

絡み合い密度制御モデルによるSSカーブシミュレーション

Coarse Grained Molecular Dynamics Simulation of Entanglement Density Controlled Rubber Model under Uniaxial Elongation

山村 浩樹*1
Hiroki Yamamura

富永 哲雄*2
Tetsuo Tominaga

足立 拓海*3
Takumi Adachi

千賀 寛文*4
Hirofumi Senga

Coarse-grained molecular dynamics (MD) simulation has been frequently used to analyze physical properties of crosslinked rubber. However, a conventional coarse-grained model (original Kremer-Grest model) uniquely determines entanglement density of polymer melt and consequently is unable to reproduce change of stress-strain curve by hydrogenation of styrene-butadiene rubber (SBR). For that reason, novel MD simulations were performed using Kremer-Grest model with angle potential in order to confirm whether the stress-strain curve of the simulation fits that of the tensile test for SBR. Unlike original Kremer-Grest model, this model made it possible to control entanglement density. For hydrogenated SBR having different hydrogenation rate, we made novel crosslinked rubber models with entanglement densities corresponding to experimental values of viscoelastic experiments. The simulated values of the stress-strain curve were in good agreement with the experimental values. Furthermore, it is notified that the increment of entanglement density plays an important role in the change of stress-strain curve by hydrogenation of SBR.

1 はじめに

一般によく知られている通り、ゴムはタイヤ、ローラー、ベルトなど多種多様な工業製品への用途展開が行われている材料である。現在、ゴムノキから採取される天然ゴムの他に、石油やナフサの分解物を主原料とするSBR(スチレン-ブタジエンゴム)、IR(イソプレンゴム)、BR(ブタジエンゴム)などの合成ゴムが商用化されているが、ゴム種によって応力-ひずみ曲線(SSカーブ)や粘弾性挙動などの物性が大きく異なるため、その性質差を解明することは科学的にも実用的にも極めて重要である。上述のSBRは汎用の合成ゴムであるが、水素添加(水添)を行うとSSカーブの形状が大きく変化する。この水添に伴う変化は、ポリマー鎖の絡み合い量変化に起因すると推測されているが詳細は分かっていない。ゴム材料は分子量、絡み合い量、架橋状態などの複数要素から構成される3次元ネットワーク

構造を有している。このため、物性発現メカニズムは複雑であり、物性に対する各要素の寄与を実験的に切り分けることが難しい場合、コンピュータシミュレーションが切り分けに有効であると考えられる。ゴム材料に関しては、計算規模を大きくしても比較的成本を抑えやすく、絡み合いや架橋構造を容易にモデル化可能な粗視化分子動力学(CGMD)シミュレーションが特に有効であると考えられ、多くの研究例が報告されている¹⁾⁻⁵⁾。シミュレーションを検討する上では、調査したい対象を明確にし、各現象に適したモデルを作製することが重要である。本研究では、絡み合い量(密度)を制御したシミュレーションモデルを作製しSSカーブの計算を試みた。モデル化の際は実験との比較が行いやすいように、絡み合い密度と架橋条件に対して実験から観測される制約を設けた。この実験結果を反映させるモデルにより計算したSSカーブを用い、SBRの水添前後におけるSSカーブの形状変化に対する絡み合いの寄与を調査した結果、本モデルの有効性を確認したので以下報告する。

*1 2014年入社 物性分析室

*2 1987年入社 物性分析室

*3 2013年入社 機能高分子研究所高分子材料開発室

*4 2011年入社 機能高分子研究所高分子材料開発室

2 実験

2.1 試料

重量平均分子量 $M_w = 1.2 \times 10^5$ のJSR製溶液重合SBR (SBR-1) に水素添加を行い、水添率の異なる2種類の水添SBR試料を得た(低水添率品:SBR-2, 高水添率品:SBR-3)。これらの試料に硫黄, N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールサルフェンアミド, ジフェニルグアニジン, 酸化亜鉛, ステアリン酸を配合, 160 °Cで30分間の熱プレスを行い架橋試料を作成した。

2.2 測定

未架橋試料に対する引っ張りの動的粘弾性試験から絡み合い密度を, 架橋試料に対するJIS K6251に準じた引っ張り試験からSSカーブを得た。動的粘弾性試験にはTA instruments社製ARES-G2を用い, ひずみ1 %, 周波数1 Hz, 昇温速度5 °C/minの条件の下, -80 °C ~ 100 °Cの温度範囲で実施した。

