

熱可塑性エラストマーの物理的性質の分子スケールでの解明

本田 隆¹、腰山 雅巳¹、高野 宏²、大宮 学³、森田 裕史⁴、萩田 克美⁵
1)日本ゼオン、2)慶応大、3)北大、4)産総研、5)防衛大

目的

SISは、エラストマー(ゴム)であるI(イソプレン)ポリマー鎖の両端にガラス転移温度の高いS(スチレン)ブロック鎖を有する熱可塑性エラストマーである。これまで接着剤や粘着剤として利用されていたが、非対称性のSIS'をブレンドして改良された特殊SISは、フィルム材料としても利用でき、おむつ用の生体適合性のよい材料として採用されその市場が広がっている。その物性発現メカニズムをESを利用した粗視化分子動力学シミュレーションにより解明する。

初期構造の作成

高分子のSCF法を利用する。高分子のSCF法は粗視化し、ガウス鎖を仮定したポリマー系に平均場近似を適用する。

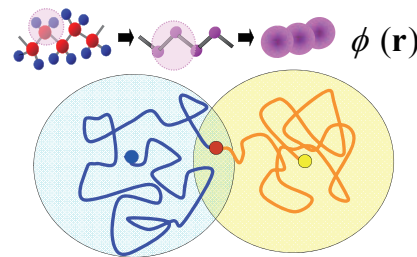


FIG 1. Schematic figure of SCF method.

$$\frac{\partial Q(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}')}{\partial s} = \left[\frac{1}{6} b^2 - \frac{1}{k_B T} V(\mathbf{r}) \right] Q(s, \mathbf{r}; s', \mathbf{r}')$$

$$\phi(\mathbf{r}) = n \int_0^N ds \frac{\int dr_0 \int dr_N Q(0, r_0; s, r) Q(s, r; N, r_N)}{\int dr_0 \int dr_N Q(0, r_0; N, r_N)}$$

マルチスケールモデリング

高分子のSCF法で得られたセグメント(SCF法の粗視化単位)濃度場を元にNode density biased Monte Carlo法にて粗視化分子動力学法用の初期構造としてビーズ・スプリングモデルによる粗視化高分子構造を作成する。

FIG 3. A snap shot of SIS bead spring model obtained by the NDB MC method from a SCF calculation result.
Blue : S, Green : I.
Total number of bead = 1,231,200

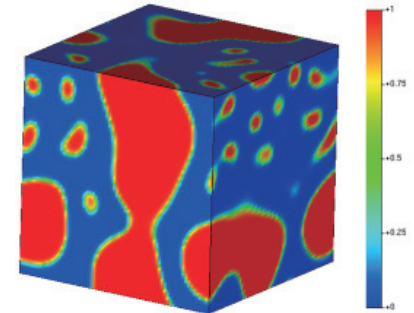
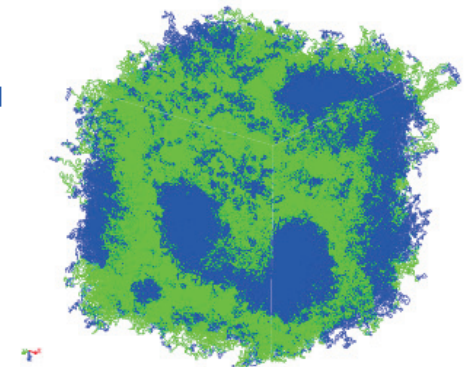


FIG 2. A snap shot of SCF calculation result. Color contour shows the segment density of S. Mesh size=128³



粗視化分子動力学

Kremer-Grestらによる粗視化MD法を用いた。このMD手法は、ビーズ・スプリングモデルとして高分子鎖を粗視化し、摩擦力、熱ゆらぎ、および温度制御を用いたLangevin-Dynamicsを行う。

$$m_n \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = \mathbf{F}_n - m_n \Gamma \frac{d\mathbf{r}_n}{dt} + \mathbf{W}_n(t)$$

m_n : ビーズの質量、 \mathbf{r}_n : ビーズの座標、 \mathbf{F}_n : ビーズへの力
 Γ : 摩擦係数、 $\mathbf{W}_n(t)$: 白色ノイズ

