

1P059

金属と樹脂の接着界面における水分子の役割に関する
理論的研究

(九大先導研) ○村田裕幸、瀬本貴之、吉澤一成

The roles of surface water on adhesion between metal and resin
(IMCE) ○H. Murata, T. Semoto, K. Yoshizawa

1. 緒言

接着は様々な工業分野で利用されており、重要な技術のひとつとなっている。そのため、接着界面に関する様々な研究が行われているが接着がどのような界面相互作用によって引き起こされているのかという問題に関しては未だ不明瞭な点が多い¹⁾。接着界面の相互作用としては機械的結合、静電氣的結合、分子拡散、化学結合、分子間力、水素結合等が提案されており、その中で水素結合は金属表面の接着において重要な役割を果たすと考えられている¹⁻⁵⁾。本研究では、工業的に重要な金属の一つであるアルミニウムとその接着剤として最もよく用いられるエポキシ樹脂との接着のメカニズムに関する理論的な解析を行った。アルミニウムは常温常圧の空气中で容易に酸化され表面に γ -アルミナ相を形成する。その後空气中の水分子を吸着することで、表面にヒドロキシル基を形成し、更に水分子を吸着することで表面に水分子層を形成する²⁾。水分子は接着界面において水素結合に影響を与えると考えられている。エポキシ樹脂は分子構造内にエーテル基やヒドロキシル基を多く持っており、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すると考えられる。そのため、この系の接着において水分子層は重要な役割を果たすと考えられる。本研究では接着における水分子層の役割を調査することを目的とし、量子化学計算を用いて水を含むアルミナ/エポキシ樹脂界面の接着相互作用を解析した。

2. 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)面を作成した。Amorphous Cell Toolsを用い、厚さ3および6 Åの水分子層を作成した。エポキシ樹脂についても同様に密度1.1 g/cm³、厚さ12 Åのモデルを作成した。アルミナ表面、水分子層、エポキシ樹脂の順に重ね接着界面モデルを作成した(図1)。この際、水分子層がないモデルと水分子層が3または6 Åとなるモデルを作成した。これらの接着界面モデルについて量子シミュレーションソフトウェアのDFTB+を用いて構造最適化を行った。DFTB+のSlater-Koster libraryにはmatsciを用いた。最適化構造からアルミナ表面に対して垂直方向に接着剤分子を引き離していきながら、水分子の構造最適化を行い、接着剤分子の変位に対する全エネルギーを

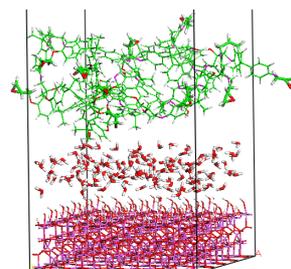


図1. 接着界面モデル.

プロットした。得られたプロットをモースポテンシャルに近似し、変位について微分することで接着力を求めた。単位面積あたりの接着力を接着応力とし、接着強度の評価を行った。

3. 結果および考察

DFTB+による最適化構造（図2）から、アルミナ/エポキシ樹脂界面で水分子を介して水素結合が多数形成されていることが確認される。このことからアルミナ/エポキシ樹脂間の接着において水素結合が重要な役割を持っていると考えられる。最適化構造において、水分子層がないモデルではエポキシ樹脂/アルミナ界面の結合エネルギーを、水分子層が3または6 Åのモデルでは水/エポキシ樹脂界面と水/アルミナ界面の結合エネルギーを求めた。水分子層がないモデルの樹脂/アルミナ界面の結合エネルギーは319.8 kcal/molであった。また、水分子層が3または6 Åのモデルで、水/エポキシ樹脂界面での結合エネルギーはそれぞれ289.3 kcal/mol, 254.8 kcal/molであり、水/アルミナ界面での結合エネルギーはそれぞれ353.7 kcal/mol, 326.3 kcal/molであった。水によりエポキシ樹脂側の接着は弱くなるがアルミナ側の接着は少し強くなった。また、接着剤分子を引き離していくと、水分子が分裂し凝集することが確認された。さらに、各モデルに関して接着応力-変位曲線を求めた（図3）。

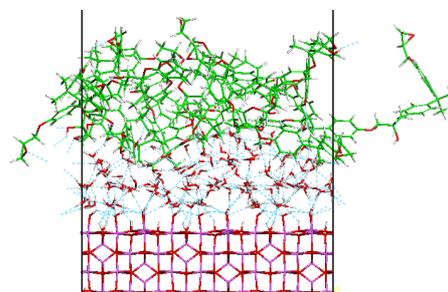


図2. 最適化構造（水分子層6 Å）。

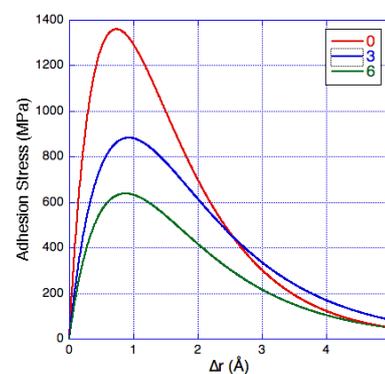


図3. 接着応力-変位曲線。

接着応力のピーク位置は水分子層がないモデル、水分子層が3 Å, 6 Åのモデルでそれぞれ0.74, 0.93, 0.88 Åであり、最大接着応力はそれぞれ 1.4×10^3 , 8.8×10^2 , 6.4×10^2 MPaであった。これは接着界面の分離による不安定化が、水分子の再配列や凝集によって緩和されたためであると考えられる。これらの結果から、接着界面における水分子が、接着機構や接着力に重大な影響を与えることが示唆される。

- 1) 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集 **68**, 72 (2011).
- 2) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 672 (2012).
- 3) A. J. Kinloch, J. Mater, *Sci.* **15**, 1 (1980).
- 4) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **115**, 11701 (2011).
- 5) 瀬本貴之, 辻雄太, 吉澤一成, 日本接着学会誌, **48**, 144 (2012).