

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	分子動力学シミュレーションと原子間力顕微鏡によるプラスチック材料のナノ物性解析
Title(English)	
著者(和文)	細谷亮平
Author(English)	Ryohei Hosoya
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11616号, 授与年月日:2020年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:中嶋 健,原 正彦,穴戸 厚,古屋 秀峰,戸木田 雅利,森田 裕史
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11616号, Conferred date:2020/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

分子動力学シミュレーションと原子間力顕微鏡によるプラスチック材料のナノ物性解析

指導教員：中嶋 健

令和2年8月  
東京工業大学  
物質理工学院 応用化学系

細谷 亮平

## 概要

分子動力学シミュレーション(MD)は観察が困難な微小領域の分子挙動を予測することができる有効な手法であり、高分子材料を対象とした物性解析手法としても広く利用されている。また、実際にナノスケールにおける材料の力学物性(ナノ物性)を測定する手法として、ナノ触診 AFM がある。本手法は AFM の探針を材料に対して押し込み、さらに引き離す際の力とカンチレバーのたわみ量をもとに、弾性率や凝着エネルギーなどの力学的な情報を得る手法である。本研究では AFM の探針が試料に接触した時の分子鎖のダイナミクスに注目し、探針が試料に接触する際の挙動を MD により再現することで、荷重が負荷された時の分子挙動と、その際の力学的応答(ナノ物性)の関係性について解析を行った。試料にはポリスチレン(PS)と高密度ポリエチレン(HDPE)を用いることで、結晶構造と非晶構造の違いがナノ物性に与える影響について注目をしながら評価を行った。

PS と HDPE について MD モデルを作成し、AFM 測定の挙動を再現することにより、実環境の試料に近いナノ物性を再現することができた。MD で得られた知見をもとにナノ物性の温度依存性を解析したところ、PS では  $T_g$  を境にしてフォース-試料変形量曲線が劇的に変化する挙動について一致性が見られた。その変化は温度上昇に伴い徐々に形が崩れるものであり、 $T_g$  を大きく超える温度帯では特にその傾向が強くなり、押し込み曲線と引き離し曲線がほとんど一致しない形状へと変化した。MD により算出した DMT 弾性率の平均値と標準偏差もまた  $T_g$  近辺において特異な変化が見られた。

HDPE では  $\alpha$  緩和過程におけるナノ物性の温度依存性を評価するため、温度を変化させた際のナノ物性データについて、MD で予測した探針接触下の分子挙動と関連付けて考察した。その結果、結晶粒界の滑りが生じている様子や結晶緩和が生じている様子をナノメートルスケールで観測することができ、また MD によりそれが裏付けられた。MD と AFM を組み合わせた本手法は他材料に対する有用性も十分に望めることから、広範な材料について物性と構造の関係解明につながることを期待される。

# 目次

第1章 緒論	1
1.1 分子動力学シミュレーション (MD)	1
1.2 原子間力顕微鏡 (AFM)	2
1.3 ナノ物性解析を対象とした MD の適用事例	2
1.4 結晶性高分子の半結晶構造とナノ物性	4
1.5 結晶性高分子の温度特性	7
1.6 本研究の目的と論文の構成	11
第2章 AFM によるナノ物性測定とその解析方法	12
2.1 ナノ触診 AFM とフォース-試料変形量曲線	12
2.2 接触力学理論モデルを使用した弾性率のナノ物性解析	14
第3章 MD のモデル構造とナノ物性シミュレーション方法	16
第4章 非晶性材料 (PS) のナノ物性解析	21
4.1 ナノ触診 AFM 測定	21
4.2 シミュレーション手順	23
4.3 シミュレーション結果及び AFM 測定との比較	32
4.3.1 ガラス転移点の確認とシミュレーション条件の検証	32
4.3.2 ナノ物性解析	34
4.4 結言	36
第5章 結晶性材料 (PE) のナノ物性解析	37
5.1 ナノ触診 AFM 測定	37
5.2 シミュレーション手順	39
5.3 シミュレーション結果及び AFM 測定との比較	43
5.3.1 結晶化度の算出	43
5.3.2 シミュレーション条件がナノ物性に与える影響	45
5.3.3 フォース-試料変形量曲線 "Type 1"	53
5.3.4 フォース-試料変形量曲線 "Type 2"	55
5.3.5 フォース-試料変形量曲線 "Type 3"	57
5.3.6 分子サイズがナノ物性に与える影響	59
5.3.7 塑性変形シミュレーション	63
5.3.8 フォース-試料変形量曲線の形状に基づいた判別パラメータの設定	69

5.4 結言	74
第6章 温度依存性解析	76
6.1 バルク材の動的粘弾性測定方法	76
6.2 PSの温度依存性解析	77
6.3 HDPEの温度依存性解析	81
6.3.1 ナノ触診 AFM 測定	81
6.3.2 JKR 弾性率の温度依存性評価	83
6.3.3 試料変形量の温度依存性評価	87
6.3.4 残余仕事の温度依存性評価	94
6.4 結言	99
第7章 結論	100
今後の課題	102
学術論文・学会発表	103
引用文献	104
謝辞	108

# 第 1 章

## 緒論

### 1.1 分子動力学シミュレーション (MD)

分子動力学シミュレーション(MD)は実験では観察が困難な微小領域の分子挙動を予測することができる有効な手段であり、高分子材料を対象とした物性解析手法としても広く利用されている<sup>1-7</sup>。実際の分子構造を反映したモデルは全原子モデルと呼ばれ、分子を構成する原子一つ一つに対してポテンシャル関数を設定することでそのダイナミクスを計算する。全ての原子運動を計算するため、実際の材料のダイナミクスを精度良く予測することができるものの、その計算量の多さから、扱える空間スケールと時間スケールには限りがあり、解析対象とする原子数が増えると計算時間が飛躍的に増加する。高分子材料を対象としたシミュレーションにおいては、この全原子モデルによる大規模計算が広く行われている一方、高分子が構成する結晶構造やマイクロ相分離構造、マクロ相分離構造などを対象とした数十 nm 以上の大きなスケールを短時間で計算する手段として、粗視化分子モデルも広く用いられている。全原子モデルでは全ての原子のダイナミクスを精度良く再現することを目的としているが、粗視化分子モデルではいくつかの原子あるいはモノマーを一つの単位として扱うことが特徴である。粗視化度の大きさ次第では、大きな空間スケールまたは長時間スケールまで取り扱うことが可能になるが、粗視化度を大きくすると高分子鎖の微細な構造の違いを粗く見積もってしまうため、重要な情報が欠落された予測になってしまう危険性がある。例えば高分子結晶構造を対象にしたシミュレーションでは、モノマーユニットを粗視化すると個々の原子の位置情報が失われるため、単位格子中の原子配置に関する情報までも失われてしまう<sup>8</sup>。そのため、粗視化手法により結晶構造のダイナミクスを再現性良く予測するには課題がある。それぞれのモデルの利点と欠点を把握した上で、目的とする材料の構造や予測したい反応のスケールに即したモデルを選択することが重要となる。粗視化分子モデルにはいくつかの種類があり、有名なところでは水素原子を省略してメチレンを 1 つのユニットとして摸したユナイテッドアトムモデルや、複数のモノマー単位を一つのユニットとして摸したビーズスプリングモデル<sup>9</sup>などの粗視化モデルがある。粗視化度の大きさとしては、ユナイテッドアトムモデルの粗視化度は比較的小さく、分子構造の特徴をある程度保持できる。そのため前述した高分子結晶構造の課題を解決するためのモデルとして使用されることもあり、ポリエチレンの結晶化挙動<sup>10-15</sup>やラメラ構造の成長挙動<sup>16</sup>、ラメラ構造の物性<sup>6-7, 17-18</sup>、結晶構造の変形過程<sup>19-20</sup>などについて報告がされている。

## 1.2 原子間力顕微鏡 (AFM)

一方、実環境における測定法として、原子間力顕微鏡(AFM)はナノメートルスケールの分解能をもち、微小領域の構造を観察する能力に長けている。AFMは探針と試料表面の間に働く原子間力を利用することで試料表面を観察することができ、高分子材料や生体物質、セラミックス等のさまざまな材料に対して利用されている。また様々な発展的手法も提案されており、AFMの探針を試料に対して水平になぞるのではなく、垂直に押し込み、引き離す挙動を与え、その際のカンチレバーの反り量( $D$ )とカンチレバーのバネ定数( $k$ )をフックの法則( $F = kD$ )に適用することにより、試料に負荷される力( $F$ )を定量的に計測することができる<sup>21</sup>。この過程で試料に負荷された力と試料の変形量を解析することにより、ナノメートルスケールにおける弾性率や凝着力などの力学物性(ナノ物性)を得ることができる。高分子材料は一次構造から高次構造まで様々な階層構造を持ち、用途に合わせて分子の取り得る形態は多岐にわたり、その階層に従い物性もまた多岐にわたる。AFMを使用したナノ物性測定技術では、AFMの分解能の高さを活かした高分子一本鎖レベルの測定モード<sup>22-23</sup>や、試料表面の画像を取得する際のマッピング機能を付与したフォースマッピング(フォースボリューム)モード<sup>24</sup>など複数の派生した測定手法があり、一本鎖から高次構造までの広範な領域において微視的ダイナミクスを議論することが可能である。

## 1.3 ナノ物性解析を対象とした MD の適用事例

高分子物性をナノメートルスケールで測定できる利点は学術的にも産業的にも大きな重要性を持つものの、AFMの探針によって荷重が印加された際の分子挙動を直接的に観測することはできない。仮に探針直下のダイナミクスをコンピュータシミュレーションにより精度良く予測することができれば分子構造と物性の関係性についてより深い知見を得ることが期待されることから、AFM測定に対してシミュレーションを適用する試みがいくつか報告されている。シミュレーション空間上で分子構造を再現するためには、前述のように評価対象の階層構造に即したシミュレーション手法を選択する必要がある。NetzらやKreuzerらのグループは現実の構造に近い分子モデルを再現するために第一原理理論を用いて量子化学的手法によりポリエチレングリコールやアルカン鎖、DNAなどの一本鎖モデルを作成し、AFMの探針で分子一本鎖を引き伸ばす際のダイナミクスを計算した事例を報告している<sup>25-27</sup>。彼らの事例は分子を構成する全原子間の相互作用力を正確に再現する考えに基づいているため、AFMを使用して測定した実際の系との間に定量的な相関性が確認されている。しかし系内の全ての電子状態を計算していることからその計算量は多く、同様の手法を長鎖高分子に適用することは現実的に難しいことから、粗視化モデルを用いることでモノマーユニットが数百ユニットつながった一本鎖ダイナミクスを計算する試みもなされている<sup>28</sup>。

AFM の探針を多分子からなる系に対して押し込み、引き離す過程(タッピングモードや前述のナノ物性測定、AFM を利用したナノインデンテーション試験など)を対象としたシミュレーションについてもいくつかの事例<sup>1,29-33</sup>があるが、多分子系の場合は計算容量が一本鎖の系よりも確実に大きくなることから、現実的な時間で物理的挙動を再現するために様々な工夫がされている。実材料の構造に即したモデルを対象とした事例としては Onofrio らの報告がある<sup>31</sup>。彼らはポリメチルメタクリレート樹脂のアモルファス構造及びカーボンナノチューブとのコンポジットを全原子モデルで構築しており、さらに探針も同様に全原子モデルによる二酸化ケイ素の半球状凝集体として表現している。評価対象としている物理的現象は AFM によるタッピングモード測定であり、探針と試料の間に発生する相互作用力を評価することを目的としている。物理的現象に關与する空間スケールが小さいことからユニットセルのサイズはそこまで大きくない(最大  $16.5 \times 16.5 \times 9.6 \text{ nm}^3$ )ものの、粒子数に注目するとポリマーのみで最大 230,720 粒子あり、全原子モデルを採用した場合はやはり大規模系における計算が不可欠と言える。彼らは緩和構造の取得と物性予測に要する時間の短縮のため、一般的な設定よりも大きく時間ステップを設定(4 fs)した上で計算を実行している。一方、Ikeshima ら<sup>33</sup>は MD と実際の物理的反応の間に存在するスケールの乖離を改善することを重要視した試みを実施している。彼らはビーズスプリングモデルを用いてポリカーボネート樹脂(PC)を再現し、ナノインデンテーション試験によって探針から PC に荷重が負荷される際の力学的応答と変形挙動を MD により予測した。ユニットセルのサイズは  $29.4 \times 29.4 \times 30 \text{ nm}^3$ 、探針を想定した球のサイズは直径 15 nm のもとでシミュレーションが実行されている。前述の事例よりも物理的現象に關連する空間スケールが大きいことから、それに合わせて系も比較的大きくなるのだが、PC 分子を構成するフェニレン基 2 ユニットとイソプロピリデン基、カーボネート基をそれぞれ 1 つのビーズとみなすことにより、全原子モデルで再現するよりも計算容量を劇的に小さくしている(全原子モデルの場合は 1 つのモノマーユニットの中に計 33 個の原子が存在)。MD で予測された結果については、実際に AFM を利用したナノインデンテーション試験を実施することにより検証された。両手法とも弾性領域内の物理的挙動が Hertz 接触理論に一致すること、塑性域では探針の押し込み量に従い Hertz 接触理論から逸脱していく挙動について定性的に相関性が確認されている。

## 1.4 結晶性高分子の半結晶構造とナノ物性

かねてから課題とされてきたシミュレーションと実反応の間に存在するスケールの乖離は計算機と測定機器のスペック向上や計算時間の速いアルゴリズムの開発に伴い徐々に克服されつつある。探針接触下におけるダイナミクスに関して述べると、1.3節の事例のように、非晶性高分子についてはある程度の相関性を保持しながら物理的現象を MD で再現できることが報告されている。しかし結晶性高分子の場合は結晶相とアモルファス相からなる複雑な階層構造を有することから、それをどのように再現すべきか難しい所である。Yashiro らは高密度ポリエチレン(HDPE)の単結晶と完全アモルファス体を MD により構築し、ナノインデンテーション試験を想定した探針挙動をそれぞれのモデルに対して再現することによって、結晶相及びアモルファス相の物理的特性を別個に予測した<sup>29</sup>。ナノインデンテーション試験では、試料に負荷される荷重はマイクロニュートンからミリニュートンまで達し、再現すべきシミュレーションのユニットセルサイズ及び探針サイズも大きくなることから、彼らはユニットセルサイズを  $30 \times 30 \times 30 \text{ nm}^3$  とし、その中にユナイテッドアトム粒子を最大 954,560 粒子、探針を想定した直径 20 nm の球を 1 つ構築した大規模な系を計算対象にしている。また、通常アモルファス状態から結晶化を再現する場合は長い計算時間が要求されるが、彼らは粒子の配置をコントロールすることにより、現実的な計算時間内で結晶構造を再現している。別の事例として Rocha ら<sup>30</sup>のように粗視化度をさらに大きくすることで結晶鎖の微細構造を再現しない試みもされている。

探針の接触と結晶性高分子材料のダイナミクスに関する実測定の事例として、AFM を利用したナノインデンテーション試験が報告されている<sup>34</sup>。ここでは直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)と HDPE、さらにそれらの複合体を対象としており、混合比率に対する微視的構造と物性の変化について調べられている。この際、AFM を利用したナノインデンテーション試験により微視的領域の相対弾性率を取得し、その情報をもとに複合構造の中の LLDPE 相と HDPE 相を識別でき得る。混合比率を制御した際の弾性率変化に関する知見は、複合体中における結晶化メカニズムのさらなる理解につながり得る。さらに、これら半結晶性高分子は結晶部とアモルファス部からなる複合物のような構造とみなすことができるため、微視的領域における弾性率とバルク材の弾性率の間には差異が存在する。著者の Bischel らは微視的領域とバルク材の弾性率の違いを調べるために、ナノインデンテーション試験から得られる結果と微小硬さ測定から得られる結果を比較した。具体的には、過マンガン酸カリウム溶液によりエッチングを施した各試料に対して、AFM でナノインデンテーション試験を実施し、試験前後の圧痕位置における相対高さの違いと圧痕サイズから塑性変形量を導き出した。それとともに、ナノインデンテーション試験時における応力と変位の相関曲線をもとに、LLDPE と HDPE それぞれの単体と複合体に関する解析が行われた。LLDPE と HDPE は結晶化を誘引する温度と結晶化速度が異なることにより、それぞれの単体及び複合体それぞれで異なる結晶構造が観察され、探針の押し込み過程における応力-

変位曲線についても差異のある結果が報告された(図 1.1)。特に HDPE では探針の押し込み深さが一途に増加する一方で、何度か応力が減少している点が存在していることが分かる。

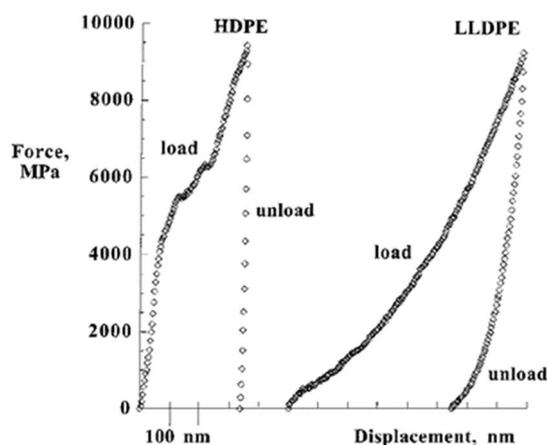


図 1.1 ばね定数 250 N/m の探針を押し込んだ際の LLDPE と HDPE の Load-unload 曲線<sup>34</sup>。

Bischel らはこの LLDPE と HDPE の違いについて、次のような変形の違いが原因であることを推察している。探針の押し込み深度増加に伴い弾性変形と塑性変形の両方が生じるが、HDPE は LLDPE に比べて弾性率が高く、押し込み早期において試料のスティフネスがカンチレバーのばね定数を超える。それに起因して弾性変形の相対的発生量が減少し、塑性変形の発生が主となる。一方 LLDPE では、彼らの事例の場合 HDPE に比べて弾性率の推定値が 50 倍以上小さく、最大押し込み点までの間に試料のスティフネスがカンチレバーのばね定数を超えることが無い。それが両曲線の違いに繋がっていることを考察している。それらの複合体を対象としたナノインデンテーション試験では、押し込みの位置によって異なる弾性率が得られ、弾性率の大小と評価位置の局所構造に相関性が確認された。これら微小領域における物性に対し、複数の微結晶を包括的に押し込むような挙動である微小硬さ測定についても彼らは実施しており、バルク物性測定として位置付けている。微小硬さ測定では AFM を利用したナノインデンテーション試験よりも LLDPE と HDPE の弾性率の差異が小さく、また複合体の弾性率についても差異が確認された。

探針の接触に起因する分子挙動と物理的応答の関係について、コンピュータシミュレーションを用いて解明することを目的とした場合、結晶構造とアモルファス構造から成る高次構造を再現する必要があることは、上記の事例からも下記の理論的背景からも明らかである。

結晶性高分子のダイナミクスを分子鎖レベルで理解しようとする試みは古くからされている。Krigbaum ら<sup>35</sup>は逆ランジュバン統計力学理論に基づき、アモルファス相の中に微結

晶が散在した等方的な系について、融点よりも十分に低い過冷却状態における温度帯であれば、その弾性率を理論式(1.1)から(1.3)を使用することにより算出できることを報告している。

$$E_0 = \frac{\rho RT}{M_0} \left[ \frac{1}{5N(1-\omega)^3} \times \frac{\beta_c^2 \sinh^2 \beta_c}{\sinh^2 \beta_c - \beta_c^2} + \frac{4}{5} \frac{\beta_c}{N^{1/2}(1-\omega)} \right] \quad (1.1)$$

$$\beta_c = \mathcal{L}^{-1} \left\{ 1 / \left[ N^{1/2}(1-\omega) \right] \right\} \quad (1.2)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_M^0} + \frac{R}{\Delta H_f} \ln \left( \frac{\sinh c}{\beta_c} \right) \quad (1.3)$$

$\rho$ は試料密度、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度、 $M_0$ はアモルファス鎖を構成するセグメント 1 つあたりの分子量、 $N$ は分子鎖 1 本中のセグメント数、 $\omega$ は結晶化度、 $1-\omega$ は未伸長時の試料長に対するアモルファス領域の比率、 $\mathcal{L}^{-1}\{\sim\}$ は逆ランジュバン関数、 $T_M^0$ は試料の融点、 $\Delta H_f$ はセグメント 1 モルあたりの融解熱を表している。(1.3)式は実験で測定することのできない $N$ をフィッティングにより決定するための役割を担っており、温度 $T$ と結晶化度 $\omega$ をそれぞれ X 軸と Y 軸にし、(1.3)式に従い理論曲線を描く。 $N$ を調整パラメータとして実験により得られた結晶化度 $\omega$ と理論曲線が合致するようにフィッティングをかけることにより $N$ を決定する。得られた各パラメータを(1.1)式及び(1.2)式に代入することにより弾性率を算出することができる。彼らの理論式は材質の違いに伴う結晶構造の多様性を考慮してはいないものの、微小変形という制限の下で PE 実試料の引張試験結果との間に相関性が確認されている。この理論の根底にある考え方は微結晶とアモルファス鎖からなるネットワークに基づいており、微結晶は架橋点のようにふるまい、アモルファス鎖はゴム状ネットワークのようなふるまいをする考えのもとに理論式が立てられている。またゴムやエラストマーの場合、非変形状態及び微小変形状態ではガウス統計理論に従い、逆ランジュバン統計理論は試料に大ひずみを与えられるときに対して有効と考えられているが、結晶性高分子では結晶化の過程でアモルファス鎖に張力が発生し、未伸長の状態ですでにネットワークが歪んだ状態になっているために逆ランジュバン統計理論に基づくことが彼らの先行研究により明らかにされている<sup>36</sup>。

実際の結晶性高分子は材質や成形手段、結晶化温度、一次構造、分子量分布などにより様々な高次構造を築くため、必ずしも Krigbaum らが前提にしているような等方的な系が得られるとは限らない。Zhou ら<sup>37</sup>は HDPE について溶融押出成形によってラメラ層の積層方向を制御したフィルム状試料を成形し、その積層方向に対して 0° 方向、45° 方向、90° 方向にそれぞれ引張試験を実施した際の結晶構造の変化と弾性率、引張強さなどの違いについて報告し、物性の違いを引き起こす分子挙動の違いについても言及している。彼らの報告によると、HDPE フィルムをラメラ層積層方向(0° 方向)に引っ張った場合、弾性率は柔らかなアモルファス層のダイナミクスが支配的になる。積層に対して平行方向(90°)方向に引っ張った場合は結晶層とアモルファス層が平行に変位し、弾性率は硬い結

晶層のダイナミクスが支配的になる。90° 方向に引っ張ることはラメラ層内の折り畳み分子鎖間が離れる方向に力がかかることに相当するため、微視的な観点から考察すると 0° 方向よりも低弾性率になるはずではあるが、引張ひずみが弾性領域内においては 90° 方向の方が高い弾性率を示している点が特徴的である。45° 方向に引っ張った際はラメラ層間において滑りが生じ、0° 方向と 90° 方向よりも低弾性率を示す。結晶相とアモルファス相の相互関係と、外力負荷に対する変化に関する知見を得ることはバルク物性を理解する意味としても重要と言える。

## 1.5 結晶性高分子の温度特性

結晶性高分子では、バルク物性の温度依存性は結晶化度に大きく影響される。Lu ら<sup>38</sup>は結晶化度の異なる複数の PE について、引張試験(及びクリープ試験)に伴う変形と物性、温度、結晶化度の関係性について調査した。各試料の相対比較から、室温では降伏応力は結晶化度の上昇に伴い上昇することが判明し、アモルファス相の降伏応力が結晶相の降伏応力に比べて小さいためであると考察した。しかし室温以上まで昇温すると、ラメラ結晶の融点に相当する温度において結晶領域の降伏応力がゼロに低下する(図 1.2)。図 1.2 は結晶化度の異なる PE の比較であるが、室温以下まで温度を下げた際には、約 150 K で各曲線が交わっていることが分かる。Lu らはこのことについて、150 K で結晶領域の降伏応力がアモルファス領域の降伏応力に等しくなったことを意味し、降伏応力に対する結晶化度の影響度合いがゼロになったことが原因と考えた。また図 1.3 は結晶化度が異なる 4 種類の PE に関するヤング率と温度の相関グラフであるが、いずれの曲線も類似した形状をとっており、結晶化度の違いはヤング率と温度の関係性に影響を与えていないことが分かる。この結果を受け、ヤング率  $E$  の曲線は 78~300 K の温度帯において(1.4)式で記述できることが示されている。

$$E = f_E(T) + DX \quad (1.4)$$

$D$  は温度  $T$  に依存しない定数であり、 $X$  は結晶化度を意味しており、 $f_E(T)$  は結晶化度  $X$  に依存しない。もし  $X=0$  の場合、非結晶性領域(アモルファス鎖とその周辺領域)に対するヤング率の温度依存性を  $f_a(T)$  で表現すると、 $f_E(T) = f_a(T)$  となり、78~300 K においてほとんどの変化が非結晶性領域に関連することを示唆する。一方、降伏応力  $\sigma_y$  に対しては結晶化度と温度が複雑に関係し合い、(1.5)式のような表記となる。

$$\sigma_y = f_y(X, T) \quad (1.5)$$

(1.4)式と(1.5)式のように、ヤング率と降伏応力は結晶化度と温度に対して異なる依存性を示すものの、興味深いことにヤング率と降伏応力それぞれを比較すると、図 1.4 から示唆されるように広い温度域において比例関係に近い相関性を示すという報告もされている。

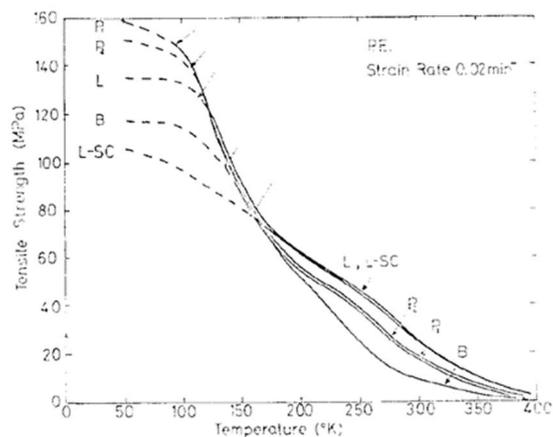


図 1.2 極限強さと温度の関係. 実線は降伏応力、破線は脆性破壊応力<sup>38</sup>.  
L と L-SC は直鎖状ホモポリマー、P<sub>1</sub> と P<sub>2</sub> は直鎖状共重合体、B は LDPE.

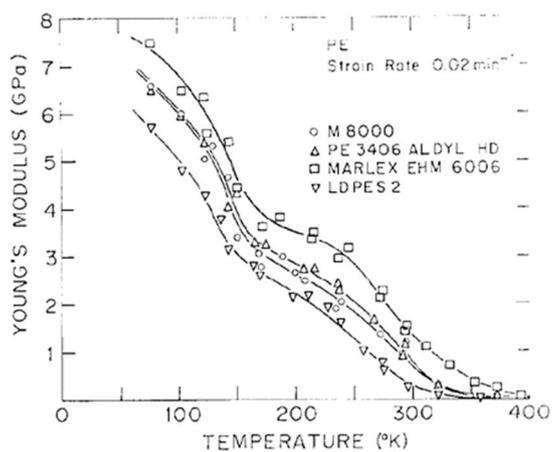


図 1.3 4 種類の PE に関するヤング率と温度の関係<sup>38</sup>.

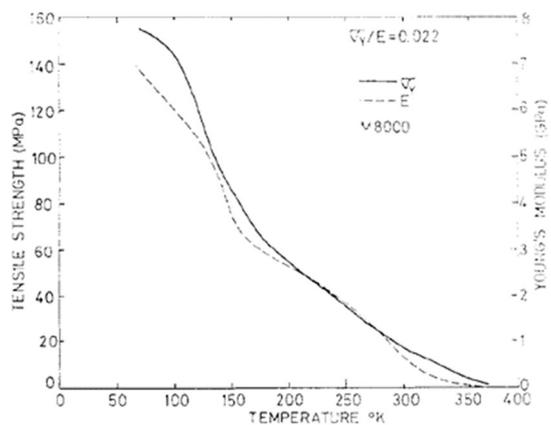


図 1.4 PE の降伏応力とヤング率の温度依存性<sup>38</sup>.

1.4 節で記述したように、Krigbaum ら<sup>35</sup> は等方性の半結晶性構造の物性発現について、微結晶は架橋点のようにふるまい、アモルファス鎖はゴム状ネットワークのようにふるまう考えから統計論に基づく理論式を立てている。さらに融点よりも十分に低い過冷却状態では、ネットワーク構造は未伸長の状態で既に歪んだ状態にあるためにガウス統計理論では説明できず、むしろ逆ランジュバン統計理論が適当であると報告している。(1.2)式をマクローリン展開して第一項を $\beta_c$ として(1.1)式に代入すると、(1.6)式のようなガウス近似式が得られるが、実際に(1.6)式に従って 20 °Cにおける HDPE の弾性率を計算すると、実測定データ及び(1.1)式よりも低い値になることが確認されている。

$$E_0 \simeq \frac{\rho RT}{M_0} \left[ \frac{3}{5} \frac{1}{(1-\omega)^3} + \frac{12}{5} \frac{1}{(1-\omega)^2} \right] \quad (1.6)$$

このことから、融点よりも十分に低い状態ではガウス統計に従わない考えが裏付けられている。また、(1.6)式は実際には測定することが困難な融点直下の弾性率を予測することができる。しかし融解に至るまでの温度帯のダイナミクスは非常に複雑であり、統一的な理論的見解は得られていない。複雑性の要因として、温度変化により結晶化度や結晶サイズ、結晶分布などの凝集構造が変化することに加え、微結晶やラメラ構造の易動性が劇的に変化することが大きい。それらレオロジー特性の不均一性は動的粘弾性測定(DMA)により定量的に確認することができる。図 1.5 に高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレン(LDPE)の融点未満における貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )、損失正接( $\tan \delta$ )を示す。 $E''$ と  $\tan \delta$  に注目すると、大きく 3 つの緩和機構に分類することができる。各緩和は慣例に従いギリシャ文字を用いて高温側から  $\alpha$  分散、 $\beta$  分散、 $\gamma$  分散と呼ばれる。非晶性高分子の場合、 $\alpha$  分散はガラス-ゴム転移を指すが、PE の場合はこれに当てはまらない。PE の  $\alpha$  分散は結晶の熱運動に関与する緩和であり、分散の広がりが見られるように非常に多くの緩和モードが関与していると考えられている。実際に  $\alpha$  緩和には実験的に 2 つの緩和機構が観測されており、低温側に現れる分散は微結晶粒界の滑りに起因する緩和機構( $\alpha_1$ )、高温側に現れる分散は結晶相内部の高分子鎖の熱振動が活発化し、結晶構造が粘弾性的になることに起因する緩和機構( $\alpha_2$ )として考えられている。一方、 $\beta$  緩和は非晶相による分散と考えられている。主に短鎖分岐を持つ LDPE で観測され、図 1.5(b)を見ても LDPE ではピークとして検出されているが、HDPE では明確に表れていないことが分かる。しかし直鎖状 PE でも分子量が大きい場合に発現することが知られていることから、単一的な挙動としてみなすことはできない。より低温側に現れる  $\gamma$  緩和については、高次構造よりもむしろ結晶内部の局所モードの緩和やアモルファス相内の分子鎖のミクロブラウン運動が関与する緩和が混在しているものと考えられている。しかし、ここで述べているように PE で観測される各緩和機構は複雑な現象が関与していることから、その温度特性を正確に解釈するには未だ課題が残っている。

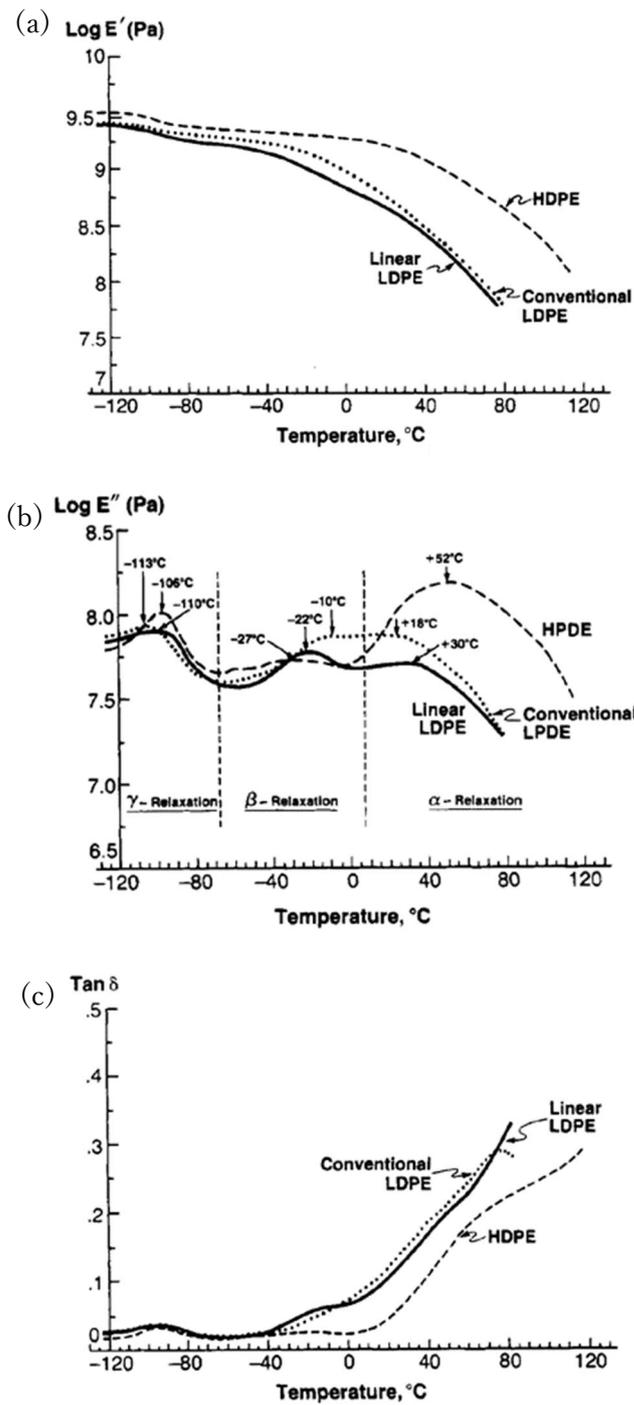


図 1.5 HDPE と LDPE の(a)貯蔵弾性率と(b)損失弾性率、(c)損失正接<sup>39)</sup>.

## 1.6 本研究の目的と論文の構成

高分子の高次構造は物性を左右する決定的な因子の 1 つであり、その構造とふるまいを知ることは材料開発ではきわめて重要な意味をもつ。結晶性高分子材の場合、物性発現機構は結晶層のみ、またはアモルファス層のみに従わないことから、より微視的な分子挙動や結晶界面のダイナミクスに注目することはバルク物性のさらなる理解につながることを期待される。そのため的手段として、本論文では MD と AFM を組み合わせたナノ物性解析手法を提案している。AFM の探針が試料に接触する際の物理的挙動を MD により再現し、予測した探針-試料間の相互作用や分子挙動、試料内部の力学的応答などに関する情報を AFM 測定にフィードバックする。それぞれの手法を相補的に用いて視覚的かつ定量的な観点から試料を解析することにより、高次構造とナノ物性の関係性を明らかにすることを目的としている。試料には高密度ポリエチレン(HDPE)とポリスチレン(PS)を選定し、結晶性材料と非晶性材料の違いに焦点を当てることとした。MD では分子構造の再現性とスケールの課題を考慮してユナイテッドアトムモデルを採用し、HDPE は分岐鎖の全くない直鎖状 PE で表現した。

本論文は全 7 章で構成され、第 2 章において AFM を用いたナノ物性測定方法と接触力学理論を応用した解析方法、第 3 章において MD モデル構造とシミュレーション方法を説明した。第 4 章では PS、第 5 章では PE のナノ物性を MD と AFM 双方の観点から解析するとともに MD モデルの妥当性を評価し、得られた知見をもとに第 6 章において温度変化に伴う構造変化とナノ物性変化を解析している。

## 第 2 章

### AFM によるナノ物性測定とその解析方法

#### 2.1 ナノ触診 AFM とフォース-試料変形量曲線

ナノメートルスケールの探針をもつ AFM は、試料表面の凹凸に沿って走査させることにより、試料表面の極めて微小な構造を観察できる利点があることから、高分子材料に対しても広く利用されている。AFM の大きな特徴はその名が示すように試料と探針間に働く原子間力を利用している点にあり、ファンデルワールス力などのごく僅かな原子間力を検知できる点にある。この AFM に関連する手法もいくつか存在しており、その一つにナノ触診 AFM がある<sup>24</sup>。この手法の最大の特徴は試料の物性(ナノ物性)を定量的に測定できる点であり、試料に負荷される荷重と試料の変形量から、弾性率や凝着力、さらにはより発展させることによりレオロジーに関する情報も得ることが可能である。その測定方法は、探針を試料に対して水平に走査させるコンタクトモードとは異なり、試料に対して垂直に押し込む動作を与える。探針を垂直に推移させる際に距離制御を行う piezo 素子の移動量  $Z$  と、探針を試料に押し込んだ際に検知したカンチレバーの反り量  $D$  から、フックの法則

$$F = kD \quad (2.1)$$

により荷重に換算することができる( $k$ はカンチレバーのバネ定数)。また接触原点( $Z_0$ 、 $D_0$ )を基準にした次式の関係性により試料の変形量が得られる。

$$\delta = (Z - Z_0) - (D - D_0) \quad (2.2)$$

この piezo 素子の移動量とカンチレバーの反り量はナノ触診 AFM 測定から直接得られ、その関係性を表したグラフはフォースディスタンスカーブと称される。ここで、(2.1)式と(2.2)式を用いることにより、フォースディスタンスカーブから荷重と試料変形量の相関を示すフォース-試料変形量曲線を作成することができる。HDPE に対して測定したフォースディスタンスカーブとフォース-試料変形量曲線の一例を図 2.1 と図 2.2 に示す。

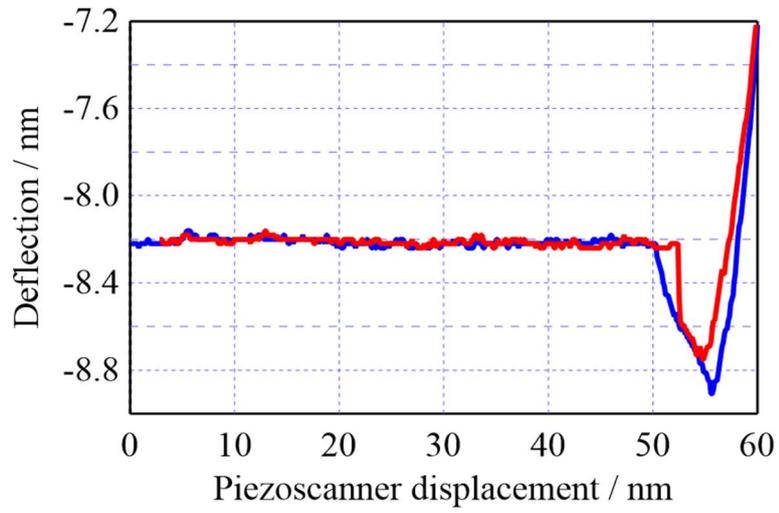


図 2.1 HDPE のフォースディスタンスカーブ.

