

分子動力学シミュレーションにおける高分子結晶ラメラ構造の生成法

山田 忠明* 玉井 良則*

Generation Method of Polymer Crystalline Lamella in Molecular Dynamics Simulation

Tadaaki YAMADA* and Yoshinori TAMAI*

(Received January 19, 2018)

In order to study fracture and deformation of semicrystalline polymer materials using a molecular dynamics (MD) simulation, we have to generate lamella structures. In this study, a new method to generate the lamella structures was proposed and tested. The MD simulations were performed using *NVT* or *NPT* ensemble in the temperature range of 300-1000 K. The stability of crystals, molecular arrangements, and chain entanglements were examined carefully, using various initial chain arrangements and thermal histories. Obtained lamella structure shows satisfactory response to external stresses.

Key Words : Molecular Dynamics Simulation, Lamella, Polypropylene, Crystal

1. 緒言

高次構造を持つ高分子は結晶やアモルファス、ラメラ、タイ分子等様々な要素があるため、高分子材料の破壊機構については分子レベルで議論する必要がある。結晶性高分子は球晶という球状の結晶組織で構成される。球晶はラメラと呼ばれる板状結晶が放射状に伸びてできている。球晶内では結晶とアモルファスの積層構造になっており分子鎖はラメラに対して垂直方向に並んだ状態で結晶としてパッキングされている。ラメラ間には結晶同士を繋ぐタイ分子が存在する。タイ分子の形態は様々である。共有結合により結晶同士を結んでいる分子鎖、ループ同士の引っ掛かり、結晶から出た分子鎖がアモルファス内だけで絡み合う状態等が混合している^[1]が、それらの存在比率は明確になっていない。しかしタイ分子は高分子の力学特性に大きな影響を及ぼすため決して無視できない存在であり、シミュレーションモデルにも取り入れなければならない。このような破壊に関する要素を分子レベルで調べるために、高

分子のモデルに対して応力印加のシミュレーションを行う。そのためには研究対象である高分子のモデルを作成しなければならない。結晶やアモルファスは比較的容易に作成できるが、それらを混合させ、しかもタイ分子を含む系を全原子モデルで作成するには試行錯誤が必要である。そこで、表面を含むモデルや特殊な分子鎖配置のモデルなどに対して様々な条件で熱処理することで温度や分子鎖配置による高分子の応答性を調べ、ラメラ構造のモデルを生成するのに適切な条件を決定した。

2. シミュレーション

s-PP 結晶は X 線回折実験^[2]のデータを用いて初期構造を生成した。3 次元周期境界条件を用いて結晶の分子鎖方向に無限に積層されたラメラ構造を生成した。最終的に作成したラメラ構造については結晶層の重合度は 32、アモルファス層の重合度は 32~128 である。総原子数は約 2 万である。ラメラ構造の結晶部分以外は密度が低くなるように分子鎖を配置し、アモルファス内で結晶同士を結び付ける分子鎖(entangled cilium)が絡み合うようにした。高温でアモルファス層の分子鎖を絡ませた後、冷却し、最後のサンプリングでセルの角度固定を解除した。分子

* 工学研究科物理工学専攻

* Applied Physics Course, Graduate School of Engineering

鎖の配置方法や熱処理条件の決定については3節で述べる．分子力場には AMBER を用いた．結合長は SHAKE 法を用いて拘束した．応力テンソルおよび温度は Parrinello-Rahman 法と能勢の方法で制御した．応力テンソル S と $\Sigma = h_0^{-1}(S - p)(h_0^{-1})^T V_0$ により関係づけられる対称テンソル Σ (h はセルの稜ベクトルを成分とする行列, p は静水圧, V は体積であり, 添え字の 0 は基準状態を表す) の各成分を変化させることでサンプルに応力を印加した．シミュレーションには分子シミュレーションプログラム PAMPS を用いた．計算は主に京都大学情報メディアセンターのスーパーコンピュータを用いた．

