

令和 5 年 6 月 7 日現在

機関番号：13901

研究種目：学術変革領域研究(B)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H05736

研究課題名（和文）高分子鎖切断の引き起こす構造変化と物性変化のシミュレーション

研究課題名（英文）Simulation for changes of structures and properties by scission of polymer chains

研究代表者

畝山 多加志 (Uneyama, Takashi)

名古屋大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10524720

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 28,500,000円

研究成果の概要（和文）：マイクロ・メソスケールの高分子鎖の切断がマクロスケールの高分子物性におよぼす影響を調べるため、高分子鎖の切断モデルを精緻化してメソスケールモデルに組み込んだ。具体的には、まず既存の単純な切断モデルであるランダム切断モデルと末端切断モデルを統合して解析的に分子量分布の時系列変化を与えられるモデルを開発した。このモデルを高分子レオロジーの分子モデルと組み合わせ鎖切断がマクロスケールの流動挙動にどのような影響を与えるかを調べられるようにした。また、結晶性高分子の高レベル粗視化モデルを開発し、鎖切断の効果を組み込むことで、鎖切断がマクロスケールの応力ひずみ挙動に与える影響のシミュレーションを行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子物理ではほとんどの場合、高分子の分子量は一定であるとして理論やモデルが構築されている。本研究により、鎖切断で分子量が変わる場合に高分子材料の物性がどのように変化するかを調べることができるようになった。また、本研究の結果は高分子材料を長期間利用した際にどのように力学物性が変化していくかを予測しそれを材料設計に反映させたり、高分子材料をリサイクルする場合にどれだけ流動物性や再生品の力学物性の変化があるかを予測することに役立てられるものと期待できる。

研究成果の概要（英文）：We integrated the micro- or mesoscopic chain scission models for polymers into mesoscopic coarse-grained models, to investigate the effects of chain scission on macroscopic physical properties. We unified two well-known chain scission models: the random scission and chain-end scission models. Then by combining the chain scission model with the mesoscopic molecular model of rheology, we investigated how the chain scission affects the macroscopic rheological properties. We developed a new highly coarse-grained model for crystalline polymers and integrated the chain scission effect into the model. We performed simulations and investigated how the chain scission affects the macroscopic stress-strain relations of crystalline polymer solids.

研究分野：ソフトマター、高分子、レオロジー

キーワード：高分子 シミュレーション 粗視化 切断 分解

1. 研究開始当初の背景

高分子の物性を考える上では化学的な原子・モノマーレベルの構造だけでなく、より大きなメソスケールにおける各種階層構造が重要となる。例えば、ポリエチレンのような結晶性高分子材料の強靭さはモノマー構造や結晶格子ではなく、結晶ラメラ構造が決定している。従って、化学的にモノマー構造や分岐構造を制御するだけでなく、流動や結晶化のプロセスを調整してメソスケール構造を制御することで最終製品の物性を制御している。メソスケール構造の形成機構や制御方法については既に数多くの研究が行われ、いまだ未解決の課題も残るものの、その重要性自体は基礎科学的にも応用的にも広く認識されていると言える。

同様に考えれば、高分子材料の作成・生産だけではなく分解・劣化過程においてもメソスケール構造は重要なものであろうと考えられる。上述の結晶性高分子を例に考えれば、物理的あるいは化学的過程によって高分子鎖が切断していけば、結晶ラメラ構造を連結して支える分子が減少していつてしまう。そのため切断が進行していけば、やがて結晶ラメラ構造の一部が切れてしまい、そこからマクロスケールにまでキズが進行していつてしまう。さらに、このようなことが材料中の多数の場所で起これば、もはや強靭さを維持できず脆い材料となる。高分子は金属等と比べてこのような過程による劣化が起こりやすく、近年ではマイクロプラスチック問題や資源の有効利用の観点から劣化の理解と制御が求められてきている。しかし、多くの分解や劣化の研究はモノマーレベルの分解過程にのみ着目しており、その結果生じる鎖の切断がより大きなメソスケール構造にどのような影響を与えうるか、それをどう理解・制御すべきかについてはほとんど考えられていない。

そのため、マイクロ・メソスケールの鎖切断モデルをメソスケール粗視化モデルと連成し、高分子の鎖切断がマクロスケールの高分子物性にどのような影響を与えるかを調べるための理論やモデルを開発することが必要となる。高分子の切断モデル自体は古くから知られているものがあるが、それらはマイクロ・メソスケールで平均分子量や分子量分布のみに着目したものであり、マクロスケールの物性とどのように関係してくるかは自明ではない。

