

分子動力学計算による PMMA のガラス転移温度の タクチシティ依存性の検討

(東工大・物質理工) ○久保山敬一、扇澤敏明

【緒言】高分子にナノフィラーを充填することにより得られる高分子ナノコンポジットでは、高分子-ナノフィラー間の相互作用により、ガラス転移温度 (T_g) 等の高分子の物性が向上する場合があることが知られている。我々の先行研究において、立体規則性の異なるポリメタクリル酸メチル (PMMA) にシリカナノ粒子を充填した際、シンジオタクチック PMMA (*st*-PMMA) においてはナノシリカの充填によって明確な T_g の上昇がみられた (30wt%の添加に対して約 10°C) のに対し、アイソタクチック PMMA (*it*-PMMA) ではわずかな上昇にとどまった (約 0.5°C)。分子式は同じであるにもかかわらずこのような差異が現れたことは非常に興味深い。ここで、そもそも PMMA 単体の T_g も立体規則性に依存しており、*st*-PMMA と *it*-PMMA の T_g はそれぞれ約 120°C と約 50°C と、大きく異なることが知られている。高分子ナノコンポジットにおける T_g の上昇には、高分子とナノ粒子間の相互作用が重要であると考えられるが、そのみでなく PMMA の T_g が立体規則性に依存する原因もまたナノコンポジットの T_g に影響を与えている可能性が考えられる。そこで本研究では、そもそも PMMA の T_g が立体規則性に大きく依存する原因について、あらためて検討してみることにした。これについてはこれまでに様々な報告がなされているが、PMMA とシリカ間の相互作用を考える上でも重要な静電相互作用の寄与について検討した報告は少ない。分子動力学 (MD) 計算であれば、静電相互作用を考慮するかどうかを任意に選択することができるため、本研究では特に静電相互作用が PMMA の T_g に及ぼす影響とその立体規則性依存性について、MD 計算を用いて検討した。

【計算方法】MD 計算には *lammmps* を用いた。*st*-PMMA と *it*-PMMA はいずれも 50 量体 40 本とし、650 K にて静電相互作用を考慮せずに 10 ns 緩和させた。続いて 25K ずつの冷却と 1 ns の緩和計算を 300K まで繰返すことにより、静電相互作用を考慮しない場合の各種 PMMA の冷却過程における比容の計算を行った。静電相互作用を考慮した計算についても同様の条件下で行った。さらに、得られた構造から各原子間距離を解析し、静電相互作用の有無による構造の違いについて検討した。

【結果と考察】MD 計算から得られた降温過程における各 PMMA の比容の温度依存性を Fig. 1 に示す (●▲: 静電相互作用を考慮、○△: 考慮なし)。いずれの PMMA においても、 T_g より高温では静電相互作用を考慮した場合の比容は考慮しない場合に比べて明らかに小さかった。また、温度に対する比容の傾きの変化から T_g を見積もったところ、立体規則性に依らず静電相互作用を考慮した方が考慮しない場合に比べて T_g が高かった。これらの結果から、PMMA 中のエステル酸素の存在により、分子内あるいは分子間に静電的な引力相互作用が生じていることが示唆された。さらに降温過程において傾きが変わり始める温度 (T_s) と T_g の差を考えると、*it*-PMMA より *st*-PMMA の方が $T_s - T_g$ が大きい傾向にあり、その結果ガラス状態において、後者の比容の静電相互作用の有無による差が小さくなった。このような比容の挙動の違いは、両者の分子間相互作用の大きさの違いによる可能性が考えられる。そこで、300K の各試料において、エステル酸素近傍に存在する原子を解析したところ、*it*-PMMA と *st*-PMMA ではエステル酸素近傍の原子の分布に差異があったことから、これが比容の挙動の差異をもたらしたものと考えられる。

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP23K04393 の助成を受けたものです。

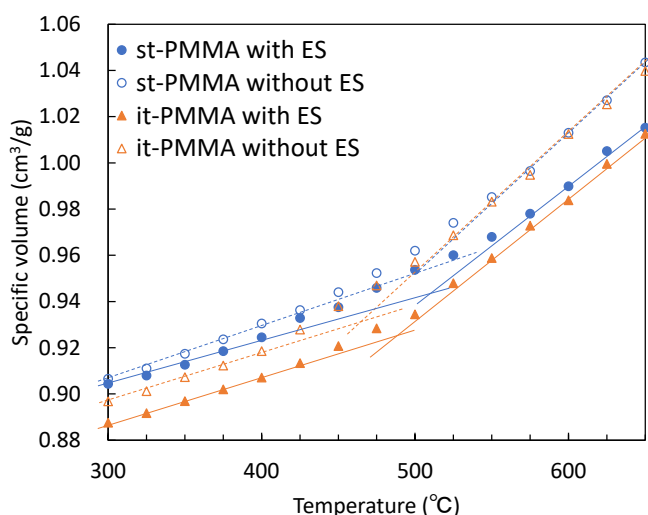


Fig.1 Temperature dependence of specific volume in stepwise cooling process of sPMMA and iPMMA obtained by MD calculation with and without electrostatic

Molecular dynamics study of mechanism of glass transition temperature dependence on tacticity of poly(methyl methacrylate), Keiichi KUBOYAMA, and Toshiaki OUGIZAWA: School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 S8-33, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan, E-mail: kuboyama.k.aa@m.titech.ac.jp