

令和 5 年 5 月 23 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05627

研究課題名（和文）分子ダイナミクス計測による架橋高分子材料の強靱化メカニズム解明

研究課題名（英文）Toughening Mechanism of Cross-Linked Polymeric Materials Revealed by Molecular Dynamics Measurements

研究代表者

眞弓 皓一（Mayumi, Koichi）

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：30733513

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、伸長に伴う高分子ダイナミクス変化を調べるために、均一な高分子ゲルの延伸下における中性子準弾性散乱実験および伸長した高分子鎖の全原子分子動力学（MD）シミュレーションを行った。その結果、延伸に伴って伸長に垂直な方向の高分子ダイナミクスが速くなることを明らかにした。また、網目構造が不均一な高分子ゲルの延伸下における中性子準弾性散乱測定を行うことで、不均一ネットワークを变形させた際に生じる応力集中鎖の検出に成功した。さらに、環動架橋点を導入した高分子ネットワークの伸長シミュレーションによって、環動効果によって伸長下における応力集中を緩和することができることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまで十分に研究されてこなかった変形した高分子鎖のダイナミクスを実験・シミュレーションの両面から明らかにし、またその知見を元に、変形した高分子材料中における応力集中鎖を検出することに成功した。変形による応力集中鎖の発生は、マクロな破壊挙動の支配因子であり、本手法は高分子材料の破壊メカニズムの解明において有用である。また、本研究では、固定架橋ネットワークに一定比率の環動架橋を導入することで、応力集中鎖の発生を大幅に抑制できることも見出ししており、本成果は架橋高分子材料を強靱化するための分子設計指針を与えるものである。

研究成果の概要（英文）：In this project, we have investigated the effect of uniaxial elongation on the molecular dynamics of polymer chains by means of quasi-elastic neutron scattering (QENS) experiments on stretched homogeneous polymer gels and molecular dynamics (MD) simulations of an elongated polymer chain in water. We have found that stretching polymer chains accelerates the segment dynamics in the direction perpendicular to the elongation. Also, QENS measurements on stretched inhomogeneous polymer gels detect the stress-concentrated strands as an elastic component of the dynamic structure factor. Also, we have performed coarse-grained MD simulations on polymer networks in which polymer chains are cross-linked by fixed bonds and slide-ring movable cross-links. By increasing the fraction of the slide-ring cross-links in the networks, the number of stress-concentrated chains decreases, which results in higher mechanical toughness.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子ゲル 中性子準弾性散乱 分子ダイナミクス 分子動力学シミュレーション 強靱性 応力集中 動的架橋

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子鎖を架橋することで得られる高分子ゲル・エラストマーは、分子・ナノスケールの精緻な構造制御により強靱性が著しく向上しており、医療材料や構造材料としての応用が広がっている。架橋高分子材料の破壊・強靱化メカニズムを考える上で問題となるのは、一般に架橋構造が不均一であるために、材料を変形させた際における内部歪み・応力も一様ではないことである。共有結合でランダムに架橋した高分子ゲルについて、粗視化分子動力学 (MD) シミュレーションを行うと、ゲル中に数%程度の応力集中点が生じており、それ以外の鎖にはあまり応力がかかっていないことが分かる。この応力集中点では、高分子鎖は伸び切りに近い状態まで引き延ばされており、破壊の潜在的な起点としてマクロな破壊挙動を支配する。高強度架橋高分子材料の開発においても、変形下における応力集中をいかに防ぐかが重要なコンセプトとなっている。長さの揃った4分岐 PEG 鎖の末端架橋によって均一な網目構造を形成した TetraPEG ゲルでは、変形下における高分子鎖の歪みを一様にし、応力集中を防ぐことで高い伸張性を実現している。一般には網目構造の均一化は容易ではないため、不均一な高分子網目に対して動的な架橋点を導入して応力集中を緩和する手法もよく用いられている。動的架橋には可逆結合による架橋 (可逆架橋) と環状分子による架橋 (環動架橋) があり、前者は可逆結合の解離、後者は環動架橋点のスライドによって局所応力を解放する。

