

# n - アルカン混合系における組織・混合性・拡散過程の 分子動力学シミュレーション

山口大院理工 山本 隆(Takashi YAMAMOTO)

TEL (FAX) 083-933-5709, e-mail yamamoto@mms.sci.yamaguchi-u.ac.jp

## 1. はじめに

n-アルカン ( $C_nH_{2n+2}$ ;  $C_n$  と略記) は最も単純な鎖状炭化水素である。様々な生体脂質やポリエチレンなどの基本構成要素でもあり、その構造や物性は 100 年間近く研究されてきた。鎖長の揃った純粋な n-アルカンを対象として多くの基礎研究がなされてきたが、現実の系 (wax や生体膜など) は様々な鎖長の n-アルカンの混合系であり、n-アルカン分子の混合が構造や物性に大きな影響を与えることは古くから知られている<sup>1)</sup>。

二種類の鎖長の異なる n-アルカン  $C_n$ ,  $C_{n'}$  の二元混合系 (binary mixture) では、鎖長の差  $\Delta n = n - n'$  が小さいときは均一に混合した固溶体 (solid solution) を形成する。しかし、均一固溶体でもその構造を詳細に調べると、分子レベル (電子顕微鏡スケール) ではマイクロ相分離をしていることが示唆されており<sup>1)</sup>、混合系の構造は予想よりもはるかに複雑なようである。 $\Delta n$  が大きくなると結晶中では混合できず共晶組織 (eutectic mixture) を示すことが知られているが、相分離の程度や構造は結晶化条件によってかなり変化し、熱処理による動的なマイクロ相分離過程も研究されている。

長鎖分子の混合系ではどのような結晶化過程を経て固溶体あるいは相分離組織を形成するのか。また、分子鎖が結晶内を長距離拡散することは光学的なその場観察でも確認されている<sup>2)</sup> が、どのような分子メカニズムで結晶内を運動するのか、依然大きな謎が残されている。本研究<sup>3)</sup> では、上記の問題 (多元混合系の結晶組織、そこでの分子鎖の長距離拡散) を、分子シミュレーションを用いて明らかにしたい。

## 2. モデルと計算方法

n-アルカンには通常の united-atom モデルを採用し、一般的な Rigby-Roe の力場を用いた; 分子骨格のメチレン基と末端メチル基も区別せずに  $CH_2$  として扱った。分子鎖としては  $C_{10}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{25}$  やそれらの混合系を考える。分子動力学計算には OCTA の COGNAC を用いた<sup>4)</sup>。

## 3. 計算結果と考察

### 3-1. 二元系での結晶化と相図

ここでは、系の片方の壁に引力基板を仮定する。すると、結晶化は基板から優先的に不均一核形成によって進行し、過冷却は小さい。図 1 に示すように、結晶化の開始温度は実験的な結晶化温度 (融点に極めて近い) とよく対応する。C20 分率が大きい場合、先ず C20 が高温で優先的に結晶化し C10 は融液領域に排斥されていく。結晶化後期過程で C20 分率が小さくなってくると、結晶化温度が共晶点に近くなり、C20 と C10 が結晶内で強制的に混合させられているように見える。C10 と C20 の混合結晶は熱力学的に不安定で、結晶内での分子拡散によって析出・相分離が進行すると期待されるが、分子動力学計算ではこれらの非常に緩慢な過程を観測することには成功していない。

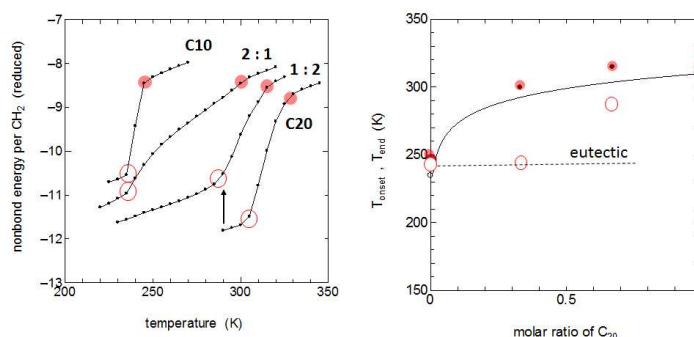


Fig.1 Nonbond energy vs. temperature during cooling from melt for  $C_{10}$ ,  $C_{20}$ , and their 2:1 and 1:2 mixtures (left), and calculated phase diagram estimated from onset temperatures of crystallization (right).

