

第9回 高分子物理学研究会 (2019)



日時： 2019年8月31日(土)・9月1日(日)

場所： 豊田工業高等専門学校 図書館1F 多目的ホール

主催： 立命館大学

共催： 豊田高専

はじめに

プラスチックに代表される高分子材料は、現代の日常生活において欠かせない材料である。優れた機能性・成形性・経済性・エコロジー性は汎用マテリアルとして広範囲に利用され、その性能は改良され続けている。しかしながらその基礎となる高分子鎖の物理的なふるまいについての理解は驚くほど進んでいない。物理学の一分野たる「高分子物理学」が古くから存在し続けている意義はそこにある。近年、液晶、コロイド、エマルジョン、粉体など、広範な周辺領域とともに“ソフトマター物理”という名前で一括りにされることが多いが、その中でも高分子物理学の重要性は抜きん出ていると言って良いだろう。

日本経済の低迷、少子高齢化、人口減少時代の到来を迎え、大学の基礎研究・教育を取り巻く環境はますます厳しさを増している。法人化以降の大学改革の名の下に、運営費交付金の削減とそれを補うための外部資金獲得競争に駆り立てられ、格差社会の縮図が大学内、大学間にも影を落としている。近年はその弊害が一般社会に認知されるまでに至ってきたと言える。

本研究会は高分子物理学・ソフトマター物理学を中心とした諸問題を、競争的資金に代表される外的制約の下で研究するのではなく、各研究者の関心に従って自由に議論する場として始められた。第1回高分子物理学研究会を滋賀で開催したのは奇しくも3.11（東日本大震災と福島原発事故）の直後の2011年9月であった。その後、第2回・山口、第3回・滋賀、第4回・京都、第5回・滋賀、第6回・山口、第7回に再び滋賀にて開催した。第8回となる今回は、研究会を主催してきた宮本・猿山両先生の定年退職記念講演・祝賀会と合わせて京都にて開催した。

第9回となる今回、豊田高専を共催とし、より広い分野からの参加者を得ての開催となった。本研究会はこれまで同様、達成すべきテーマを掲げたワークショップではなく、様々なバックグラウンドを持つ研究者が自由に議論を行うことが目的である。参加者には、議論への積極的な参加を願いたい。

第9回 高分子物理学研究会

主催 立命館大学 (代表 深尾 浩次)

共催 豊田高専 (代表幹事 小山 暁)

幹事 小西 隆士 (京都大学)

田口 健 (広島大学)

目次

第9回 高分子物理学研究会（2019）	1
はじめに	2
第9回高分子物理学研究会 案内	4
構内アクセスマップ	6
プログラム	7
8月31日（土）	7
セッション1（口頭）（13:05－14:35） 座長： 小山 暁	7
セッション2（口頭）（14:50－16:20） 座長： 深尾 浩次	7
ポスターセッション（16:30－17:30） 座長： 田口 健	7
懇親会@つどいの丘（18:30－20:30）	8
ディスカッション・セッション（20:30－22:00）	8
9月1日（日）	8
セッション3（口頭）（9:30－10:30） 座長： 猿山 靖夫	8
セッション4（口頭）（10:40－12:10） 座長： 宮本 嘉久	8
第9回高分子物理学研究会（2019） 参加者リスト	9
予稿集	10-40

第9回高分子物理学研究会 案内

日時： 令和元年8月31日(土)・9月1日(日)

会場： 豊田工業高等専門学校 図書館1F 多目的ホール

〒471-8525 愛知県豊田市栄生町2-1 0565-32-8811 (代表)

<日程>

8月31日(土)

12:00-12:50 受付(図書館入口)

13:00-13:05 開会あいさつ

13:05-14:35 セッション1

14:35-14:50 Coffee Break

14:50-16:20 セッション2

16:30-17:30 ポスターセッション

18:30-20:30 懇親会@つどいの丘

20:30-22:00 ディスカッション・セッション

9月1日(日)

9:30-10:30 セッション3

10:30-10:40 Coffee Break

10:40-12:10 セッション4

12:10-12:15 閉会の辞

【アクセス】

- 8月31日(土)は名鉄・豊田市駅からの送迎車を用意します。

乗車場所：「豊田市駅」東口・ロータリー

時刻：12:00（第一回目）

12:30（第二回目）

送迎車は小山（豊田高専）が運転します。

乗車場所が不明の場合は携帯番号にご連絡ください（090-9768-2107（小山 暁））。

＜その他の交通手段＞

豊田市駅から豊田高専までは以下の交通手段もご利用できます。

【タクシー】 所要時間 10分程度 料金 ￥1,200 程度

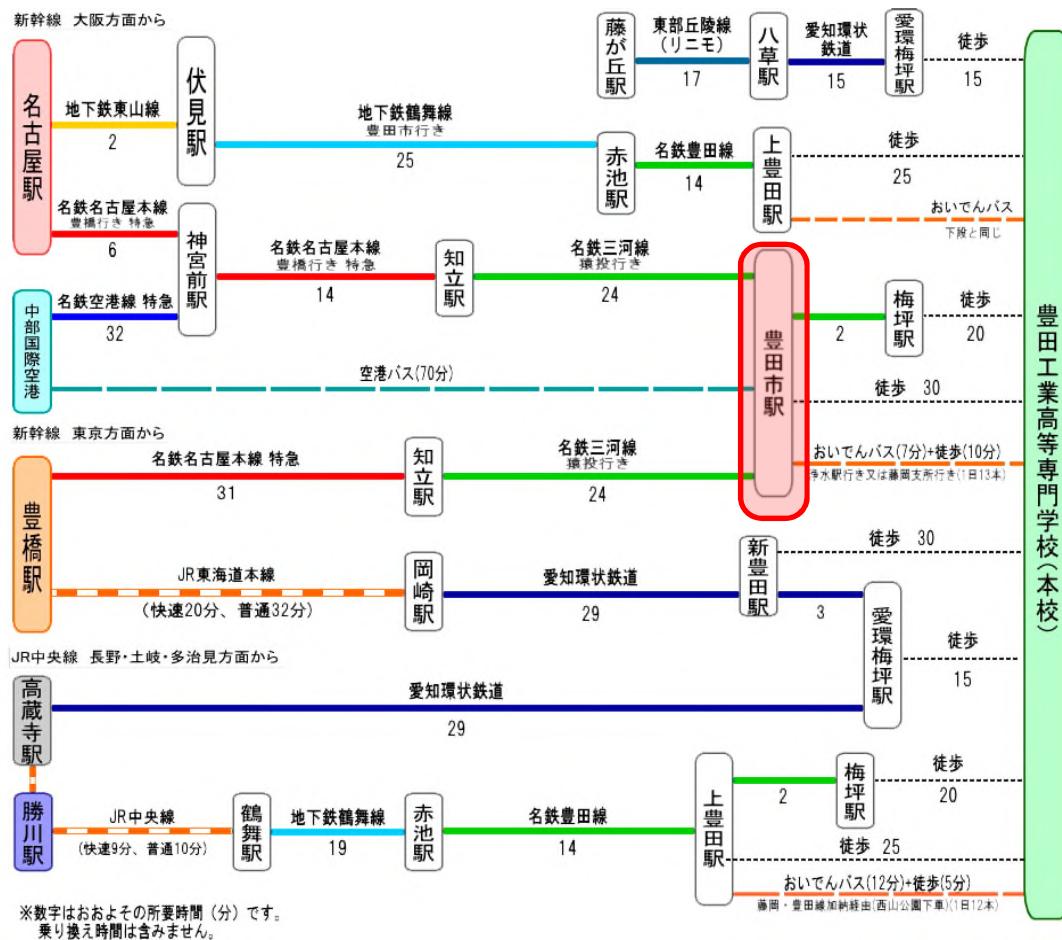
【路線バス】 料金 ￥100 円

とよたおいでんバス「藤岡・豊田線（加納経由）」所要時間 15分程度

「豊田市駅」乗車 → 「西山公園」下車 → （徒歩5分）→ 豊田高専

※ 路線バスの時刻表は次のURLからご覧になれます。

http://michinavitoyota.jp/portal/pdf/bus/time_o_fujioka-toyota-k_20150401.pdf



構内アクセスマップ

正門を入れて右手に図書館があります。図書館の入り口からお入りください。

会場（多目的ホール）は 図書館 1 階 北側に位置します。



<https://www.toyota-ct.ac.jp/wp/wp-content/uploads/2018/06/20180605kounaizupdf.pdf>

【お車でお越しの方へ】

正門から入り、図書館北側の **第1駐車場** をご利用ください

土日は守衛室への立ち寄り、＜駐車許可証＞の取得は不要です。

プログラム

8 月 31 日 (土)

12:00-12:50 受付

会場：豊田高専 図書館 1 F 多目的ホール

セッション 1 (口頭) (13:05-14:35) 座長： 小山 暁

- # 1 13:05-13:35 伊藤暁 (分子研)
 「レプリカ置換分子動力学法の生体高分子への応用」
- # 2 13:35-14:05 奥村久士 (自然科学研究機構・分子研)
 「A β アミロイド線維の分子動力学シミュレーション」
- # 3 14:05-14:35 横田 宏 (理研)
 「生体高分子における loop 構造のエネルギー定量化のモデル」

14:35-14:50 Coffee Break

セッション 2 (口頭) (14:50-16:20) 座長： 深尾 浩次

- # 4 14:50-15:20 小山 暁 (豊田高専)
 「分子動力学シミュレーションによる高分子のボゾンピークの研究」
- # 5 15:20-15:50 萩田 克美 (防衛大)
 「孤立鎖の折りたたみや多数本の結晶化の挙動解明を目的としたユナイテッドアトム MD 法の検討」
- # 6 15:50-16:20 山本 隆 (山口大学)
 「らせん高分子の結晶化とキラリティー選択の分子動力学シミュレーション」

16:20-16:30 Coffee Break

ポスターセッション (16:30-17:30) 座長： 田口 健

- # P1 宮田 海里 (立命館)
 「ポリフマル酸ジイソプロピルの誘電緩和」
- # P2 DENG BOWEN (立命館)
 「光導電性 π 共役高分子 P3HT 薄膜の作製とその配向性の観察」
- # P3 大森正博 (京都工繊)
 「電界下における高分子の結晶化過程」

- # P4 李 浩論（京都工繊）
「置換トリチウムのベータ崩壊によるポリエチレン構造変化に関する分子動力学シミュレーション」
- # P5 中村 智宏（京都工繊）
「円筒への閉じ込めによるポリプロピレン 1 本鎖のらせん構造形成の可能性検討」
- # P6 田所 大輔（京都大学）
「ポリトリメチレンテレフタレートの成長速度の解析」

懇親会@つどいの丘（18:30－20:30）

ディスカッション・セッション（20:30－22:00）

9 月 1 日（日）

セッション 3（口頭）（9:30－10:30） 座長： 猿山 靖夫

- # 7 9:30-10:00 上羽 牧夫（愛知工業大学）
「粉碎や温度循環による結晶カイラリティの転換」
- # 8 10:00-10:30 吉岡 潤（立命館大学）
「温度勾配下のコレステリック液晶滴における配向場の自励振動」

9:30－10:40 Coffee Break

セッション 4（口頭）（10:40－12:10） 座長： 宮本 嘉久

- # 9 10:40-11:10 戸田 昭彦（広島大学）
「超高速熱測定装置と SAXS を用いた結晶性高分子に関する様々なプロット」
- #10 11:10-11:40 小西 隆士（京都大学）
「ノジュール結晶の凝集を伴う高分子の結晶化過程について」
- #11 11:40-12:10 田口 健（広島大学）
「ポリプロピレン共重合体の球晶成長と結晶多形」

第9回高分子物理学研究会（2019） 参加者リスト

1	宮地 英紀	
2	上羽 牧夫	愛知工業大学 基礎教育センター
3	宮本 嘉久	京都大学 人間・環境学研究科
4	山本 隆	山口大学理学部
5	猿山 靖夫	立命館大学
6	戸田 昭彦	広島大学 総合科学研究科
7	深尾 浩次	立命館大学 理工学部
8	奥村 久士	自然科学研究機構；分子科学研究所
9	伊藤 暁	分子科学研究所
10	萩田 克美	防衛大
11	吉岡 潤	立命館大学 理工学部
12	丹澤 和寿	名古屋工業大学
13	橋本 雅人	京都工芸繊維大学
14	田口 健	広島大学 総合科学研究科
15	小西 隆士	京都大学 人間・環境学研究科
16	小山 暁	豊田高専
17	横田 宏	理化学研究所 数理創造プログラム
18	田所 大輔	京都大学 人間・環境学研究科
19	宮田 海里	立命館大学 理工学研究科
20	DENG BOWEN	立命館大学 理工学研究科
21	大森正博	京都工芸繊維大学
22	李 浩論	京都工芸繊維大学
23	中村 智宏	京都工芸繊維大学
24	今井 徹	東洋紡 IFTC

レプリカ置換分子動力学法の生体高分子への応用

分子科学研究所, 生命創成探求センター, 総合研究大学院大学

伊藤 暁

タンパク質の構造や機能を計算機シミュレーションにより調べるためには、タンパク質に対する効率的な構造空間の探索が不可欠である。そのための手法として、近年広くレプリカ交換法が用いられるようになってきた。レプリカ交換法ではレプリカが温度空間をランダムウォークすることにより、シミュレーションが自由エネルギー極小状態に捕らわれることなく効率的な構造空間のサンプリングを実現する。最近我々はより効率的な構造空間のサンプリングを実現する手法としてレプリカ置換法を開発した[1]。

通常のレプリカ交換法ではレプリカ間の温度交換にメトロポリス法を用いるが、レプリカ置換法ではレプリカ間の温度置換に諏訪・藤堂法を用いる。諏訪・藤堂法はメトロポリス法とは異なり詳細釣り合いの条件を満足せずに状態遷移を行うモンテカルロ法であり、状態遷移のリジェクト率を最小化することができる。この方法をレプリカ置換に用いることで、従来のレプリカ交換法と比較してレプリカの温度空間の効率的サンプリングを実現することが可能となった。

このレプリカ置換法を発展させて、温度ではなく特定の自由度にのみ関連したパラメータをレプリカ間で置換するハミルトニアンレプリカ置換法を開発を行った[2]。この手法により、レプリカ置換法と比較して少ないレプリカで効率的な構造空間のサンプリングを実現することが可能となった。

本講演では、レプリカ置換法及びハミルトニアンレプリカ置換法を紹介する。また、ハミルトニアンレプリカ置換法によりアミロイド β ペプチドのオリゴマー形成機構を調べた結果[3, 4]についても紹介する。

参考文献

- [1] S. G. Itoh and H. Okumura, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 570 (2013).
- [2] S. G. Itoh and H. Okumura, *J. Comput. Chem.* **34**, 2493 (2013).
- [2] S. G. Itoh and H. Okumura, *J. Phys. Chem. B* **118**, 11428 (2014).
- [3] S. G. Itoh and H. Okumura, *J. Phys. Chem. B* **120**, 6555 (2016).

