



接着技術の新しい視点 —その量子化学—

前田重義 日本パーカライジング(株) 総合技術研究所 取締役所長
Shigeyoshi Maeda

Quantum-Chemical Approach to Adhesion Technology

1 まえがき

接着工法、塗装工学などの言葉があるように金属と樹脂(高分子)との接着性(密着性、付着性と云う場合もあるがここでは接着性に統一する)に関しては、これまで工学(テクノロジー)としての側面が強調されてきたきらいがある。その理由の一つに、接着性がせん断強度やピール強度などの機械的性質で評価され、しかもその値に引張り速度依存性があることから分かるように接着剤層(樹脂)の粘弾性的性質(レオロジー)に支配され、結果的に樹脂の凝集破壊(分子間の凝集力の破断)となることが多く、真の界面の結合力が評価できないことがあげられる。一方腐食環境などに置かれた時は界面破壊を生じるケースがあり、この場合はX線光電子分光(XPSまたはESCA)やオージェ電子分光(AES)などによる解析で理論的な究明が可能となり、劣化機構に基づいた対策が金属表面及び接着剤組成の両面から図られ、実用面で大きな進歩をもたらした¹⁾。

ところで劣化していない界面の結合状態については、近年樹脂表面に金属の超薄膜(数原子層以下)を蒸着する、または金属表面に樹脂の超薄膜(数nm)を形成するなどして、非破壊的にXPSで測定してその結合状態を推定することが行われている。また結合をなるべく壊さないように低エネルギーの2次イオン質量分析(Static SIMS)を適用して、スパッターされたフラグメント(分子の断片)を解析することで界面の情報を得ることも行われた。その結果、樹脂と金属の間には従来云われていたファンデルワールス力と水素結合の他に、金属から樹脂への電荷移動による結合(電荷移動錯体)の形成や樹脂・金属酸化膜間の化学結合の存在が推定された。

この結果は理論化学者を大いに刺激し、早くから接着における酸塩基作用を提唱していたFowkesの理論²⁾が改めてクローズアップされ、界面結合の形成に対し分子軌道法によるアプローチが注目されることとなった。

原子同士が結合して分子を形成する場合も、また分子同

士が反応して新しい化合物を形成する場合も、結合に関与するのは比較的エネルギーの高い外殻電子であるが、この電子の運動はシュレディンガーの波動方程式から導かれる軌道関数(orbital, 原子軌道及び分子軌道)で記述される。この軌道を重ね合わせて(線形1次結合、Linear combination of atomic orbitals, LCA法)分子の中の電子の運動状態を量子力学の法則で記述するのが分子軌道法である。コンピュータの進歩により有機化学の分野では、その反応性の評価や生成物の予測に対して量子化学計算(分子軌道法)が有力な武器として活用されている。ここでは金属と高分子との接着に対する量子化学的アプローチを紹介する³⁾。

2 酸塩基反応とその電子論的考察⁴⁾

接着に対する量子化学的アプローチの端緒となったFowkesの理論の骨子は接着力を向上させる樹脂の極性基の効果をLewisの酸塩基作用に置いた点にある。このLewisの酸塩基反応は簡単には以下のように表される。



すなわち非共有電子対を受け取り錯化合物(A:B)を作るものが酸(A)、これを与えて錯化合物を作るものが塩基(B)である。従って直接には閉殻電子系の相互作用(スピンの異なる2個の電子で満たされた被占軌道と相手の空軌道間の電荷移動)が対象であるが、広義には有機化学における求核、求電子反応も含む。

Drago(1971年)は多くの有機液体の反応を整理し、その反応は水素結合と酸塩基反応(ブレンステッド酸塩基及びルイス酸塩基)が支配的であり、気体分子間で認められる双極子・双極子間の相互作用(Debye-Keesom効果)は小さいことを明らかにし、反応のエンタルピー ΔH を以下の4つのパラメーターに表わした⁵⁾。

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \cdots \cdots (2)$$

ここで E_A 、 E_B は、それぞれ酸及び塩基のイオン結合性に対応するパラメーターで、 C_A 、 C_B は共有結合性に対応するパラメーターである。彼は基準酸としてヨウ素 ($E_A=C_A=1$ とする) を選び、各種の付加物や化合物の ΔH を測定することによって各種の酸の E_A 、 C_A 及び塩基の E_B 及び C_B を決めたが、多くの酸と塩基の反応で(2)式が実験的によく成立することが知られている。

