

jh200016-NAH

## データサイエンスに基づく高分子材料の構造物性相関

天本 義史 (九州大学)

### 概要

本研究では、データサイエンスの手法に基づき、エラストマーと結晶性高分子という二つの高分子材料の構造物性相関の構築を目指した。高分子材料は、ひも状の長い分子鎖が作り出す多様な高次構造によって、物性が決定付けられる。これまで、化学構造と物性を繋ぐ定量的構造物性相関について検討例があるが、高次構造の反映が困難であった。そこで、データサイエンスの手法を用いて、高次構造から特徴量を抽出し、構造物性相関の構築を目的とした。エラストマーに関しては、複雑ネットワークの観点から架橋構造を定量的に評価し、ゴム弾性と応力集中への影響を明らかにした。結晶性高分子については、放射光 X 線測定を用いた回折・散乱の画像データから次元圧縮法を用いて、特徴量を抽出し、階層的な構造物性相関を構築した。さらに、ディープラーニングの判断部位を可視化した。最近では、マテリアルズインフォマティクス分野において、メゾ構造の寄与を解釈する取り組みも行われており、本研究の貢献を期待したい。

### 1. 共同研究に関する情報

#### (1) 共同研究を実施した拠点名

東京大学  
九州大学

#### (2) 共同研究分野

超大規模数値計算系応用分野

#### (3) 参加研究者の役割分担

- ・天本 義史 分子シミュレーション
- ・大西 立顕 超並列計算・複雑ネットワーク
- ・向井 理 分子シミュレーション
- ・Nattanee Dechnarong 放射光データの解析
- ・菊武 裕晃 オートエンコーダー

### 2. 研究の目的と意義

本研究では、データサイエンスの手法に基づく、高分子材料の構造物性相関の構築を目的とした。具体的には、① 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ゴム弾性の記述、② 結晶性高分子の結晶構造を反映した画像データからの特徴量抽出と階層的な構造物性相関の構築を検討した。

#### 2.1 ゴム弾性におけるネットワークの繋がり

エラストマーは、タイヤ、ウレタンフォーム、ゴムなど我々の身の回りの様々な所に用いられる物質である。エラストマーを変形させると、① 柔らかい (弾性率が低い)、② 大変形可能である、③ 力を取り除くと元の形に戻るなど、他の物質・材料とは、異なる性質を持つ。これは、エラストマーの弾性を発現する機構によって説明される。一般的な金属、プラスチック、無機材料などは、原子・分子間相互作用に基づくエネルギー弾性によって、変形下の応力が説明される。一方で、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きた。

ゴム弾性を発現するには、鎖状の分子を架橋させたネットワーク構造を持ち、ガラス転移温度が使用温度よりも低い必要がある。これは、高分子鎖が材料全体に追従して変形するためである。高分子鎖がどのように変形するかは、エラストマー中のネットワーク構造に依存する。共有結合で架橋させた場合には、物質を合成した際に、ネットワーク構造が決まり、

不均一性がゴム弾性に影響を与える。そのため、ダングリング鎖、ループ鎖、ネットワークの欠陥などを取り入れたゴム弾性モデルが提唱されてきた。一方、ネットワークの繋がりもゴム弾性に影響するが、これまでの弾性モデルにはあまり取り入れられてこなかった。これは、ネットワークの繋がり量の定量化が、困難なためである。

複雑ネットワークは、「もの」(ノード)と「もの」の繋がり(リンク)を扱う分野であり、データサイエンスの一つの手法である。これまでに、社会や経済、生物学、感染症などの研究に応用例が見られる。一方、物質・材料分野では、ネットワーク構造が重要な場面が存在するにも関わらず、あまり適用されてこなかった。そこで、本研究では、エラストマーの繋がりを複雑ネットワークの観点から定量化し、ゴム弾性への影響を調べた。

