

# 特集 分子シミュレーションによる接着剤の反応速度解析\* ～エポキシとアミンの反応メカニズム解析～

Reaction Rate Analysis of Adhesive by Molecular Simulation  
～The Reaction Mechanism of Epoxy /Amine～

鈴木 克彦

Katsuhiko SUZUKI

The reaction rate is quantitatively estimated by the activation energy and the frequency factor. In this study the activation energy and the frequency factor were simulated by the molecular orbital method and the molecular dynamics, respectively, using the case of amine-epoxy reaction. The reliability of the simulation has been discussed with the experimental results.

Key words : Molecular simulation, Chemical reaction, Adhesive, Activation energy, Epoxy, Amine

## 1. 序論

近年、自動車を取り巻く環境は大きく変化しており、小型軽量化・高信頼・耐環境性が要求されている。これら要求を満足するため、自動車用電子機器の高密度化が進展しており、その進展に伴い、これらの部品を構成する材料にも耐熱性や高絶縁性、放熱性等のニーズが高まっている。更に軽量化により樹脂化が進むと、これを接合する接着剤の品質も益々重要になる。また自動車のグローバル化に伴い、アルコール燃料など厳しい耐環境も要求される。一方、電力供給の逼迫により、消費電力を抑制できる室温硬化接着剤の開発も急務であり、また今後、グローバル生産の展開により、製造環境に品質が左右されやすい室温硬化接着剤を用いた工程では、接着剤の硬化不足による強度不足等の品質問題発生要因を量産開始前に把握し、対策しておきたい。これらの観点から、高信頼性を示す室温短時間硬化接着剤を短期間で開発し、海外の簡素化された変動の大きい製造環境で接着しても品質を維持し、かつ複合的な劣化要因を含む長期信頼性を確保する方法の一つとして分子シミュレーションによる硬化や劣化反応予測が有効であると考えられる。分子シミュレーションは実験では再現不可能な限界領域での材料挙動予測が可能であり、また特性の律速要因も定量的に明らかにでき、分子の挙動を解明できれば、接着剤を使

用する上での留意点が把握でき、従来であれば超知見とされた不具合を無くす事が出来る筈である。

今回、分子シミュレーションによる解析の有用性を検証する為、分子挙動を精密に解析することにより、接着剤の代表であるエポキシとアミンの反応時間や反応速度律速要因を定量的に求められることを見出した。

## 2. 理論

接着剤を製品に塗布して硬化させる場合、応力や熱等複合的な環境で分子が動きながら化学反応が進み、反応する環境が異なれば架橋構造に影響を与え、物性が変化する。

実際に自動車に使用している接着剤には多くの添加剤が配合されており、また被着体表面も添加剤や吸着物、表面処理物質等で覆われている。これらの構成分子は分子構造や分子量、分子間力が異なる為、反応温度に対する反応速度の変化も一様でない。この様に複合的な要因が絡み、同じ配合の接着剤でも、硬化プロファイルが異なると、配合成分や被着体表面を構成する成分の反応速度比が変化し、接着強度や硬度、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)等の物性が異なり<sup>1)</sup>、製品寿命が予測通りの結果を得られず、不具合が発生する可能性が高まる。接着剤の硬化や被着体との接着メカニズム、使用環境劣化挙動を把握することは、信頼性確保には必

\*2015年8月18日 原稿受理

要不可欠であるが、分子レベル（ナノサイズ）での移動や化学反応等の複雑な挙動を経時的に把握することは非常に困難であった。

そこで理論に立ち返って単純な化学反応モデルに従ってエポキシとアミンの反応挙動を整理する。

硬化や劣化等の化学反応は、まず熱エネルギーによって振動や拡散等の分子運動し、分子の官能基等の反応部位同士が接触する。接触した分子のポテンシャルエネルギーが高いと遷移状態を越えて反応に至ると考えられる (Fig. 1)。

よって拡散が遅かったり立体障害等によって官能基の原子同士が接近する機会が少ない為に反応が遅い場合や、分子構造が安定な為、遷移状態が形成する確率が低いと官能基が接触しても化学反応に至らない為、反応が進み難い。

そこで分子運動して官能基が接触する頻度と、接触した時に遷移状態を乗り越えて生成物に至る確率を計算すれば反応速度が算出できる。

このような考えは、アイリングの式(式1)で示される<sup>2)</sup>。

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (1)$$

T: 絶対温度 k: 化学反応速度

$\Delta G^\ddagger$ : 活性化エネルギー  $k_B$ : ボルツマン定数

R: 気体定数 h: プランク定数  $\kappa$ : 頻度因子

この式は、化学反応速度  $k$  は官能基の接触頻度 (頻度因子  $\kappa$ ) と反応確率 (活性化エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  / 温度  $T$ ) の積に相関があることを示している。

実際、筆者は過去に実験によって得られた化学反応速度と分子シミュレーションによって得られた活性化エネルギーとの間に相関があることを確認している<sup>3)</sup>。

各種エポキシの主剤と硬化剤の反応前から遷移状態、反応後までのポテンシャルエネルギーを半経験的分子軌道法 (PM5) で連続的に計算した。その計算結果の一例を Fig. 2 に示す。

