

技術論文

構造用高分子材料の実用型最適設計・総合評価支援ツールの開発

Development of Practical Optimal Design and Comprehensive Evaluation Support Tool for Advanced Structural Polymer Materials

藤元 伸悦*
Shin-etsu FUJIMOTO
佐々木 皓平
Kohei SASAKI

小林 哲也
Tetsuya KOBAYASHI
實森 詠司
Eiji SANEMORI

松原 典恵
Norie MATSUBARA
櫻井 慎一郎
Shinichiro SAKURAI

庄司 直幸
Naoyuki SHOJI
谷口 裕一
Yuichi TANIGUCHI

抄 録

本研究では、高分子系複合材料を対象とし、使用条件・環境における最高性能を実現させるための、解析技術とシミュレーション技術を融合させた最適設計および総合評価を支援する実用型のツールを開発した。エポキシ樹脂の構造を分子動力学法 (MD) により解析し、熱硬化性の構造用高分子材料の分子構造と力学的特性の関連性を調べた。その結果は数学的手法を用いてデータベースとしてまとめ、分子構造と力学特性に影響を及ぼす材料不均一性との相関を考察した。

Abstract

In this study, we developed the practical optimal design and comprehensive evaluation support tool for advanced structural polymer materials. The relationships between molecular structures and the mechanical performance of structural thermosetting polymers were examined by using this tool. The molecular structures of epoxy polymers are calculated using molecular dynamics (MD) simulations, and a database of the simulation results is constructed using an advanced mathematical method. The database can provide the relationships between the molecular structures and material heterogeneities that affect the mechanical performance of the materials.

1. はじめに

金属やセラミックスなどの他の材料と比較して一般に低弾性率/高熱膨張という性質を有する樹脂の力学特性を向上させるため、マトリックスとなる樹脂に高弾性率/低熱膨張という性質を有する充填材(フィラー)もしくは強化材を複合する手法が広く用いられている。代表的な複合材料の例として、航空機の一次構造部材として用いられる炭素繊維複合材料(CFRP)がある。複合材料の物性・機能は、主として樹脂マトリックスや強化材の物性ならびにそれらの界面の状態に大きく依存する。

本研究では、エポキシ樹脂マトリックス及びフィラー界面に着目し、圧縮弾性、強度、靱性ともに高い材料の設計指針を提供するとともに、高速成型における樹脂の最大特性発現の指針を与える構造用高分子材料の実用型最適設計・総合評価支援ツールを開発した。

2. マテリアルズインテグレーション

実用材料の開発には材料のパフォーマンスとその時間依存性を短時間で知ることが役立つが、これを可能にするツールがマテリアルズインテグレーションである。マテリアルズインテグレーションとは、材料科学の成果と最新の考え方を活用するために、理論、実験、解析、シミュレーション、データベース、経験等の全ての科学技術を融合して材料の研究開発を工学的な視点に立ち支援することを目指す総合的な材料技術ツールと定義される。

高分子材料を対象としたマテリアルズインテグレーションは、図1に示すように、様々な空間・時間スケールでの高分子材料の特性を統一的に理解できるようにデータベースの構造を工夫することにより俯瞰し、シミュレーションのみならず、解析式や経験式などのありとあらゆる科学技術の知識を駆使して研究開発時の問題解決を助けるための

