ポリプロピレン結晶相の弾性異方性およびすべり系に関する
分子動力学シミュレーション柘植 洋太^{*1}, 青柳 吉輝^{*2}Molecular dynamics simulation on elastic anisotropy and slip systems of
crystalline phase of polypropyleneYota TSUGE^{*1} and Yoshiteru AOYAGI^{*2}^{*1}Department of Nanomechanics, Tohoku University
6-6-01 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan^{*2}Department of Finemechanics, Tohoku University
6-6-01 Aramaki Aza Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

Received: 11 November 2016; Revised: 23 December 2016; Accepted: 21 March 2017

Abstract

Thermoplastic polymers are expected to be used as a matrix for fiber reinforced plastics due to their high formability and recyclability. Particularly, thermoplastic crystalline polymers have a hierarchical structure composed of crystalline phase and amorphous phase. In order to describe large deformation behavior of crystalline polymers, the polymer multiscale models considering these structures have been developed over the past few decades. However, the mechanism of plastic deformation and material parameters of crystalline phase such as anisotropic elastic coefficients, slip systems and critical resolved shear stress of each slip system have been unclear because of its difficulty of experimental measurement. In this study, we used molecular dynamics method to investigate the microscopic deformation behavior and determine the material parameters of crystalline phase of α -isotactic polypropylene (iPP). We reproduced crystalline phase of α -iPP numerically and applied various kinds of deformation. As a result, we determined thirteen anisotropic elastic coefficients. Each value was different, which means that crystalline phase of α -iPP has elastic anisotropy. Moreover observing plastic deformation behavior of molecular chain slip, we found that crystalline phase has six slip systems, i.e., longitudinal slip and transverse slip on three slip planes. We identified the critical resolved shear stress of each slip system from stress-strain responses. Finally, we performed finite element analysis on single crystal of α -iPP using the material parameters obtained by molecular dynamics simulations, which exhibited macroscopic anisotropy in elasticity and yielding.

Key words : High polymer materials, Molecular dynamics, Elastic anisotropy, Molecular chain slip

1. 緒 言

熱可塑性ポリマは成形性やリサイクル性などに優れ、工業分野で幅広く利用されている。近年では熱可塑性ポリマを母材とする繊維強化熱可塑性樹脂の開発が加速しており、自動車のフレームをはじめとする構造材料としての用途拡大が期待されている。これに伴い、CAE 解析による繊維強化樹脂の衝突挙動などの予測技術が重要となっているが、母材となるポリマの大変形挙動は金属材料に対する古典的塑性論に基づいて表現されているのが現状である (Goldberg et al., 2005, 村上他, 2002)。このため、非線形弾性応答、ひずみ軟化あるいは配向硬化といったポリマ特有の大変形挙動を正確に表現可能な数理モデルの構築が望まれている。

熱可塑性ポリマのうち、ポリエチレンやポリプロピレンに代表される結晶性ポリマは、結晶質部分と非晶質部分が混在した複雑な階層組織を持つ。さらに結晶質部分では、分子鎖が規則的に並ぶ結晶相および分子鎖が絡み

No.16-00525 [DOI:10.1299/transjsme.16-00525], J-STAGE Advance Publication date: 10 April, 2017

^{*1} 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-01)^{*2} 正員, 東北大学工学部

E-mail of corresponding author: aoyagi@tohoku.ac.jp

合う非晶相からなる積層構造がねじれながら放射状に成長し、球晶と呼ばれる組織を形成する。こうした結晶性ポリマの複雑な材料組織は巨視的な力学特性に影響を与えることが知られている。成形時の熱条件によって変化する結晶化度や球晶寸法は弾性率および降伏応力に影響を与え (Aoyagi et al., 2014), また金型への充填過程における樹脂流れによって起こる分子鎖の配向は降伏および破壊特性の異方性を発現する (van Erp et al., 2013)。このようなポリマの力学特性を正確に表現可能な数理モデルを構築するため、材料組織の各階層における構造および変形挙動を考慮したマルチスケールモデリングが盛んに試みられている。内田らは結晶相の塑性変形が分子鎖すべりによって進行すると考え、金属材料モデルに用いられてきた結晶塑性論 (Peirce et al., 1983) を結晶相の構成モデルに適用した。また非晶相には分子鎖のキンク回転を塑性変形の素過程とする Argon モデル (Argon, 1973) を適用し、均質化法を用いて結晶性ポリマの有限要素解析を行うことで微視的情報から巨視的な力学特性を表現した (内田, 富田, 2005)。また、原らは非晶相に対して、活性化エネルギーの確率分布を Eyring の反応速度論へ導入した Hasan-Boyce の非弾性応答則 (Hasan and Boyce, 1995) を適用し、ポリマ特有の現象である降伏前の非線形粘弾性、降伏後のひずみ軟化および除荷時の非線形ひずみ回復といった力学特性を再現した (原他, 2013)。このように、微視組織の変形挙動に基づく構成モデルの構築によりポリマのマルチスケールモデルは発展してきた。しかし、ポリマの微視的な変形挙動に関しては未だ不明な点が多い。特に結晶性ポリマでは単結晶の作製が困難なため、結晶相の構成モデルの材料パラメータである異方性弾性係数テンソルの成分やすべり系および各すべり系の臨界分解せん断応力 (CRSS) の決定方法について根拠が不十分であり、構成モデルが結晶相の弾性異方性および降伏挙動の異方性を正確に表現しているとは言えない。そこで現在、結晶性ポリマ結晶相の微視的な変形メカニズムの解明が強く望まれている。

近年、計算機の性能向上を背景にして、材料の微視的な性質を解明する手法として分子動力学法を用いた原子シミュレーションが注目されている。金属材料に対しては、 α 鉄単結晶の弾性係数テンソルの計算 (岡本, 正木, 1996) や超微細粒 Al における結晶すべり挙動の解明 (Chandra et al., 2016) など分子動力学シミュレーションを用いた微視的な変形挙動に関する研究が数多く報告されている。一方、ポリマに対しては、分子鎖配向と絡み点形成 (屋代他, 2004), 引張り変形における自由体積変化 (Hossain et al., 2010) および架橋密度が破壊挙動に与える影響 (Solar et al., 2014) といった非晶相の変形メカニズムに関する研究が数多く報告されている。結晶相に対しては、結晶の核形成および成長 (山本, 2010) や結晶化および融解 (Romanos and Theodorou, 2010) など結晶化過程に関する研究が報告されているが、変形メカニズムに関する研究例は少ない。結晶相の変形挙動に関する分子動力学シミュレーションを行うためには、安定した結晶構造を再現可能な構造モデルを構築する必要がある。

本研究では、結晶性ポリマであるポリプロピレンの結晶相を想定し、分子動力学シミュレーションにおいて安定した結晶構造を再現可能な構造モデルを構築した。そして、変形シミュレーションによって結晶相の微視的な変形メカニズムについて調べ、異方性弾性係数テンソルの成分、すべり系および各すべり系の CRSS を求めた。さらに、分子動力学シミュレーションの結果に基づいて決定した材料パラメータを有限要素法 (FEM) モデルに適用し、ポリプロピレン単結晶の巨視的な力学異方性を再現した。

