

多様な安定状態を考慮可能なフェーズフィールド法による 熱可塑性樹脂の結晶構造予測

Prediction of Thermoplastic Resin Crystal Structures
Using a Phase Field Method Considering Multiple Stable States

高島利紗¹⁾, 橋口諒²⁾, 大矢豊大³⁾, 大島草太⁴⁾, 横関智弘⁵⁾, 青木隆平⁶⁾

Risa Takashima, Ryo Higuchi, Yutaka Oya, Sota Oshima, Tomohiro Yokozeki, and Takahira Aoki

1) 修(工) 東京大学 工学系研究科 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: takashima-risa475@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)

2) 博(工) 東京大学 工学系研究科 准教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: higuchi@aastr.t.u-tokyo.ac.jp)

3) 博(理) 東京理科大学 先進工学部 助教 (〒125-8585 東京都葛飾区新宿6-3-1, E-mail: oya@rs.tus.ac.jp)

4) 博(工) 東京農工大学 工学研究院 准教授 (〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16, E-mail: oshima@go.tuat.ac.jp)

5) 博(工) 東京大学 工学系研究科 教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: yokozeki@aastr.t.u-tokyo.ac.jp)

6) 博(工) 東京大学 工学系研究科 教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail: aoki@aastr.t.u-tokyo.ac.jp)

Thermoplastic resins can exhibit semi-crystallinity, and their crystal morphology is known to change depending on molding conditions. Furthermore, polymer crystals have been observed to adopt various stable states under different molding conditions. In this study, we propose a phase field method that incorporates the inherent imperfections of polymer crystals. The formulation ensures that changes in stable states do not affect crystallization kinetics. By defining the phase field variable as the local degree of crystallinity, we eliminate discrepancies with its physical interpretation. Crystallization analysis is conducted under varying molding conditions, and the validity of the model is verified from two perspectives: crystal morphology and degree of crystallinity.

Key Words : Phase field simulation, Thermoplastics, Crystallization

1. 緒言

近年、従来の熱硬化性複合材料に対し、リサイクル性に優れる熱可塑性複合材料への注目が高まっている。その母材として用いられる樹脂には、半結晶性を有する種類が存在し、非晶性樹脂に対して強度や剛性・耐熱性を示すことが知られている。半結晶性樹脂は内部に非晶相と結晶相からなる階層的な微細構造を有しており[1]、その結晶化度・結晶構造は成形条件によって変化する。この2つの相の機械的特性の違いにより、成形条件の変化に伴い巨視的な力学特性も変化することが知られており[2]、設計・品質管理上の課題となっている。

熱可塑性複合材料の適用範囲の拡大に向けて、成形条件による結晶構造の変化を考慮する必要がある。高分子の結晶化挙動の解析技術として、複数の相を数学的に一貫した形式で扱いながら結晶形態の予測が可能な、Phase Field法を用いた先行研究が報告されているが、高分子結晶化に特有の結晶化度・球晶半径・結晶化速度の成形温度依存性を定量的に予測可能なモデルは確立されていない。中でも課題となるのは結晶化度の定量予測であり、先行研究の多くはサブミクロンスケールでの結晶構造予測を取り組んでいるが、高分子では結晶鎖の内部にも非晶があり混じることが知られており[3]、この階層的な非均一性が結晶化度の定量予測を困難にしている。例えば、Bahloulら[4,5]は結晶化速度の温度依存性を考慮したモ

ルを提案しているが、結晶化度を過大評価することを報告している。Xuら[6]は、高分子結晶鎖が非晶相を含む多様な安定状態(meta-stability)を有する不完全結晶モデルを考案し、結晶化度の定量評価を可能としているが、球晶半径、結晶化速度の定量評価には至っていない。

これらの背景を踏まえ本研究では、高分子結晶の不完全性、球晶半径、結晶化速度の成形温度依存性を考慮したPhase Fieldモデルを提案し、結晶構造の成形温度依存性を定量評価可能な結晶化解析を実施する。単結晶・多結晶での等温解析を行い、結晶形態・結晶化度から提案手法の妥当性を検証する。

