# 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

# プロジェクト責任者

本田 隆 日本ゼオン株式会社

#### 著者

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 日本ゼオン株式会社
- \*2 慶応義塾大学
- \*3 国立大学法人北海道大学
- \*4 独立行政法人産業技術総合研究所
- \*5 防衛大学校

**利用施設**:独立行政法人海洋研究開発機構 地球シミュレータ **利用期間**:平成 24 年 4 月 1 日~平成 25 年 3 月 31 日

# アブストラクト

熱可塑性エラストマーである SIS は接着剤や粘着剤として利用されてきたが、対称 SIS と非対称 SIS'をブレンドした特殊な SIS はフィルム材料としても利用でき、その生体適合性の良い力学物性 からおむつ用のエラスティック・フィルム等としての利用が開始され、これまでの材料を代替できる 低コスト・高性能なフィルム材料としての市場拡大が期待されている。しかし、この特殊 SIS は複雑 なナノスケールレベルでの相分離構造を有し、その物性発現機構は不明な点が多い。よって、地球シ ミュレータ上での大規模粗視化分子動力学シミュレーションを用いて分子スケールでの物性発現機構 の解明を目指し、特徴的な物性発現機構を調べ、メソ構造と引っ張りに対する応力応答挙動の相関を 明らかにした。また、本研究は相分離構造を有する高分子材料のマルチスケール・シミュレーション の実証例となるものである。

キーワード:大規模シミュレーション、高分子のSCF法、自己組織化、粗視化分子動力学、エラストマー 材料

## 1. 目的

熱可塑性エラストマーである SIS(Styrene-Isoprene-Styrene) 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ポリマーで ある。高温では Sが溶融し流動性に富む液体状であるが、室温では Sがガラス化し物理架橋点となり、 架橋ゴム状の性質を発現する。SIS は、当初は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 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。以降では改良した SIS を特殊 SIS と呼ぶこととする。 実際に材料として利用される場合、特殊SISはナノスケー ルでの相分離を起こし非平衡な相分離状態にある。例えば、 透過型電子顕微鏡による観察では、Figure 1に示すように、 Iマトリックス内にSのドメイン構造が観察される。しか し、このような相分離構造が材料の力学物性発現機構に与 える影響を詳細に観察すること、特に、高分子鎖の絡み合 いの効果を観察することは実験的には困難である。よって、 ナノスケールでのシミュレーションによる解析が必要にな る。このような相分離を伴う高分子材料のメソスケールで の力学物性のシミュレーションには、相分離構造を高分子





FIG 1. Schematic diagram of SIS.

の SCF 法を利用してシミュレーションした後、それを初期構造として粗視化分子動力学法を利用す ることが、現時点で最も現実的である [1]。

高分子の SCF 法は、ガウス鎖近似を導入し、粗視化した高分子を構成するセグメント(いくつかのモノマーの集合体で粗視化単位)の空間的な分布を精度よく計算する手法であり、SIS のようなブロックポリマーの相分離シミュレーションに最適な方法である [2]。また、粗視化分子動力学法は、高分子鎖の絡み合いや凝集ドメインの破壊等の物理的な挙動を再現するのに優れており、メソスケールの高分子材料のシミュレーションに最適な手法の一つである [3-5]。

高分子材料はその柔軟性から、高齢化社会において、医療用構造材として、益々その利用用途が広 がると考えられる。また、エコタイヤのように環境に与える影響や、高機能フィルム材料のように対 外貿易向上(国力増強)の観点から開発の加速が望まれる分野も存在する。しかし、高分子の力学的 性質に大きく影響すると考えられる高分子鎖の絡み合いの効果は不明な点が多く、高分子材料のナノ スケールでの動力学の研究は、学術的にも大きな課題である。よって、エラストマー開発研究の基盤 技術となる本研究の成果は、今後の新たな高分子材料の創生と、社会の福祉に大きく貢献できるもの と考えられる。

## 2. 計算方法

まず、高分子の SCF 法で特殊 SIS のナノスケールでの相分離構造を求める。次に、その結果から 高分子鎖を構成する個々のセグメントの濃度分布を抽出し、それを初期値として粗視化した高分子鎖 のビーズ・スプリングモデル(セグメントより細かい粗視化単位をビーズと呼ぶ)の構造をモンテカ ルロ法で発生させる。この構造を緩和させ初期構造発生時の歪を除去した後、粗視化分子動力学法(粗 視化 MD)による引張り試験のシミュレーションを行い、応力・歪曲線を求めると共に応力発生のメ カニズムを解明する。

