

# OCTA

ソフトマテリアルのための統合化シミュレータ

適用研究事例

# AMUSE

名古屋大学 土井プロジェクト  
高機能材料設計プラットフォーム研究体

財団法人 化学技術戦略推進機構  
Japan Chemical Innovation Institute (JCII)

FEB. 22 2002

## 執筆者

- 第1章 田崎弘恭
- 第2章 庄司達也、樹神弘也、青柳岳司
- 第3章 野田昌宏
- 第4章 横溝勝行、青柳岳司
- 第5章 庄司達也、野田昌宏、横溝勝行

## AMUSE プロジェクトメンバー

青柳岳司  
樹神弘也  
佐々木誠  
庄司達也  
田崎弘恭  
野田昌宏  
本田 隆  
横溝勝行  
増淵雄一

## 謝辞

本プログラム開発は、経済産業省の出資・補助を受け、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) が (財) 化学技術戦略推進機構に委託した、大学連携型産業科学技術研究開発プロジェクト「高機能材料設計プラットフォーム」通称「土井プロジェクト」の下で行われたものである。

Copyright ©2000-2002 OCTA Licensing Committee All rights reserved.

# 目次

第 1 章	はじめに	1
1.1	背景	1
1.2	課題の設定	1
第 2 章	結晶-非晶ラメラモデル	3
2.1	背景	3
2.2	研究成果	3
2.2.1	結晶-非晶ラメラ分子構造の予測	3
2.2.2	結晶-非晶ラメラ分子構造の構築	7
2.2.3	結晶-非晶ラメラの弾性率の計算	9
2.3	サンプルデータ	14
第 3 章	線形弾性体モデル	17
3.1	背景	17
3.2	研究成果	17
3.2.1	弾性体シミュレータ	17
3.2.2	バルク弾性率の予測	20
3.2.3	配向微結晶弾性率の計算	22
3.3	サンプルデータ	24
第 4 章	界面モデル	27
4.1	背景	27
4.2	研究成果	27
4.2.1	SUSI による界面モルフォロジーの予測	27
4.2.2	COGNAC へのズームングによる界面分子構造の構築	27
4.2.3	界面剥離挙動の予測	29
4.3	サンプルデータ	31
第 5 章	結論	33
5.1	結晶-非晶ラメラモデル	33
5.2	線形弾性体モデル	33
5.3	界面モデル	33
	参考文献	35



# 目 次

1.1	AMUSE の概要の模式図	2
2.1	結晶間非晶鎖の無限鎖モデル	4
2.2	単位面積の非晶層に含まれるループ鎖の数	5
2.3	単位面積の非晶層に含まれるブリッジ鎖の数	5
2.4	シミュレーション結果と解析解の比較（ループ鎖の数）	6
2.5	シミュレーション結果と解析解の比較（ブリッジ鎖の数）	6
2.6	ばねビーズモデルによる結晶ラメラ初期構造の例	8
2.7	PP 無限鎖結晶構造のスナップショット	11
2.8	結晶性高分子の Mechanical モデル (a) 並列 (b) 直列	12
2.9	応力歪み曲線	13
3.1	球構造（断面図）	21
3.2	共連続構造	21
3.3	susi 構造	21
3.4	計算で得られたヤング率と各モデルとの比較	22
3.5	微結晶モデル	23
4.1	界面厚みに及ぼす相互作用パラメータ、多分散性の影響	28
4.2	界面構造に及ぼす多分散性の影響	28
4.3	ブレンド界面におけるセグメント濃度プロファイル	29
4.4	界面剥離挙動に及ぼす多分散性の影響	30
4.5	界面剥離挙動のスナップショット：単分散モデル（ $\sigma:0.25$ ）	30
4.6	界面剥離挙動のスナップショット：単分散モデル（ $\sigma:0.1$ ）	30
4.7	界面剥離挙動のスナップショット：多分散モデル（ $\sigma:0.1$ ）	31



# 表 目 次

2.1	PP 無限鎖結晶モデルの弾性率計算値と文献値との比較 . . . . .	11
2.2	PP 非晶モデルの弾性率計算値 . . . . .	11
2.3	PP 結晶 非晶ラメラモデルの弾性率計算値および直列並列モデルを用いた計算結果の比較 . . .	12
2.4	サンプルデータ：PP 無限鎖結晶モデルの弾性率計算 . . . . .	14
2.5	サンプルデータ：PP 結晶 非晶ラメラモデルの作成 . . . . .	14
2.6	サンプルデータ：PP 結晶 非晶ラメラモデルの引張変形 . . . . .	15
3.1	バルク弾性率の予測で用いた弾性率 . . . . .	21
3.2	バルク弾性率の計算結果 . . . . .	22
3.3	配向微結晶弾性率の計算で用いた弾性率 . . . . .	23
3.4	サンプルデータ：susil 構造 . . . . .	24
3.5	サンプルデータ：バルク弾性率の予測 . . . . .	24
3.6	サンプルデータ：配向微結晶弾性率の計算 . . . . .	25
4.1	サンプルデータ：界面モルフォロジー予測 . . . . .	31
4.2	サンプルデータ：界面分子構造構築 . . . . .	32
4.3	サンプルデータ：界面剥離挙動 . . . . .	32





# 第1章 はじめに

## 1.1 背景

我々が見ている物質は nm から cm, m のスケールの様々な階層構造をもっており、それぞれの特徴的時間スケールは psec ( $10^{-12}$  sec) から year ( $10^8$  sec) といった非常に広い範囲にわたっている。シームレスズームはこの広い空間スケール、時間スケールにわたる領域を自由に行き来し、それぞれの階層の情報を生かしながら、現象の予測、解析、設計を可能にする仮想実験技術である。

シームレスズームを実現する鍵となるのは、メソスコピックモデリングの考え方である。メソスコピックモデリングとはマクロ世界とミクロ世界の間に様々な中間階層を設定し、それぞれの階層に応じて現象の本質的な部分を取り出したモデル化をおこなうという考え方である。残念ながら、現時点で完全なるシームレスズームの実現は困難である。そこで、今必要なことは、開発中の各々の階層のエンジンとプラットフォームを協調させることによって問題解決を図る、仮想実験のプロトタイプを実現し、実験、理論との精緻な検証を地道に積み上げていくことであると考えられる。

そこで我々は、シームレスズームの実現を究極的なゴールとして位置付け、まず仮想実験のプロトタイプを確立することを目標として、新たに、プロジェクトとしての統一的な適用研究課題を設定することとした。課題の設定に際しては、産・官・学、それぞれの広い領域で有用性が認められることが望ましく、各エンジン間の関連を考慮した上で、世の中の動向、産業界のニーズ、アカデミックな価値を満足する課題を模索した。その結果、高性能ポリプロピレン系材料、即ち「ポリオレフィンでエンジニアリングプラスチック並みの強度を有する材料」という観点で課題を設定するに至った。以降、本研究及び研究体制を AMUSE<sup>1</sup> と呼ぶ。ポリプロピレン (PP) とは、ポリエチレンと並び使用される汎用ポリオレフィン系材料であり、以下の特徴を有する。ここでは非常に用途の広い、ポリプロピレンと非架橋のエラストマー (EPR 等) とからなるポリマーブレンド系を対象としている。

- 今後も需要の伸びが期待され、産業的に重要な位置付けにある。
- 広い空間、時間スケールに関わる構造を有し、それらが物性の発現と密接に関係していることが知られている。
- 自動車用途をはじめとして、家電、医療、包装・容器等、生活に密着した材料であり、エコロジー関連材料<sup>2</sup> としても注目されている。

## 1.2 課題の設定

一般的にポリプロピレン系材料開発において重要な技術的課題の一つは、剛性 (stiffness) と靱性 (toughness) の両立であると考えられる。その他、成形性、耐熱性、耐傷付き性等も重要である。技術的課題解決の要点として、ポリプロピレンの分子量や立体規則性と関係した微結晶の配向やタイ分子の効果、またエラストマーの種類・組成に影響される系 (バルク) のモルフォロジーやポリプロピレン/エラストマー界面のコンフォメーションの影響等が重要であるとの知見が報告されている。そこで、ポリプロピレン結晶部分、ポリプロピレン/エラストマー系のバルクのモルフォロジー及び界面に注目して課題を設定した。

<sup>1</sup> Advanced Materials Utilized Simulated Estimate

<sup>2</sup> 自動車内外装用途としてリサイクル性、軽量化による CO<sub>2</sub> 削減等

今回、各々の構造・スケールにおける弾性率予測を主眼において、各階層のエンジンの協調を試みることで、弾性率の予測という面だけでなく、タイ分子や界面の挙動・物性などに関する新しい知見が得られるものと期待される。

図 1.1 に AMUSE の概要を模式的に示す。

本研究の内容については、英語版も参照されたい。

### 1. ポリプロピレン結晶 非晶ラメラモデル

SUSI から COGNAC へのズームングにより、結晶 非晶ラメラ構造を考慮したポリプロピレンの弾性率予測モデルを提案する。その後、MUFFIN へズームングすることにより、結晶 非晶ラメラ構造を単位として、バルクの弾性率に及ぼす微結晶の配向状態の影響を検討する。

### 2. ポリプロピレン/エラストマー系のバルクの弾性率予測

SUSI を用いてポリプロピレン/エラストマー系のモルフォロジーを予測し、MUFFIN へズームングすることにより、バルクの弾性率を予測する。この時、ポリプロピレンの物性値として、1. で予測した弾性率を用いることができる（COGNAC から MUFFIN へのズームング）。

### 3. ポリプロピレン/エラストマー界面強度の予測

SUSI と COGNAC とのズームングにより、ポリプロピレン/エラストマー界面をシミュレートし、界面厚、界面のコンフォメーションに応じた界面強度の推定を試みる。得られた界面強度は MUFFIN へ渡し、界面の物性を反映したバルクの機械的性質の予測へと展開が期待される。

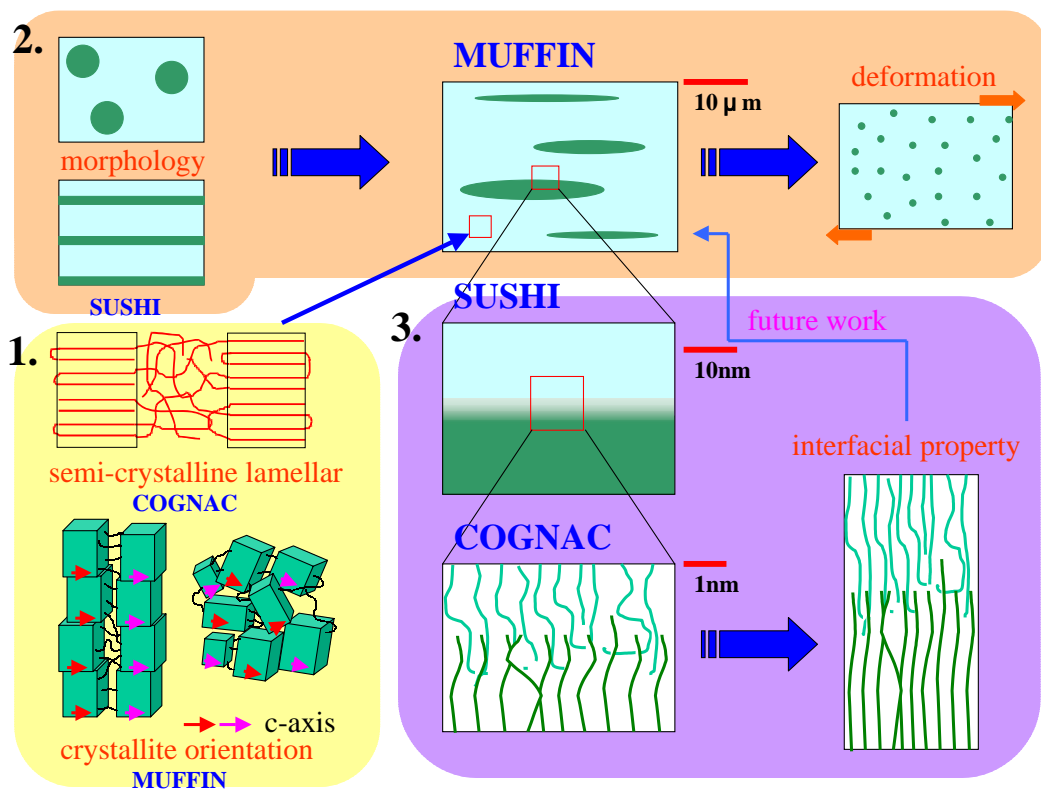


図 1.1: AMUSE の概要：1. 結晶 非晶ラメラモデルの弾性率予測及び微結晶の配向の影響の検討。2. モルフォロジー予測と線形弾性体モデルによるバルクの弾性率予測。3. 界面モルフォロジーと界面強度の検討。

