

分子軌道法による 各種架橋結合の耐酸性予測

Prediction of Acid Resistance in the Several Crosslinking Systems by Molecular Orbital Method



技術研究所
第1部
岡本好広
Yoshihiro
OKAMOTO



技術研究所
第1部
長野千尋
Chihiro
NAGANO

SUMMARY

Acid resistance of coatings is one of the very important properties as the damage of coatings from acid rain are getting severe. The primary factor of acid resistance is hydrolysis resistance of chemical bonds in crosslinking system of coatings. The acid resistances of some crosslinking systems were compared experimentally.

Acid resistance of crosslinking system ;

(Good)Epoxy-acid Uretane>Melamine (Poor)

(-COO-)* (-COO-)* (-CH₂O-)*

* ;Hydrolysis parts

However, the hydrolysis mechanisms of these crosslinking bonds were not decided precisely yet. We made predictions of the acid resistance of these crosslinking systems by using a semi-empirical molecular orbital method, PM3, and compared these predictions with experimental results. Two hydrolysis mechanism models were used for the predictions.

- 1) in diluted acid: addition-elimination mechanism
- 2) in concentrated acid: S_N1-like reaction mechanism (A_{Ac}1)

The acid resistances of these systems were predicted from the activation energy of rate-determine step for each hydrolysis reaction of them.

The predicted acid resistance orders were the same for these systems in both models, namely the order did not depend on acid concentration. Also, the predicted orders were coincidence with experimental one.

要 旨

耐酸性は酸性雨対策として塗膜の主要性能となっている。耐酸性の主要因である架橋結合の耐加水分解性に注目すると、実験より次の順序となるがそれらの劣化機構は必ずしも定まっていない。

(良) 酸エポキシ架橋結合 > ウレタン架橋結合 >メラミン架橋結合 (劣) (a)

そこで本研究では、2つの加水分解機構を基に分子軌道法を用い、耐酸性の予測を行った結果と実験結果との比較検討について述べる。

加水分解機構としては、以下の2つを用いた。

- 1) 酸の濃度が薄い場合: 付加-脱離機構
- 2) 酸の濃度が濃い場合: S_N1的機構 (A_{Ac}1機構)

加水分解する部分は酸エポキシ架橋結合とウレタン架橋結合では「-COO-」、メラミン架橋結合では「-CH₂O-」である。

耐酸性の評価は、これらの機構に従った各架橋結合の加水分解反応における律速の活性化エネルギーの比較により行った。また、計算方法は、末端効果が無視できる計算モデルを用い半経験的分子軌道法PM3で行った。

その結果、どちらの機構とも、即ち酸の濃度に関わらず、耐酸性の順位は(a)と同じになることが予測され、実験結果と定性的に一致した。

1. はじめに

今日、酸性雨の影響が大きな問題となっている。酸性雨の主な酸成分は塩酸、硫酸と硝酸であり¹⁾、塗膜においても雨染みや樹脂の流出による劣化が懸念される。酸性雨対策としては耐酸性の付与が挙げられ、塗膜が持つべき主要性能となっている。耐酸性の要因には、架橋結合種、T_gや架橋密度及び基体樹脂の組成や重合度等が挙げられる。

我々はこれら要因から架橋結合種に注目した。実験から架橋結合種による耐酸性は次の順となる。

(良)酸エポキシ架橋結合 > ウレタン架橋結合 > メラミン架橋結合 (劣)

これら架橋結合に起因する耐酸性は酸性条件下での耐加水分解性によると考えられるが、架橋結合の劣化にいたる機構は必ずしも定まっていない。

一方、計算化学は計算機能力の著しい向上と理論や近似式等の進歩に伴い、飛躍的に発展している。分子軌道法はそのひとつであり、量子化学に基づきSchrödinger方程式から導かれる電子波動関数(分子軌道)により分子を表している。本法は理論的に反応性を調べられるため反応解析に大きな力を発揮する。我々は以前から塗料設計の一翼を担うべく検討を行っている。

