

高分子結晶化のモレキュラーダイナミクス ：十分に長いモデル鎖を用いた再検討

山口大院理工 山本隆

【緒言】 巨大分子の結晶化における詳細な分子過程は古くから大きな関心が持たれている。我々は、モデル高分子系での結晶化の振る舞いを、分子動力学(MD)計算によって研究してきた。比較的鎖長が短い(鎖長 100 原子)モデル・ポリエチレン(PE)に対しては、一次核形成、結晶成長、ガラスからの結晶化など様々な結晶化過程を明らかにすることが出来た^{1,2}。しかし、C100 では結晶化に際して分子鎖は1,2回折り畳まれるだけであり、長い分子鎖が幾度も折り畳まれながら結晶を作り上げていく興味深い分子過程は再現できない。最近我々は、高分子結晶化の明確な分子シナリオの確立を目指して、十分に長い高分子の融液結晶化のMDシミュレーションを始めた。

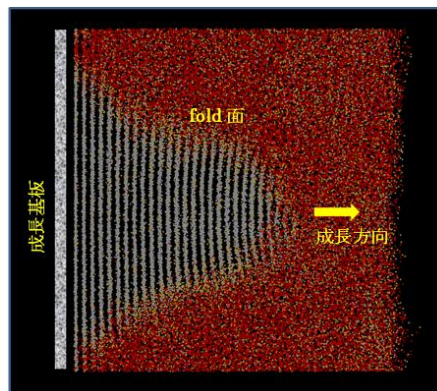


Fig.1 Typical images of a growing lamella at $T_c=360\text{K}$.

【モデルと計算】 分子鎖は、従来のモデル PE で鎖長を 5 倍ほど長くしたものを考え、各分子鎖は結晶化において 10 回程度の折り畳みが観測されるようにした。この鎖が 252 本からなる系を考え、この系での(1)折り畳み結晶の定常的な成長過程、(2)一次核形成過程、(3)ガラスからの結晶化、及び(3)結晶の融解過程などを調べている。ここでは(1)に関して記述する。

【結果】 図1は 360K で成長している折り畳み結晶のスナップショットである。結晶外形は C100 の場合とほとんど同じであり、成長先端はテーパー状に尖っている。

図2は結晶化度の時間変化である。後述するように、 $T_c=360\text{K}$ では、結晶化の初期には、基板近傍での速い rough surface growth が支配的であるが、十分時間が経過し定常的な成長を示すようになる 200ns 以降では成長面は平坦になり smooth な成長面での結晶化が観測された。結晶化の進行速度は、結晶化度の増加と結晶先端位置の前進速度で評価できる。図2には、二通りの指標で評価した結晶化速度が描かれているが、両者は良く対応する。ただし、結晶先端の前進速度が、間欠的に進行していることが観測され ($T_c=370\text{K}$ で特に顕著である)、その機構は非常に興味深い。成長先端が停止している間でも、結晶化度は単調に増加しており、これは結晶の厚化成長が絶え間なく進行していることを示している。

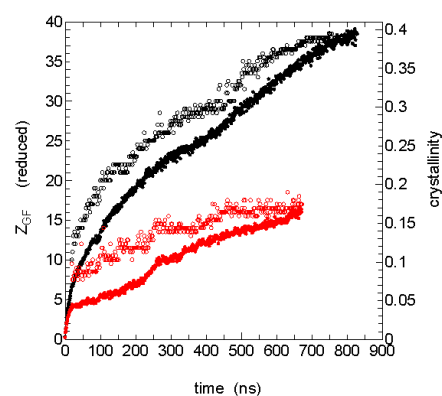


Fig.2 Development of the crystallinity during 0.6 μs of simulation. Development of the crystalline regions is estimated by two measures, the crystallinity χ_c (filled circles) and the position of the growth front Z_{GF} (open circles) at $T_c=360\text{K}$ (black) and 370K (red). Rapid crystallization in the early 0.1 μs is found due to the rough surface growth, whereas the latter linear growth represents the smooth surface growth.

Emergence of crystalline order from supercooled melt; a molecular dynamics simulation

Takashi Yamamoto (Department of Physics and Informatics, Yamaguchi University, Yamaguchi 753-8512, Japan). Tel: 083-933-5693, FAX: 083-933-5693, E-mail: yamamoto@mms.sci.yamaguchi-u.ac.jp

Key Word: polymer crystallization/ molecular dynamics simulation / final molecular scenario

Abstract: We have been studying the molecular mechanisms of crystallization in simple polyethylene-like polymers by molecular dynamics simulation. Our previous simulations were limited to relatively short chains of length 100 atoms. We here revise our polymer model to much longer chains aiming at establishing the final molecular scenario of the chain-folded crystallization in model polymer systems. We here report on

steady-state growth of the chain folded growth and on other important aspects of polymer crystallization.

