

1P070

エポキシ樹脂とガラス界面の接着機構に関する理論的研究

(九大先導研) ○樋口千紗・村田裕幸・瀬本貴之・田中宏昌・吉澤一成

Molecular Mechanism of Interfacial Adhesion between Epoxy Resin and Glass Surface

(IMCE, Kyushu Univ.) ○HIGUCHI, Chisa; MURATA, Hiroyuki; SEMOTO, Takayuki;
TANAKA, Hiromasa; YOSHIZAWA, Kazunari

【緒言】エポキシ樹脂とガラス繊維 (シリカ、 SiO_2) の複合材料であるガラス繊維強化プラスチック (FRP) は、接着剤や塗料として航空や船舶、自動車産業、建築等で幅広く用いられている。この複合材料の機械的特性は、エポキシ樹脂とシリカ表面の接着強度により左右され、一般に接着力が強いほど FRP の強度は高くなると考えられる。我々は、分子論的な観点から接着現象の本質を明らかにするため、量子化学計算を行っている。現実の接着が空気中で行われていることから、被着剤であるシリカ表面をモデル化するにあたって、表面に吸着する水分の存在を無視することはできない。吸着水のうち酸化物表面に接した水分子は解離吸着し、水素結合のネットワークによる水分子層を形成していると考えられる。¹⁾ アルミナ (Al_2O_3) 表面とエポキシ樹脂の接着に関する過去の研究において、我々はアルミナ表面に吸着水が存在する“現実的な”接着界面モデルを作成し、密度汎関数 (DFT) 計算を行った。その結果、接着現象の本質が酸化物表面のヒドロキシル基とエポキシ樹脂のヒドロキシル基およびエーテル基との間に働く水素結合にあることを見出した。本研究では、シリカ表面とエポキシ樹脂の接着現象を分子論的に理解するため、吸着水を考慮したシリカ表面とエポキシ樹脂からなる接着界面のスラブモデルを作成し、周期境界 DFT 計算で接着構造を求め、理論的な接着力を算出した。

【計算方法】シリカ表面のモデルとして、 α -クリストバライトの (0 0 1) 面を切り出した (図 1(a))。表面への水の解離吸着を想定し、ケイ素と酸素のダングリングボンドを OH 基と H 原子で終端させた。エポキシ樹脂のモデルとして、ポリマー構造の一部を切り出した図 1(b) に示す構造を採用した。界面に水分子層がない場合、1 層分の水分子 (5 分子)、および 2 層分の水分子 (10 分子) がある場合の 3 つのモデルを用意した。シリカ表面に水分子、エポキシ樹脂を乗せ、分子動力学シミュレーションおよび DFT 計算を用いて接着構造を最適化した。計算プログラムには、前者に Forcite、後者に DMol³ をそれぞれ使用した。最適化構造について、エポキシ樹脂をシリカ表面に対して垂直に -0.4 \AA から 2.0 \AA の範囲を 0.2 \AA 間隔で変位させ、エネルギーをプロットした。この際、エポキシ樹脂のヒドロキシル基、シリカ表面の上から 4 層、および水分子を緩和した。プロットはモースポテンシャルでよく近似でき、得られた近似曲線を微分して接着力を算出した。

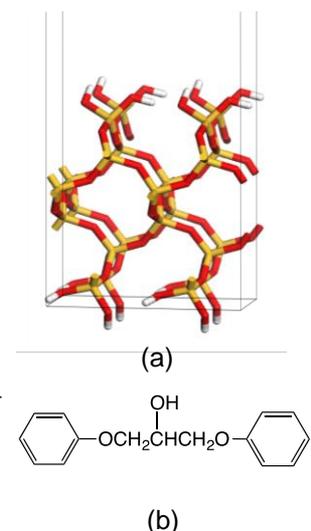


図 1. (a) シリカ表面と
(b) エポキシ樹脂のモデル.

