

分子鎖ネットワークを用いた高分子材料の剥離と押し込み解析

SIMULATION OF DELAMINATION AND INDENTATION BY MOLECULAR CHAIN NETWORK

篠崎 明¹⁾, 大宮 正毅²⁾, 井上 裕嗣³⁾, 岸本 喜久雄⁴⁾

Akira SHINOZAKI, Msaki OMIYA, Hirotsugu INOUE and Kikuo KISHIMOTO

- 1) 東京工業大学大学院理工学研究科 (〒 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1, E-mail: sinozaki@mep.titech.ac.jp)
 2) 東京工業大学大学院理工学研究科 (〒 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1, E-mail: oomiyam@mep.titech.ac.jp)
 3) 東京工業大学大学院理工学研究科 (〒 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1, E-mail: inoueh@mep.titech.ac.jp)
 4) 東京工業大学大学院理工学研究科 (〒 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1, E-mail: kkishimo@mep.titech.ac.jp)

A computational procedure for analyzing delamination and indentation behavior of polymeric materials is developed based on a molecular chain network model. In the model, polymers are represented by a network of non-linear elastic chains. Van der Waals force and viscous force acting on the chains are taken into account and are approximated to act at the node points of the network. The stiffness equation is derived by employing the principle of virtual work, in which geometrical non-linearity due to large deformation are considered. The effects of anchor effect for adhesion strength is discussed through numerical analysis of delamination. In addition, degradation of adhesion strength due to ultra-violet is discussed. Effects of density of molecular chain for indentation properties are also discussed by numerical analysis of indentation.

Key Words: Network Model, Polymer, Delamination, Indentation

1. はじめに

高分子材料は、成形性が良く、比強度が高い。また、電気絶縁性、耐水性、透明性といった各種特徴を持つ⁽¹⁾。これらの特徴から、航空機産業や、自動車、建築産業、半導体産業など幅広い分野で広く使われている。このため、高分子材料に対する要求も高度かつ多岐に渡ってきている。

高分子材料の物性は、化学構造だけでなく、メゾ領域の構造に強く依存している。メゾ領域とはマイクロとマクロの間領域を指す。本研究の分野では、長さのスケールにしておおそ $10^{-9} \sim 10^{-3} \text{m}$, 程度の領域を指す。これは、一分子、ラメラ構造、球晶などをカバーする領域であり、高分子材料の構造と機能を支配する要因がほとんどすべてといってもよいくらい、このメゾ領域に含まれる⁽²⁾。メゾ領域の構造をうまくコントロールすることで、要求に適した高分子材料の生成が可能になると考えられる。しかし、メゾ領域の構造と力学的特性との関係は未だ完全には明らかにされていない。

分子鎖の構造および、分子鎖群が作る構造がラメラ構造や球晶の構造に大きく影響を与える。すなわち、高次構造において、分子鎖や分子鎖群が作る構造が高分子材料の特性を決定する基本的な因子と考えられる。このため、本研究ではメゾ領域において、特に分子鎖レベルの構造に着目する。

近年のコンピューターの演算能力の向上により、分子動力学的な手法による高分子材料のメゾ領域の構造と各種特性と

の関係について研究が活発に行われてきている。例えば、壁に拘束された分子鎖の広がりをモンテカルロシミュレーションにより再現した研究⁽³⁾、アモルファスな高分子の圧縮における応力-ひずみ関係に関する研究⁽⁴⁾、単軸引張における非晶性ポリマーに関する研究⁽⁵⁾などが行われている。また、汎用シミュレータである OCTA⁽⁶⁾が開発されたことで、単軸引張りのように単純な境界条件の、分子鎖レベルからの解析は比較的容易に行えるようになった。

しかし、高分子系粘着剤の剥離を想定した解析⁽⁷⁾や、押し込み特性を調べるためのナノインデンテーションを想定した解析⁽⁸⁾は少ない。特に、接着界面の形状を考慮した解析や、メゾ領域の構造を変化させた場合の力学的特性、例えば、付着強度や硬さなどの変化についての研究は見当たらない。