2. 解析手法

(1) 高分子不完全結晶モデル

半結晶性を有する樹脂の結晶成長を表現する解析手法として、Phase Field法を用いる。Phase Field法とは、Phase Field変数と呼ばれる場の変数 ϕ を定義し、その勾配が大きい箇所を界面とすることで、界面移動を ϕ の時間発展方程式を解くことにより表現可能にする手法である。従来のモデルでは、高分子材料特有の部分的な非晶や欠陥を含んだ不完全結晶の成長が再現できておらず、Phase Field変数と物理的意味の間に乖離が生じていた。これを解決するため、本研究では、高分子結晶の多様な安定状態を考慮し、Phase Field変数 ϕ の物理的意味を局所的な結晶化度と

捉えることで、以下のように定義する。

$$\phi = \begin{cases} 0 & \text{… Amorphous} \\ \phi_0 & \text{… Imperfect crystal} \\ 1 & \text{… Perfect crystal} \end{cases} \quad (1)$$

ϕ_0 は結晶中に非晶相を含む不完全結晶を表し、結晶化温度 T_c (過冷却度)の関数として、 $0 < \phi_0(T_c) = 1$ で定義する。実際の高分子結晶では完全結晶が生成されることはほとんどなく、成形温度に応じて変化する安定状態(meta-stability)をもち、 ϕ_0 の導入により多様な安定状態を考慮した結晶化解析を可能にする。このPhase Field変数に対し、非晶($\phi = 0$)と不完全結晶($\phi = \phi_0$)で安定状態を持つ化学的自由エネルギー密度 $f_{\text{local}}(\phi, T)$ をFig. 1のように取る。

この時、自由エネルギー汎関数 $F(\phi)$ は次式で記述できる[4,7]。

$$\begin{aligned} F(\phi) &= \int f_{\text{cryst}}(\phi) dV \\ &= \int [f_{\text{local}}(\phi) + f_{\text{grad}}(\phi)] dV \end{aligned} \quad (2)$$

$$f_{\text{local}}(\phi, T) = W^r \int_0^\phi \phi \left(\frac{\phi_0}{2} - \phi - m(T) \right) (\phi_0 - \phi) d\phi \quad (3)$$

$$f_{\text{grad}}(\phi) = \frac{1}{2} (\varepsilon^r)^2 (\nabla \phi)^2 \quad (4)$$

また、熱力学第二法則により、Phase Field変数の時間発展方程式および熱伝導方程式は、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -M_\phi \frac{\delta F(\phi)}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \\ &= M_\phi^r \left[-\frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon^r \frac{\partial \varepsilon^r}{\partial \theta} \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\varepsilon^r \frac{\partial \varepsilon^r}{\partial \theta} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right. \\ &\quad \left. - W^r \phi (\phi_0 - \phi) \left(\frac{1}{2} \phi_0 - \phi - m(T) \right) \right] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\rho C_p^r \frac{\partial T}{\partial t} = k_t^r \nabla^2 T + \rho \Delta H_c \frac{\partial \phi}{\partial t} \quad (6)$$

である。ここで、 $f_{\text{grad}}(\phi)$ は勾配エネルギー密度を表し、 M_ϕ^r は界面モビリティ、 W^r はエネルギー障壁に関するパラメータ、 ε^r は勾配係数、 ρ は密度、 C_p^r は定圧比熱、 k_t^r は熱伝導率、 ΔH_c は潜熱である。 $m(T)$ は結晶部と非晶部の化学的自由エネルギー密度差を表す温度の関数であり、融点を境に正負が逆転する。これにより、温度が融点より低くなるほど、すなわち過冷却度が大きいほど結晶部でより安定な、化学的自由エネルギー密度が低い状態となるよ

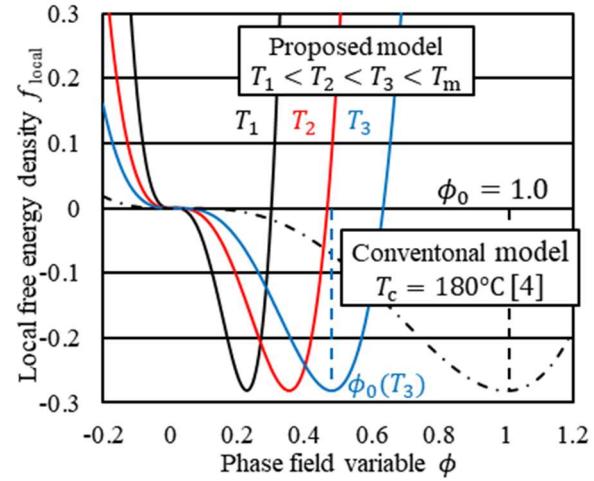


Fig. 1 Local free energy density in proposed model and conventional model.

