単軸引張下の非晶性ポリマー内部における 分子鎖配向とからみ点形成の分子動力学解析†

屋 代 如 月* 伊 藤 智 啓** 富 田 佳 宏*

Molecular Dynamics Study on Directional Orientation of Molecular Chains and Nucleation of Chain Entanglements in Amorphous Polymer under Uniaxial Tension

by

Kisaragi YASHIRO*, Tomohiro ITOH** and Yoshihiro TOMITA*

A nanoscopic specimen of amorphous polyethylene, involving 3,542 random coil molecular chains composed of 500-1500 methylene monomers with about 2 million methylene groups, is subjected to uniaxial tension by means of molecular dynamics simulation. After showing a linear elastic relationship at the initial stage of $\epsilon_{zz} \leq 0.03$ at $\dot{\epsilon}_{zz} = 5.0 \times 10^{11}/s$, the material “yields” by elongating without stress increase up to the strain of 1.5, where strain hardening appears. Careful investigation on change in dihedral angle and morphology of all molecular chains reveals that the *gauche* $\rightarrow$ *trans* transition takes place during yielding, generating a new network-like structure composed of entangled molecular clusters and oriented chains bridging them. The strain hardening is caused by the directional orientation and stretching of molecular chains between entanglements in the nucleated structure.

Key words: Molecular dynamics, Amorphous polymer, *Gauche* $\leftrightarrow$ *Trans* transition, Orientation of molecular chain, Nucleation of chain entanglements

1 緒 言

ポリマー材は、その加工性、軽量性、耐久性から金属に代わる新たな材料として日常製品から機械構造部材まで広範に使用されている。しかしながら、その力学的特性は、材料内部に無秩序に存在する高分子鎖のからみ点数の変化や分子鎖セグメントの回転といった、複雑な内部微視的挙動に大きく依存し、未だ不明な部分が多い。¹⁾ ポリマー材の力学的特性を生かした製品の設計および製造のために、材料内部の微視的変形挙動を反映した精密なシミュレーションモデルの構築が急がれている。

ポリマー内部のからみ点の変化を考慮した分子鎖網目論など、微視的内部状態の変形を考慮した構成式モデルが提案され、^{2)~6)} 実験結果を良好に再現することが示されている。しかしながら、現象論的に導入されたこれら構成式において、無秩序な分子鎖集合体における個々の分子鎖の変形挙動、および、多数の分子鎖の集団的挙動がどのように反映されているかは未だ不明である。

一方、近年の計算機能力の飛躍的向上を背景に、分子動力学をはじめとする原子シミュレーションによって、材料内部で生じる nm $\sim$ μ m のスケールの複雑な変形挙動を直接追及することが可能になりつつある。^{7), 8)} 非晶性高分子材料への分子動力学法の適用も盛んに試みられている。^{9)~12)} 高分子シミュレーションで通常用いられる united atom model (C 原子に結合する H 原子を陽には扱わず、C 原子に繰り込んでしまう力場) は、非晶性高分子材料では問題を生じることが指摘されていたが、^{13)~16)} 桑

島らにより、密度、体膨張率、圧縮率、拡散係数等の実験値を良好に再現するポリエチレンやポリプロピレン等の非晶性高分子のポテンシャルパラメーターが提案された。¹⁷⁾ 渋谷らは、桑島らのポテンシャルを用いてポリエチレンの一軸引張シミュレーションを周期セルを用いて行うことにより、分子鎖集合体の弾性・粘性特性を評価し、これをばねとダッシュポットで表される Voigt モデルに反映させるミクロメゾスケール連結モデルを提案した。しかしながら、数百程度の粒子からなるセルに周期境界を適用していたため、長く複雑な非晶性高分子鎖の力学挙動を反映しているとは言えず、特に大ひずみ領域ではその影響が顕著に表れるという問題があった。そこで本研究では、長く不規則な非晶性高分子鎖の集団的な力学挙動について、周期境界のような非物理的な要因を排除して検討することを目的として、分子鎖数 3 542、約 200 万の粒子からなるポリエチレンナノ試験片を用いて引張分子動力学シミュレーションを行った。