本研究では、酸エポキシ架橋結合、ウレタン架橋結合及びメラミン架橋結合について2つの加水分解機構を基に分子軌道法を用いて耐酸性を予測し、実験結果との比較を行った。

2. 計算内容

2.1 評価方法

架橋結合の劣化にいたる機構は、硫酸を用いた実験に於いて濃硫酸と希硫酸では挙動がやや異なることが認められているため、参考文献²に記載されている一般的な場合の機構と酸の濃度が濃い場合の機構を用いた。即ち、酸性条件下でのエステル加水分解機構における次の2つの機構を酸エポキシ架橋結合とウレタン架橋結合に用いた²⁾。

(図1参照)

- 1) 酸の濃度が薄い場合:付加 - 脱離機構
(カルボニル酸素へのプロトン化から始まる)
 - 2) 酸の濃度が濃い場合: S_N1的機構 (A_{Ac}1機構)
(エーテル結合の酸素へ酸が付加することから始まる)
- これら機構に従い、各架橋結合の加水分解反応を素反応に分け、活性化エネルギーを分子軌道法により求めた。評価は、各々の加水分解反応における律速段階の活性化エネルギー(即ち各素反応の中で最も高い活性化エネルギー)について比較を行った。

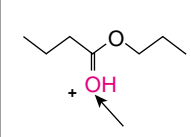
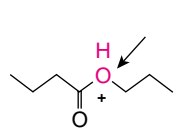
反応条件	酸の濃度が薄い	酸の濃度が濃い
反応機構	付加 - 脱離機構	S _N 1的機構
酸が付加する部位		

図1 用いた架橋結合の酸加水分解機構

2.2 計算方法

以下の方法により計算を行った。

- 1) 分子軌道法:
 - 半経験的分子軌道法 PM3³⁾を用いた。
 - また、使用プログラムは、SPARTANとCACHeを用いた。
- 2) 活性化エネルギー:
 - 「遷移状態のエネルギー」-「原系のエネルギー」
(図2参照)
- 3) 遷移状態の確認:
 - 次の i) ii) 両方を満たすことにより判断した。
 - i) 振動解析を行い、虚の振動数をただ一つ有する。
 - ii) 虚の振動数が持つ基準振動の正または負方向に対する極限的反應座標により、原系と生成系が得られる。

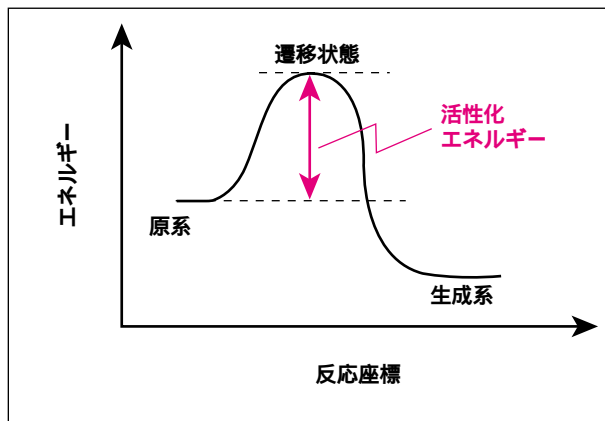


図2 ポテンシャル曲線と活性化エネルギー

2.3 計算モデル

各架橋結合を中心に末端を炭素3つで修飾することを原則とした図3に示す計算モデルを用いた。なお、計算モデルは、末端を炭素4つで修飾したモデルの計算結果との比較を行い、末端効果が無視できることを確認した。

