

大規模粗視化MDシミュレーションを用いた 次世代高機能ポリマー材料の開発

Development of High Performance Polymer Materials for the Next Generation using Large Scale Coarse-grained Molecular Dynamics Simulation

富永 哲雄*¹
Tetsuo Tominaga

畠添 拓実*²
Takumi Hatazoe

曾根 卓男*³
Takuo Sone

森田 裕史*⁴
Hiroshi Morita

萩田 克美*⁵
Katsumi Hagita

Large scale composite systems consisting of high polymer chains and different structures of filler aggregates modeled by reverse Monte Carlo method from a part of USAXS data of rubber compounds obtained in the large synchrotron radiation facility SPring-8 were considered. We have done stress-strain curve simulations for models with bonds between fillers and cross-linked polymers. The difference of experimental stress-strain curves between end-modified SBR and non-modified SBR has been reproduced qualitatively by simulation. Behaviors of large strain region of experimental stress-strain curves can be explained by the difference of maximum elongation of network chains due to that of bonds with fillers in end-modified SBR and non-modified SBR. Behaviors of small strain region, however, cannot be explained by the current simulation model. Interactions between fillers are thought to be important in this region, thus need to be studied further.

1 はじめに

産業用ポリマー材料の高機能化は、タイヤ用ゴム、半導体製造用フォトレジスト、液晶ディスプレイ用配向膜などで強く求められ、スーパーコンピュータによる計算科学的設計に強い期待が寄せられている。

自動車用タイヤでは、タイヤ性能(転がり性、ウェットグリップ性能、騒音性など)のラベリング制度が国内外で導入され、転がり抵抗の小さい低燃費タイヤが広く用いられるようになってきた。低燃費タイヤでは、ポリマー末端に官能基を導入した溶液重合SBR(スチレン・ブタジエンゴム)、すなわち末端変性SBRが用いられ、グリップ力を損なうことなく転がり抵抗低減を実現している。タイヤ性能は、ゴム

組成物中の補強材(フィラー)の凝集構造、ゴムの架橋構造が密接に関係すると考えられている。ゴム組成物は複雑なナノコンポジット材料であるため従来の実験装置では十分な構造解析ができなかったが、SPring-8、J-PARC/MLFなどの大型実験施設の利用によりフィラーの階層構造やゴムの架橋構造が明らかになりつつある。末端変性SBRについては、SPring-8の超小角X線散乱(USAXS)実験により、フィラーの一次凝集体が未変性SBRに比べ細かく分散していることが分かった。しかし、このようなゴム中でのフィラーの凝集構造の違いがゴム物性とのように関係するかについてはまだ十分に解明できていない。

タイヤ用ゴムの機能発現メカニズム解明には粗視化分子動力学(MD)シミュレーションが有効と考えられ、これまでに多くの研究がなされている¹⁻⁴⁾。本研究では低燃費タイヤに用いられる末端変性SBRにおける機能発現機構について調べるため、ゴム組成物をモデル化したフィラー・ゴム複合系の大規模粗視化MDシミュレーションを行った。ゴム組

*1 1987年入社 物性分析室

*2 2012年入社 物性分析室

*3 1995年入社 機能高分子研究所高分子材料開発室

*4 産業技術総合研究所機能材料コンピューショナルデザイン研究センター

*5 防衛大学校応用科学群応用物理学科

成物における機能発現にはファイラー凝集構造やゴム架橋構造が複合して寄与すると考えられるが、今回はファイラーとゴムの結合の違いに着目した応力-ひずみ曲線(SSカーブ)シミュレーションを行い、末端変性SBRと未変性SBRがそれぞれの応力-ひずみ曲線のどの領域の振る舞いに影響を与えるか調べることを目的とする。

