

# エポキシ樹脂モデルの架橋構造と変形挙動 に関する分子動力的研究

## MOLECULAR DYNAMICS STUDY ON DEFORMATION BEHAVIOR AND CROSSLINKED STRUCTURE OF EPOXY RESIN MODELS

西村 正臣<sup>1)</sup>, 中田 政宗<sup>2)</sup>

Masaomi NISHIMURA and Masamune NAKATA

1) 信州大学学術研究院 (工学系) (〒 380-8553 長野市若里 4-17-1, E-mail: nishimu@shinshu-u.ac.jp)

2) 信州大学大学院総合理工学研究科 (〒 380-8553 長野市若里 4-17-1, E-mail: 21w4061d@shinshu-u.ac.jp)

In order to discuss the relationship between crosslinked structure and deformation behavior of epoxy resin, we have performed tensile simulation on epoxy resin models with different conversion degree by the molecular dynamics method. Epoxy resin models are made by crosslinking reaction simulation, in which new bonds are formed between epoxy radicals in DGEBA as a base resin and amines in DETDA as a curing agent. Atomic models with only straight-chains without tertiary amines are also created by control on bonding changes in the crosslinking reaction simulation. Stress responses in the late stage of tensile deformation were different due to crosslinked structure. Stress rises were observed in high conversion models in which more than half of the total molecular was contained in a molecular chain network. Tensile deformation continued at constant flow stresses in low conversion models with only straight-chains. Stress drops were caused by growth of voids during deformation in other models. Then we evaluated non-affine displacement and stress change of molecular chains. Monomers showed lower non-affine displacements than other molecular chains. Crosslinked chains that connect molecular chains played a prominent role in stress rises.

**Key Words:** Molecular Dynamics Method, Epoxy Resin, Crosslinked structure, Molecular Chains, Tensile Deformation

### 1. 緒言

エポキシ樹脂などをマトリクス材料とし、炭素繊維を強化材料とした複合材料である炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、軽量かつ高強度、高剛性という優れた特性を持つことから、様々な工業分野で活躍している。複合材料のさらなる性能向上を目指すためには、複合化する前の各材料特性の十分な理解が必要である。高分子材料である樹脂材料は共有結合によりつながれた分子鎖が形作る原子レベルでの複雑な三次元構造によって特性が異なる。直鎖状の分子鎖を基本として分子鎖が複雑に絡まりあったような原子構造を有する熱可塑性樹脂と、分子鎖同士がさらに共有結合によって結びつき網目状の架橋構造と呼ばれるネットワークを形成する熱硬化性樹脂に樹脂材料は大きく分けられる。エポキシ樹脂は後者に

分類され、高い架橋密度により優れた力学的特性がもたらされていると考えられている。

樹脂材料の力学特性については、連続体力学に基づいた様々なモデル化がなされているが、近年急速に発展してきた原子シミュレーションにより原子構造をそのままモデル化する試みも多くなされている。原子シミュレーションの一つである分子動力学法では、原子・粒子間の相互作用を各材料の特徴に併せてフィッティングし、数値積分により逐次的に追跡することによって原子構造の動的な変化を把握することができる。力学特性にあまり寄与しない水素などを陽に扱わずにある程度の分子の塊を粒子化して相互作用を考える粗視化モデルによる検討は、計算機負荷が下がることもあって古くから実施されてきた<sup>(1),(2)</sup>。計算機能力が向上した現在でも、扱える粒子数の向上による大規模計算により、空間スケールや時間スケールを広げた解析が実施されている<sup>(3),(4)</sup>。内藤

ら<sup>(4)</sup>は粗視化モデルで非晶質ポリエチレンを対象として引張シミュレーションを実施することで、分子鎖の絡み合いと変形時の応力変化の関係について検討している。一方、計算機能力の向上により高分子の全原子をモデル化した分子動力学シミュレーションもさらに広く検討されている<sup>(5)~(13)</sup>。Fujimotoら<sup>(5)</sup>はポリカーボネートとPMMAの全原子モデルを対象とした引張シミュレーションを実施することで、変形応答の違いから樹脂材料の延性と脆性の違いを示している。

エポキシ樹脂は、主剤と硬化剤を混ぜ合わせ、熱硬化処理を行うことで用いられる。熱硬化処理の際に、主剤と硬化剤の分子間に結合を作り出す架橋反応が発生して、次々にモノマー分子同士がつながっていくことによって架橋構造と呼ばれる複雑なネットワーク構造を形成する。原子シミュレーションにおいても、架橋反応を模して主剤分子と硬化剤分子からエポキシ樹脂の原子構造がモデル化される。Wuら<sup>(7)</sup>は、分子動力学法と静力学的にエネルギー安定化を模擬する分子力学手法を併用することによって、非常に高い架橋反応率のモデルを作成し、密度や弾性係数について検討している。Oyaら<sup>(8)</sup>は、第一原理計算により得られた活性化エネルギーなどの情報を基に架橋反応を模擬し、分子動力学法によってガラス転移点やヤング率と架橋構造の関係について検討している。

本研究でも、主剤にビスフェノールFジグリシジルエーテル(DGEBF)、硬化剤にジエチルトルエンジアミン(DETDA)を用いて、架橋反応を模擬することでエポキシ樹脂モデルを作成して、分子動力学法による引張変形シミュレーションを実施する。DGEBF/DETDAを対象とした分子動力学解析も少なくはない。Tackら<sup>(9)</sup>は、異なる力場を用いて作成したDGEBF/DETDAに対して密度や体積弾性率の違いなどを示している。Varshneyら<sup>(10)</sup>は、架橋反応率の異なるDGEBF/DETDAモデルに対して分子鎖長の違いなどを示している。Liら<sup>(12)</sup>は、DGEBF/DETDAとDGEBF/33DDSを対象として、架橋反応率を変化させた場合の自由体積の違いなどを示している。Patilら<sup>(13)</sup>は、反応分子動力学を用いてDGEBF/DETDAの架橋反応率の違いによる種々の物性値の違いを示すとともに、高架橋密度のモデルと実験結果とを比較している。一方で、これまでの検討の多くはエポキシ樹脂モデルの原子構造の評価に重きを置かれており、力学特性については弾性係数などについて検討されているが、大変形に対する変形挙動を議論した研究は少ない。

そこで本研究では、架橋反応率の異なるDGEBF/DETDA系の原子モデルを対象として、ひずみ2.0までの比較的大きな引張変形を与えることで、架橋構造と変形挙動との関係について検討する。さらに、架橋反応シミュレーションにおいて、分岐を作らずに直鎖状にしか結合を作らないように制限したモデルも解析対象に加えることで、同じ分子量でも架橋ネットワークを有する場合と直鎖状分子鎖による絡み合いしか存在しない場合の違いについて比較検討する。

## 2. 解析手法

### 2.1. 分子動力学法

分子動力学法(MD法)は、系を構成する個々の原子について運動方程式を作成し、これを数値積分することによって全原子の運動を追跡する手法である。本研究では、汎用分子動力学ソフトであるLAMMPSを用いる。

原子 $i$ に作用する力 $\mathbf{F}_i$ は系全体のポテンシャルエネルギー $E_{\text{tot}}$ の空間座標についての勾配ベクトルから次式のように求められる。

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (1)$$

今回、ポテンシャル関数には有機ポリマーの解析を目的として開発されたPCFF(polymer consistent force field)<sup>(14)</sup>を用いる。PCFFはCFF91<sup>(15)</sup>を元に、金属、有機ポリマーの解析を目的として開発された力場であり、複数のパラメータによる高精度な解析が期待される。PCFFのポテンシャルエネルギーは、