2. 分子動力学シミュレーションにおける解析モデルと解析条件

2・1 結晶相の分子動力学解析モデル

本研究では結晶性ポリマであるアイソタクチックポリプロピレン (iPP) の α 相結晶を解析対象とした。図 1 に分子動力学シミュレーションで用いた構造モデルを示す。図 1(a)に示すように、計算の簡単化のため、分子内の炭素原子とそれに結合する水素原子を一体化し 1 つの粒子として考えるユナイテッドアトムモデルを用いて、CH, CH₂ および CH₃ からなる 3 種類のユナイテッドアトムによって iPP の分子鎖構造を表現した。結晶構造は Natta らが提案した結晶構造モデル (Natta and Corradini, 1960) に基づいて作成した。 α -iPP 結晶相の分子鎖は 3₁らせん構造を持ち、らせんの巻き方向により右 (R) および左 (L), さらに、側鎖メチル基の結合方向によって上 (Up) および下 (Down) に区別できる。分子鎖はこれらの組合せから 4 種類の立体配座をとる。図 1(b)に示すように 4 種類の分子鎖を格子定数 $a = 0.665$ nm, $b = 2.096$ nm, $c = 0.650$ nm および軸角 $\beta = 99^\circ 20'$ の単斜晶格子に配置したのち、図 1(c)のように単斜晶格子を並べた直方体の基本セルを初期構造とした。図中の a 軸, b 軸および c 軸は結晶基底, x 軸, y 軸および z 軸は解析座標系を表す。図 1 に示すように、結晶基底 b 軸, c 軸はそれぞれ解析座

標系 y 軸, z 軸に対して平行である. この初期構造に対して基本セルの全方向に周期境界条件を適用し, 分子動力学シミュレーションを行った. 基本セルに含まれる分子鎖本数は 144 本であり, 1 本の分子鎖は 300 個の粒子を持つ. なお, 初期構造における周期境界上で分子鎖は途切れており, x 軸および y 軸方向には結晶構造は連続しているが, z 軸方向には連続していない.

粒子間相互作用を決定する粒子間ポテンシャル関数として DREIDING ポテンシャル (Mayo et al., 1990) を使用した. 本解析では解析系の総ポテンシャルエネルギー E_{total} は以下に示す 4 つのポテンシャル関数で構成される.

$$E_{\text{total}} = E_{\text{bond}}(r) + E_{\text{angle}}(\theta) + E_{\text{dihedral}}(\phi) + E_{\text{non-bonding}}(\bar{r}) \quad (1)$$

式(1)における右辺各項は図 2 に示すように, それぞれ結合長さ r , 結合角度 θ , 二面角 ϕ および非結合粒子間距離 $\bar{r}$ に関するポテンシャル関数である. 右辺第1~3項は共有結合を模擬しており, 第4項は van der Waals 力を模擬している. また, 本解析では α -iPP 結晶相の分子鎖のらせん構造およびメチル基の立体配座を結合角度および二面角に関するポテンシャル関数によって再現した.

各ポテンシャル関数は次式の関数形とし, 表 1 に示すポテンシャルパラメータを使用した.

$$E_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 \quad (2)$$

$$E_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3)$$

$$E_{\text{dihedral}}(\phi) = \sum_{i=0}^3 C_i (\cos \phi)^i \quad (4)$$

$$E_{\text{non-bonding}}(\bar{r}) = 4\epsilon_{\text{LJ}} \left[\left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{\bar{r}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{LJ}}}{\bar{r}} \right)^6 \right], \quad \bar{r} \leq \bar{r}_c \quad (5)$$

ここで, K_b および K_θ は定数であり, 結合長さおよび結合角度はそれぞれ r_0 および θ_0 を中心とする調和振動子と

Fig. 1 Computational model of α -iPP crystalline phase for molecular dynamics simulations.

Fig. 2 Schematics of variables for interatomic potential functions.

Table 1 Interatomic potential parameters applied in molecular dynamics simulations.

Bond length	K_b [kcal / (mol·nm ²)]		r_0 [nm]	
	35000		0.154	
Bond angle	K_θ [kcal / (mol·deg ²)]		θ_0 [deg]	
CH-CH ₂ -CH	0.1828		110	
CH ₂ -CH-CH ₂	0.1828		114	
CH ₂ -CH-CH ₃	0.1828		114	
Dihedral angle	C_0 [kcal / mol]	C_1 [kcal / mol]	C_2 [kcal / mol]	C_3 [kcal / mol]
	1.736	-4.490	0.776	6.990
Non-bonded	σ_{LJ} [nm]		ε_{LJ} [kcal / mol]	
CH-CH	0.3941		0.1467	
CH ₂ -CH ₂	0.4029		0.1984	
CH ₃ -CH ₃	0.4107		0.2500	

して振る舞う。また、 C_i は定数であり、二面角は $\phi = 180^\circ$ の最安定点（トランス）および $\phi = 64.7^\circ$ の準安定点（ゴーシュ）を有する。van der Waals 力は 12-6 型の Lennard-Jones ポテンシャルで表現した。なお、 ε_{LJ} はポテンシャル曲面の谷の深さ、 σ_{LJ} は Lennard-Jones ポテンシャルが零となる非結合粒子間距離であり、ユナイテッドアトムの種類および組み合わせによって異なる値をとる。ただし、異なる種類のユナイテッドアトムの組み合わせ CH-CH₂、CH₂-CH₃および CH-CH₃に作用する Lennard-Jones ポテンシャルパラメータは Lorentz-Berthelot 則（岡崎, 2002）に基づいて決定した。また、van der Waals 力のカットオフ距離は $\bar{r}_c = 2.5\sigma_{LJ}$ とした。以上に述べた構造モデルを構築し、 α -iPP 結晶相の安定した結晶構造を再現した。

2・2 解析条件

本解析では分子動力学汎用シミュレーションソフト LAMMPS を使用した。初期構造に対して Nosé-Hoover 熱浴（Shinoda et al., 2004）により解析系の温度を 300 K および圧力を 1 atm となるように制御して 100 ps の緩和計算を行った。数値計算は速度 Verlet 法（Swope et al., 1982）を用いて行い、時間ステップは 1 fs とした。得られた平衡状態において結晶構造が再現されていることを確認し、温度を 300 K となるように制御してひずみ速度を 1.0 ns^{-1} ($= 1.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) とする変形シミュレーションを行った。変形シミュレーションでは、異方性弾性係数テンソルの成分を調べる弾性変形シミュレーションとすべり系および各すべり系の CRSS を調べる分子鎖すべりシミュレーションを行った。

結晶格子の対称性を考慮すれば、単斜晶の異方性弾性係数テンソルにおける独立した成分の数は 13 個となる。したがって、 α -iPP 結晶相の弾性範囲における応力とひずみの関係は、応力テンソル σ_{ij} 、異方性弾性係数テンソル C_{ijkl} およびひずみテンソル ε_{kl} を用いて次式のように表される。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & C_{1113} \\ & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & C_{2213} \\ & & C_{3333} & 0 & 0 & C_{3313} \\ & & & C_{1212} & C_{1223} & 0 \\ & \text{(sym.)} & & & C_{2323} & 0 \\ & & & & & C_{1313} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{12} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{13} \end{bmatrix} \quad (6)$$

ただし、 γ_{kl} は工学せん断ひずみであり、テンソルせん断ひずみ ε_{kl} から $\gamma_{kl} = 2\varepsilon_{kl}$ で定義される。解析系にひずみ ε_{11}

