

分子動力学法を用いた 熱可塑性樹脂の結晶シミュレーション

Simulating the Crystal Growth of Thermoplastic Resin Using Molecular Dynamic Simulation

大路弘信¹⁾, 桶口諒²⁾, 大矢豊大³⁾, 小柳潤⁴⁾, 横関智弘⁵⁾, 青木隆平⁶⁾

Hironobu Omichi, Ryo Higuchi, Yutaka Oya, Jun Koyanagi, Tomohiro Yokozeki, Takahira Aoki

1) 東京理科大学 先進工学研究科 (〒125-8585 東京都葛飾区新宿6-3-1, E-mail:8223516@ed.tus.ac.jp)

2) 博(工) 東京大学 工学系研究科 特任准教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1,

E-mail:higuchi@aast.t.u-tokyo.ac.jp)

3) 博(理) 東京理科大学 先進工学研究科 助教 (〒125-8585 東京都葛飾区新宿6-3-1, E-mail:oya@rs.tus.ac.jp)

4) 博(工) 東京理科大学 先進工学研究科 教授 (〒125-8585 東京都葛飾区新宿6-3-1, E-mail:koyanagi@rs.tus.ac.jp)

5) 博(工) 東京大学 工学系研究科 教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail:yokozeki@aast.t.u-tokyo.ac.jp)

6) 博(工) 東京大学 工学系研究科 教授 (〒113-8654 東京都文京区本郷7-3-1, E-mail:aoki@aast.t.u-tokyo.ac.jp)

In recent years, carbon fiber-reinforced thermoplastics (CFRTP) have garnered global interest, notably in the aerospace and automotive industries. The crystallinity of thermoplastic resin, influenced by modeling conditions such as pressure and cooling rate, impacts material properties by forming chain-folded polymer lamellae. We conducted all-atom MD simulations on a single PPS chain, focusing on the structural transition in the crystal structure. The comparison with PE is also made to show the difference in crystal structure depending on the composition.

Key Words: Thermoplastics, PPS, Molecular Dynamic simulation

1. 緒言

炭素繊維強化樹脂複合材料(Carbon Fiber Reinforced Plastics : CFRP)は自動車産業における車体の軽量化による低燃費化や、長寿命化などの問題を解決する材料として期待されている。従来航空機などに一般的に使用されている CFRP の母材はエポキシ樹脂を中心とした熱硬化性樹脂であるが、経済性や量産技術などの面で一般車両への適用が進んでいない^[1]。また、熱硬化性樹脂複合材料には使用後のリサイクルが困難である。これらの問題への解決策として、耐衝撃性、リサイクル性、短い成形サイクルなどの優れた特性を有する熱可塑性樹脂を CFRP の母材に使用することが期待されている^[2]。以下、熱可塑性樹脂を母材とした CFRP を炭素繊維強化熱可塑性樹脂(CFRTP)と表す。

熱可塑性樹脂は非晶性樹脂と結晶性樹脂に分類され、結晶性樹脂には結晶化温度に達しても樹脂全域が結晶化せずに結晶部と非結晶部(アモルファス)が混在する半結晶性という性質がある^[3](Fig.1)。半結晶性では冷却速度や圧力などの成形条件によって結晶構造や結晶化度が変化し、剛性や強度などの様々な材料特性に影響を及ぼすことが報告されている^[4,5,6,7]。これらはポリマー鎖の折りたたみによって説明される。連續に折りたたまれたポリマー鎖は高分子材料の主要な構成要素であるラメラ構造となり、その空間分布が材料のあらゆる物理化学的特性を支配している。そのため、結晶構造や結晶化のメカニズムを解明することは重要な課題となっている。

ナノスケールにおけるポリマーの結晶化情報は透過型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡などの実験手法によって得られた^[8,9,10]が、原子スケールにおけるポリマーの結晶化情報は得られなかった。そこで注目されたのが分子レベルでの詳細な情報が得られるコンピューター・シミュレーションである。過去数十年にわたり、分子動力学(MD)シミュレーションとモンテカルロ(MC)シミュレーションはポリマーの結晶化に対する理解を深めてきた。Sundararajan ら^[11,12]は MD シミュレーションを用いてポリマー鎖の折りたたみはファンデルワールス分子間力と分子鎖の二面角の変形との競合であることを指摘した。また、結晶構造を解析するために様々な方法が提案されており、山本^[13,14,15,16]は基板上の結晶成長を模擬するために局所的秩序パラメータを用いて結晶化の研究を行った。藤原^[17,18]は連続するトランスセグメントに基づいて結合の配向秩序とコンフォメーション欠陥を解析し、萩田^[19]は異なる冷却速度下におけるポリマー単一鎖の構造