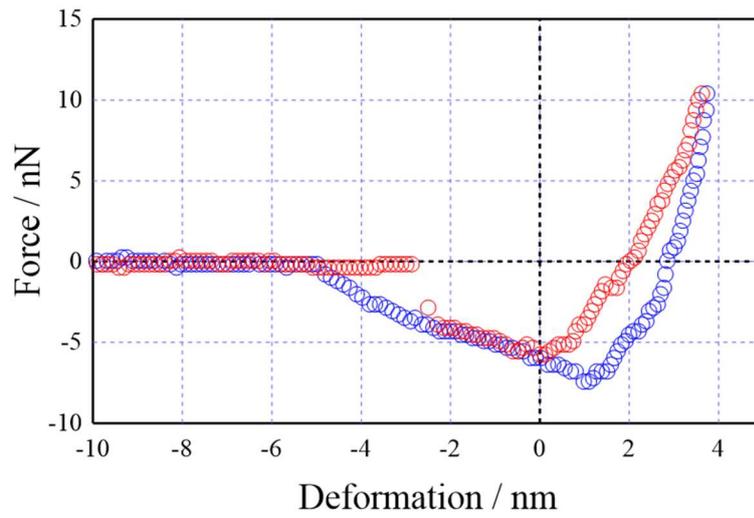


図 2.2 HDPE のフォース-試料変形量曲線.

## 2.2 接触力学理論モデルを使用した弾性率のナノ物性解析

試料と探針の接触下における弾性作用を考慮した基礎的な理論モデルとして、Hertz 理論モデルがある。Hertz 理論に従うと、探針と試料間に働く力( $F$ )と試料の変形量( $\delta$ )の関係は次式のようにあらわされる<sup>24</sup>。

$$F = KR^{\frac{1}{2}}\delta^{\frac{3}{2}} \quad (2.3)$$

$K$ は弾性定数と呼ばれ、試料のヤング率 $K$ とポアソン比 $\nu$ を用いて次式で表される定数である。

$$K = \frac{4}{3} \left( \frac{E}{1-\nu^2} \right) \quad (2.4)$$

Hertz 理論は弾性体のダイナミクスを評価する際の基本モデルとして広く利用されている。しかし、(2.3)式と(2.4)式が示すように Hertz 理論における力の情報としては、両物体間に働く反発力のみが考慮されている反面、実際の物体間に働く凝着相互作用は考慮されていない。そのため、Hertz 理論では評価対象とする材料と測定環境によっては、実際に生じている現象を正確に反映できないことがある。凝着相互作用は微小な作用であるため、バルク材の物性(バルク物性)に対しては明確な特徴として可視化されないこともあるが、AFM 測定では微小な力を検出できるという利点があるが、このような場合は欠点として作用する。この凝着相互作用を考慮した理論モデルも複数報告されており、AFM 測定では以降で話題に挙げる Derjaguin-Muller-Toporov (DMT)理論モデル<sup>40</sup>や Johnson-Kendall-Roberts (JKR)理論モデル<sup>41</sup>は AFM 測定において広く用いられている。

DMT 理論モデルでは非接触状態において物体間に働く引力を考慮した関係式として、次式のように与えられる。

$$a = \left[ \frac{R}{K} (F - F_C) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} \quad (2.6)$$

$$F_C = -2\pi wR \quad (2.7)$$

$a$ は軸対称探針の対称軸からの接触半径、 $F_C$ は最大凝着力、 $w$ は凝着エネルギーを表し、非接触状態における引力相互作用を考慮したモデルとなっている。この理論では接触状態においては Hertz 理論を取り入れているが、この理論とは異なり接触面内においてのみ凝着

相互作用を考慮した理論モデルとして、Johnson-Kendall-Roberts (JKR)理論モデルが提案されている。JKR 理論による接触半径と押し込み深さ、最大凝着力は次式で表される。

$$a = \left(\frac{R}{K}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\sqrt{F - F_C} + \sqrt{-F_C}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.8)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R} - \frac{4}{3} \sqrt{\frac{a(-F_C)}{KR}} \quad (2.9)$$

$$F_C = -\frac{3}{2} \pi w R \quad (2.10)$$

これらの理論モデルを実際に AFM 測定の結果に対して応用するため、理論式から算出した力と試料変形量の相関曲線をフォース-試料変形量曲線にフィッティングをする。フォース-試料変形量曲線には押し込み過程の曲線と引き離し過程の曲線が存在するが、フィッティングに際して各理論にはそれぞれの特徴に合わせて通例が存在する。DMT 理論では  $F = F_C$  のとき、 $a = \delta = 0$  となる。つまり、最大凝着力が発生した時点(最大凝着点)は探針が試料に接触した時点を指すことから、押し込み過程の曲線に対して効果的とされる。一方 JKR 理論では、 $F = F_C$  のとき、 $a \neq 0$ 、 $\delta < 0$  になる。これは試料が探針により引っ張られた状態を意味することから、一旦接触した後の引き離し過程の曲線を解析対象とすることが通例である。

フィッティングにより両理論ともヤング率を導出することができるものの、物体間に働く引力の取り扱い方が異なることから、探針のサイズや対象とする試料の材質、測定環境などを考慮して適切な理論モデルを選択する必要がある。その際に Tabor パラメータ<sup>42</sup>及び凝着地図<sup>43</sup>はどの理論が適当であるか判断するための指針の一つとして扱うことができる。本研究の結果に対してこの凝着地図を用いた場合、MD と AFM とともに上述の理論よりも Maugis-Dugdale 理論モデル<sup>44</sup>の方が適当ということになる。しかしこの理論は別途フィッティングパラメータを決定する必要があり、現実的にこのパラメータを決定することは困難であることから、本研究では評価対象や試験条件などをもとに、DMT 理論と JKR 理論のどちらが適当であるか場面に応じて都度判断することで解析することとした。

### 第3章

## MD のモデル構造とナノ物性シミュレーション方法

AFM によるナノ物性測定を MD で再現するために、まずは探針先端と試料表面の構造をシミュレーション空間に落とし込むことを考えた。なお、本研究のシミュレーションに際しては、すべて OCTA<sup>45</sup> に搭載されている COGNAC<sup>46</sup> を使用した。現実の結晶構造及び非晶構造の特徴と、ナノメートルスケールの分子挙動を再現するため、PE と PS とともに試料構造は粗視化度の最も小さいユナイテッドアトムモデルを用いて作成した。各粒子間に働くポテンシャルについては、結合伸縮ポテンシャル  $U_{\text{bond}}$  と結合変角ポテンシャル  $U_{\text{angle}}$ 、結合二面角ポテンシャル  $U_{\text{torsion}}$ 、非結合相互作用  $U_{\text{non-bonding}}$  を用いて次式のように決定した。

$$U_{\text{pot}} = U_{\text{bond}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{non-bonding}} \quad (3.1)$$

$$U_{\text{bond}}(r) = \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2 \quad (3.2)$$

$k_b$  : バネ定数

$r_0$  : 平衡結合長

$$U_{\text{angle}}(\theta) = \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.3)$$

$k_a$  : バネ定数

$\theta_0$  : 平衡結合角

$$U_{\text{torsion}}(\varphi) = k_t \sum_{n=0}^{N-1} A_n \cos^n \varphi \quad (3.4)$$

$k_t$  : 定数

$N - 1$  : 多項式の次数

$A_n$  : 定数

$$U_{non-bonding}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (3.5)$$

$\varepsilon$  : 相互作用力

$r_{ij}$  : 2 粒子間の距離

$\sigma$  : 2 粒子間の平衡長

$r_c$  : カットオフ距離

各ポテンシャルの詳細は Dreiding force field<sup>47</sup> に基づき設定した。具体的な PS と PE の設定パラメータは第 4 章と第 5 章に示す。また本研究において、緩和計算からナノ物性予測計算まで全て、NVT アンサンブルにより温度制御をした状態で実施した。この設定のもと、Density Biased Monte Carlo (DBMC)法<sup>46</sup>を用いて分子鎖をシミュレーション空間のユニットセル内に発生させ、緩和計算を実施した(緩和過程における詳細は第 4 章と第 5 章に記載)。ユニットセル内の分子体積は X=10 nm、Y=10 nm、Z=12nm とし、X 軸方向と Y 軸方向に周期境界条件を設定した。一方で Z 軸方向には境界条件を設定せず、平面状に広がった薄膜状の試料を再現することとした。

配置した試料の上部の空間には探針先端構造を構築した。対象とする材質については、現実の実験において広く使用されているシリコン(Si)製のものを想定し、試料の上部に Si 原子団を半球状に配置した。半球の曲率半径はプラスチック材料の AFM 測定で使用されることの多い探針の先端サイズと遜色のないサイズとして 5 nm に決定し、この形状を実現するため、次の手順を取ることにした。まず起点となる Si 原子を X 軸上の 0 nm、Y 軸上の 0 nm、Z 軸上のユニットセル上端付近に発生させる。次に粒子間距離が 0.38 nm 間隔(Si 結晶の非結合間距離の理論値)になるように順次 Si 原子を発生させ、全体の曲率が 5 nm になるように各粒子を Z 軸方向にずらす。この手順により作製したモデル図を図 3.1 に示す。

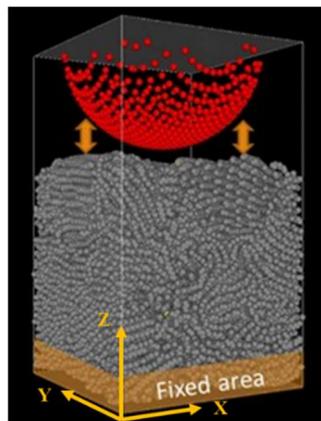


図 3.1 MD の基本モデル構造<sup>48</sup>。

探針は試料に対して 10 m/s の一定速度により垂直に押し込み、弾性変形内における設定荷重値に達したところで引き離し動作を与えることにより、AFM の一連の動作を解析することとした。荷重に関しては、全ての Si 粒子に働く Z 軸方向の荷重の和をとった。X 軸方向及び Y 軸方向の荷重については、探針を押し込んだ際に明確な荷重変化が生じないことを確認した上で、今回は考慮の対象にしないこととした。この押し込みと引き離しの過程において、Z 軸方向に境界条件を設定しないままシミュレーションを実行した場合、分子鎖がユニットセルの境界面をまたいだ際にエラーが生じてしまうほか、探針-試料間の凝着力により、試料が浮き上がってしまう問題がある。そのため、図 3.1 に記載したように、試料下端を固定した状態でナノ物性計算に用いることとした。固定領域の大きさが弾性率に及ぼす影響を評価した図を図 3.2 に示す。ここでは試料に PE、弾性率の計算には DMT 理論を用いて作成した。図中に記載した赤色の破線は Z 軸の下端に反射境界条件を設定した場合の結果を示しており、試料表面から深さ 6 nm 程度まで分子鎖が自由に動けるように設定した場合は、得られる DMT 弾性率に大きな差異は生じないことを示している。一方、試料表面から 2 nm 程度まで固定してしまうと、固定領域の束縛が顕著にナノ物性に反映されてしまう。そのため、以降の章においては全て試料表面から 10 nm 程度までは分子鎖が自由に動ける状態に設定してシミュレーションを実行した。

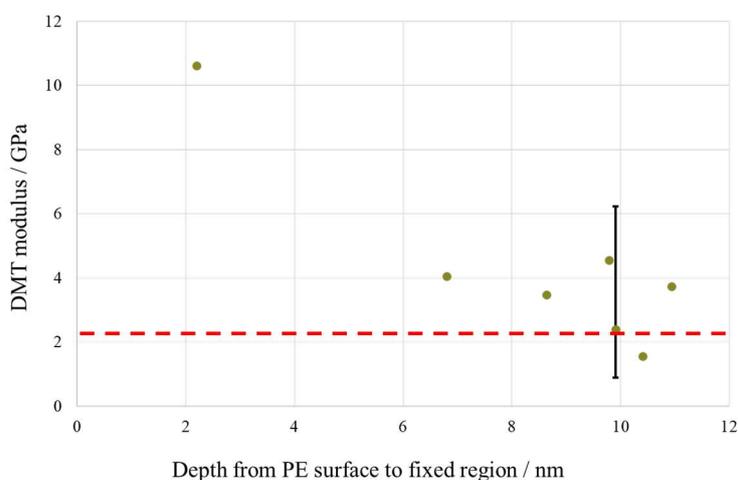


図 3.2 PE 表面から分子鎖を固定した領域までの深さと、DMT 弾性率の相関図<sup>48</sup>。  
(赤色の破線は Z 軸の下端に反射境界条件を設定した場合の DMT 弾性率)。

これまでに述べてきたようなシミュレーションの時間ステップ  $\Delta t$  は、ユナイテッドアトムモデルの MD で一般的に使用されている 1.00 fs とし、フォース-試料変形量曲線は 1,250 ステップ(計 1.25 ps)ごとに荷重と変位のアウトプットを出力する設定で計算した(図 3.3)。この設定の場合、時間ステップの短さから各プロット間の上下動が大きくなることから、直接的に弾性率を計算すると誤差の影響が大きい。そのため、弾性率の計算の際は、プロット

3 点分(計 3.75 ps)ごとに区間平均を計算することでカーブを平滑化してから計算する手順を踏んだ。PE を対象にして求めたフォース-試料変形量曲線とその平滑化曲線を図 3.3 に示す。

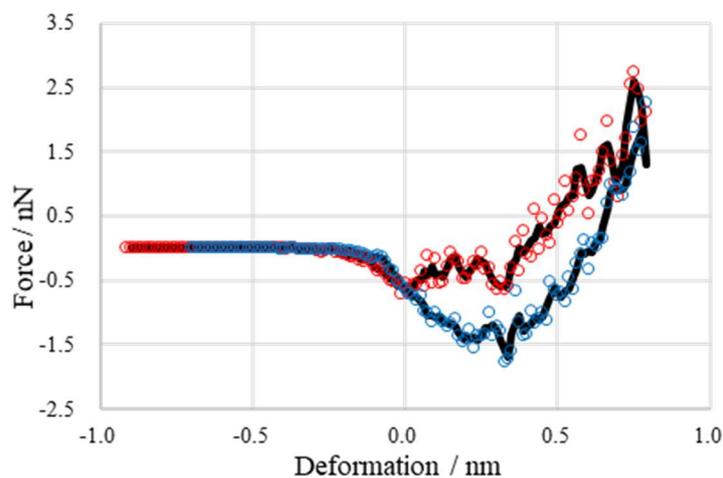


図 3.3 PE のフォース-試料変形量曲線とその平滑化曲線<sup>48</sup>。

X 軸方向及び Y 軸方向のユニットセルサイズの影響については、PE を対象にして図 3.4 に示すように各壁面付近の粒子にかかる荷重を算出することで判断した。その結果、探針を押し込んだ際に著しい変化が見られなかったことから、以降の章では X 軸と Y 軸のユニットセルサイズをこの値に固定してシミュレーションを実施した。

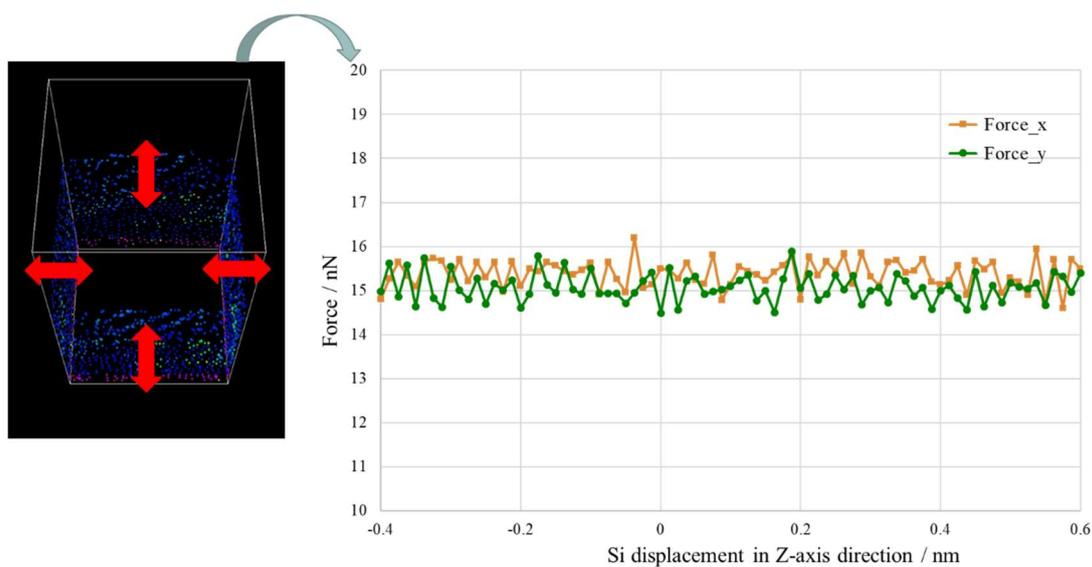


図 3.4 探針の押し込み量と XY 界面に発生する荷重の関係。

また AFM によるマッピングでは、ある測定点における計測が終了した後、探針は水平移動し、次の測定点において計測が行われる。その挙動を MD で再現するため、上記手順により作成した MD モデル一つにつき、9 か所においてナノ物性を評価した。具体的には、緩和計算が終了した後の XY 面の中央部分を基準点とし、そこから X 軸方向及び Y 軸方向に 3 nm ずつシフトさせることにより、計 9 か所において評価することとした(図 3.5)<sup>48</sup>。

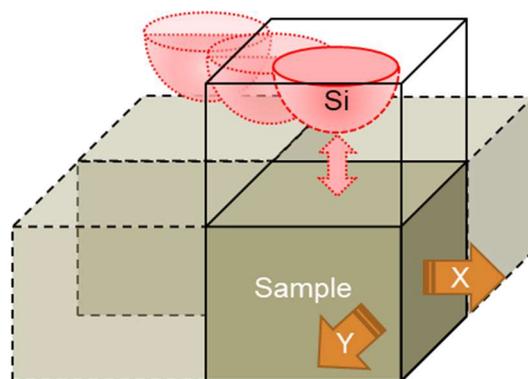


図 3.5 MD による 9 点評価のイメージ図.

## 第4章

### 非晶性材料 (PS) のナノ物性解析

#### 4.1 ナノ触診 AFM 測定

非晶性高分子材料として PS(PS ジャパン(株)製 HF77、射出グレード、 $M_w \approx 216,000$ 、密度  $1.05 \text{ g/cm}^3$ )を AFM 測定に用いた。ペレットから圧縮成形機により約  $0.3 \text{ mm}$  のシート状に成形し、ウルトラマイクローム(Leica Microsystems 社製、EM UC6)により測定面を平滑に加工した。測定は Bruker AXS 社製 NanoScope V+MultiMode8 を使用し、装置搭載のフォースボリュームモードにより  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  面積において室温( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )環境下のナノ物性を測定した。測定面内における測定点は計 16,384 ( $128 \times 128$ )点とし、試料と探針が非接触時におけるカンチレバーの振幅周波数が  $6.5 \text{ Hz}$  となる設定の下で測定を実施した。カンチレバーにはシリコン製(Olympus 社製、MICRO CANTILEVER OMCL-AC200TS-R3)のものを使用し、バネ定数は実測値で  $6.7 \text{ N/m}$  であった。測定条件の一覧を表 4.1 に示す。また、この条件の下で得られた試料表面の見かけの凹凸像と試料変形像、各測定点におけるナノ物性値を図 4.1 に示す。DMT 弾性率と JKR 弾性率の値に注目すると、両結果には差異が見られる。平均値から Tabor パラメータを計算すると、今回の場合 0.5 であることが確認された。Tabor パラメータから凝着地図をもとに各理論の適性を判断すると、今回の条件の場合は DMT 理論に近い。そのため、弾性率の違いは理論適性の違いに基づくものであることが考えられる。しかしながら、どちらの弾性率像も見かけ上均一に分布しており、各ヒストグラムの概形も類似していることから、両理論とも MD に対する比較値として満足できるものと判断できる。

表 4.1 PS の AFM 測定条件.

Apparatus	: NanoScope V+MultiMode8 (Bruker AXS, USA)
Cantilever	: MICRO CANTILEVER OMCL-AC200TS-R3 (Olympus, Japan)
Spring constant / $\text{N m}^{-1}$	: 6.7
Measurement method	: ForceVolume mode
Temperature / $^\circ\text{C}$	: 25
Scan rate / $\text{Hz}$	: 6.5
Scan size / $\mu\text{m}$	: $10 \times 10$
Measurement points	: 16,384 ( $128 \times 128$ )
Analysis model	: DMT contact model, JKR contact model

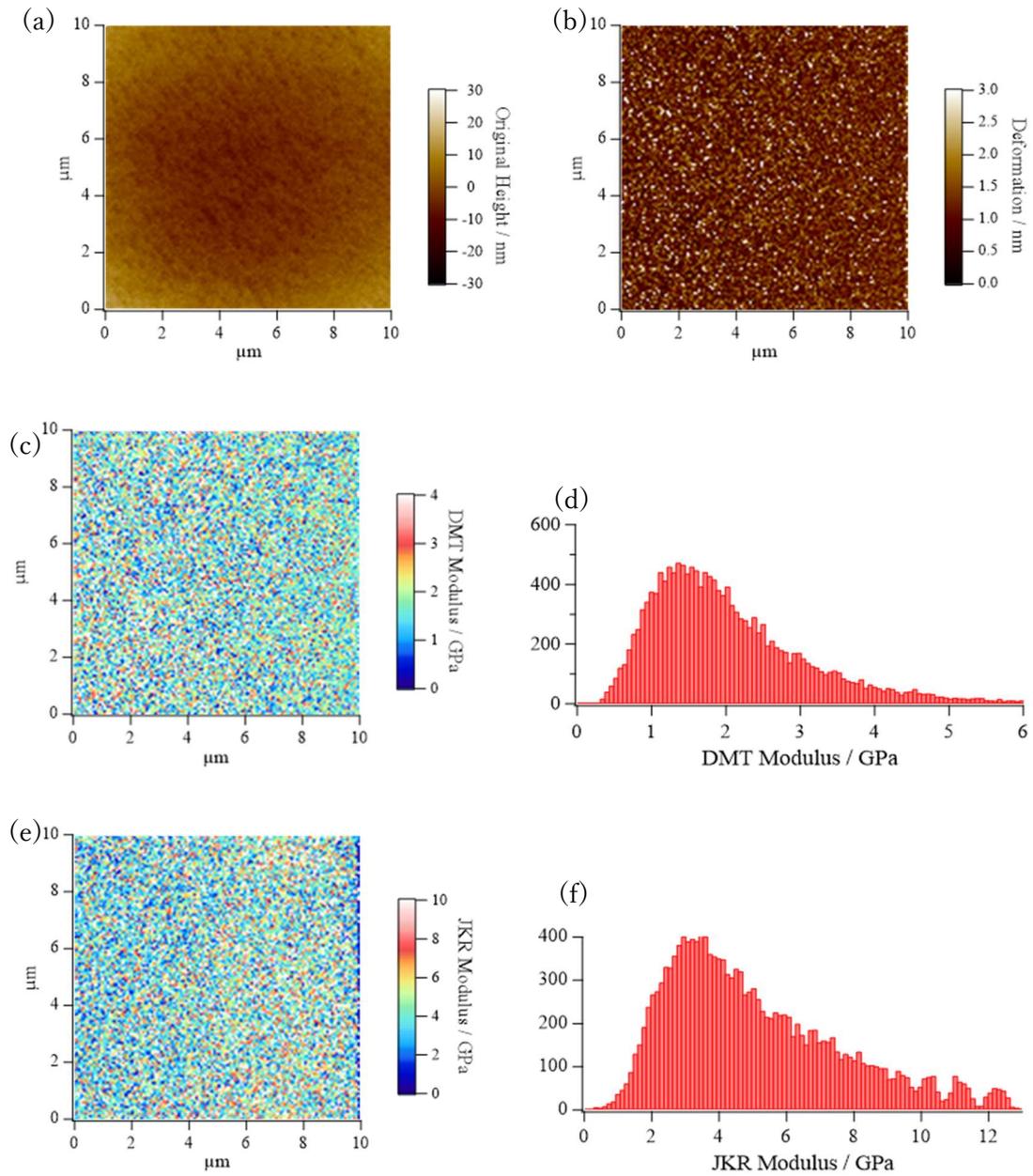
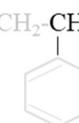


図 4.1 PS の AFM 測定結果. スキャンサイズは 10  $\mu\text{m}$ . (a)見かけの凹凸像, (b)試料変形量像, (c)DMT 弾性率像, (d)DMT 弾性率のヒストグラム, (e)JKR 弾性率像, (f)JKR 弾性率のヒストグラム.

## 4.2 シミュレーション手順

モデルの基本構成については第3章にて記述した通りであるが、PS分子内の粒子間に働く具体的なポテンシャルの設定条件を表4.2から表4.5に示す。また、それぞれのポテンシャルが取り得るポテンシャルカーブを図4.2から図4.5に示す。

表4.2 PSのMDシミュレーションに使用した結合伸縮ポテンシャルパラメータ。

Formula	Parameter
$U_{bond}(r) = \frac{1}{2} k_b (r - r_0)^2$ $k_b$ : spring constant $r_0$ : equilibrium bond length	CH <sub>2</sub> -CH $k_b$ : $2.930235 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ $r_0$ : 0.153 nm
	 $k_b$ : $4.395352 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ $r_0$ : 0.139 nm
	CH <sub>2</sub> -CH  $k_b$ : $2.930235 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ $r_0$ : 0.146 nm
	CH <sub>2</sub> -H (end group) $k_b$ : $2.930235 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ $r_0$ : 0.109 nm

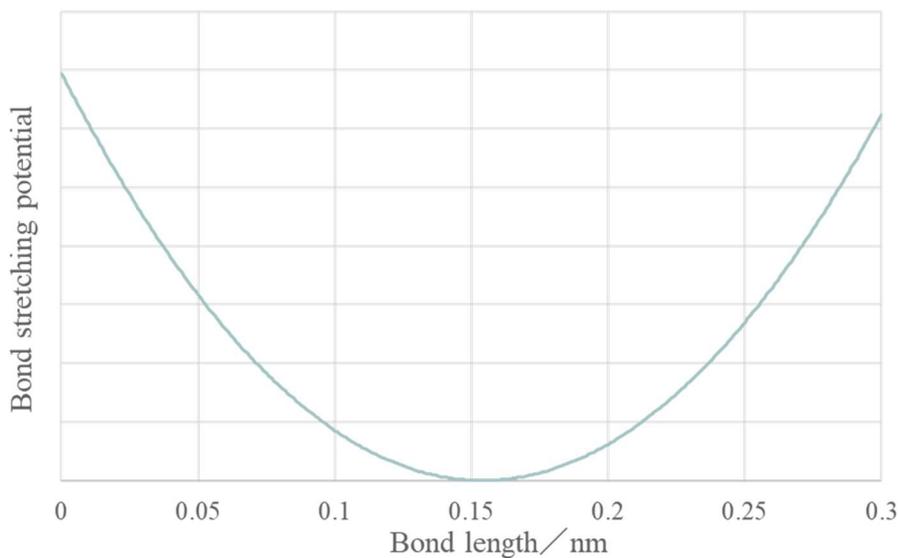


図4.2 PSの結合伸縮ポテンシャルカーブ形状。

表 4.3 PS の MD シミュレーションに使用した結合変角ポテンシャルパラメータ.

Formula	Parameter	
$U_{angle}(\theta) = \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2$ $k_a$ : spring constant $\theta_0$ : equilibrium angle	X-CH <sub>2</sub> -X	$k_a$ : 418.605 kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup>
	X-CH-X	$\theta_0$ : 70.529 degree
		$k_a$ : 418.605 kJ mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> $\theta_0$ : 60.0 degree

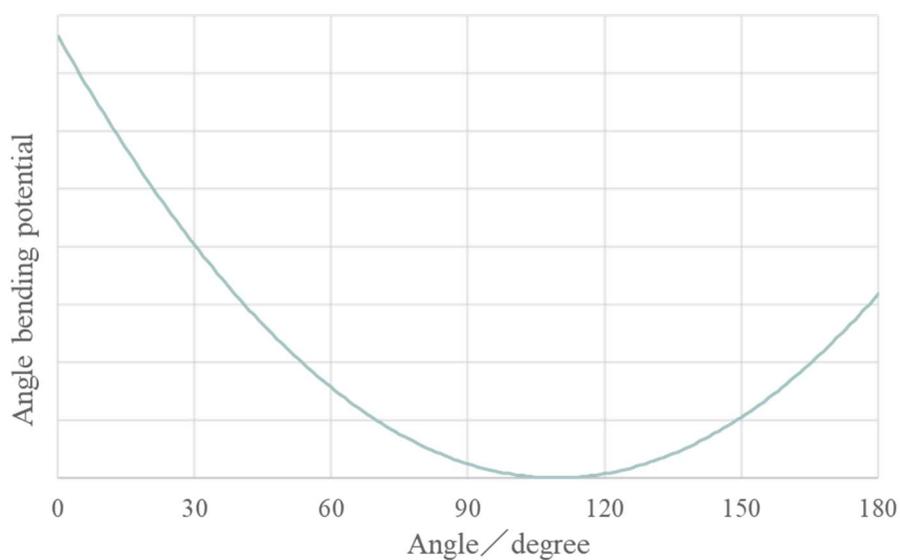
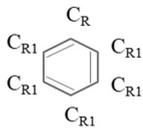


図 4.3 PS の結合変角ポテンシャルカーブ形状  
 (表 4.3 の  $\theta_0$  は分子鎖が直線状になる時の角度を 0 ° として表記しているが、  
 図 4.3 ではその際の角度を 180 ° として描画している).

表 4.4.1 PS の MD シミュレーションに使用した結合二面角ポテンシャルパラメータ.

Formula	Parameter
$U_{torsion}(\varphi) = k_t \sum_{n=0}^{N-1} A_n \cos^n \varphi$ <p> <math>k_t</math> : constant  <math>N - 1</math> : order of polynomial  <math>A_n</math> : constants                 </p>	X-CH <sub>2</sub> -CH-X $k_t$ : 2.09302 kJ/mol $A_0$ : 1.0 $A_1$ : 3.0 $A_2$ : 0.0 $A_3$ : -4.0
	(X-CR <sub>1</sub> -CR <sub>1</sub> -X) $k_t$ : 52.325625 kJ/mol $A_0$ : 2.0 $A_1$ : 0.0 $A_2$ : -2.0
	 (X-CR-CR <sub>1</sub> -X) $k_t$ : 26.1628125 kJ/mol $A_0$ : 2.0 $A_1$ : 0.0 $A_2$ : -2.0
	(X-CR-X-X : Constraint of Benzene ring structure) $k_t$ : 167.442 kJ/mol $A_0$ : 40.0 $A_1$ : 1.0 $A_2$ : -1.0

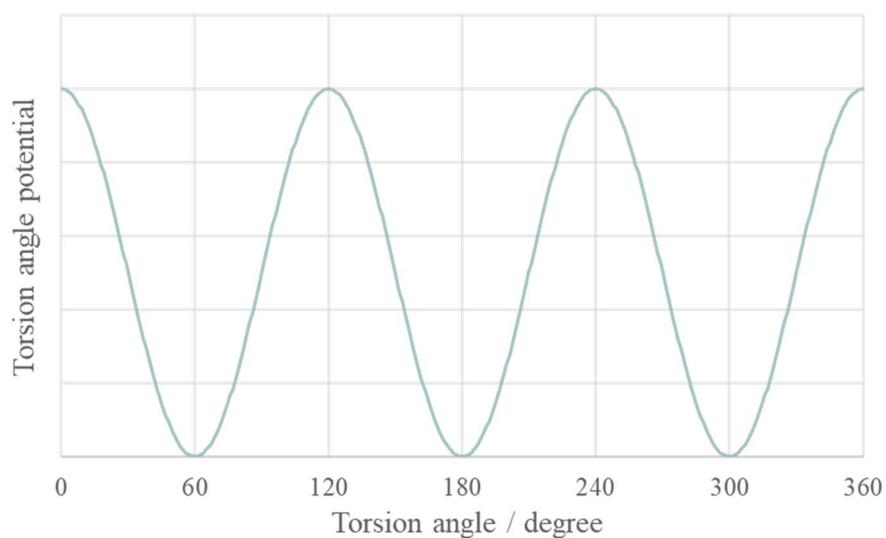


図 4.4.1 PS(X-CH<sub>2</sub>-CH-X)の結合二面角ポテンシャルカーブ形状 (ここでは二面角が平面状になる時の角度を 180 ° としして描画).

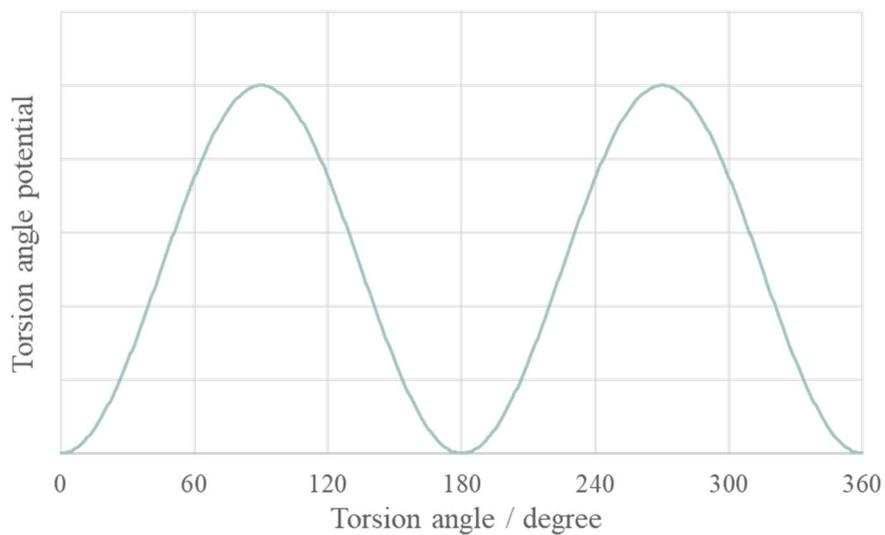


図 4.4.2 PS(X- CR<sub>1</sub>-CR<sub>1</sub>-X , X- CR-CR<sub>1</sub>-X)の結合二面角ポテンシャルカーブ形状 (ここでは二面角が平面状になる時の角度を 180 ° として描画).

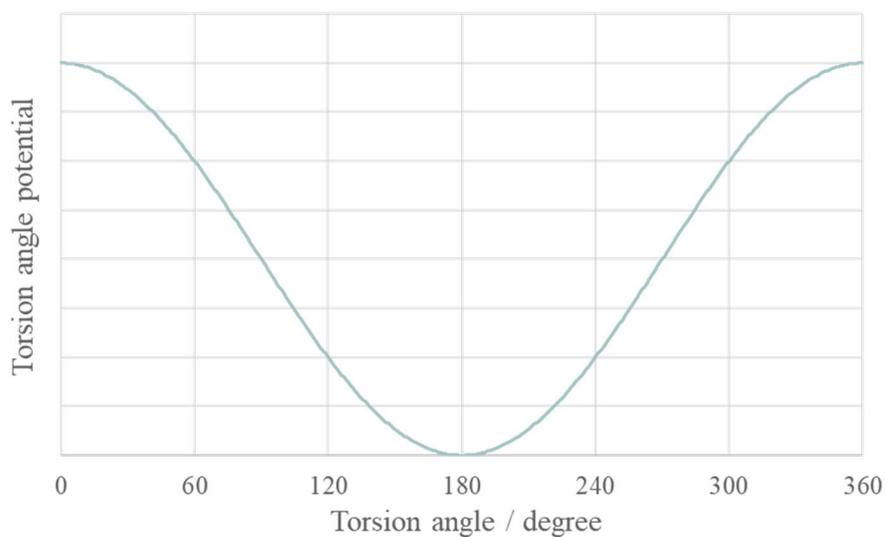
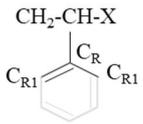


図 4.4.3 PS(X- CR-X-X)の結合二面角ポテンシャルカーブ形状 (ここでは二面角が平面状になる時の角度を 180 ° として描画).

表 4.4.2 PS の MD シミュレーションに使用した結合二面角ポテンシャルパラメータ.

Formula	Parameter
$U_{torsion}(\varphi) = k_t \sum_{n=0}^{N-1} A_n \cos^n \varphi$ <p> <math>k_t</math> : constant  <math>N - 1</math> : order of polynomial  <math>A_n</math> : constants                 </p>	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center; margin-right: 10px;"> <math>\text{CH}_2\text{-CH-X}</math>   </div> <div style="border-left: 1px dotted black; padding-left: 10px;"> <p>(CR<sub>1</sub>-CR-CH-X)</p> <p><math>k_t</math> : 0.52325625 kJ/mol</p> <p><math>A_0</math> : 2.0</p> <p><math>A_1</math> : 0.0</p> <p><math>A_2</math> : -18.0</p> <p><math>A_3</math> : 0.0</p> <p><math>A_4</math> : 48.0</p> <p><math>A_5</math> : 0.0</p> <p><math>A_6</math> : -32.0</p> <hr style="border-top: 1px dotted black;"/> <p>(X-CH-X-X : Constraint of Benzene ring structure)</p> <p><math>k_t</math> : 41.85597907 kJ/mol</p> <p><math>A_0</math> : 0.333261</p> <p><math>A_1</math> : -1.15458</p> <p><math>A_2</math> : 1.0</p> </div> </div>

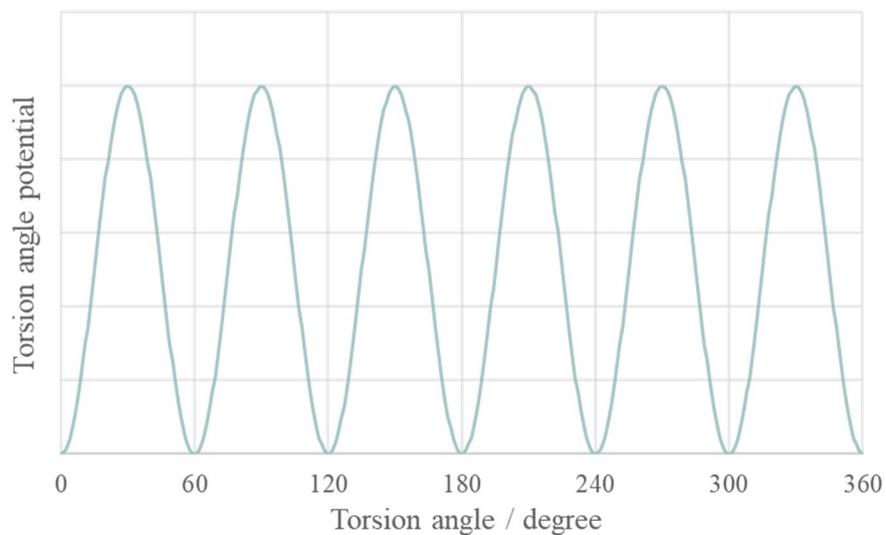


図 4.4.4 PS(CR<sub>1</sub>-CR-CH-X)の結合二面角ポテンシャルカーブ形状  
(ここでは二面角が平面状になる時の角度を 180 ° としして描画).

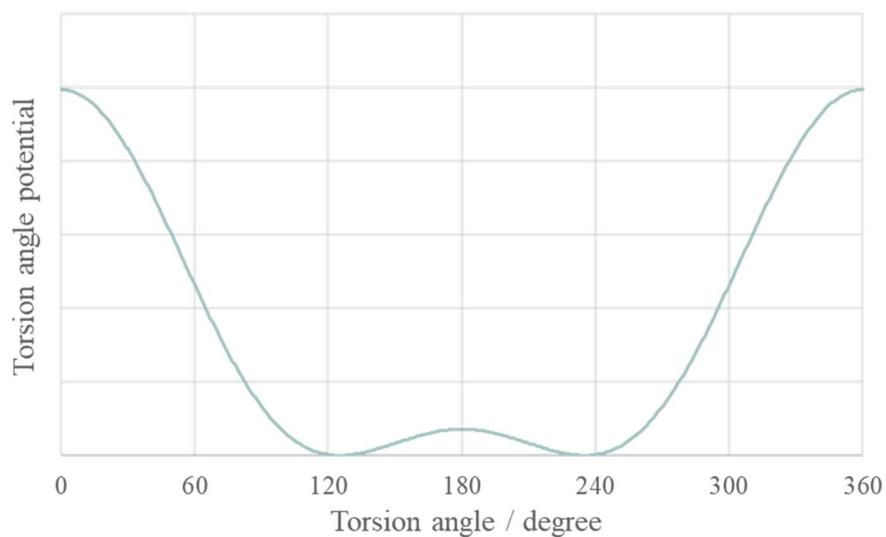


図 4.4.5 PS(X-CH-X-X)の結合二面角ポテンシャルカーブ形状  
(ここでは二面角が平面状になる時の角度を 180 ° としして描画).

