

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630003

研究課題名(和文)結晶質部分と非晶質部分の塑性変形機構に基づく高分子塑性論の構築

研究課題名(英文) Modeling of polymer plasticity based on plastic deformation of crystalline and amorphous phases

研究代表者

青柳 吉輝 (Aoyagi, Yoshiteru)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70433737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性高分子材料の結晶・非晶構造が力学特性に与える影響を評価するため、成形条件によって球晶サイズを変化させたポリプロピレンの組織観察および応力ひずみ応答を測定した。球晶サイズが増大するにつれて結晶化度、弾性率および降伏応力が増加した。また、結晶質部分と非晶質部分の塑性変形挙動を考慮した高分子塑性モデルを構築し、有限要素法解析を行った。実験で得られた結晶化度を反映させ、材料の巨視的な力学挙動について評価した。さらに、分子動力学法を用いたシミュレーションを行い、結晶相および非晶相の微視的な塑性変形挙動を調べた。結晶相では、分子鎖のキンク回転による局所的なすべり変形が伝ばするという結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：Micro structures and stress-strain response of polypropylene with different spherulite size prepared by changing the cooling conditions in order to investigate effects of crystalline and amorphous structures on mechanical properties of crystalline polymers. The crystallinity, elastic modulus and yield stress increase with increasing spherulite size. We perform a polymer plasticity simulation considering a spherulite structure consisting of the amorphous and crystalline phases. Information on the crystallinity of spherulite obtained from experiments is introduced into a computational model. We thoroughly evaluate the effect of the spherulite structure on the material properties of polypropylene. Moreover, we investigate microscopic plasticity behavior of crystalline and amorphous phases by the molecular dynamics simulation. Localized slip deformation is propagated through the sample with kink rotation of molecular chains.

研究分野：計算塑性力学

キーワード：高分子材料 球晶 ポリプロピレン 階層的モデリング 力学特性 塑性力学

1. 研究開始当初の背景

我々の日常生活に必要な不可欠な樹脂 繊維、ゴムといった高分子材料は、軽量でかつ成形性、透明性、電気絶縁性、吸音性に富み、金属やセラミックス材料にはない有用な性質をもつ。2011年には構造材料の大部分に繊維強化プラスチックを用いたボーイング 787 が就航するなど、高分子材料は金属に代わる構造材料として使用に耐えうる段階に達している。構造材料としてのみならず、汎用性の高い高分子材料の成型性や信頼性を高めるために、その力学特性を材料の微視的挙動から理解し、変形挙動をよりの確に表現可能な数理モデルの構築に期待が寄せられている。高分子材料は非晶性および結晶性高分子材料の二種類に大別される。結晶性高分子材料は、分子鎖が規則正しく配列されている結晶質およびランダムコイル構造を有する非晶質部分を有する(図1)。このような構造に起因して、結晶性高分子材料は各々の相の性質に依存した複合材料のような性質を示し、このような材料に関する研究に対して工業的な要請は強いが、複合材料として取り扱うために必要な各相の特性について全く未知な部分が多い。高分子材料のモデリングに関する研究は従来から盛んに行われているが、実験結果との詳細な比較検討はされておらず、実用レベルに達していないのが現状である。

2. 研究の目的

結晶性高分子材料に対する引張試験の観察結果に基づき、結晶性高分子材料における結晶質部分と非晶質部分の塑性変形機構を直接表現可能な高分子-塑性力学に関する数理モデルを構築する。本モデルを用いた有限要素法解析を行い、結晶性高分子材料の力学特性に関する新たな理論体系を構築することを目的とする。本モデルによって、これまで表現することが不可能であった球晶レベルでの結晶性高分子材料の変形挙動を詳細に表現することができるようになる。さらに、結晶構造、結晶化度、球晶サイズなどの、材料固有のパラメータに基づいて高分子材料の力学特性および変形挙動が予測可能となり、高分子材料に関する塑性論を構造解析などに適用できる実用レベルまで引き上げる。