Dragoより少し前にPearsonは各種の溶液反応をLewisの酸塩基反応の観点から整理し、多くの化合物をそれぞれhard acidとsoft acid及びhard baseとsoft baseに分類し、hard acidはhard baseとsoft acidはsoft baseと反応し易いことを多くの実際例で示した(HSAB則)⁶⁾。これによると例えば金属カチオンはhard acidに、金属はsoft acidに分類される。その後彼はMullikenの電気陰性度 X^M ($= (I+A)/2$ 、 I : イオン化ポテンシャル、 A : 電子親和力) と化学ポテンシャル μ との関係 ($X^M=-\mu$) に注目し、hard, softの強さ η を次式で表されたとした。

$$\eta = (I-A)/2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

福井博士のフロンティア理論によると化学反応は求核電子の被占軌道の最もエネルギーの高い軌道 E_{HOMO} から、求電子分子の最もエネルギーの低い空軌道 E_{LUMO} との間に起こるが、Koopmansの定理によると E_{HOMO} はイオン化ポテンシャル I (eV) の符号を変えたものに等しく、 E_{LUMO} は電子親和力 A (eV) の符号を変えたものに等しい。従って η は E_{LUMO} (最低空軌道) と E_{HOMO} (最高被占軌道) の各々のエネルギー差として次式で表される。

$$\eta = -(E_{HOMO} - E_{LUMO})/2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

この関係を図示したのが図1である。即ちhardとは η の値の大きいもの、softとはこの値の小さなものと云うことができる。表1、2に金属及び金属イオンについて η の値を示した。これから金属はsoftに、金属カチオンはhardに分類された根拠が量子化学的に裏付けられたことになる。

さて分子軌道論によれば化学反応における2個の分子の軌道間に作用するエネルギー E は次のKlopmanの式で表される。

$$E = -Q_N Q_E / \epsilon R + 2 (C_N C_E \beta)^2 / (E_{HOMO} - E_{LUMO}) \quad \dots\dots (5)$$

クーロン項 フロンティア軌道項

Q_N 、 Q_E はそれぞれ求核分子(塩基)及び求電子分子(酸)の電荷量、 ϵ は溶媒の誘電率、 R は両分子間の距離、 C_N 、 C_E は各々の分子の原子軌道の係数、 β は共鳴積分、 E_{HOMO} は求核分子の被占軌道の最高エネルギー、 E_{LUMO} は求電子分子の空軌道の最低エネルギーで、式(3)の第1項は静電

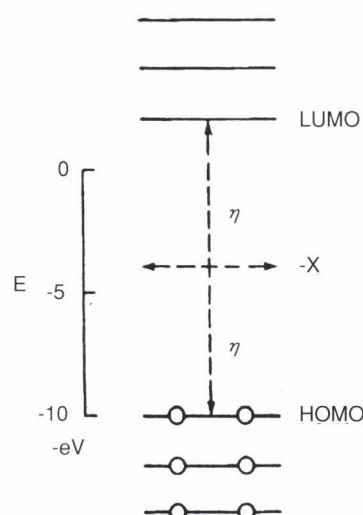


図1 分子軌道エネルギーにおけるHOMO (最高被占軌道) とLUMO (最低空軌道) と η との関係

表1 金属のイオン化ポテンシャル(I)、電子親和力(A)及び電気陰性度(X^M)とHardness (η) (単位: eV)⁴⁾

Metal	I	A	X^M	η
Ti	6.82	0.08	3.45	3.4
V	6.7	0.5	3.6	3.1
Cr	6.77	0.66	3.72	3.1
Mn	7.44	0	3.72	3.7
Fe	7.87	0.25	4.06	3.8
Co	7.8	0.7	4.3	3.6
Ni	7.64	1.15	4.4	3.3
Cu	7.73	1.23	4.48	3.3
Mo	7.10	0.75	3.9	3.2
Ru	7.40	1.5	4.5	3.0
Pd	8.34	0.56	4.45	3.9
Ag	7.58	1.30	4.44	3.1
Pt	9.0	2.1	5.6	3.5
Au	9.23	2.31	5.77	3.5