を与え、それ以外のひずみ成分を零とした場合、各応力成分 σ_{ij} とひずみ ε_{ij} の関係が得られ、式(6)に基づいて応力ひずみ線図の傾きから異方性弾性係数テンソルの成分 $C_{ijkl} = \sigma_{ij} / \varepsilon_{kl}$ が得られる。なお、傾きはひずみ 0.025 までの応力ひずみ線図に対して最小二乗法を用いて算出した。弾性変形シミュレーションでは、 x 方向、 y 方向および z 方向の引張り変形と xy 成分、 yz 成分および xz 成分に対する純粋せん断変形（せん断面： yz 面，せん断方向： y 方向，せん断面： xz 面，せん断方向： z 方向，せん断面： yz 面，せん断方向： z 方向）からなる 6 種類の変形によりそれぞれ ε_{11} ， ε_{22} ， ε_{33} ， γ_{12} ， γ_{23} および γ_{13} のひずみを与え、各変形における応力成分を調べた。さらに各変形シミュレーションを 6 回ずつ行った結果の平均から異方性弾性係数テンソルの 13 個の独立成分を求めた。なお、異方性弾性係数テンソルの対称成分は、対称成分同士の平均値とした。また、 z 方向の引張り変形では、結晶構造が c 軸方向に連続していない影響を取り除くため引張り方向の両端を固定端とした。

分子鎖すべりシミュレーションでは 1 種類のせん断変形シミュレーションにおいて単一のすべり系を優先的に活動させるために、解析系の下端に配置した分子鎖群を固定端として扱うことで単純せん断状態を想定した。結晶相の塑性変形は分子鎖同士の相対的な移動である分子鎖すべりによって進行すると考えられており、分子鎖すべりはそのすべり方向によって大きく 2 種類に分類される (G'sell et al., 1994)。1 つは分子鎖軸に対して平行方向にすべる平行すべり (Longitudinal slip) であり、もう 1 つは分子鎖軸に対して垂直方向にすべる垂直すべり (Transverse slip) である。これら 2 種類の分子鎖すべりを観察するため、 yz 成分、 xz 成分、 yx 成分および xy 成分からなる 4 種類のせん断変形シミュレーション（せん断面： xz 面，せん断方向： z 方向，せん断面： yz 面，せん断方向： z 方向，せん断面： xz 面，せん断方向： x 方向，せん断面： yz 面，せん断方向： y 方向）を行った。さらに分子鎖すべり挙動および応力ひずみ応答を観察することで結晶相のすべり系および各すべり系の CRSS を調べた。各シミュレーションを 6 回ずつ行い、それらの平均から CRSS を求めた。

3. FEM シミュレーションにおける解析モデルおよび解析条件

3・1 結晶相の弾塑性モデル

結晶相は分子鎖が規則的に並ぶ結晶構造となっている。結晶相の塑性変形は特定の結晶面における分子鎖同士の相対的な移動である分子鎖すべりによって進行すると考えられている (Bowden and Young, 1974)。本解析では、金属材料の結晶すべりとの類似から結晶相の弾塑性モデルを結晶塑性論 (Peirce et al., 1983) に基づいて表現した。結晶塑性タイプの弾塑性構成式は次式で与えられる。

$$\overset{\nabla}{T} = C^e : D - C^e : D^p = C^e : D - \sum_{\alpha} C^e : (s^{(\alpha)} \otimes m^{(\alpha)})_s \dot{\gamma}^{(\alpha)} \quad (7)$$

ここで、 $\overset{\nabla}{T}$ は Cauchy 応力の共回転速度、 C^e は異方性弾性係数テンソル、 D は全変形速度、 D^p は D の塑性部分、 $(s^{(\alpha)} \otimes m^{(\alpha)})_s$ は Schmid テンソル、 $s^{(\alpha)}$ はすべり系 α のすべり方向の単位ベクトル、 $m^{(\alpha)}$ はすべり系 α のすべり面に垂直な単位ベクトルおよび $\dot{\gamma}^{(\alpha)}$ はすべり系 α におけるせん断ひずみ速度である。せん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}^{(\alpha)}$ は Pan-Rice 型のすべり速度硬化則 (Pan and Rice, 1983) を用いて次式のように表現した。

$$\dot{\gamma}^{(\alpha)} = \dot{\gamma}_0^{(\alpha)} \frac{\tau^{(\alpha)}}{g^{(\alpha)}} \left(\frac{\tau^{(\alpha)}}{g^{(\alpha)}} \right)^{\frac{1}{m}-1} \quad (8)$$

ここで、 $\dot{\gamma}_0^{(\alpha)}$ は参照すべり速度であり、 $\dot{\gamma}_0^{(\alpha)} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ とした。 $\tau^{(\alpha)}$ は分解せん断応力、 $g^{(\alpha)}$ は流れ応力および m はひずみ速度感受性指数である。ただし、結晶相では、金属結晶のような転位蓄積に起因する加工硬化が起こらない (Argon, 2013) と仮定し、すべり系の流れ応力の値を CRSS のまま一定とした。また、分子動力学シミュレーションにおいて α -iPP 結晶相の顕著なひずみ速度依存性を確認できなかったため、ひずみ速度感受性指数 m を 0.005 とした。本解析では、異方性弾性係数テンソル C^e ，すべり方向の単位ベクトル $s^{(\alpha)}$ ，すべり面に垂直な単位ベクトル $m^{(\alpha)}$ および流れ応力 $g^{(\alpha)}$ を分子動力学シミュレーションの結果に基づき決定した。

3・2 解析条件

FEM 解析は静的陽解法を用いて行った。本解析では α -iPP の単結晶を想定し、図 3 に示す有限要素モデルを用

Fig. 3 Finite element model of α -iPP single crystal.

いた．解析座標系の x 軸および y 軸はそれぞれ結晶基底の a 軸および b 軸と平行である．有限要素モデルは一辺の長さが $1\ \mu\text{m}$ の四面体一次要素から形成される立方体とし，節点数 15 および要素数 24 とした．有限要素モデルの全方向に対して周期境界条件を適用し， x 方向および y 方向の引張り変形と xy 成分および yz 成分（せん断面： yz 面，せん断方向： y 方向，せん断面： xz 面，せん断方向： z 方向）に対する単純せん断変形を行い，弾性異方性および降伏挙動の異方性を調べた．FEM 解析においては，引張り変形では端面の引張り方向以外の変位は拘束せず，せん断自由とした．変形は立方体の頂点の節点に対してひずみ速度を $1 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ として一定の強制変位速度を与えて行った．

