

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04897

研究課題名(和文)高分子材料の分子構造と寿命の関係の解明

研究課題名(英文) Evaluation of relationship between molecular structure and life time of polymeric materials

研究代表者

坂井 建宣 (Sakai, Takenobu)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：10516222

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、高分子構造の違いが粘弾性挙動に及ぼす影響を明らかにするため、主鎖が同一で側鎖が異なる高分子モデルを準備し、分子動力学法を用いて応力緩和解析および引張解析を行った。引張解析では、引張変形に伴い分子間の自由体積の増大が見られた。また自由体積の増加が損傷の発生につながることを明らかにし、自由体積の増大および損傷発生は、ひずみ速度・温度に依存して変化することを示した。応力緩和解析では側鎖の分子量に依存して応力緩和速度が遅くなった。また分子鎖の立体配座・キンクについても評価を行い、応力緩和現象に伴い立体配座はトランス配座など安定配座に移行すること、またキンクは減少することを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、高分子構造と高分子材料特有の粘弾性挙動を、破壊および変形の観点から議論しており、側鎖と粘弾性挙動の関係性を明らかにした。さらに変形による自由体積の増加など新たなことが明らかになったことで、高分子構造による材料設計の指標をより明確にできた。これらの結果より、任意の粘弾性特性を有する材料の設計指針を策定する可能性および、未知なる高分子の構造から粘弾性挙動を予測できる可能性を示唆している。

本研究内容は、粘弾性力学に及ぼす分子構造の影響ということで、学術的にも価値があるだけでなく、目的の特性を有する高分子材料の設計指針を得る可能性を議論しており、工学的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：In this study, to understand the effect of difference in molecular structure on viscoelastic behavior, tensile and stress relaxation analysis of polyolefin were carried out by molecular dynamic simulation. In the case of tensile analysis, free volume inside of polymers were increased with tensile strain increased. It was clarified that the increase of free volume leads to the occurrence of damage, and they have the strain rate and temperature dependency. In the case of stress relaxation analysis, relaxation speed decreased with the molecular weight of side chain increased. And it was revealed that the stress relaxation behavior shifts the conformation to the stable confirmation such as trans type and reduces kinking.

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 粘弾性挙動 高分子構造

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年金属材料に置き換わり、高分子基複合材料の利用が高まっている。そのため、母材樹脂である高分子材料の力学的特性評価および信頼性の向上、さらには寿命予測の必要性がうたわれている。高分子材料は、その構造の違いにより様々な力学的特性を示す。研究代表者はこれまでに、例えばポリカーボネート、ポリアミド、PEEK、形状記憶ポリマーなど様々な材料について粘弾性試験および線形粘弾性理論に基づく寿命予測を行ってきた^[1]結果、線形粘弾性の適用範囲であれば長期変形予測が可能であることを明らかにした。これまでに科研費若手研究(B)において、ポリプロピレンの超長期間クリープ試験および寿命予測を行っているが、試験方法が異なると異なる寿命予測結果を示すことを明らかにしている。この原因は応力依存性(非線形性)が発現したことが理由として考えられる。それに対してポリカーボネート材は、応力依存性(非線形性)が生じにくい^[2]。以上より高分子構造の違いが非線形性に影響を及ぼしているものと考えられる。

また、高分子材料の破壊挙動も粘弾性特性の影響を受けることが知られている。中田ら^[3]は、複合材料の破壊強度の温度・ひずみ速度換算則を提案している。それだけでなく、破面形態についてもひずみ速度・温度の影響、すなわち粘弾性特性の影響を受け、異なる破面を示すことが明らかにされている^[4]。

2. 研究の目的

このように高分子材料の破壊挙動は粘弾性特性の影響を、また粘弾性特性は高分子構造の影響を受けることから、破壊挙動も高分子構造の影響を受けることが考えられる。これらを明らかにするためには、実験的には動的粘弾性試験および、静的引張試験における破壊挙動および破面観察であり、解析的には分子動力学シミュレーション(MD)を用いた分子鎖の動き解析を行うことが必要不可欠である。

