

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「実験と理論・計算・データ科学を融合し  
た材料開発の革新」  
研究課題「熱可塑性エラストマーにおける動的ネット  
ワークのトポロジー制御」

研究終了報告書

研究期間 2017年10月～2023年3月

研究代表者：中嶋 健  
(東京工業大学物質理工学院、教授)

## §1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では革新的な高性能熱可塑性エラストマー (TPE) の設計をプロジェクトでの最終目標とし、応力下にある TPE 材料を対象にその動的ネットワークの役割を明らかにすることを目的としている。また我々は本研究を実験とシミュレーション、そして数学が協奏する新しいモデルとして捉えており、研究者間の連携を重視してきた。各グループは相互に深く関連しながら研究を推進しており、成果も共著論文や試作品という形で表れている。中嶋グループと小椎尾グループは共通試料で、それぞれ実空間・逆空間の手法で TPE 内部のナノ構造に迫り、その結果を森田グループにフィードバックしてきた。森田グループは自身のシミュレーションと小谷・下川グループの数学的なアプローチに新しい着想を得つつ、再び実験グループに新しいアイデアを提供した。中間評価直後には、そのアイデアに基づき新規 TPE ブレンド物が試作された。そのような「協奏」がうまく回り始めているのを真に実感したのがプロジェクト後半の2年間であった。中間評価後からの合成グループの参画も研究の加速に大いに貢献した。

試作品作成のために研究協力を仰ぐなどの形で、ナノ構造ポリマー研究協会傘下の TPE 技術研究会に属す企業会員との連携も着実に進み、上記の新規 TPE ブレンド物については国際特許化を視野に最後の仕上げに入っている。プロジェクト開始から意識していた社会実装を視野に活動を行っていくという「研究の形」が現実のものになりつつあると感じている。

特に顕著な成果として、幾つかの事例を挙げる。森田グループと中嶋グループでは、共に同じポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレン (SIS) ブレンド系の研究に取り組んだ。中嶋グループで相分離構造およびその力学物性解析を行い、その結果に合わせたデータ同化型シミュレーションを森田グループで行うことにより、SIS ブレンド系における力学特性の詳細を明らかにした。特に非対称 SIS をブレンドした系では、長いポリスチレン (PS) 鎖が形成する大きな PS ドメインがフィラーのような役割をし、高伸長時に大きな応力を生み出すメカニズムを解析することに成功した。小椎尾グループではポリスチレン-ポリエチレンブチレン-ポリスチレン (SEBS) に高いガラス転移温度を有するポリフェニレンオキサイド (PPO) を添加した SEBS/PPO ブレンドを調製し、その構造解析と力学物性の計測を行った。PPO が選択的に PS 相に存在すること、ヤング率の上昇、また SEBS 単独の試料と比較してエネルギー散逸が大きいという結果を得た。またその理由を小角 X 線散乱 (SAXS) 測定によってスフィア相の破壊と位置付けることに成功した。数学2グループの連携によって、テンション・テンソルという新概念に関する論文が仕上がったことも大きな成果として捉えている。

本研究で特に重要項目として推進してきた森田グループのシミュレーションと小谷・下川グループの数学の融合は、材料研究に新しい視点を導入した本研究の革新的部分である。シミュレーションだけでは見えてこない情報が数学によって整理されるという流れは我々が計画当初から期待していたものであり、今後の科学技術イノベーションに大きく寄与する研究である。さらに小谷グループと下川グループでは数理モデルの構築を進め、上述のテンション・テンソルから材料研究者が普段利用する応力テンソルが導かれることも証明された。またそれによって数学モデルとしての応力-ひずみ曲線を描けるようになった。それによって材料研究者が求める材料特性(弾性率、強度、強靭性、永久歪み)との対応付けが容易となり、研究を加速することができた。

高性能 TPE を創成するためのブレンド技術に関しても本プロジェクトの後半に大きな進展があった。上述の森田グループと中嶋グループの連携の中で、非対称 SIS ブレンドと同等のあるいはそれを凌駕する物性を有することが予測できるブレンド系がシミュレーションによって提案された。その提案を実現するためには市場には存在しなかった TPE 原料が必要となり、TPE 技術研究会のメンバー企業に協力を仰いでその合成を実現し、提案を試作品にまで導くことができた。結果は良好で、現時点で上市されて

いる最も良い物性をもつ TPE 材料と同等以上の力学特性をもつ材料を創成し、プロジェクトの最終目標が達成できた。昨今、海洋プラスチック問題などゴム・プラスチック業界にとってはあまり明るくない情勢が続いている。改めて TPE は再利用、再成形が可能な材料であり、SDGs にも貢献できる未来志向型の材料だともいえるため、本プロジェクトで培ってきた全ての知見を有効活用し、今後も社会に貢献していきたいとメンバー一同考えている。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1. TPE 内部の応力鎖の実験的確認