2 シミュレーション方法

メチレン炭素 ($-\text{CH}_2-$) を 1 粒子として扱う united atom model を用い、分子鎖内ボンド結合 (bond-stretch, bond-bending, torsion) および非ボンド相互作用 (van der Waals) に対するポテンシャルを次式で評価する。

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bs}}(r) + E_{\text{be}}(\theta) + E_{\text{to}}(\phi) + E_{\text{vw}}(\bar{r})$$

ここで、右辺各項はそれぞれ分子鎖内の粒子間の結合長 r 、結合角 θ 、2 面角 ϕ 、非結合原子間距離 $\bar{r}$ に対するポテンシャルを表す。本研究では、桑島ら¹⁷⁾により提案された

† 原稿受理 平成 15 年 1 月 16 日 Received Jan. 16, 2003

* 正 会 員 神戸大学工学部機械工学科 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町, Faculty of Eng., Kobe Univ., Nada-ku, Kobe, 657-8501

** 神戸大学大学院自然科学研究科 〒657-8501 神戸市灘区六甲台町, Graduate Student, Kobe Univ., Nada-ku, Kobe, 657-8501

以下の関数形および Table I のポテンシャルパラメータを用いた。

bond stretch

$$E_{bs}(r) = \sum \left\{ k_r (r - r_0)^2 \right\}$$

bending

$$E_{be}(\theta) = \sum \left\{ k_\theta (\theta - \theta_0)^2 \right\}$$

torsion

$$E_{to}(\theta) = \sum \left\{ V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi + V_6 \cos 6\phi \right\}$$

van der Waals

$$E_{vw}(\bar{r}) = \sum \left\{ A(\bar{r})^{-12} - C(\bar{r})^{-6} \right\}$$

bond-stretch, bending はそれぞれ $r_0 = 0.1533\text{nm}$, $\theta_0 = 113.3^\circ$ を中心とする調和振動子である。torsion ポテンシャルは $\phi = 180^\circ$ の最安定点 (*trans*) の他に $\phi = \pm 65.7^\circ$ に準安定点 (*gauche*) を有する。van der Waals ポテンシャルは 12-6 の Lennard-Jones 型である。

非晶性高分子における不規則かつ長い分子鎖の挙動をシミュレートする場合、周期境界の適用は非物理的な拘束を生じる可能性がある。そこで本研究では、Fig. 1 に模式的に示すような形状のポリエチレンナノスケール試験片を解析対象とすることとし、以下の手順で試験片内部の初期分子鎖構造を作成した。

(1) 試験片となる空間上に、分子鎖を成長させる核となる粒子をランダムに配置する。

(2) 結合長 r および結合角 θ は最安定値 0.1533nm と 113.3° , 2 面角は最安定な *trans* または準安定な *gauche* $\pm 5^\circ$ の値を保つようにしながらランダムに成長させる (Fig. 2)。

Table I. Potential parameter for polyethylene.

r_0 [nm]	0.1533
k_r [kJ/(mol·nm ²)]	1.373×10^5
θ_0 [deg.]	113.3
k_θ [kJ/(mol·rad ²)]	374.7
V_1 [kJ/mol]	3.935
V_2 [kJ/mol]	2.177
V_3 [kJ/mol]	7.786
V_6 [kJ/mol]	0.0
A [kJ/mol·nm ¹²]	2.972×10^{19}
C [kJ/mol·nm ⁶]	6.907×10^9

Fig. 1. Dimensions of nanoscopic specimen of amorphous polyethylene.

Fig. 2. Modeling of random coil molecular chain.

(3) 成長させた分子鎖の端点が試験片領域外に達した場合、または他に成長させた分子鎖の存在により成長できなくなった場合、そこを終点とし別の分子鎖の作成を行う。

上記手順を試験片の密度が低密度ポリエチレンの値 (0.87g/cm^3) になるまで繰り返した。Fig. 1 中に示したように、試験片平行部の長さは 50nm 、平行部断面は $26\text{nm} \times 26\text{nm}$ の正方形であり、上下に 5nm の厚さのつかみ部を有する。作成した初期構造における分子鎖数は 3542 、1 分子鎖あたりの粒子数は $500 \sim 1500$ 、総粒子数は 1984434 である。試験片上端から下端まで連結した分子鎖はなく、上下端つかみ部にある分子鎖の他端は試験片内部または表面にある。

