

複雑ネットワーク科学に基づくエラストマーの構造物性相関

天本 義史

九州大学先端物質化学研究所

1. はじめに

エラストマーは、弾性を持った高分子であり、ウレタンフォームやタイヤなどのゴム材料をはじめとして身の回りの様々な所に用いられている。ゴム材料は、金属やセラミックス、プラスチックとは異なり特異な力学的性質(物性)を示す。例えば、大変形が可能である、変形後も元の形に戻る、比較的小さな力で変形するなどが挙げられる。これは、エラストマーの弾性を発現する機構に由来する。金属やセラミックスなどは、原子・分子間の相互作用に基づくエネルギー弾性によって弾性挙動が説明される。一方、エラストマーは高分子鎖の配置によるエントロピー弾性の寄与が大きく、ゴム弾性として理論体系が構築されている¹。エラストマーは、分子スケールにおいて、鎖状の高分子を架橋させたネットワーク構造を有するため、分子鎖の繋がりがエントロピー弾性に影響するが、ネットワーク構造の定量化が困難であり、未だに議論が続いている²。

複雑ネットワーク科学は、「もの」(ノード)と「もの」の繋がりに関するネットワーク構造の特徴を研究する研究分野であり、データサイエンスの手法の一つとしても挙げられる。社会や経済、バイオ、感染症など、様々な領域で適用例があり、ネットワーク構造の特徴を抽出する事で、各ノードの役割などが議論できる。最近では、材料分野においても、複雑ネットワークの観点から、材料中の繋がりに関する構造の特徴量が抽出され、物性に対する影響が見出されている³。しかしながら、複雑な架橋構造を有するエラストマーに複雑ネットワーク科学を用いた例は、筆者が知る限り、報告されていない。

本研究では、複雑ネットワーク科学の観点から、エラストマーの繋がりに関する構造特徴量の抽出とエントロピー弾性の記述を目的とする(図1)。具体的には、複雑ネットワークの指標である近接中心性と初期の架橋点間距離を用いて、エントロピー弾性を決定付ける伸長下の架橋点間距離と架橋点の揺らぎとの相関を議論する。さらに、修正中心性という指標を独自に定義し、エントロピー弾性の統一的な記述を試みる。

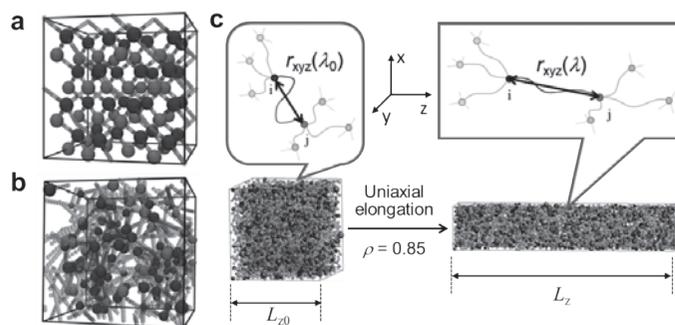


図1: エラストマーの繋がりに関する不均一性と一軸伸長。

(a-b) 均一(a)、及び、不均一(b)な繋がりを持つエラストマーと近接中心性。ノードの大きさが近接中心性に対応。(c)一軸伸長における架橋点間距離 $r_{xyz}(\lambda)$ 。図は、原著論文⁵より転載。カラー版は原図を参照のこと。

2. 手法

2.1. 分子シミュレーションによるエラストマーの構築

分子動力学シミュレーションを用いて、エラストマーの構築と一軸伸長を行なった。シミュレーターとして OCTA を使い、粗視化シミュレーションであるバネ-ビーズモデルに基づき、エラストマーを構築した。均一ネットワークとして、分岐数が 4 となるように、ダイヤモンド型のエラストマーを構築した。合成型エラストマーとして、Tetra-PEG ゲル⁴を模倣して、エラストマーを調製した(図 2a 左)。2 種類の 4 分岐の星形高分子をそれぞれ 50 本ずつシミュレーションのセルの中に配置し、空間的に近接した高分子の末端が存在する際に、結合を形成させる事で、架橋反応を行った。相補的かつ 98%以上の反応率であったため、ループ構造や未架橋によるネットワーク構造の欠陥は、ほとんど無視できる。架橋反応の濃度 (c/c^* , c^* は重なり合い濃度)を変えざる事で、繋がり異なるエラストマーが得られた。