表2 各種カチオンの電気陰性度(X^M)とHardness (η)⁴⁾

Ion	X^M , eV	η , eV
Na ⁺	26.2	21.1
Ag ⁺	14.6	6.9
I ⁺	14.8	4.3
Mn ²⁺	24.4	9.3
Ca ²⁺	31.6	19.7
Fe ²⁺	23.4	7.3
Zn ²⁺	28.8	10.8
Pd ²⁺	26.2	6.8
Hg ²⁺	26.5	7.7
Al ³⁺	74.2	45.8
Sc ³⁺	49.3	24.6
Ti ³⁺	40.3	10.5

エネルギーによるもの、第2項はフロンティア軌道のエネルギーを示す。

(5) 式のクーロン項（静電相互作用）は従来の有機電子論で中心的な役割を果たした考えである。フロンティア軌道項は広い意味の非局在化相互作用に属し、一方の分子の電子の詰まった軌道と相手分子の空軌道が重なることによって電子の存在する空間が実質的に広がったことによる効果で、化学反応に必須の分子間での電荷移動（charge transfer）や新しい結合の生成及び反応に与る分子内の開裂などに中心的な働きをする。このKlopmanの式はDragoの式（2）の量子化学的表現に他ならない。

また E_{HOMO} のエネルギーが高く、 E_{LUMO} のエネルギーが低い（すなわち両者のエネルギー差が接近している）ほど、フロンティア軌道項による寄与が大きくなる。このことからPearsonのいうhardとはイオン性の強い反応を、softとは共有結合性（フロンティア軌道）の強い反応を意味していることが分かる。

3 接着における酸塩基反応

Fowkesは物質1、2間の界面相互作用（接着仕事 W_{12} ）をファンデルワールス力の分散力（無極性成分）と酸塩基作用（極性成分）の和として以下のように表した⁷⁾。

$$W_{12} = 2\sqrt{\gamma_d^a \gamma_d^b} + W_{12}^{ab} \dots \dots \dots (6)$$

$$W_{12}^{ab} = f n \Delta H^{ab} \dots \dots \dots (7)$$

ここで γ_d^a 、 γ_d^b はそれぞれ酸、塩基の無極性成分（Londonの分散力）で、 W_{12}^{ab} は酸塩基反応による自由エネルギー変化、 ΔH^{ab} は分子生成熱（エンタルピー）である。 f はエンタルピー ΔH^{ab} を自由エネルギー（ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ）

に換算する係数（エントロピー項に起因。温度の関数であるが多くの場合1に近い）、 n は単位面積当たりの酸塩基のモル数である。

Fowkesはこの ΔH に対して前述のDragoの式が適用できることを示し、固体表面のドラゴパラメータ（ E , C 値）を決定している⁷⁾。これには E , C 値が既知の2種類の液体による反応熱 ΔH を求める必要があるが、これには（1）吸着等温線の測定（ラングミュアの式から吸着平衡定数 K_{eq} を求め、Van't Hoffの式に当てはめて ΔH を計算する）、（2）赤外吸収スペクトルの測定（吸着による極性基の化学シフト $\Delta\nu$ (cm^{-1}) が反応熱に比例する）及び（3）核磁気共鳴吸収の化学シフトの測定（P化合物の場合は ^{31}P の化学シフトを測定、このシフト $\Delta\delta$ (ppm) と反応熱に一定の関係がある）等が提案されている。表3にいくつかの固体試料についてのドラゴパラメータを示した。平滑な固体表面については測定が難しいが、高感度赤外吸収スペクトルの $\Delta\nu$ を測定して E , C 値を求めることが試みられている。

4 固体表面と分子の反応

接着の場合は金属表面などのように一方が固体の場合が多い。そこで固体表面の電子状態について簡単に整理しておこう。

一般に固体結晶内の電子には結晶格子に束縛されている価電子と電場によって自由に移動できる伝導電子とがあり、これらの電子のエネルギー状態は以下のブロッホ（Bloch）の関係によってある幅を持ったエネルギーの帯（band）を形成する。

$$\phi(r+R) = e^{ikR} \phi(r) \dots \dots \dots (8)$$

ここで R は格子ベクトル、 $\phi(r)$ は結晶内電子の波動関数

表3 固体表面のドラゴの E , C 値 ($(\text{kcal/mol})^{1/2}$)

固体	C_A	E_A	C_B	E_B	備考
Fe_3O_4 ^{*1}	1.0	2.0			ラングミュア吸着
SiO_2 ^{*2}	1.16	4.3			熱量測定、IRシフト
$\text{TiO}_2(\text{ルチル})$ ^{*2}	1.02	5.7			〃 〃
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^{*2}	0.8	4.5			〃 〃
ポリエチレンオキシド ^{*3}			5.6	0.77	IRシフト
PMMA ^{*3}			1.35	0.45	〃
フェノキシ樹脂 ^{*3}	0.24	1.53			〃
エポキシ樹脂 ^{*3}	0.29	1.72			³¹ P-NMR