エラストマーは、身の回りの材料に用いられ 3. ており、ネットワーク構造とゴム弾性の関係を明らかにできれば、学術的・社会的意義が高い。既存のゴム弾性理論は、どの分子鎖もある程度均一に広がっていく事を仮定しているが、本手法では、各架橋点を別々に評価することができるので、その役割を明らかにできる。また、材料自身の変形した際の弾性率や破断などに影響するので、材料設計へ貢献できる。

## 2.2 結晶性高分子の構造物性相関

結晶性高分子は、プラスチックや繊維などに用いられており、分子鎖が折り畳まれた結晶構造を持つ。一般的な条件では、100%の結晶になる事はなく、結晶部分と非晶部分が存在する。結晶部分は、 $10^{-10}$  m スケール(Å)の結晶格子、 $10^{-8}$  m スケール (10 nm) のラメラ結晶、 $10^{-4}$ ~ $10^{-5}$  m スケール (10-100 μm)の球晶という階層構造を持つ。これらの構造は、高分子自身の化学構造のみならず、成形条件に依存する。例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)は、PET ボトルの原料であるが、加熱すると変形したり、

白く濁る。これは、PET の分子鎖がガラス転移温度以上で動き出し、球晶のサイズスケールの構造を作る場合は、光を散乱するためである。つまり、多くの結晶性高分子は、非平衡状態で使われており、どのように成形したかが、物性を決定付ける。

材料設計においては、結晶性高分子の階層構造のどの部分が材料の性質に対して重要かを知らなければならない。例えば、環境中に放出されたプラスチックの生態系への影響が最近懸念されている。生分解性のプラスチックがどのように分解するかも、各階層構造を統合的に理解する必要がある。これまでの研究では、各論に留まることが多く、階層構造をモデリングする手法に乏しい。そのため、材料の階層構造を反映した構造物性相関を記述する情報科学的手法が望まれるが、研究段階である。

## 3. 当拠点公募型研究として実施した意義

エラストマーの分子動力学シミュレーションを行う際に、大きな計算資源が必要であり、本公募型研究で実施する意義があった。エラストマーの繋がりを評価する際に、小規模の計算だと周期境界条件の影響が大きく、議論が難しくなる。大規模計算を実施する事で、シミュレーションサイズを大きくし、繋がりの影響を明らかにできた。

ディーラーニングの学習を行う際に、GPUを用いた大規模計算を行い、計算時間を大幅に短縮した。ローカルの PC では数時間~半日必要な学習を GPU を用いる事で数 10 分で終えた。乱数のシードを変えて多数学習させるなど、精度の高い議論が可能になった。

シミュレーションの結果の解析とディーラーニングの判断基準の可視化に並列化処理を適用した。いずれも 100 程度のモデルを処理する必要があり、研究室レベルの計算機では、非常に長時間の計算が必要である。スパコンのノード数を活かした並列化処理を行う事で、迅速な処理が可能になった。

4. 前年度までに得られた研究成果の概要

本研究は、該当しない

5. 今年度の研究成果の詳細

5.1 エラストマーの構造物性相関

5.1.1 架橋構造の定量化と応力を決めるパラメータの記述

エラストマーは、繋がりによって不均一な架橋構造を持つ。例えば、均一な架橋構造では後述する中心性が等しいのに対し、不均一な架橋構造では、中心性に大小が見られる (図 1a, b)。そこで、エラストマーの繋がりに関する不均一構造がゴム弾性へ与える影響を調べた。

分子動力学シミュレーションに基づくエラストマーの構築と一軸伸長を OCTA を用いて行なった。Tetra-PEG ゲルを模倣し、二種類の 4 分岐の星型高分子をそれぞれ 50 本用意し、鎖末端の架橋反応により、ネットワーク構造を形成した。その際に、架橋濃度を  $c/c^* = 3, 1, 0.3, 0.1$  ( $c^*$ は重なり合い濃度) と変えて、それぞれ初期配置の異なる 26 個の試料を準備した。いずれも 98%以上で反応が進行し、同じ体積まで収縮させたため、分岐数と架橋密度は、ほとんど等しいエラストマーが得られた。その後、一軸伸長を行い、応力-歪曲線を得た。

