

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24550257

研究課題名(和文) 高分子の結晶化と分子認識：普遍性と個性に基づいた第一原理材料設計

研究課題名(英文) Polymer crystallization and molecular recognition; First principle design based on universality and specificity

研究代表者

山本 隆 (Yamamoto, Takashi)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00127797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：結晶性高分子を用いた高機能材料の革新的な第一原理設計法の開発を目指して、分子動力学シミュレーションを用いた高分子結晶化のメカニズムの解明、特にその普遍的原理と個性的な振る舞いの解明に取り組んだ。

高分子結晶化の普遍的側面を明らかにするため、モデル高分子に対して大規模計算を行い、様々な特徴的な分子過程の存在を明らかにした。また螺旋高分子の個性的な結晶化、特にその螺旋認識機構の解明を目指して長時間の分子動力学計算を敢行し、代表的な螺旋合成高分子であるアイソタクチックポリプロピレン結晶化の直接観察に成功した。結晶化における様々な場の効果の解明にも分子動力学法が非常に有効であることも明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Aiming at the development of first-principle method to design high functional materials of crystalline polymers, we made molecular dynamics investigations on both the universal and the specific aspects of polymer crystallization. In order to study the universal aspects of polymer crystallization, we made use of the polyethylene-like polymer and investigated its crystallization from the quiescent melt state. We revealed various interesting characteristics of polymer crystallization that are considered universal in all linear polymers. We also studied the specific modes of crystallization in helical polymers, especially in isotactic polypropylene, with special concern on the molecular mechanism of helix recognition. The molecular dynamics method was also shown to be of great potential in studying the effect of flow-fields or solid-substrates on polymer crystallization.

研究分野：高分子物理学

キーワード：結晶性高分子 結晶化 らせん高分子 分子動力学シミュレーション 流動 変形 配向結晶化

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 結晶性高分子: 階層的構造と機能

DNAやタンパク質が高度な機能性を有する分子構造体を形成するように、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持っている。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高次の階層的な組織を形成する(図1)。高分子の高次構造は固体の性質(力学的・熱的など)に決定的な影響を及ぼすため、その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。様々な高機能性高分子の材料設計でも、結晶化の制御は大きなテーマである。例えば、太陽電池材料として近年盛んに研究されている共役系高分子では、電子の移動度が結晶領域の発達程度と強い相関を有することが知られており、結晶性の向上と分子配向制御が大きな技術的テーマである(図2)。

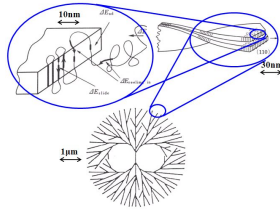


図1 高分子鎖折り畳み結晶化の素過程と典型的な階層構造(球晶)の発現

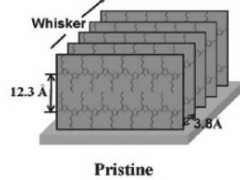


図2 共役系高分子(P3HT)の電極上での結晶化と分子鎖の選択配向(A. Limet al. Materials Today 2010)

### (2) 結晶化における

#### 分子認識と対称性の破れ

結晶はなじみ深いありふれた存在であるが、その成長過程には酵素や触媒と同様の厳格な分子認識過程が介在する。例えば、キラルな分子の結晶はその右手系か左手系かどちらかの分子を注意深く選択しながら結晶内に取り込んでおり、成長界面では厳しい分子認識が行われている(図3)。高分子の結晶成長でも同様な分子過程が生起している。螺旋高分子は分子構造そのものにキラリティーという対称性の破れを有しており、特異的な分子認識を伴った結晶化が行われている。

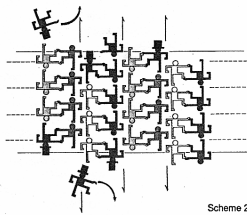


図3 結晶はその表面で、分子の種類と位置を厳密に識別しながら分子を結晶内に取り込む。(Molecular Recognition at Crystal Interfaces, by I. Weissbuch)

