

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05631

研究課題名(和文)非晶性高分子への溶剤の影響に関する分子論的解明

研究課題名(英文)Molecular Study of Solvent Effects on Amorphous Polymer Fracture

研究代表者

藤本 和士 (Fujimoto, Kazushi)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：70639301

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)：特定の高分子に特定の溶剤が作用する時、破壊現象が起こることが知られている。この現象は実学的な調査が先行しており、化学的・物理的な理解は解明されたとは言い難い。また、明らかにこの現象は分子性が効いており、ミクロな描像に基づいた研究が必要となってくる。そこで、本研究課題では全原子分子動力学(AA-MD)計算を用いて、分子レベルから高分子破壊への溶剤影響の解明を目指した。ガラス状高分子であるPMMAにメタノールが接触することで降伏応力が低下することがわかった。水を接触させても低下することがわかった。液体が接触することで高分子が動きやすくなったことが原因であることがAA-MD計算により明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子破壊への溶媒効果はこれまで、主に高分子と溶媒の親和性で議論されてきた。メタノールはPMMAと親和性が高いため、破われやすくなるということは古くから知られていた。しかしながら、水という親和性が極めて低い溶液でもPMMAの降伏応力を低下することが実験・計算両面から明らかとなり、親和性の高低によらず液体が接触することで高分子の運動性が上昇することで破壊が起きやすくなることを分子レベルから解明した。

研究成果の概要(英文)：It is known that when certain solvents interact with specific polymers, a destructive phenomenon occurs. This phenomenon, which has been observed in practical investigations, is not yet fully understood from a chemical and physical perspective. Furthermore, as this phenomenon is fundamentally molecular in nature, it necessitates research grounded in microscopic examination. In this research project, we employed all-atom molecular dynamics (AA-MD) calculations to shed light on the effects of solvents on polymer fracture at a molecular level. We found that the yield stress of PMMA, a famous glassy polymer, decreased when exposed to methanol. A similar decrease was observed when it was exposed to water. Our AA-MD calculations suggested that this was due to increased mobility in the polymer upon contact with the liquid.

研究分野：物理化学

キーワード：全原子分子動力学計算 高分子破壊 溶媒効果

1. 研究開始当初の背景

特定の高分子に特定の溶剤が触れることにより、高分子の破壊現象が起る。つまり、溶剤と高分子材料の組み合わせには注意が必要である。そのため、販売されている高分子材料には耐溶剤性の表が示されている。この現象は明らかに分子性が効いており、ミクロな描像に基づいた研究が溶剤クラック全容を解明するために必要である。にもかかわらず、実学的な調査が先行し、溶剤クラックの分子論は明らかとなっていなかった。

この高分子破壊への溶媒効果は高分子と溶媒との親和性により決定すると主に考えられてきた。しかしながら、水とPMMAのような親和性の極めて低い組み合わせでも、高分子破壊が起きやすくなる現象が見られ、系統的に高分子破壊への溶媒効果を議論できる理論は確立されていない。

2. 研究の目的

本研究は高分子破壊への溶媒効果の分子論を明らかにすることが目的である。様々な分子論を解明するのに強力なツールである、全原子分子動力学 (AA-MD) 計算を使用した。本現象は非晶性高分子で起こりやすいため、代表的な非晶性高分子であるPMMAを研究対象とした。溶媒として、PMMAと親和性の高いメタノールと親和性の低い水を選んだ。

3. 研究の方法

全てのAA-MD計算はGromacsを用いて行なった。PMMAにはOPLSAAモデル、水分子にはTIP4P2005を用いた。PMMA主鎖の結合は破断の可能性があるため、我々が開発した化学結合のポテンシャル[1]を用いた。全てのCoulomb相互作用はParticle Mesh Ewald (PME)法を用いた。水素原子と重原子の結合距離はLINCSにより平衡長に拘束した。時間刻み幅は2 fsとした。Lennard-Jones相互作用、およびPMEの短距離力計算のカットオフ距離は1.2 nmに設定した。温度制御にはvelocity-rescaling法を、圧力制御法にはParinello-Rahamn法を用いた。PMMA1本鎖あたりの重合数は580残基であり、30本の分子鎖を用いて系を作成した。総原子数は261060である。メタノールもしくは水分子はPMMA界面から1 nmの厚みになるように配置し、それぞれ30000分子であった。からみ合い点間長は破壊挙動と関連があることが実験より示唆されているため、我々が開発した手法[2]を用いて実験値と一致させた。

4. 研究成果

(1) 親和性の評価

PMMAと溶媒の親和性を評価するために、Test Particle Insertion法により溶媒が高分子へ移行する時の自由エネルギーを評価した。その結果を表1に示す。メタノールがPMMAに侵入する際の自由エネルギー差は0 kJ/molであることがわかった。つまり、メタノールは自由エネルギー障壁を感じずにランダムウォーク(熱運動)でPMMA中へ浸透していくことがわかった。一方で、水分子がPMMAに侵入する際の自由エネルギーは+16 kJ/molと大きな正の値であるため、水分子はPMMAに浸透できないことがわかった。