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{dihedral}} + E_{\text{improper}} + E_{\text{vdW}} \quad (2)$$

と表現され、 $E_{\text{bond}}$ は結合長、 $E_{\text{angle}}$ は結合角、 $E_{\text{dihedral}}$ は二面角、 $E_{\text{improper}}$ は面外角、 $E_{\text{vdW}}$ はファンデルワールス力に関する項である。それぞれの関数形に関する詳説については本論文では省略する。

### 2.2. 原子応力

熱による影響を無視した場合、解析対象となる系全体の応力は以下の式で表される。

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right) \quad (3)$$

ここで、 $U$ は系の内部エネルギー、 $V$ は系の体積、 $\eta_{ij}$ はラグランジュひずみであり、ここでの添え字 $i, j$ は座標軸を意味する。なお、本研究においては、系の温度を低温に設定しているために、 $U$ を式(2)で求まるポテンシャルエネルギーと等しいものとみなせる。

系全体のポテンシャルエネルギーは、各原子の周辺原子との距離や角度に依存した関数であるため、各原子の寄与に分けることが可能である。すなわち、任意の原子 $\alpha$ に関するポテンシャルエネルギー $E_{\alpha}$ の和として考えることができる。

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} E_{\alpha} \quad (4)$$

ポテンシャルと同様に、原子 $\alpha$ の位置に生じる原子応力 $\sigma_{ij}^{\alpha}$ を原子数 $N$ を用いて次式のように定義することで、系全体の応力を原子応力 $\sigma_{ij}^{\alpha}$ の平均値と対応させることができる。

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial \eta_{ij}} \right), \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sigma_{ij}^{\alpha} \quad (5)$$

本研究では、エポキシ樹脂を構成する分子鎖の特徴の違いについて検討するために、分子鎖毎に原子応力の平均を評価することで比較する。

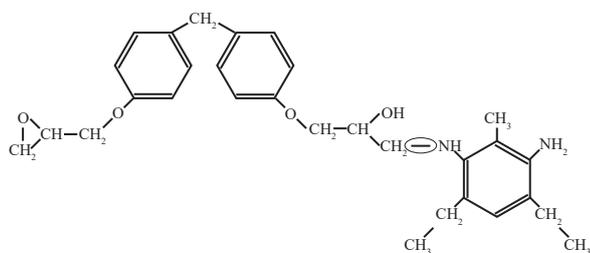


Fig. 1 Crosslink in DGEBF and DETDA.

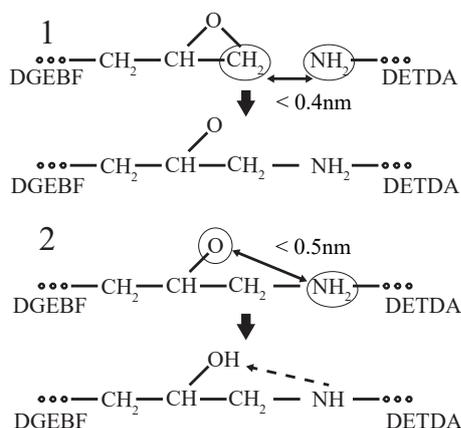


Fig. 2 Process of crosslinking reaction.

### 3. 解析モデル

#### 3.1. 架橋反応シミュレーション

初期構造モデルとして、960個の主剤ビスフェノールFジグリシジルエーテル (DGEBF) 分子と、480個の硬化剤ジエチルトルエンジアミン (DETDA) 分子を、セル辺長14nmの周期境界セル内にランダムに配置した。作成した初期構造モデルに対して500Kの下で、体積一定 (NVTアンサンブル) の構造緩和を10psと、圧力0に制御 (NPTアンサンブル) での構造緩和を20ps実施した。

初期構造緩和が済んだ構造に対して、架橋反応シミュレーションを実施した。エポキシ樹脂は熱硬化処理を施すことで主剤と硬化剤が架橋反応を起こし Fig.1 に示す結合を作り出し、次々に分子同士が繋がっていくことで、ネットワークのような構造を作り出す。エポキシ樹脂の機械的特性や化学的安定性は架橋構造に影響されるため、MD法では如何にして架橋構造を再現するのが重要となる。本研究では、Fig.2 に示すように反応部が一定の距離内に接近した時、結合状態を組み替えるシミュレーションを行うことで架橋反応を再現した。まず、主剤のCH<sub>2</sub>と硬化剤のNH<sub>2</sub>が0.4nm以内に接近したときにC原子とN原子間での結合を作成し、CH<sub>2</sub>とOの結合を削除する。その後NH<sub>2</sub>とOが0.5nm以内に接近した時にNH<sub>2</sub>のH原子をOと結合させる。またこの際、範囲内に架橋の選択枝が複数存在する場合はランダムに選択される。

さらに本研究では、架橋ネットワークの有無による違いについて検討することを目的として、架橋反応シミュレーション

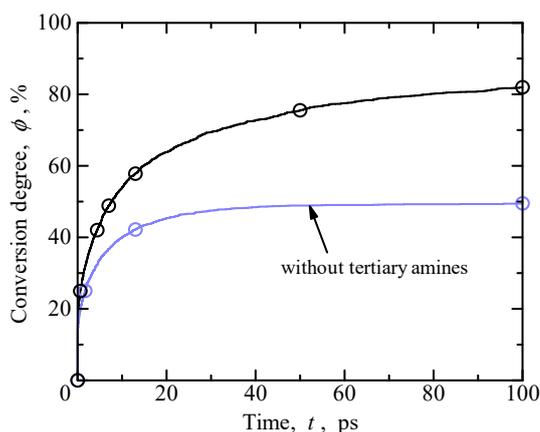


Fig. 3 Conversion degree in crosslinking reaction simulation.

ン中に硬化剤の各N原子に対して、1つの架橋結合しか生成できないような制限を加え、3級アミンが存在しないようなモデルも作成した。制限を加えない場合は、硬化剤中の2つのN原子がそれぞれ2つずつ Fig.1 に示す架橋結合を持つ3級アミンに変化することで分岐のあるネットワーク構造となる。1級アミンから2級アミンへの変化のみに制限した架橋反応シミュレーションを行うことで、分岐点のない直鎖状の分子鎖構造しか持たない原子モデルとなる。

NVTアンサンブルで制御温度を500Kに制御し100psの架橋シミュレーションを行った結果として、架橋反応率φの推移を Fig.3 に示す。ここで、架橋反応率φとは、主剤に2つある反応部 (エポキシ基) に対して硬化剤との結合に変換された割合を意味している。図中の丸印は、変形対象となるモデルを作成した点に相当するが、詳細については次節で説明する。図に示すように、架橋反応シミュレーションを始めたと同時に、急激に反応率が上昇しており、近接していた主剤と硬化剤との間に新たな結合が生成されたことがわかる。ある程度結合の生成がなされると、結合ができる範囲内に相手原子が少なくなるために、φの上昇傾向は徐々に小さくなっていき、100psの時点で約81%となった。一方、架橋反応を制限して3級アミンの生成を抑制したシミュレーションでも、φは上昇していき49%まで至った。今回の架橋反応率φは、全主剤のエポキシ基に対する硬化剤との反応割合を意味しているため、硬化剤の反応を制御した場合は、最大で50%となる。すなわち、φ=49%は、ほぼすべての硬化剤が2つの主剤と結合している状態に変化したことを意味している。