う定義している。

ここで、化学的自由エネルギー密度の安定点を $\phi = 1$ ではなく $\phi = \phi_0$ とする場合、Phase Field変数の値域、化学的自由エネルギーの絶対値、 ϕ の勾配およびラプラスアンの値が変化する。これに伴い、自由エネルギー汎関数における f_{local} と f_{grad} とのバランスが崩れ、結晶化反応のkineticsへ影響が生じる。

これを防ぐため、平衡状態における自由エネルギー、界面幅、界面エネルギー、界面モビリティが ϕ_0 によらないという条件に基づき、支配方程式(式(3)~(6))のパラメータを ϕ_0 の関数で表現し、結晶化反応のkineticsが ϕ_0 の影響を受けないように定める。これに加え、長さ、温度、時間に關して無次元化を施すことにより、以下の無次元化支配方程式を得る。

$$\tau^* \hat{\varepsilon}^r \frac{\partial \phi}{\partial \hat{t}} = M_\phi^r \left[\begin{array}{l} \hat{\nabla} \cdot \left(\frac{1}{2} (\hat{\nabla} \phi)^2 \frac{\partial (\hat{\varepsilon}^r)^2}{\partial \hat{\nabla} \phi} \right) \\ -W \phi (\phi - \phi_0) \left(\phi - \frac{1}{2} \phi_0 + m^r(\hat{T}) \right) \\ + \hat{\nabla} \cdot (\hat{\varepsilon}^r \hat{\nabla} \phi) + a \phi (\phi_0 - \phi) R_v \end{array} \right] \quad (7)$$

$$\frac{\partial \hat{T}}{\partial \hat{t}} = \hat{\nabla}^2 \hat{T} + \bar{K}^r \frac{\partial \phi}{\partial \hat{t}} \quad (8)$$

$$m^r(\hat{T}) = \frac{a_k^r}{\pi} \arctan(\gamma(1 - \hat{T})) \quad (9)$$

ここで、 $\hat{T} = (T - T_c)/(T_m - T_c)$ 、 $\tau^* = k_t^r / \rho C_p^r \varepsilon^r M_\phi^r$ 、 $\bar{K}^r = \Delta H_c / C_p^r (T_m - T_c)$ である。また、代表長さ D 、代表時間 $\tau = D^2 \rho C_p^r / k_t^r$ を用いて、 $d\hat{x} = dx/D$ 、 $d\hat{y} = dy/D$ 、 $d\hat{t} = dt/\tau$ である。式(7)の R_v は $R_v \in [-1/2, 1/2]$ の一様乱数であり、 $a \phi (1 - \phi) R_v$ は界面ノイズを示す。

さらに本稿では、Bahloulら[4]の手法に倣い、高分子材料における結晶化速度の温度依存性の性質を導入した。詳細は割愛するが、無次元化支配方程式(7),(8)中の τ^* 、 \bar{K}^r

を無次元化温度 \hat{T} の関数として次式のように定義する。

$$\tau^*(T_c) = \begin{cases} \tau_0^* & (T_g \leq T_c \leq T_{cmax}) \\ \tau_0^*/H(T_c) & (T_{cmax} \leq T_c \leq T_m^0) \end{cases} \quad (10)$$

$$\hat{K}^r(T_c) = \begin{cases} \hat{K}_0^r/H(T_c) & (T_g \leq T_c \leq T_{cmax}) \\ \hat{K}_0^r & (T_{cmax} \leq T_c \leq T_m^0) \end{cases} \quad (11)$$

$$\text{with: } H(T_c) \cong h_0 \exp\left(-\frac{h_1}{T_c - T_\infty}\right) \exp\left(-\frac{h_2}{T_m^0 - T_c}\right) \quad (12)$$