そこで本研究では分子鎖レベル、すなわちメゾ領域の構造を考慮した剥離や、押し込みを想定した解析手法を開発した。高分子系粘着剤では屋外での使用時に紫外線劣化による付着強度の低下が大きな問題となっている。本報では紫外線劣化と付着強度低下のメカニズムを調べるため、凹を考慮した接着界面において紫外線照射による分子鎖の構造の変化を考慮した剥離の解析を行った。また、押し込み特性に対する分子鎖の粗密の影響を調べるため、分子鎖が密な部分と疎な部分に対してナノインデンテーションを想定した解析を行った。本報ではこれらの解析結果について示す。

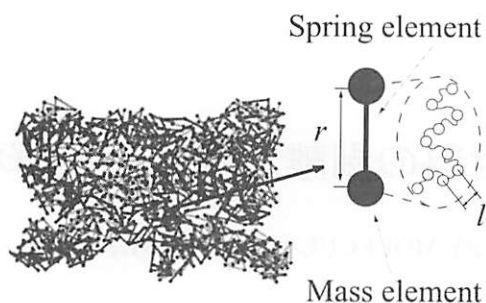


Fig.1 Network model

2. モデル化

2.1. 分子鎖のモデル化

本研究では図1に示す分子鎖のネットワーク、すなわちネットワークモデルを用いて高分子材料を表す(ネットワークモデルの作成法の詳細は前報⁽⁹⁾を参照して頂きたい)。ネットワークモデルを構成する最小の要素である1セグメントは n 個のモノマーから構成されている。この1セグメントを図1右上部に示すような質量ばね要素で表す。これは n 個の分子を二つの質点要素とそれをつなぐばね要素とで粗視化したものである。セグメントのばねに作用する力 f は、ゴム弾性理論に基づく次式⁽¹⁰⁾で表される。

$$f = \left(\frac{kT}{l} \right) L^{-1} \left(\frac{r}{nl} \right) \quad (1)$$

ここで、 r は無負荷時のセグメントの末端間距離であり、式(2)で表される。 l は1セグメント内の分子間の距離、 n はセグメントにおける分子数を表す。また、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度であり、 L^{-1} は逆ランジェヴァン関数を表す。

$$r = \sqrt{nl} \quad (2)$$

なお、本報で行った粗視化では、分子鎖よりも小さな構造や特性、例えばモノマーの分子量や官能基の違いなどの影響を定量的に考慮する事は難しい。しかし、分子鎖の構造や分子鎖群によって作られる構造、例えば紫外線照射によって分子鎖が切断される構造の変化、の影響は分子鎖以下の構造に関係なく、定性的に考慮出来る。

2.2. ファンデルワールス力

分子鎖間に働くファンデルワールス力には次式のレナードジョーンズポテンシャルを用いる。

$$\Phi_{LJ}(b) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{b} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{b} \right)^6 \right] \quad (3)$$

ここで、 ϵ は相互作用の強さに、 σ は排除体積に関する定数である。また b は節点間の距離を表す。

3. 力学解析手法

ネットワークモデルに対する力学解析について述べる。図1右上に示した質量ばね要素に対し増分形仮想仕事の原理を用い、通常の有限要素法の定式化したことにより、式(4)が得られる(定式化についての詳細は前報⁽⁹⁾を参照し

て頂きたい)。

$$([K] + [K_G]) \{\Delta u\} + [M] \{\Delta \ddot{u}\} = \{\Delta F\} \quad (4)$$

