

# 第一原理分子動力学法と粗視化分子動力学法による ポリエチレンの劣化機構の解明

○ 樋口 祐次、尾澤 伸樹、久保 百司

東北大学大学院工学研究科

(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

【緒言】高分子材料はケーブルやコーティングなどの様々な工業製品に使用されている。放射線や紫外線の強い過酷な環境では、高分子は酸素や水との化学反応により切断・架橋される。この化学反応により高分子材料は劣化し、耐久性が下がることが問題となっている。しかし、劣化が起こる化学反応プロセスは未解明のままである。また、化学反応が耐久性に与える影響も未解明である。そこで、工業製品に広く用いられているポリエチレンの酸化反応プロセスを第一原理分子動力学法で計算した。また、耐久性は高分子鎖が絡み合う nm から  $\mu\text{m}$  スケールで特徴付けられるため、応力の測定を粗視化分子動力学法で計算した。

【方法】第一原理分子動力学法では、汎関数として B3LYP を、基底は 6-31G(d)を用いた。温度は 350 K、step 間隔は 0.1 fs とした。粗視化分子動力学法ではバネ・ビーズ模型を用い、Langevin 方程式を解いた。

【結果】過酷な条件を再現するために、ポリエチレンの水素が放射線により引き抜かれた構造を初期状態とし、酸素分子との反応過程を第一原理分子動力学法で計算した(図 1a)。はじめに、酸素分子が近づき、ラジカルと反応し吸着する(図 1 b)。次に、COO が水素を引き抜き、COOH へと変化する(図 1 c)。COOH の OH が水素を引き抜かれた炭素と反応し、OH 基へと変化する(図 1 d, e)。図 1e 中央にある酸素-炭素間の結合が二重結合へと変化することで、炭素-炭素間の結合が弱まり、ポリエチレンが二つに分かれる現象を確認した(図 1 f)。以上よりポリエチレンが切断する過程を明らかにした。

耐久性を調べるために、粗視化分子動力学法を用いてポリエチレンの凝集構造である半結晶高分子の破壊過程の計算を行った。モノマーの数  $N=100$  の高分子鎖 100 本を凝集した半結晶状態を作成した後、両端を引き伸ばすことで破壊現象を観察した(図 2)。この時、化学反応による影響を高分子鎖の切断をすることで取り入れた。この時の挙動と応力から耐久性に関して議論する。

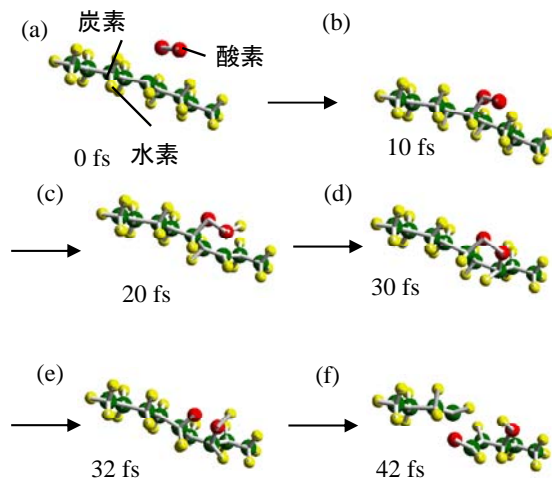


図 1: 第一原理分子動力学法によるポリエチレンの切断反応過程

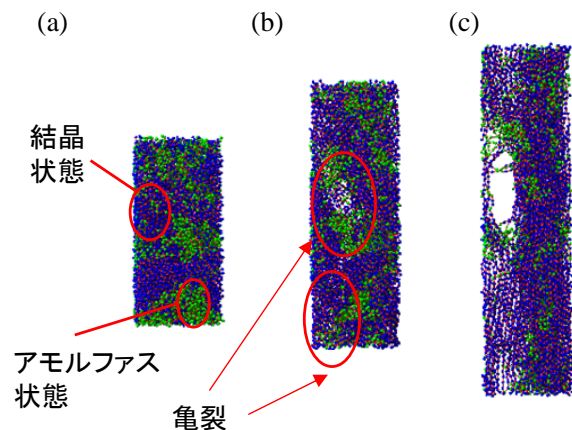


図 2: 粗視化分子動力学法による半結晶高分子の破壊過程