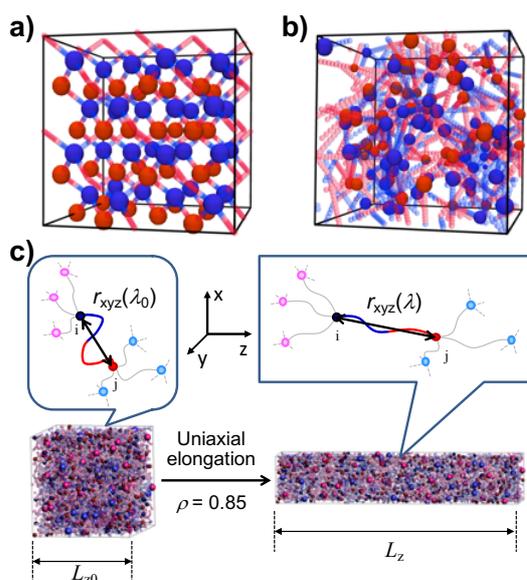


図 1. 複雑ネットワークに基づく繋がり  
の定量化と伸長下の架橋点間距離

一軸伸長下の架橋点間距離と架橋点のゆらぎをゴム弾性の応力を決定づけるパラメータとした (図 1c)。これらは、エラストマーの架橋点間にある高分子鎖の広がりに対応するため、エントロピー弾性に直結する因子である。エラストマーの架橋構造を定量化する為に、架橋点をノード、架橋点間の分子鎖をリンクとして、近接中心性を評価した。近接中心性は、あるノードに対して、他の全てのノードの最短パス長の和の逆数として定義される。また、初期の架橋点間距離も同様に評価した。つまり、説明変数は伸長前のネットワーク構造に対応する初期の架橋点間距離と近接中心性、目的変数はゴム弾性に対応する架橋点間距離と架橋点のゆらぎである。それぞれの説明変数と目的変数の相関を評価したところ、部分的な相関関係を示すに留まった。

統一的な記述を行うために、近接中心性に初期の架橋点間距離を取り入れた修正中心性を導入した。一般的な近接中心性では、最短パス長を求める際のリンクの重みは 1 であるが、修正中心性では、リンクの重みを架橋点間距離の逆数とした。修正中心性と架橋点間距離、及び、架橋点のゆらぎとの相関を評価したところ、いずれも線形的な関係となった (図 2)。これは、繋がりに関して中心にいる、かつ、隣の架橋点が空間として遠くに離れる架橋点ほど、ゴム弾性への寄与が大きいことを示す。つまり、今回導入した修正中心性によって繋がり定量化され、ゴム弾性の応力に対して優れた記述子である事が示された。

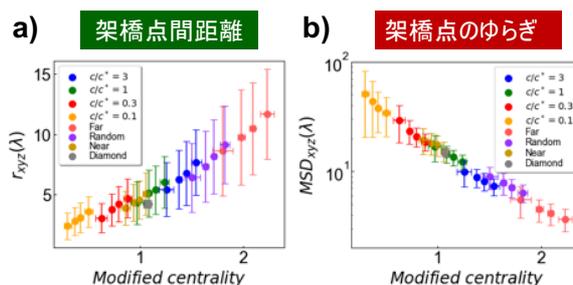


図 2. 修正中心性による架橋点間距離と  
架橋点のゆらぎの記述

### 5.1.2 伸び切り鎖効果と応力集中

エラストマーを伸張すると、いずれは、材料のある部分から亀裂が生じ、破壊に至る。破壊現象は、材料の不均一性に由来することが多く、様々なスケールの不均一構造によって、応力集中が生じる。例えば、連続体として取り扱う事ができるマクロスケールや架橋構造の不均一性に由来するミクロスケールにおいて、変形下の応力集中が調べられている。一方で、前述の通りネットワークの繋がりスケールでも不均一構造を持つが、どのような構造が応力集中に影響するか、ほとんど明らかにされていない。そこで、エラストマーの一軸伸長下の応力集中とネットワーク構造の関係を調べた。

