

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：12401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A））

研究期間：2020～2023

課題番号：19KK0363

研究課題名（和文）分子構造からみた時間 - 温度換算則の妥当性とMD解析による長期寿命予測法の開発

研究課題名（英文）Validity of time-temperature superposition principle from the viewpoint of molecular structure and development of long-term life prediction method by MD analysis

研究代表者

坂井 建宣（Sakai, Takenobu）

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：10516222

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,700,000円

渡航期間： 6ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究ではMD解析の妥当性の検討について実験との対比を行うことで検討すること、また時間 - 温度換算則（time-Temperature Superposition Principle: tTSP）の自動化による正確な評価法のMD解析結果への適用を行うことで、将来的に長期寿命予測を正確に行うことを目標とした研究が行われた。tTSPの分子の動き解析の結果、結合変角および二面角ポテンシャルエネルギーはTTSPにより大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。ナノインデンテーション試験においては、MD解析と同レベルのサイズの実験が実施できず、比較を行うことが困難であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、高分子材料およびその複合材料全般に適用可能な時間 - 温度換算則に関する成果を得ており、特にその寿命を評価するうえでこれまで明らかにされていなかった、時間 - 温度換算則のメカニズムの解明を行っており、工学的に意義があると考えている。また時間 - 温度換算則を評価するうえで必要となる、技術者の主観に依存するマスター曲線の作成方法の自動化により、クリープ解析結果だけでなく、分子の動き解析結果についても正確なマスター曲線の作成および活性化エネルギーの評価ができた。本研究より将来的に分子構造と粘弾性挙動、特に長期寿命との関係を正確に求めることができるようになったと考えている。

研究成果の概要（英文）：In this study, the validity of MD analysis was examined by comparing it with experiments, and an automated and accurate evaluation method of the time-temperature superposition principle (tTSP) was applied to the MD analysis results, aiming to accurately predict long-term life in the future. Analysis of the molecular motion of tTSP revealed that bond bending angles and dihedral angle potential energy have a large effect on TTSP. In the case of nano-indentation tests, it became clear that it is difficult to compare nanoindentation tests because experiments of the same size as MD analysis cannot be performed.

研究分野：粘弾性力学

キーワード：分子動力学シミュレーション 粘弾性力学

1. 研究開始当初の背景

近年高分子材料は様々な構造部材に用いられるようになっており、信頼性の確保が重要な課題となっている。特に時間に依存して性質や挙動が変化する粘弾性特性について把握することは、信頼性確保の観点から必要不可欠である。しかしすべての材料についての粘弾性特性を実験的に把握することは困難であるため、高分子材料の分子構造から粘弾性特性を正確に予測することが望まれており、ナノレベルの構造評価が可能な MD が着目されている。

しかし MD 解析では、解析モデルサイズが数ナノメートル程度、解析可能時間は数十ナノ秒程度であり、時間依存性がある粘弾性材料において実在材料との比較は困難である。ナノ秒の解析結果から実時間(少なくとも数時間以上)の粘弾性挙動を予測するためには、時間-温度換算則(tTSP)の適用が不可欠である。MD 解析を用いた粘弾性解析は、計算機の発達に伴い、ここ数年で少しずつ増えてきているが、粗視化モデルを用いたものが多く、また tTSP を適用した例はほとんどないだけでなく、正確な長期寿命予測を行っている研究はない。

tTSP とは、高温における短時間領域の挙動は低温における長時間領域の挙動と等しいことを仮定して、実験で得られたクリープ曲線や応力緩和曲線を対数時間軸上にプロットし、時間軸方向に移動することにより重ね合わせを行う技術である。しかし、時間軸方向への移動方法は研究者の主観によって行われており、人によって得られる結果が異なるなど、定量的な方法とは言い切れないのが現状である。そこで、分子鎖の動き解析から tTSP の妥当性を検討することで、tTSP の正確性を向上させることが可能である。

本研究にて国際共同研究を実施する Prof. Igor Emri は、tTSP の自動化だけでなく ISO 化も行っており、世界で最も tTSP に詳しい研究者である。この技術を MD 解析に応用することができれば、ナノ秒の解析結果を用いて長時間の解析が可能となる。リュブリャナ大学研究グループと共同で研究を行うことで、自動化アルゴリズムを用いて正確な tTSP の適用が可能となり、正確な長期粘弾性挙動予測が可能となる。さらには実験的な技術である tTSP について、相手先研究グループとディスカッションを行いながら MD 解析を行うことで、分子鎖の動きから tTSP の正確性および妥当性を検証することが可能となる。

2. 研究の目的

本国際共同研究は、スロベニア、リュブリャナ大学の Prof. Igor Emri の後継者である Prof. Lidija およびその研究グループと行う。共同研究の目的は、

- 時間-温度換算則(tTSP)の分子の動き解析による妥当性の検討
- ナノインデンテーション試験を通じた MD 解析結果の妥当性の検討
- 正確な長期粘弾性挙動予測