概要：TPE 材料の内部に生じる応力鎖の動的ネットワークの存在証明をすることが本研究の最初の目標であった。中嶋グループのナノ触診原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた研究によってそれが実現し、2 報の投稿論文にも至っている (R3 論文 15 及び論文 27)。森田グループのシミュレーションによって予言されていたハードセグメントドメインが分裂・融合することも確認できた。これによって、従来の TPE 材料の脆弱性を実証できたため、プロジェクト後半で強靱な TPE がもつべき要件を検討する際にも同じ手法を利用することが可能であった。

#### 2. 変形下にある TPE 試料のマイクロ構造観察

概要：小椎尾グループでは、一軸および二軸伸長変形下において、SAXS 測定を行うことが可能な装置を世界で初めて作製し、TPE のマイクロ相分離構造の変形挙動を評価した (R3 論文 16)。このセットアップを用いて、TPE の変形過程におけるドメインの衝突や変形に関する新たな知見を取得し、中嶋グループの構造変化の直接観察、森田グループのシミュレーション結果、小谷・下川グループの網目構造の構造変化の知見と比較することにより、高強度化するための指針を明らかにした。これらの成果に基づき、力学物性に優れた TPE を創成することもできた。

#### 3. 材料科学に貢献する新しい数理モデルの構築

概要：小谷グループと下川グループでは、森田グループによるシミュレーションを再現する数理モデルの構築を行った。2,3 次元のネットワークを用いて、初期構造や力の方向を自由に選択し伸長による構造変化の解析を可能にした。テンション・テンソルを用いてそれを可視化し、物質の安定性と局所構造の関連を議論できるようにした (R3 論文 24)。伸長の際にドメインが分裂する条件の記述、ネットワークのタフネス、ヤング率、応力の概念の導入を行った。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1. ブレンド技術に基づく TPE 強靱化

概要：ブレンド技術は高分子材料一般において、物性値の調整のために利用されるが、そのメカニズムを追求するような研究はこのプロジェクト以前には皆無であった。本プロジェクトでは TPE 材料内部の構造・物性の変化を実験のみならず、シミュレーション・数学の援助を借りながら行い、強靱な TPE がもつべき要件を複数検討してきた。その一部は既に試作品として、強靱性を維持しつつも永久ひずみを抑えることができるものとして実現した。なおこの成果は現在、特許化及び論文投稿準備中である。今後、本プロジェクトで得た知見・情報を関連企業に提供していくことで、最終的にさまざまな科学技術イノベーションに貢献できるものと考えている。

#### 2. 実験とシミュレーションの融合

概要：中嶋グループのナノ触診 AFM だけでは TPE 中の分子を可視化できない。しかし森田グループのシミュレーションとデータ同化させることで、実際の TPE 構造中の分子を可視化できた。データ同化シミュレーションも研究当初に掲げた大きな目標のひとつであったが、それが論文としても形になった (R3 論文 22)。なお本手法は、後半において本プロジェクトが提案する新規 TPE ブレンド試作品を作成する段階でも活用され、このような融合研究が材料開発に実際に応用できることを示すものとなった。

### 3. シミュレーションと数学の融合

概要：本研究で推進している森田グループのシミュレーションと小谷・下川グループの数学の融合 (グラフ理論の利用、R3 論文 9) は、材料研究に新しい視点を導入する成功事例といえる。シミュレーションだけでは見えてこない情報が数学によって整理されるという流れは我々が計画当初から期待していたものであり、今後の基礎研究のみならず科学技術イノベーションに大きく寄与する研究であると考えている。

#### <代表的な論文>

1. H. Liu, X. Liang, K. Nakajima, Nanoscale strain–stress mapping for a thermoplastic elastomer revealed using a combination of in situ atomic force microscopy nanomechanics and Delaunay triangulation, *J. Polym. Sci.* (Published in Aug. 6, 2022; <https://doi.org/10.1002/pol.20220345>)

概要：本論文は、TPE 内でのハードセグメントドメインの融合・分裂の様子を in situ ナノ触診 AFM で観測し、さらにドロネー三角分割法を活用し、AFM データを局所ひずみ・局所応力像に変換する手法を初めて世に問うた論文である。これによって、何故ハードセグメントドメインが分裂するのかのメカニズムの解明を行うことができた。また巨視的な応力緩和の過程で生じている TPE 内部の複雑な緩和過程を可視化できた点も本論文のアピールポイントである。(R3 論文 27)

2. R. Hosoya, M. Ito, K. Nakajima, and H. Morita, Coarse-Grained Molecular Dynamics Study of Styrene-*block*-isoprene-*block*-styrene Thermoplastic Elastomer Blends, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4**, 2401 (2022).