2 シミュレーション

本研究では、平成25年度「京」を含むHPCI共用計算資源の利用研究課題hp130050で検討したファイラー・ゴム複合系モデルを用いた⁵⁾。このシミュレーションモデルは、8192個のファイラーと148,160本の高分子鎖で構成される。ファイラー粒子は980個のLJ粒子を使って表面粒子のみでファイラーを表現するモデルを用い、1本の高分子鎖は1024個のレナードジョーンズ(LJ)粒子からなる鎖で表現した。その結果、ファイラー粒子と高分子鎖を合わせた全粒子数は約1.6億個となった。このような大規模系のシミュレーションは、スーパーコンピュータ「京」を利用することで初めて実施可能である。ファイラー配置は、末端変性SBRにファイラーとしてシリカを配合したゴム組成物試料および未変性SBRに関する同様のゴム組成物試料の超小角X線散乱(USAXS)データ⁶⁾を援用する方針とした。大型放射光施設SPRING-8で測定したUSAXSプロファイルは、qレンジが約 0.001 nm^{-1} から 0.05 nm^{-1} の領域で、2種のゴム試料の間に明確な差異があった。これは、ファイラーの凝集構造が異なり、末端変性SBRではファイラーが小さな一次凝集体として均一に分散しているのに対し未変性SBRでは大きな一次凝集体が存在するためと考えられる。約1.6億粒子の粗視化MDの系で2つの試料でのファイラー凝集状態の影響を調べるために、2つの試料間で差異があったデータの一部である 0.0225 nm^{-1} 以上の領域を利用し、逆モンテカルロ法でファイラーの3次元構造モデル⁵⁾を作成した。この手順で末端変性SBRおよび未変性SBRのファイラー配置を確定したのちに、Bond fluctuationモデルで絡み合う高分子鎖をシミュレーション空間に配置した。その結果を、粗視化MD法の配置に1対1で置き換えた。ファイラー粒子のLJ粒子については、LAMMPSの'fix rigid'機能を使ってファイラー粒子を剛体として扱う設定をした。

本研究ではゴム組成物における機能発現因子のうちファイラー(シリカ)とゴムの結合について検討する。末端変性SBRは高分子鎖末端の官能基がシリカと結合するのに対し、未変性SBRはシランカップリング剤を介してシリカと結合することが知られている。末端変性SBRのゴム配合物に

は未変性SBRのゴム配合物と同量のシランカップリング剤を含んでおり、末端変性SBRは末端の結合とシランカップリング剤を介した結合の両方が存在することになる。ファイラーとゴムの結合モデルとして、末端変性SBRの高分子鎖末端をファイラー粒子と反応させ、シランカップリング剤を介した結合は高分子鎖の中心をファイラー粒子と反応させることとした。ファイラー粒子と高分子鎖を配置した系に対し、分子動力学法ソフトLAMMPSの化学反応機能を利用して最初にファイラー粒子と高分子鎖を結合し、次に高分子鎖中にランダムに設定した架橋点同士を反応させる架橋反応を行った。結果としてファイラーと結合したゴム(架橋高分子)のモデル系を得た。実験では、末端変性SBRは末端およびシランカップリング剤を介した結合、未変性SBRはシランカップリング剤を介した結合の組み合わせとなるが、本研究では機能の切り分けをするため、実験的に作ることのできない末端変性SBRのファイラー配置についてシランカップリング剤を介した結合のみ、未変性SBRのファイラー配置について末端とシランカップリング剤を介した結合を行ったモデルを加えた4ケースのシミュレーションを行った。

並列計算はフラットMPI法で行った。昨年度の研究課題hp130050⁵⁾で最初に行ったノード形状を指定しない計算では、1024ノード以上で並列化効率が著しく低下し、4096~16384ノードで計算時間が増加する結果となった。ノード形状を指定することにより4096ノード以上で計算時間が増加することはなくなるが、1024ノード以上での並列化効率低下の改善効果は限定的だった(図1参照)。並列数増加により剛体ファイラーが2つのノードにまたがる確率が高くなることから、並列化効率の低下をLAMMPSの'fix rigid'機能を使ったファイラーの拘束条件によるものと考え、'fix rigid'を使わない計算を行ったところ、図1に示される通りノード数増加による並列化効率低下が抑えられることが分かった。従って、高並列計算を行うためには'fix rigid'機能を使わない方法が求められる。一方、SSカーブシミュレーションにおける変形速度は、実験に対応させるためにはできるだけ遅い方が望ましいが、計算時間が長くなるため計算資源による制限を受ける。本研究では、与えられた計算資源を考慮し変形速度を $0.1\sigma/\tau$ とした。この場合、ステップジョブ機能を使うことにより並列化効率低下が顕在化していない432ノードでSSカーブシミュレーションを行うことが可能であることから、'fix rigid'機能を使った剛体ファイラーモデルを使うこととした。