また結晶成長により、分子の対称性の破れは巨視的な領域まで“増幅”される場合がある。このように、結晶化という日常な現象でも、非常に興味深い分子認識過程が重要な役割を果たしている。

### (3) 高分子結晶化の分子機構: 歴史的課題

Lauritzen-Hoffmanのモデルは、半世紀に亘って高分子結晶化の基本原則(標準モデル)として君臨している。しかし、近年の精力的な実験的研究により、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つつある。しかし、高分子結晶化の詳細な分子過程を実験的に“直接観察”することは現在でも非常に困難な課題である。「高分子鎖はどのようにして絡み合いを解きほぐしながら結晶化するのか?」「成長界面はどのような構造を持ち、高分子鎖はどのように折り畳まれるのか?」「流動場は高分子結晶化にどのような影響を与えるのか?」など、多くの課題が高分子科学の歴史的難問として残されている。

### (4) 高分子結晶化の分子シミュレーション

実験的研究は様々な困難を抱えており、分子シミュレーションが近年大きな関心を集めている。我々は世界に先駆けて研究を開始し、少なくとも鎖長の短いモデル高分子に対しては、分子動力学法(MD法)によって融液からの結晶成長過程を直接的に“見る”ことに成功した。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へと研究を進め、結晶成長先端での螺旋センスの分子認識過程を明らかにした(2005)。また、結晶の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。これらの成果は最近の Feature Article や書籍 (Springer2005) にもまとめられている。

## 2. 研究の目的: 高分子結晶化の普遍性と個性の解明から機能性材料の第一原理設計へ

我々の目標は、高分子結晶化の基本原則(標準モデル)と分子個性(分子認識)を正しく理解し、その知見を基礎にして機能材料の第一原理設計を革新することである。

### (1) 折り畳み結晶化理論の革新

従来のLH標準モデルでは、成長界面での分子鎖の振る舞いに関して様々な仮定がなされている。鎖長の短いモデル高分子に対する我々の計算は、

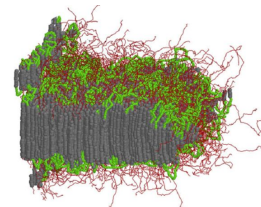


図4 折り畳み結晶化を示すモデル高分子; 結晶成長先端での大規模な再編成が観測された。

従来の LH 標準モデルでは予想されなかった新たな分子過程が存在することを強く示唆している(図4)。本研究では、十分に長い高分子鎖が示す折り畳み結晶化の分子過程を大規模系(百万原子程度)の計算によって明らかにし、静置場に関する限り、この歴史的な課題に決着をつけたい。

## (2) 螺旋高分子の結晶と分子認識機構

高分子結晶化には、標準モデルが表現する普遍的特性と同時に、分子構造を強く反映した極めて個性的な側面もある。既述のように螺旋高分子の結晶では、厳格な螺旋センスの分子認識が行われている(図5)。分子キラリティーと結晶キラリティーは、“場”の対称性(格子の対称性)を通して相互に強く関連づけられることも示唆されている。本研究では、螺旋高分子結晶の分子認識能力の起源と、分子個性が高次構造を制御するメカニズムを明らかにする。

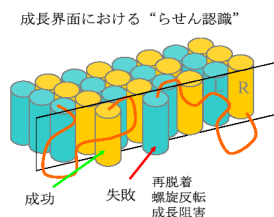


図5 らせん高分子の結晶化における、成長界面での分子認識；右巻き螺旋と左巻き螺旋が厳格に識別されて取り込まれる。

## (3) 結晶化における「場と界面」の効果

高分子の構造形成では、結晶化の「場」や「界面」(流動結晶化における流動場、共役高分子の金属近傍での結晶化など)も大きな役割を果たす。高分子の結晶化を特異的に制御する「場」や「界面」の効果を実証することにより、高分子材料設計の飛躍的な向上を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 普遍的な標準モデルを求めて

我々は並列計算機と並列化アルゴリズムの使用により、従来の計算よりも50倍程度高速な計算が可能であることを確認している。複雑に絡み合った融液状態から、高分子鎖が絡み合いを解きほぐしながら成長表面で折り畳み結晶化する、その大変興味深い分子過程を“直接的”に観察する。

