

# 第一原理計算と粗視化シミュレーションによる フィラーの入った高分子の劣化と耐久性

○ 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】

発電所のケーブルやコーティングなどに使用されている高分子材料は、外力による変形に対する耐久性向上のためにシリカなどのフィラーが添加されて使用されている。この高分子複合材料は熱、紫外線、放射線により劣化し、耐久性が下がることが問題となっている。劣化の原因として、酸素との化学反応が挙げられるが、フィラーが劣化プロセスに与える影響は未解明である。フィラーとしてよく用いられるシリカや水酸化アルミニウムなどは表面を加工し、フィラー表面の水を取り除くと劣化が低下することから [1]、高分子の劣化に対する水の影響が大きいと考えられる。しかし、水が高分子の劣化プロセスに与える影響は不明である。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、発電所で使用されているケーブルの主成分であるポリエチレンの化学反応を第一原理計算で調べた。また、耐久性を粗視化分子動力学法で計算し、化学反応が耐久性に与える影響について検討した。

## 【方法】

本研究では化学反応を明らかにするため、第一原理計算プログラム Gaussian 03 を使用した。汎関数として B3LYP、基底は 6-31g(d)とした。高分子複合材料の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。計算にはバネ・ビーズ模型を用い、三次元周期境界条件で Langevin 方程式を解いた。モノマーの数  $N=200$  の高分子鎖 100 本とフィラーの数 200 の高分子複合材を凝集したメルト状態を作成した後、両端を引き伸ばすことで破壊現象を観察した。ここでフィラーの直径は高分子のモノマーの 3 倍とした。高分子・高分子の引力は Lennard-Jones 型のポテンシャルとした。高分子・フィラーの引力も Lennard-Jones 型のポテンシャルで表し、引力の強さは高分子・高分子に対して 4 倍とした。長さ  $\sigma$ ，重さ  $m$ ，エネルギー  $\varepsilon$  は全て無次元量とし、1 として計算を行った。シミュレーション時間は  $\tau = \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$  とした。

## 【結果】

初めに水分子が劣化プロセスに与える影響について調べた。フィラー表面上の水は放射線により OH ラジカルと H ラジカルに分解されると考えられる。そこで、それぞれのラジカルがポリエチレンの水素を引き抜くプロセスを第一原理計算で調べた。それぞれの水素引き抜き過程を図 1 に示す。OH ラジカルと H ラジカルによる水素引き抜きの活性化バリアはそれぞれ 3.2 と 5.0 kcal/mol となっており、反応が容易に起こることが明らかになった。また、反応後の構造が反応前より安定となっている。このため、

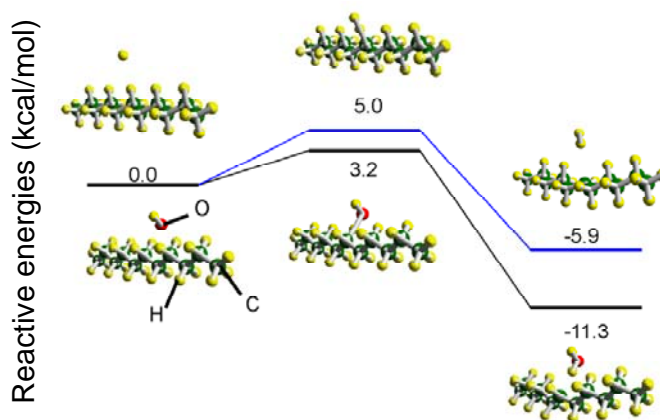


図 1: 第一原理計算による H ラジカルと OH ラジカルのポリエチレンの水素原子引き抜き反応過程

フィラー表面の水が高分子のラジカル化を促進していることが明らかになった。高分子にラジカルができると、酸素と反応することにより切断される [2]。このため、フィラー表面の水は放射線下で劣化に寄与していると考えられる。このことから、放射線下における劣化を防ぐためには、フィラー表面を加工して水を取り除くことが有効であると予想される。