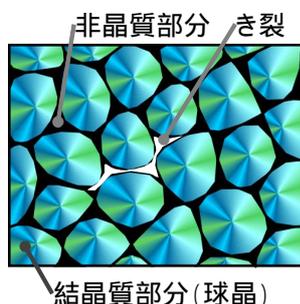


図1 結晶性高分子材料の模式図

3. 研究の方法

(1) 球晶サイズ、結晶化度および力学特性の測定

本研究では、供試材として結晶性高分子であるポリプロピレン(PP)を使用した。PP板材を165×65×1 mmのステンレス型枠に敷き詰め、小型熱プレス機を用いて180℃で加熱溶融した。その後で球晶サイズを変化させるために、3℃の水中に投入、20℃の水中に投入および球晶の成長する135℃で1時間保持後に徐冷した3通りの冷却条件で材料を成形した。以下、これらの条件で成形した試験片をそれぞれ(i)、(ii)および(iii)と称する。成形後、材料をプレスカッターでJIS K7113 2号試験片の形状に打抜き加工し、ひずみ速度50 mm/minで引張り試験を行った。材料組織は回転式マイクロトームで厚さ10 μmに薄片化し、偏光顕微鏡で観察した。結晶化度の測定には、X線回折法を用いた。

(2) 非晶相および結晶相の塑性変形挙動に基づく高分子塑性モデル

数値解析では結晶性高分子材料を構成する結晶相および非晶相のそれぞれに異なる構成式を用いた。非晶相の変形はBoyceの8鎖モデルを利用した非アフィン分子鎖網目理論に基づいて表現する。非晶相の構成式は次式で表される。

$$\overset{\nabla}{T}_A = C_A^e : D_A - C_A^e : D_A^p$$

ここで、 $\overset{\nabla}{T}_A$ 、 C_A^e および D_A はそれぞれ非晶相におけるKirchhoff応力、弾性係数テンソルおよび変形速度テンソルで D_A^p は D_A の塑性部分である。塑性変形速度テンソル D_A^p は

$$D_A^p = \frac{\dot{\gamma}^p}{\sqrt{2}\tau^*} T^{**}$$

のように与えられる。ここで、 $\dot{\gamma}^p$ は相当塑性せん断ひずみ速度、 τ^* は相当せん断力および T^{**} は駆動応力の偏差部分である。相当せん断力 τ^* は駆動応力 T^* を用いて次式のように与えられる。

$$\tau^* = \sqrt{\frac{1}{2} T^{**} : T^{**}}$$

駆動応力 T^* はCauchy応力 T から背応力 B を引くことによって次式で与えられる。

$$T^* = T - B$$

背応力 B の主成分は次式によって与えられる。

$$b_i = \frac{1}{3} nkT\sqrt{N} \frac{v_i^p - \lambda^2}{\lambda} L^{-1} \left(\frac{\lambda}{\sqrt{N}} \right)$$

$$\lambda^2 = \frac{1}{3} v^p$$

ここで、 n は単位体積当たりの分子鎖数、 k はBoltzmann定数、 T は絶対温度、 v_i^p は主塑性ストレッチ、 λ は分子鎖ストレッチ、 L はLangevin関数および N は分子鎖一本当たりの節数である。また $\dot{\gamma}^p$ は次式にて与えられる。

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_{0A} \exp \left[-\frac{A\tilde{s}}{T} \left\{ 1 - \left(\frac{\tau^*}{\tilde{s}} \right)^{\frac{5}{6}} \right\} \right]$$

ここで、 $\dot{\gamma}_{0A}$ および A は定数、 \tilde{s} はせん断強度である。

一方、結晶相の変形は分子鎖による結晶構造のすべりによって引き起こされるため、結晶塑性論に基づく次式を用いた。

$$\overset{\nabla}{T}_C = C_C^e : D_C - \sum_{\alpha} C_C^e : P_S^{(\alpha)} \dot{\gamma}^{(\alpha)}$$

ここで、 T_C および D_C はそれぞれ結晶相の Cauchy 応力および変形速度テンソル、 $P_S^{(\alpha)}$ はすべり系 α の Schmid テンソルおよび $\dot{\gamma}^{(\alpha)}$ はすべり速度である。すべり速度には次式の Pan-Rice タイプの速度依存型硬化則を用いた。

$$\dot{\gamma}^{(\alpha)} = \dot{\gamma}_{0C} \frac{\tau^{(\alpha)}}{g^{(\alpha)}} \left(\frac{\tau^{(\alpha)}}{g^{(\alpha)}} \right)^{\frac{1}{m}-1}$$

ここで、 $\dot{\gamma}_{0C}$ は参照すべり速度、 $\tau^{(\alpha)}$ は分解せん断応力、 $g^{(\alpha)}$ は流れ応力および m はひずみ速度感度指数である。なお、本解析では流れ応力は一定とした。結晶性高分子材料に含まれる球晶は結晶相および非晶相が形成する混相から構成されると考えてモデル化した。球晶が変形する時、結晶相および非晶相には同一の応力が加わると仮定し、球晶の変形速度テンソルは結晶相および非晶相のひずみに関して複合則を用いて以下のように表現した。

$$T = T_A = T_C$$

$$D = f_A D_A + f_C D_C$$

ここで、 T および D はそれぞれ球晶内の Cauchy 応力および変形速度テンソルであり、 f_A および f_C はそれぞれ非晶相および結晶相の体積分率を示し、 $f_A + f_C = 1$ である。

