

MedeAは原子・分子レベルのシミュレーション技術を基に様々な材料の物性評価を行うための統合環境です。本稿では、適正な分子モデル構築が難しい熱硬化性樹脂のモデリング過程と、構築されたモデルの弾性係数の評価について、MedeA搭載ツールの適用事例を紹介します。

### ■ 概要

エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂は、3次元架橋構造を密に持つため、分子シミュレーションのための適切な構造モデルの構築が難しい材料の一つでした。MedeAに新しく搭載されたThermoset Builderは、網状重合体のトポロジー予測手法<sup>1-3)</sup>と、Amorphous Materials Builderに搭載されている高密度のアモルファス平衡構造構築技術を併用し、実験で観測される架橋密度を再現する歪みの少ない架橋モデル構築を構築することができます。出来上がったモデル構造はMedeA LAMMPSによる分子力学・動力学計算、あるいはそれに続いてMedeA MTによる弾性率の計算、LAMMPS Viscosityによる粘り粘性の予測など、様々なシミュレーションに適用することができます。

本稿では、複数のエポキシ樹脂モデルの構築ならびに構築されたモデルに対するMedeA LAMMPS、MedeA MTを用いた引張弾性係数の評価についての適用事例を通じ、MedeAによる高分子材料の取扱いについてご覧いただけます。

### ■ 評価材料

本事例では、架橋を形成する反応点の数に対する弾性物性への影響の適正な評価の可否を確認するため、硬化剤にはDDSを、エポキシ樹脂にはエポキシ基の数が異なるDGEBA、TGAP、TGDDMの3つを用いました。評価に用いた材料の分子構造を図1に示します。硬化剤、エポキシ樹脂の各名称については、図1のキャプションをご覧ください。

### ■ モデル構築・シミュレーション

統計平均で物性評価を行うため、Amorphous Materials Builderを使い、それぞれのエポキシ樹脂に対して100個の独立なバルクモデルを構築しました。各モデルは~4000原子程度で構成され、この時点では架橋構造を持たないエポキシ樹脂と硬化剤の混合溶液の状態です。

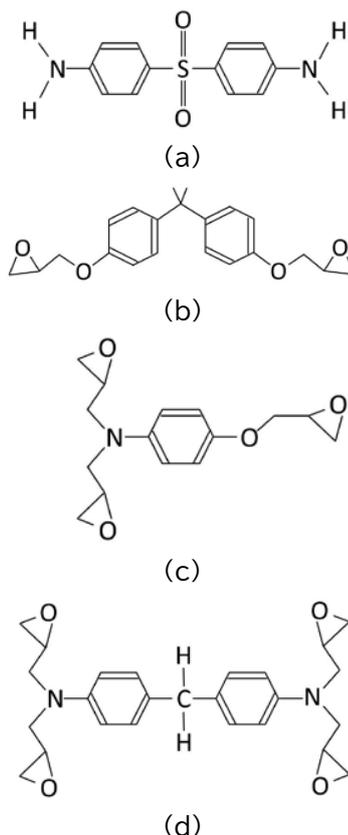


図1. 硬化剤とエポキシ樹脂の分子構造。

- (a) 4,4'-ジアミノジフェニルスルホン (DDS)
- (b) ビスフェノールAジグリジルエーテル (DGEBA)
- (c) トリグリジルパラアミノフェノール (TGAP)
- (d) テトラグリジルジアミノジフェニルメタン (TGDDM)

続いて各モデルにThermosetsを適用し、架橋を形成しました。エポキシ基の炭素とアミノ基の窒素の間の距離判定に基づいて両者間に結合を生成し、架橋構造を構築します。全ての反応点が反応するわけではなく、その割合はモデル構造に依存します。図2に示す通り、DGEBA-4,4'-DDSモデルでは反応率は概ね90%程度でした。

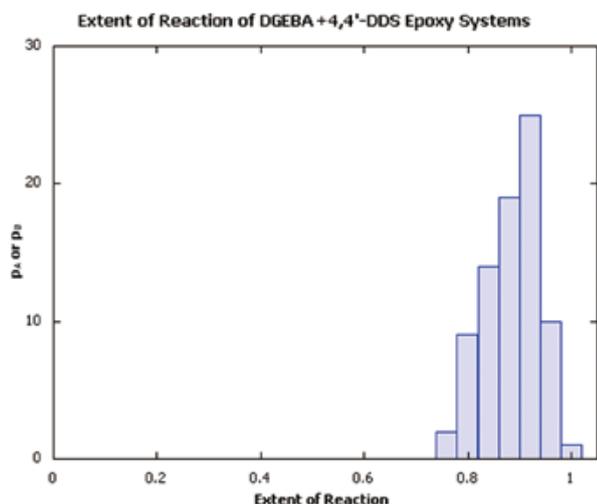


図2. DGEBA-4,4'-DDSモデルにおける反応率の分布

構造構築後、MedeA LAMMPSによる構造最適化、分子動力学計算での平衡化を行い、得られた構造に対してMedeA MTを適用し、引張弾性係数を算出しました。計算に要した時間は、50構造に対して24コアを使用して、構造構築から物性算出まで合わせて2日程度です。モデル構築も含め、上記の手順はFlowchart機能を使うことで自動化されますので、一度条件を設定し計算を投入すれば、計算が終了するまで作業は発生しません。

