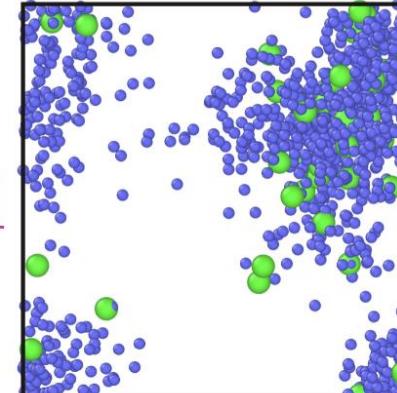


粗視化分子動力学による高分子劣化のメソスケールシミュレーション

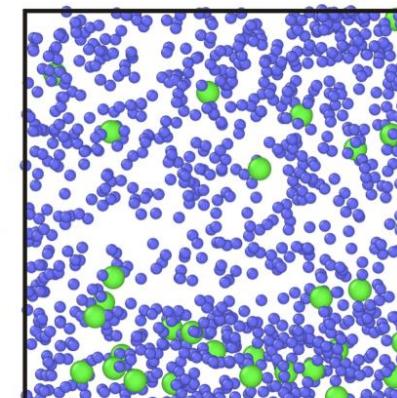


$$k_3 \langle \tau_R \rangle > 1$$



鎖緩和より反応が早い
不均一な劣化進行

$$k_3 \langle \tau_R \rangle < 1$$



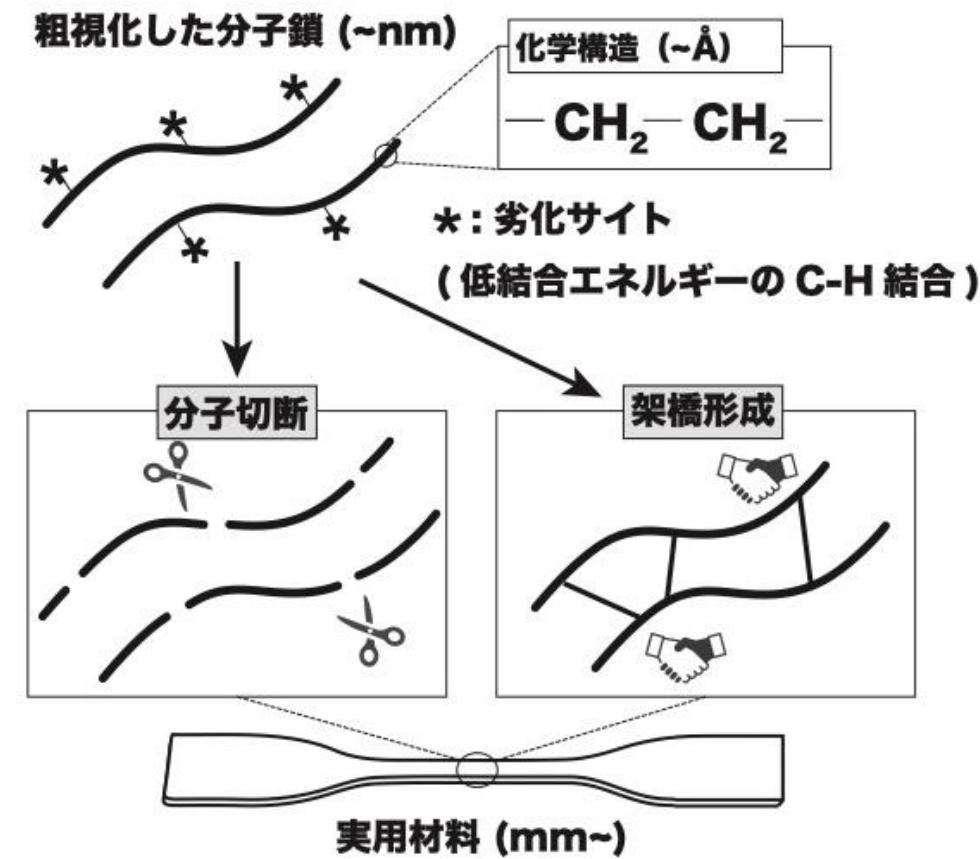
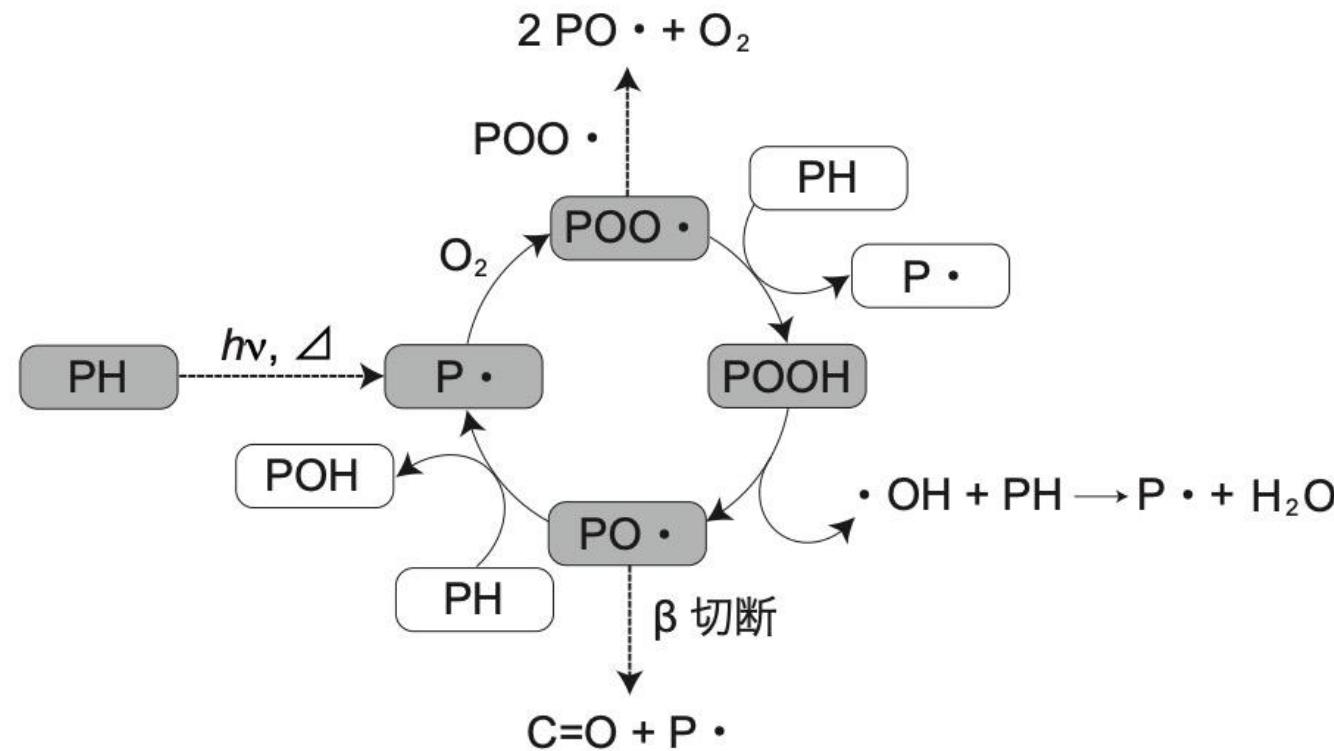
鎖緩和より反応が遅い
均一な劣化進行

- 鎖ラジカル
- 切断末端

k_3 : 酸化劣化における水素引き抜きの反応頻度

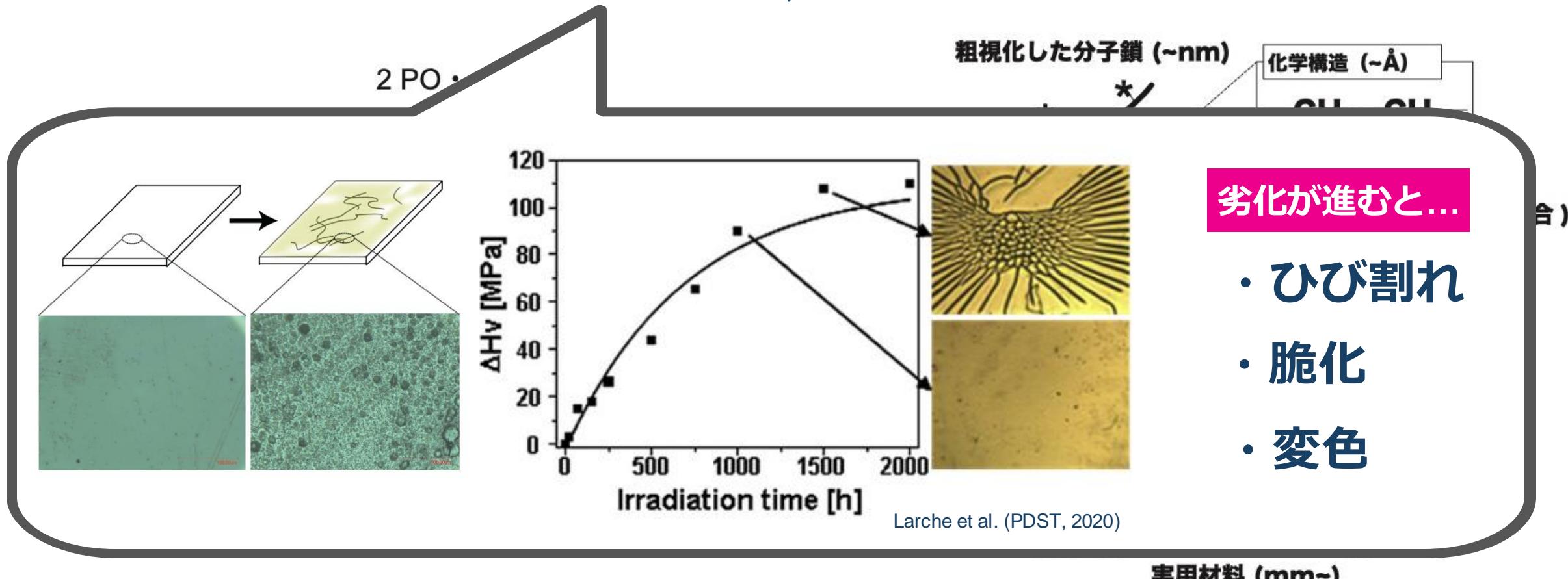
高分子劣化の基礎論

- ・リアルで問題になるのはラジカルを介した（比較的緩やかに起こる）劣化反応（油と同じ！）
 - ・ラジカル過程に含まれる分子鎖形態変化（切断、架橋）によって物性変化が起こる。



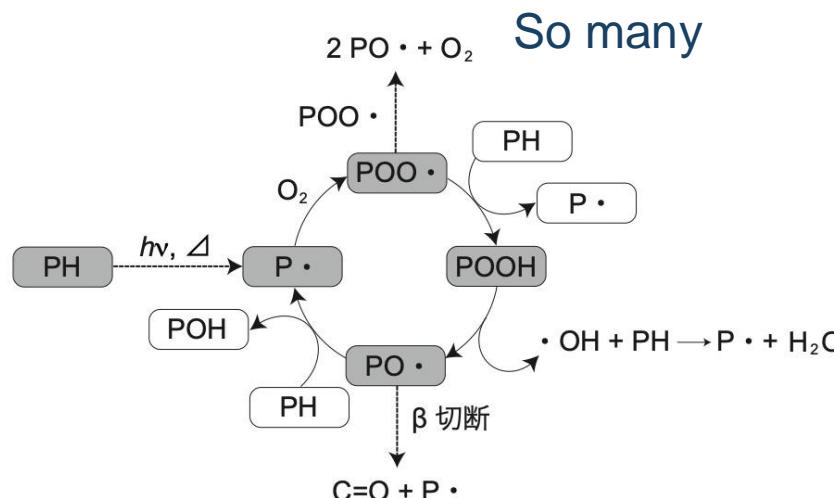
高分子劣化の基礎論

- リアルで問題になるのはラジカルを介した（比較的緩やかに起こる）劣化反応（油と同じ！）
- ラジカル過程に含まれる分子鎖形態変化（切断，架橋）によって物性変化が起こる。



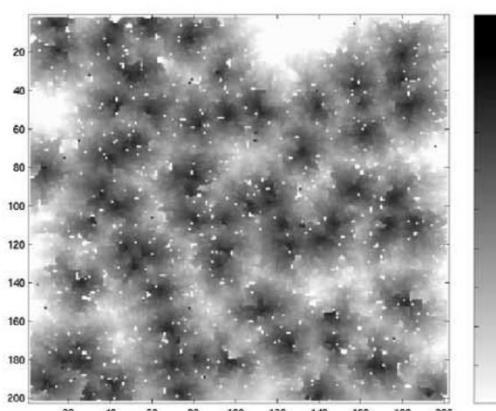
Sophisticated models proposed to across multiple spatial-scales from Audouin, Verdu, et al. (1994) : mechanistic modeling of oxidation^[1]

Kinetic model (+O₂ diff.)