## 第2章 結晶-非晶ラメラモデル

### 2.1 背景

適当な条件下で高分子を結晶化させると、一定の厚さ（50-200 ）の非晶層に隔てられたラメラ結晶（厚さ 100-500 程度）が積み重なった積層ラメラ構造が形成される。結晶層間の非晶部にある鎖は、両端が結晶部に入りこんでいる (i) ループ鎖と (ii) ブリッジ鎖、片端が自由な (iii) テール鎖、結晶部に全く入りこまない (iv) フリー鎖に分類できる。非晶部を適当な密度で鎖が埋め尽くすためには、短いループ鎖がこれらの鎖の数分布の主要な部分を占めなければならないことが知られている。このような材料の性能には、非晶層における鎖の構造が深く関係していると考えられている。しかし、これを実験的に測定するのは困難であるため、シミュレーションによる解析が不可欠となる。

AMUSE ではテーマの一環として、ポリオレフィンの結晶ラメラの弾性率に関するシミュレーションを、COGNAC と SUSI の間のズームングを活用して行う試みを掲げている。さらにここでの結果を MUFFIN に渡すことにより、より大きなスケールの構造を持った材料の力学特性をシミュレーションすることも可能となる。

ここでは、SUSI による結晶-非晶ラメラ分子構造の検討の結果得られたループ鎖/ブリッジ鎖の比率の解析解を用いて、COGNAC によるシミュレーションのための初期構造を発生させる仕組み（lamella generator）これを用いたモデル構造の弾性率の計算結果、ならびにモデル構造に大きな変形を与えた場合の検討結果について報告する。

### 2.2 研究成果

#### 2.2.1 結晶-非晶ラメラ分子構造の予測

1980 年代前半に random walk モデルに基づいて議論された無限鎖のモデルでは、非晶層の厚みの関数としてループ鎖とブリッジ鎖の分布が問題にされている [1][2]。本研究では、random walk で通常は保証されないメルト条件を正しく満たすように、自己無撞着場を導入したモデル化を行い、これのシミュレーションを行った。モデルを次のように定義する。距離  $d$  だけ隔てられた二つの壁を考える。どちらかの壁上にそれぞれの末端をもつ任意の長さの鎖が、壁の間を一定の密度で埋め尽くすように配置されたときの、鎖長の分布を求める（図 2.1）。無限鎖を仮定しているため、自由な末端は存在しない。

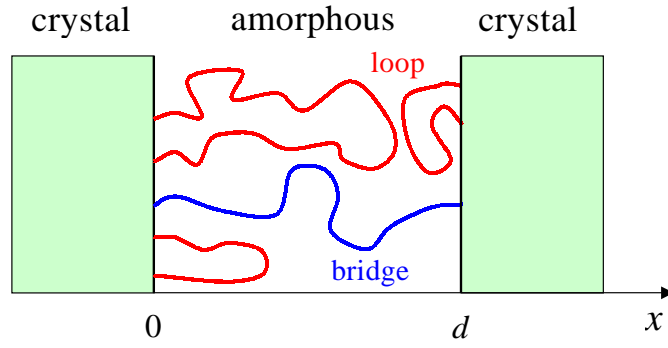


図 2.1: 結晶間非晶鎖の無限鎖モデル

始点が左側の壁にある長さ  $s$  の鎖の末端分布  $Q^{(L)}(s, x)$  は、初期条件を

$$Q^{(L)}(0, x) = \delta(x - \varepsilon) \quad (2.1)$$

とし、壁上で吸収壁境界条件を課して経路積分方程式

$$\frac{\partial}{\partial s} Q^{(L)}(s, x) = \frac{b^2}{6} \nabla^2 Q^{(L)}(s, x) - V(x) Q^{(L)}(s, x) \quad (2.2)$$

を解くことにより得られる。ここで  $\varepsilon$  は微小な定数であり、最終的には  $\varepsilon \rightarrow 0$  の極限をとる。また、 $V(x)$  は局所的なメルト条件に関する未定乗数である。始点が右側の壁にある長さ  $s$  の鎖の末端分布  $Q^{(R)}(s, x)$  も同様に求める。一つの非晶層に単位面積あたり含まれる長さ  $m$  の左右のループ鎖ならびにブリッジ鎖の数を  $n_\ell^{(L)}(m), n_\ell^{(R)}(m), n_b(m)$  とする。

$$\sum_m mb^3 \{n_\ell^{(L)}(m) + n_\ell^{(R)}(m) + n_b(m)\} = d \quad (2.3)$$

の条件の下で鎖の分布  $(\{n_\ell^{(L)}(m)\}, \{n_\ell^{(R)}(m)\}, \{n_b(m)\})$  を与えると、長さ  $m$  の左のループ鎖の  $s$  番目のセグメントの体積分率  $\phi_\ell^{(L)}(s, x | m)$  は

$$\phi_\ell^{(L)}(s, x | m) = C_\ell^{(L)}(m) Q^{(L)}(s, x) Q^{(L)}(m - s, x) \quad (2.4)$$

となる。ここで  $C_\ell^{(L)}(m)$  は規格化定数で、

$$C_\ell^{(L)}(m) = \frac{n_\ell^{(L)}(m)}{Q^{(L)}(m, 0)} \quad (2.5)$$

で与えられる。もう片方のループ鎖ならびにブリッジ鎖に対しても同様である。以上の方程式を分布  $(\{n_\ell^{(L)}(m)\}, \{n_\ell^{(R)}(m)\}, \{n_b(m)\})$  を変えながら解いて、自由エネルギーを最小にするものを求めればよい。問題は、 $(\{n_\ell^{(L)}(m)\}, \{n_\ell^{(R)}(m)\}, \{n_b(m)\})$  に関する自由エネルギーの最小化をいかに行うかであるが、これは鎖の化学ポテンシャルが  $m$  に比例するとしてグラントカノニカルアンサンブルを解くことで実現できる。このためには、(2.5) 式の代わりに  $C_\ell^{(L)}(m)$  を  $m$  に依らない定数  $C$  とおけばよい。ループ鎖に関しては、左右対称なので  $n_\ell(m) = n_\ell^{(L)}(m) + n_\ell^{(R)}(m)$  とおく。

このモデルで、 $d = 5, 6, 7, 8$  の場合に対して、自己無撞着場を解いて得られたループ鎖とブリッジ鎖の分布を各々図 2.2, 図 2.3 に示す。ループ鎖は短鎖の折り畳みの数が圧倒的に多く、分布は鎖長に対して単調に減少していくのに対して、ブリッジ鎖の分布にはピークがある。また、ループの分布を対数プロットすることにより、 $mb^2 \ll d^2$  のとき  $n_\ell(m)$  は  $d$  に依らず指数  $-3/2$  のべきで減少することが分かった。逆に  $mb^2 \gg d^2$  では指

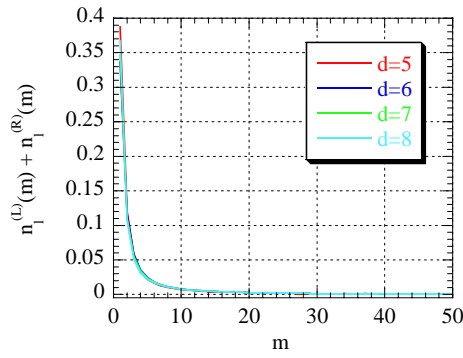


図 2.2: 単位面積の非晶層に含まれる長さ  $m$  のループ鎖の数

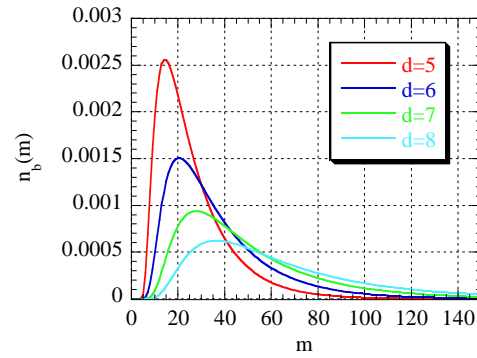


図 2.3: 単位面積の非晶層に含まれる長さ  $m$  のブリッジ鎖の数

数的に減少し、ブリッジ鎖の方も  $mb^2 \gg d^2$  ではループ鎖と同様に減少する。このことから、 $n_\ell(m), n_b(m)$  に対して

$$n(m)b^2 = m^{-3/2}g(mb^2/d^2) \quad (2.6)$$

の形のスケールリングが成立つことが予想される。このことから、さらに解析解の存在の可能性を検討した。そして、 $n_\ell(m), n_b(m)$  に対する解が無限級数の形で与えられることを見出した。以下に結果を述べる。

簡単な式変形を行うことにより、自己無撞着場  $V(x)$  が (2.4) 式の規格化定数  $C$  を用いて

$$V(x) = \{\delta(x - \varepsilon) + \delta(x - d + \varepsilon)\}/C^{1/2} \quad (2.7)$$

と表されることが分かる。したがって、結晶-非晶界面以外の領域では、鎖は外場を全く感じないガウス鎖として振る舞う。始点が  $x = \varepsilon$  ならびに  $x = d - \varepsilon$  にある自由な鎖の末端分布はそれぞれ次の無限級数で表される [3]。

$$\mathcal{Q}^{(L)}(s, x) = \frac{2}{d} \sum_{p=1}^{\infty} \sin\left(\frac{p\pi\varepsilon}{d}\right) \sin\left(\frac{p\pi x}{d}\right) \exp\left(-\frac{p^2\pi^2 sb^2}{6d^2}\right) \quad (2.8)$$

$$\mathcal{Q}^{(R)}(s, x) = \frac{2}{d} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p-1} \sin\left(\frac{p\pi\varepsilon}{d}\right) \sin\left(\frac{p\pi x}{d}\right) \exp\left(-\frac{p^2\pi^2 sb^2}{6d^2}\right) \quad (2.9)$$

規格化条件

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{s=1}^m \{\phi_\ell^{(L)}(s, x | m) + \phi_\ell^{(R)}(s, x | m) + \phi_b(s, x | m)\} = 1 \quad (2.10)$$

を満たすように規格化定数を決めて、 $\varepsilon \rightarrow 0$  の極限をとることにより、ループ鎖ならびにブリッジ鎖の単位面積当たりの数が次のように得られる。

$$n_\ell(m) = \frac{\pi^2 b}{9d^3} \sum_{p=1}^{\infty} p^2 \exp\left(-\frac{p^2\pi^2 mb^2}{6d^2}\right) \quad (2.11)$$

$$n_b(m) = \frac{\pi^2 b}{9d^3} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^{p-1} p^2 \exp\left(-\frac{p^2\pi^2 mb^2}{6d^2}\right) \quad (2.12)$$

