

研究報告書

「高分子の劣化と破壊:量子化学と統計物理の融合」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 25 年 10 月～平成 29 年 3 月

研究者: 樋口 祐次

1. 研究のねらい

原発事故から発電所の安全性向上への要請がさらに強まり、ケーブルに用いられるゴムや、発電設備のコーティングに使用されるプラスチックの劣化による耐久性低下の防止が急務の課題となっている。その主な原因は放射線・熱・光などにより化学反応が起こり、ゴム・プラスチックの主成分である高分子が切断・架橋されることにある。この化学反応が原子スケールで起きる一方で、耐久性は高分子が鎖としてふるまうメゾスケールで特徴付けられる。両者のスケール差が大きく、扱う学問が異なるため、化学反応による劣化が高分子の耐久性に与える影響は未解明である。このため、化学反応を阻害するだけではメゾスケールの耐久性が落ちる場合や、メゾスケールの耐久性を高めるだけでは化学反応による劣化が促進される場合には対処が不可能であった。問題解決のためには、原子からメゾスケールまでを統一的に理解した、高分子材料をデザインする技術の確立が急務である。そこで、化学反応を扱う量子化学と、耐久性を記述する統計物理を併用・融合することで低劣化・高耐久性材料の設計を実現する。

本研究では、ポリエチレンを研究対象とし、シミュレーション・理論を用いて現象の解明と設計を目指す。研究は下記の二項目を柱として進める。

(1)高分子材料の劣化プロセスを明らかにする分子技術確立する。

(2)高分子材料の耐久性を明らかにする分子技術確立する。

(1)においては、高分子の切断・架橋反応を第一原理計算・第一原理分子動力学法で明らかにする。ポリエチレンではメゾスケールの変形から生じる応力や、構造変化を考慮した化学反応を明らかにすることで、環境の変化にも強い材料の設計を目指す。

(2)においては、メゾスケールにおいてポリエチレンの変形・破壊プロセスを粗視化シミュレーションにより明らかにする。大規模計算により、分子スケールの構造が機械的特性に与える影響を解明し、最適な構造を探索することにより分子論的立場から耐久性の高い材料を理論的に設計する。量子化学と統計物理を結びつけるために、シミュレーションで得られた結果から化学反応が耐久性に与える影響を数式化し、両スケールを統一的に理解する。ここで得られた分子技術を他の高分子材料へ応用する。

2. 研究成果

(1) 概要

高分子材料が化学反応により劣化し、壊れる問題は安全性・省資源の観点から解決が急務である。安全性の高い低劣化・高耐久な高分子材料の設計のためには、化学反応による劣化を扱う量子化学と、耐久性を特徴付ける統計物理を併用・融合することで、原子からメゾスケールまでを統一的に理解する分子技術確立することが必要である。とくに実験では解明が困難な化学反応のダイナミクスと、分子スケールの高分子のダイナミクスに着目し、ポリエチレンの劣化と破壊プロセスに取り組んだ。

高分子のマクロな変形により高分子鎖が切断するメカノケミカル反応は劣化の原因となる。そこで、第一原理分子動力学法により、高分子の変形によるポリエチレンの切断・結合反応のダイナミクスを解明した。さらに、メゾスケールにおける変形プロセスをモデル化した切断反応では、結晶性を考慮した化学反応のダイナミクスを明らかにした(図 1A)。

衝撃や伸長に対する高分子材料の耐久性向上のためには、マクロなスケールだけではなく、分子スケールにおける変形・破壊プロセスの解明が必要である。そこで、粗視化分子動力学法を用いて、分子論的立場から結晶性高分子の変形・破壊ダイナミクスの研究を行ってきた。実際の材料の物性を再現するために、10 万コア 30 億原子相当の大規模計算が可能なシミュレータを開発し、ラメラ構造の再現に成功した。応力ひずみ線図は同様の実験結果と定性的に一致したことから、今回の結果は実験を良く再現できている(図 1B)。アモルファス層に局在していた高分子鎖末端が移動することで、アモルファス層から空孔が生成し降伏することを明らかにした。

このように実験では観察が困難な化学反応のダイナミクスや高分子鎖のダイナミクスを解明可能な分子技術により、低劣化・高耐久な高分子材料の設計へつなぐと期待される。本研究で確立した分子技術を用いて、天然ゴムのオゾン劣化や、高強度ダブルネットワークゲルの破壊プロセスにも取り組んでおり、他の高分子材料への応用の可能性も見出した。