A β アミロイド線維の分子動力学シミュレーション

生命創成探究センター、分子科学研究所、総合研究大学院大学
奥村久士

1. はじめに

アルツハイマー病はアミロイド β (A β) ペプチドが球状に凝集してできたオリゴマーあるいは線維状に凝集してできたアミロイド線維が原因で引き起こされると言われている。これまで我々は A β ペプチドのアミロイド線維の分子動力学シミュレーションを行ってきた。本発表では平衡状態における A β アミロイド線維の揺らぎと構造、および非平衡分子動力学シミュレーションにより調べたアミロイド線維の破壊過程について紹介する。

2. 分子動力学法により調べた A β アミロイド線維の揺らぎと構造

一般的にバルク領域と界面では構造や揺らぎが異なることが広く知られている。アミロイド線維の場合、バルクとはアミロイド線維の中心部分に相当し、界面とはアミロイド線維の末端に相当する。アミロイド線維の伸長機構を理解するためには界面にあたる末端部分の構造を明らかにする必要がある。しかし、末端部分の領域は非常に小さいため実験では観察困難である。そこで分子動力学シミュレーションによりアミロイド線維の末端と中心部分における構造と揺らぎの違いを調べた [1]。

シミュレーションスナップショットを図 1 に示す。シミュレーションの結果、図 2 のようにアミロイド線維の一方の端では 2 本の β シートが離れているのに対し、もう一方では閉じたままになっていることを発見した。またその理由は $\beta 1$ では β シートが強固に形成されているのに対し、 $\beta 2$ は β シートがそれほど強固に形成されておらず、揺らぎが大きいことにあると明らかにした。

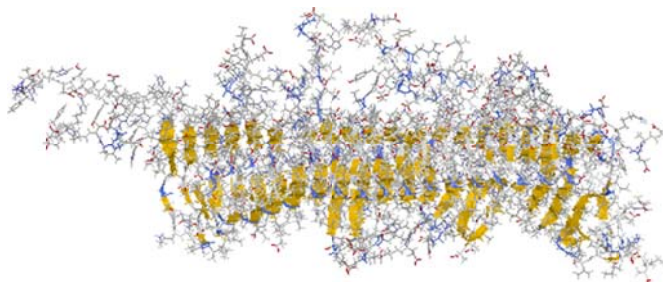


図 1 アミロイド線維の分子動力学シミュレーションのスナップショット。

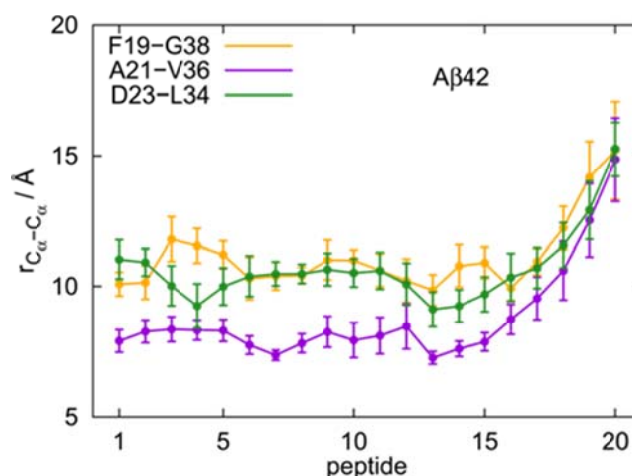


図 2 A β 分子内の原子間距離。左側の末端では閉じているのに対し、右側の末端では開いている。

3. 非平衡分子動力学シミュレーションにより調べたアミロイド線維の破壊過程

近年、超音波を使ってアミロイド線維を破壊する実験報告がいくつかなされている。その破壊メカニズムはキャビテーション（気泡生成）によるものではないかと指摘されているが、水中の気泡がどのようにアミロイド線維を破壊するのか原子レベルでの詳細は分かっていない。そこで我々はアミロイド β ペプチドからなるアミロイド線維に超音波をかけた非平衡分子動力学シミュレーションを行った[2]。

シミュレーションの結果を図3に示す。圧力が正の時はアミロイドや水の構造に大きな変化は見られないが、負になった時にアミロイドの周りに気泡が生じた。この気泡は膜貫通領域

（29-42番目のアミノ酸残基）の疎水性残基の周りに生じることが多かった。アミロイドの周りの水がほぼ蒸発し気泡に包まれてもアミロイドは壊れなかった。その後圧力が再び正になると、気泡が崩壊し水の液滴がアミロイドにぶつかり、アミロイドが破壊された。この時、水は主に非膜貫通領域（17-28番目のアミノ酸残基）の親水性残基めがけて飛んでくることが分かった。

異なる長さのアミロイド線維についても同様のシミュレーションを行ったところ、アミロイド線維が短いほど気泡はできにくく、アミロイド線維が壊れにくいことが分かった。実験によりアミロイド線維を超音波で断片化すると、その長さがほぼ等しくなることが発見されている。我々のシミュレーション結果はこの実験事実を次のように説明できる。超音波をかけると、ある程度長いアミロイド線維は気泡ができて破壊されるが、短いアミロイド線維は気泡ができないので破壊されない。そのため、超音波をかけるとアミロイド線維の長さがそろうのである。

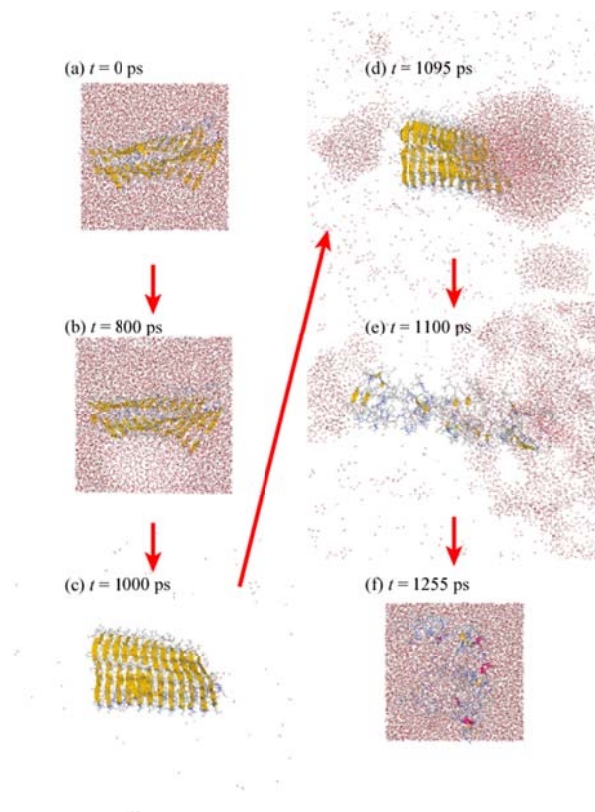


図3 アミロイド β ペプチドの非平衡分子動力学シミュレーション。気泡がつぶれるときにアミロイド線維が破壊されている。

参考文献

- [1] H. Okumura and S. G. Itoh, Sci. Rep. 6 (2016) 38422.
- [2] H. Okumura and S. G. Itoh, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 10549.

生体高分子における loop 構造のエネルギー定量化のモデル

理研 iTHEMS¹, 京都大学 ウイルス再生研²

横田 宏¹, 立川 正志²

真核細胞に見られる染色体はゲノム DNA とヒストンと呼ばれるたんぱく質とで構成されるクロマチンファイバが棒状に折りたたまれることで形成される (図 1 参照). この染色体は真核生物の遺伝において重要な役割を果たし, その形成機構は多くの研究者の興味を引いてきた.

近年の実験研究[2, 3]によれば, 染色体凝縮の過程でクロマチンファイバが連続したループ構造を形成し, その起点には, コンデンシンと呼ばれるたんぱく質が存在していることが明らかとなっている. コンデンシンは裸の DNA やクロマチンファイバのループ構造を安定化させる機能やループのサイズを大きくする機能を持つ. 一方で, コンデンシンの上述の機能に関する分子的機構の詳細は現在にいたるまで明らかになっていない.

この現状を受けて, 我々はコンデンシンの分子的機構を明らかにするための第一歩として, コンデンシンがクロマチンに与えているエネルギーを定量化することを試みた. コンデンシンは, 少なくともクロマチンがループを作った際の自由エネルギーの損に打ち勝つだけのエネルギーを与えているはずである. 我々は, 高分子鎖の剛直性を表現する転送行列法 [4]を用いて一本鎖がループを形成する前後での自由エネルギー差を計算した (図 2 参照).

本発表では, この計算に基づき, コンデンシンがクロマチンファイバおよび裸の DNA に与えるエネルギーと, 熱揺らぎや ATP 加水分解から得られるエネルギーなどとを比較する. さらに, segment の排除体積の効果についても議論する予定である.

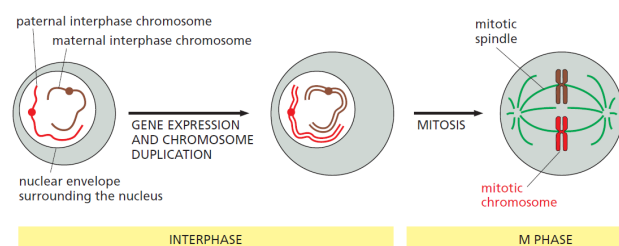


図 1 真核細胞の細胞分裂時の染色体凝縮の模式図. クロマチンファイバは倍加したのちに, 折りたたまれ, 棒状の染色体となる ([1]より引用).

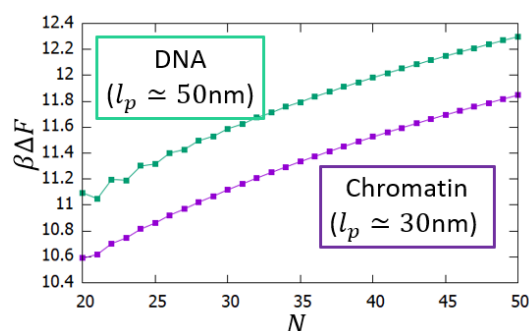


図 2 排除体積効果を見逃した一本鎖が loop を作る前後での自由エネルギー差 $\beta\Delta F$ と loop を構成する segments の数 N との関係. 持続長 l_p の値で裸の DNA とクロマチンとを区別する

[1] B Alberts et al., Molecular Biology of THE CELL 6th edition, Garland Science, 2015.

[2] Shintomi et al., Science, **356**, 1284 (2017).

[3] Ganji et al., Science, **360**, 6384 (2018).

[4] H. Yokota and T. Kawakatsu, Polymer, **129**, 189 (2017).

1. はじめに

分子性ガラス、金属ガラス、タンパク質などに対して各種非弾性散乱実験を行うと、数 100 GHz の周波数付近に、普遍的に、ブロードなピークが観測される。このピークは SiO₂ ガラスで盛んに研究され、数 K 以下の低温でピーク高さがボーズ因子でスケール出来ることから、ボゾンピーク (BP) と呼ばれた [1]。高分子ガラスにおいても、金谷らによる非弾性中性子散乱実験で、1~5 meV のエネルギー範囲に BP のブロードなピークが観測されている [2]。BP は低温でのガラス材料の熱物性に影響を与えると考えられており[1-3]、膨大な研究蓄積がある。一方、最近、シンクロトロン放射光を用いた非弾性 X 線散乱実験などで、BP がガラス転移温度以上の過冷却液体でも観測されることが報告されており [4-6]、高温で観測される BP を説明するための多種多様なモデルが提案されている。しかし、どのモデルが BP を説明する上で最も適しているか、どういった分子運動が BP の起源であるかは、はっきりしていない。

BP の観測周波数域は分子動力学 (MD) シミュレーションで到達し得る時間域にあるので、MD シミュレーションでの研究も進んでいる [4, 7, 8]。シミュレーションならば、個々の原子の運動を追跡することが出来るので、BP の起源となる分子運動を特定できると期待されている。これらの研究では、各種散乱実験で得られるスペクトルをシミュレーションで求め、実験結果との比較を行っている。しかし、通常これを行うには、原子の位置と速度をシミュレーション中の全ての時刻で出力し、出力したデータを用いて緩和関数 (速度相関関数や中間散乱関数) の計算、および、そのフーリエ変換の計算をする必要があるため、大変な困難を伴う。

ところで、松井らは、原子位置と速度を全ての時刻で出力する代わりに、シミュレーション中に、On-the-fly で物理量の時間フーリエ変換を行うアルゴリズムを開発した [9]。これにより、シミュレーション後に物理量のフーリエ変換のパワースペクトルを計算するだけで、簡単に、緩和関数のフーリエ変換 (すなわち、各種散乱実験のスペクトルに対応する結果) を求めることが出来るようになった。さらに、通常、実験では失われてしまうスペクトルの虚部を求めるために、On-the-fly で緩和関数の片側フーリエ変換 (フーリエラプラス変換: FLT) を行う方法を開発した。しかし、松井らの方法では高周波数域で緩和関数の FLT にアーティファクトが現れることが知られており、この原因が不明なままであった。我々は、緩和関数の FLT の式を離散化する際に必要な補正項が見落とされていることを発見し、補正項を加えることでアーティファクトを取り除けることを見出した[10]。また、新たに、緩和関数を時間に関して 1 回微分して得られる、応答関数の離散 FLT 式を定式化した。これら、新たな離散 FLT 式と On-the-fly アルゴリズムを用いて緩和関数・応答関数の FLT を求め、実験結果と比較することで、BP の起源となる運動が特定されることが期待される。

本研究では、非晶高分子で観測される BP の起源を探索する目的で、高分子モデルの MD シミュレーションを行い、新たな離散 FLT 式、および、On-the-fly アルゴリズムを用いて、振動状態密度 $D(\omega)$ 、複素動的構造因子 $S^+(q, \omega)$ 、波数に依存する複素感受率 $\chi^+(q, \omega)$ を求める。

2. シミュレーション

分子モデルとしてユナイテッドアトム (UA) 線形ポリエチレン (PE) モデルを採用した。2048 個の UA から成る PE 鎖 1 本を、周期境界条件を課した MD セルの中にいれて、界面の効果を省いた。600 K で数 ns の緩和シミュレーションを行い等方的な熔融状態を作成した後、様々な温度に急冷して、 $D(\omega)$, $S^+(q, \omega)$, および、 $\chi^+(q, \omega)$ を求めた。

4. 結果

図 1 に、 $\omega/2\pi$ に対する $D(\omega)/\omega^2$ と $\text{Re}[S^+(q_{1st}, \omega)]$ のグラフを示す。ここで、 q_{1st} は静的構造因子 $S(q)$ の第 1 ピーク位置である。また、50 K から 400 K まで、50 K ごとの結果を重ねて示している。温度が下がるにつれて、0.3 THz ($\equiv \omega_{BP}/2\pi$) 付近にブロードなピークが現れており、これが、金谷らが PE の非弾性中性子散乱実験で観測した BP に対応すると考えられる[2]。図 1 では、温度が下がっても、BP の ω 方向のピーク位置が変わらないことが分かり、報告されている実験結果と特徴が一致している。

次に、図 2 に 150 K での、 $q/2\pi$ と $\omega/2\pi$ に対する $\text{Re}[S_S^+(q, \omega)]$ の 3 次元図を示す。ここで、 S_S^+ は複素動的構造因子の非干渉性成分である。図 2 の等高線図で、矢印の位置に孤立したピークがあるのが分かる。これが、BP として図 1 で観測されたピークの源だと考えられる。この孤立したピークは 350 K 以下の温度で現れ、温度が下がるにつれて、高波数 (高 q) 側にシフトしていった。しかし、図 1 の場合と同様に、 ω 方向の位置は変わらなかった。

そのほか、BP の起源を調べるための解析を行った。結果および解析の詳細は当日報告する。

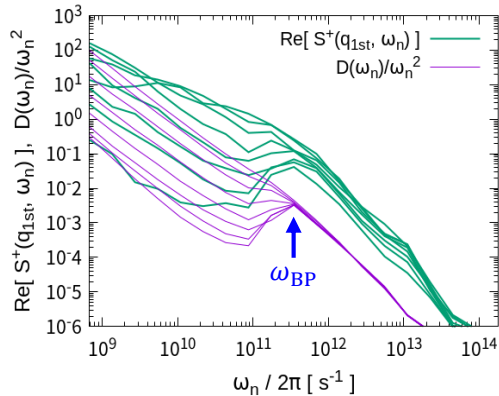


図1. $D(\omega)/\omega^2$, $\text{Re}[S^+(q_{1st}, \omega)]$ vs. $\omega/2\pi$ のグラフ。
50 K から 400 K まで、50 K ごとに結果を示している。