ここで、 u は節点変位を表す。また、 $[K]$ は要素剛性マトリックス、 $[K_G]$ は幾何学的非線形性に伴う剛性マトリックス、 $[M]$ は質量マトリックス、 $\{\Delta F\}$ は外力である。さらに、式(4)に対して、分子間力(F_{VDW})と減衰($[C_{vis}]$)を考慮することで、式(5)の剛性方程式を得る。ここで、分子間力は、各節点(質量要素)間に作用するものとした。また、減衰(減衰マトリックス $[C_{vis}]$)は原子による粘性抵抗を表しており、従来より用いているレーリー減衰の形⁽⁹⁾で定義する。減衰による抵抗も各節点(質量要素)に作用させる。

$$([K] + [K_G]) \{\Delta u\} + [C_{vis}] \{\Delta \dot{u}\} + [M] \{\Delta \ddot{u}\} = \{\Delta F\} + \{\Delta F_{VDW}\} \quad (5)$$

4. 解析

4.1. 接合界面の影響

4.1.1 解析モデル

接合物を想定したモデルとして、ネットワークモデルの上下を剛体壁で挟んだモデルを作成する(図2)。剛体壁は被着材を想定したものである。ネットワークモデルを用いた本解析手法において被着材表面の凹による影響、すなわちアンカー効果を調べるために、図2の(a)~(c)に示すような3種類の形状を持つ剛体壁を上部に用意した。まず、剛体壁でネットワークモデルを挟み、壁間の距離を狭める。この操作では、凹部にネットワークモデルの分子鎖が入り込むようにファンデルワールス力の作用(F_{VDW})を通常の十分の一としている。これは凹部に分子鎖が入りやすくするためのものである。以降の結果では、図2に示したパターン1~3のいかなる結合界面の場合においても、同様の操作を行ってモデルを作成しているので、それらを比較するうえで分子間力を十分の一にした事は影響しない。続いて壁間の距離をある距離まで広げる。その後、剛体壁を固定し、ファンデルワールス力の作用を元に戻し緩和させる。図2に示したモデルは緩和後のものである。なお、この接合モデルのサイズは図2(a)に示したとおりであり、これらは三次元のモデルであり、奥行きは3.2[nm]である。

図2に示した接合物を想定したモデルにおいて、接着剤(ネットワークモデル)と被着材(剛体壁)との間に働く相互作用を、本研究では、2.2節で示したレナードジョーンズポテンシャル(式(3))に定数 C_{int} を乗じたもので表す。

4.1.2 解析条件

本報では簡単のため、直鎖型の構造を想定した。また、計算を行うにあたって、必要となる各値は、便宜的に従来から

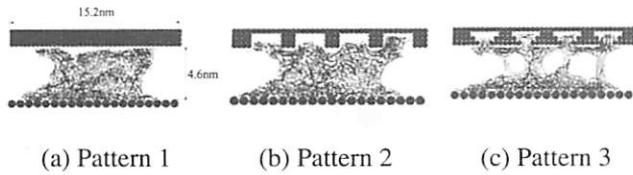


Fig.2 Simulation model for Adhesive

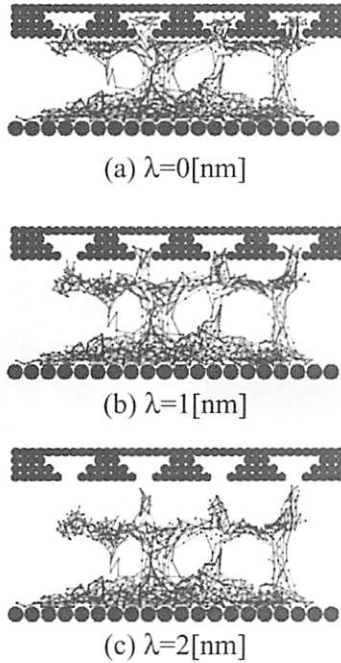


Fig.3 Deformation process of pattern3

用いている⁽⁹⁾ポリエチレンを想定した場合の値を用いた。無負荷時のセグメント長は $r_0=0.8[\text{nm}]$ であり、 $\varepsilon=1.64 \times 10^{-21}[\text{J}]$ 、 $\sigma=0.4[\text{nm}]$ とした。なお、下端の剛体壁を構成する大きな粒子では $\sigma=0.7[\text{nm}]$ である。上端の剛体壁（細かい粒子）では、 $\sigma=0.45[\text{nm}]$ としている。