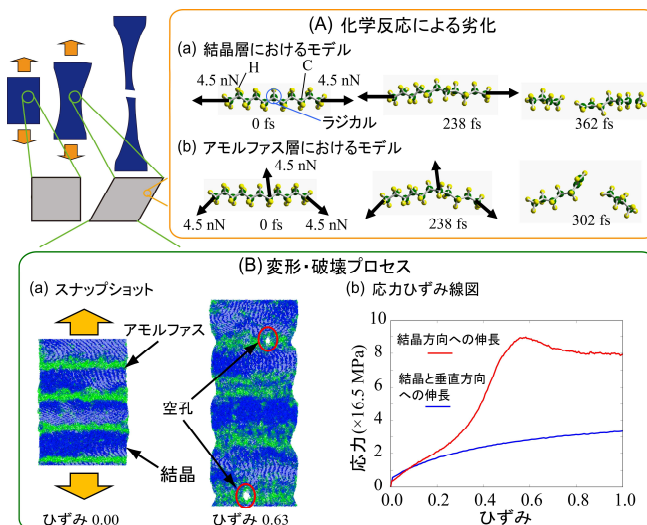


図 1: (A) 第一原理分子動力学法と(B) 粗視化分子動力学法によるポリエチレンの劣化と破壊プロセス

(2) 詳細

「高分子材料の劣化プロセスを明らかにする分子技術」

高分子の劣化に関する実験の研究は多くあるが、原子スケールにおける劣化ダイナミクスの可視化は、現象を理解するうえで重要である。世界的にも量子化学計算を用いた劣化反応

の研究が進んできている。しかし、ダイナミクスを無視した研究が多く、本研究のように高分子の変形を考慮した化学反応ダイナミクスを明らかにすることは実際の劣化プロセスを考えるうえで重要である。

酸化したポリエチレンの引っ張りによる劣化反応に関して、第一原理分子動力学法を用いて研究を行った。高分子の変形により力が発生することを考慮し、ポリエチレンの伸長と押し込みによる切断・結合過程を調べた。切断と結合反応は静的な計算では同じ反応経路を通るのに対し、ダイナミクスを考慮すると異なる経路を通ることを見出した(図 2)。

高分子が劣化する問題を解決するには原子スケールにおける現象の理解が必要である。この問題に対して、シミュレーションによるアプローチが有効であることを示した。メゾスケールの構造を考慮したプロセスに関しても計算を行い、結晶層とアモルファス層におけるモデル計算を行った。その結果、アモルファス層のモデルにおいて、より切断反応が進行することを解明した。さらに、他の高分子材料への応用として天然ゴムのオゾン酸化による劣化反応も解明した。以上より、当初の目的であった、ダイナミクスを考慮した劣化反応プロセスの解明に成功した。さらに、ポリエチレンだけではなく、他の高分子材料への応用も可能であることを示した。

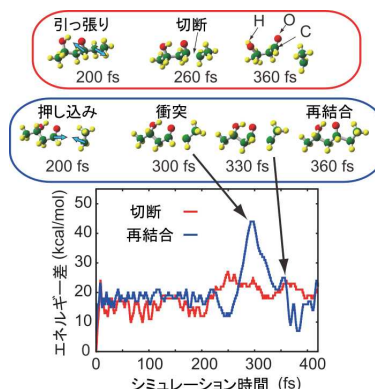


図 2: 第一原理分子動力学法による、引っ張りと押し込みに対するポリエチレンの切断・再結合過程。

「高分子材料の耐久性を明らかにする分子技術」

結晶性高分子の一種であるポリエチレンは結晶層とアモルファス層が交互に並ぶラメラ構造を基本として、階層構造をとることが知られている。現在まで、分子論的立場からその変形・破壊プロセスはほとんど理解されておらず、メカニズム解明が求められている。

これまでのシミュレーションによる研究では、結晶構造作成の困難さ、シミュレーションサイズの制限によりラメラ構造の変形・破壊プロセスすら解明されていなかった。そこで、ラメラ構造を作成できる大規模計算が可能なシミュレータを開発し、そのプロセスに迫った。応力ひずみ線図と結晶化度の変化は実験結果と定性的に一致したことから、今回の結果は実験を良く再現できている。さらに、実験では観察が困難な高分子鎖末端の動きに着目し、空孔の生成の原因として働くことを解明した。