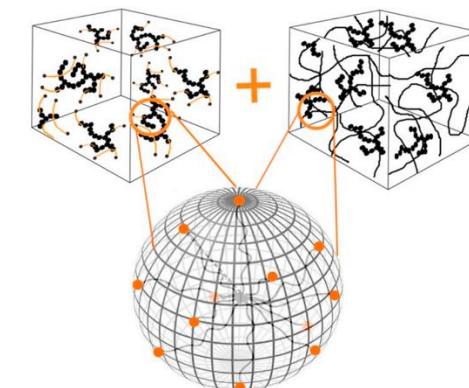
Infectious spreading^[2]

Goss, George (2001)



Constitutive Eq.^[3]

Mohammadi, Dargazany (2019)



Micro. ←

→ Macro.

DFT simulation^[4]

Ahn, Roma, Colin (2022)



Kinetic Monte Carlo^[5]

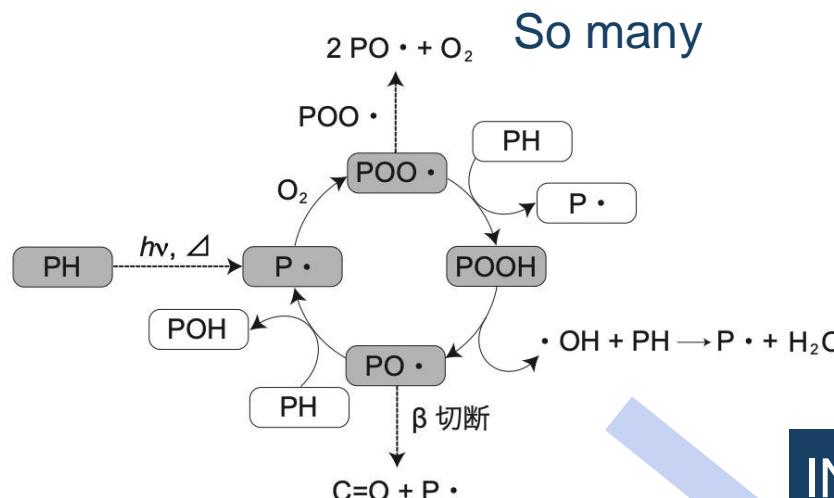
Gervais, Ngono, Balanzat (2021)

[1] L. Audouin, et al. J. Mater. Sci., 1994, [2] B. G. S. Goss, M. D. Barry, D. Birtwhistle, G. A. George, PDST, 2001, [3] H. Mohammadi, R. Dargazany, Int. J. Plast., 2019

[4] Y. Ahn, G. Roma, X. Colin, Macromolecules, 2022, [5] B. Gervais, Y. Ngono, and E. Balanzat, PDST, 185, 109493, 2021 .

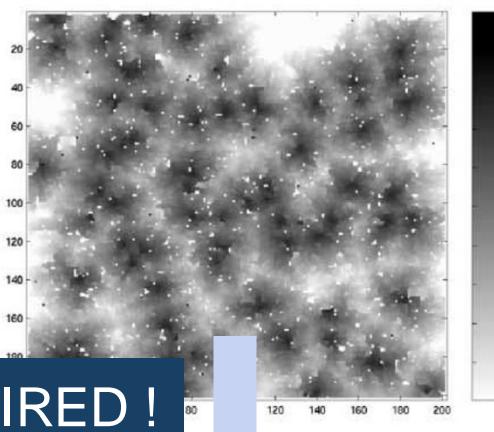
Sophisticated models proposed to across multiple spatial-scales from Audouin, Verdu, et al. (1994) : mechanistic modeling of oxidation^[1]

Kinetic model (+O₂ diff.)



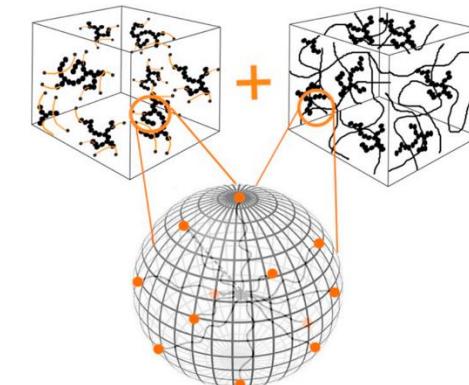
Infectious spreading^[2]

Goss, George (2001)



Constitutive Eq.^[3]

Mohammadi, Dargazany (2019)



INSPIRED !

CGMD simulation
for Hetero. aging

DFT simulation^[4]

Ahn, Roma, Colin (2022)

Macro.

Kinetic Monte Carlo^[5]

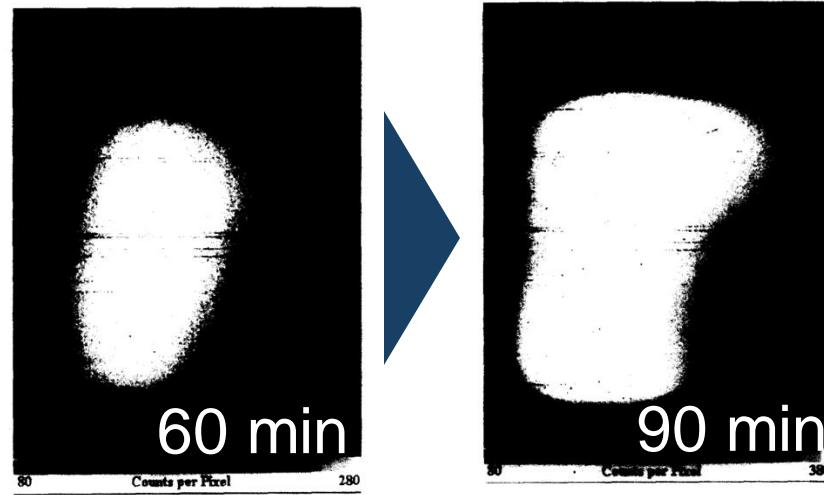
Gervais, Ngono, Balanzat (2021)

[1] L. Audouin, et al. J. Mater. Sci., 1994, [2] B. G. S. Goss, M. D. Barry, D. Birtwhistle, G. A. George, PDST, 2001, [3] H. Mohammadi, R. Dargazany, Int. J. Plast., 2019

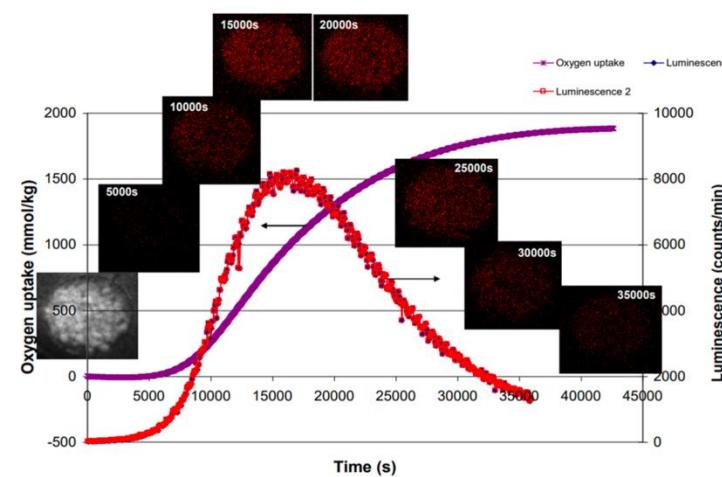
[4] Y. Ahn, G. Roma, X. Colin, Macromolecules, 2022, [5] B. Gervais, Y. Ngono, and E. Balanzat, PDST, 185, 109493, 2021 .

Radical transportation is important key^[6-8]

Celina et al.
(1995)

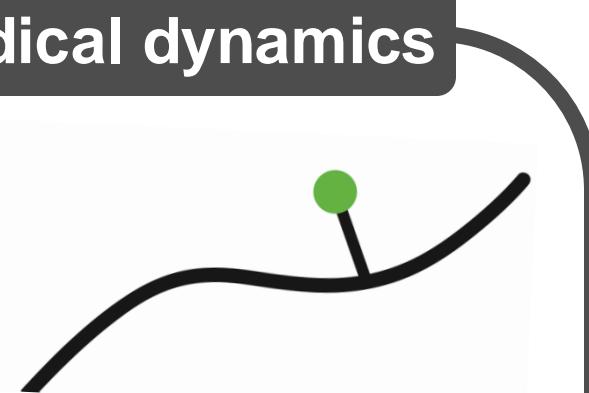


Gijssman, Hamskog
(2006)



2-types of radical dynamics

Chain radical



~ polymer segment diffusivity

Free radical



~ Langevin Eq. in viscoelastic liq.

To handle Radical diffusion / Inter-chain reaction (H-abstraction)

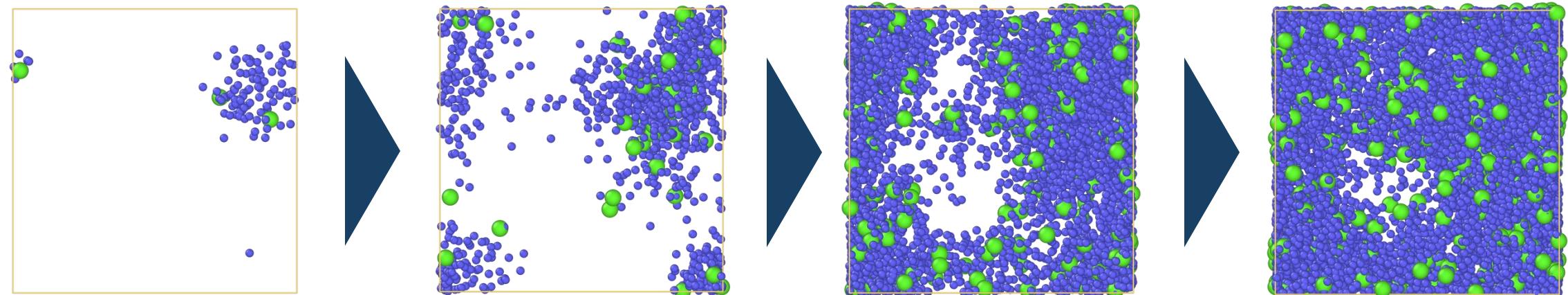
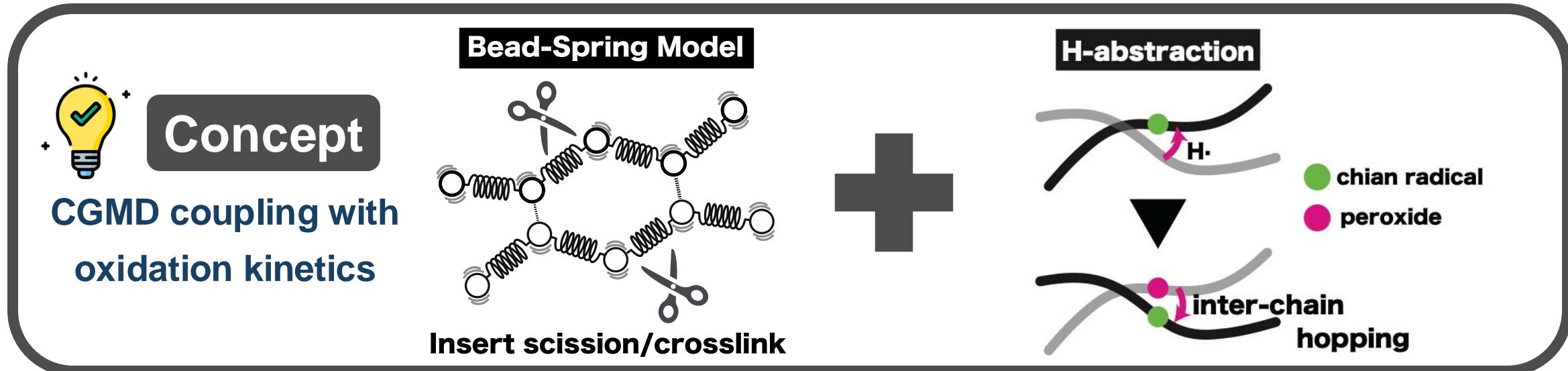