*1 F.M.Fowkes: "Physicochemical Aspect of Polymer Surface", Vol.2,583(1983)Plenum press

*2 S.T.Joslin and F.M.Fowkes: Ind.Eng.Chem.,24,369(1985)

*3 F.M.Fowkes: J.Adhesion Sci.Technol.,4,669(1990)

である。また電子は格子イオンのところは通過できないため、そのエネルギーにはある飛び飛びの値しか許されない。電子を一番エネルギーの低いところから順次つめて行くと、あるバンドの途中までしか電子が収容されないのが金属（この時のエネルギーの上限をフェルミ準位 E_F という）であり、一方バンドが完全に満たされ、その上の空のバンドとの間に間隔（ギャップ）が開く場合、この物質は半導体か絶縁体で、バンドギャップの小さいのが半導体（真性）である。

エネルギーにある幅を持った固体表面の場合、分子との相互作用は図2、図3に示したように孤立分子間では起こらない場合でも相互作用が起こり得る⁸⁾。

重要な相互作用は二軌道、二電子相互作用①②である。①ではAが電子供与体（または塩基）であり、Bまたは固体表面が電子受容体（または酸）である。②ではその逆と

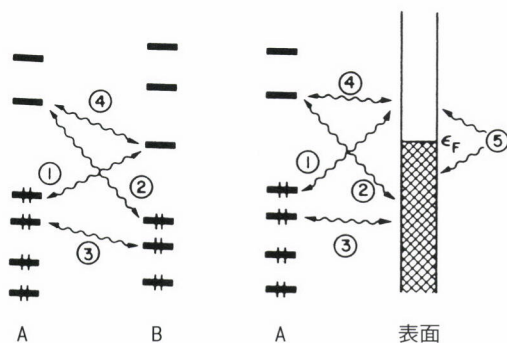


図2 孤立分子間及び分子・固体間の相互作用

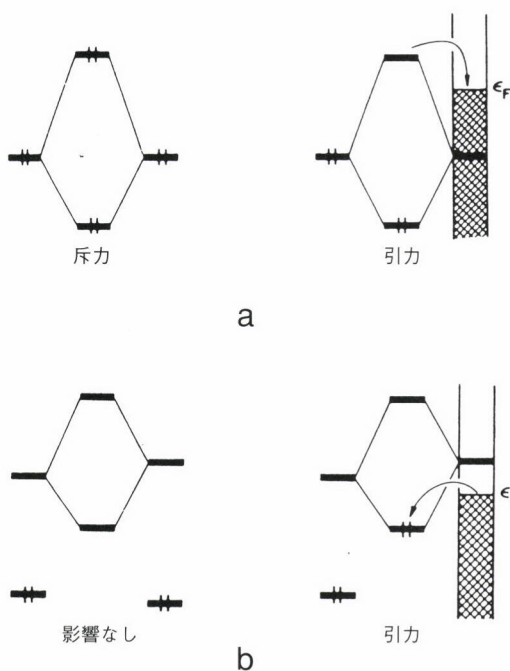


図3 孤立分子間の四電子反応と固体表面における電荷移動（上）と孤立分子間の空軌道の相互作用と固体表面での電荷移動（下）

なる。相互作用③は二軌道、四電子反応で図3（a）の左に示すように系を不安定化させ反発的であるため孤立分子間では結合は起こらないが、固体表面では起こる可能性がある。すなわち二軌道、四電子相互作用で反結合性の準位がフェルミ準位より高くなると、電子をフェルミ準位に移すことにより安定化し、分子・固体間の結合が起こる（図3aの右）。相互作用④は二つの空の軌道を含みエネルギーの変化はない（従って反応は起こらない）が（図3bの左）、一方が固体表面の場合、結合性の課道がフェルミ準位より下にくるとフェルミ準位から電子が与えられ、結合が生じる（図3bの右）。図2の相互作用⑤は分子が吸着した結果、固体表面層の直下で起こる二次的な変化で、一次の作用を補償するような電子（または正孔）の移動であるが、結合には直接関与しない。