まず、上下端のつかみ部にある粒子の z 方向の運動を拘束し、 3000fs の初期緩和計算を行った。数値積分には Verlet 法を用い、積分の時間ステップは 0.1fs とした。温度は 300K とし速度スケール法により制御した。

その後、得られた初期平衡状態をひずみの基準とし、 z 軸方向に $\dot{\epsilon}_{zz} = 5.0 \times 10^{11}\text{s}^{-1}$ ($5.0 \times 10^{-5}/\text{step}$) でひずみを増加させる引張りシミュレーションを行った。ひずみは、つかみ部粒子の z 方向運動を拘束しつつ、全粒子に対して z 座標に応じた微小変位を与えることにより制御した。

3 シミュレーション結果および考察

3・1 初期降伏

初期平衡状態における各粒子間の結合長 r 、結合角 θ 、2 面角 ϕ および各粒子位置での局所密度 ρ (van der Waals エネルギーのカットオフ距離 0.8nm を半径とする球内粒子密度) の分布を Fig. 3 に示す。2 面角は対称性から絶対値で表している。結合長 r 、結合角 θ はそれぞれ 0.153nm , 113° に鋭いピークを有し、ほとんどのノード (結合角, 結合長) が安定な値をとっている。2 面角 ϕ は最も安定である *trans* 点 (180°) と準安定な *gauche* 点 (65.7°) にピークがあるが、その周囲の角度にも多く存在しており、複雑に入り組んだ構造においてやや高いエネルギー状態にあるノードが存在していることが示唆される。密度は設定した 0.87g/cm^3 にピークがあるが、表面の存在により低密度側の粒子も多く認められる。

引張シミュレーションにより得られた、 $\epsilon_{zz} = 0.0 \sim 0.08$ の引張ごく初期における応力一ひずみ関係を Fig. 4

Fig. 3. Distribution in bond stretch, bending angle, torsion angle and atomic density.

Fig. 4. Change in tensile stress at the initial stage of the tensile simulation ($\varepsilon_{zz} \leq 0.08$).

に示す。応力は、上下端つかみ部粒子に作用している力の z 方向成分から試験片に作用する軸力を算出し、これを平行部断面積で除すことにより評価している。ひずみ 0.012 までほぼ線形関係を示した後、 $\varepsilon_{zz} = 0.012$ (図中矢印 ①) において最初の応力ピークを示し応力はわずかに低下する。その後、再び応力は上昇し、 $\varepsilon_{zz} = 0.027$ (図中矢印 ②) においてピーク応力 0.92 GPa を示して応力は大きく減少した。以降は、ひずみの増加にも関わらず、応力は振動しながらほぼ一定の値を示し変形が進行している。

$\varepsilon_{zz} = 0 \sim 0.08$ における系のポテンシャルエネルギー、および、その成分 (bond stretch, bending, torsion, van der Waals) の変化を Fig. 5 に示す。図では、横軸にひずみを、縦軸に初期平衡状態における値 (E_0) からの変化量をとって示している。また、二つの応力ピークに対応するひずみを細線 ① および ② で図中に示した。①、② いずれも、ほぼ bending ポテンシャルが極大、かつ bond

Fig. 5. Change in potential energy at the initial stage of the tensile simulation ($\varepsilon_{zz} \leq 0.08$).

stretch ポテンシャルが極小点を経て増加しはじめる点となっている。また、系の応力変化としては現れていないが、①、②の前には上昇した bond stretch ポテンシャルが減少し、bending ポテンシャルが増加するエネルギーシフトが生じている。以上を統合して考えると、応力ピーク前後においては次のような内部構造変化を生じていることが示唆される；(1) 変形初期は結合長の微小変化により変形を吸収、(2) 結合長による変形吸収が限界に達すると、結合角が微小変化し bond stretch $\Rightarrow$ bending のエネルギーシフトを生じる、(3) 結合角による変形吸収限界に達したとき応力低下を生じる。ここで、torsion ポテンシャルが ① において急減、② において極小点となっていることから、応力低下には 2 面角変化が重要な役割を担っていることがわかる。すべての 2 面角変化に関する詳細な観察¹⁹⁾より、(1) ① における変化は、初期内部構造においてやや高いエネルギー状態にあった 2 面角が、引張を駆動力として緩和されたことによるもの、(2) ② における変化は、① の緩和により最も低いエネルギー状態となった 2 面角が、結合角の変形を吸収するため変形したことによるもの、(3) ① で生じた 2 面角変化は $\pm 30^\circ$ 以下であったのに対し、② では $\pm 60^\circ$ 以上の回転が生じていたこと、などが明らかとなった。

