

〔重点領域研究推進事業〕

ゴム材料のガス透過性に関するシミュレーション

阿知良 浩人, 酢谷 陽平, 虫明 仁夢

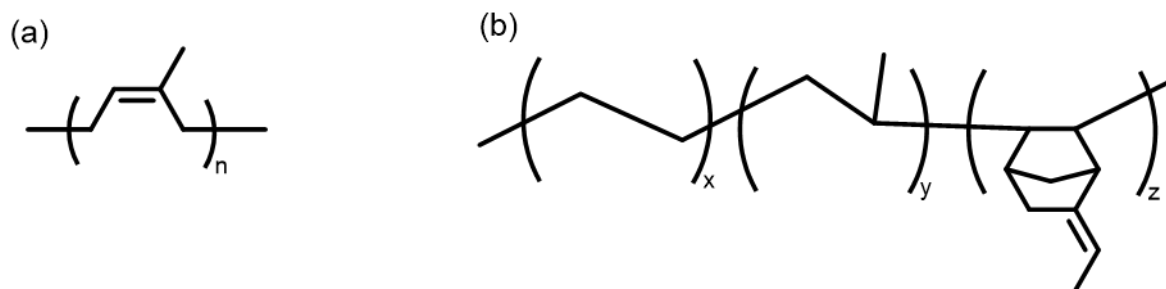
1 目的

計算化学は材料の組成である分子・原子をコンピューターで作成してシミュレーションすることにより材料の複雑な構造や物性などを予測することができるため、材料開発を効率よく進めることができる。大手企業や大学では計算化学の活用が盛んであるのに対し、中小企業では活用が遅れている。特に、ゴムの成形加工を主として行っている中小企業にとってこの分野に対する知見やスキルを持つ人材がいいため取り組みのハードルが高いと考えられる。本研究では、水素社会や包装関係で関心の高い「ゴム材料のガス透過性」に着目し、分子・原子の集団を時間ごとに推移した時の構造・物性を評価する「分子動力学シミュレーション」を用いて汎用性の高いゴム分子のガス透過性と実測値を比較した。

2 実験方法

2.1 分子動力学シミュレーション

図1に示す *cis*-1,4-ポリイソプレン (PIP) とエチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM) の構成単位である各モノマーおよび酸素分子（電荷は 0、スピン多重度は 1）を分子モデリングソフトウェア Winmostar V11 ((株)クロスアビリティ) で作成し、各原子に基底関数 (6-31G*) を与え、量子化学計算ソフトウェアの Gaussian16 を用いて密度汎関数理論 (Density Functional Theory; DFT) の一つである B3LYP 法により構造最適化計算を実施した。その後、分子の静電ポテンシャル(ESP)電荷の計算を行い、分子動力学シミュレーションのツールの一つである antechamber¹⁾を用いて分子の RESP 電荷の割り当てを行った。図2のように1つのセルの中に重合度が20で40本の高分子鎖を作成し、内部に4つの酸素分子あるいは水素分子を挿入した。EPDMは3種類のモノマー成分が含まれているため、図1bの割合は $x:y:z = 14:4:2$ (重合度20のEPDM1本) とした。力場は Dreiding 力場²⁾を用い、エネルギー最小化を行った後、NVT アンサンブル (300 K から 500 K および 500 K から 300 K まで体積が一定状態でアニーリング処理) をしてから $T = 300$ K, $P = 1$ atm の NPT アンサンブル (一定圧力でアニーリング処理) を行い、 $T = 300$ K の NVT アンサンブルを行って、 $T = 298$ K, $P = 1$ atm の NPT アンサンブルを行った。³⁾ シミュレーション時間はそれぞれ 500 ps ずつである。このシミュレーションの最終構造から高分子の自由体積および各ガス分子に対する拡散係数を算出した。