確認のために  $d = 5, b = 1$  の場合に得られたシミュレーション結果を解析解 ( (2.11) 式, (2.12) 式 ) とともにプロットしてみると、図 2.4, 図 2.5 のようになり、両者の間に良い一致がみられた。

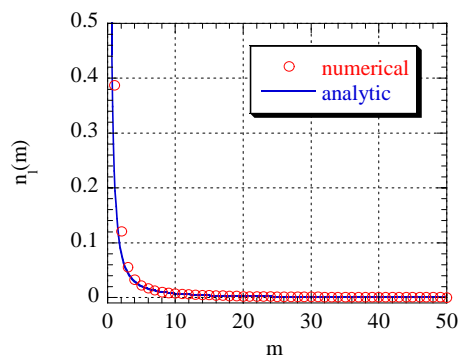


図 2.4: 単位面積の非晶層 ( $d = 5$ ) に含まれる長さ  $m$  のループ鎖の数に対するシミュレーション結果と解析解の比較

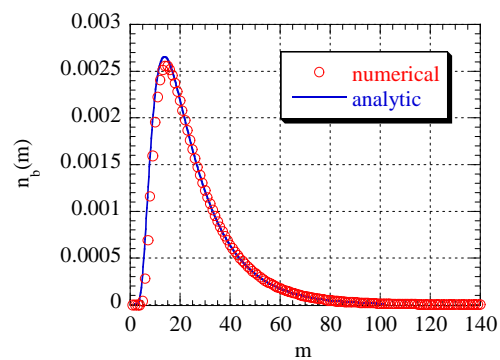


図 2.5: 単位面積の非晶層 ( $d = 5$ ) に含まれる長さ  $m$  のブリッジ鎖の数に対するシミュレーション結果と解析解の比較



## 2.2.2 結晶-非晶ラメラ分子構造の構築

結晶 非晶ラメラ構造の粗視化分子動力学シミュレーションを行うために、平均場理論により求められる結晶間非晶（インターラメラ）におけるループ鎖／ブリッジ鎖の確率に基づき、分子鎖の初期構造を精度よく効率的に発生させる手法を開発<sup>1</sup>した。

以下にその手法の概要と結果を示す。

### 2.2.2.1 結晶 非晶ラメラ初期構造構築の方法

以下の手順により結晶 非晶ラメラの初期構造を構築する

1. 構築する結晶 非晶ラメラの長周期、結晶相の長さを指定する
2. 結晶及び非晶相の密度を指定する
3. 入力で指定される分子鎖の座標を末端から順次生成する。この際、排除体積効果は考慮しない。またこの場合、開始末端は必ず非晶領域におく
4. 分子鎖末端からは結晶領域に入るまで、非晶内をランダムウォークして座標を生成する
5. 生成する原子が結晶領域に入ったら、結晶構造に対応するらせん構造に従い、非晶領域に末端が届くまでのばす
6. 生成する原子が非晶領域に入ったら、平均場により得られたループ鎖／ブリッジ鎖の分布に基づいて、非晶層部分の座標を非晶の末端まで生成する
7. 鎖末端までを 5-6 を繰り返す。この際末端が結晶領域で終わる場合はステップ前の非晶鎖の生成よりやり直し、末端が非晶部分に存在するようにする
8. 設定の分子数 3-7 を繰り返す
9. 初期座標が生成されたら、排除体積効果を導入して構造緩和を行う

この手順の中で本プロジェクトにおいて独自に開発された Step 6 の部分の詳細を以下に解説する。

まず、平均場計算から求められる、ループ鎖／ブリッジ鎖を合計した非晶鎖全体の密度  $d_a$  を 2.13 式より計算する。

$$d_a = \frac{\sum_m \{n_l(m) + n_b(m)\} \times m}{L_a} \quad (2.13)$$

ここで、 $n_l(m), n_b(m)$  はそれぞれ平均場計算から求められる結晶鎖一本あたりの重合度  $m$  のループ鎖、あるいはブリッジ鎖の存在確率、また  $L_a$  は非晶部分の厚みである。テール鎖および結晶に取り込まれない自由鎖の存在を近似的に無視すれば、結晶密度により規格化された  $d_a$  は 1.0 になる。

実際には結晶相 / 非晶相の密度を別途設定できるので、与えられた非晶密度 / 結晶密度比  $r_d$  より、1 本の分子鎖が結晶相より非晶相に進行していく確率  $p_a$  と 非晶相に入らず折り返して結晶相に戻る（タイトフォールディング）確率  $p_f$  はそれぞれ 2.14, 2.15 式で与えられる

$$p_a = \frac{r_d}{d_a} \sum_m \{n_l(m) + n_b(m)\} \quad (2.14)$$

$$p_f = 1 - p_a \quad (2.15)$$

2.14 式の総和の部分は、テール鎖を無視した場合、平均場により求められる結晶一本あたりの非晶の本数で  $r_d = 1$  の場合の  $p_a$  に相当する。

<sup>1</sup>この時発生させる分子鎖末端は必ず非晶部にあるものとするが、この末端部の非晶での比率は先の平均場理論では含まれていないため、末端部はランダムウォークによって発生させている。

ただし、本方法においては、長さ1のループ鎖とタイトフォールディングの区別を付けることをしておらず、タイトフォールディングでも必ず長さ1の非晶部分を持つとする。この場合、全非晶相の密度  $d'_a (= r_d)$  は2.16式で与えられる。

$$d'_a = \frac{\left[ p_a \sum \{n_l(m) + n_b(m)\} \times m \right] + \left[ 1 - p_a \sum \{n_l(m) + n_b(m)\} \right]}{L_a} \quad (2.16)$$

ここで、右辺分子第一項目は平均場に基づいた非晶部分由来の項、第二項目はタイトフォールディング由来の項である。

2.16式より  $p_a, p_f$  は2.17,2.18式のように導かれる。

$$p_a = \frac{r_d L_a - 1}{\sum_m \{n_l(m) + n_b(m)\} \times m - \{n_l(1) + n_b(1)\}} \{n_l(m) + n_b(m)\} \quad (2.17)$$

$$p_f = 1 - p_a \quad (2.18)$$

実際に構造生成の過程において、分子鎖が結晶相の末端まで伸びた場合、平均場計算で得られる  $n_l(m), n_b(m)$  に基づきモンテカルロ法により次に非晶鎖として発生させる分子構造（ループ鎖 / ブリッジ鎖および重合度  $m$ ）を選択する。ただしその際、タイトフォールディングを考慮するために、 $n_l(1)$  の時のみ、平均場で得られる  $n_l(1)$  に2.17,2.18式で得られる  $p_f$  を加えた値を確率分布として用いる。

そして、選択された構造に従いランダムに鎖の座標を生成し、選択された長さ  $m$  で目的のループまたはブリッジの構造を取るまで試行を繰り返す。

#### 2.2.2.2 結晶 非晶ラメラ初期構造構築の結果

図2.6に上記方法により作成した、ばねビーズモデルの結晶 非晶ラメラ構造を示す。ここでは3次元周期境界条件下  $16 \times 16 \times 20$  の直方体セル中に、結晶相15 非晶相5の長周期で発生させた1200Beadからなる分子鎖4本を分子鎖毎に色分けして表示している。このようにして構築した結晶 非晶ラメラ構造は、結晶 非晶領域において設定密度を良く再現し、また平均場計算から予測される非晶部分の構造も再現することが確認された。

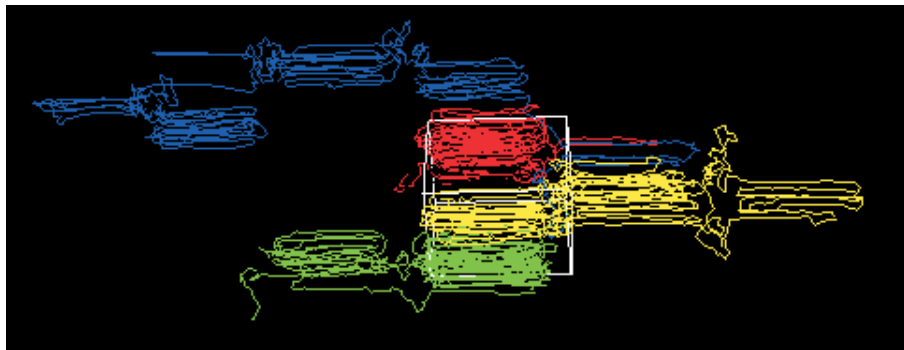


図 2.6: ばねビーズモデルによる結晶ラメラ初期構造の例



### 2.2.3 結晶-非晶ラメラの弾性率の計算

今年度我々は、粗視化分子動力学エンジン COGNAC を用いて弾性率を計算する機能を開発した。以下に計算方法について簡単に説明する。

#### 2.2.3.1 弾性率の計算方法

弾性率は、弾塑性応力 - 歪みマトリックス ( elastic-plastic stress-strain matrix )  $\mathbf{C}$  を分子力学法あるいは分子動力学法を用いて求めることによって計算することが出来る。材料が 3 次元的に等方材料である場合、 $\mathbf{C}$  は以下のように 2 つの定数 ( $\lambda, \mu$ ) を用いて書き表すことが出来る。

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (2.19)$$

この時ヤング率  $E$ 、ポアソン比  $\nu$ 、体積弾性率  $B$ 、およびずり弾性率  $G$  は  $\lambda$  および  $\mu$  を使って表す事が出来る。

$$E = \mu \frac{3\lambda + 2\mu}{\lambda + \mu}, \quad \nu = \frac{\lambda}{2(\mu + \lambda)}, \quad B = \lambda + \frac{2}{3}\mu, \quad G = \mu \quad (2.20)$$

一方、材料が一軸にのみ異方性 ( 軸対称異方性 ) を持つ構造とすると、 $\mathbf{C}$  は以下のように 5 つの定数 ( $k, \ell, m, n, \mu$ ) を用いて書き表すことが出来る。

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} n & \ell & \ell & 0 & 0 & 0 \\ \ell & k + m & k - m & 0 & 0 & 0 \\ \ell & k - m & k + m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

この時軸方向 ( 1 方向 ) のヤング率  $E_1$ 、ポアソン比  $\nu_1$ 、ずり弾性率  $G_1$  と  $k, \ell, m$  の間には

$$E_1 = n - \frac{\ell^2}{k} \quad (2.22)$$

$$\nu_1 = \frac{\ell}{2k} \quad (2.23)$$

$$G_1 = \mu \quad (2.24)$$

また、軸と垂直方向 ( 2,3 方向 ) でのヤング率  $E_2$ 、ポアソン比  $\nu_2$  およびずり弾性率  $G_2$  との間には

$$E_2 = \frac{4m(nk - \ell^2)}{n(k + m) - \ell^2} \quad (2.25)$$

$$\nu_2 = \frac{n(k - m) - \ell^2}{n(k + m) - \ell^2} \quad (2.26)$$

$$G_2 = m \quad (2.27)$$

の関係がある。このように  $\mathbf{C}$  の各成分を求めることで各定数および弾性率を求めることが出来る。

### 2.2.3.2 弾塑性応力 - 歪みマトリックス $C$ の計算方法

$C$  を求めるのに、分子力学法 (MM) および分子動力学法 (MD) の二種類の手法で計算が可能である。MM では絶対零度での弾性率、MD では設定温度での弾性率を計算することが出来る。以下に説明する。