概要：ナノ触診 AFM とデータ同化型の粗視化分子動力学 (MD) シミュレーションによって、既存の BCP ブレンドからなる TPE の物性の高さのメカニズムを解明した論文である。シミュレーション上で相互作用パラメータの調整を行い、AFM データを再現する構造を獲得、そしてその構造について仮想的な引張試験を行い、応力鎖の分布やその役割を議論している。この論文の手法が拡張され、その後の試作品のアイデアに繋がったもので、その意味でこの論文がプロジェクト後半の最大の成果であると考えている。(R3 論文 22)

3. H. Kodama and K. Yoshida, A mathematical model of network elastoplasticity, *Proc. Roy. Soc. A*, **478**, 20210828 (2022).

概要：この論文では、TPE などスフィア構造をもつ材料の応力鎖ネットワークの数学的モデルを世界で初めて与えている。数学的にモデル化されたネットワークに対してテンション・テンソルの概念を導入し、それを用いてネットワークに対しヤング率や応力を定義し、一軸伸張における応力-ひずみ曲線を記述した。また、伸張による材料の構造の変化をモデル化し、塑性に関するループ鎖の意義や材料の混合における振る舞いを議論している。(R3 論文 24)

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 「中嶋」グループ

研究代表者: 中嶋 健 (国立大学法人東京工業大学・物質理工学院、教授)  
研究項目: 革新的な高性能熱可塑性エラストマーの創成とそのナノメカニクス解析  
・ナノ触診原子間力顕微鏡による熱可塑性エラストマーの変形挙動解析  
・革新的な高性能熱可塑性エラストマーの創成

#### ② 「小椎尾」グループ

主たる共同研究者: 小椎尾 謙 (国立大学法人九州大学・先導物質化学研究所、准教授)  
研究項目: 一軸・二軸伸長変形下における3次元ネットワーク変形の時空間階層構造評価  
・一軸・二軸伸長変形下における3次元ネットワーク変形、崩壊の放射光 X 線散乱  
・ループ系・非ループ系3次元ネットワークの設計とその構造・物性評価

#### ③ 「森田」グループ

主たる共同研究者: 森田 裕史 (国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能材料コンピューテーションナルデザイン研究センター、研究チーム長)  
研究項目: 粗視化シミュレーションを用いたエラストマー材料の動的解析  
・ブリッジ・ループ鎖の割合の解析  
・応力鎖および動的ネットワーク構造の可視化解析  
・ブリッジ鎖制御プロセス解析

#### ④ 「下川」グループ

主たる共同研究者: 下川 航也 (国立大学法人お茶の水女子大学・基幹研究院、教授)  
研究項目: TPE の応力鎖ネットワークの3次元ネットワークによる数学的モデル化  
・ネットワークのモデル化  
・最適構造の提案

#### ⑤ 「小谷」グループ

主たる共同研究者: 小谷 元子 (国立大学法人東北大学・大学院理学研究科、教授)  
研究項目: 高分子鎖最適構造の数理モデル構築  
・高分子鎖の幾何学的記述子の開発  
・高分子最適構造成型制御のための数理モデル

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

研究当初より各企業から TPE 材料や原料のブロックコポリマー (BCP) を積極的に入手して解析を行うことで、関連する企業との連携を深めてきた。特にナノ構造ポリマー研究協会 TPE 技術研究会 (TPE 関連の国内メインの企業会員から構成) の会員企業とは強く連携を進めており、2020 年 11 月には公開講演会を行い、その成果を広く公開した。複数の企業と秘密保持契約、あるいは共同研究契約を締結し、特許化に向けての活動も開始している。国外企業との関連では、SBS 型 BCP を世界で初めて開発した Kraton 社の主任研究員の Amit Desai 博士との研究討議を行った。さらに東京工業大学佐藤浩太郎教授とハードセグメントドメイン強化を目的とした共同研究の可能性について討論を始めている。

より視野を広げた取り組みとして 2019 年 11 月には第 29 回日本 MRS 年次大会にてシンポジウム「変形下にある高分子材料の解析技術最前線」をオーガナイズした。2020 年 12 月には MRM フォーラム 2020 にてテクニカルシンポジウム「高分子ナノメカニクス -材料からライフサ

イェンスまで-」をオーガナイズした。

また数学グループも積極的に数学と材料科学の接点を見出すためのネットワーク作りに励んでいる。その一つの表れとして、2022年7月に開催された東北大学のTFCとAIMR共催ワークショップ「**Math-Materials: International & Interdisciplinary Workshop Visualization & Ideal Embeddings of Entangled Structures**」ではチームメンバーの下川教授が招待講演を行った。