#### 3.2. 構造緩和計算

架橋構造の違いについて検討するために、架橋反応シミュレーションにより得られた結果から、構造緩和と制御温度の低下を実施することで、変形解析の対象モデルとした。まず、Fig.3 に印を付けた時点での構造を取り出して、それぞれの構造に対して以下に示す4段階のシミュレーションを実施した。第1段階目では、制御温度を500Kに維持したまま静水

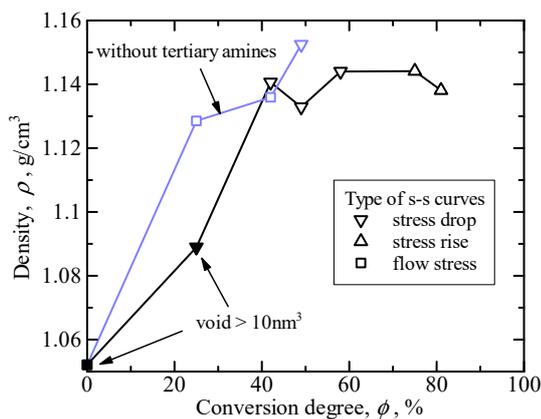


Fig. 4 Relationship between density and conversion degree.

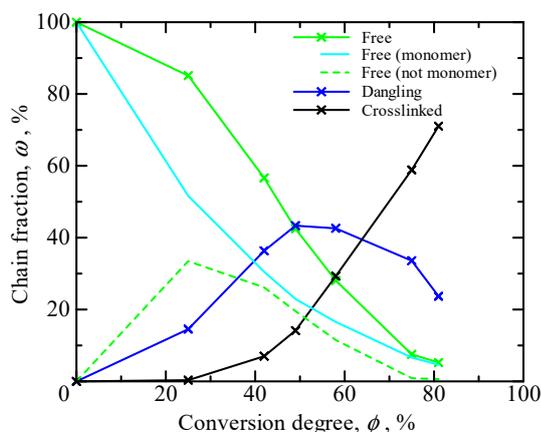


Fig. 5 Fraction of molecular chains.

圧応力が 0 になるように 10ps の構造緩和を実施した。第 2 段階目では、各軸方向を独立に制御して各垂直応力が 0 になるように 20ps の構造緩和を実施した。第 3 段階目では、引き続き各垂直応力を 0 に制御したまま 20ps かけて制御温度を 500K から 1K に減少させた。第 4 段階目では、各垂直応力を 0 に制御と制御温度 1K を維持したまま 200ps の構造緩和を行った。なお、3 段階目までは積分時間ステップを 0.1fs として、4 段階目は低温での解析となるので積分時間ステップを 1fs に変更して実施した。

Fig.4 に各モデルの架橋反応率  $\phi$  と密度  $\rho$  の関係を示す。黒塗りの印で示した  $\phi = 0\%$  と  $\phi = 25\%$  モデルでは、初期から  $10\text{nm}^3$  以上の比較的大きなポイドが内部に存在していた。ポイドの存在により、他のモデルに比べて極端に密度が低下したと考えられる。一方、大きなポイドが存在しなかったその他のモデルについては、 $1.14\text{g}/\text{cm}^3$  程度の値となった。架橋反応を制限したモデルでは  $\phi$  の増加に伴い密度も増加しているように見えるが、制限していないモデルでは架橋反応率と密度の相関性は少ない。ただし本シミュレーションでは、モデル作成時に低温で制御温度を下けているために、架橋反応により生成したネットワーク構造によって原子構造の収縮

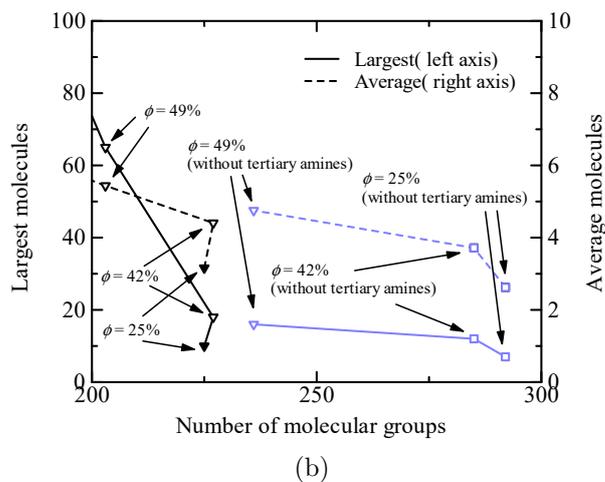
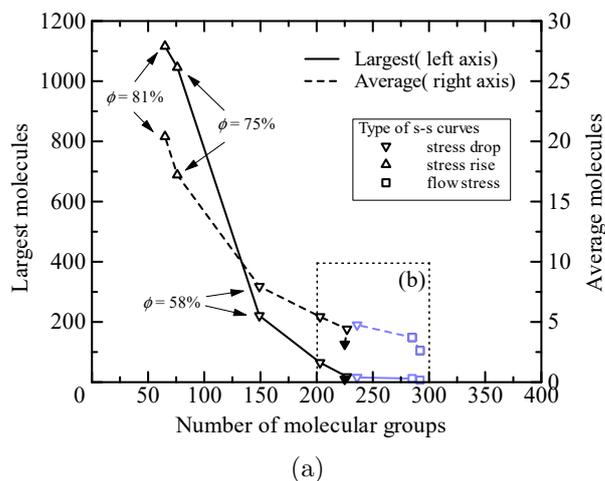


Fig. 6 Connectivity number in molecular groups.

が制限されると考えられ、構造の違いが密度の違いに強く影響して常温での結果とは少し異なる可能性がある。一方、架橋反応を制限したモデルでは、結合によるネットワーク構造は形成されないため、単純に架橋反応率が上昇するほど分子間が密に収縮できるために  $\phi$  と  $\rho$  とが比較的相関を持ったのだと考えられる。なお、図中の印については、後に示す引張シミュレーションでの応力ひずみ曲線の変形後期に見られる傾向の違いで分別している。△が応力が急上昇したモデル、▽が応力が急降下したモデル、□がほぼ一定応力で変形が進行したモデル、であり以後もモデルの違いを簡易的に示す場合に用いるものとする。

架橋構造のネットワークについて、分子鎖の違いを Li らの方法<sup>(11)</sup> にしたがって評価したのが Fig.5 である。架橋結合によって 3 級アミンとなる N 原子を架橋端点とし、架橋反応していない主剤中のエポキシ基もしくは硬化剤中の 1 級アミンを自由端として考えた場合、自由端—自由端、自由端—架橋端、架橋端—架橋端のいずれかの直線状分子鎖に分けることが可能である。これらの分子鎖を、それぞれ自由鎖 (Free chain)、ダングリング鎖 (Dangling chain)、架橋鎖 (Crosslinked chain) として分別することによって、分子鎖ネットワークの構造の違いを評価している。架橋ネットワー

