

オゾン酸化したポリイソプレンの応力下における切断・結合反応

○樋口祐次^{1,2}、尾澤伸樹³、佐藤弘一⁴、久保百司¹

¹ 東北大学金属材料研究所 (〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

² JST さきがけ (〒332-0012 埼玉県川口市本町 4-1-8)

³ 東北大学大学院工学研究科 (〒980-8570 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-703)

⁴ ブリヂストン中央研究所 (〒187-8531 東京都小平市小川東 3-1-1)

【緒言】

機械的作用が化学反応を誘起するメカノケミカル反応が最近注目を集めている[1]。応力下における切断反応によって材料が劣化することから、工学的にも重要な反応となっている[2]。天然ゴムを構成しているポリイソプレンにおいても、応力下におけるメカノケミカル反応が原因で亀裂が生成すると考えられている。この劣化反応において、初めに二重結合部分がオゾン酸化されることが原因となっている。劣化を防ぐためには、オゾン酸化されたポリイソプレンのメカノケミカル反応を解明することが重要である。そこで、第一原理分子動力学法(FPMD)を用いてメカノケミカル反応を調べた。

【方法】

文献[3]にある反応プロセスに関して第一原理分子動力学法(B3LYP/6-31g*)を用いてオゾン酸化されたポリイソプレンのメカノケミカル反応を調べた。外力を与えることで、引っ張りと押し込みによる切断・結合反応を調べた。

【結果】

ポリイソプレンの二重結合がオゾン酸化された状態を初期モデルとし、3 nN の強さで逆方向へと引っ張る計算を行った(図 1a)。引っ張りによりオゾン酸化されている C-C 結合が伸び(図 1b)、その後片方の O-O 結合が切断される反応が見られた(図 1c)。切断後のエネルギーを比較すると、ラジカル開裂ではなくイオン開裂であることが分かった。さらに、引っ張りなしの遷移状態を gaussian03 で計算し、FPMD の結果と比較した。FPMD の切断反応では、切断した C-C 結合以外の C-C 結合も伸張している点、C-C 結合と O-O 結合が同時に切断されない点が異なることを明らかにした。このことから、引っ張りによって、理想的な遷移状態を通らずに化学反応が進むと示唆された。その後、開裂した炭素原子を押し込み、反応物

へと戻るように計算を行うと(図 2a)、C-C 間の距離が近づくが、結合反応は見られなかった(図 2b)。その後、再度接近した際には、C-C 結合ではなく C-O-C 結合が生成した(図 2c)。生成物へと戻る反応ではなく、別の安定状態へと反応が進むことを明らかにした。以上の計算から、応力下におけるオゾン酸化されたポリイソプレンの切断・結合反応を明らかにした。

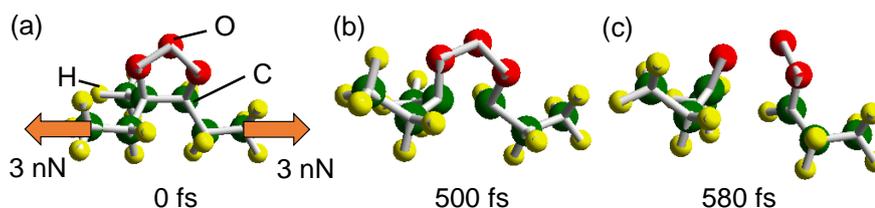


Fig. 1 引っ張りによるオゾン酸化されたポリイソプレンの切断過程

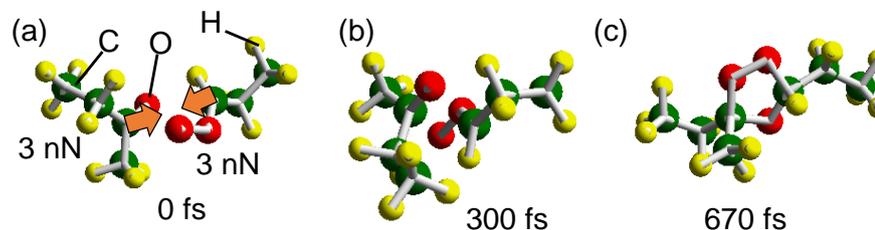


Fig. 2 押し込みによるオゾン酸化されたポリイソプレンの結合過程

参考文献

- [1] D. Davis et al., Nature 459, 68 (2009).
- [2] J. Sohma, Prog. Polym. Sci. 14, 451 (1989).
- [3] Y. Aoyagi et al., Kobunshi Ronbunshu 69, 154 (2012).