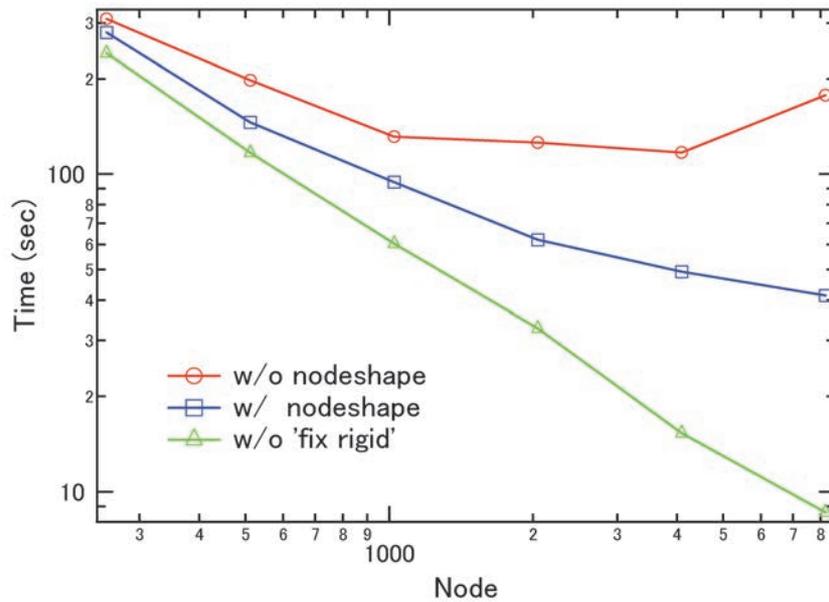


Figure 1 Dependence of computational time on node number.

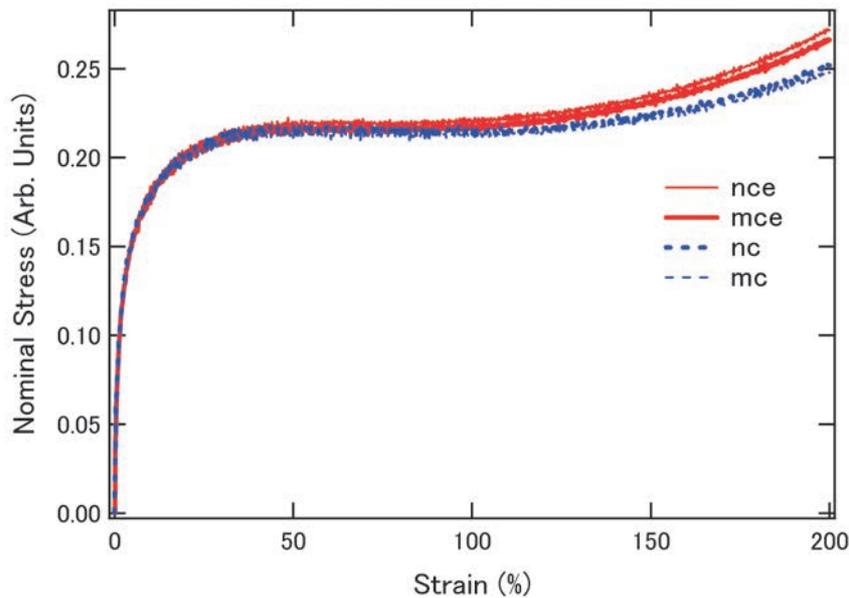


Figure 2 Stress-strain curves obtained by MD simulations.

3 結果および考察

図2にシミュレーションによるSSカーブを示す。図中太実線は実験に対応する末端変性SBRのフィラー配置で高分子末端と高分子鎖の中心をフィラー粒子と結合したモデル(mce)、細実線は比較の未変性SBRのフィラー配置で高分子末端と高分子鎖の中心をフィラー粒子と結合したモデル(nc)、太破線は実験に対応する未変性SBRのフィラー配置で高分子鎖の中心を反応させたモデル(nc)、破線細線は比較の末端変性SBRのフィラー配置で高分子鎖の中心を反応させたモデル(mc)である。表1に各モデルにおける高分子鎖数、高分子中心および末端の反応数を示

す。高分子末端および高分子鎖中心の反応数は各モデル間でほぼ同じ値である。図2で実験に対応するmce(太実線)とnc(太破線)を比べると、ひずみ100%以上でmceが大きいことが分かる。また、同じ結合モデルの末端変性SBRと未変性SBRを比べると、未変性SBRが若干大きいことが顕著な差がないことが分かる。

図3にUSAXS実験で得た末端変性SRBおよび未変性SBRのシリカ配合物試料のSSカーブ実測データを示す。ひずみ150%以下では未変性SBRが大きく、ひずみ150%以上では末端変性SBRの方が大きい。この実験結果をシミュレーションと比較すると、末端変性SBRと未変性SBRの

Table 1 Number of polymers and number of reaction points between fillers and polymers.