そこで本研究では、高分子構造が粘弾性挙動および破壊挙動に及ぼす影響に関する実験および分子鎖の動き解析を行うことで、構造と粘弾性特性の関係およびそのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 分子動力学シミュレーション

高分子構造・分子鎖の動きが粘弾性挙動および破壊挙動に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、分子動力学シミュレーションによる分子の動き解析を実施する。使用した分子動力学シミュレーションには、J-OCTA4.2 (株式会社 JSOL)およびフリーソフトである Gromacs を利用した。また Gromacs を利用した際の高分子モデルの作成には PolyParGen を利用した。

解析対象モデルは、主鎖はC原子のみを有し、側鎖に水素(-H)を持つポリエチレン(PE)、メチル基(-CH₃)を持つポリプロピレン(PP)、塩素(-Cl)を持つポリ塩化ビニル(PVC)、ベンゼン環(-C₆H₅)を持つポリスチレン(PS)側鎖に持つ。側鎖の異なるポリオレフィンを対象とした。それぞれの重合度を100に揃えることで、側鎖のみ異なる条件とする。また、系の総分子量を56万程度に揃え、分子量依存性を除去するために異なる本数の分子鎖を用いた。

なお、以下のような相互作用ポテンシャルを計算することにより、系のポテンシャルエネルギー及びこの原子に作用する力を計算する。

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{non-bonding}}$$

ここで、

U_{bond} : 結合伸縮ポテンシャル、 U_{angle} : 結合変角ポテンシャル、

U_{torsion} : 結合二面角ポテンシャル、 $U_{\text{non-bonding}} = U_{LJ} + U_{\text{coulomb}}$: 非結合ポテンシャル

なお、 $U_{\text{non-bonding}}$ について、J-OCTA ではファンデルワールス力によるポテンシャル U_{LJ} のみを、Gromacs ではさらに静電気力によるポテンシャル U_{coulomb} を考慮している。

(2) 解析方法

モデル作成方法

引張解析用モデルの作成は、「ポリマー作成」→「ポリマー配置」→「等圧圧縮」→「等積緩和」の順序で行った。はじめに重合度50のポリマーを作成し、1辺10nmのセル内に100本配置する。温度243K、293K、343K、393Kの4パターンセルを1気圧の条件のもと、NPT Andersen Nose Hoover アンサンブルで200,000ステップ(0.1ns)の等圧圧縮を行った。等圧圧縮をほどこしたセルを、NVT Nose Hoover アンサンブルで20,000,000ステップ(10ns)の等積緩和を行い、モデルとした。また、引張解析用モデルにおいては、United ATOM モデルを用いた。

また、応力緩和解析用モデル作成については、熔融状態の600Kを開始温度とし、NVT アンサンブルを用いて100ps緩和した。その後、NPT アンサンブルを用いて500ps圧縮を、次に圧力を30MPaに変更し、100ps加圧した。続けて500K、400K、300Kで各10psごと緩和を行い、段階的に温度を下げ、最終的に圧力を10MPaで200ps、0.1MPaにて100psの減圧を行った。その後、NVT アンサンブルで100ps行い、残留応力の緩和を行った。所定の温度に変更し、NPTで200ps、NVTで100ps緩和を行い、モデルを作成した。応力緩和解析用モデルにおいては全原子モデルを用いた。

解析方法

モデルに引張シミュレーションを施した。1気圧、4種の温度の条件のもと、NPT Parrinello Rahman Nose Hoover アンサンブルで、引張には Cell Deformation メソッドの Simple Elongation を使用した。引張速度を変え、Fig. 1 のように Z 軸方向にセルに引張変形を与えた。ひずみ速度依存性を評価するため、ひずみ速度を 2000, 500, 200, 20, 2 m/s の条件において解析を行った。また温度条件は 243 K, 293 K, 343 K, 393 K の 4 パターンで行った。

