

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28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、リチウムイオン二次電池セパレータ、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 28 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

耐衝撃強度と副緩和

PMMA、PC 等の共通モデル樹脂に対して全原子分子動力学計算を継続実施し、耐衝撃強度と副緩和との相関を定量的に明らかにする。同時に、副緩和、エネルギー吸収に関わる局所的な運動の解析を行い、耐衝撃性への寄与について検討を進める。また、温度時間換算則についても検討を加え、さらには手法の開発、高分子系への拡張性について検討する。

衝撃破壊の分子機構

これまでに開発してきた PE、PMMA、PC に加え、PS に対しても高精度量子化学計算に基づいて化学結合の破断を含む分子モデルを開発し、共通モデル樹脂の破壊シミュレーションに必要なポテンシャル関数を整備する。これらに基づいて、実際の破壊試験に則した全原子分子動力学シミュレーションを実行し、応力集中や化学結合の切断による応力の転移など、衝撃破壊の分子機構を解明する。特に副緩和を司る局所的な自由度による実際のエネルギーの吸収、蓄積、そして解放を破壊シミュレーションから解析し、その上で耐衝撃性を支配する物理量は何かという基本問題について検討を開始する。

以上を通して、衝撃エネルギーの吸収や応力集中の微視的描像を得るなど、破壊の分子過程を明らかにする。さらには、この分子過程において、副緩和に関与している自由度の寄与を明らかにし、 $\tan \delta$ と耐衝撃性の関係について定量的な知見を得る。

(2) 亀裂進展機構の解明

ゲル、ゴム等の亀裂進展の分子機構の解明における分子動力学計算の役割、可能性について、実験、理論グループと共にさらに議論、検討を進める。

(3) フィラー・ポリマー界面における破壊機構の解明

分子動力学計算の果たすべき役割について、実験、理論グループと共に議論、検討を進める。

個別プロジェクト課題

(1) 燃料電池高分子電解質膜

Nafion と Flemion のモデル分子系に対して、様々な含水率での全原子分子動力学シミュレーションから、モルフォロジー変化を分子レベルで詳細に解析する。また、これら全原子計算の結果に基づいて粗視化モデルを構築し、粗視化モデルに基づく大規模系の長時間シミュレーションを開始する。これらにより、含水率の関数としてのモルフォロジーの詳細を解明し、また、全原子計算に基づいた粗視化モデルを確立する。

(2) タイヤ

硫黄で架橋されたブタジエンゴムを対象に、架橋や主鎖の化学結合の破断を含む分子モデルを開発する。

これに基づいて、ゴムのシミュレーション手法を確立する。

(3) リチウムイオン二次電池セパレータ

界面におけるイオン伝導度の評価のための分子動力学計算を、有機電解液中のリチウムイオンに対して開始する。

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新たに PS に対して解析を実施し、また破壊シミュレーションについては化学結合の破断ポテンシャルモデルを PMMA、PC、PS、PE、PP のすべてに対して構築した上で、PMMA に対しては共通試料と同じ分子量分布や慣性半径等を持つ樹脂を構成し、実際に衝撃試験に相当する応力を印加し計算を実施するなど、順調に進捗している。また、亀裂進展機構については、高速モードに相当する応力印加による破壊の分子機構を解明すれば開発に資するところが大きいとの結論に達し、個別プロジェクト課題の中で全原子シミュレーションを研究していくこととした。

個別プロジェクト課題については、燃料電池高分子電解質膜の全原子シミュレーションから含水率に依存したモルフォロジー変化を明らかにし、電解質膜の粗視化モデルの開発も順調に進んでいる。さらに、延伸による膜構造の変化等の解析も進んでいる。また、タイヤについてもブリヂストンとの共同研究の下、純ゴムの破壊シミュレーションに向けた計算を開始した。さらに、セパレータ界面でのイオン輸送に関しても検討を継続して行っている。

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

耐衝撃強度と副緩和

PMMA と PC に加えて PS に対しても長時間全原子分子動力学計算を実施し、緩和弾性率 $G'(t)$ 、貯蔵弾性率 $G^*(t)$ 、損失弾性率 $G''(t)$ を求めた。その結果、PS の $\tan\delta = G''(\omega) / G^*(\omega)$ における副緩和のピークは PMMA よりもさらに低く、低い耐衝撃性を示すことと良い相関を得た。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、解析を行った。この結果、側鎖の緩和の自由エネルギー障壁と緩和弾性率の温度時間換算則におけるエネルギー障壁の高さに良い相関があることを見出した。