図1 ゴム分子の分子構造 (a) *cis*-1,4-ポリイソプレン (PIP) (b) EPDM

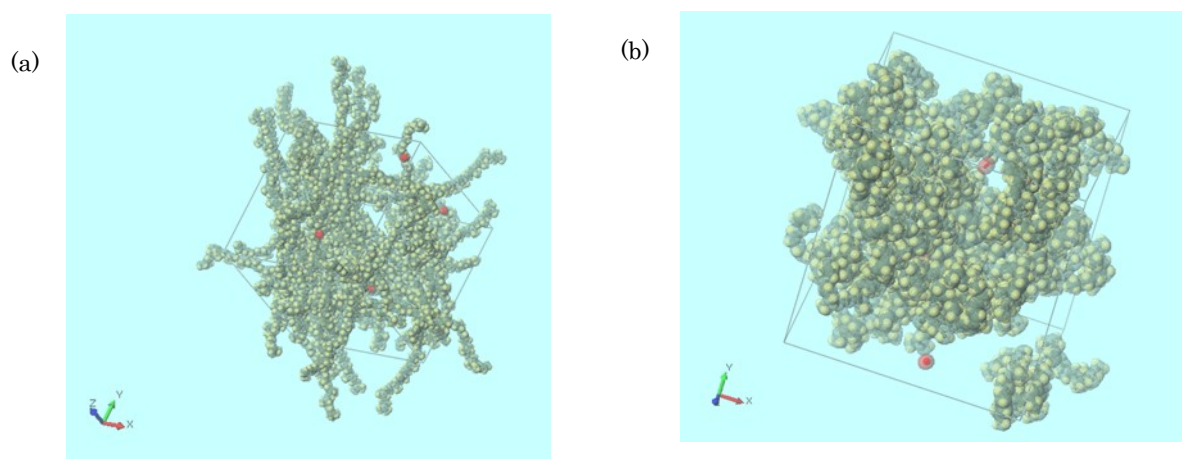


図2 ゴム分子の集団に酸素分子（図の赤色）を挿入した系
 (a) *cis*-1,4-ポリイソプレン (PIP) (b) EPDM

2.2 実測用ゴムの配合

①硫黄架橋（JISK6395 参考）EPDM

原料の配合は表1に示す。表面温度が 50 °Cの状態の二本ゴムロール機を用いて EPDM と各種配合剤の混練りを行い、150 °Cの加熱プレス機で加硫させ、1 mm 厚のシートに成形した。

表1 硫黄架橋 EPDM の配合

原料	役割	重量部 (phr)	備考
EPDM	原料ゴム	100	ENEOS マテリアル（株）製、EP251 E : P: D(ENB) = 47 : 41.7 : 11.3
ステアリン酸	加硫促進助剤	1	
酸化亜鉛	加硫促進助剤	5	
硫黄	加硫剤(架橋剤)	1.5	
TMTD	加硫促進剤	1	
MBT	加硫促進剤	0.5	

②パーオキサイド（Peroxide; PO）架橋 EPDM

表面温度が 50 °Cの二本ゴムロール機で EPDM とパーオキサイド架橋剤（ジクミルパーオキサイド; DCP）（重量部は EPDM100 に対して架橋剤は 2.16）を混練りし、160 °Cの加熱プレス機で架橋させ、1 mm 厚のシートに成形した。

2. 3 ゴム材料のガス透過性試験

1 mm 厚の EPDM シートを（株）東洋精機製作所の差圧式ガス透過測定装置（M-C3 型）で測定した。温度 23°C、湿度 0%、差圧 1 気圧の条件で測定を行った。

3 結果と考察

3.1 分子動力学シミュレーションに基づくゴム分子の構造と物性の相関

図3に材料のガス透過過程に関する概略図⁴⁾を示す。ガス分子が材料の表面に吸着し、一部が内部に溶解して拡散現象が起こるとされている。差圧法によるガス透過測定装置を用いれば拡散係数を算出することは可能であるが、本研究で用いたガス透過測定装置にその機能がないため今回はシミュレーションによる値で評価した。高分子の集団には自由体積と呼ばれる隙間が存在するため、ガスの透過との関係性の評価につながる。表2にゴム分子の自由体積および酸素の拡散係数を示す。

図4に架橋構造を示す。EPDMは硫黄架橋したもの(EPDM-SS)とパーオキサイド架橋したもの(EPDM-CC)を、*cis*-1,4-ポリイソプレンは硫黄架橋したもの(PIP-SS)を想定した。自由体積については架橋構造を形成することにより全てのゴムにおいて約15%減少していることが確認された。