エポキシの主剤と硬化剤の反応は、遷移状態を経て

生成物に変化する。反応物から遷移状態に変化する時のポテンシャルエネルギー差が活性化エネルギー  $\Delta G^\ddagger$  である。

反応速度の実験値は、各種エポキシの主剤と硬化剤のモル比を合わせて混合し、熱板法を用いて室温でゲル化するまでの時間を測定して検証した。こうして得られたエポキシの各種主剤と硬化剤が反応する場合の活性化エネルギーの計算結果と実験による硬化時間との関係を Fig. 3 に示す。

この結果から計算で得られた活性化エネルギーと実験結果のとは高い相関性がみられる。これに官能基が接触する頻度が求められれば定量的な反応速度が求められる。

よって官能基が接触する頻度因子と活性化エネルギーを分子シミュレーションで求め、式1に代入して反応速度を求めた。

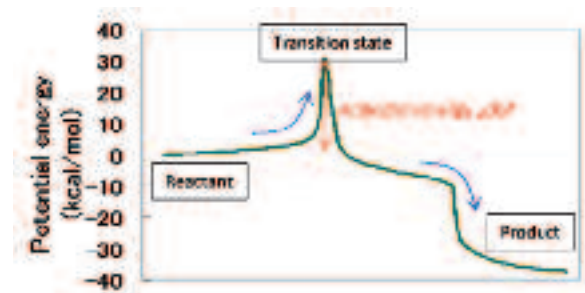


Fig. 2 Calculation results of the Potential energy change due to the epoxy - amine reaction

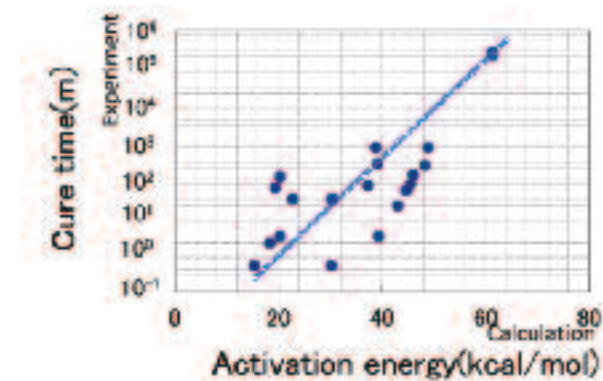


Fig. 3 Relationship of activation energy by molecular orbital method and cure time by experiment

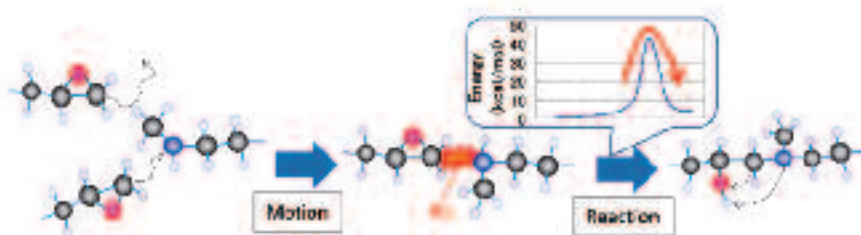


Fig. 1 Reaction behavior schematic diagram

### 3. 解析方法

#### 3.1 反応モデル検討

今回の反応シミュレーションは単官能の分子で1種類の反応しか解析できない為、検証モデルの化学反応は単官能分子のエポキシとアミンの反応について検討した。また、1級アミンがエポキシと反応する場合、生成物として2級アミンが生成し、次にこの生成した2級アミンは別のエポキシと反応して3級アミンになり、更に生成した3級アミンのN原子はエポキシ基に対して求核攻撃をしてエポキシ基を開環させて、付加反応する。このエポキシ基が開環してできたアルコキシアニオンのO原子のローンペアが、更に別のまだ反応していないエポキシ基に求核攻撃をして重合反応が進行する<sup>5)</sup>。しかし本ソフトはこの様な複合的な化学反応を同時に計算できないので、反応後も更に反応可能な1級アミンと2級アミンは使わず、3級アミンで計算することとした。また実験検証の際、サンプルが揮発しないように硬化温度よりも沸点の高い分子を選択した。

今回は特に、立体障害や拡散による官能基の接触頻度と反応速度との関係についてクローズアップしたかったので、反応性を合せる為、反応する時の活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ が同じで側鎖や主骨格等の構造が異なるエポキシとアミンの組み合わせを反応モデルに選んだ。尚、活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ 計算方法は次節に記載する。

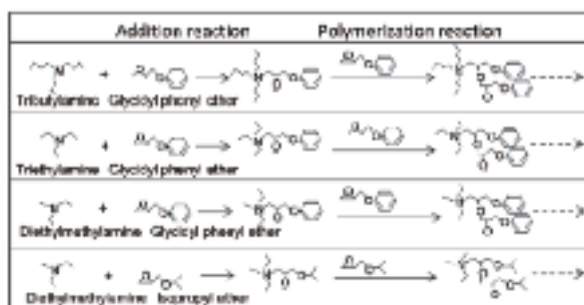
今回の計算に用いたエポキシとアミンの反応について、アミンのN原子がエポキシ基に対して求核攻撃をしてエポキシ基を開環させる付加反応と、このエポキシ基が開環してできたO原子のローンペアが、更に別

のまだ反応していないエポキシ基に求核攻撃をする重合反応が進行する化学反応式をTable 1に示す<sup>6)</sup>。今回の計算ではアミンとエポキシの分子数を5:45で設定し、これらの反応速度を解析した。