4. 分子動力学シミュレーション結果および考察

4・1 異方性弾性係数テンソル

図 4 に弾性変形シミュレーションのうち yz 成分のせん断変形で得た各応力成分とひずみ γ_{23} の関係を示す．図 4 から，垂直応力 σ_{11} ， σ_{22} および σ_{33} とせん断応力 σ_{13} では変形初期において値の大きな増減は見られなかったが，せん断応力 σ_{12} および σ_{23} では線形にそれぞれ低下および上昇していることがわかる．弾性係数テンソル成分を求めるため，応力ひずみ曲線を直線近似し，その傾きを調べた．ただし，図 4(a)および(b)を見るとひずみ 0.03 以降において垂直応力 σ_{11} および σ_{22} は徐々に低下し非線形な応答を示した．このことから，解析系ではひずみ 0.03 付近で圧縮静水圧応力が発生しているが，これは本解析のせん断変形で課した体積一定の条件が関係していると考えられる．そこで，静水圧が常に $1\ \text{atm}$ となるように解析系の体積変化を許容した条件で同様のせん断変形シミュレーションを行ったところ，図 5(a)に示すようにひずみ 0.03 付近から体積ひずみの非線形な増加が観察された．このときの応力ひずみ応答は図 5(b)に示す通りであり，6 回の変形シミュレーションの結果，体積ひずみはひずみ 0.03 では 0.049%，降伏直前のひずみ 0.125 では 1.6%であった．平衡状態において最密に並ぶ結晶相の分子鎖の配置がひずみによって変化したため解析系の体積が増加したと考えられる．また，降伏によって体積ひずみは急激に減少し，降伏後のひずみ 0.150 では体積ひずみは 0.098%であった．この結果から，降伏後に結晶が密な構造に戻ったといえる．本解析で行った体積一定の条件におけるせん断変形でもこうした分子鎖配置の変化が起こると推察され，体積一定の条件によって解析系の体積増加が抑えられた結果，分子鎖間に働く斥力の van der Waals 力が強まり，ひずみ 0.03 以降においてみかけの圧縮静水圧応力が生じたと考えられる．したがって，本解析では体積変化に起因する応力の増減をほぼ無視できるひずみ 0.025 までの応力ひずみ応答に対して最小二乗法を用いて近似直線を求め，近似直線の傾きを弾性係数テンソル成分の値とした．図 4 に得られた近似直線およびその傾きを示す．他の弾性変形シミュレーションでも同様にして弾性係数テンソルの成分を求めた．各シミュレーションを 6 回ずつ行った結果，各成分の値は図 6 のように算出された．図 6(a)および(b)は弾性係数テンソルの対角成分を表す．図 6(c)，(d)，(e)および(f)は非対角成分であり，式(6)の弾性係数マトリクスでは図 6(c)および(d)に示した成分同士および図 6(e)および(f)に示した成分同士は対称な関係となっている．式(6)で対称とされる非対角成分を比較すると，図 6(e)および(f)に示した成分では C_{3313} および C_{1333} が異なる値となっている．また，図 6(c)および(d)を比較すると， C_{1133} および C_{3311} ， C_{2233} および C_{3322} がそれぞれ異なる値となった．いずれも一方の成分は z 軸方向の端面を固定端として z 方向の引張りひずみ ϵ_{33} を与えた結果から算出した値であり，もう一方の成分は端面を自由端とした変形の結果から算出した値であったことから，変形条件の違いがこうした値の差となったと考えられる．ただし，他の対称成分では同様の値が得られた．また，式(6)の弾性係数マトリクスにおいて零となる成分は，図 6(e)および(f)においても零に近い値となった．このような結果から，本解析で得た弾性係数テンソル成分は単斜晶の弾性係数テンソル成分として妥当であるといえる．等方性材料の弾性係数テンソル成分では，

Fig. 4 Relationship between macroscopic stress components and shear strain γ_{23} during shear deformation on yz component.

Fig. 5 Volume strain and shear stress during shear deformation on yz component when the hydrostatic pressure is constantly controlled at 1 atm.

Fig. 6 Elastic constants for crystalline phase of α -iPP estimated by molecular dynamics simulations.

図 6(a), (b), (c)および(d)にあたる成分はそれぞれ同じ値を持ち, 図 6(e)および(f)に示した弾性係数テンソルの成分はすべて零となる. しかし, 本解析では等方性材料とは異なる結果となった. したがって, α -iPP 結晶相は弾性異方性を持つといえる. 式(6)で対称とされる非対角成分をそれぞれ平均し, α -iPP 結晶相の弾性係数テンソルの 13 個の独立成分を表 2 のように算出した. α -iPP 結晶相の異方性弾性係数を直接実験によって計測した研究は報告されていないが, 延伸によって結晶方位を配向させたポリプロピレンに対して超音波パルス法を用いて測定した結晶相の弾性係数テンソル成分は, $C_{1111} = C_{2222} \cong 5$ GPa, $C_{3333} \cong 25$ GPa, $C_{1122} \cong 3$ GPa および $C_{1133} \cong 4$ GPa (Leung and Choy, 1983) と報告されている. 測定に用いた延伸ポリプロピレンは結晶化度が 77 % であり非晶相が含まれているため, 本解析結果よりも低い値となっているものの, 単結晶の場合はさらに高い値を示すと考えられることから本解析の結果はよい一致を示しているといえる.

4・2 すべり系および臨界分解せん断応力

yz 成分のせん断変形シミュレーションの結果を図 7 に示す. 図 7(a)は yz 成分のせん断変形における分子鎖すべり挙動を yz 面から観察した様子であり, 図 7(a)における直線状の構造は, yz 面から見た分子鎖を表している. 赤色で示した部分に注目すると, ひずみ零において帯状に並ぶ赤色の部分がひずみ 0.2 では分子鎖軸に対して平行方向に相対的に移動している. 一方, 分子鎖軸に対して垂直な方向には相対的な移動はみられなかった. これは {010} 面における平行すべりの活動を意味しており, 結晶相における分子鎖すべりによる塑性変形の進行が確認できた. なお, 活動したすべり系は {010}<001>であった. 次に, yz 成分のせん断変形における分子鎖の変形挙動を xz 面から見た様子を図 7(b)に示す. 図 7(b)ではすべり面上の 2 本の分子鎖を赤色で示している. 赤色で示した分子鎖に注目すると, ひずみ零において直線状に並んでいるが, ひずみ 0.122 では図中の矢印で指した部分において折れ曲がっており, ひずみ 0.125 では折れ曲がりの位置が分子鎖軸に沿って移動していることがわかる. 分子鎖すべりが完了したひずみ 0.2 では分子鎖は再び直線状に戻っている. 分子鎖すべりは折れ曲がりの位置で進行していると考えられ, 局所的なすべりが分子鎖全体に伝ばしていく様子が確認できた. 図 7(c)に示した応力ひずみ応答をみると, ひずみ増加に伴い応力が線形に上昇するが, 図 7(b)において分子鎖すべりの進行が確認されたひずみ 0.12 付近で応力が急激に低下している. したがって, 分子鎖すべりによって解析系の応力が緩和されたといえる. ひずみ 0.125 以降では応力が零を下回っているが, 分子鎖すべりを終えて安定した結晶構造に戻ろうとする力がすべり面にはたらき負のせん断応力が観察されたと推察される. なお, 応力が急激に低下した後では, 応力は再び線形に上昇し, さらにひずみを与えると分子鎖すべりが生じた. ここで, 図 7(a)の変形挙動に注目すると, すべり面およびすべり方向とせん断面およびせん断方向がそれぞれ一致していることがわかる. したがって, 図 7(c)のせん断応力をすべり系 {010}<001>における分解せん断応力とし, その最大値をすべり系の CRSS とした. 6 回のせん断変形シミュレーションの結果, CRSS は 412 ± 4 MPa であった.

続いて, 図 8 に示した xz 成分のせん断変形シミュレーションの結果について述べる. せん断変形における分子鎖すべり挙動を xz 面から観察した様子を図 8(a)に示す. 図 8(a)の赤色で示した部分に注目すると, {110} 面において平行すべりが発生していることがわかる. 活動したすべり系は {110}<001>であった. yz 成分のせん断変形シミュレーションと同様に, xz 成分のせん断変形でも図 7(b)のように局所的な分子鎖すべりが分子鎖全体に伝ばしていた. 図 8(b)に示した応力ひずみ応答を見ると, 分子鎖すべりによって応力が急激に低下している. ただし, 図 7(c)とは異なりひずみ 0.15 付近で応力が再び正の値となっているが, 降伏後に yz 成分のせん断変形よりも早く安定した結晶構造に戻ったためであると考えられる. なお, ひずみ 0.175 付近で応力が再び低下しているが, このとき局所的にすべり系 {110}<001>の活動が確認されており, 解析系の応力が局所的なすべりにより緩和された

Table 2 Independent anisotropic elastic constants for crystalline phase of α -iPP estimated by molecular dynamics simulations.

