

高分子の流動・大変形下での結晶化：分子動力学シミュレーション

山口大院理工 山本隆

[緒言] 高分子結晶化の分子過程の解明は現在でも挑戦的な課題である。シミュレーション技術の進歩により、ポリエチレン (PE) など比較的単純な構造を持つ高分子に対しては、かなり大きな空間スケールでの結晶化を直接に観測出来るようになった。しかし、複雑な分子構造を持つ多くの高分子では結晶化は著しく緩慢であり、計算科学的研究には未だ大きな困難がある¹⁻³。

他方、高分子の流動場での結晶化は古くから大きな関心が持たれている。高分子融液の流動・変形によって誘起される速い結晶化は、分子シミュレーションによる高分子結晶化の“直接観察”にも恰好の研究課題を提供している。配向結晶化の分子シミュレーションに関しては既に幾つか報告されており^{1,4}、特に PE に関しては多くの研究がなされている； 図 1 は高度に配向した液体状態からの PE 結晶化の分子過程を示す³。しかし、従来取り扱われてきた系は原子数が小さく、サイズ効果の存在、構造解析における分解能の不足、など残された課題も多い。また、現実的な興味深い分子構造を有する系（典型的ならせん高分子アイソタクチックポリプロピレン iPP など）での結晶化は、流動下においてさえも非常に緩慢でその計算科学的研究には大きな困難が残されている。ここでは、PE と iPP に焦点を絞って、流動・変形下における結晶化について、我々の最近の研究を紹介する。

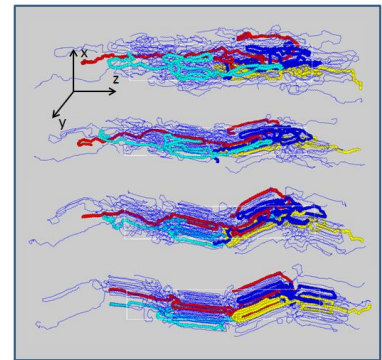


Fig. 1 Crystallizing chains from oriented states. Colored molecules (red, blue and light blue, and yellow), have originally extended, medium, and contracted conformations, respectively.

[分子モデルと計算法]

PE ... 炭素数 500 の PE の 150 分子系 (75000 原子系：以前の研究³の約 7 倍のシステムサイズ) を考える。融点や結晶構造を比較的忠実に再現する united-atom model を用いる。MD 計算には OCTA の COGNAC を用いた。三次元の周期境界条件と体積一定の条件下で、360K (融点近傍) で一軸伸長を行い高度に配向した液体を作成し、様々な伸長応力状態での等温結晶化過程を観測した。

iPP ... 分子鎖のモデルとしては従来と同様に、united-atom model (Martin-Siepmann) を用いた¹。システムとしては、50 モノマー鎖の 160 分子系 (以前の研究¹の 4 倍のシステムサイズ)、および高分子量 iPP (200 モノマー鎖) の 40 分子系を考えた。以前と同様に、十分高温で等方的な液体を作成し、それを一軸 (z 軸) 延伸することによって配向非晶質状態を作成した。この配向試料を出発点として、結晶化条件の探索と結晶化の観測を行った。計算は、OCTA の COGNAC を用いて、Loose-coupling 法 (Brown-Clarke) による温度圧力制御を用いた。

Crystallization under flow or deformation in linear and helical polymers

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 / deformation and flow / molecular dynamics simulation

Abstract: Molecular simulations are attracting increasing interest in these days as powerful tools to reveal the molecular mechanism of polymer crystallization. Most of the previous studies are concerned with crystallization from quiescent melt, and they treat crystallization almost exclusively in simple linear polymers such as polyethylene. The present work is about our recent challenges to the crystallization in the helical polymer (isotactic polypropylene) as well as in the linear polymer (polyethylene), both under large deformation and/or shear flow. A point of emphasis is on the transient metastable phases during the early stage of crystallization.

[結果] 等方的な液体を z 軸方向に急速に伸長させる；1ns で 2.7 倍伸長。最終状態での引っ張り応力は $\tau_z=68\text{MPa}$ となった (図 2)。伸長過程で既に小さな秩序領域の発生が観測される。この配向液体状態を出発構造として、三通りの一定引張応力 ($\tau_z = 0 \text{ MPa}, 15 \text{ MPa}, 45 \text{ MPa}$) での結晶化を観察した。各々の結晶化条件の下での結晶核の数やサイズの時間発展を解析した。図 3 は、 $\tau_z = 15 \text{ MPa}$ での核発生初期

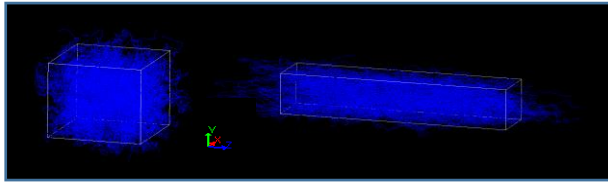


Fig.2 Uniaxial elongation of PE melt at 350K along the z-axis.