ランダムネットワークに関しては、ノード間にランダムに繋げたリンクの組み替えにより構築した(図 2a 右)。架橋点(ノード)をランダムに配置した後、一つの架橋点のリンク数(分岐数)が 4 になるように高分子鎖(リンク)を架橋点間へランダムに繋いだ。その後、任意の二つのリンクについて、交換前後の距離の和が、大きくなる場合は「Far」、小さくなる場合は「Near」とし、分岐数を 4 に保ちつつリンクを交換する事で、様々な繋がりを持つエラストマーを構築した。

2.2. 近接中心性、及び、修正中心性の算出

R のパッケージである「igraph」を用いて、複雑ネットワークにおける繋がりに関する指標の一つである近接中心性 C_c を算出し、エラストマーのネットワーク構造に関する特徴量とした。近接中心性は、ネットワーク全体に対して、あるノードがどの程度繋がりに関して中心にいるか表し、下記の式で定義される。

$$C_{c,i}(\lambda_0) = \frac{1}{\sum_{j=1}^n d_{ij}} \quad (1)$$

ここで、 d_{ij} は、ノード i とノード j の最短パス長である。最短パス長は、二つのノードについて、他のノードを通して辿る際に最小となるリンク数である。近接中心性は、他の全てのノードに対する最短パス長の和の逆数である。あるノード i において、最短パス長が大きくなるノードが増えると、(1)の分母が大きくなるため、近接中心性が小さくなり、そのノードが繋がりに関してネットワークの端に存在する事を示す。逆に言えば、繋がりに関して中心にいるノードほど、 d_{ij} が小さいノードが増えるため、近接中心性が大きくなる。 λ は、一軸伸長における伸長比であり、 $\lambda = L_z/L_{z0}$ (図 1c)と定義され、 λ_0 は、伸長前である事を表す。

伸長前の距離を取り入れた修正中心性を下記のように定義した。

$$\text{Modified centrality}(i) = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \min_{\text{path}} \sum r_{ij}^{-1}(\lambda_0)} \quad (2)$$

ここで、 $r_{ij}(\lambda_0)$ は、伸長前の架橋点(ノード)間のユークリッド距離である。通常近接中心性では、最短パスを辿る際に、それぞれのリンクの重みを 1 として最短パス長を算出するが、修正中心性では、距離の逆数の和を最小化し、算出される。ネットワークとして中心に存在するほど、