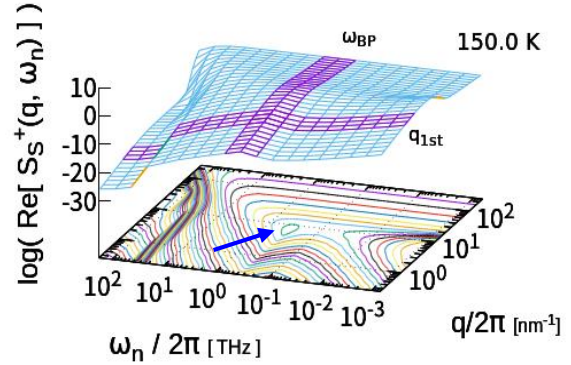


図2. 150 K での $\text{Re}[S_S^+(q, \omega)]$ の 3 次元図。

- [1] U. Buchenau et al., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1318 (1998)
- [2] T. Kanaya et al., *Chem. Phys. Lett.* **150**, 334 (1988)
- [3] O. Yamamuro et al., *J. Chem. Phys.* **105**, 732 (1996); *J. Chem. Phys.* **106**, 2997 (1997)
- [4] G. Ruocco and F. Sette, *J. Phys.: Cond. Matt* **13**, 9141 (2001)
- [5] S. Caponi et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027402 (2009)
- [6] G. Baldi et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 195501 (2010)
- [7] R. J. Roe, *J. Chem. Phys.* **100**, 1610 (1994)
- [8] H. Shintani and H. Tanaka, *Nature Matt.* **7**, 870 (2008)
- [9] J. Matsui, T. Odagaki, and T. Hiwatari, *Mol. Sim.* **12**, 305 (1994)
- [10] A. Koyama, D. Nicholson, M. Andreev, K. Fukao, T. Yamamoto and G. C. Rutledge, (in preparation)

孤立鎖の折りたたみや多数本の結晶化の挙動解明を目的とした ユナイテッドアトム MD 法の検討

防衛大学校 応用物理学科 萩田 克美

高分子材料において、結晶化挙動は、その機能に関して重要である。結晶化の問題に対して、多くの分子動力学 (MD) シミュレーション研究がなされ、最近のスパコンの発達により、多数本の系を扱う研究も報告されている。これらの分子シミュレーションを大別すると、結晶化のメカニズムを陽に設定したモデルと、結晶化のメカニズムを陽に設定せず分子構造に由来した性質から導くものがある。後者については、さらに、現実の分子構造を反映したものと、結晶を作りやすい構造を仕込むもの (Over-Coarse-Grained モデル) がある。この O-CG モデルは、概ねとしては、部分鎖に剛直性があり、配向を誘起することで、結晶になると思われる。一方で、分子構造を保つ MD 模型としては、フルアトム (FA) 模型やユナイテッドアトム (UA) 模型がある。ここで、UA 模型は、荒く言えば、FA 模型の構造から水素原子を無視して、クーロン力の計算を簡略化したものである。よって、長時刻の挙動を、相対的に簡便に計算できることになる。(逆に言えば、水素原子や電荷を考慮する意義、固定電荷でいいのか動的電荷を考慮すべきかについては、必要とする精度に依存する。結晶化の挙動において、重要な役割を示すのかは、今後明らかにされるべきである。)

さて、歴史的には、多数本の高分子による結晶化の MD 研究の前に、1 本鎖の折りたたみ (folding) に関する研究が行われた。1 本鎖の折りたたみは、たんぱく質などの生体高分子の折りたたみの (簡単な) モデルとして扱われた。(実際には、特定の折りたたみ構造を持たないため、別の意味での難しさがある。) 最も簡単な高分子として、ポリエチレン 1 本鎖の折りたたみのシミュレーション研究が、Kavassalis-Sundararajan ら[1]によって報告された。UA 模型の MD シミュレーション研究として、2000 年前後に、藤原ら[2]によって、汎用の DREIDING-UA 力場を用いたポリエチレン 1 本鎖の折りたたみの研究が報告された。汎用力場ではなく、ポリエチレン専用の力場を用いるアプローチとして、Rigby-Roe、Paul-Yoon-Smith(PYS)、Rutledge らによる PYS の改良、Theodorou らの力場が、提案され、多くの研究が報告された。その後、2010 年に、Li-Choi-Sundararajan [3]によって、DREIDING-UA 力場と、水素原子を陽に扱う COMPASS 力場での折りたたみ挙動を調べる研究が報告されているが、力場の特性に着目した研究はほとんどなかった。一方で、UA 模型について、TraPPE-UA や OPLS-UA などの最近の力場は、物性の再現性が高くなっていることが知られている。そこで、我々は、ポリエチレン 1 本鎖の折りたたみについて、これらの力場について比較する研究を行った[4]。1 つの結論として、DREIDING-UA

力場は、ポリエチレンの結晶構造を過剰に作りやすい力場であることがわかった。また、それぞれの力場で、折りたたみ挙動は観察されるが、その特徴的なタイムスケールが異なることも明らかにした。図 1 に、汎用力場の OPLS-UA と TraPPE-UA の検討結果を示す。

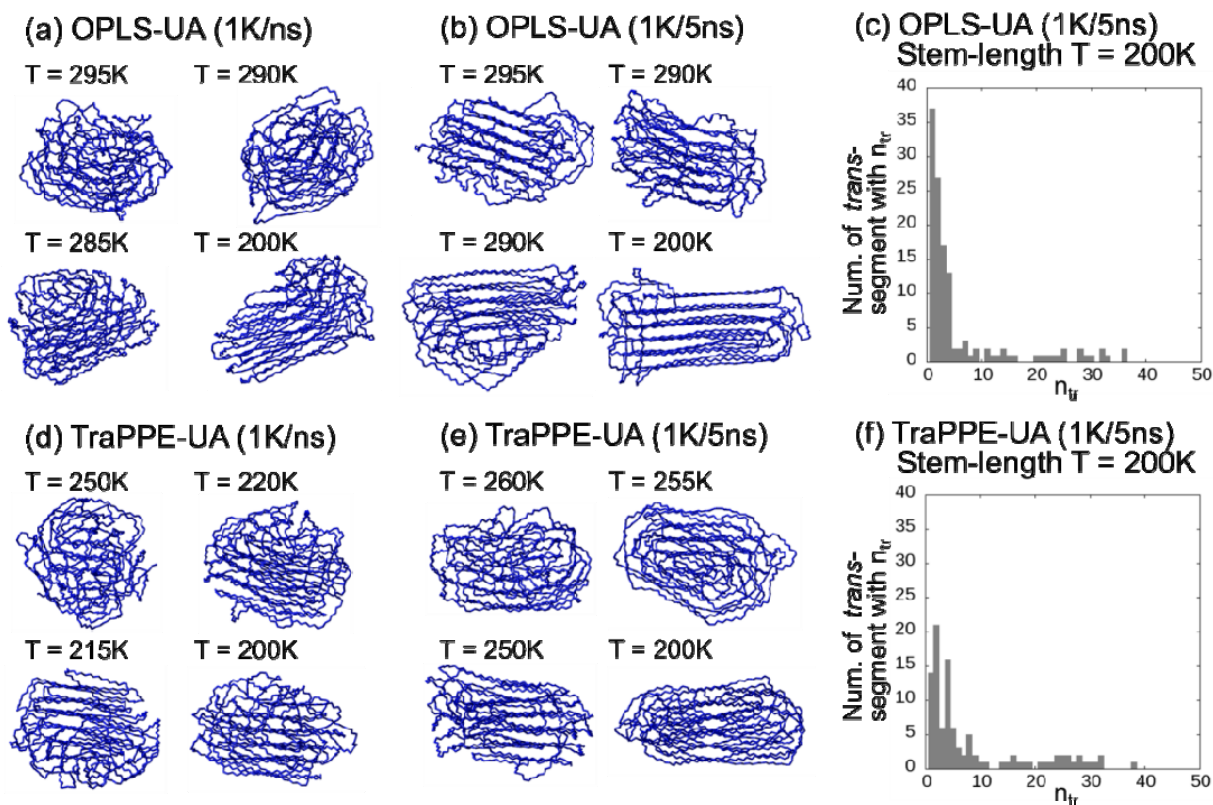


図 1 Snapshots of the folded structures from $T = 300 K$ to $200 K$ under quenching at $1 K/ns$ and $1 K/5 ns$ in simulations with OPLS-UA and TraPPE-UA FFs (a, b, d, e). Distributions of length n_{tr} of trans-segments at $T = 200 K$ (c, f). Reprint from Figure 7 of reference 4.

上記の研究結果から、DREIDING-UA 力場はポリエチレンの結晶化を加速する力場と見なすことができる。そこで、我々は、DREIDING-UA 力場を用いて、環状鎖のメルトの結晶化と、線状鎖のメルトの結晶化を比較するシミュレーション研究を実施した[5]。ポリエチレンの鎖長が、 $N=100, 200, 1000$ の場合を比較検討した。図 2 は、 $T=340K$ で静置して結晶化の挙動を比較した結果 ($N=100$) である。赤い部分鎖が結晶化度の高い部分鎖である。環状鎖の方が、線状鎖に比べて、結晶化が早いことを確かめた。環状鎖は、線状鎖に比べ、高い温度で結晶化する。この傾向は、鎖長 N が小さいほど顕著であった。

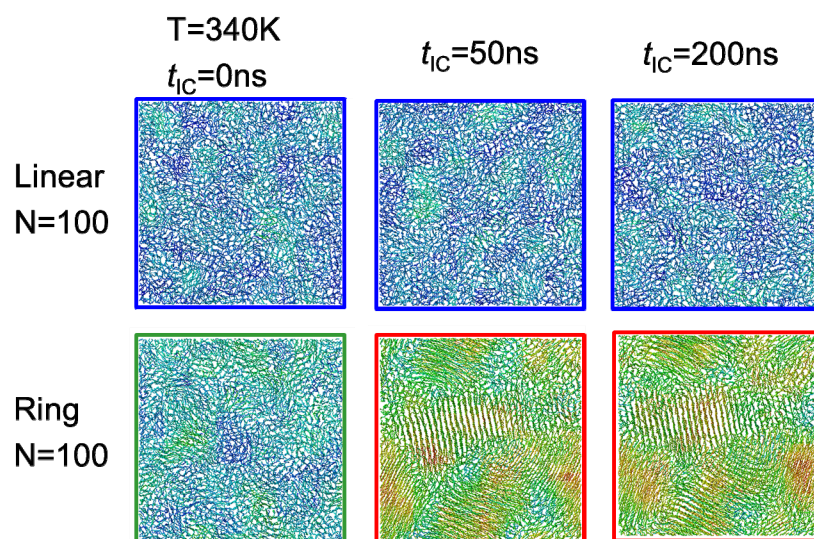


図2 鎖長 $N=100$ のポリエチレンの結晶化挙動を示すスライス像。

次に、ポリエチレンに次ぐ簡単な分子構造の高分子として、ポリプロピレンの結晶化や折りたたみ挙動について検討した。ポリプロピレンでは、結晶化にタクティシティが重要な役割を果たしている。アイソタクティック・ポリプロピレン (iPP) の結晶化のシミュレーション研究として、山本[6]による先行研究がある。この先行研究では、タクティシティを保つために、TraPPE-UA 力場に対して、側鎖のメチル基の対の位置に陽に水素原子を配置する方法を提案している。タクティシティを保つ別の手法として、Pütz ら[7]は、TraPPE-UA 力場に対して、側鎖に *improper* ポテンシャルを課す方法を提案している。そこで、我々は、これらの手法の検証と、両者の複合利用について、1本鎖の折りたたみ挙動の観点で、詳しく検討した。図3には、その検討結果の概要を示す。

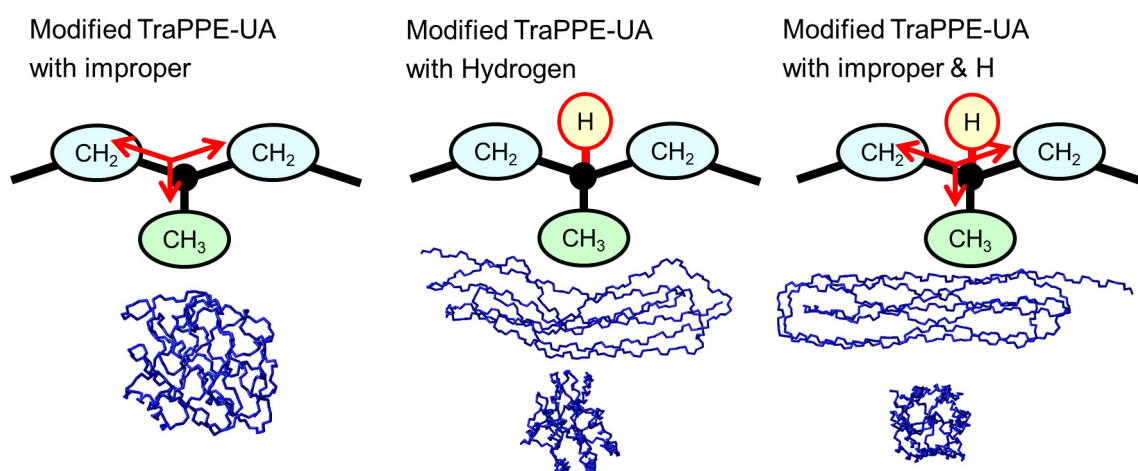


図3 タクティシティを保つための手法と、1本鎖の折りたたみ状況。

試行的検討として、TraPPE-UA (Imp. & H)モデルについて、付加した水素原子に関連する Angle と Torsion ポテンシャルの強さが、折りたたみ挙動に与える影響を評価した。図4に示すとおり、一見寄与が小さいと思われるパラメータの強さが、折りたたみ挙動に影響を与えるという興味深い結果を得た。

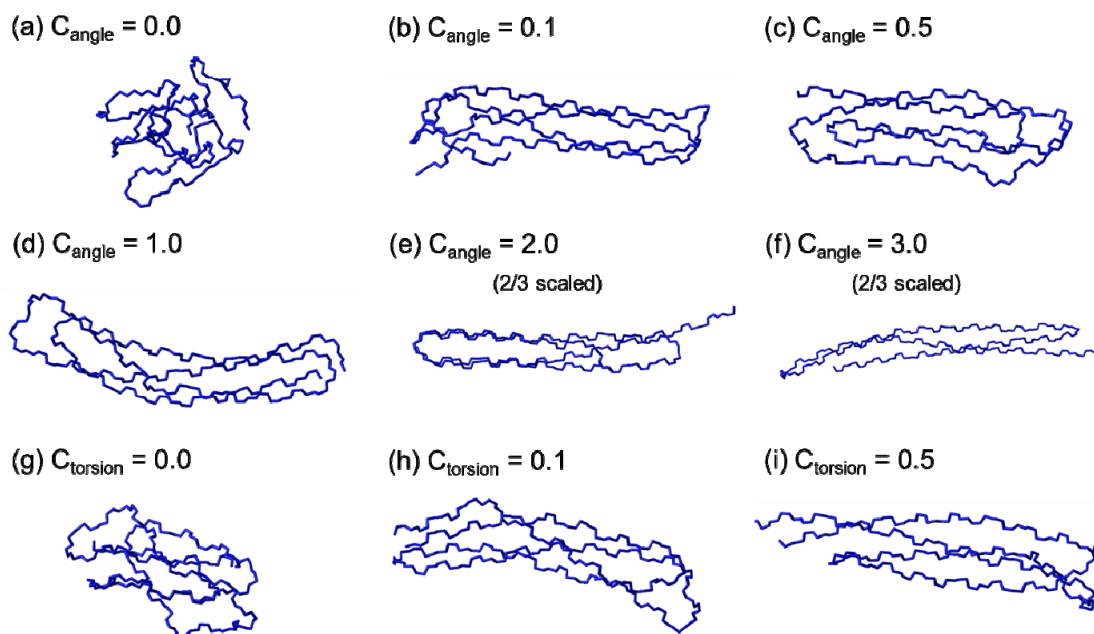


図4 Snapshots of a quenched single iPP chain of $n = 120$ with the modified TraPPE-UA (Imp. & H) model for various C_{angle} and C_{torsion} .

