

令和元年6月17日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05631

研究課題名(和文) 高分子結晶化の制御と機能構造の構築：流動による加速とトポロジカル抑制

研究課題名(英文) Crystallization control for constructing functional structures in polymers: flow-acceleration and topological restrictions in polymer crystallization

研究代表者

山本 隆 (Yamamoto, Takashi)

山口大学・その他部局等 ・名誉教授

研究者番号：00127797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では高分子の結晶化学動、特に流動場での高速な結晶化と巨視的構造形成過程および複雑な螺旋高分子の結晶化における分子幾何学効果などの解明を目指して、分子動力学シミュレーションを用いた直接“観察”に挑戦した。本研究では、直鎖状高分子での流動結晶化における核形成と結晶成長の詳細なメカニズムを解明し、同時に巨視的な繊維構造発現過程における特異な分子ネットワーク形成を明らかにした。また、この流動加速効果を用いて、螺旋高分子に対しても興味深いキラル結晶の生成過程を再現することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子結晶化の分子機構の解明は高分子材料設計の基礎である。しかし、その分子的なメカニズムは半世紀以上にわたる努力にもかかわらず未だ大きな謎を秘めている。近年の計算機技術の飛躍的な発展を背景に、大規模な分子シミュレーションを用いてこの歴史的な課題を解決しようとする試みが世界各所でなされている。我々は、世界に先駆けてこの課題に取り組んできた。本研究では、従来の研究をさらに発展させ、より大規模系や複雑系での高分子結晶化のシミュレーションに取り組み、典型的な繊維構造の発現機構の解明や螺旋高分子が示す特異な分子認識を伴った結晶化過程を直接的に観測することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Crystallization is a process dominating structures and morphologies of every crystalline polymers. It is very fascinating to understand the emergence of crystalline order from the entangled web of macromolecules. We here adopted a very promising methodology, the computer modeling, to directly observe crystallizing polymers. We here studied polymer crystallization, both in simple linear polymers such as polyethylene and in model helical polymers such as polypropylene. By taking advantage of rapid crystallization during uniaxial stretching or shear deformation, we reexamined various aspects of crystallization in polyethylene, such as nucleation and growth, formation of network made of crystallites. On the other hand, in helical polymers, crystallization always show clear polymorph selection of definite crystal chirality, the mechanism of which is still almost lie hidden. By use of simulations, we could successfully study chiral crystallization in helical polymers.

研究分野：高分子物理学、高分子計算科学

キーワード：結晶化 高分子結晶化 分子シミュレーション らせん高分子 流動結晶化 トポロジー効果

1. 研究開始当初の背景

巨大で柔軟な分子構造を持つ高分子は特異な構造形成能力を有している。高分子鎖は規則正しく折り畳まれてナノメートルスケールの微結晶を形成し、これら微結晶は更に階層的な高次組織を形成する。高分子材料の高次組織は、その力学的・熱的性質に決定的な影響を及ぼすため、高次構造制御は高強度材料や高耐熱材料の設計における中心課題である。巨大な分子鎖が規則正しく折り畳まれながら三次元的な秩序構造を形成する過程は神秘的とも言え、LauritzenとHoffmanが、その分子過程を大胆にモデル化した基本原理(標準モデル)を提唱したのは50年ほど前のことである。しかし、近年の精力的な実験的研究や分子シミュレーションによってLH標準モデルには大きな不備があることが明らかになり、新たな分子シナリオが模索されている。

我々は世界に先駆けて高分子結晶成長の分子シミュレーションに着手し、比較的単純な分子構造を有するモデル高分子に対しては、融液からの結晶成長過程を直接的に”見る“ことが可能であることを示した。更に、螺旋高分子の結晶化、特に結晶化における分子認識過程の解明にも取り組み、結晶成長先端での螺旋センスの分子認識過程の可能性を示し、また結晶キラリティーが結晶格子の対称性と密接に関係していることも示した。

比較的単純な分子構造を持つモデル高分子の結晶成長シミュレーションは、20年近くの研究によって飛躍的に発展したが、興味深い分子構造を有する多くの現実の高分子の研究には非常に大きなハードルが存在していた。また、高分子鎖のトポロジーが結晶化に特異な影響を与えることも知られているが、結晶化をきわめて緩慢にする。流動によって高分子の結晶化が著しく加速することは古くから知られており、我々も分子シミュレーションを用いた研究を行ってきた。

