

分子構造からの 高分子物性予測の現状

2005年1月21日

プラスチック成形加工学会 第81回講演会

「CAEと材料データベース」

旭化成(株) 基盤技術研究所

青柳 岳司

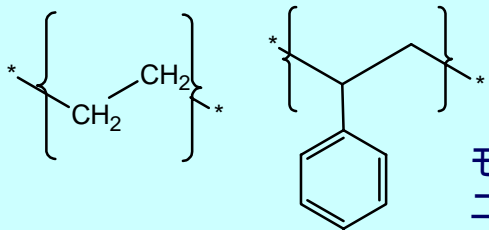
aoyagi.tb@om.asahi-kasei.co.jp



分子構造からの高分子物性予測

- CAEの入力データとして -

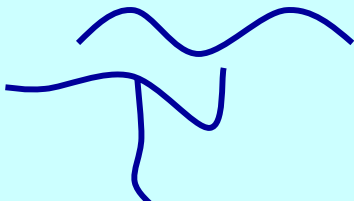
分子構造



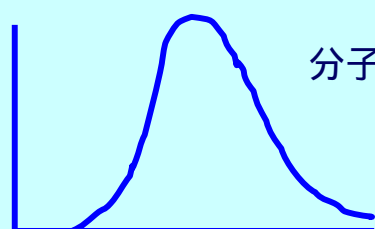
モノマー
ユニット

AAAA...AAAA...
AABA...ABAB...
AAAA...BBBB...

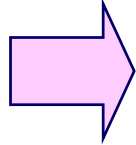
ホモ
ランダム
ブロック



直鎖
分岐鎖

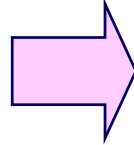


分子量分布



高分子材料物性

粘度、弾性率、粘弾性
比熱、密度、熱膨張率
融点、ガラス転移点温度
熱伝導率、複屈折率 等



CAE

分子構造からの高分子物性予測

- 主なアプローチ -

◆ 経験的手法

- 分子構造と物性値の相関解析に基づき、物性を予測する
「**構造物性相関**」

◆ 分子シミュレーション

- **量子化学計算**
 - » 分子内の電子状態(分子軌道)を計算する
- **分子動力学シミュレーション**
 - » 個々の原子の動力学をシミュレーションする
- **メゾスケールシミュレーション**
 - » 原子集合体を粗視化し、動力学をシミュレーションする

経験的手法

[1] 原子団寄与法

- ◆ 高分子を構成する「原子団」を定義する
- ◆ 原子団毎に物性値と相関するパラメータを与える
 - ガラス転移点温度推算の例

$$Tg = \frac{\sum_i s_i T_{gi}}{\sum_i s_i}$$

T_{gi} : 原子団*i*のTgに関する寄与パラメータ
 s_i : 原子団*i*の重量分率

- ◆ 高分子物性の推算は加和則が大原則
 - 原子団間の相互作用などは考慮せず

TABLE 2.1
Main structural groups

Groups	Monovalent	Bivalent	Trivalent	Tetravalent
1. Hydrocarbon groups	-CH ₃	-CH ₂ -		
	-CH=CH ₂	-CH=CH-		
2. Non-hydrocarbon groups	-OH	-O-		
	-SH	-S-		
	-NH ₂	-NH-		
	-F			
	-Cl			
	-Br			
	-I			
-C≡N				
3. Compound groups				
	-COOH			
	-CONH ₂			

原子団の例

D.W.van Krevelen, Properties of Polymers, Elsevier, 1990

原子団寄与法で推算出来る物性 - van Krevelen法の例 -

Table 1 List of properties predicted by van Krevelen method

密度、熱膨張係数、ガラス転移点温度
結晶融点
溶解度パラメータ、凝集エネルギー密度
表面張力
熱容量、融解エンタルピー
体積弾性率、ずり弾性率、伸張弾性率、ポアソン比
引張強度、破断強度
屈折率、誘電率

等

原子団寄与法の特徴

◆ 長所

- 入力は簡単で、結果が即時に得られる
- 相関が良く調べられているものに関しては、精度は高い
 - » van Krevelen法の例
 - ◆ Tg : 約600種のポリマーにおいて、80%以上は実測値と20K以内の差
 - ◆ Tm : 約800種のポリマーにおいて、75%以上は実測値と20K以内の差

◆ 限界

- 高次構造(立体構造、分子量、分子量分布、ブロック性 等)の考慮は出来ない
- **定義されていない原子団を持つ高分子に関しては推算出来ない**

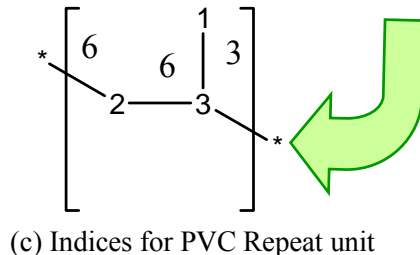
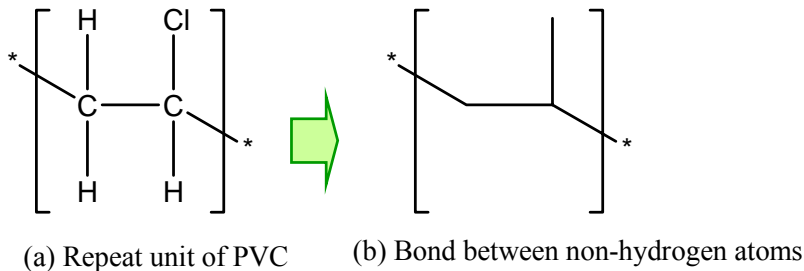
経験的手法

[2] Biceranoの方法

J.Bicerano, Prediction of Polymer Properties, 3rd Ed.
Marcel Dekker, 2002

- ◆ あらかじめ定義が必要な「原子団」を使わない推算法
- ◆ 構成原子種と結合情報のみからパラメータを定義し、そのパラメータと高分子物性との相関を取る

パラメータ定義の例



- リピートユニットから水素原子を除いた、結合情報を抽出する
- 原子*i*に結合数をIndexとして与える。
- 各結合に、両端の原子*i,j*のIndexの積をIndexとして与える。
- リピートユニットの構造パラメータ⁰、¹を下式で定義

$${}^0\chi = \sum_{atoms} \frac{1}{\sqrt{\delta}} \quad {}^1\chi = \sum_{bonds} \frac{1}{\sqrt{\beta}}$$

- 物性との相関式の決定

$$\text{Properties} = \text{func} ({}^0, {}^1, \dots)$$

Bicerano法で推算出来る物性

Table 2 List of properties predicted by Bicerano method

密度、熱膨張係数、ガラス転移点温度
結晶融点
溶解度パラメータ、凝集エネルギー密度
表面張力
熱容量、熱伝導度、融解エンタルピー
弾性率、降伏応力、ポアソン比、破断強度
屈折率、誘電率
熱分解温度
ガス(酸素、窒素、二酸化炭素)透過性 等

Bicerano法の精度

J. Bicerano, Prediction of Polymer Properties, 3rd Ed. Marcel Dekker, 2002

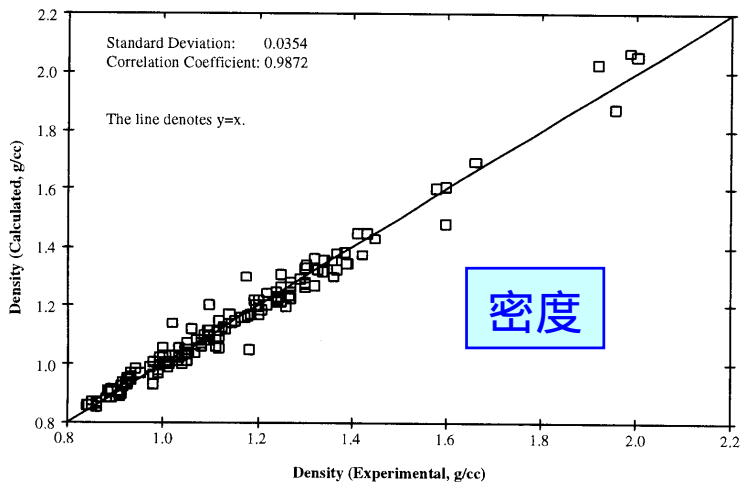


Figure 3.6. Comparison between the observed amorphous densities of 152 polymers at room temperature and the densities calculated by using the correlation developed for molar volume.

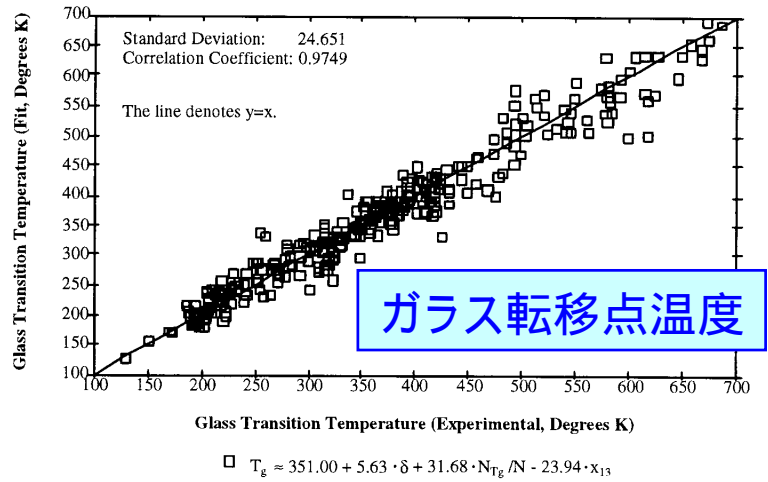
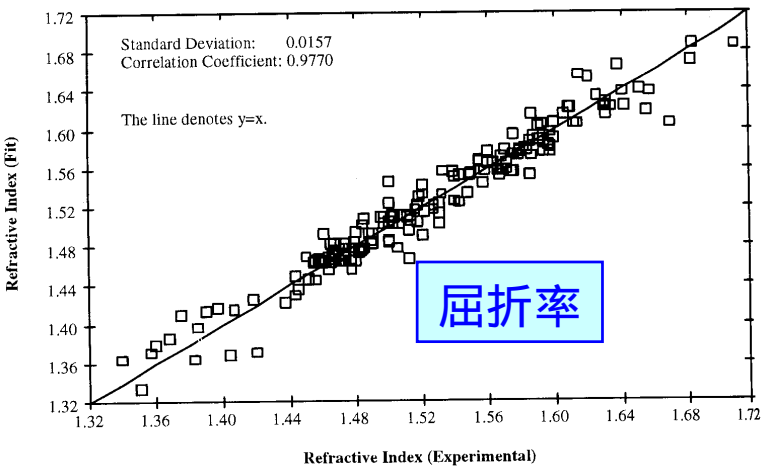


Figure 6.14. Correlation for the glass transition temperatures of 320 polymers.



$$n(298K) = 1.885312 + 0.024558 \cdot (17 \cdot \chi^v - 20 \cdot \chi - 12 \cdot \chi^v - 9 \cdot N_{rot} + N_{ref}) / N$$

Figure 8.1. Correlation for the refractive indices of 183 polymers at room temperature.

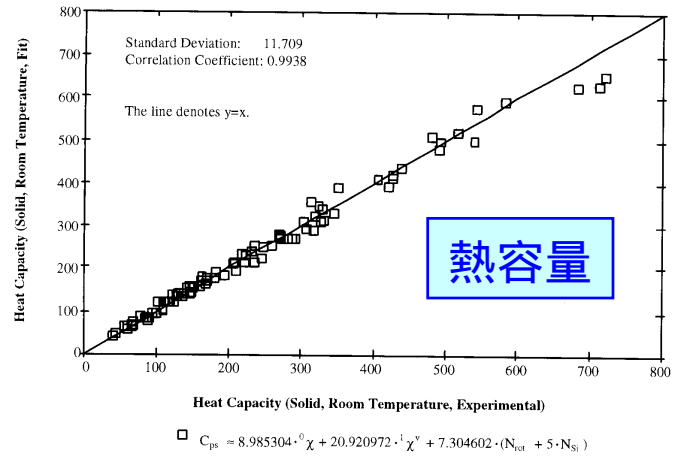


Figure 4.3. Correlation using topological and geometrical parameters, for the experimental heat capacities C_p^s of 95 "solid" (i.e., glassy or crystalline) polymers, at room temperature (298K). $C_p^s(298K)$ is in J/(mole·K).