分子から固体表面への電子の移動をdonation、逆に固体表面から分子への移動をback donationという。このどちらが起こるかは従って分子の軌道準位と固体（金属）のバンド（フェルミ準位）の相対位置によって決まることになる。

5 金属及びポリマー超薄膜による解析

ここで金属と樹脂との間に電荷移動または化学結合が起こったと推定されるいくつかの例を上げる。

接着性向上のために良く使われるものにシランカップリング剤があるが、図4は γ グリシドオキシプロピルトリメトキシシランをステンレス鋼板表面に塗布してStatic SIMSを適用した例である。フラグメントの中にFe-O-Si≡及びCr-O-Si≡が検出されているが、これはシランカップリング剤と下地酸化膜との間に化学結合（共有結合）が起こった

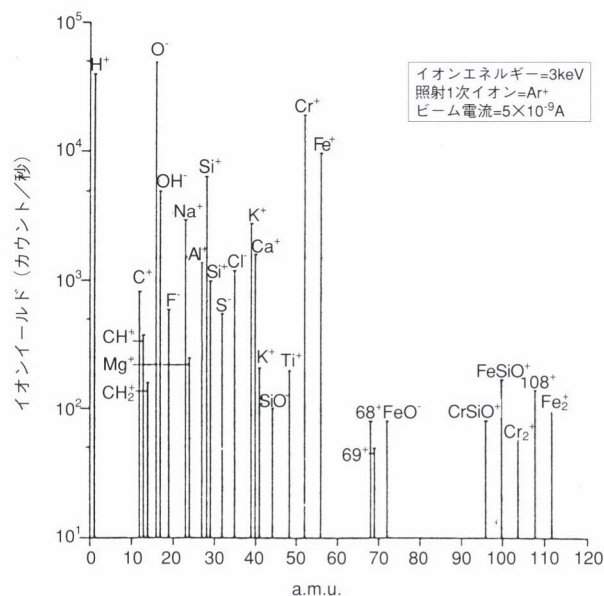


図4 Static SIMSによるシランカップリング剤を塗布したステンレス鋼のスペクトル

ことの証拠と考えられる⁹⁾。

図5はポリメチルメタクリレートの膜に真空中で金属 (Ni) を薄く蒸着した時のポリマーの酸素のXPSスペクトルの変化を示したものである¹⁰⁾。O1sピークにはC-O-Cと>C=Oの二つのピークがあるが、金属Niが蒸着されたことによって、それぞれが低結合エネルギー側にシフトした新しいピークの存在が認められる。これと対応してNiのピーク (Ni2p電子の結合エネルギー) はより高い結合エネルギー側にシフトすること (カチオン化) が認められている。このことは明らかに金属から電子がポリマー側に移動したことを示し、これから電荷移動による結合 (電荷移動錯体の生成) が起っていると解釈された。同様な化学シフトはこの他にCr, Cuなどでも認められ、電荷移動錯体の形成が金属蒸着における結合の原因と考えられた。しかし共有結合まで生成するとの考えもある。図6はポリエチレンテレフタレート (PET) へAlを蒸着してXPSで調べた結果で、C1sのピークからAl-O-Cの化学結合の存在が推定される¹¹⁾。蒸着速度を上げていくと、低エネルギー側に新しいピークが現れるが、これはAl-C (カーバイド) 結合に帰属された。カーバイドの生成はこの他にTiやCrの蒸着でも認められている。