3. 結果及び考察

3.1 結晶の熱的安定性

ラメラ構造を作成する上で結晶の熱的安定性を考慮する必要があるため温度を上げるシミュレーションを行った．s-PP I 型と II 型について表面を含む結晶モデルを作成し 300 K から 1000 K まで温度を上げる *NVT* シミュレーションを行った．温度は 100 K ずつ変化させた．1つの設定温度で 121 ps シミュレーションを行った．結果のスナップショットを図 1 に示す．重合度 48 の分子鎖を c 軸方向に沿って 48 本 (a 軸方向に 6 本, b 軸方向に 8 本) 配置しており結晶層以外は真空となっている． a 軸, b 軸方向の鎖の間隔は X 線回折実験^[2]により得られた格子定数に合わせている．温度を上げることで表面から結晶内部に向かってコンフォメーション変化が進み, 900 K よりも高くすると結晶構造が崩れた．800 K や 900 K において *NPT* シミュレーションに切り替えることで, 崩れた部分でラメラ間のアモルファスを構成することを試みたが, アモルファスのように分子鎖同士が絡み合うための空間が足りないため, 絡み合わずに結晶の崩れが進行するのみとなった．したがってアモルファスを構成するためには密度の薄い部分を作るようにして分子鎖を配置するべきである．

3.2 初期配置と熱処理方法の決定

アモルファスが絡み合うスペースを確保するために図 2 のように分子鎖をずらした初期配置で試験的にシミュレーションを行った．分子鎖の重合度は 48 (結晶部分の重合度は 24, アモルファス部分の重合度は 24) である．温度 300 K において 260 ps の *NVT* シミュレーションを行った結果, 図 3 に示したように突出した分子鎖は凝集した．したがって密度の低い部分で絡み合いを作るには前節で示したように高温でコンフォメーションを崩す必要があることがわ

