

高分子結晶化と結晶多形：分子動力学シミュレーション

山口大院理工 山本隆

[緒言]

結晶化において、何らかの中間相や準安定相を経由する結晶化は古くから知られている (PE、PTFE、*n*-アルカン、など安定な高温相が存在する場合など)。このような明瞭な中間相が存在する場合以外でも、何らかの中間的な秩序構造を持った結晶状態が結晶化の素過程において重要な役割を果たしているのではないかという示唆も多く報告されてきた。分子シミュレーションが結晶化の素過程を直接的に再現できるならば、このような中間構造の存否やその可能な構造に関しても、様々な重要な知見がシミュレーションによって得られるはずである。

分子シミュレーションによる結晶化の分子過程の解明は挑戦的な課題である。計算機や計算科学の急速な進歩を背景に、ポリエチレン (PE) などの単純な分子構造を持つモデル高分子に対しては、かなり大きな時間・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現実の高分子に対しては、その結晶化が著しく緩慢であるために、計算科学的研究には未だ大きな困難がある。

ここでは、既に何度か報告している PE の結晶化と準安定相存在の可能性、および螺旋高分子のキラリ或いはラセミックな結晶相の形成過程と螺旋認識に関するごく最近の計算結果をいくつか紹介したい。

[分子モデルと計算法]

直鎖状高分子 (PE¹)

炭素数 500 の PE の 150 分子系 (75000 原子系: 以前の研究¹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。三次元の周期境界条件と体積一定の条件下で、融点近傍 (360K) で一軸伸長により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。また、PE では等方的な液体からの結晶化も観測できる。

螺旋高分子 (裸の螺旋分子 (POM-like²) と現実的な螺旋分子 (iPP³⁻⁵))

POM-like... ポリオキシメチレンをモデル化した、骨格炭素だけから構成される裸の螺旋分子を考える。鎖はゴーシュだけからなる 4/1 螺旋 (G4) をとる。POM では、配向結晶化に加え等方的な融液からの結晶化も観測された。いずれの場合でも、明瞭なキラリ結晶相が観測された。

iPP... 以前と同様にアイソタクティック・ポリプロピレン (iPP) を united-atom model (Martin-Siepmann) を用いて研究した。システムとしては、以前より長い高分子鎖 (200 モノマー鎖) の iPP の 40 分子系を考えた。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、この配向液体を出発点として、結晶化条件の探索と結晶化の観測を行った。以前のオリゴマー系ではメゾ相のようなラセミックな結晶を観測したが、高分子系ではキラリな結晶相が成長することが見出された。

計算には、OCTA の COGNAC を使い、系に応じて Nose-Hoover-Andersen 法や Loose-coupling 法 (Brown-Clarke) などを用いた。

[結果]

PE... 等方的な液体を一軸 (*z* 軸) 方向に急速伸長 (1ns で 2.7 倍) させ、この状態を初期状態として一定張力での結晶化を観測した。図 1 は、 $\tau_z = 15\text{MPa}$ での核発生初期における、核の成長の様子であり、予想に反して、引っ張り方向 (*z* 軸、図の水平方向) にも、それに垂直方向 (*x, y* 方向) にも同じ程度の速度で成長しているように見える。

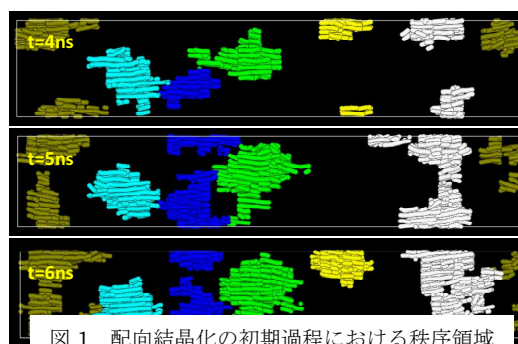


図 1 配向結晶化の初期過程における秩序領域 (核) の成長 (伸長は水平方向)

このような結晶化初期過程での X 線散乱プロフィールを計算したものが図 2 である。システムサイズが横方向 (x-y 方向) に小さいせいか、散乱プロフィールにはノイズが大きい、十分に発達した系からの六方格子 (100) 面反射以外に、初期過程では低角側に弱い広幅の反射が観測出来る。その起源が問題であるが、一つの反射だけから Fourier 合成は出来ないで以下のような解析を試みた。