また、応力緩和解析方法は、作成したモデルに対して z 軸方向にひずみ速度 10,000 m/s でひずみ 0.05 になるまで引張変形を与え、セルの Z 軸方向の移動を固定することで応力緩和解析を行った。緩和には NVT アンサンブルで 10 ns 行い模擬した。

(3) 動的粘弾性試験

対象となる材料の粘弾性特性を把握するため、動的粘弾性試験を行った。試験は、A&D 社製 Rheovibron DDV-25GP を用いて引張モードで行った。測定条件は、室温において周波数 0.1Hz から 30 Hz までの 6 水準にて静的荷重 10 g、動的変位 4 μm 行った。なお、試験材料は PE, PP, PVC のみとした。

(4) 引張試験およびその場観察

PE、PP、PVC の 3 種類の材料に対して、切り欠きを導入した試験片を作成し、引張負荷を与えることにより切り欠き先端から発生するき裂先端の観察を行った。なお観察に当たり、顕微鏡下にて微小試験機を用いたその場観察を行った。

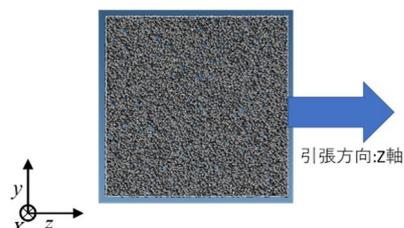


Fig. 1 Tensile analysis conditions

4. 研究成果

(1) MD による引張解析

ひずみ速度・温度依存性

はじめに PP の破壊挙動に及ぼすひずみ速度の影響を明らかにするため、ひずみ速度の値を変えた引張解析を行った。一例として Fig. 2 にポリプロピレンの温度 293K のひずみ 1.4 の引張結果を示す。2000m/s ではモデル全体に空孔が発生しており(Fig 2(a))、その他のひずみ速度(Fig. 2(b)~(e))では中央付近に大きな空孔が発生した。Fig. 3 に示す応力-ひずみ曲線を見るとそれぞれのグラフの形が大きく異なり、2000、500m/s では小さいひずみにおいて応力は最大値をとり、200m/s では振動が、20、2m/s では徐々に応力が増加する傾向が見られた。2000m/s は周期境界条件とセルの変形によって引張を行っているため、分子鎖が速い動きについていけず、分子鎖が一気に引張られ、局所変形できずに全体に変形が起きたためだと考えられる。速度が遅くなるほど空孔の大きさが小さくなっており、これは速く引張るほど損傷の発生が早く、同じひずみ量で損傷の進展が進んでいるためであると考えられる。また、温度依存性についても同様の傾向が得られ、高温であるほど空孔が発生しなかった。その原因としては温度が高いことによって分子の拡散が起きやすいことが考えられる。

また、変形の過程より、ひずみ速度が速いほど引張方向と垂直方向のひずみが大きくなる。すなわちポアソン比がひずみ速度に依存して低下していることが見て取れるだけでなく、ひずみ速度に依存して体積の増加率が減少していることが明らかとなった。

分子構造の違いによる影響

分子構造の違いの影響を見るため、PE, PVC においても引張解析を行った。最も空孔が大きい 293 K, 2,000 m/s における結果を Fig. 4 に示す。これらの図より、PE では全体的に分子鎖が引張方向に延びている様子が見られた。これは、側鎖がないため、分子鎖のすり抜けが起きやすいことが原因であると思われる。また、PVC については PP と同様に空孔が多数発生したが、PP と比較すると発生量が少ない傾向となった。これは PVC のガラス転移温度が