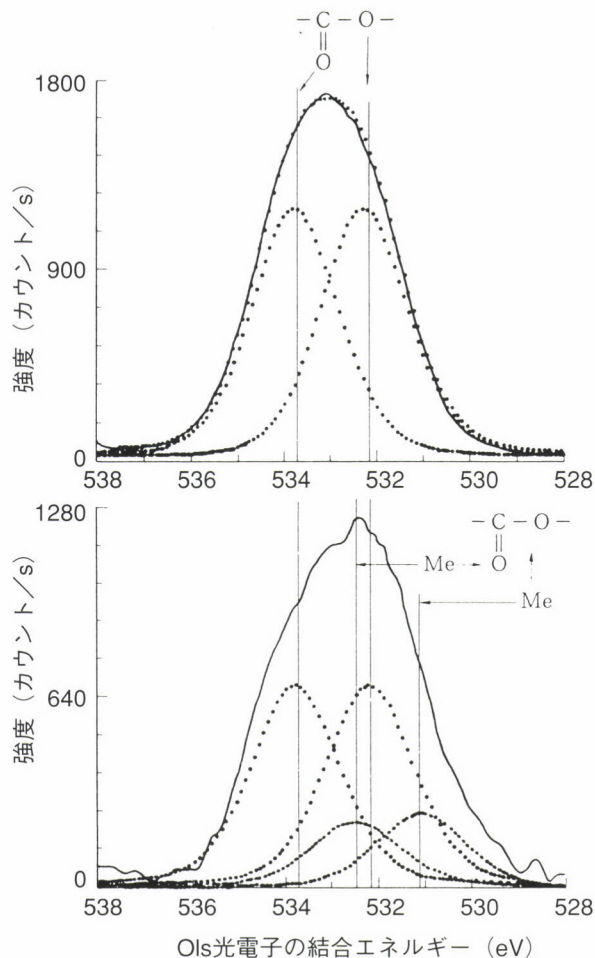


図5 ポリメチルメタクリレート/Ni間の電荷移動によって生じたO1sの二つのピーク (上: Ni蒸着前、下: Ni蒸着後)

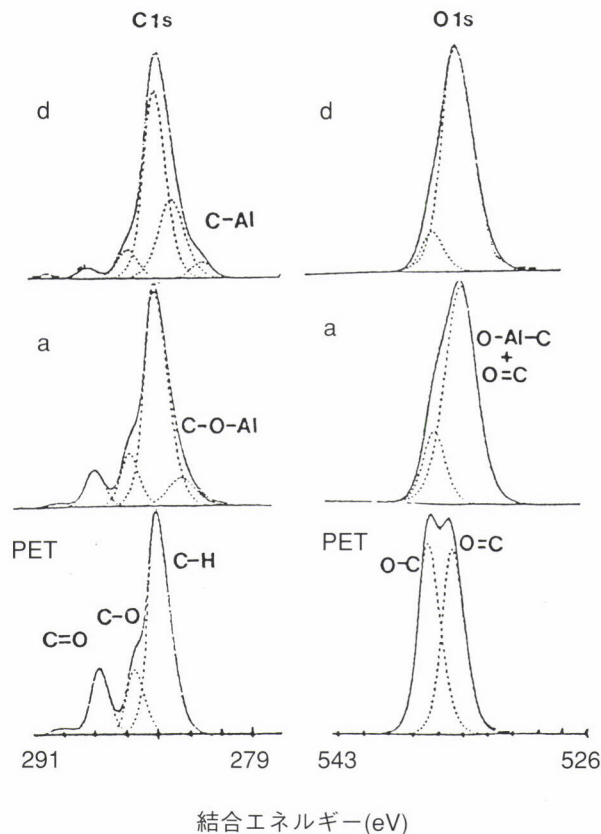


図6 Al蒸着によるPET膜のC1s及びO1sXPSスペクトルの変化
a: 被覆率 1.8×10^{15} atoms/cm², d: 同 6×10^{15} atoms/cm²

エポキシ樹脂のような架橋タイプの接着剤ではアミン系の硬化剤が必須である。このアミンは金属との界面に濃縮することが知られており、しかもプロトン化すると云われている。すなわち亜鉛めっき表面に適用されたエポキシ・ジシアンジアミド ((NH₂)₂C=N-C=N) 接着剤の機械的剥離面 (界面近傍) のN1sスペクトルをバルクのそれと比較すると高エネルギー側に新しいピークが現れていることが分かる (図7)¹²⁾。これは亜鉛表面のZn-OHがアミンと酸塩基反応を起こした結果、アミンのプロトン化 (protonation) が起こったためと解釈されている。但しプロトン化しないという報告もあり、金属の種類やその表面組成の影響があると考えられる。

耐熱接着剤やICの絶縁膜として注目されているポリイミド樹脂の化学組成を図8に示す。ポリイミドは溶剤に不溶のため、通常その前駆体 (precursor) であるポリアミック酸を塗布し、加熱重合 (縮重合) して接着させる。

大気中で金属表面に接着剤を塗布する場合、接着界面をXPSで非破壊的に測定するための特別のテクニックが採用された。すなわちポリマー/金属の界面からのXPSの信号 (電子) が計測されるためには数十Å以下のポリマー超薄膜を形成する必要があるが、このためにはまず超平滑金属面を準備する必要がある。このため鏡面研磨のシリコンウ

