

令和元年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14534

研究課題名(和文) 分子論的立場からの結晶性高分子の変形・破壊プロセス

研究課題名(英文) Deformation and fracture processes of crystalline polymers based on molecular theory

研究代表者

樋口 祐次 (Higuchi, Yuji)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号：30613260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性高分子のラメラ構造の変形・破壊プロセスを分子論的立場から解明した。粗視化分子動力学法を用いることで、タイ分子や絡み合いなどの分子スケールの構造と引っ張りに対する応力伝播の関係性を明らかにした。当初の予定にはない、自作プログラムの高速化・大規模化にも成功し、大規模計算を実施することで、破壊プロセスにおける結晶層の座屈・断片化と、空孔の生成・成長を解明することができた。さらに、結晶性高分子の融解やガラス化など熱的性質の測定にも成功し、今後の研究の発展も示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

分子スケールにおける結晶性高分子の変形・破壊プロセスは実験では直接観察が困難であり、これまでのシミュレーションによる研究では実際の材料の機械的特性の再現すらできていなかった。これに対して本研究では、結晶性高分子の基本構造であるラメラ構造の作成と機械的特性を再現し、応力伝播のメカニズムや空孔の生成・成長プロセスの解明に成功した。分子スケールの構造と応力との関係性を解明することは、機械的特性の高い材料設計に役立つと考えられ、省資源・安全性への貢献が期待される。

研究成果の概要(英文)：Deformation and fracture processes of the lamellar structure in crystalline polymers were studied based on molecular theory. The influence of molecular structures such as tie chains and entanglements on the stress transmission against the stretching was revealed by coarse-grained molecular dynamics simulation. Furthermore, my simulator has been developed to accelerate the simulation speed and enlarge the simulation size. Then, by performing the large-scale stretching simulation, buckling and fragmentation of crystalline layers, and void generation and growth in the fracture process were successfully elucidated. Finally, thermal properties of melting and glass transition of crystalline polymers were successfully measured, indicating the development of this study in the future.

研究分野：高分子物理

キーワード：結晶性高分子 変形 破壊 粗視化分子動力学法 大規模計算

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

結晶性高分子はフィルムやプラスチック等の原材料であり、製品として使用される袋や機械部品が壊れてしまうことは省資源・安全性の観点から大きな問題となる。このため、機械的特性の向上が急務の課題となる。結晶性高分子の強度を決定する凝集構造には多様性があることから、材料の分子設計を実現するためには分子スケールにおける現象を正しく理解することが必要である。結晶性高分子のなかでもポリエチレンは単純な組成を持つことから、その機械的特性の解明は他の結晶性高分子の物性を理解する上でも重要である。ポリエチレンは階層構造を持ち、ラメラ構造が基礎的な構造となるため、実験でもその破壊プロセスが調べられている。しかし、基礎的な構造のラメラ構造ですら、結晶化度、結晶の厚さ、分子量など機械的特性に影響を与える要素数が多すぎるため、分子論的立場からの破壊プロセスは解明されていない。

分子スケールの現象を正しく理解し、材料の設計につなげるためには、実験的研究に加え、分子論的立場から変形・破壊プロセスを理解する必要がある。分子スケールの高分子の物性を解明するにはシミュレーションが有効である。伸長や衝撃に対する耐久性を特徴付ける破壊プロセスにおいて重要なのは高分子の鎖としての性質であることから、粗視化モデルによる研究が有効である。しかし、ゴムやガラス高分子などの一様なアモルファス状態の高分子の破壊プロセスが粗視化シミュレーションによって明らかにされている一方で、本研究で対象とするポリエチレンなどの結晶性高分子の変形・破壊プロセスは分子論的立場からの理解が不足しており、分子設計につながっていない。これは、そもそも結晶構造作成が困難であること、数十万モノマー程度の小さい計算サイズではラメラ構造を再現できないこと、が現象解明の大きな障壁となっているためである。このため、大規模計算に基づくラメラ構造の機械的特性の解明が望まれる。