また、本報では接合界面の凹の影響に着目しており、付着強度に対して凹の影響が支配的になるように、ネットワークモデルとの相互作用については $C_{int}=0.2$ とした。これは凹のない場合（モデル E_{a1} ）に分子鎖がほとんど剛体壁に吸着しない値である。なお、 C_{int} の値として幾つかの値で解析を行っており、代表的なものとして $C_{int}=0.2$ の場合について示している。また、温度は $T=300[\text{K}]$ とし、時間増分は $\Delta t=1.0 \times 10^{-5}[\text{s}]$ とした。

図2の接合モデルの下端の剛体壁を完全固定し、上端の剛体壁に一樣な上方向の強制変位を与える。これにより、接着剤の剥離を再現する。上端部の粒子に作用する反力から付着強度を算出する。

4.1.3 解析結果

図3にパターン3の場合の変形過程を示す。 λ は上端の剛体壁の変位を表す。図より、上端の変形に対して分子鎖が凹

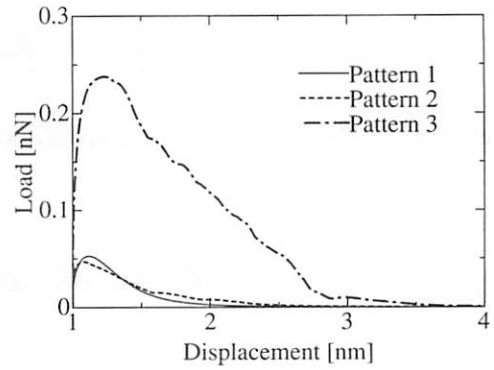


Fig.4 Relationship between Adhesive load and displacement

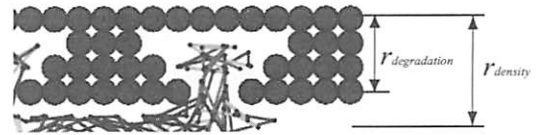


Fig.5 Enlarged view of degradation area

部から抜け出していくのが分かる。そして、最終的に、分子鎖が完全に抜け出し、上端の剛体壁とネットワークモデル、すなわち界面において剥離が生じる。

図4に上端の剛体壁がパターン1~3の場合の変位と荷重の関係について示す。パターン1、パターン2の場合に比べて、パターン3の場合の付着強度が極端に高い。パターン3ではすり鉢の凹に入った多くの分子鎖が緩和後も凹内にとどまっている。このようにすり鉢状の凹にある分子鎖がアンカー効果の要因となり、付着強度を高めていることがわかる。解析結果から、本モデルでは、アンカー効果はパターン2のような緩和時に容易に移動できる凹ではなく、パターン3のように緩和時に抜け出しにくい形状の凹のときに発現することが確認された。

4.2. 紫外線による分子鎖切断の影響

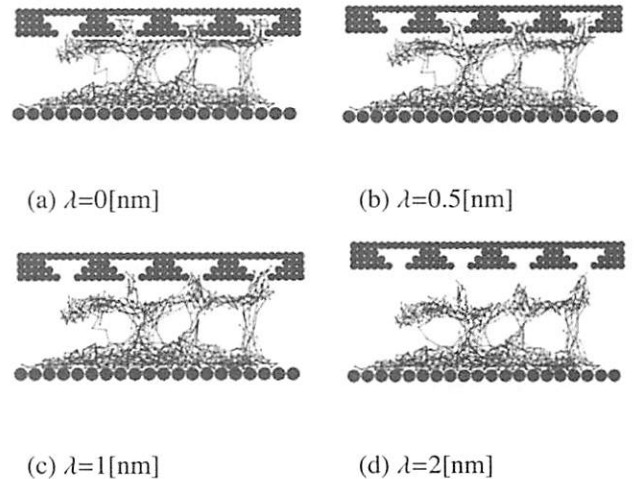


Fig.6 Deformation process ($\zeta = 25.0\%$)