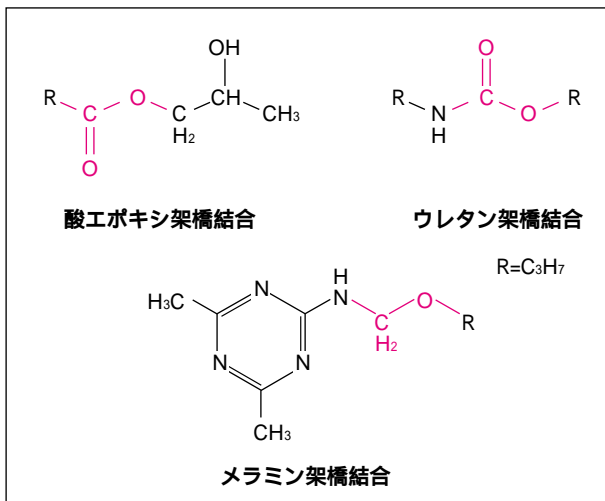


図3 各架橋結合の計算モデル

3. 計算結果及び考察

3.1 酸の濃度が薄い場合

3.1.1 酸エポキシ架橋結合

図4に反応機構図とエネルギーダイアグラムを示す。酸の濃度が薄い場合の加水分解機構は付加 - 脱離機構でカルボニル酸素へ酸 (H^+) が付加する素反応より始まる (1. TS₁, 2.) 以下水の付加 (2. TS₂, 3.) エーテルへのプロトン化 (3. TS₃, 4.) の順に反応が進み加水分解される。各構造のエネルギー差は1の構造のエネルギーを基準にして、エネルギーダイアグラムようになる。双方向の矢印は各素反応の活性化エネルギーを示す。律速反応はエーテルへのプロトン化 (3. TS₃, 4.) であり、その時の活性化エネルギーは、102 kJ/mol となった。

3.1.2 ウレタン架橋結合

「3.1.1 酸エポキシ架橋結合」と同様に反応が進む。反応機構図とエネルギーダイアグラムを図5に示す。律速段階は水の付加 (2. TS₂, 3.) であり、その時の活性化エネルギーは105 kJ/mol となり、酸エポキシ架橋結合と差が見られない。しかし、本機構ではカルバミン酸を経由して二酸化炭素が生成され、容易に系外へ出ることが予想される。これに対し、酸エポキシ架橋結合では二酸化炭素のように容易に系外へ出る生成物はない。これより、ウレタン架橋結合は酸エポキシ架橋結合より若干耐加水分解性が劣る可能性もある。