その計算結果を詳細に解析し、成長界面への分子輸送と disentanglement、結晶と非晶との界面の詳細な構造、成長先端の構造とそこでの大規模な構造再編メカニズムなど、実験的には観測が困難な界面構造や界面過程を明らかにする。従来の LH 標準モデルの基礎となった実験事実(結晶成長速度やラメラ厚みの結晶化温度依存性)を計算によって検証し、新たな標準モデルの構築を目指す。

### (2) 螺旋高分子の個性的な結晶化

螺旋高分子が巨視的な三次元結晶を形成するとき、分子鎖は右巻きか左巻きかを厳格に選択しながら結晶相に組み込まれていく。最終的に生成される結晶は、しばしば多くの異なった巨視的対称性(結晶多形)を示す。成長界面でのミクロなキラリティー認識がマクロな結晶キラリティーへと“増幅”される過程は非常に興味深い。

我々は、配向した融液状態から成長する螺旋高分子の微結晶を、MD法を用いて観測することに初めて成功した。しかし、高々2000原子系でも、現状では100nsの計算に180日の計算時間が必要である。比較的小さな系での急速な結晶化では螺旋センスの識別は不十分で、乱れた結晶相(メソ相)に結晶化した。本研究では、上記の計算結果を詳細に解析し、代表的な合成らせん高分子であるアイソタクチックポリプロピレン(iPP)の結晶化にける特徴的な振る舞いを明らかにする。

### (3) 結晶化における「場・界面」効果

高分子は等方的な静置場から秩序形成するばかりではない。機能材料の創成においては、様々な「場・界面」の存在下での構造形成が重要になる。ここでは、流動場での結晶化に注目する。液体や溶液の大変形や流動によって分子鎖はランダムコイル状態から著しく変形する。そのような状態からの高分子結晶化のメカニズムは、学問的にも工業的にも大変重要な研究課題である。このような極端な「場」におかれた高分子の結晶化を、MD法を用いて詳細に研究する。

## 4. 研究成果

### (1) 普遍的な標準モデルを求めて

我々は、世界に先駆けて、分子動力学法を用いた高分子結晶化の研究を行ってきた。ここでは、極めて緩慢である結晶化過程を少しでも迅速に観測するために、比較的鎖長の短いモデル高分子(炭素数100程度)の結晶化を調べてきた。しかし、真に高分子的な結晶化過程を解明するには、十分に鎖長の長い高分子鎖の振る舞いを研究する必要がある。本研究プロジェクトでは、鎖長を5倍ほど長くしたモデル高分子(炭素数512)を徹底的に究明することを目指した。研究成果は発表論文6(Molecular dynamics of polymer crystallization revisited: Crystallization from the melt and glass in longer polyethylene)に報告されているが、以下に箇条書き的に簡単に紹介する。

十分に長い鎖に対しても、以前の研究と同様に、高分子結晶の成長先端が特徴的なテーパー形状を有し、成長先端では通常の成長面の前進と顕著な厚化成長が同時に生じ

ていることを確認した。

結晶成長の様式（結晶化速度、結晶形態など）が結晶化温度を敏感に反映し、融点に近いほど顕著に成長が緩慢なることを確認した。また、荒い結晶面での結晶成長速度が、平坦な面での成長に比べて、明瞭に加速されることも確認した。

計算機で観測出来るような急速な結晶成長条件下でも、分子鎖の折り畳みでは、adjacent reentry が支配的であることを明らかにした。これは、以前に報告された実験結果とも良く対応する。このような予想外の分子過程がなぜ可能なのかは、以下に述べる新たな分子素過程によって説明できると思われる。

分子鎖の折り畳み過程は、従来は図 6(i) の様な過程であろうと考えられていた。しかし、今回の研究による折り畳み過程の直接観測は、分子鎖のヘアピン構造の生成・成長を基礎とする新奇な素過程（図 6(ii) (iii)）の存在を強く示唆する。また、高分子の結晶成長においては、常識的な成長先端への分子吸着・秩序化のみならず、結晶領域への折り畳み面を経由した分子供給過程の存在も明らかになった。

