ポリカーボネート破壊の粗視化分子動力学解析： 分子鎖の絡み合いと空間分布からの破断応力予測モデルの提案†

Leelaprachakul Tatchaphon* 久保 淳** 梅野 宜崇***

Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulation of Fracture in Polycarbonate: Fracture Stress Prediction from Molecular Entanglement and Spatial Distribution

by

Tatchaphon LEELAPRACHAKUL*, Atsushi KUBO** and Yoshitaka UMEMO***

Polycarbonate finds a wide range of applications as structural materials due to the prominent mechanical and physical properties. It is urged to clarify the molecular origin of its mechanical properties for better designing the molecular structure. In this study, we investigated the effect of entanglement and spatial distribution of molecules in the initial structure on fracture stress by means of coarse-grained molecular dynamics (CGMD) simulation. By altering the method of creation of initial molecular structures, we successfully obtained wide variations of the number of entanglements (N_e) and the radius of gyration (R_g). Using the obtained structures as the initial configuration, we performed uniaxial tension simulations to evaluate the maximum stress ($\sigma_{\max}$) after yielding. We found that $\sigma_{\max}$ cannot be described by either N_e or R_g alone but is expressed as a function of both of them ($\sigma_{\max} = f(N_e, R_g)$).

Key words:

Polycarbonate, Molecular structure, Entanglement, Mechanical property, Molecular dynamics

1 緒 言

ポリカーボネート(PC)は非晶性樹脂材料の一種であり、構造用材料として高い強度や延性、耐衝撃性など優れた特性を持つことから、電子材料、自動車部品、建築用材料など幅広い分野で応用されている^{1)–3)}。また、ポリカーボネートは直鎖状の比較的シンプルな分子構造を有する材料であるから、高分子科学における有用なモデル材料の一つとしてもしばしば研究対象とされる。すなわち、ポリカーボネートのような典型的な材料の力学特性についての理解を深めることにより、広範な構造用樹脂材料に関する一般的な知識を得ることができる。

ポリマー(高分子)材料が構造用材料として大きなポテンシャルを有している理由の一つは、分子構造を変化させることで様々な機械的特性の発現が期待できることにある。一般に高分子材料の機械的特性は分子レベル構造の影響を強く受け、同じ材料でも作り方(例えば射出成型の条件など⁴⁾)を変えれば特性が大きく変化する。これは、分子同士の配置や絡み合いなどの高次構造が製法によって変わるためである。高分子材料の分子構造と機械的特性の関係を明らかにすることは、機械的特性を改善するための有力なアプローチの一つである。このような背景の下に、高分子材料における機械的特性の分子的

起源の解明が求められている。

実験結果に基づいて分子構造と機械的特性を系統的に関連づける試みは古くからなされている。例えばWuは幾つかの理論的な仮定を導入し、様々な高分子材料に対してクレーズ発生応力や降伏応力と分子パラメータとの関係を与えている⁵⁾。しかしながら、力学的な試験の結果を現実の分子構造と直接的に結び付けることは困難であり、分子構造と機械的特性の関連性の詳細は依然として明らかとなっていない(Wuは巨視的な物性値に基づいて絡み合い密度などの量を推定しており、分子同士の絡み合いを直接的に観察したものではない)。現状では、実験により変形・破壊プロセスにおける分子構造の変化を逐一観察することは極めて困難であり、正確・詳細な情報は期待できない。また、実際の高分子材料の分子構造は不均質であるため、材料のどの部分がどのように破壊に寄与したのかなどは分からない。さらに、完全に同一な試験片を作って再試験を行うことは不可能であるために、通常の場合、実験結果には大きなばらつきが伴う。加えて、高分子材料において破壊が生じる際、材料は平衡状態とは大きく異なる状態にあるため、理論物理的な扱いも難しい。したがって、分子構造と機械的特性の関係を明らかにするためには、シミュレーションを援用す

† 原稿受理 平成30年8月9日 Received Aug. 9, 2021

©2022 The Society of Materials Science, Japan

* 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 〒8540 東京都文京区本郷

Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8654.

