

共同利用(産業利用トライアルユース:先端研究施設共用促進事業
『みんなのスパコン』TSUBAME によるベタスケールへの飛翔)
成果報告書 平成 24 年度 産業利用 トライアルユース 12ISA

密度汎関数法を用いたエンジニアリングプラスチックの熱劣化反応解析
Density-Functional Calculation on Thermal Decomposition Reactions of Engineering Plastics

小松 徳太郎
Komatsu, Tokutaro

日立化成株式会社
Hitachi Chemical Co. Ltd.
<http://www.hitachi-chem.co.jp/>

繊維強化樹脂などに広く使われているフェノール硬化エポキシ樹脂について、熱劣化反応の初期段階を密度汎関数法で網羅的に調べた。樹脂の力学特性を低下させる架橋切断は、(1) エポキシ基由来のアルキル鎖からの水素引抜きをきっかけとしたエーテル結合切断反応、(2) ラジカルのベンゼン環への酸化的付加に続くベンゼン環架橋メチレンの解離、が起こりやすいことが分かった。1 段階で架橋が切断される反応のエネルギー障壁はこれらよりも大きく、バイラジカルを経る分解は(1)と同程度のエネルギー障壁を 3 回越える必要があるため、これらは主要な酸化分解経路ではないと考えられる。

Thermal-Degradation reaction of epoxy-phenol resin, which has various usage including fiber-reinforced plastics, is studied with density-functional theory. The bridging structure, which determines the mechanical property of resin, is most easily destructed through (1) an ether-bond cleavage triggered by the hydrogen extraction from alkyl chain that originates from epoxy, and (2) dissociation of the benzene-bridging methylene triggered by the radical-addition reaction to the benzene ring. One-step scissions and decomposition via biradical are thought to play insignificant roles in thermal degradation because the former have activation energies far larger than that of the above routes, and because the latter have to overcome triple energy barriers.

Keywords: epoxy-phenol resin, thermal degradation, density functional theory, CASSCF

背景と目的

社会が今後も継続して発展していくためには、資源の消費と廃棄物の排出を抑制し、持続可能な産業構造へシフトしていく必要がある。廃棄物の総量を削減するためには 3R(廃棄物の発生の抑制(Reduce), 廃棄物の再使用(Reuse), 廃棄物の再資源化(Recycle))がカギとなるが、特に Reduce が重要であるとされている。

また、太陽活動が極小期を迎えたにもかかわらず地球規模での平均気温上昇は続いており、大気中の温室効果ガスの影響が強く示唆されている。CO₂をはじめとする温室効果ガスの排出量を低減する事は、気候変動を抑制するために避けることの出来ない課題のひとつである。

燃料消費を抑える方策の 1 つとして、自動車や飛行機の構成材料を金属から樹脂へ転換することで軽量化が進められている。例えば、2011 年に就航したボーイング

787 型機では総重量の 50 %を CFRP が占めている。¹⁾

CFRP は金属材料に比べて比強度に優れるが、耐熱性は高くない。また、表面に不動態膜を形成しないため、酸化の影響が内部まで及びやすい。

本研究は、金属材料を樹脂置換して軽量化を進めることで CO₂ 排出量の削減に貢献するとともに、樹脂材料の長寿命化を通じて廃棄物量の Reduce に資する。

熱・光・水などによる樹脂の劣化・破断は重大な事故につながるため、酸化劣化反応の機構を解明し、劣化を抑制する添加剤、あるいは分子構造を策定することが重要になる。通常の化学反応であれば赤外吸収分光、ラマン分光、NMR、ESR、X 線光電子分光などで調べることができるが、劣化生成物の場合は極微量であり、固体であるため、上記の分析手法を適用することは難しい。従って、分子シミュレーションから得られる情報が特に重要となる。本課題では、炭素繊維強化樹脂(CFRP)