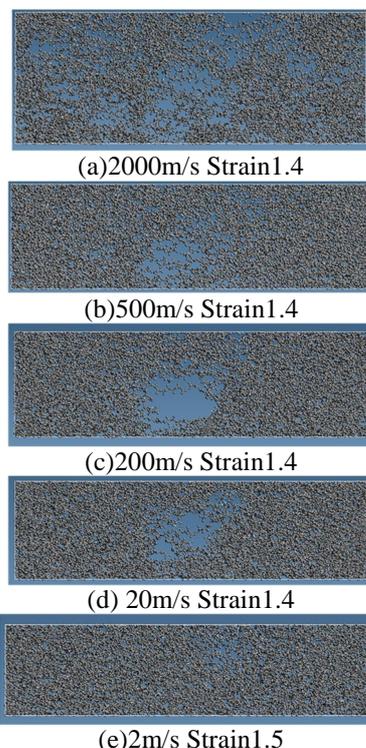


Fig. 2 Results of tensile analysis with arbitrarily strain rate at room temperature

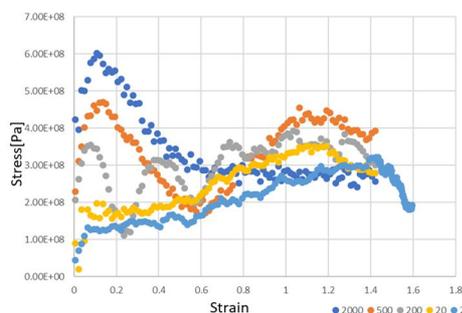


Fig. 3 Stress-Strain Curve of PP at 293K

353K と高く、同じ温度においてもガラス転移温度以下であったことが影響していると思われる。

空孔発生の温度・ひずみ速度依存性

空孔の発生について、温度・ひずみ速度依存性があることが確認されている。そこで、PP における空孔の発生を密度低下が 10% 以下となる場所が発生した時点の応力を比較した。これより分子が疎な部分において密度低下が可視化できた。このように密度低下部が発生した時点の応力を各ひずみ速度・各温度においてまとめたものを Fig. 5 に示す。ひずみ速度が小さい場合には温度依存性が見られなかったが、20, 200 m/s では明らかな温度依存性が確認された。2000 m/s では 100 ステップの解析に対して 15 ステップ付近で損傷発生が起こり、解析ステップが損傷の段階に対して大きすぎるため、また、モデル全体で変形したため、損傷発生点が絞れず、ばらつきが生じているのではないかと考えられる。

実験との比較

本研究ではクレイズ発生の様子と MD 解析結果の比較を行うために顕微鏡下引張ステージの導入および顕微鏡・レーザー顕微鏡・AFM による観察を行ったが、現状では異なる傾向が得られていない。文献によれば、PP はクレイズの微視的観察結果から、クレイズ内部で厚さ 30 nm 程度のラメラ構造が生成されていることが明らかにされている。ポリマーの違いによるクレイズ発生方法に違いがあると思われ観察したが、顕微鏡観察サイズでは違いが見られなかったとともに、本研究の MD 解析サイズは 6 ~ 10 nm 程度であり、ナノ構造の違いがマクロに及ぼす影響はこれまでの所、観察はできていない。

(2) MD による応力緩和解析

応力緩和挙動と分子構造の関係

高分子モデルに引張変形を与え、ひずみ 0.05 の時点で変形を止め、その後の 10 ns、応力緩和挙動を解析した。応力緩和解析は、PE, PP, PVC, PS それぞれのガラス転移温度 $T_g \pm 30^\circ\text{C}$ および室温を解析温度とした。一例として $T_g + 30^\circ\text{C}$ の応力緩和解析結果について報告する。本解析を行うことで、すべての高分子構造のモデルにおいて、時間の経過とともに応力が減少する、応力緩和挙動が確認されたことから、MD 解析においても応力緩和挙動が再現可能であることが明らかとなった。各高分子モデルの比較を行うには応力緩和解析における初期の応力状態が異なり、モデル間における比較が困難であるため、本研究では、