これらの研究で用いた物性再現性の高い汎用 UA 力場を用いることで、フィラーを含むコンジット系の物性評価や、(相分離の駆動力となる χ パラメータを仮定せず) 分子構造のみによる相分離構造の再現などが可能になると考えられる。

例えば、フィラーを含むコンジットの一例として、カーボンナノチューブに誘起された結晶化の検討も可能である。ポリエチレン (PE) は、TraPPE-UA でも OPLS-UA でも実現できる。iPP は、上記に示した TraPPE-UA 模型で、タクティシティを保つ模型を実現できる。一方で、二重結合を有するポリイソプレン (PI) は、OPLS-UA を用いることで、cis-trans 構造を保つことができる。

なお、CNT などの基板との相互作用を検討する場合、CNT の外側に高分子 1 本鎖を配置すると両者がどのタイミングで会合するかがポイントになる。CNT の内部に閉じ込めてしまえば、その問題からは解放される。(その方向の研究は、今回のポスター発表で共同研究者が実施している)

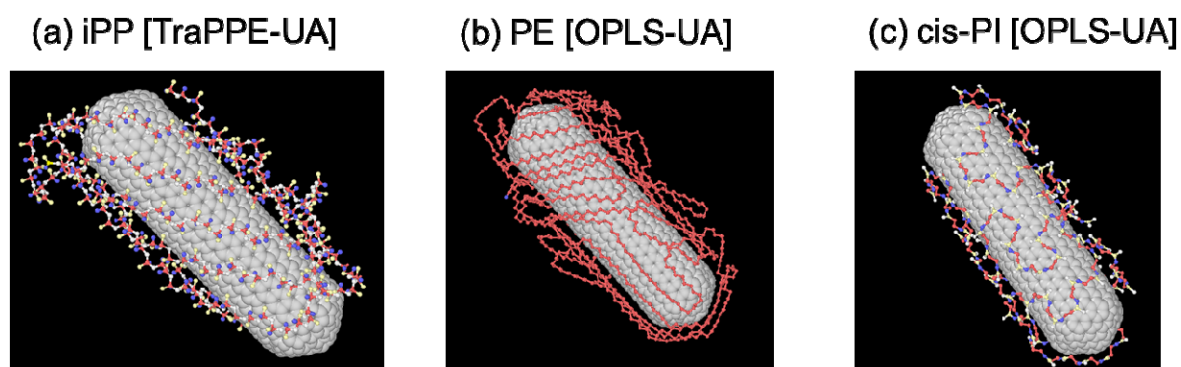


図5 Capped-CNT に吸着して基板上で、配向・結晶化の傾向を示す 1 本鎖のスナップショット。(a) iPP、(b) PE、(c) cis-PI。

UA 模型では分子構造に基づく相分離の再現も可能である。図 6 に、iPP₁₀₇PS₅₇ のブロックコポリマーの相分離構造の例を示す。この系は、113152 原子で、PBC の大きさは、14.5 nm x 12.0 nm x 15.6 nm である。512 cores のワークステーションを用いた 300 時間程度の計算で、このようなメソスケールの構造形成を観察することができる。iPP₁₀₇PS₅₇ は、計算のためのモデル系であるが、実験では、iPP₂₁₆PS₇₄、iPP₂₂₇PS₁₃₂、iPP₂₅₀PS₅₇ を比較して、メソスケールの構造の違いが確かめられている。分子構造の設定のみで、メソスケールの相分離構造を再現する計算も、まもなく可能となった。

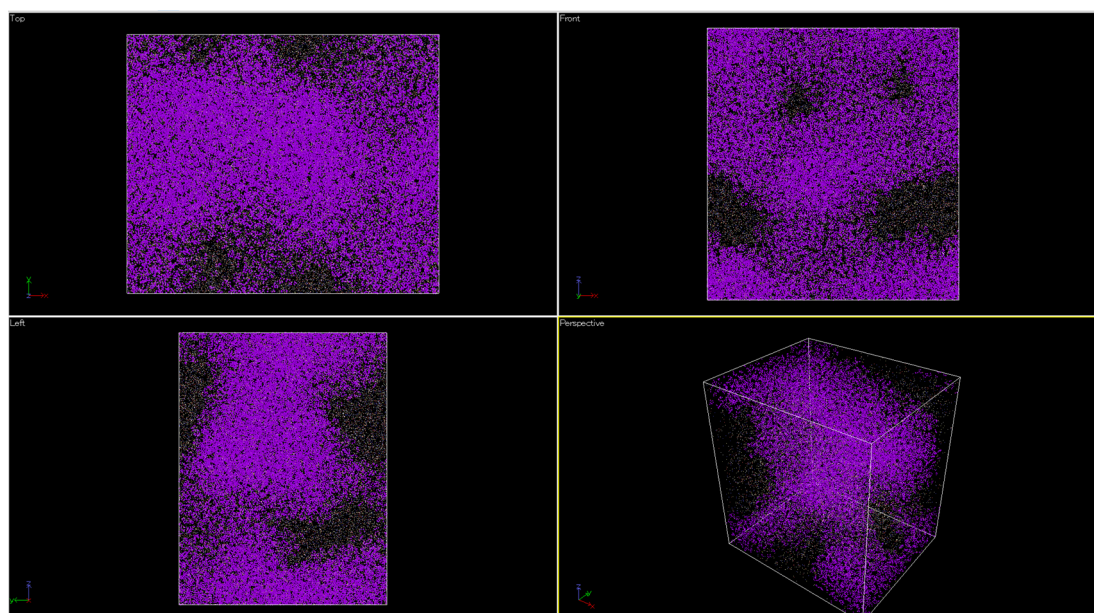


図6 iPP₁₀₇PS₅₇ のブロックコポリマーの相分離構造。ポリスチレンの炭素原子のみをハイライトして表示したもの。

謝辞

本研究に関し、藤原進先生、岩岡伸之先生、山本隆先生、陣内浩司先生らとの議論に感謝いたします。

参考文献

- [1] T. A. Kavassalis, P. R. Sundararajan, A molecular-dynamics study of polyethylene crystallization. *Macromolecules* **1993**, 26, 4144.
- [2] S. Fujiwara, T. Sato, Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymer chain: Bond-orientational order and conformational defects. *J. Chem. Phys.* **1997**, 107, 613.
- [3] C. Li, P. Choi, P. R. Sundararajan, Simulation of chain folding in polyethylene: A comparison of united atom and explicit hydrogen atom models. *Polymer* **2010**, 51, 2803.
- [4] K. Hagita, S. Fujiwara, N. Iwaoka, Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations. *AIP Advances* **2018**, 8, 115108.
- [5] K. Hagita, S. Fujiwara, N. Iwaoka, An accelerated united-atom molecular dynamics simulation on the fast crystallization of ring polyethylene melts. *J. Chem. Phys.* **2019**, 150, 074901.
- [6] T. Yamamoto, Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State. *Macromolecules* **2014**, 47, 3192.
- [7] M. Pütz, J. G. Curro, G. S. Grest, Self-consistent integral equation theory for polyolefins: Comparison to molecular dynamics simulations and x-ray scattering. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 2847.
- [8] K. Hagita, S. Fujiwara, Structural formation of a quenched single isotactic-polypropylene chain through united atom molecular dynamics simulations. Submitted to *Polymer*.

らせん高分子の結晶化とキラリティー選択の分子動力学シミュレーション

山口大学院理工 山本 隆

[はじめに]

らせん高分子は、その結晶化過程において明瞭なキラリティー選択を示す。そこでは、分子内秩序化（らせん分子形成）におけるキラル選択と分子間秩序化（結晶化）に結晶キラリティーの形成が共に進行する。完成したキラル結晶の構造に関しては既に膨大な実験的研究が報告されているが、結晶化におけるキラリティー選択の分子レベルのメカニズムに関しては極めて謎が多い；

- ・ らせん高分子はどのような機構でらせん認識を行い、分子内・分子間秩序を形成するのか？
- ・ 両者は独立な過程なのか協同的に進行するのか？
- ・ 液体状態でも分子内秩序は存在するのか？

これらは古くからの問いであるが、実験的に明確な答えを出すことは非常に難しい。

我々は、比較的鎖長の短い典型的な螺旋分子オリゴマーに対して、分子シミュレーションを用いた研究を行ってきたが¹⁻⁵、十分に長い高分子鎖の結晶化においては明瞭なキラル選択を伴った結晶化過程を再現することには成功しなかった。最近我々は、基本的に以前と同じ分子特性を有する十分に鎖長の長いらせん高分子に対して融液からの結晶化を直接的に観測し、明瞭なキラル結晶の成長過程を確認することに成功した。ここでは、これらの最近の研究成果を紹介する。

[分子モデルとシミュレーション]

ここでも、我々が従来から研究してきた二種類のモデル螺旋高分子（POM-like^{1,3}, iPP^{1,2,5}）を考える。前者は主鎖骨格だけで構成され、運動性の良いモデルらせん高分子であり、等方的な液体からでも明瞭な結晶化とキラル結晶の生成を観測できることが示される。後者は、より現実的で側鎖を有する高分子モデルであるが、結晶化は極めて緩慢である。ここでは伸長液体からの配向結晶化だけを考える。システムサイズは、前者では鎖長 500 原子の 100 分子系、後者では鎖長 200 モノマーの 40 分子系とした。力場等は以前の研究と同じものを用いた²⁻⁵。計算には、OCTA の COGNAC を使い、温度・圧力制御には、Nose-Hoover-Andersen と Loose-Coupling 法を用いた。

[計算結果の紹介]

上記二種類のいずれの螺旋高分子においても、明瞭なキラル結晶の生成が確認された。図 1 は、POM-like 高分子の等方的な液体からの核形成と結晶成長過程を示す。等方的な融液領域を消去して、成長する単独ラメラ結晶の三次元形態を表した例を図 2 に示す。左図は単独で成長する螺旋高分子のラメラを表すが、ポリエチレンの場合に良く知られたレンズ状の結晶が成長していることが分かる。また、この結晶の分子鎖に垂直な断面の様子の観察から、核形成や結晶成長過程における結晶キラリティーの発展過程を観測することが出来る。右図は比較的大きくなったラメラ結晶（左図）では明瞭なキラルドメインが生成していることを示す。詳細な計算から、結晶相の発生初期では明瞭なキラリティー選択は行われず、結晶の成熟（ラメラ厚化）に伴ってキラリティーの選択が明瞭になることが分かった。

同様な計算を、もう一つの代表的な螺旋高分子（iPP）に対しても行い、一軸配向液体からのキラル構造（ β 相）の成長を観測した。

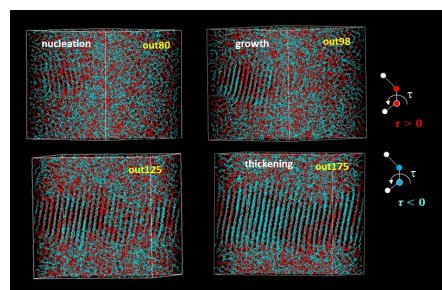


Fig.1 Primary nucleation and growth of POM-like chains from the isotropic melt. Colors indicate the R-handed and Left-handed helices.

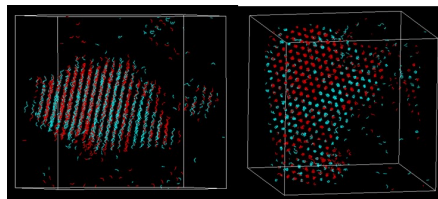


Fig.2 3D-shape of the isolated lamella growing from the melt (left figure), and the cross-section perpendicular to the chain axis indicating the growth of chiral domains (right figure).

[参考文献]

1. T. Yamamoto et al., Molecular dynamics modeling of polymer crystallization, Faraday Discussion **128** (Self-Organizing Polymers) 75 (2005)
2. T. Yamamoto and K. Sawada, Molecular dynamics simulation of crystallization in helical polymers, J. Chem. Phys. **123**, 234906 (2005)
3. T. Yamamoto, Crystallization of helical oligomers with chirality selection. I. A molecular dynamics simulation for bare helix, J. Chem. Phys. **125**, 064902 (2006)
4. T. Yamamoto, Molecular Dynamics in Crystallization of Helical Polymers, Crystal Ordering and Chirality Selection, in *Understanding Soft Condensed Matter via Modeling and Computation*, W.Hu and A-C Shi Ed. (World Scientific 2011)
5. T. Yamamoto, Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State, Macromolecules **47**, 3192 (2014)

粉碎や温度循環による結晶カイラリティの転換
Chirality Conversion of Crystals and Molecules
 by Grinding and by Temperature Cycling

Makio Uwaha¹ and Hiroyasu Katsuno²

¹*Aichi Institute of Technology, Toyota, Japan (email: uwaha@nagoya-u.jp)*

²*Department of Physical Sciences, Ritsumeikan University, Kusatsu, Japan*

Finding mechanisms of symmetry breaking in nature such as the broken chiral symmetry of amino acids and sugars in a living body is a big challenge. It may be related to simple chemical or physical processes that give rise to homochiral states. Controlling the molecular chirality is crucial in pharmaceutical engineering. It was found that chirality of crystal structure can be converted by simple grinding to realize a homochiral state[1]. The method was applied to crystals of chiral molecules that form conglomerate so that the chirality of molecules can be converted simultaneously[2].

These surprising nonequilibrium phenomena can be explained by taking account of chiral clusters in the process of crystal growth[3]. The basic idea is incorporation of chiral clusters, which are overproduced by grinding, to relatively large crystals of the same chirality, as schematically depicted in Fig.1. This scheme assumes a steady size distribution of crystals, which has been confirmed by the use of a generalized Becker-Döring model[4]. Although the experiment is simple, to confirm the above key mechanism experimentally is very difficult.

More recently, a similar phenomenon, chirality conversion of crystals and molecules, without grinding was found experimentally[5]. By changing periodically the temperature of a solution containing powder crystals of both chirality, it is possible to obtain crystals of a single chirality. The temperature cycling converts the minority species into the majority. We have succeeded to reproduce the chirality conversion with a similar statistical model based on the same cluster incorporation mechanism[6]. The chiral clusters act as a reservoir and pump out the minority to the majority.

In all cases the key factor that realizes the exponential amplification of an initial enantiomeric excess to the homochiral state is the acceleration of crystal growth with chiral clusters.

We will also report recent development on the anomalous change of the cluster size distribution during the chirality conversion by grinding with ultrasound.

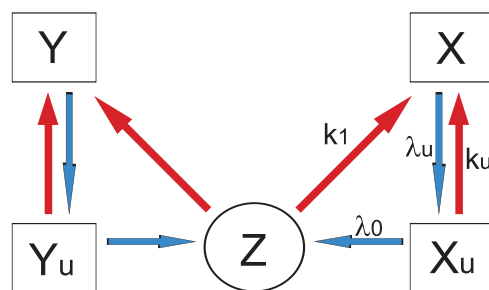


Figure 1: Schematic model of cluster incorporation to crystals. X, Y: chiral crystals. X_u, Y_u : chiral clusters, Z: achiral monomers.

References

- [1] C. Viedma, Phys. Rev. Lett. **94**, 065504 (2005).
- [2] W. L. Noorduin *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **130**, 1158 (2008).
- [3] M. Uwaha, J. Phys. Soc. Jpn. **73**, 2601 (2004); **77**, 083802 (2008).
- [4] M. Uwaha and H. Katsuno, J. Phys. Soc. Jpn., **78**, 023601 (2009).
- [5] K. Suwannasang, A. E. Flood, C. Rougeot, and G. Coquerel, Cryst. Growth Des. **13**, 3498 (2013).
- [6] H. Katsuno and M. Uwaha, Phys. Rev. E **93**, 013002 (2016).