(様式第 20) 成果報告書

の基材などに広く使われているフェノール硬化エポキシ樹脂を対象として、酸素や過酸化物などのラジカルによる反応の遷移状態や中間生成物を求め、耐熱性・耐酸化性を向上させるための基礎的な知見を集めることを目的とした。

概要

図 1 のエポキシとフェノール系硬化剤から得られるエポキシ樹脂を対象とし、ラジカルによる酸化劣化反応を解析した。原材料の反応特性のため、ベンゼン環に結合している酸素に対して、図 2 に示したような 2,6 位と 2,4 位が架橋された構造が主成分であり、ベンゼン環の他の部分は架橋されていない。バイラジカルの解析には CASSCF 法を用い、それ以外は計算負荷と精度のバランスが良い密度汎関数法(DFT)を用いた。初期の劣化反応に限定して解析した結果、主要な分解経路が

- (1) エポキシ基由来のアルキル鎖(グリセリンエーテル部)からの水素引抜きをきっかけとしたエーテル結合の切断(図 3)
- (2) ラジカルのベンゼン環への付加反応に続くベンゼン環同士の架橋部の切断(図 4)

であることを見出した。

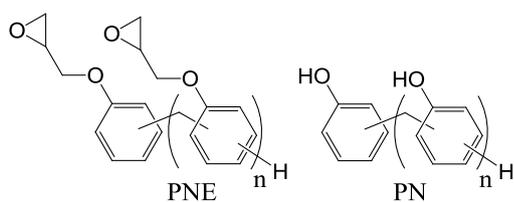


図 1: フェノール硬化エポキシ樹脂に用いられる基本的なエポキシ(PNE)と硬化剤(PN)。

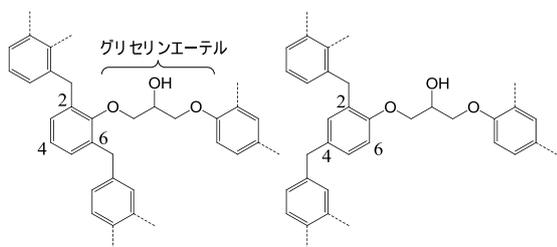


図 2: 図 1 の組み合わせで得られるフェノール硬化エポキシ樹脂の基本構造。ベンゼン環が 2,6 位で架橋されている場合(左図)と 2,4 位で架橋されている場合。

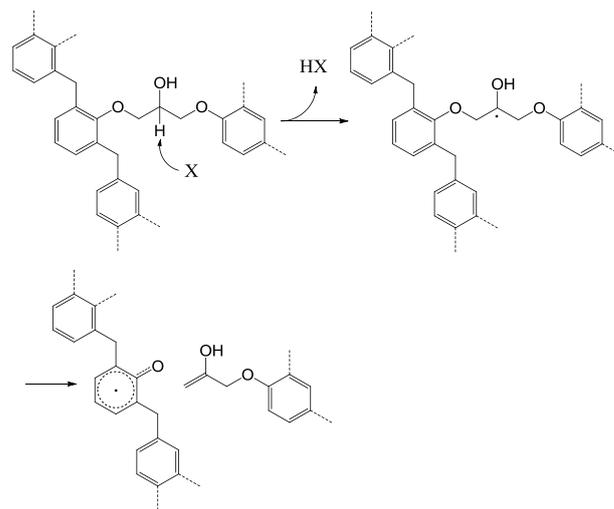


図 3: ラジカル X によるグリセリンエーテルからの水素引抜きをきっかけとしたエーテル結合の切断。X は O_2 、 $\cdot OOH$ 、 $\cdot OH$ 。