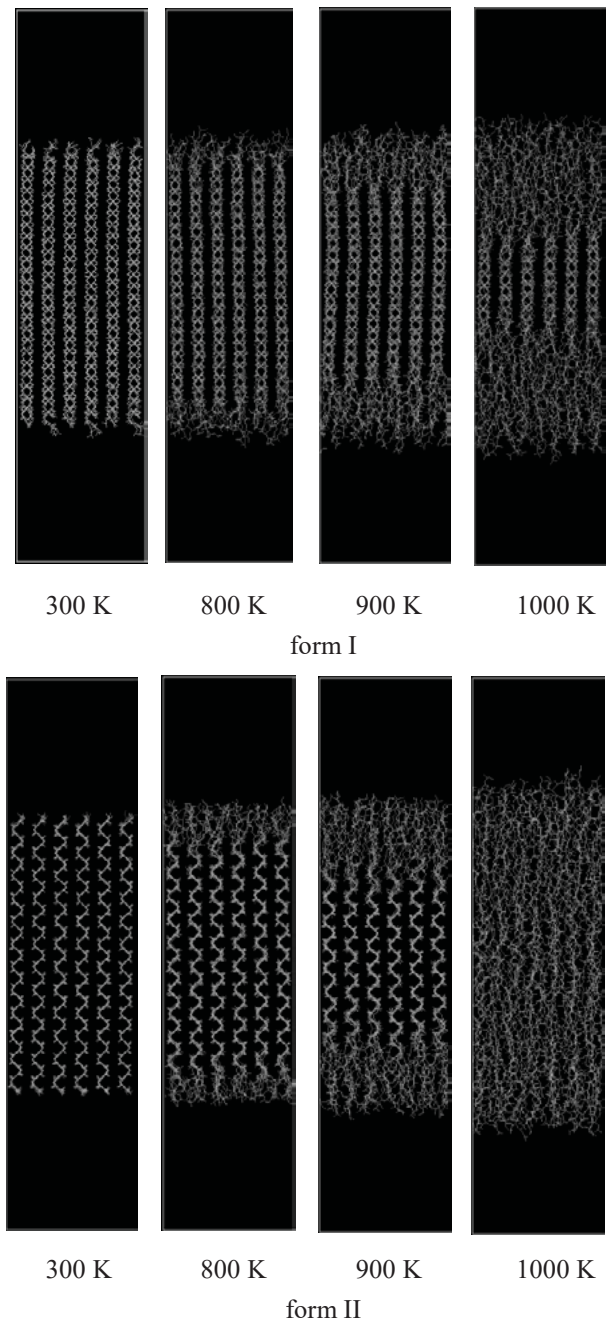


図 1 表面を含む s-PP 結晶モデルの温度を上げるシミュレーションの結果．(ac 平面のスナップショット) 400 K から 700 K は省略．



図 2 分子鎖をずらした初期配置の模式図

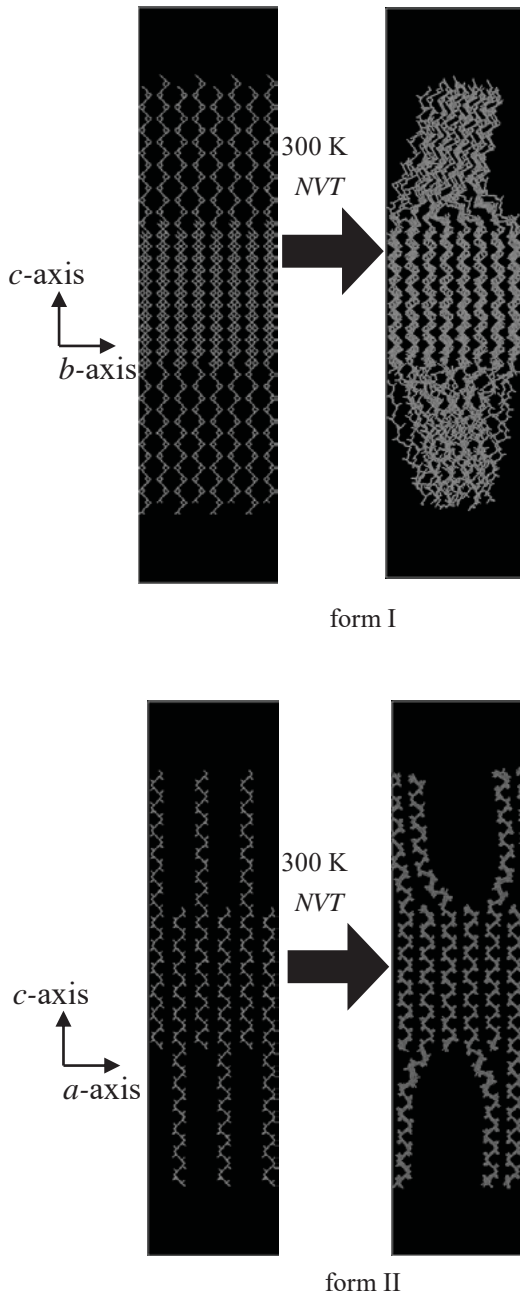


図3 300 Kにおけるずらした分子鎖配置のNVTシミュレーション.

かる. 図4にずらした分子鎖配置を用いて高温でNVTシミュレーションを121 ps行った時のスナップショットを示す. 低密度部分では近くの分子鎖同士で絡み合っていることがわかる. この状態からNPTシミュレーションに切り替えても結晶層の上面と下面のアモルファスが衝突するだけであり, 1層で絡み合ったアモルファスを作ることはできなかった.

アモルファス用の分子鎖は初期配置の段階で結晶の上面と下面の分子鎖をかみ合わせておくべきであるため図5のような初期配置を考案した. 結晶から突出した分子鎖によりアモルファス内で結晶同士が結び付けられる.