## (2) 螺旋高分子の個性的な結晶化

上述の様なモデル高分子と比べて、分子鎖の螺旋構造を陽に取り入れた高分子モデルの結晶化は更に緩慢で複雑な分子過程であると思われる。分子鎖形態には螺旋センス（右巻き螺旋 R, 左巻き螺旋 L）というもう

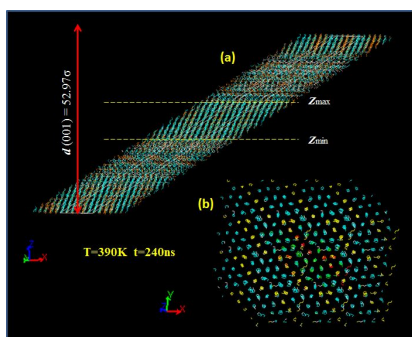


図 7 分子動力学法によって生成された iPP の繊維構造。両センス(R,L)のらせんの秩序も示唆されるが、生成された構造はいわゆるメソ相 (smectic mesophase) であることが分かった。

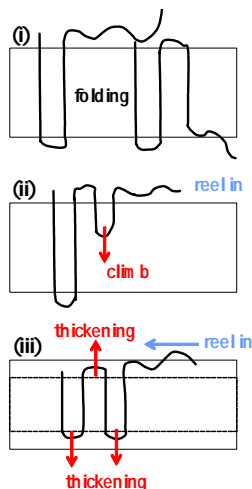


図 6 高分子鎖の折り畳み素過程。旧来のイメージ(i)と新たな描像(ii), (iii)。

一つの内部自由度が加わり、結晶化においては R 鎖と L 鎖の秩序配列も達成されなければならない。

少しでも結晶化を迅速にするために、本研究では、流動・変形により高度に分子配向させた液体状態からの iPP の結晶化を研究した。歴史的な難題への初の挑戦であるので、ここでは比較的鎖長の短いオリゴマー iPP の振る舞いに注力した。研究成果は発表論文 4 (Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State) に報告されているが、以下に簡単に紹介する。

内部自由度を有する iPP 分子は、液体の初期変形過程において既に、明瞭な分子内秩序化（短距離の 3/1 らせん秩序の発達）が進行することが示された。

上記の配向液体を適切な結晶化温度に置くと、非常に緩慢ではあるが、明瞭な結晶化が進行することが示された。結晶化においては、分子内秩序と分子間秩序が協同的（一次相転移的）に飛躍的に増大することが見出された。

上記過程を通して、螺旋高分子においても特徴的な繊維構造の形成が確認できた。しかし、生成された結晶の構造は実験的に知られている最安定構造ではなく、いわゆる準安定相 (smectic mesophase) であることが明らかになった。急速な結晶化においては、最安定な  $\alpha$  相には収束できず、準安定な相に凍結したものと考えられる。

実験的に観測される最安定構造では、R 螺旋と L 螺旋は高度な秩序構造を持って配列されている。このような構造の形成には、成長界面での螺旋センスの選択が必須であり、準安定結晶内での熱処理などによる螺旋の巻き直しでは達成しがたいと思われる。結晶の核形成・成長での R-L 選択過程の直接観察が強く望まれる。

## (3) 結晶化における「場・界面」効果

高分子の結晶化は極めて緩慢な過程である。しかし、流動や変形、あるいは特殊な界面の存在は結晶化を著しく加速することが古くから知られている。また、現実の高分子成型加工においては、高分子は何らかの変形下や型枠との接触下に置いて結晶化が生起している。また、最終生成物の物性にも

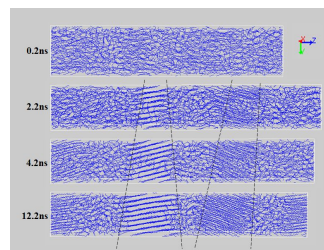


図 8 配向液体からの繊維構造の発現過程。非常に高速な結晶化が進行し、10ns 程度で結晶化が完了している。

大きな影響を及ぼしている。本研究では、モデル高分子であるポリエチレンの流動・大変形下での結晶化の素過程を解明することを目指した。研究成果は、発表論文7(Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber)に紹介されている。以下に簡単に紹介する。