このように、架橋構造 (網目構造の不均一性、架橋点の可動性) が応力集中点の発生とどのように関連するかは、高分子材料の破壊メカニズムを理解する上で重要な課題であるが、十分に解明されていない。電子顕微鏡では高分子鎖の形態を観察するには空間分解能・コントラストが不十分であり、小角 X 線・中性子散乱法では平均の構造情報が観察されるため、僅か数%しか存在しない伸び切り鎖を抽出できない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、歪みを印加した架橋高分子材料中における潜在的な破壊の起点となる伸び切り鎖を検出することで、架橋構造 (網目構造の不均一性、架橋点の可動性) と応力集中鎖の発生、さらにはマクロな破壊強度との相関を明らかにするとともに、応力集中を回避するための分子設計指針を見出すことである。

応力集中を回避するために、固定架橋高分子中に動的架橋を必要最小限導入することを考える。全体の僅か数%程度しか存在しない伸び切り鎖における応力集中を緩和することができれば、架橋高分子材料の破壊強度を劇的に向上させることができる。と期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、変形した高分子ゲル中における高分子鎖の分子ダイナミクスを中性子準弾性散乱法および全原子分子動力学 (MD) シミュレーションによって解析することで、高分子鎖の形態分布 (局所歪み分布) を定量し、材料の破壊を支配している応力集中鎖 (伸び切り鎖) を検出する。高分子ゲルの架橋構造と変形下における応力集中、およびマクロスケールにおける破壊挙動の相関を調べることで、高分子架橋材料の破壊メカニズムを明らかにする。

さらに、変形時における応力集中を回避するために動的架橋の導入による高分子ゲルの強靱化指針の確立を目指す。具体的には、共有結合で架橋された固定架橋ネットワークに環状分子による環動架橋を導入した高分子ネットワークの粗視化 MD シミュレーションを実施する。固定架橋ゲルに、様々な比率で環動架橋を導入し、固定架橋ネットワークの応力集中を緩和する上で効率的な動的架橋の導入方法を探索する。

4. 研究成果

(1) 均一高分子ゲルの伸長下における分子ダイナミクス

4分岐ポリエチレングリコール (PEG) 鎖を末端架橋することで得られる均一高分子ゲルの伸長時における分子鎖ダイナミクスを中性子準弾性散乱測定によって調べた。均一高分子ゲルを伸長した状態でセルに固定し、延伸倍率を様々な割合に変化させて実験を行ったところ、ゲルの延伸によって、伸長と垂直方向における高分子鎖のセグメント運動の平均緩和時間が短くなることが明らかとな

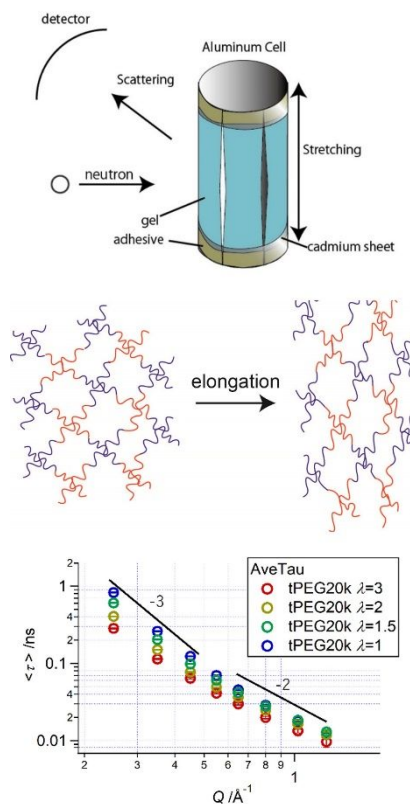


図1. (上) 延伸したゲルの中性子準弾性散乱測定、(中) 伸長した均一ゲルの模式図、(下) 伸長した均一ゲルの平均緩和時間の Q 依存性 (λ : 伸長率) [1].

