

プログラム名：超薄膜化・強靱化「しなやかなタフポリマー」の実現

PM名：伊藤 耕三

プロジェクト名：破壊機構の分子的解明プロジェクト

委 託 研 究 開 発

実 施 状 況 報 告 書 (成 果)

平成 27 年度

研究開発課題名：

分子動力学シミュレーションによる高分子材料破壊の分子機構の解明と

破壊シミュレーション手法の確立

研究開発機関名：

国立大学法人名古屋大学

研究開発責任者

岡崎 進

I 当該年度における計画と成果

1. 当該年度の担当研究開発課題の目標と計画

しなやかで強靱な高機能高分子材料の実現に向けて、燃料電池高分子電解質膜、リチウムイオン電池セパレータ、車体構造用樹脂、タイヤ、透明樹脂などの高分子材料に対し、主として分子動力学シミュレーションに基づいて破壊シミュレーション手法を確立し、破壊の分子機構を解明する。このため、上述の各種高分子に対する共通基盤の確立に向けて、平成 27 年度においては以下のように共通課題と個別プロジェクト課題を推進する。

[共通課題]

(1) 共通モデル樹脂を用いた破壊機構の解明

耐衝撃強度と副分散との相関を明らかにするため、PMMA、PC、PS 等の共通モデル樹脂に対して全原子分子動力学計算を実施し、緩和弾性率の評価と副分散、エネルギー吸収に関わる局所的な運動の解析を行う。また、共通モデル樹脂の破壊の分子機構を解明するため、化学結合の破断を含む分子モデル

(2) 亀裂進展機構の解明

ゲル、ゴム等における亀裂進展の分子機構を実験、理論グループと共に解明していく中で、分子動力学シミュレーションの果たすべき役割、課題について検討する。

[個別プロジェクト課題]

(1) 高分子電解質膜

フッ素系高分子電解質膜のモルフォロジーを明らかにするため、全原子シミュレーションにより含水量の関数としての膜構造変化を分子レベルで解明する。

(2) タイヤ

架橋構造を持つゴムの亀裂進展の分子機構を解明するために、架橋や主鎖の化学結合の破断を含むモデルの検討、また計算手法の設計を行う。

(3) 二次電池セパレータ

二次電池セパレータとしての理想的な多孔体構造設計の中で、セパレータ中のイオン輸送の最適化のために必要な界面近傍のイオン伝導度の研究手法の検討を行う。

上記シミュレーション研究を効率的に実施するため、高並列汎用分子動力学シミュレーションソフト MODYLAS に対し、ポスト「京」プロジェクトと連携して高分子研究用の機能追加、ロードインバランスの解消等の整備、高度化を行う。

2. 当該年度の担当研究開発課題の進捗状況と成果

2-1 進捗状況

共通課題のうち、共通モデル樹脂の副緩和についてはすでに長時間の全原子計算を実施、また破壊シミュレーションについては化学結合の破断モデルを構築するなど、順調に進捗している。また、亀裂進展機構については、低速モードから高速モードへの転移は分子動力学計算で取り扱える時間スケールや空間スケールの制限から直接解析は困難であることが判明し、問題を高速モードに絞ってさらに検討を進めることとした。

個別プロジェクト課題については、高分子電解質膜の全原子シミュレーションを実施し、詳細な構造解析を行っている。この課題は予定以上に進捗したため、来年度以降に計画していた電解質膜の粗視化モデルの構築に対し、計画を前倒しして今年度から着手している。また、タイヤについてもブリヂストンと綿密な議論を進めてきており、今後の研究方向を概ね確定し、新たに計算の準備に着手したところである。さらに、セパレータ界面でのイオン輸送に関しても研究構想が定まりつつある。

2-2 成果

[共通課題]

(1) 共通モデル樹脂を用いた破壊機構の解明

PMMA と PC に対して数マイクロ秒におよぶ長時間の全原子分子動力学計算を実施し、久保公式に基づいて緩和弾性率 $G(t)$ 、貯蔵弾性率 $G'(\omega)$ 、損失弾性率 $G''(\omega)$ を高い統計精度で求めることに成功し、PC においては PMMA よりも大きな $\tan\delta = G''(\omega)/G'(\omega)$ を示すことを再現した。また、副緩和の起源となっている側鎖や主鎖の局所的な運動についても緩和関数を定義し、解析を開始した。さらに、PMMA、PC、そして参照系としての PE に対する化学結合切断のポテンシャル関数を高精度量子化学計算に基づいて求め、モデルを構築した。このモデルに基づいて、破壊試験に対応した応力制御の $N\sigma T$ アンサンブルを生成するシミュレーションプログラムを作成し、PE に対して予備計算を実施した。現在、破壊シミュレーションの入力条件として用いる時間とともに変化する応力を、シャルピー試験など各種の衝撃試験に対して FEM 計算から空間分布も含めて評価した。

(2) 亀裂進展機構の解明

ゴムの亀裂進展機構については、低速モードから高速モードへの転移は分子動力学計算で取り扱える時間スケールや空間スケールの制限から直接解析は困難であることが判明し、問題を高速モードに絞ってさらに検討を進めることとした。

[個別プロジェクト課題]

(1) 高分子電解質膜

低含水率から膨潤に至る様々な含水量に対して Nafion と Flemion の全原子分子動力学計算を実施し、旭硝子、Spring-8 と議論しながら構造解析を行った。その結果、高分子電解質膜に特徴的な小角散乱領域に観察される二つのピークを再現し、計算からのミクロな相分離構造が Spring-8 の実験を十分に反映できていることを確認した。現在、高分子ならびに水クラスターのより詳細な解析を行っているところであるが、Nafion と Flemion では相分離構造がかなり異なることが明らかになった。

(2) タイヤ

硫黄で架橋されたブタジエンゴムを対象に研究を進めることとし、ブリヂストンと共同で破断を含むポテンシャルモデルの設計や実際の量子化学計算の計算条件の検討、予備計算を行った。また、粗視化モデルについても検討を開始した。

(3) 二次電池セパレータ

界面など化学的な環境が空間的に不均一な系に対して、空間に依存したイオン伝導度の評価方法の検討を行い、今後の具体的な研究の方向性を定めた。

2-3 新たな課題など

ゴムの亀裂進展に対し、分子動力学計算でどのような寄与ができるか、さらに検討が必要である。

3. アウトリーチ活動報告

特になし。