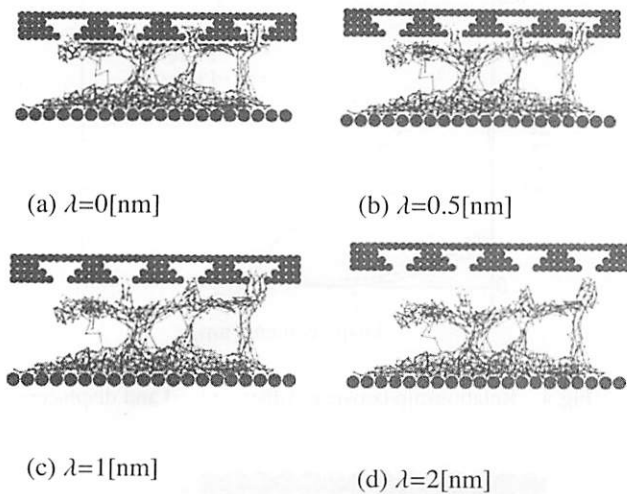


Fig. 7 Deformation process ($\zeta = 50.0\%$)

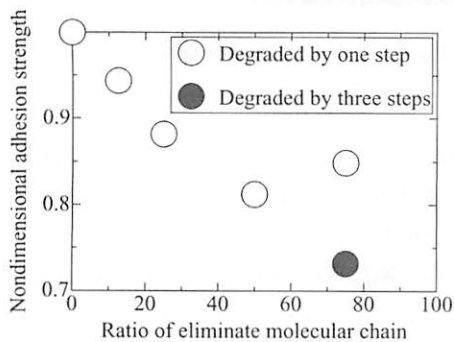


Fig. 8 Relationship between Adhesion strength and irradiation of ultra violet

4.2.1 解析モデル

紫外線照射により酸化反応が生じ切断される分子鎖の量と付着強度の関係を調べる。そのための接合モデルとして、上端の剛体壁には図 2 (c) に示されるパターン 3 を用いる。4.1.1 項で示した方法で接合モデルを作成する。

本報では紫外線がモデル上方、すなわち上端の剛体壁の上から照射されると仮定する。この場合、まず上端部の凹部にある分子鎖が紫外線により切断される。紫外線による分子鎖の切断は深さに対して指数関数的にその切断量が減少する。また、紫外線劣化を受け変色する高分子材料では変色した部分が光、すなわち紫外線を通しにくくなる。これらの点から界面近傍に比べ内部の紫外線による分子鎖の切断は少ないと考えられる。本報ではこのような解析の第一段階として、上記の点から、簡単のため上部、すなわち凹部の分子鎖のみを切断し、その影響を調べる。

作成した接合モデルに対して、図 5 に示す $r_{degradation}$ の領域に存在するセグメントのうち 12.5%, 25.0%, 50.0%, 75.0% をランダムに選択して削除した。削除を行った後にモデルの緩和を行う。ここで、75.0% のセグメントを削除する場合には二通りの方法でモデルを作成した。一つは一度に 75.0% 分

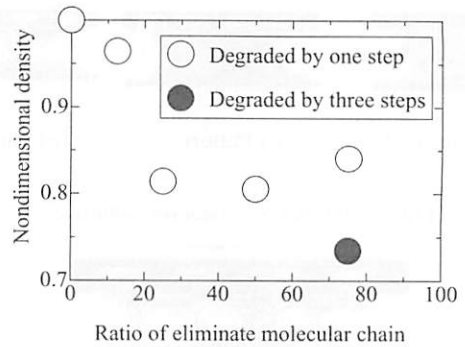


Fig. 9 Relationship between molecular chain density and irradiation of ultra violet