$$\text{応力減少率} = \frac{\text{初期の応力} - \text{緩和後の応力}}{\text{緩和時間}}$$

を用いて検討を行った。縦軸に応力減少率、横軸に側鎖の分子量を Fig. 6 に示す。PE, PP, PVC, PS の順で側鎖の分子量が増加しているが、PE を除いて、応力減少率と側鎖の分子量に高い相関が見られた。しかし、PE だけ異なる傾向が得られた。これについては、PE は側鎖がないため、分子鎖のすり抜けが起きやすく、予ひずみを与える際に、変形しながら最適な配置に動いていたことが想定される。これまでの研究において、PE とそれ以外のモデルにおける緩和過程が異なり、PE だけ緩和解析を始める前から緩和が進行してしまう結果が得られており、それと同様のことが生じていることが想定される。

次に、応力緩和過程の分子鎖のねじれに着目し、検討を行う。詳細に高分子構造のねじれを評価するために、高分子構造の立体配座について考察する。各高

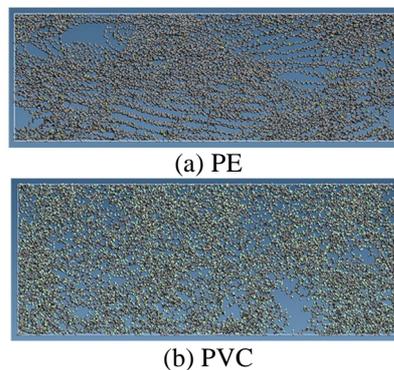


Fig. 4 Tensile analysis of PE and PVC at 293K with strain rate of 2,000 m/s

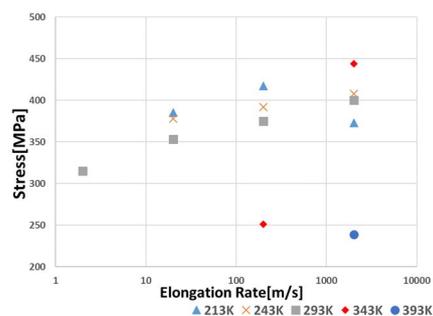


Fig. 5 Low density area initiation stress of PP at elevated temperature with arbitrarily strain rate

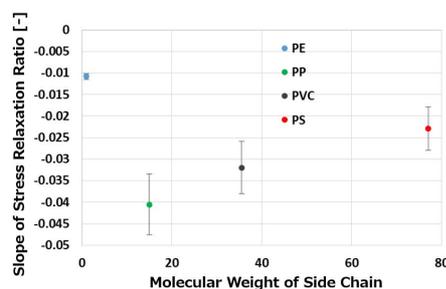


Fig. 6 Slope of Stress Relaxation ratio of PE, PP, PVC, and PS at $T_g + 30^\circ\text{C}$.

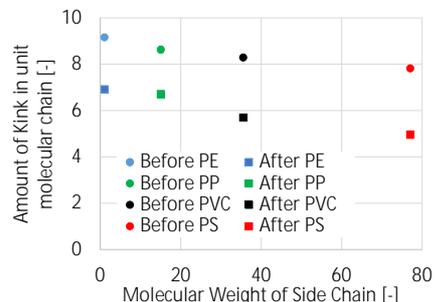
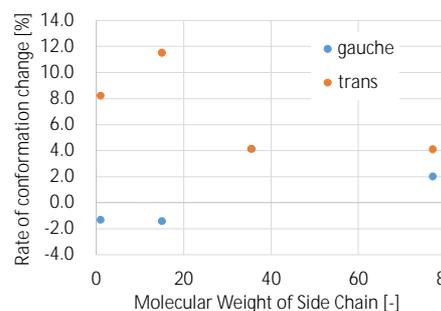


Fig. 8 Amount of kink per unit molecular chain before and after stress relaxation analysis

