

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：32612

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20411

研究課題名(和文)ポリマーナノコンポジットの構造制御と機械特性発現メカニズムの解明

研究課題名(英文)Structural control and mechanism of mechanical properties of polymer nanocomposites

研究代表者

小林 祐生 (Kobayashi, Yusei)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・助教

研究者番号：20909767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：粗視化分子シミュレーションを用いて、様々な添加剤がポリマーナノコンポジットの性質に与える影響を検討した。さらにヤヌス粒子を用いた相分離構造制御を行い、既存の材料では観察されない機械特性を有する材料を探索した。平衡シミュレーションで得られた様々な自己集合構造に対して引張シミュレーションを行ったところ、表面異方性ナノ粒子が添加された系は、表面等方性ナノ粒子が添加された系と比較して、より大きな機械的特性(引張強度)をもたらすことが明らかとなった。このときポリマーナノコンポジット中におけるナノ粒子の配置を解析したところ、ナノ粒子が界面付近に位置することで、機械的特性を向上させていることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノコンポジット材料は異種の物質を複合化した材料のことを指し、従来の材料系にはない特性を有するため、自動車・航空機の部品、低燃費タイヤ、塗装材料、接着剤等、すでに幅広い分野で実用化されている。これらのナノコンポジット材料において発現する物性は、コンポジット内部の相分離構造に強く依存することが知られている。本研究では表面等方性ナノ粒子が添加された系と比較して、より大きな機械的特性(引張強度)をもたらすことを確認した。本研究で得られた知見を基に、構造制御による新規ナノコンポジット材料の設計に貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：Coarse-grained molecular simulations were used to investigate the effects of various additives on the properties of polymer nanocomposites. Phase-separated structures were also controlled using Janus particles to search for materials with mechanical properties not observed in existing materials. Tensile simulations of different self-assembled structures obtained by equilibrium simulation showed that the system with surface anisotropic nanoparticles resulted in higher mechanical properties (tensile strength) than the system with surface isotropic nanoparticles. Analysis of the arrangement of the nanoparticles in the polymer nanocomposite showed that the nanoparticles are positioned near the interface, which improves the mechanical properties.

研究分野：熱工学

キーワード：ポリマーナノコンポジット 自己集合 ナノ粒子 粗視化分子シミュレーション

## 1. 研究開始当初の背景

ナノコンポジット材料の物性において、得られる性質はコンポジット内部(ポリマーとフィラー)の相分離(自己集合)構造に強く依存することが知られている。ここで「自己集合」はランダム構造から、自発的に秩序的な構造へと変化する現象のことをいい、ナノコンポジット材料も自己集合を利用した機能性材料の一つである。これらの材料の性質は分子構造だけでなくそれらが集まって形成される自己集合構造にも強く影響することが知られている。つまり、ナノコンポジット材料について、発現する物性やそのメカニズムを知るためには、ミクロ(どのような原子で構成されているか?)とマクロ(引張強度や熱伝導率等)の情報に加え、コンポジット中の構成粒子がどのように分散または凝集するののかというメソスケールの情報も重要となる。しかし、実験において、分子集合体を正確に観察することは簡単ではなく、さらに集合構造は外力によって、変形・破壊・再生成を行うため、例えば引張下での観察はより困難なものとなる上、再現性の問題も抱えることになる。

一方で、近年の合成技術の発達により複雑な形状や表面を有した異方性ナノ粒子の作製が可能となった。ヤヌス粒子は1つの粒子の中に2つ以上の異なる表面を有する(例えば疎水性と親水性を併せ持つ)異方性粒子を指す。ヤヌス粒子はデザイン(形状異方性や表面の数など)に応じて、カゴメ格子構造など様々な自己集合構造が観察される。さらに、ヤヌス粒子の異方性パラメータは、パッチ数・パッチの位置・パッチの大きさなど非常に多彩で、その数だけ自己集合構造の種類も豊富である。つまり、適切にデザインされたヤヌス粒子を用いることで、コンポジット内部の自己集合構造を制御できる可能性がある。また、ヤヌス粒子系はその複雑なデザインにより、一般的な等方性粒子系では観察されないような物性を示すことも期待できる。実際に、申請者自身の過去の研究により、せん断流れによってヤヌス粒子系特有の自己集合構造が変化し、一般的な等方性粒子系では観察されない粘性挙動が現れることを世界で初めて明らかにしている。したがって、その複雑な自己集合構造に伴って、既存の材料では到達できないほどの機械特性を有する理想材料を提案できる可能性も秘めている。