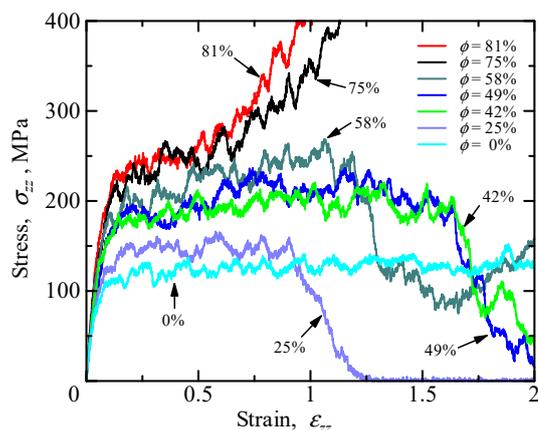
クにおいて、架橋鎖が分子鎖同士を繋ぐ部分であり、ダンダリング鎖が構造の末端に位置する。自由鎖はネットワーク構造に含まれない単独の直鎖である。Fig.5 で得られた架橋反応率の違いによる分子鎖構造の割合変化は、Liらの結果<sup>(11)</sup> とほぼ一致しており、本研究で得られた架橋構造がMD法で得られる一般的な構造となっていると判断できる。Liらの結果<sup>(11)</sup> では、新たな結合が生成されていない主剤や硬化剤も自由鎖に含めているが、本研究では、これらを単一分子として分けて評価して、自由鎖を分割して評価することとする。なお、架橋反応を制限したモデルでは、3級アミンが存在しないので、架橋反応率が異なってもすべてが自由鎖として判定され、単一分子の割合は制限しない場合とほぼ一致していたので Fig.5 には示さずに省略する。

Fig.5 では、3級アミンを端点として分子鎖ネットワークを直鎖状に細かく分けることで構造を分類しているが、分けられることによってネットワーク構造全体を把握することは難しくなっている。そこで、架橋構造の繋がりをたどり、一部でも共有結合で連結している分子群を一つのネットワークとして、その数を評価した結果を Fig.6 に示す。Fig.6(a) には、すべてのデータが含まれており、(a) 中の点線での範囲について表示スケールを変えて拡大したものを Fig.6(b) に示す。横軸が、全体の分子群の数を示しており、主剤と硬化剤の分子構造が2つ以上連結している分子群の総数に対応する。縦軸については、分子群の中で最も多く分子構造が連結しているものを最大分子連結数として左軸（実線）に示し、分子連結数の平均を右軸（破線）に示す。架橋反応率  $\phi$  が大きくなるに連れて、分子の連結が多くなるために、全体としての分子群の数が小さくなると同時に、一つのネットワークに含まれる分子連結数が多くなるのがわかる。 $\phi$  が75%以上では最大分子連結数が1000を超えており、7割以上の分子構造が同じ分子鎖ネットワークに属していることとなる。一方で、 $\phi$  が42%以下では最大が20を下回るため比較的短いネットワーク構造が多く分散していることがわかる。また、 $\phi=42\%$  と  $\phi=25\%$  では、分子群の数がほとんど変わらずに平均連結数が増えていることから、低架橋反応率においては、新しい架橋反応による既存の分子鎖の拡張が主であり、架橋による分子群同士の連結は少ないことが示唆される。また、色を変えて示した3級アミンが存在しないモデルでは、架橋による直鎖の分岐が存在しないことから、平均分子連結数は通常モデルと大きく変わらないものの、全体の分子群の数は多くなった。以上より、75%以上のモデルでは、全体の7割以上を占める一つの分子鎖ネットワークが構造全体を支配しているのに対して、架橋率が小さくなると細かい分子鎖の相互関係が重要になるものと考えられる。

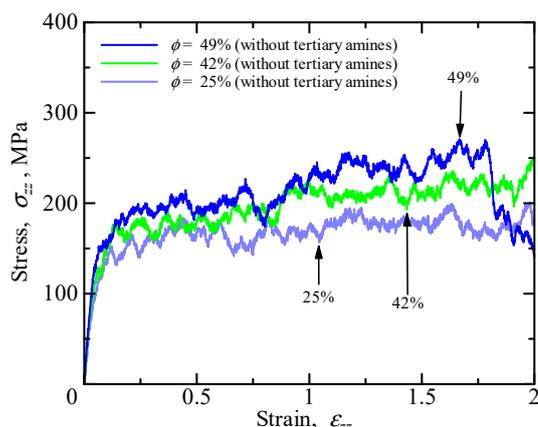
## 4. 引張シミュレーション

### 4.1. 解析条件

前章で得られたモデルを対象として、単軸引張シミュレーションを実施した。 $z$  軸方向にひずみ速度が  $10^9/s$  に対応するように、MD 計算ステップ毎に全原子座標を均等に拡げる



(a) Models of  $\phi = 0\% \sim 81\%$ .



(b) Models of  $\phi = 25\% \sim 49\%$  without tertiary amines.

Fig. 7 Stress-strain curves.

ことで引張ひずみを与えた。横方向の  $x$  軸、 $y$  軸については、応力を0に制御した。温度は前章の構造緩和計算から引き続き1Kに制御し、積分時間ステップは1fsとした。

### 4.2. 解析結果および考察

Fig.7 に引張シミュレーションにより得られた応力ひずみ線図を示す。まず、通常の架橋反応シミュレーションで得られたモデルでの結果に対応する Fig.7(a) にて、架橋反応率の違いによる応力ひずみ曲線の違いを見ると、いずれのモデルにおいても、引張ごく初期に線形的に応力が上昇して、徐々に非線形となり、ひずみ0.2程度以降は増減を繰り返すような変化に以降している。線形的な応力増加は、原子間が均一に引き延ばされることで、分子鎖内の共有結合が引き延ばされるとともに、分子鎖間に作用するファンデルワールス引力が生じることによりもたらされる。変形が進むと、分子鎖同士の絡み合いがずれたり、分子間の相対位置が不均一に変化して応力緩和が生じることで、ひずみ増加による応力増加とバランスを取るために、応力一定での変形に移行すると理解できる。さらに本研究では、原子構造の違いと変形応答との関係を明確化するために温度を低くして熱振動などの影響を極力排除しているため、 $\phi=0\%$  や  $25\%$  のように架橋構造が少ないモデルでも、熱拡散により分子が流体的なふるま

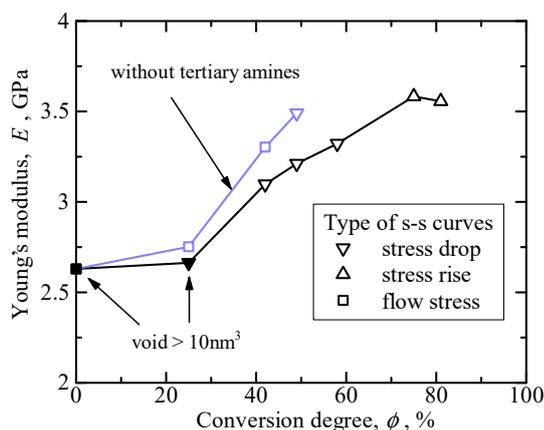
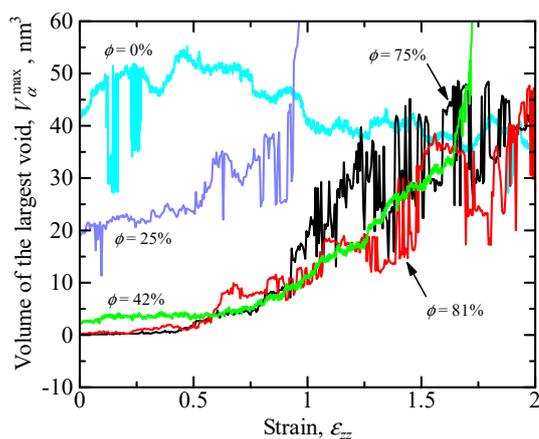


Fig. 8 Young's modulus.