Fig. Snapshots of oxidative aging simulation (blue: scission site (damaged site), green: chain radical)

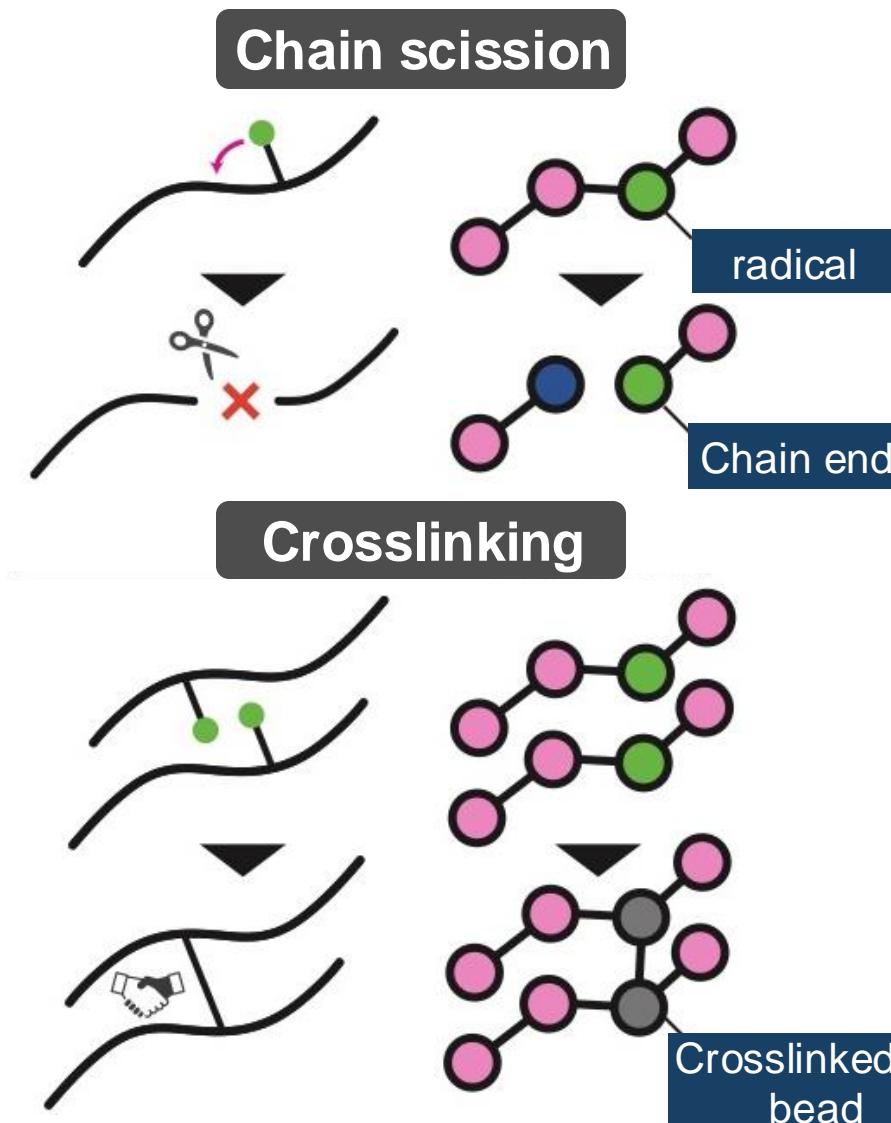
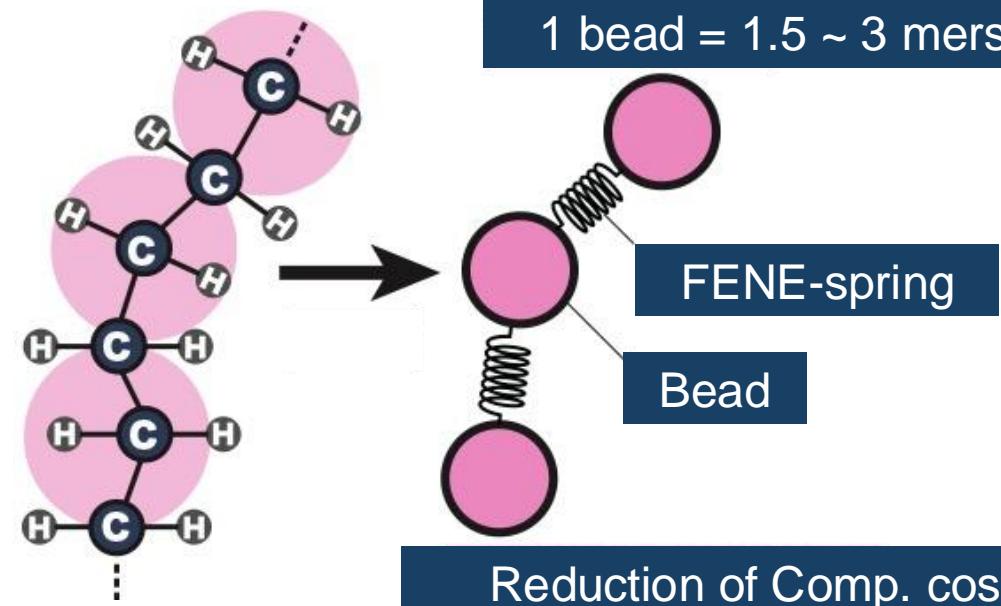
CG models are effective for calculating long-term dynamics

Q. Why CG model ? A. Oxidation is mild process

Full atom MD is very time-consuming
simulating $\mu\text{s} > 1\text{yr}$. even with supercomputer

Kremer-Grest model

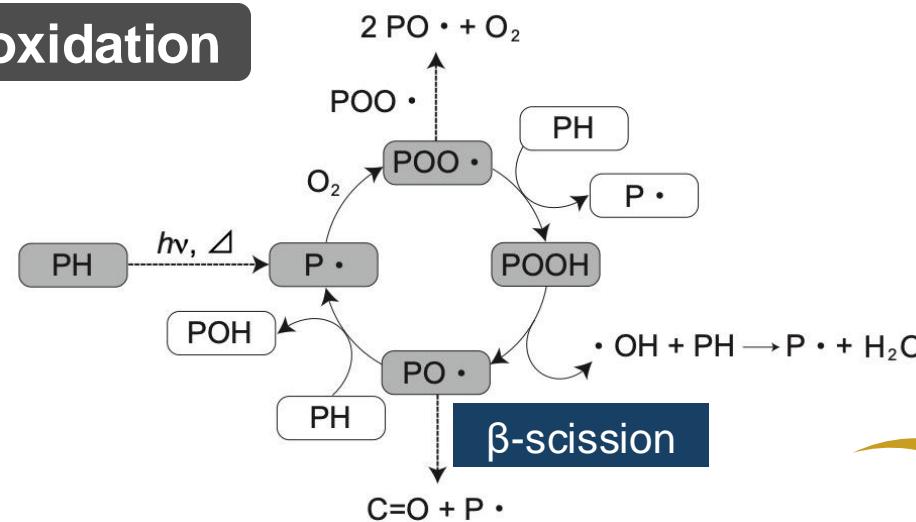
FENE + WCA with NVT ensamble



For simplicity, auto-oxidation in OER (oxygen excess) focused

Stochastic reaction events with cutoff $r_c = 2^{1/6}\sigma$

Auto-oxidation



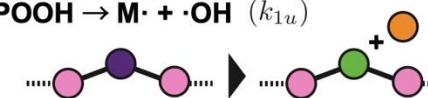
Thermal oxidation of PP^[9] @ 180°C under OER

$$k_{1u}/k_3 = 1.6 \times 10^{-4}, k_{1b}/k_3 = 5.8 \times 10^{-3}$$

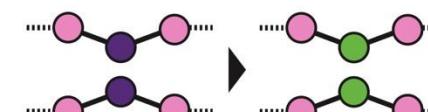
Input parameter: k_3 (H-abstraction rate)

Reaction topology templates

Unimolecular POOH decomposition



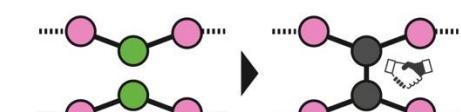
Bimolecular POOH decomposition



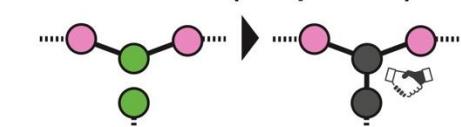
Chain scission



Crosslinking (H-type)



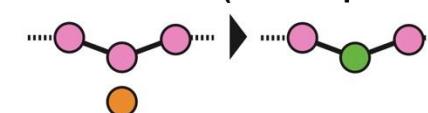
Crosslinking (Y-type)



Hydrogen abstraction (chain radical)



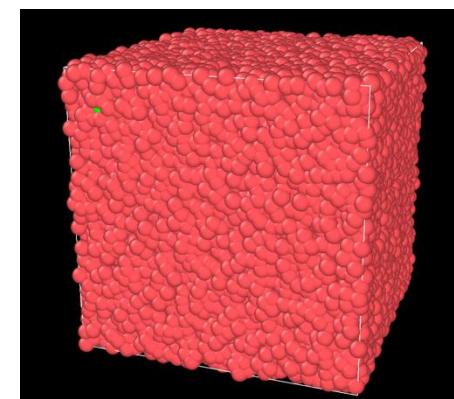
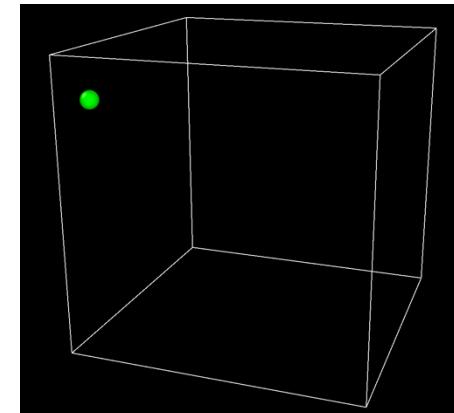
Hydrogen abstraction (free radical)





Polymer melt oxidation, main parameters are k_3 vs τ_R

- Code: **LAMMPS** (23-Jun2022) coupled with **REACTION package**^[10]
- 2560 Kremer-Grest chains (N=100, **unentangled system**)
- Standard KG parameter^[11], timestep: $\Delta t = 0.005\tau$, segment number density: $\rho^* = 0.85$
- **Rouse (longest) relaxation time** of N=100 chain: $\tau_{R_0} = 2 \times 10^4 \tau_{LJ}$
- Considered distinct 4 cases with different $k_3 \tau_{R_0} = 60, 1.2 \times 10^2, 2.4 \times 10^2, 1.2 \times 10^3$
- Add **just the one free radical**, then begin the oxidative aging simulation.