3・2 降伏 $\Rightarrow$ 硬化挙動

ひずみ 3.0 まで行った、引張りシミュレーション全体を通しての引張応力-ひずみ関係を Fig. 6 に示す。前述の初期降伏以降、引張りひずみ約 1.5 までの領域では応力は振動しながら約 0.75 GPa の値を保ち、大きな応力増加を伴わずに変形が進行した。一方、 $\varepsilon_{zz} > 1.5$ の変形後期には著しく応力が上昇した。実際のポリマー材料の引張応力-ひずみ関係と直接対応するものではないが、Fig. 6 の応力-ひずみ関係とマクロのそれとの類似性から、 $\varepsilon_{zz} \leq 1.5$ を降伏領域、 $\varepsilon_{zz} > 1.5$ を硬化領域と称することにする。

Fig. 6 の応力変化に対応するポテンシャルエネルギー変化を Fig. 7 に示す。降伏領域における変化は複雑であり、bond stretch は一定割合で単調に増加しているのに

Fig. 6. Change in tensile stress in the tensile simulation up to the strain of $\varepsilon_{zz} = 3.0$.

Fig. 7. Change in potential energy in the tensile simulation up to the strain of $\varepsilon_{zz} = 3.0$.

対し、bendingの増加は $\varepsilon_{zz} = 0.5$ 近傍から停滞している。さらに変化が顕著なのはtorsionであり、 $\varepsilon_{zz} = 0.5$ を境に増加から減少へと転じている。torsionの減少は、*gauche* ⇌ *trans* 遷移、または、二面角ノードの連鎖的回転による緩和²⁰⁾を生じていることを示唆している。降伏領域の2面角変化については後述する。これらの変化により、系の全エネルギーは $\varepsilon_{zz} = 1.0$ 近傍でピークを示してわずかに減少した。一方、硬化を開始する $\varepsilon_{zz} = 1.5$ 以降では、系の全エネルギーが2次曲線的に増加する挙動を示した。bond stretch, bendingも $\varepsilon_{zz} = 1.5$ から急増しており、特にbendingの変化が支配的である。分子鎖両端を上下つかみ部に配置した渋谷らの解析¹⁸⁾では、最も短い分子鎖が引張方向に配向し、その分子鎖の伸張が支配的になり応力が著しく増加した。本シミュレーションにおける応力増加も、同様に分子鎖の直線状部分が伸張することによりもたらされていると考えられる。ただし、本シミュレーションでは両端を拘束した分子鎖はない。

降伏領域における2面角分布の変化をFig. 8に示す。図では、 $\varepsilon_{zz} = 0, 0.5, 1.5$ における二面角分布について、*trans*, *gauche*点近傍を拡大して示している。図より、*gauche*点より 0° 側にずれたノード（よりヘアピン形状に近い折れ曲がり点）が減少し、*trans*点のノードが増加

Fig. 8. Change in the distribution of torsion angle.