温度勾配下のコレステリック液晶滴における配向場の自励振動

(立命館大理工) ○吉岡潤, 深尾浩次

【はじめに】 風による旗のはためき、BZ 反応、あるいは心臓の収縮・弛緩等に見られるような、非周期的な外力、エネルギーを取り込んで駆動される振動は自励振動と呼ばれる。自励振動は非平衡開放系において普遍的に観測される非線形現象であるが、一般にその機構は複雑であり、現象の力学的理解に困難を伴うことが多い。旗のはためき現象に着目すると、流動によって構造物（旗）が変形し、またその変形によって流動場が変化する、という複雑な相互作用が振動を誘起することが分かっており、計算科学的手法を用いてもこの現象の完全な再現は未だ難解な課題であるとされている。一方、液晶は構造を有しつつ流動する複雑流体であり、旗のはためきの事例と照らし合わせると、自励振動は液晶系においても得てして発生する現象であろうと考えられる。我々は以前、ネマチック(N)液晶が形成する滴（液晶滴）が液体中に分散した系において温度勾配を印加すると、対流が誘起されて配向場が変形することを発見した(Fig.1) [1-4]。これに対して本研究では、コレステリック(Ch)液晶を用いて液晶滴を作製し、上記と同様の実験を行った。その結果、特定の条件下で配向場が変形を繰り返す自励振動が誘起されることが判明した。

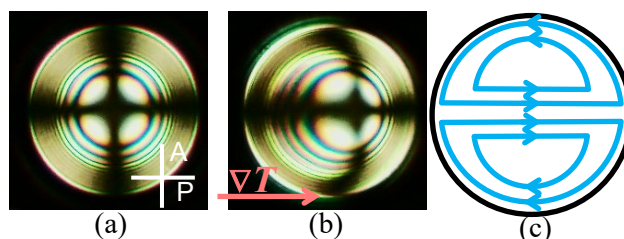


Fig. 1. (a)(b) POM images of N droplets (a) with and (b) without temperature gradient (∇T). A and P indicate analyzer and polarizer, respectively. (c) Flow-field induced by the temperature gradient.

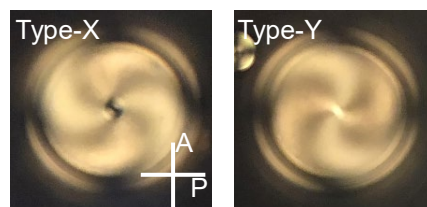


Fig. 2. POM images of Ch droplets.

【実験のセットアップ】 本研究では、Ch 相を示す液晶試料として、N 相を示す E8 にキラル添加剤 S811(Merck 社)を 0.1~0.2wt.%程度混合したものを用いた。これとフッ素鎖系オリゴマーPF656(Omnova 社)を質量比 3:7 で混合し、サン

ドイッチセル内において Ch 液晶滴が液体溶媒中に分散した系を作製した。上記の試料を偏光顕微鏡(POM)で観察したところ、Fig.2 に示すようにねじれた十字状の組織を伴った Ch 液晶滴が観察された。その際、ねじれ方向は一意に定まらず、同一の試料内で左向き(Type-X)および右向き(Type-Y)にねじれた組織を有した液晶滴が、ほぼ等確率で発現した。

【共焦点顕微鏡による構造解析】 Ch 液晶滴の構造を、共焦点蛍光顕微鏡観察によって解析した。その結果、液晶滴は上下両側のセル基板に付着して円柱状を示しており、またその中心軸状には点欠陥が存在することが示唆された。この欠陥は液晶滴の中心ではなく、Fig.3 に示すように上下どちらかの基板付近に局在する(Type-X,Y)。このとき、局在がどちらの基板付近に起こるかによって、Fig.2 において確認される組織のねじれ方向が決定していることが判明した。

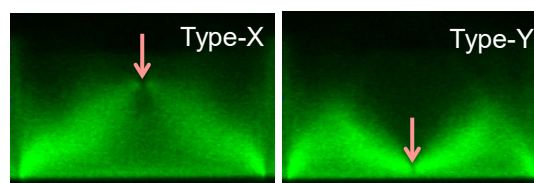


Fig. 3. Side cross-sectional views of Ch droplets obtained by confocal fluorescence microscopy. The location of the point defects are indicated by red arrows.

【流動による配向変形と振動の発生】 上記の Ch 液晶滴に対して、温度勾配を印加しつつ偏光顕微鏡観察を行ったところ、Fig.4 に示すように温度勾配 ∇T が増加するに伴い十字状組織の中心にある点欠陥は高温側へ移動した。これは、N 液晶滴の場合と同様、温度勾配印加によって滴内部発生した対流が、配向場を変形させたためであると考えられる[3]。一方、N 液晶滴の場合とは異なり、点欠陥の移動方向は温度勾配の方向と平行ではなく、組織のねじれの方向に応じて勾配方向から左右にずれることが判明した。また、液晶滴のサイズが小さい場合は、Fig.4(e)に示すように高温勾配下においてねじれが解消する。その一方で、サイズの大きい液晶滴に対して高い温度勾配を印加すると、Fig.5 に示すように液晶組織が一定周期で変形を繰り返す自励振動が発生した。以上より、ねじれた、あるいはねじれが解消された配向場を伴う 2 つの定常状態 (Twisted, Untwisted) と、配向場に自励振動が生じる状態 (Oscillated) が存在し、滴サイズおよび温度勾配の大きさによってこれら 3 状態間の

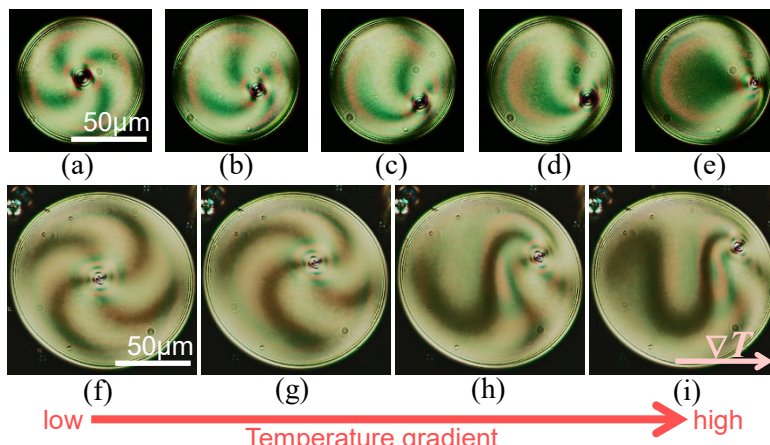


Fig. 4 POM images of twisted and untwisted states under different temperature gradients. (a),(f) $\nabla T = 0\text{K/mm}$, (b) 11.0K/mm , (c) 21.3K/mm , (d) 33.6K/mm , (e) 44.0K/mm , (g) 6.7K/mm , (h) 12.8K/mm , (i) 18.6K/mm .

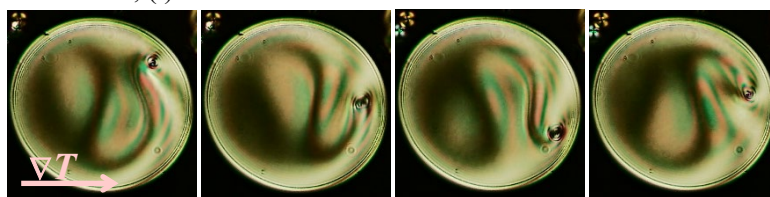


Fig. 5 Time evolution of POM images under oscillated state. Time interval is 4 sec, and temperature gradient 30.9K/mm .

の転移が生じることが分かる。実際に、実験結果より温度勾配および液晶滴半径を軸として分岐図を作成すると Fig.6 が得られ、確かにこれらをパラメータとして状態が遷移することが確認された。以上の現象は、温度勾配によって発生した流動と配向変形の相互作用によって誘起されていると考えられる。そこで我々は、流動場、配向場に対して単純化したモデルを設計し、オンサーガーの変分原理[5]を適用することで現象を記述することを試みた。詳細は発表で述べる。

【参考文献】

- [1] A. Fernández-Nieves, D. R. Link, M. Márquez, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 087801 (2007)
- [2] S. Herminghaus et al., *Soft Matter* **10**, 7008 (2014)
- [3] J. Yoshioka and K. Fukao, *Phys. Rev. E* **99**, 022702 (2019)
- [4] P. Oswald, J. Ignés-Mullol and A. Dequidt, *Soft Matter* **15**, 2591 (2019)
- [5] M. Doi, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 284118 (2011)

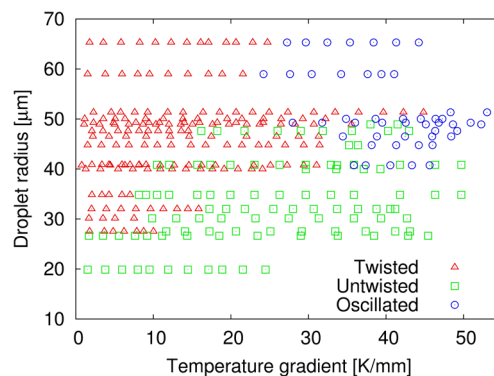


Fig. 6 Bifurcation diagram.

超高速熱測定装置を用いることで広い結晶化温度領域で作成した高分子結晶について、超高速熱測定 (FSC) と SAXS を用いた Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson, Thermal Gibbs-Thomson プロットにより、結晶性高分子の重要な物性量である平衡融点、厚化率、折り畳み表面自由エネルギーを決定できることを示す。

(1) 高分子微結晶の融解については昇温速度依存性を解析する。実測される過加熱度 ΔT_{shift} は昇温速度 β の 0.5 乗以下の冪乗依存性を示すことが明らかになっていた。そこで、融解を結晶化度 ϕ_c の減少過程と捉え、その速度係数が過加熱度 ΔT に依存する一次の速度式を前提とし、定速昇温 $\Delta T = \beta \Delta t$ 下での融解ピークの高温側へのシフト量 ΔT_{shift} を評価しうる以下の微結晶融解モデルを提案し、 ΔT_{shift} の冪乗の昇温速度依存性が融解速度の過加熱度 ΔT に対する冪乗依存性によって決定されることを示した。

$$\dot{\phi}_c = -a(\Delta T)^y \phi_c \Rightarrow \phi_c \propto \exp[-(\Delta t/\tau_c)^{y+1}] \text{ with } \tau_c \propto \beta^{-y/(y+1)}$$

$$\Delta T_{\text{shift}} = \beta \tau_c \propto \beta^z \text{ with } z = 1/(y+1)$$

超高速昇温法でもこのモデルを前提とし、冪指数 z を調整パラメータとして昇温速度依存性を評価し、昇温速度ゼロで周りの溶融体と平衡にある折り畳み鎖結晶の融点 T_M を決定する。

(2) 高速温度ジャンプセルおよび超高速熱測定用チップセンサーを用いた温度ジャンプによる等温結晶化を広い過冷却度範囲で行い、SAXS プロファイル $I(s)$ を測定し、高分子折り畳み鎖結晶の高次構造 (ラメラ結晶の厚さ d_c) を決定する。決定法としては、ラメラ結晶の 1 次元積層構造を前提とした 1 次元自己相関関数 $K(z)$ による解析 (Strobl らによる方法) を用いる。

$$K(z) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi s^2 I(s) e^{2\pi i s z} ds$$

高速温度ジャンプセルでは結晶化のその場測定を行う。加えてミリ秒程度で結晶化が完了する高過冷却下での試料作成には超高速熱測定用チップセンサーを用いる。

(3) 折り畳み鎖結晶の融点 T_M 、ラメラ結晶厚 d_c と、結晶化温度 T_c との相関を見ることで、高分子結晶の熱力学的な平衡融点 (伸びきり鎖結晶の融点) T_M^0 、溶融結晶化時のラメラ厚化係数 γ 、高分子鎖折り畳み面の界面自由エネルギー σ_e を以下の手法により決定する。

$$\text{Hoffman-Weeks 法 } T_M - T_M^0 = (T_c - T_M^0)/\gamma$$

$$\text{Gibbs-Thomson 法 } T_M - T_M^0 = -C/d_c \quad (\text{融解線}) \quad C = 2\sigma_e T_M^0 / \Delta h_f$$

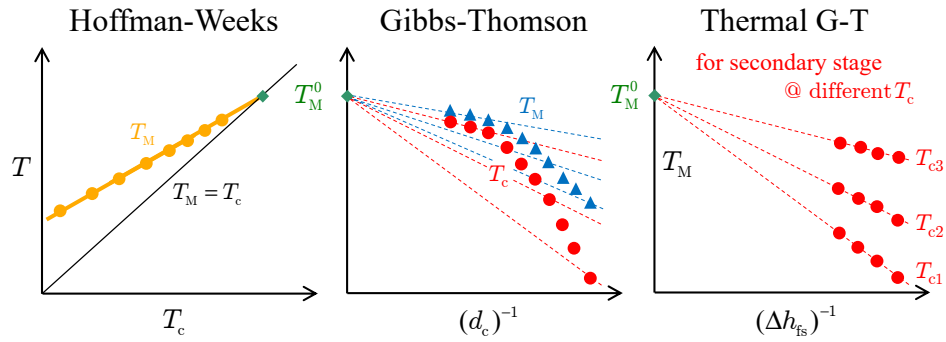
$$\text{Gibbs-Thomson 法 } T_c - T_M^0 = -\gamma C/d_c \quad (\text{結晶化線})$$

ただし、 Δh_f は融解熱であり文献値を用いる。

(4) 球晶成長 (1 次結晶化) 時の高分子結晶は (折り畳み鎖結晶化に伴う nm スケールの薄いラメラとして結晶化していることから) 準安定な状態にあり、1 次結晶化完了後の等温保持時に更なる結晶化 (2 次結晶化) がラメラの厚化や結晶完全性の向上により進行することが従来から知られている。2 次結晶化に伴い、融点 T_M と融解熱 Δh_f は共に上昇するが、Gibbs-Thomson 式から、2 次結晶化の際の T_M と Δh_f は以下の関係を満たすことが示される。

$$\text{Thermal Gibbs-Thomson 法 } T_M - T_M^0 = -C'/\Delta h_f \text{ with } C' = 2\sigma_e T_M^0 / L$$

ただし、 L は結晶-非晶積層構造の長周期を表す。そこで、 T_M と Δh_f の変化の相関を見ることで、従来法と同様に、平衡融点 T_M^0 を決定できる。熱測定法のみで得られる T_M と Δh_f を用いる手法であることから Thermal Gibbs-Thomson 法と名付けた。また、SAXS で決められる長周期 L を用いれば、傾き C' から σ_e も決まる。



ポリエチレンとポリフッ化ビニリデンについて、3つの手法で得られたプロットの概略を上図に示す。先ず Hoffman-Weeks プロットは広い温度範囲で直線に乗り、この直線ともう一つの直線との交点が T_M^0 を与える。また、この直線の傾きから決まる厚化係数 γ は2弱となり、ラメラ結晶厚は2倍までは結晶化直後の短時間でも容易に厚化しうることが示唆される。一方、Gibbs-Thomson プロットが同様に直線に乗れば、y-切片は T_M^0 に相当するが、どちらの高分子でも広い温度範囲では曲線となることが確認された。この変化はプロットの傾斜を決める $C = 2\sigma_e T_M^0 / \Delta h_f$ が T_c により変化すること、具体的には σ_e の T_c 依存性として説明できる。そのような依存性は、結晶厚の温度依存性に関して Hoffman により古くから提案されていたが Gibbs-Thomson プロットでは考慮されていなかった。最後の Thermal Gibbs-Thomson プロットは各等温下の2次結晶化で直線に乗り、y-切片から求まる T_M^0 は Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson プロットの結果と良く一致する。また直線の傾斜の T_c 依存性は $C' = 2\sigma_e T_M^0 / L$ 内の σ_e の T_c 依存性として説明でき、 C と C' から求まる σ_e (の T_c 依存性) はよく一致する。以上のように、 T_M^0 , $\sigma_e(T_c)$, 共に各プロットの結果は整合している。

文献)

A. Toda, K. Taguchi, K. Nozaki, “Gibbs-Thomson, Thermal Gibbs-Thomson and Hoffman-Weeks plots of polyethylene crystals examined by fast-scan calorimetry and small-angle X-ray scattering”, 2019, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 2493.

A. Toda, K. Taguchi, G. Kono, K. Nozaki, “Crystallization and melting behaviors of poly(vinylidene fluoride) examined by fast-scan calorimetry: Hoffman-Weeks, Gibbs-Thomson and thermal Gibbs-Thomson plots”, 2019, *Polymer*, **169**, 11.