** 東京大学 生産技術研究所 〒153-8505 東京都目黒区駒場

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505.

*** 正会員 東京大学 生産技術研究所 〒153-8505 東京都目黒区駒場

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Komaba, Meguro-ku, Tokyo 153-8505.

る必要がある。

高分子材料に対する分子レベルでのシミュレーション手法として、全原子分子動力学 (All-Atom Molecular Dynamics; AAMD) 解析と粗視化分子動力学 (Coarse-Grained Molecular Dynamics; CGMD) 解析が挙げられる。これらの手法であれば、分子構造と機械的特性の直接的な関係が知ることができる。また、変形の過程を逐一追うことができるため、変形・破壊の本質的なメカニズムを理解するうえで有用である。高分子材料の変形・破壊挙動に対する分子構造の影響に関しては、これまでに AA, CG 両手法によってシミュレーションが行われている。Fujimoto らは、PC とポリメタクリル酸メチルを対象とし、分子量分布など各種の分子構造パラメータを実際の材料に合うように制御した分子構造モデルを用いて AAMD による変形解析を行うことで、PC と PMMA における延性とぜい性の違いを示した⁶⁾。Umeno らは、PC の引張変形における最大応力と分子量の関係を議論し、分子量によるぜい性-延性転移のメカニズムを説明した⁷⁾ (PC における分子量とぜい性-延性の関係については、Pitman and Wards による実験⁸⁾などを参照されたい)。このように、AAMD および CGMD 法による分子シミュレーションは分子構造と変形・破壊挙動の関係を理解するうえで非常に強力なツールであり、高分子材料の破壊挙動を定性的に説明することができる。

しかしながら、分子構造と変形・破壊挙動の関係はまだ充分には理解されていない。たとえば Fujimoto らの AAMD 解析では分子量、回転半径、絡み合い点間分子量といった構造パラメータが検討されているものの、変形・破壊挙動に対する各パラメータの影響を個別に検討しておらず、影響因子の特定には至っていない。同様に、Umeno らの CGMD 解析でも分子量以外の構造パラメータは考慮されておらず、より詳細な検討が求められる。検討すべき主要な構造パラメータとして、分子量、回転半径、絡み合い点間分子量 (絡み合い点数) が挙げられる。これらは互いに関連している (相関性がある) が独立なパラメータであり、各パラメータの影響を個別に検討する必要がある。

そこで、本研究では、ポリカーボネートの分子構造が変形・破壊特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、粗視化分子動力学シミュレーションを実施する。回転半径、絡み合い点数および分子量を系統的に変化させた分子構造モデル群を作成し、それらの各々に対して変形解析を行い応力ひずみ関係を取得することで、分子構造と最大応力との関係について検討する。

2 解析方法

2.1 粗視化粒子モデル

粗視化分子動力学法 (CGMD) 解析では、予め設定した一定の原子群 (分子中の基など) を一つの質点 (super-atom) として代表させてその運動を扱う。これによって、すべての原子の挙動を陽に取扱う全原子分子動力学法

(AAMD) に比べてより大きな空間的・時間的スケールの解析が可能となる。ポリマーの挙動のシミュレーションにおいては、各原子を陽に扱わなくともポリマーとしての物性がそれほど損なわれることなく再現できることが多い。粗視化分子動力学法が自然に導入されることが多い。粗視化粒子の質量はその粒子を構成する原子の質量の和として与えられるものとし、温度などの物理量は全原子モデルの場合と同様に粒子の質量と速度をもとに計算する。

Fig. 1 Formula unit of polycarbonate and the CG representation.

