

タイヤ用ゴムの新材料創出に向けた階層的化学計算の応用

尾藤容正

住友ゴム工業株式会社 研究開発本部 情報研究部

y-bitto.az@sri.group.co.jp

概要：当社では、分子動力学法を用いたフィラー充填ポリマー系の計算で、実験だけでは分かりにくい複雑な分子レベルの現象や物理を理解し、さらに化学的性質まで考慮することで将来的に材料開発に直接結びつく次世代デジタルエンジニアリング技術に発展させることを目指している。その一環として、我々は「第一原理計算」、「分子軌道計算」、「フルアトム分子動力学計算」に着目している。しかしながら、現状では計算コストのため、困難が多い。本研究では、その困難の1つであるフルアトム分子動力学法で用いる初期配置の作成を効率的に行うために、粗視化モデルの配置に対応した全原子モデルの配置をマッピングで求める方法を検討した。これにより、粗視化モデルで計算したマクロな構造から、ミクロな原子レベルの配置を求めることが可能になり、フルアトム分子動力学計算での研究開発が期待できる。

1 はじめに

ナノサイズのフィラーを複合させたタイヤ用ゴムは、強度や繰り返し変形時のヒステリシスロスを増大させる『補強効果』を示す。車の安全性を高めるために、グリップ特性を向上させる必要があるが、逆に燃費特性を悪化させてしまう。タイヤが車の燃費に与える影響は約20%といわれており、近年のCO₂削減の観点からも重要な問題点となっている。

タイヤのグリップや燃費特性は、ゴム中に分散させたナノ粒子のネットワーク構造が大きく関与していると考えられており、その詳細な機構を解明し力学特性を制御する技術の開発が必要となる。フィラー表面の性質を変えるとゴムの力学特性が大きく変わるという事実に基づき、化学構造に起因した原子や分子間の相互作用などの化学的性質を考慮したシミュレーションで、力学的性質への影響を評価する必要がある。つまり、原子・分子間の相互作用を正確に知ること、フルアトム分子動力学計算を行うことがポイントとなる。原子・分子間相互作用を「第一原理計算¹⁾」、「分子軌道法計算²⁾」を用いて高精度に計算すると、系の大きさに対して計算コストが非常に大きくなり、現時点で計算を行うことが困難となる点である。次に、フルアトム分子動力学計算にあたっては、長いゴム分子の形態の緩和時間は非常に遅いため、現在の計算機性能では長い高分子鎖のフルアトムモデルの平衡配置を求めることは困難である。そこで、我々は、まず平衡配置を求める計算時間を大幅に短縮するために、粗視化モデルの平衡配置に対応した逆マッピングを行い全原子モデルの配置を得ることを検討することにした。さらに、得られた全原子モデルの配置を用いて、化学的性質を再現する全原子モデルを用いたMDシミュレーション（フ

ルアトムMD法）を行うことで階層間接続を検討した。高精度な分子間相互作用の情報は高精度なフルアトムMDを行うために必要となるが、現在は計算機性能の向上を見据えつつ将来的に検討を行いたいと考えている。

2 タイヤ用ゴムへの検討

化学計算のそれぞれの手法は、扱える空間スケール、時間スケールにそれぞれギャップがあり個々に活用しているのが現状である。ゴム材料の物性は電子状態に起因する化学的性質から材料のミクロな構造に起因する物理的性質までが相互に連鎖し発現していると考えられている。革新的な新材料創出のためには、それぞれの階層を扱うシミュレーションを接続し、一体として活用できるイノベーション技術が望まれている。

我々は、タイヤ用ゴム材料の化学的性質を検討するシミュレーション手法としてのフルアトムMD法と粗視化MD法の接続に着目した。フルアトムMD法は、汎用ポテンシャルを用いて原子・分子間相互作用の計算を行うので、ポリマーとフィラー界面の化学的性質を近似的に加味した計算が可能となり、ポリマー中にナノスケールのフィラーが1, 2個入った系の計算が可能である。

しかし、フィラー充填ゴムの変形下での力学的性質を調べる場合には、長い計算時間とともに、前提となるゴム分子の初期配置をどのように得るのが課題になるため、次節の検討を行った。

3 階層間接続の一手法の検討

新材料創出には、化学構造に起因した性質を考慮したシミュレーションが有効であるが、実現のためには、シミュレーションの前提となる長い高分子の配置を効率よく求めることが重要である。

一般的なタイヤ用ゴムの分子量は10万を超え、形態の緩和時間が非常に長くなることから、ゴム分子が絡まりあった配置の作成は非常に困難である。そこで、計算時間の大幅な短縮のために、粗視化模型の平衡配置を元に逆マッピングすることで全原子模型の配置を得る手法を検討した。