解析モデルおよび解析で用いた球晶形状を図 2 に示す。上下端面の垂直方向に強制引張り変位を与えた。各球晶の中心からの半径方向とすべり面の法線方向が一致するようにすべり系を設定した。また、結晶化度は実験で測定した値を参考に $f_C = 0.47, 0.56, 0.60$ の 3 条件で解析を行った。

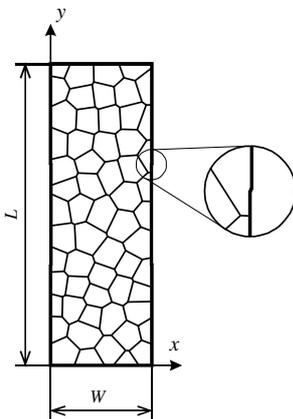


図 2 高分子塑性 FEM 解析モデル

(3) 非晶相・結晶相に関する分子動力学シミュレーション

数値計算の簡化のため、炭素原子とその炭素原子に結合した水素原子を一体化し 1 つの粒子とみなすユナイテッドアトムモデルを用いてポリプロピレンを表現した。粒子間に働く力は、系全体のポテンシャルエネルギー E_{total} を用いて $F = -\nabla E_{\text{total}}$ により定義される。 E_{total} は共有結合および非共有結合を模擬した 4 つの関数からなり、次式で与えられる。

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}}(r) + E_{\text{angle}}(\theta) + E_{\text{dihedral}}(\varphi) + E_{\text{non-bonding}}(\bar{r})$$

ここで、右辺各項はそれぞれ結合粒子間距離 r 、結合角 θ 、内部回転角 φ および非結合粒子間距離 \bar{r} の関数であり、以下の関数で表される。

$$E_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2$$

$$E_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2$$

$$E_{\text{dihedral}}(\varphi) = \sum_{i=0}^3 C_i (\cos \varphi)^i$$

$$E_{\text{non-bonding}}(\bar{r}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\bar{r}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\bar{r}} \right)^6 \right],$$

$$\bar{r} \leq 2.5\sigma$$

解析は分子動力学汎用シミュレーションソフト LAMMPS を用いて行った。

非晶相に対するシミュレーションでは、総粒子数 30,000 となるように分子鎖をランダムに配置して非晶相の基本セルとした。基本セルの全方向には周期境界条件を適用し、1 分子鎖あたりの粒子数が 300, 750 および 1500 からなるモデルに対してシミュレーションを行った。Langevin 熱浴法により温度を 500 K とし、104 fs の緩和計算を行った。続いて Nosé-Hoover 法で圧力を 1 atm となるように制御しながら 5×10^4 fs かけて温度 350 K まで温度を下げた。そのまま温度と圧力を保ち、さらに 5×10^4 fs の平衡化計算の後、1 軸方向にひずみを負荷した。ひずみ速度は 8×10^{10} , 1×10^{11} および $1.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ とした。

結晶相のシミュレーションでは、単斜晶系の結晶構造を持つ α 相を想定し、 3_1 らせん構造の分子鎖を配置した単斜晶格子を並べ、結晶相の基本セルとした。引張り方向に周期境界条件を適用し、1 分子鎖あたりの粒子数が 180, 300 および 420 からなる分子鎖を 64 本配置したモデルに対してシミュレーションを行った。Langevin 熱浴法により温度を 350 K とし、103 fs の緩和計算を行った。続いて Nosé-Hoover 法により温度を保ちながら、ひずみを負荷した。ひずみ速度は 8×10^{10} , 1×10^{11} および $1.2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ とした。緩和計算終了時の圧力は、基本セルの寸法によって調整した。

4. 研究成果

(1) 球晶サイズ、結晶化度および力学特性の測定

図3に各冷却条件で成形した材料中の球晶組織を示す。材料(i)は偏光特性が少なく、球晶組織は観察されなかった。これは、急激な冷却によって球晶組織が成長しなかったためであると考えられる。材料(ii)および(iii)については、多角形状に成長した球晶組織が密な様子が確認できる。球晶サイズは材料(ii)および(iii)でそれぞれ $d_s = 33 \pm 3 \mu\text{m}$ および $d_s = 99 \pm 11 \mu\text{m}$ であった。X線回折法による材料(i)、(ii)および(iii)の結晶化度はそれぞれ $47 \pm 3\%$ 、 $56 \pm 5\%$ および $60 \pm 2\%$ であった。表1に引張り試験によって測定した各材料の弾性率および降伏応力を示す。表1から、球晶サイズが増大するにつれて結晶化度、弾性率および降伏応力が増加していることが確認できる。