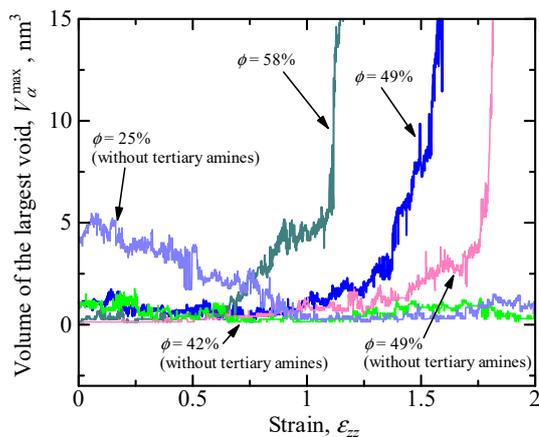
いをする事なく、他のモデルに近い応力応答となったと考えられる。ひずみ0.5までの流動応力は、架橋反応率が大きいほど高い値で推移している。さらにひずみを与えることで、モデル毎に応答が大きく異なった。 $\phi = 0\%$ では、ほぼ一定の応力のまま引張終了まで至った。 $\phi = 75\%$ ,  $81\%$ では、ひずみ0.5付近から応力増加に転じており、その後も増加し続けて引張終了時においては、それぞれ1.0GPa, 2.1GPaまで達した。その他のモデルでは、 $\phi = 25\%$ ,  $42\%$ ,  $49\%$ ,  $58\%$ で、それぞれひずみ0.8, 1.7, 1.7, 1.2付近で応力が急減した。Fig.7(b)には、架橋反応を制限して3級アミンを含まないようにしたモデルの応答を示す。ひずみ0.5付近までの変形初期については、(a)で示したモデルとほぼ同様の傾向を示したが、3級アミンを含まない $\phi = 25\%$ ,  $42\%$ モデルは、変形後期もほぼ一定応力のまま変形が推移した。 $\phi = 49\%$ のモデルにおいては、制限しない架橋モデルと同様にひずみ1.8において応力低下が確認された。なお、ここで示した変形後期における引張応答の違いに応じて、Fig.4, 6, 8中のマークを変えて示している。

応力ひずみ曲線における $\varepsilon_{zz} = 0 \sim 0.02$ の範囲での最小二乗近似により得られた初期傾きよりヤング率を算出して、架橋反応率との関係をFig.8にまとめた。架橋反応率の上昇に伴い、ヤング率も増加する傾向が確認できるが、 $\phi = 75\%$ と $\phi = 81\%$ では81%の方が低くなっており、密度の違いも大小関係に影響していることが示唆される。また、3級アミンを含まないモデルの方が、高い値を示しているが、これについても、密度の大小関係が影響していると考えられる。一方で、黒塗りで示した初期ボイドを含む $\phi = 0\%$ ,  $25\%$ は他モデルとの密度差に比べて、ヤング率に大きな違いが見られなかった。

引張変形下におけるボイドの変化について評価するために、分子が存在しない領域を特定して、変形下における最大ボイド体積の推移としてFig.9にまとめた。シミュレーションセルを0.5nm幅程度の領域に分割して、水素以外の原子が存在しない分割領域をボイド領域とし、隣接する領域がボイド領域であれば同一のボイドとして体積を評価した。 $\phi = 0\%$



(a)



(b)

Fig. 9 Volume change of the largest void.

では、初期から最大 $42\text{nm}^3$ 程度のボイドが存在しているが、変形中はほとんど体積が変わっていなかった。本解析では、架橋構造と力学特性との直接的な関係を検討するために低温での解析としているので、架橋構造がない $\phi = 0\%$ モデルにおいてはひずみによる均一変形が主となり、ボイドが拡大せずにはほぼ一定応力のまま変形が推移したのと考えられる。一方、 $\phi = 25\%$ モデルでは初期から最大 $20\text{nm}^3$ 程度のボイドが存在しており、ひずみ0.9付近からそのボイドが拡大することによって構造全体の破断に至った。 $\phi = 42\%$ モデルでは、 $3\text{nm}^3$ 程度のボイドが変形中に徐々に拡大しており、ひずみ1.7あたりでの応力低下と対応してボイドも急拡大した。この2モデルでは、初めからあったボイドが拡大することで破断に至っていた。一方、応力が急増した $\phi = 75\%$ ,  $81\%$ モデルでは、ボイドがない状態からひずみ0.5あたりからボイドが発生している。さらに徐々にボイドの拡大はみられるが、先の2モデルのように急拡大することはなかった。

Fig.9(b)には縦軸の範囲を狭めて表示している。応力低下が見られた $\phi = 49\%$ の2モデルと $\phi = 58\%$ のモデルでは、変形中に生じたボイドが成長して $10\text{nm}^3$ 程度に達するといずれも急拡大しており、ボイドの急拡大と応力低下が対応していた。一方、3級アミンを持たない $\phi = 25\%$ モデルでは、

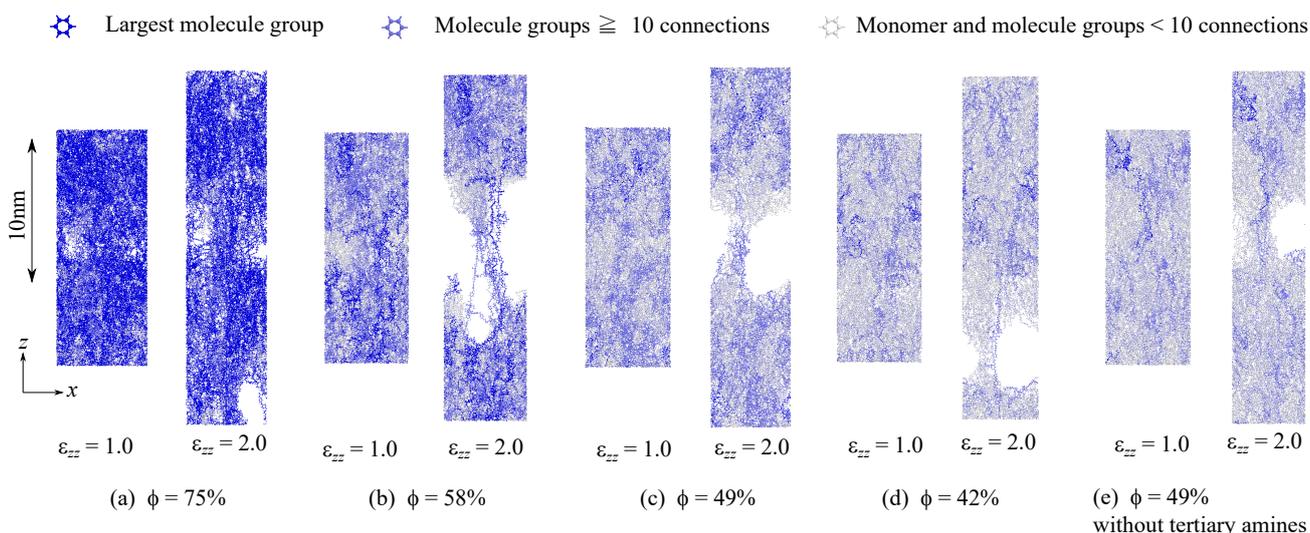


Fig. 10 Atomic structure colored with connectivity number in molecular groups.