ポリカーボネート (PC) の化学式単位 (formula unit) は 33 原子から成るが、これらは Fig. 1 に示すようにカーボネート基、フェニレン基、イソプロピリデン基から構成されており、本研究の粗視化粒子モデルではそれらを粒子 A, B, C として表現する。この粗視化により、全原子モデルに比べ自由度を約 1/10 にできるだけでなく、水素原子のような極めて軽い原子を陽に取扱わなくて済むため、運動方程式の数値積分の際の時間ステップを大きめに設定できるというメリットもあり、トータルの計算コストはおよそ数百～数千分の一となる。本 CG モデルは分子間 (E_{inter}) および分子内 (E_{intra}) の相互作用エネルギーで表現され、それぞれ次式で表される。

$$E_{\text{inter}} = \sum_{i < j} D_0 [\exp(-2\beta(R_{ij} - R_0)) - 2 \exp(-\beta(R_{ij} - R_0))], \quad (1)$$

$$E_{\text{intra}} = \sum_{r: \text{bond}} \sum_{l=2}^4 K_l^b (r - r_0)^l + \sum_{\theta: \text{angle}} \sum_{m=2}^4 K_m^a (\theta - \theta_0)^m, \quad (2)$$

ここに、 r, θ はそれぞれ分子内のボンド長およびボンド角であり、 R_{ij} は互いに結合していない粒子 i - j 間の距離である。 $D_0, \beta, R_0, K_l^b, K_m^a, r_0, \theta_0$ はポテンシャルパラメータであり、粒子の組合せ種毎に独立に決定される。CG モデルの詳細については文献^{7),9)}を参照されたい。

2.2 初期構造の作成

分子構造を定量的に表記するパラメータとして、本研究では分子の回転半径 (R_g) および分子あたりの絡み合い点数の平均値 (N_e) を採用する。回転半径 R_g は、系を構成する個々の分子鎖の回転半径 R_{gc} を平均したものと

して算出する． R_{gc} は次式で定義される．

$$R_{gc}^2 := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{mean})^2, \quad (3)$$

ここで， N ， $\mathbf{r}_i$ ， $\mathbf{r}_{mean}$ はそれぞれ分子鎖が持つ粒子点の数，各粒子の位置ベクトル，および分子鎖の重心の位置ベクトルである．一方，分子の絡み合い点数 N_e (模式的に Fig. 2 に示す) は，Kröger らの Z1 コード^{10)–13)} を用いてカウントした．

Fig. 2 Schematic illustration of entanglement points (red circles) along a polymer chain.

異なる分子構造を初期構造に持つシミュレーションセルを，次のような 3 ステップにより作成した．(i) 適切に設定した Kuhn セグメント長を持つ分子鎖をランダムに配置．(ii) 一定温度の下で，一定時間の MD 計算を行い構造緩和．(iii) 一定の冷却速度の下で室温 (300 K) まで MD 計算を実施． R_g や N_e の変化のさせ方にはいくつかの方法があると考えられるが，ここでは以下のようなプロセスを採用した．(a) 数平均分子量 M_n を一定として，Kuhn セグメント長を変化 (a-i と呼ぶ)，およびアニール時間を変化 (a-ii と呼ぶ) させることで異なる構造を得る．(b) 分子構造の配置方法は変えずに M_n のみを変化させる．なお，条件を簡素化するため，すべてのシミュレーションセルにおいてセル内の分子の分子量は均一とし，分子量の分布は与えないものとした．

本研究における Kuhn セグメント長とは，模式的に Fig. 3 に示すように，分子鎖を一定長の直線状モノマーを端部同士で繋ぎ合わせたもの (端部は自由に回転できる) として構成した際の，直線状モノマーの長さである．後述するように，Kuhn セグメント長を大きく設定するほど大きな R_g を持つ構造が作成されると期待できる (a-i)．またアニール時間を増大させるほど，絡み合い点は減少すると考えられる (a-ii)． M_n を増大させてその他の条件を変更しない場合には， R_g ， N_e 共に大きくなると考えられる (b)．

Fig. 3 Kuhn segment length of CG molecular chain. The beads in light blue represent the CG particle, and short straight segments with 4 CG particles represent monomer of PC. The Kuhn segment (solid black line) is composed by PC monomers aligned in a zigzag.

