

高分子の流動結晶化と大変形による高次構造変化の分子過程

山口大院理工 山本隆

[緒言] 高分子の流動場での結晶化や繊維形成は古くて新しい課題である。高分子融液の流動・変形によって誘起される高度な分子配向や速い結晶化は、工学的意義はもちろん、分子シミュレーションによる“直接観察”にも恰好の研究課題を提供している^{1,2}。ここではポリエチレン(PE)およびポリプロピレン(iPP)を題材に、融液からの配向結晶化の詳細、および生成された繊維試料の大変形のメカニズムと変形による高次構造変化や破壊現象などを分子動力学 (MD) 法によって詳細に究明する。

[分子モデルと計算法] PE では、分子量 7000 程度 (炭素数 513) の PE (united-atom model) 21 分子からなる系を考える。iPP においては、比較的短い鎖 (50 モノマー) の 40 分子の系を考える。MD 計算には OCTA の COGNAC を用いた。三次元の周期境界条件の下で二軸圧縮 (一軸伸長) を行い高度に配向した液体を作成した。その後、応力一定の条件で定温での結晶化を観測した。更に、PE に対しては、得られた繊維試料を分子軸方向 (z 軸) および垂直方向 (x-y 方向) に大変形させ、応力-歪み関係や破壊過程を調べた。この予稿では、PE に対する計算結果だけ紹介する。

[結果]

1. 液体の伸長変形の分子過程

高温で作成した等方的液体を z 軸方向に一定の割合で伸長させた (360K で体積一定の条件下で変形) (図 1)。伸長とともに z 軸方向の引っ張り応力の増大と x-y 軸方向の圧縮応力の増大が観測された (図 2)。z 軸方向の応力は、観測した変形領域内では、C-C 結合の z 軸方向の配向秩序と良い相関を示し、光弾性則が明瞭に確認できる。また、各分子鎖の変形は、初期状態での分子鎖の広がりとも強い相関があり、アフィンのな変形をしていることが分かる。

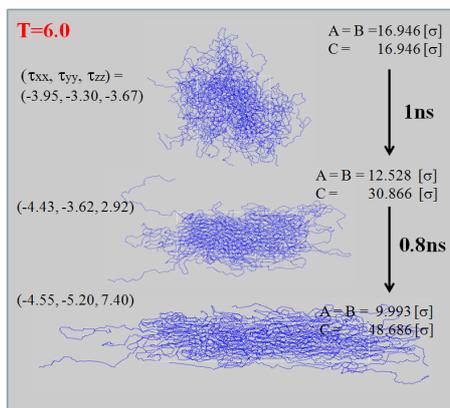


Fig.1 Uniaxial elongation of the PE-melt along the z-axis at 360K.

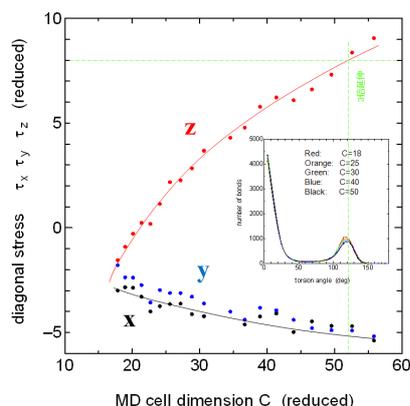


Fig.2 Diagonal components of the stress tensor vs. degree of elongation.

2. 伸長液体の定応力下での結晶化 (繊維形成)

配向融液を応力一定下で長時間放置すると結晶化が開始する。図 3 は $T_c=360K$ での結晶化の様子であり、10ns 程度で急速に結晶化が進行し、明瞭な積層ラメラ構造が形成されている。Melt での R_{gz} の大きな鎖は多くのラメラを貫通して結晶化し、 R_{gz} の小さな鎖は結晶組織中でもコンパクトに折り畳まれている。

空間をメッシュに細分し、メッシュ内でのボンド配向秩序度 P_2 が 0.7 以上の領域を結晶領域と定義したときの、結晶化度の時間変化を図 4 に示す。10ns 程度で結晶化度の増大は飽和し、およそ 40%程度に達する。図 4 に挿入されているグラフは、横軸に trans ボンド数、縦軸に結晶化度を表したものである。両者は良い相関を示しており、分子内秩序は

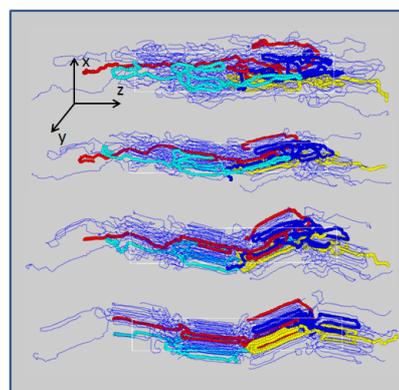


Fig.3 Chains crystallizing from the oriented melt state at 360K, with different colors according to their initial chain extensions.

