周波数依存性を測定し、ゴム状平坦領域における弾性率がハロゲン結合の種類によってどのように変わるか調べる。

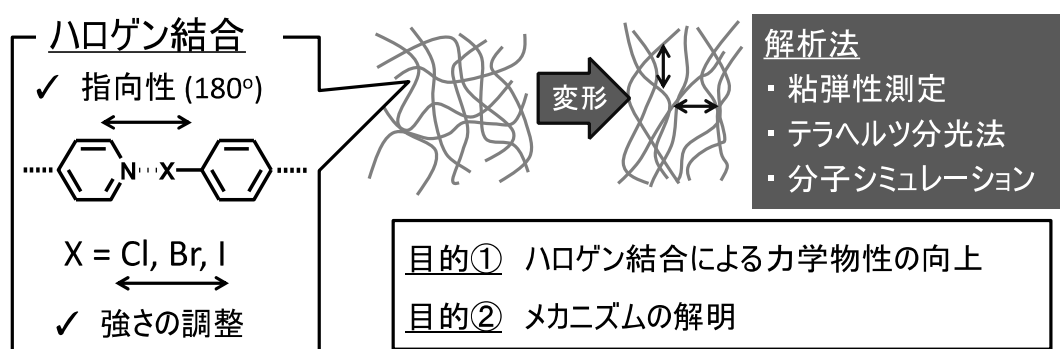
iii) シミュレーションに基づく評価

分子動力学シミュレーションを用いて分子間相互作用の強さと応力の関係を明らかにする。粗視化分子動力学シミュレーションに基づき、エラストマーを調製し、分子間相互作用のポテンシャルの深さを変えることで、応力への影響を明らかにする。

iv) 一軸伸長下におけるハロゲン結合の役割の解明

テラヘルツ分光法に基づき、一軸伸長下におけるハロゲン結合の役割を解明する。一軸伸長により、変形方向や変形と垂直方向に対して、どのようにハロゲン結合に基づき、分子間相互作用が変化するか、評価する。

後述するが、研究計画の段階では、研究代表者が名古屋大学工学研究科に所属しており、同研究科所属の共同研究者と協力してテラヘルツ分光測定を進める予定であった。研究代表者の異動により共同研究が困難となり、この部分の計画を断念した。



3. 研究の方法

i) ハロゲン結合を有するエラストマーの合成

ハロゲン原子を有するテトラフルオロベンゼンモノマーを任意のハロゲン原子を有するペンタフルオロベンゼンとプロパンジオールの付加脱離機構による芳香族求核置換反応、それに続くアクリル酸クロリドとの縮合反応により合成した。同様にピリジン骨格を有するアルコールとアクリル酸クロリドとの縮合反応によりピリジン誘導体モノマーを合成した。ブチルアクリレート、ハロゲンを有するモノマー、ピリジン骨格を有するモノマー、架橋剤とのラジカル共重合により、エラストマーを調製した。

ii) ハロゲン結合を有するエラストマーの動的粘弾性試験

レオメータを用いた動的粘弾性試験により、エラストマーの力学物性を評価した。塩素、臭素、ヨウ素を含むエラストマーについて、貯蔵弾性率の周波数依存性をそれぞれ測定したところ、ヨウ素の場合のみ、ゴム状平坦領域における貯蔵弾性率が増加する傾向が見られた。

iii) シミュレーションに基づく評価

バネ-ビーズモデルにおける分子動力学シミュレーションを用いて、エラストマーを調製し、分子間相互作用に対応するレナード・ジョーンズポテンシャルの深さ ϵ を変えた際の応力への影響を評価した。 $\epsilon < 7$ では、応力-歪曲線がほとんど変化しないのに対して、 $\epsilon > 7$ では ϵ の増大に伴い、応力が上昇した。つまり、あるしきい値以上において、弾性率が向上する傾向にある事が明らかとなった。

iv) 一軸伸長下におけるハロゲン結合の役割の解明 【研究計画変更】

当初の研究計画では、テラヘルツ分光法を用いて、一軸伸長における分子間相互作用の変化などを評価し、力学物性に対する影響を明らかにする予定であった。研究代表者が所属した名古屋大学工学研究科の共同研究者との協力によって取り組む予定であったが、そこから2ヶ所異動したため、共同研究を実施するのが難しい状況となった。そこで、研究計画を変更し、この部分の研究の遂行は断念した。追加の検討項目として、高分子鎖の繋がりと力学物性との関係に関する研究に取り組んだ。