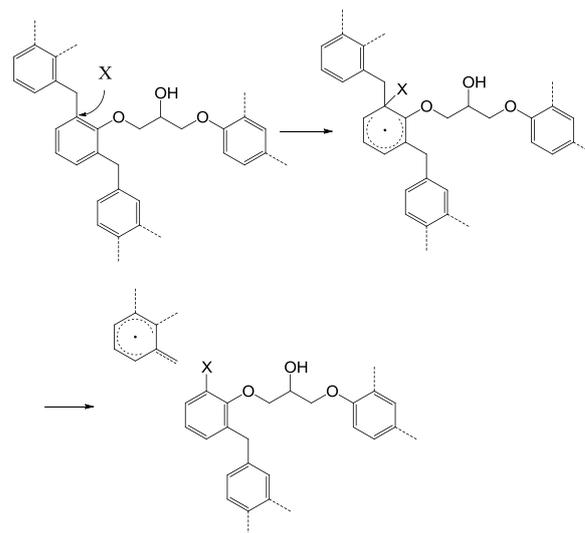


図 4: ラジカル X のベンゼン環への付加反応に続くベンゼン環同士の架橋部の切断。X は $\cdot OH$ 、 $\cdot OOH$ 。

結果および考察

計算には MPICH を静的リンクした Linux 版 Firefly ver. 7.1.g, 8.0.1²⁾を用い、ノード内 12 並列で行った。初期構造は Chemcraft ver. 1.6³⁾を用いて作成した。構造最適化と振動計算は全て 6-31G(d)を基底関数としてスピン非制限密度汎関数法(UB3LYP5)を用いて行った。2 段階目の反応でスピン反平行のバイラジカルが生じる場合、スピン射影法⁴⁾による補正で一重項バイラジカルのエネルギーを求めた。

(様式第 20) 成果報告書

計算モデルには、図 5~7 に示すような、図 2 から切り出した部分構造を用いた。劣化を引き起こすラジカル種として、酸素、ヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)、ペルヒドロキシラジカル($\cdot\text{OOH}$)を想定した。

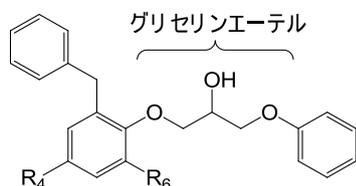


図 5: グリセリンエーテル部の反応に始まる劣化反応の解析に用いたモデル分子。 $(R_4, R_6) = (\text{H}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{H})$ 。

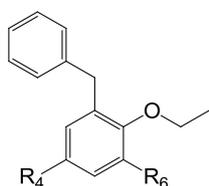


図 6: ベンゼン環へのラジカル付加反応をきっかけとした劣化反応の解析に用いたモデル分子。 $(R_4, R_6) = (\text{H}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{H})$ 。

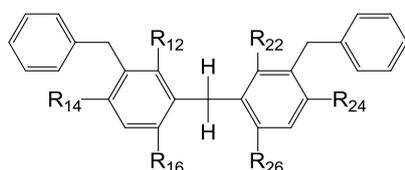


図 7: ベンゼン環を架橋するメチレンの水素の引き抜きをきっかけとした劣化反応の解析に用いたモデル分子。 $R_{12} \sim R_{16}$ のいずれか 1 か所と、 $R_{22} \sim R_{26}$ のいずれか 1 か所が OCH_2CH_3 で、残りは H 。

24 年度は合計 308 の反応について遷移状態を求め、3 段階以内に架橋が切断される 16 種の反応経路を調べた。そのうち、架橋切断まで追跡できたものは 6 種だった。いずれの場合も、ラジカルの反応性は $(\cdot\text{OH}) \gg (\cdot\text{OOH}) > (\text{O}_2)$ だった。以下、 $\cdot\text{OOH}$ と図 2 の 2, 6 位が架橋されている構造が反応する場合を代表例として、架橋切断の起こりやすさを比較する。

反応経路 1 では、水酸基の水素引き抜きに続く水素移

動により、グリセリンエーテルのエーテル結合(C-O 結合)が切断されてケトンが生じる(図 8 上段)。1 段階目の水素引き抜きは、 $\cdot\text{OH}$ が反応する場合だけ起こる。従って、反応経路 1 による分解は起こりにくいと考えられる。