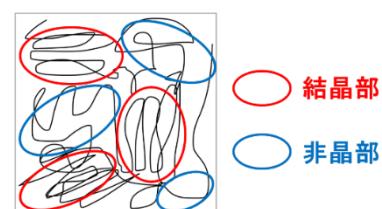


Fig.1 分子スケールにおける熱可塑性樹脂の結晶概略図

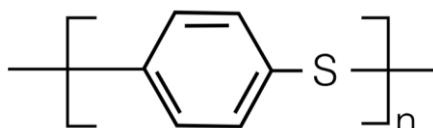


Fig.2 PPS の分子構造

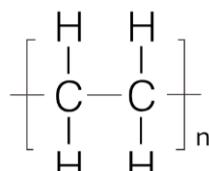


Fig.3 PE の分子構造

形成について調べた。これ以外にも、環状ポリマーや分岐ポリマーに関するシミュレーションも行われた^[20-28]。しかし、これらのシミュレーションの大多数では、繰り返しユニットの化学的性質を単純化するユニテッドアトム(UA)モデルや粗視化(CG)モデルを用いることで計算コストを削減していた。それに対し、全原子(AA)モデルは多くの計算コストがかかってしまうが、結晶構造や力学的応答の研究には最適である。Song^[29]らはCHARMM32力場を用いてpolyethylene oxide鎖の折りたたみ構造に関する研究を実施し、Trigg^[30]らはLOPLS-AA力場を用いて機能性polyethylene鎖の結晶構造について調べ上げた。また、Jiang^[31]らはOPLS-AA力場を用いてカットオフ距離や分子鎖の長さがpolyethylene単一鎖の結晶構造や状態遷移に与える影響に関する研究を行った。

従来のMDシミュレーションでは主にpolyethylene(PE)などの汎用プラスチックを解析対象としており、航空機などへ適用されるCFRTPの母材として使われる熱可塑性樹脂はpolyphenylene sulfide(PPS)や、polyether ether ketone(PEEK)、polyaryl ether ketone(PAEK)などのスーパーエンプラを対象としたMDシミュレーションは未だ実施されていない。

本研究ではスーパーエンプラの中でも特に、PPSを解析対象とする。本稿では全原子MDシミュレーションを用いてPPSの単一鎖の冷却過程をシミュレーションし、結晶構造における構造の推移に焦点を当てた。また、PEとの比較を行うことで組成による結晶構造の違いにも言及する。

2. 解析手法

(1) 解析モデル

本研究ではAAモデルを用いてPPSおよびPEの単一鎖の冷却過程をシミュレーションしている。全てのMDシミュレーションはJ-OCTAで行っており、NVTアンサンブルとOPLS-AA力場^[32,33]を用いている。Lennard-Jones(LJ)とクーロン相互作用のカットオフ距離は共に0.65 nmであり、B3LYP/6-31G(ハミルトニアン/基底セット)を用いた密度汎関数計算によって得られた静電ポテンシャル電荷を各原子に設定することで各分子周辺の静電場を再現した。

PPSシミュレーションでは、 $N_S = 250$ の単一鎖を用いた。緩和計算のため、800 Kで1ns保持してから冷却速度10 K/nsで800 Kから100 Kまで冷却した。この時の冷却

時間は70 nsである。また、PPSシミュレーションから得られた解析結果と比較する為にPEでも同様のシミュレーションを行った。PEシミュレーションでは、 $N_c = 250$ の単一鎖を用いた。緩和計算のため、600 Kで5ns保持してから冷却速度10 K/nsで600 Kから100 Kまで冷却した。この時の冷却時間は50 nsである。