3.1 コンセプト

全原子模型の配置の第ゼロ近似は粗視化模型の配置でよいと考え、粗視化模型の配置から逆マッピングを行った。粗視化模型と全原子模型との間で、絡まり合いの長さやチューブ半径が一致するように、スケール関係を考慮する。例えば、イソプレンの場合、粗視化模型の1粒子に対して、全原子模型の1.7ユニットが対応している³。天然ゴム(cis-1,4-ポリイソプレン)は100%cis構造であり、cis構造のみの全原子模型の配置を作成した。

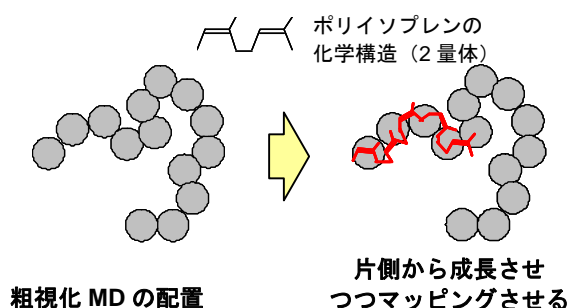


図1. コンセプトのイメージ

3.2 具体的な計算

逆マッピングのポイントは次の通りである。粗視化模型の1粒子と複数の全原子模型の原子を対応させて炭素原子のみを配置していきつつ、1/r型のポテンシャルで粗視化模型での配置に全原子模型の対応する炭素原子を近づける計算を、一本一本並列に行った。この時、cis構造のみとなるように結合角度と結合二面角のパラメータを大きくした。次に、並列に計算した炭素原子の配置をマージし、排除体積を緩めたMD計算で徐々に排除体積を復元することで炭素原子の配置を得た。その後、水素原子の配置を行った。

3.3 検証のためのシミュレーション

現在、低分子量 cis-ポリイソプレン(44 量体)について、長時間計算を進めている。配置の統計に関する特徴を粗視化模型と全原子模型でそれぞれ抽出し、比較検討を行う予定である。我々は、OCTA⁴の分子動力学パッケージCOGNACでパラメータ交換の並列化プログラムを作成済みであり、レプリカ交換法による多温度の物性の検討に利用していく予定である。また、高分子量 cis-ポリブタジエン (1998 量体) にフィラーが二個入った系について、伸張変形シミュレーションを行い、粗視化模型と全原子模型との差異について詳細に調べる予定である。

4 今後の研究方針

当社では、SPring-8の時分割二次元極小角X線散乱データをもとに、地球シミュレータ上で二次元パターンリバーシモンテカルロ法によりフィラー三次元モデルを構築し、次いで求めた構造情報を用いて大規模な粗視化分子動力学シミュレーションを行い、フィラーとポリマーが共存する系の物理的な特性の解析を進めている。

粗視化模型のMD計算において、全原子模型で評価したポリマーとフィラーの相互作用を反映させることで、物性の予測精度の向上が可能である。さらに、将来的には、第一原理計算や分子軌道法で評価した原子・分子間相互作用を取り込んだ粗視化模型の構築を行い、材料創出に繋げていきたいと考えている。また、近年、化学的に重要な部分のみ電子状態を計算するQM/MM法や、全系を扱うことなく局所的な計算を繰り返すことで高速に電子状態を解くFMO法⁵やelongation法⁶などの方法が開発されており、これら手法の発展にも期待している。

謝辞

本研究の遂行には、北海道学情報基盤センターのスーパーコンピュータと文部科学省先端イノベーション創出事業「先端的な大型計算シミュレーションプログラム利用サービス」のもと、名古屋大学情報基盤センターのスーパーコンピュータを利用させて頂きました。北海道大学 大宮教授にはスーパーコンピュータ利用に関してご指導を頂きました。ここに感謝の意を記します。さらに防衛大学校 萩田講師、慶應義塾大学 高野教授、産業技術総合研究所 森田主任研究員、東京大学大学院 土井教授には本研究の基盤となる考え方や方法論に関してご指導と多大な協力を頂きましたことを感謝いたします。

参考文献

- [1] TOMBO http://www-lab.imr.edu/~marcel/tombo/tomb_o.html
- [2] UTChem <http://utchem.qcl.t.u-tokyo.ac.jp/>
- [3] K. Kremer and G.S. Grest: *J. Chem. Phys.*, **92**, 5057, 1990
- [4] OCTA <http://octa.jp/>
- [5] K. Kitaura, E. Ikeo, T. Nakano and M. Uebayashi: *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 701, 1999
- [6] A. Imamura, Y. Aoki and K. Maekawa: *J. Chem. Phys.*, **95**, 5419, 1991