* 日鉄ケミカル&マテリアル(株) 総合研究所 基盤技術センター 計算科学技術開発グループ 主幹研究員 博士(工学)
千葉県木更津市築地1 〒292-0835

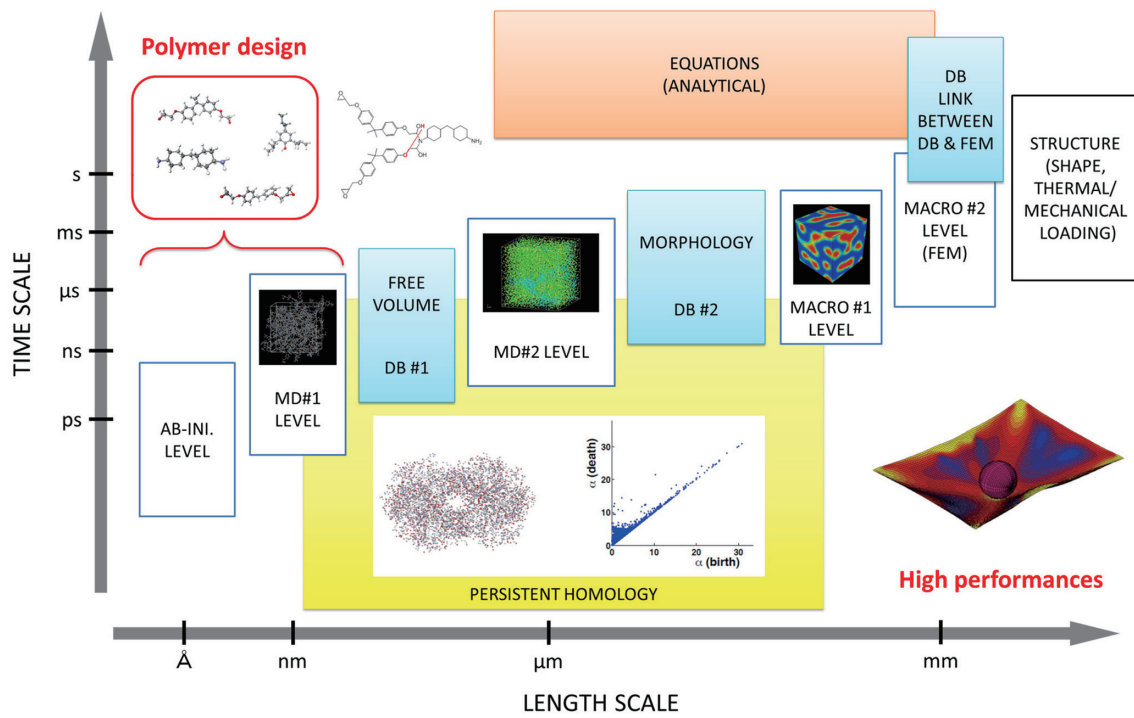


図1 高分子材料を対象としたマテリアルズインテグレーションの概念図
Conceptual diagram of materials integration for polymer

ツールとなっている。大きさのスケール (Length scale) や時間のスケール (Time scale) を超えたデータのやり取りを可能にするために新たに導入した数学的なデータベースを取り入れている。また、やり取りに際しては数々の物理的意味を持つパラメータを用いている。これにより、パフォーマンスからプロセス条件や材料組織の最適化を考える疑似的な逆問題解析が可能となる。このマテリアルズインテグレーションの考え方に基づき、高分子系複合材料を対象とし、使用条件・環境における最高性能を実現させるための、解析技術とシミュレーション技術を融合させた最適設計および総合評価を支援する実用型のツールを開発した。

3. 開発したツールの概要と主な検討成果

3.1 開発したツールの概要

本研究ではCFRPの樹脂マトリックスの構造および界面層での硬化反応のシミュレーションモジュールの開発に取り組み、高分子材料の持つ共有結合性を最大限に活用できる技術(プロセス技術を含む)の開発に繋げている。実用に耐え得る“構造用高分子材料の設計・評価ツール”の開発にあたり、実験、計測、シミュレーションなどの単独技術によるアプローチでは限界があったため、既成概念にとらわれず、異なる分野(化学・数学・材料・物理・機械・創薬・計測)からの様々なアプローチとそれらの組み合わせ技術の応用によるブレークスルーを目指し、図1に示すような、スケール毎に計測とシミュレーションが数学を介して融合された独自の实用モジュール群の開発に発展した。

エポキシ系構造用高分子材料に着目し、その分子構造と力学特性の関連性を明らかにするために、エポキシ系熱硬化樹脂のモデル硬化物を制作し、各種の力学特性評価試験、陽電子消滅法による自由体積計測¹⁾、ナノ触診AFM解析、分子動力学法(MD)による解析^{2,4)}を実施している。これらの計測・解析結果についてパーシステントホモロジー⁵⁾解析を実施し、材料の不均一性を定量化し、それをデータベースとしてまとめ、各種の逆問題への応用を検討している。パラメータ化された不均一性は、マクロ特性パラメータに反映させることにより、破壊力学や損傷力学などの構造材料に関連する力学体系に結び付けられている。このことにより、空間や時間のスケールを相互に関連付け得る実用的なモジュール群によって構成される実用的な高分子材料の設計・評価ツールを開発した。