2. 研究の目的

本研究の目標は、我々が取り組んできた流動場での高分子結晶化の研究を更に進め、流動結晶化のメカニズム解明と高次構造制御のための知見を得ること、および複雑な分子構造を有する現実の高分子が示す特異な結晶化機構の理解を深めることである。

2.1 直鎖状モデル高分子の流動結晶化と高次構造形成過程

高分子の構造形成では、結晶化の「場」や「界面」(流動場や固体界面の存在など)が大きな役割を果たす。図1は、流動により高度に配向した液体からのモデル高分子の結晶化過程のスナップショットである。強く伸張された高分子鎖が、レプテーション運動を通して規則正しく折り畳まれる過程が観測された。

本研究では、より大規模系への挑戦を通して、流動結晶化における核形成と結晶成長、および高次構造発現過程の詳細な分子機構の解明を目指す。

2.2 螺旋高分子やトポジカル高分子における特異な結晶化と結晶化抑制の分子機構

螺旋高分子の結晶化においては、明瞭な分子認識(らせん認識)が行われていることは実験的に古くから知られているが、その分子機構は全くの謎である。本研究では、大規模での長時間シミュレーションにより、螺旋高分子の結晶化過程を直接観察すること

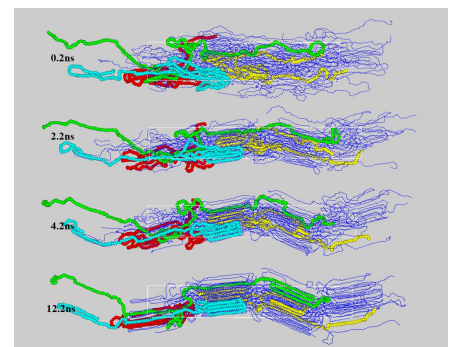


図1 ポリエチレンの配向結晶化過程。特徴的な4本の分子鎖を太く描いている

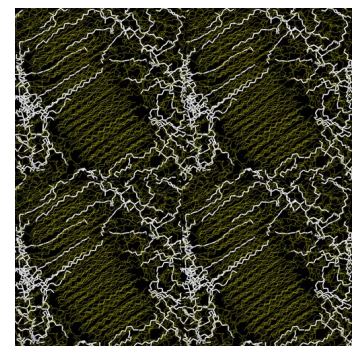


図2 樽形高分子とアルカンC20の共結晶状態。

を目指す。

さらに、トポロジカル高分子（櫛形高分子）の結晶化シミュレーションにも光を当てたい。側鎖の長さ、側鎖の間隔、側鎖の立体規則性、主鎖の分子構造（剛直性）など櫛形高分子を特徴づけるパラメーターは非常に多い。トポロジカル拘束に起因する大きな困難を克服する手法を開発し、櫛形高分子が低分子結晶化を抑制するメカニズムの解明にも取り組みたい。図2は、n-アルカン（C20）の結晶化が櫛形高分子（主鎖 C50、側鎖 C20 のアイソタクティック高分子）によって抑制されている様子（予備的シミュレーションの結果）を示す。

3．研究の方法

巨大で複雑な分子構造を有する高分子鎖の非常に緩慢な結晶化過程を分子動力学シミュレーションによって直接“観察”したい。我々が用いてきた一つの手法は、高度に配向した融液からの結晶化（或いは流動場での結晶化）を調べることである。本研究でも、高度に配向した一軸伸張液体および剪断流動液体からの結晶化を研究した。

核形成と結晶成長を明瞭に区別するために、また結晶化過程の解析における空間分解能を向上させるためにも、我々の従来の研究で扱ってきた系よりも十分に大きな系を取り扱うことにした。変形のモードとしては、従来の伸長変形に加えて剪断変形も考えた。高分子としては直鎖状のモデル高分子（ポリエチレン）と螺旋高分子（“裸の螺旋”モデル POM-like と“現実的な螺旋”高分子 iPP）を取り扱った。また、櫛型高分子と直鎖オリゴマー（n-アルカン）の混合系も研究した。