分子シミュレーション

◆ 量子化学計算

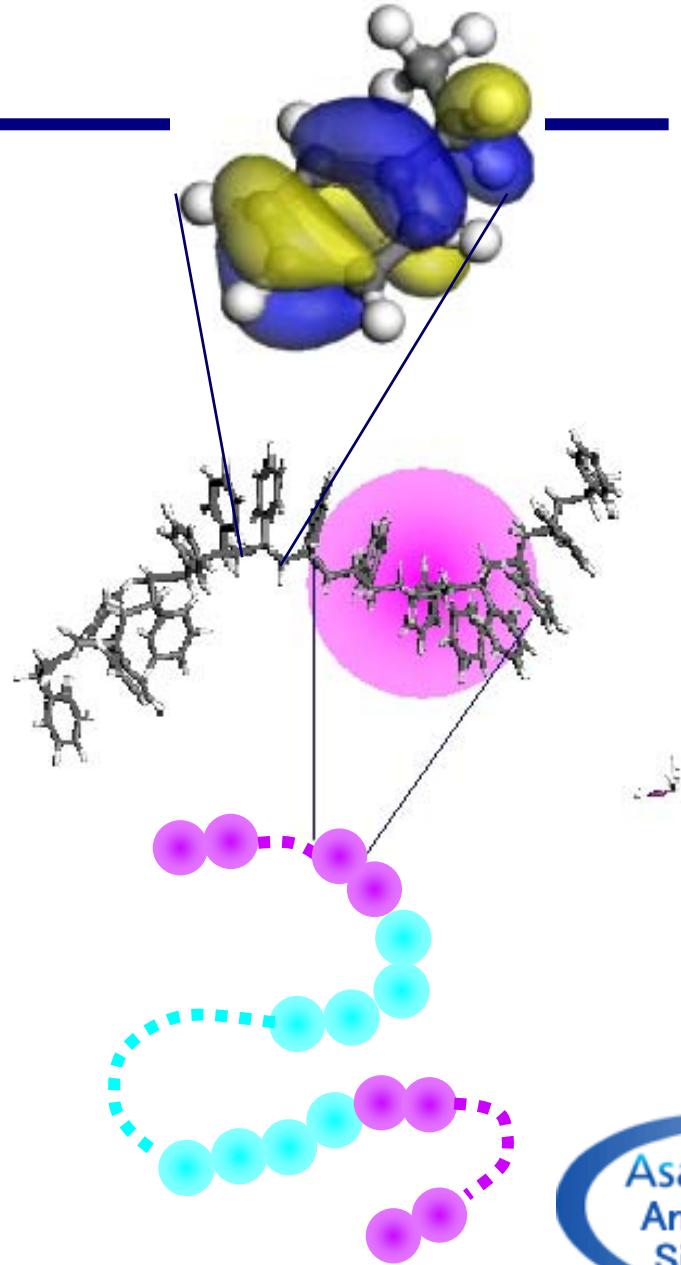
- 分子内の電子状態(分子軌道)を計算する

◆ 分子動力学シミュレーション

- 個々の原子の動力学をシミュレーションする

◆ メゾスケールシミュレーション

- 原子集合体を粗視化し、動力学をシミュレーションする



量子化学計算の出力と得られる“高分子材料”物性

分子構造

安定状態

遷移状態

エネルギー

生成熱

反応熱

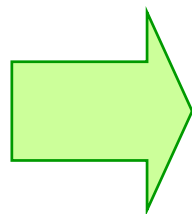
反応活性化エネルギー

電子状態

分子軌道

電荷分布

双極子モーメント



機械的物性

結晶弾性率

電気物性

誘電率

分極率

光学物性

屈折率

固有複屈折率

量子化学計算による固有複屈折率 n^0 予測の例

n^0 の計算法

Lorentz-Lorenz式 (屈折率 n と分極率 α の関係) を用いる

$$n_{\perp} = \sqrt{\left(\frac{8\pi}{3V} N_A \alpha_{\perp} + 1 \right) / \left(1 - \frac{4\pi}{3V} N_A \alpha_{\perp} \right)}$$

$$n_{\parallel} = \sqrt{\left(\frac{8\pi}{3V} N_A \alpha_{\parallel} + 1 \right) / \left(1 - \frac{4\pi}{3V} N_A \alpha_{\parallel} \right)}$$

$$\Delta n^0 = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

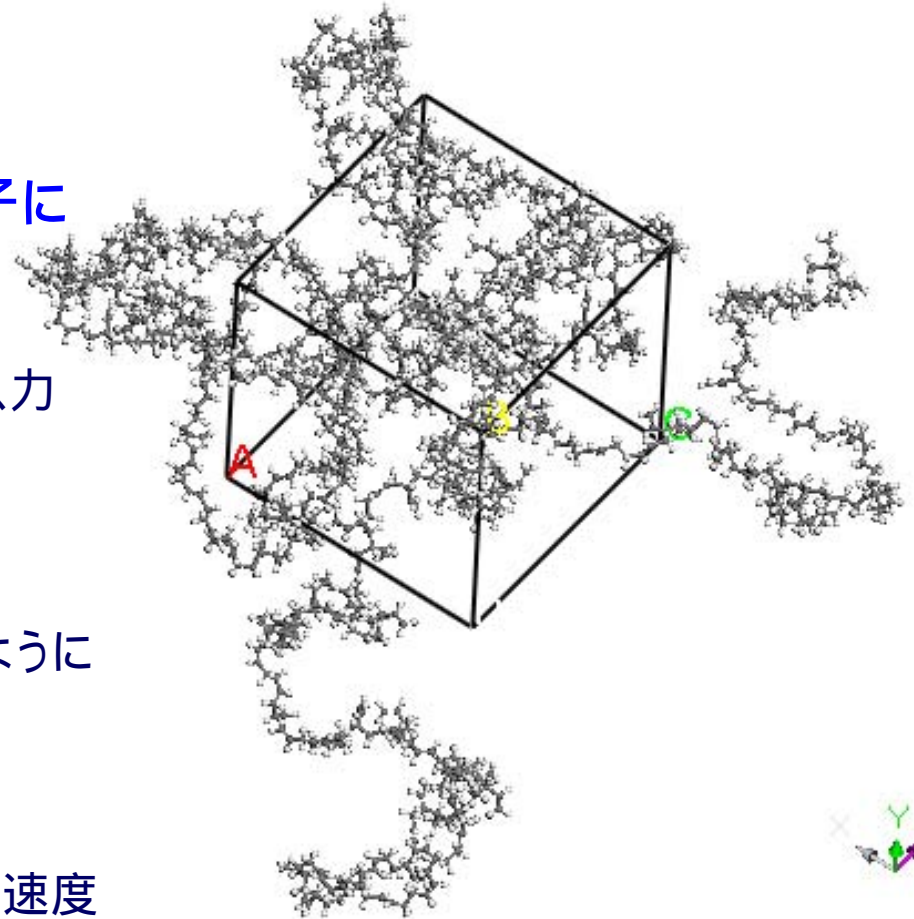
n : 屈折率, N_A : アボガドロ数
: 分極率, V : モル体積

n^0 の計算に必要なパラメーター

パラメーター	計算方法
分極率	(1) 量子化学計算 (PM3, DFT) (2) 結合分極率法
モル体積 V	(1) van der Waals球の体積からの算出法 (2) 原子団寄与法

分子力学 / 動力学シミュレーション

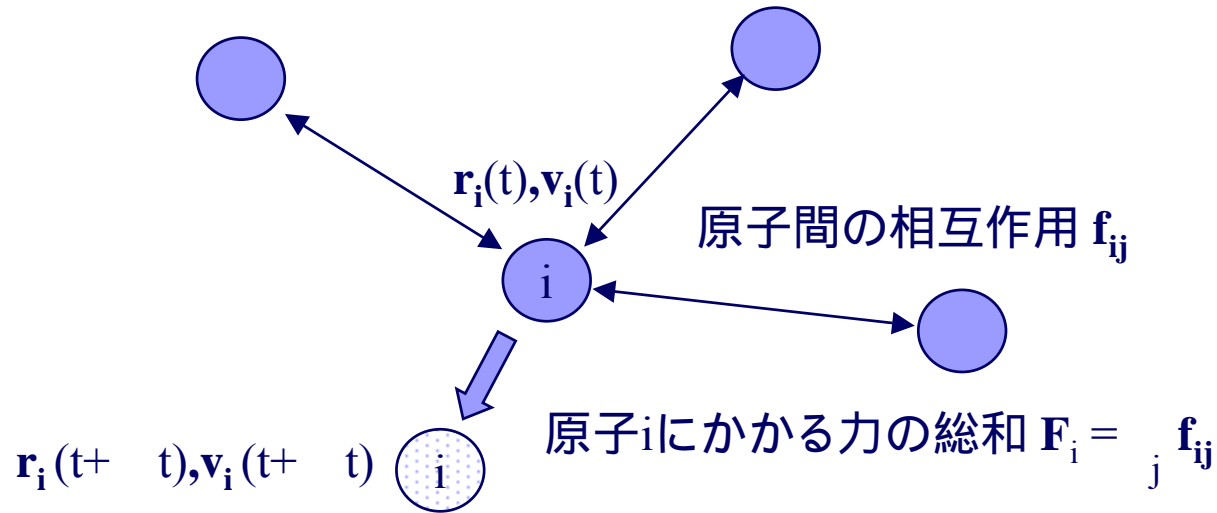
- ◆ 原子を1つの質点と近似
 - 電子状態の変化は考慮しない
- ◆ 原子間の相互作用エネルギー、原子に作用する力を計算する
 - 化学結合の拘束力
 - 非結合原子間のファンデルワールス力
 - 原子上の点電荷間のクーロン力
- ◆ 分子力学
 - 相互作用エネルギーが極小になるように分子構造を最適化
- ◆ 分子動力学
 - 温度(運動エネルギー)に対応した、速度を原子に与え、相互作用力とあわせて、個々の原子に関して運動方程式を解く



分子力学 / 動力学の計算モデル
(ポリブタジエン)の例



分子動力学(MD)計算アルゴリズム

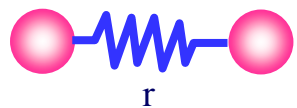


- ◆ ある時刻 t での原子 i の位置、速度、力を $r_i(t), v_i(t), F_i(t)$ とする。
 - 加速度 $a_i(t) = F_i(t)/m_i$, m_i :原子 i の質量
 - t 後の原子 i の速度 $v_i(t+\Delta t) = v_i(t) + a_i(t) \Delta t$
 - t 後の原子 i の位置 $r_i(t+\Delta t) = r_i(t) + v_i(t) \Delta t + 1/2 a_i(t) \Delta t^2$
- ◆ 与えるべき入力データ:
 - 初期の位置と速度
 - » 位置:任意に配置する。非晶、結晶、配向の有無、相分離の有無
 - » 速度:設定温度に従って与える。運動エネルギー $1/2 m v^2 = 3/2 kT$

計算する相互作用の例

◆ 化学結合力の描像 : 古典的な力学モデルで記述

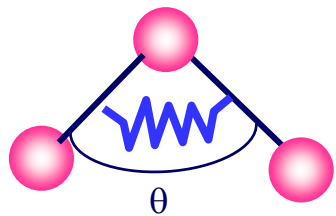
- 結合伸縮 (原子がバネでつながっている)



$$U(r) = 1/2k(r-r_0)^2$$

k:バネ定数、 r_0 :平衡長

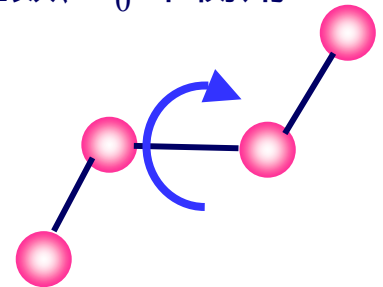
- 結合変角



$$U(r) = 1/2k(\theta-\theta_0)^2$$

k:バネ定数、 θ_0 :平衡角

- 回転角 (二面角)