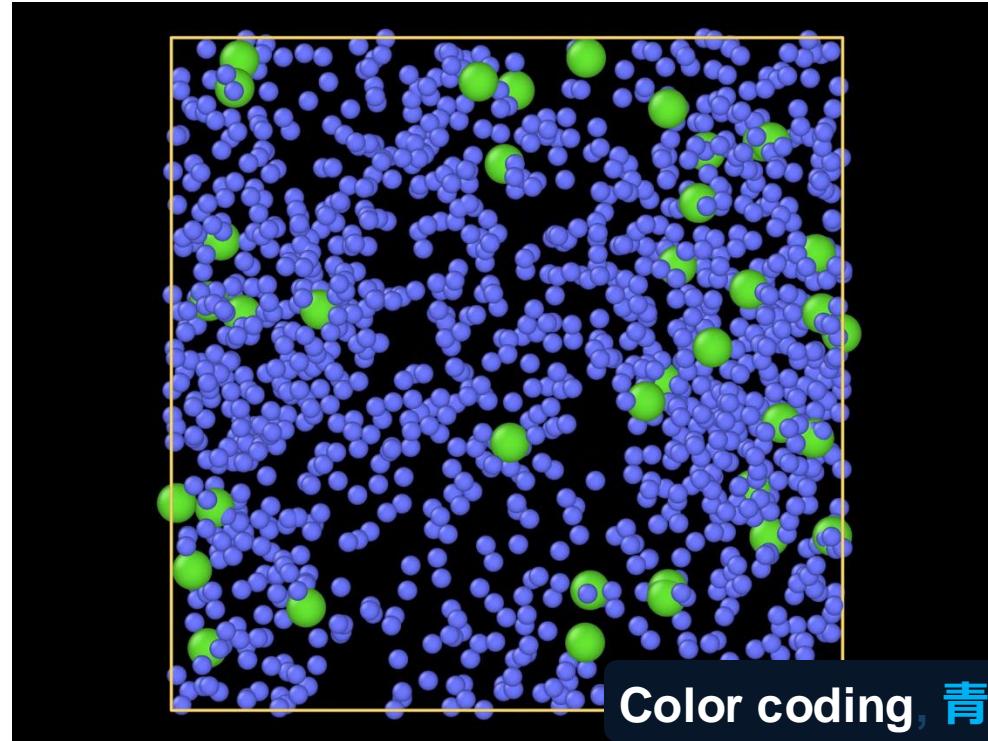


Supported by Nagoya University High Performance Computing Research Project for Joint Computational Science

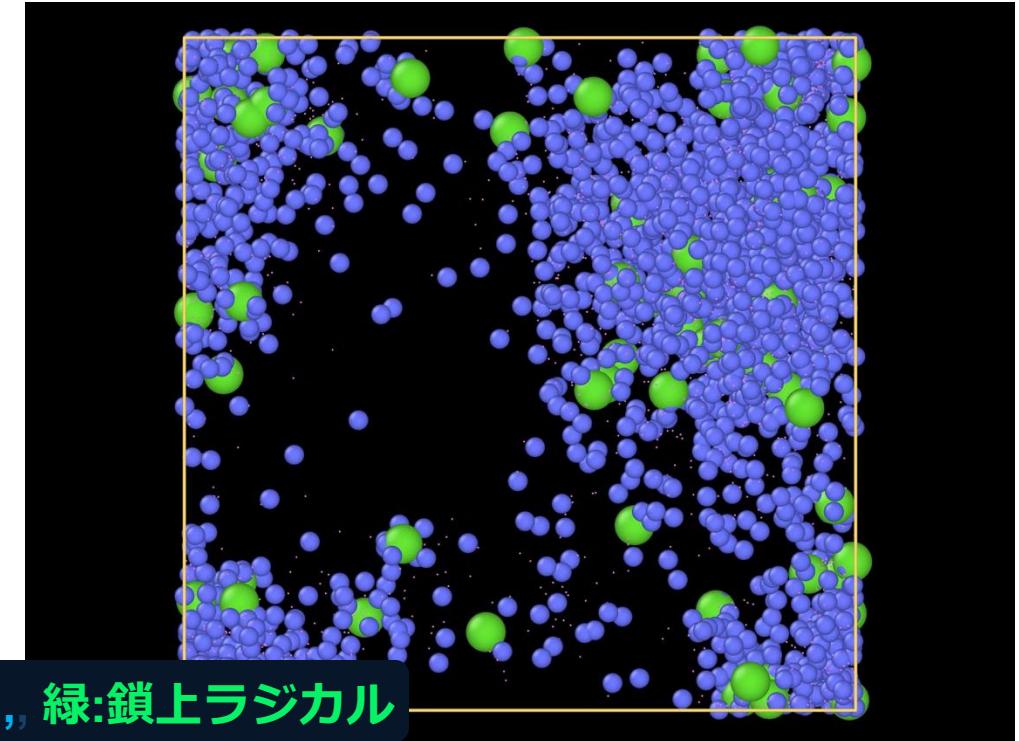
非平衡劣化シミュレーション（高分子の溶融体の場合）

- Case 1 鎮の最長緩和時間と平均水素引き抜き反応時間が同程度 ($k_3\tau_R = 1$)
- Case 2 水素引き抜き反応の方が鎮の緩和より早く起こる ($k_3\tau_R = 10$)

Case 1 Moderate reaction ($k_3\tau_R = 1$)



Case 2 Fast reaction ($k_3\tau_R = 10$)



高分子溶融体の劣化まとめ

特徴的反応である水素引き抜き反応が緩和に先行すると不均一劣化を呈する

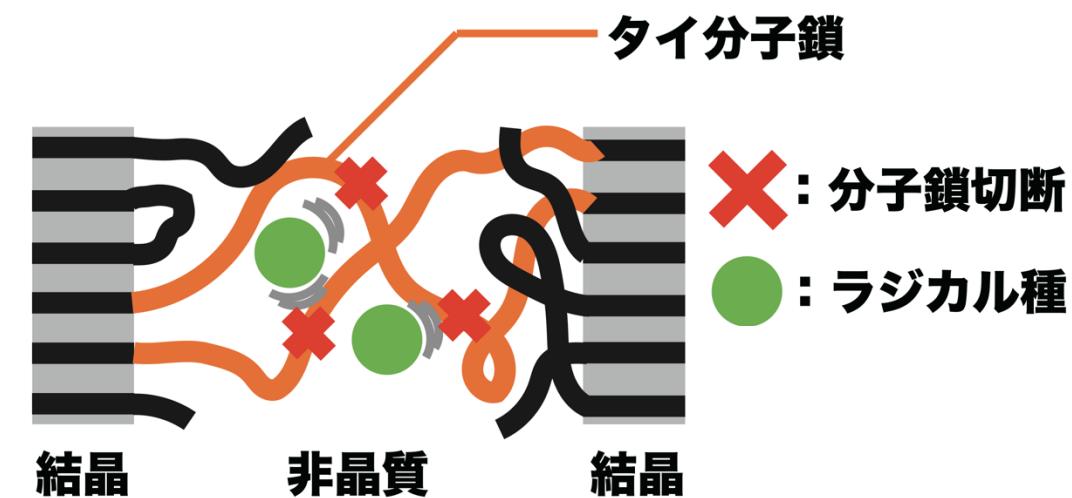
<u>Features</u>	Hetero.	Homo.	動的不均一性との関係
$k_3 \langle \tau_R(\alpha) \rangle$	>1 (reaction)	<1 (diffusion)	<input checked="" type="checkbox"/> 高分子溶融体 <input type="checkbox"/> 結晶性高分子の非晶部 <input type="checkbox"/> 架橋樹脂
Reaction	delay	-	
MWD	non-random	random	あり なし

結晶性高分子固体への応用

劣化の空間構造をラジカル輸送が支配^[1,2]

鎖ラジカルの拡散 + 水素引き抜き反応によるinter-chain hopping

非晶部では分子鎖の運動は拘束される、劣化動態はどうなる？

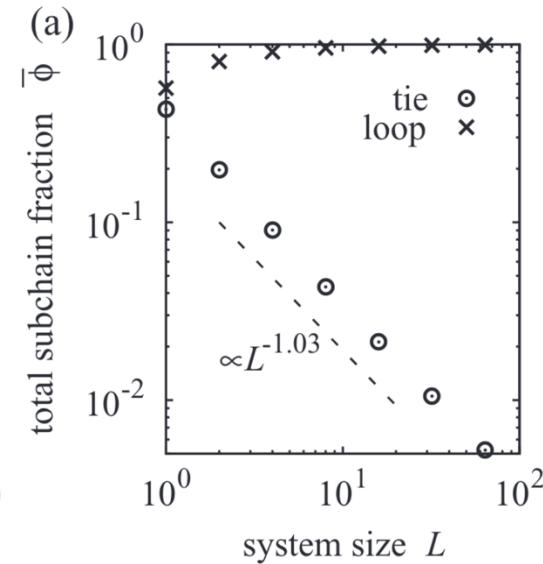
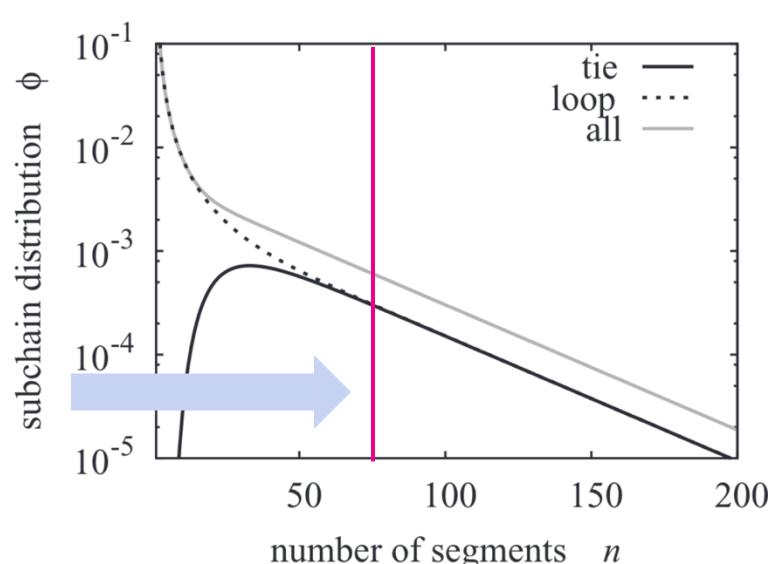


モデリング：初期構造に課すべき条件

既報のSCF計算^[3]に整合するように系を設計

- 初期subchain3種: **tie鎖, loose loop鎖, tight loop鎖** (シリアル鎖, 浮遊鎖なし)
- 長鎖に対して, $\phi_{\text{tie}} : \phi_{\text{loose loop}} = 1 : 1$
- 非晶部厚さ l_a に対し, $\phi_{\text{tie}} \propto l_a^{-1}$