【結果および考察】図 2(a)-(c) に界面の水分子層がない場合と水分子層が 1 層、2 層存在する場合の最適化構造をそれぞれ示す。点線は水素結合を表している。界面に水分子層がない場合、エポキシ樹脂のヒドロキシル基とシリカ表面のヒドロキシル基との間に水素結合をもつ最適化構造が得られた。一方、界面に水分子層が存在する場合、エポキシ樹脂とシリカ表面の間に直接的な水素結合は形成されなかった。これらの構造から、エポキシ樹脂とシリカ表面の接着に水素結合が大きく寄与していることがわかる。また、図 3 にエポキシ樹脂の変位に伴うエネルギー変化を、図 4 に変位に伴う接着力の変化を示す。図 4 に示すように、水分子層が介在することで最大接着力 (F_{\max}) は大きく減少し、水分子層が厚くなるとさらに減少した。これは、接着剤の表面に付着した水分が接着強さを低下させるという一般的な経験則に合致する。計算結果を実験値と比較するために、 F_{\max} を界面の表面積 (99.1 \AA^2) で割り最大応力を求めたところ、水分子なしの場合 1.87 GPa、水分子 1 層が界面に存在する場合は 1.12 GPa、2 層の場合は 0.99 GPa となった。対応する実験値は 17.4 MPa^3 であり、計算値はそれより 1~2 桁大きい。これは、本研究で採用したモデルが現実の接着における濡れの不完全性や凝集破壊、接着剤や被着剤自身の内部応力等を考慮していないためであり、得られた接着力は実験値と大きく矛盾しないと考えている。

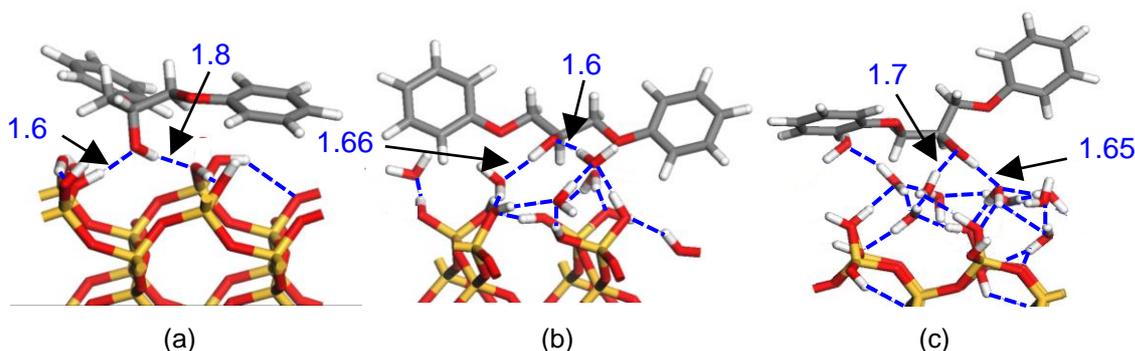


図 2. 接着界面に水分子がそれぞれ (a) 0 分子、(b) 5 分子、および (c) 10 分子存在する場合の最適化構造。点線は水素結合を示す (Å)。

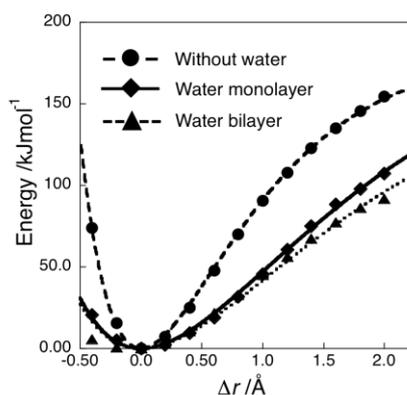


図 3. エネルギー対変位プロット。

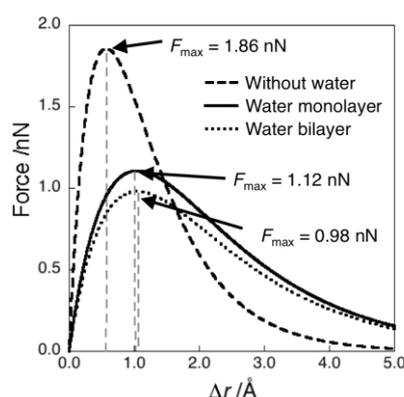


図 4. 接着力対変位プロット。

- 1) T. Krüger, M. Amkreutz, P. Schiffels, B. Schneider, O. D. Hennemann, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5060 (2005).
- 2) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11701 (2011).
- 3) A. Sekulic, A. Curnier, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, 611 (2007).