

P27

## 配向非晶状態からの高分子冷結晶化分子動力学シミュレーション

(京大院人環) 小山 暁、(山口大理) 山本 隆、(京都工繊大繊維) 深尾 浩次、(京大総人) 宮本 嘉久

## 1. はじめに

配向下での高分子結晶化過程は等方的な溶融体からの結晶化とは異なる場合がある。配向下では結晶化がスピノーダル分解的に進行する場合があるとする報告[1]や、結晶化の際、最終的な結晶構造に至る前に準安定的な状態を経るとする報告[2,3]がある。また、試料の成型条件によって最終的に出来た結晶の配向方向が異なったり、シシカバブ構造などの特異な高次構造が出現したりする。当然、これらの現象は少なからずナノメートルスケールの分子運動に牽引されると考えられ、分子シミュレーションの活躍が期待される。最近、シンクロトロン放射光を用いた1軸延伸ポリエチレンテレフタレート配向非晶状態からの結晶化 X 線散乱時分割測定において、結晶化が初期非晶試料の配向配向度が大きいほど強く促進されることが明らかにされた[4]。この結果は、高分子の結晶化を考える際、初期非晶試料の配向度が結晶化の素過程をコントロールするパラメータとして導入できることを意味しており大変興味深い。この報告を受け、我々は1軸配向非晶状態からの高分子結晶化分子動力学シミュレーションを行い、配向下での高分子結晶化を再現した[5]。ここでは、その結果を紹介する。

## 2. シミュレーション

シミュレーションでは線形ポリエチレンをモデル分子として採用した。1軸配向非晶状態を 100 K で作成し、系の温度を結晶化温度 330 K にジャンプさせ結晶化シミュレーションを行った。

## 3. 結果

図1に結晶化に伴う諸量の変化を示す。時間経過に伴い比容およびファンデルワールスエネルギー値が減少することから分子鎖が密にパッキングされてゆくことが分かる。また、トランス連鎖の平均長が増大し延伸軸方向への配向度も同様に増大することから、分子内で部分的に伸びた近接するセグメン

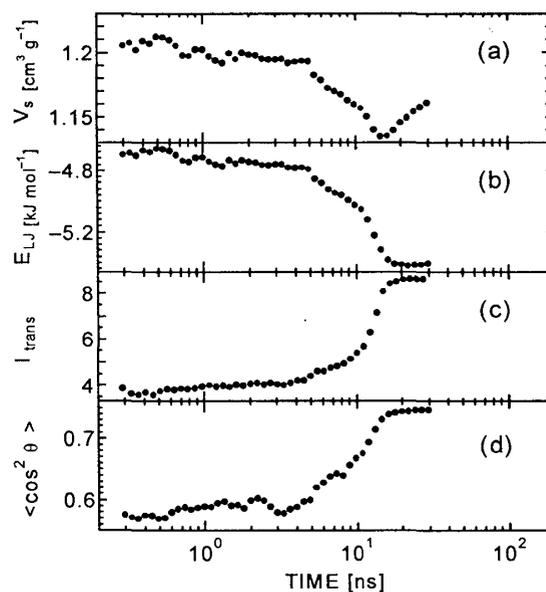


図1: 諸量の時間発展; (a)比容  $V_s$ 、(b)ファンデルワールスエネルギー  $E_{LJ}$ 、(c)トランス連鎖の平均長  $l_{trans}$ 、(d)延伸軸方向への配向度  $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 。