結晶化度と比例して増大することを示す。更に図5は、非結合エネルギー (van der Waals energy : 黒丸) と内部回転エネルギー (torsion energy : 赤丸) の時間変化であるが、適当にスケールする (inset) と両者は非常に良く一致する。分子間秩序と分子内秩序 (van der Waals energy の減少と torsion energy の減少) は、協同的にかつ同時並行的に進行していることを示し、結晶化前駆のような現象は観測されない。

配向液体からの秩序形成を、trans 連鎖長の分布 (ラメラ厚み) の経時変化として観測すると、結晶化の初期では短い trans 連鎖の成長が観測され、結晶化の後期で徐々に trans 連鎖が長くなっていく。すなわち、初めに薄いラメラが積層構造を形成し、その後に結晶が厚化していることが見てとれる。

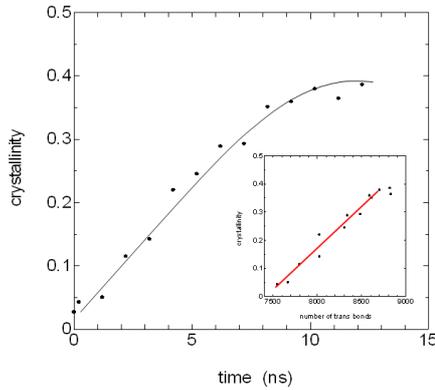


Fig.4 Crystallinity increase vs. time. Plotted also are correlation between the crystallinity and the number of trans-bonds (inset).

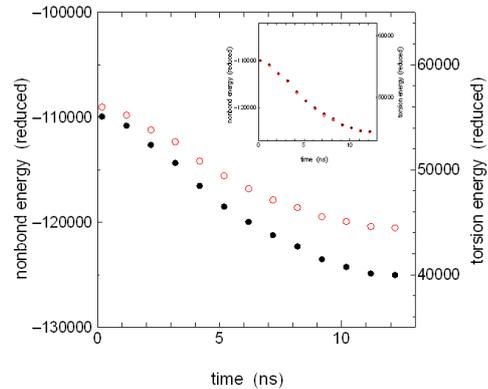


Fig.5 Development of crystalline order, where the intermolecular order (non-bond energy) and the intramolecular order (torsion energy) are plotted.

3. 繊維構造の大変形過程 (繊維軸方向変形とそれに垂直方向の変形)

この様にして自発的に形成された繊維試料は、繊維構造の詳細な研究 (特に結晶 - 非晶界面やラメラ間非晶領域の構造研究) に有効であると期待されるが、大変形における高次構造の応答を研究するにも便利な材料である。図6は、この繊維試料をz軸方向に定速で伸長したときの応力-歪み曲線を示す。初期弾性率は1GPa程度で実測とも整合する。また、10%程度の変形で特徴的な降伏現象を示し、結晶内で分子鎖が分子軸方向にスリップしていることを示唆する。更に変形を続けると40%程度の変形で応力極大 (190MPa) を示した後に、破壊過程 (結晶からの分子鎖の引き抜きとポイド形成) が観測された (図7)。

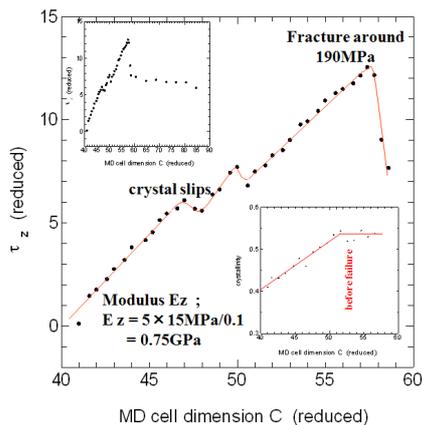


Fig.6 Stress-strain curve of the fiber sample during elongation along the z-axis.

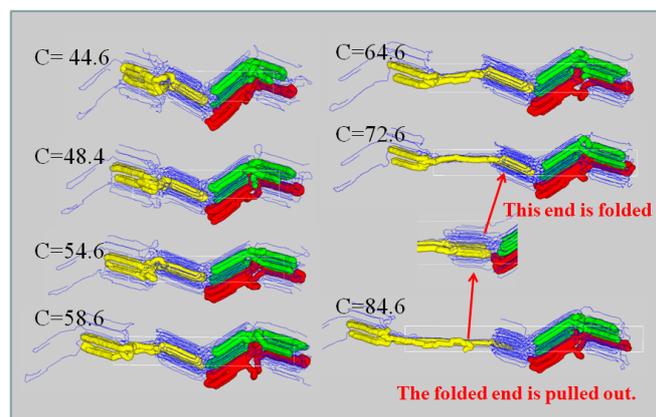


Fig. 7 Molecular processes of chain pullout and the void formation during the fracture around C=58.