(2) 非晶相および結晶相の塑性変形挙動に基づく高分子塑性モデル

図4は本解析で得られた公称応力-公称ひずみ曲線である。表2は解析で各結晶化度に対する得られた縦弾性係数および降伏応力である。実験結果と同様に、縦弾性係数に関し

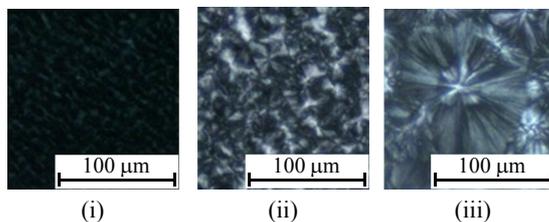


図3 偏光顕微鏡観察による球晶

表1 実験で測定した弾性率および降伏応力

Sample	Young's modulus [MPa]	Yield stress [MPa]
(i)	768 ± 23	26.6 ± 0.7
(ii)	842 ± 11	29.7 ± 0.6
(iii)	940 ± 17	31.7 ± 0.5

ては結晶化度の増加とともに縦弾性係数が増

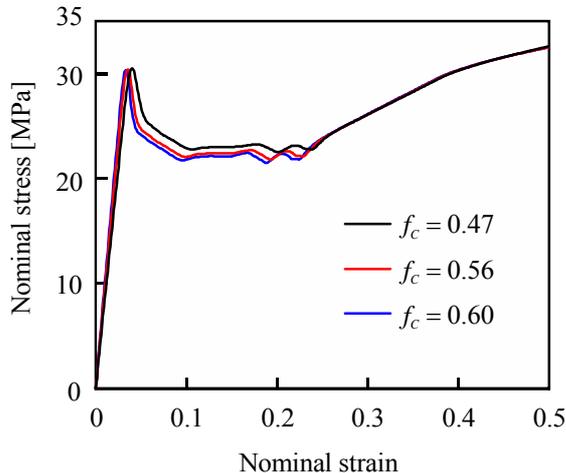
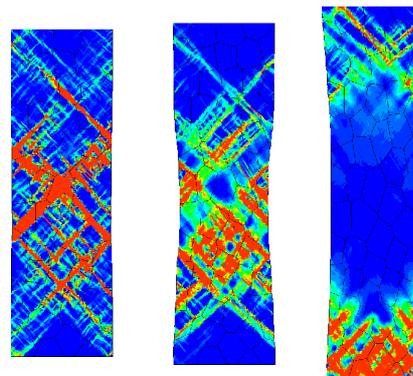


図4 公称応力-公称ひずみ曲線

表2 解析で得られた弾性率および降伏応力

f_c	Young's modulus [MPa]	Yield stress [MPa]
0.47	862.7	30.49
0.56	963.2	30.38
0.60	1016	30.34



(a) $U/L = 0.05$ (b) $U/L = 0.1$ (d) $U/L = 0.2$

0/s 0.005/s

図5 相当塑性ひずみ速度の分布

加しているのがわかる。一方、降伏応力に関しては結晶化度の違いによる降伏応力の違いは現れなかった。本解析では応力一定を仮定した複合則を用いたため、結晶化度に因らず同一の応力値で軟相である非晶相が変形を担ったためである。図5は結晶化度 $f_c = 0.47$ のときの相当塑性ひずみ速度の分布図である。球晶構造を考慮してもくびれの伝ばといった高分子材料特有の変形過程が再現されている様子がわかる。

(3) 非晶相・結晶相に関する分子動力学シミュレーション

図6にはひずみ速度が $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ の際の、1本あたり300粒子からなる分子鎖で構成した非晶相および結晶相に対して引張りを与えた場合の応力-ひずみ応答の結果を示す。応力は系の圧力から計算した。引張り方向の応力成分は非晶相と結晶相ともに $\epsilon = 0.10$ まで線形に増加し、 $\epsilon = 0.15$ 付近で極大を示した。3回のシミュレーションで得られた最大応力値の平均は非晶相および結晶相でそれぞれ $72.6 \pm 2.0 \text{ MPa}$ および $97.0 \pm 0.8 \text{ MPa}$ であった。ピーク以降、結晶相では応力が大きく減少しているのに対し、非晶相では緩やかに減少し、 $\epsilon = 0.3$ 付近で非晶相の応力が上回るようになった。非晶相は、線形領域から軟化現象に遷移する非晶性高分子材料において実験的に観察される現象と同様の応力ひずみ応答となった。