## 2. 研究の目的

様々な添加剤がナノコンポジットの性質に与える影響を検討することで、ナノコンポジット材料の機械特性に対して敏感な因子は何なのかを明らかにする。また、明らかとなったメカニズムを基に、近年合成技術の発展によって作成可能となったヤヌス粒子を用いることで相分離構造制御を行い、既存の材料では到達できないほどの機械特性を有する理想材料を探索する。

## 3. 研究の方法

本研究では、非平衡状態における複雑な現象と自己集合が複雑に絡まり合う現象を理解するのに適した手法として知られている粗視化動力学シミュレーションを用いる。粗視化分子動力学の長所である、分子1つ1つを観察できる点を活かし、ナノ粒子/ポリマーのデザイン-コンポジット内の自己集合構造-機械特性を結びつけることを目指す。

## 4. 研究成果

ホモポリマーまたはブロックコポリマーで構成されるポリマーマトリックスに、ナノ粒子を添加し、平衡状態での自己集合構造を調べた。検討パラメータは、ナノ粒子表面の化学的性質(ホモまたはヤヌス(異なる化学的性質の表面を伏せ持つ))、平衡状態において、ブロックポリマーの組成比、およびナノ粒子表面の化学的性質を変化させることで、球状、柱状、ラメラ状の自己集合構造が形成されることが分かった。平衡シミュレーションで得られた様々な自己集合構造に対して引張シミュレーションを行ったところ、表面異方性ナノ粒子が添加された系は、表面等方性ナノ粒子が添加された系と比較して、より大きな機械的特性(引張強度)をもたらすことが明らかとなった。このときポリマーナノコンポジット中におけるナノ粒子の配置を解析したところ、ナノ粒子が界面付近に位置することで、機械的特性を向上させていることが分かった。

上記は球状ナノ粒子をポリマーマトリックスに添加したときの結果である。一方で、粒子形状は自己集合構造に影響を与えるパラメータの一つである。そこでキューブ状パッチナノ粒子のモデルを作成し、自己集合の基礎的な知見を得る目的として水溶液中での集合構造の解析を行った。キューブ状ナノ粒子の表面に疎水性のパッチを付与し、パッチの数に応じてそれぞれ1パッチ、2パッチナノキューブ粒子モデルを作成した(図1)。1パッチナノ粒子と2パッチナノ粒子を混合させた場合、2パッチナノ粒子のデザインにかかわらず平均会合数に大きな差は生じないことを見出した。