- 分子力学法による  $C$  の計算方法 [4]  
一般にヘルムホルツの自由エネルギー  $A$  は、(2.28) 式で書き表す事が出来る。

$$A = U - TS \quad (2.28)$$

等温過程において材料が微小変形を起こす時、歪み  $\epsilon_i$  に伴うエントロピー  $S$  の変化を無視すると、自由エネルギーの変化量はポテンシャルエネルギー  $U$  の変化量に置き換えることが出来る。また、フックの法則より微小変形において (2.29) 式が成り立つ。

$$\sigma = C\epsilon \quad (2.29)$$

$\sigma$ 、 $\epsilon$  はそれぞれ応力テンソル、歪みテンソルである。よって (2.29) 式から

$$C_{ij} = \left. \frac{\partial \sigma_i}{\partial \epsilon_j} \right|_{T, \epsilon_j} = \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 A}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right|_{T, \epsilon_i, \epsilon_j} = \left. \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U_{min}^{pot}}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right|_{T, \epsilon_i, \epsilon_j} \quad (2.30)$$

となり、(2.30) 式に従って  $C$  の各成分を求めることが出来る。

- 分子動力学法による  $C$  の計算方法  
Parrinello 等 [5] によると、エンタルピー圧力一定 (NPH) アンサンブルにて  $C$  は以下のように表せる。

$$C_{ij} = \frac{k_B T}{\langle V \rangle} \langle \epsilon_i \epsilon_j \rangle^{-1} \quad (2.31)$$

$\epsilon_i$  は歪み、 $V$  はシステムの体積、 $\langle \cdots \rangle$  はアンサンブル平均である。格子座標系での scaling matrix  $h = (a, b, c)$  を用いたシステム ( $r = h \cdot s$ ) において、歪みテンソル  $\epsilon$  は次のように表される。

$$\epsilon = \frac{1}{2} ({}^t h_0^{-1} ({}^t h h) h_0^{-1} - 1) \quad (2.32)$$

よって、 $h$  の熱ゆらぎによる変化から歪を見積もることで、 $C$  を求めることが出来る。なお本研究において、 $C$  の算出には分子力学法を用いた。

### 2.2.3.3 結晶-非晶ラメラ構造の弾性率計算

- PP 分子モデルの構築およびポテンシャルの決定

PP 分子モデルは、粗視化モデルの一つであるばねビーズモデル (以下 BS モデル) を用いて構築した。最初に、PP の結晶弾性率を再現するためのポテンシャルパラメータを調査するため、構築した PP 無限鎖結晶モデルについて、結合間ポテンシャル、非結合ポテンシャル、システム密度を変化させて、分子力学法にて弾性率を計算し、分子軸方向の弾性率  $E_\ell$  と分子軸と垂直方向の弾性率  $E_t$  の比  $\alpha = E_\ell / E_t$  を調べた。図 2.7 に PP 結晶無限鎖のスナップショットおよび表 2.1 に弾性率計算結果および文献値 [6] との比較結果を示す。このとき使用した結合ポテンシャルは、FENE ポテンシャル [7]、非結合相互作用はレナードジョーンズポテンシャルで Cutoff 距離  $2\sigma$  である。

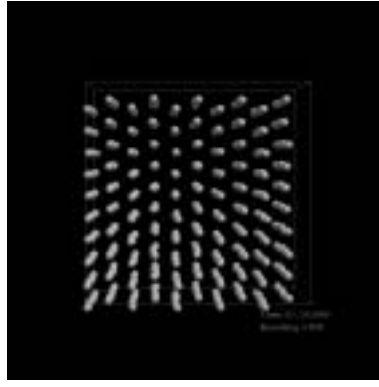


図 2.7: PP 無限鎖結晶構造のスナップショット

表 2.1: PP 無限鎖結晶モデルの弾性率計算値（無次元数）と文献値（単位 GPa）の比較

	$\rho_c$	$n$	$\mu$	$m$	$\ell$	$k$	$E_\ell^{crystal}$	$E_t^{crystal}$	$\alpha$
sample 1	1.00	935.7	2.9	16.1	2.5	26.4	935.4	40.1	23.3
sample 2	1.06	999.0	7.4	24.2	9.2	47.7	997.3	60.9	16.4
sample 3	1.11	1056.7	11.9	32.4	17.1	78.2	1052.9	91.7	11.5
Nakamae							33.3	2.9	11.5

表 2.1 より、密度  $\rho_c = 1.11$  のとき、PP 結晶軸方向と軸と垂直方向の弾性率比  $\alpha$  が、文献値とで一致する。よって本ポテンシャルは、結晶密度 1.11 としたときに PP の結晶弾性率比を再現するポテンシャルであると言う事が出来る。つぎにこのポテンシャルを用いて、非晶 PP ガラス状態の弾性率を計算を試みた。実験から PP 結晶と非晶の密度比  $\rho_c/\rho_a = 1.11$  であることから、本計算における非晶ガラス構造のシステム密度を 1 として構築した。弾性率計算においては、非晶構造が三次元的に等方材料であると仮定して計算した。表 2.2 に計算結果を示す。非晶ガラス状態での引っ張り弾性率  $E_{a(glass)}$  は、24.1 となり表 2.1 の分子軸と直角方向の結晶弾性率  $E_t$  より低くなった。実際の PP においても、文献 [4][6] より  $E_t > E_{a(glass)}$  となることから、本ポテンシャルは定性的ではあるが非晶 PP ガラス状態の弾性率をも表す事が出来る。よって PP を対象した結晶 非晶ラメラ構造は、本ポテンシャルを用いて作成する事にした。

表 2.2: PP 非晶モデルの弾性率計算値（無次元数）

	$\rho_a$	$\lambda$	$\mu$	$E_a^{glass}$
this work	1.00	35.17	8.61	24.1

#### ● PP 結晶 非晶ラメラ構造の作成

結晶 非晶ラメラ構造は、2 種類作成した。一つは分子力学法によって弾性定数を計算するためのシステムサイズが小さいモデルで 500 ピーズの鎖 2 本からなる。もう一つはラメラ構造に実際に引っ張り変形を与えるためのモデルであり、1200 ピーズの鎖 4 本からなるモデルである。結晶部密度 1.11、非晶部密度 1.0 の設定下、それぞれ COGNAC の lamellar generator 機能を用いて結晶 非晶ラメラ構造を作成した。このとき前者では、結晶部 10 非晶部 5 のラメラ構造、後者は、結晶部 12 非晶部 8 のラメラ構造とした。

- ラメラ構造の弾性率計算結果

500 ピーズ 2 本鎖のラメラ構造作成後、低い温度で十分長い間構造緩和させた後、分子力学法を用いて軸対称異方性体の弾性率を計算した。また、先の無限鎖結晶および非晶弾性率の計算結果を用いて、分子軸方向を直列モデル (2.33 式)、分子軸と直角方向を並列モデル (2.34 式) とした時の弾性率を求め、ラメラモデルの弾性率と比較した。表 2.3 に結果を示す。

直列モデル (分子軸方向)

$$\frac{1}{E_{\ell}^{lamellar}} = \frac{\phi_c}{E_{\ell}^{crystal}} + \frac{\phi_a}{E_a^{glass}} \quad (2.33)$$

並列モデル (分子軸直角方向)

$$E_t^{lamellar} = \phi_c E_t^{crystal} + \phi_a E_a^{glass} \quad (2.34)$$

表 2.3: PP 結晶 非晶ラメラモデルの弾性率計算値および直列並列モデルを用いた計算結果の比較

	$n$	$\mu$	$m$	$\ell$	$k$	$E_{\ell}^{lamellar}$	$E_t^{lamellar}$
lamellar	104.3	0.0253	23.3	36.5	96.1	90.4	72.9
series						90.2	
parallel							74.8

ラメラ構造の 2 つの弾性率  $E_{\ell}^{lamellar}$  および  $E_t^{lamellar}$  は、ほぼ正確に並列モデルおよび直列モデルを用いて求めた結果と一致するという妥当な結果を示した。上記結果は、高分子の結晶 非晶ラメラ構造の弾性率は、結晶弾性率を 2 つの異方性を考慮した弾性率  $E_{\ell}$  および  $E_t$  に分けたときに、上記並列モデルおよび直列モデルおよび結晶化度だけで表せる事を示している。これらの結果を踏まえると、結晶性高分子固体の弾性率  $E$  は、図 2.8(a) や (b) のモデルが考えられ、次式 (2.35, 2.36) を提案する事が出来る。ここで (a)、(b) はそれぞれ 2 つの異方軸ごとの弾性率成分を並列および直列に繋いだものである。

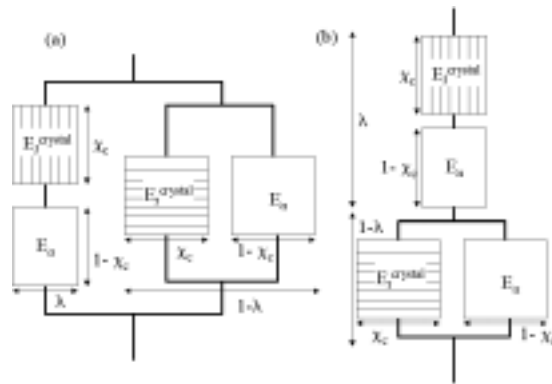


図 2.8: 結晶性高分子の Mechanical モデル (a) 並列 (b) 直列

(a) 並列モデル

$$E = \lambda \frac{E_{\ell}^{crystal} E_a}{\chi_c E_a + (1 - \chi_c) E_{\ell}^{crystal}} + (1 - \lambda)(\chi_c E_t^{crystal} + (1 - \chi_c) E_a) \quad (2.35)$$

## (b) 直列モデル

$$\frac{1}{E} = \frac{\lambda(\chi_c E_a + (1 - \chi_c) E_\ell^{crystal})}{E_\ell^{crystal} E_a} + \frac{1 - \lambda}{\chi_c E_t^{crystal} + (1 - \chi_c) E_a} \quad (2.36)$$

ここで、 $E_\ell^{crystal}$ 、 $E_t^{crystal}$  は結晶分子軸方向および直角方向の弾性率、 $E_a$  は非晶弾性率、 $\chi_c$  は結晶化度、 $\lambda$  は分子軸配向度であり、無配向では  $\lambda = \frac{1}{3}$  となる。これらのモデルは、これまで高分子材料の弾性率が直列および並列で複合したモデルで表せるとする高柳モデル [8] における結晶部の弾性率を異方軸を考慮して拡張したモデルと言う事もできる。今後これらのモデルの検証を行なう必要がある。

- ラメラ構造の引張特性

1200 ピーズ 4 本鎖のラメラ構造作成後、低い温度で十分長い間構造緩和させた後、ポアソン比 0.3 でラメラ結晶軸方向に引っ張り変形を与えた。この時のラメラ軸方向の応力と歪み量の関係を図 2.9 に示す。

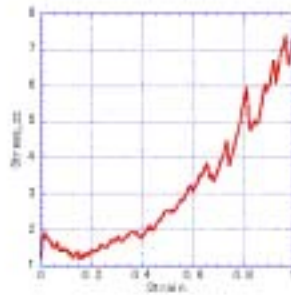


図 2.9: 応力歪み曲線

図から明らかなように、歪み量 1.5%にて降伏点が見られ、一度応力が低下した後、再度応力上昇が見られた。このような挙動は、PP に代表されるように結晶性高分子材料の応力歪み曲線で通常に見られるものである。また、初期歪みおよび応力から計算したヤング率および分子力学計算で求めた結晶及び非晶弾性率の直列モデルから計算したヤング率は、それぞれ 63.5 および 58.3 とほぼ一致した値を得た。これは先に述べた結晶軸方向の弾性率が直列モデルで表せる事を検証した結果である。以上の事から、ラメラ構造の引っ張り変形における弾性率計算結果の妥当性が示された。また、降伏点前後での結晶・非晶ラメラ構造の構造変化をスナップショットで観察したが、明確な差異は見られなかった。一方、PE(ユナイティッドアトム)モデルのラメラ構造を同様に作成した際の引っ張り挙動では、初期降伏において結晶部の局所的な滑り破壊が観察されている [9]。今回は同様の現象は観察できなかったが、これら降伏挙動の解明には、応力分布の時間解析など、より詳細な調査が必要である。今後検討していくつもりである。