4．研究成果

高分結晶化の詳細な分子機構を解明することは高分子材料設計の基礎である。本研究では、直鎖状高分子が示す結晶化挙動、特に流動場での配向結晶化と巨視的構造形成の分子過程の解明、および複雑で興味深い結晶化挙動を示す螺旋高分子やトポロジカル高分子の結晶化における分子幾何学効果の解明に注目した。

4.1 モデル直鎖高分子の流動結晶化

十分に大きなシステムにおける流動結晶化の分子動力学シミュレーションを行った。結晶化初期過程での核形成機構（臨界核形成）とそれ

に続く結晶成長過程の詳細なメカニズム（結晶成長速度やその異方性など）特徴的な高次構造の発現機構（図3）などを明らかにした。

さらに、巨視的構造の発現過程を詳細に解析し、微結晶を結節点とする特徴的なネットワークの存在とネットワーク形成の分子過程を明らかにすることにも成功した（参考文献1,2）。現在は、生成された積層ラメラ構造の力学的な応答（大変形機構）の解明を急いでいる。

4.2 螺旋高分子の結晶化とキラル選択の分子機構

複雑な分子構造を有し、興味深い結晶化挙動を示す螺旋高分子に対しても、大規模系での長時間シミュレーションを行った。螺旋高分子が結晶を形成するときには、マイクロなキラリティ（分子鎖の右巻螺旋と左巻螺旋の区別）が増幅され、巨視的なキラル結晶が形成される。しか

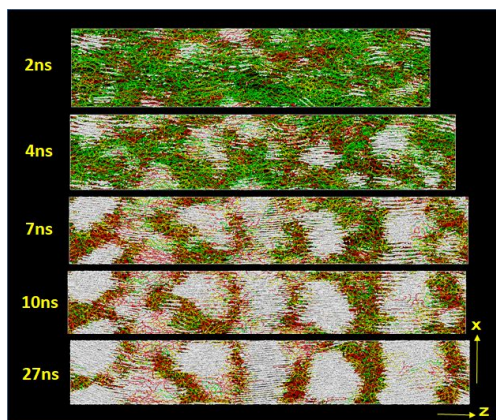


図3 ポリエチレンの繊維構造の形成過程。白い部分(結晶)を分子鎖の折り畳みとタイ分子(赤、黄)、分子末端シリア(緑)の大きな構造変化が観測された。

し、その分子的な機構は全くの謎である。我々は2000年代初頭より、分子動力学シミュレーションによる“キラル結晶発現過程の直接観察”に取り組んできた(参考文献3)。ここでは、螺旋高分子を二種類のモデル(速い結晶化を示す“裸の螺旋”モデルと結晶化は緩慢であるが“現実的な螺旋”モデル)に類別し、各々のモデルにける結晶化とキラル結晶の生成を研究してきた。従来は、必要な計算時間の関係から、結晶化の速い鎖長の短いオリゴマー系の研究だけが可能であったが、本研究ではより鎖長の長い螺旋“高分子”の結晶化を直接的に観察することを目指した。

先ず、十分に長い“裸の螺旋”高分子(ポリオキシメチレン POM モデル)に対する詳細な計算から、結晶化の初期過程においては明瞭なキラル選択は行われず、キラル結晶相の発現は結晶成長の後期過程(結晶の成熟段階)での大規模な螺旋反転を伴う“固相転移”を通して完成されることを見出した。従来のオリゴマー系での研究と比べて、キラル結晶の形成は極めて明瞭であり、上記の結論は確実なものである。また、この現象は等方的な液体からの結晶化でも配向液体からの結晶化でも同様に観測され、普遍的な現象であることが確認された(参考文献4,5)。

他方、現実の複雑な螺旋構造を有する系(アイソタクチックポリプロピレン iPP モデル)では、等方的な液体からの結晶化は極めて緩慢であり、現在でも分子シミュレーションによる再現は困難である。そこで、前回のオリゴマー研究(参考文献6)と同様に、伸長変形あるいは剪断変形によって高度に配向した液体からの結晶化の研究を行った。我々は、高度に配向した液体からの結晶化によって、高分子のiPPモデルでも結晶化が明瞭に観測出来ることを見出した(参考文献4,5)。図4は高分子量iPP