ある程度長い鎖では, tie/loop比は1

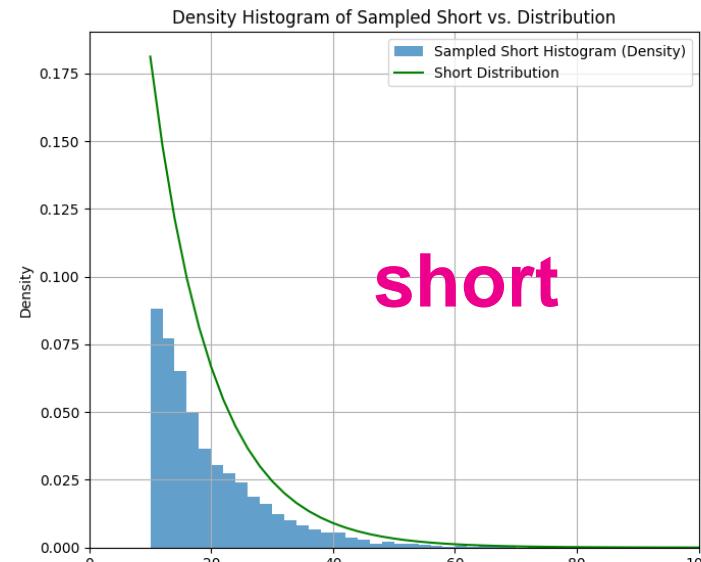


モデリング：鎖長分布をサンプリング

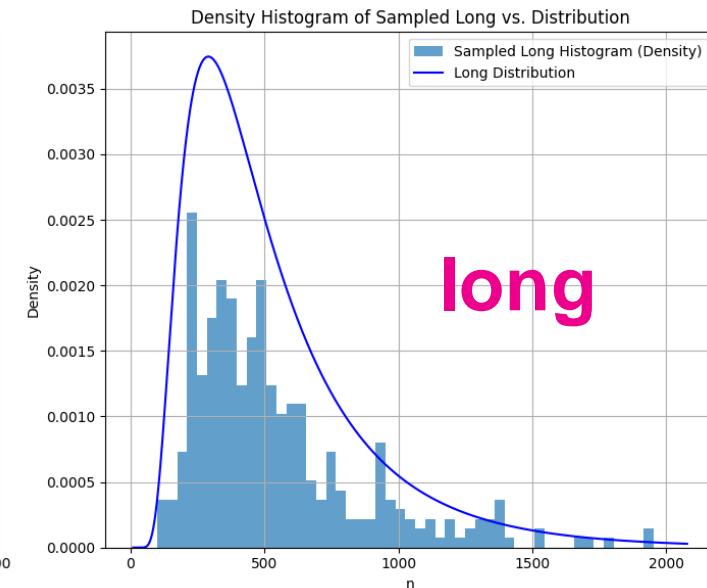
短鎖 $\sim \lambda \exp(-\lambda n)$, $\lambda = 1/10$ を設定 ($n < 10$ を棄却した指数分布)

長鎖 $\sim \left(\frac{\bar{n}}{n}\right)^2 \exp\left(-1.4\frac{\bar{n}}{n} - 0.9\frac{n}{\bar{n}}\right)$ (SCF計算^[3]から, \bar{n} はシステムサイズ依存)

tight loop用



short



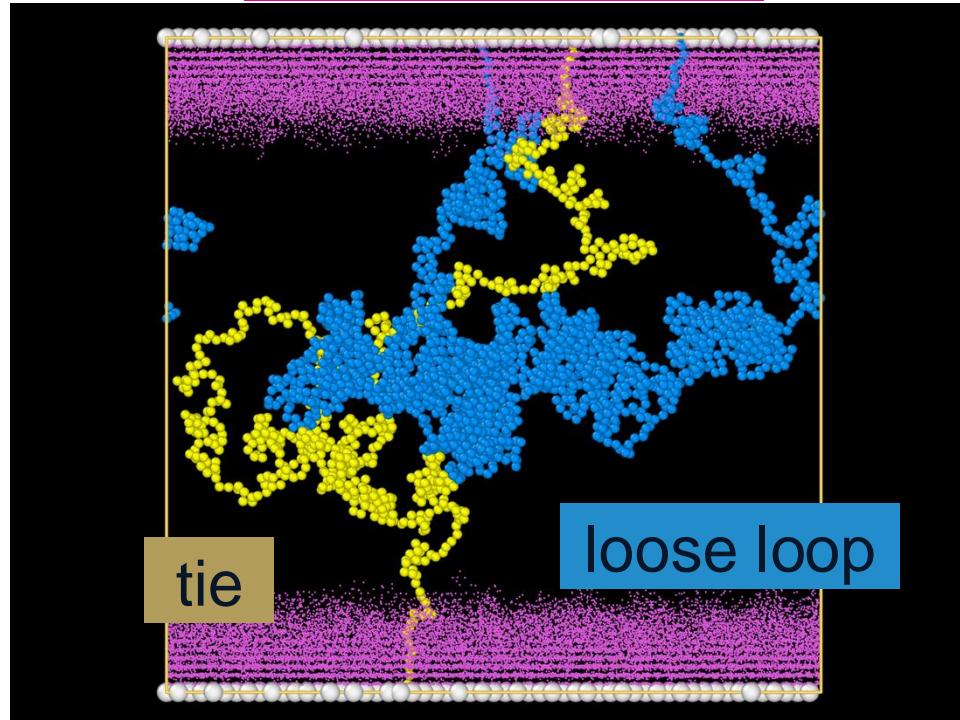
long

tie &
loose loop用

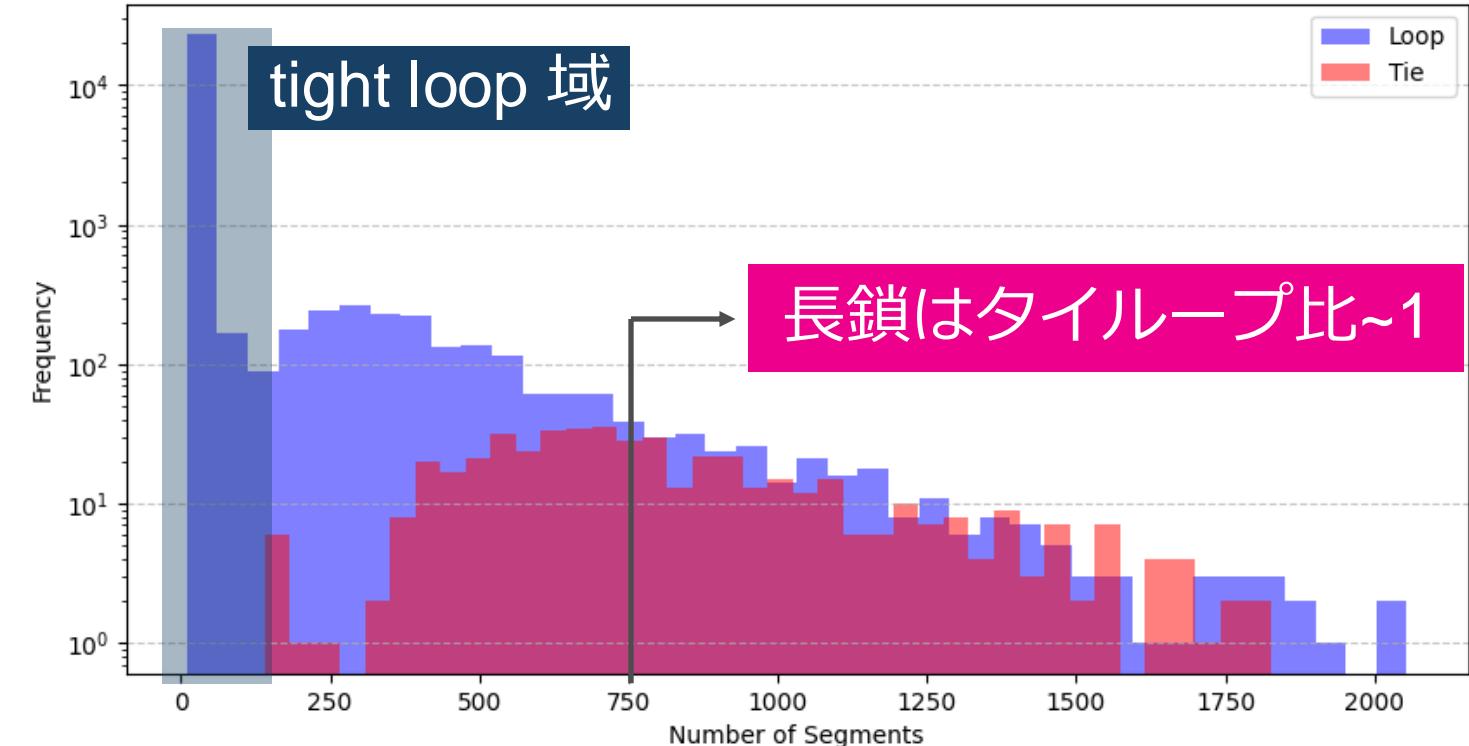
モデリング：系の発生とタイループ比

壁から生やせたKremer-Grest鎖の結合交換によりタイ鎖＆ループ鎖を生成

tight loop chains



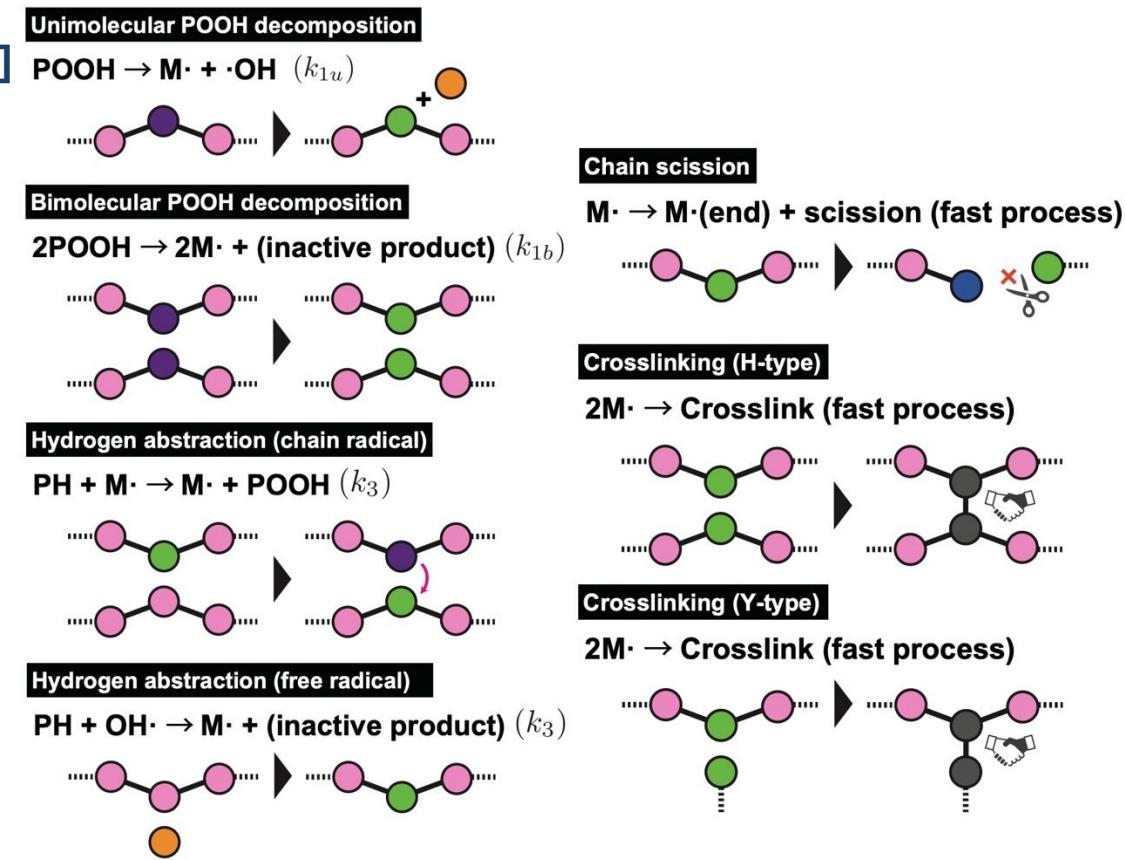
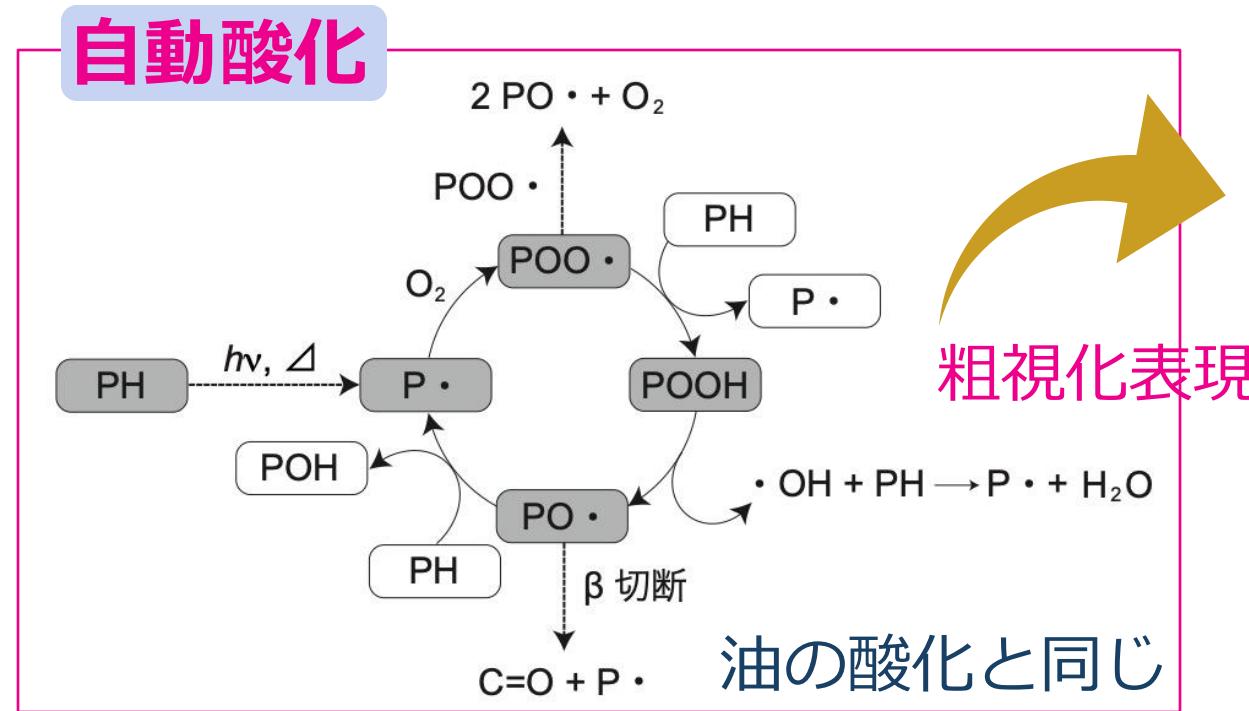
タイループ鎖長分布