子モデルの二面角分布からゴーシュ配座およびトランス配座の割合を求め、縦軸に応力緩和解析中に変化した各配座における変化率を、横軸に側鎖の分子量を用いて Fig. 7 に示す。なお、トランス配座は分子鎖が伸びた状態を示し、ゴーシュ配座はねじれている様子を示す。これよりすべての高分子モデルにおいてトランス配座の割合が増加したこと、また PE を除く PE, PVC, PS において、側鎖の分子量とトランス配座の増加率に相関関係が見られたことが明らかとなった。また PE, PP ではゴーシュ配座が減少しているが、これはゴーシュ配座からトランス配座への移行が生じたことが原因であると思われる。以上より、応力緩和現象においてはゴーシュ配座からトランス配座への移行も生じることが明らかとなった。

次に応力緩和過程における分子鎖の絡み合いについて検討を行った。評価法には Yashiro ら^[5]によって提案された方法を用いて評価する。分子鎖を構成する分子を 10 個ごとに取り出し、それぞれのなす角を求める。その時の角度が 90 度以下の場合をキंकと呼び、その割合が多ければ、よりねじれていると考えることができる。応力緩和では分子鎖のねじれが緩和していくことで起きると思われるのでこのキंक割合を評価基準とする。

Fig. 8 に、各モデルにおける分子鎖 1 本あたりのキंक量を示す。これより、全体的に側鎖の分子量の増加に伴いキंक量の減少が見られる。また、応力緩和解析前後で比較すると、応力緩和解析を行うことによりキंक量が明らかに減少していること、すなわち応力緩和解析によりねじれ・絡み合いが解消され、安定状態に移行していることが明らかとなった。また側鎖の分子量が多いほど、応力緩和解析によるキंकの減少量が多いことが見て取れる、そこで Fig. 9 に各モデルにおける応力緩和解析中に減少したキंकの割合を示す。側鎖の分子量が大きいほどキंकの減少率が大きい傾向が確認された。これについては現在検討中である。

動的粘弾性試験と MD 解析の比較

本研究では MD 解析の確からしさを明らかにするため、動的粘弾性試験結果との対比を行った。これまでの MD 解析結果は $T_g + 30$ °C における結果であったが、動的粘弾性試験は室温で行ったため MD 解析も室温で再度行った。PE, PP, PVC における室温での応力緩和解析結果を Fig. 10 に示す。これより、PVC が最も緩和弾性率が高く、PE および PP は同程度であることが明らかとなった。

比較対象となる動的粘弾性試験結果のうち、PE, PP, PVC の貯蔵弾性率を縦軸に、測定周波数を横軸に Fig. 11 に示す。これらの結果より、PP, PE, PVC の順に値が大きくなっており、おおよそ MD 解析結果の初期の値と同じ傾向が見られた。緩和弾性率と貯蔵弾性率の直接的な比較は困難であるが、おおよそその値は同じになると考えると、DMA 試験結果の方が若干大きな値ではあるが、ほぼ同じような結果が得られていることが確認できる。しかし通常は測定周波数が速い、すなわち測定時間が短いほど高い弾性率を示すはずだが、MD 解析結果は実験結果より値が低くなった。

これは、用いている高分子モデルと実在試料が全く同じ条件ではないことが原因であると思われる。またこのような条件ではあるが、応力緩和解析の初期値はかなり良い結果が得られていることから、初期の解析値について解析結果は妥当であることが示唆された。しかし、その後の応力緩和解析結果については、かなりの応力緩和が生じており、その原因としては、平均分子量の違い、総分子量の違い、また解析サイズの違いなどが原因であると思われる。