2. 研究の目的

1. で述べたように、これまでの研究では分解や鎖切断が生じる系のメソスケール構造の役割についてはほとんど考えられておらず、それゆえマイクロ・メソスケールの鎖切断とマクロスケール物性の関係について知見は非常に限られている。そこで、本研究ではまず、各種分解をメソスケール構造のレベルでどのようにモデル化するか、それがマクロスケールの各種物性にどのような影響を与えるのかを明らかにする。このようなモデル化を行うことでメソスケールからマクロスケールまでの構造と物性の変化を接続することができる。さらにそれに加えて、物理・化学・生物学的な各種分解やそれにとまう高分子鎖の変化を粗視化してメソスケールモデルに取り込む方法を開発することを目指す。

本研究の目指すモデル化では複数のスケールをまたぐだけでなく、各種実験と連携することやマクロスケールの物性について理解することが重要となる。すなわち、複数の分野、複数の手法、複数のスケールにわたるマルチディシプリナリー・マルチスケールのアプローチを目指す。また、モデル化の対象が本質的に均一ではない構造であるため、モデル化やシミュレーションを通じて融合的視点から分解挙動の体系化への知見を得ることを期待する。高分子の形成する多彩な高次構造すべてを対象としてモデル化することは到底実行できない。本研究においては各種分解による影響をあらわに扱う必要があるため

高分子をセグメント(複数個のモノマーをまとめたもの)を連結して表現する粗視化分子モデルを対象とする。本研究ではメソスケールのボンドの破壊からマクロスケール物性までをつなげるモデルを構築しシミュレーションを行う。その際、適切な形でモデル化を行わねば分解反応の本質をとらえ損ねてしまう。本研究では化学的分解であればラジカルのような因子と連鎖的反応、物理的分解であればボンドにかかっている力といった効果を適切に取り込めるモデルを構築することを目指す。

上記のようなメソスケールモデルの構築により、メソスケール構造とマクロスケール物性の関係を明らかとすることができると期待できる。このようなメソスケール構造についての知見は実験的に直接測定することが困難なことも多く、研究領域中で行われる種々の実験結果を解釈する上で有用な知見となるはずである。さらに、各種実験結果に基づいてモノマースケールの情報を反映させたメソスケール分解モデルを構築することで、最終的には実際の分解機構に基づいてマクロスケール物性の変化を予測できるシミュレーションにつなげることができると考えられる。

3. 研究の方法

マイクロ・メソスケールの高分子鎖の切断がマクロスケールの物性に与える影響を調べるための各種モデルの開発を行い、それらに基づき粗視化シミュレーションを行った。モデルは高分子の詳細な化学的情報を含まない物理的記述に基づくメソスケールのモデルを基本とし、必要に応じて化学構造の関係するミクロスケールのモデルを参照した。また、メソスケールモデルの予測との比較のためにモデル高分子を熱酸化劣化させた試料を作成し、レオロジーをはじめとする物性の測定を行った。詳細な研究方法は以下のとおりとなる。

(1) 切断モデルの理論的解析: 高分子鎖の切断モデルはこれまでにさまざまなものが提唱され解析されてきている。中でも、実際の高分子の鎖切断をよく再現できるとされるモデルがランダム切断モデルと末端切断モデルである。ランダム切断モデルは高分子を構成するどの結合も同じように切断しうとするモデルで、末端切断モデルは高分子の末端にある結合のみが切断しうとするモデルである。実際の高分子はこの2つの切断モデル両方の寄与があるものと考えられる。そこで、これらのモデルを理論的に詳細に見直し、2つの寄与の両方を持つ統合とし、その分子量分布の時間変化について理論的に解析を行った。

(2) 切断モデルとレオロジーの分子モデルの組み合わせ: 高分子のレオロジー的性質は分子モデルでよく説明できることがわかっている。特に分子量の低くからみあいのない高分子については分子量分布の効果を含め Rouse モデルによって線形レオロジー特性はほぼ完全に記述できる。また、分子量の高いからみあった高分子についても、分子量分布があってもレオロジー特性をよく記述できる分子モデルが開発されている。(1)の切断モデルとレオロジーの分子モデル、特に Rouse モデルを組み合わせることで鎖切断の進行にともなう線形レオロジー特性の時間変化を記述することを試みた。また、ポリスチレンを熱酸化劣化して鎖切断を起こした試料を作成し、劣化時間等の条件に対するレオロジー特性の変化を測定しモデルと比較した。