初期に  $4\text{nm}^3$  程度のポイドが観察されたが、変形中も拡大することなく、むしろ縮小していた。以上より、ポイドが生成、拡大しないモデルでは、応力低下も応力上昇も生じておらず、変形下でのポイドの変化がエポキシ樹脂の変形挙動を理解する上で重要であることが示唆された。

引張時における原子構造の変化について把握するために、ポイドの拡大が確認されたいくつかのモデルのひずみ 1.0, 2.0 における原子構造を Fig.10 に示す。図においては、水素以外の原子と結合を示しており、分子群の連結数の違いにより色を変えて示した。最大の連結数をとる分子群について最も濃く示し、結合数 10 以上の分子群を薄く示し、その他の分子群と単一分子については白で示した。(a) に示した  $\phi = 75\%$  モデルでは、Fig.6 に示したとおり、最大分子群が半分以上を占めているので、引張によって濃く示した分子ネットワークが引き延ばされるような状態となっている。ポイドはそのネットワークの隙間として観察されるが、分子鎖ネットワークが密に形成されているので、ある程度ポイドが拡大するとそれ以上は拡大しないと考えられる。(b)~(e) のモデルについては、いずれも原子構造の図からはひずみ 1.0 の時点ではポイドははっきりとは確認できないが、ひずみ 2.0 においてはポイドが急拡大した結果として、原子が全く存在しない領域が確認され、一部の分子鎖構造で上下がつながっているが、破断に近い状態となっている。ポイドが拡大している位置を、ひずみ 1.0 の時点における原子構造で確認すると、いずれのモデルでも比較的薄い色となっており、分子の連結数が比較的少ない分子群の位置でポイドが生じた可能性がある。

これまでの内容を整理すると、Fig.7 の応力ひずみ曲線から変形後期において応力上昇もしくは応力降下するモデルにおいては、Fig.10 に示すようなポイドの拡大が対応しており、ポイドが急拡大する前の段階からポイドが生成、成長していることが Fig.9 より示唆されている。一方で、 $\phi = 0\%$  や 3 級アミンを含まない  $\phi = 25\%$  モデルでは、初期にポイ

ドが形成されていてもそれが広がり破断に至ることはなかったため、分子鎖の架橋や絡み合いが少ないモデルでは変形の偏りが少なく、ポイドを成長させるための駆動力が小さいと考えられる。すなわち、ポイドが急拡大する前のポイド生成および成長段階において、分子鎖構造との関係性を見出すことが出来れば、破壊挙動の起点となる構造が見いだせるものと考えられる。そこで、分子鎖を Fig.5 に示したグループ毎に分けて、各分子の非アフィン変位量を評価した。本研究では、全原子について均一ひずみを与えることで変形を与えているので、MD 法の逐次計算による不均一変形が生じない場合は、完全なアフィン変形となる。そこで、 $z$  軸方向の実際の変位量からアフィン変位分を差し引くことで非アフィン変位量を算出する。具体的には、

$$\Delta r_z = \frac{r_z^\varepsilon}{1 + \varepsilon_{zz}} - r_z^0 \quad (6)$$

として算出しており、 $r_z^\varepsilon$  が変形中の任意のひずみにおける原子座標、 $r_z^0$  が変形前の原子座標である。式 (6) の非アフィン変位量の二乗を分子鎖毎に平均化して、比較したのが Fig.11 である。Fig.11 では、(a)~(f) は架橋反応率 81%~25% を示し、Fig.5 に示した分子鎖毎に平均している。一方、(g)~(i) は 3 級アミンを含まない 49%~25% の結果であるが、これらのモデルではすべてが自由鎖として判定されるので、Fig.6 に示した分子群の連結分子数によって分子鎖を分けて平均化しており、図中  $\omega_{\text{free}}$  の上付き数字により連結数を表している。なお、各図中にそれぞれのモデルで平均化した分子鎖の割合を示している。いずれのモデルにおいても、ひずみ 0.3 付近までの変形初期においては、分子鎖による違いはほぼ見られず、非アフィン変位量が同じように上昇している。それ以後はモデルにより差異はあるものの、単一分子 ( $\omega_{\text{monomer}}$ ) が他の分子鎖グループに比べて増加量が少なくなっている傾向が見て取れる。これは、非弾性的な変形が増すにつれて、

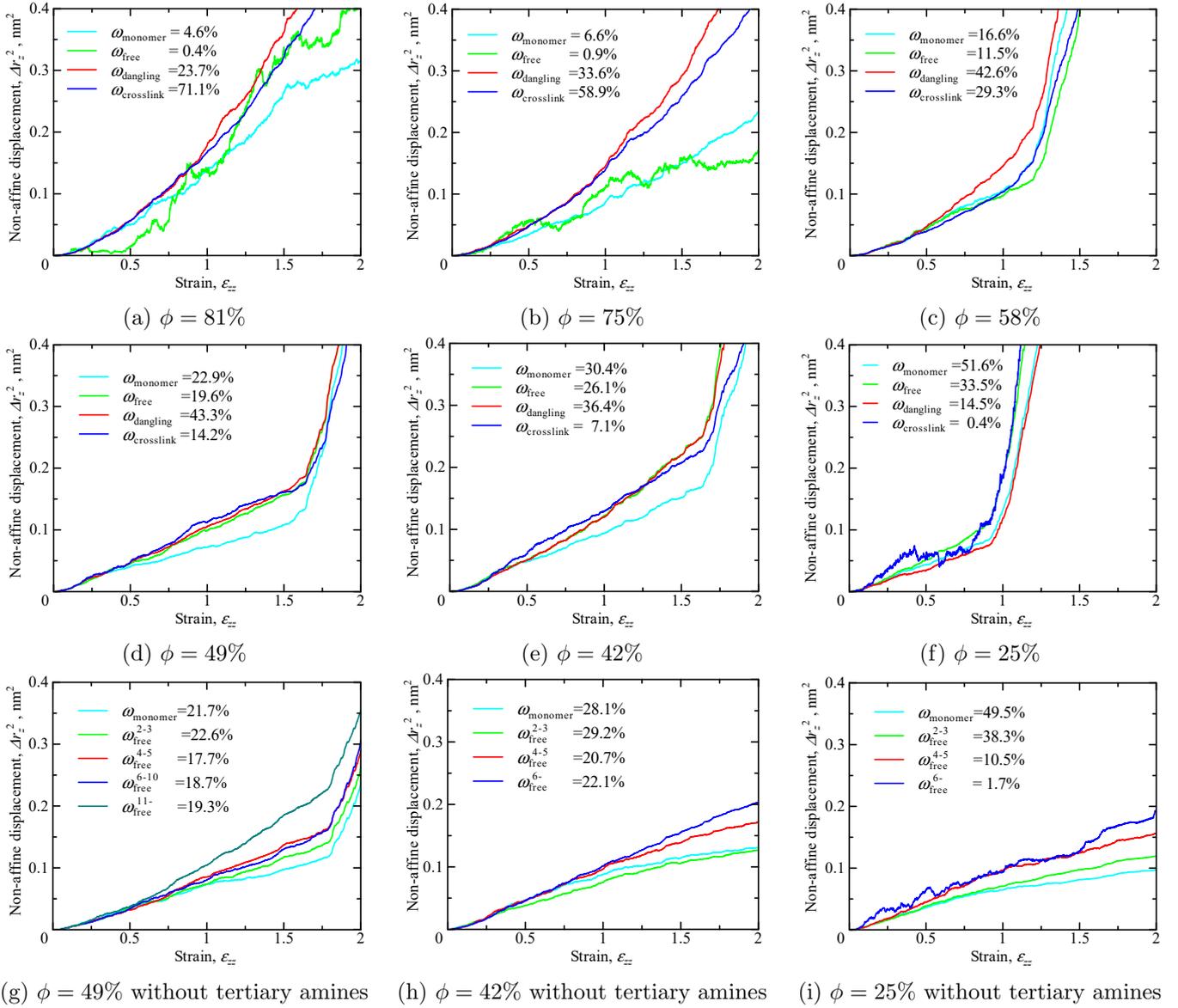


Fig. 11 Non-affine displacement of molecular chains.