なお、構造的特徴を比較するために各ポリマーの回転テンソルを計算して評価を行った。

(2) Nose-Hoover法

統計力学では、原子や分子の位置と運動量を確率統計的に解析し、系の特性を計算する。ここで、個々の粒子がそれぞれ異なる位置と運動量を持ちながらも熱力学的に同じ状態にある粒子がすべての可変的な系の状態から構成される一つの統計的な集合をアンサンブルと呼ぶ。原子の数が一定であるとき、系の熱力学的状態は2つのパラメータによって決定される。NVE、NVT、またはNPTの組み合わせはMDシミュレーションの定数パラメータとして広く使用されている。例えば、NVTアンサンブルは、粒子数 N 、体積 V 、温度 T が一定の粒子群である^[34]。本研究では温度制御アルゴリズムのNose-Hoover法^[35]を用いて解析を行なった。

実験ではサーモスタットチャンバーのようなホットバスに接触させて温度制御を行うが、MDシミュレーションのような小さな系では、壁との衝突は時間に依存した量に大きく影響する。その為、Nose-Hoover法^[35]ではホットバスとのエネルギー交換を新たな自由度 s で導入し、時間の流れを制御して温度を一定に保つ。運動方程式は以下のように表される。このとき、 ξ は外部ホットバスとの熱交換のための動力学パラメータ、 Q は外部ホットバスとの熱交換のための仮想質量パラメータをそれぞれ表している。

$$x_s = \log s \quad (1)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m} \quad (2)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{dx_s}{dt} \quad (3)$$

$$\frac{d^2x_s}{dt^2} = \frac{2}{Q} \left[\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - \frac{3}{2} N k_B T \right] \quad (4)$$

$$\xi = \dot{x}_s = \frac{P_s}{Q} \quad (5)$$

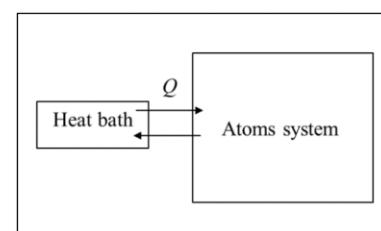


Fig.4 定温アンサンブルの概念図

(3) 回転テンソル

ポリマー単一鎖の構造的特徴を決定するために、以下の式(6)を用いて回転テンソルを計算した。

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (r_{\alpha}^{(i)} - r_{\alpha}^{(j)}) (r_{\beta}^{(i)} - r_{\beta}^{(j)}) \quad (6)$$

ここで N はポリマー鎖に存在する対象元素の原子の数であり、PPSの場合は硫黄原子の数、PEの場合は炭素原子の数を表している。 α, β はそれぞれ x, y, z 方向を表し、 $r_{\alpha}^{(i)}$ は i 番目の硫黄または炭素原子の位置ベクトル $r^{(i)}$ の α 成分である。回転テンソル S を対角化すると式(7)のような固有値を持つ主軸系に変換される。

$$S = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \quad (7)$$

このとき、 S の固有値は降順 ($\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$) に並べ替えられている。この回転テンソルとその固有値から導かれる形状ディスクリプタを用いてポリマー鎖のコンフォメーション解析を行う。本研究では形状パラメータ K_1, K_2 と相対形状異方性パラメータ κ^2 を用いた。形状パラメータ K_1, K_2 は式(8)と定義され、 (K_1, K_2) の組み合わせからポリマー鎖の形状を表す。

$$K_1 = \frac{\lambda_2 + \lambda_3}{\lambda_1 + \lambda_2}, \quad K_2 = \frac{\lambda_1 + \lambda_3}{\lambda_1 + \lambda_2} \quad (8)$$

なお、 $K_2 \geq K_1, K_2 \geq 0.5$ は常に成立している。ポリマー鎖は (K_1, K_2) が $(1, 1)$ に近づくと球状をなし、 $(0, 1)$ に近づくと細い棒状をなし、 $(0.5, 0.5)$ に近づくと円盤状をなす。これら以外のペアはこれらのコンフォメーションの中間の形状を表す。相対形状異方性パラメータ κ^2 は式(9)と定義され、 κ^2 の値からポリマー鎖の異方性の大きさを表す。

$$\kappa^2 = \frac{3\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2}{2(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3)^2} - \frac{1}{2} \quad (9)$$