### 3-2. 三元系および四元系結晶での特異な混合様式

上述のように、鎖長の違いが大きい二種類のアルカン分子鎖 (C10/C20) は結晶内では混合しない。しかし、wax での多くの実験から、三元系 (C10/C14/C20) では、中間鎖長のアルカンを介した安定な混合結晶が形成されると考えられる。中間鎖長の C14 が両者の混合を促すように振る舞うと期待され、*compatibilizer* と呼ばれることもある。この興味深い振る舞いは、どのような分子機構で可能なのか非常に興味深い。図2は、今回のシミュレーションで観測された三元系 (C10/C14/C20) 結晶内での分子鎖配列と二体相関関数 (動径分布関数) である。長さの近い分子鎖同士 (C10/C14, C14/C20) は互いに近づくことが可能であるが、鎖長の差が大きい分子ペア (C10/C20) は退け合うように分布していることが明確に示されている。すなわち界面活性分子のように、C14 が C10 と C20 の分子鎖を仲介して両者を結びつけていると思われる。

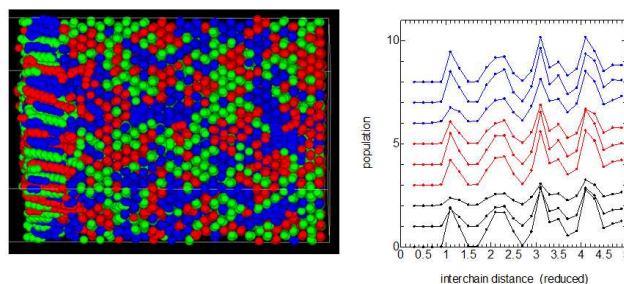


Fig.2 (Left) Typical distribution of C10(blue), C14(green), C20(red) molecules viewed along the chain axis, and (Right) the pair distributions of C10-C10 / C10-C14 / C10-C20 (black), C14-C10 / C14-C14 / C14-C20 (red), and C20-C10 / C20-C14 / C20-C20 (blue) vs. interchain separation.

### 3-3. 結晶内での分子鎖の長距離拡散

長鎖のアルカン分子は結晶中で長距離拡散を示す<sup>2)</sup>。しかし、その分子レベルでのメカニズムはほとんど解明されていない。分子シミュレーションでの直接観察が切望されるが、秩序結晶相での拡散係数は極端に小さく、分子動力学シミュレーションで直接観測するのは容易ではない。しかし、融点近傍での回転相では分子運動はかなり活発で、ラメラ内およびラメラ間方向の拡散係数が実験的に評価されている<sup>5)</sup>。我々は 100ns 程度の MD 計算から拡散係数を評価し、その結果が回転相での実験的な拡散係数と良く対応していることを確認した。更に、ラメラ間およびラメラ内で長距離拡散する

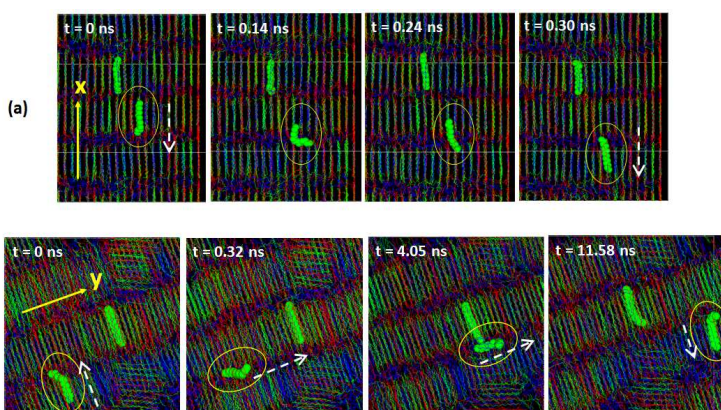


Fig.3 Thick green molecule encircled by a yellow line is a C14 chain indicating typical pathways, (a) traversing the lamella along the x-axis, and (b) traveling parallel to the lamella along the y-axis direction. The elapsed times from the start (left-most snapshots) are shown in the figures.

分子鎖の経路を調べ非常に特異な拡散様式を見出した (図3)。図3aは、分子鎖軸方向に拡散する分子鎖の経路を表し、結晶から脱出した鎖が短時間の間に隣接する結晶に取り込まれていることが分かる。また図3bは、分子軸に垂直方向 (ラメラ面内方向) に長距離を拡散する鎖の典型的な経路である。結晶を脱した鎖がラメラ間の領域で長距離の移動の後、ラメラ結晶内に再侵入していることが見出された。

## 4. 参考文献

- (1) D. L. Dorset, *Crystallography of the polymethylene chain*, Oxford Univ. Press (2005).
- (2) T. Yamamoto, H. Aoki, S. Miyaji, and K. Nozaki; *Polymer*, **38**, 2643 (1997)
- (3) T. Yamamoto, *Polymer*, **99**, 721 (2016)
- (4) Integrated simulation system for polymeric material design OCTA; [http://octa.jp/index\\_jp.html](http://octa.jp/index_jp.html).
- (5) H. Yamakawa, S. Marsukawa, H. Kurosu, S. Kuroki, I. Ando, *J. Chem. Phys.* **111**, 7110 (1999).