

# ガラス表面とエポキシ樹脂の接着に関する分子論的研究

九州大学 先導物質化学研究所

樋口 千紗, 吉澤 一成

## Molecular Understanding of the Adhesion between Glass Surface and Epoxy Resin

Chisa Higuchi, Kazunari Yoshizawa

*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*

### 1. はじめに

接着剤を用いた材料の接合は工業的に重要な技術であり、自動車産業、航空産業をはじめとする多くの工業分野で利用されている。接着の起源として、機械的結合、静電気力、化学結合力、分子拡散、分子間力などが挙げられるが、この中でも、水素結合、分散力などの分子間力は多くの系に広く適用できる。これらの相互作用はそもそも量子力学的に解明されるべきものである。我々は「接着の分子論」の確立を目的として、量子化学計算を用いて様々な接着界面にはたらく分子間相互作用について原子・分子の立場から議論を進めてきた。ここではエポキシ樹脂とガラス表面あるいはグラフェン表面との相互作用解析について紹介する。

### 2. ガラス表面とエポキシ樹脂の接着

接着剤や塗料として工業的に用いられるガラス繊維強化プラスチック (FRP) は、文字通り、ガラス繊維とプラスチック (エポキシ樹脂) で構成されている。我々はこの FRP の系を参考に、エポキシ樹脂 / ガラス接着界面についての研究に着手した<sup>1,2)</sup>。

ガラス表面の構造に関しては多くの議論があるが、 $\alpha$ -クリストバライトはガラス表面の代表的な構造の一つとして考えられている。またガラス表面は、空気中の水分が乖離吸着し、表面にヒドロキシ基を形成することが知られている。

一方、エポキシ樹脂には一般に広く用いられるビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いた。本研究では、計算コストの都合上、エポキシ樹脂の一部を切り取った図 1 の構造をモデルとして採用している。エポキシ樹脂はベンゼン環や含酸素官能基を持ち、分子間で  $\pi$ - $\pi$  相互作用や水素結合を形成することにより、エポキシ樹脂自体の強度や耐熱性を高めている。

〒 819-0395

福岡市西区元岡 744 九州大学先導物質化学研究所

TEL 092-802-2529

FAX 092-802-2528

E-mail: kazunari@ms.ifoc.kyushu-u.ac.jp

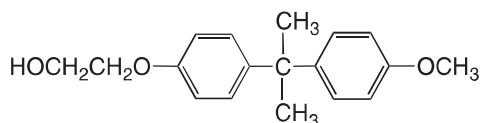


図1 ビスフェノール A 型エポキシ樹脂から切り出したエポキシ樹脂モデルの構造式。

このようなガラス表面やエポキシ樹脂の特徴を鑑みると、界面に形成される水素結合が接着に重要な役割を果たしていることが推測できる。実際に、エポキシ樹脂をガラス表面上に置き、密度汎関数法により構造を最適化すると(図1a), エポキシ樹脂のヒドロキシ基やエーテル基がガラス表面のヒドロキシ基と水素結合を形成している様子が見られた。

では、この水素結合による相互作用は、接着力にどの程度寄与しているのでしょうか？

そこで我々は、量子化学計算を用いた接着力の成分分析を行った。ここでは、親水性ガラス表面との比較のために、疎水的なグラフェンのベーサル面とエポキシ樹脂の接着相互作用に関する研究結果も合わせて紹介する(図1b)。なお、エポキシ樹脂は両者ともに同じモデルを用いている。

### 3. 相互作用エネルギーとエネルギー分割<sup>3,4)</sup>

接着界面における接着剤と被着材が相互作用するエネルギー ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) は、量子化学的な観点

から、次式により4つの成分に分割できる。

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{ES}} + \Delta E_{\text{EX}} + \Delta E_{\text{CT}} + \Delta E_{\text{DISP}} \quad (1)$$

ここで  $\Delta E_{\text{ES}}$  は静電相互作用,  $\Delta E_{\text{EX}}$  は交換反発,  $\Delta E_{\text{CT}}$  は電荷移動相互作用,  $\Delta E_{\text{DISP}}$  は分散相互作用をそれぞれ表している。 $\Delta E_{\text{ES}}$  は分子の静的な電荷分布の間のクーロン相互作用であり,  $\Delta E_{\text{EX}}$  は電子雲の重なりによって生じる短距離での強い斥力である。 $\Delta E_{\text{CT}}$  は一方の分子の占有軌道ともう一方の分子の空軌道の引力的相互作用である。そして  $\Delta E_{\text{DISP}}$  はファンデルワールス力の主要なもので、電荷の偏りが原因で生じる電場により、もう一方の分子が誘電分極することではたらく相互作用である。

### 4. 接着力の量子化学計算

力はポテンシャルエネルギーの座標微分で与えられる。実際には、接着モデルの最適化構造から、エポキシ樹脂をガラス表面に対して垂直に少しずつ変位させ、エネルギー変化をプロットする。この時のポテンシャルエネルギー曲線とその引っ張り座標の微分から接着力を算出することができる(図3)。曲線の勾配が最もきつい点で接着力曲線は最大となる。