κ^2 の範囲は $\kappa^2 \in [0, 1]$ であり、0に近づくとポリマー鎖は球対称、1に近づくとポリマー鎖は直線状になっていることを表している。

3. 結果・考察

まず、スナップショットを用いて冷却過程におけるPPSとPEの折りたたみ構造の違いを比較する。Fig.5とFig.6より、冷却過程が進むにつれてどちらのポリマー鎖も直線状になっていき、PE鎖と比べてPPS鎖は膨張した棒状になっていることが見受けられる。なお、PPS鎖で観られた折りたたみ構造がPE鎖で観測されなかつたのは N_C が十分な大きさではなかったためだと考えられる。

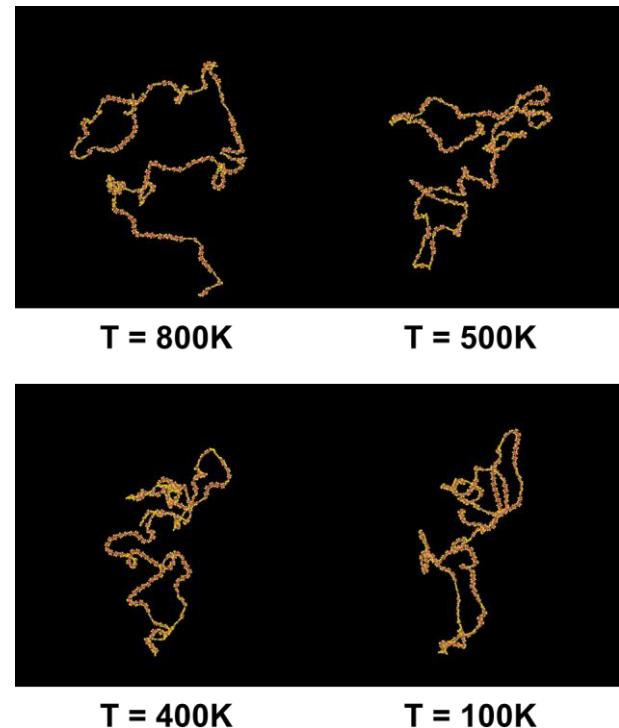


Fig.5. 温度変化によるPPS単一鎖の構造変化

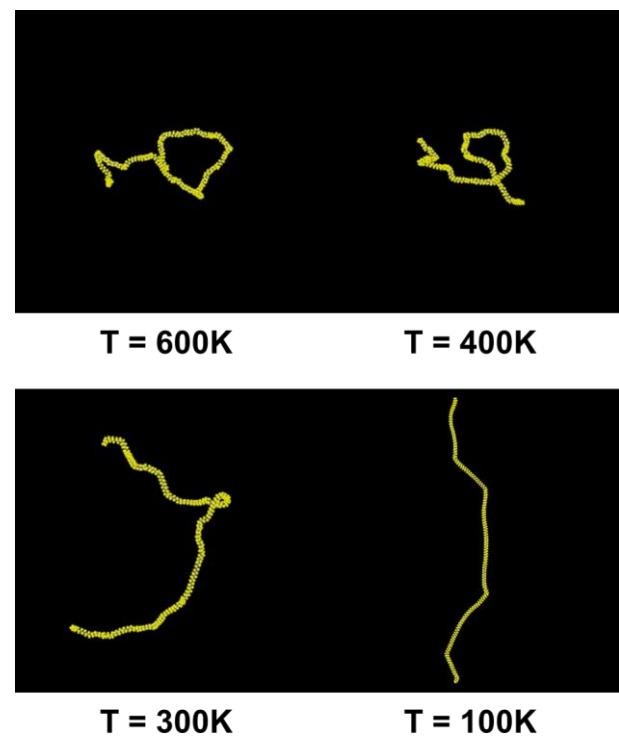
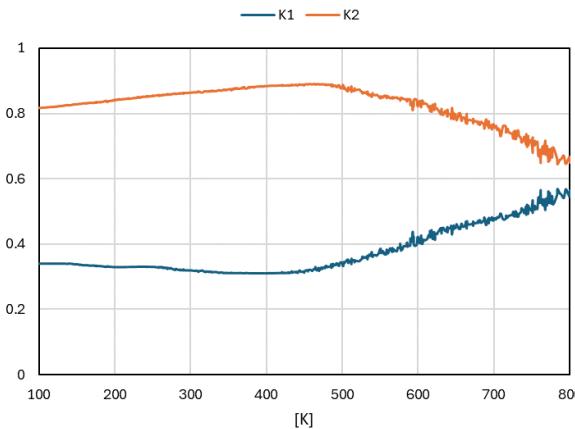
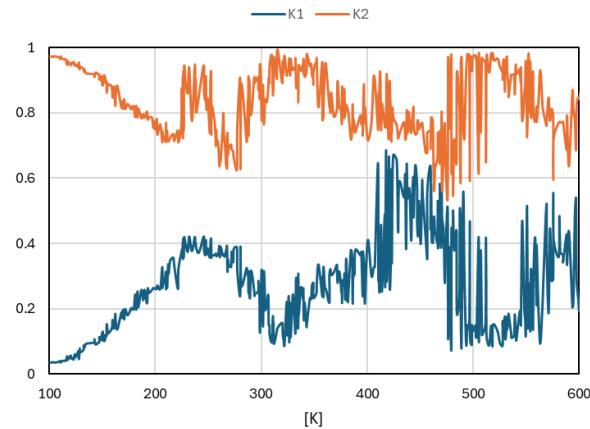
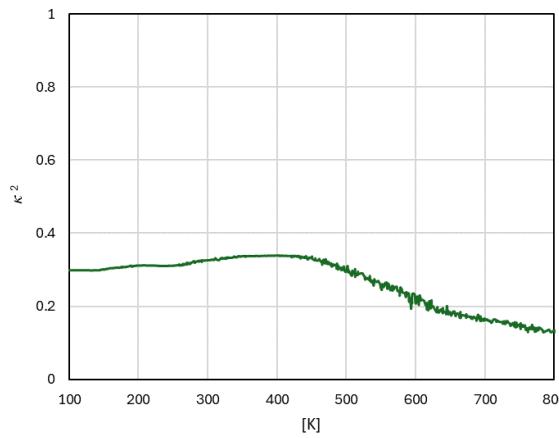