## 2.3 サンプルデータ

一連の検討に用いたサンプルデータを、

```
AMUSE/sample/lamellar/sample1
                        /sample2
                        /sample3
```

以下にまとめた。

### 1. 「PP 無限鎖結晶モデルの弾性率計算 ( /sample1 )」

説明：

PP 無限鎖結晶モデルについて、セルに微小変形を与えた時のエネルギー最小化計算を行ない、最小エネルギーを求める。入力 UDF では、例として  $c$  軸方向に  $\pm 0.001$  の歪みを連続的に与えて計算している。計算結果は、2.30 式をもとに一般的な表計算ソフトを用いて計算することで求める事が出来る。

表 2.4: サンプルデータ：PP 無限鎖結晶モデルの弾性率計算

入力 UDF	RestartUDF Read_Set_of_MoleculesUDF	出力 UDF
bs_crystal_def.udf	bs_crystal_mm_out.udf	bs_crystal_def_out.udf

主な設定パラメータ

- Solver.Solver\_Type....”Minimize”
- Minimize.Type\_Keyword....”Cascade”
- Minimize.Converge\_Force....0.0001
- Minimize.Strain\_Tensor....{ 0 0 0.001 0 0 0 } { 0 0 -0.001 0 0 0 }
- Boundary\_Conditions.Periodic\_Bond....1 (無限鎖モデルのため)

### 2. 「PP 結晶 非晶ラメラモデルの作成 ( /sample2 )」

説明：

ばねビーズモデル 1200beadsX4 分子鎖の結晶 非晶ラメラ構造を Lamella\_Builder 機能を使って作成する。結晶密度は 1.11、非晶密度は 1.0、結晶部長さ 12、非晶長さ 8。構造作成後 Relaxation で構造緩和させる。その後、低温 ( $T=0.1$ ) で 10step ほど MD 計算。

表 2.5: サンプルデータ：PP 結晶 非晶ラメラモデルの作成

入力 UDF	Read_Set_of_MoleculesUDF	出力 UDF
bs_lamella_in.udf	bs_lamella_in_str.udf	bs_lamella_in_out.udf

主な設定パラメータ

- Temperature....0.1
- Total\_Steps....10

- Solver.Solver\_Type....”Dynamics”
- Solver.Dynamics\_Algorithm....”NVE”
- Initial.Structure.Unit\_Cell....{ 0.0 0.0 20.0 90.0 90.0 90.0 }
- Generate\_Type.Type\_Keyword....”LAMELLA”
- Generate\_Type.Lamella.Lamella\_length....12.0
- Generate\_Type.Lamella.Random\_Param.Density....1.0
- Generate\_Type.Lamella.Helix.Density....1.11

### 3. 「PP 結晶 非晶ラメラモデルの引張変形 ( /sample3 )」

説明：

「PP 結晶 非晶ラメラモデルの作成」で作成した構造について、分子軸方向 (z 軸) に引っ張り変形を行なう。ポアソン比は 0.5。引っ張り速度は 100step で  $0.1\sigma$ 。

注意：

実際に変形させる場合は、「PP 結晶 非晶ラメラモデルの作成」で十分長時間 MD 計算を行ない、平衡状態の初期構造が得られている事が望ましい。

表 2.6: サンプルデータ：PP 結晶 非晶ラメラモデルの引張変形

入力 UDF	RestartUDF Read_Set_of_MoleculesUDF	出力 UDF
bs_lamella_elong.udf	bs_lamella_in_out.udf	bs_lamella_elong_out.udf

#### 主な設定パラメータ

- Temperature....0.1
- Total\_Steps....2000
- Output\_Interval\_Steps....1000
- Deformation.Cell\_Deformation.Simple\_Elongation.Elongation\_Rate....0.1
- Deformation.Cell\_Deformation.Simple\_Elongation.Poisson\_Ratio....0.5
- Solver.Solver\_Type....”Dynamics”
- Solver.Dynamics\_Algorithm....”NVE”





## 第3章 線形弾性体モデル

### 3.1 背景

汎用ポリオレフィン材料の多くは、異種高分子のポリマーブレンドとして用いられている。これらのポリマーブレンドは、相分離状態において、ブレンド間の相互作用力などに依存する複雑な構造を示すことが知られている。また、このような相分離構造は、工業用材料としての機械的物性に大きな影響を与えられている。そこで、ここでは本プロジェクトで開発された線形弾性体シミュレータを用いた研究に関して紹介する。

### 3.2 研究成果

#### 3.2.1 弾性体シミュレータ

本シミュレータの特長として、主に以下のことが挙げられる。

- 異なる弾性率を有する物質の混合体の取り扱いが可能
- 等方・非等方に限定しない物質の取り扱いが可能
- 指定した変形様式に関して、系全体のひずみ自由エネルギーが最小となる場合の「総ひずみ自由エネルギー」「各メッシュ点の自由エネルギー・ひずみ量」を得ることが可能
- SUSI・MUFFIN シミュレータ共通 UDF に準拠することで、動的平均場法シミュレータ SUSI による計算結果の本シミュレータへの導入が容易（より容易な SUSI とのズームングの実現）

はじめに、弾性体シミュレータについて、AMUSE に関連した内容を中心にその理論背景等を簡単に記す。さらに詳細な理論的背景に関しては、多相構造シミュレータ MUFFIN の弾性体シミュレータの部分参照してほしい。

##### 3.2.1.1 等方弾性体の計算

等方弾性体に対してある変形を加えた場合、単位体積あたりのひずみ自由エネルギーは以下の式であらわすことができる。

$$f = \left\{ G(e_{ij} - \frac{1}{d}\delta_{ij}e_{ll})^2 + \frac{K}{2}e_{kk}^2 \right\} \quad (3.1)$$

ここで、 $G$  はせん断弾性率、 $K$  は体積弾性率、 $d$  は次元数、 $e_{ij}$  は変位ベクトルから計算されるひずみである。

計算時には、入力データとして、 $G$  および  $K$  を与え（複数成分の場合には、各成分それぞれについて与える）さらに各面に対する応力もしくは変位を与えることで加える変形モードを指定する。最終的に全体のひずみ自由エネルギーが最小となるように各点の変位を決定し、ひずみ自由エネルギーなどを算出する。

### 3.2.1.2 非等方弾性体の計算

本シミュレータでは、非等方弾性体として、一軸異方性（軸対象異方性）弾性体に限り、取り扱いが可能である。一軸異方性弾性体の場合、弾性体の弾性定数は  $n$ 、 $l$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $\mu$  の5つ存在し、応力  $\sigma_{ij}$  とひずみ  $e_{ij}$  を結びつける係数行列として次のように表現できる（ $x$  軸を異方軸とした場合）。

$$\begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} n & l & l & 0 & 0 & 0 \\ l & k+m & k-m & 0 & 0 & 0 \\ l & k-m & k+m & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ e_{yz} \\ e_{zx} \\ e_{xy} \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

単位体積あたりのひずみ自由エネルギー  $f$  は、これらの弾性定数から求められる係数  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$ 、 $D_5$  を用いて、以下の式であらわすことができる。

$$\begin{aligned} f = & \left\{ D_1 \delta_{ij} \delta_{kl} + D_2 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} D_3 (\delta_{ij} n_k n_l + \delta_{kl} n_i n_j) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} D_4 (\delta_{ik} n_j n_l + \delta_{jl} n_i n_k) + \frac{1}{2} D_5 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{jk} \delta_{il}) \right\} e_{ij} e_{kl} \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで、 $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$ 、 $D_5$  は  $n$ 、 $l$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $\mu$  と次の関係がある。

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{k-m}{2} \\ D_2 &= \frac{n+k-m}{2} - l - \mu \\ D_3 &= l - k + m \\ D_4 &= \mu - m \\ D_5 &= m \end{aligned} \quad (3.4)$$

計算時には、各成分について  $n$ 、 $l$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $\mu$  および異方軸方向を与え、等方弾性体の場合と同様に変形を指定する。また、output として非等方に関する情報を得たい場合には、知りたい異方軸方向の入力も必要となる。もちろん、等方・非等方の混合体の計算も可能である。

### 3.2.1.3 AMUSE における計算結果の解析

本シミュレータでは、計算結果として変位ベクトルやひずみ自由エネルギーの空間分布などを得ることが出来る。AMUSE における弾性体シミュレータの大きな役割の一つは、異種複数成分が構造を有して存在する場合の平均（バルク）弾性率の算出であるが、今回、弾性体シミュレータによって得られる変位ベクトルとひずみ自由エネルギーを用いることでその実現を試みた。

ここでは、等方弾性体および非等方弾性体について、弾性体シミュレータの計算結果を用いて平均弾性率を求める方法を記す。

#### 等方弾性体の場合

式（3.1）を用いて系全体について計算した場合、系全体の総ひずみ自由エネルギー  $F$  は次の式であらわすことができる。ここで、系は異なる弾性定数を示す複数成分で構成されている場合を対象としているので、系内の平均的な弾性率をせん断弾性率については  $G_{ave}$ 、体積弾性率については  $K_{ave}$  とする。

$$F = G_{ave} \Sigma \left\{ \left( e_{ij} - \frac{1}{d} \delta_{ij} e_{ll} \right)^2 \right\} + K_{ave} \Sigma \left( \frac{1}{2} e_{kk}^2 \right) \quad (3.5)$$

次に示したように、計算実行時には  $F$  に相当する値として total free energy、 $\Sigma\{(e_{ij} - \frac{1}{d}\delta_{ij}e_{ll})^2\}$  として strain multiple for G、 $\Sigma(\frac{1}{2}e_{kk}^2)$  として strain multiple for K が求められる（計算実行中の結果をテキストファイル等に出力すると良い）。

計算実行結果の一部（sample file "susil\_1\_result.txt" より引用）

```
.....
.....

final iteration= 865
residue= 4.74506e-07 (norm_delta_x/norm_x)^2= 5.94209e-30 residue/|B|=...
BREAK !!!!!

===== total free energy      : 34.0746
===== strain multiple for K : 0.00981145
===== strain multiple for G : 1.19376
AXISYMMETRIC_MODULUS_EVALUATION_AXES are not given.
===== free energy maximum = 0.0288739 at ( 7.5, 5.5, 9 )
===== free energy minimum = 0.000815436 at ( 15.5, 11.5, 15 )
*****
The One Step Evolution Procedure has been Finished !
*****

.....
.....
```

これらの結果と式 (3.5) を用いて  $G_{ave}$  及び  $K_{ave}$  を求める。ここで、求めようとする値は  $G_{ave}$  及び  $K_{ave}$  の2つであるため、少なくとも2種類以上の異なる変形モードを加えた場合についての total free energy、strain multiple for G、strain multiple for K を式 (3.5) に代入すれば、 $G_{ave} \cdot K_{ave}$  を求めることが出来る。

なお、式 (3.5) は、変形すると式 (3.6) のように  $y = ax + b$  型の単純な一次式であらわす事が出来るので、各変形モードの計算結果を式 (3.6) に基づいてプロットした場合の直線の交点が  $(G_{ave}, K_{ave})$  と考えることも出来る。

$$K_{ave} = -\frac{\Sigma\{(e_{ij} - \frac{1}{d}\delta_{ij}e_{ll})^2\}}{\Sigma(\frac{1}{2}e_{kk}^2)}G_{ave} + \frac{F}{\Sigma(\frac{1}{2}e_{kk}^2)} \quad (3.6)$$