分子構造の空間分布が最大引張応力に及ぼす影響を調べるため，等分子量 $M_n = 33.7$ kg/mol の 32 分子鎖を有するシミュレーションセルを複数作成した．このとき，Kuhn セグメント長は 2, 4, 6, 8, 16 および 32 モノマーの 6 通りに変化させ，得られた構造をそれぞれ K1, K2, K3, K4, K5, K6 と呼ぶこととする．なお引張シミュレーションによる応力評価には大きなばらつきが現れることが予想されるため，各ケース 10 個ずつ初期構造を作成した．すなわち， $M_n = 33.7$ kg/mol のモデルを合計 60 個用意した．シミュレーションセルに分子構造を初期配置した後，温度 $T = 1000$ K 一定の NPT アンサンブルによる分子動力学計算を 0.1 ns 実施し，その後 1000 K/ns で 300 K まで冷却してさらに $T = 300$ K で 1 ns の計算を行った．なお時間ステップは $\Delta t = 1$ fs とし，3 方向に周期境界条件を課した．このプロセスによって得られた構造の R_g と N_e を Table 1 に示す． N_e にはあまり変化が見られない一方， R_g には有意な差が見られ，回転半径の異なるモデルの作成に成功していることがわかる．なお，K1～K4 モデルでは N_e がほとんど変化していないのに対して，K5 および K6 モデルでは N_e にもある程度の変化が生じていることに注意されたい．

Table 1 Properties of simulation cells of $M_n = 33.7$ kg/mol with different spatial distributions.

Kuhn segment length (monomers)	R_g [Å]	N_e
K1 (2)	50.59	48.54
K2 (4)	67.28	49.08
K3 (6)	80.54	47.51
K4 (8)	93.85	46.99
K5 (16)	132.56	39.39
K6 (32)	175.98	35.20

さらに，絡み合い点数が最大引張応力に及ぼす影響を調べるため，上記 K4 の手続きで作成したモデルに，異なる時間のアニーリング ($T = 1000$ K) を施した．アニーリング時間は 10, 20, 30, 40, 50 ns の 5 種類とした．アニーリングの後には上記と同様，1000 K/ns で 300 K まで冷却し

らに $T = 300$ K で 1 ns の計算を行った。得られた構造をそれぞれ A1, A2, A3, A4, A5 と呼ぶことにする。各ケース 5 個ずつ同様の操作により初期構造を作成し、合計 25 個のモデルを用意した。このプロセスによって得られた構造の R_g と N_e を Table 2 に示す。 R_g にはあまり変化が見られない一方、 N_e には有意な差が見られ、絡み合い度の異なるモデルの作成に成功していることがわかる。なお、 R_g がアニール時間によって大きく変化することはないものの、個々のモデルごとの R_g の個体差が比較的大きいため、後述の変形解析の議論においてはその影響が顕在化するという点に注意されたい (A1~A5 のすべてのモデルで 10 Å 程度の幅がある)。K1~K6 および A1~A5 モデルにおける R_g と N_e の分布を Fig. 4 に示す。上記の手法により R_g と N_e が良く制御されたモデルを作成できていることが確認される。

Table 2 Properties of simulation cells ($M_n = 33.7$ kg/mol, K4) with different annealing time.

Annealing (Time)	R_g [Å]	N_e
A1 (10 ns)	88.29	38.25
A2 (20 ns)	86.04	34.44
A3 (30 ns)	84.01	31.46
A4 (40 ns)	82.55	29.21
A5 (50 ns)	80.41	27.08

Fig. 4 Distribution of radius of gyration and number of entanglement in simulation cells of K1-K6 (●) and A1-A5 (×).