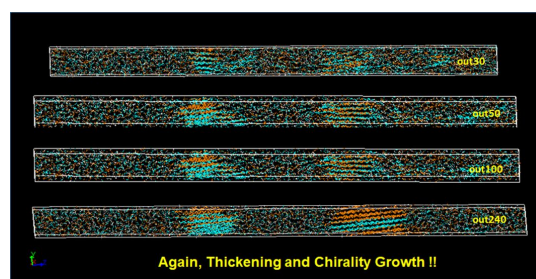


図4 高分子量の iPP ポリプロピレンの伸長液体からの結晶化。初期の核形成過程を経て、ラメラ結晶の生成が観測される。二種類の色で表示された結晶領域は異なる螺旋センスのキラルドメインの発達を示している。

において観測された、配向液体からの結晶化過程を示す。きわめて興味深いことは、明瞭なキラルドメインの発達が観測されたことである。以前のオリゴマー系では観測されなかったキラル相の発現が高分子系では容易に観測されることは、高分子系では印可が可能な引っ張り応力の効果がキラリティーの発現に大きな役割を果たしていることを強く示唆した。これらの最近の研究の成果に関しては現在論文作成を急いでいる。

参考文献

- 1 T. Yamamoto, Molecular Dynamics Simulation of Stretch-Induced Crystallization in polyethylene; Emergence of Fiber structure and Molecular Network, *Macromolecules*, 52, 2019, 1695
- 2 T. Yamamoto, Crystallization under flow/deformation in linear and helical polymers, Workshop "Recent Advances in Polymer Dynamics and Crystallization" (Freiburg), 2017
- 3 T. Yamamoto, N. Orimi, N. Urakami, K. Sawada, Molecular dynamics modeling of polymer crystallization; from simple polymers to helical ones, *Faraday Discussion* 128, 2005, 75
- 4 T. Yamamoto, Molecular dynamics simulation of polymer crystallization: network formation in polyethylene fibers and chiral (polymorph) selection in helical polymers, Seminar 2018 at Department of Chemical Engineering MIT (Cambridge Massachusetts USA)

- 5 山本 隆、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、
高分子学会、2019
- 6 T. Yamamoto, Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene
from the Oriented Amorphous State, *Macromolecules* **47**, 2014, 3192

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

① T. Yamamoto, Molecular Dynamics Simulation of Stretch-Induced Crystallization in polyethylene;
Emergence of Fiber structure and Molecular Network, *Macromolecules* 査読有 vol.52, 2019,
1695–1706 <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02569>

T. Yamamoto, Molecular dynamics of crystallization in n-alkane mixtures; texture, compatibility,
and diffusion in crystals, *Polymer* 査読有 vol.99, 2016, 721 - 733
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.089>

〔学会発表〕(計 11 件)

山本 隆、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、
高分子学会、2019

山本 隆、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
高分子討論会、2017

山本 隆、Crystallization under flow/deformation in linear and helical polymers
Workshop "Recent Advances in Polymer Dynamics and Crystallization"、2017

山本 隆、Crystallization under flow or deformation in linear and helical polymers
米国化学会年次大会、2017

山本 隆、n-アルカン混合系における結晶化と構造形成：分子動力学シミュレーション
高分子学会計算機科学研究会、2016

山本 隆、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
高分子討論会、2016

山本 隆、n-アルカン混合系における結晶化と構造形成：分子動力学シミュレーション、高分
子学会年、2016

山本 隆、高分子の結晶化とコンピュータ・シミュレーション、J-OCTA ユーザー会議 2016(基
調講演)、2016

山本 隆、高分子の結晶化とコンピュータ・シミュレーション、高分子学会 高分子計算機科
学研究會(招待講演)、2016

山本 隆、高分子の結晶化とコンピュータ・シミュレーション、先端化学・材料技術部会コン
ピュータケミストリ分科会講演会(招待講演)、2016

山本 隆、高分子の流動結晶化と結晶組織の大変形 - シミュレーションによる詳細な分子的
機構の解明 -、高分子討論会、2016

〔図書〕(計 2 件)

山本隆(他)、高分子材料シミュレーション OCTA 活用事例集、化学工業日報社、2017、
380 (178-184、278-284)

T. Yamamoto(他)、Computer Simulation of Polymeric Materials: Applications of the OCTA System、

Springer, 2016、400 (179-188、 305-314)

〔 その他 〕

ホームページ等

<http://web.cc.yamaguchi-u.ac.jp/~t-yama11/index.html>