

金属/樹脂界面の接着に関する分子論的研究  
(九大先導研) 瀬本 貴之, 辻 雄太, 吉澤 一成

Molecular Understanding of the Adhesion Interaction between a Metal Surface and an  
Epoxy Resin

(IMCE, Kushu-Univ.) Takayuki Semoto, Yuta Tsuji, Kazunari Yoshizawa

【序】接着剤を用いた材料の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ということは未だに議論の対象となっている。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[2-4]。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 $\gamma$ -アルミナ相を形成する。この $\gamma$ -アルミナ相は空気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し、更に水分子を吸着して表面に水分子の層を形成するとされている。合成高分子の一種であるエポキシ樹脂は、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や水分子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。本研究では量子化学計算を用いて、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を行った。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】アルミニウム表面として、ヒドロキシル基で被覆された $\gamma$ -アルミナ(001)面を用い、水分子を吸着したモデルと吸着していないモデルを構築した。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種である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。アルミナ表面を覆うエポキシ樹脂の面密度と最大接着力との積より単位面積あたりの接着力、すなわち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化構造から、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接着界面に存在する水分子層を介し

て水素結合を形成していることが明らかとなった。水分子層を含まないモデルでは、エポキシ樹脂のヒドロキシル基がアルミナ表面のヒドロキシル基と直接水素結合を形成した。接着によるエネルギーの安定化は、水分子層を含むモデルで-16.0 kcal/mol、含まないモデルで-11.2 kcal/molであった。接着剤分子の接近により表面の水分子が再配列を起こすことで多くの水素結合が形成され、より安定な接着界面が形成されることが明らかとなった。計算により得られた接着力-距離曲線を図2に示す。最大接着力はそれぞれ0.53 nN及び0.52 nNであり、大きな差はみられなかった。接着界面に水分子層を含むことで、接着力のピークが長距離方向へとシフトした。これは、接着界面の解離による不安定化が、水分子の再配列によって緩和されるためであると考えられる。これらの結果から、被着材表面に吸着した水分子が接着機構や接着による安定化のエネルギー、接着力に重大な影響を与えらるる。このことは材料の接着において被着材表面の処理や水分子の取り扱いの重要性を理論的に示している。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]。

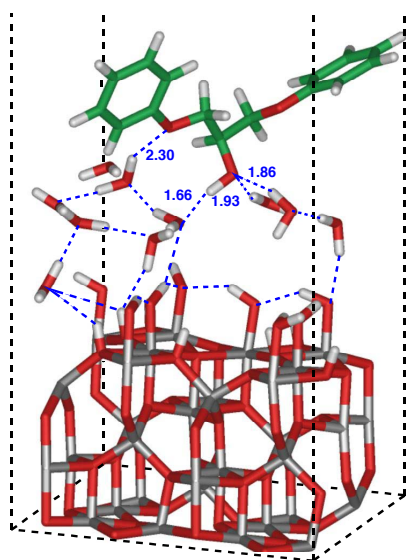


図 1. 接着モデルの最適化構造

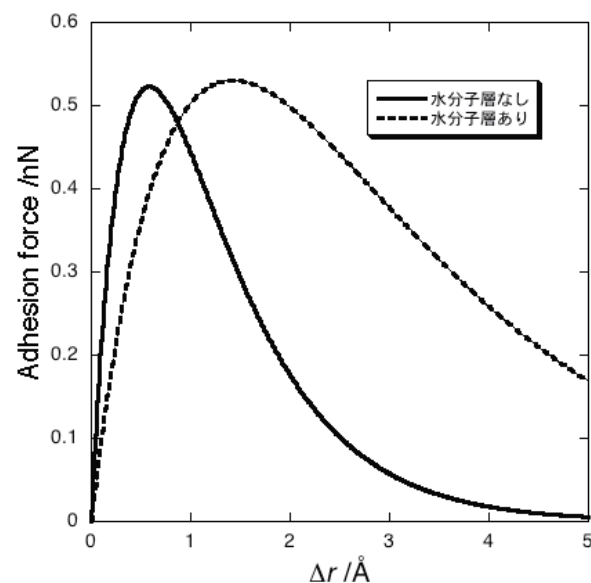


図 2. 接着力-距離曲線

#### 【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] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11701.
- [4] 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, *48*, 144 (2012).
- [5] Semoto, T.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 672.