

[研究成果]

反応硬化分子動力学によるエポキシ硬化挙動の解析と材料設計への示唆

佐藤雅尚、鈴木謙太、鈴木貴也
 帝人株式会社 炭素繊維事業本部 技術開発部

本報告では、反応硬化分子動力学(MD)法を用いて、エポキシ樹脂 (DGEBA/33DDS 系) の硬化過程における昇温速度の違いが架橋構造および物性へ与える影響を体系的に評価した。スーパーコンピュータを用いて数万原子規模の大規模計算を行い、反応率の進行挙動、分子量分布、アミン消費挙動、ネットワーク形成機構を比較した結果、高速昇温では均一な構造が、低速昇温では局所的に密で粗密のある不均一構造が形成されることを見出した。得られた架橋モデルの物性解析から、低速昇温系では圧縮弾性率が高い一方、引張特性が低いなど、構造不均一性を反映した物性差が確認された。本解析は、硬化条件と構造・物性の相関理解に基づく高性能マトリクス樹脂設計に有用な知見を提供する。

1. はじめに

炭素繊維複合材料(CFRP)に使用するマトリクス樹脂は、エポキシ樹脂をはじめとする三次元架橋高分子がよく用いられる。三次元架橋高分子の物性は、架橋構造を構成するモノマーの化学構造に加えて、成形過程で生じた架橋構造が大きな影響を及ぼすことが知られている。一方で、架橋構造を有する高分子は、構造の複雑性に加えて、溶剤に不溶であることから高分子の構造解析手法として汎用的に用いられている核磁気共鳴(NMR)法やゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)などを用いることが困難であり、構造と物性の相関に関しては不明点が多い。

近年、反応硬化分子動力学(MD)計算により、エポキシ樹脂の架橋構造形成過程および架橋構造と物性の相関関係を評価した研究が多く報告されている¹⁻⁴。反応硬化MDを用いることにより、所望の化学構造・硬化条件(硬化温度や昇温速度など)でエポキシ樹脂架橋構造を作成することが可能であり、その構造・物性を評価することにより、高性能なマトリクス樹脂開発に必要な系統的な知見を獲得することが可能である。

本報告では、東北大学の岡部らが報告している反応硬化MD解析手法を用い、計算はスーパーコンピュータAOBA上で実施した。スーパーコンピュータを使用することにより、原子数数万規模の大規模な計算が可能となり、汎用PCを用いた小スケールの解析では評価が困難であった架橋構造の不均一性などの評価が可能となった。以下にその一例を示す。

2. エポキシ樹脂の硬化過程における昇温速度が架橋構造に及ぼす影響の評価

2.1 解析条件

本検討では、汎用のエポキシ樹脂および硬化剤である、2,2-bis(4-glycidyloxyphenyl)propane (DGEBA) および 3,3-diamino diphenyl sulfone (33DDS)を用い、エポキシ:アミンの等量比を1:1とし、DGEBAが720分子、33DDSが360分子、計45720原子系で計算を実施した。用いた分子の化学構造を図1に示す。初めに、1080分子を含む初期構造を作成し、同一構造からスタートして、0.75 °C/fs (低速昇温系)、4.5 °C/fs (高速昇温系)の異なる2条件の昇温速度で昇温し、180 °Cで硬化する条件で解析を実施した。表1に解析条件を示す。

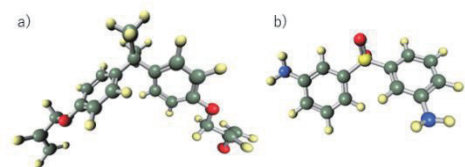


図1 a)DGEBA、b)33DDSの化学構造

表1 MD解析条件まとめ

分子数		総原子数	昇温速度	開始温度	保持温度	保持時間	総サイクル
DGEBA	33DDS		fs/K	K	K	fs	step
720	360	45720	4.5	273.15	453.15	120	161
			0.75	273.15	453.15	120	328

2.2 解析結果

2.2.1 硬化過程の評価

図2にMD解析の計算ステップとエポキシ基の反応率(以下、反応率)および系中温度の関係を示す。図2の反応率に関して、どちらの系も最終的な反応率が80%程度と、反応が同程度進行していることがわかる。次に、ステップ数に対する反応率の増加挙動に着目すると、高速昇温系では、反応系温度が180℃に到達後、50 cycle 付近で反応率の上昇が鈍化しているのに対し、低速昇温系では、昇温過程の170 cycle 付近(150℃付近)で反応率が鈍化した。反応系温度は、分子の運動性・拡散挙動に影響することから、高速昇温系は、低速昇温系と比較して分子運動性が高い状態で反応が進行していることが示唆される。