3 結果と考察

3.1 SSカーブおよび動的粘弾性の評価

Figure 1に動的粘弾性試験より得られたYoung率 E' , および, $\tan \delta$ の温度依存性を示す。-10 °C付近以上の

ゴム状態と考えられる領域では, 水添率増加に伴い E' も増加傾向を示していた。ゴム状態における未架橋試料の弾性率は絡み合い量のみに依存すると仮定し, 本実験結果と以下の式(1)より, 各SBRの絡み合い密度 ν_e を求めた。

$$\nu_e = G_N^0/RT, E' = 3G_N^0 \quad (1)$$

ここで, G_N^0 は平衡弾性率, R は気体定数, T と E' はガラス転移温度 T_g 以上において $\tan \delta$ が最小になる温度とその時のYoung率を示している。Table 1に, SBR-1 ~ 3における T_g ($\tan \delta$ のピークトップ温度と定義), $\tan \delta$ 最小時の温度 $T_{\tan \delta(\min)}$, ν_e , および, 各SBRの ν_e 値をSBR-1の値で割った上昇率 $\nu_{e,up}$ を示す。水添を行っていないSBR-1に比べ, 水添後のSBR-2では41 %, SBR-3では69 %の絡み合い密度上昇を確認した。

Figure 2に, SBR-1 ~ 3におけるSSカーブを示す。ひずみ50 %程度までの低ひずみ領域における応力は, SBR-3 = SBR-2 > SBR-1となっており, 水添の有無による影響が大きいと考えられた。一方, ひずみ100 %以上の高ひずみ領域における応力は, SBR-2 > SBR-3 > SBR-1となっており, 水添率も影響していると考えられた。Table 1に示したように, 破断ひずみ E_B と破断強度

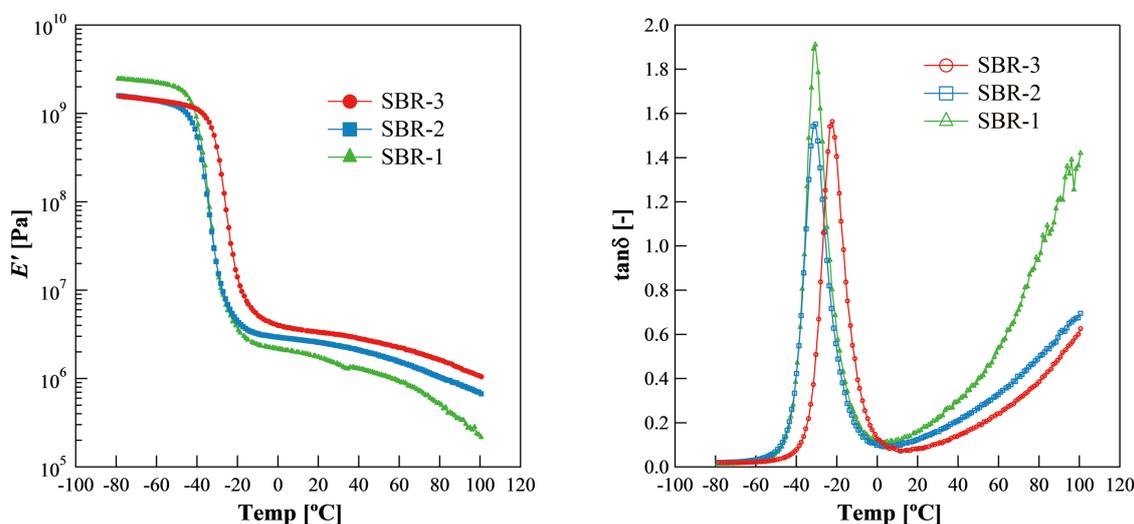


Figure 1 Temperature dependences of E' and $\tan \delta$ for SBR samples.