ノジュール結晶の凝集を伴う高分子の結晶化過程について

京大院人・環 小西隆士

【緒言】 熔融状態の結晶性高分子を冷却すると結晶化することは知られているが、その結晶化機構、特に、結晶核が形成される結晶化誘導期についてはいまだよくわかっていない。最近、ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) のガラス転移温度付近での等温結晶化過程の初期に密度揺らぎが起こることが小角 X 線散乱(SAXS)測定によって明らかになった[1]。我々は、PTT において数 nm の微結晶 (ノジュール構造) が凝集体 (クラスター) を形成しながら、その領域を広げることで結晶化が進行することを明らかにし、その密度揺らぎはクラスターによる相関であることを突き止めた[2]。本研究では、PTT の結晶化過程で起こったクラスター形成のキネティクスを明らかにすることを目的として、メルト状態からの PTT の結晶化過程を、小角/広角 X 線散乱測定 (SAXS / WAXD)、を用いて詳細に解析した。

【実験】 本実験では融点が 232 °C、ガラス転移温度 (T_g) が 46 °C (DSC 測定) の PTT を用いた。280 °C で融解させた PTT を結晶化温度 $T_c = 60$ °C へ急冷させその結晶化過程について SAXS/WAXD 同時測定を行った。X 線実験は SPring-8 BL40B2 で行った。WAXD は波長 λ : 1.2 Å, カメラ距離: 約 100 mm で行い、SAXS は約 4000 mm(USAXS)と 1500 mm(SAXS) の 2 種類のカメラ長を用いた。散乱ベクトルの大きさは $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ (θ は散乱角) とした。

【結果・考察】 Figure 1 に $T_c = 60$ °C で結晶化させた際の SAXS 曲線の時間変化を示す。散乱強度 $I_{\text{sub}}(q)$ は $t_c = 0$ sec の散乱強度との差強度を示している。開始直後から低角側の強度が上がり、280 sec 付近で極大を迎えたのち、その強度が下がる。この低角側の揺らぎに関して、関本により理論的に導かれた均一核生成機構における散乱式[3]の適用を試みた。すると、実験値と非常によく一致を示した。これにより、クラスターの生成・成長機構は均一核生成的に起こることが示された。

本発表では、PTT 以外の物質についてもこのような揺らぎが観測されたので、その結果についても報告する。

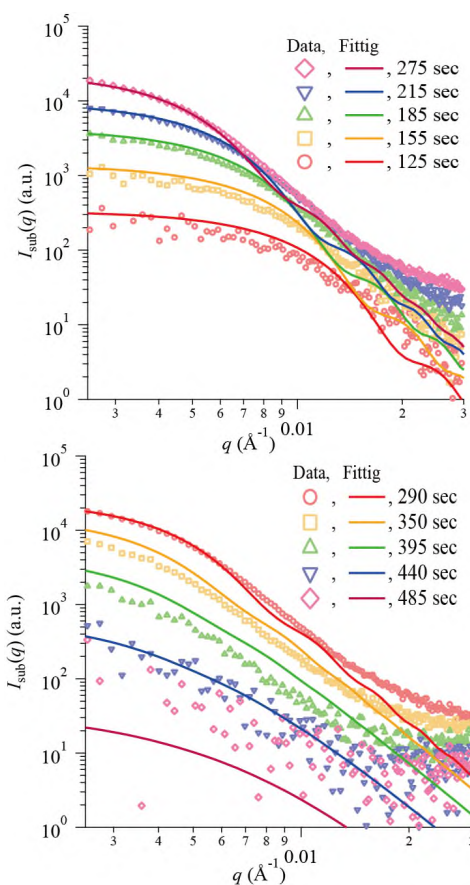


Figure 1. The T -dependence of $I_{\text{sub}}(q)$ in PTT isothermally crystallized at $T_c = 60$ °C from the melt. Fitting curves are calculated using the Sekimoto's equation[3].

- [1] Chuang W. T. et al. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1140.
- [2] Konishi T. et al. *Phys. Rev. Materials* **2018**, *2*, 105602.
- [3] Sekimoto K. *Physica A* **1986**, *135*, 328.

プロピレン共重合体の球晶成長と結晶多形

広大院総合科・田口健

【緒言】 ポリプロピレン(PP)結晶には α_1 、 α_2 、 β 、 γ 等の結晶多形が存在する。その中でも特徴的な構造を有するのが γ 晶である。 γ 晶では一対の平行な 3_1 らせん分子鎖が交互に約 80° 軸を傾けて積層した高分子結晶では他に類をみない特異な結晶構造をとる^[1]。 γ 晶は高圧下において形成されることが知られているが、常圧下においても低分子量試料、立体規則性や共重合体等の欠陥が少量導入された試料において形成される。これらのことは γ 晶形成にはその特異な結晶構造と折り畳み構造とのエネルギー的競合が関連していると見られ、その結晶化機構と高次構造形成過程は大変興味深い。このことから、 γ 晶形成にはその特異な結晶構造と分子鎖折り畳み構造のエネルギー的競合が強く関連していると見られ、その結晶化機構と高次構造形成過程は大変興味深い。我々はこれまで、高分率で γ 晶を形成するプロピレン-エチレン・ランダム共重合体 ((P-E)RCP) 超薄膜における単結晶成長を観察し、 γ 晶が針状 α 晶(010)側面からエピタキシャル的に成長することを見出した^[2]。本研究では、このような(P-E)RCPバルク試料中での球晶形成過程を探るため、バルク試料の等温結晶化時分割X線測定と、薄膜(厚さ数 μm)から成長させた球晶のマイクロビームX線回折測定を行い、等温結晶化中の γ 晶分率時間変化と、球晶の γ 晶分率・方位分布から、結晶多形と球晶形成機構の関係を探る。

【実験】 試料として高分率で γ 晶を形成するプロピレン-エチレン共重合体 ($M_w = 260 \times 103$, $M_w/M_n = 3.8$, エチレン分率 = 4.7 mol%) を用いた。この試料の γ 分率は結晶化温度に依存し(図1)、 107.5°C 付近でピークの約94%に達する。厚さ約0.4mmの試料の等温結晶化時分割X線測定をSPring-8 BL40B2にて行った。また、p-xylene溶液から作製した厚さ約 $10\mu\text{m}$ のキャスト膜から作製した球晶 ($T_x = 110 \sim 117.5^\circ\text{C}$) のマイクロビームX線回折測定(ビームサイズ: $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) をSPring-8 BL03XU (FSBL) において行った。

【結果・考察】 図2に 115°C 等温結晶化の時分割X線測定から得られた γ 晶分率の時間発展を示す。各結晶化時間における γ 晶分率は γ 晶固有の $\gamma(117)\text{X}$ 線反射強度ピークの高さ(H_γ)

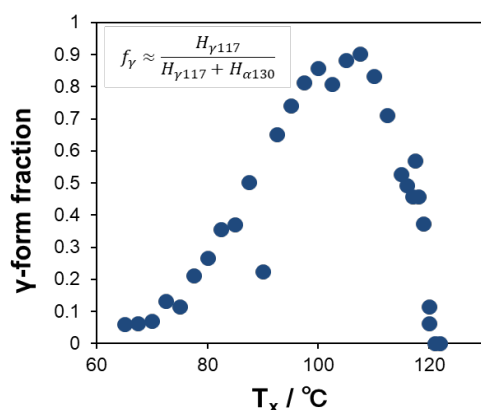


Fig. 1. The γ fraction, f_γ vs. crystallization temperature T_x of the (P-E)RCP sample.

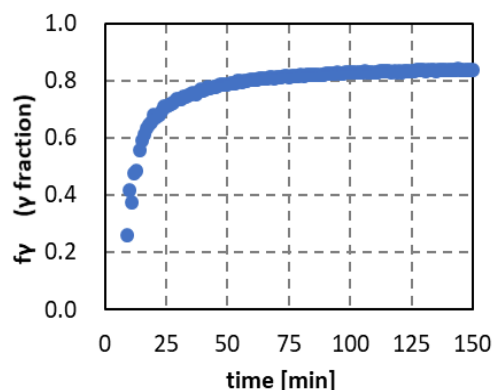


Fig. 2. The time development of γ fraction of (P-E)RCP during isothermal crystallization at 115°C .

と α 晶固有の $\alpha(130)$ 反射ピークの高さ (H_α) の比から $f_\gamma = H_\gamma / (H_\gamma + H_\alpha)$ ^[3] で見積もった (図 3)。 Γ 晶分率は結晶化初期には低く、結晶化の進行につれて増大して最終値に漸近していく。結晶化中のこのような γ 晶分率増大は、結晶化温度に依らず観察された。

次に、図 4(a) に示す球晶 ($T_x = 115^\circ\text{C}$) 中の一つの領域 (黄色) からマイクロビーム X 線回折測定によって得られた広角 X 線回折 (WAXD) パターン、及びその X 線強度プロファイル $I(q)$ (q : 散乱ベクトル) を図 3 に示す。さらに、図 4(a) 中に示されたメッシュ全領域 ($5\mu\text{m}^2$; 20×20) から得られた WAXD パターンと $I(q)$ から決定した、 α 晶の a 軸方位 (針状晶方向、矢印) と γ 晶分率 (緑色濃度) の 2 次元空間マップを図 4(b) に示す。 α 晶が球晶中で動径方向に成長していることを確認できることに加え、 γ 晶分率が球晶中心付近で高く周縁部に近付くにつれて低くなっていくことが明らかとなった。

続いて α 晶と γ 晶の局所的な方位関係を明らかにするため、図 5 に WAXD パターンにおける $\alpha(130)$ 反射と $\gamma(117)$ 反射の現れる方位角 χ の相関関係を示す。両反射は常にほぼ同じ方位角に現れていることから、針状 α 晶の (010) 側面からエピタキシャル的に γ 晶が成長した場合の方位関係が球晶中においても維持されていることが示唆される。

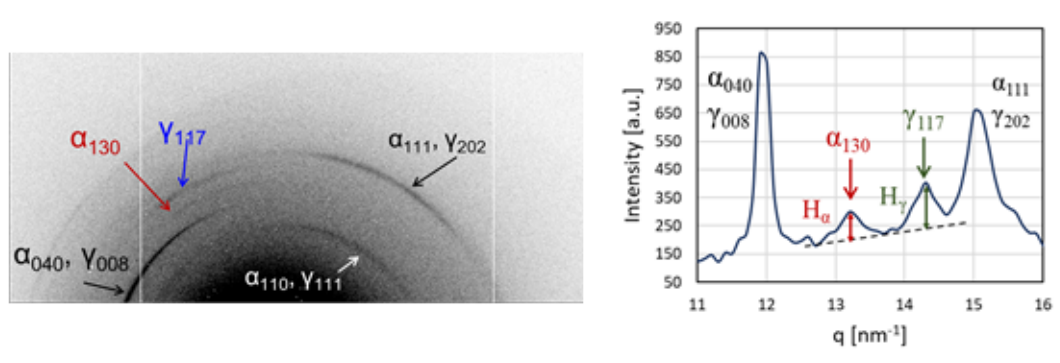


Fig. 3. WAXD pattern(left) and X-ray intensity profile, $I(q)$ (right), obtained from the yellow area of fig. 4(a)

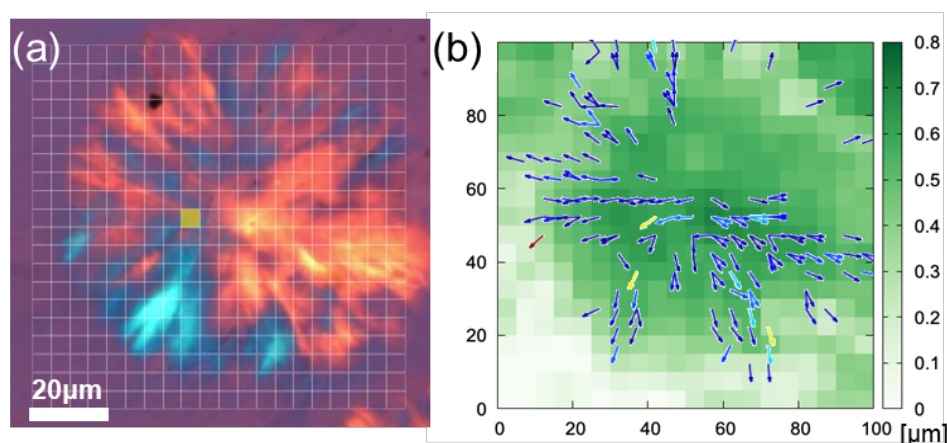


Fig. 4. (a) Polarized-optical micrograph of the spherulite isothermally crystallized at 115°C for 62 min. The overlapped mesh with 20×20 $5\mu\text{m}$ squares represents the areas scanned by microbeam. (b) The distribution map of γ -fraction (green concentration) and the direction of a -axis of α -crystals determined by WAXD patterns and $I(q)$ at each mesh points.

本研究における(P-E)RCP バルク試料の観察結果と、超薄膜からの単結晶成長の観察結果^[2]を総合すると、以下の様な球晶成長機構が考えられる。まず、中心から成長速度の速い針状 α 晶が動径方向に成長して球晶の骨格を形作っていく。その針状 α 晶の(010)側面から、成長速度の遅い針状 γ 晶が α 晶に対して垂直に順次遅れて成長し、針状 α 晶間の隙間を埋めていきながら球晶が形成されていく。針状 α 晶は分岐しながらもほぼ1次元的に成長していくのに対し、その側面から成長する γ 晶は2次元的に増大していくため、球晶成長につれて γ 晶分率は増大していく。球晶成長先端付近では γ 晶の成長の遅れのため γ 晶分率が相対的に低い状態であり、球晶同士が衝突した後も遅れて成長する γ 晶によって γ 晶分率の増大が継続する。 γ 晶分率の増大には成長中に分別された低分子量成分による γ 晶2次結晶化による寄与等の可能性もある^[4]が、基本的にはこのような球晶成長機によって成長中の γ 晶分率の増大や、球晶周縁部における γ 晶分率の低下が説明できるであろう。

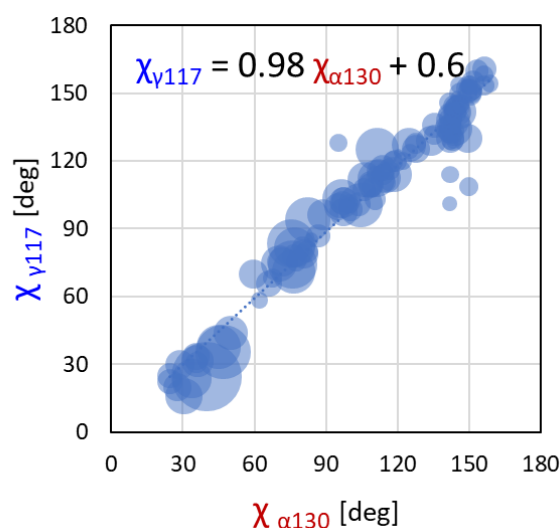


Fig. 5. The relation between azimuthal angles of the $\alpha(130)$ and $\gamma(117)$ reflections in the WAXD patterns obtained from the each scanned point of the spherulite of fig. 4

[1] Brückner, S.; Meille, S. V. *Nature* **340**, 455–457 (1989)

[2] Taguchi *et.al*, *Polymer Preprints, Japan* **65**, 2 (2016) 1Pa023

[3] A. Turner-Jones, *Polymer* **12**, 487 (1971)

[4] K. Nozaki *et.al*, *J. Macromol. Sci. Pt B—Physics*, **B42**, 3&4, 697-707(2003)

ポリフマル酸ジイソプロピルの誘電緩和

立命館大理工¹・大阪府大院工² 宮田 海里¹・深尾 浩次¹・鈴木 祥仁²・松本 章一²

[緒言]

ポリ置換メチレン構造を有するポリフマル酸エステルは、ラジカル重合により容易に合成できることが1981年に大津らにより明らかにされており、その剛直なポリ置換メチレン構造のため、汎用のビニルポリマーとは異なり、高い熱的・機械的な特性を有することが知られている。とくに、フマル酸ジイソプロピル (DiPF) はフマル酸エステルモノマーの中でも重合性が高く、バルク重合が可能な液体単量体であることから、ポリフマル酸ジイソプロピル (PDiPF) の剛直構造に関する研究が盛んに行われている。本研究では、PDiPF、および、そのブレンド系での物性を明らかにするため、DiPF とアクリル酸アダマンチル (AdA) とのランダム共重合体に着目し、その動的な特性を明らかにするため、誘電緩和測定を行った。本ポスターでは、その結果について報告を行う。