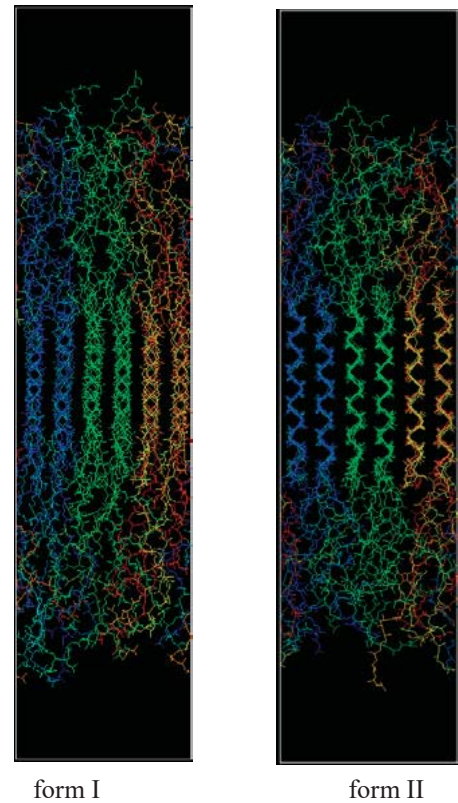


図4 ずらした分子鎖配置を用いて高温でNVTシミュレーションをした時のスナップショット. form Iは900 K, form IIは800 Kで121 ps行った. 絡み合い確認のため分子鎖に色を割り振った.



図5 長い分子鎖により上下をかみ合わせた初期配置の模式図. 突出させた分子鎖は周期境界を跨いでいる.

目的の温度である300 Kまでの熱処理過程を図6に示す. 結晶構造を維持するために, 最後の300 KでのNPTシミュレーション以外はシミュレーションセルの角度は固定した. 分子鎖を配置しエネルギー極小化をした後, 低密度部分のコンフォメーション変化を促すために800 KでNVTシミュレーションを行った. その後700 K, 600 Kにおいて20 psずつNPTシミュレーションによりシミュレーションセルを縮めた. 高温においてNPTシミュレーションを行うと

結晶構造は崩れやすいが、20 ps 程度であれば結晶構造を保つことができた (図 7)。アモルファス部分を十分絡ませるために、600 K において長時間(10021 ps)の NVT シミュレーションを行った。600 K では長時間シミュレーションしても結晶構造が崩れにくいのでこの温度において十分緩和させた。サンプリングの目的の温度である 300 K まで温度を下げながら NPT シミュレーションを繰り返し、最後のサンプリングでセル角度の固定を解除し 1 ns の NPT シミュレーションを行うことでラメラ構造のサンプルを得た。