3.2 主な検討成果

3.2.1 ミクロスケール (~nm)

エポキシ樹脂のような硬化反応時に3次元架橋が形成される反応過程は、系全体がマクロゲル化し、不溶、不融化するため熱可塑性樹脂の反応過程と異なり直接的な分析・解析アプローチが非常に困難であるため、シミュレーションによるアプローチが不可欠である。そこでまず、図2に例示するような全原子分子動力学法(MD#1)による硬化反応過程に関するシミュレーションモジュールを完成させた。図中、黄色の領域は原子や分子が存在しない自由体積(Free volume)空間を表している。このシミュレーション結果より、硬化が進むにつれて樹脂骨格は3次元的に歪んだ構造

となり、その隙間となる空間が自由体積空間となっており、硬化後の自由体積空間は反応の進行とともに生じる架橋点 (Crosslinking point) に囲まれる形となっていることが明らかとなった。図3には、硬化反応率と自由体積分率の関係、図4には反応率89%での自由体積空間の分布状況のスナップショットを示す。反応の進行とともに自由体積空間が増加し、反応率20%~89%での自由体積分率の増加率は23%となっている。これと同様の傾向が陽電子消滅法による自由体積計測でも確認されており、反応率89%のサンプルにて計測された自由体積の平均サイズが反応率14%のサンプルにて計測されたものから20%増加しているという結果が得られている。また、図4に示した自由体積空間に仮想的に過不足なく充填させた内接球の直径 (Cavity diameter) の度数分布を未硬化状態 (反応率0%) のものと比較して図5に示す。硬化反応により、サイズ分布の状況はほぼそのまま、自由体積空間そのもののサイズが増

大していることがわかる。この内接球の平均サイズについても先に述べた陽電子消滅法による自由体積計測結果と比較し、その増加量についても定量的によく一致していることが確認された。

全原子 MD 解析 (MD#1) による分子構造結果にトポロジーデータ解析手法の一つであるパーシステントホモロジー⁹⁾ (Persistent Homology: PH) を適用することで、分子レベルでの不均一性を定量的に解析した⁶⁾。この PH はトポロジカルデータ解析により構造に含まれるリングや空隙といった穴の構造情報を定量的に抽出可能な手法^{7,8)}である。図6に硬化反応率が0, 89%の全原子 MD 解析 (MD#1) 結果において酸素と水素の原子についてのみ PH を適用した2次のパーシステント図を例示する。図より、硬化反応に