計算には OCTA システム [6]、LAMMPS[7], および(JHPCN 学際拠点で検討したコード [8] を基に 本計算モデルに合わせて) ES 用に独自に作成した粗視化 MD コードを利用した。OCTA システムとは、 名古屋大学の国家 PJ で開発された高分子材料用の統合パッケージであり、主要な計算エンジンとし て、粗視化 MD 用の COGNAC、レオロジー物性計算用の PASTA、高分子の SCF 計算用 SUSHI、 マイクロ流体力学・FEM 用の MUFFIN、およびユーザーインターフェース GOURMET から構成さ れる。

#### 2.1 SIS の初期構造の作成

高分子のアーキテクチャーを正確に取り入れた相分離シミュレーションには高分子の SCF 法を利 用した。高分子の SCF 法とは、高分子がある程度の粗視化レベルに到達すると、モノマーユニット 数個を集めたセグメントと呼ぶ粗視化単位の配位が Gauss 鎖統計に従うことを利用する理論である。 ガウス鎖のセグメントの配位は、次の拡散型の偏微分方程式を解くことによって求まる [9]。

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

ここで、b はセグメントの有効結合長、V(r) は外場でありセグメント間相互作用と非圧縮条件の効 果を含む。そして Q(s,r; s',r') は、鎖に沿った s- 番目のセグメントと s'-番目のセグメントをそれぞ れ位置 r と r' に見いだす確率で、「経路積分」と呼ばれる。経路積分が求まれば、セグメント密度場は、

$$\phi(\mathbf{r}) = n \int_0^N ds \, \frac{\int dr_0 \int dr_N Q(0, r_0; s, r) Q(s, r; N, r_N)}{\int dr_0 \int dr_N Q(0, r_0; N, r_N)} \tag{2}$$

で与えられる。ここで、n は系に含まれる鎖の総数である。鎖に作用する外場  $V(\mathbf{r})$  は、位置 r におけるセグメントが作り出す平均の相互作用の場を含んでいるため、 $V(\mathbf{r})$  は $\phi(\mathbf{r})$  に依存することになる。 一方 $\phi(\mathbf{r})$  は、式 (1), (2) を通じて、外場  $V(\mathbf{r})$  に依存している。したがって、 $V(\mathbf{r})$  と $\phi(\mathbf{r})$  は互いに矛盾なく決める必要があり、自己無撞着場計算を必要とする。よって、この方法を高分子の SCF 法と呼ぶ。

ここでは簡単に一本鎖を例としたが、S/I セグメントの違いはセグメント間相互作用を通して経路 積分に反映され、SIS ポリマー独自の相分離構造を得ることができる。粗視化 MD は、力学物性シミュ レーションの前に十分な初期構造の緩和をする必要がある。しかるに、粗視化 MD のみで無秩序状態 から相分離構造を発生させるのは、高分子鎖の緩和時間から考えてほぼ不可能であり、初期構造は他 の方法で発生する必要がある。SCF 法では個々のセグメントの統計的な特異性、例えば末端セグメン トは動きやすく空間分布が他のセグメントと異なる等の情報を有しており、粗視化 MD 用の初期構造 を作成するのに必要な正確なビーズの位置情報を与えることができる。

## 2.2 SIS の力学物性のシミュレーション

高分子材料の力学物性をシミュレーションする方法として Kremer-Grest らによる粗視化 MD 法を 用いた [3-5]。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 を行う方法であり、以下の運動方程式を積分する。

$$m_n \frac{d^2 \mathbf{r}_n}{dt^2} = \mathbf{F}_n - m_n \Gamma \frac{d \mathbf{r}_n}{dt} + \mathbf{W}_n(t)$$
(3)

