

Phase-field法による結晶性ポリマーの球晶形成シミュレーション

Phase-field simulations during spherulite formation of crystalline polymer

○学 朝西 誠 (神戸大・院) 正 高木 知弘 (神戸大・海科) 正 富田 佳宏 (神戸大・工)
 Makoto ASANISHI, Graduate School of Sciences & Technology, Kobe University, Nada, Kobe, 657-8501
 Tomohiro TAKAKI, Faculty of Maritime Sciences, Kobe University, Higashinada, Kobe, 658-0022
 Yoshihiro TOMITA, Faculty of Engineering, Kobe University, Nada, Kobe, 657-8501

Key Words : Phase-field method, Crystalline polymer, Spherulite, Polyethylene

1 緒言

結晶性高分子材料を強度材として使用するためには、ミクロからメゾ領域にわたる構造と変形を考慮したマルチスケールモデルの構築とそれによる変形挙動の解明が重要である。

著者らのグループでは、均質化法⁽¹⁾に基づく有限要素モデルを構築し、異なる方位を有するラメラ構造がパッチワーク状に集合したメゾ組織や、ラメラが回転を伴って放射状に成長した球晶レベルの変形挙動を明らかにしてきた⁽²⁾⁽³⁾。しかしながら、結晶性高分子材料のメゾ領域に存在する球晶の構造は、熔融状態からの凝固過程における環境因子によって大きく左右されるため、変形挙動の数理モデルの構築にあたり、球晶の形成過程を明らかにすることが重要となる。

球晶の形成要因として結晶成長を促す駆動力が大きいことと、液相内の分子の配向速度が結晶化速度よりも小さいことが挙げられている⁽⁴⁾。また、ポリマーの場合、Fig.1に示すような、ラメラが2方向に成長し、成長面において枝分かれを引き起こし、その枝が空間を埋め尽くすようにして球晶を形成することが明らかになっている⁽⁴⁾。

本稿では、ポリマーの過冷却凝固を再現可能なPhase-fieldモデルを構築し、以上で述べた球晶形成に必要な条件、ポリマーの球晶形成過程を数値シミュレーションにより検討する。

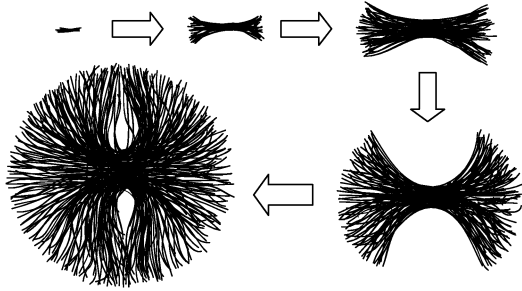


Fig. 1 Formation process of spherulite

2 Phase-field モデル

結晶性ポリマーの球晶形成過程を再現可能なPhase-fieldモデルを構築する。

次式で表される自由エネルギー汎関数を用いる。

$$F = \int_V \left[f(\phi, T) + \frac{\varepsilon^2}{2} |\nabla\phi|^2 + p(\phi)s |\nabla\theta| \right] dV \quad (1)$$

ここで、 ϕ は固相において $\phi = 1$ 、液相において $\phi = 0$ の値をとる phase field で界面領域において滑らかに変化する。また、 T は絶対温度、 ε は勾配修正係数、 s は正の定数である。式(1)の右辺非積分項の第一項はバルクの自由エネルギー密度を表わし、固相と液相の各単相の自由エネルギー密度 $f_S(T)$ 、 $f_L(T)$ にエネルギー密度関数 $p(\phi)$ を乗じたものと、界面の存在による過剰な自由エネルギー密度の和で表され、次式のように定義される。

$$f(\phi, T) = f_S(T)p(\phi) + f_L(T)(1 - p(\phi)) + Wq(\phi) \quad (2)$$

ここで、 W は界面のエネルギー障壁の大きさを示す。また、エネルギー密度分布 $p(\phi)$ 、ダブルウェルポテンシャル $q(\phi)$ として次式を採用する。

$$p(\phi) = \phi^3(10 - 15\phi + 6\phi^2) \quad (3)$$

$$q(\phi) = \phi^2(1 - \phi^2) \quad (4)$$

式(1)の第二項、第三項はそれぞれ固液界面の存在、固相内の隣接する結晶粒間の方位差によって生じる付加的なエネルギーを示している。

結晶成長における異方性は界面カイネティック係数と界面エネルギー密度の異方性によって表現されるが、本研究では界面エネルギーにのみ異方性を考慮する。これは式(1)の ε に方向依存性を持たせることによって表現できる。界面に立てた法線ベクトルと x 軸のなす角度を θ とし、勾配修正係数を $\varepsilon(\theta) = \bar{\varepsilon}[1 + \gamma k(\theta - \psi)]$ とする。ここで、 γ は異方性強度、 k は異方性モード、 ψ は結晶の優先成長方向と x 軸の角度を表している。異方性強度が $\gamma > 1/(k^2 - 1)$ なる条件を満たすと平衡形では表れない角度が存在し解析が不安定になる。このため、その領域では以下の式を用いることで平衡形に現れない角度の存在を許容している。

$$\varepsilon(\theta) = \frac{\varepsilon(\theta_m) \cos \theta}{\cos(\theta_m)} \quad (5)$$