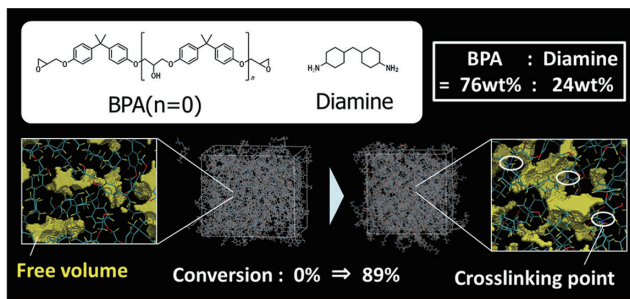


図2 全原子分子動力学解析の一例
Full atom molecular dynamics (MD#1) analysis

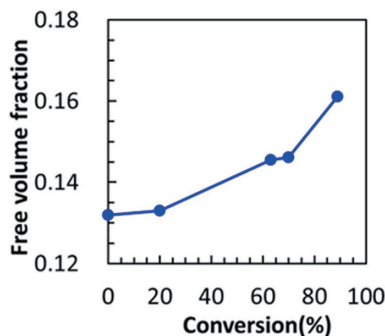


図3 硬化反応率と自由体積分率の関係
Free volume fraction vs. conversion by MD#1

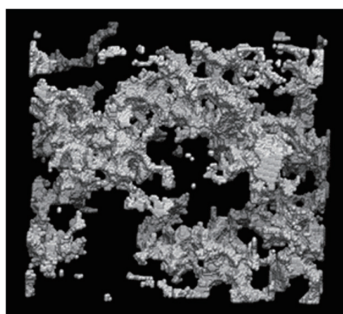


図4 反応率89%での自由体積空間の分布状況
Distribution of free volume at 89% conversion by MD#1

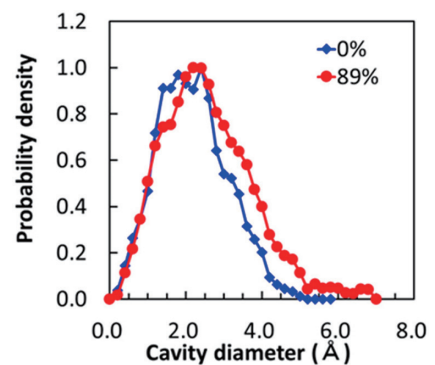


図5 自由体積空間サイズの分布状況
Distribution of free volume size by MD#1

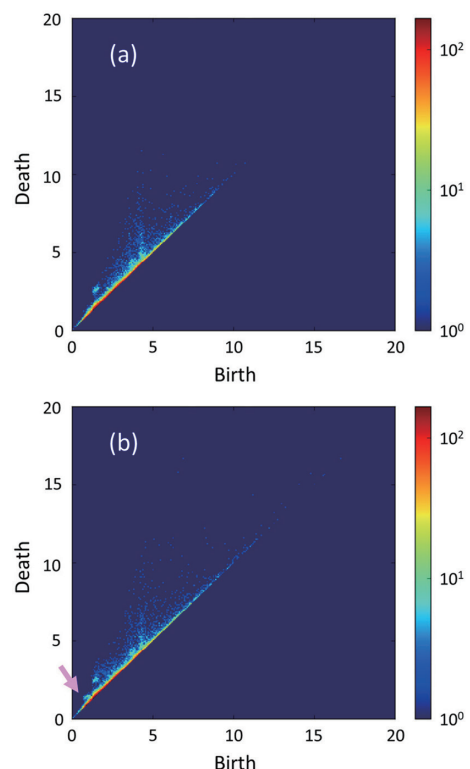


図6 MD 解析結果に対する2次のパーシステント図
硬化反応率: (a) 0%, (b) 89%
2-dimensional persistence diagrams of the 89% conversion epoxy resin by MD#1 results

より対角線近傍のプロット範囲が広がっており、矢印の箇所のプロット群が新たに生じていることがわかる。これらは図5で示された自由体積空間サイズの増大と図2で述べた架橋点近傍の分子構造の歪みにより新たに生じた微小空隙構造をそれぞれ示唆するものと考えられる。このようなMD解析結果の自由体積に関する情報はこのパーシステント図のフォーマットでデータベース(DB#1)化されている。

3.2.2 メソスケール (nm ~ μm)

CFRPの樹脂マトリックスやフィラーとの界面の構造を実用的にシミュレートするために、的確にメソスケールの現象を扱え、計算コストを可能な限り低減させた使い勝手の良い粗視化分子動力学法(CGMD: Coarse-Grained Molecular Dynamics)を主体とするシミュレーション技術基盤(MD#2)を確立した。図7に粗視化モデルを示す。粗視化モデルは全原子MD(MD#1)で得られた構造の歪みの状態を考慮に入れてモデル化されている。図8には硬化反応後の反応箇所近傍を拡大したスナップショットを示す。反応箇所は図中に赤線で示されている。CGMD解析による力学特性の検討に先立ち、モデルの妥当性を検証するために各硬化反応率でのガラス転移温度(Tg)を算出し実験結果と比較した。図9にその結果を示す。硬化反応率が20%以下では構造が不安定なため両者に乖離がみられるものの、反応率40%以上では両者の値はよく一致しており、熱力学的に妥当なモデルとなっていることが確認された。図10に一軸引張・圧縮試験を模擬したCGMDモデルによるシミュレーション結果を示す。また、図11には一軸引張試験の結果を示す。これらと比較すると両者に良好な一致が確認された。このことから、このCGMDモデルにより、分子構造の影響を加味したマクロな機械力学物性の予測が実用上十分な精度で可能であることが示唆された。また、図12にはナノ触診AFM解析により得られた各サンプル