また複数の反応を同時に計算できない事から3級アミンのN原子はエポキシ基に対して求核攻撃をしてエポキシ基を開環させる付加反応と、このエポキシ基が開環してできたO原子のローンペアが、更に別のまだ反応していないエポキシ基に求核攻撃をして重合する反応は別々に計算した。

そしてエポキシとアミンの付加反応生成物にエポキシが重合反応するので、付加反応が遅いと重合が進みにくい。そこで解析では重合反応と付加反応速度の比から実際の反応速度を算出した。

Table 1 Chemical reaction model used for the calculation



#### 3.2 頻度因子の計算方法

まず官能基の接触頻度の計算方法を示す。反応シミュレーションのソフトは豊田中央研究所で作成したソフトを用いた<sup>4)</sup>。この計算ソフトの計算アルゴリズムの概要をFig. 4に示す。

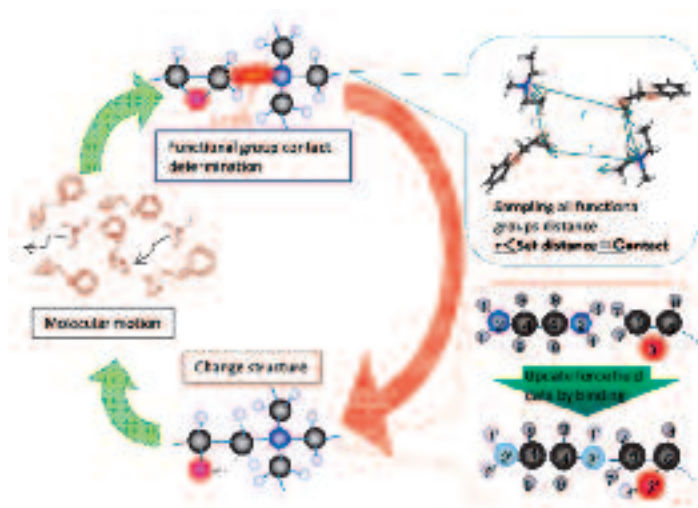


Fig. 4 Calculation method schematic diagram of a reaction simulation software

今回作成した反応シミュレーションソフトは反応を伴う分子力学のシミュレーションである。

計算したい分子が設定した温度に相当する運動エネルギーで移動する。全ての主剤と硬化剤の分子の官能基間の距離を常にサンプリングする。官能基同士の距離が任意の距離 $r$ よりも接近した場合、官能基が接触したと見なし、官能基を結合させる。この時、結合を組替えた分子の力場パラメータを結合前のパラメータから結合後のパラメータに更新し、また分子運動を続け、この計算を繰り返す。

そして計算サイクル数に対する組替え回数や分子数を記録し、時間に対する反応の推移をグラフ化する。このソフトは分子を組替えた時に、官能基を2つ以上持った分子で化学反応計算すると、結合に寄与しなかった官能基にも結合状態の力場パラメータに更新されてしまう為、エラーが発生する。この為、単官能の分子しか計算できない。

化学反応の計算手順は、計算したい反応モデルの反応前の分子構造と反応後の分子構造の力場パラメータをDirect Force Fieldで計算する。反応距離は分子軌道法で反応前から反応後までのポテンシャルエネルギーを連続的に計算し、官能基の距離とポテンシャルエネルギーとの関係を得る (Fig. 5)。

今回、官能基を近付けた時にポテンシャルエネルギーが立ち上がる距離を、分子間相互作用の始まる距離と見なせるので接触距離とした。

式1を満たすためには、この接触判定した時に、活性化エネルギーと温度の関係から算出される反応確率を反映する必要があるが、今回の反応シミュレーションソフトは反応確率を入れることができないアルゴリズムとなっている為、官能基が接触したと判定した場合に全て分子構造を結合状態に組み換え、生成物が増加していく。よってこの生成物の推移を官能基の接触頻度 $\kappa$ と見なし、次の節で別途示す活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ を別のソフトで計算し、式1にこれらの計算で得られた接触頻度 $\kappa$ と活性化エネルギーを $\Delta G^\ddagger$ を代入して反応生成の推移を計算した。

また分子数が50個 (アミン5個+エポキシ45個) は反応をシミュレーションするには数が少ない為、最初の設定した位置によって反応速度が大きくばらつく。そこで接触頻度は5回計算して平均を採った。

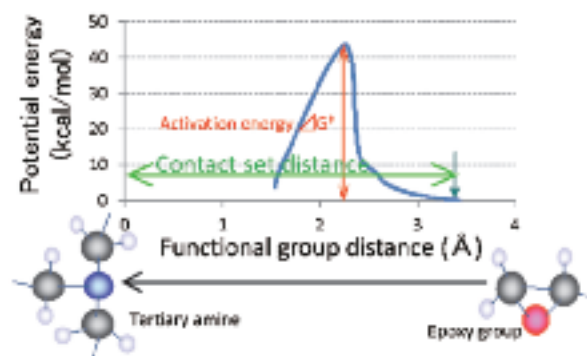


Fig. 5 Relationship of the potential energy and distance of epoxy and a tertiary amine (PM5)

### 3.3 活性化エネルギーの計算方法

活性化エネルギーの計算に使用したソフトは、前章で各種エポキシの活性化エネルギーの計算に用いた時と同様に富士通のMOPACの半経験的分子軌道法 (PM5) を用いて計算した。

