

## 非晶高分子の衝撃破壊に関する分子論的研究

名大院工

○藤本和士, 湯 之也, 篠田 渉, 岡崎 進

### Molecular study of impact fracture of amorphous polymer

○Kazushi Fujimoto, Zhiye Tang, Wataru Shinoda, Susumu Okazaki  
Department of Materials Chemistry, Nagoya University, Japan

**【Abstract】** We performed MD simulations on two glassy polymers, brittle PMMA (polymethyl methacrylate) and ductile PC (polycarbonate) using the potential energy function in the Morse type function form that describes bond breaking developed in our research group. The structure of PMMA is rigid, and can hardly undergo any huge conformational changes, and therefore the mainchains of PMMA cannot align themselves to the pulling directions. On the other hand, the structure of PC is flexible, and undergoes evident conformational changes, so that its mainchain can be aligned to the pulling directions in response of pulling.

**【序】** シャルピー試験のような巨視的測定は、高分子破壊の分子論的描像は不明であるが、高分子の破壊の研究に広く用いられている。破壊に対する高分子の強度を考える上で、物質を構成する化学種の違いを取り扱うことが重要となってくる。我々の目的は、延性破壊・脆性破壊がこれら化学種の違いにより、どのように起こるかを明らかにすることである。これまでの高分子破壊シミュレーションでは、**Kremer-Grest** モデル[1]と呼ばれる粗視化モデルを用いて行われてきた。しかし、このモデルはバネと **Lennard-Jones** 球だけで構成された単純モデルであるため、原子・分子の化学的特徴が粗視化されており、化学種による違いを議論することができない。そのため化学種の違いを考慮でき、かつ、高分子鎖の切断も記述できる全原子分子動力学(MD)計算による高分子破壊のシミュレーションが必要となってくる。しかしながら、既存のポテンシャルモデルである **CHARMM**、**AMBER**、**OPLSAA** などでは、原子間の結合を調和振動子として取り扱っているため、結合の切断を取り扱うことができない。そこで、我々は化学結合の切断も取り扱うことのできるポテンシャルモデルの開発から始め、化学種の違いを考慮した高分子鎖の切断 MD シミュレーションを行った。本討論会では脆性破壊を示す **PMMA** と延性破壊を示す **PC** を比較し、ミクロに見られる脆性と延性の違いについて報告する。

#### 【方法】

##### 1. 高分子主鎖のポテンシャルモデル

高分子主鎖の化学結合は結合角が開くにつれ、切断のエネルギーが低くなることが見いだされた。そこで、化学結合には次式のようなポテンシャルモデルを提案した。

$$V_{\text{bond}} = \{D - V_{\text{angle}}(\theta_1) - V_{\text{angle}}(\theta_2)\} \left[ 1 - \exp\{-a(r - r_0) - b(r - r_0)^2\} \right]^2 \quad (1)$$

$r$ 、 $\theta_1$ 、 $\theta_2$ はそれぞれ、結合の長さと同端の結合角。また、 $V(\theta)$ は主鎖の結合角のポ

テンシヤル関数であり、

$$V(\theta) = k_1(\theta - \theta_0) + k_2(\theta - \theta_0)^2 + k_3(\theta - \theta_0)^3 + k_4(\theta - \theta_0)^4 \quad (2)$$

のような4次の関数を採用した。

## 2. 全原子分子動力学 (MD) 計算

高分子の主鎖の化学結合および結合角には、我々が新しく考案した式(1)および(2)をそれぞれ用いた。そのほかの内部自由度と分子間相互作用には OPLSAA を用いた。系は実際に市販されている材料を再現するように作成した。この系に対して、Z 軸方向に一定速度で延伸することにより高分子の破壊シミュレーションを行った。これらの MD 計算は MODYLAS[2]を用いて行い、計算条件は NTP<sub>x</sub>PyL<sub>z</sub> アンサンブルとした。温度は 298.15K, 側方向の圧力は 0.1 MPa に制御し、Z 方向への引っ張り速度は、衝撃破壊の時間オーダーである 10 m/sec でシミュレーションを行った。

**【結果】** PMMA および PC の引っ張り計算により、応力-歪曲線を得た。脆性材料である PMMA は降伏点を超えた直後大きな歪軟化が起こった。特筆すべきことに、歪軟化が起こった後歪硬化は起こらず一定の応力を保ったまま延伸していった。さらに、歪軟化直後に系に void のような空孔出来、それが成長していった。最終的には、数十本の化学結合が切断し系が破断した。一方で、延性材料である PC は歪軟化直後、歪硬化が起こった。また、歪軟化後 PMMA のように空孔が発生しなかった。さらに引っ張りに対する分子の運動を調べたところ、PC は容易にコンフォメーション変化を起こしているが、一方で PMMA のコンフォメーション変化はあまり起こっていなかった。まとめると、PMMA はコンフォメーション変化を起こしにくいため緩和できず、降伏後大きな空孔を生成するが、PC は容易にコンフォメーション変化を起こすことにより緩和でき、降伏後空孔は見られなかった。これが、ミクロにみた延性破壊と脆性破壊の違いと考えられる。

その他詳細については当日報告する。

### 【参考文献】

[1] Kurt Kremer and Gary S. Grest, J. Chem. Phys. 92, 5057 (1990)

[2] Andoh, Y. et al., J. Chem. Theory Comput. 9, 32013209 (2013)