表 4.5.1 PS の MD シミュレーションに使用した非結合相互作用.

Formula	Parameter
$U_{non-bonding}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6 \right], & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}$ <p> <math>\epsilon</math> : strength of the interaction  <math>r_{ij}</math> : distance between two atoms  <math>\sigma</math> : diameter of the LJ sphere  <math>r_c</math> : cutoff distance (=2.5 <math>\sigma</math>)                 </p>	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> $\epsilon$ : 0.830512 kJ/mol $\sigma$ : 0.362391 nm
	CH <sub>2</sub> -CH $\epsilon$ : 0.714153 kJ/mol $\sigma$ : 0.358618 nm
	CH <sub>2</sub> -C <sub>R</sub> $\epsilon$ : 0.574996 kJ/mol $\sigma$ : 0.354845 nm
	CH <sub>2</sub> -H $\epsilon$ : 0.229878 kJ/mol $\sigma$ : 0.323517 nm
	CH <sub>2</sub> -Si $\epsilon$ : 1.038140 kJ/mol $\sigma$ : 0.371402 nm
	CH-CH $\epsilon$ : 0.614094 kJ/mol $\sigma$ : 0.354845 nm
	CH-C <sub>R</sub> $\epsilon$ : 0.494435 kJ/mol $\sigma$ : 0.351072 nm
	CH-H $\epsilon$ : 0.197670 kJ/mol $\sigma$ : 0.319744 nm
	CH-Si $\epsilon$ : 0.892688 kJ/mol $\sigma$ : 0.367629 nm
	C <sub>R</sub> -C <sub>R</sub> $\epsilon$ : 0.398093 kJ/mol $\sigma$ : 0.347299 nm

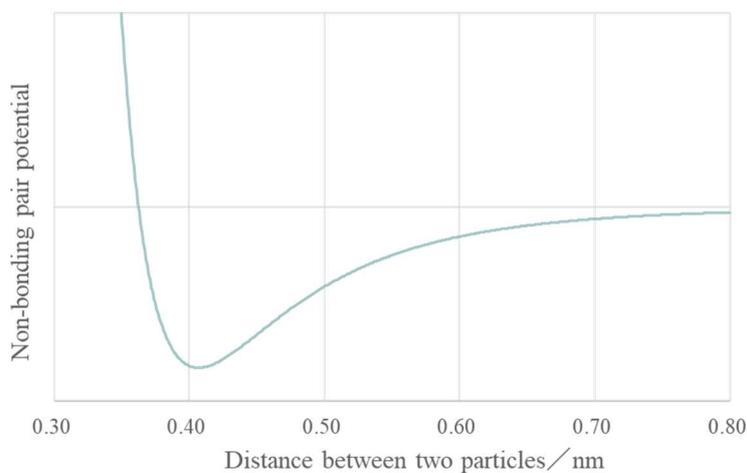


図 4.5 PS の非結合相互作用カーブ形状.

表 4.5.2 PS の MD シミュレーションに使用した非結合相互作用.

Formula	Parameter
$U_{non-bonding}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}$ <p> <math>\varepsilon</math> : strength of the interaction  <math>r_{ij}</math> : distance between two atoms  <math>\sigma</math> : diameter of the LJ sphere  <math>r_c</math> : cutoff distance (=2.5 <math>\sigma</math>)                 </p>	$C_R-H$ $\varepsilon$ : 0.159154 kJ/mol $\sigma$ : 0.315971 nm
	$C_R-Si$ $\varepsilon$ : 0.718745 kJ/mol $\sigma$ : 0.363856 nm
	$CR_1-CR_1$ $\varepsilon$ : 0.567628 kJ/mol $\sigma$ : 0.37685 nm
	$CR_1-CH_2$ $\varepsilon$ : 0.686600 kJ/mol $\sigma$ : 0.369621 nm
	$CR_1-CH$ $\varepsilon$ : 0.590405 kJ/mol $\sigma$ : 0.365848 nm
	$CR_1-C_R$ $\varepsilon$ : 0.475364 kJ/mol $\sigma$ : 0.362075 nm
	$CR_1-H$ $\varepsilon$ : 0.190045 kJ/mol $\sigma$ : 0.330746 nm
	$CR_1-Si$ $\varepsilon$ : 0.858253 kJ/mol $\sigma$ : 0.378632 nm
	$H-H$ $\varepsilon$ : 0.063628 kJ/mol $\sigma$ : 0.284642 nm
	$H-Si$ $\varepsilon$ : 0.287347 kJ/mol $\sigma$ : 0.332528 nm

温度制御(NVT)アルゴリズムには Loose-Coupling 法を用いてシミュレーションを実行した。分子鎖は 327 °C(600 K)に設定したシミュレーション空間に密度が約 0.3 g/cm<sup>3</sup>になるように外場(Density biased potential<sup>46</sup>)を設定し、スチレンモノマーユニット 1000 個からなる分子鎖を 6 分子(末端の水素原子を含めて計 48,012 粒子)発生させた。分子鎖発生直後に連続して 100,000 ステップ(0.1 ns)のみの予備緩和を実施した後、長時間の緩和計算を 3 つの段階に分けて実施した。まず PS の設定密度を約 0.3 g/cm<sup>3</sup>から約 1.0 g/cm<sup>3</sup>まで高め、5,000,000 ステップ(5.0 ns)の緩和計算を実施した。そして外場を外した状態で分子鎖の浮き上がり防止のために下端を固定し、さらに 1,000,000 ステップ(1.0 ns)の緩和計算を実施することで、試料表面における局所的なひずみを除去した。ここまでの 2 段階の緩和計算後に 0.01 °C/ps の降温速度で 23 °C(296 K)まで徐冷した。分子鎖発生時の温度及び降温速度については、PS 薄膜の立体規則性とガラス転移温度( $T_g$ )に関する Negash<sup>49</sup> らや Hudzinsky<sup>50</sup> らによる報告を参考にして設定した。評価対象とする温度に到達した時点から、さらに 1,000,000 ステップ(1.0 ns)の緩和計算を施した。23 °Cまで冷却した後に 1.0 ns の緩和計算を実施した PS モデルについて、局所的に拡大したスナップショットを図 4.6 に示す。このスナップショットから、ベンゼン環構造の形状が保持されている様子を確認することができる。一連の緩和計算後、試料の上部に探針をイメージした Si 粒子群を配置し、Si の押し込みと引き離しの際に Z 軸方向に働く荷重を計算することでナノ物性を求めた。

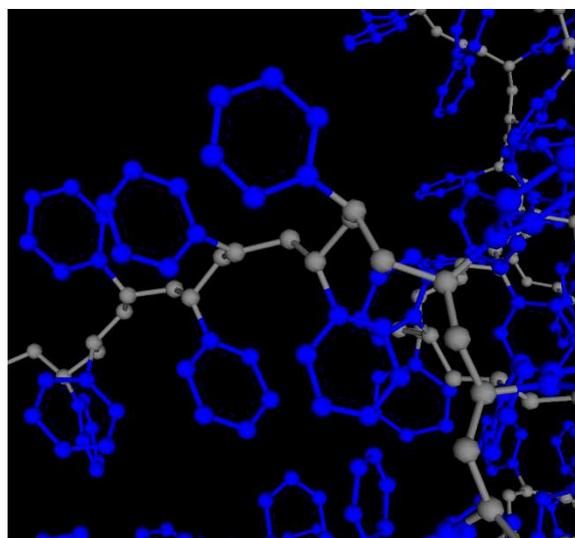


図 4.6 MD により作製した PS 分子構造のスナップショット。

### 4.3 シミュレーション結果及び AFM 測定との比較

#### 4.3.1 ガラス転移点の確認とシミュレーション条件の検証

Negash<sup>49</sup> らや Hudzinsky<sup>50</sup> らは、基板に吸着した PS 薄膜について温度を可変させたときのフィルムの膜厚と密度を計算し、そのプロファイルから  $T_g$  を評価した。本研究では彼らの報告を参考にし、200 °C(473 K)から 23 °C(296 K)まで冷却させる過程において約 20 °Cごとに試料の厚みを求め、その変化を基準として  $T_g$  を求めた。厚みの算出には各温度において 1.0 ns 緩和させた後のモデルを用い、Z 軸方向の密度プロファイルから(4.1)式及び(4.2)式<sup>49, 51-52</sup>により算出した。一例として、23 °Cにおける 0.5 nm 刻みの密度プロファイルを図 4.7 に示す。まず PS 分子が存在する領域の上端と下端の中間点を  $z_c$  とし、 $z_c \pm 2.5$  nm 区間における平均密度を  $\bar{\rho}$  と置く。 $\bar{\rho}$  を(4.1)式に代入することで試料表層の密度勾配(赤色の破線で囲まれた区間)を補正した厚みを得ることができる。

$$h(T) = \frac{1}{\bar{\rho}} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(z) dz \quad (4.1)$$

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\Delta z} \int_{z_c - \frac{\Delta z}{2}}^{z_c + \frac{\Delta z}{2}} \rho(z) dz \quad (4.2)$$

$h(T)$  : 試料の厚み

$\rho(z)$  : 位置  $z$  における局所密度

$\bar{\rho}$  : 中央 5 nm 区間の平均密度

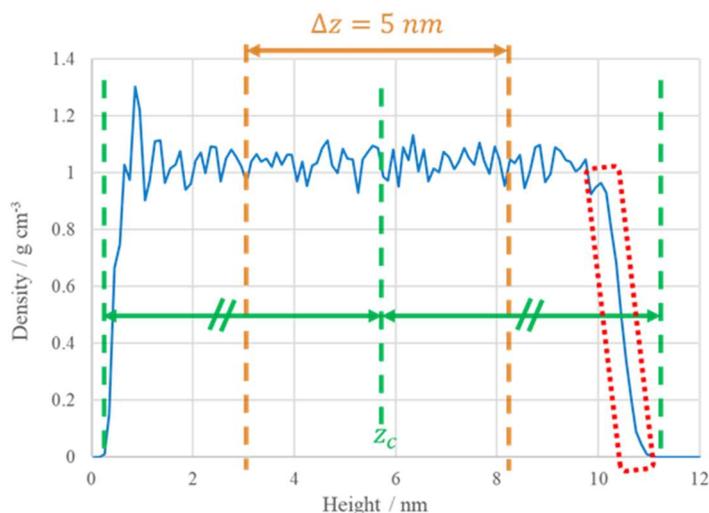


図 4.7 ユニットセルの高さに対する密度分布 (高さ 0.5 nm ごとに密度値をサンプリング)。

$T_g$  の導出に際しては、試料厚みの温度変化をプロットした図の変曲点よりも十分に高い温度域の傾きを  $M$ 、十分に低い温度域の傾きを  $G$  とし、双曲線正接型関数(4.3)式<sup>49,53</sup>に代入することにより理論曲線を描いた。(4.3)式中の  $T_g$  と  $c$  はフィッティングパラメータとして扱い、シミュレーションにより得られた厚みと温度の相関プロットにこの双曲線正接型関数曲線をフィッティングすることで  $T_g$  を決定した。本研究において作成した厚みと温度の相関プロットと双曲線正接型関数曲線のフィッティングを図 4.7 に示す。またその結果、 $T_g$  は 137 °C と決定することができた。この値は文献値(115~140 °C $\pm$ 3 °C<sup>49</sup>、110~120 °C $\pm$ 30 °C<sup>50</sup>)と比べても遜色のない値であるため、今回の冷却過程における降温速度は妥当であると判断することができる。

$$h(T) = \omega \left( \frac{M-G}{2} \right) \ln \left[ \cosh \left( \frac{T-T_g}{\omega} \right) \right] + (T - T_g) \times \left( \frac{M+G}{2} \right) + c \quad (4.3)$$

$\omega$  : 定数(ゴム状態とガラス状態の転移温度幅 : 2 °C に設定)

$c$  :  $T_g$  における試料厚み(フィッティングにより決定)

$M = \frac{dh_{melt}}{dT_{melt}}$  :  $T_g$  よりも高い温度帯における厚み-温度相関プロットの傾き

$G = \frac{dh_{glass}}{dT_{glass}}$  :  $T_g$  よりも低い温度帯における厚み-温度相関プロットの傾き

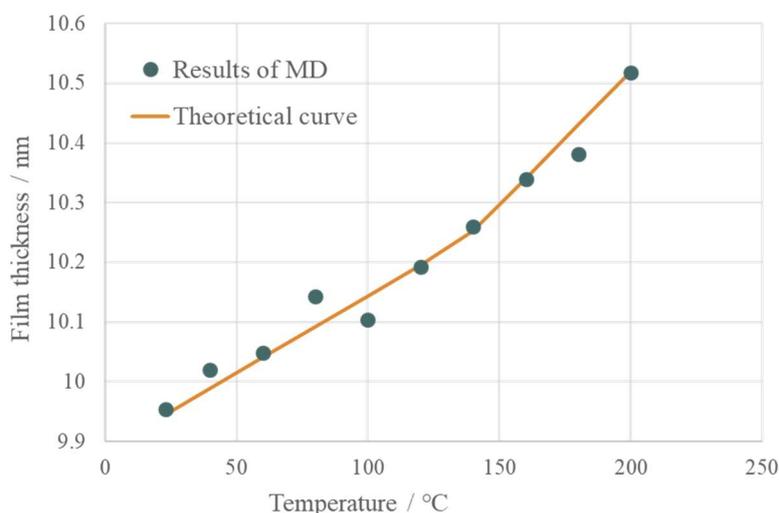


図 4.8 試料厚みの温度変化に対する双曲線正接型関数(4.3)式を使用したフィッティング。

### 4.3.2 ナノ物性解析

第3章に記述したように試料をX軸方向及びY軸方向に3 nm ずつシフトし、計9カ所において得られたフォース-試料変形量曲線を図4.9に示す。探針接触点以降の曲線は、X3 nm 地点では押し込み曲線と引き離し曲線に僅かな差異が見られるものの、基本的にいずれの形状も良く類似していることが分かる。また弾性率算出のために用いる接触力学モデルを凝着地図に従い判断すると、今回は DMT 理論の方が適切であることが分かった。そこで、DMT 理論を用いて各曲線から解析した弾性率のヒストグラムを図4.10に示す。また、DMT 弾性率の平均値と標準偏差、最頻値を表4.6に示す。比較のため、AFM で解析した DMT 弾性率も表4.6に併記した。両手法の弾性率を比較すると平均値と標準偏差に大きな差異が無いことから、実環境におけるダイナミクスを MD で上手く再現されていることが分かる。また各測定点においてフォース-試料変形量曲線の形状に著しい差異が見られないことから、ヒストグラムのばらつきは構造の違いに起因するのではなく、局所的な密度の違いに起因している可能性が高い。

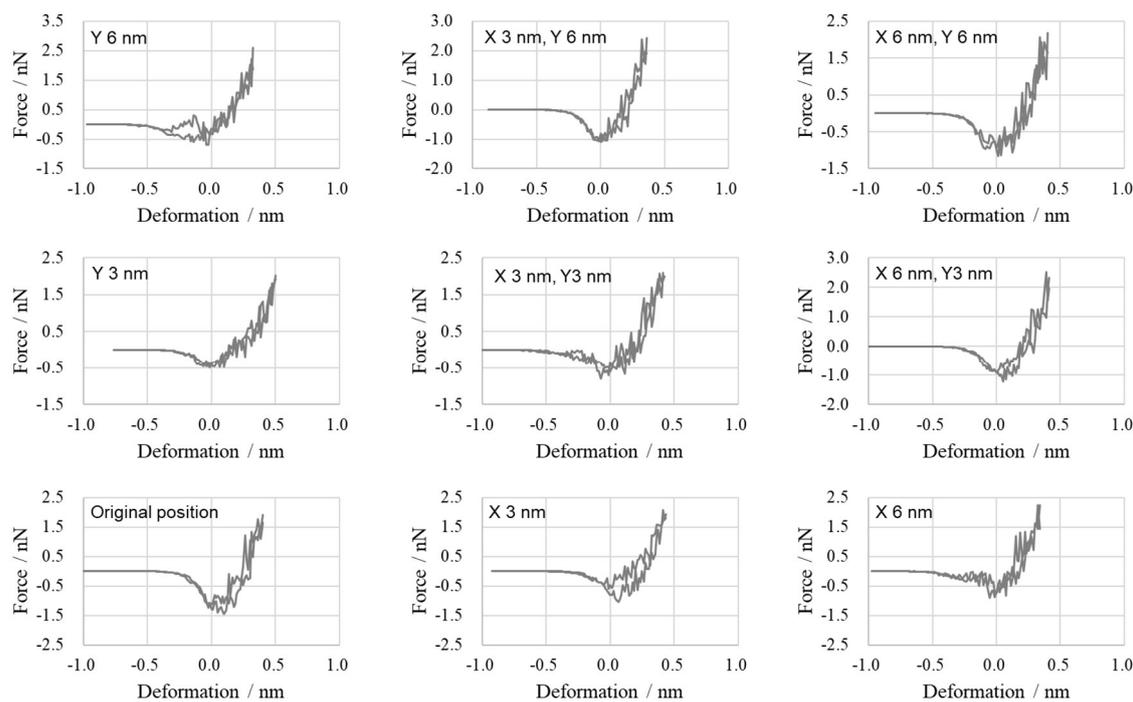


図4.9 MDによりPS表面上の9カ所で計算したフォース-試料変形量曲線.

表 4.6 MD と AFM により得られた DMT 弾性率の統計データ.

	<b>MD</b> DMT Modulus (GPa)	<b>AFM</b> DMT Modulus (GPa)
Average value	3.13	2.12
Standard deviation	0.8	1.3
Mode	3.0~3.5	1.0~2.0

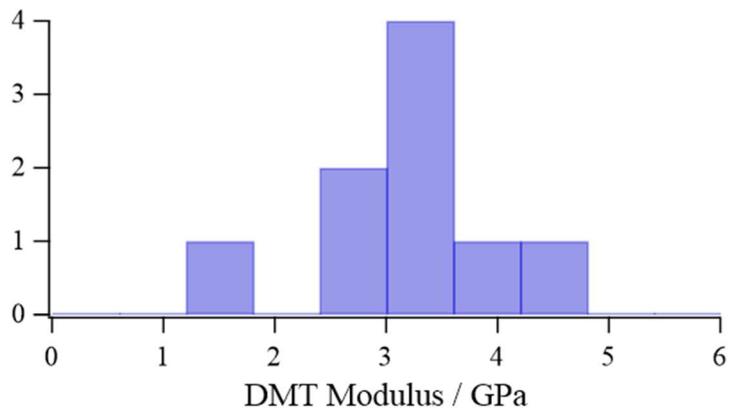


図 4.10 MD により得られた PS の DMT 弾性率ヒストグラム.

## 4.4 結言

PS のモデル構造を MD シミュレーションにより作成し、23 °Cにおける基礎的なナノ物性をフォース-試料変形量曲線と物性統計データをもとに解析した。詳細を以下に記す。

(1) 第3章の手順により作成した分子鎖について、327 °C(600 K)から 23 °C(296 K)まで 0.01 ps/°Cの降温速度で徐冷することにより、 $T_g$ の出現を確認することができ、ナノ物性の評価温度が $T_g$ よりも十分に低い温度であることが確認された。

(2) MD で得られたフォース-試料変形量曲線は、計 9 点の評価場所で類似していることが確認された。また凝着地図に従うと、今回の場合 DMT 理論で解析可能なことが分かった。

(3) MD の DMT 弾性率について、その平均値と標準偏差は AFM で得られた DMT 弾性率に近い値を再現することができた。

## 第5章

### 結晶性材料 (PE) のナノ物性解析

#### 5.1 ナノ触診 AFM 測定

結晶性高分子材料として HDPE (東ソー(株)製 ニポロンハード® 6530、押出しグレード、MFR=0.10 g/10 min.、密度 0.95 g/cm<sup>3</sup>) を AFM 測定に用いた。ペレットから圧縮成形機により約 0.3 mm のシート状に成形し、ウルトラマイクロトーム (Leica Microsystems 社製、EM UC6) により厚さ約 500 nm の薄膜に加工した。測定は Bruker AXS 社製 NanoScope V+MultiMode8 を使用し、装置搭載のフォースボリュームモードにより 2.0 μm × 2.0 μm 面積において室温 (25 °C) 環境下のナノ物性を測定した。測定面内における測定点は計 16,384 (128 × 128) 点とし、試料と探針が非接触時におけるカンチレバーの振幅周波数が 5.58 Hz となる設定の下で測定を実施した。カンチレバーにはシリコン製 (Olympus 社製、MICRO CANTILEVER OMCL-AC200TS-R3) のものを使用し、バネ定数は実測値で 10.5 N/m であった。測定条件の一覧を表 5.1 に示す。また、この条件の下で得られた試料表面の見かけの凹凸像と試料変形像、各測定点におけるナノ物性値を図 5.1 に示す。弾性率像を見ると、高弾性率領域と低弾性率領域が数 μm 程度の大きさでグラデーションを描いている様子が見られる。

表 5.1 HDPE の AFM 測定条件.

Apparatus	: NanoScope V+MultiMode8 (Bruker AXS, USA)
Cantilever	: MICRO CANTILEVER OMCL-AC200TS-R3 (Olympus, Japan)
Spring constant / N m <sup>-1</sup>	: 10.5
Measurement method	: ForceVolume mode
Temperature / °C	: 25
Scan rate / Hz	: 5.58
Scan size / μm	: 2.0 × 2.0
Measurement points	: 16,384 (128 × 128)
Analysis model	: DMT contact model, JKR contact model

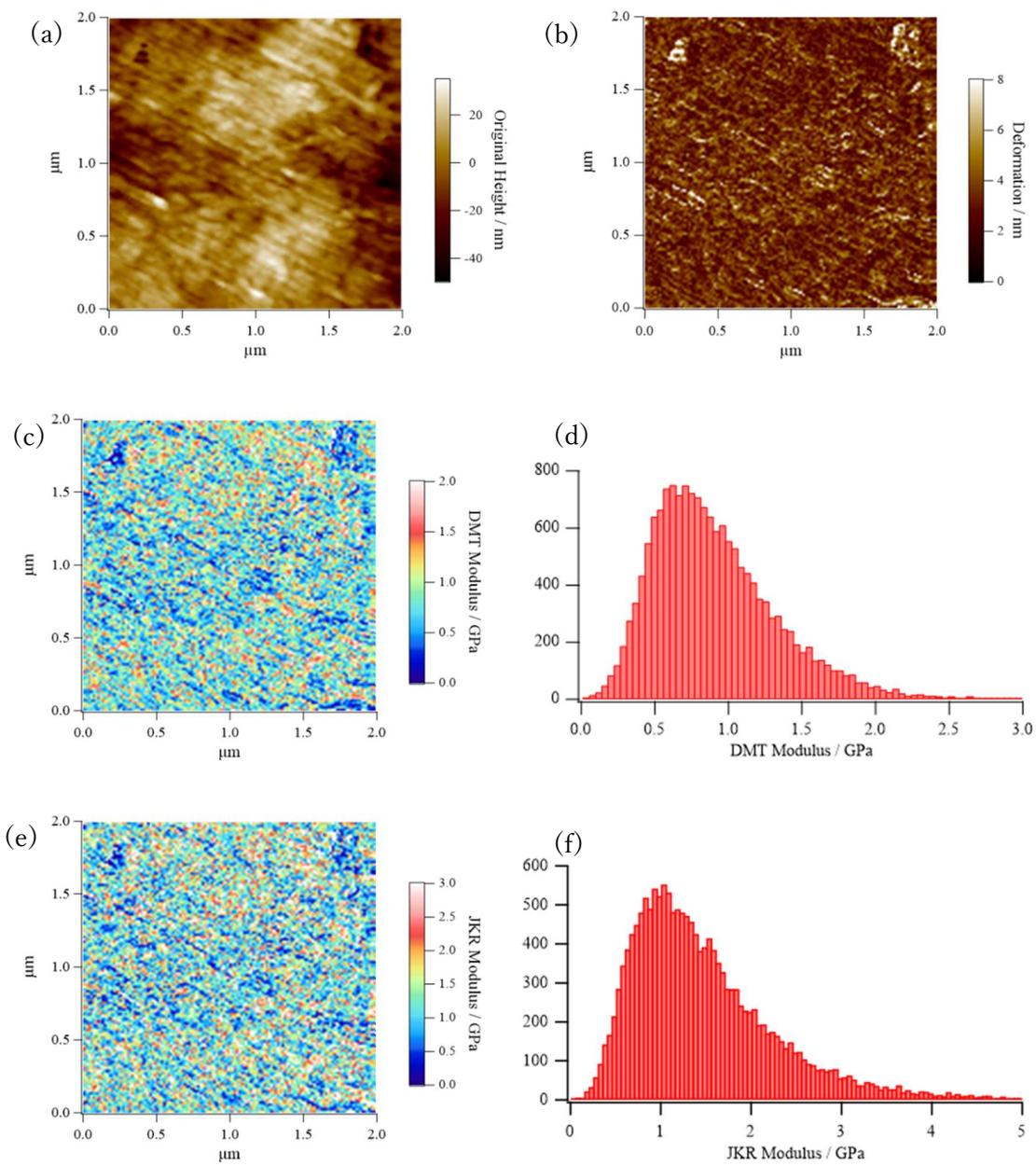


図 5.1 HDPE の AFM 測定結果. スキャンサイズは 2.0  $\mu\text{m}$ . (a)見かけの凹凸像, (b)試料変形量像, (c)DMT 弾性率像, (d)DMT 弾性率のヒストグラム, (e)JKR 弾性率像, (f)JKR 弾性率のヒストグラム.

## 5.2 シミュレーション手順

モデルの基本構成は第3章と同一の構造にしてシミュレーションを実施した。AFM測定では枝分かれ構造の少ないHDPEを試料に用いたことから、MDでは枝分かれの無い直鎖状PEを作成した。分子内の粒子間に働く具体的なポテンシャルの設定条件を表5.2に示す。また、それぞれのポテンシャルが取り得るポテンシャルカーブを図5.2に示す。

表5.2 PEのMDシミュレーションに使用した各ポテンシャルパラメータ。

Formula	Parameter	
$U_{bond}(r) = \frac{1}{2}k_b(r - r_0)^2$ $k_b : \text{spring constant}$ $r_0 : \text{equilibrium bond length}$	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	$k_b : 2.930235 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ $r_0 : 0.153 \text{ nm}$
	CH <sub>2</sub> -H (end group)	$k_b : 2.930235 \times 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ $r_0 : 0.109 \text{ nm}$
$U_{angle}(\theta) = \frac{1}{2}k_a(\theta - \theta_0)^2$ $k_a : \text{spring constant}$ $\theta_0 : \text{equilibrium angle}$	X-CH <sub>2</sub> -X	$k_a : 418.605 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ rad}^{-2}$ $\theta_0 : 70.529 \text{ degree}$
$U_{torsion}(\varphi) = k_t \sum_{n=0}^{N-1} A_n \cos^n \varphi$ $k_t : \text{constant}$ $N - 1 : \text{order of polynomial}$ $A_n : \text{constants}$	X-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -X	$k_t : 4.18605 \text{ kJ/mol}$ $A_0 : 1.0$ $A_1 : 3.0$ $A_2 : 0.0$ $A_3 : -4.0$
$U_{non-bonding}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}$ $\varepsilon : \text{strength of the interaction}$ $r_{ij} : \text{distance between two atoms}$ $\sigma : \text{diameter of the LJ sphere}$ $r_c : \text{cutoff distance } (=2.5 \sigma)$	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	$\varepsilon : 0.830512 \text{ kJ/mol}$ $\sigma : 0.362391 \text{ nm}$
	CH <sub>2</sub> -H	$\varepsilon : 0.229878 \text{ kJ/mol}$ $\sigma : 0.323517 \text{ nm}$
	H-H	$\varepsilon : 0.063628 \text{ kJ/mol}$ $\sigma : 0.284642 \text{ nm}$
	CH <sub>2</sub> -Si	$\varepsilon : 1.038140 \text{ kJ/mol}$ $\sigma : 0.371402 \text{ nm}$
	H-Si	$\varepsilon : 0.287347 \text{ kJ/mol}$ $\sigma : 0.332528 \text{ nm}$

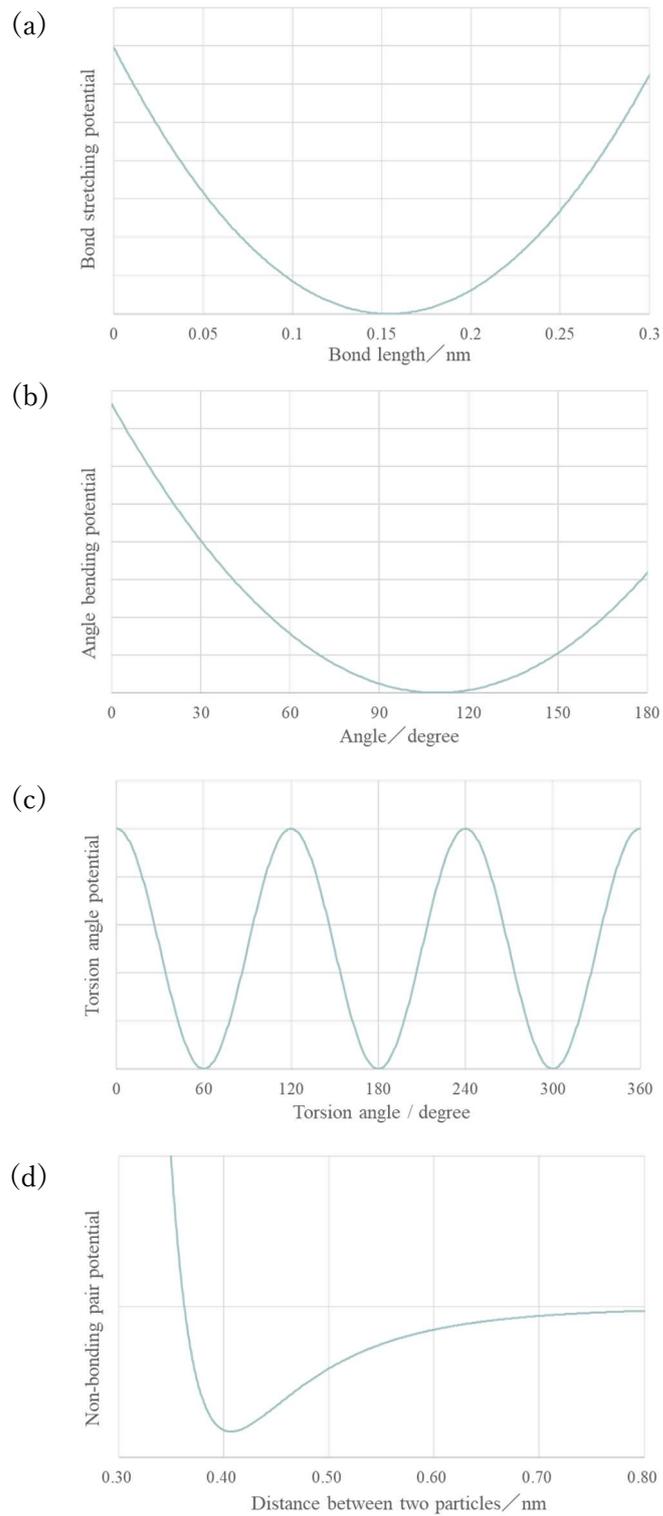


図 5.2 PE の各ポテンシャルカーブ形状. (a)結合伸縮ポテンシャル, (b)結合変角ポテンシャル, (c)結合二面角ポテンシャル, (d)非結合相互作用. (結合角度が直線状、二面角が平面状になる時の角度を  $180^\circ$  として描画).

温度制御(NVT)アルゴリズムには Nose-Hoover 法を用いてシミュレーションを実行した。分子鎖は 23 °C(296 K)に設定したシミュレーション空間に密度が約 0.5 g/cm<sup>3</sup> になるように外場(Density biased potential<sup>46</sup>)を設定し、CH<sub>2</sub> ユニット粒子(ユナイテッドアトム粒子)1,000~10,000 個からなる分子鎖を 50~5 分子(いずれも末端の水素原子を含めて約 50,000 粒子)発生させた。具体的なモデルの構成を表 5.3 に示す。分子鎖発生直後に連続して 100,000 ステップ(0.1 ns)のみの予備緩和を実施した後、長時間の緩和計算を 2 つの段階に分けて実施した。まず PE の密度設定を約 0.5 g/cm<sup>3</sup> から約 1.0 g/cm<sup>3</sup> まで高め、1,000,000 ステップ(1.0 ns)の緩和計算を実施した。そして外場を外した状態で分子鎖の浮き上がり防止のために下端を固定し、さらに 10,000,000~50,000,000 ステップ(10~50 ns)の緩和計算を実施した。以降では、2 回目の緩和計算を 10 ns 実施したモデルを”10 ns 緩和モデル”、30 ns 実施したモデルを”30 ns 緩和モデル”、50 ns 実施したモデルを”50 ns 緩和モデル”と称する。この 2 回目の長時間緩和については、試料表面における局所的なひずみを除去するとともに、結晶構造の安定化を目的として実施した。n2000 と n10000 について、10 ns 緩和モデルの分子鎖 1 本のスナップショットを図 5.3 に示す。このスナップショットから、どちらのモデルも折り畳み鎖を有した構造を取っている様子と、特徴的なジグザグ構造を取っている様子が見られる。この緩和計算が終了した後、試料の上部に探針をイメージした Si 粒子群を配置し、Si の押し込みと引き離しの際に Z 軸方向に働く荷重を計算することでナノ物性を求めた。

表 5.3 PE の MD シミュレーションモデル数.

Model name	Number of molecules	Number of atoms in a molecule	Number of trial models	Calculation time of equilibrium run ③ (ns)
n1000	50	1000	1	10
n2000	25	2000	3	n1 : 50 n2 : 10 n3 : 10
n10000	5	10000	1	10

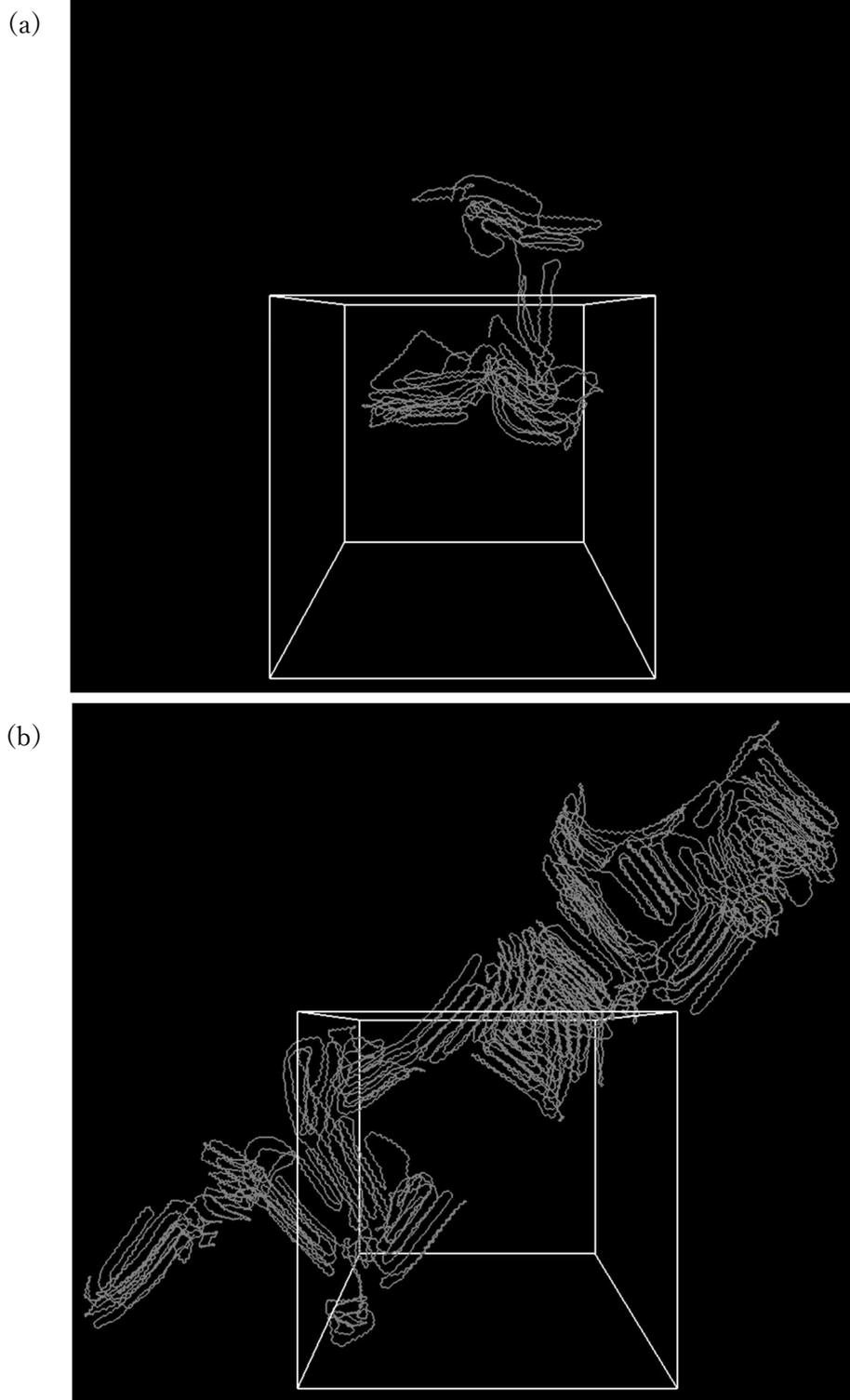


図 5.3 10 ns 緩和モデルの PE1 分子の構造.  
(a)n2000, (b)n10000.

## 5.3 シミュレーション結果及び AFM 測定との比較

### 5.3.1 結晶化度の算出

緩和過程初期においては結晶化度の変化が激しく、分子構造も時々刻々と変化する。そこで  $n1000$  から  $n10000$  までの結晶化度の推移を確認するため、結晶性高分子の配向や結晶性を調べる際の指標として扱われることが多いステムセグメントについて注目した。本研究では、ユニットセル内におけるステムセグメントの存在比率を結晶化度と定義することとした。しかし、ステムセグメントは折り畳み鎖の直線領域を構成するセグメントのことを称しているものの、末端の折り畳み部分(ループセグメント)や結晶間を結ぶ鎖(タイセグメント)、非晶相内のアモルファス鎖などとの境界については明確な定義がない。そこで本研究では、Hagita<sup>15</sup>らの取り組みを参考にして次のように決定した。まず PE 分子内の連続した  $\text{CH}_2$  ユニット 4 粒子が成す二面角  $\phi$  を全ての粒子に対して計算し、トランス位のコンフォメーションを取る全ての粒子について、分子内における位置とその総数を求める。ここでは、二面角が  $\pi/2 \pm \pi/3$  の角度を持つセグメントをトランスセグメントと判断した。そしてトランスセグメントを構成する粒子が連続して存在し、その連続数が閾値を超えた場合の構造をステムセグメントとした。閾値については Hagita<sup>15</sup>らの報告を参考にし、本研究では 7 と仮定した。そしてユニットセル内の全粒子に対するステムセグメントの数の比率を結晶化度とした。 $n2000$  モデルについて、分子鎖発生直後と 1 回目の緩和計算が終了した後、さらに 2 回目の緩和計算が終了した後のコンフォメーションを図 5.4 に示す。分子鎖発生直後は全く配向を取っていないものの、1 回目の緩和計算後にはトランスとゴーシュの違いが明確になった様子が見取れる。さらに 2 回目の緩和計算後ではゴーシュ位の変化は微小である一方、トランス位のピークは明らかに高くなっていることが分かる。そのため、この緩和計算の間に結晶化度も増大していることが推察される。 $n1000$  から  $n10000$  のモデルについて、2 回目の緩和計算時における結晶化度の推移を図 5.5 に示す。 $n1000$  や  $n2000$  モデルと比較して  $n10000$  モデルは著しく結晶化度が低いことが分かる。また、いずれも 10 ns の時点ではまだ結晶化度は安定していない。今回のように探針の移動速度を 10 m/s とし、ナノ物性を評価する場合、探針が 1 往復する際に探針と試料が接触している時間は 0.1~0.2 ns 程度であることから、物性計算中の結晶化度変化はほとんどないものと考えられるが、押し込みと引き離し時の分子挙動によっては結晶化度が変化する可能性は考えられる。そこで結晶化度の違いがナノ物性に与える影響について、 $n2000$  の 10 ns 緩和モデルと 30 ns 緩和モデル、50 ns 緩和モデルの違いを次節に記述した。

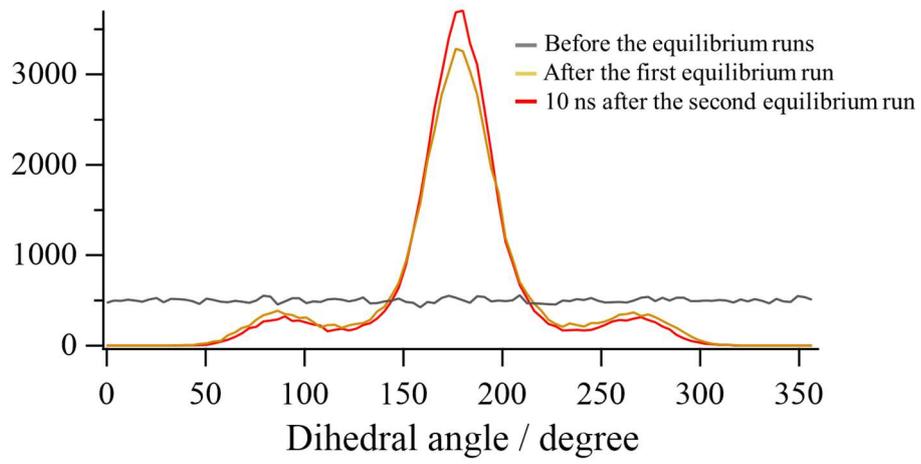


図 5.4 n2000 モデルの緩和計算過程におけるコンフォメーション変化.