反応経路 2 では、水素引き抜きに続いてエーテル結合が開裂し、エノールが生じる(図 8 下段)。反応経路 3 と 4 では、グリセリンエーテル部の炭素にラジカルが結合することで C-C 結合が切断される(図 9 下)。反応経路 5 は、同様にエーテル結合が切断される(図 9 右上)。

$\cdot\text{OOH}$ によるエーテル結合の切断反応を比較すると(図 10)、反応経路 5 よりも反応経路 2 の方が遷移状態(TS)のエネルギーが低く、反応エネルギー障壁が小さい。従って、エーテル結合の切断は主に反応経路 2 で起こると考えられる。

$\cdot\text{OOH}$ によるグリセリンエーテル部の C-C 結合の切断(図 11)とエーテル結合の切断反応(図 10)を比較すると、前者の反応エネルギー障壁の方が大きい。従って、C-C 結合は比較的安定であると考えられる。

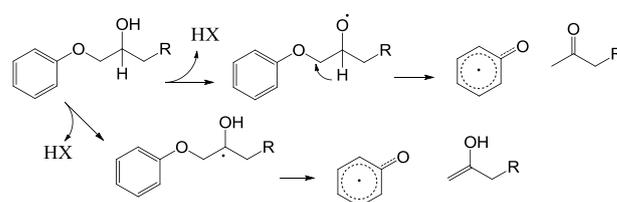


図 8: 水素引き抜きをきっかけとして起こるエーテル結合の切断反応。ケトンが生じる場合(上段、反応経路 1)とエノールが生じる場合(下段、反応経路 2)。

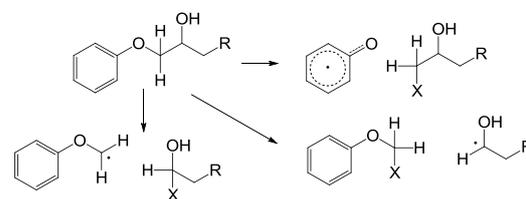


図 9: 1 段階でグリセリンエーテル部の架橋切断が起こる反応。反応経路 3(左下)、4(右下)、5(右上)。

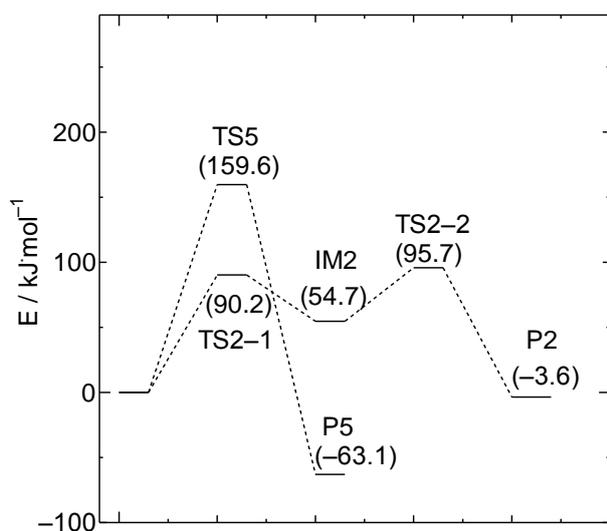


図 10: $\cdot\text{OOH}$ によるエーテル結合の切断反応におけるエネルギー変化の比較。反応経路 2(図 8 下段)と反応経路 5(図 9 右上)。TS、IM、P はそれぞれの経路における遷移状態、中間生成物と生成物。カッコ内は各状態のエネルギー。