ポリエチレンが壊れやすくなる一つの原因として、高分子鎖末端が欠陥として働くことが予想される。そこで、分布を局在化した構造を作成し応力を比較した。末端が局在している下二層のアモルファスにおいてのみ変形と空孔の生成が観察された。このことから高分子鎖末端が空孔の生成に寄与していることが確かめられた。さらに、末端が局在化することで、弾性は失われないが応力のピークが低下し、より壊れやすくなることを示唆した(図 3)。以上から、劣化の一つの原因として高分子鎖末端の集中が考えられる。

当初の計画通り、ポリエチレンの変形・破壊プロセスを分子論的立場から解明することができた。さらに、物理劣化の可能性を示唆することができ、当初の計画以上の結果を得ることができた。今回の課題に取り組む過程で開発した大規模計算が可能な粗視化分子動力学法に基づくシミュレータは他の高分子材料にも応用が可能で、本研究がさらに発展していくことを

確信している。

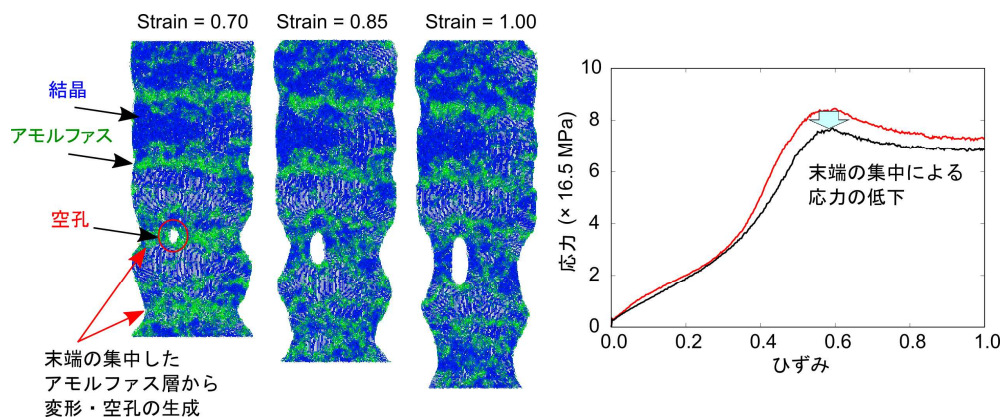


図 3: 高分子鎖末端を局在化させた時の結晶方向への伸張プロセスと、応力ひずみ線図。末端が集中した層から変形、空孔が生成し、応力が低下した。

「他の高分子への応用」

高強度なダブルネットワーク(DN)ゲルの設計には網目構造が重要となるが、コントロールパラメータが多く現象も複雑である。そこで、網目構造が機械的特性に与える影響を解明するために、粗視化分子動力学法を用いたシミュレーションにより、網目構造を構成する要素を一つずつ増やし、DNゲルの破壊シミュレーションを行った。密な網目の比率が20%と低い時に、疎と密の網目の二つの特性が現れること、密な網目の架橋間が張っていることがヤング率上昇に重要であること、疎な網目の鎖長と架橋間隔が長いことが靱性を上昇するのに重要であることを解明した。さらに化学反応による劣化を考慮し、網目構造を切断した際の応力低下に関して検討した。その結果、密な網目は劣化に対して機械的特性の低下が小さいのに対し、疎な網目は機械的特性が大きく低下することを明らかにした。このため、疎な網目を化学反応による劣化から守る必要があることを示唆した。

当初の目的であった、ポリエチレン以外的高分子材料に対し上記の分子技術を応用することに成功し、DNゲルの劣化と破壊プロセスの解明に成功した。さきがけ研究を開始した時点では他の材料を対象とする予定であったが、本領域において連携が期待される材料へと対象を変更した。その結果、当初の予定よりも大きく研究が進捗した。

3. 今後の展開

本研究において、粗視化分子動力学法に基づく大規模計算が可能になり、対象となる高分子材料の研究が格段に広がった。そこで、本さがけ研究を通し行った企業訪問や、他のさがけ研究者との交流を通じ、特に要望の多かった下記の点に関して展開していく。

ポリエチレンの基礎的な構造であるラメラ構造の変形・破壊プロセスを解明できた。一方で、ラメラ厚や結晶化度など、機械的特性に与える影響が未解明なパラメータが多く存在するので、本研究を発展させていく必要がある。ポリプロピレン等、ポリエチレンよりも複雑な結晶構造を持つ高分子材料への応用も期待される。さらに、ゴムやベンゼン環を含む高分子の引っ張り特性と、引っ張り中の結晶化に関する分子論的立場からの研究を発展させていく。ベンゼン環に関しては工業的に非常に重要なだけでなく、原子スケールの情報を粗視化モデルに正しく取り入れる必要があり、学問的にも興味深いテーマである。