分子鎖として他の分子と繋がっている構造の方が連結された分子群からの影響を受けて不均一な変形が生じやすいことを意味している。(a), (b)を見ると、ひずみ 0.5 以降で架橋鎖とダンダリング鎖が大きく上昇しており、他のモデルに比べても非アフィン変位量の増加幅が大きい。Fig.6 に示したように、これらのほとんどが一つの分子鎖ネットワークに含まれているため、ネットワーク構造が引き延ばされることによって不均一性が増し、非アフィン成分が増加したものと理解できる。さらに変形が進行するとダンダリング鎖の方が架橋鎖よりも上側に推移しており、ネットワーク構造による不均一変形に加えて一端が拘束されていないことによる自由度の違いが反映されていると解釈できる。次に、応力降下が見られた(c)~(g)を見ると、応力降下するひずみに対応して非アフィン変位量が急増している。これらは、Fig.10 で見られたようにポイドが急拡大することで、ポイド上下の構造が大きく離れるため、非アフィン成分が急増したためである。ただし、ポイドの生成に関与する急増前の非アフィン変位量を

比較しても(c)~(f)では明確な違いは見い出せなかった。一方、(g)では最も分子鎖の長いグループがひずみ 0.5 以降に他よりも非アフィン変位が増しており、分子鎖の長さや非アフィン変位量の大小関係がほぼ一致していた。(h), (i)でも同様の傾向が見られるため、3級アミンを含まず直鎖型のみで構成される構造においては、分子鎖が長いほうが分子鎖同士の絡み合いの影響を受けやすいので、非アフィン変位量が增大すると理解できる。

分子鎖毎の応力変化についても検討するために、先の Fig.11 と同様の分子鎖グループに分けて、式(5)に示した原子応力を平均して評価した。Fig.12 に分子鎖毎に平均した応力を示す。それぞれの割合に応じて足し合わせると系全体の応力となるので、比較のために系全体の応力も併せて示す。初期構造の違いにより分子鎖毎に評価したときの初期応力には多少のばらつきがあるが、変形初期のひずみ 0.2 程度までは、分子鎖の種類にかかわらず応力が増加しており、構造全体で弾性的な変形が生じていることが示唆される。(a), (b)におい

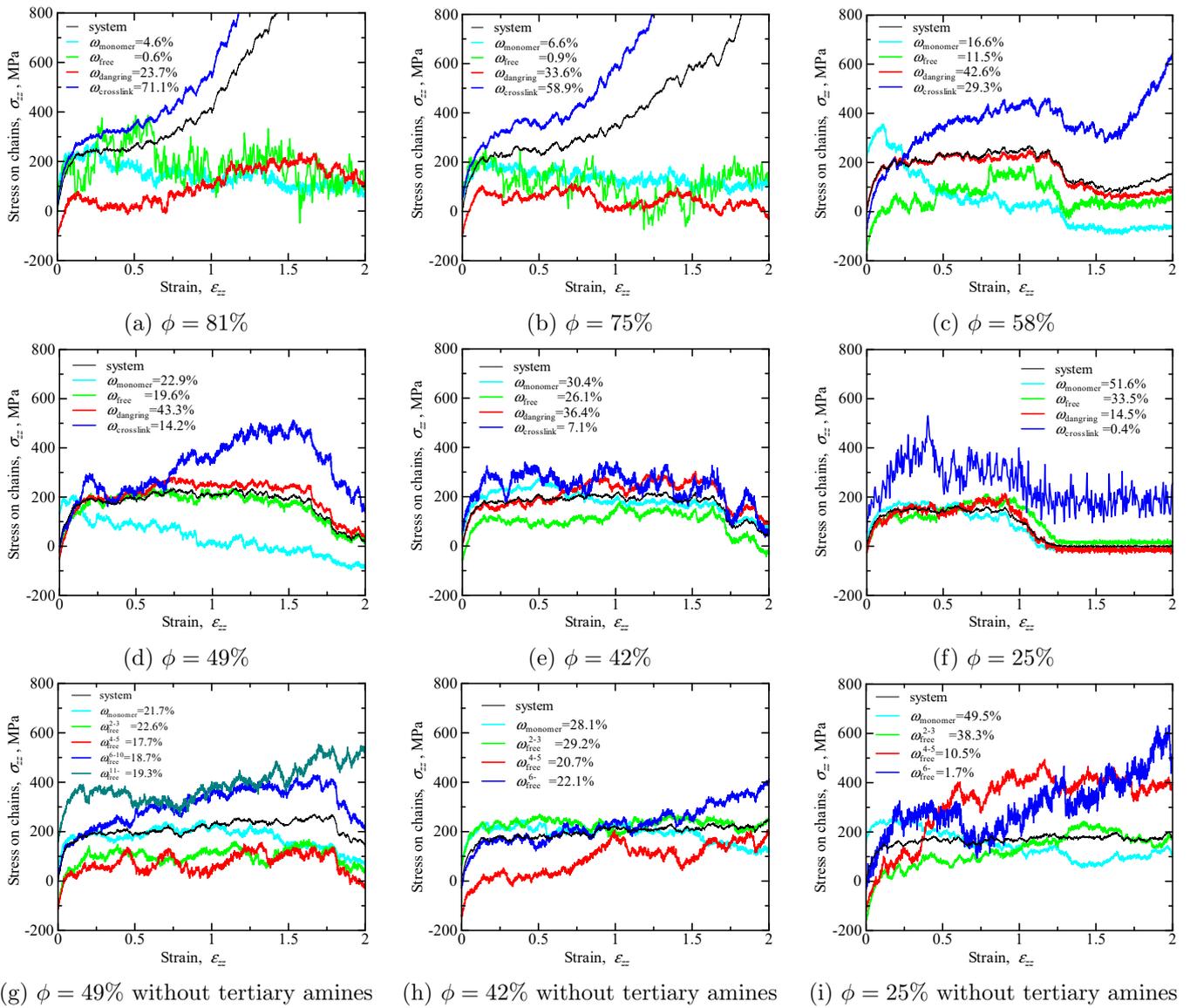


Fig. 12 Stresses on molecular chains.

