ポリマーの劣化挙動のマルチスケールモデリング

Multi-scale modeling of degradation behavior for polymer

○工藤 正和・旭化成

高橋 順一・旭化成

山本 敏治・旭化成

Masakazu Kudo, Asahi-Kasei Corp.

Junichi Takahashi, Asahi-Kasei Corp.

Toshiharu Yamamoto, Asahi-Kasei Corp.

内田 真・大阪市立大

富田 佳宏・神戸大

Makoto Uchida, Osaka City Univ.

Yoshihiro Tomita, Kobe Univ.

Key Words: Polymer, Degradation, Coarse-grained molecular dynamics, Multi-scale, Interlamellar structure, Craze

1. 緒言

近年、ポリマーは材料の改質、複合化により構造部材としての利用が拡大し、それに伴い、長期に渡り機械的機能を維持することも重要な特性となってきた。しかしながら、ポリマーの劣化のメカニズムは必ずしも明確ではなく、部材強度の経時変化は、部品ごとに使用環境を想定した促進劣化試験を行って評価するのが現状である。ポリマーの巨視的な物性は、微視的な構造と密接に関連しているため、経年劣化による微視的構造変化から巨視的な物性変化を予測することが出来れば、産業上極めて有用である。

そこで本研究では、結晶性ポリマーの劣化による分子構造変化を粗視化分子動力学によりモデル化し、マルチスケールモデリングを行うことにより劣化が巨視的な力学的応答に与える影響について検討したので報告する。

2. 劣化による微視構造変化のシミュレーション

結晶性ポリマーは微視的にはラメラ構造をとるため、8.3nm×8.3nm×14.6nmの直方体セル内に周期境界条件を与え、OCTA⁽¹⁾のLamella Generator機能によりセル内に分子鎖を発生させることによりラメラ初期構造を再現した。分子鎖は、直鎖状ポリエチレンを仮定し、[C₂H₄]₃の原子団を1つの代表質点とする粗視化を行ったKremer-Grest模型⁽²⁾でモデル化した。質点間のつながりを表す結合ポテンシャル U_{bond} はFENE+LJポテンシャル⁽²⁾を使用した。

$$U_{bond} = U_{FENE} + U_{LJ} \quad (1)$$

$$U_{FENE} = \begin{cases} -\frac{1}{2} k R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right], & \text{if } r < R_0 \\ \infty, & \text{if } r \geq R_0 \end{cases} \quad (2)$$

$$U_{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right], & \text{if } r < 2^{1/6} \delta \\ 0, & \text{if } r \geq 2^{1/6} \delta \end{cases} \quad (3)$$

ここで U_{FENE} は分子鎖伸長時の有限長さを表現するための引力項で、 U_{LJ} は分子の衝突を避けるための斥力を表現する項である。 k はバネ定数、 r は質点間距離、 R_0 は最大バネ長であり、 δ , ϵ はレナードジョーンズのパラメータである。

結合していない質点間の相互作用（非結合ポテンシャル）はレナードジョーンズポテンシャルを使用した。

$$U_{nonbond} = \begin{cases} 4\bar{\epsilon} \left[\left(\frac{\bar{\delta}}{\bar{r}} \right)^{12} - \left(\frac{\bar{\delta}}{\bar{r}} \right)^6 \right] + U_{cutoff}, & \text{if } \bar{r} < r_c \\ 0, & \text{if } \bar{r} \geq r_c \end{cases} \quad (4)$$

質点間の相互作用は有限範囲とし、カットオフ距離 r_c 以上の引力計算を打ち切り、カットオフ距離でポテンシャルが0になるように補正項 U_{cutoff} を加えた。解析に使用したポテンシャルパラメータを表1に示す。

Table 1 Potential parameters for polyethylene model.

k [kJ/(mol/nm ²)]	2.76×10^3
R_0 [nm]	0.72
$\delta, \bar{\delta}$ [nm]	0.52
$\epsilon, \bar{\epsilon}$ [kJ/mol]	24.9
r_c [nm]	0.68

分子鎖1本は直列に結合した1800個の質点で表現し（分子量換算で $M=1.5 \times 10^5$ ）、分子鎖4本をセル中に発生させた。ラメラのC軸方向の結晶相長さを7.3nm、非晶相長さを7.3nmとし、結晶相、非晶相の密度はそれぞれ1.0, 0.855g/cm³に設定した。図1に作成したラメラ構造のモデルを示す。

