第4回SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会 2017年9月11日

一般財団法人主婦会館プラザエフ



実験と計算科学の連携による 特殊な熱可塑性エラストマー混合物の開発

日本ゼオン株式会社

○高柳篤史、本田隆





~構造と一般特性~



Polystyrene (S)

Polyisoprene (I)

Polystyrene (S)



エラストマーの性質を発現

ホットメルト加工

用途:粘着剤(テープ・ラベル)、接着剤、エラスティックフィルムなど



エラスティックフィルムは高い応力と復元性による薄膜化が期待されている





特殊SISの物性発現メカニズムを 実験と計算科学を連携させて明らかにする

・対称SISのスチレン含有量に対するモルフォロジー変化

・特殊SISにおけるモルフォロジー変化

・モルフォロジーと機械物性の関係



対称	対称SIS_A	対称SIS_B	対称SIS_C
f _s	0.18	0.30	0.44
イメージ	SIS co eeeeeeeeeeeeeee co	SIS 	SIS

特殊	特殊SIS_1	特殊SIS_2	特殊SIS_3
f _s	0.48	0.48	0.48
イメージ	SIS	SIS SIS' SIS' S',#1 S',#1 S',#1 S',#1 S',#1 S', #1 S', #1	SIS co eeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeeee

※ f_s=スチレン含有量

プレスフィルム キャストフィルム







特殊SIS_TEM (プレス)



試料	特殊SIS_1	特殊SIS_2	特殊SIS_3
f _s	0.48	0.48	0.48
イメージ	SIS 公 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	SIS SIS' S'鎖 COMMANDA	SIS SIS' S'鎖
TEM 画像	50nm	Sorm	50nm

※対称SIS_C f_s=0.44はラメラ構造

f_s=0.48でもドメインを形成



©ZEON CORPORATION. All rights reserved





特殊SIS_1の3D-TEM像

Z-Slice



X-Slice



ドメインが三次元的に混在している

Y-Slice

特殊SIS_SAXS (プレス)





特殊SISは大きさの異なる2種類のドメインが存在する

SCF計算による散乱関数シミュレーション





第一ピークは大きなドメイン、第二ピークは小さなドメインに相当する

SCF法による相分離シミュレーション(2D)



短いS鎖はミクロ相分離、長いS'鎖はマクロ相分離に由来

ZEON





マクロ相分離とミクロ相分離が共存する

SCF法による相分離シミュレーション(2D)





初期揺らぎから最安定構造を求める静的なSCF計算

キャストフィルムは最安定に近い構造を持つ



キャストによる相分離の進行がみられる





対称SISでは応力と復元性はトレードオフの関係

応力・ひずみ曲線(特殊SIS)





プレスフィルムの特殊SISは応力と復元性を兼ね備える

BSモデルの引張シミュレーション



LAMMPSを利用した並列計算により応力ひずみ曲線を算出



・引張速度が速いと応力は増大する ・ヒステリシス・ロスが大きい(=復元性が低い)

キャストフィルムに近い応力・ひずみ曲線が得られた

規格化立体角内密度 D(θ) 応力に対するボンドの配向解析 ZEON



SIS'鎖の配向がSISより大きい⇒応力による変形をSIS'鎖が受け止めている

©ZEON CORPORATION. All rights reserved.





歪200%、引張速度0.02 [σ / T]



対称SISのI鎖が僅かに長い⇒SIS鎖が主にゴム弾性を発現している





延伸途中の構造評価はTEMでは難しい

延伸途中の構造評価





SAXS_2D像(キャスト)





特殊	\$SIS_1	$(f_s =$	0.48)	キャスト	-フィルム
C1	0%	50%	100%	150%	200%
\rightarrow					SD
←			8		4
特死	朱SIS_1	(f _s =	0.48)	プレスス	フィルム
特死 P1	朱SIS_1 ^{0%}	(f _s =	0.48) 100%	プレスフ 150%	フィルム 200%
特死 P1 →	朱SIS_1 ^{0%}	(f _s = 50%	0.48) 100%	プレスン 150%	フィルム 200% SD

ー軸延伸における2D像の歪みから、キャストフィルムは復元性が低い

RMC(逆モンテカルロ法)



SAXSの2D像

散乱・回折実験で得られる 構造因子S(q)を再現する 三次元構造を探索する半 経験的シミュレーション手法

防衛大学校 萩田先生 スパコン「京」 hp140238



密度場のRMCにて相分離構造の可視化を検討





ドメインサイズの違いについて傾向がとらえられた





f _s	0.18	0.44
対称SIS	低応力高復元性	高応力 低復元性
f _s		0.48

物理的架橋点の形成 = 高復元性、架橋点密度の増加 = 高応力





スチレンの連続構造が形成されて復元性が低下する



SCF法と粗視化分子動力学法による シミュレーション(3D)









スチレン(S, S')

クローズアップ



スチレンの特徴的な伸びがある



SCF法と粗視化分子動力学法による シミュレーション(3D)



スチレンドメインから伸びる高分子鎖



伸長分子の存在が特殊SISの高応力に影響する



・特殊SISは f_s=0.48でもドメイン構造を持つ ⇒ドメインが物理的架橋点となり、高い復元性を有する

・特殊SISは対称SISと比べて架橋点密度が高い ⇒高い応力を発現する

応力と復元性の両立によって 薄膜化が可能な高機能なエラスティックフィルム として使用できるようになった

★プロセッシング条件によって性能をコントロール





放射光実験は、SPring-8の利用研究課題 課題No.2012B1876(BL19B2) 課題No.2013B3379(BL08B2) で実施しました。(公財)高輝度光科学研究センター (JASRI)スタッフの皆様に感謝いたします。

大規模計算シミュレーションはJAMSTEC 地球シミュレータ 産業利用プログラム(平成24年度)、「京」産業利用 (hp140192、hp140238)として実施しました。 防衛大学校 萩田先生、OCTAユーザー会の皆様に感謝 いたします。