

## 分子動力学法による接着剤配合設計 ～樹脂と粘着付与剤の相溶性評価～

研究・開発機関 : 積水化学工業株式会社  
 利用施設 : 大阪大学OCTOPUS、FOCUSスパコン、社内ワークステーション  
 計算規模 : 10万原子系、約15ns (1ns/hour)  
 利用ソフトウェア : Gaussian、GROMACS、ERMod

### Before

- 接着剤配合設計においてワークステーションでは小規模な計算しか実行できず、計算結果と実験結果との直接の比較は困難でした。
- 計算結果を得るまでに長時間かかるため、開発スケジュールと計算結果が得られるタイミングが合わず歩調をあわせての検討は困難でした。
- このため製品開発現場でのシミュレーションの活用はほとんど進みませんでした。

### After

- 現実に解析を行いたい材料系の対象規模からするとまだ乖離があるものの、小規模の実験結果と比較できるレベルでの計算を現実的な時間内に実行することが可能となりました。
- 製品開発チームと計算科学を担当するチームの連携が可能となり、シミュレーション技術の社内での活用範囲が広がりました。

### 背景と目的

粘着テープなどに使われる粘着剤、建材や自動車その他幅広い用途に使われる接着剤は主にベース樹脂と粘着付与剤(タッキファイヤ)から構成されます。粘着付与剤は分子量数千程度の比較的小さな分子からなる物質で、ベース樹脂に添加することで粘着性能を向上させる役割があります。

これら粘着付与剤はベース樹脂との相性や使用される場面に応じて耐久性など発現させたい物性を考慮して選ばれます。粘着付与剤の性能を十分発揮させるために重要な因子の一つにベース樹脂との相溶性\*があります。

一般的には相溶性の指標として分子構造をもとに算出したSP値(溶解性パラメータ)を使用しますが、この手法では樹脂の共重合組成や分子量の影響等を考慮することが難しいという問題がありました。

そこで、今回分子動力学シミュレーション(MDシミュレーション)技術を使い樹脂と粘着付与剤との相溶性を定量的に評価することを試みました。MDシミュレーションでは高分子鎖を直接取り扱うことが可能なため、組成や分子量を加味した粘着付与剤との相溶性を評価できる可能性があります。

今回は異なる2種類の樹脂に対する粘着付与剤の相溶性をMDシミュレーションで見積もることを試みました。

ただし、こうした系を計算するには社内保有のワークステーションでは相当の時間がかかるため、計算はFOCUSスパコン・大阪大学のOCTOPUSで実行しました。

### 利用成果

#### 計算モデル

接着剤ベース樹脂(以下樹脂)に対し粘着付与剤を1個配置したモデルの分子動力学計算を行いました(図1、2)。その後、溶媒和自由エネルギー法により粘着付与剤が樹脂中に存在する時としない時との自由エネルギーの差( $\Delta G$ )を計算し、樹脂と粘着付与剤との相溶性の指標としました。 $\Delta G$ が小さいほど樹脂中に粘着付与剤が存在する場合の安定性が高く相溶しやすいと考えられます。計算の妥当性を評価するため、異なる2種類の樹脂と粘着付与剤との間の相溶性を求め、従来のSP値から推定した結果と比較しました。

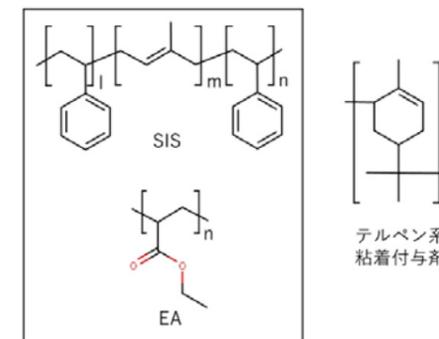


図1 接着剤ベース樹脂と粘着付与剤モデル構造

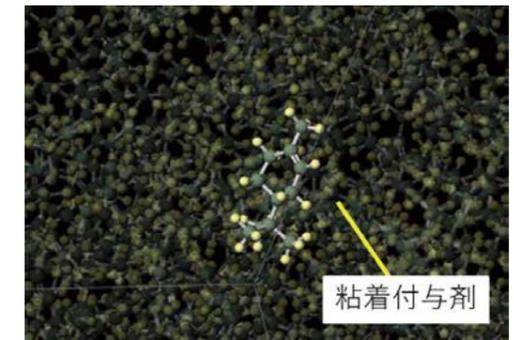


図2 シミュレーションモデル

#### 樹脂と粘着付与剤の相溶性評価

計算は一般的な接着剤用ベース樹脂であるスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS、スチレン含量40wt%)及びアクリル酸エチル樹脂(EA)とテルペン系粘着付与剤(モノマー)のモデル構造について行いました。

従来のSP値による評価では粘着付与剤(SP値8.0)と樹脂のSP値が近いほど相溶しやすいと判断します。スチレン(SP値8.6)とイソプレン(7.9)に分離した構造を取るSISでは溶けにくい成分(スチレン)と溶けやすい成分(イソプレン)が混在していますが、EA(SP値8.5)では溶けにくい成分のみの単体です。このため樹脂全体としては、粘着付与剤はEAよりもSISの方に相溶しやすいと推定されます。

これに対してMDシミュレーションで相溶性の指標である $\Delta G$ を求めた結果が図3です。SISの系の方が、 $\Delta G$ が小さくより安定であることからSP値での結果と同様に相溶しやすいことがわかりました。

またSP値の場合、上述したようにSISではスチレンとイソプレンのモノマー構造それぞれと粘着付与剤との比較で評価するためスチレン/イソプレンの組成比が異なる場合の相溶性の変化は予測困難ですが、MDシミュレーションを使った場合は分子鎖全体の影響を計算できることから、そうした場合の変化も今回のように $\Delta G$ の差として定量的に予測することができるものと考えられます。

さらに樹脂と粘着付与剤の間に働く相互作用の大きさを静電項やファンデルワールス(vdW)項等に注目して解析することも可能であり、こういった分子構造の影響が大きいのか判断して分子設計に活かすことができます。

今回の結果からMDシミュレーションによって樹脂と粘着付与剤との相溶性を評価できることがわかりましたので、今後はこの技術を発展させ、新規な粘着剤の開発を行っていきたいと考えています。

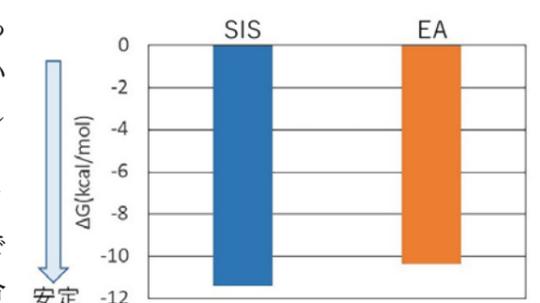


図3 樹脂を変えた時の $\Delta G$ の比較

相溶性\*: 複数の物質を混合した場合、分離せずに混ざり合う性質

文責 積水化学工業株式会社 矢原 和幸