ただし、 T_{cmax} は結晶化速度が最大となる温度、 h_1, h_2 はそれぞれ分子が結晶面に組み込まれるのに必要な分子鎖輸送に要する自由エネルギー、結晶形成に必要な自由エネルギーに関するパラメータであり、先行研究⁷⁾により同定した値を用いた。以上のモデルを用いることにより、結晶化速度と結晶化度、結晶構造に影響を及ぼす2つの因子を考慮した、不完全性を持つ結晶化のモデル化を可能にする。

(2) 核生成速度

Phase Field法では結晶成長しか扱うことができないため、加えて一次核生成モデルを導入している。高分子材料の均一核生成における核生成速度 dN/dt は、分子輸送に要する自由エネルギーに関するパラメータ C_1 、核形成に必要な自由エネルギーに関するパラメータ C_2 を用いることにより、式(13)で表される[8]。

$$\frac{dN(T(t))}{dt} = N_0 \exp\left[-\frac{C_1}{T(t) - T_\infty}\right] \exp\left[-\frac{C_2(T(t) + T_m)}{T(t)^2(T_m - T(t))}\right] \quad (13)$$

核生成速度は結晶化速度と併せて球晶のサイズに影響を及ぼすことが知られている。等温結晶化過程において、 $T_c = 120^\circ\text{C}$ で $10\mu\text{m}$ 、 $T_c = 160^\circ\text{C}$ で $20\mu\text{m}$ 、 $T_c = 220^\circ\text{C}$ で $30\sim40\mu\text{m}$ のサイズの球晶が実験[9]によって観察されており、これをもとにパラメータ同定を行い[10]、得られた C_1, C_2, N_0 の値を用いる。解析では式(13)の核生成速度に基づいた確率のもと、核の配置をランダムに決めている。

3. 等温結晶化解析

(1) 解析条件

本研究ではPolyphenylene sulfide (PPS)単体での結晶化解析を行う。用いた材料定数をTable 1に示す。 ϕ_0 は実験[11]で取得した結晶化度をもとに逆同定し、結晶化温度の1次関数として線形補完した値を用いた。ここで、 T_g, T_c と T_m の関係式、 T_m^0 の値はPPSに関する実測値[11]を用いる。その他の材料定数は樹脂種の異なる先行研究[4]と同じと仮定した。厚み方向に十分に薄く、均一にみなせるという仮定のもと、2次元解析を行う。解析は式(7), (8)を有限差

分法により離散化することで実施した。また、結晶構造の周期性を仮定し、解析時に周期境界条件を適用した。

(2) 単結晶解析

提案した高分子不完全結晶モデルの妥当性を検証するため、1つの結晶核に対する成長についての結果を示す。初期条件として解析領域の中心に核を配置し、代表として $T_c = 180^\circ\text{C}$ の等温条件のもと、 ϕ_0 の変化による結晶形態への影響がないことを確かめるため、界面ノイズを切った状態で解析を行った。 ϕ_0 の値として、従来モデルと同じ $\phi_0 = 1.0$ 、その $1/2$ である $\phi_0 = 0.5$ 、線形補完の関数に $T_c = 180^\circ\text{C}$ を代入した値の3条件をとっている。解析領域を $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 、メッシュサイズ 500×500 で解析を行った結果をFig. 2に示す。ただし、Phase Field変数のコンター範囲、並びに経過時間は全て同じである。結晶化温度 T_c が共通の場合、 ϕ_0 を変化させても結晶形態・結晶化kineticsに影響を及ぼさないうえ、結晶部は入力として与えた ϕ_0 の値にて結晶化が完了している。これにより、高分子結晶の不完全性・meta-stabilityを考慮しつつ、従来モデルと同様に結晶化kineticsを扱うことができるPhase Field結晶化モデルの構築に成功したと考えられる。

(3) 多結晶解析

非均一構造において周期性を仮定する上では、解析領域のサイズが十分に大きく、非均一性の特徴を適切に反映している必要がある。そのため、本研究では球晶半径を指標とし、予備解析としてシステムサイズを変更した解析を行った。ただし、差分格子は $0.1\mu\text{m}$ 四方で一定とした。

Table 1 Parameters of PPS in crystallization simulation.