(3) 結晶性高分子の高レベル粗視化モデルへの鎖切断効果の取り込み: 高分子材料の成形時には流動性のある熔融状態の特性が重要となるが、実際に成形後に材料として使う場合は固体状態での力学物性が重要となる。ポリプロピレンのような結晶性高分子固体は鎖切断によって固体の力学物性が変化することが知られている。しかし、これまで固体状態の結晶性高分子を取り扱えるメソスケール粗視化モデルは存在しなかった。結晶性高分子の時間・空間スケールを考えると高レベルな粗視化を行わねば現実的な力学物性を扱うことはできない。そこで、固体状態の結晶性高分子に対する高レベル粗視化モデルを開発した。そこにさらに鎖切断効果を組み込んだモデルを開発し、シミュレーションを実施して応

力ひずみ挙動を調べた。

(4) ミクロスケールの化学反応を考慮したメソスケール鎖切断・架橋モデル: (1) の鎖切断モデルは高分子の鎖切断を物理的に扱うモデルであり、化学的詳細を考慮していない。すなわち、酸素や過酸化物、ラジカルの関わる化学反応機構の情報は平均化された反応速度定数に反映されるのみである。しかし、熱酸化劣化のような実際の化学反応ではさまざまな複雑な化学反応が存在し、条件によってはそれらの競合の結果として空間的に不均一な鎖切断や架橋反応が生じる。そこで、ミクロスケールの化学反応モデルをメソスケール分子動力学モデルに組み込むための粗視化モデルを開発した。このモデルを用いることで単純なランダム切断や鎖末端切断より複雑かつ現実的な化学反応過程を考慮した鎖切断を取り扱うことが可能となる。

4. 研究成果

(1) 本研究ではメソスケール粗視化モデルと連成することを視野に入れて分子量分布に着目して鎖切断モデルの解析を行った。ランダム切断モデル、末端切断モデルに対して従来の研究で陽的に示されていなかった分子量分布の時間変化の解析的な形を整理した。さらに、ランダム切断と末端切断の両方が含まれるモデル (混合モデル) についても分子量分布の時間変化の解析的な形を得た。これらの結果を用いることで、分子量の変化の経時変化の数値シミュレーション等を行うことなく、初期分子量分布と時間 (正確には反応速度定数で規格化した無次元時間) を与えることで分子量分布を直接的に計算することができるようになった。これは (2) のようなレオロジーの分子モデルと組み合わせることでさまざまな鎖切断の進行の程度における物性の予測に利用することができる成果である。

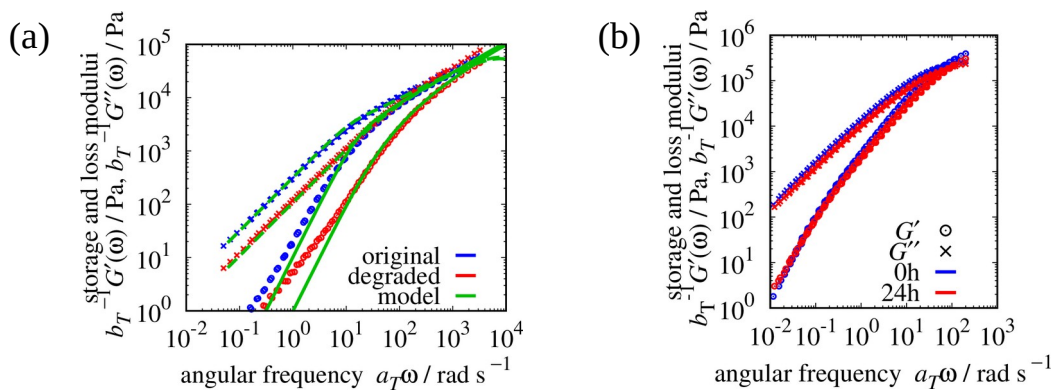


図 1: 180°C で酸化劣化した高分子試料の線形粘弾性 (貯蔵・損失弾性率 G' , G'') の変化。(a) ポリスチレン、(b) ポリカプロラクトン。青と赤のシンボルがそれぞれ未劣化と 24 時間劣化後の試料を表す。(a) の緑色の線はランダム切断モデルと Rouse モデルを組み合わせた結果 (劣化後の切断率は約 1.4%)。