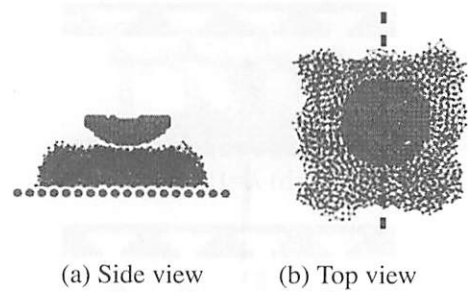


Fig. 10 Model for indentation

のセグメントを削除し、緩和させたモデルである。もう一つは、75.0% 分のセグメントの削除と緩和を三回に分けて行ったモデルである。これは、分子鎖が緩和を行いながら徐々に劣化していくことを想定したものである。各モデルに対して、剥離を想定した引き剥がしの解析を行う。解析の条件は 4.1.2 項と同じである。

4.2.2 解析結果

25% 及び 50% のセグメントを削除したモデルの変形図を図 5 及び図 6 に示す。なお、 ζ はセグメントの削除した割合を表す。図 2 (c) と図 5, 図 6 の初期状態 (a) を比べると、分子鎖の切断により分子鎖が凹部 (特に一番左の凹部) から移動しているのがわかる。この移動は、凹部に留まっていた分子鎖が短くなり流動性が増したために生じたと考えられる。また、図 5, 図 6 (b) (c) (d) を見ると、図 3 の場合と同様に上端の剛体壁の変位に伴い、凹部から徐々に分子鎖が抜け出しているのがわかる。

図 8 に各モデルの付着強度と削除したセグメント数の関係を示す。縦軸はセグメントを削除していない場合 (紫外線照射無し) の値で無次元化したものを表している。図 8 から、セグメントの削除の割合が 50.0% までは、セグメントの削除の割合、すなわち紫外線照射量、が増加するほど、付着強度は低下することがわかる。しかし、セグメントの削除の割合が 75.0% になると、一度に削除した場合 (白丸) では 50.0% の時よりも付着強度が増加している。三回に分けてセグメン

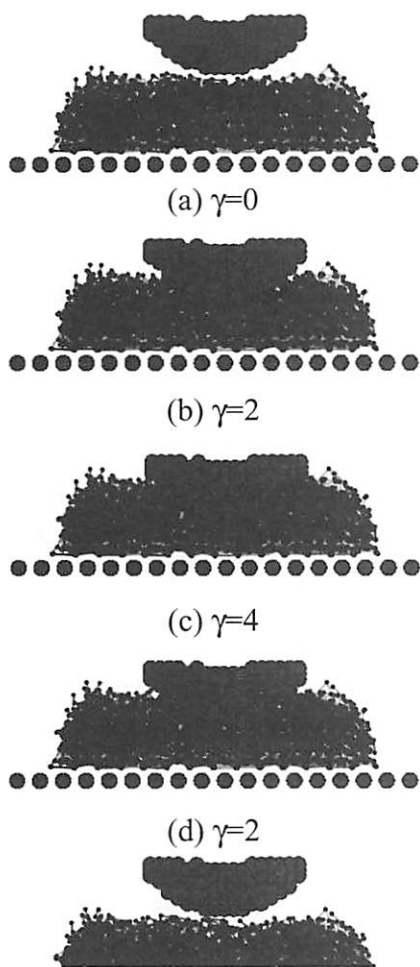


Fig. 11 Indentation process

トを削除した場合（黒丸）では 50.0% の時よりも付着強度が低下している。

図9に上端の剛体壁が変位零（図5、図6(a)）の時の凹部近傍の分子鎖の密度と削除したセグメント数の関係を示す。分子鎖の密度は、剛体壁を上面とし、図5に示す $r_{density}=1.6[\text{nm}]$ 間を高さとする直方体の領域に存在する粒子数を体積で除すことで求めた。縦軸はセグメントを削除していない場合（紫外線照射無し）の値で無次元化したものを表している。図9から、凹部及び凹部近傍の分子鎖の密度も紫外線照射量の増加に伴い低下しているが、セグメントの削除の割合が 75.0% になると、一度に削除した場合（白丸）では 50.0% の時よりも分子鎖の密度が高く、三回に分けてセグメントを削除した場合（黒丸）では 50.0% の時よりも分子鎖の密度が低くなっていることが分かる。この傾向は付着強度の変化と一致しており、付着強度と凹部近傍の分子鎖密度の間には密接な関係があることが分かる。

