

分子動力学による高分子のガラス転移温度計算

はじめに

本事例では、分子動力学(Molecular Dynamics:MD)による高分子のガラス転移温度(T_g)の計算について紹介します。

プラスチックやゴムなどの高分子材料は、様々な製品で使用されており、それらが用途に従って正しく機能するためには、高分子材料の T_g が正しく調節されていることが前提となります。技術史上に残る、スペースシャトル・チャレンジャー号の爆発事故では、打ち上げ時の気温が固体燃料補助ロケットの密閉用リングに使用されていたゴム材料の T_g に近かったため柔軟性が失われ、燃料漏れ起こしたことによるものされています。このように、高分子材料ではそのガラス転移温度はきわめて重要な物性値となります。

計算モデル

本事例では、様々なプラスチック用品で使用されているポリエチレン(PE)、ポリスチレン(PS)の T_g を全原子MDを用いて計算します。ただし、各高分子の重合度はそれぞれ50、30とします。一般に高分子の T_g は、分子量が大きくなるほど低下することが知られています。そのため、分子量の異なるいくつかのモデルを用いて T_g を計算し、それらを外挿して分子量の大きな高分子の T_g を推定するのがより精密ですが、ここでは上にしめした重合度における T_g のみを算出します。計算モデルはすべてWinmostarを用いて作成しました。

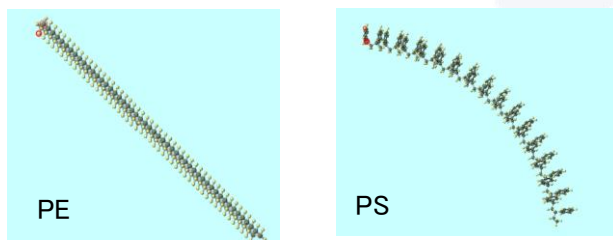


図1 PE、PSモデル

アモルファスモデルの初期構造は、図1に示したモデルを50個ランダムに配置したものを1気圧、600Kで平衡化することにより作成しました。これらの初期構造作成に関する分子動力学計算はLAMMPSを用いて実行しました。

ガラス転移温度計算

分子動力学による高分子の T_g の標準的な計算方法は、比体積の温度勾配の変化点とするものです。本事例においても、この方法を使って T_g を計算するほかに、各高分子の平均2乗変位(MSD)の勾配を分子数で割った値(ここではMSD勾配と呼ぶことにします)の温度勾配の変化点も計算します。

まず、比体積を、1気圧で高温(600K)から低温へ徐々にアニールしながらモニターした結果をプロットしたものを以下に示します。○と●はそれぞれ T_g 以下および T_g 以上の値を示しています。

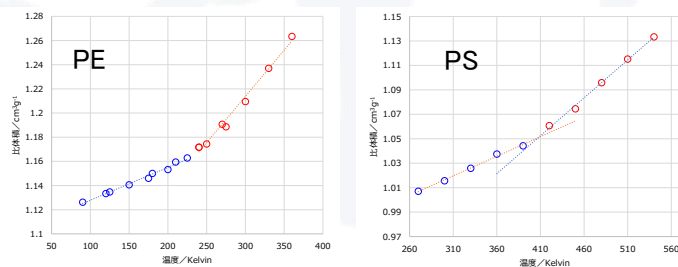


図2 PE、PSのアモルファスモデルによる比体積と温度の関係

次に、MSD勾配と温度の関係を以下に示します。

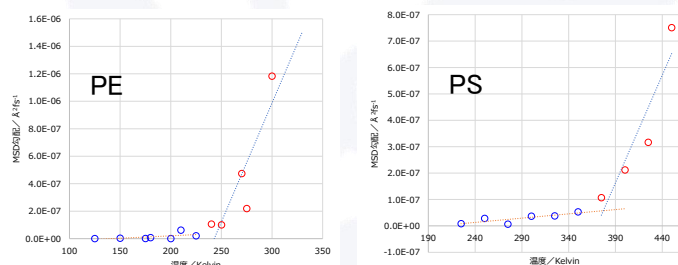


図3 PE、PSのアモルファスモデルによるMSD勾配と温度の関係

以下の表は、PE、PSの比体積および分子MSD勾配の温度勾配変化点と T_g の実験値[1]をまとめたものです。

表1 PE、PSの比体積およびMSD勾配から得られたガラス転移温度(°C)と実験値

	比体積	MSD勾配	実験値
PE	-37.5	-28.1	-57.0
PS	134.2	103.8	98.1

計算値はいずれも実験値よりも高温側にずれていますが、その理由の一つとして、分子量の小さな高分子モデルを使用していることが挙げられます。比体積とMSD勾配を用いて計算した T_g の計算精度は、この例からだけでは優劣は判定できません。しかし、図2および図3からMSD勾配の方が変化点が識別しやすいという特長をもつことが分かります。このため、MSD勾配を用いると、比体積を用いるよりも短いアニール時間で T_g を算出することが可能となります。

対応ソルバ: LAMMPS

引用:[1] PoLyInfo: <https://polymer.nims.go.jp/> (National Institute for Materials Science., 2020/10)