Table 1 Viscoelastic parameters of SBR samples (T_g , $T_{\tan \delta(\min)}$, ν_e and $\nu_{e,up}$; by dynamic viscoelastic measurements, E_B and T_B ; by tensile tests)

Sample	T_g [°C]	$T_{\tan \delta(\min)}$ [°C]	ν_e [10^{-4} mol/cm ³]	$\nu_{e,up}$ [-]	E_B [%]	T_B [MPa]
SBR-1	-31	3.67	2.88	1	250	1.6
SBR-2	-31	5.30	4.05	1.41	347	4.5
SBR-3	-23	13.1	4.87	1.69	532	14.2

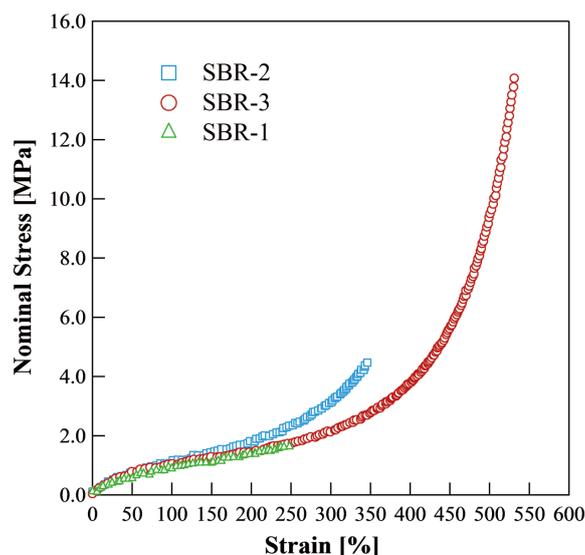


Figure 2 Stress-strain curves of SBR samples.

T_B は水添率増加に伴い上昇, SBR-3では特に大きな値を示し, 非常に高強度の材料となっていることが伺えた.

3.2 シミュレーション

3.2.1 モデルの設計

CGMDシミュレーションで一般に広く使用されているモデルとして, Kremer-Grest (KG) モデル⁶⁾が挙げられる. 本モデルはゴム材料の研究へも適用されているが, 絡み合い密度は一意に決まってしまう変更できないという性質を持っている. このため, オリジナルのKGモデルでは本報の目的を達成できないと考えられる. そこで, KGモデルに結合変角ポテンシャル⁷⁾を組み合わせることで, 絡み合い密度の制御が可能なモデルへと改良を行った. 結合変角ポテンシャル U_{bend} は, 連結する3粒子の間に設定されるポテンシャルであり, $U_{\text{bend}} = k_{\theta}(1 - \cos \theta)$ で定義される. θ は結合角の補角を示しており, k_{θ} が大きいほどポリマー鎖は広がり, 絡み合い密度が増加するモデルとなっている.

ポリマー鎖を対象としたMDシミュレーションでは, 絡み合い発生の有無, バルク状態を記載するのに必要なポリマー数密度, 計算コストや統計精度などを考慮し, ポリマー鎖長と鎖数を決定する必要がある. 本報では, U_{bend} を追加した以外はオリジナルのKGモデルと同じパラメータを使用しており, 初期鎖長として絡み合いの発生が確認される鎖長200, バルク状態を表すとされるポリマー数密度 $0.85 \sigma^{-3}$ を選択している. この設定においても計算に支障のない系の大きさ, 計算コスト, および, 統計精度を考慮し, ポリマー鎖数を250とした計50000粒子系を

採用した. 各SBRのモデルに応じた k_{θ} を設定し, 十分な時間の緩和計算を行った後, 分子量を実験系と概ね揃えることを目的にポリマー鎖の末端同士を反応させ, 平均鎖長1351鎖数37のポリマー構造を得た. その後, ポリマー粒子の一部を架橋点に変化させ, 架橋点同士が閾距離以内に接近した際に架橋点同士を結合させる架橋反応シミュレーションを実施した. 得られた架橋ゴム構造に対し, ポアソン比0.5, 温度 $1.0 \epsilon/k_B$ の条件下, ポリマーの緩和速度よりも十分遅いと考えられるひずみ速度 $3.49 \times 10^{-7} \tau^{-1}$ で一軸伸長シミュレーションを行い, ひずみ400%までのSSカーブを得た. 本報において, ポリマー鎖のモデリングと末端反応シミュレーションにはOCTA/COGNAC⁸⁾を, 緩和, 架橋, および, 一軸伸長シミュレーションにはLAMMPS⁹⁾を用いた.