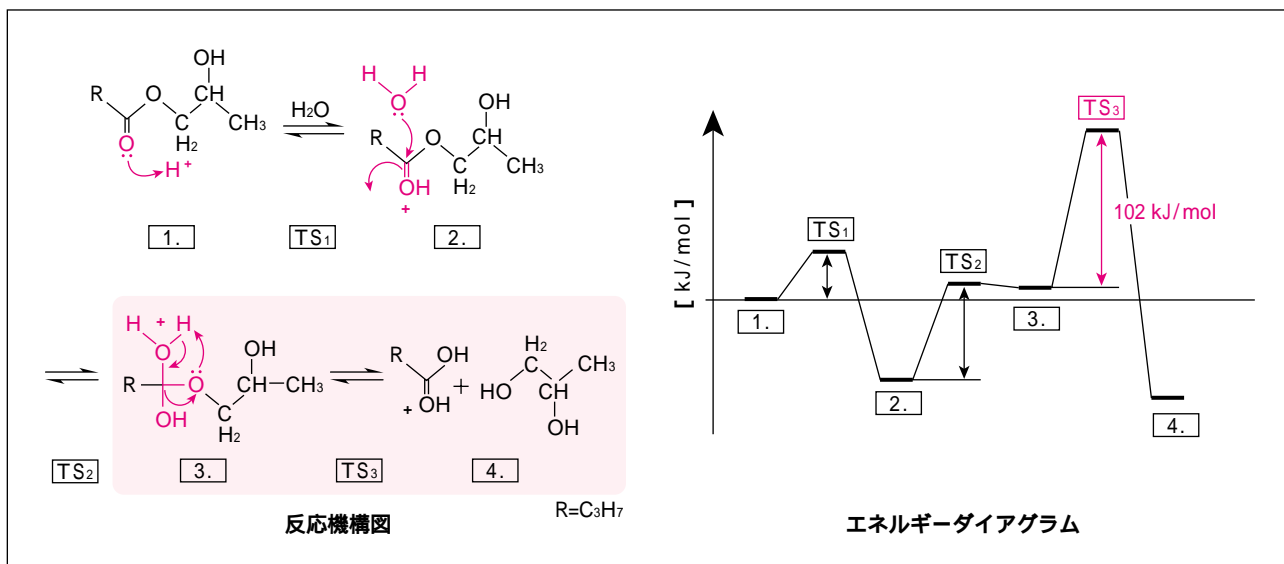


図4 酸の濃度が薄い場合における酸エポキシ架橋結合の加水分解機構と計算結果

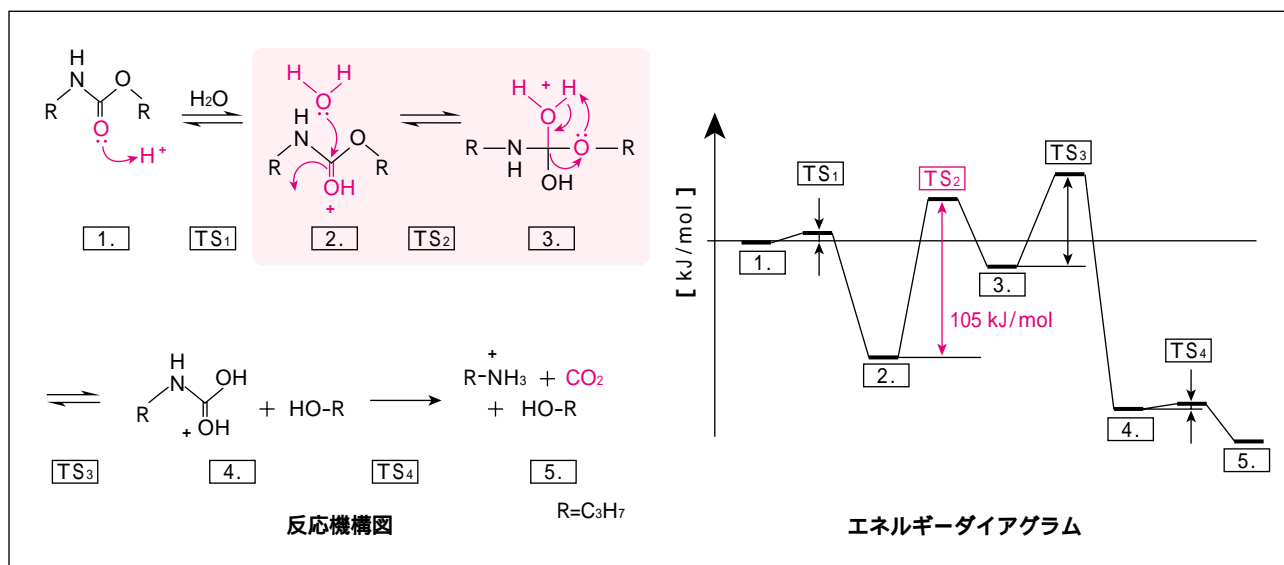


図5 酸の濃度が薄い場合におけるウレタン架橋結合の加水分解機構と計算結果

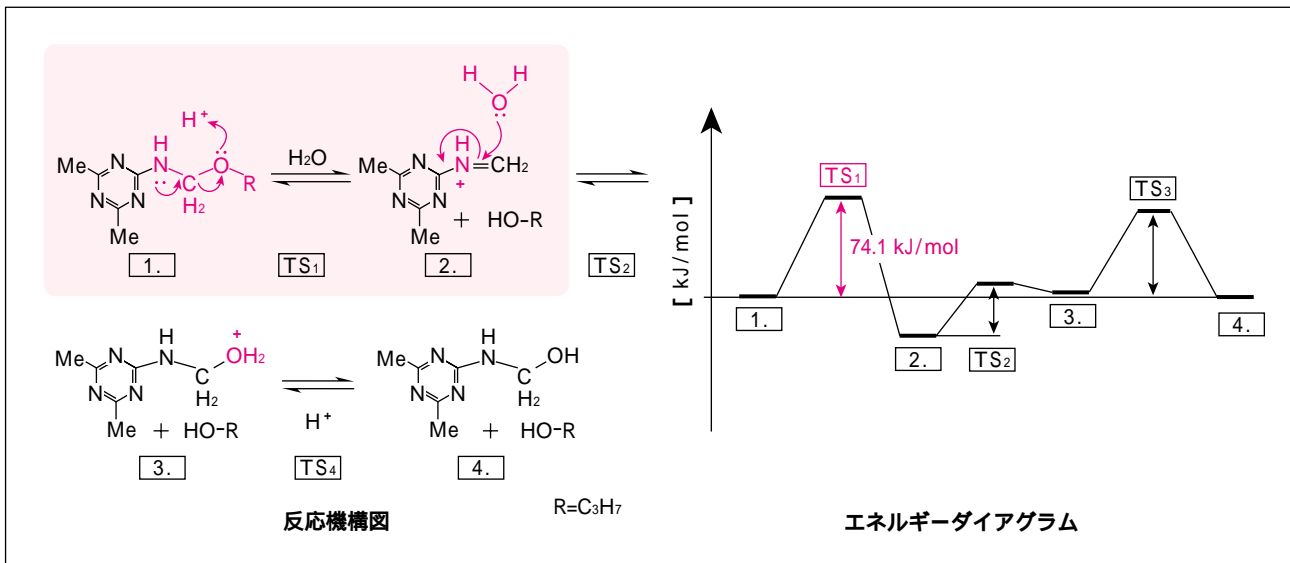


図6 酸の濃度が薄い場合におけるメラミン架橋結合の加水分解機構と計算結果

3.1.3 メラミン架橋結合

図6に反応機構図とエネルギーダイアグラムを示す。メラミン架橋結合にはエーテル結合しかないため、上記の酸エポキシ架橋結合やウレタン架橋結合のような反応機構ではなく、エーテルの酸素へ酸(H⁺)が付加する素反応(1. TS₁ 2.)で始まりアルコールが脱離する。以下水の付加(2. TS₂ 3.)、酸の再生(3. TS₃ 4.)の順で反応が進み加水分解される。律速はエーテルの酸素へ酸(H⁺)の付加(1. TS₁ 2.)となり、得られた活性化エネルギーは74.1 kJ/molとなった。

3.1.4 酸の濃度が薄い場合のまとめ