等方的な高分子液体の高速な大変形では、分子鎖はアフィンの的に変形するが、初期液体中でのコンフォメーションの揺らぎ(ばらつき)が巨視的な変形過程で増幅されることになる。すなわち、大変形した液体中では、大きく伸ばされた鎖やあまり変形していない鎖が共存していることが見出された。これらが、その後の結晶化の素過程に大きな意味を持つ。

大変形された高分子液体は、急速な結晶化(秩序形成)を示し、典型的な繊維構造が発現する。そこでは、微結晶の成長は繊維軸に垂直方向で著しく高速で、繊維軸方向の結晶の増大(厚化)は成長後期過程で徐々に進行することが見出された。

結晶化に参画する分子鎖のトラジェクトリーの詳細な観察から、高度に伸長された鎖も折り畳み結晶を形成することが見出され、繊維形成過程においても、ヘアピン構造の“核”形成と成長が特徴的な分子過程として見出された。

生成された繊維構造の大変形の分子過程も詳細に究明されたが、ここでは省略する。

## 5. 主な発表論文等

### 【雑誌論文】(計7件)

1. T. Nakagawa, K. Nozaki, S. Maeda, T. Yamamoto, Polymorphism of poly (nonamethyleneoxamide) crystal, *Polymer* **57**, 99-104 (2015) (査読有)
2. N. Urakami, A. Takaki, M. Imai, T. Yamamoto Molecular dynamics simulation for shape change of water-in-oil droplets, *Molecular Simulation*, (1-8) (2014) (査読有)
3. 山本隆, 高分子結晶化とコンピュータシミュレーション 高分子 11月号 799-802(2014) (査読有)
4. T. Yamamoto, Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State *Macromolecules* **47**, 3192-3202 (2014) (査読有)
5. T. Nakagawa, S. Maeda, K. Nozaki, T. Yamamoto Crystal structure of an aliphatic polyoxamide containing methyl side-groups: Poly (2-methyl-1,8-octamethyleneoxamide) *Polymer* **55**, 2254-2261 (2014) (査読有)
6. T. Yamamoto, Molecular dynamics of polymer crystallization revisited: Crystallization from the

melt and glass in longer polyethylene, *J. Chem. Phys.* **139**, 054903(1)-(13) (2013) (査読有)

7. T. Yamamoto, Molecular dynamics in fiber formation of polyethylene and large deformation of the fiber, *Polymer* **54**, 3086-3097 (2013) (査読有)

### 【学会発表】(計26件、内招待講演4件)

1. T. Yamamoto Molecular simulation of crystallization in polymers: Beyond model linear polymers, *Pacificchem2015 (Hawaii)* 2015年12月18日 招待講演
2. 山本隆, n-アルカン混合系における構造形成: 分子動力学シミュレーション、高分子討論会、2015年9月15日、東北大学(宮城県仙台市)
3. 元村勝登、野崎浩二、山本隆、西村佳真、宇都宮陽、n-アルカン-櫛型高分子混合系における相転移挙動、高分子討論会、2015年9月15日、東北大学(宮城県仙台市)
4. T. Yamamoto Computational modeling of polymer crystallization, *ISAMR2015, Sun moon lake (Taiwan)* 2015年8月19日 招待講演
5. 山本隆, n-アルカン混合系でのバルク結晶化と単分子膜形成(SF): 分子動力学シミュレーション、高分子学会、2015年5月27日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)
6. 山本隆, くし型高分子の結晶化とwax-inhibition、高分子学会、2015年5月27日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)
7. 権藤 将史、野崎 浩二、中川 知之、前田 修一、山本隆、ポリオキサミドの融解挙動 I、高分子学会、2015年5月27日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)
8. 浦上直人、大藤義之、今井正幸、山本隆、ベシクルの多様な形状変化過程とメカニズムの解析、高分子学会、2015年5月27日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)
9. 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、高分子討論会、2014年9月24日、長崎大学(長崎県長崎市) 招待講演
10. 大藤義之・浦上直人・今井正幸・山本隆、散逸粒子動力学法によるベシクルの形状変化、高分子討論会、2014年9月24日、長崎大学(長崎県長崎市)
11. 元村 勝登・野崎 浩二、山本隆、西村 佳真、n-アルカン-櫛型高分子混合系における結晶化と固相転移、高分子討論会、2014年9月24日、長崎大学(長崎県長崎市)
12. 山本隆、融解・再結晶化過程における超高速な結晶化とメルトメモリー: 分子動力学シミュレーション、高分子学会、2014年5月28日、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)
13. 山本隆、配向液体からのiPPの高速結晶化とスメクティック相発現の分子動力学シミュレーション、高分子学会、2014年5月