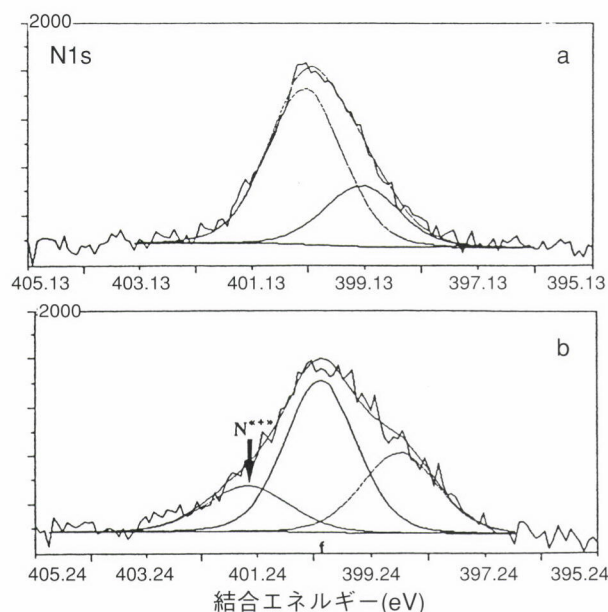


図7 エポキシ・ジシアングリアミド接着剤のN1sXPSスペクトル (a: 接着剤層、b: 垂鉛めっき接着剥離面)

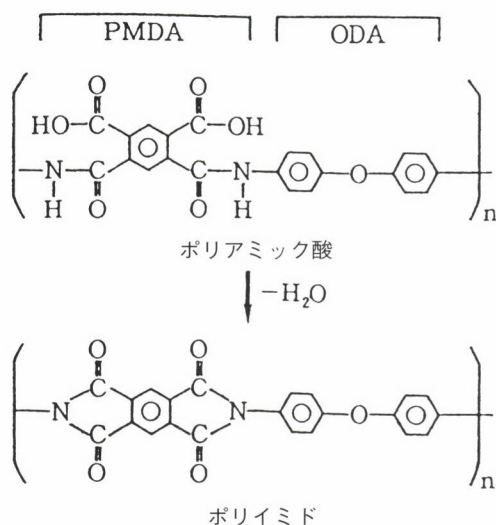


図8 ポリアミック酸からポリイミド樹脂の生成

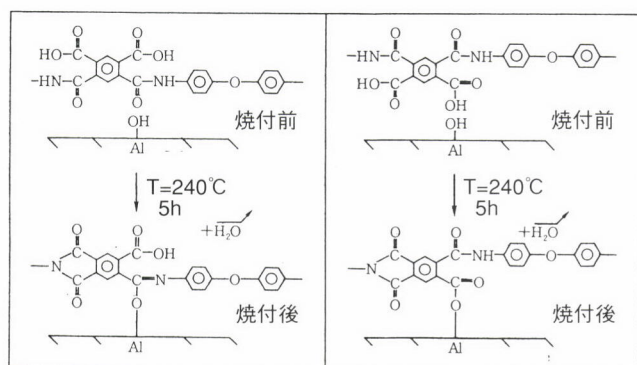


図9 アルミ表面でのポリイミド樹脂の酸塩基反応による接着機構

エハー面に目的の金属を蒸着した後、大気中に放置して酸化膜を形成する。この上にポリアミック酸溶液をスピコートして薄膜を形成させ、加熱成膜する方法が用いられた。図9はこのようにして調製された試料のXPSの測定結果から推定されたAl表面とポリイミドの接合状態である¹³⁾。本来縮合してつながっていくカルボン酸基とイミド基の一部が下地金属のM-OH基とそれぞれ酸塩基反応によって結合していることが示されている。

化学結合の存在についてはこの他にも赤外吸収スペクトル (FT-IR) による実験などでいくつかの報告がある。

6 ポリイミド／金属界面の分子軌道法による解析

ポリイミドがICの絶縁膜として用いられる場合、一旦加熱硬化したポリイミド樹脂の表面に蒸着によってCuやCrあるいはAlなどの配線が行われる。金属蒸着後のXPSのCl sスペクトルを解析すると、CrやAlでは共通して288eV近辺のカルボキシル基のピーク強度の低下と282eV近辺の新しい