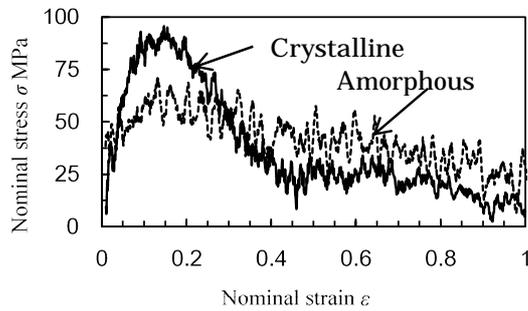


図6 非晶相および結晶相に対する公称応力-公称ひずみ曲線

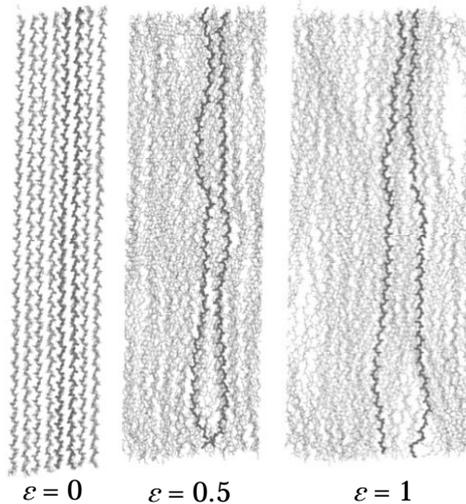


図7 単軸引張りにおける結晶相の塑性変形

結晶相の変形の様子を図7に示す。ひずみの増加に伴い結晶構造が崩壊している様子が確認できる。 $\epsilon = 0$ において隣接している2本の分子鎖に注目すると、2つの分子鎖が次第に遠ざかり $\epsilon = 1$ では2つの分子鎖の間に他の分子鎖が移動していることがわかる。応力-ひずみ応答で $\epsilon = 0.15$ 以降、結晶相で応力が減少しているのは、結晶相において分子鎖がすべりを伴いながら変形して結晶構造が崩壊するためだと考えられる。また、 $\epsilon = 0$ において隣接している2本の分子鎖が $\epsilon = 0.5$ では分子鎖のキンク回転により局所的に湾曲し離れている。 $\epsilon = 1$ では分子鎖間の距離が離れた領域がさらに広がっている。先述したように、離れた部分に他の分子鎖が移動するすべり現象が起きたと考えられる。したがって、結晶相の塑性変形は、分子鎖のキンク回転による局所的なすべり変形が伝ばして進行していくと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

- (1) Yoshiteru AOYAGI, Atsushi INOUE, Toshiki SASAYAMA and Yoshinori INOUE, Multiscale plasticity simulation considering spherulite structure of polypropylene, Mechanical Engineering

〔学会発表〕(計 5件)

- (1) 柘植洋太, 青柳吉輝, ポリプロピレンの結晶相および非晶相における塑性変形挙動に関する分子動力学解析, 日本機械学会東北学生会第45回学生員卒業研究発表講演会, 2015年3月10日, 八戸工業高等専門学校(八戸)
- (2) Aoyagi, Y., Inoue, A., Sasayama, T. and Inoue, Y., Multiscale Plasticity Simulation on Crystalline Polymer Considering Spherulite Structure of Polypropylene, Plasticity '15: the 21th International Symposium on Plasticity and Its Current Applications, 2015年1月7日, Montego Bay (Jamaica), (keynote lecture)
- (3) 井上敦, 笹山俊貴, 井上良徳, 青柳吉輝, 単軸引張りにおけるポリプロピレンの応力ひずみ応答に関する高分子塑性シミュレーション, 日本機械学会第27回計算力学講演会, 2014年11月22日, 岩手大学(盛岡)
- (4) 井上敦, 笹山俊貴, 井上良徳, 青柳吉輝, ポリプロピレンの非線形弾性応答に及ぼす微細組織の影響, 日本機械学会東北支部第50期秋季講演会, 2014年9月5日, 東北学院大学(多賀城)
- (5) 青柳吉輝, 井上敦, 笹山俊貴, 井上良徳, 岡部朋永, 球晶構造に依存したポリプロピレンの応力ひずみ応答に関する高分子塑性シミュレーション, 日本材料学会第63期学術講演会, 2014年5月18日, 福岡大学(福岡)

6. 研究組織

(1)研究代表者

青柳 吉輝 (AOYAGI YOSHITERU)
東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 70433737