前項と同様の方法で、エラストマーの構築と一軸伸張を行った。今回は、架橋点を挟んで隣同士の高分子鎖の評価を行うため、架橋点の数を 100 から 512 に増やした。シミュレーションや解析の時間が増大したが、大規模計算により、一つの条件で3週間ほどでエラストマーの構築から解析まで終わる事ができた。

一軸伸張を行うと図3に示すように、ある伸張比 $\lambda$ を越えると、引き伸ばされた結合が伸張方向に並び、それらが特定の高分子鎖に集中する事が見てとれる。つまり、高分子鎖レベルで応力集中が生じている事がわかる。今回のシミュレーションでは、高分子鎖の切断は考慮されていないが、実際の材料では、この応力集中を起こした高分子鎖が切断され、ミクロスケールやマクロなスケール破壊への引き金になる事が考えられる。

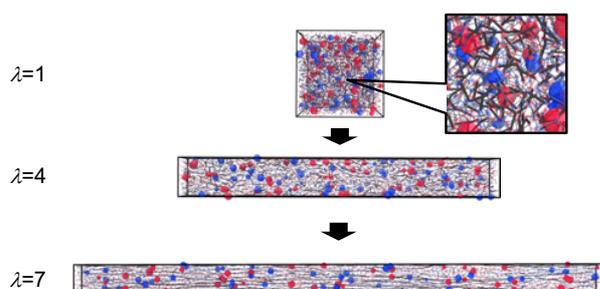


図 3. エラストマーの一軸伸長下の応力集中 (太線が引き伸ばされた結合)

応力集中を起こす鎖を判別するために、伸び切り鎖を定義した。伸張前的高分子鎖は、ランダムコイル状になるため、鎖末端距離は、鎖に沿った長より十分に小さい。伸張すると、高分子の鎖に通った長さ $l$ と鎖末端距離 $r$ が一致する鎖が生じ、今回は、これを伸び切り鎖とした。

伸長下における伸び切り鎖の割合と前項で定義した近接中心性との相関を調べた。図 4a ( $\lambda=7$ )に示すように、線型的に記述できる事が明らかとなった。これは、繋がりとしてネットワークの中心に位置する高分子鎖ほど、伸び切り鎖に到達しやすいことを示している。

伸び切り鎖に隣接した高分子鎖の様子を確認するために、次数相関係数を評価した(図 4b)。次数相関係数は、同じ次数を持つノード同士が隣接すると正の値を取り、異なる次数同士では負の値を取る。伸び切り鎖の形成に伴い、正の次数相関を示し、その後徐々に減少した。正の次数相関が、次数2の増大による事を確認した。つまり、伸び切り鎖に隣接する鎖も伸び切り鎖になる場合が多く、ネットワークスケールでも応力集中が起きている事が分かった。

既存のゴム弾性理論においても、伸び切り鎖効果を導入したモデルが提唱されている。しかしながら、ネットワーク中の高分子鎖がほとんど均一に変形する事が仮定されており、どこの高分子鎖が応力集中するか、予測が難しい。本研究では、ネットワーク理論に基づき、応力集中を起こした高分子鎖の隣の分子鎖の様子を議論しており、ネットワーク構造と破壊との関連性を明らかにできる可能性がある。

