

D1-05

鎖切断による結晶性高分子の力学挙動変化の粗視化モデリング

畝山多加志 (名大院工)

高分子材料を長期に渡って使っていると徐々にその力学物性が劣化していくことは日常的によく見られる現象である。劣化の主要な機構として酸化反応等による高分子鎖の切断が挙げられる。高分子材料の力学物性はモノマー構造のようなミクロな化学構造だけに影響されるのではなく、高次構造にも強く影響される。鎖切断と力学物性の関係を理解するには詳細な構造の情報を統計力学的に消去し必要な自由度のみを残す粗視化モデリングが有用である。本講演では、高分子鎖の切断による力学物性変化を記述するための粗視化モデルの構築について議論する。

結晶性高分子の力学物性はモノマーや結晶格子よりもはるかに大きい結晶ラメラ構造(周期 10nm 程度)に支配される¹⁾。従って、粗視化モデルとしては結晶ラメラ構造程度の大きな構造を基本構造として採用するのが自然である。しかし、このような大きな構造を基本単位として適当な相互作用ポテンシャルを与えても結晶性高分子の挙動、特に局所的な構造の破壊をうまく再現できない。そのため結晶性高分子固体の粗視化モデリングはこれまでほとんど研究が行われてこなかった。

本講演では環境に応じてポテンシャルが変化する過渡ポテンシャル²⁾の考え方を採用する。結晶領域の構成要素同士は大変形下で破壊可能な過渡的・脆性的結合でつながっているとみなす。ここでは簡単のため、エネルギーがある閾値を超えると脆性的結合が破壊されるとする。また、非晶領域を含むすべての構成要素は延性的結合でつながっていると。このように構成された粗視化モデルは結晶性高分子材料の結晶ラメラ構造の変形と応力ひずみ曲線を定性的に再現することができる。この粗視化モデルにさらに鎖切断を組み込む。固体状態での劣化は非晶領域における鎖切断が主要であると考えられるため、延性的結合をランダムに切断することで劣化のモデルとする。

シミュレーション結果の例として、20層の結晶ラメラ構造を積層方向と平行および垂直な方向に延伸した結果を図1に示す。降伏点までの応力ひずみ曲線は切断率によらずあまり変わらない。しかし、降伏後は切断率が高くなると降伏後に応力が大きく減少している。これは切断の進行によって非晶領域が応力を支えられなくなることを示している。この結果は実験的に観測されている劣化による破断ひずみの減少³⁾とも整合していると考えられる。

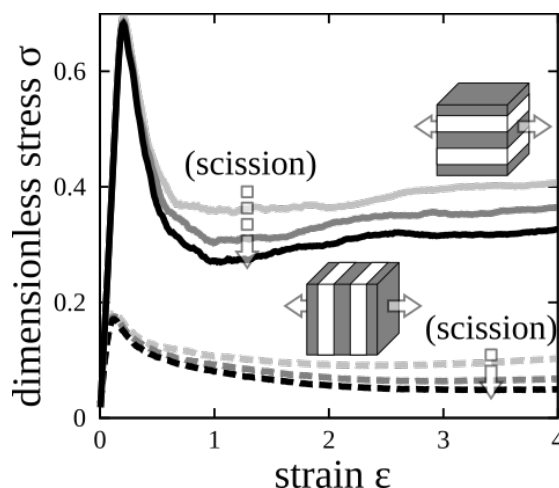


図 1: 結晶性高分子の粗視化モデルによる引張応力ひずみ曲線。延伸方向(実線:積層方向と平行、破線:垂直)と非晶領域の延性的結合の切断率の異なるデータ(上から0%, 約50%, 約90%)を示す。

1) K. Nitta, M. Takayanagi, *Macromol. Sci. B* **2003**, 42, 107.

2) T. Uneyama, *Phys. Rev. E* **2022**, 105, 044117.

3) H.-C. Hsueh, J. H. Kim, S. Orski et al, *Polym. Degr. Stab.* **2020**, 174, 109098.

PROFILE

畝山多加志 (名古屋大学大学院工学研究科 准教授)

2008年京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了。専門はソフトマター・高分子のレオロジーのメソスケール粗視化モデリング。現在、JST さきがけ力学機能のナノエンジニアリング「疑似自由度を用いたメソスケール粗視化モデリング」、科研費学術変革 B「高分子材料と高分子鎖の精密分解科学」等の研究に従事。日本レオロジー学会奨励賞(2017)、Distinguished Young Rheologist Award (2017)等を受賞。日本物理学会、日本レオロジー学会、高分子学会、日本ゴム協会所属。