さらに分子量の違いによる影響についても検討するため、 $M_n = 16.4, 33.7, 49.5, 65.3$ kg/mol のモデルを以下のように作成した (この際、粗視化粒子点数をほぼ一定に保つよう分子数を Table 3 のように調整した)。各 M_n に対し上述のように 6 種の Kuhn セグメント長を変更し、各ケース 10 個ずつのモデルを作成した (合計 240 個)。次に、 $M_n = 16.4$ 以外の 3 つの分子量に対し、6 種の Kuhn セグメント長および 5 通りのアニール時間を設定し、各ケース 5 個ずつのモデルを作成した (合計 450 個)。

2.3 変形解析の条件

作成したシミュレーションセルに対して、横方向ひずみ拘束のもとでの一方向引張シミュレーションを行った (Fig. 5)。この変形条件では、シミュレーションセルには

三軸引張応力が作用すると想定される。なお以下ではひずみの表記は工学ひずみとする。 $T = 300$ K とし、一定のひずみ速度 $d\varepsilon/dt = 10^{-5} \text{ fs}^{-1}$ で引張ひずみ $\varepsilon = 0$ から 10 まで増加させた。分子動力学法の時間ステップは 1 fs とした (即ち 1 ケースあたり 10^6 ステップの計算を行った)。シミュレーションごとに応力-ひずみ関係が得られ、その最大値より最大応力 $\sigma_{\max}$ を評価した。粗視化分子動力学計算には LAMMPS シミュレーションパッケージ^{14),15)} を使い、原子構造の可視化には atomeye^{16),17)} を使用した。

Fig. 5 (a) Simulation cell before deformation. (b) Schematic representation of uniaxial deformation under constrained tension.

3 解析結果と考察

3.1 分子鎖あたりの絡み合い点数が最大応力に与える影響

異なるアニール時間で作成したモデル (Table 2) で得られた応力-ひずみ線図を Fig. 6 に示す。A1~A5 の各モデルに対し 5 回のシミュレーションを実施したが、そのうちの 1 回ずつの結果のみを選び図に示している。いずれのモデルにおいても変形開始直後に明瞭な降伏が見られ、降伏の際にボイドの形成が確認された。これは先行研究における同様の荷重条件下でのポリカーボネートの変形挙動と一致している^{7),9)}。また、Fig. 6 より、降伏後に塑性変形による加工硬化が生じ、 N_e が大きくなるほど高い最大応力 $\sigma_{\max}$ を示すことがわかる。Fig. 7 は変形シミュレーション中の N_e の変化を示したものであるが、応力が最大となるひずみ値近傍で N_e も最大値をとることがわかった。これは、絡み合い点数が応力値と一定の対応関係にあることを示唆している。一方、変形シミュレーション中の R_g の変化を Fig. 8 に示すが、A1~A5 モデル間に R_g の挙動の変化はほとんど見られない。なお、MD 解析で得られた応力ひずみ曲線は実験により得られるものと直接的に対応しないことに注意されたい。実際の材料では塑性変形が構造内部で不均質に進行するため、実験的に得られる (マクロな) 応力ひずみ関係は各微小領域での (ミクロな) 変形挙動を総合したものになる。MD 解析で得られた応力ひずみ曲線は、微小領域におけるミクロな変形挙動に対応する (MD 解析でのミクロな応力ひずみ曲線に基づいて材料のマクロなぜい性・延性挙動を説明できることが、先行研究にて指摘さ

Table 3 Setup of simulation cells with various number-average molecular weights (M_n).

M_n [kg/mol]	Number of CG particles (each molecule)	Number of molecules (each cell)	Total CG particles in a cell
16.4	259 (64-mers)	64	16576
33.7	515 (128-mers)	32	16480
49.5	771 (192-mers)	22	16962
65.3	1027 (256-mers)	16	16432

れている^{6),7)}). Fig. 9 は, Table 2 のモデル (A1~A5) についての $\sigma_{\max}$ と N_e の関係を示す. これらのケースでは, N_e は 26 から 40 と分布しているが, 最大応力も 600 MPa から 1000 MPa と広く変化している. このことは初期構造の N_e が $\sigma_{\max}$ に強く影響していることを示唆すると言える. N_e と $\sigma_{\max}$ の関係には比較的大きなばらつきが見られるが, これは N_e 以外の要素に起因すると考えられる. すなわち, Fig. 4 にて確認されるように, A1~A5 の各モデルにおいて R_g にも 10 Å 程度の分布が生じていることから, $\sigma_{\max}$ に対する R_g の影響が顕在化したものと推測される.

