

密度汎関数法による金属/エポキシ樹脂界面の接着機構に関する研究
(九大先導研) ○瀬本 貴之, 辻 雄太, 吉澤 一成

【緒言】接着剤を用いた接合は様々な工業分野で利用されている不可欠な技術である。接着界面に関する多くの研究が行われている一方で、接着がどのような界面相互作用に起因するのかは明らかにされていない。接着界面にはたらく相互作用として機械的結合、静電的結合、分子拡散、化学結合、分子間力、水素結合などが提案されている[1]。この中で水素結合は金属表面での接着相互作用において重要な役割を果たすと報告されている[2]。本研究では、工業的に最も重要な金属材料の一つであるアルミニウムと、その接着に最もよく用いられる接着剤であるエポキシ樹脂との接着機構を分子間相互作用に着目し、理論的に解析を行った。アルミニウムは常温、空气中で容易に酸化され、表面にエントロピー的に安定な γ -アルミナ相を形成する。さらに空气中の水分子を速やかに吸着し、表面にヒドロキシル基の層を形成するとされている[3]。エポキシ樹脂は分子内に多数のエーテル基やヒドロキシル基を持ち、これらはアルミナ表面のヒドロキシル基と水素結合を形成し得る。水素結合は、この系の接着で重要な役割を果たすと考えられる。アルミナ表面/エポキシ樹脂界面における接着相互作用の解析にあたって量子化学計算を用いた。量子化学計算では実験的に観測が困難な界面相互作用を原子レベルで解析することができ、接着相互作用を理解する上で非常に重要である。

【計算方法】アルミニウム表面のモデルとして、ヒドロキシル基で被覆された γ -アルミナ(001)面を用いた。アルミナ表面とエポキシ樹脂のフラグメントからなる接着モデルの構造を、量子化学計算プログラム CASTEP を用いて最適化した。計算には密度汎関数法の一つである GGA-PBE 法を用い、系には周期境界条件を適用した。接着剤分子を最適構造の位置から表面に対して垂直方向に引き離していき、接着剤-表面間の距離に対するエネルギーをプロットした。得られたプロットを最小二乗法によりポテンシャル曲線に近似した。ポテンシャル曲線の距離微分から力-距離曲線を求め、その最大値を最大接着力とした。単位面積あたりの接着力、すなわち接着応力を求めるため、ヒドロキシル化された γ -アルミナ表面上におけるエポキシ樹脂の被覆率を分子動力学計算により見積もった。計算には分子動力学計算プログラム Discover を用い、アルミナ表面と多数のエポキシ樹脂との相互作用を考慮した。最大接着力と被覆率の積から最大接着応力を求め、接着強度を評価した。

【結果および考察】図 1 に示す接着モデルの最適構造から、エポキシ樹脂のヒドロキシル基とアルミニウム表面上に存在するヒドロキシル基とが複数の水素結合を形成していることが明らかとなった。O-H 間の距離はいずれも 1.8–2.2 Å の範囲にあった。接着によるエネルギーの安定化は、エポキシ樹脂の繰り返し単位当たり 15.7 kcal/mol であり、水素結合によるもの

と考えると矛盾しない。図2に接着モデルのエネルギー対距離のプロットを示す。このプロットの近似曲線の微分から図3に示す力-距離曲線が得られ、その最大値から最大接着力0.726 nNが得られた。分子動力学計算の結果ヒドロキシル化された γ -アルミナ表面上におけるエポキシ樹脂の被覆率は、繰り返し単位当たり0.96 nm²であった。最大接着力と被覆率の積から最大応力 6.3×10^2 MPaが得られた。この値は引張り試験による値と矛盾しない[4]。以上の結果からアルミニウム/エポキシ樹脂界面の接着が水素結合によるものと示唆される。本研究で用いた方法論は様々な接着系に応用することが可能であり、接着エネルギーや接着強度を理論的に見積もる上で非常に有用である[5]。

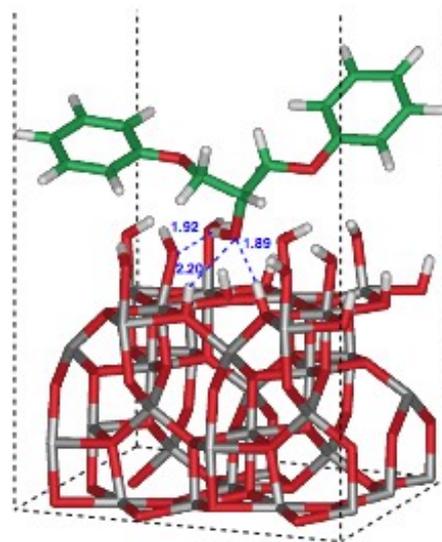


図1. 接着モデルの最適構造

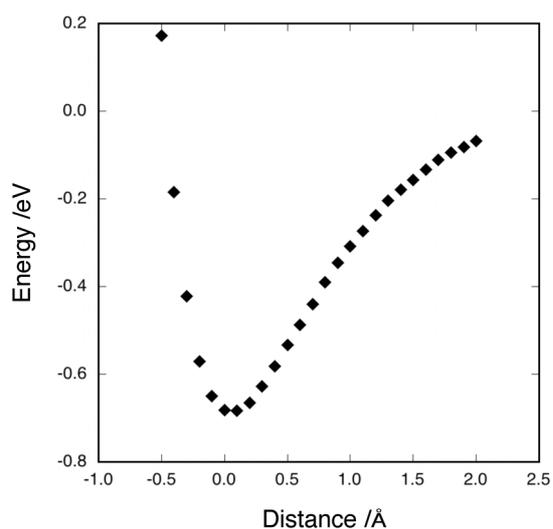


図2. エネルギー対距離プロット

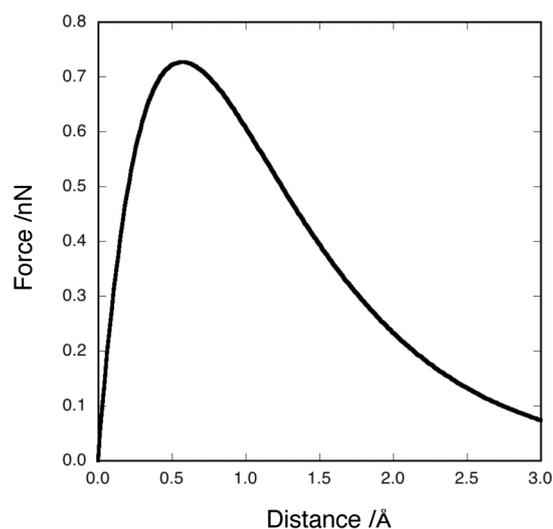


図3. 力-距離曲線

【文献】

- [1] Kinloch, A. J. *J. Mater. Sci.* **1980**, *15*, 2141.
- [2] 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集 *68*, 72 (2011).
- [3] Peri, J. B. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 211.
- [4] Tsiafis, I.; Bouzakis, K.-D.; Michailidis, N.; Asimakopoulos, A.; Korlos, A. *Ann. Univ. Dunarea Jos Galati, Fasc. XIV* **2005**, *26*, 1224.
- [5] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11701.