ここで、 $m_n$ はn番目のビーズの質量、 $\mathbf{r}_n$ はビーズの座標、 $\mathbf{F}_n$ はビーズに働く力、Гは摩擦係数、  $\mathbf{W}_n(t)$ は白色ノイズである。 $\mathbf{F}_n$ はビーズ間の 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 ポテンシャルから求める。2 成分系であるので、LJ ポテンシャルには次の式 のようにカットオフを導入し、粒子種間での違いを導入した。カットオフ以上においてのポテンシャ ルは0とした。

$$U_{ij}^{LJ}(r)\left\{r \le r_{ij,cut}\right\} = 4\varepsilon_{ij}\left[\left\{\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}\right\} - \left\{\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij,cut}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij,cut}}\right)^{6}\right\}\right]$$
(4)

ここで、 $\varepsilon_{ij} \ge \sigma_{ij}$ はLJパラメータであり、それぞれエネルギーとビーズの長さを表す無次元数である。  $r_{ij,cut}$ はカットオフ長である。我々は、ABA ポリマー(実質的にはSIS ポリマー)をシミュレーションした Aoyagi らの方法を踏襲し、 $\varepsilon_{ij}=\varepsilon=1$ 、 $\sigma_{ij}=\sigma=1$ とし、Table 1のカットオフ長とした[1]。ポリスチレンの場合 1 $\sigma$ = 12.6Åにスケールされる(詳細は文献[3]を参照)。引力ポテンシャルの最小値はカットオフ長が長い程低く、 $r = 2^{1/6}\sigma$ が 12-6型 Lenard-Jones ポテンシャルでの最小値であるので I-I 間(ゴムビーズ間)には斥力ポテンシャルのみが働く。

バネポテンシャルとしてはFENEポテンシャルを用いた。このポテンシャルは次の式に示すように、 伸び切り長 *R*<sub>0</sub> 以下までは有限の値とし、それ以上では無限大の値とし、ビーズ間の伸びに制限を課 すものである。

$$U^{ch}(r)\{r \le R_0\} = -\frac{1}{2}kR_0^2 \ln\left[1 - \left(\frac{r}{R_0}\right)^2\right]$$
(5)

ここで、 $k = 30.0\varepsilon/\sigma^2$ 、 $R_0 = 1.5\sigma$  とした。また、 $k_BT=0.4 \varepsilon$ 、密度  $\rho = 0.85$  (Kremer-Grest 法で良く用いられる文献 [3] と同じ値) を利用した。

 TABLE 1.
 Cutoff distance of the Lenard-Jones interaction of SIS[1].

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

## 3. 計算条件

#### 3.1 特殊 SIS の初期構造の発生

特殊 SIS の初期構造を SCF 法で発生させるのに、東工大の TSUBAME2.0 と北大の SR16000M1

を利用してフラット MPI 計算が利用できるように改 良した OCTA/SUSHI を利用した。OCTA/SUSHI は有限差分法を利用する高分子の SCF 計算用のプ ログラムである。最終的な粗視化 MD 用での構造が、 十分絡み合うようにビーズ数を 100 個程度とするた めに、計算規模をシステムサイズ (64b)<sup>3</sup>、メッシュ 数 128<sup>3</sup> とし、特殊 SIS 中の最長高分子鎖の鎖長は 252b とした。計算は、系に初期揺らぎを与え、そ の揺らぎの近辺で局所的な安定構造に収束させる静 的な SCF 計算を行った。相分離強度の指標となる  $\chi N (\chi$  は Flory-Huggins のセグメント間相互作用 パラメータ、N は系内の高分子鎖の最長鎖長とする)



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

の値は $\chi$  N=126 を用いた。この $\chi$  N の値は系 内に含まれる SIS 構造が相図上 BCC 球構造 を形成する相分離強度であり、BCC 構造をシ ミュレーションした Aoyagi らの手法を踏襲し ている [1]。構造は揺らぎを発生させる乱数の シードを変え5構造発生させた。計算には北 大の SR16000M1 を利用し2ノード、64 コア 並列の MPI 計算を行った。計算結果の1 例を Figure 2 に示す。

SCF 法と粗視化分子動力学法では取り扱 うスケールが異なるので、セグメントとビー ズの長さスケールは一対一には対応しない。 Aoyagi らは、Kremer-Grest 法では緩和後の

ボンド長平均が 0.97 であること、また、高分子鎖の全 長と高分子の特性比 (Characteristic ratio:  $C_{\infty}$ ) から セグメント長とビーズ長の間には、1.687 $\sigma$  = bの関係が あるとしている。しかし、実際の計算では SCF 法にお けるセグメントの分割数の制約 (1/2,1/4,1/8,のように 1 セグメントを分割する) があることから、最長の特 殊 SIS 高分子鎖のビーズ数は 504 個 (2.0 $\sigma$  = b) になる ように初期ビーズ密度分布を抽出した。このビーズ数



FIG 3. A snap shot of SIS bead spring model, Blue:S, Green:I.