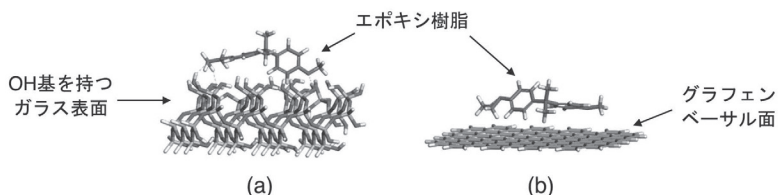


図2 (a) エポキシ樹脂と表面に OH 基を持つガラス表面および (b) エポキシ樹脂とグラフェンのベーサル面の接着界面モデル。

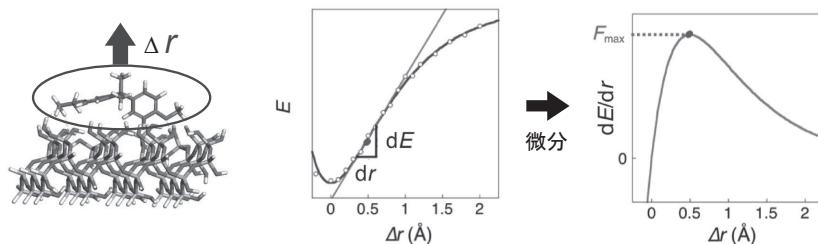


図3 量子化学計算による接着力の算出過程を示す模式図。

## 5. 静電相互作用や分散力の接着力への寄与

図4にガラスおよびグラフェンとエポキシ樹脂の接着力曲線、および式1のエネルギー成分ごとに算出した接着力曲線を示す。ガラス表面とエポキシ樹脂の接着力 (Total) は変位  $0.5 \text{ \AA}$  で最大値  $28 \text{ nN}$  を示した。一方ベールサル面では、変位  $0.4 \text{ \AA}$  で最大値  $13 \text{ nN}$  を示し、ガラス表面の場合の約  $1/2$  であった。このことから、親水表面は疎水表面よりもエポキシ樹脂と強固に接着することがわかる。

次に、接着力の内訳に着目する。図4aより、ガラス表面では静電力 (ES) が接着力に大きく寄与していることがわかる。さらに、分散力 (DISP) は変位に対する減衰が緩やかであり、接着力の一端を担っていると言える。一方、ベールサル面に関しては (図4b)、静電力の接着力への寄与はかなり小さく、分散力が主な接着力としてはたらいっていることがわかる。また、両者において電荷移動力 (CT) の接着力への寄与は比較的小さい。交換反発力 (EX) は近距離力であるため、距離が近いほどマイナスに大きく、静電力や分散力、電荷移動相互作用を打ち消すようにはたらいっているのがわかる。

結局のところ、静電力と分散力が強固な接着力につながっている。水素結合が形成されると、静電力が著しく強くなり、接着力の増加に繋がる。さらに、分散力の接着力への寄与も無視できないほど大きかった。

## 6. おわりに

量子化学計算を用いて、接着界面における水素

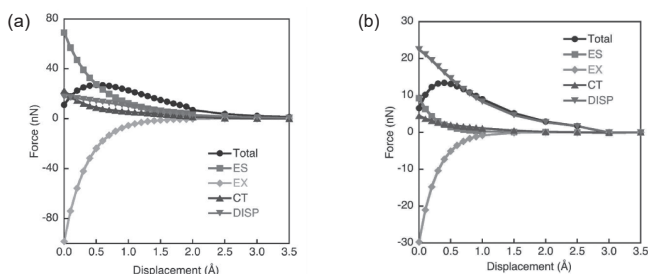


図4 (a) ガラス表面とエポキシ樹脂および (b) グラフェンとエポキシ樹脂の接着力-変位曲線。

結合相互作用の役割を詳細に調べた。静電相互作用と分散相互作用の相乗効果が界面での強固な接着に不可欠であることがわかった。グラフェンのベールサル面は疎水性であるため、分散相互作用が強かった。対照的に、ガラス表面は親水性であるため、静電相互作用と分散相互作用がともに接着相互作用に大きく寄与する結果となった。

ちなみに、繊維強化プラスチックには炭素繊維を用いたものもあるが、グラフェンのベールサル面のような疎水表面では接着力が劣る。したがって工業的には、グラファイト表面に酸素含有官能基を修飾した、接着特性の高いものが使われている。ここでは紹介していないが、グラファイトの表面修飾による接着力の向上<sup>5)</sup>や接着力の成分分析<sup>1)</sup>についても理論的な研究を行っているので、興味のある方はご覧いただきたい。また、ガラス表面の接着特性に関して、表面のヒドロキシ基によって吸着した水分子層が接着力を低下させる現象についても解析を行っている<sup>2)</sup>、そちらも参照いただくと幸いである。

## 参考文献

- 1) K. Yoshizawa *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 90, 500-505 (2017).
- 2) C. Higuchi, H. Tanaka, K. Yoshizawa, *J. Comput. Chem.*, 40, 164-171 (2019).
- 3) D. G. Fedorov, K. Kitaura, *J. Comput. Chem.*, 28, 222-237 (2006).
- 4) 都築誠二『有機分子の分子間力』, 東京大学出版会 (2015).
- 5) T. Semoto, Y. Tsuji, H. Tanaka, K. Yoshizawa, *J. Phys. Chem. C*, 117, 24830-24835 (2013).