

## 液晶ポリマーのガスバリア性：分子動力学計算による解析

○奥山直人<sup>1</sup>、中根敏雄<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ダイセル化学工業(株)評価・解析センター(〒671-1283 兵庫県姫路市網干区新在家 1239)

<sup>2</sup>ポリプラスチックス(株)研究開発センター(〒416-8533 静岡県富士市宮島 973)

### 【緒言】

全芳香族ポリエステル ベクトラ<sup>®</sup>は剛直な高分子構造を持ち、サーモトロピック液晶ポリマー(LCP)として、高耐熱、耐薬品性、高流動、高強度、寸法安定性などが要求される分野で広く利用されている。また LCP は優れたガスバリア性を示すことが報告されており<sup>①</sup>、機能性フィルムなどへの新たな展開が期待されている。この高ガスバリア性の起源については、実験的、計算化学的に検討されており、高分子構造の配向性や自由体積が小さいこと、ガス分子の溶解性が小さいことなどに由来するとの指摘があるが<sup>②,③</sup>、ガスバリア性に及ぼす主鎖の屈曲および高分子鎖間水素結合の影響は、分子論的に検討されていない。本研究においては、ベクトラ LCP (p-ヒドロキシ安息香酸(PHBA)と 2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸(HNA)のランダム共重合体)および類似骨格 LCP の分子動力学(MD)計算を実施し、主鎖の屈曲および高分子鎖間水素結合のガスバリア性への影響を検討した。

### 【方法】

MD 計算および力場パラメータには、ナノシミュレーションの NanoBox および桑島によるものを使用した<sup>④</sup>。10mer を一ポリマーとし、ユニットセル中に 40 ポリマーおよび酸素 10 分子を入れ、周期境界条件下、1~3nsec の等温等圧 MD 計算を行い、拡散係数の温度依存性を計算した。

### 【結果】

図 1 には、PHBA/HNA2 成分系 LCP の PHBA 濃度と酸素拡散係数との関係を示した。いずれの温度においても、またアレニウスプロットから外挿した 35°C においても、拡散係数は PHBA 濃度の増大に伴って大きくなり、35°C の実験値と傾向が合致した<sup>②</sup>。すなわち、今回の計算ツールおよび力場ポテンシャルによって、LCP 中のガス拡散に対する定性的な記述が可能と考えられる。ただし、計算結果の絶対値は 2 オーダーほど実験値よりも過大評価しており、この原因については今後の検討課題である。

図 2 には、PHBA/HNA 比を 6/4 に保ち、第 3 成分として m-ヒドロキシ安息香酸(MHBA)を導入した場合の計算結果を示した。500K 以上の高温では、MHBA の増加に伴って拡散係数は増大し、主鎖の屈曲によって拡散が容易になると推定された。しかし、低温(450K)では MHBA 量の影響がほとんど見られなくなり、主鎖の屈曲の拡散係数への影響が、温度依存性を持つという興味深い結果が得られた。この屈曲構造の拡散係数に及ぼす影響や、高分子間水素結合の影響、さらに、これら LCP 主鎖の化学構造の変化の溶解度への影響に関しては、当日、詳細な解析を報告予定である。

### 参考文献

- (1) <http://www.polyplastics.com/jp/product/lines/lcp/cha.html>
- (2) Weinkauf, D. H.; Paul, D. R. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **1992**, 30, 817, **1992**, 30, 837.
- (3) Bharadwaj, R. K.; Boyd, R. H. *Polymer* **1999**, 40, 4229.
- (4) Kikuchi, H.; Seki, K.; Kuwajima, S.; Okui, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1203.

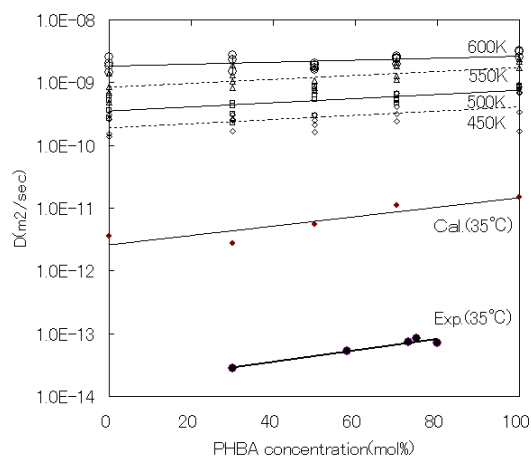


Figure 1. Relationships between diffusion coefficients of oxygen molecule and PHBA concentration in LCP(PHBA/HNA): 600K(○), 550K(△), 500K(□), 450K(◇), 308K(=35°C) by Arrhenius plots(◆), 308K(=35°C) by experiment(●).

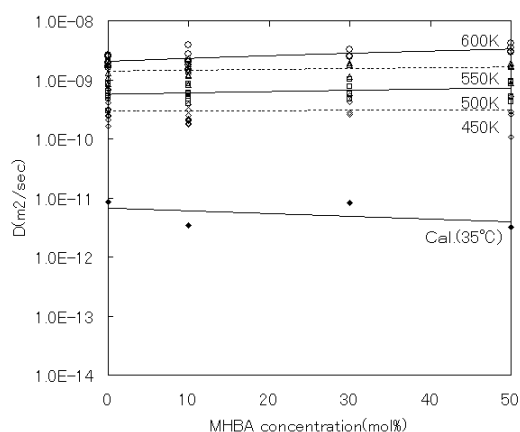


Figure 2. Relationships between diffusion coefficients of oxygen molecule and MHBA concentration in LCP(PHBA/HNA/MHBA): 600K(○), 550K(△), 500K(□), 450K(◇), 308K(=35°C) by Arrhenius plots(◆).