Model	Number of Polymers	Polymer Center	Polymer End
mce	148,160	19,755	32,490
mc	148,160	20,817	—
nce	148,160	19,811	—
nc	148,160	20,885	32,306

大小関係の変化が定性的に一致していることが分かる。

実測データにおいて高ひずみ域では末端変性SBRが高い応力値を示している。シミュレーションにおいても末端変性SBRのモデルであるmceは、未変性SBRのモデルであるncより大きな応力値となっている。比較のモデルnceの応力値がmceと同程度であることから、応力値の増大は高分子末端とフィラーの結合によるものと考えられる。この変形領域では架橋ゴムにおける網目鎖の伸び切り鎖効果が応力に寄与すると考えられている。実験に対応するモデルmceとncを比較すると実効的架橋点として働く高分子鎖とフィラーの反応点は高分子末端とフィラーの結合の分だけmceの方が多い。ゴムの変形により架橋点が動くが、フィラーとの結合点は高分子同士の架橋点に比べ動きの自由度が小さいので、フィラーと結合した末端鎖が伸び切り鎖になる確率が高くなり応力が増加したと考えられる。

ゴム弾性理論によると、低ひずみ領域における応力の立ち上がりは網目鎖密度が大きいほど大きくなる。上記考察から分かるように末端変性SBRの実効網目鎖密度は未変

性SBRより大きいことから、低ひずみ領域における応力の架橋ゴム成分は末端変性SBRの方が大きいと考えられるが、実測のSSカーブでは低ひずみ領域の応力は未変性SBRの方が大きい。これは応力へのフィラーからの寄与が未変性SBRの方が大きいためと考えられる。一方、シミュレーションでは実測のような末端変性SBRと未変性SBR間の顕著な差は見られていない。応力のフィラー成分の発現因子としては、フィラー構造、フィラー・ゴム相互作用、フィラー間相互作用が考えられる。本研究ではフィラー構造およびフィラー・ゴム相互作用は考慮されているがフィラー間相互作用が考慮されていないため、低ひずみ領域における末端変性SBRと未変性SBRの差が十分記述できなかったものと考えられる。フィラー間相互作用については来年度検討する予定である。

図4に今回検討した4モデルのひずみ200%におけるフィラー配置を示す。見やすくするためシミュレーションセルから厚さ100σの領域(全体の約25%)を切り出して表示したものである。初期構造が末端変性SBRのフィラー配置で結合モデルの異なるmceとmcは、ひずみ200%でもほぼ同じフィラー配置になっていた。未変性SBRのncとnceについても同様の結果である。ひずみ200%の応力値は結合モデル間で異なり、この違いは結合モデル間の実効網目鎖密度の違いによると考えられるが、上記はこの考察を支持する結果となっている。また、本モデルではフィラーと高分子鎖の結合は一軸延伸におけるフィラー構造変化に影響を与えないといえる。しかし、応力のフィラー成分が重要と考えられる低ひずみ領域における試料間の応力の