計算方法は、エポキシとアミンはアニオン反応をするのでFig. 4に示すエポキシ基の原子5がアミノ基の原子2に求核攻撃をする。そうすると原子2のローンペアによってエポキシ基の原子5と原子3の間の結合が切れてエポキシ基が開環する。更に原子5と原子2が近づくと原子5と原子2が結合し、生成物になる<sup>2)</sup>。そこでシミュレーション上でも原子5と原子2を連続的に近づけていく操作をする。この時、ポテンシャルエネルギーを連続的に計算すると、反応前の反応物の構造の時つまり原子5と原子2の距離が遠い時はポテンシャルエネルギーが低い距離が近づくとポテンシャルエネルギーが高くなり遷移状態を形成し、更に近づけるとポテンシャルエネルギーが下がり結合状態となる (Fig. 5)。原子5と原子2を近付けた時にポテンシャルエネルギーが立ち上がる距離を接触判定距離とし、原子5と原子2が離れている時に最も低いポテンシャルエネルギーから遷移状態を形成した最もポテンシャルエネルギーの高い値を差し引いた時のエネルギー差を活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ と定義した。

### 3.4 実験による検証方法

実験による検証は、Table 1に示すアミンとエポキシのモル比1:9で混合し、90℃で反応させ、その混合物を任意の時間サンプリングしてガスクロでエポキシ基の変化を分析して、反応率の変化を調べた。

## 4. 結果

### 4.1 反応モデルの検討結果

前章のTable 1に示す4つの反応式について、アミンにエポキシ分子が1個付加反応した場合から更に3個まで重合が進んだ場合のポテンシャルエネルギーの変化をFig. 6に示す。いずれの反応モデルも反応の経時変化に対するポテンシャルエネルギー曲線が重なっていることから、活性化エネルギーと生成エネルギーがほぼ同じである為、量子化学論から見ると、同じ反応性を示す。よって今回選択した4つの反応モデルはエポキシとアミンの拡散や立体障害等の分子の動きを反映した官能基の接触する頻度の差に比例して反応速度も速くなる。

次節からこれらの4つの反応モデルを反応シミュレーションソフトで計算し、立体障害や拡散が反応速度に与える影響を解析した。

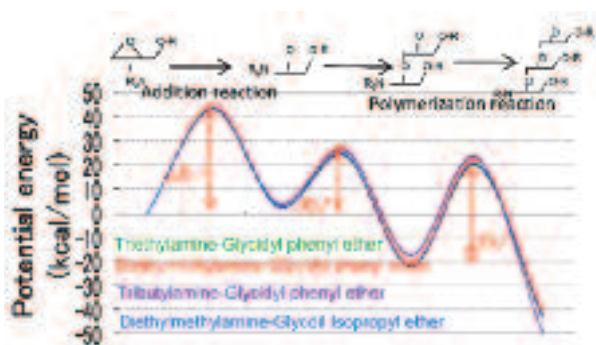


Fig. 6 Changes in potential energy due to the reaction progress

### 4.2 接触頻度の計算結果

反応シミュレーションでジエチルメチルアミン5個とグリシジルフェニルエーテル45個を90℃に設定して、グリシジルフェニルエーテルのエポキシ基にジメチルアミンのN原子が接触して付加反応が進む経時変化を5回計算した結果をFig. 7に示す。横軸は計算のステップ数、縦軸は反応率である。エポキシ基の末端のC原子とアミンのN原子間が3.2Å以下 (Fig. 5参照) になった場合を接触したと判定し、接触した場合は全て結合を組み換え反応させた。短時間で全て反応した場合もあれば、最終的に反応率が0.8で止まった場合もあり、平均すると10万ステップで反応率が0.9に到達した。

次に反応シミュレーションでジエチルメチルアミンとグリシジルフェニルエーテルが2つ結合した2量体の生成物5個とグリシジルフェニルエーテル35個を90℃に設定して、グリシジルフェニルエーテルのエポキシ

基に生成物の開環したアルコキシアニオンのO原子に別のグリシジルフェニルエーテルが接触してまた開環し、そこに更に別のグリシジルフェニルエーテルが反応を繰り返すいわゆる重合反応が進む経時変化を計算した。この計算を5回実施した計算結果をFig. 8に示す。横軸は計算のステップ数、縦軸は反応率である。エポキシ基の末端のC原子とアミンのN原子間が3.0Å以下 (Fig. 5と同様に生成物とエポキシ基との距離とポテンシャルエネルギーとの関係を計算した) になった場合を接触したと判定し、接触した場合は全て結合を組み換え反応させた。5万ステップで反応率が0.6に達した場合もあれば、反応率が0.6に達するまでに50万ステップ以上の場合もあり、ばらつきが大きかった。

この様に最初の分子の位置や動きによって計算のばらつきが大きいため、5回の平均値から反応速度を求めた。

今回検討した3級アミンとエポキシの4つの反応モデルについて重合反応のきっかけとなる3級アミンとエポキシの付加する反応を5回計算した平均のグラフを式1に基づいてステップ数を時間に換算した反応率の時間変化をFig. 9に示す。ここではFig. 6の計算結果より、活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ は43kcal/molとして時間換算した。

エポキシにグリシジルフェニルエーテルを使用した場合、アミンの分子構造と反応速度との関係を見ると、トリエチルアミンと比較して側鎖の分子量が大きいトリブチルアミンの反応は3倍ほど遅く、側鎖の分子量が小さいジエチルメチルアミンは1.2倍ほど反応が速かったことから、立体障害によって官能基の接触頻度が低下すると反応速度差が生じる事が定量的に確認できた。