った(図1) [1]。

また、PEG一本鎖を水中にて伸長した際のセグメント運動の変化を全原子 MD シミュレーションによって調べた。図に PEG 鎖の伸長前後における伸長方向および伸長垂直方向の中間散乱関数を示す。その結果、PEG 鎖を伸長することで、伸長と垂直方向のセグメント運動は速くなることが分かり、中性子準弾性散乱実験の結果と整合した。一方で、伸長方向においては伸長によって PEG 鎖の分子運動は遅くなることが分かった。

(2) 不均一高分子ゲルの伸長下における分子ダイナミクス

鎖長の異なる4分岐ポリエチレングリコール(PEG)鎖を末端架橋することで得られる不均一高分子ゲルの伸長時における分子鎖ダイナミクスを調べた。単鎖長の TetraPEG から得られる均一高分子ゲルと、アーム長の短い TetraPEG とアーム長の長い TetraPEG から得られる不均一高分子ゲルについて、延伸前における高分子鎖の局所ダイナミクスを比較すると、両者に差はなく、架橋不均一性は調整時における高分子鎖ダイナミクスに影響を与えないことが分かった。一方で、架橋点間分子量が不均一な高分子ゲルを延伸すると、均一高分子ゲルでは見られなかった分子運動が凍結された成分が観察された(図2) [1]。この運動が凍結された成分は、短い架橋点間部分鎖に応力が集中したことによって生じたと考えられ、実験的に応力集中鎖を観察することに成功した。高分子ネットワーク中に存在する応力集中鎖の比率は、短い部分鎖比率の数倍であり、短い部分鎖だけではなく、その周辺の鎖にも応力が集中していることが分かった。均一高分子ゲルと不均一高分子ゲルの一軸延伸試験を行ったところ、不均一高分子ゲルの破断伸び、破断応力は均一高分子ゲルの場合よりも小さく、伸長に伴う応力集中がマクロな力学強度の低下と相関していることが示唆された [1]。

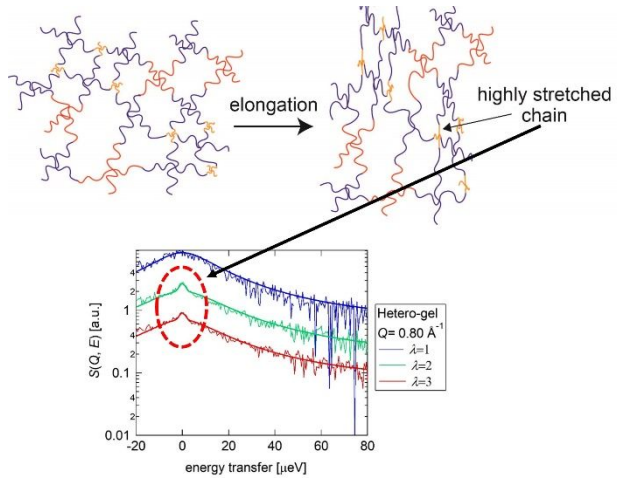


図2. 伸長した不均一ゲルの動的構造因子 $S(Q, \omega)$ 。延伸すると、運動が凍結された鎖が弾性成分として観察される [1]。

(3) 高分子ネットワークへの環動架橋の導入による応力集中の抑制

高分子網目に動的架橋として環動架橋を導入することによって破壊靱性を向上する手法について検討した。具体的には、共有結合による固定架橋および環状分子による環動架橋によって連結された高分子ネットワークに関して、粗視化 MD シミュレーションを行った。固定架橋・環動架橋の総数は一定にして、固定架橋と環動架橋の比率を変えたところ、環動架橋の比率が一定以上になったところで、伸長時の応力集中鎖が著しく減少した(図3)。固定架橋のみの場合は、伸長時に一部の鎖に応力が集中し、結果として比較的小さな歪みでネットワークが破断してしまう。一方で、一定比率以上の環動架橋を含む高分子ネットワークでは、環動架橋の効果によって応力集中が回避され、伸長下における高分子鎖の変形が均一化されることが分かった。