$T_c=360\text{K}$ での、速い初期結晶化速度の起源を探るために、結晶先端の表面構造を調べた。図3は、結晶を分子軸方向から観察したときの、成長先端の様子である (a: $T_c=360\text{K}$, b: $T_c=370\text{K}$)。図から明らかなように、 $T_c=360\text{K}$ の場合、結晶化の初期 (200ns 程度まで) は成長先端は非常に荒れていることが分かる。図2と比較することにより、表面が rough であることにより結晶化が促進されていることが示唆される。

このような速い結晶化において、どのようなフォールド面が形成されるのかは、結晶化の分子過程と絡んで非常に興味深い。既に、極めて高速な結晶化においても、adjacent-reentry が支配的であることが実験的にも示唆されており大きな謎である [4]。図4は、我々が観測した非常に速い結晶化におけるフォールド面の統計的な構造である。ここでも、58%以上が、adjacent-reentry 或いは next-nearest-entry であることが分かる。非常に速い結晶化において、どのようにしてこのような秩序性の高い表面構造を形成することが出来るのか？

その謎を解く鍵を求めて、分子鎖の折り畳み過程を詳細に観察した。図5は、成長先端に吸着し、厚化しながら、結晶ラメラを構成する分子鎖の代表的な軌跡を示す。成長先端では、短いセグメントが結晶ステムとして先ず吸着し、吸着鎖は大規模な構造再編 (厚化成長) を経て最終的な厚みの結晶を形成している。しかし、折り畳み結晶化の素過程には、教科書にしばしば描かれているような過程 (図5(i)) は殆ど観測されず、分子セグメントが対になった hair-pin 構造を基本として結晶化が進行していることが極めて明瞭である。

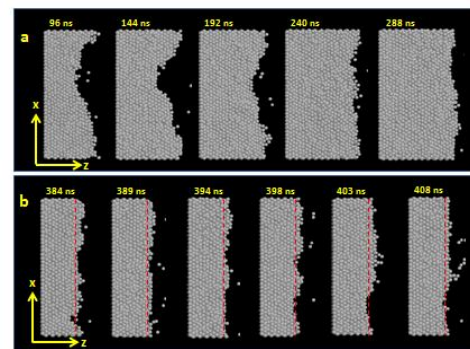
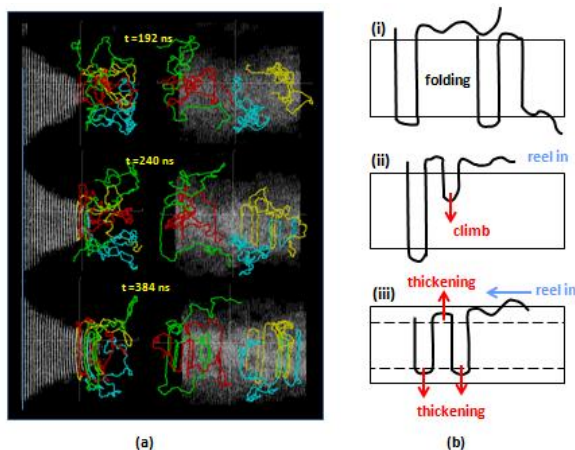


Fig. 3 Evolution in the growth surface of the chain-folded lamella (a) at $T_c=360\text{K}$ and (b) at $T_c=370\text{K}$. Each small circle represents crystalline stem viewed along the y-axis. The fast growing lamella at 360K has initially a rough surface, which becomes smooth after around 200ns. On the other hand, the growth surface is always flat and smooth during much slower growth at 370K. Kinetic process of chain attaching and detaching is clearly noticed on the flat surfaces.

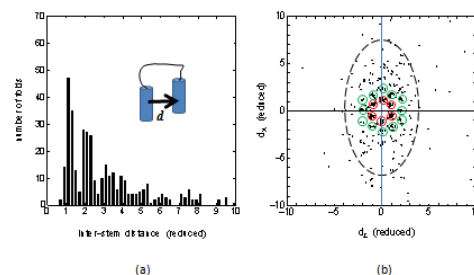


Fig. 4 Statistics of the chain-folding in the well-developed lamella at $t=830\text{ns}$ at 360K; the folds are extracted from the region $10 < z < 25$ well apart from the growth front. (a) Histogram of the number of folds vs. the inter-stem distance $|d|$. (b) Two dimensional map of the inter-stem vectors d in the (d_z, d_x) space, where each dot represent a fold. The dots within red and green circles are folds connecting the nearest neighbor stems, and the second and the third nearest neighbor stems, respectively. The outer dash line represents the tendency of the long fold loops to span along the x-axis direction.

Fig.5 (a) Typical trajectories of chains crystallizing at the growth front viewed along the x-axis and the z-axis. Four chains (red, yellow, green, and blue) are selected at random from those having crystalline stems around $z=22$, and their conformational changes are monitored between $t=192\text{ ns}$ and $t=384\text{ ns}$. (b) Typical trajectories of the crystallizing chains on the growth front. The type (i) which will be a most popular image is in fact less likely. Instead the type (ii) of fold-climb and cooperative thickening of short stems are most frequently observed in the simulated trajectories, and both of which require least rearrangements of the tail segments that must be reeled during the process.

[参考文献]

- (1) T. Yamamoto, Polymer **50**, 1975 (2009).
- (2) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. **133**, 034904 (2010).
- (3) T. Yamamoto, J. Chem. Phys. (in print).
- (4) P. J. Barham, D. A. Jarris, A. Keller, J. Polym. Sci. Phys. Ed. **20**, 1733 (1982).