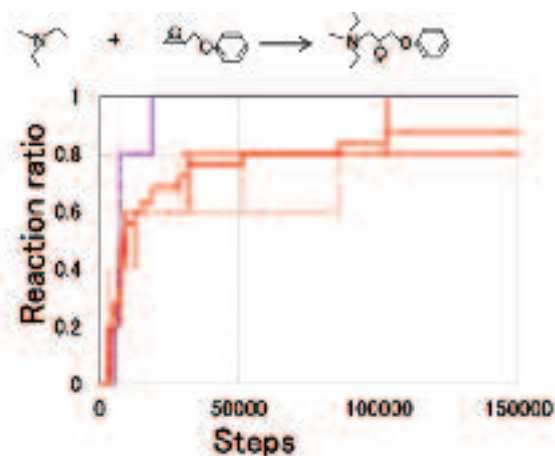


Fig. 7 Calculation results of contact cumulative progression when five diethylmethylamine and 45g lycidyl phenyl ether to addition reaction at 90℃ (5 times calculated average)

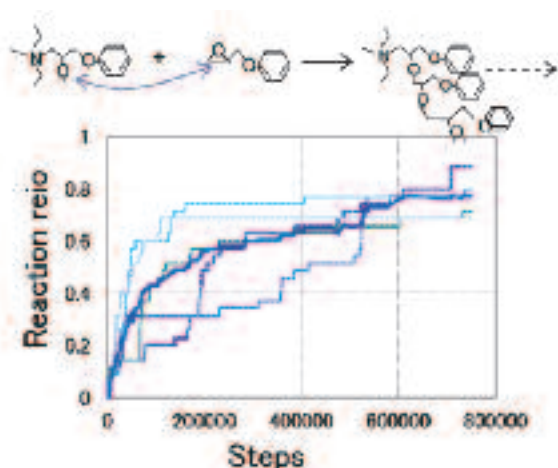


Fig. 8 Calculation results of contact cumulative progression when five amine epoxy compound and 35 glycidyl phenyl ether to polymerization reaction at 90°C (5 times calculated average)

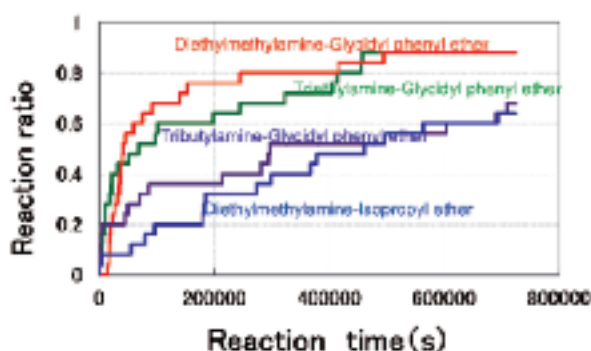


Fig. 9 Calculation results of contact cumulative progression when five amine and 45 epoxy to addition reaction at 90°C (5 times calculated average)

次にアミンにはジエチルメチルアミンを使い、エポキシの分子構造と反応速度との関係を見るとグリシジルイソプロピルエーテルに対してグリシジルフェニルエーテルの反応速度は3倍ほど速い。エポキシについては側鎖が無く、主骨格の違いだけで立体障害の影響は考え難い。この原因については次章で考察する。

次にエポキシとアミンが反応してできた生成物に、更に別のエポキシが反応する4つの重合反応についても5回計算した平均のグラフに式1に基づいてステップ数を時間に換算した反応率の時間変化をFig. 10に示す。ここではFig. 6の計算結果より、活性化エネルギー $\Delta G^\ddagger$ は39kcal/molとして時間換算した。アミンにエポキシが1個結合した状態は、N原子の電荷の影響で開環したアルコキシアニオンのO原子が活性であるため、2個目のエポキシが結合する時は低い活性化エネルギーで反応してしまう。2個目以降の反応はN原子の電荷

の影響が小さくなるため、ここで用いた活性化エネルギーは、アミンにエポキシが2個重合して開環したO原子が更に別のエポキシ基に求核攻撃をして3量体に重合反応した値 (Fig. 3, Fig. 5の3番目の活性化エネルギー  $\Delta G_3^\ddagger$ ) を用いた。

グリシジルフェニルエーテルと各種アミンと反応してできた2量体の化合物の分子構造と反応速度との関係に着目すると側鎖の分子量が大きいトリブチルアミンの反応が遅いことから、立体障害の影響によってトリエチルアミンやジエチルメチルアミンよりも反応が2倍以上遅くなり、反応も3分の2程度でサチレートした。トリエチルアミンとジエチルメチルアミンを比較するとトリエチルアミンの方が側鎖の分子量が大きいので立体障害が大きく、反応が遅くなると予想されたが、あまり差は見られなかった。アミンと直接エポキシが反応する付加反応と異なり、アミンの官能基から少し離れたアルコキシアニオンと反応する場合、3つのエチル基の側鎖のうちの1つをメチル基に置き換えても、立体障害の影響は小さいと考えられる。今回、側鎖の分子構造の小さいジエチルメチルアミンの方が若干トリエチルアミンよりも反応が遅いが、Fig. 8からも分るように、ばらつきによる誤差範囲と考えられ、実際の実験のように1mol ( $6 \times 10^{23}$ 個の分子) のサンプルを使って計算できれば精度が上がる。