これらの計算結果を表1にまとめた。酸エポキシ架橋結合とウレタン架橋結合は活性化エネルギーに差が見られなかったが、メラミン架橋結合は他の架橋結合と較べて著しく低い値となった。また、ウレタン架橋結合は最終生成物に系外に出やすい二酸化炭素を生成するため酸エポキシ架橋結合より若干耐加水分解性が劣る可能性があると考えられる。これらより、酸の濃度が薄い場合での耐酸性は、

(良)酸エポキシ架橋結合 > ウレタン架橋結合 > メラミン架橋結合 (劣)
と予測できる。

表1 酸の濃度が薄い場合における計算結果

架橋結合	活性化エネルギー [kJ/mol]	律速部位	備考
酸エポキシ	102	エーテルへのプロトン化	
ウレタン	105	水の付加	生成系 CO ₂
メラミン	74.1	プロトンの付加	

3.2 酸の濃度が濃い場合

3.2.1 酸エポキシ架橋結合

図7に反応機構図とエネルギーダイアグラムを示す。酸の濃度が濃い場合の加水分解機構はS_N1的機構(A_{Ac}1機構)でエーテル結合の酸素へ酸(H⁺)の付加する素反応(1. TS₁ 2.)より始まる。以下順に解離による水酸基の再生(2. TS₂ 3.)、水の付加(3. TS₃ 4.)、酸の再生(3. TS₃ 4.)と反応が進み加水分解される。律速反応はエーテル結合の酸素へ酸(H⁺)が付加であり、その時の活性化エネルギーは84.3 kJ/molとなった。