Fig. 6 Stress-strain curves of simulation cells of A1-A5 ($M_n = 33.7$ kg/mol, Kuhn segment length of 8 monomers). Fig. 7 N_e as a function of strain for the simulation cells with various annealing times ($M_n = 33.7$ kg/mol, Kuhn segment length of 8 monomers). Fig. 8 R_g as a function of strain for the simulation cells with various annealing times ($M_n = 33.7$ kg/mol, Kuhn segment length of 8 monomers). Fig. 9 $\sigma_{\max}$ as a function of N_e for the simulation cells with various annealing times ($M_n = 33.7$ kg/mol, Kuhn segment length of 8 monomers).

3.2 分子の空間分布が最大応力に及ぼす影響

異なる Kuhn セグメント長で作成したモデル (Table 1) について得られた応力-ひずみ線図を Fig. 10 に示す. K1~K6 の各モデルに対し 10 回のシミュレーションを実施したが, そのうちの 1 回ずつの結果のみを選び図に示している. この図より, R_g が大きくなるほど高い最大応力 $\sigma_{\max}$ を示すことがわかる.

Fig. 10 Stress-strain curves for simulation cells of K1-K6 ($M_n = 33.7$ kg/mol).

Fig. 11 $\sigma_{\max}$ as a function of R_g for $M_n = 33.7$ kg/mol.

Fig. 11 は, Table 1 のモデルについての $\sigma_{\max}$ と R_g の関係を示す。データにある程度のばらつきはあるものの, R_g が比較的小さい場合 (40 ~ 100 Å) には, $\sigma_{\max}$ は R_g と正の相関があることがわかる。 R_g が 100 Å を超えると $\sigma_{\max}$ の増加は頭打ちになり, 高い値が保持される。 $\sigma_{\max}$ と R_g が一定の相関を持つことについて, より詳細に分子構造を見ることで考察を試みる。Fig. 12 に示す K1 と K6 モデルの変形中の分子構造スナップショットから, 各モデルで引張変形によりどのように分子鎖が引き伸ばされるかが分かる。すなわち, 大きな R_g を持つ K6 の場合にはセル全体の分子鎖が引き伸ばされているのに対し, K1 の場合は引き伸ばされる分子鎖とそうでない分子鎖が混在し, 部分的に分子鎖の「塊」がみられる。このことは, Fig. 13 に示すシミュレーションセル内の分子鎖ごとの回転半径 R_{gc} (式 (3) 参照) の頻度分布およびその変化からも言える。K6 モデルでは引張に伴い R_{gc} の分布が幅を広げながらも全体的に増加しており, ほぼすべての分子鎖の R_{gc} が増加していると見られるのに対し, K1 モデルでは一部の分子の R_{gc} が増加せず初期状態とほぼ変わらない値を保つことがわかる。これによって, 大きな R_g 値を持つ K6 モデルではセル内により均一に絡み合い点が分布したままとなるため, より大きな変形硬化が生じると考えられる。K4~K6 モデルで $\sigma_{\max}$ が頭打ちとなっているのは, これらのモデルでは R_g だけでなく N_e の影響も同時に現れているためであると考えられる。Table 1 および Fig. 4 より, K1~K4 モデルでは N_e がほぼ一定であるのに対して, K5 および K6 モデルでは N_e が減少傾向にある。前節で見たように N_e の減少により $\sigma_{\max}$ が低下することから, 結果として, K5 および K6 モデルでは R_g と N_e の影響が相殺されたと考えられる。

Fig. 12 Snapshots of simulation cells of $M_n = 33.7$ kg/mol under deformation; (a)(b) $\varepsilon = 0.0$, (c)(d) $\varepsilon = 1.0$. (a)(c) are case K1, and (b)(d) are case K6. Only five molecular chains are drawn for visibility.