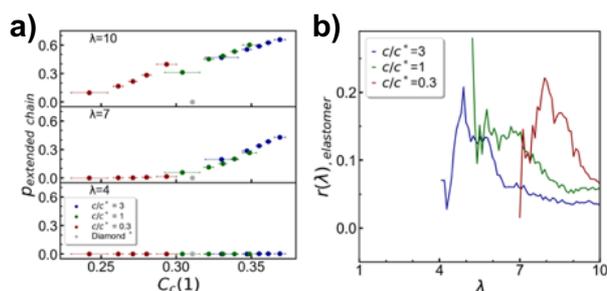


図 4. 近接中心性による伸び切り鎖の割合の記述と次数相関係数

## 5.2 結晶性高分子の構造物性相関

### 5.2.1 放射光 X 線画像に対するディープラーニングの判断基準の可視化

結晶性高分子の放射光 X 線測定を行い、ディープラーニングの判断基準を可視化した。現在、放射光測定などを用いる事で短時間に多量のデータが取得されるため、どのように有意義な情報を抽出するか鍵になっている。一つの方法は、これまで人間が判断基準として捉えてきたピークを自動的に、かつ、高速に抽出するアルゴリズムの開発である。もう一つの方法として、ディープラーニングにより抽出された特徴量の取得である。ディープラーニングは特徴量抽出と回帰や分類を同時に行うため、ブラックボックス的な手法と位置付けられてきた。最近では、ディープラーニングがどのような特徴量を重要としているか、その判断基準を可視化できるようになっている。そこで、それらの手法を放射光の測定データへ適用した (図 5)。

結晶性高分子として、脂肪族のポリエステルである PLLA, PBS, PBSA を用いた。融点以上で融解し、所定の結晶化時間と結晶化温度で等温結晶化させた。得られたフィルムについて、SPring-8 の BL40B2 で広角 X 線回折 (WAXD)、および、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行なった。WAXD 測定では結晶格子に関して、SAXS 測定ではラメラ結晶の厚みに対応する長周期構造の情報が得られる。各フィルムに対して、測定位置を変える事で、それぞれ 25 枚の測定画像を取得した。

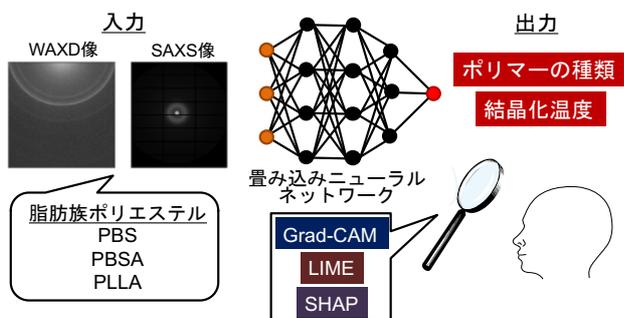


図 5. 説明可能な AI の手法に基づく放射光 X 線データに対する CNN 判断基準の可視化 (図中の CNN は理解しやすさのため全結合とした)

ディープラーニングとして、畳み込みニューラルネットワーク (CNN) を用いて学習を行なった。畳み込み層とプーリング層の繰り返し数を変える事で、ネットワークの深さが異なる CNN を準備した。ポリマーの種類と結晶化温度の異なる二つのデータセットに対する分類モデルをそれぞれ WAXD 像、SAXS 像に対して構築した。いずれの条件でも学習が進み、ほとんどのケースで accuracy が 1 に漸近した。また、学習の速度も層数に依存し、最適な層数は、データセットと WAXD・SAXS 像に依存し、層数が 6 になると学習が上手くいかないケースがみられた。これは、今回の測定画像が比較的シンプルで似た画像であるため、抽象的な情報では判断しにくいためであると考えられる。

構築したディープラーニングの判断基準を Grad-CAM, LIME, SHAP という手法で可視化した (図 6)。いずれも散乱や回折ピークとビームセンター周辺を判断基準としていた事が分かった。一般的に、人間が WAXD や SAXS 像を判断するには、散乱・回折ピークを見る場合が多いが、CNN にとっては、ビームセンターにも重要な情報が存在する事を示唆している。また、SHAP は、ピークが存在しない所も判断基準としており、ピークがないことも重要だと分かった。