である。MD 解析を担当するのが申請者であり、実験的な tTSP およびナノインデンテーション試験を行うのがリュブリャナ大学 Prof. Lidija 率いる研究グループ(一部スウェーデン チャルマース工科大学に在籍)である。本共同研究では、双方が同じ材料(同じ分子量・同じ分子構造)に対して、実験および MD 解析を行うことにより、実験と解析を比較可能とすることが前提である。同じ条件での実験および解析を行う。

3. 研究の方法

MD 解析では、解析ソフト GROMACS 2020.04 を使用し、すべての原子を対象とする全原子モデルで解析を行った。対象材料はポリエチレン(PE: Polyethylene)を対象とし、240 K, 260 K, 280 K, 300 K において、z 軸方向に 10 MPa の圧力を 20 ns 負荷することでクリープ解析を行った。

クリープ試験およびナノインデンテーション試験は、リュブリャナ大学にて、Anton Paar MCR 702 および Nanoindenter Agilent G200 XP を用いて実施された。使用した材料はポリエチレンおよびポリスチレンを用いて行った。

tTSP 解析については、Prof. Igor Emri のグループが開発した Closed-form method (Gergesova, et al, 2016)に基づいた評価法を用いて行った。

4. 研究成果

- (1) tTSP の分子の動き解析による妥当性の検討および長期粘弾性挙動予測

本報告ではスペースの関係上、ポリエチレンの結果のみを示すこととする。MD モデルを作成し、各温度においてクリープ解析を行った。その結果を横軸に時間の対数、縦軸にクリープコンプライアンスを用いて Fig. 1(a)に示す。時間の経過および温度の上昇とともにクリープコンプライアンスが上昇する傾向がみられたため、240 K での結果を基準曲線とし、マスター曲線の作成を試みた。得られたマスター曲線を Fig. 1(b)に示す。これより MD クリープ解析においても、一本のなめらかなマスター曲線が得られることが明らかとなった。

次にマスター曲線を作成するときの移動量である時間温度移動因子(Time-temperature Shift Factor: TTSP)より、アレニウス型 TTSP が成立することが確認された。アレニウス式に基づき算出された活性化エネルギーは 37.04 kJ/mol であった。この値は実験結果から得られた活性化エ

エネルギー (27.0 kJ/mol) ととても近い値であることから、解析結果として妥当であることが確認された。

分子の動きの観点から考察を行うため、ポテンシャルエネルギー(結合長・結合角・二面角・非結合分子)についても、マスター曲線の作成および活性化エネルギーの算出を行った。代表例として結合角ポテンシャルエネルギーについて Fig. 2 (a) にマスター曲線を示す。すべてのポテンシャルエネルギーにおいてマスター曲線の作成が可能であり、tTSP が成立することが明らかとなった。また移動量から算出される活性化エネルギーについて、各ポテンシャルエネルギーおよびクリープ曲線から得られたものを Table 1 に示す。

これより、各ポテンシャルエネルギーの活性化エネルギーの合計が、クリープ挙動全体の活性化エネルギーとほぼ同じ値を示していることから、ポテンシャルエネルギーの活性化エネルギーの割合が、本クリープ挙動における分子の動きを表していることが明らかとなった。本結果より、結合変角および二面角ポテンシャルエネルギーが結合伸縮および非結合ポテンシャルエネルギーより高いことが明らかとなった。以上および結合変角および二面角ポテンシャルエネルギーは tTSP により大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。

クリープ挙動の長期予測については、5 ns の解析結果から 10^3 ns 程度の予測が可能になったが、実験との比較はまだまだ困難であることが確認された。

(2) ナノインデンテーション試験を通じた MD 解析結果の妥当性の検討

続いて、MD 解析と同じサイズでの実験が可能ナノインデンテーション試験を行った結果を Fig. 3 に示す。様々な条件にてナノインデンテーション試験を行ったが、まともなデータが得られたのは、30 mN、2 μ m 程度の押し込み量の時だけであり、MD 解析との比較は困難であった。

MD 解析では異なる重合度のモデルを作成し、解析を行った。実験で用いたポリスチレンは重合度が20万であるのに対して、MD モデルでは解析コストの関係から100程度のものしか作成できないため、こちらの条件においても実験の比較が困難であることがわかる。以上より、ナノインデンテーション試験での MD 解析結果の妥当性の検討は困難であることが明らかとなった。

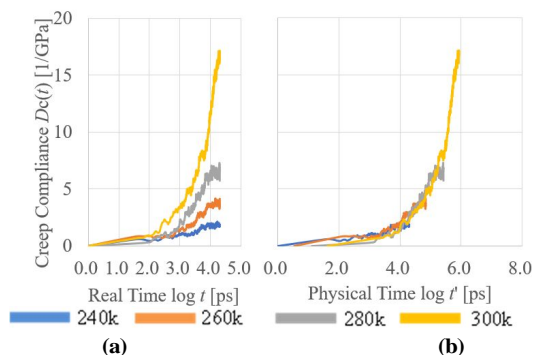


Fig. 1 Simulated results of creep analysis of PE by MD, (a) creep compliance curves at various temperature, and (b) master curves of PE with reference curve of $T_R=240$ K.