< 引用文献 >

- [1] T. Sakai, and S. Somiya, *Mechanics of Time Dependent Materials*, 15, pp.293-308, 2011
- [2] T. Sakai, and S. Somiya, *Mechanics of Time Dependent Materials*, 10, pp.185-199, 2006
- [3] M. Nakada, T. Okuya, and Y. Miyano, *Advanced Composite Materials*, 23, pp.451-460, 2014
- [4] J. Koyanagi, S. Yoneyama, A. Nemoto, and J.D.D. Melo, *Composites Science and Technology*, 70, pp.1395-1400, 2010
- [5] K. Yashiro, T. Ito, and Y. Tomita, *International Journal of Mechanical Sciences*, 45, pp.1863-1876, 2003

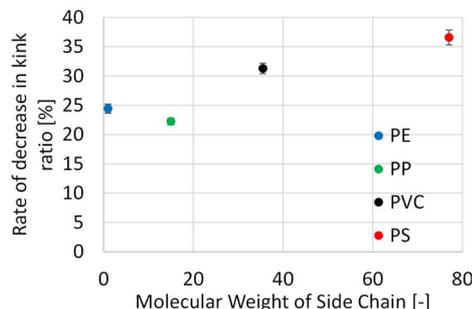


Fig. 9 Rate of decrease in kink ratio

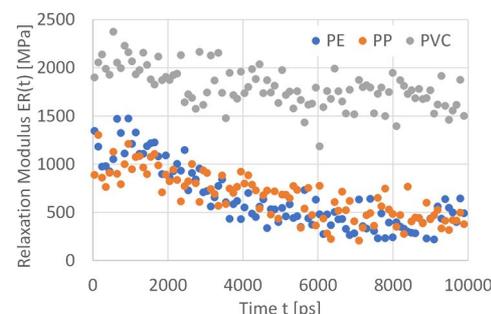


Fig. 10 Stress Relaxation Analysis of each molecular models at 23 °C

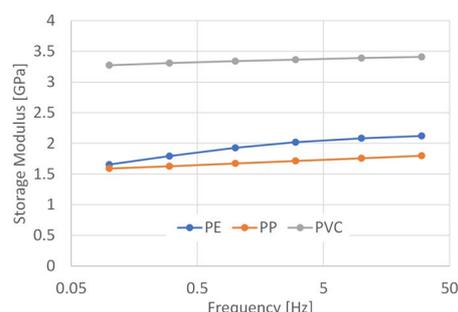


Fig. 11 Storage Modulus of PE, PP, and PVC.

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 坂井 建宣, 鈴木 将士, 蔭山 健介	4. 巻 45
2. 論文標題 分子動力学シミュレーションによるポリカーボネートの体積クリープの静水圧依存性評価	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本複合材料学会誌	6. 最初と最後の頁 26-33
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 オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Takenobu Sakai, Yuichiro Kudo, Satoshi Kobayashi and Kensuke Kageyama
2. 発表標題 Molecular Dynamics Simulation of Viscoelastic Behavior of Polypropylene
3. 学会等名 the 11th International Conference on the Mechanics of Time Dependent Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Atsushi Tamura, Kensuke Kageyama and Takenobu Sakai
2. 発表標題 Evaluation of Weak Bond in Adhesive Joints of CFRP
3. 学会等名 13th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂井 建宣, 工藤 雄一郎, 蔭山 健介
2. 発表標題 高分子材料の応力緩和現象の分子動力的解釈
3. 学会等名 第43回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 坂井 建宣, 田村 淳, 蔭山 健介
2. 発表標題 CFRP接着層の弱接着状態の分子動力学法による再現
3. 学会等名 第44回複合材料シンポジウム
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

坂井 建宣 埼玉大学 テニュアトラック http://www.saitama-u.ac.jp/iron/tt/researchers/%e5%9d%82%e4%ba%95-%e5%bb%ba%e5%ae%a3 坂井 建宣 研究企画推進室 http://s-read.saitama-u.ac.jp/researchers/pages/researcher/okiGVVER 坂井 建宣 埼玉大学 材料工学研究室 http://mehp.mech.saitama-u.ac.jp/

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