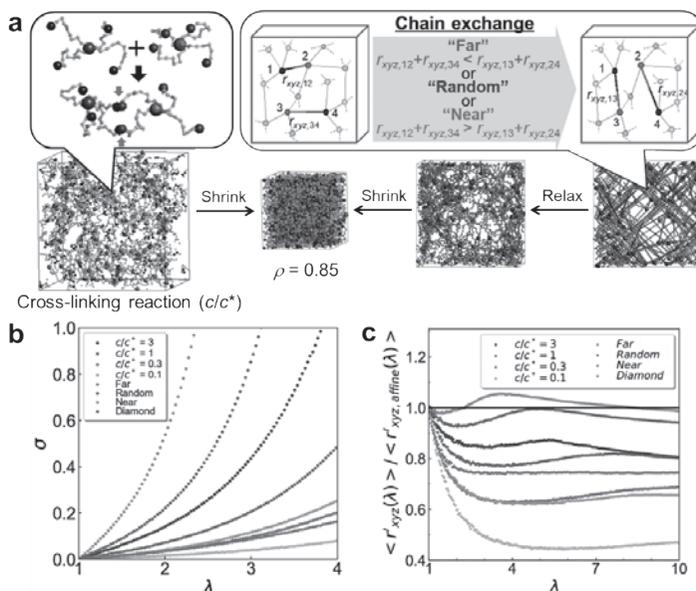


図 2: エラストマーの調製と一軸伸長下の応力-歪曲線、架橋点間距離のアフィン変形。

- (a) 合成的エラストマー(左)とランダム架橋エラストマー(右)の調製。(b) 各エラストマーの応力-歪曲線。
(c) 架橋点間距離 $r_{xyz}(\lambda)$ のアフィン変形を仮定した場合 ($r_{xyz, \text{affine}}(\lambda)$) との比較。図は、原著論文⁵より転載。
カラー版は原図を参照のこと。

かつ、隣接する架橋点と空間的な距離が離れるほど、修正中心性が大きくなる。つまり、修正中心性は、トポロジー的な繋がりと空間的な距離を同時に反映した指標である。

3. 一軸伸長における力学物性

ゴム弾性では、材料全体の変形によって、架橋点間にある高分子鎖も同様に変形する事で、高分子鎖のエントロピーが減少し、材料全体の応力を決める。材料全体と架橋点間距離が相似的に変化する場合、アフィン変形と言う。代表的なゴム弾性モデルであるファントムネットワークモデルを下記に示す。

$$\sigma = \nu k_B T \left(1 - \frac{1}{f}\right) (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (3)$$

ここで、応力 σ は材料を変形させた際の単位面積あたりの力、 ν は単位体積あたりの高分子鎖の数、 f は架橋点の分岐数を示す。この弾性モデルでは、単位体積あたりの高分子鎖の数と分岐数が決まれば、応力と伸長比の関係が一意に決まる事を表す。また、架橋点間距離のアフィン変形は仮定されていないが、分岐数の増加により架橋点のゆらぎが抑制されるため、高い応力を示すと考えられている。つまり、ゴム弾性において、架橋点間距離と架橋点の揺らぎは、応力を決定付けるパラメータとして扱うことができる。今回用いたエラストマーは、単位体積あたりの高分子鎖数と分岐数がほとんど同一にしているため、ファントムネットワークモデルにおいて、同じ応力-歪曲線になる。

様々な架橋構造を有するエラストマーを計算機の中で一軸伸長する事で、応力-歪曲線を求めた。歪は、変形した長さを変形前の長さで除した値であるが、式(1)-(3)と合わせ、歪に 1 を足した

伸長比 λ を用いた。図 2b に示すように、多様な応力-歪曲線が得られた。合成的エラストマーについては、架橋濃度が高いほど、高い応力を示し、ランダム架橋エラストマーでは、「Far」>「Random」>「Near」の順に、高い応力となった。図 2c に伸長下の架橋点間距離の伸長比依存性を示す。縦軸は、初期の架橋点間距離からアフィン変形を仮定して求めた値で規格化しており、値が 1 であれば、アフィン変形に対応する。アフィン変形からのズレが図 2b の応力の違いが一致しており、応力の多様性がアフィン変形からの逸脱によって説明される事がわかった。つまり、ファントムネットワークで考慮される以外のネットワーク構造がアフィン変形からのズレを引き起こし、応力を決めていていると考えられる。

4. 近接中心性と架橋点間距離、及び、架橋点のゆらぎの相関

ネットワーク構造の特徴量として、近接中心性 $C_c(\lambda_0)$ と伸長前の初期の架橋点間距離 $r_{xyz}(\lambda_0)$ を用いて、応力の記述を試みた。架橋点間のそれぞれの分子鎖の応力に対する寄与を直接求める事が難しいため、伸長下の架橋点間距離 $r_{xyz}(\lambda)$ と架橋点のゆらぎに対応する平均二乗変位 $MSD_{xyz}(\lambda)$ を応力に対応するパラメータとした。図 3 に、それぞれの相関関係を示す。図 3b に見られるように、伸長前の架橋点間距離は、伸長下の架橋点間距離と強い相関があり、応力を決定付ける一つの因子である事がわかった。伸長前後の架橋点間距離に相関があるのは、一見当然のようだが、ダイヤモンド型の均一ネットワークではこのような相関が見られなかったため、ネットワーク構造の不均一性に由来する。一方で、架橋点のゆらぎに関しては、近接中心性が部分的に相関関係が認められるものの、二つの特徴量では、統一的な記述が困難であった(図 3c-d)。