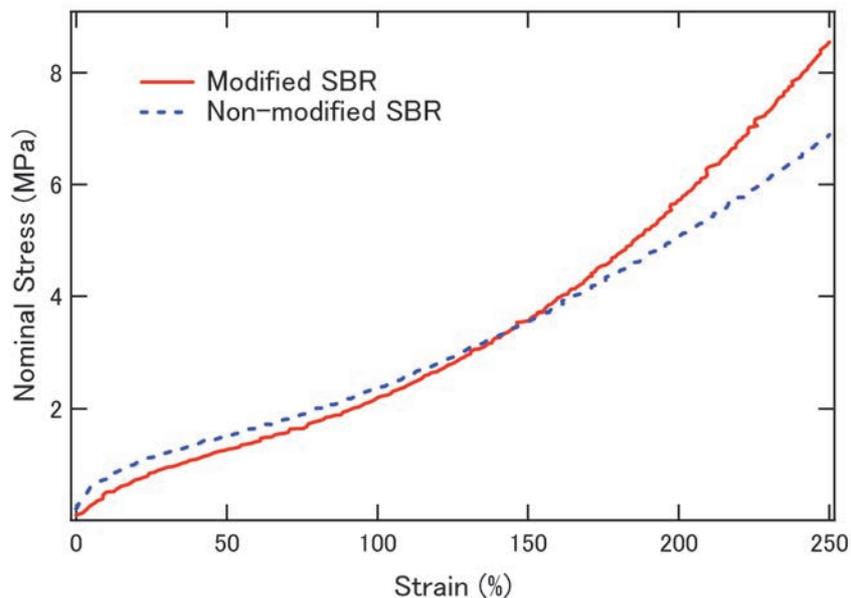


Figure 3 Stress-strain curves of modified and non-modified SBRs.

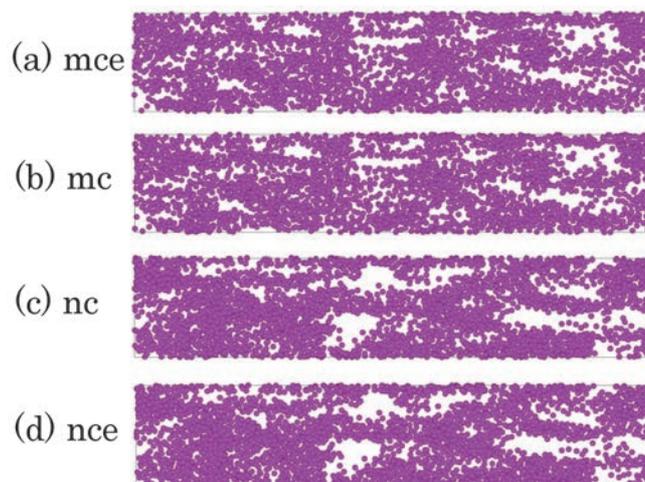


Figure 4 Filler configurations in 200% of strain.

違いを本モデルで十分再現できていないことから、上記が実験に対応しているということとはできない。低ひずみ領域における試料間の応力の違いを説明するためには、フィラー間相互作用、伸長速度依存性等につき検討する必要があると考えられる。

4 まとめと今後の課題

大型放射光施設SPring-8で取得したゴム組成物試料のUSAXSデータの一部を用いRMC法でモデリングした凝集状態の異なるフィラー構造に対し高分子鎖を配置した大規模複合系について、フィラーと架橋高分子を結合したモデルのSSカーブシミュレーションを行った。末端変性SBRと未変性SBRのSSカーブ実測データの違いについて、シミュレーションで定性的に再現することができた。実測のSSカーブのうち高ひずみ領域の振る舞いは末端変性SBRと未変性SBRのフィラーとの結合様式の違いによる網目鎖の伸び切り鎖効果の違いとして説明できるのに対し、低ひずみ領域の振る舞いについてはフィラーのモデル化が不十分のためシミュレーションで説明することができなかった。

今後の課題は、SSカーブにおける低ひずみ領域の精度アップである。検討項目としては、シミュレーションモデルについてフィラー間相互作用、シミュレーション条件について応力のフィラー成分に対する伸長速度依存性が挙げら

れる。

謝辞

本研究は、理化学研究所のスーパーコンピュータ「京」を利用して得られた成果である(課題番号:hp130050, hp140082)。ここに感謝の意を表する。

発表先

平成26年度HPCIシステム利用研究課題利用報告書, hp140082

引用文献

- 1) 森田裕史:日本ゴム協会誌, **80**, 350 (2007).
- 2) 木村陽介:*Polyfile*, **49**, 36 (2012).
- 3) 柳生裕聖:日本機械学会論文集, **80**, CM0032 (2014).
- 4) K. Hagita, H. Morita, M. Doi and H. Takano : *Macromolecules*, **49**, 1972 (2016).
- 5) 富永哲雄:平成25年度HPCIシステム利用研究課題利用報告書, hp130050.
- 6) 湯淺毅, 富永哲雄, 曾根卓男:日本ゴム協会誌, **86**, 249 (2013).