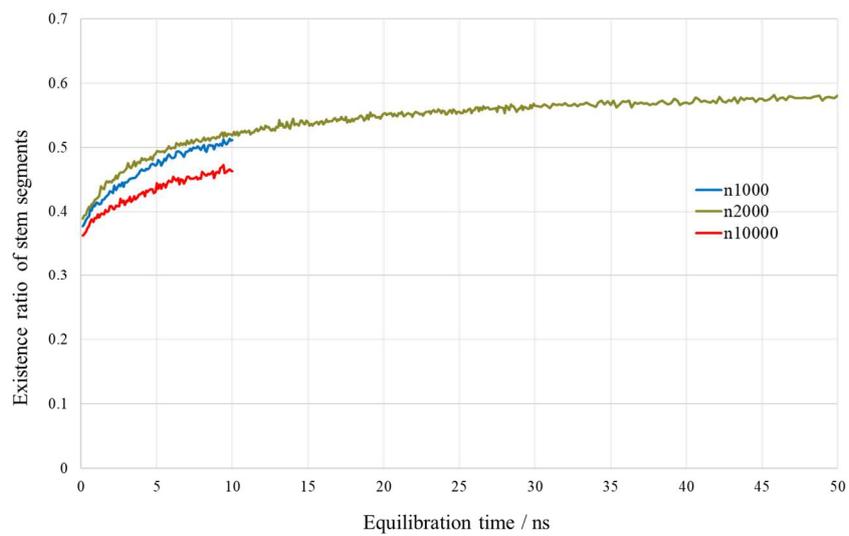


図 5.5 2 回目の緩和計算時における結晶化度(ステムセグメントの存在比率)の推移.

### 5.3.2 シミュレーション条件がナノ物性に与える影響

n2000 について、緩和計算後に第 3 章に記述したように試料を X 軸方向及び Y 軸方向に 3 nm ずつシフトし、計 9 カ所においてフォース-試料変形量曲線を取得した。10 ns 緩和モデルのフォース-試料変形量曲線を図 5.6(a)に示す。第 4 章の PS の結果とは異なり、いくつかの測定点で特徴的な曲線形状を描いていることが分かる。この形状の違いに注目すると、図 5.6(b)のように赤、青、緑の 3 つのグループに分類することができる。分類分けの基準として、引き離し過程で X 軸の値が最大凝着点よりも小さい領域については、探針と試料が未接触の状態であるか、または評価に十分な程度接触しておらず、密度が低い試料表層のダイナミクスが大きく影響していることが考えられるため、X 軸の値が最大凝着点よりも大きな領域に注目して分類分けを実施した。赤に分類した曲線の特徴は、押し込み曲線と引き離し曲線の形状が類似していることである。青に分類した曲線の特徴は 2 つあり、探針が接触してからの立ち上がりが緩やかであることと、引き離し曲線の曲率が大きく、荷重が負荷されている間に押し込み曲線と重なり合う領域が少ない。また緑に分類した曲線の特徴も 2 つあり、押し込み過程における最大凝着点が不明瞭であることと、探針と試料間の反発力相互作用が大きい(Y 軸の値が大きい)時の押し込み曲線と引き離し曲線はほぼ重なり合う一方、引力相互作用が大きい(Y 軸の値が小さい)時は差異が大きいことが挙げられる。以降では、赤に分類される曲線について”Type 1”、青について”Type 2”、緑について”Type 3”と称する。これらの結果と比較するため、30 ns 緩和モデルのフォース-試料変形量曲線とその分類結果を図 5.7 に、50 ns 緩和モデルの各結果を図 5.8 にそれぞれ示す。なお、図 5.6(b)と図 5.7(b)、図 5.8(b)における分類はあくまで目視で行っており、前述の 3 タイプの特徴を併せ持った曲線は色枠で囲わずに、この節では無分類としている。全体的な特徴としては、同一場所における評価であっても、緩和時間が異なる場合、曲線のタイプが異なるケースもあることが分かる。この現象は緩和時間の長短にかかわらず見られるため、原因は PE 分子が常に摂動しているためであることが考えられる。つまり、例え探針の位置が同じであっても、PE 分子は摂動しているため、僅かな押し込み位置の違いによってフォース-試料変形量曲線に差異が生じていることが推察される。また程度に違いはあるものの、30 ns 緩和モデルと 50 ns 緩和モデルでも 3 つのタイプが確認できる。

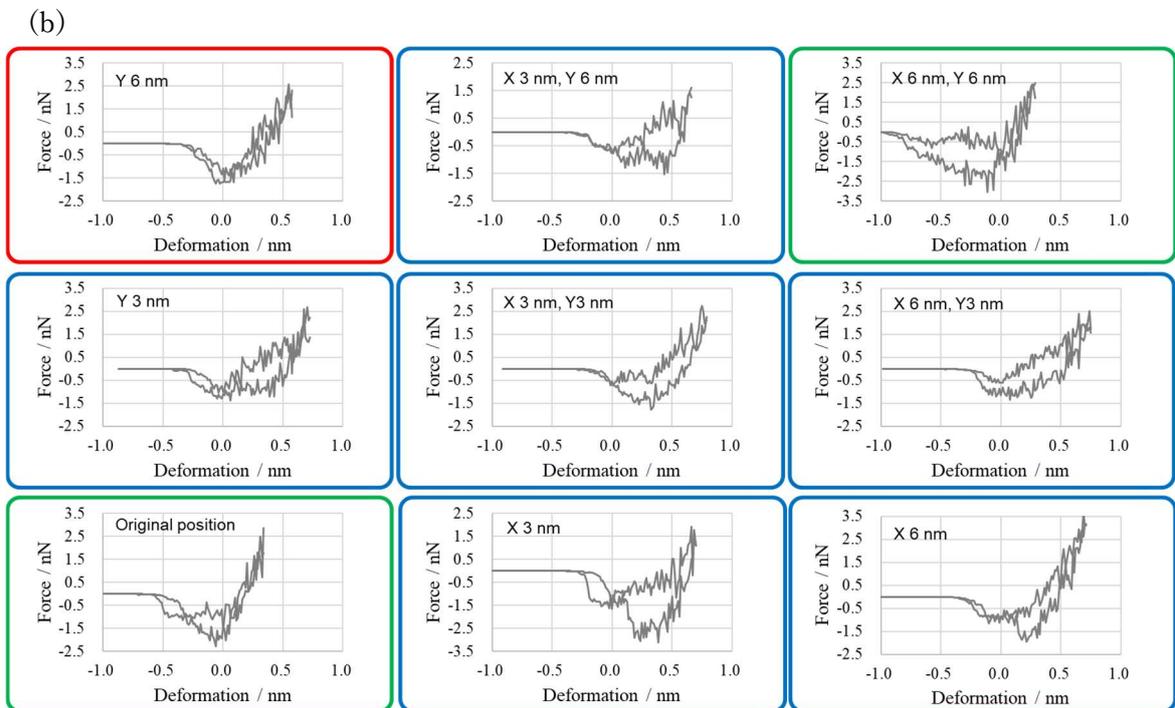
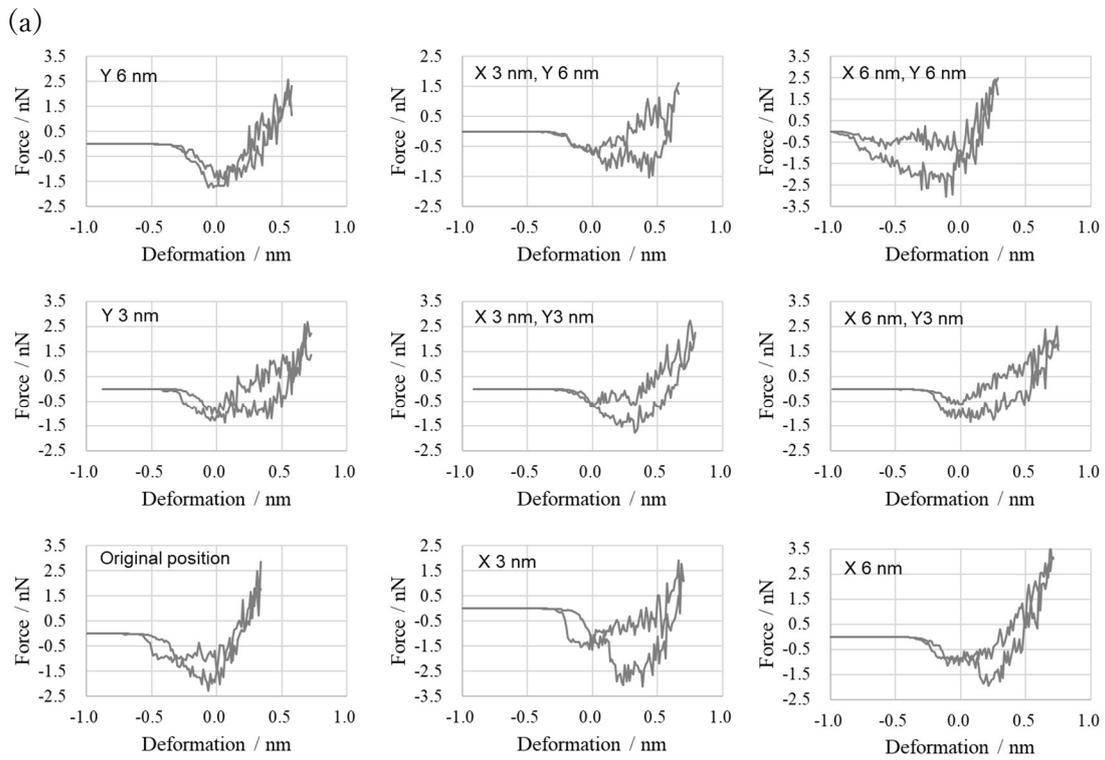


図 5.6 n2000\_10 ns 緩和モデルの(a)フォース-試料変形量曲線と  
 (b)その形状に基づいた目視による分類。  
 (赤 : Type 1, 青 : Type 2, 緑 : Type 3).

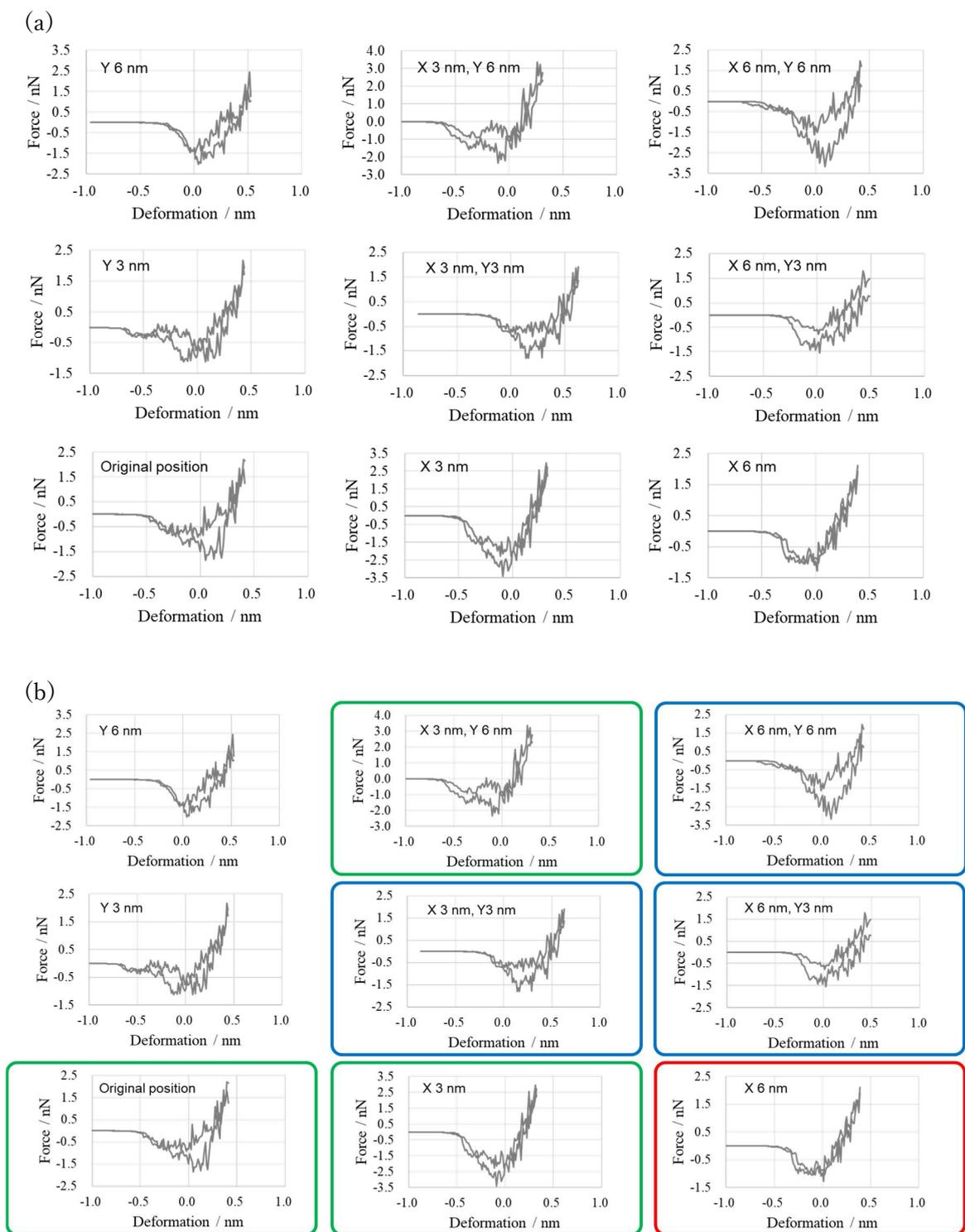


図 5.7 n2000\_30 ns 緩和モデルの(a)フォース-試料変形量曲線と

(b)その形状に基づいた目視による分類。

(各タイプの特徴を併せ持った曲線について、この節では無分類としている)。

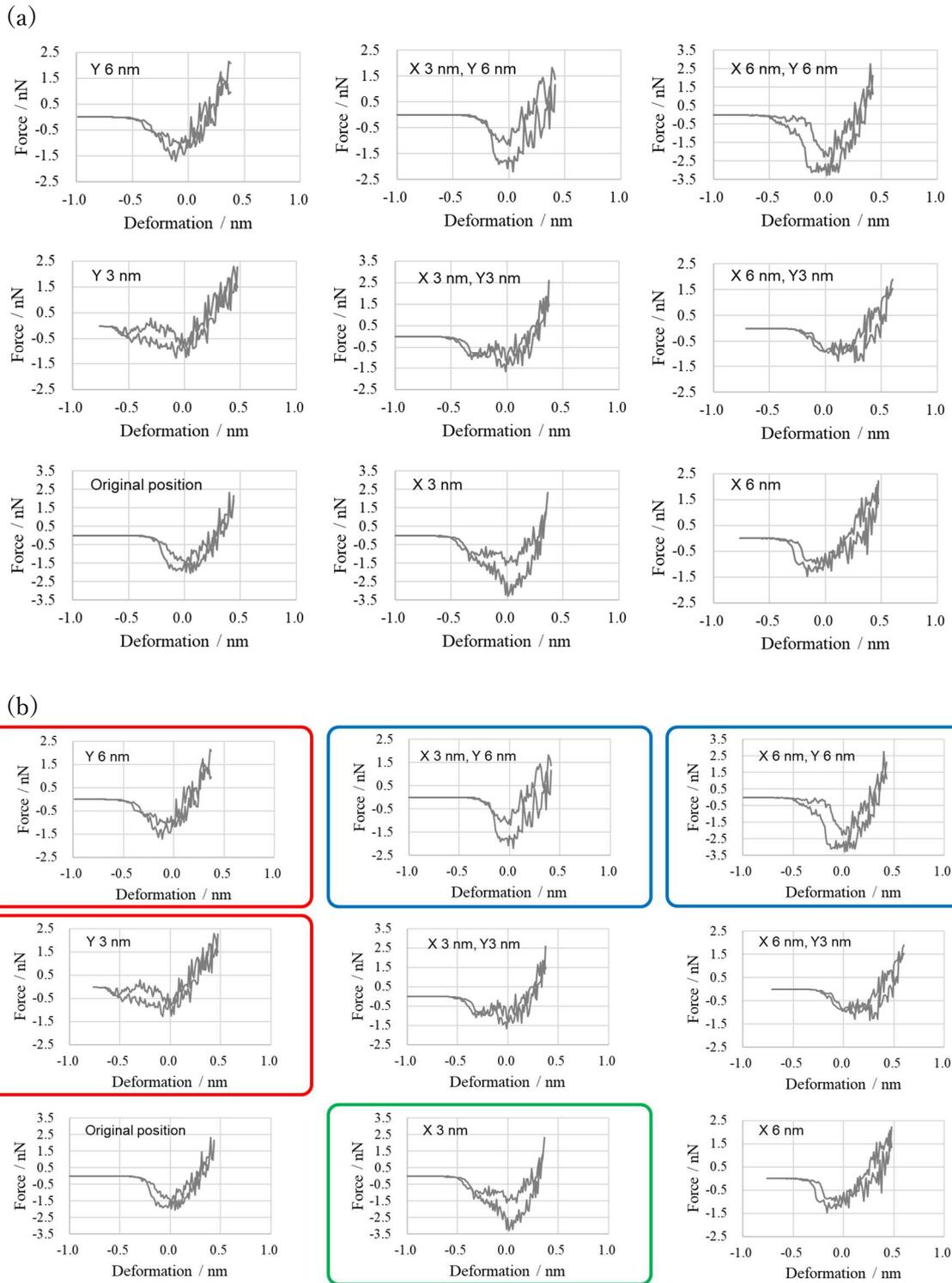


図 5.8 n2000\_50 ns 緩和モデルの(a)フォース-試料変形量曲線と  
(b)その形状に基づいた目視による分類.

(各タイプの特徴を併せ持った曲線について、この節では無分類としている).

次に、同じく n2000 モデルについて、10 ns 緩和モデルと 30 ns 緩和モデル、50 ns 緩和モデルの DMT 弾性率の変化と JKR 弾性率の変化を図 5.9 に示す。どちらの弾性率も、50 ns 緩和モデルではばらつきが小さくなることを示している。しかし平均値に注目するとその変化は小さいことから、10 ns 緩和モデルでも物性データを複数パターン取得して統計的に扱えば、十分に評価対象に足りるものと考えられる。それでは DMT 理論と JKR 理論のどちらの方が適切であるか、それを判断する上で図 5.9 の緩和時間に対する変化をもとに考察することができる。10 ns 緩和モデルと 50 ns 緩和モデルの 2 種類のみを比較すれば、DMT 弾性率と JKR 弾性率のどちらのばらつきも一様に小さくなっているが、30 ns 緩和モデルも検討対象にするとその傾向は異なり、DMT 弾性率のみ誤差と標準偏差が一時的に上昇している。ここでフォース-試料変形量曲線の形状を再確認すると、Type 3 の存在数も同様に 30 ns において一時的に増えている。各タイプの具体的な分子構造の詳細は 5.3.3 から 5.3.5 にかけて説明するが、Type 3 ではステムセグメントやループセグメント、その他のアモルファス鎖などの界面付近を評価位置にした結果を反映している(5.3.5 節)。探針の接触点が不明瞭で、かつ探針接触初期における試料の応答が不安定であるため、弾性率にばらつきが生じたことが考えられる。そのため以降の弾性率は JKR 弾性率に限って扱いたいところではあるが、第 2 章で述べたように Tabor パラメータに従う場合、確度的には DMT 理論の方が適当である。そこで PE について MD で取得した弾性率に関しては、他のモデルや AFM などの結果に対して分布として比較する際には JKR 弾性率を用い、数値の正確さが求められる場面では 50ns 緩和モデルの DMT 弾性率を用いることとした。

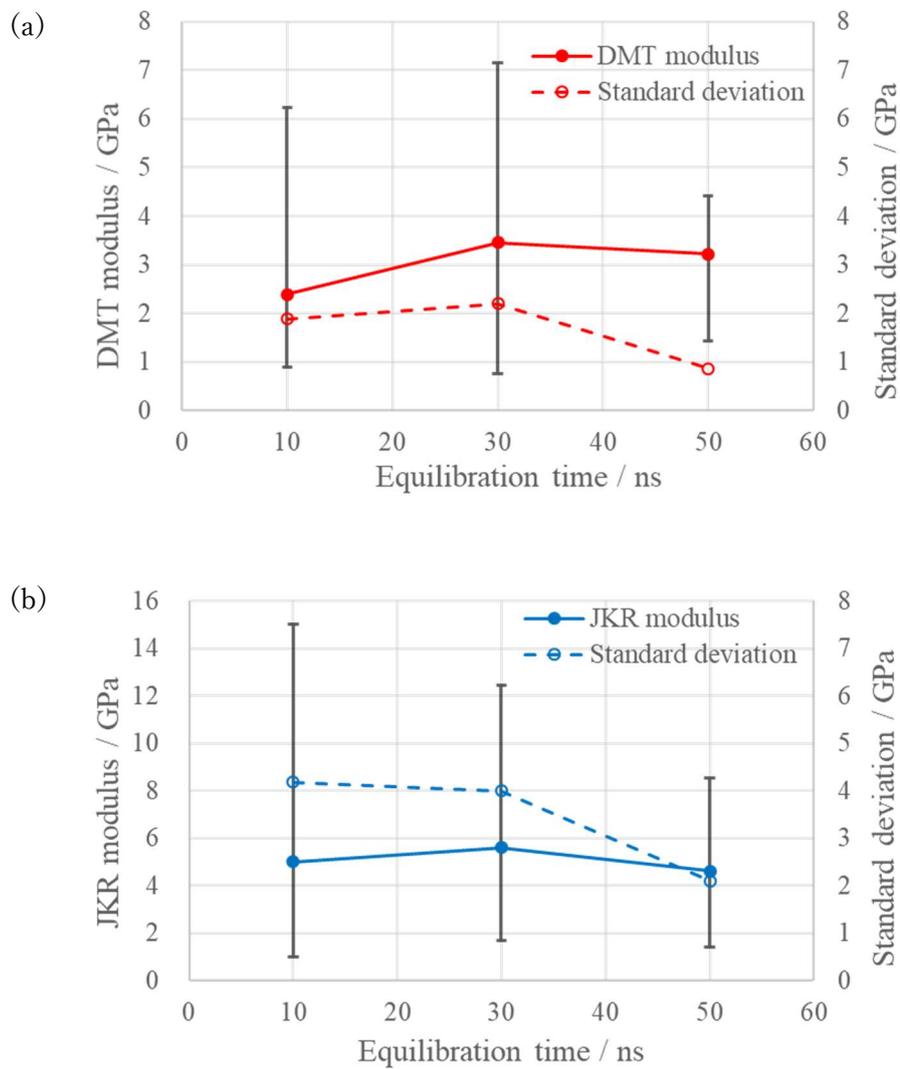


図 5.9 2 回目の緩和計算時間に対する n2000 モデルの (a) DMT 弾性率変化と (b) JKR 弾性率変化.

前述の3つのタイプはMDのみならずAFMの結果にも存在する。AFMで得られた Type 1 から Type 3 のフォース-試料変形量曲線を図 5.10 に示す。つまり MD の結果は現実の HDPE の分子挙動を反映していると考えることができる。AFM の場合、Tabor パラメータに従うと JKR 理論の方が比較的適しているため、AFM の JKR 弾性率と MD50 ns 緩和モデルの DMT 弾性率を比較した統計結果を表 5.4 に、両手法の JKR 弾性率ヒストグラムを図 5.11 に示す。MD の DMT 弾性率は AFM の JKR 弾性率と同程度のスケールをもち、ヒストグラムの概形は類似していることから、弾性率の相対的な大きさは実際の分布を再現できていることが分かる。

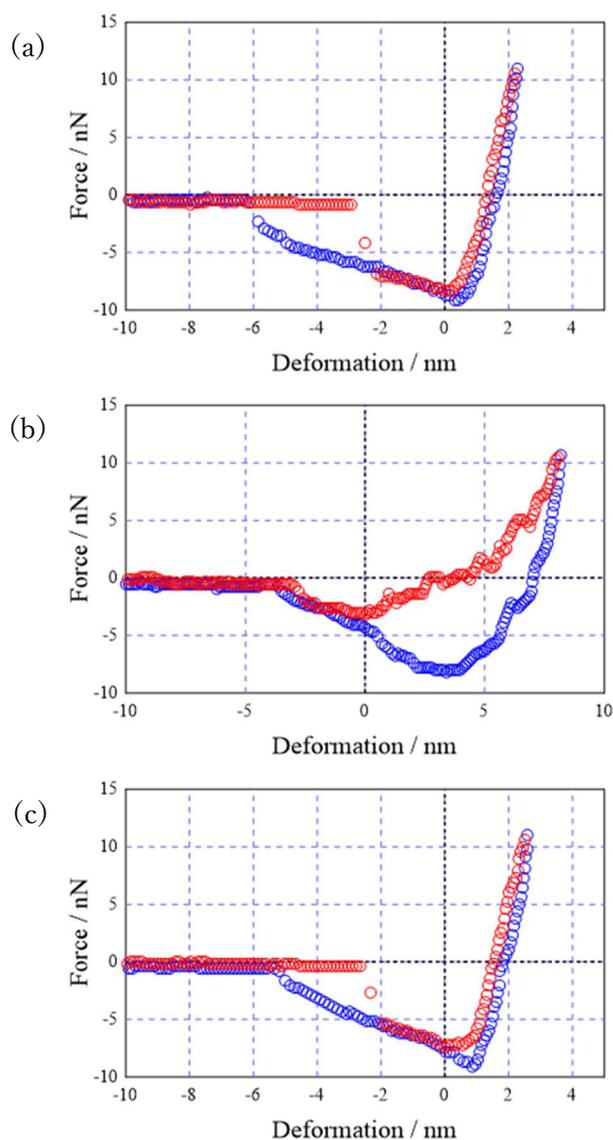


図 5.10 AFM により得られたフォース-試料変形量曲線。  
(a) Type 1, (b) Type 2, (c) Type 3.

表 5.4 MD(n2000\_50 ns 緩和モデル)と AFM により得られた JKR 弾性率の統計データ.

	MD n2000_50 ns DMT Modulus (GPa)	AFM JKR Modulus (GPa)
Average value	3.23	1.49
Standard deviation	0.9	0.9
Mode	2.2~3.7	0.8~1.2

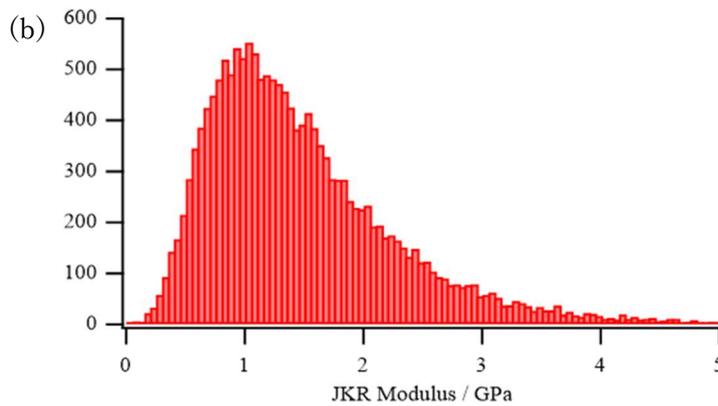
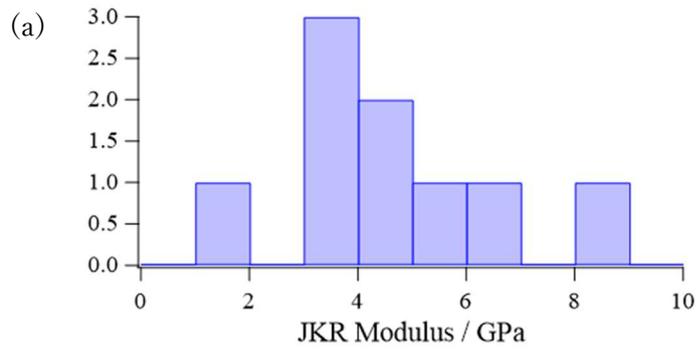


図 5.11 (a)MD(n2000\_50 ns 緩和モデル)と(b)AFM により得られた JKR 弾性率ヒストグラム.

### 5.3.3 フォース-試料変形量曲線 "Type 1"<sup>48</sup>

ここでは Type 1 の評価位置における探針下の分子構造と分子挙動について述べる。n2000\_10 ns 緩和モデルについて、探針接触初期におけるスナップショットを図 5.12 に示す。Z 軸上部から見た際の画像と中央  $\phi 5$  nm 領域を抜き取り側面から見た際のグラフィックスを載せた。荷重が 0 よりも大きな Si 原子を試料に接触した点とみなして赤色の球として表示し、PE のステムセグメントを緑色の球として表示した。この図から、接触点はステムセグメント上にあることが分かる。また、一連の押し込みと引き離し過程における Si 原子接触点数と隣接数の変化を図 5.13(a) に、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  結合伸縮ポテンシャルの変化を図 5.13(b) に示す。試料に隣接する Si 原子については荷重を判断基準とし、0 よりも小さな荷重が生じた Si 原子を隣接したものとみなした。図 5.13 に併載したスナップショットは、押し込み過程の ABC 時点における接触状態を示しており、該当する時点を(a)と(b)に破線として記した。図 5.13(a)では探針が試料に接触した時点と押し込み過程の最大凝着力の発生点は近接していることから、DMT 理論の特徴に合致していることが分かる。また図 5.13(b)では、両過程ともに最大凝着力の発生点は結合伸縮ポテンシャル変化で極大を示す点に近い。極大点よりも右側の領域では、一旦未接触時の水準で安定するが、最大押し込み時付近においては、さらにポテンシャルが減少する傾向が見られる。これらの事実は、押し込みと引き離しの一連の過程において次のような分子挙動を示唆している。まず探針が試料に近づいた際に引力相互作用が働き、ステムセグメントの一部が引っ張られるとともに  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  間に張力が働き、接触した時点で Si 全体的には極大となる。探針が押し込まれると  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  間距離は一旦元の安定な状態に戻るが、さらに押し込み量が増大すると PE 分子鎖が成す平面ジグザグ構造の凸部が押し込まれることにより、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  間距離が縮む方向に作用する。そして引き離し過程ではこれらが逆の工程で生じる。このように、Type 1 では指数関数的な結合間ポテンシャルに基づく伸縮挙動の寄与が大きいために、DMT 理論で説明できるような弾性応答として表れたといえる。

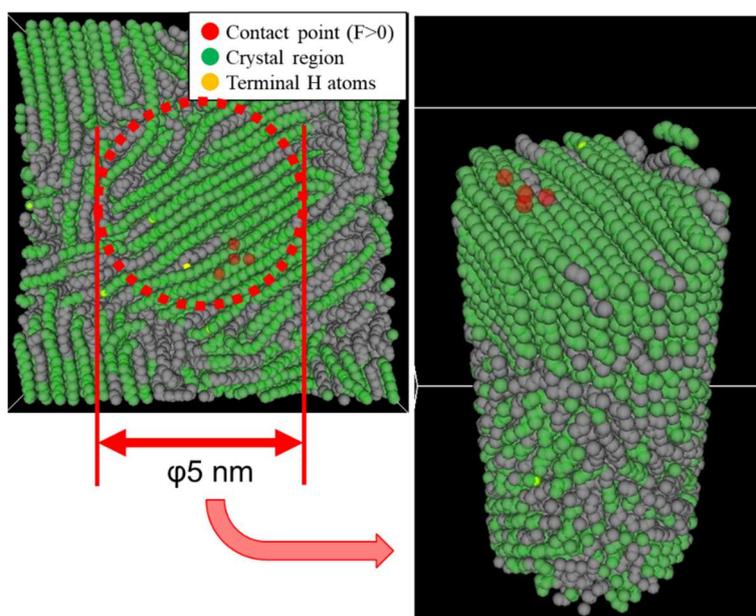


図 5.12 探針の接触点と探針下の結晶構造 (Type 1).

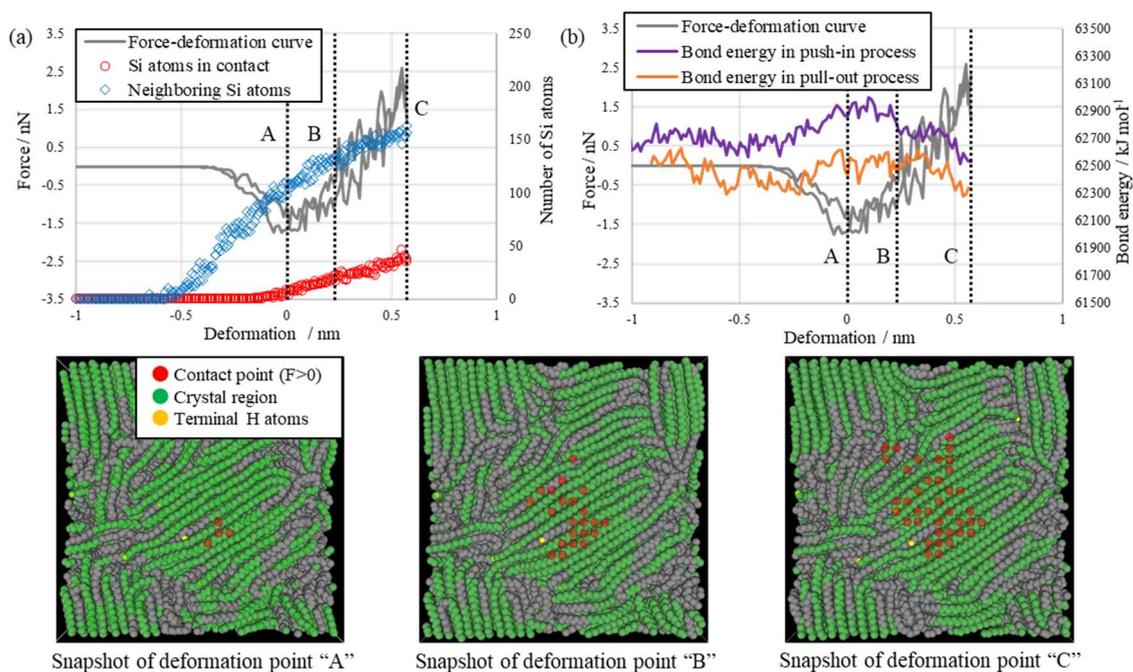


図 5.13 (a)試料表面に対する Si の接触数と隣接数の変化と (b)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 結合伸縮ポテンシャルの変化, 及び接触時点 ABC における試料表面の様子 (Type 1).

### 5.3.4 フォース-試料変形量曲線 "Type 2"<sup>48</sup>

ここでは Type 2 の評価位置における探針下の分子構造と分子挙動について述べる。n2000\_10 ns 緩和モデルについて、探針接触点の変化に関するスナップショットを図 5.14 に示す。Z 軸上部から見た際の画像と中央  $\phi$  5 nm 領域を抜き取り、Si 接触点付近を側面から見た際のグラフィックスを載せた。ここでも荷重が 0 よりも大きな Si 原子を試料に接触した点とみなして赤色の球として表示し、PE のステムセグメントを緑色の球として表示している。Type 1 と異なり、接触点はステムセグメント-ループセグメント間の界面(すなわち結晶界面)を跨いでいることが分かる。また、一連の押し込みと引き離し過程における Si 原子接触点数と隣接数の変化を図 5.15(a)に、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  結合伸縮ポテンシャルの変化を図 5.15(b)に示し、押し込み時点 ABC における試料表面のスナップショットを併載した。図 5.15(a)では、Type 1 と同様に探針が試料に接触した時点と押し込み過程の最大凝着力の発生点は近接していることが分かる。しかし結合伸縮ポテンシャル変化では傾向が異なり、押し込み過程では明確な極大を示さずに微小なアップダウンを繰り返しながら推移し、引き離し過程では Type 1 のように最大凝着力の発生点付近において極大を示す。これらの傾向は次のような分子挙動を示唆している。まず探針が試料に接近した際、PE 分子鎖は部分的に引っ張られるものの、結晶界面のずれや非結合分子間距離の変化により屈曲までは至らない。接触後、PE 分子鎖のステムセグメントとループセグメントによって形成される界面領域を囲むように接触面積が増加し、両領域がそれぞれ探針によって圧縮される。フォース-試料変形量曲線を見ると、押し込み過程の最大凝着点以降の挙動は Type 1 のように明確な上昇傾向を示さず、なだらかに変化しているが、これは界面領域のずれ(結晶粒界の滑り)による影響であることが考えられる。結合伸縮ポテンシャルの変化を見ると、押し込み過程では Type 1 とは異なり大きな変化が見られず、小さなアップダウンを繰り返していることから、結晶間において相互作用力の上昇と界面の滑りによる降下が断続的に生じている可能性が示唆される。一方、引き離し過程の結合伸縮ポテンシャル変化は Type 1 と類似している。図 5.14 に注目すると、最も探針が押し込まれたスナップショットでは、結晶界面を挟んで分子鎖同士が広く密着し合っている様子が見て取れる。つまり、引き離し過程では結晶間の引力が上昇することで結晶界面のずれが抑制され、分子鎖の屈曲のような形で分子結合の伸縮挙動が併発することが考えられる。

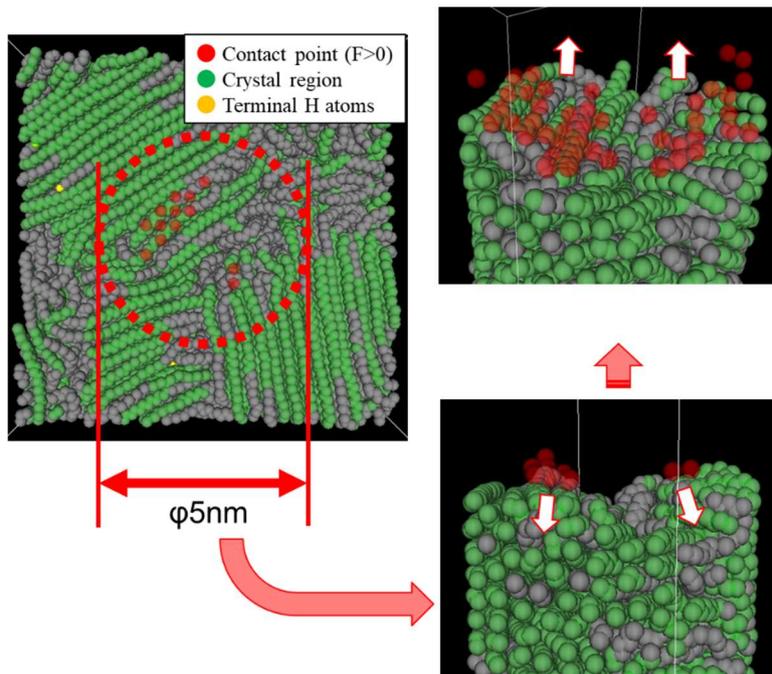


図 5.14 探針の接触点と探針下の結晶構造 (Type 2).