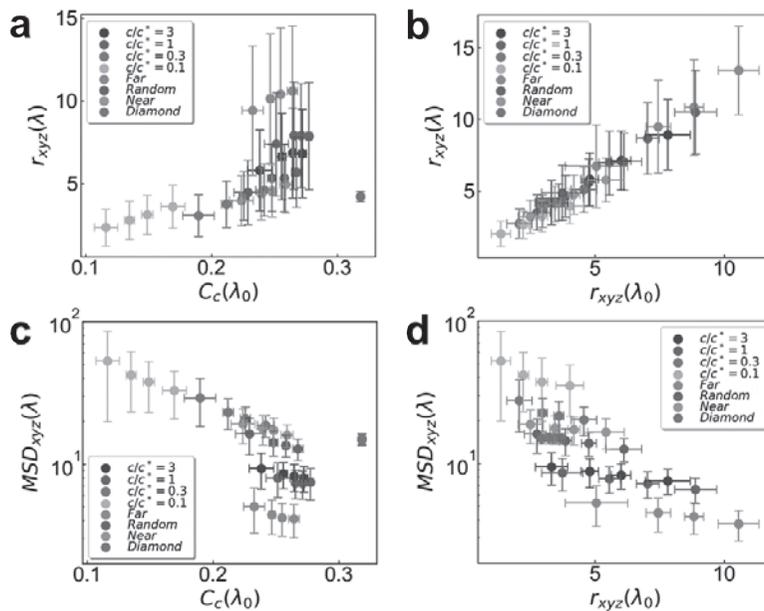


図 3: 近接中心性 $C_c(\lambda_0)$ と伸長前の架橋点間距離 $r_{xyz}(\lambda_0)$ による応力に対応するパラメータの記述。

(a-b) 伸長下の架橋点間距離 $r_{xyz}(\lambda)$ に対する $C_c(\lambda_0)$ と $r_{xyz}(\lambda_0)$ のプロット。(c-d) 伸長下の架橋点のゆらぎ $MSD_{xyz}(\lambda)$ に対する $C_c(\lambda_0)$ と $r_{xyz}(\lambda_0)$ のプロット。各点とエラーバーは、約 1250 個の架橋点に対する平均値と標準偏差に対応。図は、原著論文⁵より転載。カラー版は原図を参照のこと。

5. 修正中心性の導入

近接中心性と架橋点間距離の単独では、応力を決定づけるパラメータの部分的な相関関係に留まったため、修正中心性を用いる事で、統一的な記述を試みた。図4に修正中心性を説明変数とした架橋点間距離、及び、架橋点のゆらぎのプロットを示す。伸長下の架橋点間距離に対して直線的に増加し、架橋点のゆらぎに関しては、MSDの対数プロットが直線的に低下した。また、ダイヤモンド型の均一ネットワークを除き、いずれの構造のエラストマーが同じ直線上にプロットされた⁵。これより、今回導入した修正中心性は、応力に対して、エラストマーの繋がりに関する優れた特徴量になることが明らかとなった。

