

ラメラ構造をもつ高分子の変形・破壊に関する粗視化分子動力学シミュレーション

東北大金研^A, JST さきがけ^B

樋口 祐次^{A, B}, 尾澤 伸樹^A, 久保 百司^A

工業製品によく用いられているポリエチレンの衝撃や伸張に対する耐久性向上のためには、マクロなスケールだけではなく、分子スケールにおける破壊プロセスの解明が必要である。ポリエチレンは結晶層とアモルファス層から構成されるラメラ構造をとっており、シミュレーションでは構造の再現が難しく、破壊プロセスも解明されていなかった。本研究では、バネ・ビーズ模型を用いた粗視化分子動力学法によりラメラ構造を作成し、その破壊プロセスに分子スケールから迫った。

初めに、三次元周期境界条件で、ゴーシュ型の構造をもつ高分子鎖を凝集することでラメラ構造を作成した。周期的に配向する力をかけることで、ラメラ構造の作成を促進した。その後、緩和計算を行い、構造が安定するか観察した。計算規模を大きくし、モノマーの数 $N=2000$ の高分子鎖 500 本から構成することでラメラ構造が安定化した。次に、二軸固定、一軸伸長の条件で、結晶方向に伸張した結果を図 1 に示す。伸張すると、アモルファス層やアモルファス層と結晶層の間に空孔が生成する様子が観察された(図 1(b))。密度の小さい欠陥部分から優先的に空孔が生成したと考えられる。その後、アモルファス層に沿って空孔が成長していった(図 1(c))。さらに伸張すると、ラメラ構造が残ったまま壊れていく様子が観察された(図 1(d))。このプロセスは電子顕微鏡像で観察されている破壊プロセス[1]と良く似ていることから、今回のシミュレーション結果は実験結果をよく再現できていると考えられる。空孔が成長していくプロセスにおいて、結晶層が一定のサイズのブロック状で安定に存在していることから、ラメラ構造を安定化させるには限界サイズがあると考えられる。

伸張した際の応力を実験結果 [2]と比較したところ、定性的に結果が一致しなかった。これは実験で観察されているネッキング現象をシミュレーションで再現できていないことが原因

だと考えた。そこで、結晶方向と垂直な軸方向に対して真空相を設けることで表面を作成し、高分子を結晶方向に伸張した(図 2)。真空相方向に高分子が縮んでいることから(図 2(b))、表面を作成することで変形プロセスを観察することができた。さらに伸張していくと空孔が生成した(図 2(c))。この時の応力は表面のないモデルに比べて実験結果 [2]をよく再現しており、ネッキング現象を再現できたと考えられる。

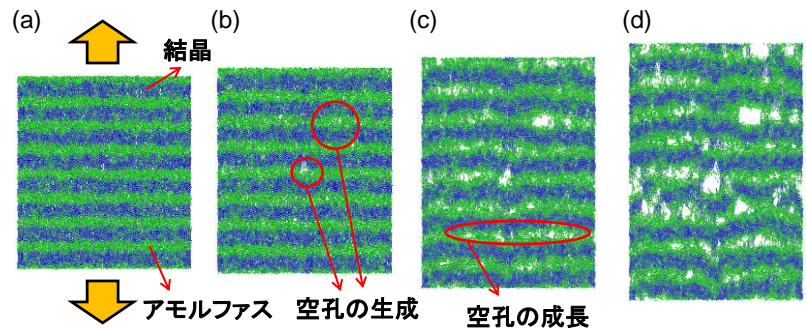


図 1 ラメラ構造の破壊プロセス (青: 結晶 緑: アモルファス)

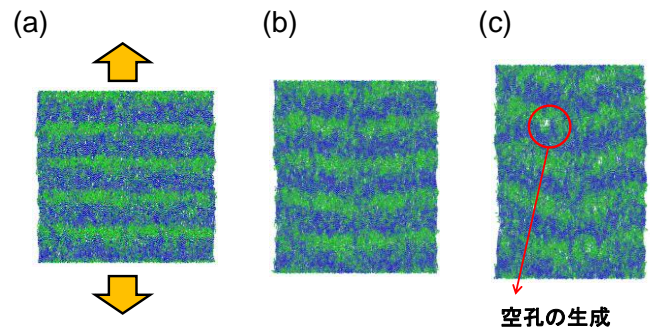


図 2 ラメラ構造の変形プロセス

[1] W. Adams, D. Yang, and E. Thoma, *J. Mater. Sci.* **21**, 2239 (1986).

[2] H. Zhou and G. L. Wilkes, *J. Mater. Sci.* **33**, 287 (1998).