次に、架橋構造の形成過程を評価した。図3に反応率に対して、反応系中における最大分子の分子量の関係を示す。共通の傾向として、反応率50%程度までは分子量が緩やかに増加し、反応率50~60%付近で分子量が急激に増加、60%以降は分子量が徐々に増加する挙動が観測された。分子量が50~60%程度の急激に分子が成長した領域において、最大分子の重量分率が系全体の50%以上を占め、この近辺でゲル化が生じていると考えられる。この近辺の分子量の増加挙動を比較すると、高速昇温系は分子量が連続的に増加しているのに対して、低速昇温系は分子量が不連続に立ち上がるような挙動が見られる。前述したように、低速昇温系では分子の運動性が低い状態で反応が進行しているため、不均一に分子が成長していると考えられる。図4に、反応率40%、60%における分子量(対数表記)のヒストグラムを示す。高速昇温系では、反応率40%では、 $x=3.0-3.5$ 付近の中程度の分子量の分子が増加し、反応率60%においても同程度の分布を維持した状態で分子が成長している挙動が見られ、反応が均一に進行していると考えられる。一方、低速昇温系では、未反応物($X \leq 2.6$)の割合が高速昇温系と比較して高いにも関わらず、 $x=3.0-3.5$ 付近の中程度の分子量の分子割合が高い挙動を示した。また、反応率60%において、中程度の分子量の分子割合が急激に減少し、分子量が大きな分子が増加していることがわかる。

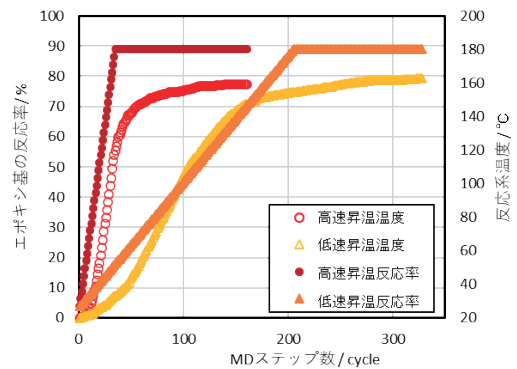


図2 MD解析における、反応温度および反応率の推移

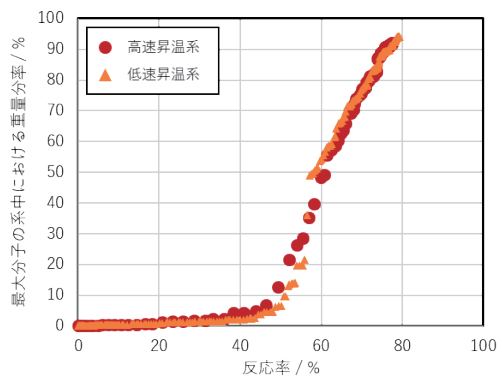


図3 反応率に対する、系中最大分子の反応系内における重量分率の推移

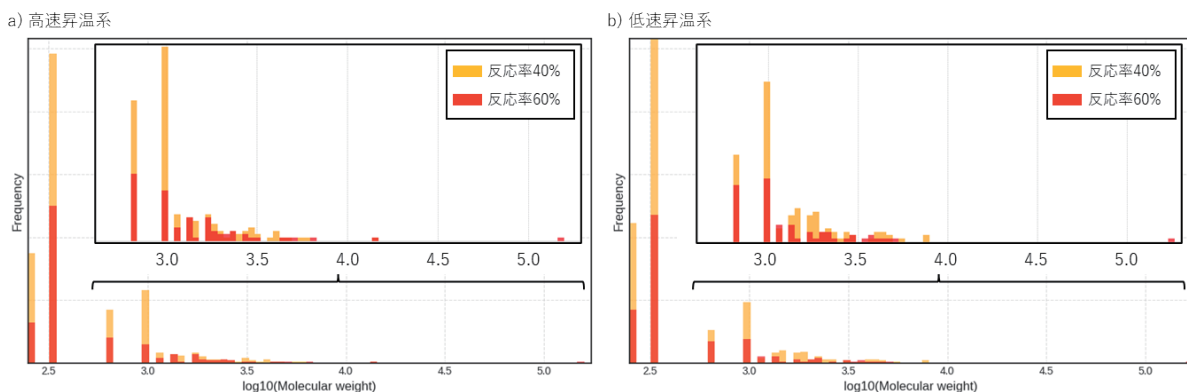


図4 a)高速昇温系、b)低速昇温系の反応率40%、60%における分子量の分布

以上の結果から、高速昇温系では、分子が均一に成長して徐々にネットワークを形成している一方、低速昇温系では、局所的に成長したオリゴマーが連結することで急激にネットワークを形成していることがわかる。