28日、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）  
14. 大藤義之・浦上直人・今井正幸・山本隆、散逸粒子動力学シミュレーションによるベシクルの形状変化メカニズム、高分子学会、2014年5月28日、名古屋国際会議場（愛知県名古屋市）

15. 山本隆、積層ラメラ構造のナノスケールでの大変形と高次構造変化、高分子討論会、2013年9月11日、金沢大学（石川県金沢市）

16. **T. Yamamoto** Molecular dynamics simulation of fiber formation and large deformation of the fiber, International Discussion Meeting on Polymer Crystallization, 2013年7月1日

**コープイン京都（京都府京都市）招待講演**

17. 前田祐欣・野崎浩二・戸田昭彦・丸山真範・田頭克春・山本隆、アイソタクチックポリプロピレン結晶の $\alpha_1$ - $\alpha_2$ 相転移：最組織化の影響、高分子学会、2013年5月29日、京都国際会館（京都府京都市）

18. 吉田隆寛・野崎浩二・山本隆、アイソタクチックポリプロピレン $\alpha$ 相の結晶構造の温度変化、高分子学会、2013年5月29日、京都国際会館（京都府京都市）

19. 中谷俊克・黒見暢介・野崎浩二・山本隆、n-アルカン(C<sub>24</sub>)薄膜の結晶多形と相転移：膜厚依存性、高分子学会、2013年5月29日、京都国際会館（京都府京都市）

20. 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 -、高分子学会、2013年5月29日、京都国際会館（京都府京都市）

21. 山本隆、高分子結晶化のモレキュラーダイナミクス：十分に長いモデル鎖を用いた再検討 2013年5月29日、京都国際会館（京都府京都市）

22. 山本隆、高分子結晶化の標準モデル構築を目指して、高分子討論会、2012年9月19日、名古屋工業大学（愛知県名古屋市）

23. 山本隆、高分子の流動結晶化と大変形による高次構造変化の分子過程、高分子討論会、2012年9月19日、名古屋工業大学（愛知県名古屋市）

24. 山本隆、高分子結晶化の歴史的な課題への分子動力学による挑戦、高分子学会、2012年5月30日、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）

25. 山本隆、らせん高分子（iPP）配向結晶化の分子過程とキラリティー選択、高分子学会、2012年5月30日、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）

26. 山本隆、ポリエチレンの流動結晶化と大変形による構造変化、高分子学会、2012年5月30日、パシフィコ横浜（神奈川県横浜市）

### 〔図書〕(計3件)

1. T. Yamamoto, Computer Simulation of Polymeric Materials: Applications of the OCTA System (Springer) (2016) (in print)

2. 山本隆、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）(2014) total 380 pages(183-189, 284-289)

3. 山本隆、高分子ナノテクノロジーハンドブック(NTS)(2014) total 1031 pages (331-344)

### 〔その他〕

ホームページ:

<http://mms.sci.yamaguchi-u.ac.jp/~yamamoto/index.html>

### 6. 研究組織

(1) 研究代表者 山本 隆(Yamamoto Takashi)  
00127797 山口大学・理工学研究科・教授

(2) 連携研究者 浦上 直人(Urakami Naohito)  
50314795 山口大学・理工学研究科・准教授