

3D05

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、田中宏昌、吉澤一成

Theoretical study on roles of surface water on adhesion interface

(IMCE) ○H. Murata, T. Semoto, H. Tanaka, 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確な点が多い<sup>1)</sup>。接着界面の相互作用としては機械的結合、静電的結合、分子拡散、化学結合、分子間力、水素結合等が提案されている<sup>2)</sup>。これまでの研究で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い、水素結合が金属表面の接着において重要な役割を果たすことが明らかとなった<sup>3)</sup>。本研究では、より現実的な接着界面モデルとしてより大規模なモデルを作成し接着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 $\gamma$ -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<sup>3,4)</sup>。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。本研究ではより現実的なモデルで接着における水分子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分子層を含むアルミナ/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 $\gamma$ -アルミナ(001)面を作成した。Amorphous Cellを用い、厚さ3, 6, 9 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/cm<sup>3</sup>、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, 6, 9 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プロットし

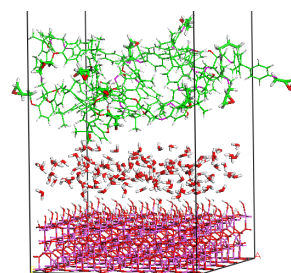


図1. 接着界面モデル.

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, 6, 9 Åのモデル

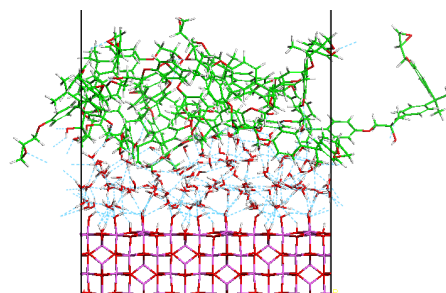


図2. 最適化構造（水分子層6 Å）。

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, 6, 9 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288.6 kcal/mol, 257.5 kcal/mol, 255.4 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355.3 kcal/mol, 347.1 kcal/mol, 349.7 kcal/molであった。水分子はエポキシ樹脂と

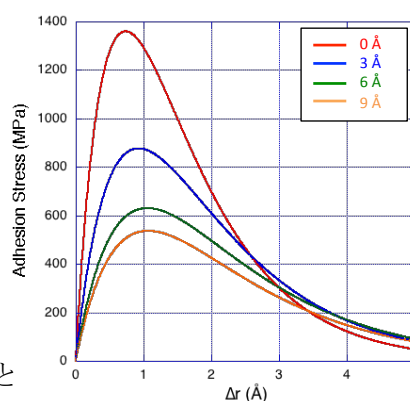


図3. 接着応力-変位曲線。

の相互作用がアルミナとの相互作用より弱いため、接着の破断はエポキシ樹脂側で起こり、水分子層が厚くなるほど相互作用が小さくなっていることが考えられる。また、接着剤分子を引き離していくと、水分子層が分裂しアルミナ表面に多く吸着している様子が確認された。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）。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, 9 Åのモデルでそれぞれ0.74, 0.93, 1.06, 1.07 Åであり、最大接着応力はそれぞれ $1.4 \times 10^3$ ,  $8.8 \times 10^2$ ,  $6.4 \times 10^2$ ,  $5.4 \times 10^2$  MPaであり、アルミナ表面の水分子が多くなると接着応力が小さくなることが明らかになった。この結果は接着の相互作用エネルギーと一致している。これらの結果から、接着界面における水分子が接着力を著しく低下させており、接着力の一般的な観察結果と一致している。

- 1) 大迫文裕, 吉澤一成, 高分子論文集 **68**, 72 (2011).
- 2) A. J. Kinloch, J. Mater, *Sci.* **15**, 1 (1980).
- 3) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 672 (2012).
- 4) T. Semoto, Y. Tsuji, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C* **115**, 11701 (2011).