C_{1111} [GPa]	C_{2222} [GPa]	C_{3333} [GPa]	C_{1212} [GPa]	C_{2323} [GPa]	C_{1313} [GPa]
7.93	9.37	31.88	3.39	3.31	4.78
C_{1122} [GPa]	C_{1133} [GPa]	C_{2233} [GPa]	C_{1113} [GPa]	C_{2213} [GPa]	C_{3313} [GPa]
4.06	6.79	4.82	1.43	-1.45	0.34
					-1.80

いえる。すべり面とせん断面が異なるため、応力成分の座標変換によってすべり系 $\{110\}\langle 001\rangle$ に働く分解せん断応力を計算し、その最大値をすべり系の CRSS とした。6 回のシミュレーションの結果、CRSS は 442 ± 5 MPa であった。

yx 成分のせん断変形シミュレーションにおける分子鎖すべりおよび応力ひずみ応答を図 9 に示す。 xy 面に平行な断面から分子鎖すべり挙動を観察した様子を図 9(a) に示す。図 9(a) における三角形の構造は断面から見た分子鎖を表している。赤色で示した分子鎖に注目すると、ひずみ零に比べてひずみ 0.2 では分子鎖軸に対して垂直方向に相対的に移動している。一方で分子鎖軸に対して平行な方向には相対的な移動はみられなかった。これは $\{010\}$ 面における垂直すべりの活動を意味する。活動したすべり系は $\{010\}\langle 100\rangle$ であった。また、分子鎖の変形挙動を xz 面から見た様子を図 9(b) に示す。図 9(b) ではすべり面上の 2 本の分子鎖を赤色で表している。ひずみ

(a) Molecular chain slip during shear deformation; the observation plane is yz -plane (viewing direction in the schematic drawing)

(b) Molecular chain slip during shear deformation; the observation plane is xz -plane (viewing direction in the schematic drawing)

(c) Stress-strain response during shear deformation

Fig. 7 Molecular chain slip and stress-strain response during shear deformation on yz component.

零において直線状に並んでいる分子鎖が、ひずみ0.178では図中の矢印で指した部分において折れ曲がっている。さらに、ひずみ0.18では折れ曲がりの位置が分子鎖軸に沿って移動し、ひずみ0.2で分子鎖は再び直線状に戻っている。したがって平行すべりと同様に、垂直すべりでも局所的なすべりが分子鎖全体に伝ばしていくことがわかった。図9(c)に示した応力ひずみ線図をみると、ひずみ増加に伴い応力が線形に上昇しているが、ひずみ0.075付近で傾きが小さくなっている。ここで、図10に示したひずみ0.11における結晶構造を図9(a)の断面から観察した様子に注目すると、点線で囲んだ領域において赤線で表した $\{110\}$ 面の一部ですべりが起きたような結晶構造の乱れが観察された。ただし、他の領域では乱れない結晶構造が保たれていた。このような局所的な結晶構造の乱れによって応力が緩和され、応力ひずみ線図の傾きの減少につながったと考えられる。さらにひずみが増加すると、図9(b)において局所的なすべりの進行が確認されたひずみ0.18付近で応力が急激に低下している。分子鎖すべり後のひずみ0.2では、図9(a)に示すように結晶構造に乱れは観察されなかった。また、結晶基底の a 軸と解析座標系の x 軸は一致しておらず、せん断方向とすべり方向が異なるため、得られた応力成分の座標変換によってすべり系 $\{010\}\langle 100\rangle$ に働く分解せん断応力を求め、その最大値をすべり系のCRSSとした。6回のシミュレーションの結果、CRSSは 304 ± 4 MPaであった。

続いて、 xy 成分のせん断変形シミュレーションにおける分子鎖すべりの様子を xy 面に平行な断面から観察した様子を図11(a)に示す。赤色で示した分子鎖に注目すると、 $\{110\}$ 面において垂直すべりが発生しており、すべり系 $\{110\}\langle 1\bar{1}0\rangle$ の活動が認められた。また、他のせん断変形と同様に、局所的な分子鎖すべりが分子鎖全体に伝ばしていた。ひずみ0.2において結晶構造には乱れが残り、分子鎖すべりが続いていることがわかる。図11(b)に示した応力ひずみ線図をみると、ひずみ増加に伴い応力が線形に上昇するが、ひずみ0.075付近で傾きが小さくなっている。図12に示したひずみ0.09における結晶構造を図11(a)の断面から観察した様子に注目すると、 yx 成

(a) Molecular chain slip during shear deformation; the observation plane is xz -plane (viewing direction in the schematic drawing)

(b) Stress-strain response during shear deformation

Fig. 8 Molecular chain slip and stress-strain response during shear deformation on xz component.

Fig. 9 Molecular chain slip and stress-strain response during shear deformation on yx component.

Fig. 10 Local lattice disorder observed during shear deformation on yx component when the shear strain is 0.11 and observation plane is xy -plane (viewing direction in Fig. 9(a)).

分のせん断変形と同様に、点線で囲んだ領域では赤線で表したすべり面 $\{110\}$ における分子鎖すべりのような局所的な結晶構造の乱れが観察された。その後、一定の応力を保ちながらひずみが増加したが、発生した乱れによって応力が緩和されたためだと考えられる。また、ひずみ 0.15 付近で応力が低下しているが、以降でも分子鎖すべりが続いているため、 y_x 成分のせん断変形とは異なり比較的緩慢に応力が低下している。 xz 成分および yx 成分のせん断変形シミュレーションと同様に、応力成分の座標変換によってすべり系 $\{110\}<\bar{1}\bar{1}0>$ の CRSS を求めた。6 回のシミュレーションの結果、CRSS は 215 ± 2 MPa であった。

分子鎖すべりシミュレーションの結果、すべり系は $\{010\}<001>$ 、 $\{110\}<001>$ 、 $\{010\}<100>$ および $\{110\}<\bar{1}\bar{1}0>$ の 4 種類の活動が確認できた。すべり面は $\{010\}$ 面および $\{110\}$ 面の 2 種類であり、小角 X 線散乱法を用いて観察された延伸ポリプロピレンのすべり面 (Bartczak and Martuscelli, 1997) と一致する結果が得られた。すべり方向はそれぞれのすべり面における平行すべりおよび垂直すべりの 2 方向であった。ただし、 α -iPP 結晶相ではすべり面 $\{110\}$ と幾何学的に対称なすべり面 $\{\bar{1}10\}$ が存在すると考えられる。したがって、すべり面 $\{\bar{1}10\}$ におけるすべり

(a) Molecular chain slip during shear deformation; the observation plane is xy -plane (viewing direction in the schematic drawing)

(b) Stress-strain response during shear deformation

Fig. 11 Molecular chain slip and stress-strain response during shear deformation on xy component.

Fig. 12 Local lattice disorder observed during shear deformation on xy component when the shear strain is 0.09 and observation plane is xy -plane (viewing direction in Fig. 11(a)).