Fig1. Snapshot of initial lamella structure

結晶性ポリマーの劣化機構は、ラメラ構造の非晶部に酸素が拡散し、酸化反応を起こすことで、分子鎖の切断および架橋による結合がもたらされると考えられている⁽³⁾。したがって、図1のラメラモデルの非晶部で分子鎖の切断と結合をランダムに与えることで、劣化を表現することとした。劣化状態は、表2に示す無添加ポリエチレンの紫外線劣化による分子量変化⁽⁴⁾を参考に、重量平均分子量 M_w が紫外線暴露50時間と200時間に相当するように非晶部の分子鎖の切断・結合を与えることで劣化を定義した。このようにして作成した劣化の微視構造モデルにC軸方向にひずみ速度 $3.76 \times 10^9 \text{s}^{-1}$ の伸長変形を与えて延伸時の変形挙動を観察した。図2に至る1.0の各劣化段階の伸長変形のスナップショットを示す。

Table 2 Changes in M_w of UV-irradiated polyethylene⁽⁴⁾

UV exposure time [h]	0	50	200
M_w	1.5×10^5	2.3×10^5	1.3×10^5

Fig2. Snapshots of elongation process of lamella structure at $\varepsilon=1.0$

延伸により、非晶部の分子鎖が引き伸ばされ、延伸方向に配向したフィブリルとボイドが形成されているのが確認できる。これは結晶性ポリマーの破壊過程で観察されるクレイズの様相に類似している。紫外線暴露 50 時間相当の場合は、 M_w が増加するため、架橋反応が優位に起こっており、非晶相の分子間に新たに形成された結合が結晶間の力の伝達を担っていることがわかる。紫外線暴露 200 時間相当では、 M_w が大きく低下し、分子鎖切断が優位となる。結晶間を結ぶブリッジ鎖の本数が減少しており、図示はしていないが、結晶相からの分子鎖の引き抜きも起こるため、クレイズ強度が低下する。

3. 劣化のマルチスケールモデリング

劣化の微視構造シミュレーションから、ボイドの生成状況の違いに着目し、高橋ら⁽⁵⁾の提案したクレイズ発展式を用いて巨視的な機械的物性の予測を試みた。簡単のため、ひずみ速度依存性は考慮しないこととすると、高橋らの提案したクレイズ進展速度式は式(5)のように単純化できる。

$$\dot{\omega} = \frac{A}{4} [1 + \tanh\{-D_3(\bar{\varepsilon}^p - \varepsilon_c)\}] \bar{\varepsilon}^p \quad (5)$$

$\bar{\varepsilon}^p$ は相当塑性ひずみ、 $\dot{\bar{\varepsilon}}^p$ は相当塑性ひずみ速度である。 ε_c は成長停止ひずみで、式(5)はクレイズが一定のひずみ以上で成長速度が小さくなることを表現している。 A 、 D_3 は無次元材料定数で、それぞれクレイズの成長速度の大きさとクレイズ成長速度の鈍化具合を表している。

本研究では、クレイズ密度の増加をボイド率の増加と捉え、粗視化分子動力学から、図 3 に示す相当塑性ひずみ $\bar{\varepsilon}^p$ とボイド率 ω の関係を求めた。紫外線暴露時間が長くなるほどクレイズの成長速度が速くなる傾向を示し、特に暴露 200 時間ではその傾向が顕著である。図 3 の結果から(5)式でフィッティングを行い、クレイズ進展速度式の各パラメータを同定した結果を表 3 に示す。同定したパラメータを用いて平板の単軸引張シミュレーションを行い、巨視的な力学特性の変化を確認した。クレイズ発展式以外の条件は、高橋らの文献⁽⁵⁾で

例示されているポリプロピレンの条件と同様とした。破断判定はクレイズ密度(ボイド体積分率)で行い、限界クレイズ密度を 0.6 とした。但し、紫外線暴露 200 時間の場合は、相当塑性ひずみ 0.9 で結晶間を結ぶブリッジ鎖がほぼ消失し、荷重伝達がなくなるため、そのときのボイド率 0.4 を限界クレイズ密度とした。図 4 にシミュレーションの結果得られた破断ひずみと紫外線暴露時間の関係を示す。紫外線暴露時間の増加に伴い、破断ひずみが減少する実験の傾向⁽⁶⁾を再現する結果が得られた。

Fig3. Relationship between void volume fraction and equivalent plastic strain.

Table 3 Craze parameters

	A	D_3	ε_c
(1)No degradation	1.4	0.5	1.0
(2)Middle degradation	1.5	0.5	1.0
(3)Severe degradation	1.9	0.5	1.0

Fig4. Relationship between fracture strain and UV exposed time.

文 献

- (1) <http://octa.jp>
- (2) K. Kremer, G. S. Grest, J. Chem. Phys., 92, 5057 (1990)
- (3) 大澤, 高分子劣化・長寿命化ハンドブック, 丸善出版
- (4) 海老沢・星野・佐藤, 高分子論文集, 36, 791 (1979)
- (5) 高橋・山本・志澤, 機論, 76, 473 (2010)
- (6) 海老沢・星野・佐藤, 高分子論文集, 35, 429 (1978)