モデリング：化学反応のmapping

酸素飽和仮定の下、PPの熱酸化劣化@120 °Cの反応kineticモデルを組み入れる

反応半径 $r_c = 2^{1/6}$, 確率的に反応させる^[1,2]

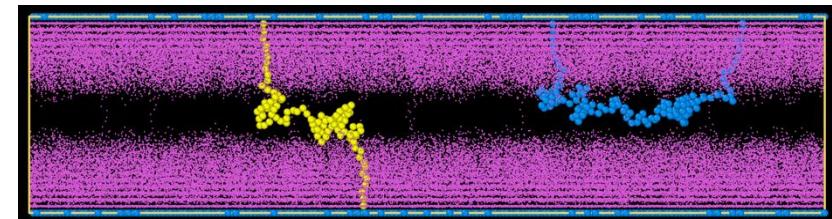


計算条件

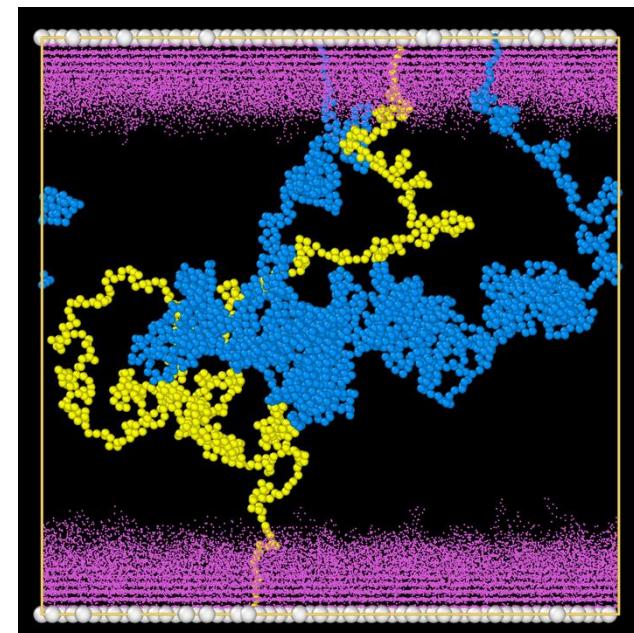
アスペクト比が異なる3つの系を劣化計算 ($L_z/L_x = 0.25, 1, 4$)

- LAMMPS (23-Jun2022) + REACTIONパッケージ
- 標準Kremer-Grestモデル (粗視化模型)
- 水素引き抜き反応頻度 $\sim 0.075/\tau_{\text{LJ}}$
(速い, 分子鎖の緩和に先行する)

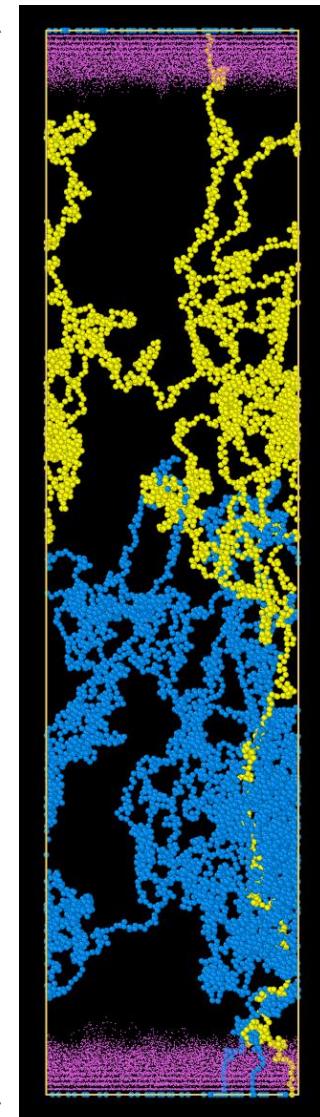
$$L_z = 26.13\sigma$$



$$66.54\sigma$$



$$173.67\sigma$$

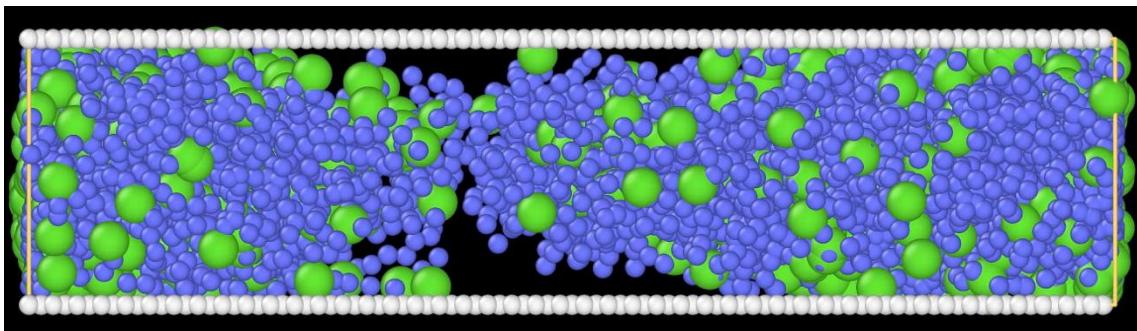


黄: tie, 青: loose loop, 紫: tight loop (tieとloose loopは1本のみ表示)