拡散係数について、EPDMでは架橋構造の違いにより顕著な差が出ていた。一方で、PIPでは架橋構造の有無に関係なく拡散係数に差異は見られなかった。ジエン部のかさ高さにより分子鎖が広がって、EPDMの未架橋の拡散係数はイソプレンゴムよりも高くなっている。硫黄架橋すると、分子鎖の広がりがある程度抑えられて、イソプレンゴムと同等まで拡散係数が低下する。パーオキサイド架橋をすると、結合が短いため、拡散係数が低下する。イソプレンゴムの場合、未架橋状態である程度集合しているので、硫黄架橋の有無に関わらず拡散係数が変わらないと考えられる。

表2 シミュレーションにより得られたゴム分子の自由体積および酸素に対する拡散係数

ゴム分子	自由体積 (%)	拡散係数 ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)
EPDM	65.71 ± 0.46	36.463
EPDM-CC	50.66 ± 0.35	0.381
EPDM-SS	62.55 ± 0.56	15.025
PIP	64.03 ± 0.23	16.373
PIP-SS	57.55 ± 0.26	18.117

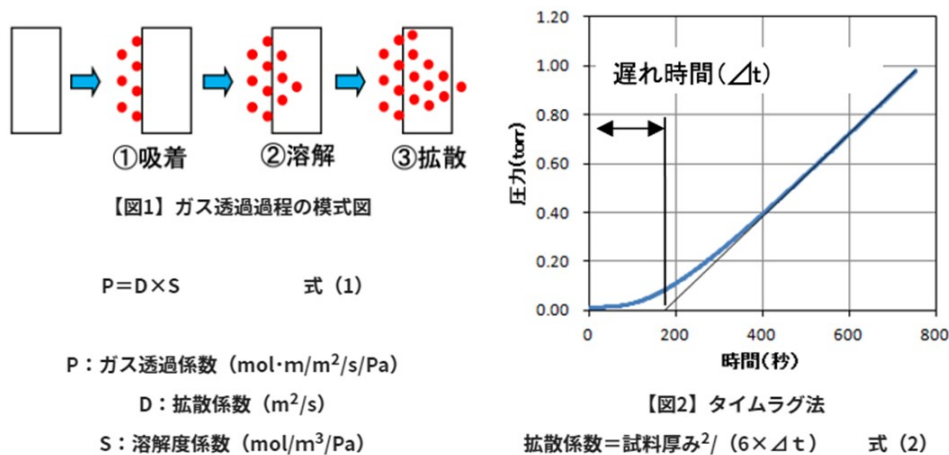


図3 試料のガス透過のメカニズムおよび拡散係数の算出方法の概略図

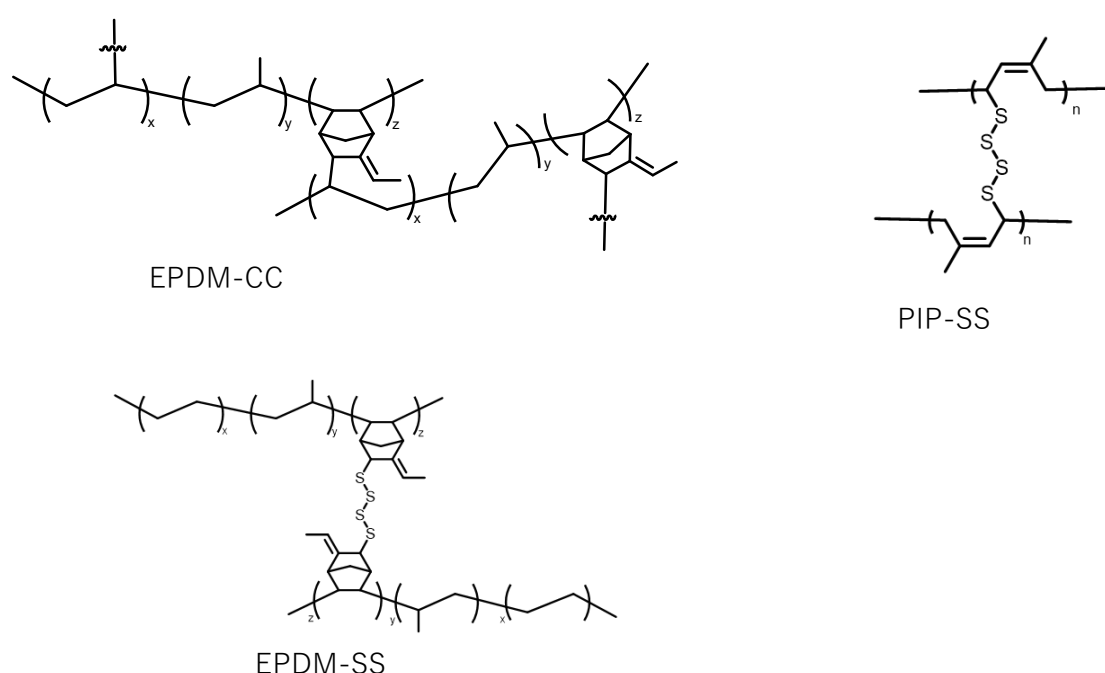


図4 ゴムの架橋構造の分子構造

3.2 実測による EPDM のガス透過性試験

表3に EPDM の酸素ガスの透過度および透過係数の実測結果を示す。パーオキサイド架橋および硫黄架橋による違いはこの数値からは見られなかった。この結果とシミュレーション結果を統合すると、シミュレーションのほうの架橋密度が大きく隙間が小さい分酸素分子が透過しにくい、実際の架橋密度は想定よりも小さくて隙間が多いために架橋による違いが見られなかった、実測値に近づけるためには適切な架橋密度を設定するためのシミュレーションの条件が必要であることがわかった。

表3 EPDM の架橋構造の違いによる酸素ガスの透過度および透過係数

	酸素透過度 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{ATM} \cdot \text{day})$	酸素透過係数 $\text{cc} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$
EPDM-CC	761.11	1.14×10^{-9}
EPDM-SS	761.71	1.14×10^{-9}

4 結論

本研究では、分子動力学シミュレーションと実測を併用してゴム材料のガス透過性を検討し、以下を得た。