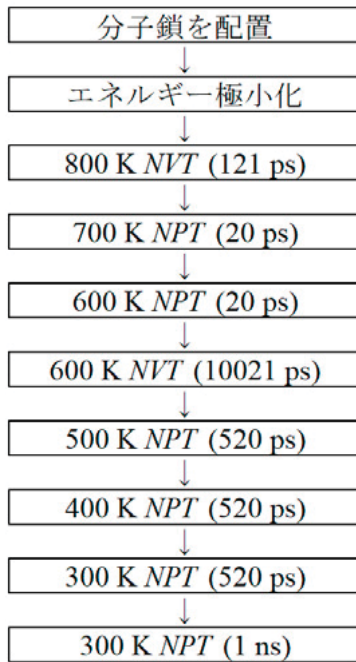


図 6 ラメラ構造を得るための熱処理過程

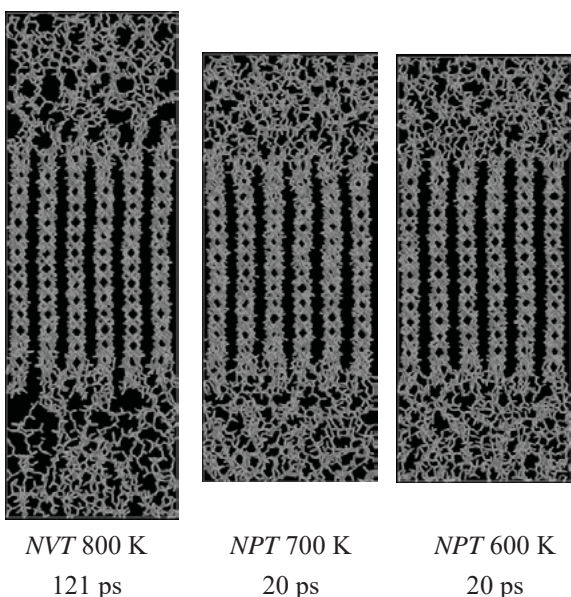


図 7 800 K(NVT)から 600 K(NPT)まで s-PP form I を熱処理した時のスナップショット。

3.3 密度の評価

このようにして得たラメラ構造の結晶層の厚さは約 6 nm, アモルファス層の厚さは約 4 nm であった。表 1 に得られた構造の結晶部分およびアモルファス部分の密度を示す。実験値と比較すると、それぞれ近い値になっていることが確認できる。

表 1 s-PP ラメラ構造の結晶とアモルファスの密度

	$\rho_{\text{crystal}} (\text{g/cm}^3)$	$\rho_{\text{amorphous}} (\text{g/cm}^3)$
Simulation	0.911	0.823
Experiment ^[3]	0.900	0.858

3.4 タイ分子数及びアモルファス重合度の調整

図 5 の初期配置では結晶を構成する分子鎖の 4 本中 1 本をタイ分子としていたが、図 8 のようにアモルファス内で独立した分子鎖を介在させることでタイ分子の本数を減らすことができる。ラメラ間の分子鎖の形態^[1]は様々であるが、タイ分子の存在する割合については明確になっていない。そこで図 9 のようにタイ分子の配置を変えることでタイ分子の割合 P_{tie} を 1/4, 1/8, 1/48 の 3 通りのモデルを作成した。これら 3 通りのモデルはアモルファスの重合度 N_{amo} は 32 であるが $P_{\text{tie}} = 1/48$ のモデルを基準として $N_{\text{amo}} = 64, 128$ のモデルを作成した。図 10 に $N_{\text{amo}} = 32, 64, 128$ の分子鎖配置後に 1 ps シミュレーションを進めた時のスナップショットを示した。アモルファス中の分子鎖はそれぞれ 24 本, 12 本, 6 本である。熱処理後、完成すると図 11 のようになる。