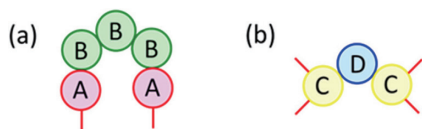


図7 粗視化モデル

(a) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂, (b) ジアミン
Coarse-grained model of (a) BPA and (b) diamine

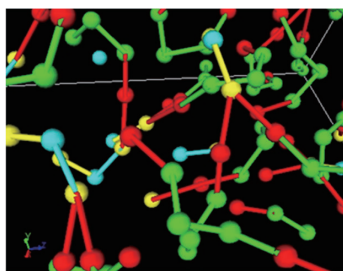


図8 CGMD解析のスナップショット
Snapshot of CGMD (MD#2) analysis

の弾性率分布の結果を示す。図11にて最も高靱性と考えられる硬化反応率60%のサンプルは、図12よりその弾性率分布が最も正規分布に近い形となっていることがわかり、靱性と弾性率分布のランダム性との間には序列の相関がみられる。

3.2.3 マクロスケール (μm ~)

図13に示すような実機想定RTM (Resin Transfer Molding) 成型シミュレーションにて成型条件を検討した。CGMDと有限要素法(FEM)をスケール毎に階層化させたマルチスケールシミュレーションにより、実際のRTM成型プロセスで考慮すべき金型温度、射出成型時間、粘度変化

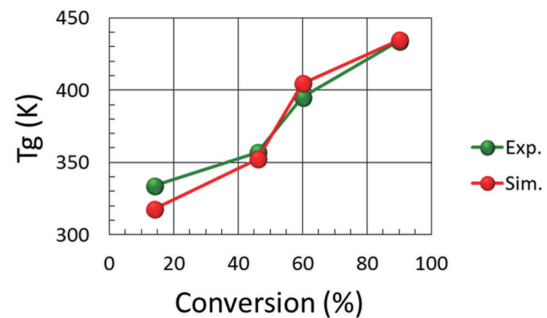


図9 ガラス転移温度(Tg)のCGMD解析結果と実験値の比較

Comparison of CGMD (MD#2) simulation and experiment with respect to glass transition temperature (Tg)

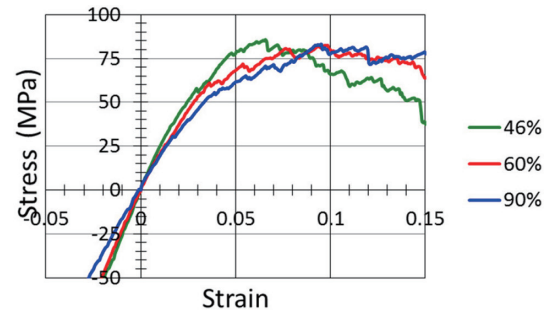


図10 CGMD (MD#2) による一軸引張・圧縮試験のシミュレーション結果

Simulation results using CGMD (MD#2) simulating the uniaxial tensile and compression test

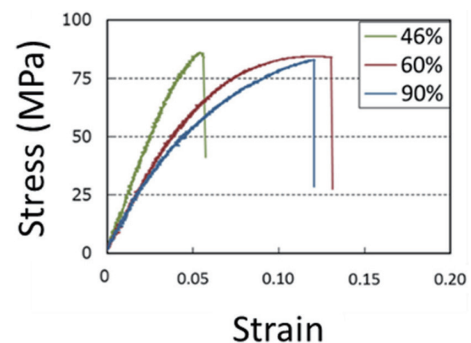


図11 一軸引張試験の結果
Results of uniaxial tensile test

などに関するパラメータを事前に簡便に予測するとともに、成型物 (CFRP) の相組織 (モルフォロジー) の状態やそのパフォーマンスへの影響検討が簡便にできる実用フレームを構築した。これにより硬化成型後の相組織の状態を加味した高分子材料の引張・圧縮特性の検討や実用上重要で非常に複雑な CFRP の圧縮変形挙動や振動減衰挙動を比較的簡便に解析することが可能となった。図 14 に CFRP の CGMD (MD#2) モデルの一例を示す。図中、炭素繊維は赤、マトリクス樹脂は青と緑で表示されており、(b) では圧縮変形に伴う炭素繊維の複雑な局所座屈変形の様子が見て取れる。図 15 には CGMD (MD#2) による CFRP の一軸圧縮変形シミュレーション結果の一例を示す。図より、最初の圧縮応力のピークを生じる座屈変形以降は、微小な局所

