

フェノール架橋樹脂ネットワークの分子動力学シミュレーション

研究・開発機関 : 住友ベークライト株式会社
 利用施設 : スーパーコンピュータ「京」、FOCUSスパコン、社内ワークステーション
 計算規模 : 最大200 TFLOPS
 利用ソフトウェア : LAMMPS、J-OCTA、Gaussian

Before

- 架橋フェノール樹脂の材料物性発現メカニズムを解明する上で、分子動力学 (MD) シミュレーションが有効な手段と期待されています。
- しかしながら、実材料に近いフェノール樹脂ネットワーク構造のモデリングは難易度が高く、すでに得られている構造モデルの妥当性も十分に検証されていませんでした。

After

- 実反応を模した擬似反応を大規模MDシミュレーション上で実施することで、現実の化学構造を再現する分子ネットワークモデルの構築に成功しました。
- 放射光を用いた構造解析技術と大規模シミュレーションの連携によって、分子レベルでの材料物性発現メカニズムが明らかとなりました。

背景と目的

自動車や航空機の燃費向上を目的として、金属製の機構部品のプラスチック代替による軽量化の需要が高まっています。特に輸送機器の機構部品には高い機械強度、弾性率、耐熱性、疲労特性が求められることから、これらの特性を発現させるために、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維などを配合したフェノール樹脂複合材料が用いられています(図1)。



図1 フェノール樹脂の化学構造(左)と樹脂成形品(右)

フェノール樹脂は熱硬化性樹脂と呼ばれる高分子の一種であり、加熱・加圧を伴う成形プロセス中に化学反応が進行することによってお互いに結合し、架橋ネットワーク構造を形成します。成形後の硬化物はその強固な網目構造に由来した優れた機械特性、熱特性を発揮することから、樹脂材料の更なる特性向上を図る上では、硬化後のネットワーク構造と機械物性の関係を解明し、化学構造や成形プロセスの最適化を行う必要があります。

しかしながら、成形後の樹脂は不溶・不融であるために内部構造の分析が難しく、分子構造と物性の対応を知ることは容易ではありません。このため、分子動力学法 (MD) を用いたシミュレーションが製品開発において重要な手段であると考えられています。

■ 利用成果

ネットワーク構造のモデリングと検証:

MDシミュレーションは原子を一つの粒子として表現するため、化学結合や官能基の情報を表現することが可能です。本計算で扱う樹脂のネットワーク構造は、予めモデリングしたフェノール分子(モノマー)の凝集構造に対し、実際の化学反応を模した擬似反応を行なうことで作成しました(図2)。反応パラメータは、中間状態であるノボラックオリゴマーの構造情報(ネットワークの分岐比率、分子量)が実験値と適合するように決定しています。

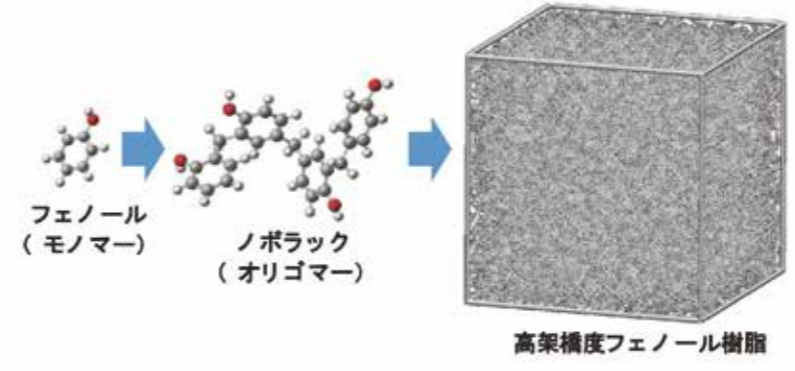


図2 フェノール樹脂の三次元構造モデル

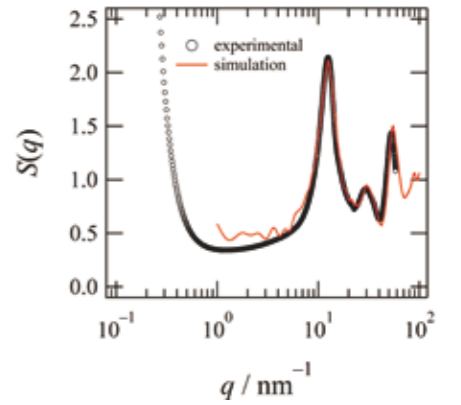


図3 構造因子関数の実験値との比較

また、最終的なネットワーク構造における電子密度分布のフーリエ変換を計算し、SPring-8(兵庫県にある世界最高性能の大型放射光施設)で取得したX線散乱プロファイルから求めた構造因子関数 $S(q)$ と比較した結果、両者が良好に一致することを確認できました(図3)。

スパコンを用いた並列計算を利用し、システムサイズを大規模化することによって、計算結果の統計精度が向上するだけでなく、このように散乱実験で得られるような構造情報との比較が可能になりました。

力学物性発現メカニズムの分析:

MDシミュレーションでは、樹脂ネットワークモデルを一軸伸長変形させることによって、材料の力学特性を容易に推定することができます。一例として、計算で得られた樹脂の応力-ひずみ曲線を図4に示します。線形領域における全応力の勾配(引張弾性率)は実験値と合致することが確認できました。さらに、応力の起源を相互作用ごとに分解することによって、弾性発現に最も寄与している相互作用が原子間を繋ぐ共有結合に由来することがわかりました。

このように、MDシミュレーションを用いることで材料の物性と分子構造の対応関係を分析し、物性向上に必要な因子を特定することができます。

今回の応力-ひずみ特性の計算は従来のワークステーションでは1ヶ月程度の計算時間が必要でしたが、「京」を活用すると1日程度まで短縮することができました。今後、実材料の設計においてMDシミュレーションの必要性が益々高くなると期待されます。

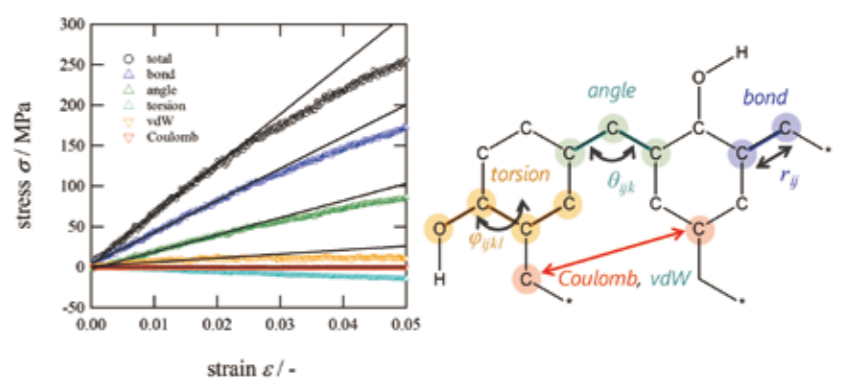


図4 応力-歪み特性(左)とシミュレーションにおける相互作用(右)

参考文献: (1) Y. Shudo et al., *Polymer*, 103, 261-276 (2016).
 (2) Y. Shudo et al., *Polymer*, 116, 506-514 (2017).