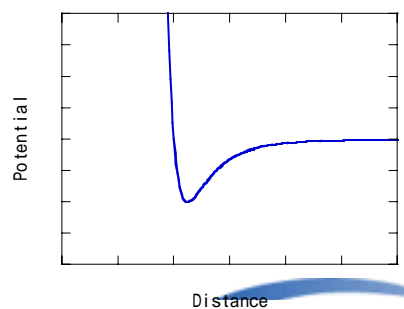


$$U(r) = k\{1 + s \cos(n\phi)\}$$

k:エネルギーの定数
s, n: 定数

◆ 非結合間相互作用

- ファンデルワールス相互作用



- 静電相互作用



$$U(r) = q_i q_j / \epsilon r$$

r:距離、 ϵ :比誘電率

$$U(r) = 4\epsilon\{(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6\}$$

ϵ :引力の深さ、 σ :vdWサイズ

分子力学 / 動力学シミュレーションの対象とする 分子力学スケールと高分子材料物性

計算できる原子数: $10^4 - 10^5$ atoms

例) ポリエチレン $M_n = 5 \times 10^4 - 5 \times 10^5$ が1分子

計算できるシステムサイズ: 1辺4 - 10 nm の立方体

計算できる時間: 1 - 10 ns



密度、凝集エネルギー (sp値の計算)

非晶、結晶弾性率 (粘弾性は難しい)

PVT挙動、ガラス転移 (T_g の予測、分子論的解析)

高分子薄膜のガス拡散、透過

分子力学計算の例

ポリエチレン結晶の弾性率

	分子軸方向(c-axes)		分子軸直角方向(a,b-axes)	
	E_3 GPa	G_3 GPa	E_1 Gpa	G_1 GPa
Sawa (MM calc.)	239	0.241	6.323	2.142
Tashiro (calc.)	315		7.73	
Boyd (calc.)	340		9.3	
Janzen (exp. empirical)	229		3.48	
Heyer			3.55	
Tashiro	234.9 ± 12			
Nishio			10.2	

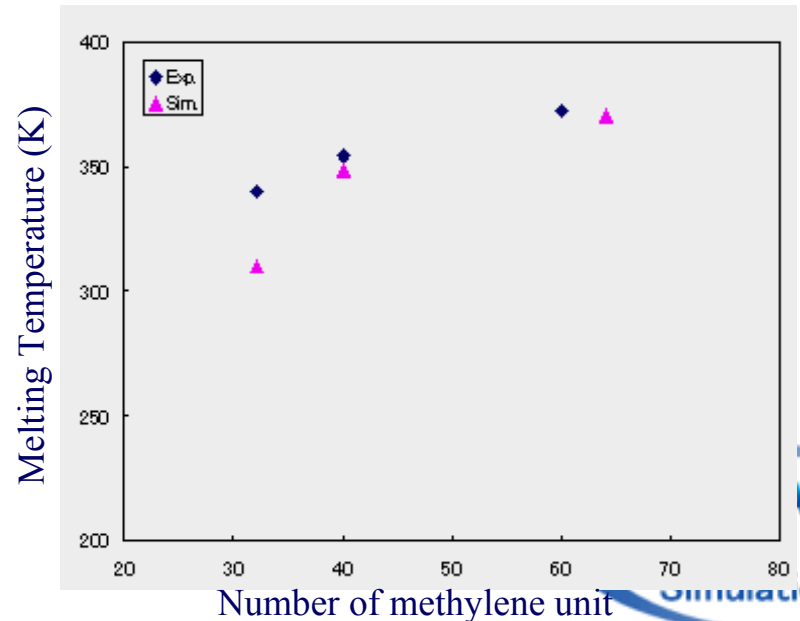
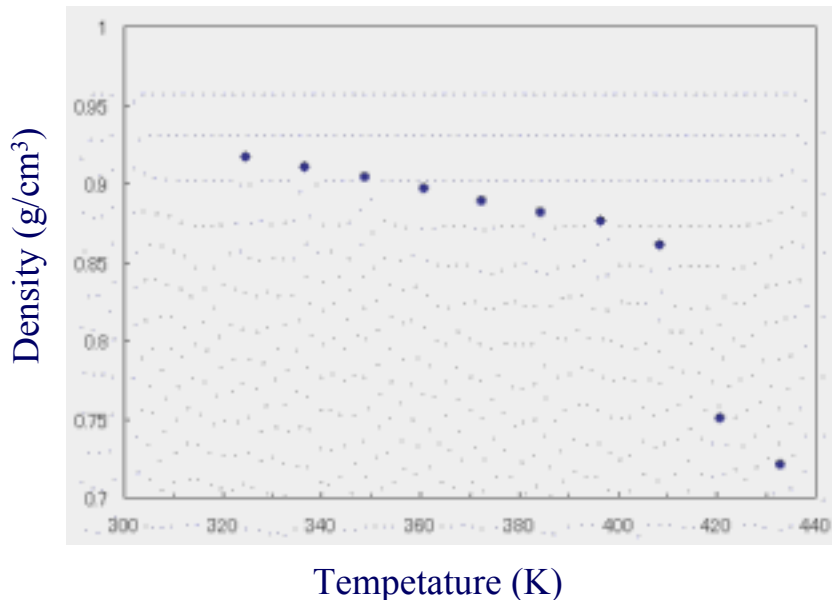
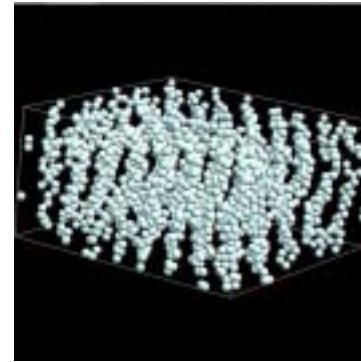
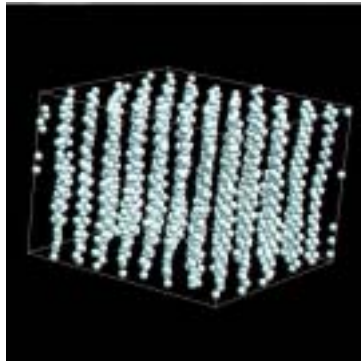
分子動力学計算の例