系 $\{110\}\langle 001\rangle$ および $\{110\}\langle \bar{1}\bar{1}0\rangle$ を加えて、 α -iPP 結晶相は3すべり面および2すべり方向の組み合わせから図13に示した6すべり系が活動するといえる。以上で求めた α -iPP 結晶相のすべり系および各すべり系のCRSSを表3に示す。CRSSはすべり系によって異なる値となり、平行すべりと垂直すべりを比較すると、後者の方が低いCRSSとなった。いずれの分子鎖すべりにおいても分子鎖の折れ曲がりによる局所的なすべりが全体に伝ばして塑性変形が進行したが、垂直すべりでは図10および図12に見られるような結晶構造の乱れが分子鎖すべりの起点として働いたため、平行すべりに比べてCRSSが低かったと考えられる。また、各すべり系のCRSSは、ポリプロピレンの巨視的な降伏応力（およそ30 MPa）（van Erp et al., 2013, Aoyagi et al., 2014）に比べて高く算出された。本解析ではひずみ速度が大きいことに加え、構造欠陥のない α -iPP 単結晶を想定しているため複雑な材料組織を有するポリプロピレンのパルク材とは異なる力学特性を示したと考えられる。ここで、異なるひずみ速度の純粋せん断を想定した xy 成分のせん断変形シミュレーションから得た応力ひずみ応答を図14(a)に示す。図14(a)では、ひずみ速度が小さいほど降伏までのひずみが多い傾向を示すが、おおよそ同様の応力ひずみ応答が観察された。同様のせん断変形を6回行って算出した最大応力とひずみ速度の関係を図14(b)に示す。ひずみ速度の降伏応力に対する顕著な影響は認められず、本解析で対象とした α -iPP 結晶相の完全結晶では、このひずみ速度域ではひずみ速度依存性は非常に小さいといえる。しかし、分子鎖が不規則に絡み合う非晶相では、ひずみ速度の減少に伴い降伏応力が低下するといったひずみ速度依存性が明らかにされており（Hossain et al., 2010）、結晶相でも構造欠陥などの不均一性を導入することでひずみ速度依存性が発現すると考えられる。したがって、結晶相におけるひずみ速度および構造欠陥を考慮した分子鎖すべりシミュレーションによって構造欠陥を含む場合の α -iPP 結晶相のCRSSに近い値を推定できると考えられる。

Fig. 13 Schematics of slip systems estimated by molecular dynamics simulations.

Table 3 Slip systems and CRSS of each slip system estimated by molecular dynamics simulations.

	Slip plane and slip direction	CRSS [MPa]
Slip system 1	$\{110\}, \langle 001\rangle$	442 ± 5
Slip system 2	$\{110\}, \langle \bar{1}\bar{1}0\rangle$	215 ± 2
Slip system 3	$\{\bar{1}10\}, \langle 001\rangle$	442 ± 5
Slip system 4	$\{\bar{1}10\}, \langle \bar{1}\bar{1}0\rangle$	215 ± 2
Slip system 5	$\{010\}, \langle 001\rangle$	412 ± 4
Slip system 6	$\{010\}, \langle 100\rangle$	304 ± 4

Fig. 14 The effect of strain rate on stress-strain response estimated by molecular dynamics simulation for different strain rate: 10^7 , 10^8 and 10^9 s^{-1} .

5. FEM シミュレーション結果および考察

本解析では、分子動力学シミュレーションの結果に基づき、表 2 に示した異方性弾性係数テンソルの独立成分、表 3 に示したすべり系および各すべり系の CRSS を材料パラメータとして用いた。図 15 に x 方向および y 方向に対する引張り変形シミュレーションから得た応力ひずみ応答を示す。いずれの変形においても、降伏点以降で応力ひずみ曲線の傾きが減少しており、塑性変形が開始したことがわかる。結晶塑性論では材料内で複数のすべりが同時にかつ連続的に起こることで塑性変形が進行するため、分子動力学シミュレーションから得た図 7(c), 8(b), 9(c) および 11(b) の応力ひずみ線図のように降伏後の著しい応力の低下は見られなかった。ここでは弾性変形から降伏までの応力ひずみ応答に注目する。応力ひずみ曲線の弾性限までの傾きをヤング率、弾性限における応力を降伏応力とすると、 x 方向に対する引張り変形ではヤング率は 5.42 GPa, 降伏応力は 745 MPa であった。一方、 y 方向に対する引張り変形ではヤング率は 7.22 GPa, 降伏応力は 751 MPa であった。引張り方向によって異なるヤング率が得られ、引張り変形では異方性弾性係数テンソルの成分の違いによって弾性異方性を表現できた。また、降伏応力は近い値となった。ここで、各引張り変形における 6 すべり系のすべりおよび分解せん断応力をそれぞれ図 16 および図 17 に示す。図 16 から、 x 方向および y 方向の引張り変形いずれにおいてもすべり系 2 および 4 の活動が確認できる。一方、すべり系 1, 3, 5 および 6 は活動しなかった。図 17 を見ると、活動したすべり系 2 および 4 では分解せん断応力の絶対値が変形の進行とともに増加し、図 15 で降伏が確認できたひずみにおいてそれぞれ CRSS に達していた。他のすべり系の分解せん断応力を見ると、図 17(b) に示す y 方向の引張り変形におけるすべり系 1 および 3 では絶対値が増加しているものの CRSS には達していなかった。引張り変形の場合、すべり系 2 および 4 以外のすべり系のすべり方向あるいはすべり面の法線方向は引張り軸方向と平行あるいは垂直に近いので、分解せん断応力の値はすべり系 2 および 4 と比べて低くなっている。 x 方向および y 方向の引張り変形に対するすべり系 2 および 4 のシュミット因子はいずれも 0.288 となり、ほぼ同程度の降伏応力となった。

続いて、 xy 成分および yz 成分に対するせん断変形から得られた応力ひずみ線図を図 18 に示す。 xy 成分に対するせん断変形では横弾性係数は 3.39 GPa, 降伏応力は 299 MPa であった。一方、 yz 成分に対する引張り変形では横弾性係数は 3.31 GPa, 降伏応力は 417 MPa であり、せん断方向によって異なる降伏応力が得られた。各せん断変形におけるすべり系のすべりを図 19 に示す。 xy 成分に対するせん断変形では垂直すべりであるすべり系 2, 4 および 6 が活動し、 yz 成分に対するせん断変形では平行すべりであるすべり系 5 のみが活動した。このように、せん断方向によって活動するすべり系が異なる結果となった。ここで、各せん断変形における 6 すべり系の分解せん断応力を図 20 に示す。 xy 成分のせん断変形では、すべてのすべり系で分解せん断応力に絶対値の増加が見られたが、すべり系 1, 3 および 5 の CRSS は 400 MPa を超えているためすべり系の活動は起こらなかった。一方、すべり系 2, 4 および 6 では、異なるひずみで CRSS に達しており、複数のすべり系が段階的に活動を開始したために、図 18(a) では応力ひずみ曲線の傾きが 2 回にわたり減少したと考えられる。 yz 成分のせん断変形でもすべてのすべり系で分解せん断応力に絶対値の増加が見られたが、すべり系 5 のみが CRSS に達していた。したがって、

分解せん断応力と CRSS の関係から活動したすべり系に違いが生じ、せん断方向によって降伏応力の異方性が発現したといえる。

以上のように、分子動力学シミュレーションで得た弾性異方性およびすべり系の情報を反映した FEM 解析モデルによって、 α -iPP 単結晶の巨視的な弾性異方性および降伏挙動の異方性の表現が可能であることがわかった。ただし、ポリプロピレンの巨視的なヤング率および引張り変形に対する降伏応力はそれぞれおよそ 0.9 GPa および 30 MPa (Aoyagi et al., 2014)、横弾性係数およびせん断変形に対する降伏応力はそれぞれおよそ 0.5 GPa (Duckett and Joseph, 1976) および 28 MPa (Coulon et al., 1998) である。本解析では構造欠陥を含まない α -iPP 単結晶を想定しているが、前述の通り、結晶相を想定した延伸ポリプロピレンの弾性率は本報における FEM 解析の結果と同程度となっている。実験で得られるような巨視的な力学特性を表現するためには、結晶相および非晶相をそれぞれ丁寧にモデリングし、それらの力学特性に基づく複雑な材料組織の構造および変形挙動を考慮したマルチスケールモデリングが必要となる。また、本研究では α -iPP 結晶相を対象としたが、同様の手法を用いることで、他の結晶性ポリマの結晶相についても微視的な変形メカニズムの解明および FEM モデルに適用する材料パラメータの推定が可能であると考えられる。

Fig. 15 Stress-strain responses during tensile deformation.