2. 研究の目的

申請者は現在までに、10億モノマーを計算可能なシミュレータを開発し大規模計算を可能とした。さらに、これまでの研究において、大規模計算により、数百万モノマーから構成されるラメラ構造の作成に成功し、引っ張り試験における機械的特性と結晶化度の変化が実験結果と定性的に一致することを検証し、シミュレーション結果の妥当性を示した。これまでの研究を発展させ、粗視化分子動力学法により、ラメラ構造における分子スケールの構造と機械的特性の関係性や分子スケールにおける破壊プロセスを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

粗視化分子動力学法を用いて結晶性高分子の基本構造であるラメラ構造(アモルファス層と結晶層から構成される)を引っ張り、その変形・破壊プロセスを調べた。アモルファス層における分子スケールの構造を解析し、結晶層をつなぐタイ分子や絡み合いなどの役割を検討した。

大規模な計算を想定し、当初の計画にはなかったプログラムの改良にも取り組んだ。ファイルの入出力や、計算の高速化等のプログラム改良に成功し、予定していたよりも大規模な計算を実施することができた。

本研究では、(1) 応力伝播に関しては400万粒子、(2) 座屈・断片化では600万粒子、(3) 空孔の生成・成長プロセスでは1500万粒子、(4) 音速での引っ張りでは1億粒子、(5) 熱的性質の測定では50万粒子から構成されるラメラ構造を用いた。

4. 研究成果

(1) 分子スケールにおける応力伝播

タイ分子や絡み合い等の分子スケールの構造が変形・破壊プロセスに与える影響を検討した。図1にタイ分子と絡み合いの引っ張りに対する応力変化を示す。変形・破壊プロセスにおいて、タイ分子と絡み合いが引っ張りに対して応力を伝播することを確認した。低ひずみではどちらも働く一方で、空孔が生成する高ひずみではタイ分子がより応力を伝播することを解明した。これは絡み合いの方が早く緩和することが原因だと考えられる。実験で解明することは困難な、タイ分子や絡み合いが応力を伝播する役割を解明することに成功した。分子スケールの構造と応力との関係性を解明することで、機械的特性の高い材料設計に役立つと考えられる。

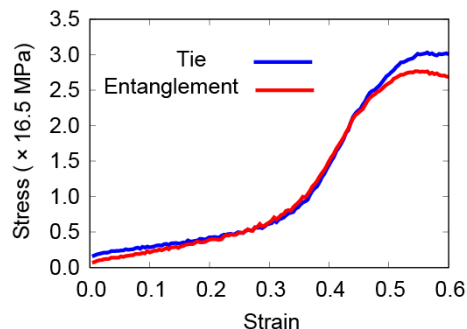


図1 ラメラ構造の引っ張りに対するタイ分子と絡み合いの応力。

(2) 座屈・断片化プロセス

600万モノマーから構成される大規模計算を実施し、結晶層の破壊プロセスを検討した。結晶層は空孔の生成後に、座屈し、その後断片化していくことが分かった。これらの破壊プロセスは電子顕微鏡像で観察されており、実験結果と目で見て比較することが可能になったことを意味する。座屈やブロック状での破壊プロセスは200万モノマー程度では観察されていないことから、計算規模を大きくすることで解明可能な現象の質が向上したことを示唆する。

(3) 空孔の生成・成長プロセス

1500万モノマーから構成される大規模計算を実施し、空孔の生成・成長プロセスを検討した。引っ張りに対して、アモルファス層から空孔が生成し、縦方向に成長した(図2)。空孔の周囲では高分子鎖が配向し、空孔のつながりが阻害された。一方で、結晶層は堅いブロックのように働き、結晶層を挟んで一つの空孔に成長する様子は観察されなかった。これはエラストマーにおいて空孔が球状に成長するプロセスと、高分子ガラスにおいて高分子鎖が絡まりあいながら空孔が球状には成長しないプロセスの中間的なプロセスと考えられる。大規模シミュレーションで得られた空孔のサイズ $58,500 \text{ nm}^3$ は実験で観察可能なサイズ $64,000 \text{ nm}^3$ に近づいており、実験結果と比較可能な計算規模に近づいた。