4.3. 押し込み解析

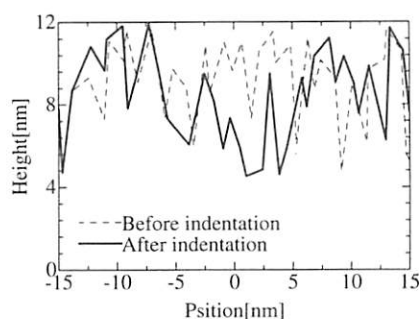


Fig. 12 Surface shape before and after indentation

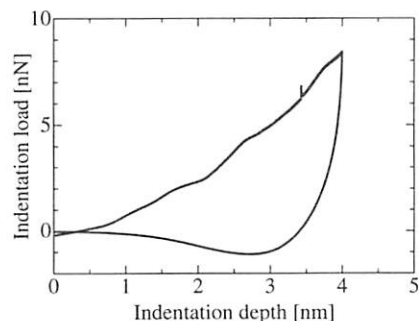


Fig. 13 Load displacement curve

4.3.1 解析モデル

図10に示すように、剛体壁の上にネットワークモデルを配置し、その上に圧子を想定した半球形の剛体を用意する。なお、側面図では、表示の関係から下端の剛体壁に隙間があるが、実際には隙間は無く、分子鎖は通り抜けられないようになっている。また、上面図では見難くなるため、剛体壁は表示していない。半球の剛体及び剛体壁とネットワークモデルの相互作用は 4.1.1 項で示した場合と同様にレナードジョーンズポテンシャル（式(3)）に定数 C_{int} を乗じたもので表す。なお、剛体壁の引力によりネットワークモデルはある程度拘束される。流動性の高い材料を想定した場合には、この拘束により流動性が低下すると考えられる。しかし、本報のネットワークモデルを用いた解析は固体を想定しており、流動性は高くない。このため、剛体壁の拘束は結果に大きな影響を与えない。また、圧子を押し込みすぎると、剛体壁の影響を受けるが、本報の押し込み量（後述）では剛体壁の影響は無い。

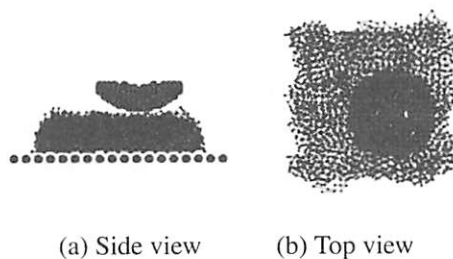


Fig. 14 Position of indentation

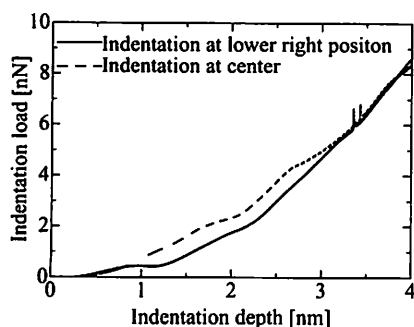


Fig. 15 Load displacement curve

4.3.2 解析結果

圧子を初期位置から 4.0[nm] 変位させ、押し込む。その後圧子を上方へと移動させ除荷する。荷重は圧子にかかる反力から求めている。他の条件は 4.1.2 項と同じである。

ネットワークモデルの中央を押し込んだときの変形過程を図 11 に示す。圧子は位置が分かるように一番手前に表示している。γ は半球の剛体の位置を表している。初期位置を原点とし、下方への移動を正として表記している。圧子が押し込まれるのに対し、分子鎖は左右へと移動している。

図 12 に押し込み前と押し込み後の表面形状について示す。表面形状は図 10 の上面図に引いた点線にそって圧子の中心の位置を原点とし、±15nm の範囲について調べた。図 12 から中心部の表面形状が押し込み後は押し込み前に比べて窪んでいることが分かる。この窪みは一般的な押し込み試験の圧痕に相当する。一般に圧痕は押し込みによる塑性変形、すなわち永久変形のために生じる。この結果から、本解析手法においても永久変形に相当する変形が生じる事が確認される。