材料・生体を問わず、高分子の凝集構造の予測や、凝集プロセスを分子論的に解明することも求められている。原子スケールの構造や情報を適切に取り込む必要があり、化学と物理の融合が求められ、学問的にも意義が大きいと思われる。よって、本課題を発展させていくことで、学問の融合や工学的にも寄与できると確信している。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

当初の目的であった、化学反応による劣化プロセスの解明、変形を考慮した化学反応、分子論的立場からの変形・破壊プロセス、化学反応による劣化を考慮した変形・破壊プロセスの解明は問題なく達成できた。さらに、当初の計画よりも実際の材料の応用を考えた研究へとシフトできた。ポリエチレンのモデル計算から着手し、実際の材料の構造を考慮した計算まで発展できた。とくに、当初は考慮できていなかった原子スケールの情報を取り入れたメゾスケールの計算は、化学と物理の着想を融合させる意味でも大きな成果である。他の高分子への応用は当初の計画で対象としていた材料から、さがけ内で連携できる材料(ダブルネットワークゲル)へと対象を変えた。結果として、変更することにより研究が大きく進捗することになった。

基礎研究からスタートしたが、研究総括、アドバイザーの先生、他のさがけ研究者のアドバイスや、企業訪問におけるコメントにより、実際の材料で問題になっている現象へと研究を発展させることができた。多くの議論を通じ、今回確立した分子技術を他の高分子材料へ応用する可能性や、さらに発展する可能性を見出した。現在の研究を継続・発展させることが重要である。今後の見込みとして、企業や実験研究者と連携することで、工業的に問題となっている事象を分子論的立場から解明していくことで、社会へと貢献していく。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ポリエチレンの劣化と破壊に関する理論的研究を行い、当初の計画通り分子スケールにおけるメカニズム解明を達成した。モデル計算から始まった研究も、領域会議や企業訪問を通じ発展し、研究期間内に実際の材料を扱えるようになり、基礎研究から工学、実学へと前進し

た点を評価したい。分子スケールにおける高分子の凝集構造を扱うには原子の情報をうまく取り入れる必要があり、化学と物理を融合できた点に関しても評価したい。さがけ研究を通じ、今まで交流のなかった様々な分野の研究者と議論することで、理学から工学・実学へ、物理から化学と幅広い分野の知識や考えを取り入れることに成功している。

研究実施体制は当初の予定通り個人で行い、研究費も適正な価格での申請、執行であった。さがけの研究費を有効に活用し、大規模な計算を実施できるようになり、研究対象の幅や応用先も格段に広がった。高分子の凝集構造の予測や、機械的特性の評価、メカニズム解明に対する理論的な研究のニーズは産学において非常に高く、これからも発展していく可能性を大きく秘めており期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. Yuji Higuchi, Takeshi Ishikawa, Nobuki Ozawa, Laurent Chazeau, Jean-Yves Cavaillé, Momoji Kubo, "Different dynamic behaviors of the dissociation and recombination reactions in a model calculation of polyethylene by first-principles steered molecular dynamics simulation", Chem. Phys., 459, 96-101 (2015). |
| 2. Yuji Higuchi and Momoji Kubo, "Coarse-grained molecular dynamics simulation of void growth process in the block structure of semicrystalline polymers", Model. Simul. Mater. Sci., 24, 055006 (2016). |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 著作物

樋口祐次、久保百司、"最近の研究から「化学反応による高分子の劣化と半結晶高分子の破壊プロセス」、分子シミュレーション研究会会誌「アンサンブル」 16, (No. 3, 7 月号) 181-187 (2014).

2. 口頭発表

樋口祐次、尾澤伸樹、佐藤弘一、久保百司、"第一原理分子動力学法による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"、日本化学会 第 95 春季年会 (2015), 日本大学

3. 口頭発表

樋口祐次、"高分子の劣化と破壊:量子化学と統計物理の融合"、日本化学会 第 96 春季年会 (2016), 同志社大学

4. 口頭発表

樋口祐次、斎藤圭祐、久保百司、"ダブルネットワークゲルの網目構造と機械的特性の関係:粗視化分子動力学法による研究"、第 64 回レオロジー討論会 (2016), 大阪大学

5. 口頭発表

樋口祐次、久保百司、“ポリエチレン繊維における欠陥と機械的特性に関する粗視化分子
動力学シミュレーション”、日本物理学会 2016 年秋季大会 (2016), 金沢大学