衝撃破壊の分子機構

共通試料と分子量分布や密度、慣性半径等が概ね等しい高分子系を平衡構造として準備し、衝撃破壊を模した分子動力学計算を行

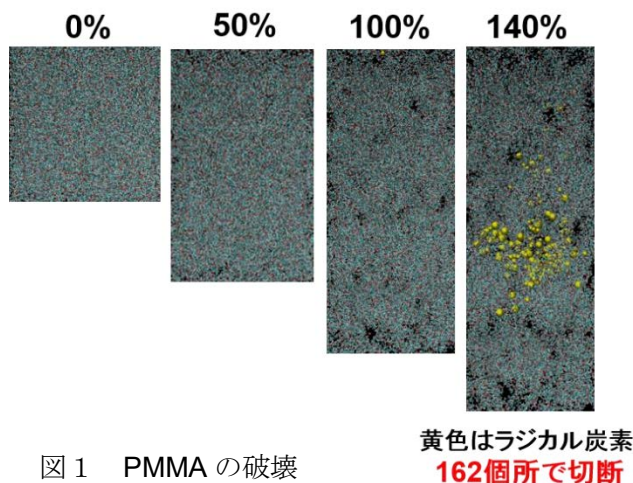


図1 PMMA の破壊

い、脆性破壊において破壊される領域の構造変化、化学結合の切断等のミクロな描像を得た。特に、化学結合が1本破断されると応力が他の結合に転移し、連鎖的に破断が生ずることが見いだされた。

(2) 亀裂進展機構の解明

個別課題の中で、純ゴム系の分子動力学計算の準備をほぼ終えた。

(3) フィラー・ポリマー界面における破壊機構の解明

分子動力学計算の果たすべき役割について、界面におけるフィラー-ポリマー間相互作用、微視的構造、応力印加時の構造変化等の重要性が認識され、計算の方向性について見通しを得た。

個別プロジェクト課題

(1) 燃料電池高分子電解質膜

Nafion と Flemion に対して、含水量に依存してミクロな相分離構造は大きく変化し、含水量が小さいとき電解液相はクラスターの、一方で含水量が大きいとき電解液相は平面的に融合した構造をとるなど、モルフォロジーの含水率依存性を明らかにした。また、これら全原子計算の結果を良好に再現できる粗視化モデルを構築した。

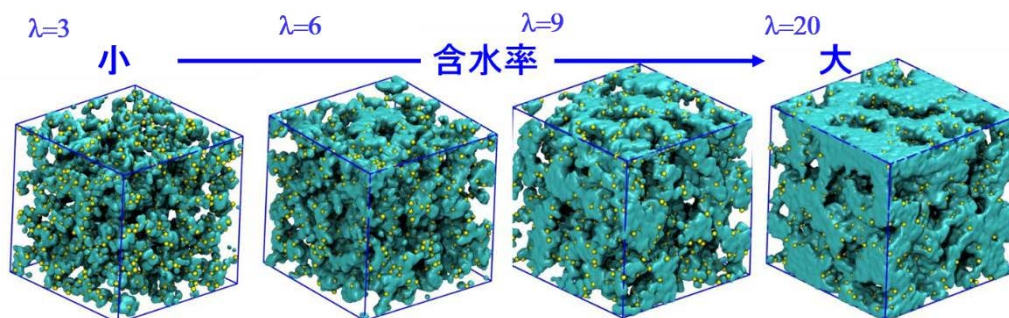


図2 フレミオン膜モルフォロジーの含水率依存性。

(2) タイヤ

ブリヂストンと共同で、純ゴムの破壊シミュレーションの準備を行い、硫黄による架橋結合にかかわる結合ポテンシャルや S-S-C-C や C-S-S-C のねじれ角のポテンシャル関数等を得た。また、架橋していないポリブタジエンの平衡構造を得た。今後は、架橋構造を得た上で、破壊試験を実施していく予定である。

(3) リチウムイオン二次電池セパレーター

界面におけるイオン伝導度の評価のための不均一環境下での物質輸送の評価手法について検討を行い課題の抽出を行った。

2-3 新たな課題など

衝撃破壊は初期構造に大きく依存することが明らかになりつつあり、様々な構造に対する統計量の確保が問題となってきている。

3. アウトリーチ活動報告

京コンピュータの広報誌「京百景」から、旭硝子と共同で Spring-8 を用いた連携研究として取材を受け、記事として掲載された。