形成したネットワーク構造に関して、詳細に評価するために、硬化点(アミンの活性水素)の消費挙動を評価した。図 5a, b にアミンの反応模式図とエポキシ反応率に対する 1 級、2 級、3 級アミンの分率を示す。図 5a に示すように、1 級→2 級への反応は分子鎖の延長を、2 級→3 級への反応は鎖の分岐を示し、3 級アミンが多い構造程緻密な構造を形成している傾向がある。また、アミンの消費は一方通行であるため、1 級アミンは単調減少、3 級アミンは単調増加し、2 級アミンは 1 級→2 級、2 級→3 級それぞれの反応の速度比によ

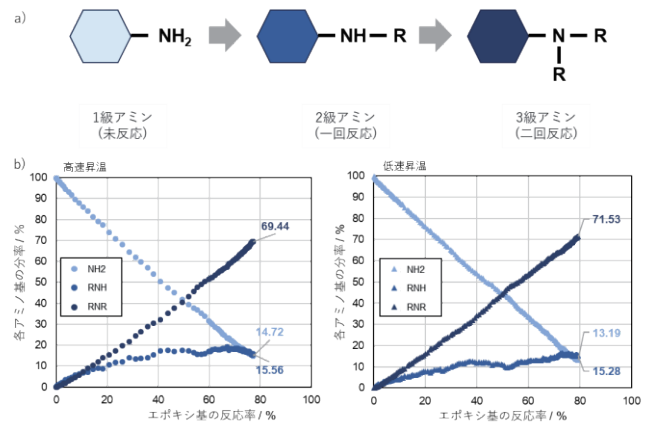


図5 a) アミンの反応模式図、b) エポキシ基の反応率の増加に対する 1 級(NH₂)、2 級(RNH)、3 級(RNR)アミンの分率の変化

って挙動が変化するため、2 級アミンの分率の変化から架橋構造の形成過程を予測できる。図 5b において 2 つの系を比較してみると、最終生成物の各アミンの分率に大きな差がない一方、反応途中、特にゲル化近辺である、反応率 40%~50%付近における 2 級アミンの分率が異なっていることがわかる。この違いは最終的に形成される架橋構造が大きく異なっていることを示唆している。高速昇温系は、反応中期において 2 級アミンの割合が 20%程度まで増加後、徐々に減少しており、ある程度分子鎖が成長すると同時に分岐構造を形成していくと推察される。一方で、低速昇温系では、反応中期の 2 級アミンの増加は 10%程度にとどまり、その後、緩やかに増加していく挙動が見える。これは、1 級アミンの反応によって生じた 2 級アミンが直ちに反応し、3 級アミンに変化していることを示唆しており、分岐構造の形成によって架橋構造が発達していることを示唆している。低速反応系では、前述したように系中の分子の運動性が低く、反応率 40%近辺では局所的にオリゴマーが生成・成長する。ここで、アミンの消費挙動を加味すると、形成したオリゴマーは分岐が多く、密に架橋した構造を形成していることが示唆される。

これまでの結果から推察される昇温速度の違いによる架橋構造の形成過程の違いのイメージを図 6 にまとめる。高速昇温系では、反応率 40%近辺まで反応系中で分子鎖の延長と分岐が同時に起こり、反応率 60%近辺(ゲル化)均一に後も均一な架橋構造が発達していると考えられる。一方で、低速昇温系では、反応率 40%近辺まで分子が成長していく過程における温度の低さ(≒分子運動性の低さ)から、局所的に発生した分子が分岐構造を主として密な構造を形成する。その後、系の温度が十分に上昇した段階で、密な構造同士が緩やかに連結することで、粗密のある不均一な構造が形成されると考えられる。