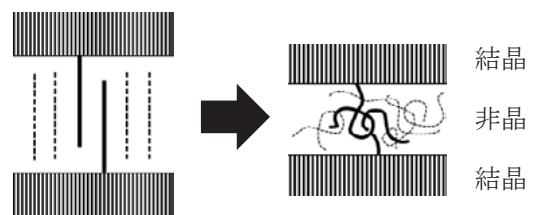


図 8 ラメラ間分子鎖(entangled cilium)の模式図

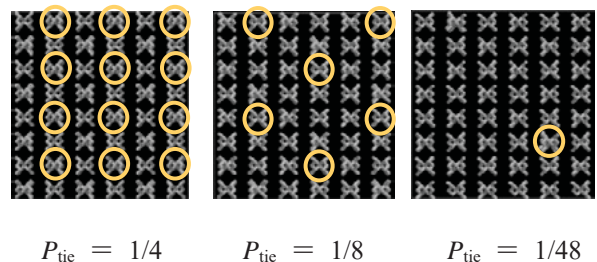


図 9 タイ分子の配置. ab 平面スナップショット. 丸を付けた分子鎖がタイ分子。

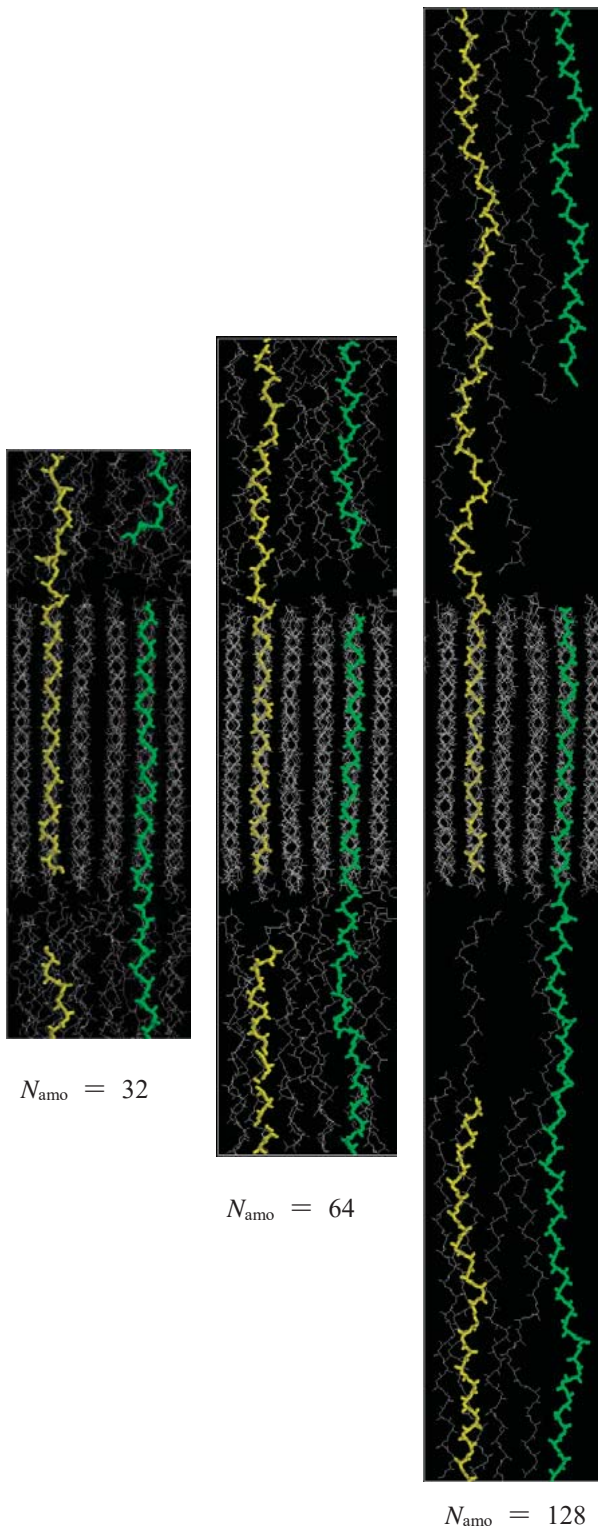


図 10 アモルファス重合度を変える時のタイ分子の配置 ($P_{\text{tie}} = 1/48$). ac 平面スナップショット, 平面図のため 1 ps シミュレーションを進めた図を表示した. 色付きの太い分子鎖がタイ分子.

3.5 アモルファスの絡み合い

図 12 に s-PP form I のラメラ構造に剪断応力を印加した時のスナップショットを示す. アモルファス部分の絡み合いを見やすくするために 2 本のタイ分子を強調表示した. 結晶同士を結び付ける分子鎖が