3.3 N_e および R_g と最大応力の関係式

前節までで, 最大応力には N_e と R_g の両方が関与していることが示唆された。さらに, 機械的特性には M_n の影響も現れることから, ここでは分子構造を特徴づけるこれらの量と最大応力との関係を与える具体的な関数形を得ることを考える。まず, 単一の分子鎖の分子量 M と分子の回転半径 R_g の関係を整理しておく¹⁸⁾。 M が大きくなると分子鎖が長くなるため, R_g も自然に大きな値となる。仮に分子構造を理想鎖モデル (一定間隔でつながったビーズの集まりで, ビーズ同士には相互作用はない) で表し, ビーズの数を増やしていくことを考えると, 新たなビーズはランダムウォーク的に空間に配置されることから, R_g は $\sqrt{M}$ に比例する。特に本研究では分子量に分布を与えていないため $M = M_n$ であり, R_g は $\sqrt{M_n}$ に比例する。すなわち R_g と M_n は独立ではないため, R_g を $\sqrt{M_n}$ で除して規格化した R_g^{norm} を変数

Fig. 13 Distributions of R_{gc} during deformation of (a) K1 and (b) K6. Solid lines are density estimation using kernel to smooth the frequency over the bins.

とすることが妥当と考えられる。しかしながら、既に述べたように N_e も最大応力に関与するため、Fig. 14 のように σ_{max} を R_g^{norm} のみで整理すると両者に一対一の対応関係はみられない。

Fig. 14 σ_{max} as a function of R_g for different M_n .

そこで、Fig. 15 のように σ_{max} を N_e および R_g^{norm} を 2 変数として 3 次元プロットすると、すべての点がある一つの曲面上に乗ることがわかる。この曲面を表す関数は

$$\sigma_{max} = C(R_g^{norm})^\alpha N_e^\beta \quad (4)$$

のように表せる。ここで C, α, β はパラメータであり、データ点へのフィッティングより $C = 3.38 \text{ MPa} \cdot (\text{\AA}/\sqrt{\text{kg/mol}})^\alpha$, $\alpha = 1.27, \beta = 0.80$ と得られる。回帰分析 (Fig. 16) より求

められた決定係数 R^2 は 0.90 と高い値であることから、式 (4) による最大応力の表記は妥当性があると考えられる。但し、式 (4) は物理的な過程に基づいて理論的に導出されたものではなく、 N_e および R_g^{norm} が支配量であると仮定して、いわば発見的・経験的に得られた表式であることを述べておかねばならない。すなわち、最大応力の記述としてこれ以外の表式が存在することを否定するものではない。本研究では問題を単純化するため、分子量に分布は無く均一であるものとして解析を行ったが、実際の高分子材料においては分子量は広い分布を持つ。分子量は回転半径と絡み合いの双方に影響を及ぼすことから、分子量に分布がある場合にはこれらの量にも分布が生じ、その影響を考慮する必要性が生じると考えられる。また、例えばポリカーボネート以外でもこのような表式で最大応力を表すことが可能かなど、残された問題は多く、今後の研究課題である。

Fig. 15 $\sigma_{\max}$ as a function of R_g^{norm} and N_e .

Fig. 16 Correlation between $\sigma_{\max}$ and $C(R_g^{\text{norm}})^{\alpha} N_e^{\beta}$ in double logarithmic scale.