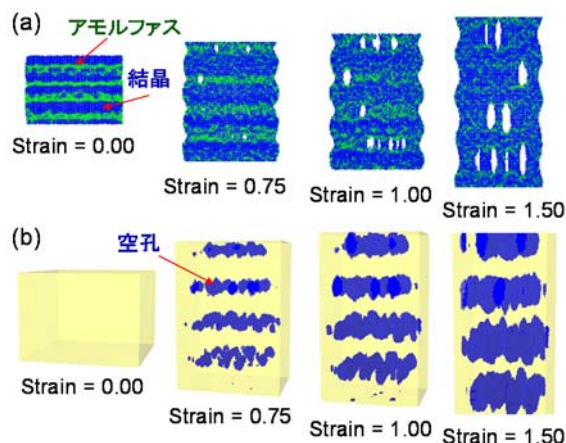


図2 (a) 結晶性高分子の破壊プロセス。(b) 空孔の生成・成長プロセス。黄色が試料を、青色が空孔を示す。

(4) 音速での引っ張り

重工業や航空・宇宙産業では音速に近い速度における極限での破壊現象が問題となっており、実験では解明困難な分子スケールのメカニズム解明が急務である。そこで、1億モノマーから構成されるラメラ構造を結晶方向に伸長し、大規模破壊シミュレーションを実施した。応力緩和より早く伸長されることから、アモルファス層で無数に生成された空孔が個別に成長した(図3)。伸長に伴い高分子鎖が配向されていく様子も観察された。応力が緩和する伸長速度では、エネルギーを低下させるように空孔が球状に近いカタチで成長するのに対し、音速の伸長では密度の小さい箇所が緩和することなく空孔として成長していく過程を解明した。

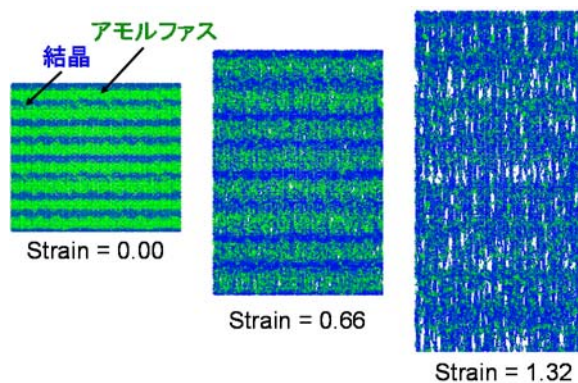


図3 1億モノマーから構成される結晶性高分子の破壊プロセス。

(5) 熱的性質の測定

機械的特性の測定だけではなく、熱的性質の測定と、分子スケールのダイナミクスを検討した。ガラス転移点測定のためにラメラから温度を低下すると、アモルファスの一部が結晶化し、ガラス化した。ラメラ構造とメルト状態からの温度低下プロセスにおける、セル長の時間変化を図4に示す。ガラス転移温度を求めると約242 Kとなった。欠陥のある構造や絡み合い数の違う構造も作成したが、ガラス転移温度は約242 Kと同程度の値となった。アモルファス層の割合がほぼ同じことが差の出ない原因だと考えられる。メルト状態から急冷すると、一部が結晶化した。ガラス転移温度は約223 Kとラメラ構造よりも低い値となった。シミュレーションから得られたガラス転移温度は実験で測定されている値の範囲に含まれており、シミュレーション結果の妥当性を示した。ガラス転移温度の違いは、ラメラ構造の場合ではアモルファス層の高分子鎖の両端は結晶層に固定されている状態となり、グラフトされた高分子鎖と同様にガラス転移点が上昇することが要因だと考えられる。ラメラ構造からの融解についても検