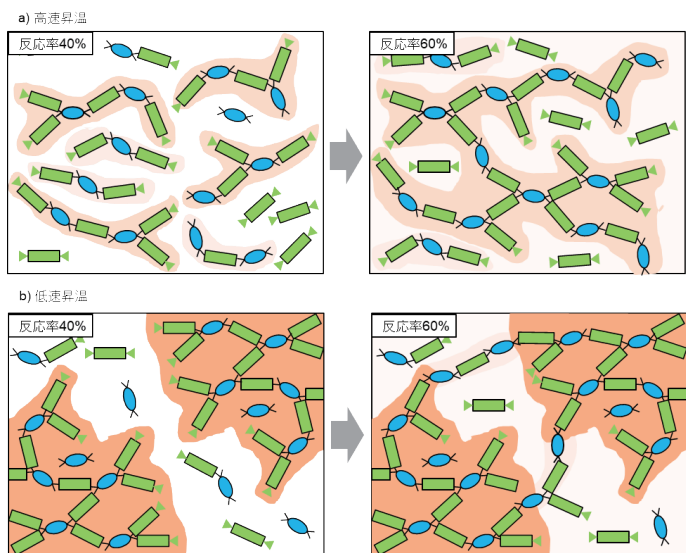


図6 a) 高速昇温系、b) 低速昇温系におけるネットワークの形成イメージ

表2 硬化後物性まとめ

	体積			自由体積分率		CTE			3軸引張	1軸圧縮		
	硬化前	硬化後	硬化収縮	反応後	緩和後	Tg	α glass	α rubber	弾性率	弾性率	降伏歪	降伏応力
	nm ³		%	%		°C	1/K		GPa	GPa	%	MPa
高速昇温系	525.59	508.49	3.253	0.366	0.082	230.5	6.05E-05	2.43E-04	4.143	4.354	0.153	324.5
低速昇温系	525.59	508.00	3.348	0.343	0.095	207.1	6.03E-05	2.11E-04	3.993	4.696	0.151	330.5

2.2.2 力学物性評価

反応硬化 MD によって得られた架橋モデルに対し、構造最適化・構造緩和を実施した後、熱物性、力学物性の解析を実施した。解析結果を表 2 に示す。

初めに、硬化反応の前後における体積の変化から、硬化収縮を計算した。その結果、高速昇温系と比較して、低速昇温系の硬化収縮が僅かではあるが大きい値を示した。これは低速昇温系の方が反応過程において密な構造を形成していることを示唆している。また、反応硬化 MD 直後と構造緩和を行った後の架橋モデル内の自由体積分率を比較すると、反応硬化 MD 直後では低速昇温系内の自由体積が小さい値を示したが、構造緩和後ではその関係が逆転した(図 7)。この結果は、低速昇温系において不均一な架橋構造が形成されていることを示唆するものである。

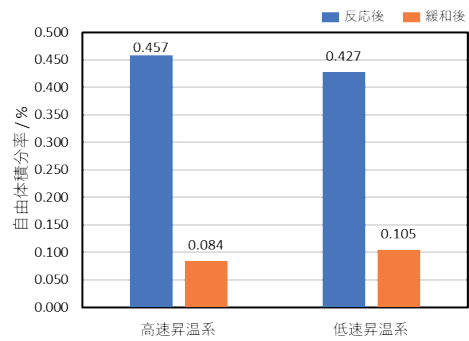


図7 構造緩和前後の自由体積分率変化

熱膨張率 (CTE) 解析から、それぞれの系のガラス転移温度 (Tg) および Tg 前後における線膨張係数 (α) を評価した。Tg に関して、低速昇温系が高速昇温系と比較して低い値を示した。また、ガラス状態の線膨張係数 (α glass) はどちらの系も同程度の値を示した一方で、ゴム状態の線膨張係数 (α rubber) は高速昇温系よりも低速昇温系の方が顕著に低い値を示した。以上の結果は、低速昇温系の系内に緻密な構造を有しているとともに、架橋構造に粗密が生じていることを支持するものである。

力学物性は、1軸圧縮試験および3軸引張試験の解析により行った(図 8)。1軸圧縮試験で得られた弾性率 (E) および降伏応力は、低速昇温系の方が高速昇温系と比較して大きな値を示した。一方で、3軸引張試験においては、高速昇温系の方が低速昇温系と比較して大きな値を示した。低速昇温系は、架橋構造内に局所的に密な(硬い)部分を有しており、圧縮過程において高い弾性率・降伏応力を示したと考えられる。一方、引張過程においては、架橋構造が疎な部分が容易に変形することにより、低い弾性率を示したと考えられる。また、降伏ひずみを比較すると、低速昇温系の方が低い値を示した。また、降伏後のひずみ軟化挙動に着目すると、構造全体として考えた場合、剛直だが脆い構造であることが示唆される。この結果は、定性的ではあるが実験により得られた値と同様の傾向を示した。