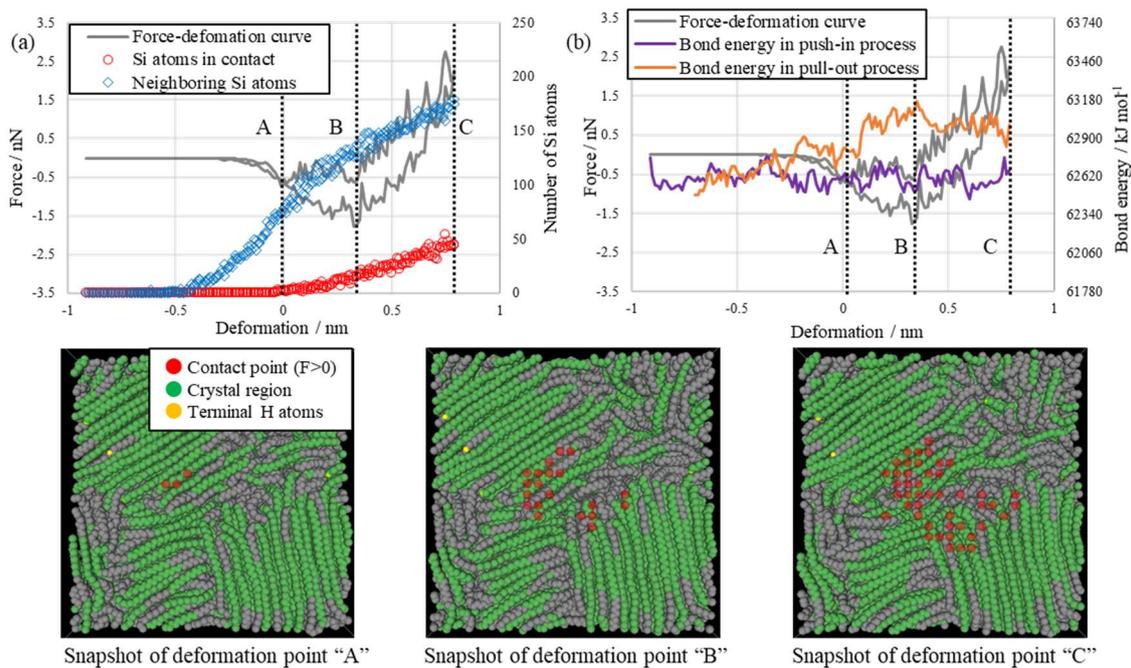


図 5.15 (a)試料表面に対する Si の接触数と隣接数の変化と (b)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 結合伸縮ポテンシャルの変化, 及び接触時点 ABC における試料表面の様子 (Type 2).

### 5.3.5 フォース-試料変形量曲線 "Type 3"<sup>48</sup>

ここでは Type 3 の評価位置における探針下の分子構造と分子挙動について述べる。n2000\_10 ns 緩和モデルについて、探針接触点を Z 軸上部から映したスナップショットを図 5.16 に示す。ここでも荷重が 0 よりも大きな Si 原子を試料に接触した点とみなして赤色の球として表示し、PE のステムセグメントを緑色の球として表示している。また探針接触点付近の結晶界面構造を分かりやすくするため、界面と分子鎖の配列を色付けしたスナップショットを吹き出し内に載せた。結晶界面を赤色の実線で示し、界面周囲の分子鎖の配列を橙色の実線で示している。さらに、一連の押し込みと引き離し過程における Si 原子接触点数と隣接数の変化を図 5.17(a)に、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 結合伸縮ポテンシャルの変化を図 5.17(b) に示し、押し込み時点 ABC における試料表面のスナップショットを併載した。これらの結果から、次のような分子挙動が生じたことが考えられる。まず探針はループセグメントや他のアモルファスセグメントが形成する界面領域付近に接触し、押し込み過程では Type 2 と同様に結晶間にずれが生じるか、または軟質なアモルファス相において変形が生じる。これはフォース-試料変形量曲線に明確な凝着点が見られないことと、結晶界面を囲むように接触点が増加している様子が見られること、さらに最大凝着点付近において結合伸縮ポテンシャル曲線に極大が見られないことから推測できる。しかし接触した後のフォース-試料変形量曲線は特徴的であり、ある程度押し込んだ時点からは曲線の傾きが急激に大きくなっている。その原因として、探針の下の空間に硬い結晶相があることや荷重の負荷による結晶化、局所的な密度の増加などが考えられるが、現時点において特定するための裏付けが得られていない。引き離し過程においては、結合伸縮ポテンシャル変化に連続したアップダウンが見られることから、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 結合の伸縮と結晶粒界の滑りを繰り返しながら探針が離れていることが考えられる。

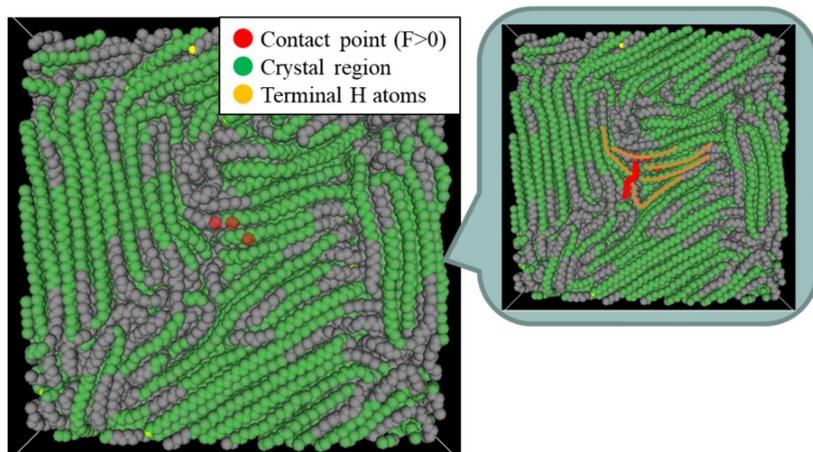


図 5.16 探針の接触点と探針下の結晶構造 (Type 3).  
(赤色の実線は界面, 橙色の実線は界面周囲の分子鎖の配列).

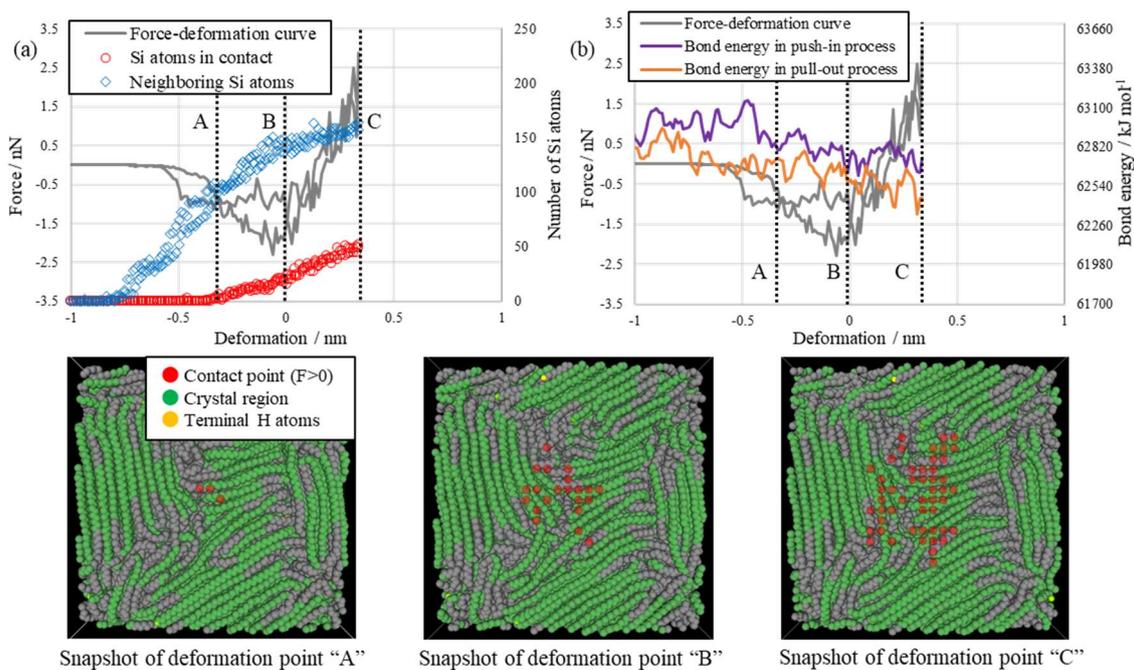
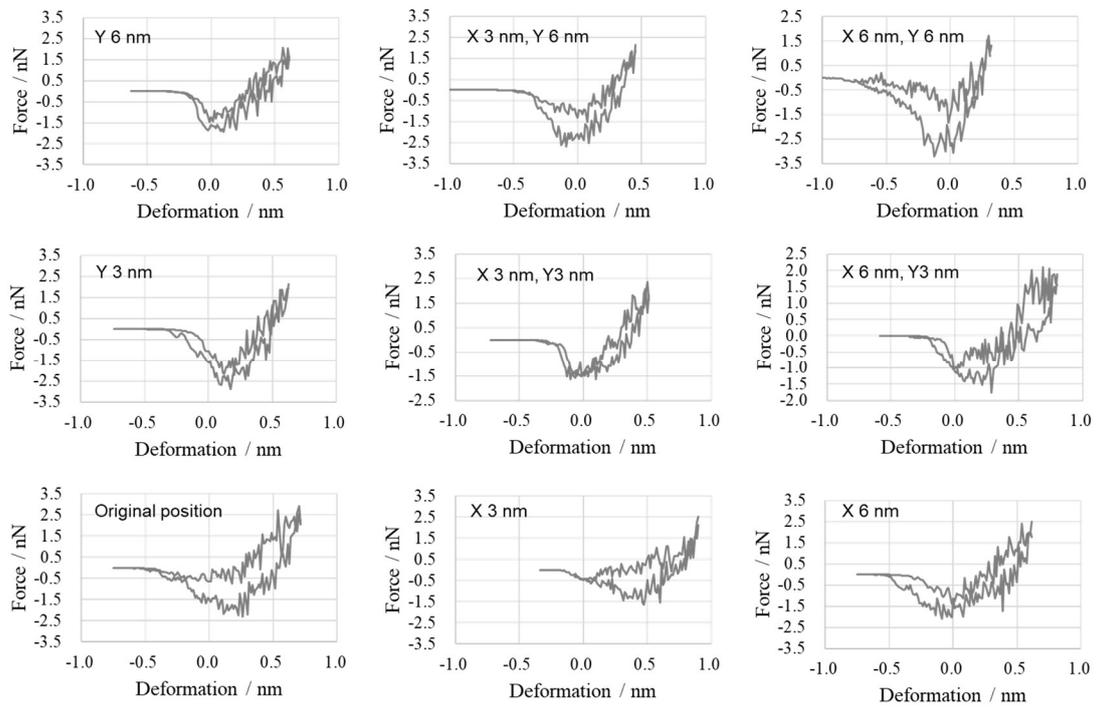


図 5.17 (a)試料表面に対する Si の接触数と隣接数の変化と(b)CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 結合伸縮ポテンシャルの変化, 及び接触時点 ABC における試料表面の様子 (Type 3).

### 5.3.6 分子サイズがナノ物性に与える影響

n2000 モデルでは緩和時間の長短にかかわらず Type 1 から Type 3 までの特徴が確認された。次に分子量の違いが曲線形状やナノ物性に与える影響を確認するため、n1000 と n10000 の 10 ns 緩和モデルに対しても曲線形状をもとに分類分けを実施した。その結果を図 5.18 と図 5.19 に示す。中には複数のタイプの特徴を併せ持ち分類分けが困難なものもあるが、n1000 と n10000 のどちらにも 3 タイプの特徴が確認された。

(a)



(b)

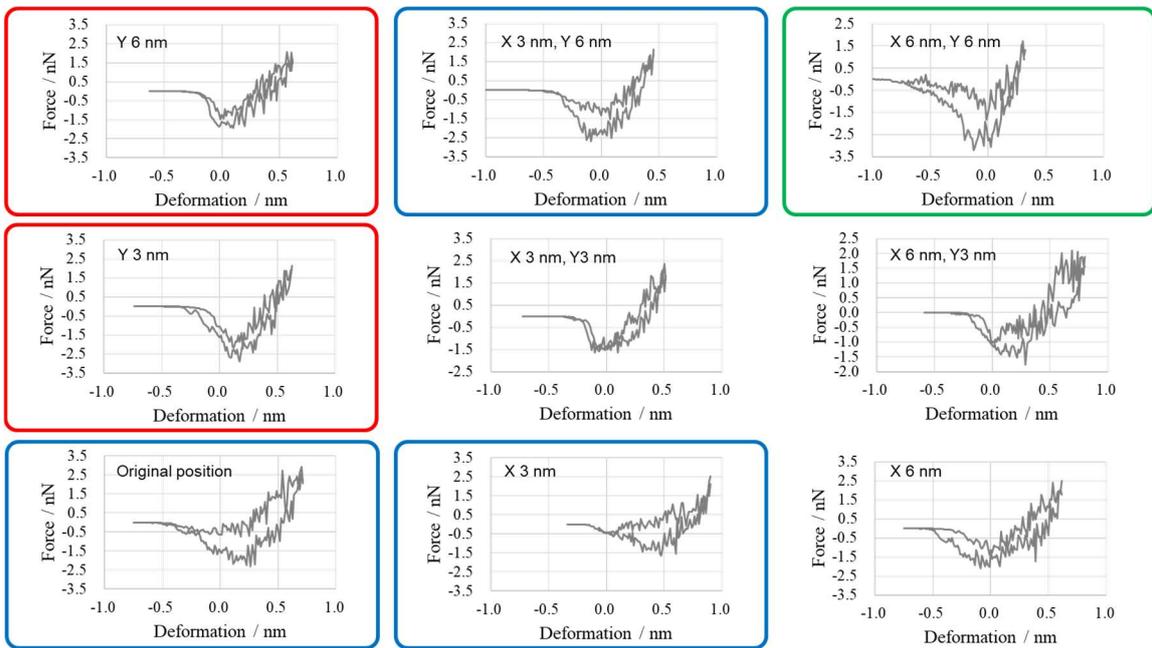
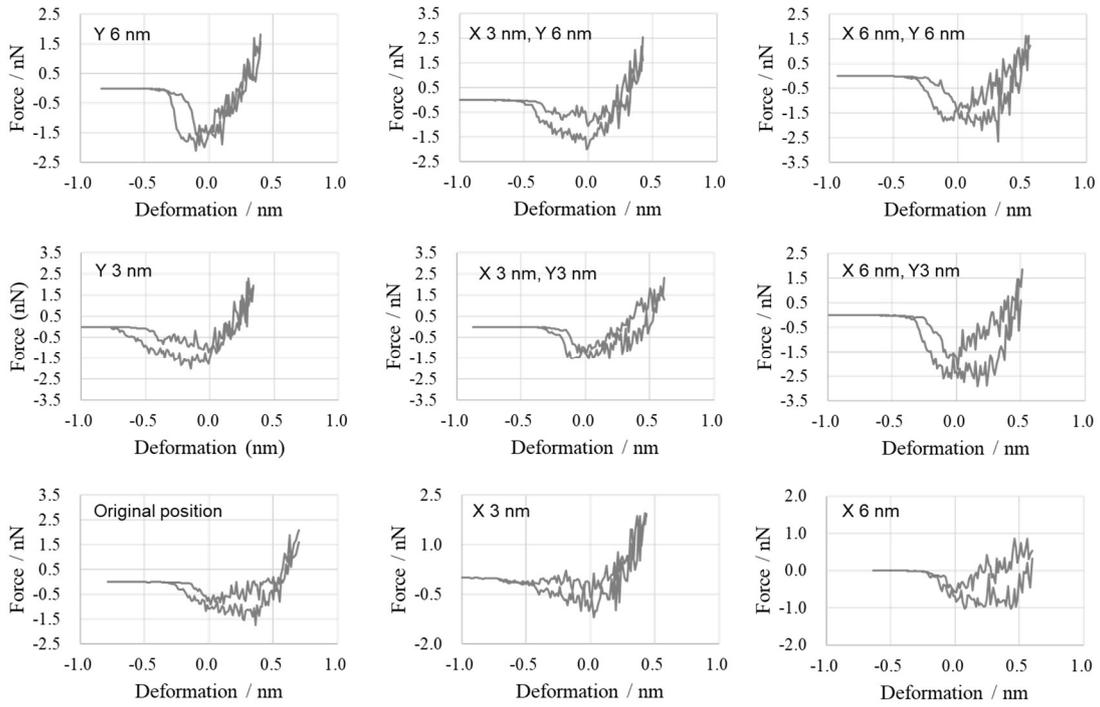


図 5.18 n1000\_10 ns 緩和モデルの(a)フォース-試料変形量曲線と  
(b)その形状に基づいた目視による分類.

(各タイプの特徴を併せ持った曲線について、この節では無分類としている).

(a)



(b)

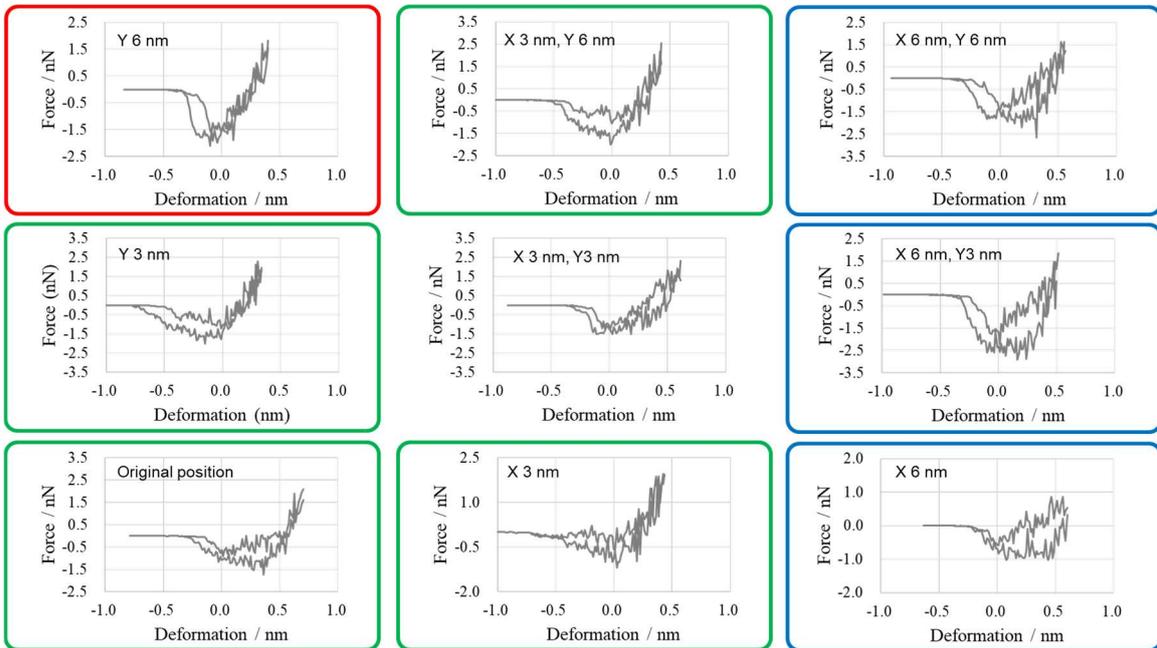


図 5.19 n10000\_10 ns 緩和モデルの(a)フォース-試料変形量曲線と

(b)その形状に基づいた目視による分類.

(各タイプの特徴を併せ持った曲線について、この節では無分類としている).

n1000 モデルと n10000 モデルそれぞれの曲線から得られた JKR 弾性率と、n2000\_10 ns 緩和モデルから得られた JKR 弾性率の相関を図 5.20 に示す。なお、n2000\_10 ns 緩和モデルについては初期構造の異なるモデルを 3 パターン(n=3)作成したため、計 27 点(n=3×9 カ所)から解析した結果を使用している。n1000 から n10000 まで全て完全には緩和されていないため標準偏差等は大きいですが、平均値と最頻値は非常に近く、n2000\_50 ns 緩和モデルのヒストグラム(図 5.11)と比較しても遜色のないことが確認された。

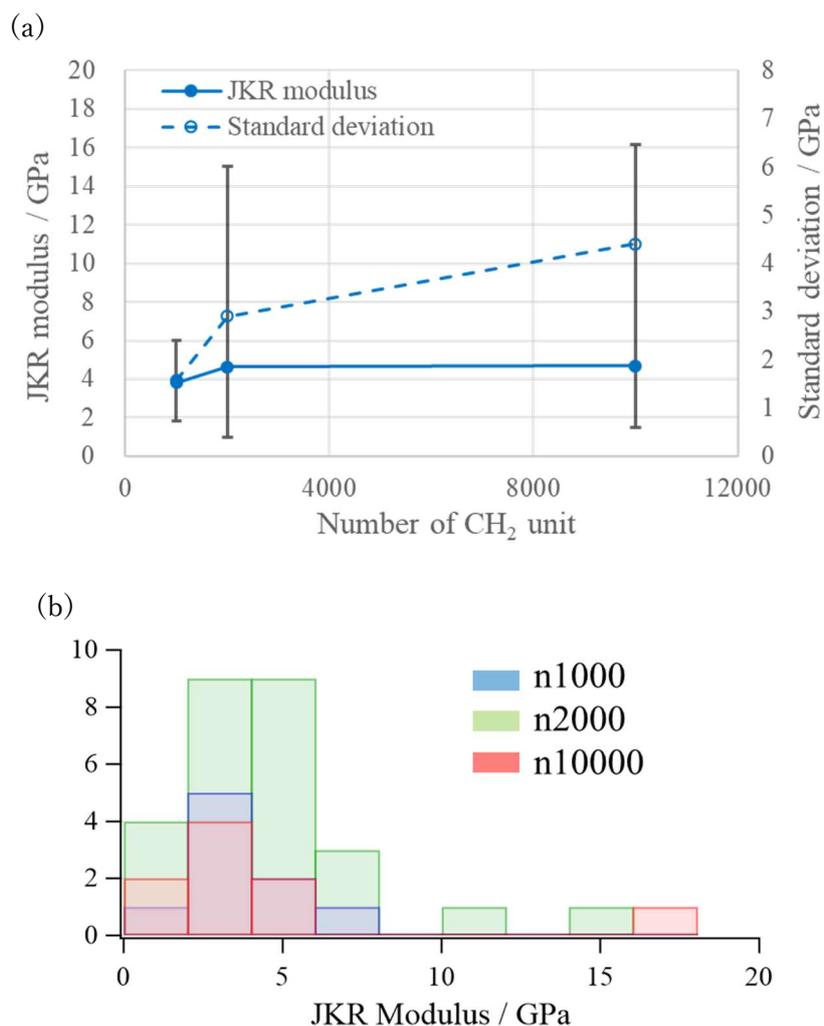


図 5.20 JKR 弾性率の分子量依存性.

(a)統計データ, (b)ヒストグラム.

(10 ns 緩和モデルによる結果)

### 5.3.7 塑性変形シミュレーション

前節までは微小変形における物性について言及してきたが、探針をより深く、塑性変形を生じるまで押し込む場合、得られるナノ物性にはこれまでと異なる特徴が現れる。5.3.3節から5.3.5節において紹介した Type 1~Type 3 の MD に関するアウトプットデータを再利用し、塑性領域まで押し込み量を増やした場合のフォース-探針押し込み量曲線を図 5.21 に示す(図 5.21 では前節までのように最大凝着点を X 軸のゼロ点にするのではなく、探針接触点がゼロ点となるようにオフセットしているため、便宜的に「フォース-探針押し込み量曲線」と称している)。図 5.21(a)は5.3.3節で紹介した Type 1 のアウトプットデータを再利用し、5.3.3節において2~2.5 nN に到達した時点で探針を押し込み動作から引き離し動作へと切り替えていたところを、本節では動作を切り替えず、押し込み量を増大させる手段を取っている。図 5.21(b)は5.3.4節で紹介した Type 2 のアウトプットデータ、図 5.21 (c)は5.3.5節で紹介した Type 3 のアウトプットデータを用いて同様の手段で再計算している。一般的な PE の場合、23 °Cにおける引張試験の降伏応力は10~40MPa程度(図 1.2 参照)であるが、探針を単純な円柱状とみなした場合、ここで与えている荷重はバルク材の降伏応力よりも約10倍大きい水準であり、塑性変形が生じているとみなすことができる。微小変形の際は Type 1~3 に代表されるような曲線形状の違いが確認されていたが、全て塑性変形が生じるまで押し込み量を増やすと、その違いはほぼ消失し、いずれも Type 2 に近い曲線に変化する。また押し込み曲線に注目すると、全ての曲線に荷重の揺らぎのような変曲点が存在していることが分かる。これらの概形は Bischel らによるナノインデンテーション試験の事例<sup>34</sup>によく似ている(図 1.1 参照)。

図 5.21 では押し込み過程における DMT 弾性率の深さ依存性も併記している。これまで一つ一つのフォース-試料変形量曲線に対して、(2.3)式から(2.7)式に基づき理論曲線をフィッティングさせる手法により一つの DMT 弾性率を計算してきたが、この式を試料の変形量( $\delta$ )と DMT 弾性率( $E$ )の関数と表記することも可能である。図 5.21 に併記したプロットがその結果である。いずれの結果も探針接触後初期においてはプロットのばらつきが目立つが、これは探針-試料の接触面積が小さいためであり、計算結果の信頼性が低い。定量的な観点では、十分に探針が押し込まれ、ばらつきがある程度収束した領域の値を検討に用いる必要がある。その点を踏まえて各図を比較すると、特徴の違いに気づく。ばらつきがある程度収束した後の初期領域において、プロットの推移傾向が Type 1~3 で異なる。Type 1(図 5.21(a))ではほぼ一定値で推移しているものの、Type 2(図 5.21(b))では徐々に上昇し、Type 3(図 5.21(c))では徐々に減少する。これらの違いについて探るため、CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>結合伸縮ポテンシャルの変化に注目した。押し込み深さに対する Type 1~3 の CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>結合伸縮ポテンシャル変化を図 5.22 に示す。

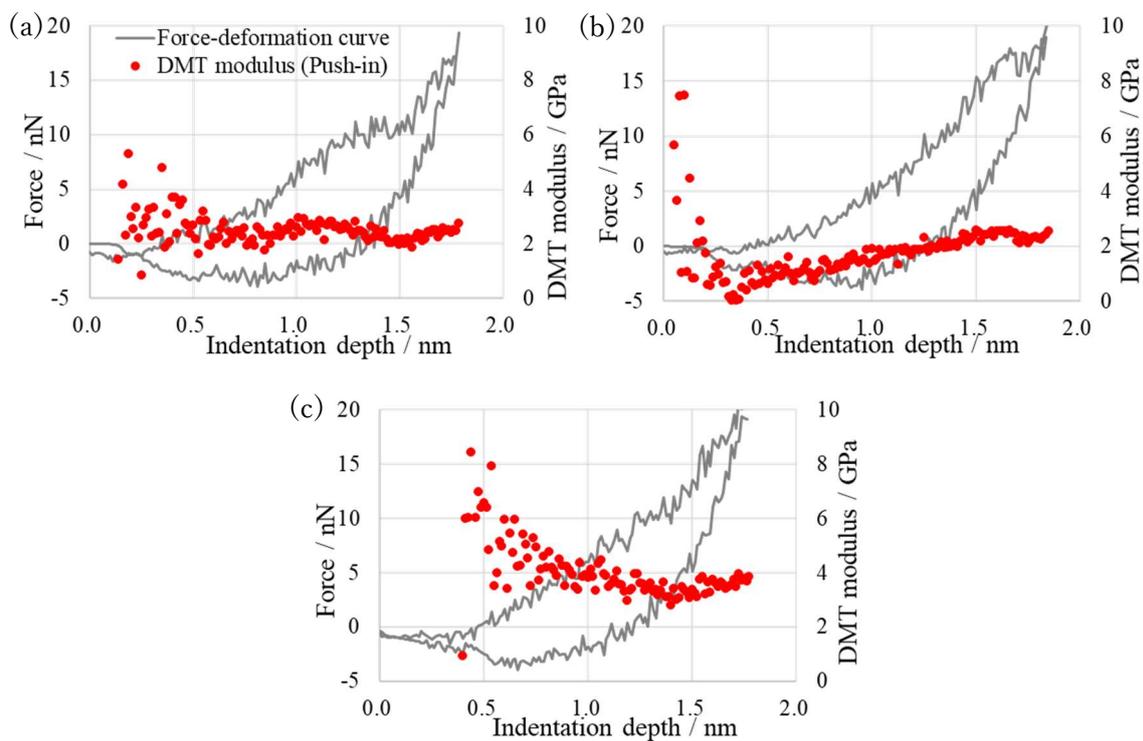


図 5.21 フォース-探針押し込み量曲線と押し込み過程における DMT 弾性率の深さ依存性. (a)Type 1, (b)Type 2, (c)Type 3.

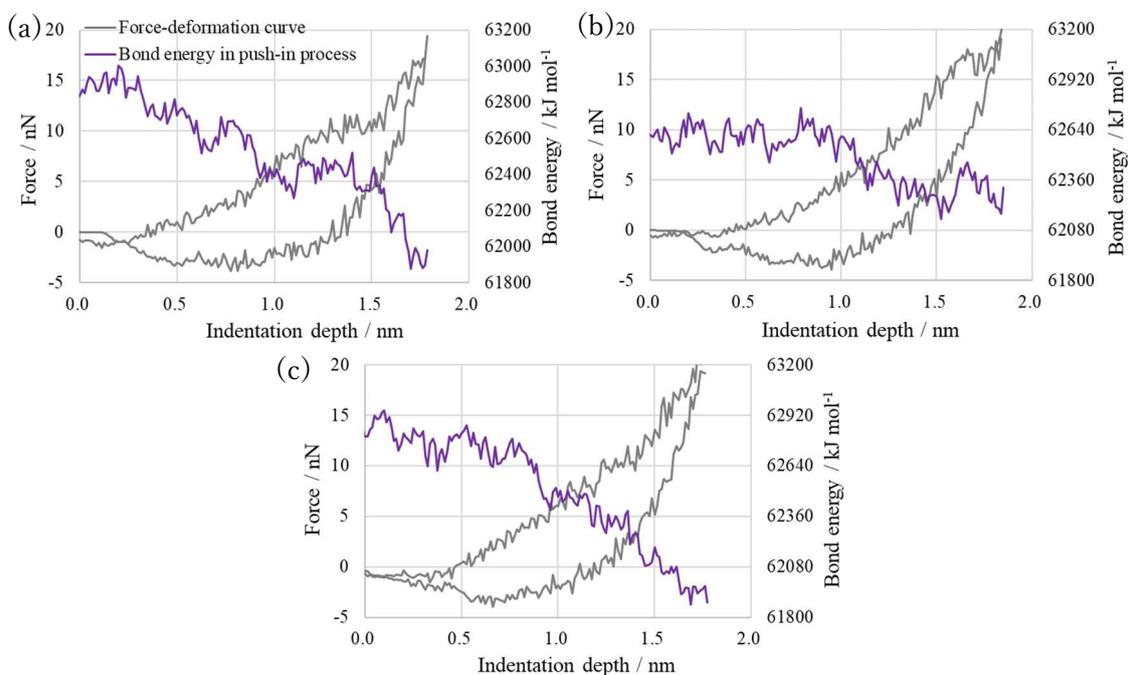


図 5.22 フォース-探針押し込み量曲線と押し込み過程における CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> 結合伸縮ポテンシャル変化. (a)Type 1, (b)Type 2, (c)Type 3.

5.3.3 節において、Type 1 ではステムセグメントの屈曲に起因する分子結合の伸縮挙動が微小変形において主要な物理的挙動として生じ、弾性体理論で説明できるようなナノ物性を示すことが明らかとなった。そのため、押し込み量が増大したとしても引き続き弾性的応答が継続すると考えれば、図 5.21(a)のような推移に対して理解できる。この推論は図 5.22(a)からも裏付けされている。フォース-探針押し込み量曲線上に変曲点が現れた周辺において、結合伸縮ポテンシャル曲線上にも特異な傾きの変化が現れていることから、その背景では分子鎖の伸縮と分子間相互作用による影響が複合的に生じていることが明らかである。傾きの変化に対して 5.3.3 節で得られた知見をもとに考察すると、微小変形領域では探針の押し込みにより、ステムセグメントの屈曲とそれに起因する結合伸縮ポテンシャルの減少が生じ、さらに押し込み量が増大した場合、微結晶周辺において滑りが発生することで結合伸縮ポテンシャルが瞬間的に上昇に転じていることが考えられる。

Type 2 については、5.3.4 節において結合の伸縮よりも結晶間のずれ(結晶粒界の滑り)が微小変形時の主要な物理的挙動であることが明らかとなった。そのため、微小変形領域における DMT 弾性率の上昇(図 5.21(b))は、探針の押し込み量が増大したことによる分子間相互作用力の上昇に起因すると考えられる。しかし、大変形領域における DMT 弾性率上昇の原因は複雑である。図 5.22(b)に注目すると、Type 1 と同様にフォース-探針押し込み量曲線上に変曲点が現れた周辺において、結合伸縮ポテンシャル曲線上にも特異な傾きの変化が現れていることが分かる。分子間相互作用による影響加えて、分子鎖の伸縮による影響も複合的に生じていることが考えられる。また、約 1 nm までの押し込み深さまで結合伸縮ポテンシャルに大きな変化はなく、その後、低下傾向に転じていることが分かる。この転換点以前では主に分子間相互作用の大きさがナノ物性に対して影響を与えており、それ以降では結合伸縮による影響も大きくなったことを示唆している。

Type 3 では探針の押し込み深さが約 0.5~1.2 nm の区間において DMT 弾性率が減少傾向にあり、その区間のフォース-探針押し込み量曲線形状は Type 1 や Type 2 のように下に凸状ではなく、ほぼ直線に近い形状を取っていることが分かる。一方、図 5.22(c)に注目すると、探針接触後、押し込み深さ約 0.8 nm から結合伸縮ポテンシャル曲線が低下に転じている。結合伸縮ポテンシャル曲線の変化は Type 2 に共通した特徴であることから、転換点前後で生じた分子挙動も大まかには前述の Type 2 と同様とみなすことができるが、それでは図 5.21 の DMT 弾性率に見られる Type 2 と Type 3 の違いの原因は何だろうか？ユニットセル断面のスナップショットを見比べることにより、その原因の一端が見えてくる。Type 2 と Type 3 について、探針接触点付近と約 2 nN の荷重発生時(5.3.4 節と 5.3.5 節における最大押し込み時)、約 20 nN の荷重発生時(本節における最大押し込み時)のユニットセルの断面図を図 5.23 に示す。

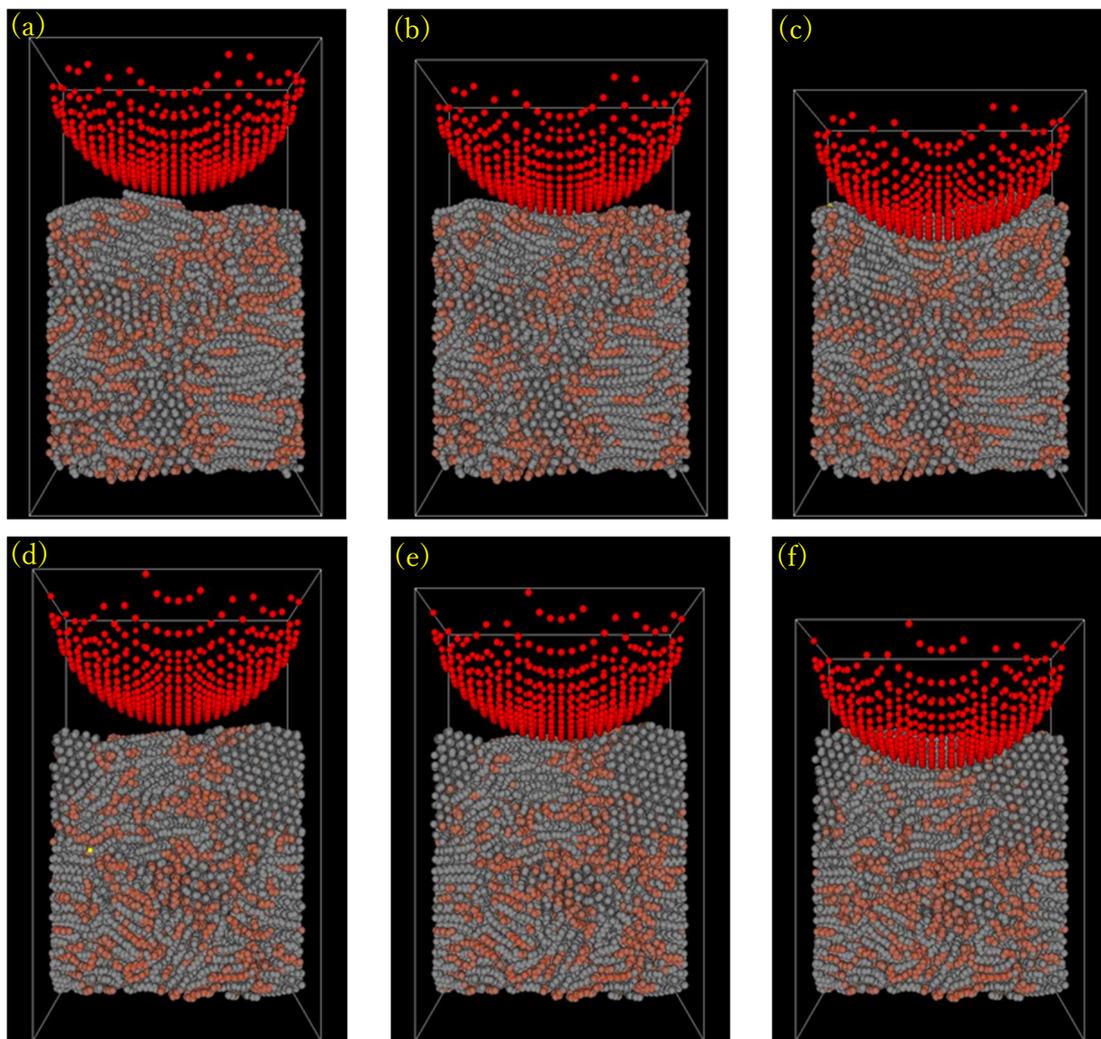


図 5.23 探針の押し込み深き増大に伴う探針直下の分子挙動  
(ループセグメントをオレンジ色で明示).

Type 2; (a)探針接触点付近, (b)約 2 nN の荷重発生時(5.3.4 節における最大押し込み時),  
(c)約 20 nN の荷重発生時(本節における最大押し込み時).

Type 3; (d)探針接触点付近, (e)約 2 nN の荷重発生時(5.3.5 節における最大押し込み時),  
(f)約 20 nN の荷重発生時(本節における最大押し込み時).