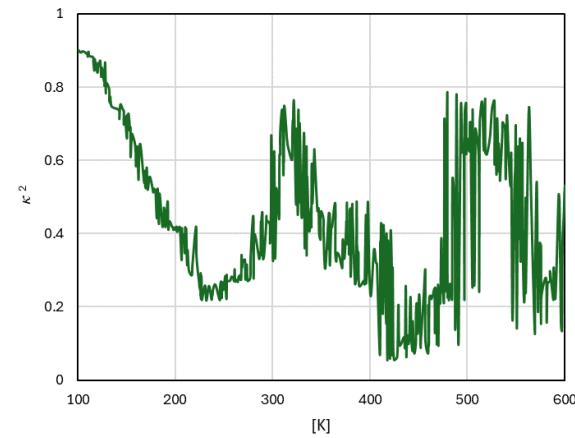


Fig.6. 温度変化によるPE単一鎖の構造変化

次に、形状パラメータ (K_1, K_2) と相対形状異方性パラメータ κ^2 を用いてPPS鎖の評価を行う。Fig.7とFig.8より、800 Kにおける (K_1, K_2) と κ^2 はそれぞれ $(0.55, 0.65)$ と 0.13 であることから、この時のPPS鎖は球対称な円盤状になっていることが分かる。また、温度の低下に伴って (K_1, K_2) が $(0, 1)$ に近づいていることから、冷却されたPPS鎖の形状が円柱または棒である可能性が高いことが

Fig.7 PPS の形状パラメータ K_1, K_2 Fig.9 PE の形状パラメータ K_1, K_2 Fig.8. PPSの相対形状異方性パラメータ κ^2 Fig.10. PEの相対形状異方性パラメータ κ^2

示されている。なお、 κ^2 の値も温度低下とともに上昇しているが 0.33 で収束していることから、冷却とともに PPS鎖の異方性は大きくなっているものの全体的な形状の異方性はあまり大きくなっていることが分かる。