ビーズ間には12-6型のLJ(Lenard-Jones)ポテンシャルとボンドポテンシャルであるFENEポテンシャルが働くとする。

$$U^{ch}(r) \{r \leq R_0\} = -\frac{1}{2} k R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right]$$

R_0 : ボンドの伸びきり長

Cut off 長でセグメントを特徴づける

Pair of beads	Cut off distance[σ]
S-S	2.5
S-I	1.5
I-I	$2^{1/6} \doteq 1.122$

シミュレーション

ESでの伸長シミュレーションを行い。応力歪曲線を得る。

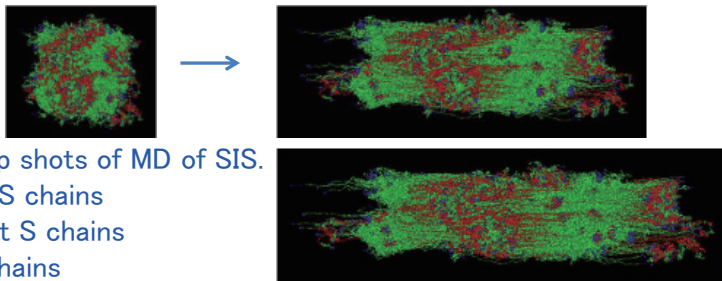


FIG 4. Snap shots of MD of SIS.
 Red : long S chains
 Blue : short S chains
 Green : I chains

結論

スチレンが連結する方向ではなく、SとIが共存する方向が応力が最大となった。理由はゴム相での伸長鎖の生成が速いからで、これが、SDメインが多い特殊SIS応力生成メカニズムの特徴であることがわかった。

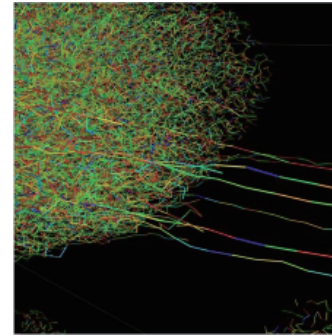


FIG 6. A snap shot of S chains near big S domain surface under extension.

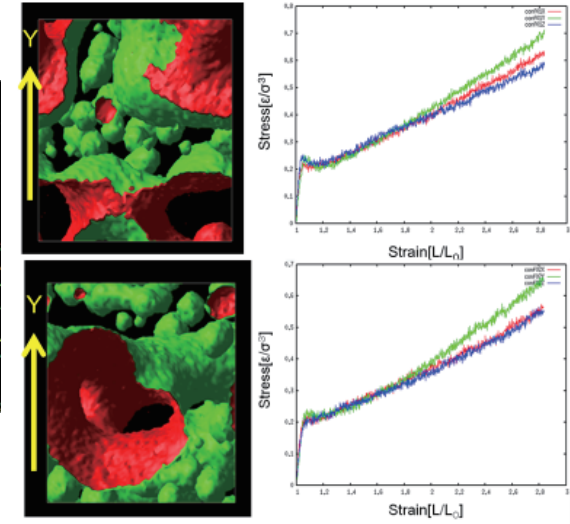


FIG 5. Interfaces of bead density and stress vs. strain curves.

ES利用について

初期教育: 充実した教育で利用方法は理解できた。

C++コード移植: ベクトル化がポインタ型(double* x)では無視されるようだ。ポインタ型を多用していたので、移植を断念した。

実行: ステージングをスムーズに投げるのが大変であった。が、大規模計算をやる上で合理的な方法であることが理解できた。

制度: 会社では不可能な大規模計算により材料評価ができた。この制度に感謝いたします。

謝辞

ご協力を頂きました北海道大学情報基盤センター、東京工業大学学術国際情報センター、土井正男教授(北京航空航天大学)、寺本敬准教授(旭川医科大学)、西浦廉政教授(東北大学WPI-AIMR)に感謝いたします。