座屈を経ながら徐々に圧縮応力が解放されていくことがわかる。また、図 16 には CGMD (MD#2) による CFRP の一軸引張・圧縮の振動シミュレーション結果の一例を示す。粘弾性によるヒステリシス曲線を描いていることがわかる。

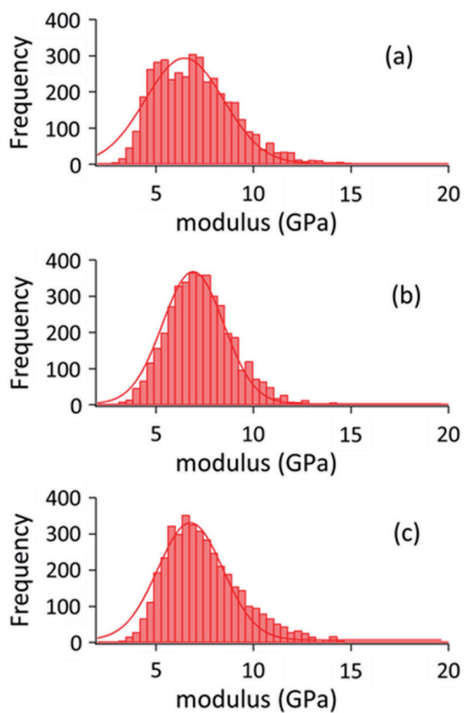


図 12 ナノ触診 AFM 解析結果

硬化反応率：(a) 46%, (b) 60%, (c) 90%

Nano palpation AFM analysis results at conversion: (a) 46%, (b) 60%, (c) 90%

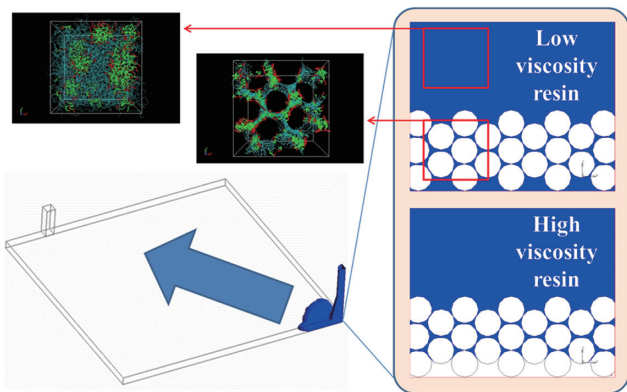


図 13 RTM 成型プロセスシミュレーションの一例
Example of RTM process simulation

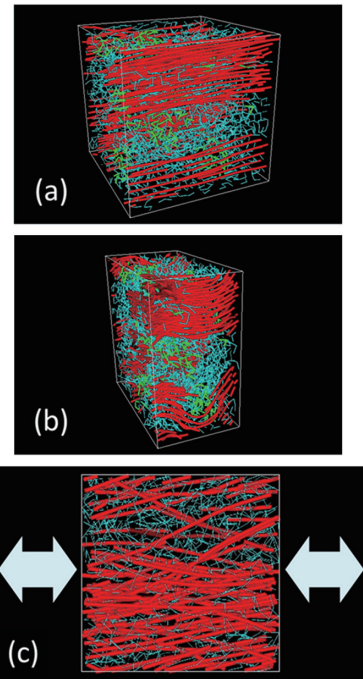


図 14 CFRP の CGMD (MD#2) モデルの一例

(a) 変形前, (b) 圧縮変形後, (c) 振動

Example of CGMD (MD#2) model of CFRP (a) before deformation, (b) after compressive deformation, (c) vibration

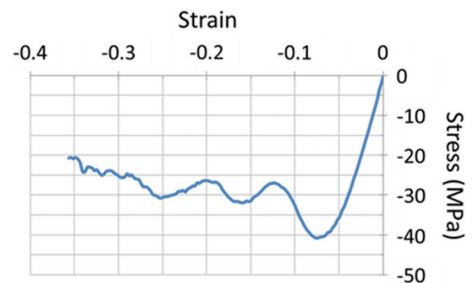


図 15 CGMD (MD#2) による CFRP の圧縮変形シミュレーション結果の一例

Example of CFRP compression deformation simulation results using CGMD (MD#2)