各画像の強度を乱数をかけて変換して入力すると、学習の進行は遅くなるが、accuracy は 1 に漸近した。また、判断基準の箇所が増えたため、人間が捉えるより複雑な特徴を抽出している事が分かった。

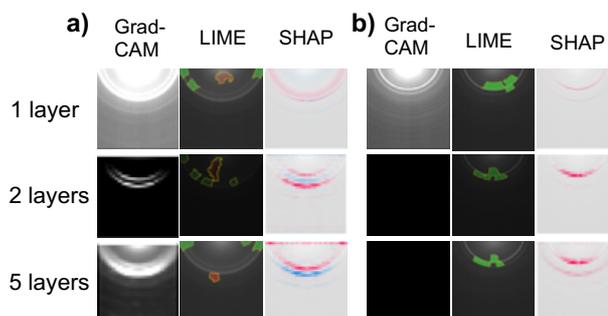


図 6. Grad-CAM, LIME, SHAP による WAXD 像に対する CNN の判断基準の可視化

### 5.2.2 放射光 X 線データの次元圧縮と階層的な構造物性相関

結晶性高分子の放射光回折・散乱像から次元圧縮による特徴量抽出と階層的な構造物性相関の構築を行なった。物質・材料によっては、原子や分子スケールの情報のみならず、メゾ領域の構造が物性に対して重要な場合がある。また、メゾ領域にも複数の異なる空間スケールで階層構造を持つことも知られている。一般的な材料開発では、原料の化学構造や成分比、成形プロセスなどを変えて、どのように階層構造に影響し、物質・材料の性質を決めるかを議論する。これを計算機上で表現しようとするのが急に難しくなる。例えば、前項のようにメゾ領域と物性を回帰や分類の手法を用いて繋げる事ができるが、化学構造やプロセスの条件をどのように反映させるかが難しく、物質・材料に対する一般的な手法が確立しているとは言い難い。そこで、次元圧縮法により画像から特徴量抽出を行い、機械学習の手法による階層的な構造物性相関の構築を行なった。

次元圧縮法として、申請書ではオートエンコーダの利用を提案したが、今回は、線型的な手法である主成分分析 (PCA) と非負値行列因子分解 (NMF) を用いた。前項で使用した WAXD 像、SAXS 像をそれぞれの手法に基づき次元圧縮した所、回折ピークを反映して明確に分離された (図 8)。また、NMF においては、ビームセンターやブロード化したピークへ分離される事が明らかとなった。つまり、次元圧縮により画像の特徴を抽出している事が分かった。



図 7. 放射光 X 線データの次元圧縮による特徴量抽出と階層的な構造物性相関

次元圧縮後の成分を画像特徴量として構造-物性相関の構築に取り組んだ。PLLA, PBS, PBSA というポリマーをそれぞれ異なる成形条件で成形した試料に対して、PCA により求めた WAXD と SAXS の主成分をそれぞれ 3 つずつ用いて、ヤング率に対する回帰モデルを構築した。スパースモデリングの一つの手法である Elastic net を適用した所、正則化項を大きくする事で、特徴量選択を行なった。WAXD の 2 番目と SAXS の 1 番目の特徴量が重要である事が明らかとなった。これらは、PLLA と PBS, PBSA を分離するのに重要であり、さらに、WAXD2 に対しては PLLA のヤング率に対して相関がある事が分かった。

ポリマーの種類・結晶化プロセス→画像特徴量に対しても同様に回帰モデルを構築して、階層的な構造物性相関とした (図 7)。この階層モデルにポリマーの種類と結晶化プロセスを入力すると、重要な部位を反映した X 線画像の復元とヤング率の予測が可能になった。

今回は、単純な二つの階層構造を持つ機械学習モデルを構築した。しかしながら、材料の階層構造を一つの層に押し込んでしまうため、階層構造間の関係を反映していない。実材料の階層構造を反映した構造物性相関の構築には、それに適した統計・機械学習の手法が必要がある。このような手法を確立する事で、化学構造、プロセス、階層構造、物性の全体を最適化した材料開発に貢献できると期待される。現在、大西教授や統計の専門家と一緒に取り組んでいるところであり、今後の方針としたい。