[実験]

用いた試料は、DiPF と AdA のランダム共重合体であり、AdA の分率が、0%, 35%, 54%, 65%, 100% の試料である。誘電緩和測定は、Novocontrol 社製のインピーダンスアナライザーを用いて、20mHz~1MHz の周波数範囲、-120~220°C の温度範囲で測定を行った。得られたデータに対して、Haviliak-Negami 式でピークを近似し、フィッティング曲線のピーク位置より、それぞれの過程の緩和率を評価した。

[結果・考察]

図1には、PDiPF (AdA 分率ゼロ) の試料に対する誘電緩和測定の結果を示す。200°C から、30°C まで、10°C 毎の誘電損失が周波数の関数として示されている。200°C では、2Hz 付近に α 過程、30kHz 付近に β 過程が存在しており、温度の低下とともに、いずれのピークも低周波数側へシフトする。同時に、高周波数側から γ 過程が出現することがわかる。

同様の誘電測定を様々な分率の DiPF と AdA 共重合体に対して行い、 α 過程と β 過程の緩和時間の温度依存性に関してアレニウスプロットを作成した。AdA 分率の増加とともに、 α 過程と β 過程のプラントが近づいてくることが観測される。つまり、AdA 分率の増加とともに、 α 過程による運動性が増大し、 β 過程による運動性が低下し、2つの運動モードがマージしていくことが確認された。このように α 過程と β 過程が AdA 分率の増加によりマージする傾向を示すことは、粘弾性測定によりすでに観測されており、今回の誘電緩和測定により、このマージの機構の周波数依存性の議論が可能となる。なお、 β 過程の運動性低下はアダマンチル基の増加に伴う側鎖の立体障害の増加が原因だと考えられる。また、 α 過程の運動性増加は側鎖にバルキーなアダマンチル基が増加することで β 過程が α 過程の運動を誘起することが期待される。このような分子鎖のミクロな運動が粘弾性などのマクロな性質にどのように相関しているのかを明らかにして行きたい。

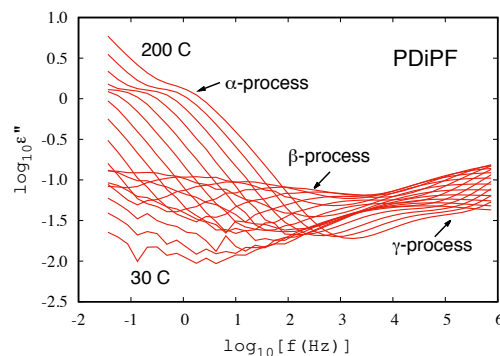


FIG. 1. Dielectric loss spectra observed for the temperature range 200°C to 30°C for PDiPF. The α , β and γ -processes appear.

Dielectric relaxation of poly(diisopropyl fumarate)

Kairi Miyata, Koji Fukao, Yasuhito Suzuki*, Akikazu Matsumoto* (Department of Physics, Ritsumeikan University, Noji-Higashi 1-1-1, Kusatsu 525-8577, Japan, and Graduate School of Engineering, Osaka Pref. University, Gakuen-machi 1-1-1, Naka-ku, Sakai, 599-8531, Japan*) Tel & Fax: +81-77-561-2720, E-mail: kfukao@se.ritsumei.ac.jp

光導電性 π 共役高分子 P3HT 薄膜の作製とその配向性の観察

立命館大理工 DENG BOWEN, 中田俊隆、深尾浩次

概要

導電性薄膜の性能の向上に対して、その配向性の制御が大切である。本研究では、スピノコート法を用いて光導電性ポリマーP3HT 薄膜を作製し、溶液濃度、回転速度および摩擦転写などの諸条件がフィルムの配向性に与える影響について調べた。その結果、溶液濃度が低い(1.25mg/ml) 場合には配向膜が形成できされず、回転速度が高いほどエッジオン配向型の割合が高まることが示された、ガラス基板上において摩擦転写により一軸方向に配向性を持った薄膜が作れることが分かった。

P3HT について

光導電性 π 共役ポリマーである P3HT は、硫黄複素芳香環の間の $\pi-\pi$ スタック相互作用によってポリマーの主鎖が折り畳んで結晶化し、ラメラ構造と呼ばれる積層構造を形成する。そして、基板上に形成した積層構造は一般的に 2 つの種類に分けられる。一つは基板表面の垂直方向に積み重なったフェイスオン(Face-on/Flat-on)配向型という積層構造、もう一つは基板表面の水平方向に積み重なったエッジオン(Edge-on)配向型という積層構造である。この際、P3HT の電荷輸送は π スタックの方向に有利である。そのため、基板上に形成した P3HT フィルムの二種類の積層構造の電流の流れやすさは芳香環の配列に依存する。すなわち、フェイスオン配向型において電流が流れやすい方向は基板に垂直であり、エッジオン配向型では基板に平行となる。この特性を利用すると、P3HT フィルムの光電子特性を積層構造配向によって改善することができる。このように、共役ポリマーの結晶配向性は実用的な用途で特に注目されている。

P3HT フィルムの作製方法

1x1cm のガラス基板を用意し、アセトンとエタノールを洗浄剤として 5 分間の超音波洗浄を 3 回交換して行った。洗浄が終わった後、ガラス基板を窒素ガスで乾燥して、乾燥完了のガラス基板をスピノコーター (MIKASA 製、MS-A100) の回転盤に真空吸着で固定し、そして低いスピノコーティング回転速度 (500rpm) で 5 秒間回転させ、同時に配製した高分子溶液 (溶質: P3HT、溶媒: クロロベンゼン) を 1 滴 (約 0.15ml) 滴下した。スピノコーティング回転速度を上げて、滴下した P3HT 溶液を平面上に拡散させて、均一な薄い膜面になるまで、30 秒の程度で回転を維持する。徐々に回転を止めさせた後、試料と基板をそのまま置いて、クロロベンゼンを常温で蒸発させた。

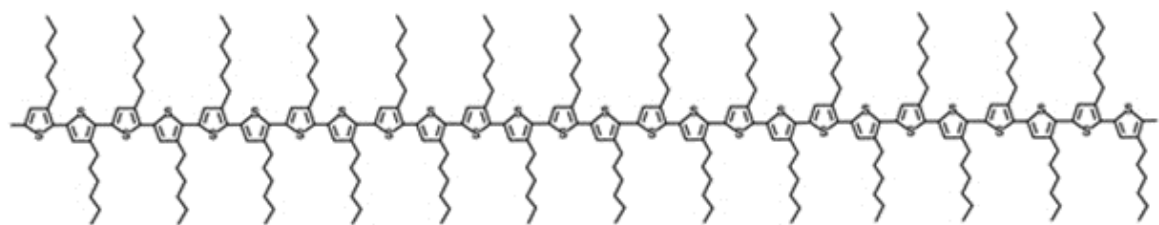


図1. ポリ(3-ヘキシルチオフェン)の構造

参考文献: Martin Brinkmann (2011) Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) polymer physics.

電界下における高分子の結晶化過程

京工繊大院工科 ○大森正博・橋本雅人・藤原進・水口朋子

<緒言>

極性高分子の結晶化過程における電界の効果は 30 年ほど前から議論されていて、電気的性質や、電界下における構造変化の報告は多いが、結晶化過程に関する報告例は少ない。その中でも強誘電体であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)を電界下で結晶化させると、成長速度が低下したり、正極を核としてトランスクリスタル構造を持つ結晶が発生したりすることが既に確認されている。この結晶が極性高分子でのみ発生するのか、無極性高分子ではどのようなようになるのかがよくわかっていない。そこで本研究では PVDF とイソタクチックポリスチレン(iPS)を中心に、極性に限らず、一般の高分子の結晶成長を電界下で結晶化させてどうなるかを調べることを目的としている。

<実験方法>

スライドガラスの上に厚さ約 15nm のアルミニウムを蒸着させて電極として使用した。蒸着したアルミニウムで約 200 μ m の幅のスリットを作成、その上に試料をおいて結晶化させた。試料を横から見た図を Fig.1 に示す。このスリットを挟んで正極と負極になるので、電界は顕微鏡の光軸方向に垂直にかかっている。試料を加熱ステージ(LINKAM THM600)の上で融点以上に分加熱し、結晶の融解記憶を消去したのち、結晶化温度で等温結晶化させた。融点以上での加熱及び結晶化温度で結晶化する際に電圧を印加し、結晶成長の様子を透過型偏光顕微鏡で観察し、特に成長速度を計測、モルフォロジーを観察した。印加した電圧は 150V に設定した。

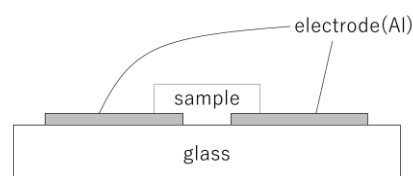


Fig.1 Schematic picture of experiment sample.

<結果・考察>

Fig.2 に PVDF の、電圧をかけていない場合における球晶の半径と、電圧をかけた場合の正極上と負極上の球晶の半径の時間に対するグラフを示す。電圧をかけた方が、成長が抑制される。Fig.3~4 に電界を印加せずに、結晶化させた PVDF と iPS の偏光顕微鏡写真を、Fig.5~6 に試料を電界下で結晶化させた PVDF と iPS の偏光顕微鏡写真を示す。両試料共に、電界を印加しなかったときは、一様に結晶が発生し、アルミニウム電極そのものが与える影響は限りなく小さいと考えられる。電界下では、両試料で結晶の数密度が負極(cathode)側より正極(anode)側が著しく大きくなった。さらに全体的な結晶の数が電界を印加しなかったときより多くなったが、PVDF では結晶成長速度は電界によって抑制されており(Fig.2)、一次核形成のみがより激しくなったものと考えられる。

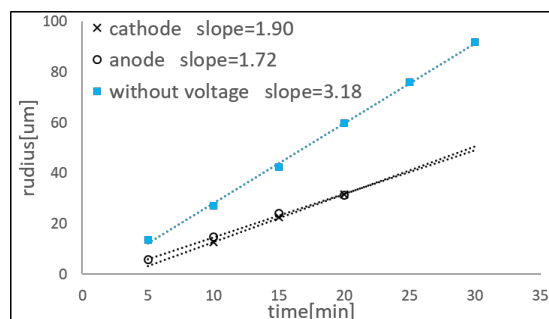


Fig.2 Time dependence of PVDF spherulite radius.

電極のある部分とない部分の境界に注目すると、両試料でトランスクリスタル状の結晶が確認された。その発生する場所に注目すると、PVDF は正極の界面上に発生し、iPS はそれに加え、負極の界面にも発生し、試料によって異なる結果となった。

発表では、iPS の成長速度や、この現象の原因について議論する予定である。

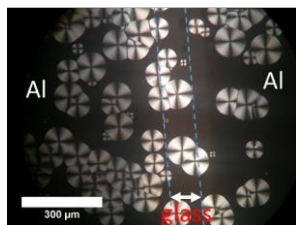


Fig.3 PVDF crystals crystallized without electric field at 166°C for 20 min.

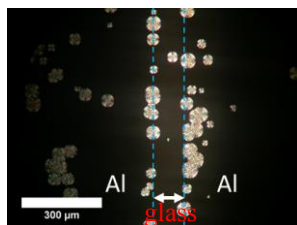


Fig.4 iPS crystals crystallized without electric field at 180°C for 20 min.

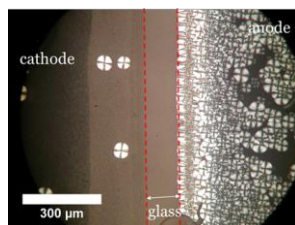


Fig.5 PVDF crystals crystallized with applying voltage of 150 V at 166°C for 20 min.

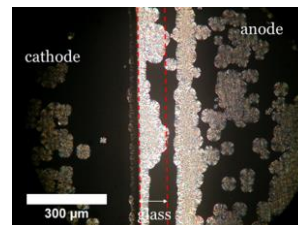


Fig.6 iPS crystals crystallized with applying voltage of 150 V at 180°C for 120 min.

Crystallization Process of Polymers under Electric Field

Masahiro OMORI, Masato HASHIMOTO, Susumu FUJIWARA and Tomoko MIZUGUCHI (Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan)

Tel: +81-75-724-7837, Fax: +81-75-724-7837, E-mail: m8672007@edu.kit.ac.jp

置換トリチウムのベータ崩壊によるポリエチレン構造変化に関する分子動力学シミュレーション

LI HAOLUN¹, 藤原 進¹, 中村 浩章^{2,3}, 水口 朋子¹

¹京工繊大院工芸, ²核融合研, ³名大院工

e-mail: m8672034@edu.kit.ac.jp

1 概要

トリチウム(tritium, T, or ^3H)は水素の同位体の一種であり、ベータ崩壊によりヘリウム3に壊変する。高分子材料がトリチウム水にさらされると、高分子材料において水素からトリチウムへの置換反応が起こる。更に、トリチウムのベータ崩壊により、高分子材料に損傷を与える。この損傷のメカニズムはまだ未解明のままである。本研究では、高分子を構成する置換トリチウムのヘリウム3への壊変に伴う高分子の構造変化を粗視化分子動力学 (MD) シミュレーションにより明らかにする。具体的には、一本のポリエチレン鎖を対象として、折り畳まれた秩序構造からランダムに水素を取り除き、粗視化力場を用いた MD シミュレーションを行い、昇温による構造変化過程におけるポテンシャルエネルギーや大域的配向秩序パラメータなどを解析した。

2 モデルと方法

直線状に連結した 2998 個のメチレン基 (CH_2) の両端にメチル基 (CH_3) が繋がったポリエチレン鎖をモデルとした。力場については、Hagita^[1]のシミュレーション結果に基づき、より精度が良い modified DREIDING 力場を用いた。メチレン基およびメチル基は 1 つの粒子 (united atom) として扱い、それぞれの質量は 14 g/mol と 15 g/mol とした。具体的な計算手順は以下の通りである。まず十分に大きい真空ボックス中で一本のポリエチレン鎖を 800 K から 100 K まで冷却し、折り畳まれた配向秩序構造の形成を確認した。次に、配向秩序構造の折り畳み鎖結晶から、一定の比率でランダムに水素を取り除いた。つまり、ポリエチレンモデルでのメチレン基 (CH_2) をメチン基 (CH 、質量は 13 g/mol とした) に置き換えた。全炭素数に対する取り除いた水素数の比 (f_{H}) は $f_{\text{H}} = 0, 0.001, 0.01, 0.1$ とした (取り除いた水素数はそれぞれ 0, 3, 30, 300 である)。その後、100 K から 200 K まで、5 K/ns の昇温速度で段階的な MD シミュレーシ

ョンを各温度で 1,000,000 ステップ (1ns) ずつ実行した。続いて、200 K から 400 K まで、より遅い 2 K/ns の速度で段階的に昇温して、MD シミュレーションを各温度で 1,000,000 ステップ (1ns) ずつ実行し、構造変化過程を解析した。そして、再度 100 K のポリエチレン鎖結晶からランダムに水素を取り除き、同様の MD シミュレーションを合計 5 回起った。全ての MD シミュレーションは LAMMPS^[2, 3]を用いて行った。

3 結果

昇温速度 2 K/ns での 200 K から 400 K までの昇温過程のシミュレーション結果は以下の通りである。図 1 はポテンシャルエネルギーの温度変化のグラフである。図 1 より、昇温と共に、ポテンシャルエネルギーも大きくなることが分かった。そして、325 K から 350 K の間で曲線の傾きが急激に増加することは、325 K から 350 K の間で構造変化が起こったことを示している。