(2) 高温空気に長時間晒された高分子試料では熱酸化劣化により分子量分布が変化する。比較的低温で熱酸化劣化が進行する場合、一部の高分子の分子量変化はランダム切断モデルで記述できると考えられている。また、他の一部の高分子は末端切断モデルで記述できるとされる。そこで、(1) の結果を用いて鎖切断による分子量分布が生じた際にレオロジー特性がどのように変化するかを調べた [T. Uneyama, “Mesoscopic Coarse-Grained Modeling for the Effect of Polymer Degradation on Rheological Properties”, 2022 MRS Spring Meeting (virtual), EN07.09.03 (2022)]. 単純な系として、ランダム切断モデルによく従うポリスチレンと末端切断モデルによく従うポリカプロラクトンを用いた。ポリスチレンには分子量の低く (重量平均分子量 35,000)、未劣化状態からみあいがなく線形粘弾性が Rouse モデルでよくフィットできるものを用いた。熱酸化劣化の進行にともない線形粘弾性は時間変化し、高分子鎖の切断を反映して緩和時間が速くなっていくことがわかった。図 1 に 180°C の空気雰囲気下で 24 時間劣化させ鎖切断を起こした際のポリスチレンとポリカプロラクトンの

線形粘弾性の変化を示す。ポリスチレンに対しては分子量分布の変化を考慮した Rouse モデルを用いることで、実験データをよく説明できることがわかった。

(3) 結晶性高分子の力学物性を調べるために結晶ラメラ 1 枚程度を基本構造単位の大きさとする高レベル粗視化モデルを開発した。このモデルでは、硬いが容易に破壊できる結晶粒子とやわらかく大変形できる非晶粒子をつなげたネットワーク状構造として結晶性高分子を表現する。結晶性高分子は高温の空気に長時間晒されることで劣化して非晶領域の高分子鎖が切断されると考えられている。そこで、ネットワーク状構造のうち、非晶粒子間の結合を選択的に切断することで劣化を再現した[畝山多加志, ”鎖切断による結晶性高分子の力学挙動変化の粗視化モデリング”, 第 12 回 CSJ 化学フェスタ 2022, D1-05 (2022)]。切断率を変化させて、結晶ラメラの層に平行な方向と直行する方向に一軸伸長シミュレーションを行い応力ひずみ曲線を求めたところ、図 2 に示すようなデータが得られた。降伏までは切断率によらずほとんど違いが表れないものの、降伏後は切断率が高くなるほど応力が低下することがわかる。実験的には劣化が進行しても応力ひずみ曲線の降伏挙動はあまり変わらないまま破断ひずみが減少していくことが報告されている。シミュレーションで得られた鎖切断による降伏後の応力減少と合わせて考えると、鎖切断が進むと降伏後に応力集中を引き起こして破断しやすくなるものと考えられる。これまで、複雑な階層構造を持つ結晶性高分子の劣化による力学挙動の変化を現実的な形で扱えるようなシミュレーションモデルはなかったため、本研究の成果は今後結晶性高分子のさまざまな劣化挙動を調べる際に有用になるであろうと期待できる。

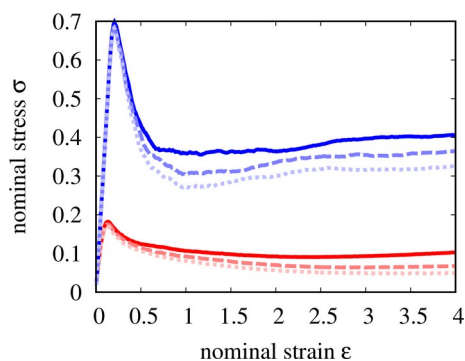


図 2: 鎖切断の程度の異なる結晶性高分子の一軸伸長シミュレーションから得られた応力ひずみ曲線。青と赤の曲線はそれぞれ結晶ラメラ層と平行方向と直交方向に延伸したもの。色が薄い破線になるほど切断率が高い。