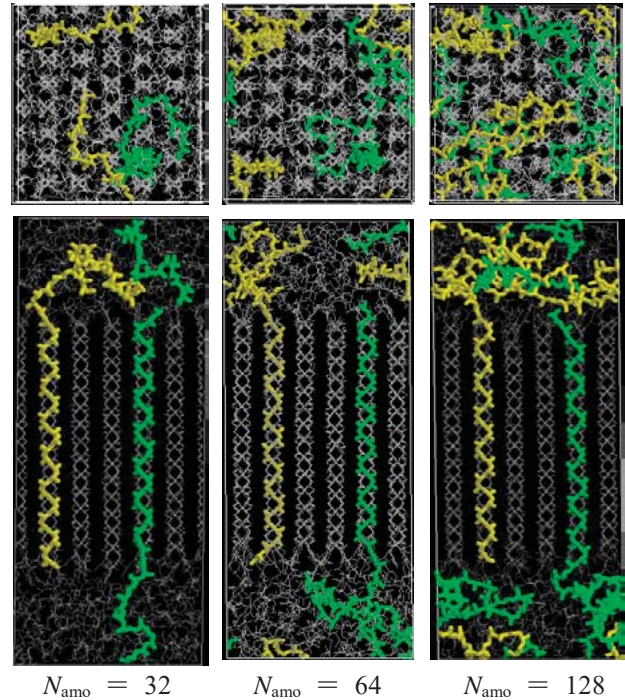


図 11 サンプル完成時のタイ分子の様子. 上は ab 平面スナップショット, 下は ac 平面スナップショット, $P_{\text{tie}} = 1/48$

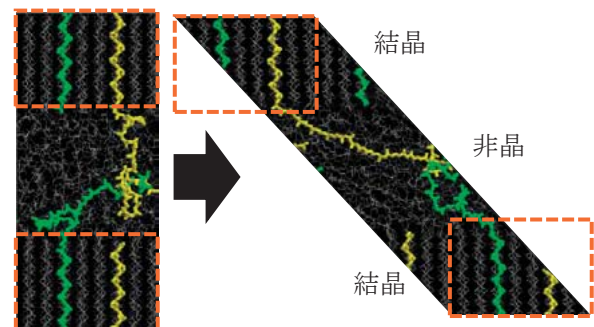


図 12 s-PP form I ラメラ構造に剪断応力を印加した時の yz 平面のスナップショット. アモルファスを中央に表示.

多いこのようなモデルはひずみ増加後に強い剛性を発揮した. 図 5 の初期配置から作成したモデルでタイ分子として機能する分子鎖を含むラメラ構造が生成できた.

3.6 構造の妥当性

図 13 に s-PP form I のラメラ構造に c 軸方向の応力を印加した時の応力ひずみ線図を示す. 一連のデータ点の終点まで徐々に変形し, 次の設定応力で破断した. 初期配置で分子鎖をかみ合わせたモデルは破断応力が高くなったため, 強力な絡み合いを再現できたことがわかる. 400 K においてはアモルファスの流動性が高くなり, 応力ひずみ線が大きく乖離した部分に絡み合いの効果が表れたと考えられる. 実験^[4]ではひずみ 5%でラメラの分離による亀裂の

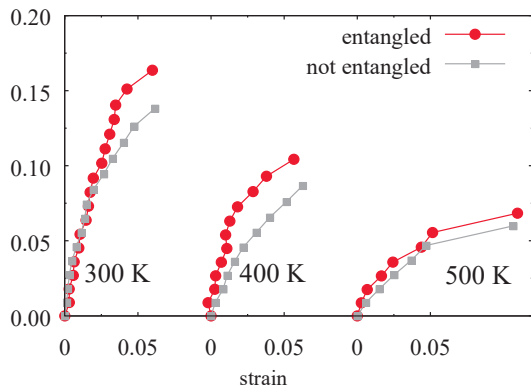


図 13 s-PP ラメラ構造に c 軸方向の応力を印加した時の応力ひずみ線図. entangled は図 5 のような初期配置で作成した上下に突出した分子鎖が絡み合ったサンプル. not entangled は図 2 のような初期配置から作成した上下での絡み合いが不十分なサンプル.