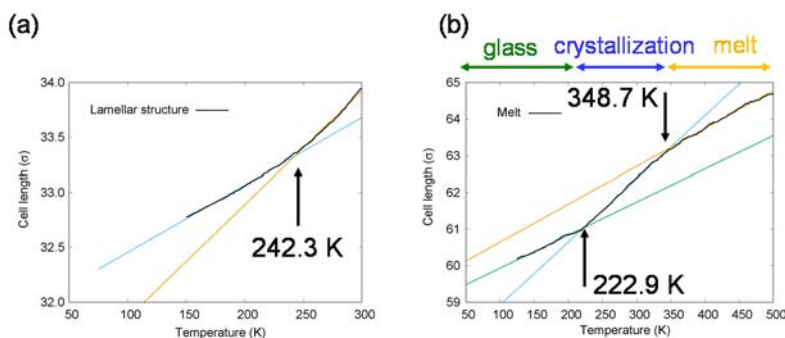


図4 (a) ラメラ構造、(b) メルト状態からの降温による結晶性高分子のガラス転移点測定。

討し、一部の結晶層が融解することで結晶性の低下が加速される現象を解明した。

(6) 結論と今後の展望

研究期間全体を通して、結晶性高分子の変形・破壊プロセスの分子スケールにおける応力伝播プロセス、空孔の生成・成長プロセスを解明できたと考えている。さらに、当初の計画にはない、結晶性高分子の熱的性質の測定、分子スケールにおけるダイナミクスを解明した。結晶性高分子の凝集プロセスにも取り組み、今後の研究の発展・展開も示すことができた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

① Y. Higuchi, Fracture processes of crystalline polymers using coarse-grained molecular dynamics simulations, Polymer Journal, 査読有, vol. 50, 2018, pp. 579-588
DOI: 10.1038/s41428-018-0067-1

[学会発表] (計12件)

① 樋口祐次

“粗視化分子動力学法による結晶性高分子の転移温度測”

日本物理学会 第74回年次大会、福岡、2019年3月

② 樋口祐次

“大粗視化分子動力学法を用いた1億粒子シミュレーションによる結晶性高分子の伸長プロセス”

第2回ポスト「京」萌芽的課題「基礎科学の挑戦」・「極限マテリアル」合同公開ワークショップ、東京、2019年1月

③ Y. Higuchi

“Large-scale coarse-grained molecular dynamics simulations on fracture processes of lamellar structure in crystalline polymers”

The 9th Multiscale Materials Modeling (MMM) conference, Osaka, Japan, (Oct. 28 - Nov. 2, 2018)

④ 樋口祐次

“大規模粗視化分子動力学法による分子論的立場からの結晶性高分子の破壊”

第67回高分子討論会、北海道大学、2018年9月12日 (依頼講演)

⑤ 樋口祐次、伊藤弘明、下川直史、野口博司

“粗視化分子動力学法による両親媒性ブロックポリマーの構造形成”

日本物理学会 2018年秋季大会、京都、2018年9月

⑥ 樋口祐次

“粗視化モデルを用いた高分子材料の破壊シミュレーション”

つくばソフトマター2018、産業技術総合研究所、2018年6月5日 (招待講演)

⑦ 樋口祐次

“粗視化分子動力学法による結晶性高分子のガラス転移”

ガラス転移と関連分野の最先端研究、千葉、2018年5月

⑧ 樋口祐次

“結晶性高分子の破壊プロセスにおける分子スケールの応力伝播素子”

日本物理学会第73回年次大会、千葉、2018年3月

⑨ 樋口祐次

“大規模粗視化分子動力学法を用いた結晶性高分子の破壊シミュレーション”

第1回ポスト「京」萌芽的課題「基礎科学の挑戦」・「極限マテリアル」合同公開ワークショップ、東京、2018年1月

⑩ 樋口祐次

“粗視化分子動力学法によるポリエチレンの破壊プロセスにおける応力伝播”

第31回分子シミュレーション討論会、石川、2017年12月

⑪ 樋口祐次

“粗視化分子動力学法による結晶性高分子の破壊におけるラメラ厚の影響”

日本物理学会 2017年秋季大会、岩手、2017年9月

⑫ 樋口祐次

“粗視化シミュレーションによる半結晶高分子の破壊プロセスへのアプローチ”

つくばソフトマター2017、千葉、2017年5月

[その他]

ホームページ等

https://sites.google.com/site/websiteofyujihiguchi/home_j

6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。