3.2.2 ウレタン架橋結合

「3.2.1 酸エポキシ架橋結合」と同様に反応が進む。反応機構図とエネルギーダイアグラムを図8に示す。律速反応はエーテル結合の酸素への酸(H⁺)の付加であり、その時の活性化エネルギーは88.9 kJ/molとなり酸エポキシ架橋結合とほとんど差が見られない。また酸の濃度が薄い場合と同様に本機構でも二酸化炭素が生成されるためウレタン架橋結合は酸エポキシ架橋結合より若干耐加水分解性が劣る可能性がある。

3.2.3 メラミン架橋結合

メラミン架橋結合はエーテル結合しかないため、「3.1.3 メラミン架橋結合」と全く同じ加水分解機構になる。従って図6から律速はエーテルの酸素への酸(H⁺)の付加となり、得られた活性化エネルギーは74.1 kJ/molである。

3.2.4 酸の濃度が濃い場合のまとめ

これらの計算結果を表2にまとめた。活性化エネル

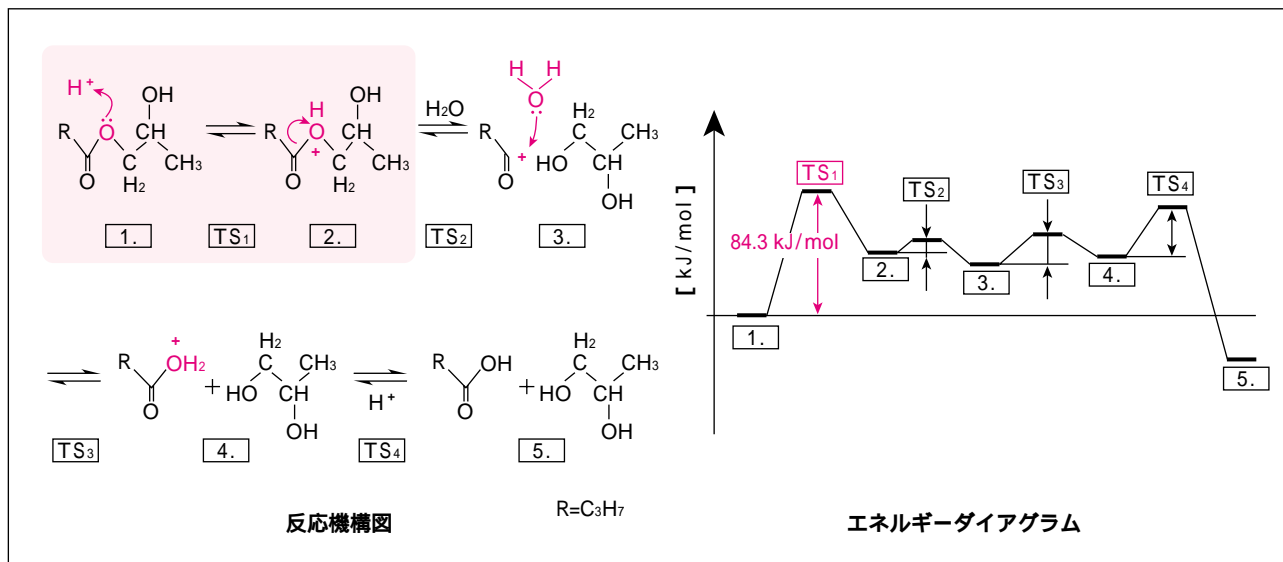


図7 酸の濃度が濃い場合における酸エポキシ架橋結合の加水分解機構と計算結果

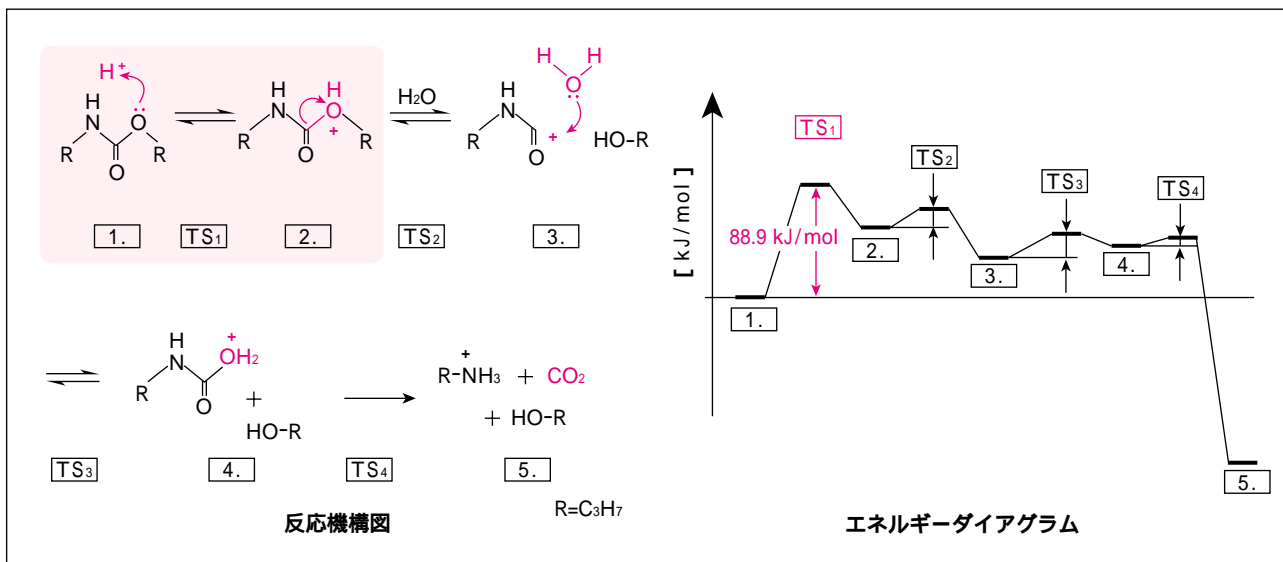


図8 酸の濃度が濃い場合におけるウレタン架橋結合の加水分解機構と計算結果

表2 酸の濃度が濃い場合における計算結果

架橋結合	活性化エネルギー [kJ/mol]	律速部位	備考
酸エポキシ	84.3	プロトンの付加	
ウレタン	88.9	プロトンの付加	生成系 CO ₂
メラミン	74.1	プロトンの付加	