している。このように、降伏領域では折れ曲がり点が解消し、 $\phi = 180^\circ$ の直線状ノードが増加していることがわかる。

3・3 分子鎖配向とからみ点形成

引張変形時の分子鎖構造変化の例をFig. 9に示す。図では試験片平行部中央から $10\text{nm} \times 10\text{nm} \times 3\text{nm}$ の領域を抽出して示している。黒く着色した粒子は、 $\varepsilon_{zz} = 0$ の初期平衡状態において分子鎖折れ曲がり点にあると判断した粒子であるが、これについては後述する。 $\varepsilon_{zz} = 0.5$ において、全体的にはほぼ均一に変形しているが、アモルファス金属の場合²¹⁾と異なり部分的に密度の低い領域が現れている。 $\varepsilon_{zz} = 1.0$ の図では密度の不均一さが顕著となり、クラスター状に密度の高い部分が存在している。また、密度の低い部分には直線状に伸びた分子鎖が多く認められる。硬化を開始する $\varepsilon_{zz} = 1.5$ では、円AおよびBで囲ったような、分子鎖が複雑にからまりあったクラスター状の部分、長く直線状に伸びた分子鎖が連結している構造になっている。また、 $\varepsilon_{zz} = 1.0$ の図と比べてクラスター間の分子鎖は引張方向に配向している。 $\varepsilon_{zz} = 1.5$ 以降は、クラスターの解消も認められるが、基本的には $\varepsilon_{zz} = 1.5$ で形成されたクラスターネットワーク構造のまま、クラスター間の分子鎖が引張方向に大きく延伸して変形している（ $\varepsilon_{zz} = 2.0$ および $\varepsilon_{zz} = 3.0$ の図）。試験片上端から下端まで連結した分子鎖のない本シミュレーションモデルにおいて生じた応力の急増は、このような「からみ点」による分子鎖ネットワーク形成およびからみ点間分子鎖の配向・延伸によるものと結論づけられる。

降伏 ⇒ 硬化過程における局所密度変化を定量的に示したものがFig. 10である。引張により密度分布のピークは低密度側にシフトするが、Fig. 9で観察したような密度があまり変化しないノードの存在により高密度側に分布の裾野が残る（ $\varepsilon_{zz} = 0.5, 1.0$ ）。 $\varepsilon_{zz} = 1.5$ において $\rho = 0.53\text{g/cm}^3$ 近傍の高密度側にもピークが現れており、硬化を開始するひずみ近傍において新しい内部構造が形成されたことが定量的に示される。

Fig. 9で観察した「からみ点」について、初期平衡状態における分子鎖構造との対応を明らかにするため、分子鎖の折れ曲がり点に着目した検討を行った。Fig. 11

Fig. 9. Snapshots of molecular chains.

Fig. 10. Change in distribution of atomic density.

に模式的に示すように, あるメチレン粒子 A から前後に 10 粒子離れた粒子 B, C への位置ベクトルを決定し, 両ベクトルの内角 θ が 90° 以下のものを折れ曲がり点として評価する. 先に触れたように, Fig. 9 中の黒い粒子は $\varepsilon_{zz} = 0$ の初期平衡状態において折れ曲がり点と判断された粒子であり, 各ひずみ下で折れ曲がり点を判断して着色したものではない. Fig. 9 の $\varepsilon_{zz} = 3.0$ の図から, からみ点となる部分には初期配置において折れ曲がり点であったノードが密集していることがわかる. しかしながら, 引張方向に長く配向した部分にも黒い粒子が多数認められ, 変形の進行とともに解消される折れ曲がり点も多いことを示している. すなわち, 初期平衡状態において折れ曲がり点が密集した領域と, 降伏 $\Rightarrow$ 硬化過程において現れるからみ点は必ずしも対応しない. モデルのスケールアップの観点から興味深い, からみ点の位置やからみ点間距離などは, 初期平衡状態における分子鎖構造で単純に特徴付けられるものではなく, 局所の複雑な変形履歴に依存して変化するものと推測される.

4 結 言

不規則かつ長い非晶性高分子鎖の変形挙動について, 周期境界による非物理的な要因を排除して検討することを目的として, 内部に分子鎖の終点や複雑に入り組んだ構造を有するポリエチレンナノ試験片の引張分子動力学シミュレーションを行った. 得られた結果を要約して以下に示す.

(1) 本シミュレーションにおける引張条件 ($\dot{\varepsilon}_{zz} = 5.0 \times 10^{11} \text{s}^{-1}$) では, 引張ごく初期に線形弾性応答を示した

Fig. 11. Schematic illustration of evaluation of flexion node.