表1 メタノールまたは水分子のTPI法による自由エネルギー。

	自由エネルギー / kJ/mol	
	メタノール	水
真空中からPMMA	-16	-15
真空中から溶媒	-16	-31
溶媒からPMMA	-0.5	+16

(2) 溶媒のPMMAへの侵入挙動

PMMAの界面垂直方向の数密度プロファイルを算出した。メタノールは時間を追うごとにPMMAの内部に侵入し、PMMA界面付近でのメタノールの数密度が上昇した。一方で、水の密度も界面付近は少し上昇していることがわかった。メタノールの自由エネルギー差は-0.5 kJ/molであるため、時間が経てば経つほど浸透するはずであるが、1 μsの時間では1.5 nmほどしか浸透しなかった。水分子は1 nm程浸透した。

(3) 破壊応力

PMMAのみの系、1 μsのNVT平衡化計算を終えた水の系とメタノールの系について、ひずみ速度0.01nm/psで変形させる引っ張り計算を行った。PMMAのみの系に比べてメタノールが接触することで6割にまで応力が低下し、壊れやすくなることが確認できた。驚くべきことに水はPMMAに溶けないにもかかわらず、PMMAの応力を低下させた。この結果は、水、メタノールに漬けた状態での引っ張り破壊試験の結果と定性的に一致しており、我々の計算結果が妥当であることが示された。

引っ張りによる高分子の運動性を解明するために、Mean Square Displacement (MSD)を計算した。PMMA のみに比べて溶剤が存在する系では主鎖原子の MSD が向上していることがわかった。平衡化計算と比較すると、界面の PMMA をほとんど荒らさない水は引っ張り計算においては PMMA の運動性に影響を及ぼすことがわかった。

<引用文献>

- [1] K. Fujimoto, R.S. Payal, T. Hattori, W. Shinoda, M. Nakagaki, S. Sakaki, S. Okazaki, Development of dissociative force field for all-atomistic molecular dynamics calculation of fracture of polymers, *J. Comput. Chem.* 40(29) (2019) 2571-2576.
- [2] K. Fujimoto, Z. Tang, W. Shinoda, S. Okazaki, All-atom molecular dynamics study of impact fracture of glassy polymers. I: Molecular mechanism of brittleness of PMMA and ductility of PC, *Polymer* 178 (2019) 121570.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Andoh Yoshimichi, Ichikawa Shin-ichi, Sakashita Tatsuya, Fujimoto Kazushi, Yoshii Noriyuki, Nagai Tetsuro, Tang Zhiye, Okazaki Susumu	4. 巻 158
2. 論文標題 An exa-scale high-performance molecular dynamics simulation program: MODYLAS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	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) 10.1063/5.0144361	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 Fujimoto Kazushi, Nagai Tetsuro, Yamaguchi Tsuyoshi	4. 巻 42
2. 論文標題 Momentum removal to obtain the position dependent diffusion constant in constrained molecular dynamics simulation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 2136 ~ 2144
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.26742	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 Fujimoto Kazushi	4. 巻 50
2. 論文標題 Fracture and Toughening Mechanisms of Glassy Polymer at the Molecular Level	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nihon Reoroji Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 37 ~ 41
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1678/rheology.50.37	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11件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 下岡稔、藤本和士
2. 発表標題 PMMA の溶剤塗布による破壊の分子シミュレーション
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下岡稔、篠田渉、三宅大輝、原光生、藤本和士
2. 発表標題 PMMAの溶剤応答による破壊の全原子分子動力学計算
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 下岡稔、篠田渉、三宅大輝、原光生、藤本和士
2. 発表標題 PMMAの溶剤応答による破壊の全原子分子動力学計算
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 全原子分子動力学計算によるPMMAの溶剤破壊の分子論
2. 発表標題 下岡 稔, 篠田 渉, 三宅大輝, 原 光生, 藤本和士
3. 学会等名 第35回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下岡 稔, 篠田 渉, 三宅大輝, 原 光生, 河原聡平, 眞弓皓一, 藤本和士
2. 発表標題 全原子分子動力学計算によるPMMA の溶剤破壊の分子論
3. 学会等名 溶液化学研究会若手の会 第1回冬季発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤本和士
2. 発表標題 全原子分子動力学計算による、ガラス状高分子の破壊メカニズム
3. 学会等名 第105回高分子材料セミナー（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤本和士
2. 発表標題 分子シミュレーションによる材料科学
3. 学会等名 第2回バイオ関連材料デザイン研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤本和士、石川博章、下岡稔、金子敏宏、岡崎進
2. 発表標題 非晶性高分子および結晶性高分子の分子シミュレーション
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 藤本和士
2. 発表標題 高分子材料の全原子分子動力学計算
3. 学会等名 第12回材料系ワークショップ（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazushi Fujimoto, Zhiye Tang, Susumu Okazaki
2. 発表標題 Molecular Dynamics Study of Impact Tensile and Compressive Fracture of Amorphous Polymer
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下岡 稔, 藤本 和士
2. 発表標題 PMMA の溶剤塗布による破壊の分子シミュレーション
3. 学会等名 第23回理論化学討論会
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
---------	---------