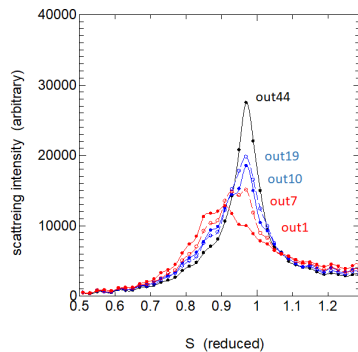


図 2 配向結晶化過程における X 線散乱プロフィールの時間変化
六方格子の (100) 面反射近傍

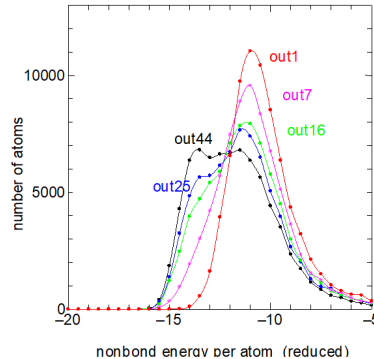


図 3 原子間の非結合エネルギーの分布。E=-14 辺りと E=-11 辺りにピークを持つ二成分がある。

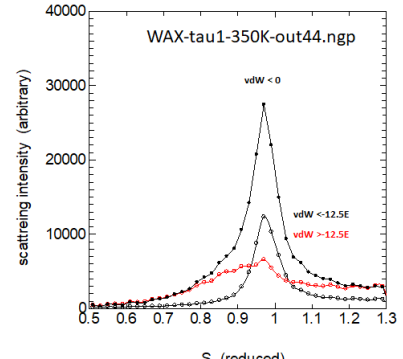


図 4 低エネルギー原子からの散乱 (黒) と高エネルギー原子からの散乱 (赤)

図 3 は、一つの炭素原子当たりの非結合エネルギー (van der Waals) 分布の時間変化を示す。安定な分子間構造に対応する低エネルギー側ピーク (E=-12 ~ -16) と融液あるいは中間秩序構造に対応する高エネルギーピーク (E=-12 ~ -8) が見られる。そこで、例えば、低エネルギー状態 (vdW < -12.5) の原子だけを取り出し、その原子座標から散乱プロフィールを計算した (図 4 の小さい黒ピーク)。このピークは元の高角散乱ピークの位置に対応していることが分かる。他方、高エネルギーの原子群は幅の広い非晶ピークと低角側のショルダーを与えていると思われる。

結晶が成長する過程で、上記の低エネルギーの安定構造領域 (青) と準安定構造を含めた高エネルギー領域 (緑、赤) の空間的分布の時間変化を図 5 に示す。図中の色は、E < -12.5 (青)、-12.5 < E < -11.0 (緑)、E > -11.0 (赤) に従って描画している。準安定状態に対応する緑色の原子は結晶の成長先端以外にも折り畳み面近傍にも多く見られることが分かる。

POM-like, iPP ... 講演では、らせん高分子が示す興味深い結晶成長様式、特に明確なキラリティーの選択を伴う結晶化が明瞭に観測されることを示す。

[参考文献]

- (1) T. Yamamoto, Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber, *Polymer*, **54**, 3086 (2013)
- (2) T. Yamamoto, Crystallization of helical oligomers with chirality selection. I. A molecular dynamics simulation for bare helix, *J. Chem. Phys.* **125**, 064902(1-11) (2006)
- (3) T. Yamamoto and K. Sawada, Molecular dynamics simulation of crystallization in helical polymers, *J. Chem. Phys.* **123**, 234906(1-12) (2005)
- (4) T. Yamamoto, Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State, *Macromolecules* **47**, 3192 (2014)
- (5) T. Yamamoto, Molecular Dynamics in Crystallization of Helical Polymers: Crystal Ordering and Chirality Selection, *Understanding Soft Condensed Matter via modeling and computation* (W. Hu and AC. Shi Ed. World Scientific 2011)

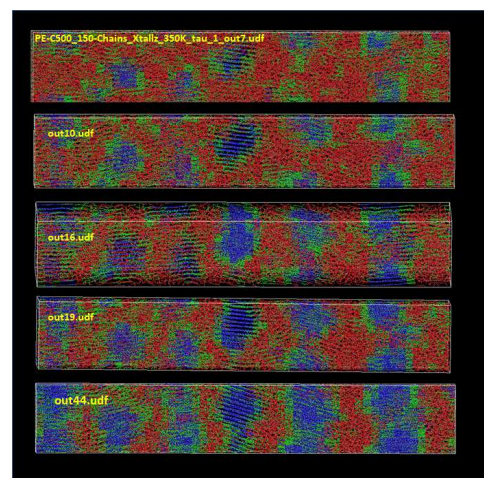


図 5 低エネルギー原子 (青) と中エネルギー原子 (緑) および高エネルギー原子 (赤) の分布の時間変化とラメラ結晶の成長