ここで、PPS鎖とPE鎖のパラメータを比較する。Fig.7とFig.9, Fig.8とFig.10をそれぞれ見比べると、冷却途中の形状に違いはあるものの、冷却することで両ポリマーとも異方性が高まっている。また、冷却が終了した 100 K では PEの方がより異方性の高い細棒状の構造となっており、スナップショットとの整合性がとれている。この違いは各ポリマーの結合角や二面角などの結合に関する情報の違いによるものだと考えられ、PPSの場合はベンゼン環がそれらの情報に影響を与えたと考えられる。なお、Fig.9とFig.10でパラメータが大きく変動しているのは熱ゆらぎによるものとされる。

4. 結言

本研究ではスーパーエンプラであるPPSの結晶化過程に対する理解を深める事を目的としており、PPS単一鎖の冷却過程のシミュレーションを行った。視覚的情報とポリマー鎖の回転テンソルから導出されるパラメータを

用いて構造的特徴について考察し、ある一定の速度で冷却されたPPSは秩序構造を発現することが確認された。また、モノマーの構造がポリマーの折りたたみ構造に影響していることも確認された。

参考文献

- [1] K. Yamaguchi and A. Kitano, "Outline of ALSTECC program "Automotive lightweight structural elements of CFRP composites" Journal of Society of Automotive Engineers of Japan, Vol.61, No.10, pp.21-25 (2007).
- [2] J. Takahashi, "Polymer-based composite materials for lightning automobile", Journal of Society of Automotive Engineers of Japan, Vol.59, No.11, pp.17-23 (2005).
- [3] 末益 博志, 入門複合材料の力学, 培風館, (2009).
- [4] Gao S.L. and Kim J. K. "Cooling rate influences in carbon fiber/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion", Composites Part A, 31, pp.517-530 (2000).
- [5] Gao S.L. and Kim J. K. "Cooling rate influences in carbon fiber/PEEK composites. Part II: interlaminar fracture toughness", Composites Part A, 32, pp.763-774 (2001).