ては変形後期に系全体の応力が上昇するのに対応して、架橋鎖の応力が上昇しており、その他の分子鎖はほとんど応力が上昇していない。Fig.11の結果から、架橋鎖とダングリリング鎖が同一ネットワークで変形していると示唆されていたが、分子鎖同士をつなぐ役割である架橋鎖が応力上昇のほとんどを担っていることがわかる。(c), (d)においても、ポイドによる応力低下が生じるまでは架橋鎖の応力が上昇し続けており、架橋によるネットワーク構造が形成されているモデルでは、分子群をつなぐ架橋鎖が引き延ばされることで応力上昇を主に担っていると言える。一方、(e), (f)では、架橋鎖の応力上昇傾向は見られず、分子鎖割合  $\omega_{\text{crosslink}}$  が10%以下と少ないために十分なネットワーク構造が形成されていないことが示唆される。架橋鎖以外のダングリリング鎖と自由鎖の応力変化は、ポイドによる応力低下に連動して応力が低下しているものの、それ以外の応力変化については共通の傾向は見いだせない。(g)~(i)の3級アミンを含まないモデルでは、分子連結数が6以上の長い直鎖の方が変形中に応力上昇して

おり、他の分子鎖との絡み合いが架橋構造の架橋鎖のような役割となり、応力上昇を担っていることが示唆される。最後に単一分子 ( $\omega_{\text{monomer}}$ ) の応力変化傾向を見ると、(c),(d)モデルで比較的早い段階から応力が減少して計全体の応力を大きく下回っている。この2つのモデルはFig.9で示したように、変形途中にポイド生成されて破断に至ったモデルである。同様に変形途中にポイドが生成されたモデルである(g)のグラフをよく見ると、ポイドによる応力低下が生じるひずみ1.8よりも前の段階で単一分子の応力が低下傾向を示し、系の応力から外れていることがわかる。単一分子については、Fig.11で他の分子鎖からの影響が少ない可能性を示したが、応力も担わない単一分子の出現がポイドの生成に寄与した可能性が示唆される。

## 5. 結言

本研究では、エポキシ樹脂の架橋構造と変形挙動との関係を検討するために、架橋反応率の異なる原子モデルを対象として分子動力学法による引張シミュレーションを実施した。主

剤としてビスフェノールFジグリシジルエーテル (DGEBF), 硬化剤としてジエチルトルエンジアミン (DETDA) を用いて, 主剤のエポキシ基と硬化剤のアミンが一定距離に近づくと新たな結合を形成する架橋反応シミュレーションを実施して解析モデルを作成した. さらに, 硬化剤アミンの結合変化を抑制することで, 3級アミンを含まない直鎖状の分子鎖のみで構成されるような原子構造モデルも作成して比較対象とした. 作成されたモデルにおいて, 架橋反応率が特に低いモデルでは比較的大きなポイドを含んでいたが, 架橋反応率に伴う分子鎖構造の分布などは一般的な分子構造モデルと同様の結果が得られた. 引張ひずみが2に達するまで引張シミュレーションを実施した結果, 引張初期においては弾性的な変形から徐々に非線形性が増していき, ひずみ0.2以降は一定の応力範囲で増減を繰り返しながら変形が進行した. ひずみ0.5以降の変形後期における応力応答は大きく3つの傾向に分類された. 架橋反応率が高く全体の分子構造の半分以上が一つの分子鎖ネットワークに含まれるようなモデルでは応力が上昇し続けた. 架橋反応率が0%と直鎖状の分子鎖構造しか持たずに架橋反応率が42%以下のモデルにおいては, ひずみ0.5以降も一定の流動応力のまま変形が進行した. それ以外の, 架橋反応率が低いモデルと直鎖構造モデルの中で最大架橋反応率のモデルでは, 初期からのポイドが拡大するか, 変形途中にポイドが成長して, 破断が生じることにより応力低下が確認された. 分子鎖の種類によって非アフィン変位量や応力変化を検討したところ, 単一分子は他の分子鎖構造に比べて非アフィン変位量が少ないこと, 直鎖状のみの構造では分子鎖の連結数が多くなるほど非アフィン変位量が大きくなること, 架橋反応率が高くネットワーク構造が形成されているモデルでは分子鎖同士を繋ぐ架橋鎖が応力上昇の多くを担っていること, 変形途中にポイドが生成されるモデルにおいては単一分子の応力が変形中に低下傾向を示すこと, などが明らかとなった. ただし, 変形下におけるポイド生成と分子鎖構造との関係については明確になっていないため, 引き続き詳細な検討が必要である. また, 今回のモデルでは一部で初期からポイドを含むモデルが存在したが, 架橋反応条件やモデル作成条件を改善して初期ポイドが少ないモデルを作成したうえで, 今回得られた分子鎖構造と変形応答との関係が普遍性のある結果であるかを評価することを今後の課題としたい.

## 6. 謝辞

本研究は, JST, 未来社会創造事業, JPMJMI19C3 の支援を受けたものである. ここに記して謝意を表する.

## 参考文献

- (1) J. Rottler, M. O. Robbins :Growth, microstructure, and failure of crazes in glassy polymers, *Physical Review E*, **68** (2003), No. 011801.
- (2) K. Yashiroa, T. Ito, Y. Tomita :Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension, *International Journal of Mechanical Sciences*, **45** (2003), pp. 1863–1876.
- (3) A. Kubo, J. M. Albina, Y. Umeno :Construction of master yield stress curves for polycarbonate: A coarsegrained molecular dynamics study, *Polymer*, **177** (2019), pp. 84–90.
- (4) 内藤圭史, 落合優介, 坪井伶以, 二村晟平, 屋代如月 :非晶質ポリエチレンの強度に対し分子鎖長および分子鎖絡み合いの及ぼす影響:分子動力学および第一原理計算による解析, *Journal of Fiber Science and Technology*, **76** (2020), pp. 268–274.
- (5) K. Fujimoto, Z. Tang, W. Shinoda, S. Okazaki :All-atom molecular dynamics study of impact fracture of glassy polymers. I: Molecular mechanism of brittleness of PMMA and ductility of PC, *Polymer*, **178** (2019), No. 121570.
- (6) Z. Tang, K. Fujimoto, S. Okazaki :All-atom molecular dynamics study of impact fracture of glassy polymers. II: Microscopic origins of stresses in elasticity, yielding, and strain hardening, *Polymer*, **207** (2020), No. 122908.
- (7) C. Wu, W. Xu :Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin, *Polymer*, **47** (2006), pp. 6004–6009.
- (8) Y. Oya, M. Nakazawa, K. Shirasu, Y. Hino, K. Inuyama, G. Kikugawa, J. Li, R. Kuwahara, N. Kishimoto, H. Waizumi, M. Nishikawa, A. Waas, N. Odagiri, A. Koyanagi, M. Salviato, T. Okabe :Molecular dynamics simulation of cross-linking processes and material properties for epoxy resins using first-principle calculation combined with global reaction route mapping algorithms, *Chemical Physics Letters*, **762** (2021), No. 138104.
- (9) J. L. Tack, D. M. Ford :Thermodynamic and mechanical properties of epoxy resin DGEBF crosslinked with DETDA by molecular dynamics, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **26** (2008), pp. 1269–1275.
- (10) V. Varshney, S. S. Patnaik, A. K. Roy, B. L. Farmer :A molecular dynamics study of epoxy-based networks: Cross-linking procedure and prediction of molecular and material properties, *Macromolecules*, **41** (2008), pp. 6837–6842.
- (11) C. Li, A. Strachan :Evolution of network topology of bifunctional epoxy thermosets during cure and its relationship to thermo-mechanical properties: A molecular dynamics study, *Polymer*, **75** (2015), pp. 151–160.
- (12) C. Li, A. Strachan :Free volume evolution in the process of epoxy curing and its effect on mechanical properties, *Polymer*, **97** (2016), pp. 456–464.

- (13) S. U. Patil, S. P. Shah, M. Olaya, P. P. Deshpande, M. Maiaru, G. M. Odegard : Reactive molecular dynamics simulation of epoxy for the full cross-linking process, *ACS Applied Polymer Materials*, (2021), in press.
- (14) H. Sun : Compass: An ab initio force-field optimized for condensed phase applications-Overview with details on alken and benzene compounds, *Journal of Physical chemistry B*, **102** (1998), pp. 7338–7364.
- (15) H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler : An ab Initio CFF93 all-atom force field for polycarbonates, *Journal of the American Chemical Society*, **116** (1994), pp. 2978–2987.