Fig. 16 Relationship between slip of slip systems and strain during tensile deformation.

Fig. 17 Relationship between resolved shear stress of each slip system and strain during tensile deformation.

Fig. 18 Stress-strain responses during shear deformation.

Fig. 19 Relationship between slip of slip systems and strain during shear deformation.

Fig. 20 Relationship between resolved shear stress of each slip system and strain during shear deformation.

6. 結 言

本研究では、熱可塑性ポリマである α -iPP 結晶相の微視的変形挙動の解明を目的とし、分子動力学シミュレーションによって α -iPP 結晶相を想定した変形シミュレーションを行い、弾性異方性および分子鎖すべり挙動を調べた。さらに、分子動力学シミュレーションの結果に基づいて α -iPP 結晶相の異方性弾性係数テンソルの独立成分、すべり系および各すべり系の CRSS を推定し、それらを材料パラメータとして用いた α -iPP 単結晶の FEM モデルを構築した。本研究で得られた知見を以下に示す。

- (1) 本研究の分子動力学シミュレーションで用いた粒子間ポテンシャル関数およびポテンシャルパラメータからなる構造モデルによって α -iPP 結晶相を模擬した結晶構造の再現に成功した。
- (2) 分子動力学法による弾性変形シミュレーションにおいて、 α -iPP 結晶相は弾性異方性を示した。また、この結果に基づき異方性弾性係数テンソルの成分の推定が可能である。
- (3) 分子動力学法による分子鎖すべりシミュレーションにおいて、結晶相の塑性変形は局所的な分子鎖すべり

が分子鎖全体に伝ばして進行した。α-iPP 結晶相はすべり系{110}<001>, {110}<110>, {110}<001>, {110}<110>, {010}<001>および{010}<100>の6すべり系を持ち, CRSS はすべり系によって異なる。また, 平行すべりは垂直すべりよりも大きな CRSS を示した。

- (4) 分子動力学シミュレーションの結果に基づいて決定した異方性弾性係数テンソルの成分, すべり系および各すべり系の CRSS を用いた FEM モデルによって, α-iPP 単結晶の巨視的な弾性異方性および降伏挙動の異方性を表現できた。本研究で得られた材料パラメータを適用した結晶相の構成モデルをマルチスケールモデルに適用することで, ポリプロピレンの結晶組織に起因する力学異方性を表現する CAE 解析が可能になる。

謝 辞

本研究は, 日本学術振興会 (JSPS) による科学研究費補助金 (若手研究 (A) 16H06059) および科学技術振興機構 (JST) による SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) 課題「革新的構造材料」の支援を受けて行われたものであり, ここに謝意を表す。

文 献

- Aoyagi, Y., Inoue, A., Sasayama, T. and Inoue, Y., Multiscale plasticity simulation considering spherulite structure of polypropylene, *Mechanical Engineering Journal*, Vol. 1, No. 6 (2014), pp. cm0062-1-10.
- Argon, A. S., A theory for the low-temperature plastic deformation of glassy polymers, *Philosophical Magazine*, Vol. 28, No. 4 (1973), pp. 839-865.
- Argon, A. S., *The physics of deformation and fracture of polymers* (2013), p. 311, Cambridge University Press.
- Bartczak, Z. and Martuscelli, E., Orientation and properties of sequentially drawn films of an isotactic polypropylene/hydrogenated oligocyclopentadiene blend, *Polymer*, Vol. 38, No. 16 (1997), pp. 4139-4149.
- Bowden, P. B. and Young, R. J., Deformation mechanisms in crystalline polymers, *Journal of Materials Science*, Vol. 9, No. 12 (1974), pp. 2034-2051.
- Chandra, S., Kumar, N. N., Samal, M. K., Chavan, V. M. and Patel, R. J., Molecular dynamics simulations of crack growth behavior in Al in the presence of vacancies, *Computational Materials Science*, Vol. 117, No. 1 (2016), pp. 518-526.
- Coulon, G., Castelein, G. and G'Sell, C., Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in polypropylene spherulites under simple shear, *Polymer*, Vol. 40, No. 1 (1998), pp. 95-110.
- Duckett, R. A. and Joseph, S. H., Time dependent effects of pressure on the shear modulus of polypropylene, *Polymer*, Vol. 17, No. 4 (1976), pp. 329-334.
- Goldberg, R. K., Roberts, G. D. and Gilat, A., Implementation of an associative flow rule including hydrostatic stress effects into the high strain rate deformation analysis of polymer matrix composites, *Journal of Aerospace Engineering*, Vol. 18, No. 1 (2005), pp. 18-27.
- G'Sell, C., Dahoun, A., Favier, V., Hiver, J. M., Philippe, M. J. and Canova, G. R., Microstructure transformation and stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, No. 10 (1997), pp. 1702-1711.
- 原英之, 水澤文彦, 志澤一之, 自由体積変化に基づく非弾性応答則および均質化分子鎖塑性モデルを用いた結晶性ポリマに対するマルチスケールシミュレーション, *日本機械学会論文集 A 編*, Vol. 79, No. 800 (2013), pp. 364-379.
- Hasan, O. A. and Boyce, M. C., A constitutive model for the nonlinear viscoelastic viscoplastic behavior of glassy polymers, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, No. 4 (1995), pp. 331-344.
- Hossain, D., Tschopp, M. A., Ward, D. K., Bouvard, J. L., Wang, P. and Horstemeyer, M. F., Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene, *Polymer*, Vol. 51, No. 25 (2010), pp. 6071-6083.
- Leung, W. P. and Choy, C. L., The elastic constants of ultradrawn polypropylene, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 21, No. 5 (1983), pp. 725-752.
- Mayo, S. L., Olafson, B. D. and Goddard III, W. A., DREIDING: a generic force field for molecular simulations, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 94, No. 26 (1990), pp. 8897-8909.
- 村上大介, 小林誠一, 鳥垣俊和, 志澤一之, ポリマの粘塑性大変形挙動に関する熱・力学的モデリングとシミュレ

ーション, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 68, No. 668 (2002), pp. 154-161.

Natta, G. and Corradini, P., Structure and properties of isotactic polypropylene, *Il Nuovo Cimento*, Vol. 15, No. 1 (1960), pp. 40-51.

岡崎進, コンピュータシミュレーションの基礎 (2002), p. 62, 化学同人.

岡本伸吾, 正木敦史, 分子動力学法による単結晶金属の力学的材料定数の計算とポテンシャルの評価, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 62, No. 599 (1996), pp. 69-76.

Pan, J. and Rice, J. R., Rate sensitivity of plastic flow and implications for yield-surface vertices, *International Journal of Solids Structures*, Vol. 19, No. 11 (1983), pp. 973-987.

Peirce, D., Asaro, R. J. and Needleman, A., Material rate dependence and localized deformation in crystalline solids, *Acta Metallurgica*, Vol. 31, No. 12 (1983), pp. 1951-1976.

Romanos, N. A. and Theodorou, D. N., Crystallization and melting simulations of oligomeric $\alpha 1$ isotactic polypropylene, *Macromolecules*, Vol. 43, No. 12 (2010), pp. 5455-5469.

Shinoda, W., Shiga, M. and Mikami, M., Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress, *Physical Review, Series B*, Vol. 69, No. 134103 (2004), pp. 1-8.