後、ほぼ一定応力で変形が進行する降伏挙動が見られた。また、 $\varepsilon_{zz} = 1.5$ 以降に再び応力が上昇するひずみ硬化挙動が認められた。

(2) 系のエネルギー変化の詳細な観察から、線形弾性応答から初期降伏にかけては、① 結合長の微小変化による変形吸収、② 結合角の微小変化による変形吸収、③ 2 面角の回転による応力緩和、というメカニズムがあることが示された。

(3) 2 面角分布の変化から、降伏過程では *gauche* 点より鋭角側の 2 面角ノードが減少し *trans* 点ノードが増加していることが示された。すなわち、降伏領域では分子鎖折れ曲がり点が解消され直線状部分が增加する構造変化を生じている。

(4) 内部分子鎖構造変化の直接観察ならびに各粒子近傍の局所密度分布の変化から、降伏 $\Rightarrow$ 硬化過程では分子鎖が複雑にからみあって変形しにくいクラスター状の部分 (からみ点) と、それらを直線状の分子鎖が接続したネットワーク状構造が形成されていることがわかった。

(5) 試験片上端から下端まで連続した分子鎖が存在しない本シミュレーションモデルにおいて生じた $\varepsilon_{zz} = 1.5$ 以降の応力上昇は、(4) の分子鎖ネットワーク構造の形成およびからみ点間分子鎖の配向・延伸によるものと結論づけられる。

実際の高分子材料における分子鎖折り畳み等の構造変化は極めて緩慢に生じる。したがって、本研究で観察した内部分子鎖構造変化は、通常のポリマー材料の変形試験において内部で生じている現象とは特に時間的スケールに大きな隔たりがあるのは事実である。分子動力学によるほとんどすべての研究が対峙するこの問題の一つの解決策として、遷移状態理論に基づく分子動力学法が提案されている²²⁾が、分子鎖変形挙動における時間依存性については今後の検討課題としたい。

最後に、本研究の一部は平成 14 年度科学研究費補助金基盤研究 B2 の援助を受けた。ここに記して謝意を表す。

参 考 文 献

- 成沢郁夫, “高分子材料強度学” (1982) オーム社.
- M. C. Boyce, D. M. Parks and A. S. Argon, Mech. Mater., **7**, 15 (1988).
- P. D. Wu and E. Van der Giessen, J. Mech. Phys. Solids., **41**, 427 (1993).
- E. M. Arruda and M. C. Boyce, J. Mech. Phys. Solid., **41**, 389 (1993).
- 富田佳宏, 田中繁之, 日本機械学会論文集, A-**61**, 120 (1995).
- Y. Tomita, T. Adachi and S. Tanaka, Eur. J. Mech., A/Solids, **16**, 745 (1997).
- F. F. Abraham, Materials Science for the 21st Century, **A**, 195 (2001).
- P. Vashishta, M. E. Bachelechner, A. Nakano, T. J. Campbell, R. K. Kalia, S. Kodiyalam, S. Ogata, F. Shimajo and P. Walsh, Materials Science for the 21st Century, **A**, 213 (2001).
- S. Fujiwara and T. Sato, J. Chem. Phys., **107**, 613 (1997).
- T. Shimizu and T. Yamamoto, J. Chem. Phys., **113**, 3351 (2000).
- 小山 暁, 山本 隆, 日本ゴム協会誌, **75**, 430 (2002).
- T. Aoyagi, F. Sawa, T. Shoji, H. Fukunaga, J. Takimoto and M. Doi, Computer Physics Communications, **145-2**, 267 (2002).
- P. V. K. Pant and R. H. Boyd, Macromolecules, **25**, 494 (1992).
- F. Muller-Plathe, S. C. Rogers and W. F. Vangunsteren, Macromolecules, **25**, 6722 (1992).
- P. V. K. Pant and R. H. Boyd, Macromolecules, **26**, 679 (1993).
- D. Y. Yoon, G. D. Smith and T. Masuda, J. Chem. Phys., **98**, 10037 (1993).
- 桑島 聖, 野間裕之, 逢坂俊郎, 第 4 回計算化学シンポジウム, 53 (1994).
- 渋谷陽二, 中村浩二郎, 富田佳宏, 日本機械学会論文集, A-**65**, 87 (1999).
- 伊藤智啓, 屋代如月, 富田佳宏, 日本材料学会第 7 回分子動力学シンポジウム講演論文集, 50 (2002).
- 武田雄希, 神戸大学卒業論文 (2000).
- 松本龍介, 北川 浩, 中谷敬子, 中谷彰宏, 日本機械学会論文集, A-**67**, 23 (2001).
- A. F. Voter, J. Chem. Phys., **106**, 4665 (1997).