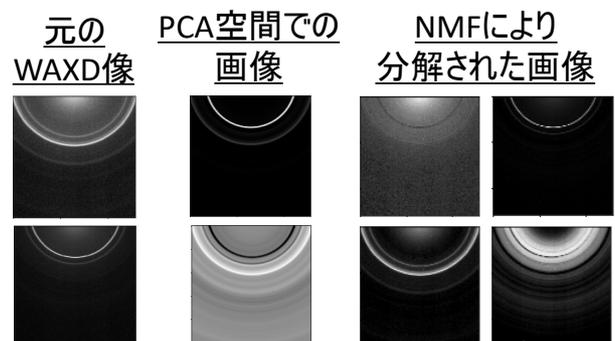


図 8. 次元圧縮により分離された画像

## 6. 今年度の進捗状況と今後の展望

エラストマーについては、当初の予定通り、複雑ネットワークに基づく架橋構造の定量化とゴム弾性の応力への影響を明らかとし、学術論文を発表することができた。また、大規模計算で可能になった伸び切り鎖効果による応力集中に関する学術論文を投稿している。これらの成果は、エラストマー中の高分子鎖の「繋がり」に関する不均一性の影響を明らかにしており、ゴム弾性に対して大きく貢献したと考える。今回は、比較的単純なネットワーク構造を扱ったが、今後、分岐数や分子の長さ、界面を含めた系など、より複雑な系へと展開する予定である。

結晶性高分子については、放射光データに対するディープラーニングの判断基準の可視化に関する論文を投稿中である。構造物性相関については、放射光の画像データからの特徴量抽出と階層的な機械学習モデルの構築を行った。現在、放射光 X 線のデータのみならず、他の階層構造を反映した実験データを収集し、特徴量や物理量の抽出を行なっている。また、材料の階層構造をどのように、統計・機械学習モデルで表現するかを検討しており、今後の展望としたい。

## 7. 研究業績一覧

### (1) 学術論文 (査読あり)

- 1) Y. Amamoto, K. Kojio, A. Takahara, Y. Masubuchi, T. Ohnishi, “Complex Network Representation of the Structure-Mechanical Property Relationships in Elastomers with Heterogeneous Connectivity” *Patterns* **1**, 100135 (2020).
- 2) N. Dechnarong, K. Kamitani, C.-H. Cheng, S. Masuda, S. Nozaki, C. Nagano, Y. Amamoto, K. Kojio, A. Takahara, “In Situ Synchrotron Radiation X-ray Scattering Investigation of a Microphase-

Separated Structure of Thermoplastic Elastomers under Uniaxial and Equi-Biaxial Deformation Modes”

*Macromolecules* **53**, 8901 (2020).

- (2) 国際会議プロシーディングス (査読あり)  
該当なし
- (3) 国際会議発表 (査読なし)  
該当なし
- (4) 国内会議発表 (査読なし)  
・招待講演  
1) 天本 義史、「データサイエンスによる高分子特有の構造特徴量の抽出と物性の記述」  
高分子学会九州支部若手研究者創発フォーラム (2020 年 11 月 6 日)  
2) 天本 義史、「複雑ネットワーク科学で捉えるエラストマーの繋がりに関する不均一構造と力学物性への影響」  
日本ゴム協会九州支部新春講演会・エラストマー技術講座 (2021 年 1 月 22 日)
- (5) 公開したライブラリなど  
該当なし
- (6) その他(特許, プレスリリース, 著書等)  
・著書  
1) 天本 義史, 菊武 裕晃, 大西 立顕, 「高分子の高次構造特徴量-物性相関としてのサイバーポリマー」  
*高分子*, **70**, 133 (2021)