TABLE 2.	Betti number analyze result.
	http://chomp.rutgers.edu/

Structure	Domain	Arm	Hole
1	35	2	0
2	28	4	0
3	26	2	1
4	29	2	0
5	30	3	0

であれば、Kremer-Grest 法(絡み合い点間ビーズ数が S 換算で 32 個程度) で十分な絡み合い点数を 期待できる。

抽出した初期ビーズ密度分布を利用して OCTA/COGNAC に実装されている Node density biased Monte Carlo 法で粗視化 MD 用の初期構造を作成した。この方法は排除体積効果を無視して、初期ビー ズ密度分布を利用してモンテカルロ法にて粗視化ビーズスプリング鎖の初期配置を決定する方法であ る。アーキテクチャー上異なるビーズに対しては、異なるビーズ密度分布を利用するので精度の高い 初期構造を得られる。初期構造の全ビーズ数は 1,231,200 個、セルサイズは (113.145 σ)<sup>3</sup> となった。

次に粗視化 MD 用の構造をシミュレーション時間ステップ 0.01 τ (τ は粗視化分子動力学用の無 次元化時間単位) で 94 万 τ 緩和した。計算には最初、北大で OpenMP 並列化した OCTA/COGNAC を用い、高速化のために途中から北大の SR1600M1 を用いて 4 ノード、128 コア MPI 並列で LAMMPS[7] を利用した。このようにして作成した粗視化ビーズスプリングモデル用初期構造の一例 を Figure 3 に示す。また、このビーズ分布モデルからビーズ界面を抽出し、再度、密度場としたデー タより 3 次元構造の特徴を得るため Betti 数分析した結果を Table 2 に示す。各構造の Betti 数がほ ぼ同等で、粗視化ビーズスプリングモデル用の初期構造になっても相分離構造が保たれており、粗視 化 MD により引張シミュレーションを行っても問題ないと判断した。

引張シミュレーションは ES 上でおこなった。シミュレーション時間ステップは 0.012  $\tau$ 、最大歪量 200%、引張速度 0.1  $\tau / \sigma$ とした。この速度は Aoyagi らのものより速いが、セルサイズが大きくなっ

たので、平均歪速度は Aoyagi らの 1.1 倍となり、同等なシミュレーション条件となる。

## 4. 計算結果

Figure 4に構造1と2におけるビーズ濃度の界面と応力歪曲線を示す。界面により囲まれているの はSドメインである。どちらの構造もY軸方向の応力が他の方向よりまさっており、特徴的なのは それぞれXY面でパーコレートする傾向があるが、応力が最大となったY軸方向にはSのパーコレー トが少ないことである。構造3においてもこの傾向がみられた。しかし、構造4においては、Sのパー コレーション方向に応力が伸長する逆の結果が得られ、構造5においては明白な応力の異方性は確認 されなかった。このような結果に食い違いが生ずるのはシステムサイズが十分でないのが大きな原因 であると考えられる。



FIG 4. Interfaces of bead density and stress vs. strain curves, structure 1 (a), (b), structure 2 (c), (d).

## 5. 考察

5構造中3構造において、Sドメインがパー コレートしてない方向で応力が増大したのは、 注目に値する結果である。何故なら応力が増 大する方向としては、ガラス転移点の高いS ドメインが連続する方向であると予想される が、本シミュレーション結果はその予想とは 反対であるからである。そこで、特徴的な高 分子鎖の特徴を把握するために、鎖の配向を 詳細に観察したところ、Figure 5に示すよう に大きな S ドメインから引張方向に S 鎖が伸 長していることがわかった。この結果から考 えられることは、次のようなメカニズムであ る。引張方向に対する高分子鎖の伸長は、ゴ ム中の高分子鎖の方が容易であり、Sドメイ ン間をつなぐ伸長分子の数がIドメイン中で 多くなる。この伸長分子が応力の増加に大き



FIG 5. A snap shot of S chains near big S domain surface under extension. The different bond has a different color for the recognition.