図 5.23 では結晶間の界面を判別しやすくするため、ループセグメントのみをオレンジ色で色分けしている。ループセグメントの判別方法については、5.3.1 節記述の定義でステムセグメントに分類されなかったセグメントについて始点と終点のベクトルを計算し、両ベクトルの成す確度( $\theta$ )が $\theta \leq 90^\circ$ または $270^\circ \leq \theta < 360^\circ$ となるセグメントをループセグメントと定義した。Type 2(図 5.23(a)~(c))と Type 3(図 5.23(d)~(f))のどちらも、探針直下に結晶構造と結晶間界面が存在していることが分かる。しかしその変形の仕方は異なって

おり、Type 2 では探針の押し込み量が増大するにつれ、探針の曲率に即した形で高分子鎖の屈曲が進み、最大押し込み時ではユニットセルの中腹部までの広範囲にわたって屈曲していることが分かる。一方 Type 3 では、探針の押し込みにより生じる変形は局所の変形に止まっている。最大押し込み時においてもその変形は局所的であり、Type 2 のような広範囲にわたる屈曲は見られない。Type 3 ではユニットセルの壁面付近に大きな結晶相が存在し、また探針が接触している領域にも結晶相が存在しており、それぞれの相が独立して変形しているように見える。このことから、次のような変形挙動とナノ物性の変遷を考えている。まず探針の押し込み深さが約 0.8 nm までは、各結晶相の間に存在する界面にせん断変形(ずれ)が生じる。その際、押し込み量の増大に従い、各結晶相を繋ぎ止める相互作用力が弱まるとともに DMT 弾性率も低下する。それ以降は分子結合の伸縮挙動も併発し、DMT の減少傾向は緩まる。さらに押し込み深さが増大すると、分子結合の伸縮挙動に由来する弾性的応答が支配的となり、深さが約 1.2 nm を超えると DMT 弾性率は一定水準に収束する。この現象は図 5.21～図 5.23 を十分に説明できるものである。

次に系内の結晶構造の塑性変形量を調べるため、探針の押し込みと引き離し前後における結晶化度の変化を算出した。Type 1～3 の一連の過程における結晶化度の変化を図 5.24 に示す。程度の差はあるものの、いずれも探針の押し込み深さが増大するにつれて結晶化度が減少している様子が見られる。しかし、ここで述べている結晶については、5.3.1 節で記述したようにステムセグメントの存在比率を結晶化度として定義しているため、この図に見られる変化をそのまま「結晶構造の塑性変形」とみなすことはできない。たとえステムセグメントの屈曲率が大きくても、探針を引き離すことで元の状態に戻る可能性もある。そのため、押し込み過程と引き離し過程それぞれに対し、探針が接触していない領域における結晶化度の平均値を算出し、平均結晶化度の復元率(探針引き離し後÷探針接触前×100)の形で塑性変形量を表すこととした。その結果、Type 1 は 99.83 %、Type 2 は 99.99 %、Type 3 は 99.79 %の復元率であることが確認された。本結果はあくまでもステムセグメントの存在比率をもとにした計算であるため、結晶相内のステムセグメント同士が平行移動するような挙動を示してはいない。しかしながら、少なくともステムセグメントそのものには塑性変形がほとんど生じていないことから、この系で生じた塑性変形に関しては、結晶粒界の滑りが主要な現象である可能性が高い。

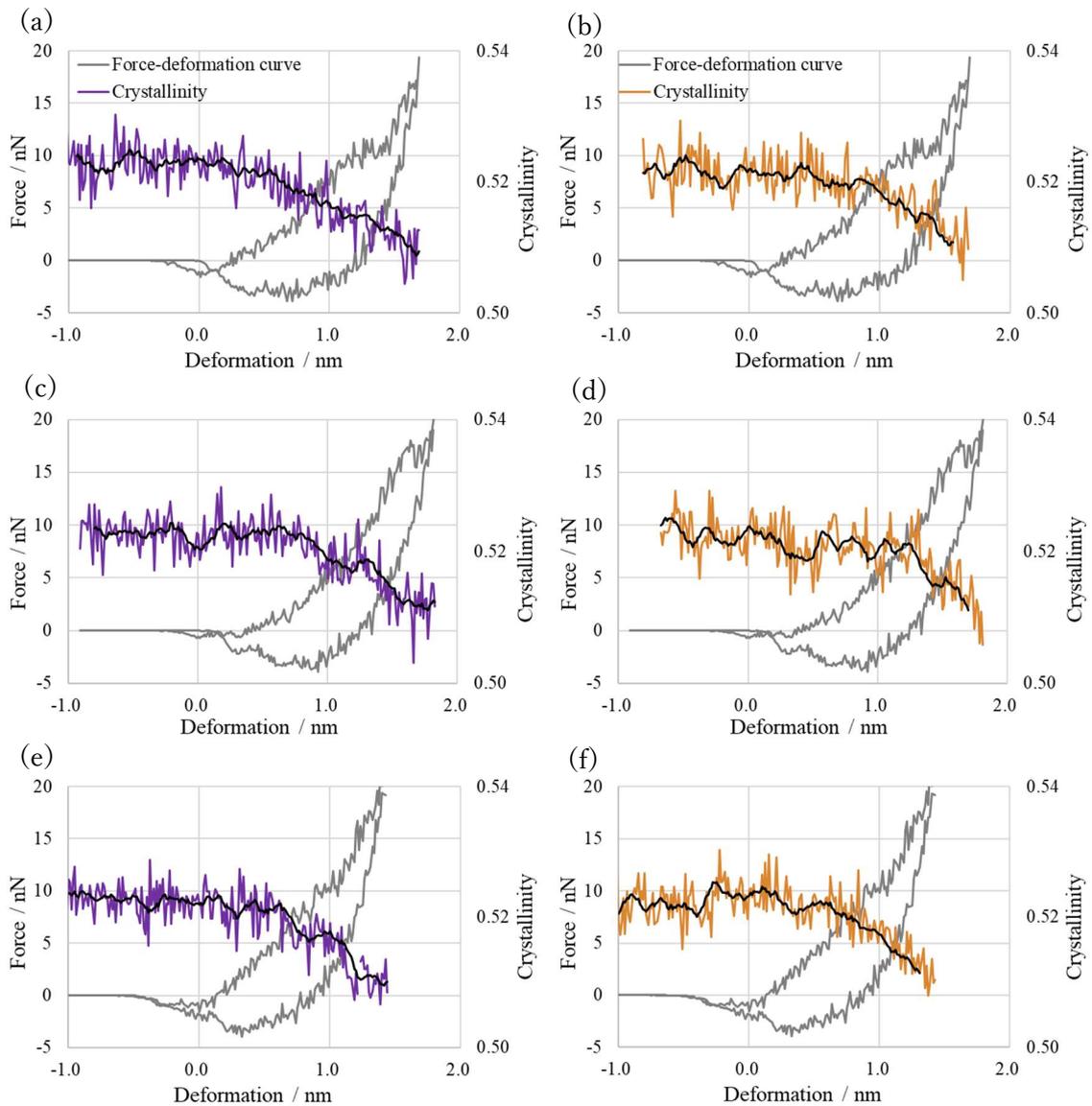


図 5.24 フォース-試料変形量曲線とそれに対応する結晶化度の変化。

(黒色の実線は結晶化度変化の移動平均近似曲線)。

結晶化度変化に関しては、(a) Type 1 の押し込み過程, (b) Type 1 の引き離し過程,

(c) Type 2 の押し込み過程, (d) Type 2 の引き離し過程,

(e) Type 3 の押し込み過程, (f) Type 3 の引き離し過程。

### 5.3.8 フォース-試料変形量曲線の形状に基づいた判別パラメータの設定

フォース-試料変形量曲線の形状は、5.3.3 節から 5.3.5 節で記述したように探針接触領域における結晶構造に大きく影響され、特徴に応じて 3 つのタイプに分類できることが分かった。また 5.3.6 節にて、n1000 モデルと n10000 モデルでも程度の差はあるものの同じ形状的特徴を確認することができた。しかし中には複数のタイプの特徴を併せ持った曲線もあるため、何らかの方法によりこれらも含めてナノ物性を評価する必要がある。また、MD で得られた形状的特徴に基づき、AFM 測定で得られたフォース-試料変形量曲線を解析していきたいところではあるが、AFM 測定のフォースボリュームモードでは測定点が非常に多く、その全てを目視で確認することは現実的に困難である。今回の場合は 1 つのマッピングイメージにつき計 16,384 点のフォース-試料変形量曲線が得られており、それらの特徴を的確に、かつ簡便に判別する必要がある。そこで、フォース-試料変形量曲線の形状を明確な定義に基づいて識別し、その定義を判別パラメータとして数値化することにより、タイプ分けが困難な測定結果も評価対象に加えるとともに、MD と AFM の結果を直接的に比較することとした。具体的には押し込み曲線と引き離し曲線を比較した際、それぞれの曲率と最大凝着力に現れる差異に注目した。まず曲率の違いを定量的に評価するため、図 5.25 のように両曲線に対して DMT 理論及び JKR 理論によりフィッティングを施し、最大荷重負荷時の傾き ( $Slope_{DM}$ 、 $Slope_{JKR}$ ) の比

$$P_S = \frac{Slope_{DMT}}{Slope_{JKR}} \quad (5.1)$$

を算出することで 1 つ目の判別パラメータとした。また最大凝着力 ( $F_{C\_push}$ 、 $F_{C\_pull}$ ) の比

$$P_F = \frac{F_{C\_Push}}{F_{C\_Pull}} \quad (5.2)$$

をもう一つの判別パラメータとした。

判別パラメータの特徴をもとに Type 1 から Type 3 を分類分けした場合、理論上は図 5.26 に示すような分布領域に配置されることになる。Type 1 はステムセグメントの屈曲などが主要な分子挙動であり、押し込み曲線と引き離し曲線が近似する特徴が見られているため、判別パラメータを適用して散布図上で分類分けした場合、高パラメータ領域に相当する。Type 2 は結晶界面の相互作用が主要な挙動として発生し、押し込み曲線と引き離し曲線の乖離が大きいことから、低パラメータ領域に相当する。一方、Type 3 に関しては、 $P_S$  は Type 1 に近く、 $P_F$  は Type 2 に近くなることが考えられる。

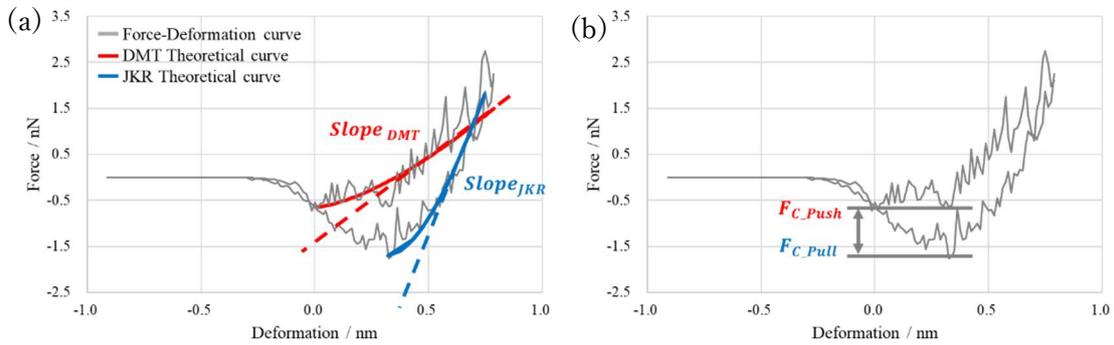


図 5.25 判別パラメータを構成する要素の決定方法。  
 (a)  $Slope_{DMT}$  と  $Slope_{JKR}$ , (b)  $F_{C\_Push}$  と  $F_{C\_Pull}$ .

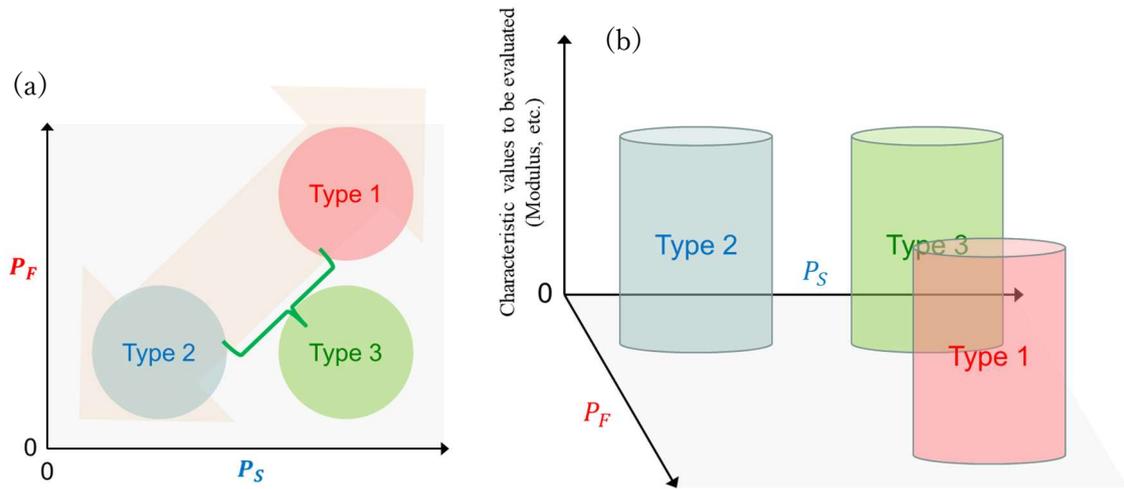


図 5.26 判別パラメータに基づいてフォース-試料変形量曲線を分類分けした場合の  
 Type 1 から Type 3 が該当する領域。

(a) 二次元散布図上における該当領域, (b) 三次元散布図上における該当領域。

それでは実際の結果はどのような分布になるのだろうか？判別パラメータの有効性と精度を検証するため、実際に得られたフォース-試料変形量曲線に対して適用した  $P_S$  と  $P_F$  の二次元散布図を図 5.27 に示す。図 5.27(a) は MD で得られた全データを対象に分類分けしており、目視で判別した結果をタイプ別に色分けしている(複数のタイプの特徴を有するフォース-試料変形量曲線は「その他」としている)。MD と AFM のどちらも、プロットの分布状態は緩やかな比例関係にあり、図 5.26(a) の傾向が見られることから、判別パラメータは各タイプを分類するための指標として有効と考えられる。しかし、Type 1、Type 2、Type 3 の境界が不明瞭であるため、判別手法としての精度には疑問が残る。そこで、精度確認のために MD で得られた結果について平均値と相関係数を計算した。結果を表 5.5 に

示す。Type 1 に該当するプロットから算出した結果に注目すると、 $P_S$ と $P_F$ の各平均値はどちらも総平均値よりも高い値を示している。さらに、その相関係数は全プロットを対象に算出した相関係数よりも高いことから、両パラメータともにフォース-試料変形量曲線の特徴を十分に捉えた指標といえる。Type 2 に該当するプロットから得られた結果に関しては、 $P_S$ と $P_F$ の各平均値ともに総平均値よりも低いこと、その相関係数は Type 1 に比べると小さいものの全体値と同等であることから、曲線の特徴を的確にとらえていることが分かる。一方、Type 3 を識別することについては課題が残る。他の 2 タイプとの違いは相関係数に顕著に見られ、 $P_S$ と $P_F$ の間に全く相関が見られない。その大きな原因は押し込み曲線の特徴的な形状にあり、極小点(最大凝着点)と押し込み過程に生じる変曲点の程度次第では Type 2 と区別することが困難になり、目視による判断結果との間に相違が生じることによる。Type 3 を Type 2 から切り離して議論に用いるためには、改めて別の方法を検討する必要がある。しかしながら、Type 1 との違いは分布状態や平均値の違いから明確であるほか、 $P_S$ と $P_F$ が小さい領域では Type 2 の存在比率が他タイプに比べて高いことは明白である。そこで本論文では、散布図の中央領域、Type 2 と Type 3 の判別が困難な領域に対してのみ、Type 2 と Type 3 の違いを言及することを避けて議論することとした。

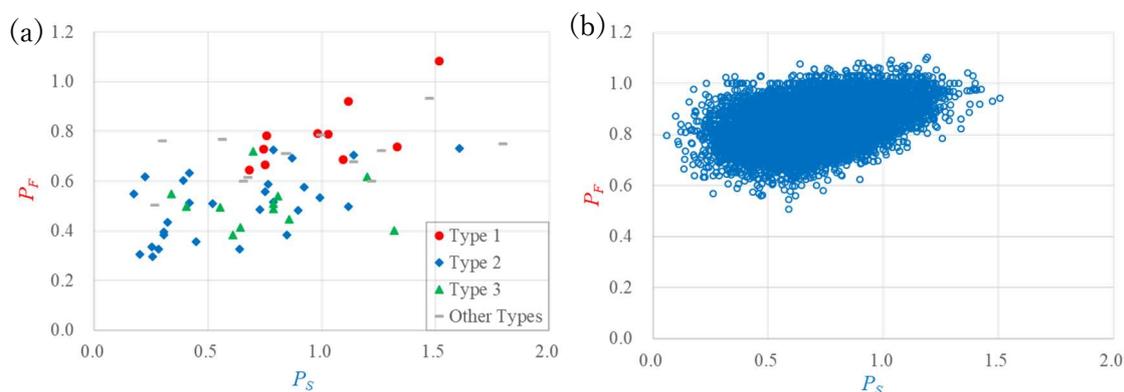


図 5.27 判別パラメータに基づいて分類した  
(a)MD と (b)AFM のフォース-試料変形量曲線.

表 5.5 MD で得られた全フォース-試料変形量曲線に関する  
判別パラメータの平均値と相関係数.

Statistics	Discrimination parameters	All plots	Type 1	Type 2	Type 3
Average value	$P_S$	0.77	1.00	0.62	0.75
	$P_F$	0.59	0.78	0.50	0.51
Correlation coefficient	-	0.58	0.72	0.56	-0.04

5.3.3 節から 5.3.5 節において、代表的なフォース-試料変形量曲線についてのみ、曲線形状と探針接触位置の結晶構造に密接な関係があることが確認された。その見解が代表例に対してのみではなく、他のフォース-試料変形量曲線に対しても適当な見解であるか確認するために、判別パラメータを MD の全結果に対して適用することで検証した。具体的には、MD で得られた全てのモデルについて探針接触点付近の局所的な結晶化度を算出し、判別パラメータに基づいて三次元散布図を作成することにより、フォース-試料変形量曲線形状と局所的結晶化度の相関性を評価することにした。結果を図 5.28 に示す。結晶化度の算出範囲は、一番初めに Si 原子が接触した位置を中心に XY 平面上の  $\phi 5$  nm 領域、かつ試料表層から 1 nm 深さの領域とし、探針非接触時における履歴データから計算した。結晶化度の分布は判別パラメータに対して流線型の比例関係にあり、端部に近いほど一定水準に収束する傾向がみられる。接触面積は必ずしも初期接触点近辺で増加するとは限らないため、結晶化度の算出領域の妥当性については若干不確実であることを否めない。また Type 3 のフォース-試料変形量曲線の形状については、その形状を決定づける分子構造と分子挙動を特定できていないため、本図内において Type 3 が存在する中央領域に関しては、そもそも結晶化度を議論の対象にして良いものか疑問は残る。しかしここで注目したい点は両端の領域であり、ステムセグメントのダイナミクスの影響が大きい Type 1 に相当する領域(図の右側の領域)と、結晶界面のダイナミクスの影響が大きい Type 2 に相当する領域(図の左側の領域)において、どちらも結晶化度の分布状態が収束している。また全体的に緩やかな比例関係にあることに関しても、それぞれのダイナミクスの相対的な影響性の違いと考えることができ、5.3.3 節から 5.3.5 節の代表例から得られた見解は他のフォース-試料変形量曲線に対しても当てはまる。さらに判別パラメータは MD だけではなく、AFM の結果に対しても有効である。判別パラメータを MD と AFM から得られた JKR 弾性率に対して適用した三次元散布図を図 5.29 に示す。両手法の分布状態は類似しており、どちらも Type 1 に相当する領域に近いほど弾性率は収束している。Type 1 に近い領域では、界面における特異な変化が生じにくいために一定水準に収束することが考えられる。

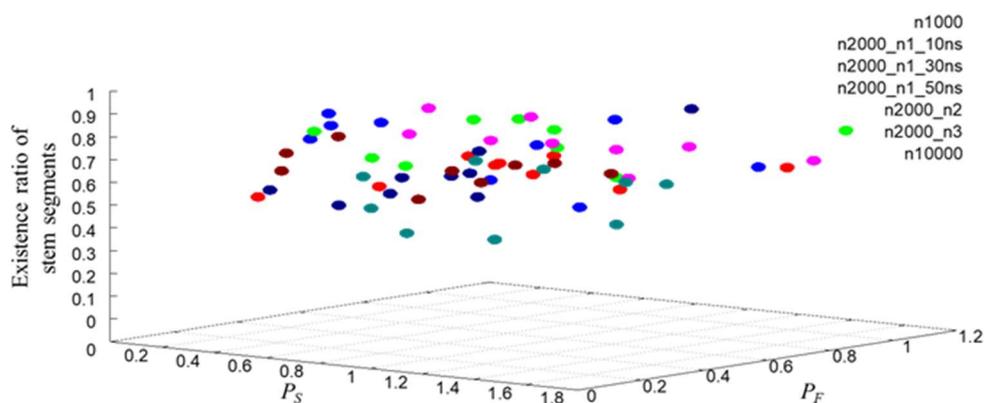


図 5.28  $P_S$ と $P_F$ に対する結晶化度(ステムセグメント存在比率)の三次元散布図。

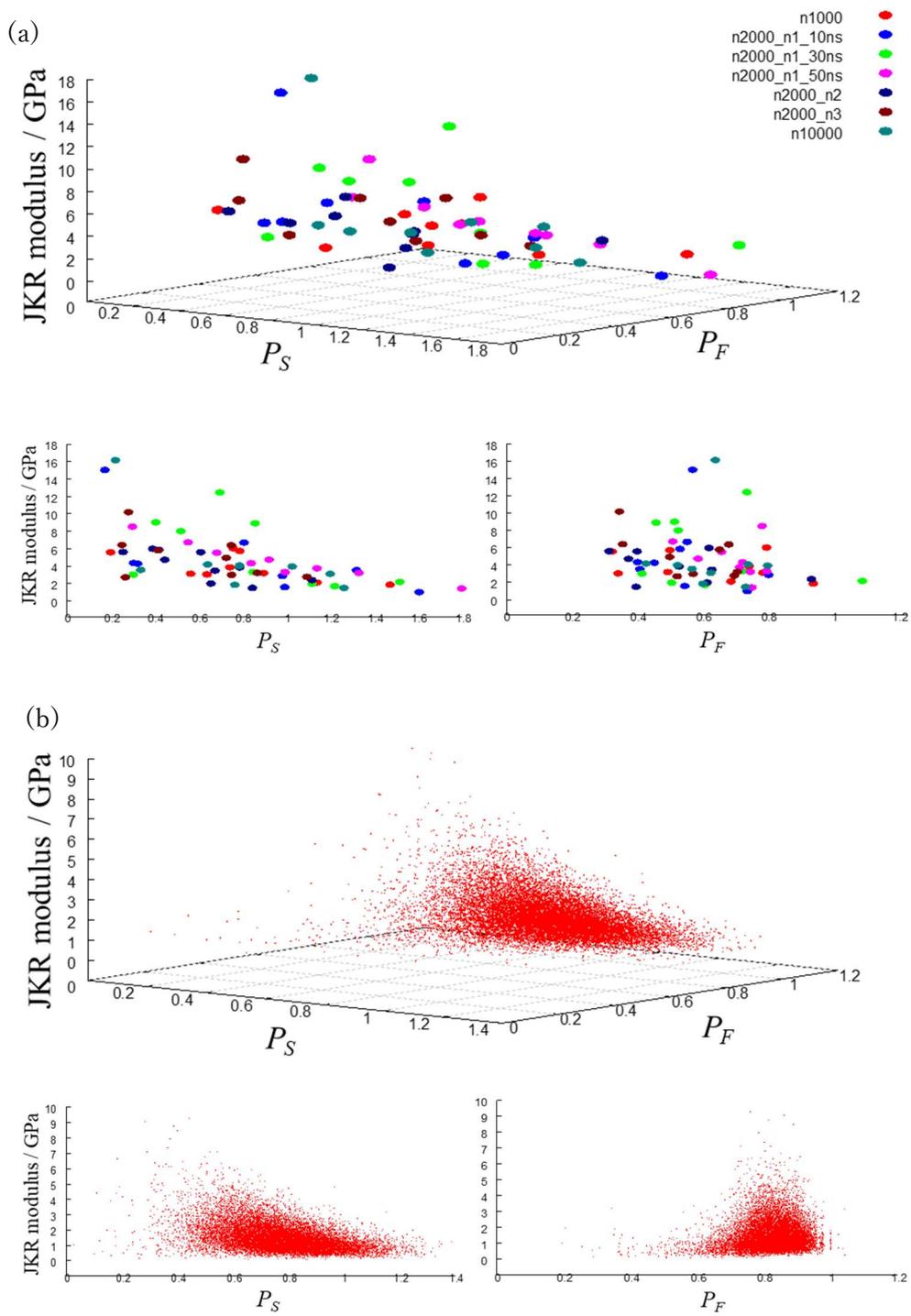


図 5.29  $P_S$ と $P_F$ に対する JKR 弾性率の三次元散布図。  
(a)MD, (b)AFM.

## 5.4 結言

HDPE のモデル構造を MD シミュレーションにより作成し、23 °Cにおける基礎的なナノ物性をフォース-試料変形量曲線と物性統計データをもとに解析した。詳細を以下に記す。

(1) MD により作成した PE 分子鎖のユナイテッドアトムモデルについて、分子長にかかわらず全てのモデルが折り畳み鎖を有しているが、その結晶化度は分子長により異なり、また緩和時間の長さによって異なることを確認した。

(2) n2000\_10 ns 緩和モデルのフォース-試料変形量曲線は、押し込み曲線と引き離し曲線に見られる形状に注目することで大きく 3 つのタイプ(Type 1 から Type 3)に分類分けすることができ、各々の特徴に基づいて分子挙動を考察できることが分かった。

(3) 分子長や緩和時間が異なる場合、3 タイプの特徴を併せ持つために分類できない曲線が存在するものの、この特徴に基づいて明確に分類できる曲線も存在した。

(4) AFM 測定の結果からも 3 タイプのフォース-試料変形量曲線を確認することができた。

(5) 10 ns 緩和モデルでは、弾性率のばらつきは大きいですが、その平均値は 30 ns 緩和モデルや 50 ns 緩和モデルの平均値に近似しているほか、AFM で測定した弾性率と同程度のスケールを再現することができた。また、10 ns 緩和モデルについて異なる分子長で評価しても遜色のない結果が得られたことから、10 ns 緩和モデルでも評価数を多くすることにより物性解析は可能であると言える。

(6) フォース-試料変形量曲線 Type 1 では、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  結合伸縮ポテンシャルの変化が主要な物理的現象として生じ、その背景では結晶を構成するステムセグメントの屈曲が弾性的応答として生じていることが示唆された。

(7) フォース-試料変形量曲線 Type 2 では押し込み過程と引き離し過程で様相が異なり、押し込み過程では結晶間のずれ(結晶粒界の滑り)が主要な現象として生じ、引き離し過程では Type 1 のような結合伸縮も併発していることが考えられる。

(8) フォース-試料変形量曲線 Type 3 では、分子結合の伸縮に由来する特徴は確認されなかった。一方、Type 2 のように結晶間のずれの特徴は見られるものの、探針が接触した後のフォース-試料変形量曲線は Type 2 とは若干異なり、ある程度押し込んだ時点から曲線の傾きが急激に大きくなる。その原因として、探針直下の空間に硬い結晶相があることや荷重負荷により引き起こされる結晶化、押し込み量増大による局所的な密度増加などが考えられるが、それを特定するための裏付けは得られなかった。

(9) 塑性変形が生じるまで探針を深く押し込んだ場合、微小変形の際には確認されていたフォース-試料変形量曲線形状の特徴がほぼ消失し、いずれも Type 2 に近い曲線に変化することが明らかとなった。また押し込み曲線に注目すると、全ての曲線に荷重の揺らぎのような変曲点が存在することが特徴として挙げられる。

(10) 塑性変形が生じるまで探針を深く押し込んだ場合、その背景で生じている物理的挙動は Type 1 から Type 3 で若干異なり、探針直下の結晶構造の違いが分子ダイナミクス(分子鎖の屈曲や分子間のずれなど)に違いを与えた。

(11) Type 1 から Type 3 までの特徴を数値化し、2 種類の判別パラメータを定義することにより、各タイプの特徴を併せ持った結果や、膨大な AFM データについても簡便に判別することができた。また、探針接触点付近の局所的な結晶化度を対象に解析したところ、各タイプの特徴にある程度合致する分布が得られた。

(12) MD の JKR 弾性率と AFM の JKR 弾性率に対して判別パラメータを適用したところ、類似性のある分布図を得ることができた。

## 第6章

### 温度依存性解析

#### 6.1 バルク材の動的粘弾性測定方法

試料にはこれまでと同様に PS(PS ジャパン(株)製 HF77)と HDPE(東ソー(株)製 ニポロンハード® 6530)を使用した。約 0.3 mm のシート状に圧縮成形した後、40 mm×10 mm の短冊形状に切削加工し、動的粘弾性測定(DMA)によりバルク材の粘弾性を測定した。試験機には DMS6100 / EXSTAR6000 (セイコーインスツル(株)製)を使用し、引張モードで試験を実施した。最大引張荷重と昇温速度はそれぞれ 10 N と 4.0 °C/min.に設定し、昇温過程において 0.5 Hz、1 Hz、2Hz、5 Hz、10 Hz の周波数で貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )、損失正接( $\tan \delta$ )を測定した。測定温度範囲については、PS は 20 °C~95 °C、HDPE は -150 °C~100 °Cまで測定した。測定条件の一覧を表 6.1 に示す。

表 6.1 DMA 測定条件.

Apparatus	: DMS6100 / EXSTAR6000 (Seiko Instruments Inc., Japan)
Test piece shape	: 40 mm × 10 mm rectangular shape
Test mode : Tensile mode	
Maximum mechanical load /N	: 10
Heating rate / °C min <sup>-1</sup>	: 4.0
Frequencies / Hz	: 0.5, 1, 2, 5, 10
Measurement temperature / °C	: PS ; 20 ~ 95 HDPE ; -150 ~ 100
Viscoelasticity property	: Storage modulus ( $E'$ ) Loss modulus ( $E''$ ) Loss tangent ( $\tan \delta$ )

## 6.2 PS の温度依存性解析

実測定によるバルク物性とナノ物性及びシミュレーション結果は、空間スケールと時間スケールが大きく異なるため、基本的にそれらを直接的に比較することは困難である。特に MD シミュレーションに関しては、今回ユナイテッドアトムを使用しているものの、実測定との間に  $10^7 \sim 10^8$  程度速い速度スケールで評価している。一般的に、温度と周波数の異なる粘弾性データを比較する方法として、時間-温度換算則が適用されることが多い。代表的な Williams-Landel-Ferry(WLF)式はガラス-ゴム転移領域及びガラス状態では成り立たず、 $T_g+20 \text{ }^\circ\text{C} \sim T_g+100 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲において成立すると考えられている。今回のように探針を押し込む動作によりナノ物性を測定する手法では、測定可能な温度帯には限りがあり WLF 式の適用には課題が残る。実際に  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $98 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $112 \text{ }^\circ\text{C}$  において AFM で測定した代表的なフォース-試料変形量曲線を図 6.1 に示す。フォース-試料変形量曲線の形状は高温になるにつれて劇的に変化していることが分かる。特に  $112 \text{ }^\circ\text{C}$  では押し込み曲線が上に凸状に変化し、引き離し曲線は下に凸状に変化しており、弾性理論である JKR 理論曲線でフィッティングできていないことから、塑性変形を生じていることが分かる。また、図 6.1 には  $10 \text{ Hz}$  で測定したバルク材の  $E'$  と  $\tan \delta$  も併せて示しており、今回の試料は約  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  を超えた温度から  $\tan \delta$  が急激に上昇して  $T_g(100 \text{ }^\circ\text{C})$  付近で試験片が破断する。AFM の探針移動速度  $v$  と試料の変形量  $\delta$  から計算式  $f = \frac{2\pi v}{\delta}$  を用いて周波数  $f$  を求めたところ、 $98 \text{ }^\circ\text{C}$  と  $112 \text{ }^\circ\text{C}$  における AFM の測定周波数は  $100 \sim 200 \text{ Hz}$  程度であるため直接的に比較することはできないが、フォース-試料変形量曲線に見られる形状の違いは、ガラス-ゴム転移領域における高次構造の変化に起因している可能性が高い。なお、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$  の測定は表 4.1 の条件のもと測定し、高温データは表 6.2 に従って測定している。試料はペレットをトルエンに対して  $4.6 \text{ wt}\%$  の濃度で溶解し、スピncerターによりカバーガラス上に製膜した試料を乾燥させる手段を講じた。乾燥は  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  真空条件のもとで約 3 時間静置した後、室温真空条件のもとで約 6 日間乾燥させた。得られた試料の厚さを AFM により測定したところ、約  $700 \text{ nm}$  であることが確認された。

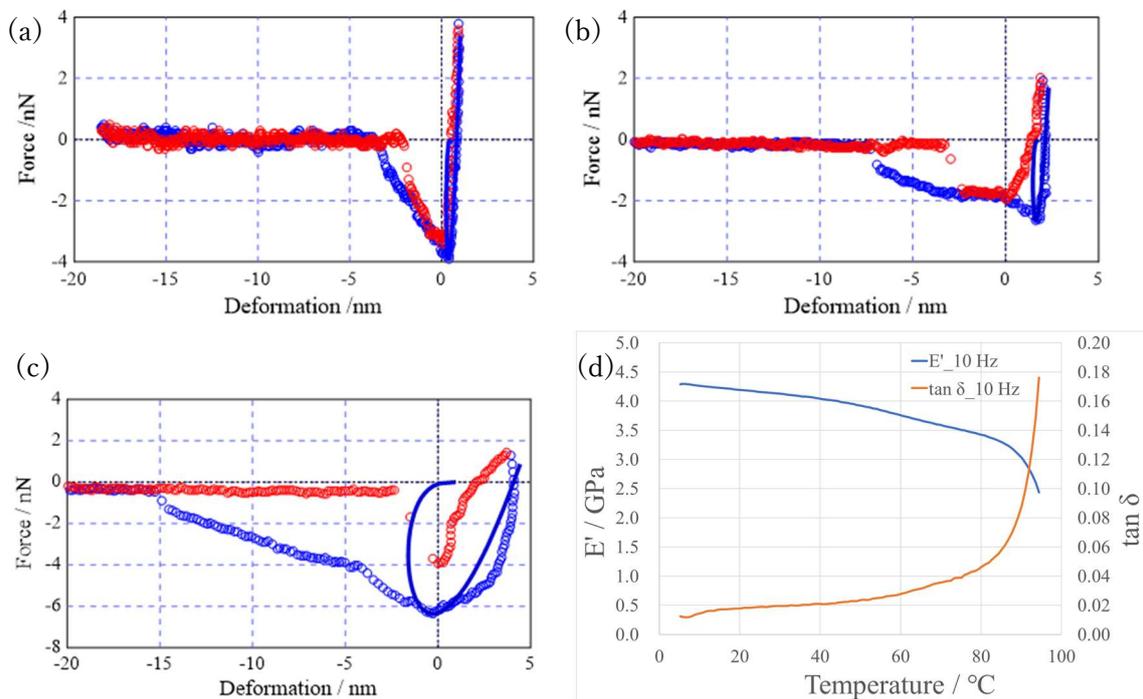


図 6.1 PS のフォース-試料変形量曲線((a)25 °C, (b)98 °C, (c)112 °C)と(d)粘弾性データ.

表 6.2 PS の AFM 測定条件(温度依存性評価).

Apparatus	: NanoScope V+MultiMode8 (Bruker AXS, USA)
Cantilever	: MICRO CANTILEVER OMCL-AC240TS-R3 (Olympus, Japan)
Spring constant / $\text{N m}^{-1}$	: 1.9
Measurement method	: ForceVolume mode
Temperature / °C	: 98, 112
Scan rate / Hz	: 5.58
Scan size / $\mu\text{m}$	: $1.0 \times 1.0$
Measurement points	: 4,096 ( $64 \times 64$ )
Analysis model	: JKR contact model

MD に関しては、第 4 章で記述した 23 °C のモデルと、最大 327 °C までの計 7 温度帯のモデルについて評価対象とした。327 °C のモデルは 4.2 節で記したように 327 °C で分子鎖を発生させ、緩和させた直後のアウトプットデータを利用することでナノ物性を評価した。その他の温度帯については、23 °C まで徐冷する最中で目的とする温度帯に到達した時点でアウトプットデータを抜き出し、1,000,000 ステップ(1.0 ns)の緩和計算を施した後に評価することとした。各温度における DMT 弾性率の平均値と標準偏差を図 6.2 に示す。120 °C までは前述のように 1 つのモデルにつき計 9 点評価しており、それ以上の温度帯は計 3 点で評価した結果を記載している。評価数が異なっているために正確性には若干欠けるが、それらの傾向は 160 °C を境にして著しく変化していることが分かる。平均値の変化には温度上昇に伴い減少傾向が見られ、160 °C 時点のみ特異的に上昇している。一方標準偏差は 160 °C を中心にして低温側と高温側の両側へ向かって緩やかに減少する傾向になっている。4.3.1 節に記すように、今回の MD モデルの  $T_g$  は 137 °C であるため、160 °C は  $T_g$  に近く、硬い層と柔らかい層が混在することによりこのような挙動になっていることが考えられる。また、 $T_g$  前後の代表的な温度帯として 23 °C、80 °C、160 °C、260 °C で計算したフォース-試料変形量曲線を図 6.3 に示す。温度上昇に伴い押し込み曲線と引き離し曲線の乖離が顕著になり、 $T_g$  を十分に超えた 260 °C では曲線の崩れが目立つ。荷重の上下動の大きさは粒子の運動量の大きさに起因し、押し込みと引き離しの乖離は塑性変形が関与しているとみなすことができる。AFM 及び DMA の結果と定量的に比較するためには両者の間に顕在する速度スケールの課題を解決することが不可欠ではあるものの、MD でも  $T_g$  を境にしてナノ物性とフォース-試料変形量曲線に変化が観測されたことから、定性的には現実の物性に関する知見が得られることが考えられる。

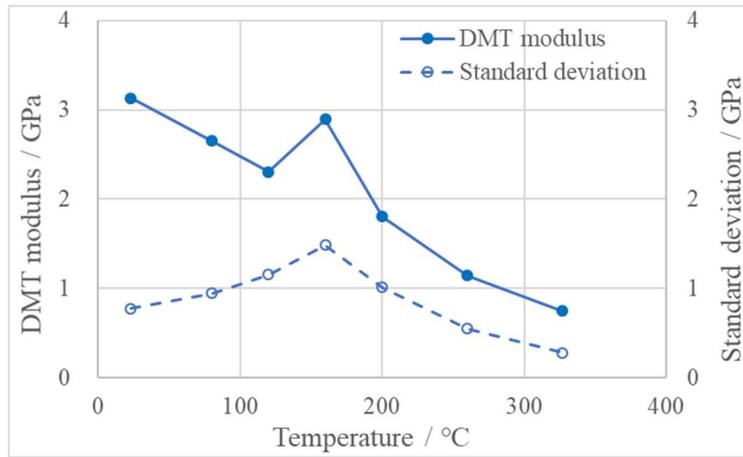


図 6.2 MD で得られた PS の DMT 弾性率変化.

