

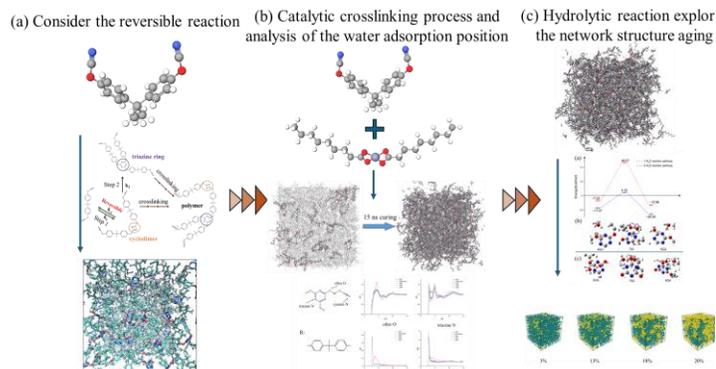
# マルチスケールシミュレーション手法の開発による シアネートエステル樹脂の形成および劣化メカニズムの解明

理学研究科化学専攻博士課程後期3年 白玉焜

分子動力学 (MD) シミュレーションは、高性能ポリマーの構造-物性相関の解明や新規材料設計に有力な手法である。シアネートエステル (CE) 樹脂は高いガラス転移温度、低い吸湿性、優れた力学的強度を有する熱硬化性ポリマーであり、航空宇宙・電子材料分野で広く利用されている<sup>1)</sup>。しかし、CE 樹脂の架橋過程はトリアジン環が多段階の反応経路を経て形成されるため、従来の架橋シミュレーションでは単一の一段階経路のみをモデル化しており、中間体の可逆性や触媒効果が考慮されず、予測物性値が実験値から乖離することが多かった。現実的な CE 樹脂モデルの構築から劣化挙動の研究に至るまで、一貫した手法は確立されていなかった。

これらの課題に対し、多段階 Global Reaction Route Mapping/Monte Carlo/MD (GRRM/MC/MD) 法を開発した (Scheme 1)。

GRRM 法による量子化学計算で、従来の一段階経路に加え、可逆反応を含む二段階経路を同定し、両経路を架橋アルゴリズムに組み込んだ。ビスフェノール A ジシアネートエステル (BPACN) を用いた結果、予測されたガラス転移温度 ( $T_g = 298.7 \pm 3.7 \text{ }^\circ\text{C}$ ) およびヤング率 ( $2.95 \pm 0.22 \text{ GPa}$ ) は実験値と優れた一致を示し<sup>2)</sup>、トリアジン環形成の全過程を再現可能な



Scheme 1. Research development process.

手法を初めて確立した。さらに本手法を遷移金属触媒系へ拡張し、DFT 計算により亜鉛系触媒に対する二つの触媒反応経路を同定した。触媒濃度の増加が架橋度を高めるもののプラトーに達すること、触媒粒子径が吸湿率に大きく影響することが明らかとなり、予測されたゲル化点 ( $56.5 \pm 2.3\%$ ) および  $T_g$  ( $503.1 \pm 9.9 \text{ K}$ ) は実験値と一致した<sup>3)</sup>。

続いて、CE 樹脂の加水分解劣化という計算科学的に未開拓の課題に取り組んだ。加水分解-GRRM/MC/MD アプローチを開発し、異なる水分子数が関与する二つの加水分解経路を初めて同定した。水分子同士の水素結合により活性化エネルギーが  $53.79$  から  $21.75 \text{ kcal/mol}$  へ大幅に低下する。この経路を MD シミュレーションに統合し、加水分解度 (DOH)  $6\%$  から  $18\%$  で  $T_g$  が  $510 \text{ K}$  から  $450 \text{ K}$  に低下することを示し、実験データと定量的に一致した<sup>4)</sup>。微細構造解析により、加水分解が分子鎖運動性を高め鎖の剛性を低下させることが実証され、湿度誘起物性劣化の分子起源が解明された。以上、ポリマーの形成から劣化までを包括するマルチスケールシミュレーション手法を確立し、熱硬化性材料の合理的設計に資する基盤を提供した。

## References :

- 1) Fang, T.; Shimp, D. A. *Prog. Polym. Sci.* 1995, 20, 61–118. 2) Bai, Y.; Kikugawa, G.; Xi, Y.; Kishimoto, N. *Polymer* 2024, 292, 126606. 3) Bai, Y.; Kikugawa, G.; Kishimoto, N. *Polymer* 2025, 330, 128508. 4) Bai, Y.; Kikugawa, G.; Kishimoto, N. *Polym. Degrad. Stab.* 2025, 242, 111685