

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)

1 緒 言

軽量かつ加工性に優れる結晶性ポリマーを強度材として使用するためには、各階層の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評価が必要不可欠となる。結晶性ポリマーのメゾ領域に存在する球晶の構造や形態は凝固過程における環境条件によって大きく左右される。また、巨視的な力学特性は微視組織に依存するため、形成過程を含めた特性評価が重要になる。そこで、ポリマーの凝固過程を再現可能な Phase-field モデルを構築し、球晶形成過程を数値シミュレーションにより検討する。

2 Phase-field モデル

結晶性ポリマーの球晶形成過程を再現するために、次式で表される自由エネルギー汎関数を用いる。

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

これより、phase field ϕ 、結晶方位 θ の時間発展方程式は次のようになる。

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

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = M_\theta \nabla \cdot \left[g(\phi)s \frac{\nabla\theta}{|\nabla\theta|} \right] \quad (3)$$

ここで、 M_ϕ は結晶化速度を決定する易動度である。また、 M_θ は結晶方位の易動度であり、融液の粘性力の関数で与えられる。この易動度の比 M_θ/M_ϕ により球晶の二次核形成、すなわち界面における枝分かれの割合が決定する^{(1),(2)}。

3 解析モデル

球晶の形成過程を考察するため、格子サイズ $\Delta x = \Delta y = 10\text{nm}$ とした凝固解析を行った。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、等温凝固を想定し、温度 $T = 412\text{K}$ 一定にして解析を行っている。異方性強度 $\gamma = 0.0$ 、界面幅は $\delta = 6dx = 60\text{nm}$ としている。物性値としては PE の材料定数⁽³⁾ を用いた。

4 シミュレーション結果

Fig.1 に M_θ/M_ϕ と球晶構造の関係を示す。 $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ の正方形領域を対象に、中心を核形成サイトとして解析した。 M_θ/M_ϕ が小さいと界面での配向速度が遅くなるために、二次核形成を引き起こしやすくなる。そのため、構造内部は微細な組織になることが分かる。一方、 M_θ/M_ϕ が大きい場合、二次核形成が起こりにくくなり、厚くて長い結晶が成長していることが確認出来る。以上の結果から、易

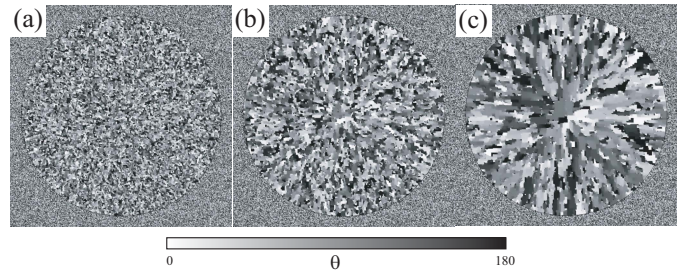


Fig. 1 Spherulite morphologies at $t = 21\text{s}$ for $M_\theta/M_\phi =$ (a) 20, (b) 40, (c) 60

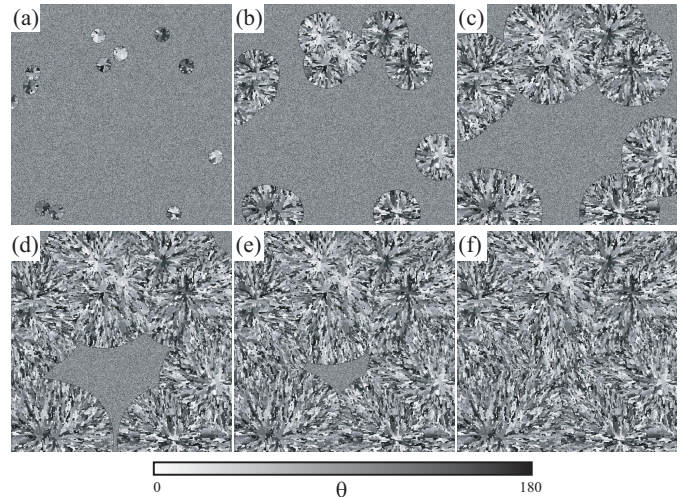


Fig. 2 Spherulite growth sequences $t =$ (a) 5, (b) 15, (c) 25, (d) 35, (e) 45, (f) 55s

動度の比 M_θ/M_ϕ によって、球晶の微視組織が大きく左右されることが確認できる。

Fig.2 に複数の球晶成長過程を示す。 $12\mu\text{m} \times 12\mu\text{m}$ の正方形領域を対象に、初期核をランダムに 12 個配置して解析を行った。また、 $M_\theta/M_\phi = 60$ としている。すべての核が時間と伴に成長し、隣の球晶と衝突する。そして、最終的にすべての領域が球晶によって埋め尽くされることがわかる。これらの解析は等方性としているのも関わらず、得られた構造は実験で観察される構造⁽⁴⁾ と非常に似ていることが確認できる。他の結果については講演にて発表する。

参考文献

- (1) L. Gránásy, T. PusZtai, G. Tegze, J. A. Warren, and J. F. Douglas, *Phys. Rev. E*, **72**, 011605, (2005)
- (2) L. Gránásy, T. PusZtai, and J. A. Warren, *J. Phys. Condens. Matter*, **16**, R1205, (2004)
- (3) T. Kyu, R. Mehta, and H. Chin, *Phys. Rev. E*, **61**, 4161, (2000).
- (4) J. H. Magill, *J. Mater. Sci.*, **36**, 3143, (2001)