$T_g = 100^\circ\text{C}$	$T_m^0 = 280.5^\circ\text{C}$	$T_{cmax} = 180^\circ\text{C}$
$\tau_0^* = 3.0$	$d\hat{t} = 0.1$	$W^r = 2.0/\phi_0^4$
$\hat{\varepsilon}^r = 1/3\phi_0$	$\hat{K}^r = 1.4/\phi_0$	$D = 10^{-7} \text{ m}$
$a = 0.02/\phi_0$	$a_k^r = 0.9\phi_0$	$\gamma = 10$
$d\hat{x} = d\hat{y} = 1$		

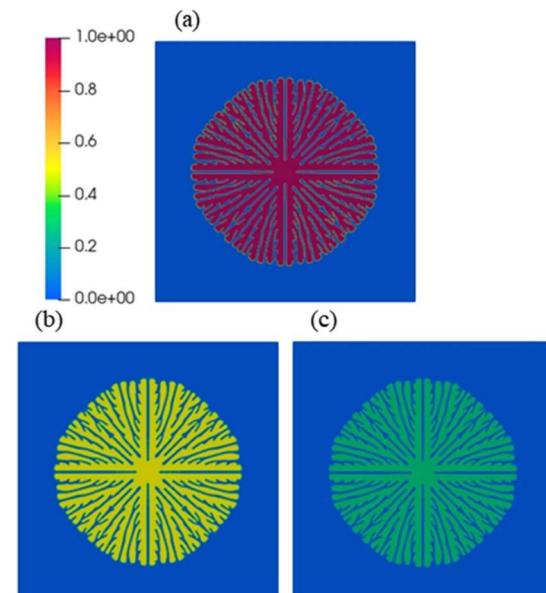


Fig. 2 Single crystal simulation in $T_c = 180^\circ\text{C}$ with different ϕ_0 . (a) $\phi_0 = 1.0$, (b) $\phi_0 = 0.5$, (c) $\phi_0 = 0.271$.

球晶半径は解析領域の面積を領域内の核数で除した面積を円近似することで算出している。 $T_c = 180^\circ\text{C}$ の等温条件の解析により得た、システムサイズと球晶サイズの関係をFig.3に示す。ただし、各システムサイズにおいて3回ずつの解析を行うことにより、核生成におけるランダム性を考慮している。Fig.3により、解析領域の1辺を100 μm としても球晶半径への影響が小さいものとし、以降の解析は100 μm 四方、メッシュサイズ1000×1000として解析を行う。

結晶化度の定量予測のため、結晶化速度が最大となる結晶化温度 $T_{c\max} = 180^\circ\text{C}$ に加え、 $T_{c\max} \pm 30^\circ\text{C}$ となる $T_c = 150, 210^\circ\text{C}$ において、等温条件下のもと解析を行った。Fig.4に得られた結晶構造を、Table 2に結晶構造から算出した結晶化度を示す。ただし、Fig.4(d)は従来モデル[4]で $T_c = 180^\circ\text{C}$ とした際の解析結果であり、センターの範囲は ϕ_0 に関わらず全て共通であることに注意されたい。結晶化温度による比較を行うと、低温ほど結晶化度が低い不完全性を持った結晶を形成し、球晶半径も温度上昇に伴って増加する傾向を取得することに成功している。また、Table 2に示すように、従来モデルでは結晶化度を大幅に過大評価するものの、本研究での提案モデルにより、結晶化度における実験値との定量的な比較が可能となった。

4. 結言

本研究では、半結晶性を有する熱可塑性樹脂に対し、成形条件に依存した結晶構造を表現可能な数値解析モデルを構築することを目的とした。Phase Fieldモデルにおいては、高分子結晶の不完全性を考慮するため、結晶化温度依存のポテンシャルを導入し、多様な安定状態を表現可能にした。構築したモデルで等温結晶化解析を行い、結晶構造を評価するまでの指標となる、結晶化速度・結晶化度・球晶半径の定量評価を実現した。今後は時間的・空間的温度勾配を与えた解析により、本稿で述べた手法の妥当性を多角的に検証しつつ、精度向上が望まれる。

