

ポリマーの物性計算: ガラス転移温度の計算

データシート

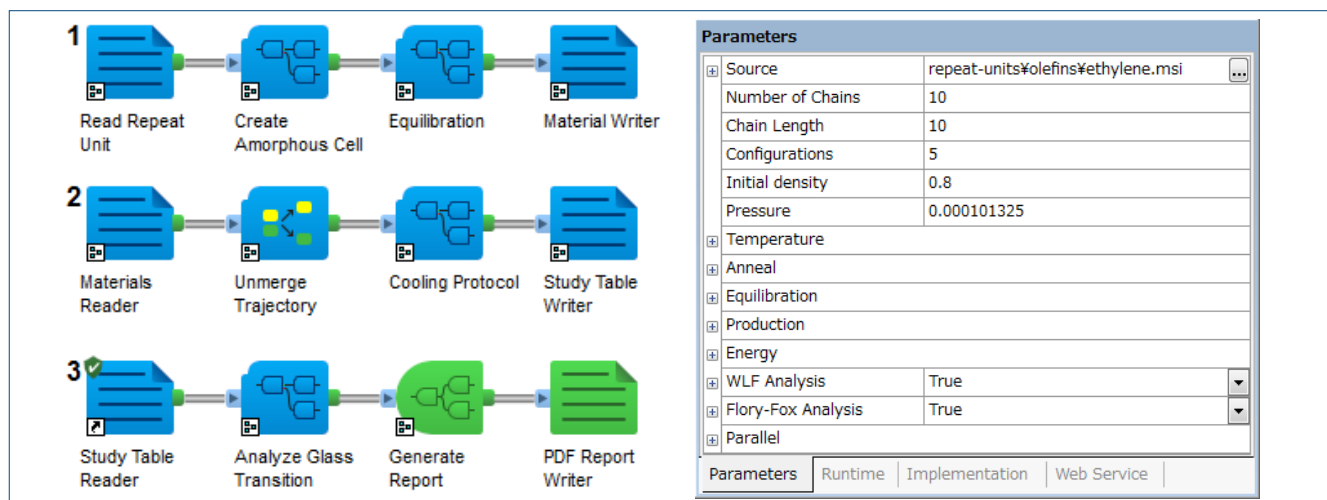


図1. Pipeline Pilotで利用可能なガラス転移温度計算用のプロトコル。モノマーの構造もしくはポリマーのアモルファス構造を含むトラジェクトリ・ファイルを与えると自動的にガラス転移温度を計算します。

背景

ポリマーは、温度が低い状態では運動性が低いガラス状態となり、温度が高い状態では運動性が高いゴム状態(液体状態)となります。このガラス状態とゴム状態の相転移温度をガラス転移温度(T_g)といいます。ガラス転移温度によって、材料の機械的性質が変化しますので、ガラス転移温度を制御することは、材料の機械的性質を考えるうえで非常に重要です。原子・分子レベルでのシミュレーションを行えば、ポリマーの混合比を変える、もしくはポリマーに官能基を導入するなどの、材料の内部構造に変化を与えた時の、ガラス転移温度の変化を対応付けることができます。

計算方法

ポリマーのガラス転移温度を計算するためには、古典分子動力学法を用いるのが一般的です。Materials Studioには、分子動力学計算を行うためのForciteモジュールと、高い精度で高分子の物性計算を行うための力場パラメータとして、COMPASSIIが搭載されています。また、ポリマーのガラス状態のような複雑な構造をモデリングするためのAmorphous Cellモジュールも搭載しています。Materials Studioではこれらの各モジュールを洗練されたインターフェースを備えた1つのアプリケーション上で実行し、結果の解析を行うことができます。

また、ポリマーのガラス転移温度を計算するときには、温

度を変えながら、系の平衡密度を計算する必要がありますので、複数回の計算が必要になります。また、温度対平衡密度のデータが得られたら、一般的には、そのデータの低温・高温領域に対して、2つの傾きの異なる直線や、双曲線関数などをフィッティングしてガラス転移温度を決定する必要があります。また、計算結果を実験値と直接比較するためには、分子量や降温速度の補正も行う必要があります。そのような複雑な計算を自動的に行うために、Materials Studioには、Perl言語を基にして、Materials Studio上で使える各ツールやモジュール群を呼び出すことができるMaterialsScriptという仕組みが備わっており、そのスクリプトの一例を弊社コミュニティサイト(<https://community.3dsbiovia.com>)にて配布しています。

さらに、ポリマーの混合比や種類を変えてガラス転移温度の計算を複数回行う場合には、大量のデータを処理・解析し、指定したフォーマットで結果を出力するために用いられるPipeline Pilotを使って、より効率のよい計算を行うことも可能です。Pipeline Pilotには、Materials Studioの各ツールやモジュール群から構成されるMaterials Studioコレクションが用意されています。また、ガラス転移温度を計算するための自動化されたワークフローのサンプルも提供されていますので、簡単にガラス転移温度の計算が可能です。このサンプル・プロトコルでは、モノマーの構造か、あらかじめ作成したトラジェクトリ・ファイルを指定すれば、自動的にガラス転移温度の計算に必要なすべての処理を行います。前者を指

定した場合は、重合度、ポリマーの本数、密度、作成するアモルファス構造の数なども合わせて指定します。

計算例

架橋ポリマーのガラス転移温度の計算を行った例をご紹介します。まず、DGEBAとDDSの分子構造からなるアモルファス構造を基に架橋構造を作成しました。架橋構造の作成についての詳細はデータシート“ポリマーの架橋構造の構築”をご覧ください。作成された架橋構造は図2のような構造になりました。