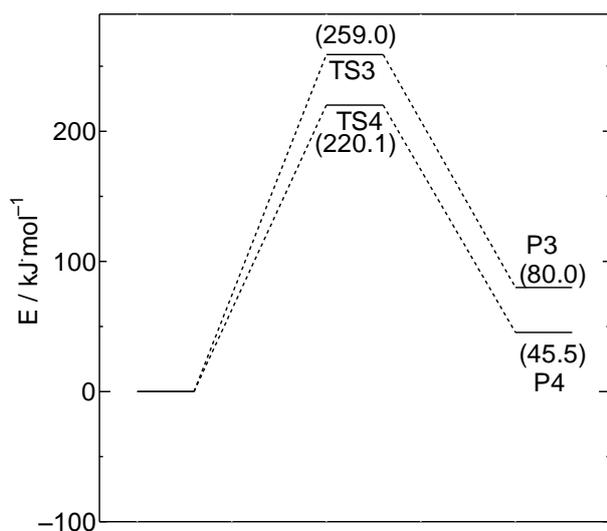


図 11: グリセリンエーテル部の C-C 結合切断反応におけるエネルギー変化の比較。反応経路 3(図 9 左下)と 4(図 9 右下)。

反応経路 6 では、ベンゼン環へのラジカル付加に続いて、ベンゼン環同士を架橋しているメチレンが切断される(図 12)。酸素はベンゼン環への付加反応を起こさなかった。反応エネルギー障壁はグリセリンエーテル部の C-C 結合切断に比べて小さく、エーテル結合の切断反応と同程度である。

反応経路 2 と同じく、1 段階目の反応が吸熱反応で、2 段階目の反応が発熱反応である。全体としてのエネルギー収支は、エーテル結合の切断が発熱的であるのに対し、メチレンの切断は吸熱的である。従って、エーテル結合の切断の方が劣化における影響が大きいと考えられる。

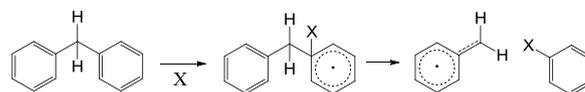


図 12: ベンゼン環への付加反応をきっかけとした、ベンゼン環同士の架橋構造の切断(反応経路 6)。

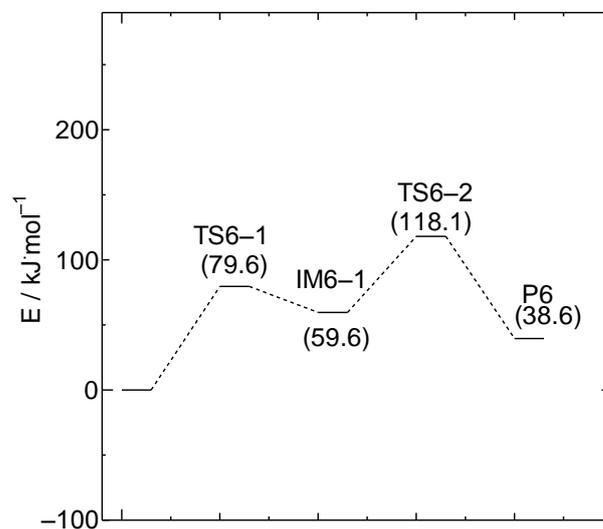


図 13: $\cdot\text{OOH}$ による架橋メチレン切断反応(反応経路 6、図 12)におけるエネルギー変化。TS、IM、P はそれぞれ遷移状態、中間生成物と生成物を現す。カッコ内は各状態のエネルギー。

25 年度は、図 14 の最終段階のような反応をしらべた。最終段階では、2 個の対電子が異なる軌道を占有したバイラジカルから、対電子が存在しない閉殻 1 重項状態へ電子配置が変化する。このような変化は、1 電子波動関数をもとにした通常の密度汎関数法では扱えないため、6 軌道(π 、 π^* 軌道およびラジカル占有軌道)・6 電子の CASSCF 法により計算した。

図 15 において、最低 1 重項状態である S0 から励起 1 重項状態 S2 まではバイラジカルである。S1、S2 はそれ

(様式第 20) 成果報告書

ぞれ青色光(2.58 eV, 460 nm)、紫外光(4.19 eV, 270 nm)で励起できる。これらの状態はベンゼン環の平面性が増してエーテル結合が伸張する(図 15 の右方向)とエネルギーが増大し、それぞれ 110、50 kJ/mol のエネルギー障壁を越えると AC2 を経て分解物の基底状態に緩和しうる。従って、紫外光はバイラジカルを促進すると考えられる。

