

粗視化分子動力学法を用いた電解質膜の構造・機能の解析

高分子機能材料研究PJ 奥島 駿

高分子電解質膜(PEM)は、燃料電池、水の精製、食塩濃縮など、様々な応用例のある重要な機能材料である。PEMの機能性は、それを構成する分子の化学構造に加え、相分離構造などの高次構造も重要な役割を果たすと考えられている。主にX線・中性子線が用いられている高次構造の研究では、高分子材料の非晶部分の構造やその機能発現との関係はほとんど解明されていないのが現状である[1]。そこで我々は、ethylene-co-tetrafluoroethylene (ETFE)に poly-(styrene sulfonic acid) (PSSA)が放射線グラフトされた分子からなる PEMの機能発現の解明を目的に、粗視化分子動力学(CGMD)法による非晶領域の構造解析を試みた。

相分離構造に対しては分子間の親和性が重要となるため、粗視化粒子として、ETFE基材はエチレンとテトラフルオロエチレンの2つ、PSSAグラフト鎖はエチレン、ベンゼン、スルホン酸基の3つの計5つを定義した。また、4つの水分子をまとめて1つの粗視化粒子とした。この時、スルホン酸基は非解離状態でモデル化したため、実際の水中での完全解離を考慮して、水粒子との間のパラメータを大きくするなどして調整した。

上述のモデルを用いて、グラフト率35%、含水率41%のPEMについてCGMDを行った結果をFig.1に示す。ETFEは灰色、PSSAは紫、水は青で示している。Fig.1から、疎水領域と親水領域の相分離構造が形成されていることが分かる。

Fig.1の構造をもとにして、親水/疎水領域の界面を、菊川らの方法[2]を参考に下記のように定義した。(1) Fig.1で空間を一辺当たり64の格子に区切り、各格子点で疎水成分(ETFEとスチレン部分)の体積分率を計算する。(2) 疎水成分のバルク領域に相当する部分の体積分率と、疎水成分の少ない領域(親水領域)の体積分率の値を求めて、それらの値の中間値を、界面にお

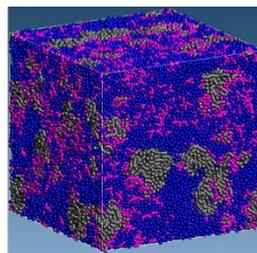


Fig.1 ETFE-g-PSSAのCGMDによる計算結果。灰色:ETFE、紫:PSSA、青:水。

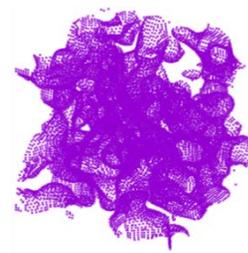


Fig.2 Fig.1の結果をもとに抽出した界面。

ける疎水成分の体積分率 ϕ_{int} とする。 $\phi(\mathbf{r}) = \phi_{\text{int}}$ の点 \mathbf{r} をFig.2に示す。Fig.2より、複雑な形状をした界面が可視化できていることが分かる。さらに、Fig.2の結果をもとに、クラスター解析[3]によって親水相のサイズやその連結性などを評価できたので、当日に報告する。

参考文献:

[1] Tran Duy Tap et al., *Macromolecules*, 2014, 47, 2373-2383.

[2] G. Kikugawa et al., *Computers Fluids*, 2007, 36, 69-76.

[3] Van Dogen, S., *Graph Clustering by Flow Simulation.*, PhD Thesis, University of Utrecht, The Netherlands, 2000.