1. 中小企業における計算化学の活用は依然として遅れているが、分子動力学は「自由体積の把握」と「拡散係数の推定」に強みを持ち、材料探索の初期段階で“どの配合・架橋が通しやすいか”を相対比較する実務的ツールになり得る。
2. シミュレーションでは、架橋により自由体積が全てのゴム種で概ね約 15%減少した一方、酸素分子程度の小さなガスでは連結した微小空隙を経路として通過し得るため、分子レベルでは「隙間は狭くなるが完全には塞がらない＝構造としてはスカスカに見える」ことを示した。

3. 拡散係数は EPDM で架橋様式に依存して低下する傾向が現れた一方、PIP では架橋有無で大きな差は見られず、鎖の広がりや結合の種類の違いが拡散経路に与える影響を可視化できた。
4. 実測（酸素透過）は、EPDM のパーオキサイド架橋と硫黄架橋の間に有意差が観測されず、シミュレーション結果と合わず、現行の測定装置では拡散係数が求められないため、透過係数とシミュレーション結果を一对で突き合わせることは難しい。拡散係数を直接得られるタイムラグ法などの計測手段の導入、あるいは溶解度の別測定（吸着・溶解試験）を併用することで、 $\text{透過係数} = \text{拡散係数} \times \text{溶解度の枠組み}$ で両者を統合できる。

総じて、分子動力学は「拡散経路の可視化」と「拡散係数の相対比較」を通じて試作前のふるい分けに有用であり、実測側で拡散係数（もしくは溶解度）を得る体制が整えば、設計—評価—改善のサイクルを中小企業でも低コストに回せる。今後は、(i) 拡散係数が取得可能な測定法の採用、(ii) 溶解度測定との組合せ、(iii) 架橋密度・充填材・多層化等の設計要因のスクリーニングを進め、シミュレーションで得た分子スケール知見を実機性能に直結させていく。

5 謝辞

本研究の一部（量子化学計算）は、兵庫県立大学大学院情報科学研究科の計算機クラスターを用いて実施した。

参考文献

- 1) <https://ambermd.org/antechamber/ac.html>
- 2) Stephen L. Mayo, Barry D. Olafson, and William A. Goddard III, J. Phys. Chem. 1990, 94, 8897-8909.
- 3) Weitao Lou, Chaoyang Xie, Xuefei Guan, *npj Mater. Degrad.* 2022, 6, 84
- 4) <https://www.tosoh-arc.co.jp/technique/detail/t1827/>

（問合せ先 阿知良 浩人）
（校 閲 兼吉 高宏）