ここで、 θ_m は平衡形に含まれない領域の最大角度である。

系の状態は式(1)に示す自由エネルギー汎関数の減少率が最大になる経路に沿って変化すると仮定に基づくと、秩序パラメータ ϕ 、及び θ に関する発展方程式は下記のようなになる。

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = M_\phi \left[\nabla \cdot (\varepsilon^2 \nabla\phi) - \frac{\partial f(\phi, T)}{\partial\phi} - \frac{\partial p(\phi)}{\partial\phi} s |\nabla\theta| \right] \quad (6)$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = M_\theta \nabla \cdot \left[p(\phi)s \frac{\nabla\theta}{|\nabla\theta|} \right] \quad (7)$$

ここで、 M_ϕ, M_θ は phase-field、結晶方位の易動度であり、それぞれ、結晶成長過程における分子の結晶化速度、配向速度に比例する⁽⁴⁾。

また、式(6)の右辺第二項は次式によって与えられる。

$$\frac{\partial f}{\partial\phi} = -4W\phi(1 - \phi) \left\{ \phi - \frac{1}{2} + \beta(T) + a\chi \right\} \quad (8)$$

ここで、 a はノイズの振幅、 χ は $[-1, 1]$ のノイズである。 $\beta(T)$ は次式で与えられる熱力学的駆動力である。

$$\beta(T) = -\frac{15L(T - T_m)}{2W T_m} \phi(1 - \phi) \quad (9)$$

ここで、 L は潜熱、 T_m は融点温度を表している。

本研究では、式(6),(7)に加えて、下記の潜熱を考慮した熱伝導方程式を連成させて解析を行う。

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \nabla^2 T + \frac{\partial p(\phi)}{\partial\phi} L \frac{\partial\phi}{\partial t} \quad (10)$$

ここで、 c は比熱、 κ は熱伝導率を表している。

3 解析モデル

駆動力及び易動度 M_ϕ と M_θ の関係が形態形成に及ぼす影響と球晶形成過程を考察する。Fig.2に示すような解析領域 $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 、分割数 400×400 の正方形領域を対象に中心を核生成サイトとして凝固解析を行う。数値解析手法としては、差分法を用いている。初期の液相内の方位分布はランダムに与えており、境界条件は解析領域端部において零ノイマン条件とした。また、物性値としてPEの材料定数⁽⁵⁾を用いる。

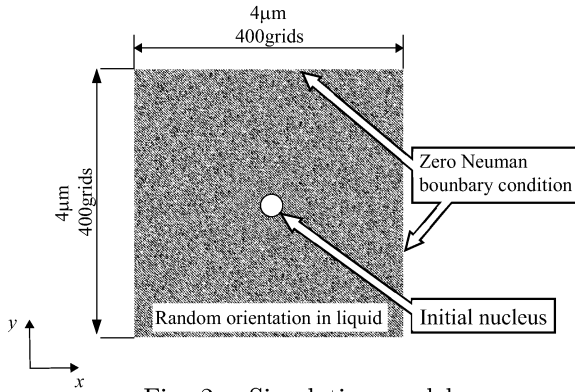


Fig. 2 Simulation model

4 シミュレーション結果

Fig.3は、駆動力と結晶形態の関係を示す。ここでは、異方性モード $k = 4$ 、異方性強度 $\gamma = 0.03$ としている。各図中の Δ は過冷度を ΔT とした時、 $\Delta = \Delta T \times (c/L)$ から求まる無次元化過冷度である。また、結晶方位 θ は $(k/2\pi)$ を乗じることで正規化している。Fig.3(a) から Δ が小さい場合、成長は拡散律速であり、温度場の揺らぎにより、デンドライトが形成されていることが確認できる。また、 Δ が大きい場合、成長は界面律速となり、円形に近い形態となり、結晶化速度も速くなっていることがわかる。Fig.3(b)の方位分布からは、 Δ が小さい場合、結晶化速度が遅くなるため、界面における配向時間が十分あり、液相の方位の寄与が小さくなることわかる。一方、 Δ が大きい場合、界面の移動速度が速く、配向の時間が十分でないため、液相の方位の乱れを取り入れやすくなる。以上の結果より、球晶形成において駆動力が結晶形態に大きく影響を及ぼしていると結論づけられる。

Fig.4は $\Delta = 1.0$ 下での易動度と結晶形態の関係を示す。異方性モード、異方性強度はFig.3と同じである。 M_θ が小さいと界面での配向速度が遅くなるため、液相内の方位の乱れを取り入れやすくなるのがわかる。 M_θ が大きくなるにつれ、配向速度が速くなるため、結晶内の方位の乱れが少なくなり、特に $M_\theta = 30.0M_\phi$ の場合は単結晶が形成された。以上の結果より、配向速度と結晶化速度の関係が結晶の微視組織に大きく影響を及ぼしていることがわかる。