今回の検討では、「せん断」・「一軸圧縮」・「二軸圧縮」の変形を x、y、z の3軸方向に回した計9モードの計算結果を用いて解析を行った。

#### 非等方弾性体の場合

非等方弾性体についても、原理は等方の場合とほぼ同じであるが、未知の弾性定数が5つと多いこととひずみ自由エネルギーを計算する場合の5つの係数は弾性定数そのままでないという点が異なる。系全体の総ひずみエネルギー  $F$  は、式 (3.3) より次の式であらわすことが出来る。等方弾性体の場合と同様に、系は異なる弾性定数を示す複数成分で構成されている場合を対象としているので、係数  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$ 、 $D_5$  については、系内の平均的な値として、各々“ $_{ave}$ ”の添え字をつけて示す。

$$F = D_{1,ave}\Sigma(\delta_{ij}\delta_{kl}e_{ij}e_{kl}) + D_{2,ave}\Sigma(n_in_jn_kn_le_{ij}e_{kl}) + D_{3,ave}\Sigma\left(\frac{1}{2}(\delta_{ij}n_kn_l + \delta_{kl}n_in_j)e_{ij}e_{kl}\right)$$

$$+D_{4,ave}\Sigma\left(\frac{1}{2}(\delta_{ik}n_jn_l+\delta_{jl}n_in_k)e_{ij}e_{kl}\right)+D_{5,ave}\Sigma\left(\frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{jk}\delta_{il})e_{ij}e_{kl}\right) \quad (3.7)$$

計算実行時には、等方の場合と同様に、総ひずみ自由エネルギーに関する値 total free energy や指定した軸方向に関する係数  $D_{i,ave}$  の総ひずみ量 strain multiple for coef\_i が求められるので、異なる変形モードの計算結果の回帰分析等により係数  $D_1 \sim D_5$  を求め、さらに式 (3.4) を基に平均弾性率  $n_{ave}$ 、 $l_{ave}$ 、 $k_{ave}$ 、 $m_{ave}$ 、 $\mu_{ave}$  を求めることができる。

等方の場合と同様に、今回の計算では、「せん断」・「一軸圧縮」・「二軸圧縮」の変形を x、y、z の 3 軸方向に回した計 9 モードの計算結果を用いて解析を行った。

### 3.2.2 バルク弾性率の予測

汎用ポリオレフィン材料の多くは、異種高分子のポリマーブレンドとして用いられており、相分離状態において複雑な相分離構造を示すことが知られている。このような相分離構造が材料物性に与える影響は重要であり、非常に多くの研究がなされている。そこで、弾性体シミュレータを用いて、相分離構造が異なる場合の平均弾性率の変化を PP/エラストマーブレンド系を想定して検討を試みた。

#### 3.2.2.1 計算条件

計算・解析手順を簡単に示す。なお、ここでは全ての材料を等方弾性体として取り扱う。

##### 1. 入力 udf の作成

- 各成分の  $G$  及び  $K$  の入力
- 各成分体積分率の入力      など

##### 2. 計算の実行

##### 3. 解析

- 等方弾性体としての解析 (式 (3.6)) ... $G_{ave}$ 、 $K_{ave}$  の算出
- $G_{ave}$ 、 $K_{ave}$ 、平均ヤング率  $E_{ave} \left( = \frac{9K_{ave}G_{ave}}{3K_{ave}+G_{ave}} \right)$  の比較

今回は、この手法を用いて、エラストマー中に PP が分散して存在したモデル構造である「球構造」、ジャングルジム状に PP 及びエラストマーが連続したモデル構造である「共連続構造」、動的平均場法 (SUSI) によって得られた構造「susi1 構造」、総体積分率を変えず susi1 構造をある濃度の閾値で 0.1 の濃度に変化させた「susi2 構造」の計 4 種類の構造について、検討を行った。それぞれの構造を図 3.1-3.3 に示す。いずれも、白い部分が PP である。

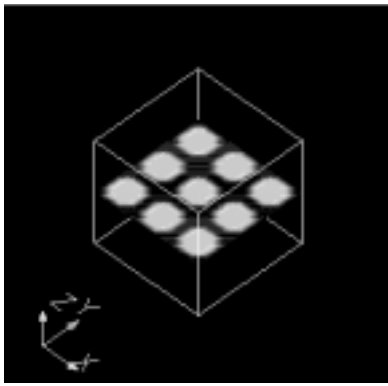


図 3.1: 球構造 (断面図)

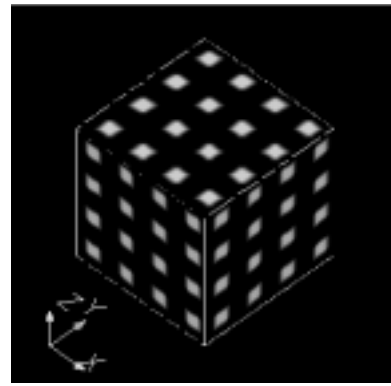


図 3.2: 共連続構造

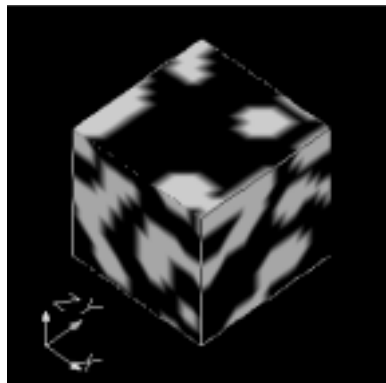


図 3.3: susi 構造

計算の実行には、「PP の弾性率」及び「エラストマーの弾性率」が必要となるが、今回は表 3.1 の値を用いた。各成分の弾性率とも、文献 [10] のヤング率  $E$  を参考にした。

表 3.1: 「バルク弾性率の予測」で用いた弾性率

材料	記号	弾性率 (MPa)	材料	記号	弾性率 (MPa)
PP	$G$	1.0	エラストマー (SEBS)	$G$	0.50
	$K$	833.333		$K$	2000

### 3.2.2.2 計算結果

これらの弾性率を用いた計算で得られた結果を解析することで求められた各構造の平均ヤング率  $E_{ave}$  を表 3.2 に、文献 [10] で示された各モデルとの比較結果を図 3.4 に示す。

これらの結果から、界面が存在しないモデル構造については、文献 [10] に示されるモデルの値にほぼ一致する値となった。さらに、「共連続構造」の方が分散構造である「球構造」よりも高い値を示しており、文献 [10] で示されている共連続構造の存在によるヤング率の増大という実験結果とも一致した。

一方で、susi1 構造に関しては、完全均一の相溶状態（並列モデル）と共連続構造（Davies モデル）の中間の値をとった。susi1 構造は、動的平均場法により均一相溶状態からある程度相分離が進行した状態の構造であり、見かけ上相溶状態と共連続構造の共存という結果になったものと考えられる。susi2 構造は、susi1 構造か

表 3.2: 「バルク弾性率の予測」の計算結果

構造	$E_{ave}$ (MPa)	対応するモデル [10]
モデル球構造	3.753	series
モデル共連続構造	34.67	Davies
susi1 構造	91.84	
susi2 構造	50.99	

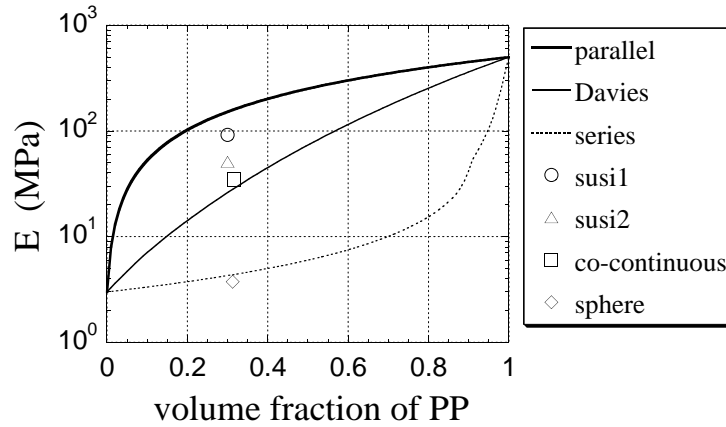


図 3.4: 求められた平均ヤング率と文献 [10] で示された各モデルとの比較

ら均一相溶部分に相当する界面部分を強制的に取り除いたと考えられる構造であり、その結果としてモデル共連続構造の値により近づいたと考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

以上のように、各成分が同じ体積分率で整理できる材料でも、その内部構造により発現する物性値は異なる結果が得られた。また、これらの結果は実験結果の傾向と良く一致した。このことは、非相溶材料における相分離構造の重要性を示していると考えられる。

### 3.2.3 配向微結晶弾性率の計算

PE や PP など結晶性材料は、結晶分子鎖方向に大きな弾性率を有することが知られており、その配向が材料物性に及ぼす影響は非常に大きいと考えられる。そこで、弾性体シミュレータを用いて、配向度が大きく異なる場合の平均弾性率の違いについて、PP を想定して検討を行った。

#### 3.2.3.1 計算条件

計算・解析手順を以下に示す。なお、ここで扱う系は等方・非等方弾性体の混合系であるが、入力時には各成分の物性（等方か非等方か）に合わせた取り扱いを、解析時には系全体の性質に適した方法を用いる。

##### 1. 入力 udf の作成

- 直方体の結晶部分は一軸異方弾性体として取り扱う... $n$ 、 $l$ 、 $k$ 、 $m$ 、 $\mu$  の入力
- アモルファス部分は等方弾性体として取り扱う... $G$  及び  $K$  の入力
- 知りたい異方軸方向の指定

##### 2. 計算の実行

## 3. 解析

## ● 高配向構造の場合

- 非等方弾性体としての解析 (式 (3.7)) ...  $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$ 、 $D_5$  の算出
- $D_1$ 、 $D_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$ 、 $D_5$  から  $n_{ave}$ 、 $l_{ave}$ 、 $k_{ave}$ 、 $m_{ave}$ 、 $\mu_{ave}$  への変換 (式 (3.5))
- $n_{ave}$ 、 $l_{ave}$ 、 $k_{ave}$ 、 $m_{ave}$ 、 $\mu_{ave}$ 、異方軸方向平均ヤング率  $E_{1,ave} (= n - \frac{l^2}{k})$ 、異方軸直交方向平均ヤング率  $E_{2,ave} (= \frac{4m(n \cdot k - l^2)}{n(k+m) - l^2})$  の比較

## ● 無配向構造の場合

- 等方弾性体としての解析

この方法を用いて、微結晶 PP における PP の配向度合いの影響を検討した。用いた構造は、アモルファス PP に直方体の結晶 PP ドメインが存在する (浮かんだ) 構造である。なお、「高配向構造」では結晶 PP ドメインの異方軸方向が  $z$  軸方向にそろっているのに対し、「無配向構造」では結晶 PP ドメインの異方軸方向はランダムである。用いた構造を図 3.5 に示す。

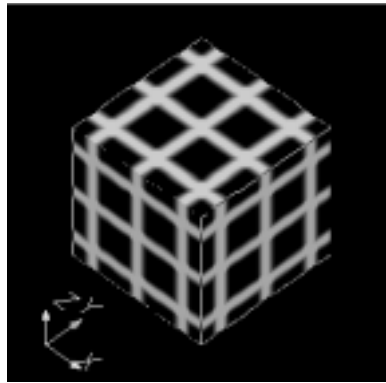


図 3.5: 微結晶モデル (黒い部分が結晶 PP)

計算の実行に必要な「PP 結晶の非等方弾性率」及び「PP アモルファスの弾性率」には表 3.3 の値を用いた。なお、結晶部分の弾性率は文献 [6] の  $E_1$  及び  $E_2$  と粗視化動力学シミュレータ COGNAC の計算結果を用いて求めた。

表 3.3: 「配向微結晶弾性率の計算」で用いた弾性率

材料	記号	弾性率 (MPa)	材料	記号	弾性率 (MPa)
PP 結晶	$n$	33396.4	PP アモルファス	$G$	0.50
	$l$	438.251		$K$	2000
	$k$	1992.05			
	$m$	1141.73			
	$\mu$	377.300			