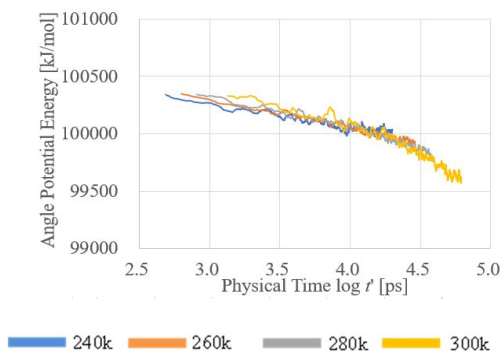


Fig. 2 (a) Master curve of angle potential energy with reference curve of $T_R=240$ K,

Table 1 Activation energy of each potential energy

Activation Energy (PE)		
Creep Master Curve	37.04kJ/mol	37.04kJ/mol
Bond Potential	6.89kJ/mol	Total: 33.35kJ/mol
Bond Angle Potential	11.55kJ/mol	
Torsion Potential	9.17kJ/mol	
Non-bonding Potential	5.74kJ/mol	

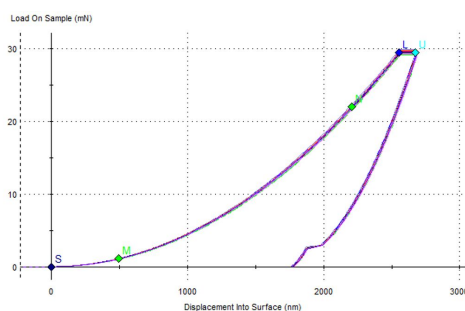


Fig. 3 Results of Nano-indentation tests of PS

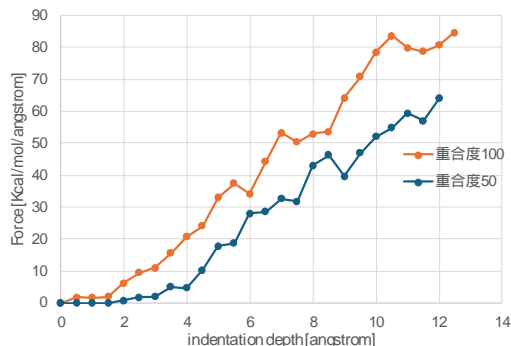


Fig. 4 Results of Nano-indentation analysis of PS

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yoshida Koki, Kageyama Kensuke, Sakai Takenobu	4. 巻 -
2. 論文標題 Effects of different loading methods in molecular dynamics on deformation behavior of polymer crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Mechanics of Time-Dependent Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11043-023-09641-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 元 師弘, 眞野彩子, 蔭山健介, 坂井建宣	4. 巻 48
2. 論文標題 ポリエチレンにおける時間-温度換算則の現象の解明	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本複合材料学会誌	6. 最初と最後の頁 149-155
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Yuan Shihong, Takenobu Sakai
2. 発表標題 Verification of the Effect of Temperature in the Time-Temperature Superposition Principle by MD Simulation
3. 学会等名 ATEM-iDICs '23 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuan Shihong, Kensuke Kageyama, Takenobu Sakai
2. 発表標題 MD Simulation of Time-Temperature Superposition Principle of Polypropylene
3. 学会等名 2022 SEM Annual Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shihong Yuan, Kensuke Kageyama, and Takenobu Sakai
2. 発表標題 MD Simulation of Time-Temperature Superposition Principle of Polypropylene
3. 学会等名 2022 SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takenobu Sakai, Ayako Mano, Marko Bek, Alexandra Aulova, Kensuke Kageyama
2. 発表標題 Time-temperature superposition principle of polyethylene by molecular dynamics simulation
3. 学会等名 2021 SEM Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂井建宣, 眞野彩子, 元師弘
2. 発表標題 分子動力学法による時間 - 温度換算則の現象解明
3. 学会等名 日本実験力学会 2021年度年次講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 極, 坂井 建宣
2. 発表標題 異なる分子量分布を有するPEの分子シミュレーションによる力学的評価
3. 学会等名 第13回日本複合材料会議 (JCCM-13)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takenobu Sakai, Ayako Mano, Marko Bek, Alexandra Aulova, Kensuke Kageyama
2. 発表標題 Time-temperature Superposition Principle of Polyethylene by Molecular Dynamics Simulation
3. 学会等名 Annual Conference and Exposition on Experimental and Applied Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
パース リディア (Perse Lidija)	リュブリャナ大学・機械工学科・准教授	
カダール ローランド (Kadar Roland)	チャルマース工科大学・産業材料科学科・教授	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
スロベニア	リュブリャナ大学			
スウェーデン	Chalmers University of Technology			