4. 研究成果

本研究では、ハロゲン結合を有するエラストマーを合成し、実験・シミュレーションの観点から評価したところ、あるしきい値を越すと弾性率や応力が上昇する事を見出した。これは、ハロゲン結合の結合の強さを容易に制御する事が可能であったため得られた結果であると考えられる。今回は、研究計画の変更により、強化機構の解明については、ほとんど取り組めなかったため、今後の課題としたい。また、異なる骨格に基づきハロゲン結合の強さを系統的に変化させる、引張速度との関連を調べるなども検討する必要がある。

シミュレーションを行っていく過程で、一軸伸長下の応力が分子間相互作用の強さのみならず、エラストマーのネットワーク構造にも依存する事を見出した。具体的には、架橋濃度を変える事で、応力-歪曲線が全く異なる事が分かった。分岐数と架橋密度を統一しており、架橋点における高分子鎖の繋がり由来のもので、基礎的なゴム弾性の理論モデルでの説明が難しい。繋がり不均一性を複雑ネットワークの観点から評価し、ゴム弾性への影響を明らかにしており、基盤研究(B)の採択や学術雑誌への掲載 (Amamoto et al., *Patterns* (2020))に至っている。今後、エラストマー中の分子の繋がりや相互作用の体系的な理解、および、それらに基づくエラストマーの設計が可能になると期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Amamoto Yoshifumi, Kojio Ken, Takahara Atsushi, Masubuchi Yuichi, Ohnishi Takaaki	4. 巻 1
2. 論文標題 Complex Network Representation of the Structure-Mechanical Property Relationships in Elastomers with Heterogeneous Connectivity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Patterns	6. 最初と最後の頁 100135
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.patter.2020.100135	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 天本 義史、菊武 裕晃、大西 立顕	4. 巻 70
2. 論文標題 高分子の高次構造特徴量-物性相関としてのサイバーポリマー	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 133-134
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 4件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 天本 義史、増淵 雄一、大西 立顕
2. 発表標題 複雑ネットワークに基づくエラストマーの構造評価と力学物性の記述
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Amamoto, Y. Masubuchi, T. Ohnishi
2. 発表標題 Mechanical Property of Elastomers with Heterogeneous Structure
3. 学会等名 ISPAC 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshifumi Amamoto, Ken Kojio, Atsushi Takahara, Yuichi Masubuchi, Takaaki Ohnishi
2. 発表標題 Mechanical Property of Elastomers with Heterogeneous Structure Based on Network Centrality
3. 学会等名 Polymers and networks via topology and entanglement (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天本 義史、大西 立顕
2. 発表標題 ゴム材料のネットワーク中心性と応力との関係
3. 学会等名 ネットワーク科学セミナー2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天本 義史、小椎尾 謙、高原 淳、増淵 雄一、大西 立顕
2. 発表標題 複雑ネットワーク科学から見たエラストマーの架橋構造と力学物性の記述
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天本 義史、小椎尾 謙、高原 淳、増淵 雄一、大西 立顕
2. 発表標題 中心性に基づくエラストマーのネットワーク構造解析と応力の記述
3. 学会等名 第67回レオロジー討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoshifumi Amamoto, Ken Kojio, Atsushi Takahara, Yuichi Masubuchi, Takaaki Ohnishi
2. 発表標題 Complex Network Representation for Describing Structure-Property Relationships of Rubber Materials
3. 学会等名 NIMS WEEK Day 2 “Academic Symposium” (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天本 義史、小椎尾 謙、高原 淳、増淵 雄一、大西 立顕
2. 発表標題 データサイエンスによる高分子の構造-物性相関 ~複雑ネットワークから見たゴムの架橋構造を例として~
3. 学会等名 第7回アライアンス若手研究交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Amamoto, K. Kojio, A. Takahara, Y. Masubuchi, T. Ohnishi
2. 発表標題 Structure-Property Relationship of Heterogeneous Elastomers Investigated by Network Centrality
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Amamoto, K. Kojio, A. Takahara, Y. Masubuchi, T. Ohnishi
2. 発表標題 Structure-property Relationship of Rubber Materials Based on Complex Network Science
3. 学会等名 The 3rd IRCCS - The 2nd Reaction Infography Joint International Symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 天本義史
2. 発表標題 繋がりに基づいたエラストマーの構造解析と力学物性の記述
3. 学会等名 九州大学 先導物質化学研究所 講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天本義史、大西立顕
2. 発表標題 ネットワーク解析による架橋高分子の構造物性相関
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天本 義史
2. 発表標題 データサイエンスによる高分子特有の構造特徴量の抽出と物性の記述
3. 学会等名 九州支部若手研究者創発フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 天本 義史
2. 発表標題 複雑ネットワーク科学で捉えるエラストマーの繋がりに関する不均一構造と力学物性への影響
3. 学会等名 日本ゴム協会九州支部新春講演会・エラストマー技術講座（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------