分子シミュレーションによる物性推算を精度よく行うためには、適切な力場パラメータが必須です。本シミュレーションには、Materials Design社で力場パラメータを最適化したPCFF+を使用しています。特に、分子間相互作用の記述に重要な、非結合相互作用パラメータの精度がよく、有機材料のPVT特性を精度よく算出できる力場パラメータです。

### ■ 弾性係数とHill-Walpoleの方法

MedeA MTでは計算対象の格子に微少な歪みを与え、その時の応力変化から弾性行列要素を算出し、引張弾性係数を求めます。分子シミュレーションで用いられるモデルの格子サイズは一辺がせいぜい数十Å程度ですので、対象物質のほんの一部を表現して

いるに過ぎません。全体の評価には多数のサンプルに対する統計平均が欠かせませんが、この程度のモデルサイズですと、図3のように弾性定数の計算値の分布はかなり広がってしまいます。

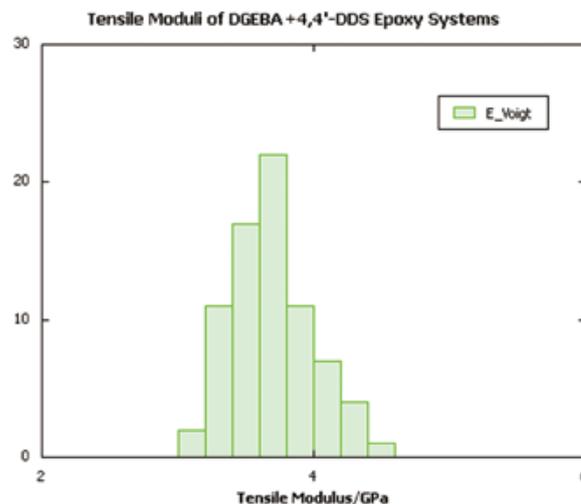


図3. DGEBA-4,4'DDS架橋系における引張弾性係数の計算値の分布

Hill-Walpoleの方法を使うことで、こうした広い分布を持つデータセットから、実験値と比較可能な十分に狭いエラーバーを持つ結果を得ることができます。

表1 4,4'-DDSで硬化したDGEBA、TGAP、TGDDMエポキシ樹脂の引張弾性係数の計算値と実験値

樹脂	計算値 [GPa]	実験値 [GPa]
DGEBA	3.49-3.53	2.4-3.2 <sup>a</sup>
TGAP	4.42-4.45	4.396±.027 <sup>b</sup>
TGDDM	5.18-5.19	5.103±.033 <sup>c</sup>

a. 文献4) 反応進行度: 0.5-1.0、温度: ~300 K  
1 Hzにおける動的力学解析

b. 文献5) 反応進行度: 0.93、温度: 295 K  
歪み速度:  $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

c. 文献5) 反応進行度: 0.88、温度: 295 K  
歪み速度:  $1.67 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

表1で示しているTGAP、TGDDMエポキシ樹脂の実験値は高い歪み速度下で測定された値であり、シミュレーションでの観測条件により近い実験条件であると考えられるため、DGEBAと比較して計算値とよりよく一致しています。

DGEBAの場合は、計算値である3.5 GPaという値は平均値がおおよそ2.8 GPaである実験値よりも高く算出されています。計算では高い歪み速度が

想定されること以外の差異の理由については明らかではなく、更なる詳細な解析が必要です。

## ■ まとめ

以上、MedeAに搭載されたツール群を用いてモデル構築が難しいエポキシ樹脂のモデリングを行い、分子力場計算によりその弾性特性を評価しました。

計算により得られた引張弾性係数は実験値とよい一致を示しており、これはPCFF+の力場パラメータの精度に加え、Thermosetsで構築されたモデルの妥当性も示しています。本稿の例に限らず、Thermosetsは様々な熱硬化性樹脂のモデリングに適用できます。また、MedeA MTで計算された弾性係数は、Hill-Walpoleツールによる適切な処置

が施されて初めて実験値と比較可能となりました。本稿で紹介したツール群の組み合わせは強力で、様々な有機材料の高精度物性評価に大いに力を発揮します。

- 1) L.Y. Shi, Y.K. Leung and B.E. Eichinger, *Macromolecules* **1985**, 18, 983.
- 2) V. Galiatsatos and B.E. Eichinger, *J. Polym. Sci. Poly. Phys.* **1988**, Ed. 26, 595.
- 3) O. Akgiray, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **1993**, 76, 211.
- 4) S.R. White, P.J. Mather and M.J. Smith, *Polym. Eng. Sci.* **2002**, 42, 51.
- 5) S. Behzadi and F.R. Jones, *J. Macromol. Sci. Part B: Physics* **2005**, 44, 993.