(4) (1) で解析した切断モデルはすでに粗視化されたモデルであり、ミクロスケールで生じている詳細な化学反応はごく少数の反応速度定数に押し込まれてしまう。不均一性やラジカルの影響といったミクロスケールの化学反応の効果をメソスケールに取り込むために、ミクロスケールの化学反応を反映したメソスケール鎖切断・架橋のモデルを開発した[石田崇人ら, ”粗視化分子動力学法による高分子の酸化劣化モデリング”, 日本レオロジー学会第 50 回記念年会, P11 (2023)]。Richaud らによって既にミクロスケールの反応の動的モデルが構築されているポリプロピレン溶融体を対象とし、粗視化分子動力学モデルである Kremer-Grest モデルへ鎖切断と架橋の効果をとり込んだ。反応速度定数と高分子の緩和時間の比を変化してシミュレーションを行ったところ、反応と緩和の時間スケールが同程度の場合、反応の時間スケールが緩和よりも優位に速い場合のどちらも誘導期をともなう自動酸化反応を定性的に再現できることがわかった。しかし、空間的な分布を見ると反応が速いほうが不均一性が強くなっており、反応と緩和の時間スケールの競合によって空間的な不均一性が変わることがわかった。今後このモデルによる分子動力学シミュレーションのデータに対してレオロジー的性質を求めることで、不均一構造のさまざまなスケールでのレオロジーへの影響を調べられるものと期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Uneyama Takashi	4. 巻 105
2. 論文標題 Application of projection operator method to coarse-grained dynamics with transient potential	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review E	6. 最初と最後の頁 044117-1 ~ 20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevE.105.044117	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 Uneyama Takashi	4. 巻 49
2. 論文標題 Linear Viscoelasticity of Dumbbells Interacting via Gaussian Soft-Core Potential	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 61 ~ 71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.49.61	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 Masubuchi Yuichi, Doi Yuya, Uneyama Takashi	4. 巻 126
2. 論文標題 Effects of Slip-Spring Parameters and Rouse Bead Density on Polymer Dynamics in Multichain Slip-Spring Simulations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 2930 ~ 2941
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00697	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 畷山 多加志	4. 巻 76
2. 論文標題 複雑な運動の新しい見方 時間に依存してゆらぐポテンシャルと拡散係数	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本物理学会誌	6. 最初と最後の頁 663 ~ 668
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11316/butsuri.76.10_663	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 Takashi Uneyama	4. 巻 49
2. 論文標題 Linear Viscoelasticity of Dumbbells Interacting via Gaussian Soft-Core Potential	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi (J. Soc. Rheol. Jpn.)	6. 最初と最後の頁 61-71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.49.61	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 Uneyama Takashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Linear Response Theory of Scale-Dependent Viscoelasticity for Overdamped Brownian Particle Systems	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 275 ~ 286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.275	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17件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 K. Tomita, T. Ishida, Y. Doi, T. Uneyama, and Y. Masubuchi
2. 発表標題 Change of Viscoelastic Master Curves for Thermo-Oxidized Polystyrenes
3. 学会等名 The 16th International Workshop for East Asian Young Rheologist (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 ゆらぐ過渡ポテンシャルを用いた高分子のメソスケール運動の粗視化
3. 学会等名 レア・イベントの計算科学第5回ワークショップ：レア・イベント解析とデータサイエンス (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 鎖切断による結晶性高分子の力学挙動変化の粗視化モデリング
3. 学会等名 第12回CSJ化学フェスタ2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 過渡ポテンシャルを用いた結晶性高分子の粗視化モデルの構築
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 畝山多加志
2. 発表標題 レオロジーシミュレーション
3. 学会等名 日本レオロジー学会レオロジーイブニングセミナー2022年度第3回（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 過減衰 Brown 粒子系の長さスケールに依存した線形粘弾性の理論
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takashi Uneyama
2. 発表標題 Mesoscopic Coarse-Grained Modeling for the Effect of Polymer Degradation on Rheological Properties
3. 学会等名 2022 MRS Spring Meeting (Virtual) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 畝山多加志, 増淵雄一
2. 発表標題 1本鎖スリッリンク・スリップスプリングモデルの平坦部弾性率の理論解析
3. 学会等名 日本レオロジー学会第48年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 ランダムおよび末端における高分子鎖の切断モデルによる分子量分布の時間変化の理論解析
3. 学会等名 分子学会第70回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 射影演算子を直接適用したLangevin方程式の粗視化
3. 学会等名 日本物理学会 2021年秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 分子間相互作用がダンベルモデルの構造と線形粘弾性に与える影響
3. 学会等名 第69回レオロジー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takashi Uneyama
2. 発表標題 Modeling Mesoscopic Dynamics of Polymeric Systems by Coarse-Grained Dynamics Models with Transient Potentials
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 過冷却高分子のシミュレーションにおける応力緩和と形態緩和の時間温度換算
3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 高分子の分解過程の粗視化モデリングに向けて
3. 学会等名 第52回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 相互作用するガンベル系における相互作用の静的・動的遮蔽効果
3. 学会等名 京都大学化学研究所分子レオロジー研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 1次元過渡結合系の示すクラスタ構造とダイナミクスとの関係
3. 学会等名 MRMフォーラム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畝山多加志
2. 発表標題 高分子のランダム切断モデルと末端切断モデルの解析解
3. 学会等名 学術変革領域 B 高分子精密分解 公開キックオフシンポジウム
4. 発表年 2020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
---------	---------