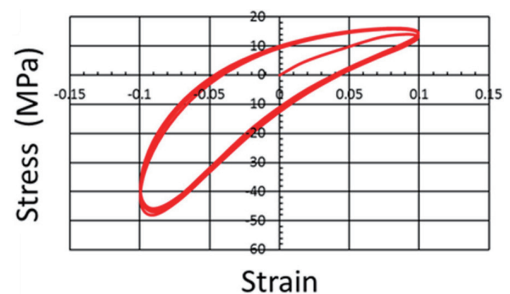


図 16 CGMD (MD#2) による CFRP の振動シミュレーション結果の一例

Example of CFRP vibration simulation results by CGMD (MD#2)

これらのCGMD解析技術は、車両特性のマクロスケールと材料特性のミクロスケールをつなぐ解析技術の研究⁹⁾に発展し、実用解析技術として社会実装が進んでいる。

4. おわりに

現状の技術レベルで評価可能な空間・時間スケールとなるマクロ側からのトップダウン的発想で粗視化の概念を当該シミュレーションに応用することで、原子・分子レベルのミクロ側から積み上げるボトムアップ的発想の既存手法の延長では到達困難なレベルで計算コストを削減させ、そのまま部材開発ステージでのマクロレベルでの活用が可能となった。また、本シミュレーションモジュールを実際の樹脂配合やファイラー表面状態検討に活用することで、大規模な実験を伴わなくとも基礎学理を基にした理想的な材料設計がシミュレーションにより導き出され、さらには理想系と異なる現象の理解の一助にもなっている。また、実際の使用時の温度環境や様々なモードの変形・破壊の予測等に関するナノ～ミクロスケールでの考察が可能となり、樹脂・FRP材料開発のイノベーションに方向性を与える一助になるものと期待している。

謝 辞

本研究は、内閣府総合科学技術・イノベーション会議が推進する戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)“革新的構造材料”にて実施されたものであることを付記し謝意を表す。

参考文献

- 1) Zhang, H.J. et al.: *Macromolecules*. 50, 3933 (2017)
- 2) Sasaki K., Yamashita, T.: *J. Chem. Inf. Model.* 61, 1172 (2021)
- 3) Shoji, N. et al.: *Polymer*. 254, 125041 (2022)
- 4) Shoji, N., Yamashita, T.: *J. Phys. Chem. B*. 127, 9066 (2023)
- 5) Edelsbrunner, H. et al.: *Discrete & Computational Geometry*. 28, 511 (2002)
- 6) 松原典恵 ほか：ネットワークポリマー論文集. 41 (5), 193 (2020)
- 7) Hiraoka, Y. et al.: *Proc. Natl Acad. Sci.* 113, 7035 (2016)
- 8) Ichinomiya, T. et al.: *Phys. Rev. E*. 95, 012504 (2017)
- 9) 西田健二 ほか：マツダ技報. 38, 1 (2021)



藤元伸悦 Shin-etsu FUJIMOTO
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 基盤技術センター
計算科学技術開発グループ
主幹研究員 博士(工学)
千葉県木更津市築地1 〒292-0835



佐々木皓平 Kohei SASAKI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 基盤技術センター
計算科学技術開発グループ
研究員 博士(工学)



小林哲也 Tetsuya KOBAYASHI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 基盤技術センター
計算科学技術開発グループ
研究員 博士(工学)



實森詠司 Eiji SANEMORI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 基盤技術センター
計算科学技術開発グループ
研究員



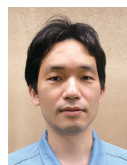
松原典恵 Norie MATSUBARA
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 基盤技術センター
計算科学技術開発グループ
主任研究員 博士(工学)



櫻井慎一郎 Shinichiro SAKURAI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 基盤技術センター
計測解析技術開発グループ
グループリーダー 博士(工学)



庄司直幸 Naoyuki SHOJI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 基盤技術センター
計算科学技術開発グループ
研究員 博士(工学)



谷口裕一 Yuichi TANIGUCHI
日鉄ケミカル&マテリアル(株)
総合研究所 機能樹脂材料開発センター
新規樹脂グレード開発グループ
研究員