ギーは、酸エポキシ架橋結合とウレタン架橋結合とでほとんど差が見られず、メラミン架橋結合のみ他と較べ低い値となった。また酸の濃度が薄い場合と同様に最終生成物として二酸化炭素が生成されるためウレタン架橋結合は酸エポキシ架橋結合より若干耐加水分解性が劣る可能性がある。

これらより、酸の濃度が濃い場合での耐酸性は、

(良)酸エポキシ架橋結合 ウレタン架橋結合 > メラミン架橋結合 (劣)

と予測できる。

4. 結論

計算結果より、酸の濃度に関わらず、架橋結合による耐酸性(耐加水分解性)の順位は変わらず、

(良)酸エポキシ架橋結合 ウレタン架橋結合 > メラミン架橋結合 (劣)

と予測できる。これは表3に示すように、塗膜の耐酸性試験の結果と良く一致している。

表3 架橋結合による耐酸性の順位(計算と実験)

架橋結合	条件	計算による耐酸性順位		塗膜の耐酸性試験	
		酸の濃度が薄い	酸の濃度が濃い	人口雨	depth [μm]
	酸エポキシ	1	1		0~0.1
	ウレタン	1	1		0~0.1
	メラミン	3	3		2.6

以上より、酸性条件下での架橋結合による耐加水分解性に注目し、加水分解機構に基づいた半経験的分子軌道法による計算を行った結果、実験における耐酸性と分子軌道法の計算とは定性的に一致した。

参考文献

- 1) 環境庁、酸性雨対策検討会大気分科会：酸性雨対策調査報告(1990)
- 2) P.Sykes:「有機反応機構 第5版」,p.253-254、東京化学同人社(1984)
- 3) J.J.P.Stewart:J.Computational Chem.,10,p.209-221 (1989)