- [6] Gao S.L. and Kim J. K. "Cooling rate influences in carbon fiber/PEEK composites. Part III: impact damage performance", *Composites Part A*, 32, pp.775-785 (2001).
- [7] I. Taketa, G. Kalinka, L. Gorbatikh, S. V. Lomov & I. Verpoest (2020).
- [8] Yang P. Song Y. Feng W. Zhang, W. "Unfolding of a single polymer chain from the single crystal by air-phase single-molecule force spectroscopy: Toward better force precision and more accurate description of molecular behaviors", *Macromolecules*, 51, pp.7052– 7060 (2018).
- [9] Song Y. Ma Z. Yang P. Zhang X. Lyu X. Jiang K. Zhang W. "Single-molecule force spectroscopy study on force-induced melting in polymer single crystals: The chain conformation matters", *Macromolecules*, 52, pp.1327–1333 (2009).
- [10] Liu K. Song Y. Feng W. Liu N. Zhang W. Zhang X. "Extracting a single polyethylene oxide chain from a single crystal by a combination of atomic force microscopy imaging and single-molecule force spectroscopy: toward the investigation of molecular interactions in their condensed states", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp.3226–3229 (2011).
- [11] Kavassalis T. Sundararajan P. "A molecular-dynamics study of polyethylene crystallization", *Macromolecules*, 26, pp.4144–4150 (1993).
- [12] Sundararajan P. Kavassalis T. "Molecular dynamics study of polyethylene chain folding: the effects of chain length and the torsional barrier", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, pp.2541–2549 (1995).
- [13] Yamamoto T. "Molecular dynamics modeling of polymer crystallization from the melt", *Polymer*, 45, pp.1357–1364 (2004).
- [14] Yamamoto T. "Molecular dynamics simulation of polymer crystallization through chain folding", *J. Chem. Phys.*, 107, 2653–2663 (1997).
- [15] Yamamoto T. "Molecular-dynamics simulation of polymer ordering. I. Crystallization from vapor phase", *J. Chem. Phys.*, 109, pp.4638–4645 (1998).
- [16] Yamamoto T. "Molecular dynamics simulation of polymer ordering. II. Crystallization from the melt", *J. Chem. Phys.*, 115, pp.8675–8680 (2001).
- [17] Fujiwara S. Sato T. "Structure formation of a single polymer chain. I. Growth of trans domains", *J. Chem. Phys.*, 114, pp.6455–6463 (2001).
- [18] Fujiwara S. Sato T. "Molecular dynamics simulations of structural formation of a single polymer chain: Bond-orientational order and conformational defects" *J. Chem. Phys.*, 107, pp.613–622 (1997).
- [19] Hagita K. Fujiwara S. Iwaoka N. "Structure formation of a quenched single polyethylene chain with different force fields in united atom molecular dynamics simulations" *AIP Adv.*, 8, pp.115108 (2018).
- [20] Iyer K. Muthukumar M. "Langevin dynamics simulation of crystallization of ring polymers", *J. Chem. Phys.*, 148, pp.244904 (2018).
- [21] Xiao H. Luo C. Yan D. Sommer J.U. "Molecular dynamics simulation of crystallization cyclic polymer melts as compared to their linear counterparts", *Macromolecules*, 50, pp.9796–9806 (2017).
- [22] Locatelli E. Bianco V. Malgaretti P. "Activity-Induced Collapse and Arrest of Active Polymer Rings", *Phys. Rev. Lett.*, 126, pp.097801 (2021).
- [23] Wang Z. Zhai Q. Chen W. Wang X. Lu Y. An L. "Mechanism of nonmonotonic increase in polymer size: comparison between linear and ring chains at high shear rates". *Macromolecules*, 52, pp.8144–8154 (2019).
- [24] Hu Y. Shao Y. Liu Z. He X. Liu B. "Dominant Effects of Short-Chain Branching on the Initial Stage of Nucleation and Formation of Tie Chains for Bimodal Polyethylene as Revealed by Molecular Dynamics Simulation", *Polymers*, 11, pp.1840 (2019).
- [25] Moyassari A. Gkourmpis T. Hedenqvist M. S. Gedde U. W. "Molecular dynamics simulations of short-chain branched bimodal polyethylene: Topological characteristics and mechanical behavior", *Macromolecules*, 52, pp.807–818 (2019).
- [26] Zhang R. Fall W. S. Hall K. W. Gehring G. A. Zeng X. Ungar G. "Quasi-continuous melting of model polymer monolayers prompts reinterpretation of polymer melting", *Nat. Commun.*, 12, pp.1710 (2021).
- [27] Hur K. Jeong C. Winkler R. G. Lacevic N. Gee R. H. Yoon D. Y. "Chain dynamics of ring and linear polyethylene melts from molecular dynamics simulations", *Macromolecules*, 44, pp.2311–2315 (2011).
- [28] Hagita K. Fujiwara S. Iwaoka N. "An accelerated united-atom molecular dynamics simulation on the fast crystallization of ring polyethylene melts", *J. Chem. Phys.*, 150, pp.074901 (2019).
- [29] Song Y. Feng W. Liu K. Yang P. Zhang W. Zhang X. "Exploring the folding pattern of a polymer chain in a single crystal by combining single-molecule force spectroscopy and steered molecular dynamics simulations", *Langmuir*, 29, pp.3853–3857 (2013).

- [30] Trigg E. B. Stevens M. J. Winey K. I. "Chain folding produces a multilayered morphology in a precise polymer: simulations and experiments", *J. Am. Chem. Soc.*, 139, pp.3747–3755 (2017).
- [31] Jiang S. Lu Y. Luo C. "State Transitions and Crystalline Structures of a Single Polyethylene Chain: MD Simulations", *J. Phys. Chem. B*, 126, pp.964–975 (2022).
- [32] Jorgensen W. L. Madura J. D. Swenson C. J. "Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons", *J. Am. Chem. Soc.*, 106, pp.6638–6646 (1984).
- [33] Jorgensen W. L. Maxwell D. S. Tirado-Rives J. "Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids", *J. Am. Chem. Soc.*, 118, pp.11225–11236 (1996).
- [34] Andersen H.C. "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature" *J. Phys. Chem.*, 72, pp.2384 (1980)
- [35] Nose S. "Constant-temperature molecular dynamics", *J. Phys.*, pp.115–119 (1990)