ポリエチレン結晶の融点

- ◆ 結晶モデルを昇温しながら、密度、結晶構造の変化をシミュレーションする

計算: 420K

実験: 417K



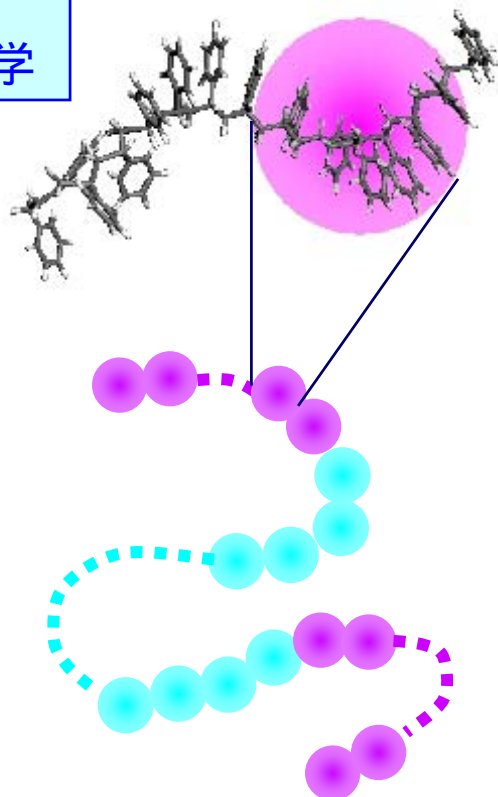
メゾスケールシミュレーション

- ◆ 分子動力学の計算ユニットを粗視化(原子 原子集合体)する事により、**大規模**および**長時間**の分子動力学シミュレーションを行う

メゾスケールモデルの例

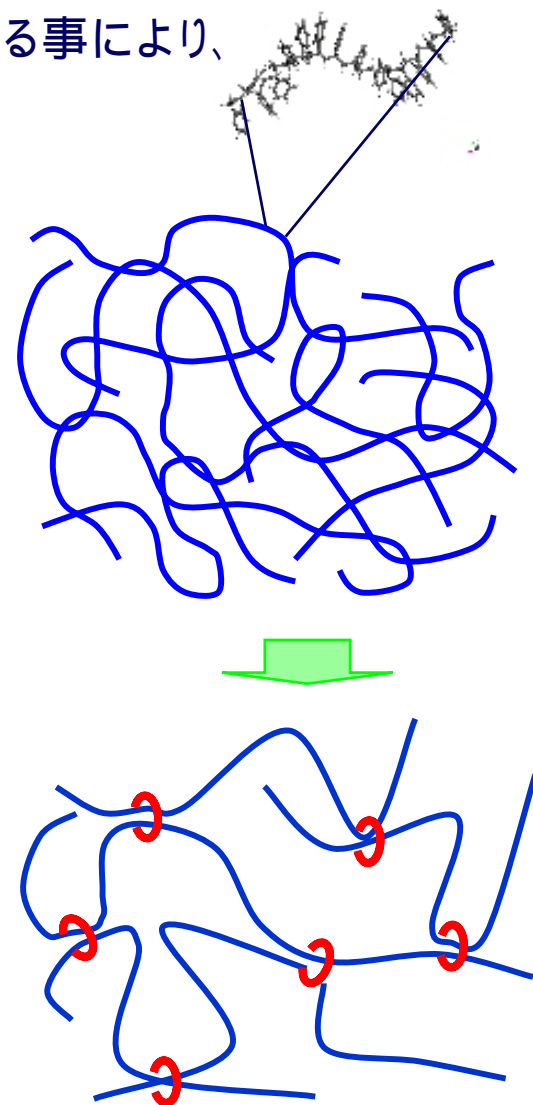
数モノマーユニットを
1単位とする

粗視化分子動力学



絡み点間を
1単位とする

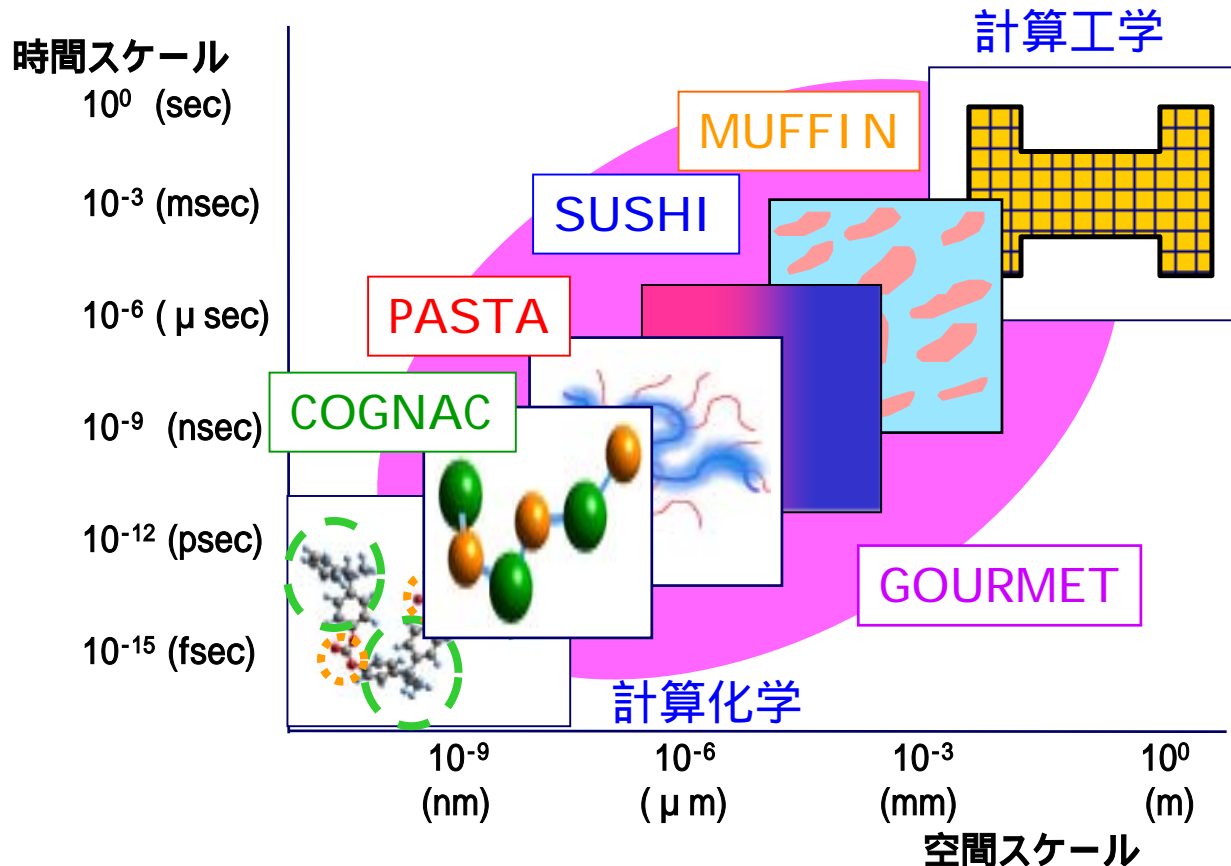
PASTA, NAPLES



OCTA とは？

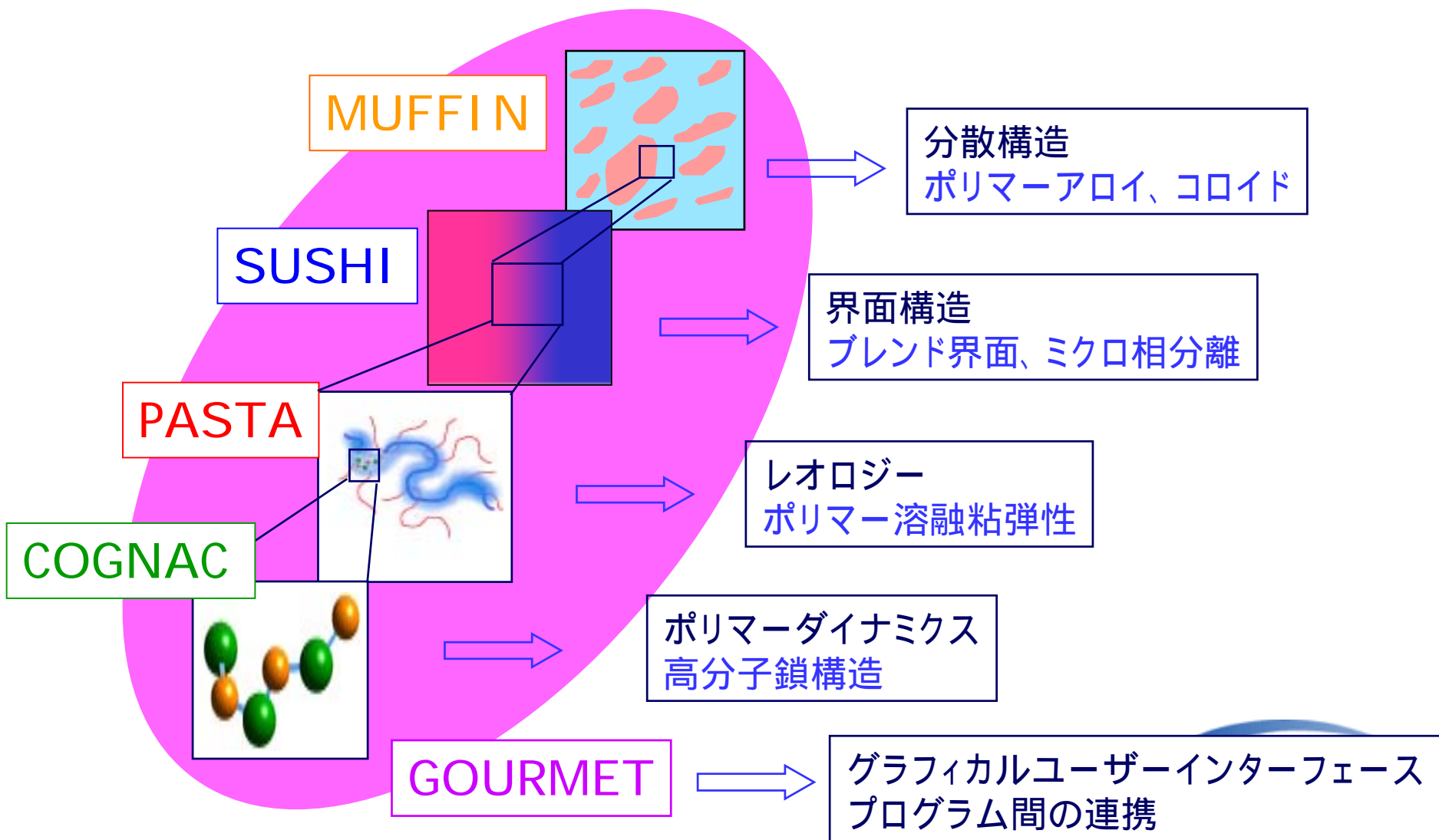
<http://octa.jp/>

- ◆ 土井プロジェクトにおいて開発されたメソスケールシミュレーションシステム
- ◆ 4種類のシミュレーションプログラムとユーザーインターフェース



OCTA

のプログラム構成



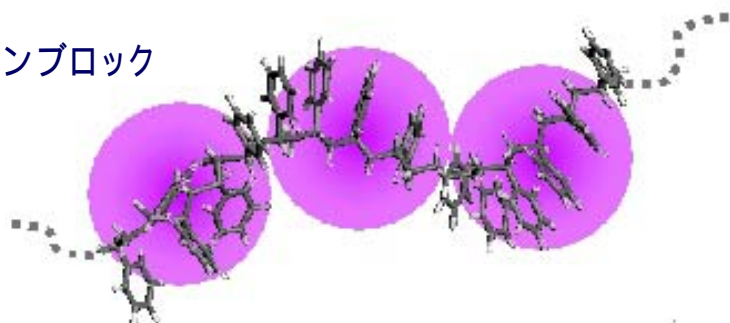
粗視化分子動力学の特徴

- ◆ 分子動力学の計算ユニットを粗視化(原子 原子集合体)する事により、**大規模**および**長時間**の分子動力学シミュレーションを行う

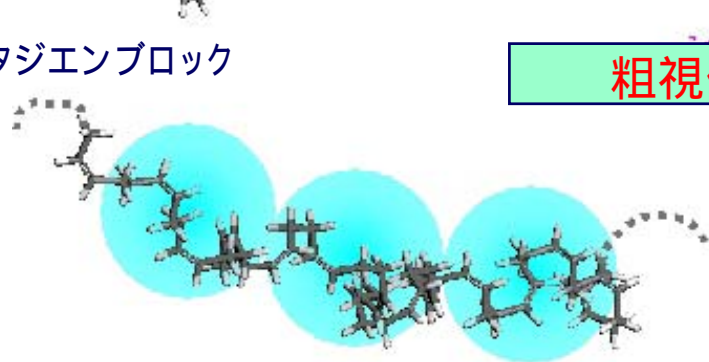
スチレン - ブタジエンコポリマーの粗視化モデルの例

5モノマーユニット程度を1単位として粗視化

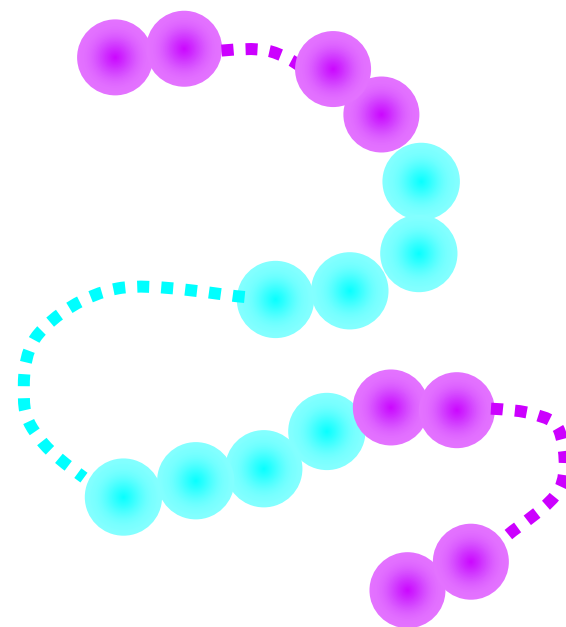
スチレンブロック



ブタジエンブロック



粗視化モデル



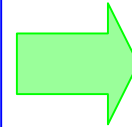
既存の分子動力学
“現実的なブロックコポリマーを扱うのは困難”

粗視化分子動力学
“コポリマーも扱える”

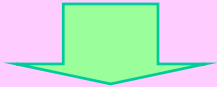
粗視化分子動力学 (COGNAC) の入出力

入力：

- ◆ 分子モデル
 - 分子構造 (結合情報)
 - 相互作用ポテンシャルパラメータ
- ◆ 計算条件
 - アンサンブル: 温度、圧力 etc.
 - ダイナミクスのタイプ: MD, BD, DPD etc.
 - 外的条件 (実験条件): 流動、電場 etc.
 - 境界条件
- ◆ 初期構造
 - 初期座標あるいは初期座標生成法

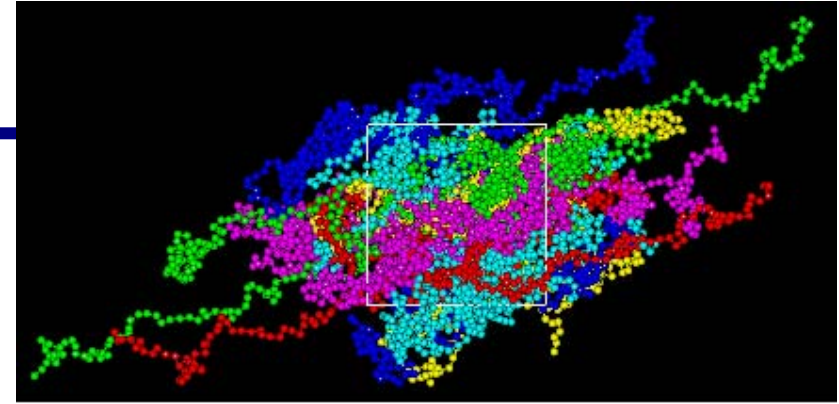


出力：

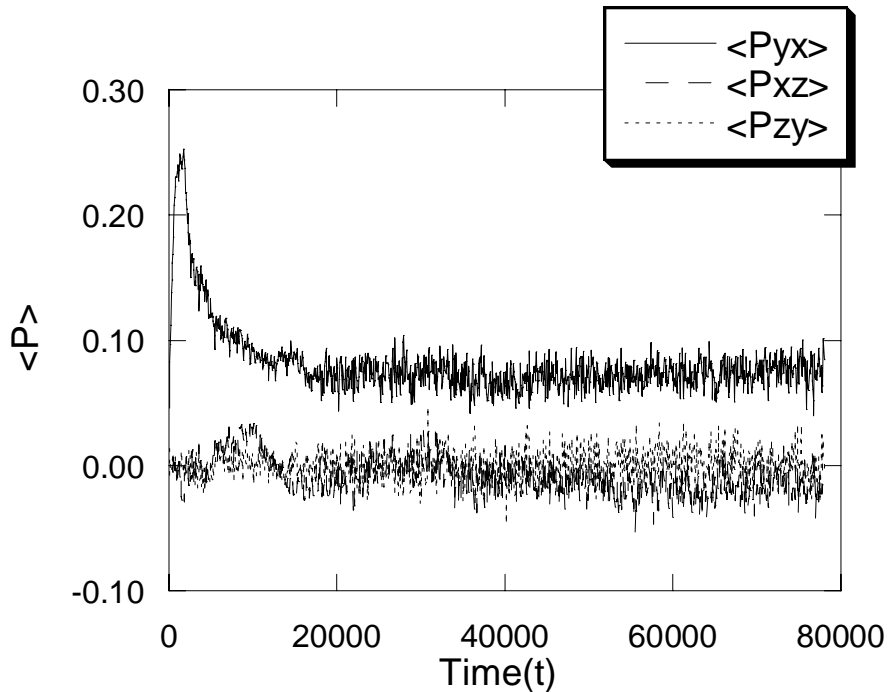
- 原子の位置、速度
 - 原子に作用する力
 - 系の密度、エネルギー、圧力
- 
- 解析ツールによるさらなるアウトプット

