分子動力学法における架橋高分子材料の構造および強度解析 —ポリイソプレンゴムの模擬架橋モデル—

Molecular Dynamics Study on Structure and Strength of Cross-Linking polymer Materials : Simulation of Polyisoprene Rubber with Cross-Link Model

学 ○阪本 翔 (関西大院) 正 齋藤 賢一 (関西大)
正 宅間 正則 (関西大) 正 高橋 可昌 (関西大)

Sho SAKAMOTO, Kansai University, 3-3-35, kamiyamate-cho, Suita, Osaka,

Kenichi SAITOH, Kansai University, Masanori TAKUMA, Kansai University, Yoshimasa TAKAHASHI, Kansai University

1 緒 言

ゴム材料はマクロ的に超弾性を示し、エネルギー弾性とエントロピー弾性の関与が理論的に追及されている。特にゴムは物理的のみならず、加硫による化学的な架橋構造が含まれ、それが構造や強度に大きく影響を与えている。今後ゴム材料の開発を考えたとき、経験的・マクロ的な架橋の取り扱いだけでなく、原子・分子レベル(ナノレベル)の最適な架橋構造の選択が重要になる。高分子の分子動力学(MD:Molecular Dynamics)法では粗視化を行い、それに見合う適切な架橋モデルの構築が必須である。本研究ではゴム材料として多く用いられているポリイソプレン(PI:Polyisoprene)の架橋高分子材料としてのシミュレーションモデルを構築し、構造と強度の関係を MD 法を用いて検討する。

2 粗視化モデル構築

PI の組成は $(C_5H_8)_n$ だが、分子集合体全体の挙動を見るために、結合原子(UA:United Atom)法による粗視化モデルを導入する。概略図 Fig.1 に示すように、UA では、高分子の骨格をなす炭素原子を中心とした原子団を 1 粒子とするモデルである。

Fig.1 schematic of UA(a)UA image (b)UA model of Isoprene
さらに、Fig.1 の単量体 2 つを 1 ユニットとし、PI 分子モデルを構築する。分子内には伸び、曲げ、ねじり、の各ポテンシャルを導入する。架橋モデルでは、Fig.1 の 2 番と 3 番の二重結合が解け、他の分子 2 番もしくは 3 番の原子間に添加物原子(硫黄など)を介して化学結合する現象に着目する。本研究では分子間には Lennard-Jones(LJ)ポテンシャル¹⁾を用いる。架橋する原子間には LJ を増強して原子の凝集エネルギーを表わす ϵ に架橋係数 β を用いて式(1)のように、原子間の強い結合を模擬するモデル²⁾とする。

$$\phi = 4(\beta * \epsilon) \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

3 計算条件

Table 1 に示す条件で、構造緩和計算を行いその結果をもとに引張試験を行なう。架橋モデルにおいて β は 1~100 で調査するが、本稿では β は 1 の結果を示す。

Table 1 Calculation condition for structural relaxation and tensile test

Total number of atoms	88000
The number of molecular chains	400
Degree of polymerization	22
Cell size	199, 197, 197 (x,y,z Å)
Cross-Link number (CL)	0, 5000, 8000, 9999 pairs
Relaxation simulation steps	30000 (1step=1fs)
Tensile simulation steps	494250 (1step=1fs)
Temperature	100 K (constant)
Boundary condition (relaxation)	Periodic boundary (x,y,z)
Boundary condition (tensile)	Free surface (x,y,z)

Fig.2 Energy change during tensile simulation of cross-link model
Fig.3 Bridge behavior in the craze with CL=8000 (a)830ps (b)920 ps

4 結果と考察

引張試験中のポテンシャルエネルギーの変化を Fig.2 にて示し、特徴的な構造変化の様子を Fig.3 に示す。

Fig.2 では非架橋(CL=0)では $\epsilon_{\text{strain}}=0.3$ 以前で材料が変形抵抗を示さなくなり、ポテンシャルエネルギーが下がってしまう。しかし、架橋モデルではポテンシャルエネルギーが減少するものの傾きが抑えられていることから、架橋構造が変形抵抗に寄与していることがわかる。また、CL=8000 において $\epsilon_{\text{strain}}=0.5$ あたりで他の架橋条件とは違ってポテンシャルエネルギーが急激に低下している。これは、Fig.3 のように、クレーズ内部に分子鎖が渡されていて、それが解ける際にポテンシャルエネルギーが解放されることが原因である。しかし、その後はエネルギーの急激な低下は抑えられている。このことから、架橋によって明らかな靱性の向上が見られる。ただし、クレーズ内部に分子鎖がかかるような状況が生ずると、ポテンシャルエネルギーが急激に減少し一時的かつ局所的に靱性が失われる。

参考文献

- 1) Hamandaris, V.A. and Doxastakis, M., *J. Chem. Phys.* **116**-1 (2002), 436-446.
- 2) Buehler, M.J., *J. Mecha. Behavior biomed, Mater.* **1** (2008), 59-67.