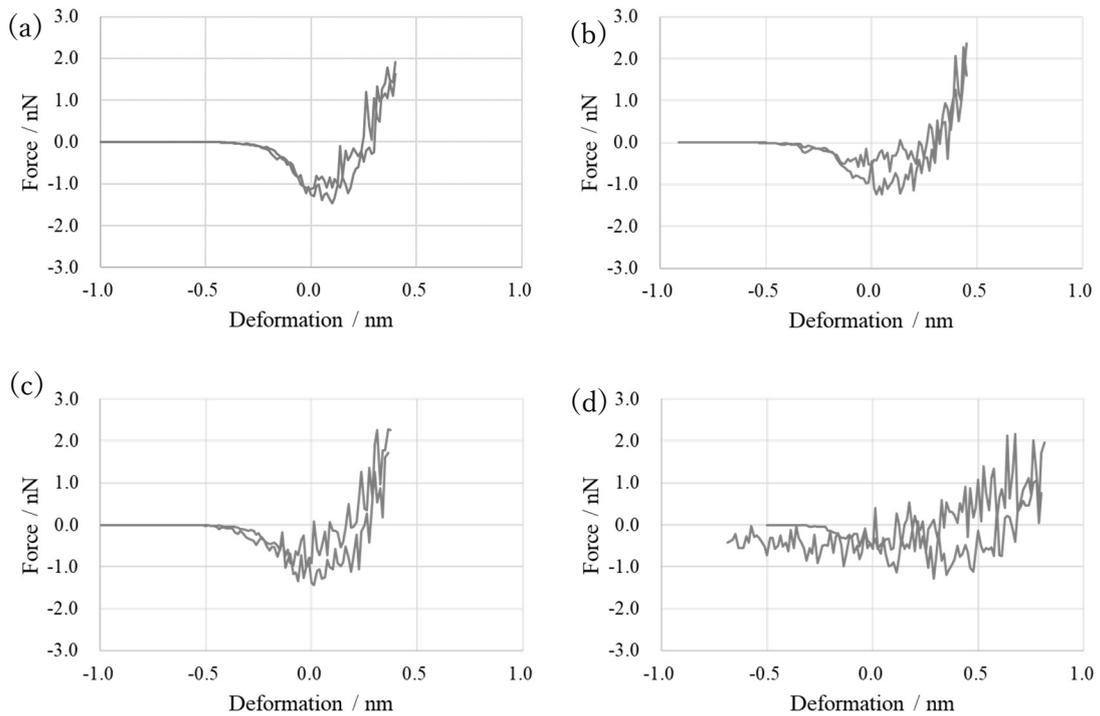


図 6.3 MD で得られた PS のフォース-試料変形量曲線.  
(a)23 °C, (b)80 °C, (c)160 °C, (d)260 °C.

## 6.3 HDPE の温度依存性解析

PS とは異なり、結晶化度の高い結晶性高分子である HDPE では  $T_g+20\text{ }^\circ\text{C}\sim T_g+100\text{ }^\circ\text{C}$  の制限にかかわらず時間-温度換算則を適用することは非常に困難である。粘弾性測定において、低密度ポリエチレンでは  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  付近に損失極大を示す  $\beta$  過程が現れる<sup>55</sup> が、HDPE では図 6.4 のように  $\beta$  過程を確認することができない。 $\beta$  過程は非晶性高分子のガラス-ゴム転移に相当すると考えられており、HDPE のように結晶化度の大きい高分子材料では WLF 式を使用することができない。ここでは温度を変化させた時のナノ物性データについて、前章の判別パラメータを適用することにより、温度の影響が具体的にどのような形で結晶構造に影響を与えるのかを調べた。

### 6.3.1 ナノ触診 AFM 測定

温度依存性評価用の HDPE の試料グレードと試験片形状もこれまでと同一にし、東ソ一(株)製 ニポロンハード® 6530 をペレットから圧縮成形機により約 0.3 mm のシート状に成形し、ウルトラミクロトームにより厚み約 500 nm の薄膜を取得した。フォースボリュームモードによる測定範囲は  $25\text{ }^\circ\text{C}$  よりも狭め、 $1.0\text{ }\mu\text{m}\times 1.0\text{ }\mu\text{m}$  面積において測定を実施した。測定温度は  $25\text{ }^\circ\text{C}$  から  $110\text{ }^\circ\text{C}$  設定とし、実測で  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $46\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $64\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $79\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $97\text{ }^\circ\text{C}$  であったことを確認した。未接触時におけるカンチレバーの振幅周波数は  $5.58\text{ Hz}$  に設定し、カンチレバーは Olympus 社製の MICRO CANTILEVER OMCL-AC240TS-R3 のバネ定数  $2.8\text{ N/m}$ (実測)のものを使用した。測定条件の一覧を表 6.3 に示す。今回の温度範囲はバルク物性において結晶分散を示す  $\alpha$  緩和過程に一致する。一般的に  $\alpha$  緩和過程における緩和時間と測定温度の間にはアレニウス型の関係が成立するが、実際に図 6.6 の  $0\text{ }^\circ\text{C}\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$  付近に見られるピークの頂点について周波数と温度の逆数を相関プロットとして図示化すると、アレニウス式に従う近似直線を引くことができる(図 6.5)。その傾きから得られる活性化エネルギーは  $122\text{ kJ/mol}$  であり、文献値( $80\sim 170\text{ kJ/mol}$ <sup>56</sup>)に良く一致する。この温度域において、微視的な結晶構造に劇的な変化が生じていることが推察できる。

表 6.3 HDPE の AFM 測定条件(温度依存性評価).

Apparatus	: NanoScope V+MultiMode8 (Bruker AXS, USA)
Cantilever	: MICRO CANTILEVER OMCL-AC240TS-R3 (Olympus, Japan)
Spring constant / $\text{N m}^{-1}$	: 2.8
Measurement method	: ForceVolume mode
Temperature / $^{\circ}\text{C}$	: 25, 46, 64, 79, 97
Scan rate / Hz	: 5.58
Scan size / $\mu\text{m}$	: $1.0 \times 1.0$
Measurement points	: 16,384 ( $128 \times 128$ )
Analysis model	: DMT contact model, JKR contact model

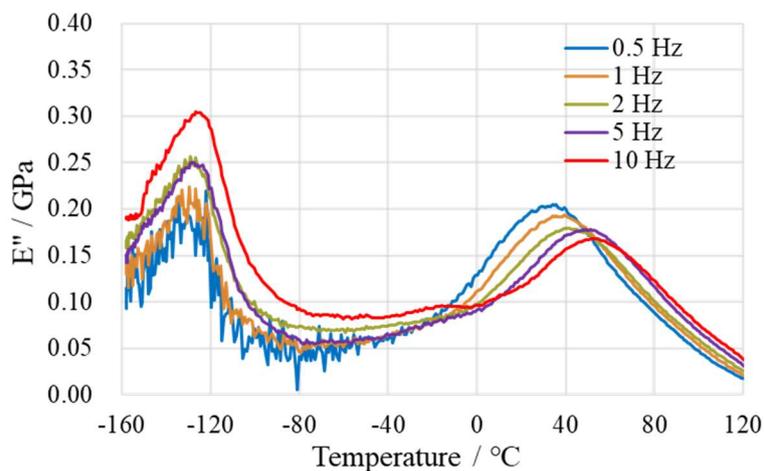


図 6.4 HDPE の  $E''$  実測結果.

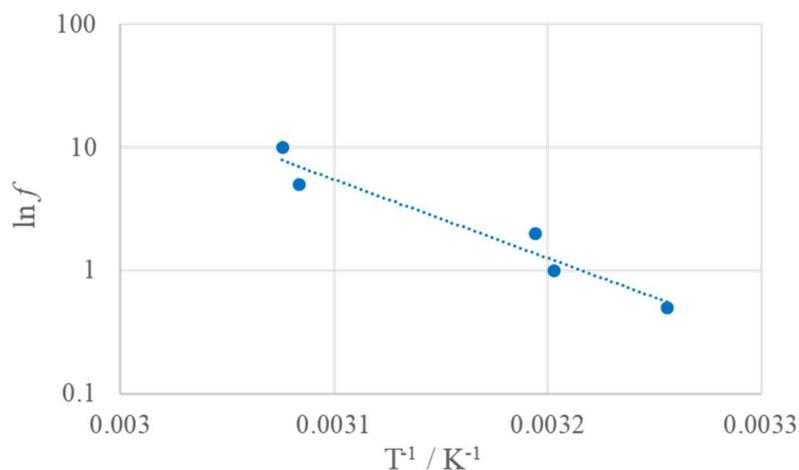


図 6.5  $\alpha$  過程における  $E''$  ピーク温度の逆数と周波数の関係(分散地図).

### 6.3.2 JKR 弾性率の温度依存性評価

AFM により測定した 25 °C から 97 °C までのフォース-試料変形量曲線について、各々の引き離し過程から得られた JKR 弾性率ヒストグラムを図 6.6 に示す。ピークトップは 79 °C まで大きな変化は生じていないが、高弾性率側の分布が小さくなっている様子が見られる。また、ピークの高さは温度上昇に伴って高くなり、徐々に収束する傾向となっている。そこで各温度における平均値と標準偏差の変化を図 6.7 に示す。平均値と標準偏差ともに小さくなる傾向を示しているが、25 °C から 79 °C までの変化と、その後 97 °C までの変化が異なることが分かる。79 °C から 97 °C における弾性率の低下は大きく、それ以前とは別の物理的挙動が生じていることを示唆している。

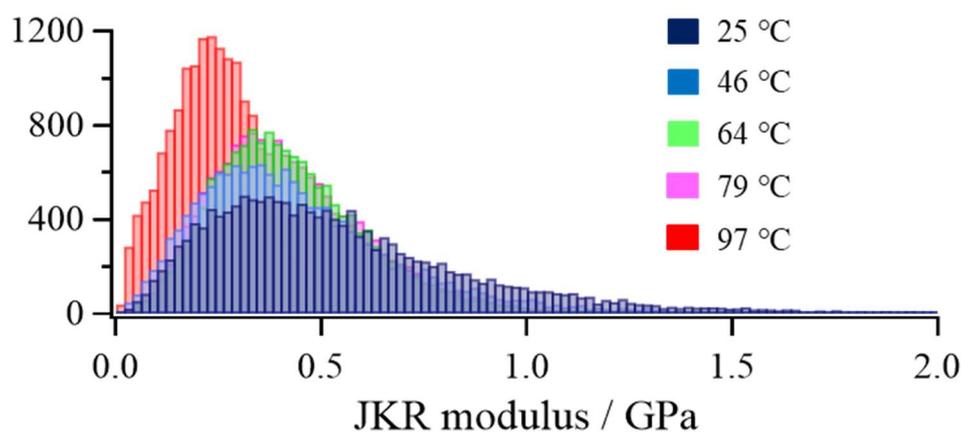


図 6.6 HDPE の JKR 弾性率ヒストグラム.

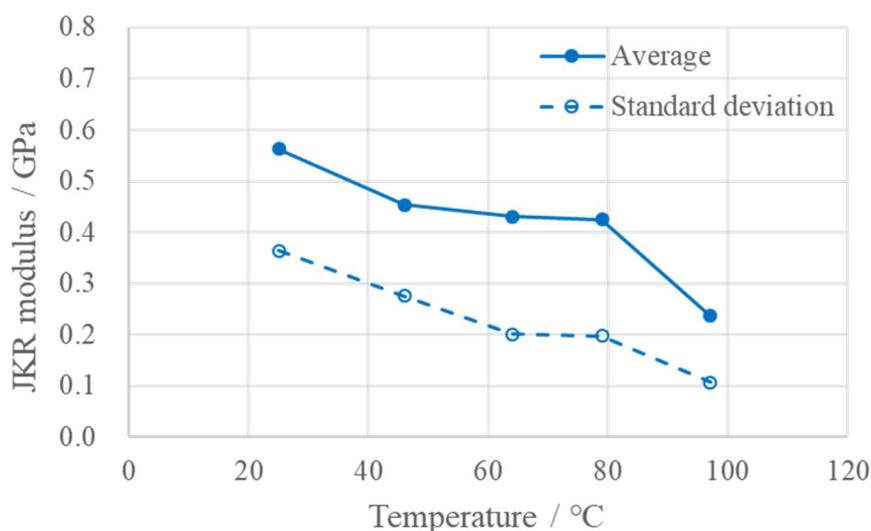


図 6.7 JKR 弾性率の温度に対する統計データ変化.

そこで前章で定義した判別パラメータを適用することにより、局所的にはどのような分子挙動が生じているのか、深く掘り下げて解析することとした。JKR 弾性率を判別パラメータの  $P_S$  と  $P_F$  に対してプロットした三次元散布図を図 6.8 に示す。一連の昇温過程において高弾性率を示すプロットが徐々に消失していることが分かる。パラメータに関連付けて解析すると、25 °C から 64 °C まで加温した場合は両パラメータが高い領域の形状は保ったまま、 $P_S$  が低い領域の弾性率が顕著に低下している。しかしその後、79 °C にかけて高パラメータ領域のプロット数が減少する。さらに昇温すると、高パラメータ領域のプロットの減少が進行するとともに、全体的にフラットな分布となる。このことから、加温初期においては結晶粒界の滑りが顕著に表れる一方で結晶構造は保たれているが、64 °C を超えると結晶構造が粘弾性的になっていることが考えられる。各温度における JKR 弾性率像を図 6.9 に示す。25 °C と 46 °C の画像では高弾性率領域と低弾性率領域にパターンが見られるが、64 °C ではそれは分散し、79 °C 以降でまた新たなパターンが生じているように見える。つまり 64 °C を境として分子挙動が大きく変化している可能性が示唆される。

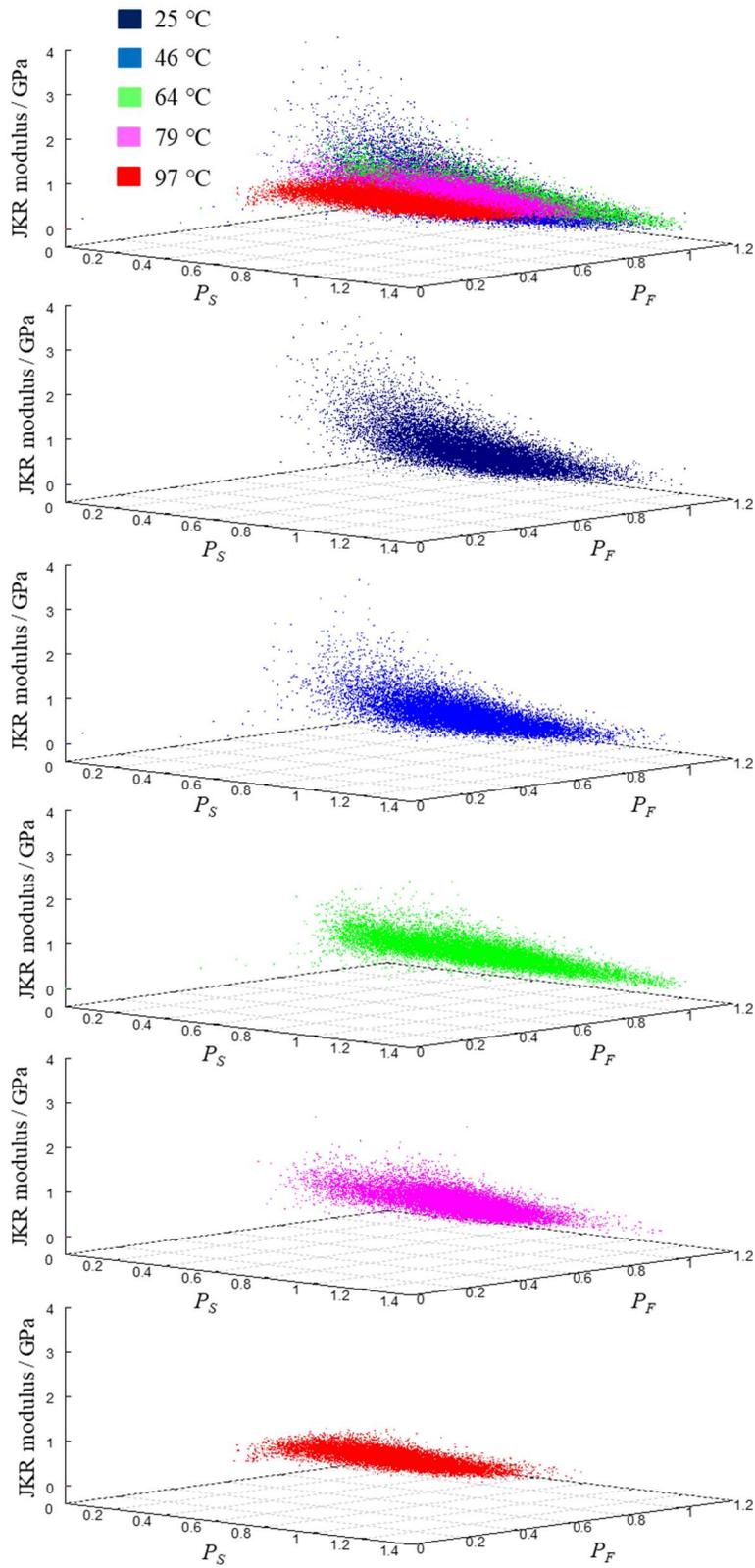


図 6.8  $P_S$ と $P_F$ に対する JKR 弾性率の三次元散布図.

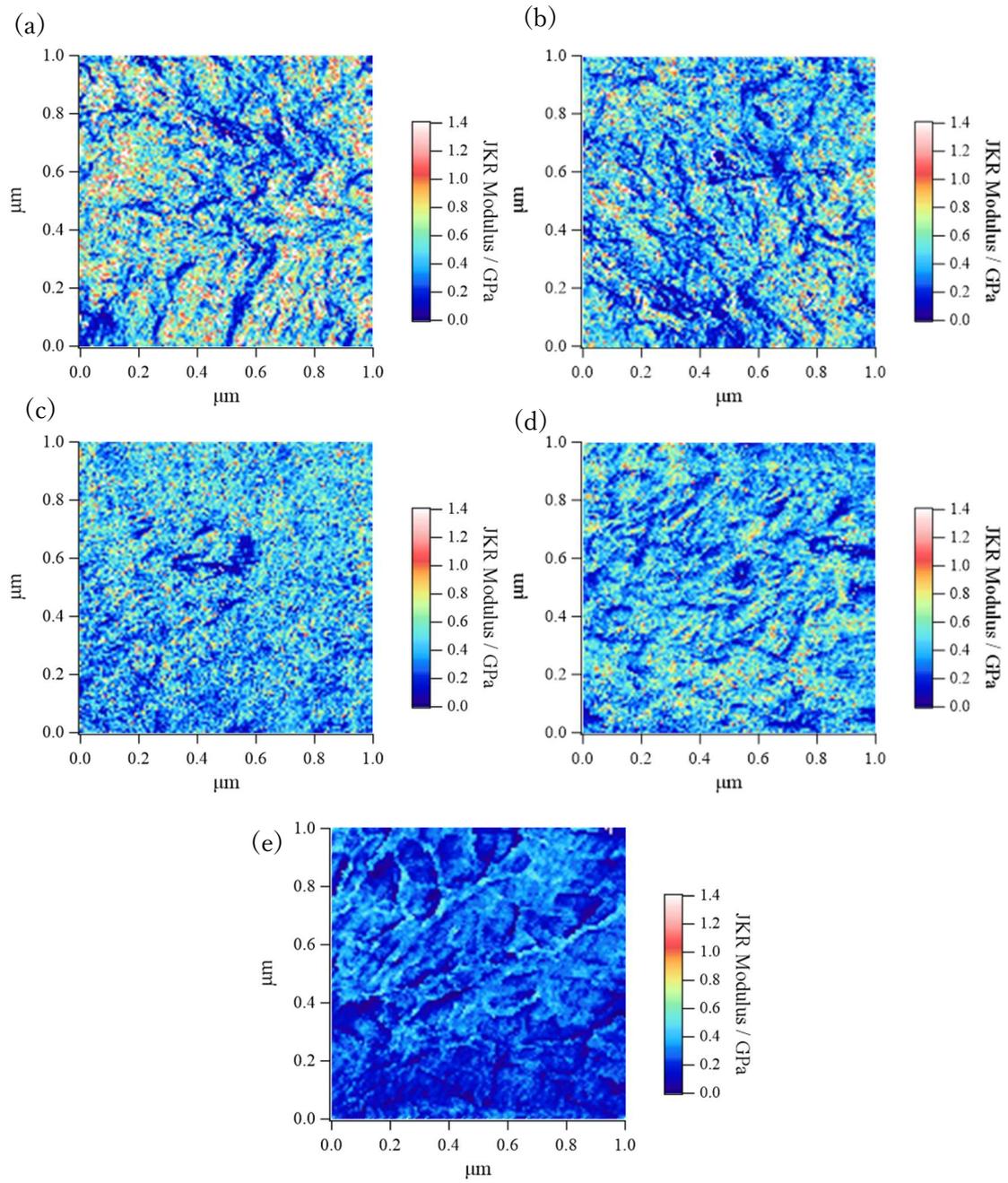


図 6.9 温度変化時における HDPE の JKR 弾性率像.  
 (a)25 °C, (b)46 °C, (c)64 °C, (d)79 °C, (e)97 °C.

### 6.3.3 試料変形量の温度依存性評価

前節にて温度に対する結晶構造の変化が原因となり、ナノ物性に影響が生じていることが示唆されたことから、本節では直接的に変形量の差異を評価する。図 6.10 に試料変形量ヒストグラムの推移を示す。また特に変化が顕著であった 3 温度について個別に併載した。25 °C では単峰性のピークであるが、64 °C ではピークトップの変形量に大きな変化がない状態でピーク自体の高さが低くなり、別の変形に伴う分布が新たに生じているように見える。97 °C になると全体的な変形量が急激に上昇し、分布の形は二峰性に近いものに変化している。この一連の推移について、温度幅を細かく取ることによって詳細に調べてみることにした。25 °C から 85 °C まで温度帯を 7 水準設定した変形量ヒストグラムを図 6.11 に示す。温度以外の測定条件については、測定点を 64×64 点とし、高温水準では塑性変形の影響を小さくするために負荷する荷重を極めて小さく設定している以外はほぼ等しく、カンチレバーのバネ定数も同等の 2.8 N/m であることを実測により確認した。温度変化に伴って単峰性のピークが徐々に二峰性となる傾向を示している。測定点の数が図 6.10 に比べて少なく、また負荷荷重が小さいことから両データには細かな違いが見られるものの、共通する特徴を確認することができた。

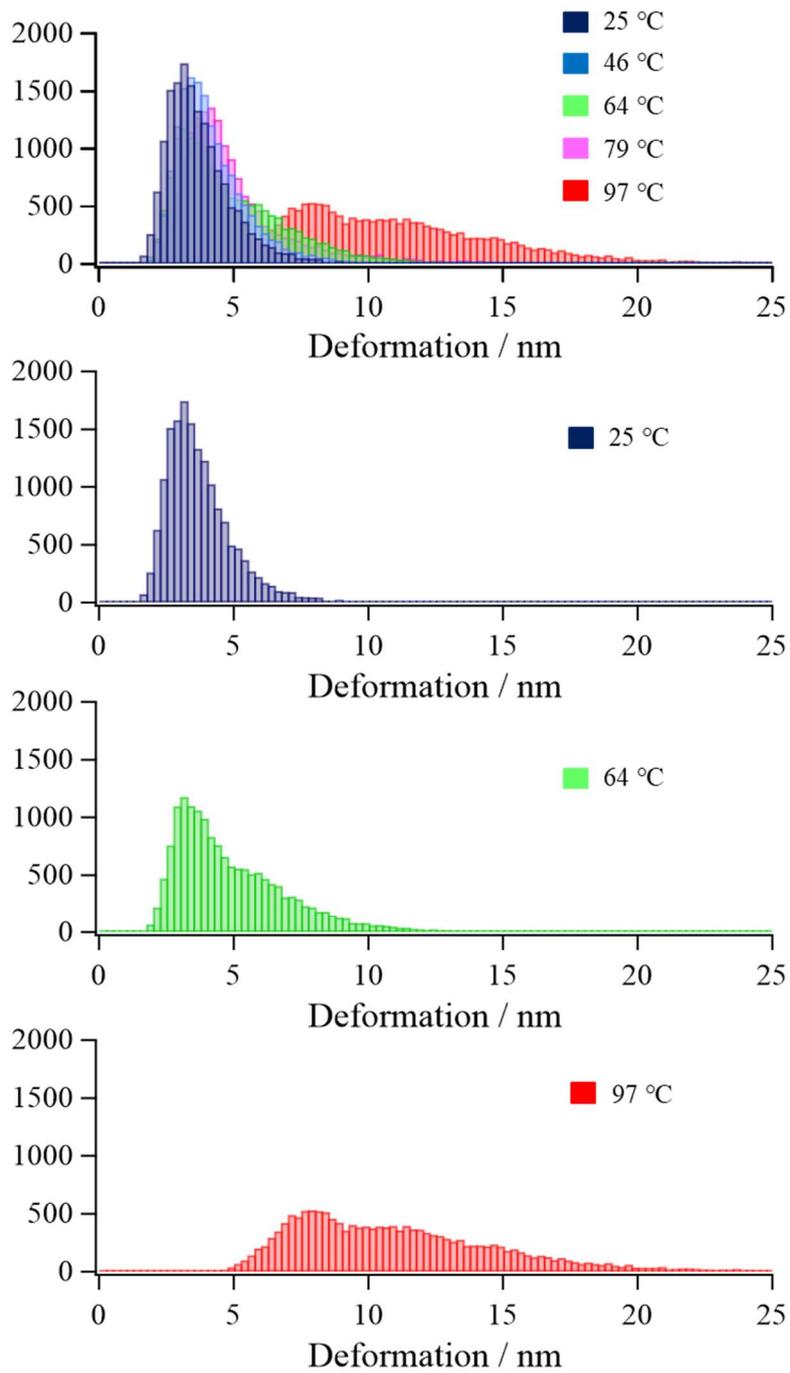


図 6.10 HDPE の温度変化に伴う試料変形量の推移.

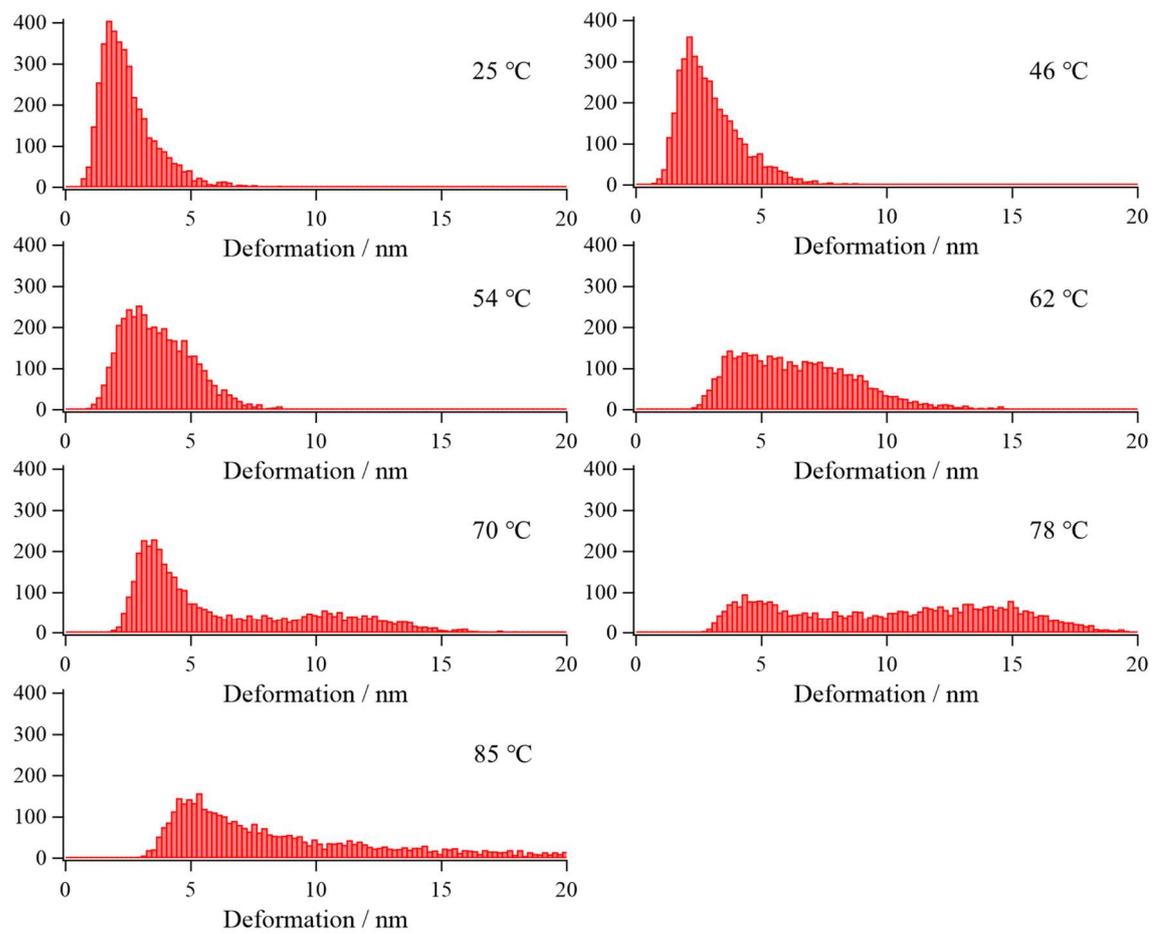


図 6.11 HDPE の温度変化に伴う試料変形量の推移.  
(測定点は  $64 \times 64$  点).

128×128点測定結果に戻り、前述の二峰性の変形と分子挙動の相関性を調べるため、判別パラメータを適用した三次元散布図を図 6.12 に示す。46 °Cでは概形に大きな変化はないが、高変形量側に分散が広がっている。この時点ではまだヒストグラムにも大きな変形は生じていないため、結晶構造に由来する変化は小さいといえる。しかし 64 °Cまで昇温すると、低パラメータ側の変形量が大きく上昇することから、結晶粒界の滑りが生じていることが考えられる。また 79 °C以降では高パラメータ側のプロット数が減少していることから、結晶粒界の滑りに加えて結晶構造の緩和も生じていることが考えられる。特徴的な変化が見られた 25 °C、64 °C、97 °Cにおける試料変形量像と、参考としてそれに対応する JKR 弾性率像を図 6.13 に示す。試料変形量像と JKR 弾性率像の両方で共通しているような模様も見られるが、特に(c)と(d)では若干様相が異なる。(c)では局所的な変形量の違いに応じた模様が可視化されているが、(d)では不明瞭である。フックの法則では弾性率は変形量と比例関係にあるため、それに反した傾向を示している。原因としては変形速度の違いが考えられる。そこで 64 °Cの測定結果について(6.2)式を適用することにより試料変形時の周波数を算出し、ヒストグラムと周波数像を作成した(図 6.14)。周波数は測定場所によっては約 200 Hz の開きがあることが分かる。また周波数像は図 6.13 の試料変形量像と JKR 弾性率像の両方の特徴を確認できることから、64 °Cにおいては変形量のみではなく速度の影響も無視できない。そのため、64 °Cを超える温度帯では粘弾性変化が顕著に表れていると言える。

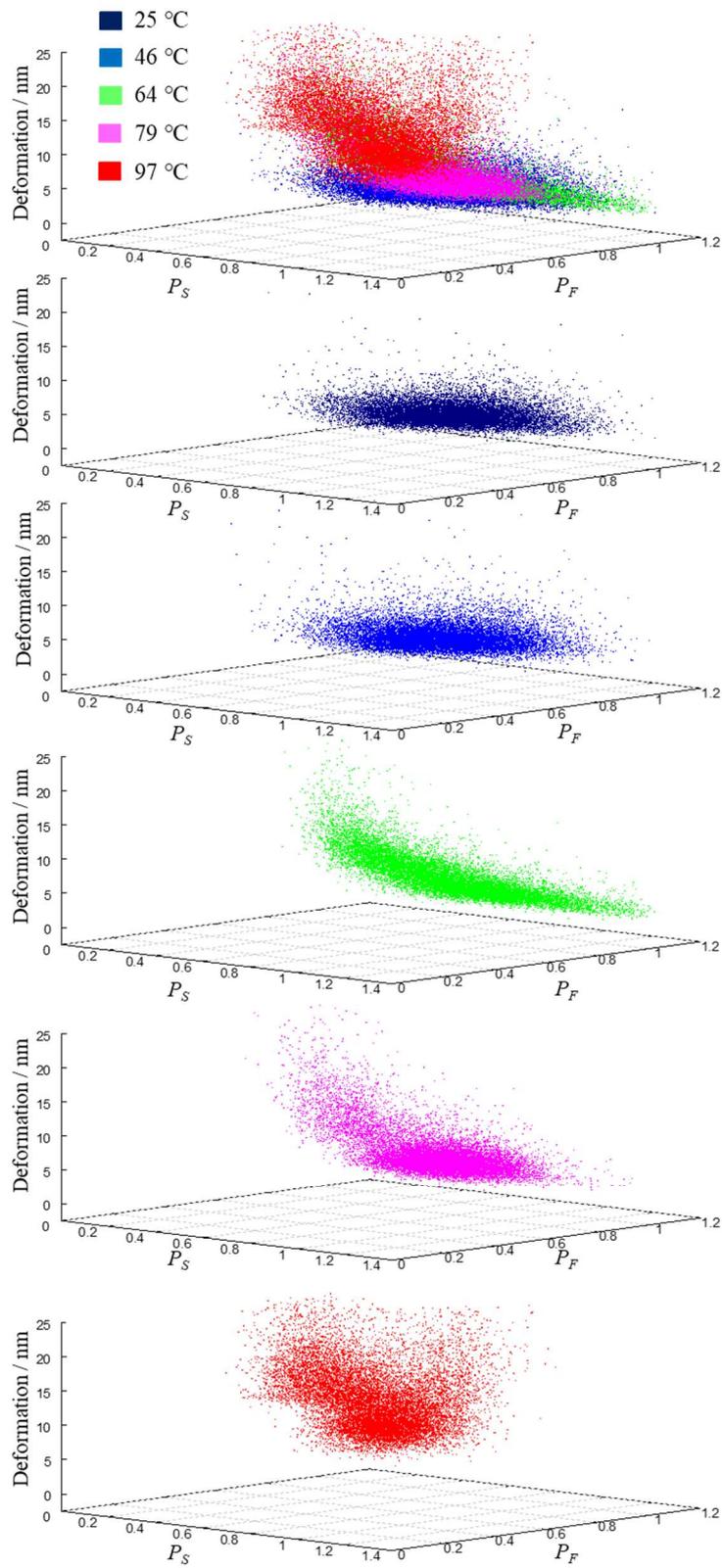


図 6.12  $P_S$ と $P_F$ に対する試料変形量の三次元散布図.

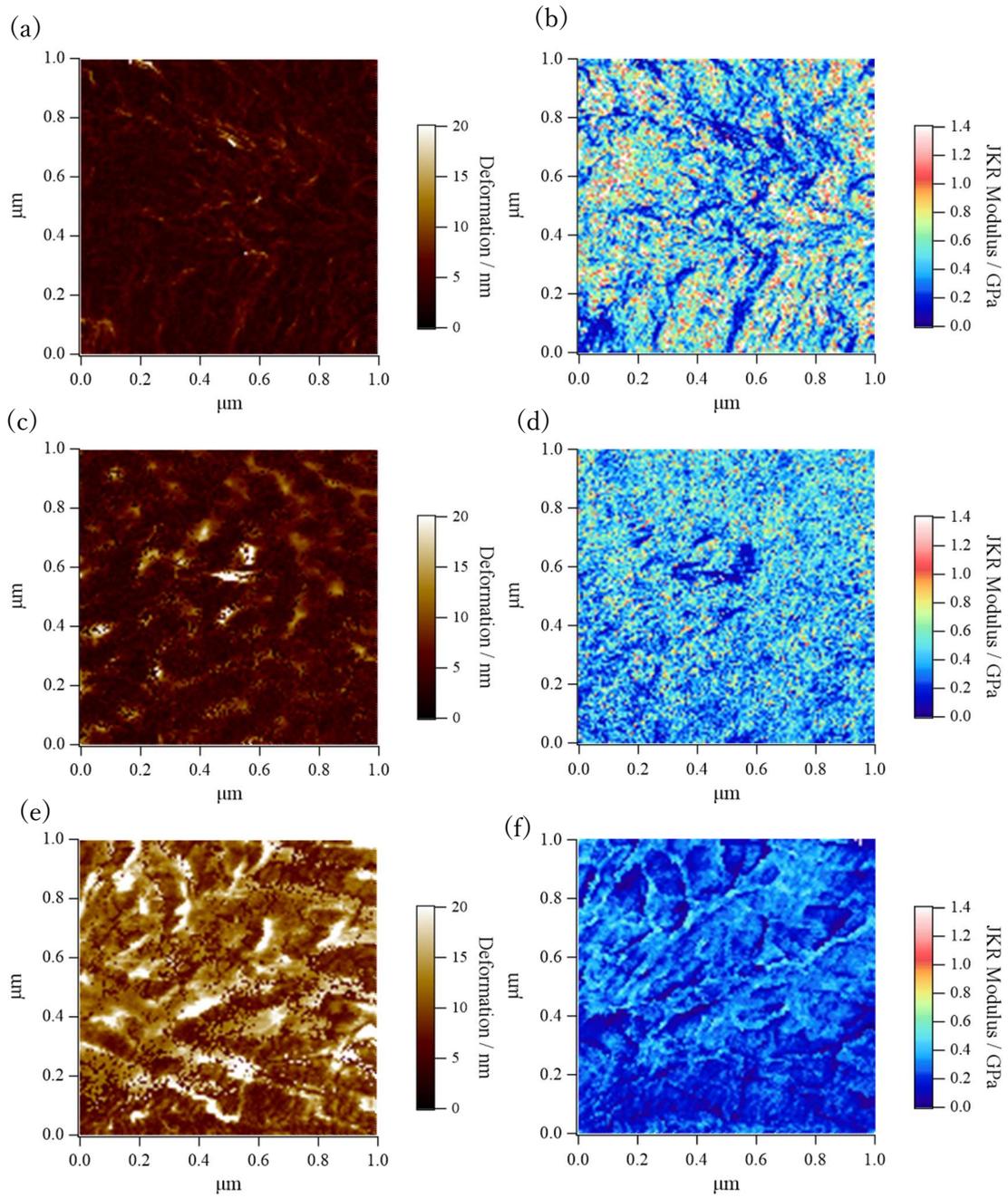
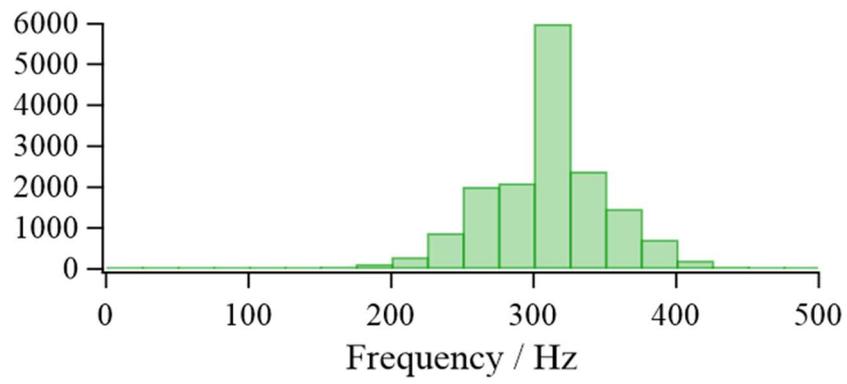


図 6.13 温度変化時における HDPE の試料変形量像と JKR 弾性率像.  
 (a)(b)25 °C, (c)(d)64 °C, (e)(f)97 °C.