粗視化分子動力学シミュレーションの例

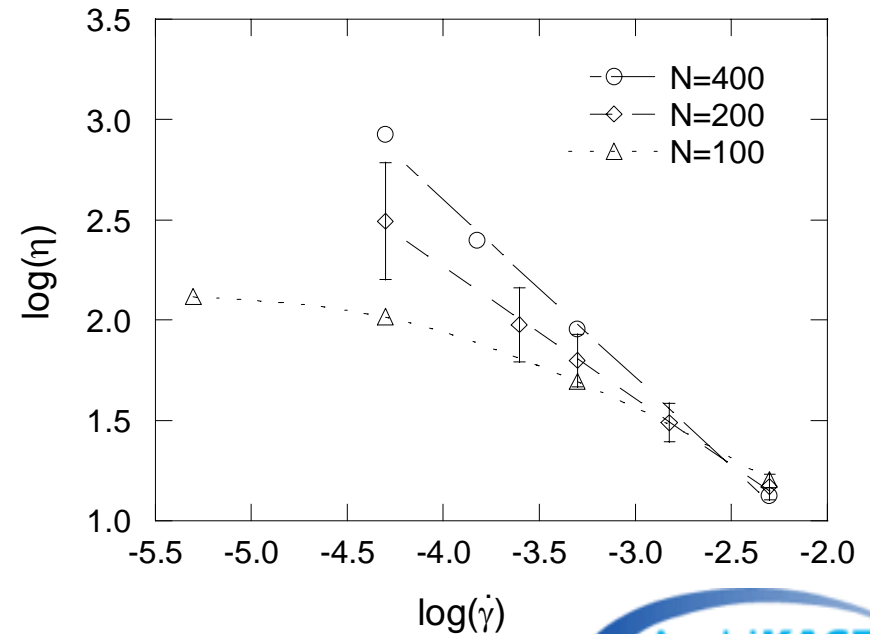
定常ずり粘度



せん断応力の経時変化



ずり粘度の速度依存性 $N = N_e \times 3 - 10$



粗視化MDによるレオロジー予測 定常ずり粘度

◆ 大規模計算の結果

- $Ne \times 10$ 程度の分子鎖のゼロずり粘度が見えかける

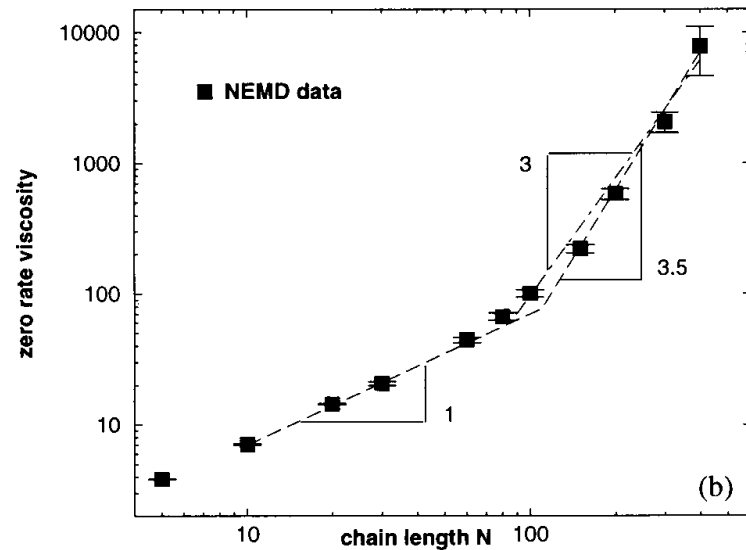
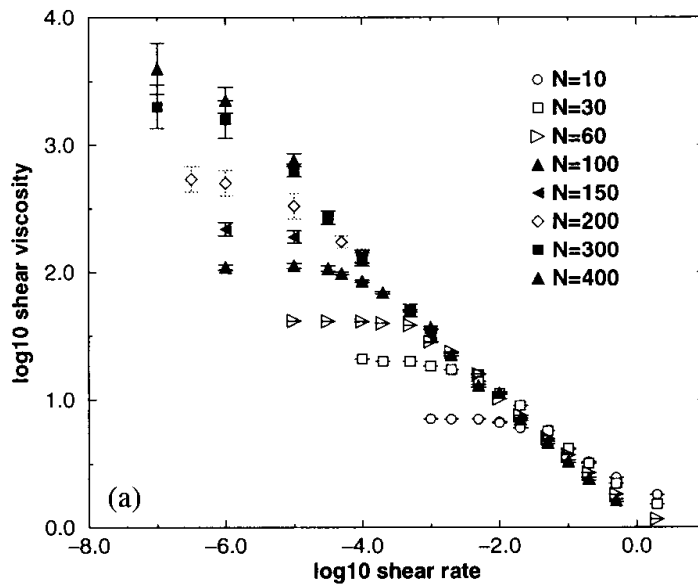
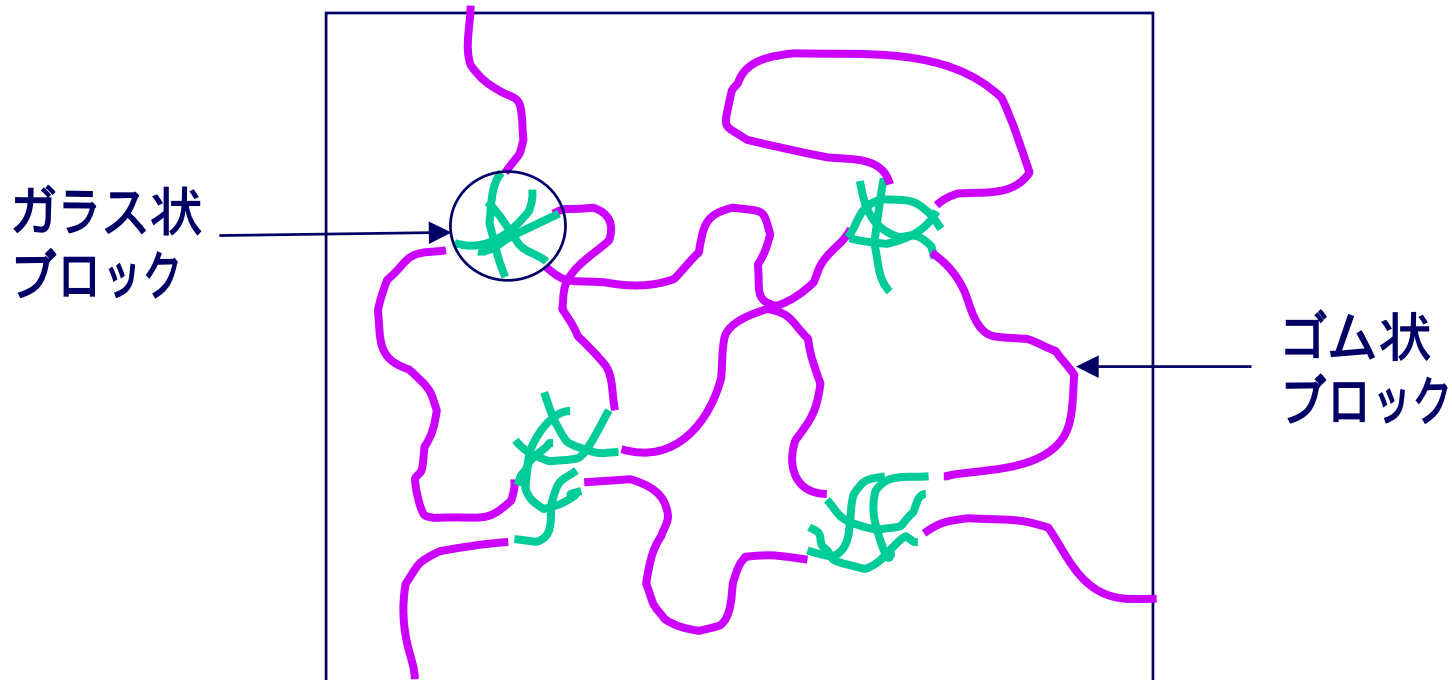


FIG. 1. (a) Non-Newtonian shear viscosity η of the FENE model vs shear rate $\dot{\gamma}$ (LJ units) for different chain lengths N . (b) Zero rate shear viscosity η_0 vs chain length.

粗視化分子動力学の例 熱可塑性エラストマーのS-Sカーブ

マイクロドメイン構造の形成する疑似架橋構造による弾性発現



青柳岳司、土井正男：第51回高分子討論会 2002年10月

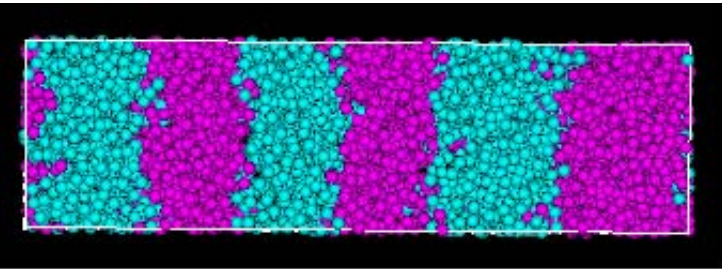
青柳岳司、土井正男：第50回レオロジー討論会 2002年10月

Takeshi Aoyagi, Takashi Honda and Masao Doi: J.Chem.Phys. **118**(17), 8153 (2002).

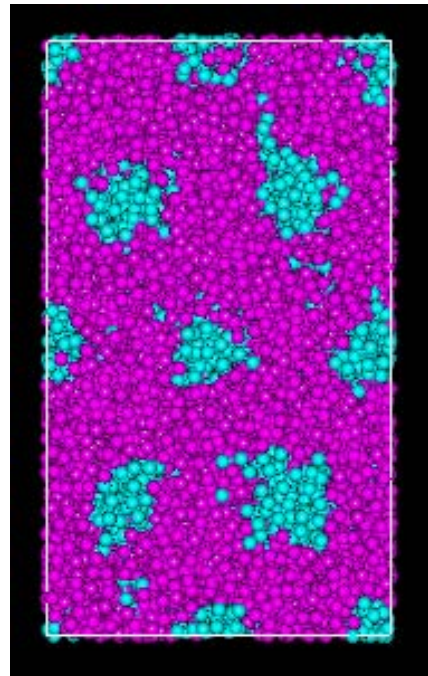
青柳岳司：日本ゴム協会誌, **76**(3) 90 (2003)