大域的配向秩序パラメータ P_2 の温度変化を図 2 に示す。 P_2 は、一本の高分子鎖の配向秩序度を示す。高分子鎖が直線形である場合 $P_2 = 1$ 、高分子鎖がランダムな無配向構造である場合 $P_2 = 0$ である。図 2 より、折り畳み結晶の場合、 P_2 は 0.5 程度の値をとることが分かる。また、図 2 から、温度の上昇とともに、高分子が配向秩序構造から、ランダムな無配向構造へ変化したことが分かる。更に、今回のシミュレーション結果により、ポリエチレン構造変化の温度範囲は 325 K ~ 350 K であることも分かった。現実のポリエチレンの平衡融点は約 414 K であるが、真空中の一本鎖の場合、融点が下がると予想されるので、modified DREIDING 力場の結果は妥当なものと言える。

シミュレーション結果の詳細については、発表の時に報告する予定である。

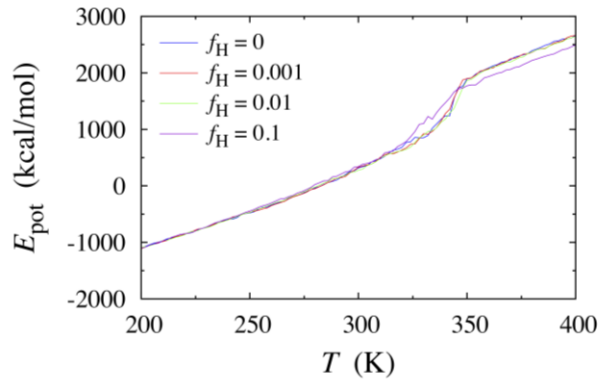


図 1. 各 f_H 値に対するポテンシャルエネルギーの温度依存性。

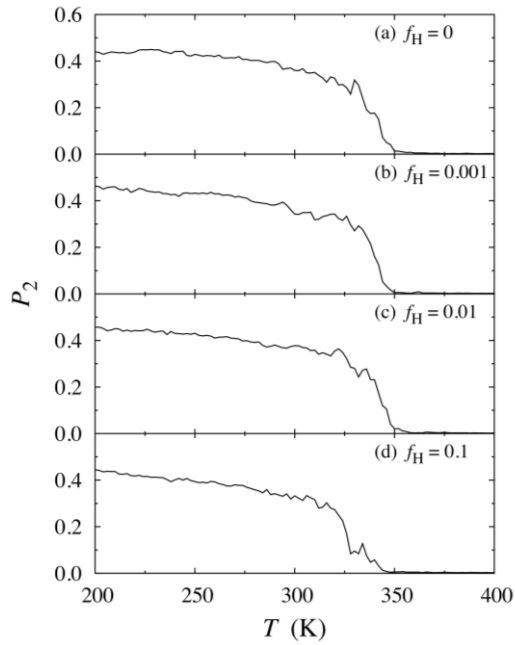


図 2. 各 f_H 値に対する大域的配向秩序パラメータ P_2 の温度依存性。(a) $f_H=0$ 、(b) $f_H=0.001$ 、(c) $f_H=0.01$ 、(d) $f_H=0.1$ 。

参考文献

- [1] K. Hagita, S. Fujiwara, and N. Iwaoka, Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations, AIP Advances, 8 (2018), 115108.
- [2] <https://lammps.sandia.gov/>.
- [3] S. Plimpton, J. Comp. Phys., 117 (1995), 1-19.

円筒への閉じ込めによるポリプロピレン1本鎖のらせん構造形成の可能性検討

京工繊大¹・防衛大² 中村 智宏¹・藤原 進¹・萩田 克美²

1. はじめに

近年、イソタクチックポリプロピレン(iPP)とカーボン材料との複合材料が、工業的な応用だけでなく、高分子結晶化の観点からも興味を持たれている[1-4]。カーボン材料としては、グラファイトやカーボンナノチューブ(CNT)等が扱われており、カーボン材料との界面におけるiPPの分子論的挙動解明が重要と考えられる。我々は、iPP-CNT界面におけるiPPの挙動を効率良く調べるため、CNTの内側に閉じ込めたiPP1本鎖の分子動力学シミュレーションを行い、CNTへのiPPの吸着結晶化の様子を観察した。

2. シミュレーション

重合度120のiPPを、ユナイテッドアトム(UA)モデルで扱った。ソルバーとしてLAMMPS[5, 6]を用い、力場はTraPPE-UAを基にタクティシティを保つように修正した力場[7]を用いた。ここでは、CHユニットのHを陽に配置した粒子として扱い、全側鎖に調和振動型のImproper Torsionポテンシャルを与えた。CH結合長はSHAKE法[8]により固定し、数値積分はRESPA法[9]を用いた。三次元周期境界条件を適用し、NVTアンサンブル(粒子数 N 、体積 V 、温度 T 一定)を用いた。時間刻みは5fsとした。CNTとして、カイラル指数 $(m, n)=(24, 0)$, $(32, 0)$, $(40, 0)$, $(18, 18)$, $(24, 12)$ を扱った。CNTの運動は凍結しているとし、CNTの両端は周期境界条件により連結させた。まず、主鎖の両端に外力を加えて延伸したiPPをCNT内に挿入した。続いて、500Kから100Kまで、100K/nsあるいは10K/nsの冷却速度で段階的に冷却した。各温度においてMD計算を100,000ステップ実行し、分子鎖の構造変化の観察を行った。

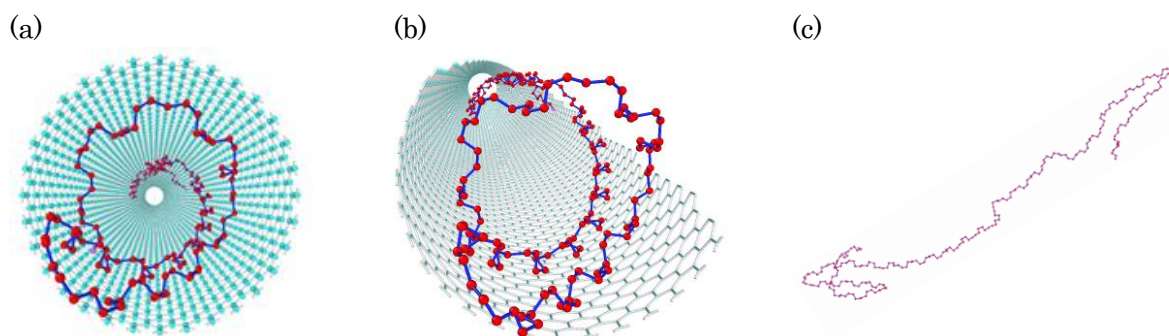


Fig.1 Snapshots of iPP with $n=120$ in CNT with $(m,n)=(32,0)$ at 350K. (a)top view, (b)side view without a part of CNT carbons, and (c) side view without CNT carbons.

3. 結果・考察

カイラル指数 $(m, n)=(32, 0)$ のCNTの場合について、350Kにおける分子鎖の様子をFig. 1に示す。この図から、iPPは、CNTに吸着しつつ、部分的に折りたたみCNTの軸に対してやや傾いた構造となることが分かる。発表では、CNTのカイラル指数とiPPの折りたたみ方向の関係やらせん構造の右/左巻きを選択性についての解析結果の報告も行う予定である。

【参考文献】

- 1) K. Lu, N. Grossiord, C. E. Koning, H. E. Miltner, B. van Mele, J. Loos, Carbon Nanotube/Isotactic Polypropylene Composites Prepared by Latex Technology: Morphology Analysis of CNT-Induced Nucleation. *Macromolecules* **2008**, 41, 8081.
- 2) L. Li, B. Li, M. A. Hood, C. Y. Li, Carbon nanotube induced polymer crystallization: The formation of nanohybrid shish-kebabs. *Polymer* **2009**, 50, 953.
- 3) J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites.

Polymer **2011**, 52, 5.

- 4) Y. Tong, Y. Lin, S. Wang, M. Song, A study of crystallisation of poly (ethylene oxide) and polypropylene on graphene surface. *Polymer* **2015**, 73, 52.
- 5) <https://lammps.sandia.gov/>.
- 6) S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comp. Phys.* **1995**, 117, 1.
- 7) K. Hagita, S. Fujiwara, Structural formation of a quenched single isotactic-polypropylene chain through united atom molecular dynamics simulations. Submitted to *Polymer*.
- 8) J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints: molecular dynamics of *n*-alkanes. *J. Comp. Phys.* **1977**, 23, 327.
- 9) M. Tuckerman, B. J. Berne, G. J. Martyna, Reversible multiple time scale molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **1992** 97, 1990.

ポリトリメチレンテレフタレートの成長速度の解析

京大人間環境¹・立命館理工²・滋賀医大³○田所大輔¹・小西隆士¹・深尾浩次²・宮地英紀³・吉田鉄平¹・宮本嘉久¹

【緒言】

融点と融点でのラメラ厚の関係はギブストムソンの関係式と呼ばれ、式(1)で表される。

$$T_m = T_m^\infty - \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta h \ell} \quad (1)$$

ここで、 T_m は結晶の融点、 T_m^∞ は平衡融点、 σ_e は表面エネルギー、 Δh は融解熱、 ℓ はラメラ厚である。平衡融点 T_m^∞ とはラメラ厚が無限大のときの融点である。ポリトリメチレンテレフタレート (PTT) の平衡融点の値はいくつかの先行研究で報告があるが、237.0 °Cから 305.0 °Cまでで特定されていない現状である^[1,2]。それら先行研究での平衡融点の外挿は熱測定からなされている。

本研究では PTT のラメラ厚の融点依存性について明らかにし、それから得た平衡融点の値を用いて成長速度の温度依存性を解析する。

【実験項】

示差走査型熱量測定 (DSC)、小角 X 線散乱測定 (SAXS) 及び広角 X 線回折測定 (WAXD) (小角広角同時測定は SPring-8 の BL40B2 で行った。)、及び、光学顕微鏡観察 (OM) を行った。メルトからの等温結晶化実験を行った。OM の等温結晶化条件は 110.0 °C~206.0 °C、SAXS と WAXD の等温結晶化条件は 160.0 °C ~ 222.5 °Cである。小角広角同時測定では結晶化が完了した後昇温させ融解時の時分割測定を行った。昇温速度は 10 °C/min が主。10 °C/min~50 °C/min の昇温速度を変化させる実験も行った。

ラメラ厚 ℓ は小角 X 線散乱測定データから計算し、融点 T_m は DSC で決めた。

【結果と議論】

Fig.1 に融点と融点でのラメラ厚の逆数の関係 (ギブストムソンプロット) と結晶化温度とラメラ厚の逆数の実験結果を示す。ここで、実線は式(1)でフィッティングし、破線は次の式(2)でフィッティングを行っている。

$$\ell_c = \frac{2\sigma_e T_m^\infty}{\Delta h \Delta T} + \delta \ell \quad (2)$$

式(2)の右辺第一項は核生成時の臨界厚である。ここで、 σ_e はフォールド面の表面エネルギー、 Δh は融解熱、 T_c を結晶化温度とし、 $\Delta T = T_m^\infty - T_c$ は過冷却度である。等温結晶化でできたラメラ構造は、臨界厚に余剰厚 $\delta\ell$ だけ厚さが増すと一般的に理解されている。

The analysis of growth rate of poly(trimethylene terephthalate).

Daisuke Tadokoro¹, Takashi Konishi¹, Koji Fukao², Hideki Miyaji³, Teppei Yoshida¹, Yoshihisa Miyamoto¹

(¹Grad. Sch. of Human and Environmental Studies, Kyoto Univ., Yoshidanihonmatsu, Sakyo, Kyoto, 606-8501,

²Dept. of Science and Engineering, Ritsumeikan Univ., ³Shiga Univ. of Medical Science)

¹Tel: +81-75-753-6775, tadokoro.daisuke.24z@st.kyoto-u.ac.jp

ギブストムソンプロットから得られた平衡融点の値は 272.8 °Cであり、その結果は式(2)の余剰厚を考慮した結晶化線とも矛盾しなかった ($\delta\ell = 11.3 \text{ \AA}$)。

高分子結晶の成長速度の過冷却度依存性は次の関係式で理解されている。

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_v)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T_c \Delta T}\right) \quad (3)$$

ここで、 G_0 は定数項、 U^* は分子鎖の拡散のためのエネルギー障壁の高さ、 R は気体定数、 T_v はVogel-Fulcher 温度である。 $K_g = nb\sigma_s T_m^\infty / k\Delta h$ であり、 n は整数、 k はボルツマン定数、 b は成長方向の結晶格子の長さ、 σ_s は側面の表面エネルギーである。式(3)の右辺指数第一項を β とし ($\beta = \exp(-U^*/R(T_c - T_v))$)、成長速度の片対数プロットは $T_c \Delta T$ の逆数に対して直線になることがわかる。

Fig.2 は、 $U^*=1500 \text{ cal/mol}$ 、 $T_v = T_g - 30 \text{ K}$ (T_g はガラス転移温度、 $T_g=45 \text{ °C}$) という経験値を用いて、平衡融点 T_m^∞ は Fig.2 より得られた値を用いて $T_c \Delta T$ の逆数に対して片対数プロットしたものである。

【結論】

我々が得た平衡融点の値は成長速度の解析を行っている先行研究^[3]よりも高い値である。しかしその結果、式(3)の関係が良く説明された。

[1] Pyda et al., J.Polym.Sci. (1998) 36, 2499.

[2] Srimoan et al.,Euro. Polym. (2004) 40, 599.

[3] Huang et al. J.Polym.Sci (2000) 38, 934.

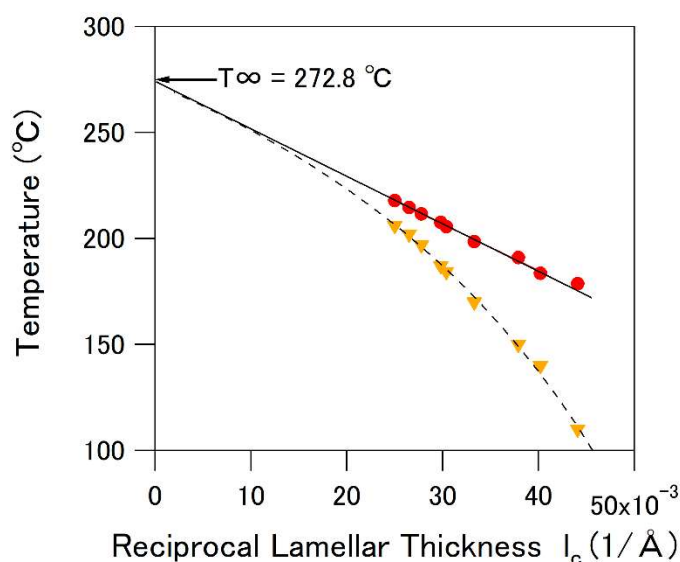


Figure 1
 ℓ_c dependences of T_c (red ●) and T_m (yellow ▼). The solid and broken curves are calculated using eqs. (1) and (2), respectively.

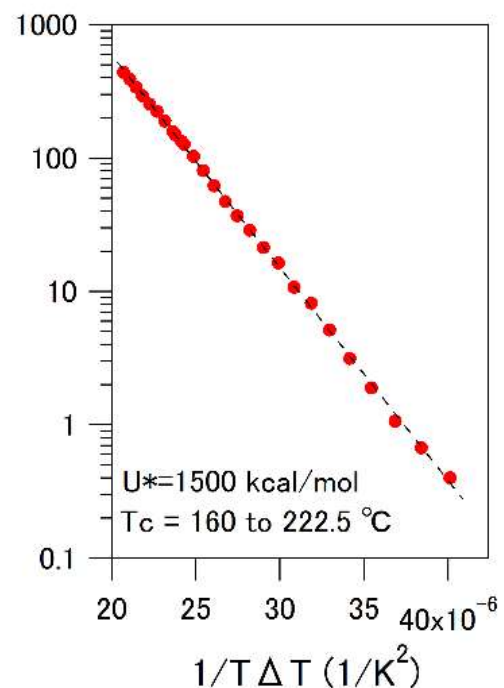


Figure 2
A Plot for G/β against $1/T\Delta T$ for $T_m^\infty = 272.8 \text{ °C}$.