次にジエチルメチルアミンとエポキシが2個付加した2量体に更に別のエポキシが付加を繰り返す重合反応を反応シミュレーションで計算した結果について、エポキシの分子構造と反応速度との関係を見るとグリシジルイソプロピルエーテルは殆ど反応が進まない。エポキシについては側鎖が無く、主骨格の違いだけで立体障害の影響は考え難い。この原因については付加反応の時と同様に次章で考察する。

Fig. 10は3級アミンが全て反応してアミン-エポキシ化合物になっている事を前提に、重合反応計算を行っている。しかし実際には3級アミンとエポキシを混合すると最初に3級アミンとエポキシが付加反応後、この付加反応生成物のアルコキシアニオンが別のエポキシ求核攻撃を繰り返して重合が進む。

Fig. 9に示す付加反応速度とFig. 10に示す重合反応速度を比較すると付加反応の方が遅い。これは活性化エネルギーが付加反応の方が高いことから化学的に安定している為、反応が遅くなる。

付加反応が重合反応に対して十分速い場合は、付加反応が終わってから重合反応が始まると仮定して全体

の反応速度を求めても、大きな誤差にはならないが、付加反応の方が重合反応よりも遅いことから、3級アミンとエポキシの一部が反応して化合物は生成し始めると、反応率が低いうちに、その一部の化合物に対して重合反応が始まる為、付加反応による生成物の生成量を考慮して、重合反応の進行速度を計算しなければならない。そこでジエチルメチルアミンとグリシジルフェニルエーテル、トリエチルアミンとグリシジルフェニルエーテル、トリブチルアミンとグリシジルフェニルエーテル、ジエチルメチルアミンとグリシジリソプロピルエーテルの各重合反応速度を各付加反応速度で割って、反応時間に対する反応率の推移の計算結果をFig. 11に示す。

この結果を見るとジエチルメチルアミンとグリシジルフェニルエーテルの反応が最も早く、次にトリエチルアミンとグリシジルフェニルエーテルで、最も反応が遅いのはジエチルメチルアミンとグリシジリソプロピルエーテルの組み合わせで、反応率も一部しか反応しない事が推定できる。

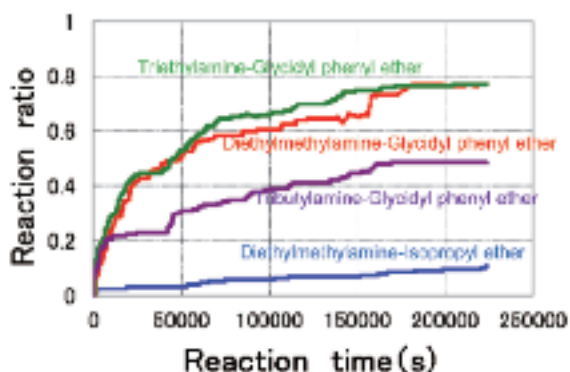


Fig. 10 Calculation results of contact cumulative progression when five amine epoxy compound and 35 epoxy to polymerization reaction at 90°C (5 times calculated average)

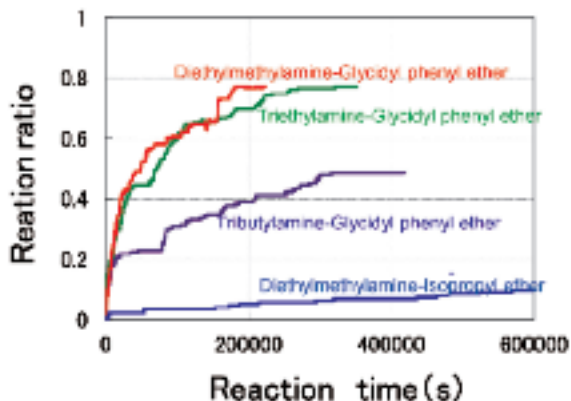


Fig. 11 Calculation results of the reaction ratio progression when five amine and 45 epoxy to polymerization reaction at 90°C

### 4.3 実験による検証結果

ジエチルメチルアミン-グリシジルフェニルエーテル、トリエチルアミン-グリシジルフェニルエーテル、トリブチルアミン-グリシジルフェニルエーテル、ジエチルメチルアミン-グリシジリソプロピルエーテルの各成分をモル比1:9で混合し、90°Cで反応させた場合の時間に対する反応率の関係をFig. 12に示す。反応率は、ガスクロで分析したエポキシ基の変化量を代用した。

今回はアミンとエポキシの付加反応とアミンとエポキシの化合物のアルコキシアニオンに更に別のエポキシが反応を繰り返す重合反応を別々に計算し、これらの計算結果の反応速度比から全体の反応速度を求め、反応確率もアイリングの式を参考に別途量子化学計算で求めた値から反応速度を導いたところ、実際の連続的な分子の挙動によって起こる化学反応と異なるが、実験と計算の反応速度の誤差は2倍程度で収まった。

また反応速度の順番も計算結果と同様にジエチルメチルアミンとグリシジルフェニルエーテルの反応が最も早く、次にトリエチルアミンとグリシジルフェニルエーテルで、最も反応が遅いのはジエチルメチルアミンとグリシジリソプロピルエーテルの組み合わせで、反応率も一部しか反応しないことまで一致しており、本研究の計算方法は、実験予測に反映できるレベルにあることが分かる。