メゾスケールシミュレーションにより予測される ABAトリブロックコポリマーのミクロ相分離構造

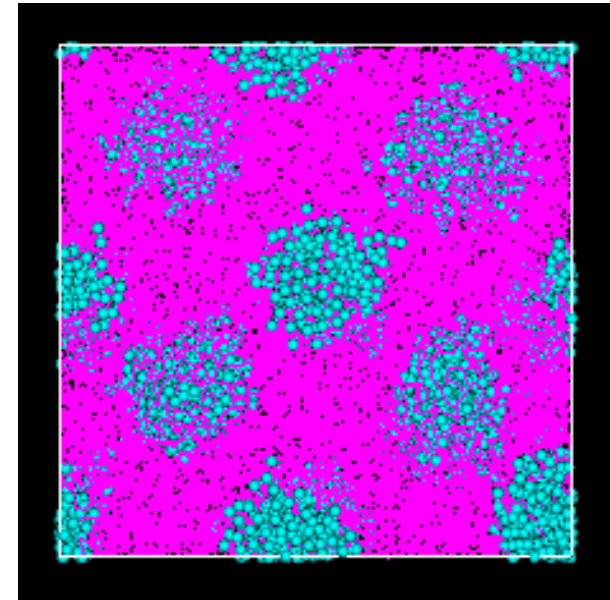
ラメラ構造



ヘキサゴナル
シリンダー

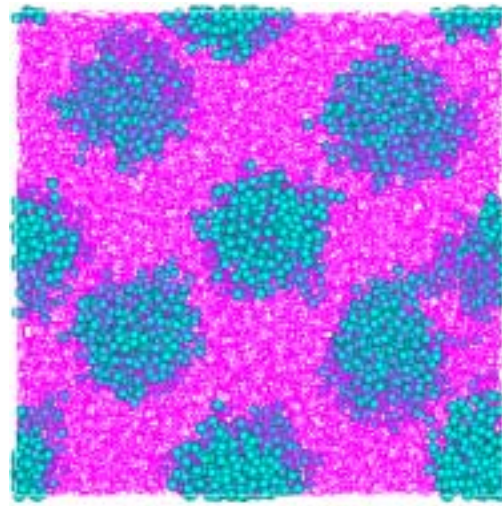


球状(海島)構造

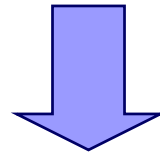


海島構造を形成する

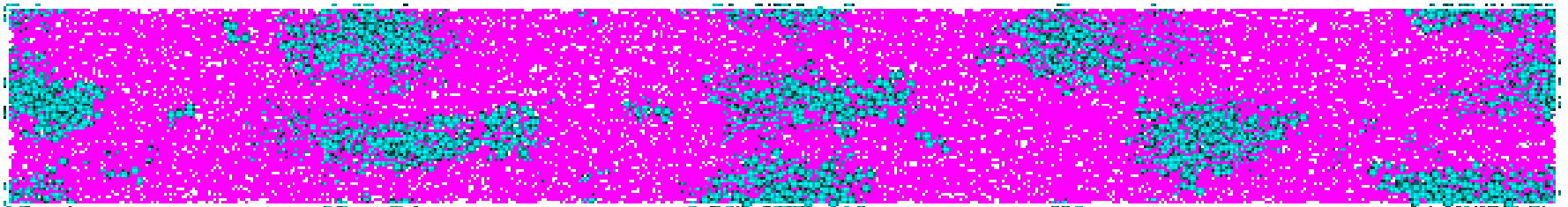
ABAトリブロックコ熱可塑性エラストマーの伸張



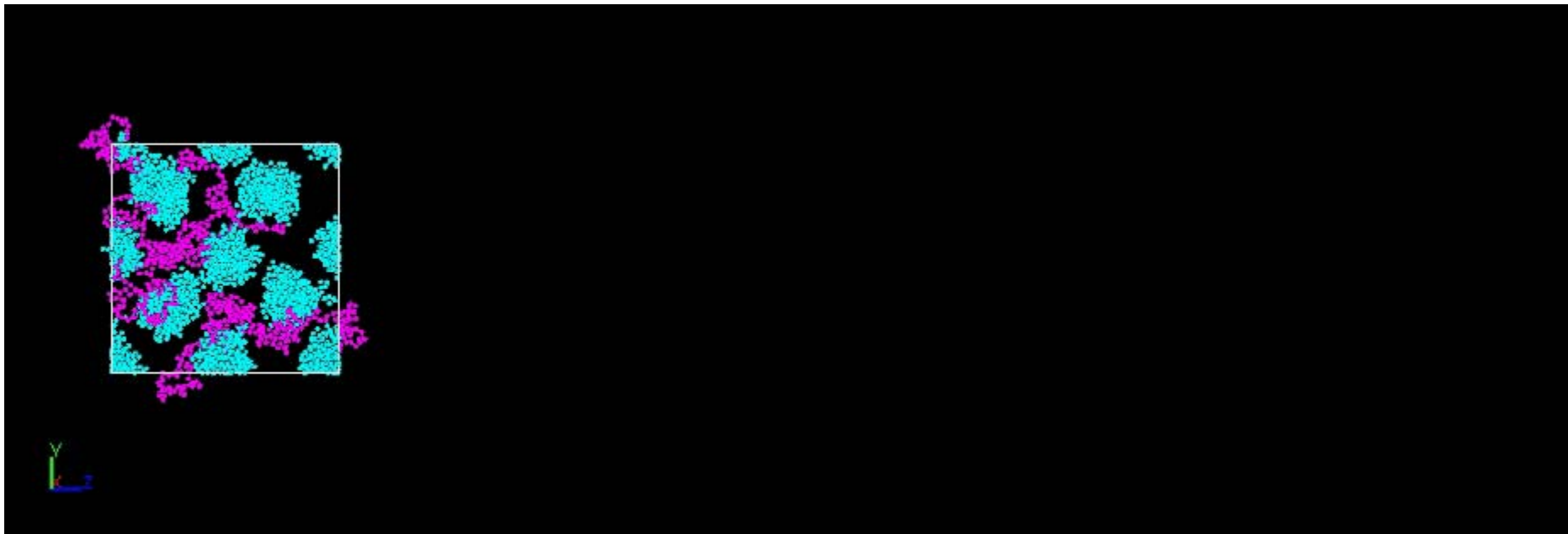
Initial



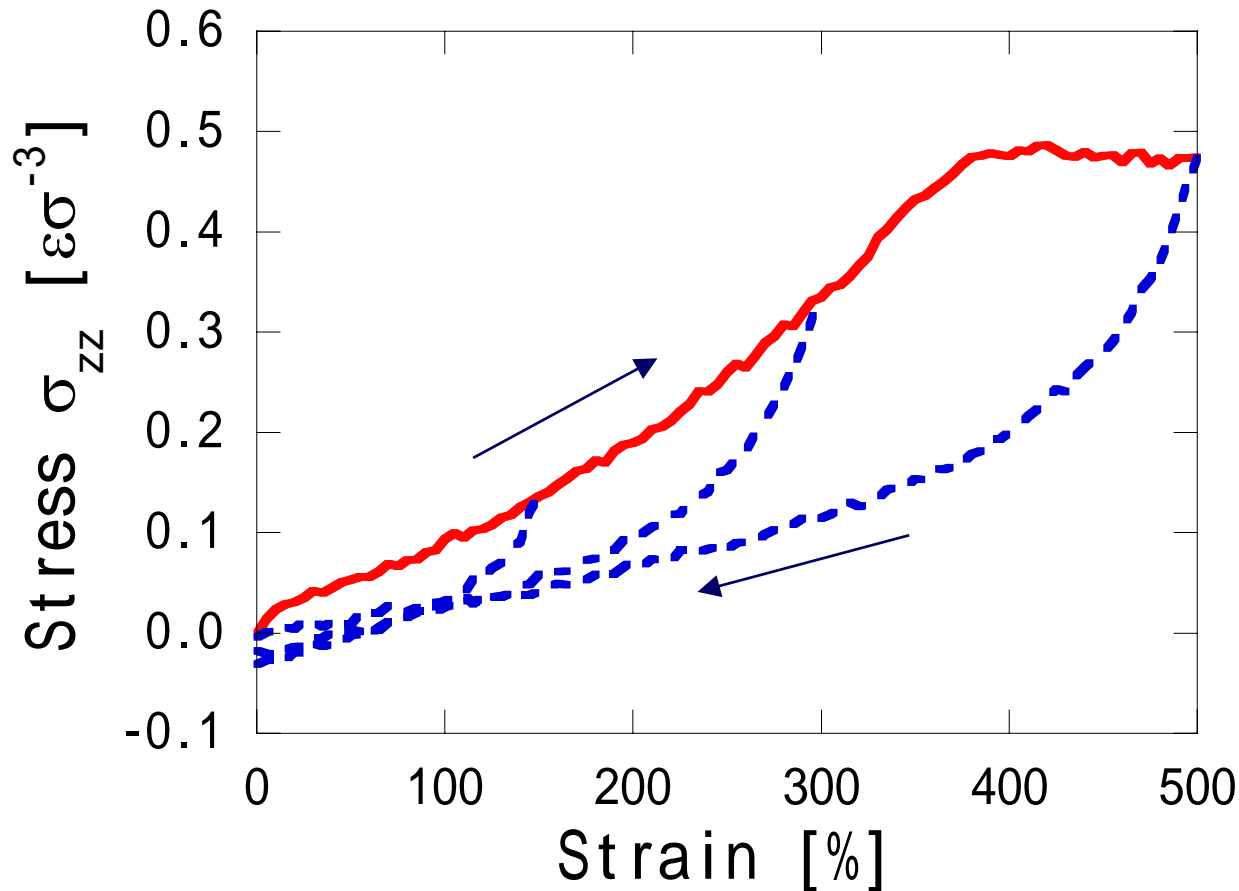
300% strain



伸張時のドメイン構造変化



伸張-回復時の応力変化

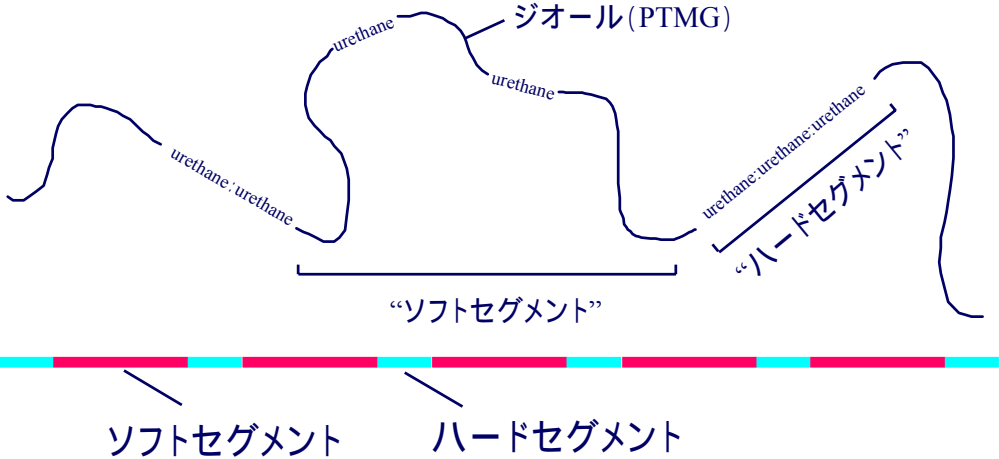


伸張 - 回復の応力挙動が異なる
ヒステリシスカーブが再現される

粗視化分子動力学による熱可塑性ポリウレタンの力学物性シミュレーション

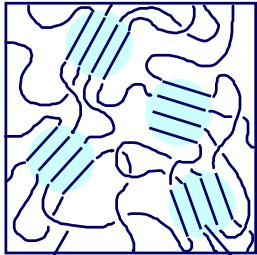
セグメント化ポリウレタン (マルチブロック共重合体)