3.2.2 絡み合い密度制御

本報の計算において, 最も重要な部分は k_{θ} 値によるモデル間の絡み合い密度制御である. CGMDシミュレーションでは, 粗視化に伴い単位が実験系と異なっており, 比較を行うためには単位を揃えるか, 無次元化を行う必要がある. 単位を揃える場合, 任意性が高くなってしまいう可能性があるため, 今回は絡み合い密度を絶対値として使用するのではなく, 水添に伴う上昇率 v_{sup} という無次元量で表すこととした. Table 1に記載したように, SBR-2は $v_{\text{sup}} = 1.41$, SBR-3は $v_{\text{sup}} = 1.69$ であった. 本報では, この実験結果と文献の情報を基に各モデルの k_{θ} を設定した. Sukumaranらは, シミュレーションとバルク状態の実験におけるポリマー鎖の広がりを比較し, 各 k_{θ} 値のモデル

と対応するゴム種を報告している¹⁰⁾。 $k_\theta=0$ モデルが天然ゴム (NR) とイソプレンゴム (IR), $k_\theta=0.75$ モデルがポリスチレン (PST), $k_\theta=1.5$ モデルがポリブタジエン (PBD), $k_\theta=2.0$ モデルがポリエチレン (PE) の広がりに対応すると報告されており, 本報ではSBRを対象としているため, SBR-1モデルとして $k_\theta=0.91$ を選択した。また, 水添に伴い主鎖構造がPEに近くなっていくと考えられ, $k_\theta=1.50$ をSBR-2, $k_\theta=1.88$ をSBR-3のモデルとした。これらモデルの緩和後構造に対し, プリミティブパスアナリシス¹⁰⁾を行うことで ν_e , および, $\nu_{e,up}$ を計算したところ, SBR-2モデルは $\nu_{e,up}=1.42$, SBR-3モデルは $\nu_{e,up}=1.66$ となり, 実験とほぼ一致する値が得られた。

3.2.3 架橋点数の設定

次に, 架橋点数の設定に関する検討を行った。水添に伴いポリマー主鎖の二重結合ユニット量が減少していくため, 水添率の高いSBRほど仕込みの架橋密度は減少すると考えられる。このため, シミュレーションにおける架橋点数はSBR-1モデル \geq SBR-2モデル \geq SBR-3モデルと設定するのがよいと考えられる。絡み合い密度の設定と同様に, 架橋密度の設定にも各SBRの実験結果を反映することが望ましいが, 正確な仕込みの架橋密度を実験で求めることは困難である。そこで今回, まずSBR-1に関して実験値と計算値間の比較を行い, 基準となる架橋点数を決定することとした。具体的には, 架橋点数を変えた計算を複数実施し, それぞれ定数倍を行って実単位に変換した際に実験値とよく一致する条件を求めた。結果, SBR-1モデルの架橋点数として686という値を見出した。

3.3 SSカーブ実測値とシミュレーション結果の比較

実験, および, シミュレーションで得られたSSカーブの比較結果をFigure 3に示す。水添モデルにおける架橋点数は, SBR-1モデルに設定した686を超えない範囲で複数の架橋点を検討し, SBR-2モデルは架橋点数686, SBR-3モデルは架橋点数316を選択した。シミュレーションのSSカーブは, SBR-1モデルの架橋点数検討で得られた単位換算パラメータ $a=26.37 \times 10^6 \text{ Pa}/(\varepsilon/\sigma^3)$ を用い, 実単位へ変換している。ここで, ε と σ はそれぞれシミュレーションにおけるエネルギーと長さの単位を示し, ε/σ^3 は応力の単位となる。いずれのモデルにおける計算値も, 実験のSSカーブをよく再現していた。このため, 今回のモデル, および, 作製方法は, 実験と十分に対応付く妥当なものであると考えられる。

ひずみ50%程度までの低ひずみ領域における応力は弾性率と相関があり, アフィンネットワーク理論によると有効網目鎖密度 ν_{eff} に比例するとされている。 ν_{eff} は, 絡み合い密度 ν_e と架橋密度 ν_c を足した値から損失分である ν_{loss} (有効でない架橋点や絡み合いなど) を引いたものになると考えられる。SSカーブから ν_{eff} を求める方法として, Mooney-Rivlin (MR) 式によるフィッティングがあり, 今回のシミュレーション結果に対して適用を行った。MR式は公称応力 S , 公称ひずみ λ , パラメータ C_1 , および, C_2 を用いて式 (2) の形で表される。