次に、Fig.1に示すポリマーの球晶形成過程について検討した。2方向に成長して球晶を形成する過程を再現するために、異方性モード $k = 2$ とし、強い異方性を導入することにする。その結果をFig.5に示す。ここでは、 $\gamma = 0.8$ 、 $\Delta = 1.0$ 、 $M_\theta = 15.0M_\phi$ としている。異方性強度が強い場合、成長過程において方位の乱れを取り込みながら結晶化すると、界面での枝分かれが頻繁に生じるのがわかる。また、 $\Delta = 1.0$ と駆動力が大きいため、界面における枝が空間を埋め尽くすように成長し、結晶が円形に近い形態になっていく様を確認できる。異方性モード $k = 2$ 、強い異方性を導入することで、ポリマーの球晶形成過程を再現可能にした。

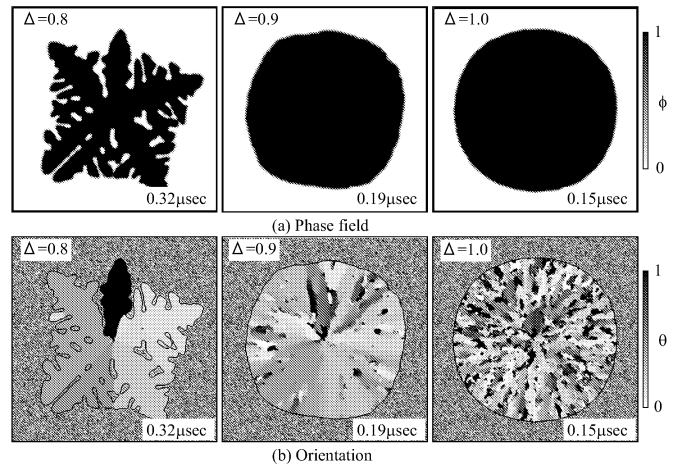


Fig. 3 Effect of driving force on morphology and crystal orientation

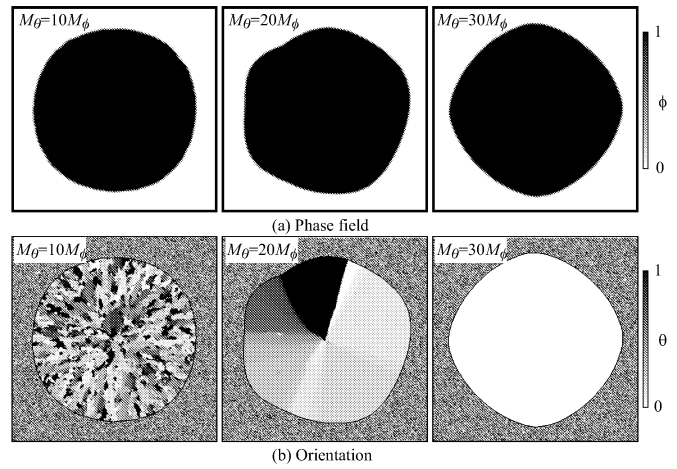


Fig. 4 Effect of mobility ratio on crystal orientation ($t=0.15\mu\text{sec}$)

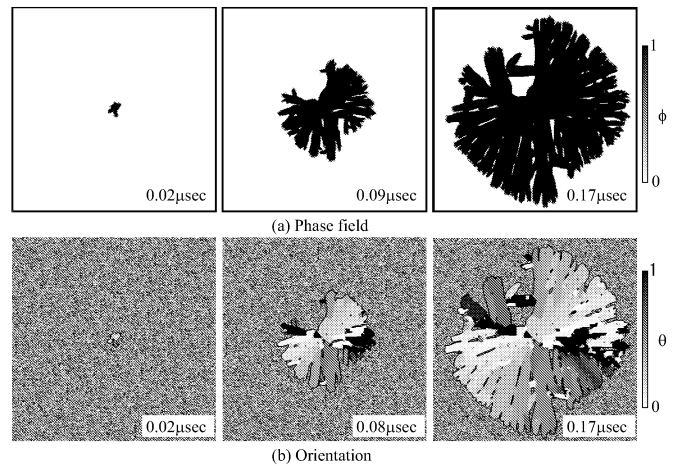


Fig. 5 Time evolution of morphology and crystal orientation

文 献

- (1) Higa, Y. and Tomita, Y., *Advance Materials and Modeling of Mechanical Behavior*, **III**, 1061, (1999), Fleming Printing Ltd.
- (2) Tomita, Y. and Uchida, M., *Int. J. Mech. Sci.*, **43**, 687, (2005)
- (3) Tomita, Y. and Uchida, M., *Computer Modeling in Engineering & Sciences*, **10**, 239, (2005)
- (4) László, G., Támas, P., György, T., James A, W., and Jack F, D., *Phys. Rev E*, **72**, 011605, (2005)
- (5) Thein, K., Rujul, M., and Hao-Wen, C. *Phys. Rev. E*, **61**, 4161, (2000).