< 一次構造 >



< 高次構造 >

マイクロ相分離構造



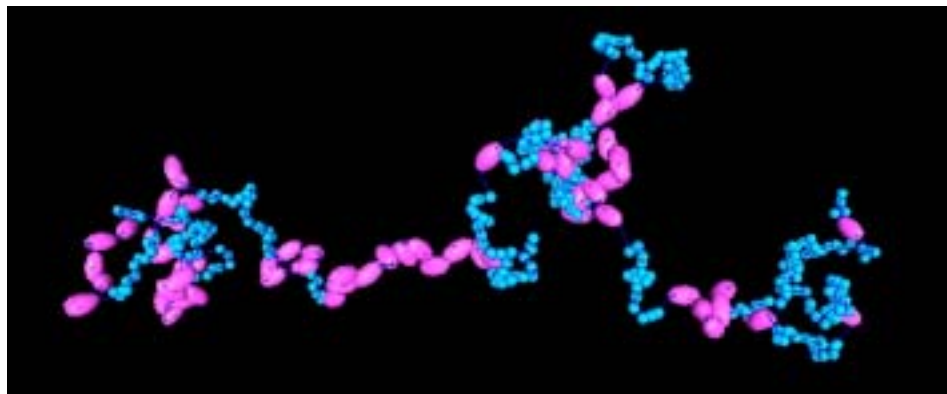
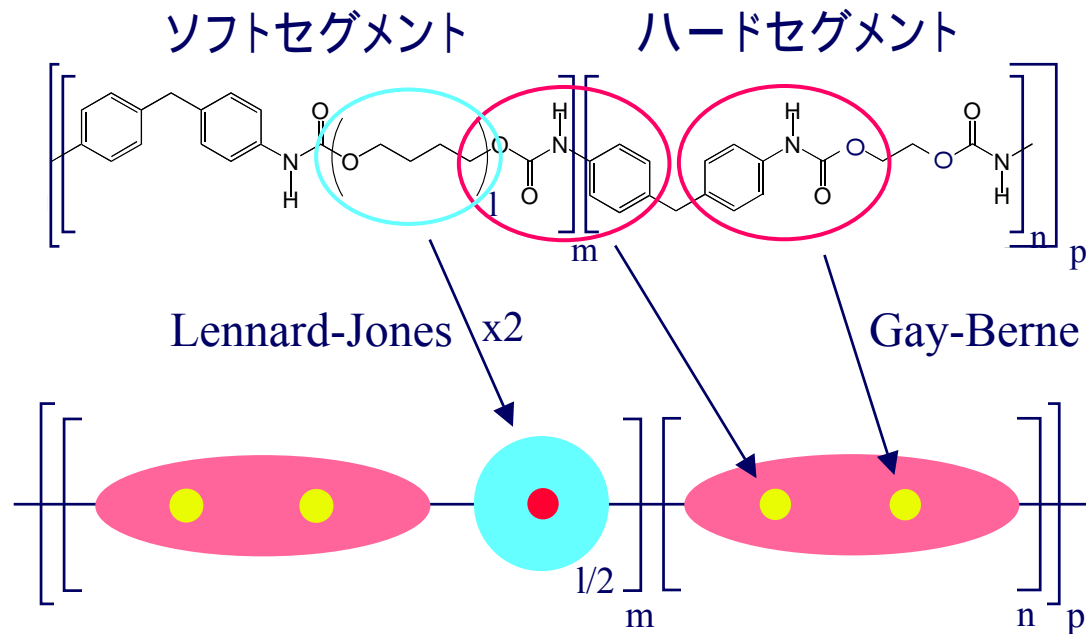
ソフトセグメント ハードセグメント



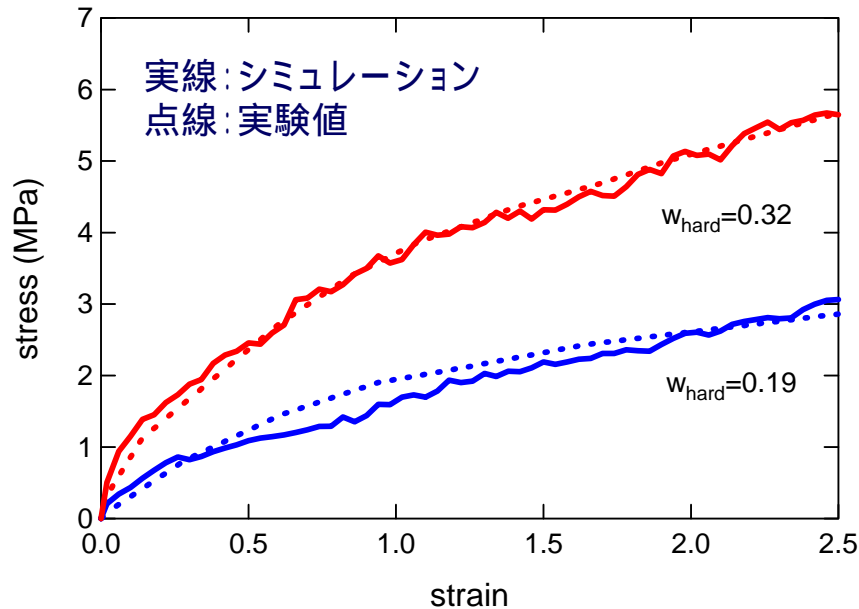
熱可塑性エラストマー



ポリウレタンの粗視化



シミュレーション結果：SSカーブ



PTMG:MDI:1,4-BDのモル比：一定

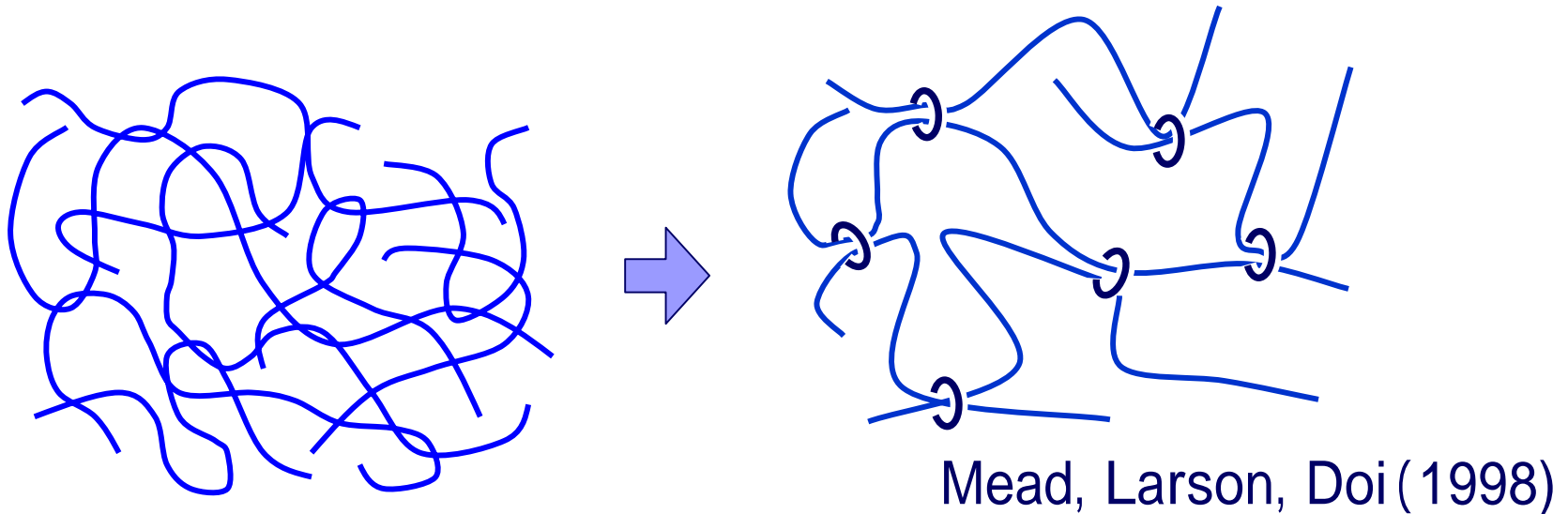
赤： $M_{\text{PTMG}}=2000$

青： $M_{\text{PTMG}}=4000$

赤は非結合原子間ポテンシャル決定
のために用いたデータ

ポテンシャル決定のために用いた系(赤)だけでなく、別の系(青)も実験値を再現している。

PASTAによる粘弾性シミュレーション



- 絡み合いをSlip-Linkで表現
- Reptation, Constraint release, Tube length fluctuation 等の効果を考慮
- どちらか一方の鎖がslip-linkをすり抜けると、そのslip-linkは消滅。

PASTAの入出力

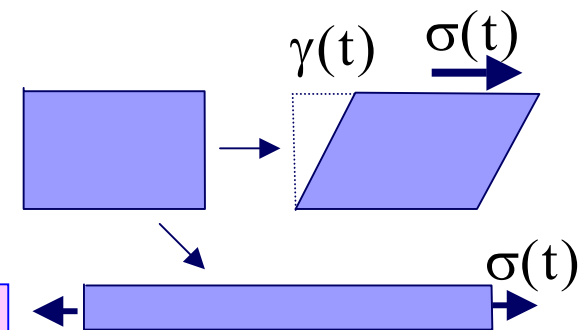
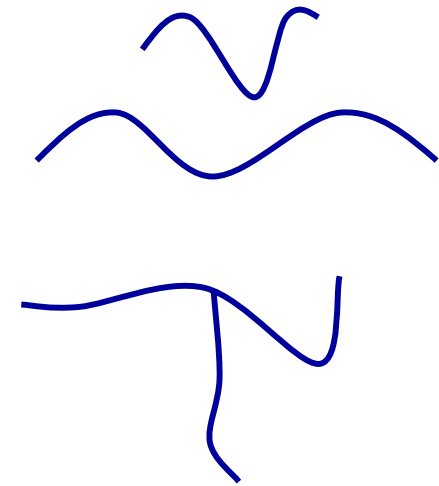
◆ 入力

- 対象とする系の分子量分布
 - » 直鎖高分子、星型分岐高分子の混合系
- 変形
 - » 変形様式
 - ◆ ずり
 - ◆ 一軸伸張
 - ◆ 二軸伸張
 - » 時間変化 (定常流、瞬間変形など)