劣化サイトの空間進展状況

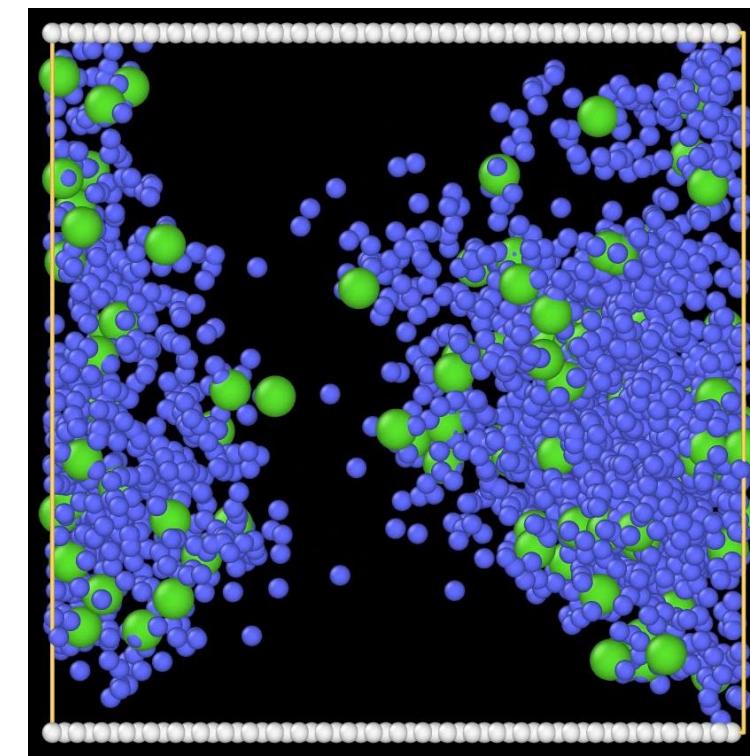
非晶厚さの小さい系では水平方向の劣化進展が強調される

→ 運動性が高い領域を進んでいく

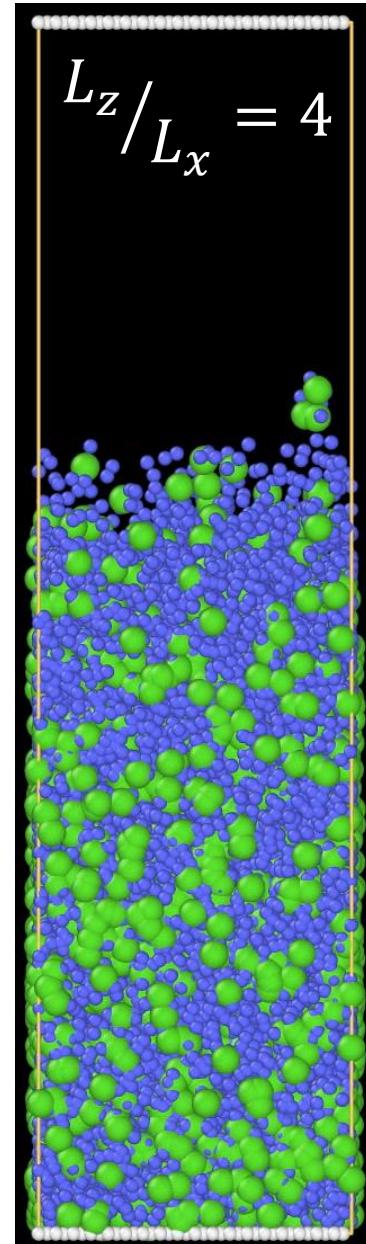


$$L_z/L_x = 0.25$$

青：切断サイト，緑：鎖ラジカル



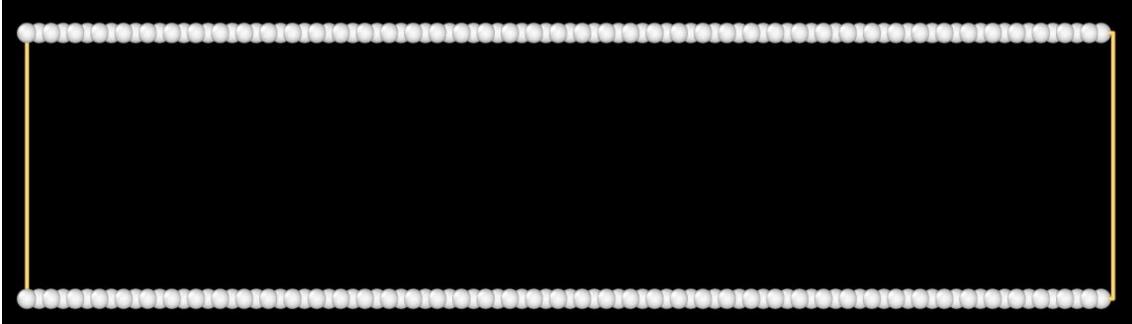
$$L_z/L_x = 1$$



劣化サイトの空間進展状況

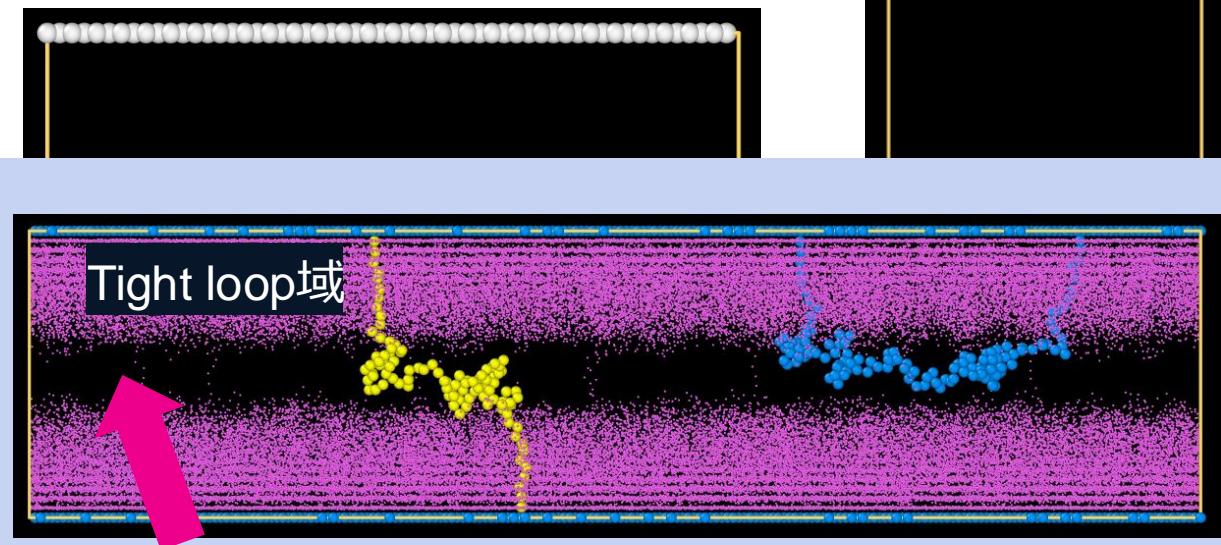
非晶厚さの小さい系では水平方向の劣化進展が強調される

→ 運動性が高い領域を進んでいく

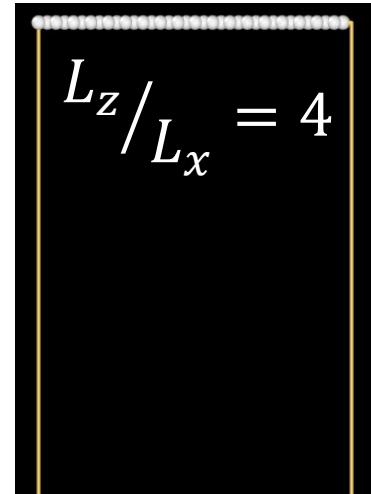


$$L_z/L_x = 0.25$$

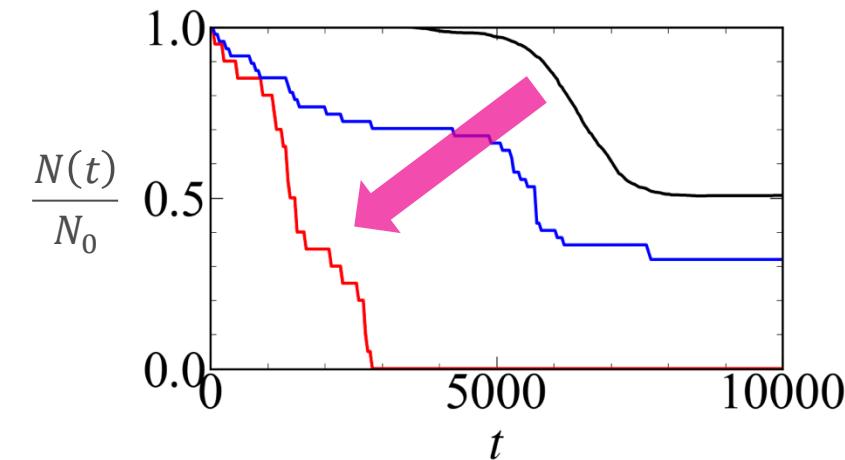
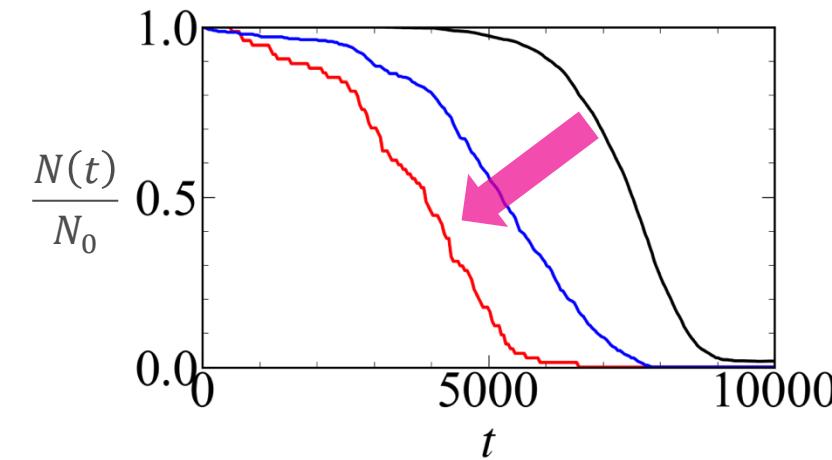
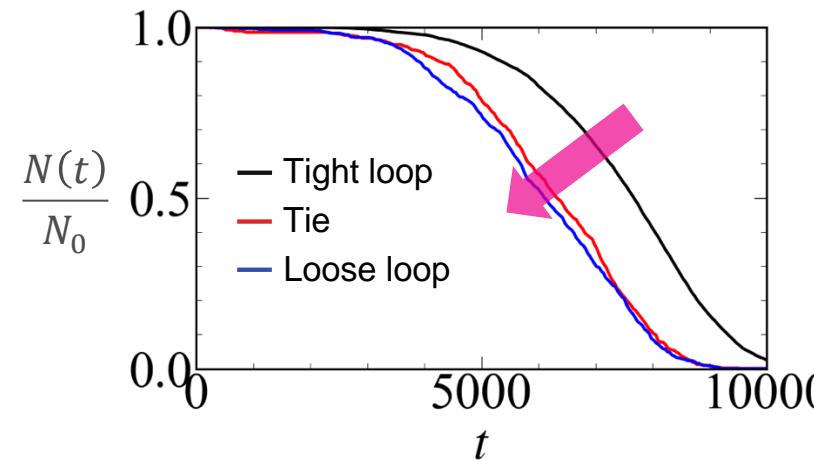
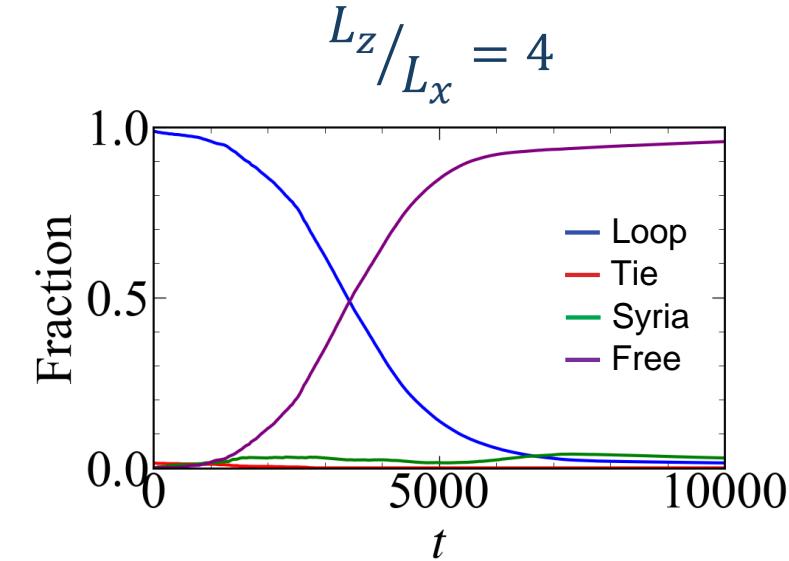
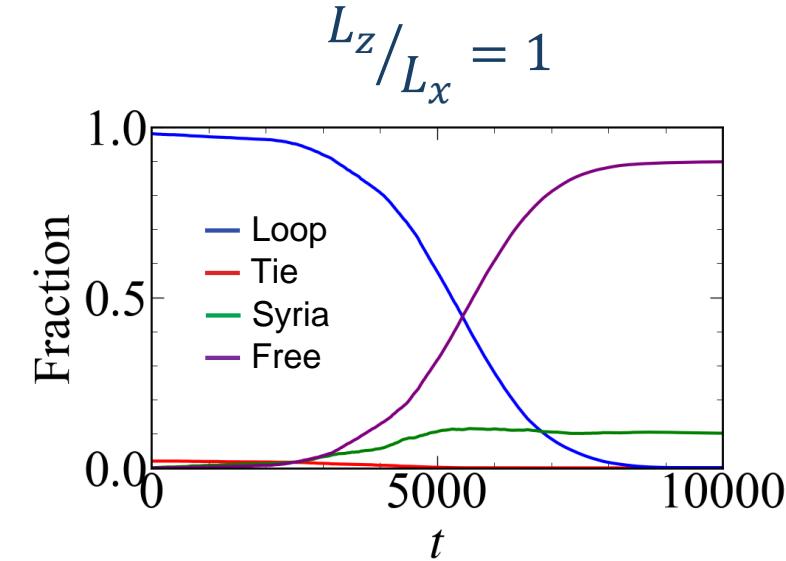
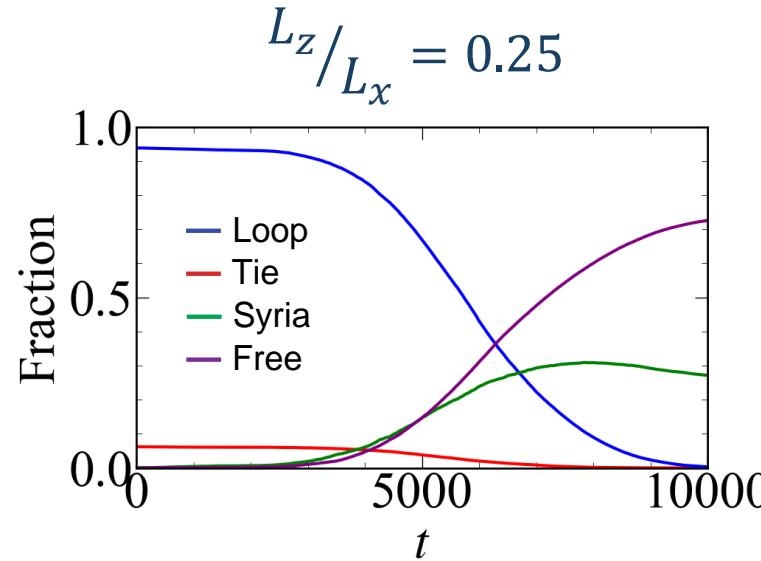
青：切断サイト，緑：鎖ラジカル