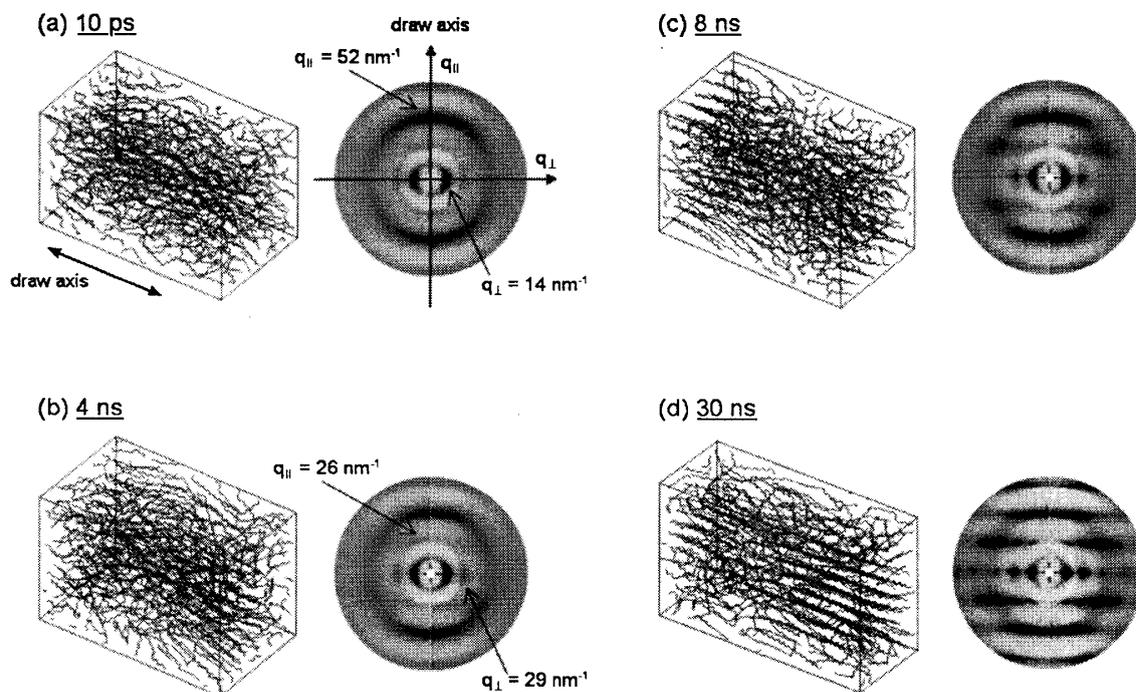


図 2: 各時刻での系のスナップショット(左)と構造関数(右)

トが延伸軸にそって互いに平行に配列してゆくことが予想できる。スナップショットと構造関数をみると、10 ps (図 2(a)) では系が完全に配向非晶状態であることが分かる。時刻が経過するに伴い徐々に秩序度が上がっていき (図 2(b))、8 ns (図 2(c)) ではスナップショットから六方晶なドメインがはっきりと見える。また、構造関数からも六方晶的な秩序が形成されていることがわかる。さらに時間が経過すると構造関数の赤道上に複数の Bragg 反射的な強度が現れ、 $q_{||} = 26 \text{ nm}^{-1}$  のストリークにコントラストがつく。30 ns (図 2(d)) での構造関数より最終的に近接分子鎖間の並進対称性が破れた高秩序度の結晶が生成したと言える。

当日は、結晶化温度を変えた場合の結果等を報告する。

#### 参考文献

1. G. Stroble, *The Physics of Polymer* (Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1996), p173-176.
2. T. Asano, F. J. Balta Calleja, A. Flores, M. Tanigaki, M. F. Mina, C. Sawatari, H. Itagaki, H. Takahashi and I. Hatta, *Polymer* 40, 6475 (1999)
3. K. Fukao, A. Koyama, D. Tahara, Y. Kozono, Y. Miyamoto, N. Tsurutani, *International Symposium on Polymer Crystallization* (proceedings, June 9-12 2002), p54
4. A. Mahendrasingam, B. D. Blundell, C. Martin, W. Fuller, D. H. MacKerron, J. L. Harvie, R. J. Oldman and C. Riekel, *Polymer* 41, 7803 (2000)
5. A. Koyama, T. Yamamoto, K. Fukao and Y. Miyamoto, *Phys. Rev. E* 65, 050801 (2002)

謝辞： 本研究は文部科学省科学研究費補助金・特別研究員奨励費（課題番号：14001383）および、同・特定領域研究（B）「高分子の結晶化機構」（課題番号：12127203、12127204、12127206）の援助を受け行いました。