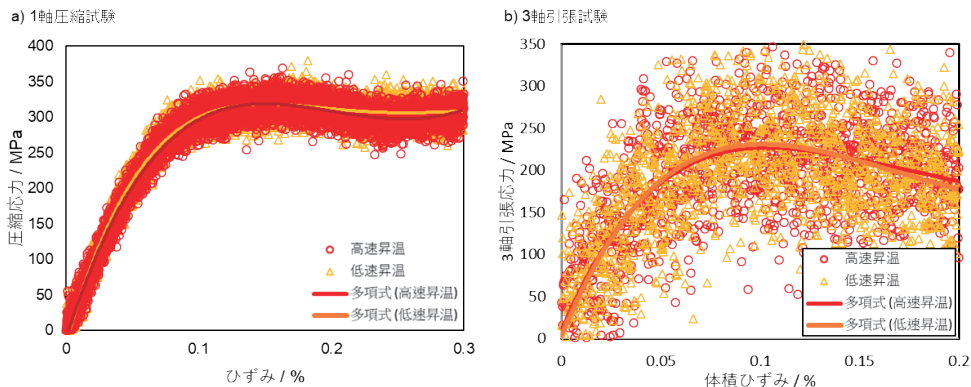


図8 a) 1軸圧縮試験、b) 3軸引張試験のS-Sカーブ

3. まとめと今後の展望

今回の解析では、分子の初期配置、等量が完全一致した系で、異なる硬化条件で反応を行い、得られた架橋構造および物性の違いを比較した。最終的に得られた架橋高分子のエポキシ基反応率、1級、2級、3級アミンの存在比に大きく差はなかったが、その構造の形成過程において顕著な差が生じ、それによって物性が大きく変化することを見出した。

近年、成型方法の多様化、製品形状の複雑化により、材料物性だけでなく多様な硬化条件への適合性も求められることから、樹脂の硬化メカニズムや物性と構造の相関関係などの基礎的な知見が、高効率・迅速な材料開発には不可欠である。本解析により、硬化条件による材料物性の変化を系統的にとらえることができれば、実際の製品製造過程で生じるトラブルを事前に把握することも可能であり、開発コスト低減に寄与すると考えられる。

また、解析に用いる分子の化学構造(置換基の有無や反応点の結合位置など)を変化させて解析を行った結果、分子構造の違いに起因して架橋構造の形成挙動が変化する様子も観測されている(現在、詳細な解析を実施中)。これらの知見は、高性能樹脂の分子設計の指針を与えるものになると予想される。

謝辞

本研究は、東北大学サイバーサイエンスセンターのスーパーコンピュータを利用して得られた成果である。研究の遂行にあたり、同センター関係各位には有益なご指導ならびに多大なご協力を賜った。ここに深く感謝の意を表する。また、本研究の推進にあたっては、東北大学 グリーン未来創造機構 グリーンクロステック研究センター 川越吉晃准教授より、貴重なご助言とご指導をいただいた。ここに記して謝意を表する。

なお、本研究の一部は、内閣府総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 「サーキュラーエコノミーシステムの構築」(研究推進法人: 独立行政法人環境再生保全機構) (JPJ012290) の支援を受けて実施したものである。

参考文献

- [1] Okabe et al, Curing reaction of epoxy resin composed of mixed base resin and curing agent: Experiments and molecular simulation, *Polymer*, 54(17), 4660-4668, 2013
- [2] Shirasu et al, Amine/epoxy stoichiometric ratio dependence of crosslinked structure and ductility in amine-cured epoxy thermosetting resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 138(23), 50542-50542, 2021
- [3] Kawagoe, Kikugawa et al., Thermoset resin curing simulation using quantum-chemical reaction path calculation and dissipative particle dynamics, *Soft Matter*, 17(28), 6707-6717, 2021
- [4] Kawagoe et al, Uncovering the Mechanism of Size Effect on the Thermomechanical Properties of Highly Cross-Linked Epoxy Resins, *J. Phys. Chem. B*, 126(13), 2593-2607, 2022