(a)



(b)

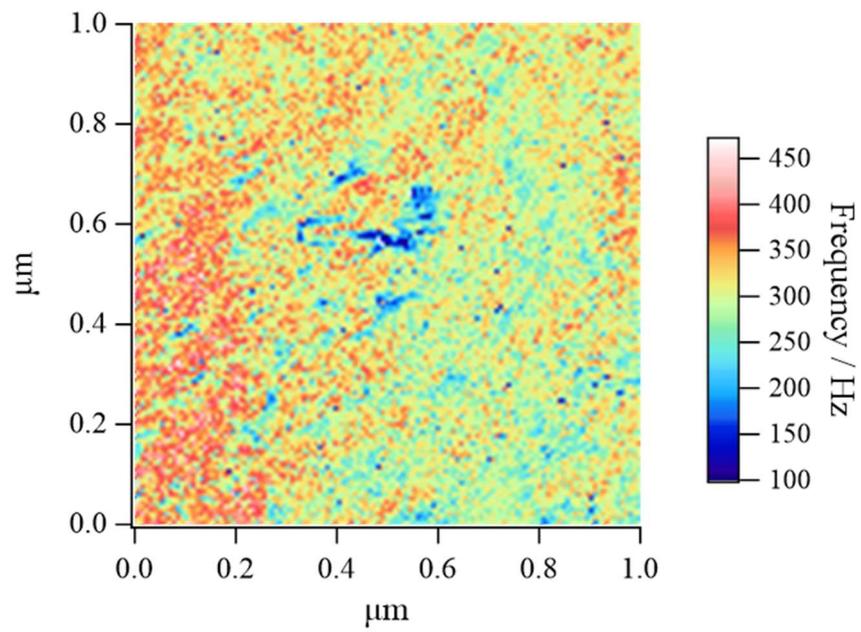
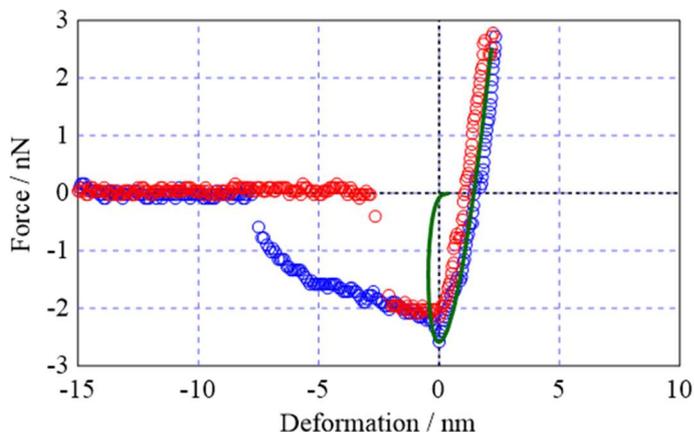


図 6.14 64 °Cにおける(a)測定周波数ヒストグラムと(b)周波数像.

### 6.3.4 残余仕事の温度依存性評価

試料変形量から温度とナノ構造の変化についてある程度把握し、温度変化によって粘弾性の寄与が大きくなることが分かった。そこで粘弾性の影響を詳しく調べるため、フォース-試料変形量曲線の引き離し曲線と JKR 理論曲線の差異に注目することとした。今回の測定で得られたフォース-試料変形量曲線の一部を図 6.15 に示す。JKR 理論曲線を緑色の実線で描いているが、図 6.15(b)では実測の曲線の方が大きな曲率で推移していることが分かる。SBR 等を対象に弾性体理論である JKR 理論曲線では記述することのできない事例があるが、それを粘弾性の効果によって余計に必要な仕事(残余仕事)とみなした場合、残余仕事はバルク材の粘弾性測定結果との間に相関があることが報告されている<sup>21</sup>ことから、ここでは $\alpha$ 緩和の判定として残余仕事を用いた。

(a)



(b)

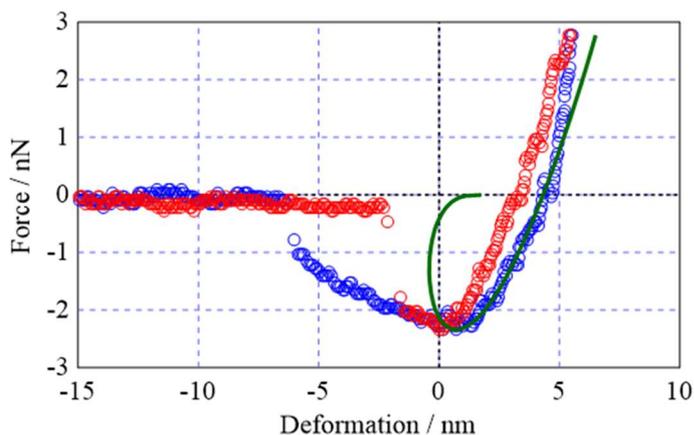


図 6.15 25 °Cにおける HDPE のフォース-試料変形量曲線.  
JKR 理論曲線との差異が(a)小さい例, (b)大きい例.

25 °Cから 97 °Cまでの残余仕事ヒストグラムの変化を図 6.16 に示す。46 °Cまでに明確な変化は生じないが、64 °C以降ではピークの高さが低下するとともに残余仕事が大きく、かつ未広がりにも推移している。64 °Cは前節までも特徴的な変化が生じ始める温度帯であったことから、この温度に対する変化は粘弾性特性の変化と考えられる。温度に対する残余仕事の平均値と標準偏差の変化を図 6.17(a)に示す。46 °Cから 64 °Cまでの間に大きく上昇しているほか、79 °Cと 97 °Cの間でも急激に上昇している傾向が見られる。またバルク材の DMA 測定から得られた  $\tan \delta$  曲線も図 6.17(b)に示す。同温度帯の変化は周波数が大きくなるにつれて近似していく。AFM では 10 Hz よりも高速で試料が変形しているため、直接比較するには問題があるが、残余仕事はバルク材の  $\tan \delta$  の特徴を反映しているように考えられる。この変化について、ナノ構造(結晶構造)に生じる変化と関連付けて考察するため、残余仕事に対して判別パラメータを用いることで三次元散布図を作成した(図 6.18)。46 °Cから 64 °Cまででは全体的な分布は大きくなるが、その概形には大きな変化は生じていない。一方、その後の変化は顕著であり、高パラメータ側からプロットが発散していく。この変化は JKR 弾性率の判別パラメータに対する散布図(図 6.8)の傾向に近いが、試料変形量の散布図(図 6.12)とは傾向が大きく異なる。つまり、残余仕事を粘弾性の大きさとみなした場合、粘弾性体に変化するにつれて弾性率は小さくなるが、各測定点における分子挙動は明らかに異なることを示している。この違いは  $\alpha$  緩和の特徴から説明することができる。結晶粒界の滑りよりも高温域に出現する結晶構造の緩和は、活性化エネルギーにして約 2 倍の大きさを持っている<sup>56</sup>。そのため、結晶粒界の滑りが支配的である低パラメータ側に比べて、 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  結合間の伸縮運動が支配的である高パラメータ側の変化の方が、高温では顕著に生じていると言える。最後に残余仕事像を図 6.19 に示す。温度による変化を明確に示しており、値の大きさに従いグラデーションが生じているが、前述の結果からこれは  $\alpha$  緩和を可視化したものである可能性がある。

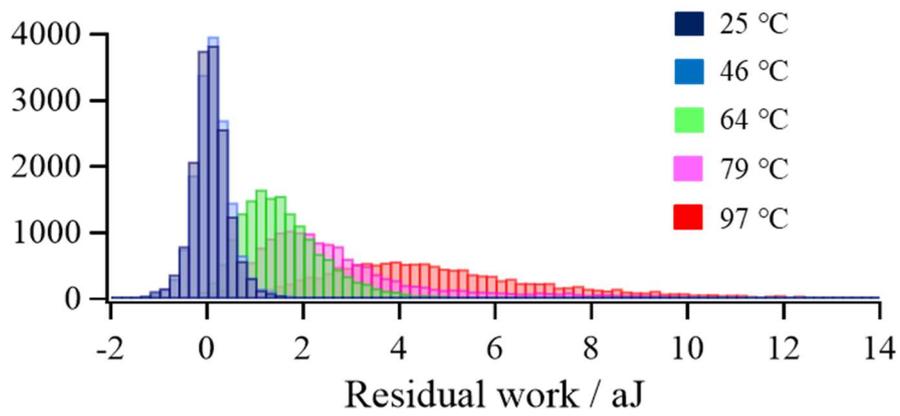


図 6.16 HDPE の残余仕事ヒストグラム.

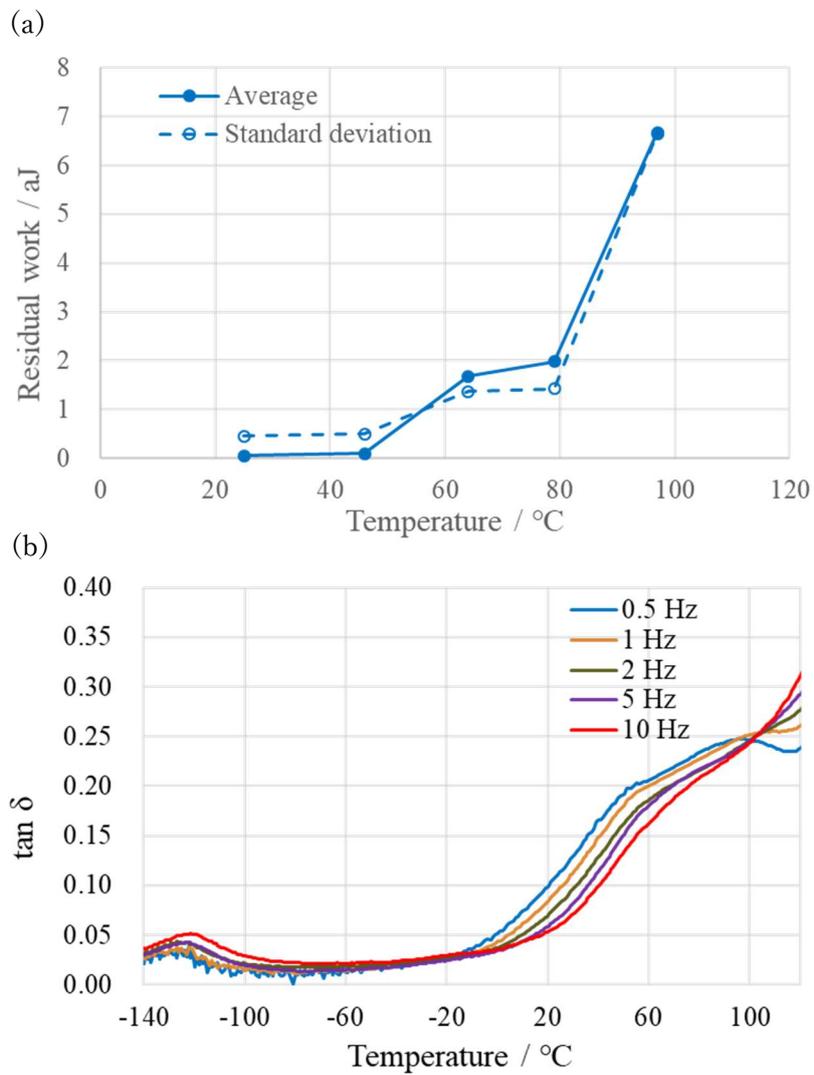


図 6.17 (a)残余仕事の温度に対する統計データ変化と(b)バルク材の  $\tan \delta$  曲線.

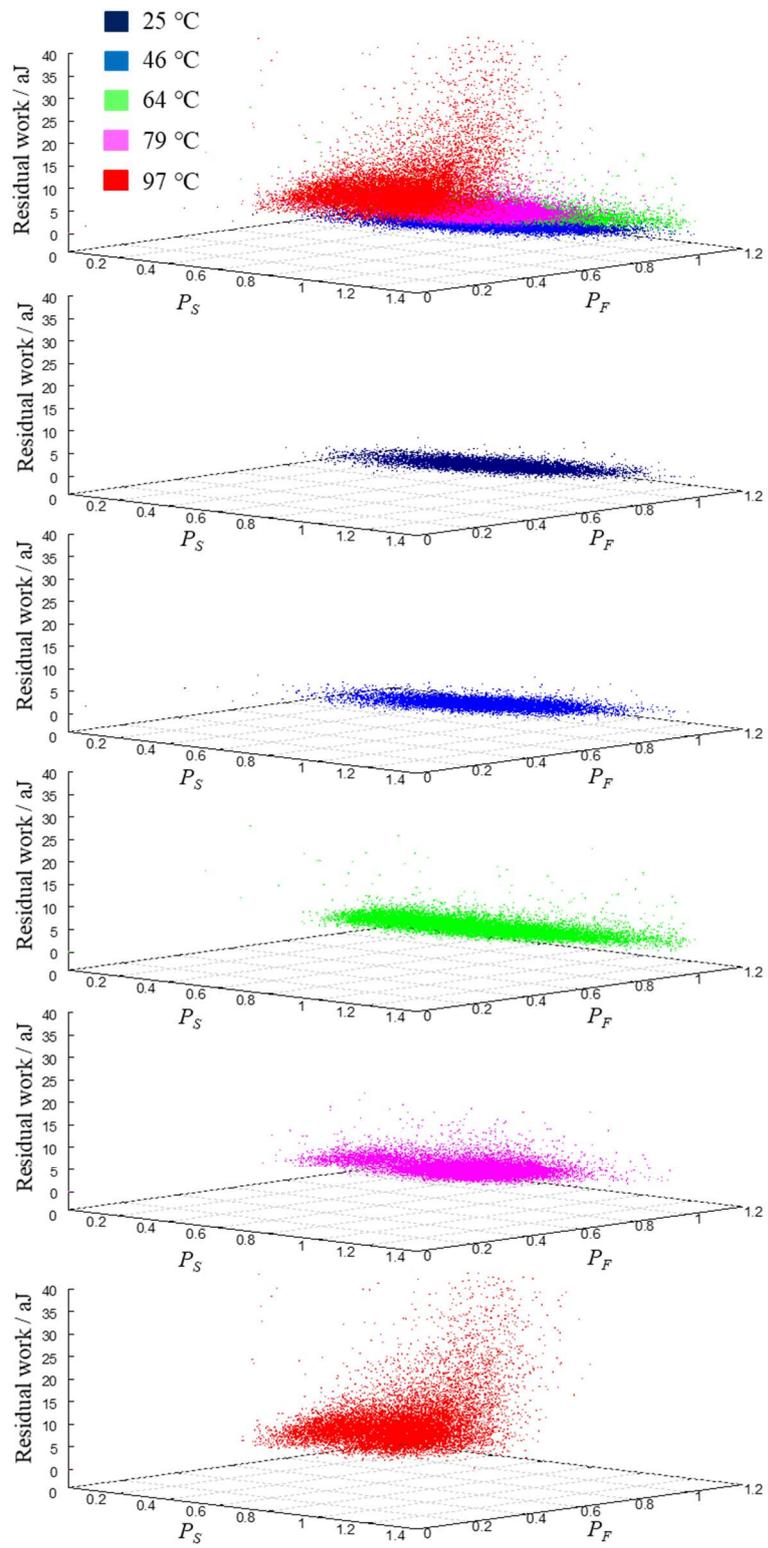


図 6.18  $P_S$  と  $P_F$  に対する残余仕事の三次元散布図.

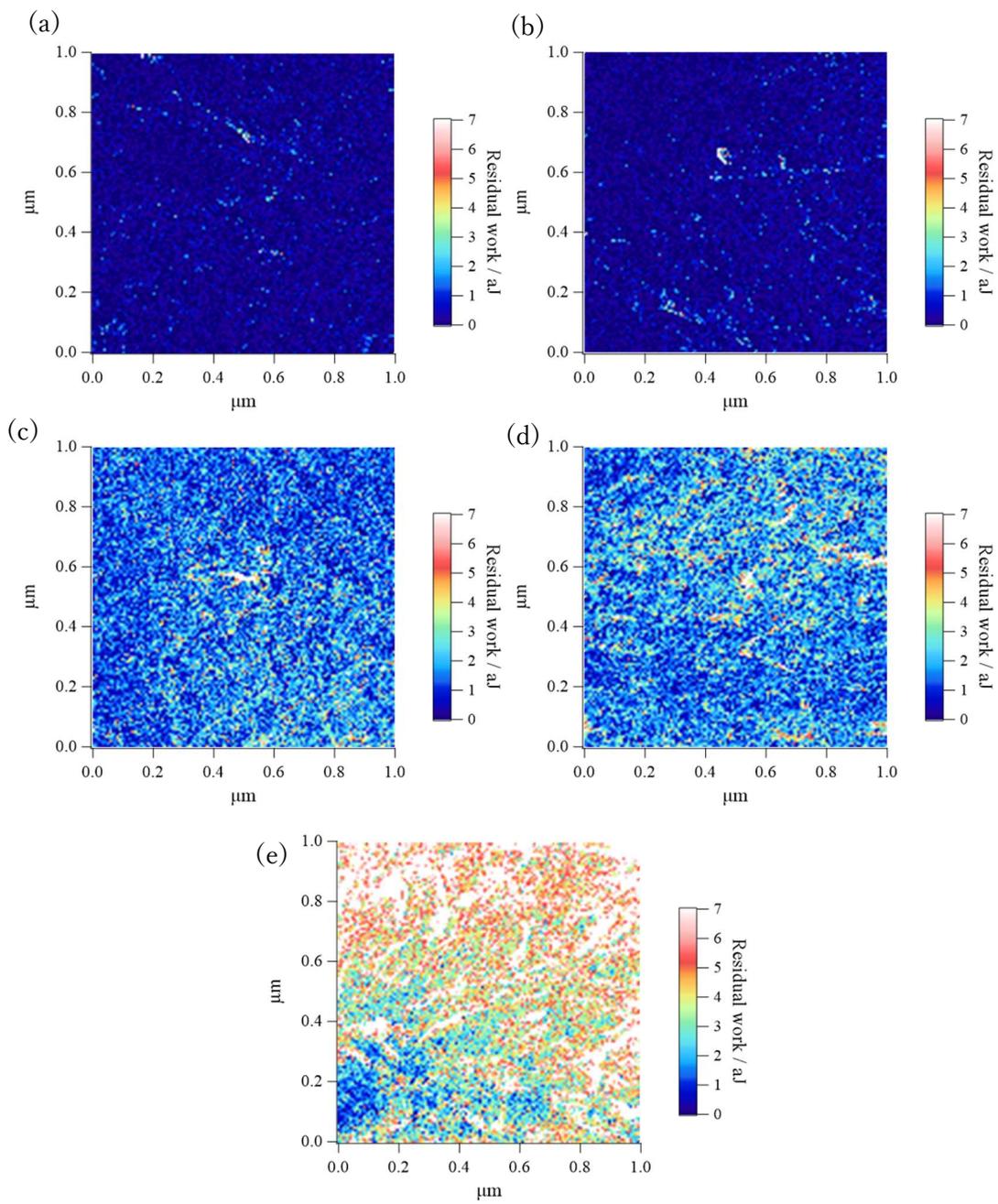


図 6.19 温度変化時における HDPE の残余仕事像.  
 (a)25 °C, (b)46 °C, (c)64 °C, (d)79 °C, (e)97 °C.

## 6.4 結言

PS と HDPE について、ナノ物性の温度依存性をフォース-試料変形量曲線と物性統計データをもとに解析した。また、実環境における実験結果と MD の結果を比較することにより、MD により得られた温度依存性特性に関する知見の検証を行った。詳細を以下に記す。

PS について

(1) AFM 測定では、フォース-試料変形量曲線の形状は高温になるにつれて劇的に変化し、 $T_g$  を超える温度帯では塑性変形の発生が確認された。

(2) MD では、 $T_g$  に近接した温度帯において弾性率の平均値と標準偏差に特異な変化が見られた。また、そのフォース-試料変形量曲線は温度上昇に伴い徐々に形が崩れ、 $T_g$  を大きく超える温度帯では押し込み曲線と引き離し曲線がほとんど一致しない形状へと変化した。

HDPE について

(1) 温度変化に伴う JKR 弾性率の推移に対して判別パラメータを適用することにより、加温初期では結晶粒界の滑りが顕著に表れる一方で結晶構造は保たれていること、(今回の場合)64 °C を超えると結晶構造が粘弾性的になることが示された。また、その傾向は JKR 弾性率像からも示唆された。

(2) 試料変形量のヒストグラムは、高温になるにつれて単峰性から二峰性へと推移することが明らかとなった。

(3) 試料変形量の温度変化に対して判別パラメータを適用することにより、(2)の原因について結晶粒界の滑りや結晶相の緩和と関連付けて考えることができることが明らかとなった。また、今回の場合 64 °C を超える温度帯で粘弾性変化が顕著に表れていることが分かった。

(4) AFM で得られる残余仕事は、バルク材の  $\tan \delta$  に類似した特徴をもつ粘弾性評価基準であることが確認できた。

(5) 判別パラメータをもとに残余仕事の温度依存性を評価すると、温度に対する残余仕事の分布状態変化は JKR 弾性率の状態変化に近く、一方試料変形量の状態変化とは異なる傾向が見られた。この類似変化と異なる変化は、残余仕事を粘弾性効果とみなせることを裏付けるものであった。

## 第7章

### 結論

AFM はナノスケールの分解能をもつことから、高分子の高次構造と物性の関係を解明するために効果的な観察手法の1つである。また、AFM の探針を試料に対して垂直に押し込み、引き離す動作を与え、その過程における荷重と試料変形量を記録することによりナノ物性を定量的に測定することができる。本論文では AFM の探針が試料に接触する際の物理的挙動を MD により再現し、得られた探針-試料間の相互作用と高次構造変化に関する情報と、AFM 測定により得られた定量的情報を相補的に用い、高次構造とナノ物性の関係性を明らかにすることを目的としている。試料には HDPE と PS を選定し、結晶性材料と非晶性材料の違いに焦点を当てることとした。各章において得られた知見について以下に記す。

第3章では MD で使用するポテンシャルや外場、温度制御方法などの基本的なシミュレーション条件のほか、AFM によるナノ物性測定方法を再現するための基本モデルの構成について記述した。ここで決定した探針押し込み深さとユニットセルのサイズをもとにフォース-試料変形量曲線を描いたところ、AFM で得られる曲線の特徴を良く反映していることが確認できた。また、AFM によるナノ物性マッピングを MD で再現するため、1モデルにつき9点測定することに決定した。

第4章では PS のモデル構造を MD により作成し、23 °Cにおける基礎的なナノ物性をフォース-試料変形量曲線と物性統計データをもとに解析した。ユニットセル内に分子鎖を発生させた後、327 °C(600 K)から 23 °C(296 K)まで 0.01 ps/°Cの降温速度で徐冷することにより、評価が $T_g$ よりも十分に低い温度であることを確認したうえでナノ物性の評価を実施した。その結果 MD で得られたフォース-試料変形量曲線は、計9点の評価場所で類似しており、ナノ物性の定量的差異は局所的な密度の違いに起因する可能性が考えられた。また凝着地図に従った場合、弾性率は DMT 理論で解析することが適当であり、DMT 弾性率の平均値と標準偏差は AFM の DMT 弾性率統計データに近い値を再現できることが証明された。

第5章では HDPE のモデル構造を MD により作成し、23 °Cにおける基礎的なナノ物性をフォース-試料変形量曲線と物性統計データをもとに解析した。MD モデル構造については、分子長にかかわらず全てのモデル内に折り畳み鎖が存在したが、その結晶化度は分子長により異なり、また緩和時間の長さによって異なることを確認した。ナノ物性に関しては、特に n2000 モデルを重点的に評価した。緩和時間の異なるモデルを3種類(10 ns、30 ns、50 ns)作成し、まず 10 ns 緩和モデルで得られたフォース-試料変形量曲線の曲線形状に注目した際、大きく3つのタイプ(Type 1 から Type 3)に分類分けすることができた。また、その背景ではそれぞれ異なる物理的現象が生じていることが明らかとなった。さらに興味深いことに、AFM 測定でも同様の特徴を有するフォース-試料変形量曲線を確認することが

できた。各タイプの背景で生じている物理的現象に注目したところ、フォース-試料変形量曲線 Type 1 では  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  結合伸縮ポテンシャルの変化が支配的であり、その現象としては結晶構造を構成するステムセグメントの屈曲が弾性的応答として生じていることが示唆された。フォース-試料変形量曲線 Type 2 では押し込み過程と引き離し過程で様相が異なり、押し込み過程では結晶間のずれ(結晶粒界の滑り)が主要な現象として生じ、引き離し過程では Type 1 のような結合伸縮も併発していることが考えられる。フォース-試料変形量曲線 Type 3 では結合伸縮に由来する特徴は確認されなかった。一方、Type 2 のように結晶間のずれの特徴は見られるものの、探針が接触した後のフォース-試料変形量曲線は Type 2 とは若干異なり、ある程度押し込んだ時点から曲線の傾きが急激に大きくなる特徴が確認された。その原因として、探針の下の空間に硬い結晶相があることや荷重の負荷による結晶化、局所的な密度の増加などが考えられるが、それを特定するための裏付けは得られなかった。さらに、塑性変形が生じるまで探針を深く押し込んだ場合、微小変形の際には確認されていたフォース-試料変形量曲線形状の特徴がほぼ消失し、いずれも Type 2 に近い曲線に変化することが明らかとなった。しかし、その背景で生じている物理的挙動は Type 1 から Type 3 で若干異なり、探針直下の結晶構造の違いが分子ダイナミクス(分子鎖の屈曲や分子間のずれなど)の違いを与えることが明らかとなった。微小変形における Type 1 から Type 3 までの特徴を簡便に判別するため、各特徴を数値化し、2つの判別パラメータとして扱うこととした。その結果、各タイプの特徴を併せ持った結果や、膨大な AFM データについても簡便に判別することができた。また、探針接触点付近の局所的な結晶化度を対象に解析したところ、各タイプの特徴にある程度合致する分布が得られた。さらに、MD の JKR 弾性率と AFM の JKR 弾性率に対して判別パラメータを適用したところ、類似性のある分布図を得ることができた。

第 6 章では PS と HDPE について、ナノ物性の温度依存性を解析した。PS については、AFM で測定したフォース-試料変形量曲線は高温になるにつれて劇的に変化し、 $T_g$  を超える温度帯では塑性変形を生じることが確認された。また、MD では  $T_g$  に近接した温度帯において弾性率の平均値と標準偏差に特異な変化が見られた。そのフォース-試料変形量曲線は温度の上昇に伴い徐々に形が崩れ、 $T_g$  を大きく超えると押し込み曲線と引き離し曲線がほとんど一致しない形状へと変化した。一方 HDPE では、高温環境下において測定した AFM のナノ物性データに対して、第 5 章で定義した判別パラメータを適用し、温度の影響が具体的にどのような形で結晶構造に影響を与えるのかを調べた。JKR 弾性率を対象に解析すると、加温初期においては結晶粒界の滑りが顕著に表れる一方で結晶構造は保たれていること、(今回の場合)64 °C を超えると結晶構造が粘弾性的になることが判別パラメータにより示された。また、その傾向は JKR 弾性率マッピングからも確認された。試料変形量の温度依存性を調べたところ、高温になるにつれて単峰性のヒストグラムから二峰性のヒストグラムへと推移することが明らかとなった。そこで、試料変形量の変化に対して判別パラメータを適用することにより、ヒストグラム上の違いは結晶粒界の滑りや結晶構造の緩

和と関連付けて考えることができることが明らかとなった。また、(今回の場合)64 °Cを超える温度帯で粘弾性変化が顕著に表れていることが分かった。さらに、ナノ物性で得られた知見をバルク材の粘弾性データと比較するための手段として残余仕事に着目した。AFM で計測した残余仕事とバルク材の  $\tan \delta$  の特徴に相関性が確認された。残余仕事に対して判別パラメータを適用したところ、残余仕事と JKR 弾性率の温度依存性に類似性が確認された。この類似的な変化は残余仕事を粘弾性効果とみなせることを裏付けるものであった。

今回 MD と AFM を相補的に活用することにより、高分子の高次構造がナノ物性に与える影響について明らかとなった。MD と実空間の間にあるスケールは定量的比較に対して課題として残るものの、本論文の手法は、MD と AFM の欠点を補いあい、それぞれの長所を生かすことにより、その課題を解決する考えに基づく。HDPE では MD で得られた知見をもとに判別パラメータを定義し、AFM 測定にフィードバックすることで、温度変化に伴う表面構造の変化とナノ物性の変化を視覚的かつ定量的な観点から解析することができた。本手法は他材料に対する有用性も十分に望めることから、広範な材料について物性と構造の関係解明につながることを期待される。

#### 今後の課題

1. フォース-試料変形量曲線”Type 3”の微小変形領域における特異的变化の原因となる分子挙動の解明
2. 判別パラメータが記述子として適切な指標であるか、妥当性確認の充足
3. 判別パラメータにより解析した HDPE の結晶相とアモルファス相に関する情報を AFM マッピングに落とし込み、マップ上において結晶領域とアモルファス領域を可視化
4. MD と AFM の温度依存性の定量的比較
5. HDPE の  $\beta$  分散と  $\gamma$  分散に関するナノ物性と分子挙動解析
6. ナノ物性の速度依存性解析の充足
7. カンチレバーのばね定数を考慮した MD モデルの構築

## 学術論文・学会発表

### 学術論文

1. Hosoya, R.; Morita, H.; Nakajima, K. Analysis of nanomechanical properties of polyethylene using molecular dynamics simulation. *Macromolecules*, 2020, 53, 6163-6172.

### 学会発表

#### [口頭発表]

1. 細谷亮平、中嶋健 『AFM と MD を用いた高分子材料のナノ物性評価法の検討』 第 68 回高分子学会年次大会 (2019)
2. Ryohei Hosoya, Hiroshi Morita, Ken Nakajima 『Nano scale analysis of plastic materials using molecular dynamics simulation』 第 29 回日本 MRS 年次大会 (2019)
3. 細谷亮平、森田裕史、中嶋健 『MD シミュレーションによる高分子材料のナノ物性解析』 高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会合同討論会 (2019)

#### [ポスター発表]

1. 細谷亮平、中嶋健 『AFM と MD を用いた高分子材料の力学物性評価法の検討』 第 67 回高分子討論会 (2018)
2. Ryohei Hosoya, Hiroshi Morita, Ken Nakajima 『Analysis of nano-mechanical properties of polyethylene using molecular dynamics simulation』 KJJS2019 (2019)

## 受賞歴

1. The Excellence Poster Award. KJJS2019 (2019)

## 引用文献

1. Morita, H.; Nakajima, K.; Nishi, T.; Doi, M. Coarse-grained Molecular Dynamics Simulation Study of Nanorheology and Nanotribology. *J Soc. Rheol.*, 2009, 37 (2), 105-111.
2. Aoyagi, T.; Honda, T.; Doi, M. Microstructural study of mechanical properties of the ABA triblock copolymer using self-consistent field and molecular dynamics. *J. Chem. Phys.*, 2002, 117, 8153
3. Aoyagi, T. Coarse-Grained Molecular Dynamics Study of the Interface of Polymer Blends. *Nihon Reoloji Gakkaishi*, 2009, 37, 75-79
4. Awasthi, A.P.; Lagoudas, D.C.; Hammerand, D.C. Modeling of graphene-polymer interfacial mechanical behavior using molecular dynamics. *Modelling Simul. Matter. Sci. Eng.*, 2009, 17, 015002
5. Tsuruta, H.; Fujii, Y.; Kai, N.; Kataoka, H.; Ishizone, T.; Doi, M.; Morita, H.; Tanaka, K. Local Conformation and Relaxation of Polystyrene at Substrate Interface. *Macromolecules*, 2012, 45, 4643–4649.
6. Yeh, In-Chul.; Andzelm, J. W.; Rutledge, G. C. Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules*, 2015, 48, 4228–4239.
7. Dong, X.; McDowell, D. L.; Kalidindi, S. R.; Jacob, K. I. Dependence of mechanical properties on crystal orientation of semi-crystalline polyethylene structures. *Polymer*, 2014, 55 4248-4257
8. 公益社団法人 新化学技術推進協会編 高分子材料シミュレーション -OCTA 活用事例集-. 化学工業日報社, 2014, 21
9. Kremer, K.; Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 1990, 92, 5057–5086.
10. Kavassalis, T. A.; Sundararajan, P. R. A Molecular Dynamics Study of Polyethylene Crystallization. *Macromolecules*, 1993, 26, 4144–4150.
11. Fujiwara, S.; Sato, T. Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymer chain: Bond-orientational order and conformational defects. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107 (2), 613-622.
12. Yamamoto, T. Molecular dynamics of polymer crystallization revisited: Crystallization from the melt and the glass in longer polyethylene. *J. Chem. Phys.*, 2013, 139, 054903.

13. Wang, J.; Zhu, X.; Lu, X.; Zhou, Z.; Wang, G. On structures and properties of polyethylene during heating and cooling processes based on molecular dynamics simulations. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2015, 1052, 26–34.
14. Sliozberg, Y. R.; Kröger, M.; Chantawansri, T. L. Fast equilibration protocol for million atom systems of highly entangled linear polyethylene chains. *J. Chem. Phys.*, 2016, 144, 154901.
15. Hagita, K.; Fujiwara, S.; Iwaoka, N. Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations. *AIP Advances*, 2018, 8, 115108.
16. Verho, T.; Paajanen, A.; Vaari, J.; Laukkanen, A. Crystal Growth in Polyethylene by Molecular Dynamics: The Crystal Edge and Lamellar Thickness. *Macromolecules*, 2018, 51, 4865–4873.
17. Lee, S.; Rutledge, G. C. Plastic Deformation of Semicrystalline Polyethylene by Molecular Simulation. *Macromolecules*, 2011, 44, 3096–3108.
18. Kim, J. M.; Locker, R.; Rutledge, G. C. Plastic Deformation of Semicrystalline Polyethylene under Extension, Compression, and Shear Using Molecular Dynamics Simulation. *Macromolecules*, 2014, 47, 2515–2528.
19. Yamamoto, T. Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber. *Polymer*, 2013, 54, 3086-3097
20. Higuchi, Y.; Kubo, M. Coarse-grained molecular dynamics simulation of the void growth process in the block structure of semicrystalline polymers. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, 2016, 24, 055006.
21. 田中 敬二、中嶋 健 高分子基礎科学 10 物性 II : 高分子ナノ物性 共立出版, 2017, 34-60.
22. Liang, X.; Nakajima, K. Nanofishing of a Single Polymer Chain: Temperature-Induced Coil–Globule Transition of Poly(N-isopropylacrylamide) Chain in Water. *Macromol. Chem. Phys.*, 2018, 219, 1700394.
23. Liang, X.; Nakajima, K. Investigating the Dynamic Viscoelasticity of Single Polymer Chains using Atomic Force Microscopy. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2019, 57, 1736–1743.
24. Nakajima, K.; Ito, M.; Wang, D.; Liu, H.; Nguyen, H. K.; Liang, X.; Kumagai, A.; Fujinami, S. Nano-palpatation AFM and its quantitative mechanical property mapping. *Microscopy*, 2014, 63, 193-207.
25. Kreuzer, H. J.; Grunze, M. Stretching of single polymer strands: A first-principles theory. *Europhys. Lett.*, 2001, 55, 640–646.

26. Livadaru, L.; Netz, R. R.; Kreuzer, H. J. Interacting chain model for poly(ethylene glycol) from first principles—stretching of a single molecule using the transfer matrix approach. *J. Chem. Phys.*, 2003, 118, 1404-1416.
27. Hugel, T.; Rief, M.; Seitz, M.; Gaub H. E.; Netz R. R. Highly Stretched Single Polymers: Atomic-Force-Microscope Experiments Versus Ab-Initio Theory. *Phys Rev Lett*, 2005, 94, 048301.
28. Wang, W.; Kistler, K. A.; Sadeghipour, K.; Baran, G. Molecular dynamics simulation of AFM studies of a single polymer chain. *Physics Letters A*, 2008, 372, 7007–7010.
29. Yashiro, K.; Furuta, A.; Tomita, Y. Nanoindentation on crystal/amorphous polyethylene: Molecular dynamics study. *Computational Materials Science*, 2006, 38, 136–143.
30. Rocha, J. R.; Yang, K. Z.; Hilbig, T.; Brostow, W. Polymer indentation with mesoscopic molecular dynamics. *J. Mater. Res.*, 2013, 28, 3043-3052.
31. Onofrio, N.; Venturini, G. N.; Strachan, A. Molecular dynamic simulation of tip-polymer interaction in tapping-mode atomic force microscopy. *J. Appl. Phys.*, 2013, 114, 094309.
32. Xia, W.; Song, J.; Hsu, D. D.; Keten, S. Understanding the Interfacial Mechanical Response of Nanoscale Polymer Thin Films via Nanoindentation. *Macromolecules*, 2016, 49, 3810–3817.
33. Ikeshima, D.; Miyamoto, K.; Yonezu, A. Molecular deformation mechanism of polycarbonate during nanoindentation: Molecular dynamics simulation and experimentation. *Polymer*, 2019, 173, 80–87.
34. Bischel, M. S.; Vanlandingham, M. R.; Eduljee, R. F.; Gillespie, J. W. Jr.; Schultz, J. M. On the use of nanoscale indentation with the AFM in the identification of phases in blends of linear low density polyethylene and high density polyethylene. *J. Mater. Sci.*, 2000, 35, 221 – 228.
35. Krigbaum, W. R.; Roe, R. J.; Smith, K. J. Jr. A Theoretical Treatment of the Modulus of Semi—crystalline Polymers. *Polymer*, 1964, 5, 533-542.
36. Roe, R. J.; Smith, K. J. Jr.; Krigbaum, W. R. Equilibrium Degrees of Crystallization Predicted for "Single Pass" and Folded Chain Crystallite Models. *J. Chem. Phys.*, 1961, 35, 1306-1311.
37. Zhou, H.; Wilkes, G. L. Orientation-dependent mechanical properties and deformation morphologies for uniaxially melt-extruded high-density polyethylene films having an initial stacked lamellar texture. *J. Mater. Sci.*, 1998, 33, 287 – 303.
38. Lu, X.; Qian, R.; Brown, N. The effect of crystallinity on fracture and yielding of polyethylenes. *Polymer*, 1995, 36, 4239-4244.

39. Khanna, Y. P.; Turi, E. A.; Taylor, T. J.; Vickroy, V. V.; Abbott, R. F. Dynamic Mechanical Relaxations in Polyethylene. *Macromolecules*, 1985, 18, 1302-1309.
40. Derjaguin, B. V.; Muller, V. M.; Toporov, Y. P. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1975, 53, 314-326.
41. Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 1971, A 324, 301-313.
42. Tabor, D. Surface forces and surface interactions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1977, 58, 2-13.
43. Johnson, K. L.; Greenwood, J. A. An Adhesion Map for the Contact of Elastic Spheres. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1997, 192, 326-333.
44. Maugis, D. Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a Dugdale model. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1992, 150, 243-269.
45. <http://octa.jp>
46. Aoyagi, T.; Sawa, F.; Shoji, T.; Fukunaga, H.; Takimoto, J.; Doi, M. A general-purpose coarse-grained molecular dynamics program. *Comput. Phys. Comm.*, 2002, 145, 267-279.
47. Mayo, S.L.; Olafson, B. D.; Goddard, W.A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, 8897-8909.
48. Hosoya, R.; Morita, H.; Nakajima, K. Analysis of nanomechanical properties of polyethylene using molecular dynamics simulation. *Macromolecules*, 2020, 53, 6163-6172.
49. Negash, S.; Tatek, Y. B.; Tsige, M. Effect of tacticity on the structure and glass transition temperature of polystyrene adsorbed onto solid surfaces. *J. Chem. Phys.*, 2018, 148, 134705.
50. Hudzinsky, D.; Lyulin, A. V.; Baljon, A. R. C.; Balabaev, N. K.; Michels, M. A. J. Effects of Strong Confinement on the Glass-Transition Temperature in Simulated Atactic Polystyrene Films. *Macromolecules*, 2011, 44, 2299-2310.
51. S. Peter, H. Meyer, and J. Baschnagel, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 2006, 44, 2951.
52. J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1986).
53. K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, and J. R. Dutcher, *Phys. Rev. E*, 2001, 63, 031801.
54. M. F. Tse and J. Adhe: *Sci. Technol.*, 1989, 3, 551.
55. Strobl, G. R. *The Physics of Polymers - Concepts for Understanding Their Structures and Behavior* (3rd Ed.). Springer, 2007, 277-283.
56. 梶山 千里 講座・レオロジー (レオロジー学会 編) 高分子刊行会, 1992, 96.

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導を受け賜りました中嶋 健教授、副査をお引き受け頂きました国立研究開発法人産業技術総合研究所の森田 裕史氏に心より感謝の意を表します。研究の機会を与えて頂いたことに加え、研究に対しても社会人としても未熟な私に懇切丁寧にご指導頂きましたこと、厚く御礼申し上げます。また、公聴会と論文審査、最終試験に臨むにあたり、快く審査員をお引き受け頂きました原 正彦教授、宍戸 厚教授、古屋 秀峰准教授、戸木田 雅利准教授に心より感謝申し上げます。また実験を遂行するにあたり、AFMの測定技法やサンプル調整に際して細部にわたるご指導を頂きました伊藤 万喜子氏、研究室にて貴重なご意見を頂きました梁 暁斌助教授、研究員の皆様、研究室メンバーの皆様に感謝申し上げます。