一方、最終的な反応率が実験値よりも計算値の方が低い理由は、分子を50個、特にアミンは5個しかないと、境界条件の影響を受けたものと考えられる。

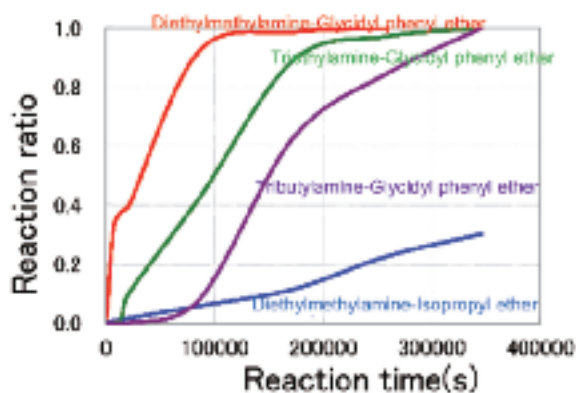


Fig. 12 Experimental results of the reaction ratio progression when amine (10mol%) and epoxy (90mol%) to reaction at 90°C

## 5. 結果

今回、官能基の接触頻度と反応速度との関係を定量的に明らかにすることができた。また接触頻度は、官能基周辺の側鎖による立体障害の影響によって低下し、反応速度が遅くなると考えていた。ところがグリシジルフェニルエーテルは3級アミンに対し、官能基の接触頻度が高く、反応が進みやすいのに対し、グリシジリイソプロピルエーテルは官能基の接触頻度が低く、重合反応が進まない。グリシジルフェニルエーテルとグリシジリイソプロピルエーテルはどちらも立体障害となる側鎖が無く、主骨格の構造が違うだけである。

そこでアミンの分子に対してこれらのエポキシの分子が馴染んでいるのか確認する為、アミンの官能基とエポキシの官能基や骨格部分の原子間距離の分布を調べた。Fig. 13はジエチルメチルアミンにグリシジリイソプロピルエーテルが付加反応した生成物のアルコキシアニオンとグリシジリイソプロピルエーテルの官能基間の距離の分布、Fig. 14はジエチルメチルアミンにグリシジルフェニルエーテルが付加反応した生成物のアルコキシアニオンとグリシジルフェニルエーテルの官能基間の距離の分布である。双方の図ともO<sub>0</sub>がアミンとエポキシの生成物のアルコキシアニオン、C<sub>0</sub>がエポキシの官能基、C<sub>1</sub>が骨格部の原子である。Fig. 13を見るとO<sub>0</sub>とC<sub>1</sub>の距離の分布のピークが4.9ÅでO<sub>0</sub>とC<sub>0</sub>の距離の分布のピークが7.7Åにある。これは生成物のアルコキシアニオンに対してグリシジリイソプロピルエーテルのエポキシ基が反対を向きやすく、官能基同士が近づき難いことを示す。一方Fig. 14を見るとO<sub>0</sub>とC<sub>1</sub>の距離の分布のピークが6.1ÅでO<sub>0</sub>とC<sub>0</sub>の距離の分布のピークが4.3Åにある。これは生成物のアルコキシアニオンに対してグリシジルフェニルエーテルのエポキシ基が近づき易いことを示す。

分子同士が反発したり馴染んだりする原因は、分子の極性の影響が大きい<sup>7)</sup>。そこで分子軌道法(Hartree-Fock法)でグリシジリイソプロピルエーテルの官能基や骨格を構成している原子と、3級アミンとグリシジリイソプロピルエーテルの生成物のアルコキシアニオンのO原子の電荷を計算した結果をFig. 15に、グリシジルフェニルエーテルの官能基や骨格を構成している原子と、3級アミンとグリシジルフェニルエーテルの生成物のアルコキシアニオンのO原子の電荷を計算した結果をFig. 16に示す。Fig. 15を見ると、生成物のアルコキシアニオンのO<sub>0</sub>原子の電荷が約-0.66、グリシジリ

イソプロピルエーテルのエポキシ基のC<sub>0</sub>の電荷が-0.051、骨格側のC<sub>1</sub>の電荷が0.035である。この結果からマイナスの電荷をもつO<sub>0</sub>原子に対してプラスの電荷を持つ骨格のC<sub>1</sub>原子は引力が働くが、マイナスの電荷を持つ官能基のC<sub>0</sub>は斥力が働くので官能基が反対方向を向き易く、O<sub>0</sub>に近づき難いことが分る。一方Fig. 16を見ると、生成物のアルコキシアニオンのO<sub>0</sub>の電荷が約-0.71、グリシジルフェニルエーテルのエポキシ基のC<sub>0</sub>の電荷が-0.072、骨格側のC<sub>1</sub>の電荷が-0.065である。この結果からマイナスの電荷をもつO<sub>0</sub>原子に対してグリシジルフェニルエーテルは骨格のC<sub>1</sub>も官能基のC<sub>0</sub>もマイナス電荷であるので両方とも斥力が働く為、O<sub>0</sub>に対してグリシジルフェニルエーテルはランダムな向きで接する為、官能基のC<sub>0</sub>が近づく確率がグリシジリイソプロピルエーテルの場合よりも高くなることが分る。つまりグリシジルフェニルエーテルとグリシジリイソプロピルエーテルの反応速度の差は、電荷による官能基同士の斥力の影響であった事が明らかになった。