く寄与し、結果としてSドメインがパーコレートする方向より、I相が多く存在する方向への応力が 大きくなる。これは、高分子結晶をつなぐと言われている tie 分子による結晶性高分子材料の応力増 加メカニズムと同等なメカニズムが、熱可塑性エラストマーの応力発生メカニズムとしても考えられ るということを示唆するものである。また、このような応力挙動(大小関係)は、引っ張り速度を10倍、 20倍と高速にした場合でも同様であった。これは、構造と機械的性質の相関について、速い引っ張り の仮想計算機実験で評価できる可能性を示唆している。しかるに、本シミュレーションにおける引張 速度は高速なものであり、高速な引張モードにおいて発現するメカニズムであると推測される。今後、 大規模でより遅い引張速度におけるシミュレーションが可能となれば、本結果を検証し、分子レベル での熱可塑性エラストマーの応力発生メカニズムが解明できると期待される。

## 6. 結論

高分子のSCF法により求めた相分離構造からズーミングした大規模粗視化MDによるマルチスケー ル・シミュレーションにより、熱可塑性エラストマーである特殊SISは、ゴムであるIドメイン内で の高分子鎖の構造変化が容易であることから、応力に寄与するのはIドメイン内で多く形成される伸 長分子によるものであるというメカニズムが推定された。また、相分離構造を有する高分子材料の大 規模シミュレーションが、ESのようなスーパーコンピュータを用いて実行可能なことを実証するこ とができた。本課題の成果を踏まえ、「京」コンピュータのような、より大規模系が扱えるスーパー コンピュータを利用した研究を継続することが、高分子材料の分子レベルでの物性発現メカニズムを 解き明かし、イノベーションをもたらすものであると予想される。

# 7. 謝辞

本研究で用いた初期配置構造の作成においては、北海道大学情報基盤センターのSR16000M1、お よび、東京工業大学 学術国際情報センター TSUBAME2.0 (先端研究施設共用促進事業)のもとで、 OCTA/SUSHIの大規模計算を実施した。大規模な OCTA/COGNAC 計算は、北海道大学情報基盤 センター SR16000M1 用に、SMP 並列化された COGNAC を利用させて頂いたことを感謝します。 LAMMPS の利用および大規模可視化については、JHPCN 学際大規模情報基盤共同利用・共同研究 拠点での検討成果を活用させて頂き感謝いたします。OCTA/SUSHI から、OCTA/COGNAC、そし てLAMMPS を活用した次世代デジタルエンジニアリングのオープンイノベーション活動に関しご助 言を頂いたことに対して、北京航空航天大学 土井正男教授に感謝いたします。Betti 数計算に関し ては、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。

# 参考文献

- T. Aoyagi, T. Honda, and M. Doi, "Microstructural study of mechanical properties of the ABA triblock copolymer using self-consistent field and molecular dynamics", *J. Chem. Phys.*, 117, 8153 2002.
- M. W. Matsen and R. B. Thompson, "Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts", J. Chem. Phys., 111, 7139 1999.
- K. Kremer and G. S. Grest, "Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular dynamics simulation", J. Chem. Phys. 92, 5057 1990.
- G. S. Grest, M.-D. Lacasse, K. Kremer, and A. M. Gupta, "Efficient continuum model for simulating polymer blends and copolymers", *J. Chem. Phys.* 105, 10583 1996.
- M. Murat, G. S. Grest, and K. Kremer, "Statics and Dynamics of Symmetric Diblock Copolymers: A Molecular Dynamics Study", *Macromolecules* 32, 595 1999.
- 6) http://octa.jp 2013.
- 7) http://lammps.sandia.gov 2013.
- 8) http://jhpcn-kyoten.itc.u-tokyo.ac.jp 2013.
- 9) T.Honda and T.Kawakatsu "Computer simulations of nano-scale phenomena based on the dynamic density functional theories: Applications of SUSHI in the OCTA system " in "Nanostructured Soft Matter", A.V.Zvelindovsky, ed., (Springer-Verlag, Berlin, 2007) 461-493.