次に、耐久性を調べるために、粗視化分子動力学法を用いて高分子とフィラーの複合材料の凝集構造の破壊過程の計算を行った。ここではメルト状態の結果について議論する。図 2 に破壊過程のスナップショットを示す。両端を伸張することで、小さな亀裂が観察された。さらに伸張すると、亀裂が球状に成長していくことが解った。亀裂が球状に成長するのは、高分子がある程度自由に動くことができ、引力相互作用で損をしないように緩和できているためだと考えられる。

図 3 に伸張に対する応力を載せる。ここで、初期状態の伸張方向の長さを  $L_0$ 、伸張方向の長さを  $L$  として伸張を  $\log(L/L_0)$  で表した。メルト状態では応力のピークで小さな亀裂が入り、その後、亀裂の成長とともに応力は一定の値をとることが明らかになった。フィラーの有無による応力を比べると、フィラーが入ることで応力が大きくなっていることがわかる。この結果より、フィラーが入ると伸張に対する耐久性が大きくなるといえる。フィラーが入ると応力が大きくなる原因として以下の二つが考えられる。(1) 亀裂が入るまでのプロセスにおいては、高分子とフィラーの強い引力により亀裂が入りづらくなるため応力が上昇した。(2) 亀裂の入った後のプロセスにおいては、高分子とフィラーの強い引力により、高分子が弱い架橋状態になることから応力が増加した。次に、化学反応による劣化を考慮するために、フィラーがある時はフィラー周りの高分子を、フィラーの入っていない高分子はランダムに、それぞれ 400 箇所切断した。どちらの場合も応力のピークまでは切断前とほぼ同じ応力を示すが、その後は切断前よりも応力が下がることが明らかになった。亀裂が入るまでは引力相互作用が重要であるため、高分子の切断の影響が少なく、応力が低下しなかったと考えられる。亀裂が入った後は、高分子鎖の伸張によるエントロピー項が重要であるため、高分子の切断により応力が低下したと考えられる。また、フィラーのある場合の方が切断後も高い応力を示すが、応力の低下が少しだけ大きいことがわかった。これは高分子の切断により、弱い架橋状態の効果が薄れたためだと考えられる。以上の結果より、フィラーを添加すると伸張に対する応力が上昇するが、フィラー表面の高分子は化学反応により劣化しやすいことを明らかにした。

【参考文献】

- [1] E. Planes et al., Polymer Degradation and Stability, **95**, 1029 (2010).
- [2] G. Papet et al., Polymer, **33**, 329 (1989).

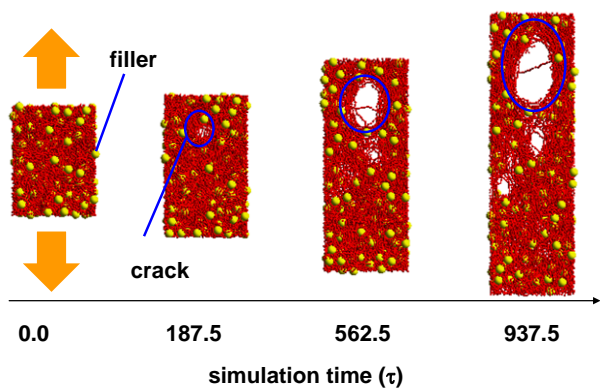


図 2: 粗視化分子動力学法による高分子メルトの破壊プロセス

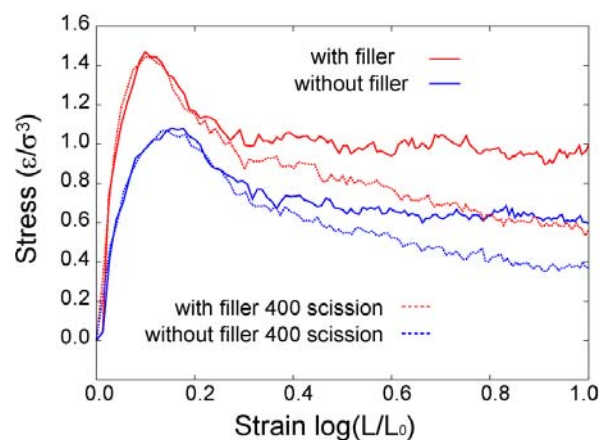


図 3: 粗視化分子動力学法による高分子メルトの応力ひずみ曲線