## 3.2.3.2 計算結果

これらの条件で計算を行った結果、高配向結晶 PP の場合は  $E_{1,ave} = 1078(\text{MPa})$ 、 $E_{2,ave} = 57.52(\text{MPa})$  となった。一方、無配向結晶 PP の場合は、 $E_{ave} = 552.2(\text{MPa})$  の値を得た。両者の結果の差異は、結晶の配向を考慮すると妥当な傾向であると考えられる。



### 3.3 サンプルデータ

一連の検討に用いたサンプルデータを、

AMUSE/sample/elastic

以下にまとめた。

前述のとおり、今回の計算においては、「せん断」・「一軸圧縮」・「二軸圧縮」の変形を計 9 モード取り扱っている。ここでは、「バルク弾性率の予測」で扱われた「susil 構造」を用いて、サンプルデータについて説明する。

susil 構造については、9 つの変形モードに対応して、表 3.3 に示すサンプルデータが用意されている。

表 3.4: susil 構造のサンプルデータ

変形モード	入力 udf ファイル名	出力 udf ファイル名	計算実行結果ファイル名
x 軸方向せん断	susil_1.in.udf	susil_1.out.udf	susil_1.result.txt
z 軸方向せん断	susil_2.in.udf	susil_2.out.udf	susil_2.result.txt
y 軸方向せん断	susil_3.in.udf	susil_3.out.udf	susil_3.result.txt
x 軸方向圧縮	susil_4.in.udf	susil_4.out.udf	susil_4.result.txt
y 軸方向圧縮	susil_5.in.udf	susil_5.out.udf	susil_5.result.txt
z 軸方向圧縮	susil_6.in.udf	susil_6.out.udf	susil_6.result.txt
x,y 軸方向圧縮	susil_7.in.udf	susil_7.out.udf	susil_7.result.txt
y,z 軸方向圧縮	susil_8.in.udf	susil_8.out.udf	susil_8.result.txt
z,x 軸方向圧縮	susil_9.in.udf	susil_9.out.udf	susil_9.result.txt

計算実行結果ファイル内には、計算実行時に得られる解析に必要な値が含まれている。

susil 構造以外の構造についても用いた変形モードは上記 9 つの変形モードと同一であり、これらの構造の udf ファイルの内容は、構造の違いとそれに関連した部分（成分数"NUMBER\_OF\_COMPONENTS"（"parameter/physical\_parameter"内）、初期化条件"INITIALIZE"（"dynamics\_manager"内）など）以外はほとんど同じである。よって、susil 構造以外の構造のサンプルデータについては、「x 軸方向せん断」の場合のみのファイルを用意した（表 3.5, 3.6）。これらのサンプルデータの入力 udf ファイルにおいて、変形モードを susil 構造で用意した各変形モードに置き換え（"region\_condition/condition"内）、これに合わせて周期境界条件を置き換える（"parameter/mesh\_parameter"内）ことで計算の実行は可能である。

#### 3.3.0.3

表 3.5: 「バルク弾性率の予測」のサンプルデータ

構造	入力 udf ファイル名	出力 udf ファイル名	計算実行結果ファイル名
susi2 構造	susi2.in.udf	susi2.out.udf	susi2.result.txt
球構造	sphere.in.udf	sphere.out.udf	sphere.result.txt
共連続構造	cocon.in.udf	cocon.out.udf	cocon.result.txt

#### 3.3.0.4



表 3.6: 「配向微結晶弾性率の計算」のサンプルデータ

構造	入力 udf ファイル名	出力 udf ファイル名	計算実行結果ファイル名
高配向構造	micro_ori_in.udf	micro_ori_out.udf	micro_ori_result.txt
無配向構造	micro_ran_in.udf	micro_ran_out.udf	micro_ran_result.txt



## 第4章 界面モデル

### 4.1 背景

ポリプロピレン/エラストマーブレンドの界面剥離挙動解析を SUSI-COGNAC 間のズーム機能に応用し実施した。ポリプロピレンブレンド系界面の破壊挙動に関する最近の研究 [11] では、界面での絡み合いの重要性を指摘し、その制御に関して分子鎖の多分散性の影響を定性的に報告している。分子量分布、モノマー組成分布等、一次構造上多数の自由度を持つ材料系であるが、ここでは分子の多分散性が界面剥離挙動に及ぼす影響に関してモデル計算を試みた。

### 4.2 研究成果

#### 4.2.1 SUSI による界面モルフォロジーの予測

多分散性の影響を解析するために、長鎖/短鎖のバイモーダルな同一の分子量分布を持つ A/B 2 元系（長鎖/短鎖を区別し 4 元系）ブレンドを計算モデルとし、SUSI により一次元の平衡構造を計算する。1 つの界面が存在する平衡構造は、NEUMANN 境界条件の下、各成分の系内の体積分率  $\Phi_i^0$ 、鎖長  $N_i$ 、セグメント間相互作用パラメータ  $\chi_{AB}$  を与え SUSI の一次元の静的カノニカル計算から形成する。この時、外的条件として自己無撞着場の初期値を設定することにより静的平衡構造を簡単にシミュレートすることができる。尚、COGNAC において分子鎖の初期構造を効率的に生成させるために、個々のセグメント空間体積分率  $\phi_n(\mathbf{r})$  を出力させる必要がある。ここで、 $n$  はセグメント ID ( $=1, 2, \dots$ )、 $\mathbf{r}$  は位置である。以上の計算の妥当性は鎖長、系内の体積分率を適当に与えた数種のブレンド系での界面張力の計算から確認されている。SUSI マニュアル参照。

多分散系ブレンドにおける A ポリマーの界面近傍での濃度プロファイルの計算結果を、単分散系ブレンドのものと比較して図 4.1 に示す。この結果より相互作用パラメータを小さくすると界面は厚くなり、数平均分子量 ( $=100$ ) を合わせた場合、多分散性の影響はほとんど現れないことがわかる。一方、バルクの濃度を基準に短鎖/長鎖それぞれの成分の濃度プロファイルを図 4.2 に示す。界面近傍に短鎖成分が過剰に存在し、長鎖成分が枯渇する界面モルフォロジーが形成され、多分散性の影響が現れることがシミュレートされた。

これらの計算結果から構成ポリマーの多分散性は何らかの形で界面剥離挙動に影響を及ぼすことが予想される。そこでこれらのモデルサンプルを用いて、界面剥離挙動について SUSI-COGNAC 間のズーム機能を活用し検討をおこなった。

#### 4.2.2 COGNAC へのズームによる界面分子構造の構築

界面剥離挙動の粗視化動力学によるシミュレーションをおこなうために、SUSI により計算されるセグメント濃度分布から分子鎖の初期構造を効率的に生成する方法を開発した。詳細は COGNAC マニュアル参照のこと。以下にその手法の概要と結果を示す。

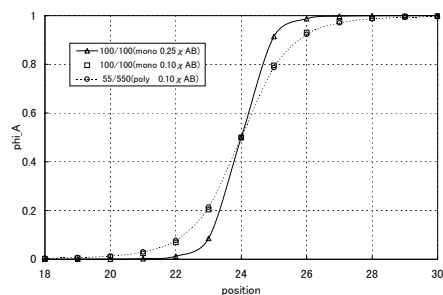


図 4.1: 界面厚みに及ぼす相互作用パラメータ、多分散性の影響

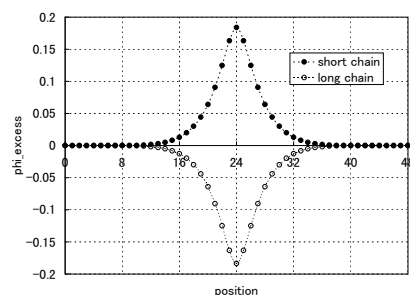


図 4.2: 界面構造に及ぼす多分散性の影響 55/550 (1:1)

#### 4.2.2.1 濃度場拘束ポテンシャル法

SUSI により求めた規則格子点上のセグメント種の体積分率の結果を読み込んで、4.1 式に示すように、設定した  $\chi$  パラメータに応じた拘束力  $U_{ext}(\mathbf{r})$  を加える。この拘束力を与えて MD シミュレーションを行うことにより、他のパラメータを用いることなく、平均場計算で得られる多相構造の濃度分布を再現する分子鎖集合体の構造を短時間の計算で得ることができる。

$$U_A(\mathbf{r}) = \chi_{AB}\phi_B(\mathbf{r}) \quad (4.1)$$

#### 4.2.2.2 Density biased Monte Carlo 法

SUSI で求めた個々のセグメントの空間体積分率分布  $\phi_n(\mathbf{r})$  を利用し、MD シミュレーションに用いる分子鎖の初期座標を発生させる。即ち、平均場理論で求められるセグメント体積分率  $\phi_n(\mathbf{r})$  により重み付けしたモンテカルロ法により、順次鎖を成長させていく。

#### 4.2.2.3 スタガード反射境界条件

MD シミュレーションにおいて通常の反射境界条件では、ユニットセルから出た原子は境界面に対称な位置にイメージを持つ。高分子鎖の場合、このようなイメージを考えると結合している実原子とのオーバーラップが生じ、正常に計算を行うことが出来ない。そこで、境界面に平行に  $1/2$  セルサイズ分ずらした位置にイメー

ジを置くことにより MD シミュレーションにおいて反射境界条件を実現する。

#### 4.2.2.4 界面分子構造

上記の手法を適用して MD シミュレーションを行った分子鎖の構造から得られる濃度分布と、SUSI による平均場計算から得られる濃度分布とを比較した結果を図 4.3 に示す。SUSI で得られる界面での濃度勾配を、COGNAC の結果はよく再現している。これによりブレンド界面の分子構造構築にいて、本ズーミング機構の妥当性が確認された。

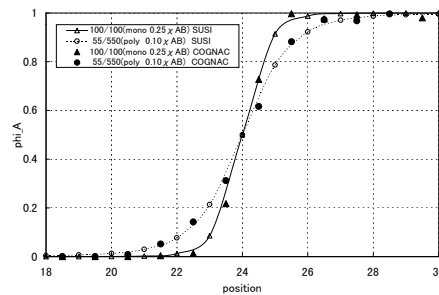


図 4.3: ブレンド界面におけるセグメント A の濃度プロファイル

#### 4.2.3 界面剥離挙動の予測

SUSI-COGNAC 間のズーミング機能により作成した一連のブレンド系界面の変形挙動について、MD シミュレーションによる検討を行った。ここでは、通常の MD シミュレーションの過程で、ユニットセルを一定のタイムステップ毎に変形させ、ユニットセルの変形の際、同時に全原子の座標をユニットセルの変形に対応させてアフィン変形させる計算条件を与えた。また界面の変形については、界面方向のユニットセルサイズは一定に保ち、界面と垂直方向に単純伸張することで、伸張方向の応力成分とセルの歪みとの関係をシミュレートした。詳細は COGNAC マニュアル参照のこと。

得られた結果を図 4.4 に示す。明らかに、いずれのサンプルにおいても明瞭な降伏点が観察される。単分散系において、A,B セグメント間の相互作用パラメータを低くし界面厚みを大きくすると、降伏点応力、降伏点歪みは大きくなるという結果が得られた。しかしながら、同様に界面厚みを広げても多分散性モデルにおいては、単分散系のものほど降伏点の上昇が認められない。降伏点歪みを超えた時点近傍のスナップショットを図 4.5, 4.6, 4.7 に示す。ここで界面の厚みを大きくした時、単分散の系では界面剥離は起きずに凝集破壊が支配的になるものの(図 4.6)、多分散系においては界面剥離が支配的であった(図 4.7)。これらの結果は F.S.Bates 等のメタロセン触媒系ポリオレフィンの接着性発現機構解析の結果[11]を再現するものと考えられる。