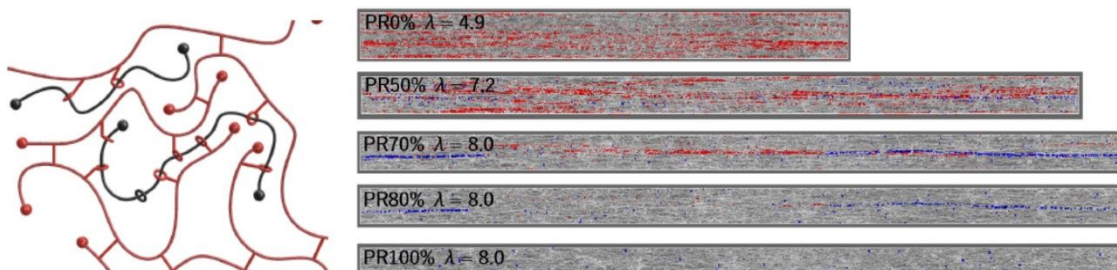


図3. 固定架橋と環動架橋が共存した高分子ネットワークの模式図と伸長シミュレーションのスナップショット。赤色および青色の鎖は応力集中鎖を表している。架橋点のうち環動架橋点が80%以上(PR80%以上)では、伸長下での応力集中鎖がほぼ見られなくなった。

< 引用文献 >

Kosuke Aomura, Yusuke Yasuda, Takashi Yamada, Takamasa Sakai, Koichi Mayumi, "Quasi-elastic neutron scattering study on dynamics of polymer gels with controlled inhomogeneity under uniaxial deformation", *Soft Matter*, 19, 147-152 (2023).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Mayumi Koichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Molecular dynamics and structure of polyrotaxane in solution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-020-00457-9	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 -
1. 著者名 Liu Chang, Yokoyama Hideaki, Mayumi Koichi, Ito Kohzo	4. 巻 156
2. 論文標題 Crack velocity dependent toughness of polyrotaxane networks: The sliding dynamics of rings on polymer under stretching	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mechanics of Materials	6. 最初と最後の頁 103784 ~ 103784
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mechmat.2021.103784	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 -
1. 著者名 Mayumi Koichi, Liu Chang, Yasuda Yusuke, Ito Kohzo	4. 巻 7
2. 論文標題 Softness, Elasticity, and Toughness of Polymer Networks with Slide-Ring Cross-Links	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 91 ~ 91
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/gels7030091	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 Aomura Kosuke, Yasuda Yusuke, Yamada Takeshi, Sakai Takamasa, Mayumi Koichi	4. 巻 19
2. 論文標題 Quasi-elastic neutron scattering study on dynamics of polymer gels with controlled inhomogeneity under uniaxial deformation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 147 ~ 152
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2SM00784C	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6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 青村幸典、保田侑亮、眞弓皓一、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションを用いたダイヤモンド型網目および Tetra-arm網目の一軸伸長下における構造・ダイナミクス解析
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠原悠、増本丈慶、青村幸典、保田侑亮、眞弓皓一、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 固定架橋ゲルおよび環動ゲルの二軸伸長シミュレーション
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 青村幸典、保田侑亮、眞弓皓一、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 分子動力学シミュレーションを用いたモデル高分子ゲルの延伸下における構造・ダイナミクス解析
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青村幸典、保田侑亮、眞弓皓一、横山英明、伊藤耕三
2. 発表標題 粗視化分子動力学シミュレーションを用いた四分岐高分子ゲルの伸長下における構造・ダイナミクス解析
3. 学会等名 第31回エラストマー討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青村幸典、山田武、酒井崇匡、藤本和士、眞弓皓一
2. 発表標題 一軸伸長下における高分子鎖ダイナミクス
3. 学会等名 第70回レオロジー討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青村幸典、山田武、酒井崇匡、藤本和士、眞弓皓一
2. 発表標題 一軸伸長下における高分子鎖ダイナミクス
3. 学会等名 第22回日本中性子科学会年会
4. 発表年 2022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
研究 分 担 者	藤本 和士 (Fujimoto Kazushi) (70639301)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	

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
---------	---------