参考文献

- [1] Asanishi, M., et al.: Polymer Spherulite Growth Simulation during Crystallization by Phase-Field Method, Proceedings of AES - ATEMA' 2007 International Conference, pp.6-10, 2007.
- [2] Oshima, S. et al.: Cooling rate-dependent mechanical properties of polyphenylene sulfide (PPS) and carbon fiber reinforced PPS (CF/PPS), *Composite Part A*, Vol.164, 107250, 2023.
- [3] Hosemann, R.: Crystalline and Paracrystalline Order in High Polymers, *J. of Applied Physics*, Vol.34, pp.25-41, 1963.
- [4] Bahloul, A., et al.: An enhanced phase field model for the numerical simulation of polymer crystallization, *Polymer Crystallization*, Vol.3, e10144, 2020.

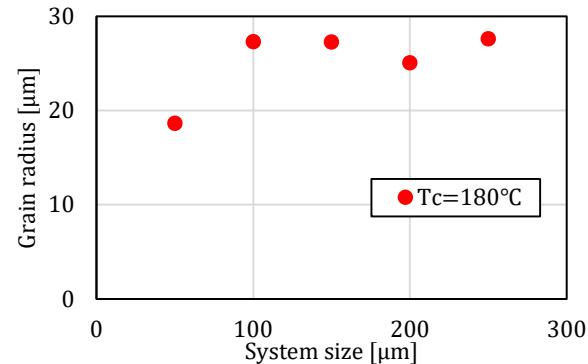


Fig. 3 Relationship between grain radius and system size in simulation.

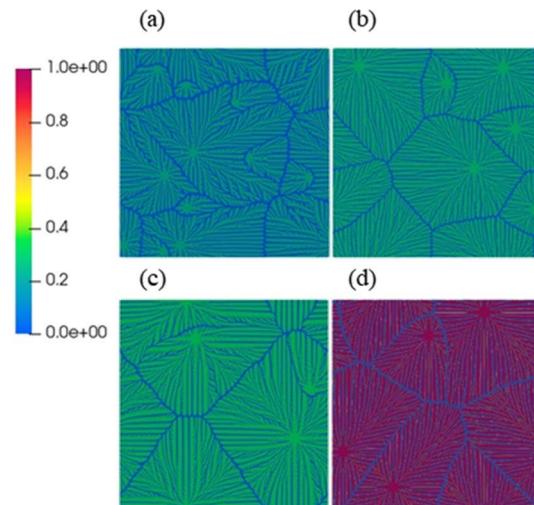


Fig. 4 Distribution of phase field variable crystallized at different temperatures; (a) 150°C, (b) 180°C, (c) 210°C, and (d) 180°C (conventional model).

Table 2 Comparison of crystallinity X_c obtained in the simulation and experiment [11].

T_c [°C]	150	180	210
Simulation	0.144	0.193	0.222
Simulation (Conventional model) [4]	0.628	0.716	0.710
Experimental results [11]	0.17	0.18	0.23

- [5] crystallization to full-field micromechanical simulations of semi-crystalline polymers, *Computational Materials Science*, Vol.199, 110685, 2021.
- [6] Xu, H., et al.: Phase-field modeling on morphological landscape of isotactic polystyrene single crystals, *Physical Review E*, Vol.72, 011804, 2005.
- [7] Kobayashi, R.: Modeling and numerical simulations of dendritic crystal growth, *Physica D*, Vol.63, pp.410-423, 1993.
- [8] Pantani, R., et al.: Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers, Vol.30, *Progress in Polymer Science*, pp.1185-1222, 2005.

- [9] Furushima, Y., et al.: Crystallization/Melting Kinetics and Morphological Analysis of Polyphenylene Sulfide, *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.219, 1700481, 2018.
- [10] 高島ら, 成形温度を考慮した結晶性熱可塑性樹脂の力学特性予測, 計算工学講演会論文集, Vol.29, B-12-04, 2024.
- [11] 加藤ら: PPS および CF/PPS の結晶化挙動に関する実験的・解析的研究, 日本複合材料学会誌, Vol.50, pp.8-18, 2024.