S3 は閉殻電子配置をとっており、ベンゼン環の平面性が増すにつれてエネルギーが低下する。従って、S3 に励起されると、AC1、CI1、AC2 を経てエーテル結合が開裂すると予想される。ただし、S3 は 192 nm 以下の真空紫外光でないと励起されない。

ベンゼン環の平面性が増すと、S0 と S3 の混成が強まり、基底状態が閉殻電子配置に入れ替わる(図 15 の AC2)。もとの S0 からのエネルギー障壁は 90 kJ/mol であり、室温ではほとんど反応しないと考えられる。また、バイラジカルが生成するためのエネルギー障壁の合計は、上記の 2 段階反応によるエーテル結合切断、あるいはメチレン切断と同程度である。従って、バイラジカルからの切断反応はこれらの反応よりも起こりにくく、主要な分解経路ではないと考えられる。

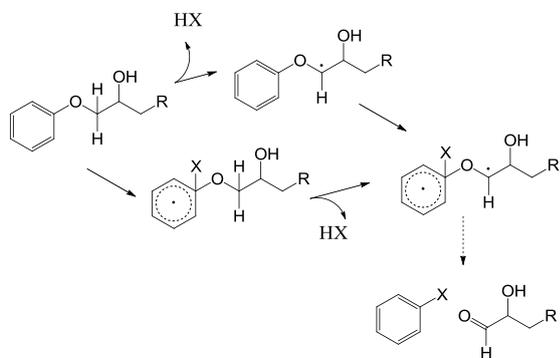


図 14: 水素引抜きとベンゼン環への付加反応からバイラジカルを経てエーテル結合が切断される経路。

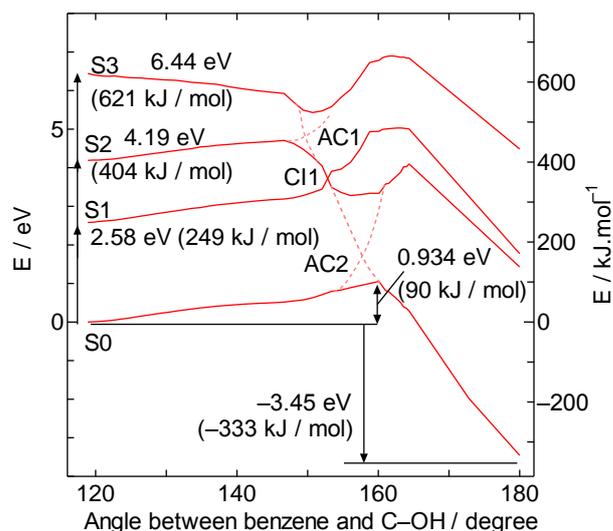


図 15: ベンゼン環と水酸基のなす角度に対してプロットした一重項状態(S0~S3)のエネルギー。CI1: Conical Intersection, AC1, AC2: Avoided Crossing。

まとめ、今後の課題

劣化においては考慮すべき反応サイトと反応種が非常に多く、しかも多段階の反応を追跡する必要があるため、これまで解析が困難であった。TSUBAME2 を利用することで、300 以上の反応を解析して劣化経路を絞り込み、エーテル結合の切断とベンゼン環同士を架橋するメチレンの切断が主要な経路であることを見出した。

参考文献

1. French, P., Wolynski, A., Naeem, M. and Sharp, M., Key Engineering Materials 496 (2012) p30-35.
2. Firefly ver. 7.1.g, ver. 8.0.1, A. A. Granovsky (2009). <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/>
3. Chemcraft ver. 1.6, G. A. Zhurko, D. A. Zhurko (2008). <http://www.chemcraftprog.com/>
4. Ess, D. H. and Cook, T. C., J. Phys. Chem. A 116 (2012) p4922-4929.