Solar, M., Qin, Z. and Buehler, M. J., Molecular mechanics and performance of crosslinked amorphous polymer adhesives, *Journal of Materials Research*, Vol. 29, No. 9 (2014), pp. 1077-1085.

Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. and Wilson, K. R., A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 76, No. 1 (1982), pp. 637-649.

Séguéla, R., Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization, *e-Polymers*, Vol. 7, No. 1 (2007), pp. 382-401.

内田真, 富田佳宏, 異なる応力状態下における結晶性高分子材料メゾ領域の変形挙動, 日本機械学会論文集 A 編, Vol. 71, No. 707 (2005), pp. 4-10.

van Erp, T. B., Govaert, L. E. and Peters, G. W. M., Mechanical performance of injection-molded poly(propylene): characterization and modeling, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 298, No. 3 (2013), pp. 348-358.

屋代如月, 伊藤智啓, 富田佳宏, 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, 材料, Vol. 53, No. 1 (2004), pp. 114-119.

山本隆, 高分子の核形成と結晶成長の分子動力学シミュレーション (<特集>ソフトマテリアルと核形成), 日本結晶成長学会誌, Vol. 37, No. 1 (2010), pp. 50-56.

References

Aoyagi, Y., Inoue, A., Sasayama, T. and Inoue, Y., Multiscale plasticity simulation considering spherulite structure of polypropylene, *Mechanical Engineering Journal*, Vol. 1, No. 6 (2014), pp. cm0062-1-10.

Argon, A. S., A theory for the low-temperature plastic deformation of glassy polymers, *Philosophical Magazine*, Vol. 28, No. 4 (1973), pp. 839-865.

Argon, A. S., *The physics of deformation and fracture of polymers* (2013), p. 311, Cambridge University Press.

Bartczak, Z. and Martuscelli, E., Orientation and properties of sequentially drawn films of an isotactic polypropylene/hydrogenated oligocyclopentadiene blend, *Polymer*, Vol. 38, No. 16 (1997), pp. 4139-4149.

Bowden, P. B. and Young, R. J., Deformation mechanisms in crystalline polymers, *Journal of Materials Science*, Vol. 9, No. 12 (1974), pp. 2034-2051.

Chandra, S., Kumar, N. N., Samal, M. K., Chavan, V. M. and Patel, R. J., Molecular dynamics simulations of crack growth behavior in Al in the presence of vacancies, *Computational Materials Science*, Vol. 117, No. 1 (2016), pp. 518-526.

Coulon, G., Castelein, G. and G'Sell, C., Scanning force microscopic investigation of plasticity and damage mechanisms in polypropylene spherulites under simple shear, *Polymer*, Vol. 40, No. 1 (1998), pp. 95-110.

Duckett, R. A. and Joseph, S. H., Time dependent effects of pressure on the shear modulus of polypropylene, *Polymer*, Vol. 17, No. 4 (1976), pp. 329-334.

Goldberg, R. K., Roberts, G. D. and Gilat, A., Implementation of an associative flow rule including hydrostatic stress effects into the high strain rate deformation analysis of polymer matrix composites, *Journal of Aerospace Engineering*, Vol. 18, No. 1 (2005), pp. 18-27.

G'Sell, C., Dahoun, A., Favier, V., Hiver, J. M., Philippe, M. J. and Canova, G. R., Microstructure transformation and

- stress-strain behavior of isotactic polypropylene under large plastic deformation, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, No. 10 (1997), pp. 1702-1711.
- Hara, H., Mizusawa, F. and Shizawa, K., Multiscale simulation for crystalline polymer using inelastic response law based on free volume change and homogenization method of molecular chain plasticity, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 79, No. 800 (2013), pp. 364-379 (in Japanese).
- Hasan, O. A. and Boyce, M. C., A constitutive model for the nonlinear viscoelastic viscoplastic behavior of glassy polymers, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, No. 4 (1995), pp. 331-344.
- Hossain, D., Tschopp, M. A., Ward, D. K., Bouvard, J. L., Wang, P. and Horstemeyer, M. F., Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene, *Polymer*, Vol. 51, No. 25 (2010), pp. 6071-6083.
- Leung, W. P. and Choy, C. L., The elastic constants of ultradrawn polypropylene, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 21, No. 5 (1983), pp. 725-752.
- Mayo, S. L., Olafson, B. D. and Goddard III, W. A., DREIDING: a generic force field for molecular simulations, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 94, No. 26 (1990), pp. 8897-8909.
- Murakami, D., Kobayashi, S., Torigaki, T. and Shizawa, K., A thermomechanical modeling and simulation of viscoplastic large deformation behavior for polymeric materials: 1st report, non-coaxiality of constitutive equation originated in strain rate dependence, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 68, No. 668 (2002), pp. 154-161 (in Japanese).
- Natta, G. and Corradini, P., Structure and properties of isotactic polypropylene, *Il Nuovo Cimento*, Vol. 15, No. 1 (1960), pp. 40-51.
- Okazaki, S., Basics of computer simulation (2002), p. 62, Kagaku-Dojin Publishing (in Japanese).
- Okamoto, S. and Masaki, A., Calculation of mechanical material constants and evaluation of potentials for a simple crystalline metal by molecular dynamics method, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 62, No. 599 (1996), pp. 69-76 (in Japanese).
- Pan, J. and Rice, J. R., Rate sensitivity of plastic flow and implications for yield-surface vertices, *International Journal of Solids Structures*, Vol. 19, No. 11 (1983), pp. 973-987.
- Peirce, D., Asaro, R. J. and Needleman, A., Material rate dependence and localized deformation in crystalline solids, *Acta Metallurgica*, Vol. 31, No. 12 (1983), pp. 1951-1976.
- Romanos, N. A. and Theodorou, D. N., Crystallization and melting simulations of oligomeric $\alpha 1$ isotactic polypropylene, *Macromolecules*, Vol. 43, No. 12 (2010), pp. 5455-5469.
- Shinoda, W., Shiga, M. and Mikami, M., Rapid estimation of elastic constants by molecular dynamics simulation under constant stress, *Physical Review, Series B*, Vol. 69, No. 134103 (2004), pp. 1-8.
- Solar, M., Qin, Z. and Buehler, M. J., Molecular mechanics and performance of crosslinked amorphous polymer adhesives, *Journal of Materials Research*, Vol. 29, No. 9 (2014), pp. 1077-1085.
- Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H. and Wilson, K. R., A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 76, No. 1 (1982), pp. 637-649.
- Séguéla, R., Plasticity of semi-crystalline polymers: crystal slip versus melting-recrystallization, *e-Polymers*, Vol. 7, No. 1 (2007), pp. 382-401.
- Uchida, M. and Tomita, Y., Deformation behavior of semi-crystalline polymer in mesoscopic region under different stress states, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol. 71, No. 707 (2005), pp. 4-10 (in Japanese).
- van Erp, T. B., Govaert, L. E. and Peters, G. W. M., Mechanical performance of injection-molded poly(propylene): characterization and modeling, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 298, No. 3 (2013), pp. 348-358.
- Yashiro, K., Itoh, T. and Tomita, Y., Molecular dynamics study on directional orientation of molecular chains and nucleation of chain entanglements in amorphous polymer under uniaxial tension, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol. 53, No. 1 (2004), pp. 114-119 (in Japanese).
- Yamamoto, T., Molecular dynamics in nucleation and growth of polymer crystals (<Special topic> Nucleation in soft-materials), *Journal of the Japanese Association for Crystal Growth*, Vol. 37, No. 1 (2010), pp. 50-56 (in Japanese).