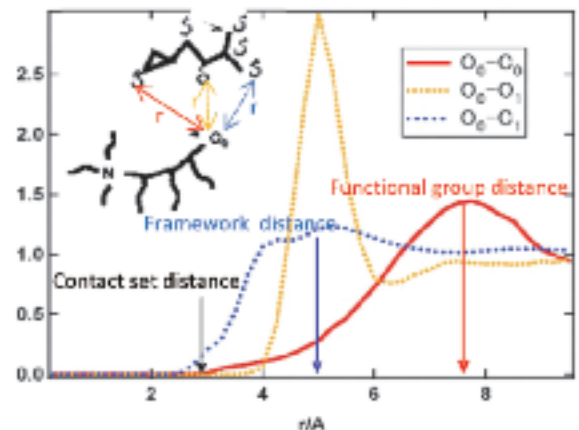


Fig. 13 Distance(r) distribution between each atoms of 25 glycidyl isopropyl ether and 25 tertiary amine-epoxy compound (Molecular dynamics calculations)

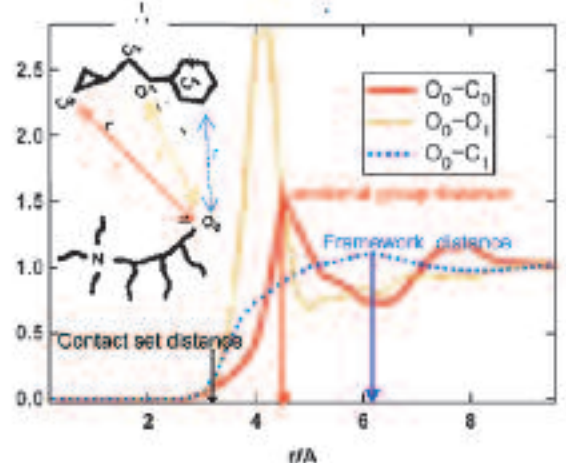


Fig. 14 Distance(r) distribution between each atoms of 25 glycidyl phenyl ether and 25 tertiary amine-epoxy compound (Molecular dynamics calculations)



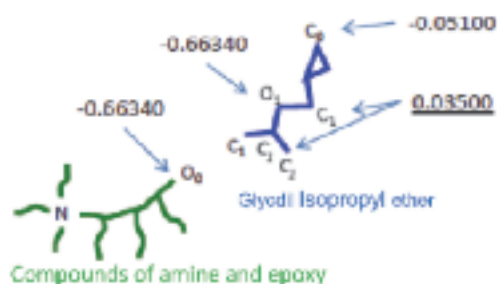


Fig. 15 Charge distribution of glycidyl isopropyl ether and epoxy-tertiary amine compound (Molecular orbital method calculation)

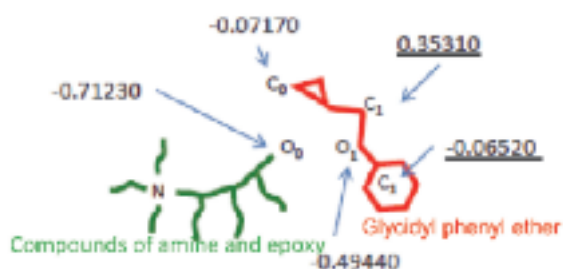


Fig. 16 Charge distribution of glycidyl phenyl ether and epoxy-tertiary amine compound (Molecular orbital method calculation)

## 6. 結論

以上の結果をまとめると、分子動力学で分子を移動させて官能基の接触頻度計算し、量子化学計算で活性化エネルギーを求め、アイリングの式に従ってこれらの反応時間に対する反応率の変化を計算した結果と、反応時間に対する反応率の変化の実験結果を比較すると、絶対値は2倍程度の差が生じたが、分子シミュレーションで実験の予想をする事が可能である事が示唆できる。実際の反応は付加反応や重合反応、生成物による副反応などが同時に進行する為、架橋形態が変化し、弾性率等の物性に影響するので、解析精度を上げるためには複数の反応を同時に計算できる様に、化学反応シミュレーションソフトを改良する必要がある。

分子シミュレーションの活用によって、これまで実験では確認が難しかった分子の化学的安定性（活性化エネルギー）や立体障害、電荷による極性が化学反応速度に与える影響を定量的に把握できるようになった。

更なる解析技術の向上により、分子の化学反応挙動が要因別に定量的に把握可能になれば、接着剤の室温短時間硬化と保存安定性の両立、薬品や応力等の複雑な要因が絡む耐環境性向上、数十年先の劣化予測等を実験前に正確に把握できるようになり、材料開発の短

時間化、高性能化、品質の飛躍的向上を実現できる。

## 謝辞

この研究を進めるに当たり、豊田中央研究所の金城氏の多大なるご協力を頂きました。

## <参考文献>

- 1) 小清水和敏, フジクラ技報Vol2.119号, p26~p29 (2010)
- 2) 橋本静信: 『基礎有機反応論』, 三共出版(1987)
- 3) 鈴木克彦, 日本接着学会, Vol44 No.9 (2008)
- 4) 長島剛宏, 分子科学討論会 2010 講演プログラム&要旨, p4E08 (2010)
- 5) 垣内 弘: 『エポキシ樹脂』第1巻基礎編 I, エポキシ樹脂技術協会p258 (1987)
- 6) 新保正樹: 『エポキシ樹脂ハンドブック』, 日刊工業(1987)
- 7) 大門 寛: 『バーロー物理化学』東京化学同人, (1984)

<著 者>



鈴木 克彦  
(すずき かつひこ)  
材料技術部  
接着剤開発に従事