での核の様子である。この図や核の形の定量的な解析から、この条件下では核は等方的に成長していることが分かる。

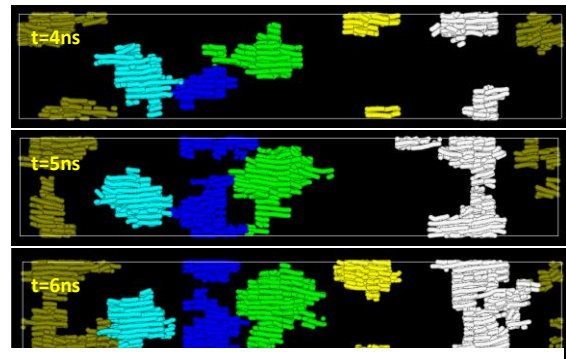


Fig.3 Initial growth of nucleating clusters (350K, 15MPa) at indicated times.

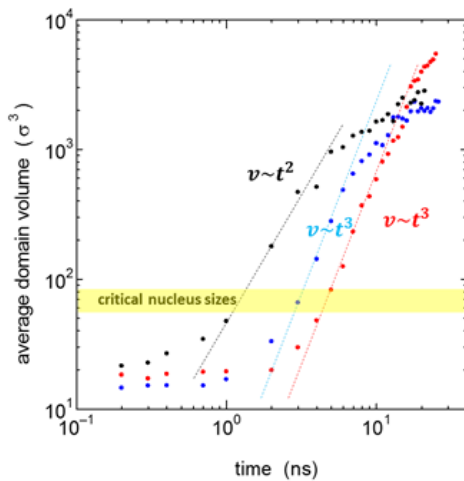


Fig.4 Growth in average sizes of the clusters during initial processes of nucleation; for $\tau_z=45$ (black), 15(blue) and 0(red). Critical nucleation is considered to take place around the size indicated by yellow tape.

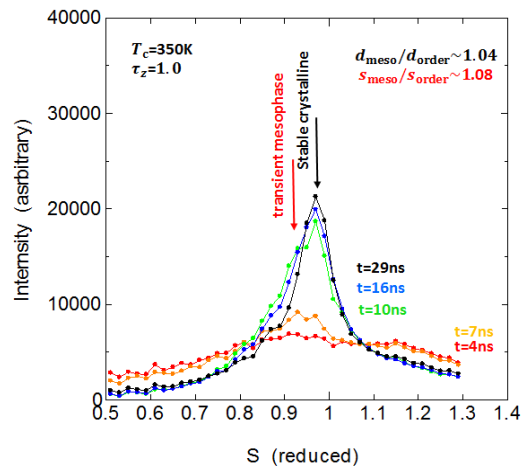


Fig.5 WAXS diffraction patterns during the initial process of nucleation at 350K and $\tau_z=15 \text{ MPa}$. During the onset of ordering the reflection due to the transient mesophase is clearly noticed.

画像処理アルゴリズムを用いて、結晶化の初期過程での核の形やサイズを定量的に解析することが出来る。図 4 は、核サイズの時間発展を表したものであり、強い伸長応力下 ($\tau_z=45 \text{ MPa}$) での結晶化を除いて、核のサイズが時間の三乗に比例して増大していることが分かる。図 5 は、結晶化の初期における結晶構造を、X線広角反射プロフィールを用いて調べたものであり、結晶化の初期において過渡的な中間相が出現していることを示している。

iPP の研究についても、最近の研究を紹介したい。

[参考文献]

- (1) T. Yamamoto, *Macromolecules* **47**, 3192 (2014)
- (2) N. A. Romanos and D. N. Thoeodorou, *Macromolecules*, **43**, 5455 (2010)
- (3) T. Yamamoto, *Understanding Soft Condensed Matter via modeling and computation* (W. Hu and AC. Shi Ed. World Scientific 2011)
- (4) T. Yamamoto, *Polymer*, **54**, 3086 (2013)