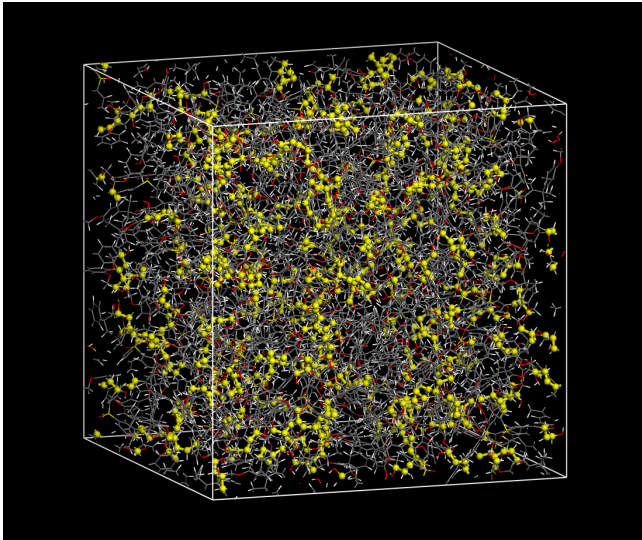


図2. DGEBAとDDSのアモルファス構造を基に作成した架橋率98%の構造。黄色くハイライト表示されている原子が架橋反応した原子を表します。

図2の構造を基にして、600Kから1500Kの間でアニールを行って十分に平衡化を行ってから、ガラス転移温度の計算を行いました。各温度での平衡密度の誤差をより少なくするためには、アニールを行っておくことが重要になります。温度対密度のデータに対して以下のような双曲線関数をフィッティングして、ガラス転移温度を決定しました。 $-a$ と $-(a+b)$ は低温・高温領域の2つの直線の傾きを表し、 T_0 はガラス転移温度を表します。

$$\rho(T) = \rho_0 - a(T - T_0) - bH_0(T, T_0, c)$$

$$H_0 = \frac{1}{2}(T - T_0) + \sqrt{\frac{(T - T_0)^2}{4} + e^c}$$

結果は図3に示すとおりです。ガラス転移温度は、架橋結合作成前は328Kで、作成後は387Kにまで上昇しています。また、各温度での系の平衡密度も増加し、密度の変化の傾きが緩やかになっていることも分かります。ガラス転移温度での密度は、1.176g/cm³と1.202g/cm³です。架橋結合作成前と比べて、密度やガラス転移温度が上昇していることがわかります。

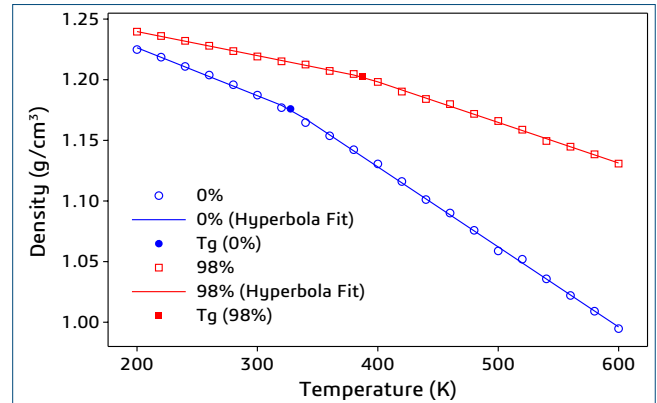


図3. 架橋率0%と98%のアモルファスポリマーの密度の温度依存性とガラス転移温度(0%: 328 K, 98%: 387 K)。

また、図4は架橋結合作成前後(架橋率0%と98%)での動径分布関数です。架橋結合作成前に見られていた4Angstrom付近の特徴的なピークが架橋結合作成後にはなくなり、その代わりに、1.5と2.5Angstromの付近にC-Nの架橋結合および、アミノ基の2つの窒素原子に由来する非常に鋭いピークが現れています。

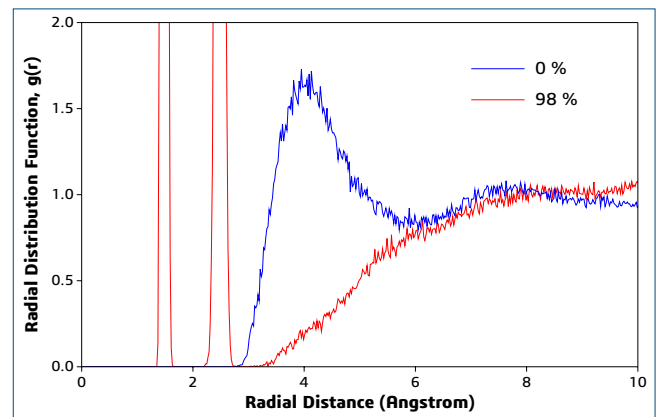


図4. 架橋率0%と98%のアモルファスポリマーの動径分布関数

ダッソー・システムズの**3D**エクスペリエンス・プラットフォームでは、12の業界を対象に各ブランド製品を強力に統合し、各業界で必要とされるさまざまなインダストリー・ソリューション・エクスペリエンスを提供しています。

ダッソー・システムズは、3Dエクスペリエンス企業として、企業や個人にバーチャル・ユニバースを提供することで、持続可能なイノベーションを提唱します。世界をリードするダッソー・システムズのソリューション群は製品設計、生産、保守に変革をもたらしています。ダッソー・システムズのコラボレーティブ・ソリューションはソーシャル・イノベーションを促進し、現実世界をより良いものとするためにバーチャル世界の可能性を押し広げています。ダッソー・システムズ・グループは140カ国以上、あらゆる規模、業種の約19万社のお客様に価値を提供しています。より詳細な情報は、www.3ds.com (英語)、www.3ds.com/ja (日本語) をご参照ください。