4 結論

ポリカーボネートの機械的特性と分子構造の関係性を明らかにすることを目的として、粗視化分子動力学法を用いた解析を行い、応力ひずみ関係における最大応力値 $\sigma_{\max}$ がどのような分子構造特徴量によって記述されるかを検討した。分子量 M_n を一定の範囲で変更するとともに、初期構造配置時の分子の Kuhn セグメント長や構造緩和に用いるアニーリング時間を変更することで、分子構造を示す分子鎖あたりの絡み合い点数 N_e および分子の回転半径 R_g の異なる数百個にわたるモデルを作成して、横方向ひずみ拘束のもとで一方引張り解析を行い最大応力を求めた。 $\sigma_{\max}$ は R_g を $\sqrt{M_n}$ で除して規格化した R_g^{norm} 、および N_e を 2 変数とした関数で表せることを見出した。

参考文献

- 1) A. Davis and J.H. Golden, "Stability of Polycarbonate", *Journal of Macromolecular Science, Part C*, Vol.3, No.1, pp.49-68 (1969).
- 2) X. Wang, X. Zheng, M. Song and S. Wu, "A study on the relationship between polycarbonate microstructure and performance as determined by a combined experimental and molecular dynamics simulation method", *e-Polymers*, Vol.14, No.6, pp.407-415 (2014).
- 3) W. Zhang and Y. Xu, in "Mechanical Properties of Polycarbonate: Experiment and Modeling for Aeronautical and Aerospace Applications", Eds. Weihong Zhang and Yingjie Xu, pp.xi-xxvii (2019) Elsevier.
- 4) M. Inoue, N. Ito, T. Fukami and M. Takagi, "Anisotropy in Mechanical Properties of Injection Molded Thermoplastics", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.16, No.168, pp.716-722 (1967).
- 5) S. Wu, "Chain structure, phase morphology, and toughness relationships in polymers and blends", *Polymer Engineering and Science*, Vol.30, No.13, pp.753-761 (1990).
- 6) K. Fujimoto, Z. Tang, W. Shinoda and S. Okazaki, "All-atom molecular dynamics study of impact fracture of glassy polymers. I: Molecular mechanism of brittleness of PMMA and ductility of PC", *Polymer*, Vol.178, p.121570 (2019).
- 7) Y. Umeno, A. Kubo and J.-M. Albina, "Coarse-grained molecular dynamics simulation of deformation and fracture in polycarbonate: Effect of molar mass and entanglement", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Vol.109, p.102699 (2020).
- 8) G.L. Pitman and I.M. Ward, "Effect of molecular weight on craze shape and fracture toughness in polycarbonate", *Polymer*, Vol.20, Issue 7, pp.895-902 (1979).
- 9) A. Kubo, J.-M. Albina and Y. Umeno, "Construction of master yield stress curves for polycarbonate: A coarse-grained molecular dynamics study", *Polymer*, Vol.177, pp.84-90 (2019).
- 10) S. Shanbhag and M. Kröger, "Primitive Path Networks Generated by Annealing and Geometrical Methods: Insights into Differences", *Macromolecules*, Vol.40, No.8, pp.2897-2903 (2007).
- 11) R.S. Hoy, K. Foteinopoulou and M. Kröger, "Topological analysis of polymeric melts: Chain-length effects and fast-converging estimators for entanglement length", *Physical Review E*, Vol.80, Issue 3, pp.031803-1-031803-13 (2009).
- 12) M. Kröger, "Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in two- and three-dimensional polymeric systems", *Computer Physics Communications*, Vol.168, No.3, pp.209-232 (2005).
- 13) N. Karayiannis and M. Kröger, "Combined Molecular Algorithms for the Generation, Equilibration and Topological Analysis of Entangled Polymers: Methodology and Performance", *International Journal of Molecular Sciences*, Vol.10, No.11, pp.5054-5089 (2009).
- 14) S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics", *Journal of Computational Physics*, Vol.117, No.1, pp.1-19 (1995).
- 15) LAMMPS; <https://lammps.sandia.gov>.
- 16) J. Li, "AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol.11, No.2, pp.173-177 (2003).
- 17) atomeye; <http://li.mit.edu/Archive/Graphics/A/>.
- 18) A. Rudin and P. Choi in "The Elements of Polymer Science & Engineering", Eds. Alfred Rudin and Phillip Choi, Third Edition, pp.89-148 (2013) Academic Press.