図 13 に荷重変位曲線を示す。荷重変位曲線の外形は一般的な荷重変位曲線の傾向を示している。また、除荷時に荷重が負値（引張り）を示す。これは、圧子に分子鎖が付着し、圧子が引っ張られるためである。圧子が上方へと移動していくにつれ分子鎖が離れ、荷重は零になる。

続いて、押し込みの位置を変えた解析を行った。押し込み位置を図 14 に示す。この場所は同モデルの中で比較的分子鎖の密度が低い。図 15 に押し込み荷重変位曲線を示す。比較のため、中心部を押し込んだときの荷重変位曲線も示す（点線）。なお、ここでは押し込みのみで、除荷は行っていない。図から密度の高い部分（中央）を押し込んだときよりも密度が低い場所（ネットワークモデル右下）を押し込んだときの変位に対する荷重が低くなっていることが分かる。これは、押し込み特性が構造に依存していることを表すものであり、本解析では、密度が低いいため、この部分が局所的に軟らかくなっていることを示す結果である。高分子材料は一般に分子鎖の構造や密度が必ずしも均一ではない。上記の結果からナノレベルの押し込みにおいて高分子では同じ材料、同じ試験片であっても、押し込む位置の構造によって、押し込み特性が変化する可能性があることが示唆される。

5. 結言

本報では分子鎖ネットワークモデルを用いた剥離を想定した解析及び、ナノインデンテーションを想定した解析を行った。剥離を想定した解析では、異なる形状の溝を持つ接界面を用いた解析から、アンカー効果を考慮したモデルを提案した。このモデルの溝内にある分子鎖から線要素をランダムに削除し、紫外線劣化を想定したモデルを作成した。紫外線劣化を行ったモデルの解析により、紫外線劣化による付着強度の低下は、低分子化した分子鎖が溝から抜け出てくることにより、溝内や界面近傍の分子鎖の密度、すなわち接触面積が低下するためであることを示唆した。

押し込みを想定した解析から荷重変位曲線を得た。この荷重変位曲線の外形は実験により得られる荷重変位曲線の形状と定性的に一致した。また、一つのモデルにおいて密度の異なる場所に押し込みを想定した解析を行い、密度の差、すなわち分子鎖群の構造の差によって押し込み特性が変化することを示した。この結果から、不均一な構造を持つ高分子材料では、同じ試験片であっても押し込む位置の分子鎖群の構造によって、押し込み特性が変化することを示唆した。

今後、このようなメゾ領域からの解析により、マクロな力学的特性とメゾ領域の構造との関係を明らかにしていくことが望まれる。

参考文献

- (1) 廣恵章利, 本吉正信: 成型加工技術者のためのプラスチック物性入門, (1996), 日刊工業新聞社.
- (2) 青柳岳司, 土井正男: メゾ領域のシミュレーション, 高分子, 16(1999) pp. 316-319.
- (3) P. Romiszowski, A. Sikorski: Journal of Chemical Physics, 116(2002) pp. 1731-1736.
- (4) C. Chui, M.C. Boyce: Macromolecules, 32(1992) pp. 3795-3808.
- (5) K. Yashiro, T. Ito, Y. Tomita: International Journal of Mechanical Sciences, 45(2003) pp. 1863-1876.
- (6) 土井正男等: <http://octa.jp>,
- (7) M. Tsige, M. J. Stevens: Macromolecules, 37(2004) pp. 630-637.
- (8) K. Yashiro, A. Furuta, Y. Tomita: Key Engineering Materials, 297-300(2005) pp. 2247-2252.
- (9) 篠崎明, 井上裕嗣, 岸本喜久雄: 日本機械学会論文集 A 編, 71(2005) pp. 1333-1339.
- (10) L. R. G. Treolar: The Physics of Rubber Elasticity (1975) Clarendon press: Oxford.