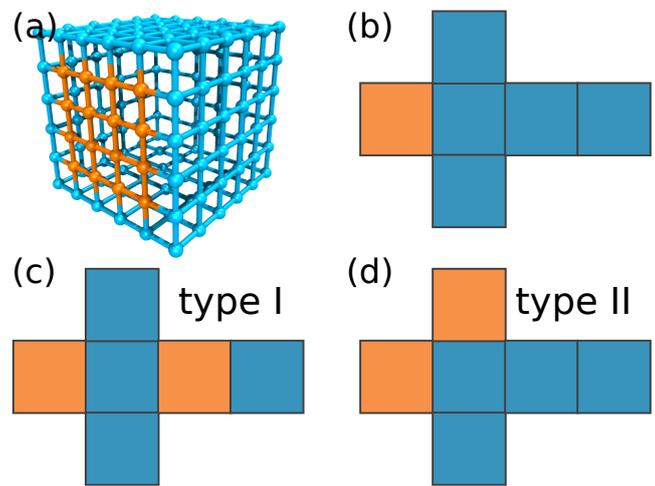


図1 パッチナノキューブ粒子 (a)シミュレーションモデル. (b-d)それぞれ1パッチ, 2パッチナノ粒子. 2パッチナノ粒子はパッチの位置に応じて2つの type が存在する.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Takahiro Yokoyama, Yusei Kobayashi, Noriyoshi Arai, Arash Nikoubashman	4. 巻 0
2. 論文標題 Structure Formation of Amphiphilic Nanocubes at Rest and Under Shear	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 arXiv	6. 最初と最後の頁 1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.48550/arXiv.2305.14172	査読の有無 無
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 該当する
1. 著者名 Yasuda Ikki, Kobayashi Yusei, Endo Katsuhiro, Hayakawa Yoshihiro, Fujiwara Kazuhiko, Yajima Kuniaki, Arai Noriyoshi, Yasuoka Kenji	4. 巻 15
2. 論文標題 Combining Molecular Dynamics and Machine Learning to Analyze Shear Thinning for Alkane and Globular Lubricants in the Low Shear Regime	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 8567 ~ 8578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acssami.2c16366	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 Sakai Seiga, Hirano Yoshinori, Kobayashi Yusei, Arai Noriyoshi	4. 巻 19
2. 論文標題 Effect of temperature on the structure and drug-release behaviour of inclusion complex of <i>-cyclodextrin with cyclophosphamide: a molecular dynamics study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 2902 ~ 2907
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2SM01542K	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 Kobayashi Yusei, Arai Noriyoshi, Yasuoka Kenji	4. 巻 157
2. 論文標題 Correlation between ordering and shear thinning in confined OMCTS liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114506 ~ 114506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0099473	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 Kobayashi Yusei、Nikoubashman Arash	4. 巻 38
2. 論文標題 Self-Assembly of Amphiphilic Cubes in Suspension	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10642 ~ 10648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c01614	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 該当する

1. 著者名 Kobayashi Yusei、Nikoubashman Arash	4. 巻 38
2. 論文標題 Self-Assembly of Amphiphilic Cubes in Suspension	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10642 ~ 10648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c01614	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 該当する