◆ 出力

- 応力の時間変化、分子の形態
- 線形粘弾性、非線形粘弾性、自己拡散定数



PASTA 事例

単分散ポリスチレンのずり粘度

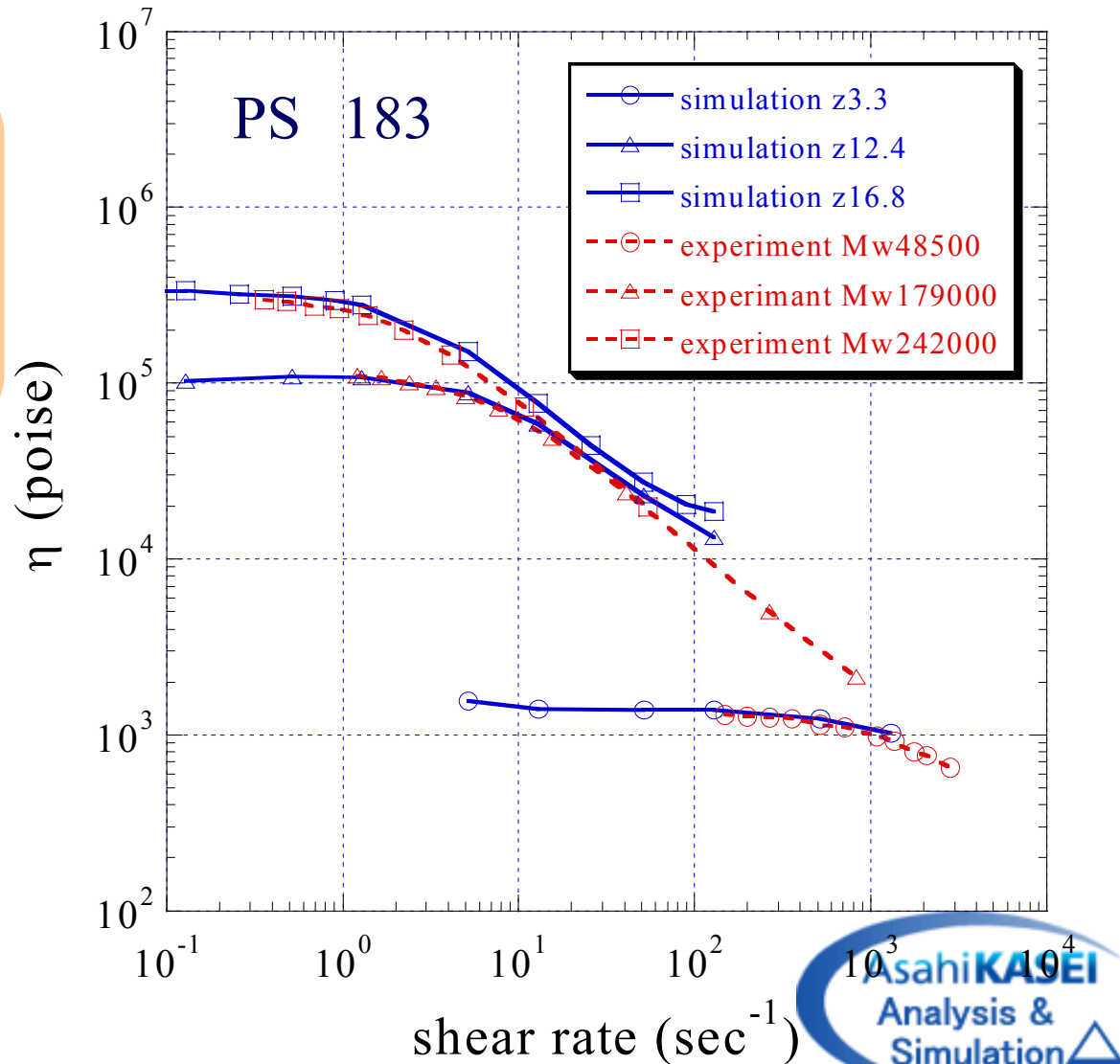
Vertical shift: $(15/4) G_N^0 e$

Horizontal shift: e^{-1}

$M_e = 14400$

$G_N^0 = 2 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$

R. A. Stratton,
J. Colloid Interfac. Sci.,
22, 517 (1966)

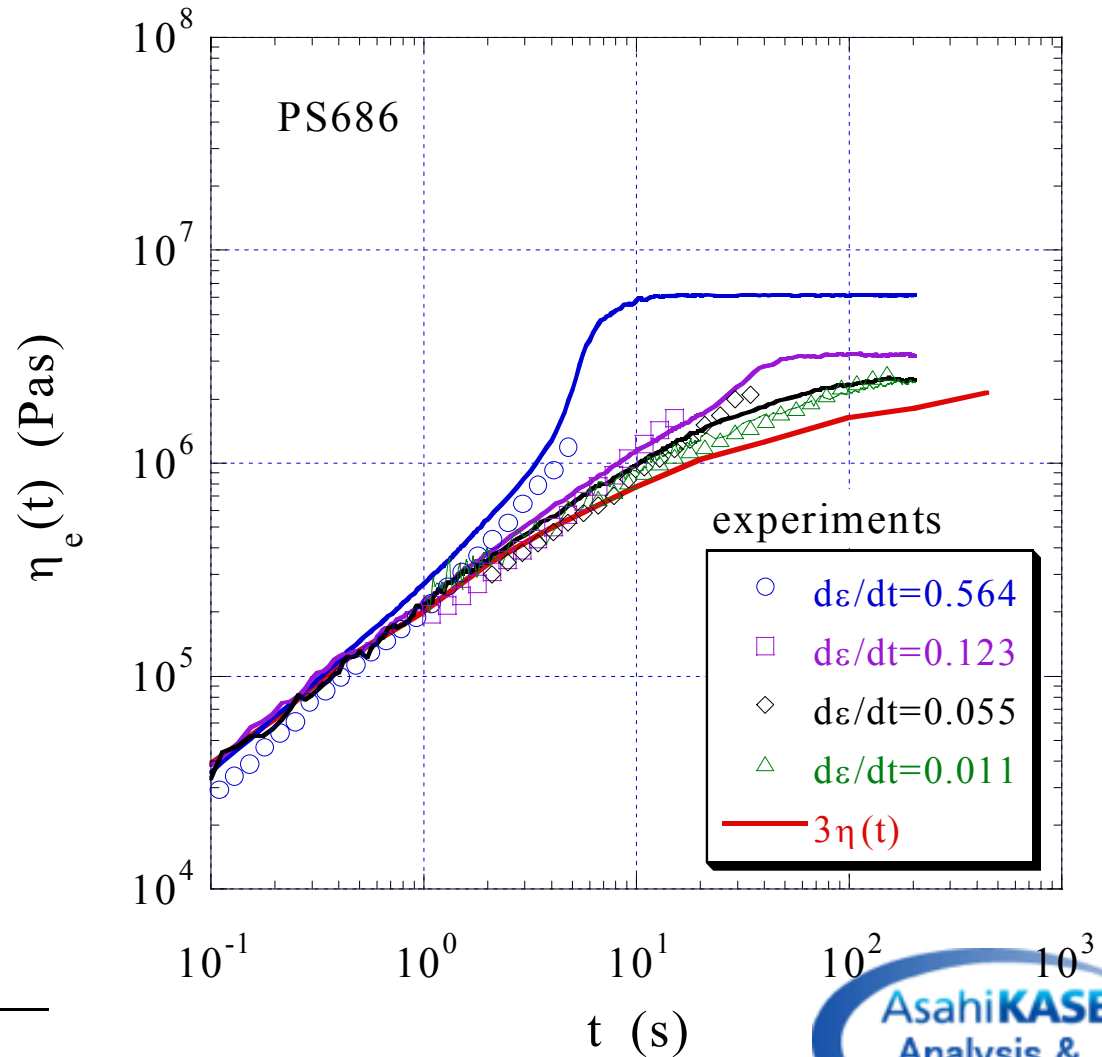
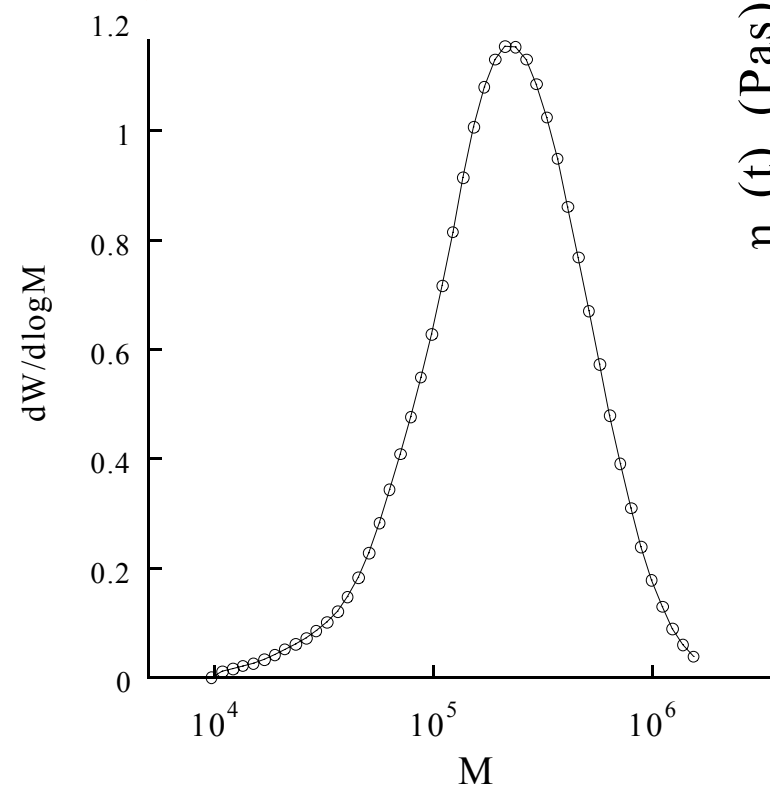


PASTA 事例

多分散ポリスチレンの伸張粘度

Polydisperse PS

$M_w = 2.85 \times 10^5$
 $M_w/M_n = 2.0$



PASTA 事例: 多分散ポリスチレンの伸張粘度

- 超高分子量の影響 -

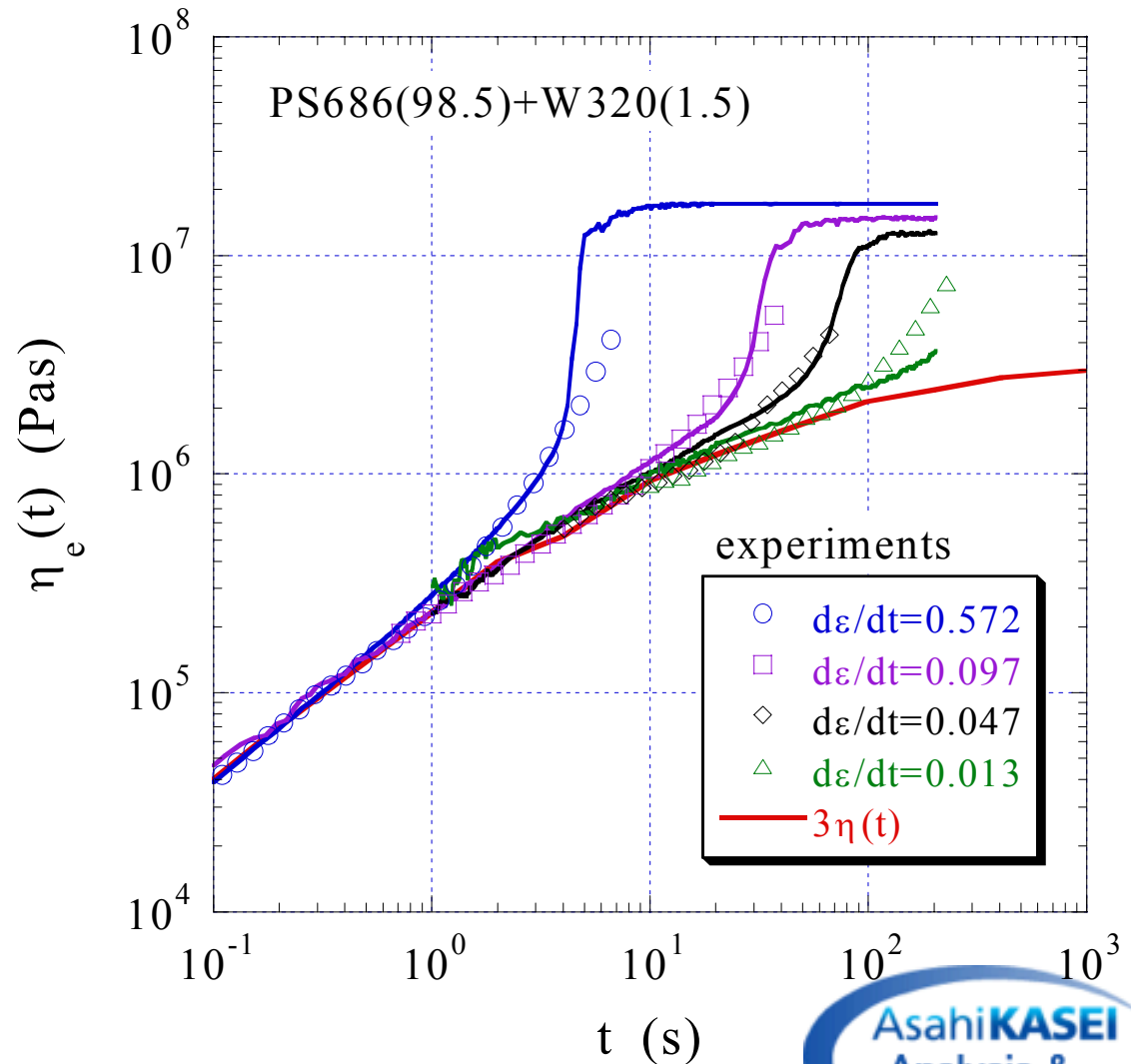
Polydisperse PS

$M_w = 2.85 \times 10^5$
 $M_w/M_n = 2.0$

+

HMW-PS

$M_w = 3.2 \times 10^6$
1.5 %



まとめ

分子構造からの高分子物性予測の現状

- ◆ CAEに必要な物性値の入手方法として、物性推算法、分子シミュレーションは1つの選択肢となり得る
- ◆ ただし、物性推算法、分子シミュレーション様々な方法論が存在し、精度、予測物性、所要時間などを把握し有効なアプローチをすることが重要である
- ◆ 特に、実測、データベースを含めた使い分けを行うことにより、効率的な開発を行うことが出来る
- ◆ とはいえ、実測、データベース(文献値)、推算すべてのパフォーマンスを、個々の研究者、技術者が正しく把握することは、極めて困難である
- ◆ このような選択を示唆できる、知識システム、データベース、あるいは情報共有のシステムの確立が必要である