$$L_z/L_x = 1$$



鎖fractionの時間発展

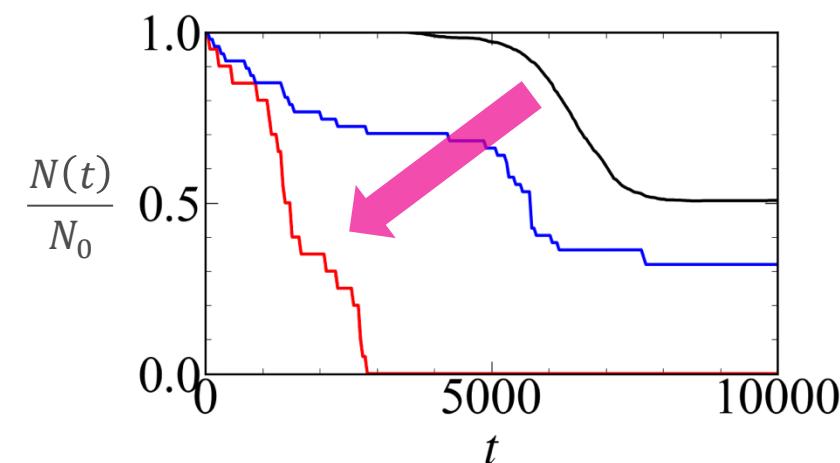
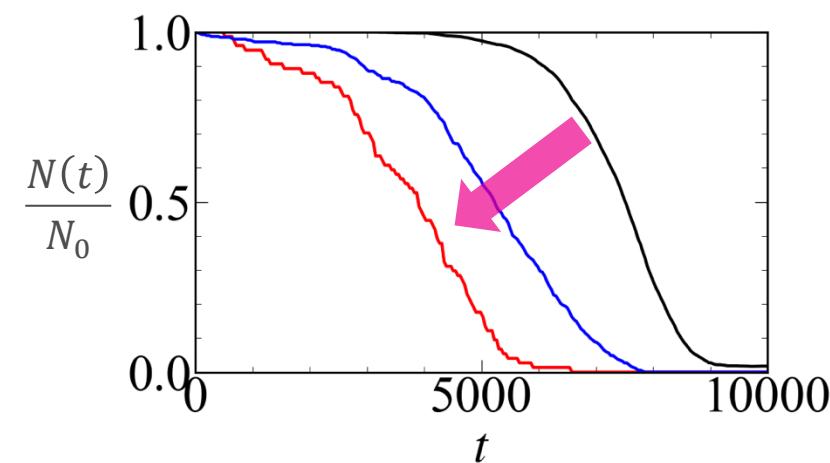
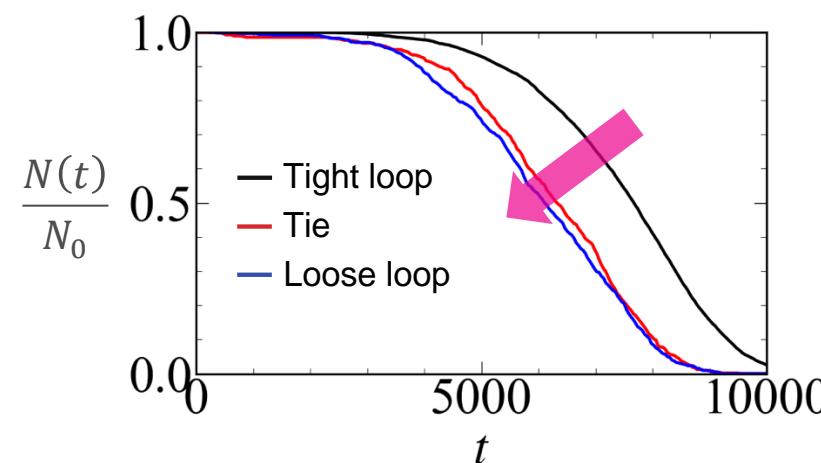


鎖fractionの時間発展

! 応力伝達できるtie鎖, loose loop鎖が優先して切断



- 1 Mobility由来の異方的な劣化進展
- 2 非晶厚さ (l_a) が大きいとtie, loose loop鎖の存在比が低い



架橋樹脂系への展開（動的不均一性あり）

架橋樹脂（熱硬化性樹脂）の劣化現象への適用可能性について

- 最近、量子化学計算精度の結合解離エネルギーを見積もることができるツールが発表された。
- 要は結合の弱い（結合解離エネルギーの低い）サイトがわかれればモデル構築可能。
- ポリウレタン架橋樹脂にも適用可能である（石田が多く実験結果を保有）

 **ALFABET**
A machine-Learning derived, Fast, Accurate Bond dissociation Enthalpy Tool

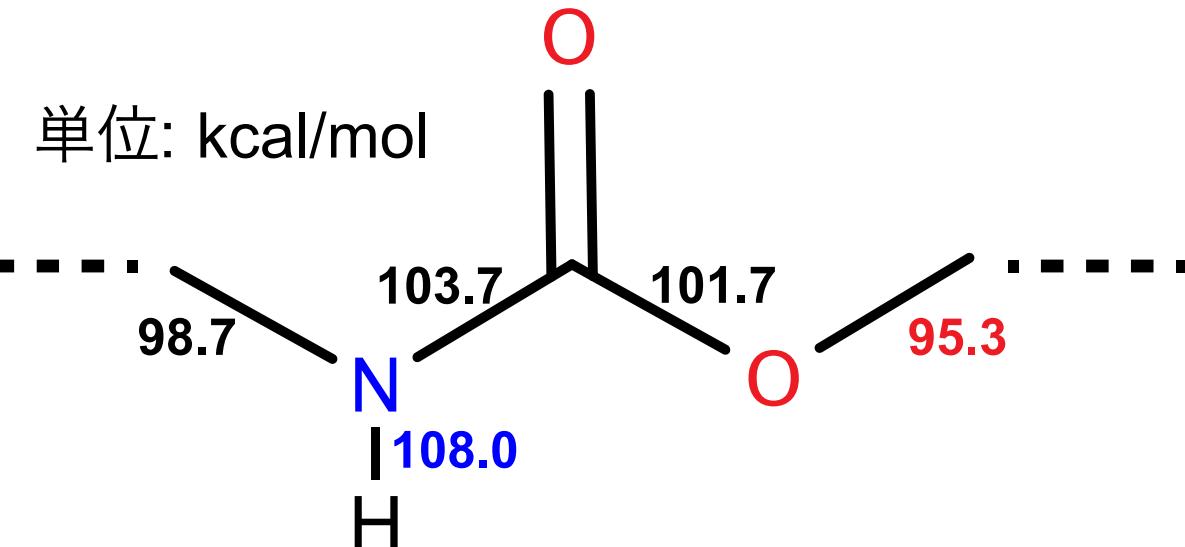
Enter a SMILES string, e.g. 'CC1=CC(=CC(=C1)O)C'



DRAW SUBMIT

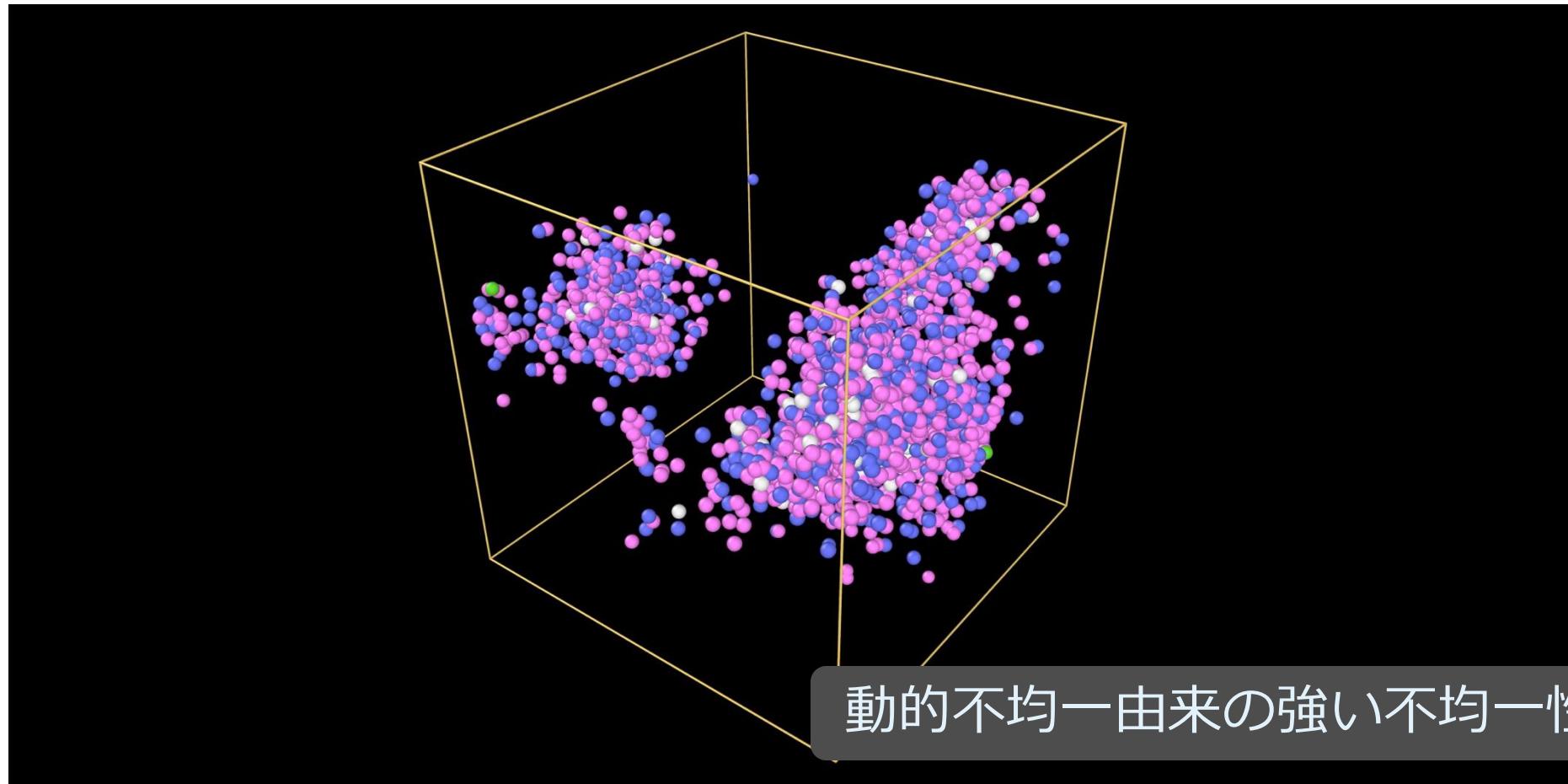
Machine learning predictions of bond dissociation energies (BDEs)

This tool predicts BDEs for single, noncyclic bonds in neutral organic molecules consisting of C, H, O, and N atoms. Mean absolute errors are typically less than 1 kcal/mol for most compounds. To use, enter a SMILES string above (or use the drawing tool) and press submit. Reference DFT-calculated BDEs used as training can be displayed for any predicted bond using the neighbors link.



ウレタン架橋樹脂の劣化計算（トライアル）

青：切断サイト，ピンク：過酸化物（ラジカル前駆体），白：ラジカル



まとめ

- ・ラジカルの輸送が酸化劣化の空間領域を支配
- ・ラジカル輸送は高分子のダイナミクスに従う
- ・動的不均一性がある場合、常に不均一に劣化

高分子溶融体



均一/不均一

結晶性高分子固体

架橋樹脂



常に不均一な劣化・分解