以上の結果は、非相溶性ポリマーブレンド系の界面強度に及ぼす分子量分布設計の重要性を示すものであり、本手法はその起源解明においても貴重な知見を与えるものと考えられる。

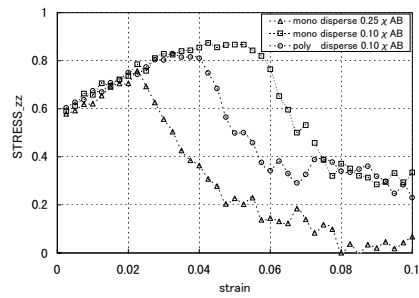


図 4.4: 界面剥離挙動に及ぼす多分散性の影響

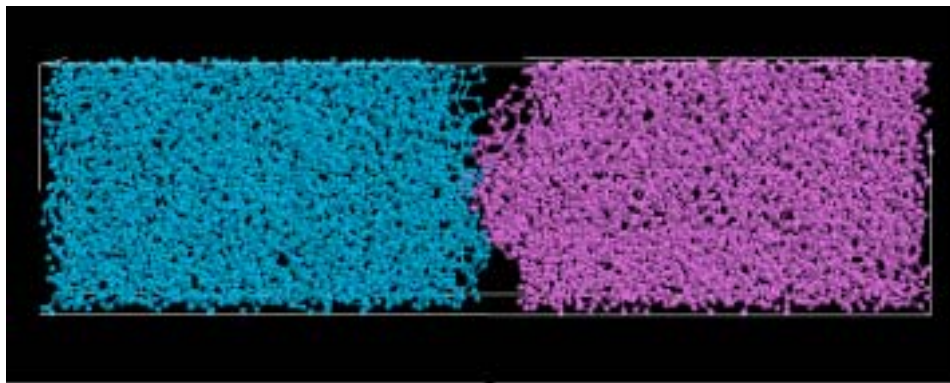


図 4.5: MD による界面剥離シミュレーションのスナップショット：単分散モデル ( $\sigma:0.25$ )

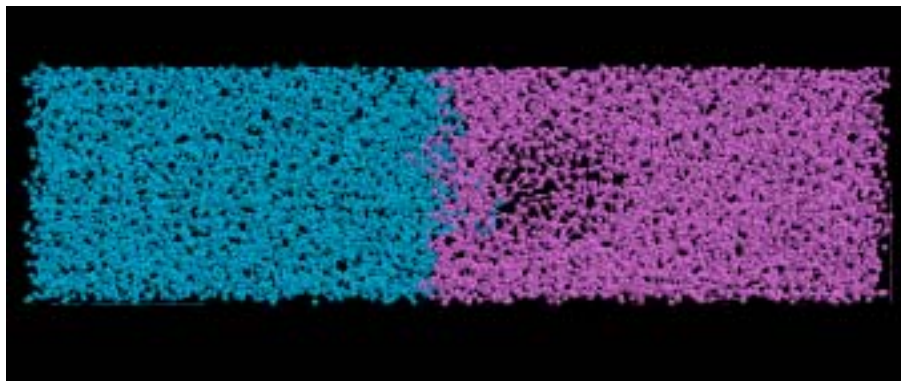


図 4.6: MD による界面剥離シミュレーションのスナップショット：単分散モデル ( $\sigma:0.1$ )

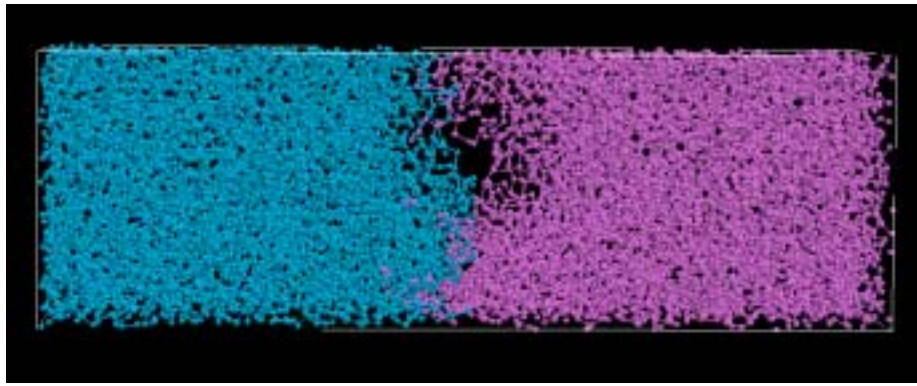


図 4.7: MD による界面剥離シミュレーションのスナップショット：多分散モデル ( $\chi_{AB}:0.1$ )

## 4.3 サンプルデータ

一連の検討に用いたサンプルデータを、

```
AMUSE/sample/interface/morphology
                        /mol_structure
                        /peeling
```

以下にまとめた。以下にサンプル udf ファイルの一覧を示す。

### 1. 「界面モルフォロジー予測 (/morphology)」

出力 udf ファイルは「界面分子構造構築」の "SUSI 出力 UDF" として用いる。

表 4.1: サンプルデータ：界面モルフォロジー予測

計算モデル	入力 udf ファイル名	出力 udf ファイル名
単分散 $\chi_{AB}$ 0.25	cognac100100_eq_uin.udf	cognac100100_eq_uot.udf
単分散 $\chi_{AB}$ 0.1	cognac1001001_eq_uin.udf	cognac1001001_eq_uot.udf
多分散 $\chi_{AB}$ 0.1	cognac555501_eq_uin.udf	cognac555501_eq_uot.udf

### 2. 「界面分子構造構築 (/mol\_structure)」

出力 udf ファイルは「界面剥離挙動」の "MD 初期構造 UDF" として用いる。

### 3. 「界面剥離挙動 (/peeling)」

表 4.2: サンプルデータ：界面分子構造構築

計算モデル	入力 udf ファイル名	出力 udf ファイル名
単分散 $\chi_{AB}$ 0.25 SUSI 出力 UDF 分子構造 UDF	blend_de100100_in.udf cognac100100_eq_uot.udf blend100_silk_str.udf	blend_de100100_out.udf
単分散 $\chi_{AB}$ 0.1 SUSI 出力 UDF 分子構造 UDF	blend_de1001001_in.udf cognac1001001_eq_uot.udf blend100_silk_str.udf	blend_de1001001_out.udf
多分散 $\chi_{AB}$ 0.1 SUSI 出力 UDF 分子構造 UDF	blend_de555501_in.udf cognac555501_eq_uot.udf blend55550_silk_str.udf	blend_de555501_out.udf

表 4.3: サンプルデータ：界面剥離挙動

計算モデル	入力 udf ファイル名	出力 udf ファイル名
単分散 $\chi_{AB}$ 0.25 MD 初期構造 UDF	blend_de100100md_in.udf blend_de100100_out.udf	blend_de100100md_out.udf
単分散 $\chi_{AB}$ 0.1 MD 初期構造 UDF	blend_de10010001md_in.udf blend_de1001001_out.udf	blend_de1001001md_out.udf
多分散 $\chi_{AB}$ 0.1 MD 初期構造 UDF	blend_de555501md_in.udf blend_de555501_out.udf	blend_de555501md_out.udf



## 第5章 結論

### 5.1 結晶-非晶ラメラモデル

1. 結晶間非晶層の無限鎖モデルを用いて、非晶鎖の構造（ループ鎖ならびにブリッジ鎖の分布）の平均場シミュレーションを行った。さらに、これをよく再現する解析解を導出した。
2. 平均場理論より求められる結晶間非晶（インターラメラ）におけるループ鎖／ブリッジ鎖の確率に基づき、分子鎖の初期構造を精度よく効率的に発生させる手法を開発した。構築した結晶 非晶ラメラ構造は、結晶／非晶領域において設定密度を良く再現し、また平均場計算から予測される非晶部分の構造も再現することが確認された。
3. 分子力学法および分子動力学法を用いて、弾性率を計算する機能を開発した。これを用いて、分子軸異方性を持つポリプロピレン結晶モデル構造の弾性率を計算したところ、妥当な結果を得ることが出来た。
4. アイソタクティックポリプロピレンの結晶弾性率を再現するような、ばねビーズモデルのポテンシャルの検討を実施した。このポテンシャルを用いて、結晶 非晶ラメラモデルの弾性率を計算した結果、分子軸方向および分子軸直角方向で、それぞれ直列モデルおよび並列モデルが適用できる事がわかった。またそれらを複合化した高分子固体バルクの Mechanical モデルを提案した。
5. 上記ポテンシャルを用いて、作成した結晶 非晶ラメラ構造の引張挙動を解析した結果、降伏挙動を有する高分子材料に特有の応力歪み特性を示した。またヤング率は、先の直列モデルにて計算した結果とほぼ一致し、引張計算結果および直列モデルの妥当性を示した。

### 5.2 線形弾性体モデル

1. 平均場法シミュレーションなどで得られたモルフォロジーを取り入れ、各成分毎に異なる弾性率を取り扱うことができる3次元有限要素法による線形弾性体シミュレータを開発した。今回開発したシミュレータは等方的弾性体のみならず、一軸異方性弾性体も取り扱うことが可能である。
2. ポリプロピレン/エラストマーブレンド系を想定し、平均場法シミュレーションで計算した3次元モルフォロジーやモデル構造に対して、各構成成分の弾性率の文献値を用いてバルク弾性率の予測を行った。文献で報告されている実験結果との比較を行い、その妥当性を確認した。
3. 微結晶の配向をモデル的に取り扱い、粗視化分子動力学法により計算したポリプロピレン結晶の非等方弾性率を用いて、一軸異方性を考慮したバルク弾性率のモデル計算を行い妥当な結果を得た。

### 5.3 界面モデル

1. 平均場理論より求められる界面のモルフォロジーに基づき、分子鎖の初期構造を精度よく効率的に発生させる手法を開発した。この平均場法シミュレーションから粗視化分子動力学法シミュレーションへのズームング技術を、非相溶性ポリマーブレンド系界面の剥離挙動の解析に適用した。
2. ポリプロピレン/エラストマーブレンドにおける現実的な課題を想定し、多分散性を考慮したモデルブレンド系における一連のシミュレーションにおいて、文献で報告される実験結果との比較を行い、その妥当性を確認した。
3. 今回の結果は、非相溶性ポリマーブレンド系の界面強度に及ぼす分子量分布設計の重要性を示すものである。

り、本手法はその起源解明においても貴重な知見を与えるものと考えられる。

## 参考文献

- 1) DiMarzio, E. A. and Guttman, C. M.: *Polymer*, Vol. 21, p. 733 (1980).
- 2) Guttman, C. M., Dimarzio, E. A. and Hoffman, J. D.: *Polymer*, Vol. 22, p. 1466 (1981).
- 3) Doi, M. and Edwards, S. F. eds.: *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press (1986).
- 4) Theodorou, D. N. and Suter, U. W.: *Macromolecules*, Vol. 19, pp. 139--154 (1986).
- 5) Parrinello, M. and Rahman, A.: *J. Chem. Phys.*, Vol. 76, p. 2662 (1982).
- 6) 中前勝彦, 西野孝, 畑克彦, 松本恒隆: 高分子論文集, Vol. 42, pp. 241--247 (1985).
- 7) Kremer, K. and Grest, G. S.: *J. Chem. Phys.*, Vol. 92, pp. 5057--5086 (1990).
- 8) Takayanagi, M., Uemura, S. and Minami, S.
- 9) 庄司達也, 青柳岳司, 滝本淳一, 土井正男: 高分子学会予稿集, 第 50 巻, p. 559 (2001).
- 10) Veenstra, H., et al.: *Polymer*, Vol. 41, pp. 1817--1826 (2000).
- 11) Chaffin, K. A., Bates, F. S., Brant, P. and Brown, G. M.: *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, Vol. 38, pp. 108--121 (2000).