$$S = 2(C_1 + C_2/\lambda)(\lambda - \lambda^{-2}) \quad (2)$$

C_1 値には架橋と絡み合いの両方が, C_2 値には絡み合いが関係していると考えられており¹¹⁾, ν_{eff} は $2(C_1 + C_2)$ を

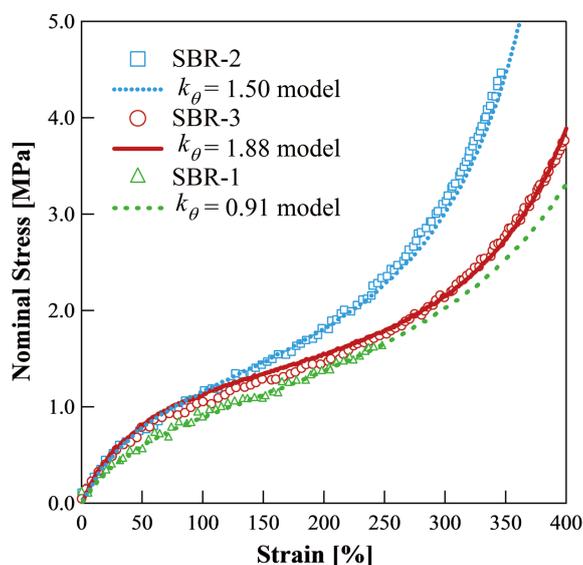


Figure 3 Comparisons of stress-strain curves between experiments and CGMD simulations.

Table 2 Simulation model parameters for this study
 (ν_c : crosslink densities, ν_e : entanglement densities, ν_{eff} : fitting values by Mooney-Rivlin equation, $\nu_{loss} = \nu_c + \nu_e - \nu_{eff}$, unit: $10^{-2} \sigma^{-3}$)

Simulation model	ν_c	ν_e	$\nu_c + \nu_e$	ν_{eff}	ν_{loss}
$k_\theta = 0.91$ model	1.00	2.23	3.23	2.51	0.72
$k_\theta = 1.50$ model	1.00	3.17	4.17	3.28	0.89
$k_\theta = 1.88$ model	0.41	3.70	4.11	3.80	0.31

$k_B T$ で割った値として定義される。MR式は鎖の伸び切りを考慮しておらず、フィッティングは鎖の伸び切りが発生するひずみまでとすべきであるため、今回のフィッティング範囲としてひずみ20%~170%を選択した。Table 2に、架橋密度と絡み合い密度の仕込み値 ν_c , ν_e , $\nu_c + \nu_e$, SSカーブに対するMR式フィッティング値 ν_{eff} , および, $\nu_{loss} (= \nu_c + \nu_e - \nu_{eff})$ を示す。 $\nu_c + \nu_e$ 値は $k_\theta = 1.50$ モデル $\approx k_\theta = 1.88$ モデル $> k_\theta = 0.91$ モデルの順であったが, ν_{eff} 値は $k_\theta = 1.88$ モデル $> k_\theta = 1.50$ モデル $> k_\theta = 0.91$ モデルの順で水添に伴い増加する傾向であり、低ひずみ領域における応力の大小と関係しているものと考えられる。また、いずれのモデルも $\nu_c + \nu_e > \nu_{eff}$ の関係性を示していた。前述の損失による影響と考えられ、 ν_{loss} 値は $k_\theta = 1.50$ モデル $> k_\theta = 0.91$ モデル $> k_\theta = 1.88$ モデルの順であった。 $k_\theta = 1.50$ モデルと $k_\theta = 0.91$ モデルは同架橋密度であるが、絡み合い密度に差がある。本架橋密度では、架橋点間に拘束され有効でなくなる絡み合い点が多数発生してしまい、 $k_\theta = 1.50$ モデルは絡み合い密度が大きくとも ν_{loss} も大きくなってしまふものと考えられる。一方、 $k_\theta = 1.88$ モデルの程度まで架橋密度が低下すると、有効でない架橋（近接する架橋点が事実上一体となって動くなど）も絡み合いの損失も低下し、他のモデルに比べて ν_{loss} が小さくなったと考えられる。

次に、ひずみ100%程度以上の高ひずみ領域における挙動差について考察を行った。この領域で見られる応力増大は、鎖の伸び切りに起因するものである。シミュレーションのSSカーブを見ると、伸び切りは $k_\theta = 1.50$ モデル $> k_\theta = 0.91$ モデル $> k_\theta = 1.88$ モデルの順により低ひずみから発生していた。ひずみが大きくなってきた際、固定された架橋が多い $k_\theta = 0.91$ モデルと $k_\theta = 1.50$ モデルでは応力を逃がしにくく、伸び切りが発生しやすいが、絡み合いが多い $k_\theta = 1.88$ モデルでは網目鎖に沿って絡み合い点が動くことで、伸び切りを回避できる余地を有していると考えられる。実験のSSカーブを見ると、SBR-1は伸び切りが発生する前に破断しているが、SBR-2とSBR-3では伸び切りが発生している。また、SBR-3は、伸び切り発生も破断もSBR-2より大幅に遅い。今回のシミュレーション