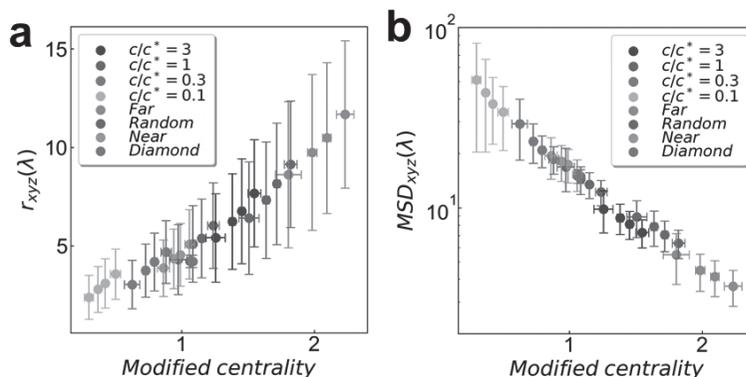


図4:修正中心性を用いた応力に関連するパラメータの記述。

(a) 伸長下の架橋点間距離 $r_{xyz}(\lambda)$ に対する修正中心性のプロット。(b) 伸長下の架橋点のゆらぎ $MSD_{xyz}(\lambda)$ に対する修正中心性のプロット。各点とエラーバーは、約1250個の架橋点に対する平均値と標準偏差に対応。図は、原著論文⁵より転載。カラー版は原図を参照のこと。

今回用いた近接中心性は、各架橋点に対して定義されるため、エラストマー中に存在するたくさんの架橋点のそれぞれに対して、ゴム弾性に対する役割を明確化できる。ネットワーク全体に対して繋がりに関して中心に存在し、かつ、隣接する架橋点との距離が離れる架橋点は、ゴム弾性に対しての寄与が大きい。一方で、材料全体を伸長しているにも関わらず、ゴム弾性に対してさほど貢献しない架橋点も存在する。これらの架橋点の総和として、材料全体の応力が決定付けられる。また、本稿では取り上げないが、修正中心性を用いる事で、応力が集中する分子鎖を予測できる事を明らかにしている。つまり、ネットワークの繋がりに関する特徴量から、エラストマーの応力や破壊などの諸物性を明らかにできる可能性が示唆された。

6. まとめ

本稿では、複雑ネットワークの観点からエラストマーの繋がりに関する構造物性相関を議論した。近接中心性と初期の架橋点間距離が、エントロピー弾性を決定付ける伸長下の架橋点間距離と架橋点のゆらぎに重要な特徴量であった。初期の架橋点間距離を近接中心性に導入した修正中心性を用いることで、伸長下の架橋点間距離と架橋点のゆらぎを統一的、かつ、線形的に記述できた。このように複雑ネットワークの観点から材料の構造に関する特徴を評価することで、新たな観点から、エラストマーに留まらず様々な材料の構造物性に関する知見を得ることができると期待される。

謝 辞

本研究は、東京大学情報基盤センター若手・女性利用制度のほか、学際大規模情報基盤共同利用・共同研究拠点(課題番号: jh200016-NAH)による支援を受けて行われました。本研究は JSPS 科研費、基盤研究(B) JP20H02800、新学術研究領域(材料離散幾何解析) JP20H04644 の助成を受けたものです。また、立教大学の 大西 立顕 教授と共同で推進しました。シミュレーションでの分子構造構築と一部の解析は J-OCTA を用いました。この場を借りて、厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 久保亮五『ゴム弾性』, 裳華房, 1947.
- 2) Zhong, M.J., Wang, R., Kawamoto, K., Olsen, B.D., and Johnson, J.A. “Quantifying the impact of molecular defects on polymer network elasticity”, *Science* **353**, 1264–1268 (2016).
- 3) Yao H., Hsieh Y.-P., Kong J., and Hofmann M. “Modelling electrical conduction in nanostructure assemblies through complex networks”, *Nat. Mater.* **19**, 745-751 (2020).
- 4) Sakai, T., Matsunaga, T., Yamamoto, Y., Ito, C., Yoshida, R., Suzuki, S., Sasaki, N., Shibayama, M., and Chung, U.I. “Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers”, *Macromolecules* **41**, 5379–5384 (2008).
- 5) Amamoto, Y., Kojio, K., Takahara, A., Masubuchi, Y., Ohnishi, T. “Complex Network Representation of the Structure-Mechanical Property Relationships in Elastomers with Heterogeneous Connectivity”, *Patterns* **1**, 100135 (2020).