1. 著者名 Kobayashi Yusei、Arai Noriyoshi、Yasuoka Kenji	4. 巻 157
2. 論文標題 Correlation between ordering and shear thinning in confined OMCTS liquids	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 114506 ~ 114506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0099473	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 Sakai Seiga、Hirano Yoshinori、Kobayashi Yusei、Arai Noriyoshi	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of temperature on the structure and drug-release behaviour of inclusion complex of $\alpha$ -cyclodextrin with cyclophosphamide: a molecular dynamics study	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Soft Matter	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) 10.1039/D2SM01542K	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 Yasuda Ikki, Kobayashi Yusei, Endo Katsuhiro, Hayakawa Yoshihiro, Fujiwara Kazuhiko, Yajima Kuniaki, Arai Noriyoshi, Yasuoka Kenji	4. 巻 15
2. 論文標題 Combining Molecular Dynamics and Machine Learning to Analyze Shear Thinning for Alkane and Globular Lubricants in the Low Shear Regime	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 8567 ~ 8578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.2c16366	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 Kobayashi Yusei	4. 巻 50
2. 論文標題 Self-Assembly Behaviors and Flow Properties of Amphiphiles by Mesoscale Simulations with Hydrodynamic Interactions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi (Journal of the Society of Rheology, Japan)	6. 最初と最後の頁 31 ~ 36
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.31	査読の有無 無
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 Tanaka Shogo, Arai Noriyoshi, Kobayashi Yusei	4. 巻 785
2. 論文標題 Simulation study on the effects of the self-assembly of nanoparticles on thermal conductivity of nanofluids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 139129 ~ 139129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cpllett.2021.139129	査読の有無 無
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18件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Yasuda Ikki, Kobayashi Yusei, Endo Katsuhiro, Hayakawa Yoshihiro, Fujiwara Kazuhiko, Yajima Kuniaki, Arai Noriyoshi, and Yasuoka Kenji
2. 発表標題 Molecular dynamics simulation and machine learning-assisted analysis for nano-confined lubricants
3. 学会等名 77th STLE Annual Meeting & Exhibition Society of Tribologists and Lubrication Engineers (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 安田一希, 小林祐生, 遠藤克浩, 早川吉弘, 藤原和彦, 矢島邦昭, 荒井規允, 泰岡顕治
2. 発表標題 分子動力学と機械学習を組み合わせた低せん断速度における炭化水素および球状の潤滑剤におけるシェアニングの解析
3. 学会等名 第36回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林祐生, 荒井規允, 泰岡顕治
2. 発表標題 ナノ閉じ込め下における OMCTS および炭化水素系の構造と流動特性
3. 学会等名 第35回数値流体力学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小林祐生, 荒井規允, 泰岡顕治
2. 発表標題 雲母表面間に閉じ込められたOMCTSの構造とせん断粘度に関する分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部 第28期総会・講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安田一希, 小林祐生, 遠藤克浩, 早川吉弘, 藤原和彦, 矢島邦昭, 荒井規允, 泰岡顕治
2. 発表標題 分子動力学と機械学習を組み合わせた低せん断速度における炭化水素および球状の潤滑剤におけるシェアニングの解析
3. 学会等名 第36回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井星河, 平野秀典, 小林祐生, 荒井規允
2. 発表標題 分子動力学法を用いた $\beta$ -シクロデキストリン/シクロホスファミドの包接化合物の薬物放出挙動
3. 学会等名 第36回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小林祐生, 荒井規允, 泰岡顕治
2. 発表標題 ナノ厚さにおける球状潤滑油分子の層構造とせん断粘度の関係
3. 学会等名 第36回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤碧海, 安田一希, 小林祐生, 荒井規允, 泰岡顕治
2. 発表標題 氷/蒸気界面および氷/高分子界面におけるプレメルト層の分子動力学シミュレーション
3. 学会等名 第1回ソフトマテリアル工学シミュレーション討論会 (SMECS01)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 孟凡, 酒井星河, 辻之上弘晃, 小林祐生, 荒井規允, 泰岡顕治
2. 発表標題 散逸粒子動力学法を用いたBio-inspired材料表面における超撥水/親水の遷移機構解明
3. 学会等名 第1回ソフトマテリアル工学シミュレーション討論会 (SMECS01)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木虎次郎, 田中昭悟, 荒井規允, 小林祐生
2. 発表標題 定エネルギー散逸粒子動力学法を用いたナノ粒子の自己集合と熱伝導率に関する研究
3. 学会等名 第1回ソフトマテリアル工学シミュレーション討論会 (SMECS01)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小林祐生, 荒井規允, Arash Nikoubashman
2. 発表標題 両親媒性パッチ粒子の自己集合と粘性挙動
3. 学会等名 第1回ソフトマテリアル工学シミュレーション討論会 (SMECS01)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sakai Seiga, Tsujinoue Hiroaki, Kobayashi Yusei, and Arai Noriyoshi
2. 発表標題 Transition between Cassie and Wenzel state on bioinspired hydrophobic surface using dissipative particle dynamics simulation
3. 学会等名 7th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYMA2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kobayashi Yusei
2. 発表標題 Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites filled with Janus particles using coarse-grained molecular simulation
3. 学会等名 7th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYMA2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sato Takumi, Kobayashi Yusei, Arai Noriyoshi, and Yasuoka Kenji
2. 発表標題 Simulation of physical properties of crosslinked rubber structures independent of semi-empirical parameters focusing on the average molecular weight between crosslinks
3. 学会等名 8th Nano Boston Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kobayashi Yusei
2. 発表標題 Self-assembly and mechanical properties of polymer nanocomposites filled with patchy particles
3. 学会等名 8th Nano Boston Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤碧海, 小林祐生, 荒井規允
2. 発表標題 散逸粒子動力学法を用いたナノ空間内における高分子グラフトナノ粒子の自己組織化に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部 第28期総会・講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sato Takumi, Kobayashi Yusei, and Arai Noriyoshi
2. 発表標題 Study on the effect of tether polymers on the self-assembled structure of tethered nanoparticles
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kobayashi Yusei, Arai Noriyoshi, and Nikoubashman Arash
2. 発表標題 Structural and rheological properties of Janus colloid-polymer mixtures in dilute solution under shear
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021) (国際学会)
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		
ドイツ	Johannes Gutenberg University Mainz		