ンでは破断現象を扱うことはできないが、SBR-3は他のSBRに比べて架橋密度が低く、絡み合い密度が高いため伸び切り発生が遅く、さらに、伸び切り発生後も局所的な応力集中が起りにくいために高い破断強度を示すと推測される。

実験では ν_c と ν_e を独立に調整することは難しいが、シミュレーションであれば可能であり、より深い考察が行える。今回、 ν_c と ν_e を同時に制御したモデルでSSカーブの計算を行った結果、実験と良好な一致が得られ、解析結果も両者で矛盾しないと考えられた。このため、SBRの水素添加前後におけるSSカーブの形状変化メカニズムを説明することができたと考えられる。

4 まとめと今後の課題

SBRの水素添加前後におけるSSカーブの形状変化には絡み合い密度の変化が関係していると考えられていたが、実験的な証明が困難であり詳細は不明であった。そこで、絡み合い密度を制御したモデルによる粗視化分子動力学シミュレーションを実施し、絡み合いが与える影響の考察を試みた。未架橋試料の粘弾性実験から観測した水添前後における絡み合い密度の変化、および、主鎖構造に起因する架橋密度の変化をシミュレーションモデル構築時に取り込んだところ、実験とよく一致するSSカーブの計算値が得られた。Mooney-Rivlin式によるSSカーブのフィッティングを行った結果、水添により絡み合い密度が増加するとともに有効網目鎖密度も増加するため、低ひずみ領域における応力が増加することが分かった。また、高水添SBRは、絡み合いが多いためひずみ増加時に鎖の伸び切りを回避しやすく、架橋が少ないため伸び切り発生後も局所的な応力集中が起りにくいと推測される。このため、非水添SBRや低水添SBRと比べて、顕著に高い破断ひずみと破断強度を示すと考えられる。

今回用いたシミュレーションモデルは非常にシンプルなもので、モデル間差は絡み合い密度と架橋密度のみであるが、実験結果をよく再現できている。このため、SBRの水添に伴うSSカーブ変化の主要因が、絡み合い密度の変化であることは間違いない。粗視化分子動力学シミュ

レーションは実験系との対応に難しさが伴うが、シンプルであるが故にモデル化を工夫することで、物理現象の本質を捉えやすい手法でもあると考えられる。ゴム材料の開発に貢献する上では、SSカーブだけでなく、粘弾性シミュレーションやファイラー充填系のシミュレーションも重要と考えられるため、引き続き技術開発を行っていく予定である。

謝辞

本研究は、産総研共同研究コンソーシアム「ゴム・エラストマーにおける理論・シミュレーション基礎研究会」において得られた成果をベースに進めたものである。ご助言いただいたコンソーシアム参加メンバー各位に感謝の意を表す。

発表先

第28回エラストマー討論会 (2017.11.29 ~ 11.30)

引用文献

- 1) 森田裕史：日本ゴム協会誌, **80**, 350 (2007).
- 2) T. Aoyagi, T. Honda, M. Doi: *J. Chem. Phys.*, **117**, 8153 (2002).
- 3) 日野 理：日本ゴム協会誌, **89**, 170 (2016).
- 4) 内藤正登, 岸本浩通:日本ゴム協会誌, **89**, 176 (2016).
- 5) K. Hagita, H. Morita, M. Doi, H. Takano: *Macromolecules*, **49**, 1972 (2016).
- 6) K. Kremer, G. S. Grest: *J. Chem. Phys.*, **92**, 5057 (1990).
- 7) R. Auhl, R. Everaers, G. S. Grest, K. Kremer, S. J. Plimpton: *J. Chem. Phys.*, **119**, 12718 (2003).
- 8) <http://octa.jp/>
- 9) <http://lammmps.sandia.gov/>
- 10) S. K. Sukumaran, G. S. Grest, K. Kremer, R. Everaers: *J. Polym. Sci. PT B: Polym. Phys.*, **43**, 917 (2005).
- 11) U. Eisele: "Introduction to Polymer Physics", Springer-Verlag, Berlin (1990), p.125.