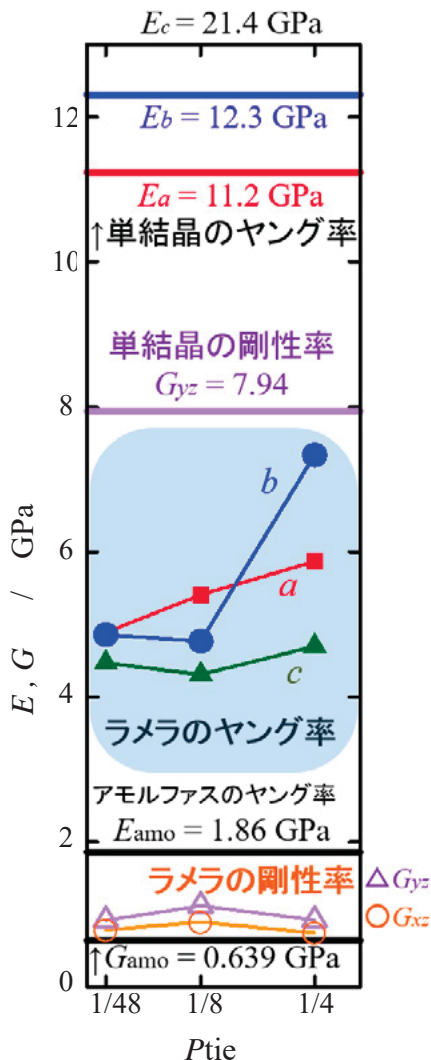


図 14 s-PP の弾性率. ラメラの a 軸, b 軸 c 軸延伸及び剪断応力印加の結果を点で, 単結晶とアモルファスの結果を線で示した.

拡大が確認されているが, 今回作成したモデルを用いたシミュレーションでもひずみ 5%付近で破断が起きたため実験とオーダーが一致した. 図 14 にシミュレーションにより得られた s-PP の弾性率をまとめた. PP の弾性率の実験値^[3]は 1.032 GPa ~ 1.720 GPa であるが, ラメラ構造の剛性率 G_{yz} の平均値は 1.01 GPa となり近い値となった. 球晶内のラメラには様々な方向に応力がかかるが, アモルファスの剪断変形が容易に起こるためラメラの剪断変形の結果が実験結果に近い値を示したと考えられる. このように, 破断ひずみや弾性率が実験値に近づいたことからラメラ構造がよく再現できたといえる.

4 結論

分子シミュレーションを用いて破壊の研究を行うにあたって必要となる高分子のラメラ構造のモデルを作成した. 温度や分子鎖配置の違いによる高分子の応答性を理解することで, ラメラ構造のモデルを全原子モデルで生成することに成功した. 高分子の破壊の研究をするうえで重要な要素であるタイ分子を再現し, せん断応力印加時に剛性に影響を及ぼすことを確認した. アモルファス内でタイ分子同士が絡み合うことにより結晶同士をつないでいるモデルを用いたが, 球晶と呼ばれる結晶組織が崩壊する場合, 結晶同士を共有結合により繋ぐタイ分子やループ同士の引っ掛かりといった要素を考慮する必要がある. しかし, 球晶のような大きな系で鎖の初期配置を与えることはできない. 今回作成したモデルの数倍程度の規模で鎖を簡素化したモデルであれば, 複雑な形態をとるラメラ間分子鎖を含めてより発展させたシミュレーションすることができる.

参考文献

- [1] B. Elvers, Eds., *Ullmann's Polymers and Plastics: Products and Processes*, Wiley-VCH, Weinheim (2016).
- [2] C. De Rosa and P. Corradini, *Macromolecules* **26**, 5711 (1993).
- [3] J. Brandrup and E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook 3rd Ed.*, Wiley, New York (1989).
- [4] J. X. Li and W. L. Cheung, C. M. Chan, *Polymer* **40**, 2089 (1999).