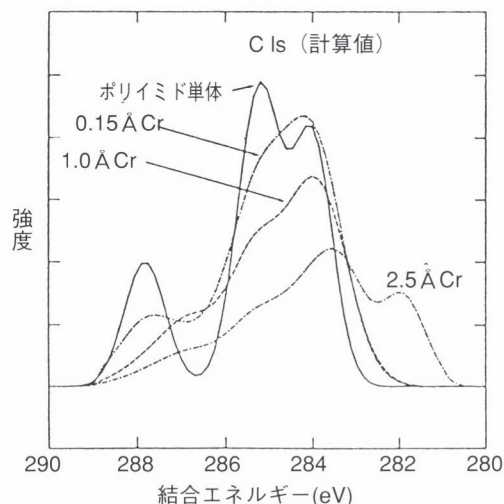
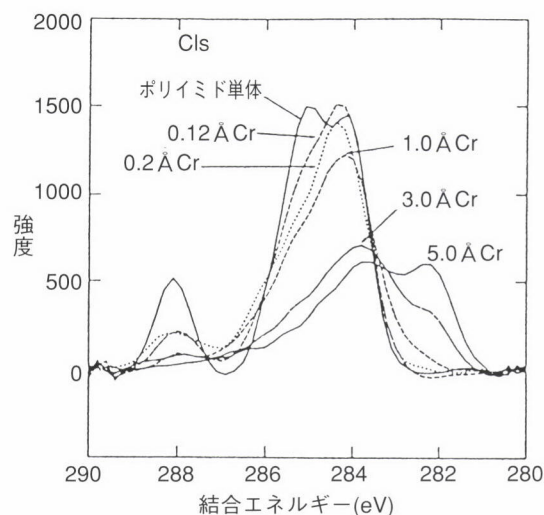


図10 ポリイミド樹脂膜にCrを蒸着した時のCl sスペクトルの変化 (上: 実測値、下: 図11の構造を仮定した時の計算値)

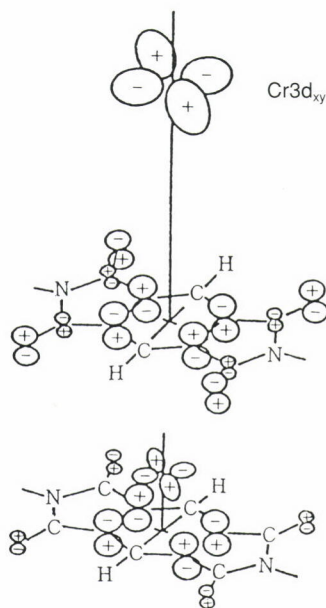


図11 Cr原子の3dxy電子 (HOMO) からPMDAの6員環の π 電子 (LUMO) への電荷移動による結合 (π -complexの生成)

いピークの発生が認められるが、接着性の劣るCuではこの282eVのピークは観測されない。この282eVのピークは通常カーバイド (Me-C) の生成に帰属されている (図6参照) が異論もある。例えばこの分野で先駆的な研究を行っているIBMワトソン研究所の研究の一例を図10、図11示す¹⁴⁾。図10はポリイミドにCrを蒸着したときのXPSのCl_sスペクトルで、上は実測値、下は図11に示す結合が起こったと仮定したときのCl_sスペクトルを分子軌道法 (ab-initio法) によって計算した結果である。両者はよく一致していることから、Crとポリイミドとの結合はCr3dxy電子 (HOMO) からポリイミドの π 結合 (LUMO) への電荷移動 (Cr-arene錯体の生成) で起こるといえる。この場合ポリイミドは電子を受け取ることによってsoft acidとして働き、Cr原子 ($\eta=3.1\text{eV}$) は電子を与えることによってsoft baseとなる。しかしCr原子がC=O基に直接結合するという主張も根強くあり、Cr-arene錯体はこの最終生成物に至る遷移状態とも云われる。

7 分子軌道法による電子線重合塗膜の解析

樹脂皮膜のような巨大分子に分子軌道法をそのまま適用することは、最近のスーパーコンピュータといえども手に負えない。従って多くの場合、ポリマーそのものでなく、2重結合を持つものではエチレン、OH基のあるポリマーではエチルアルコールやH₂O、またアミノ基を持つものではアンモニアなどの低分子で置き換えて分子軌道計算が行われる。この場合金属側は酸化物のダイマーでモデル化され

ることが多い。

接着機構の究明を精力的に行っているFordの物理・化学研究所のメンバーはアクリル樹脂の電子線硬化塗膜に分子軌道法を適用し、その接着機構に対して従来知られていなかった新しい知見を得た¹⁵⁾。彼らはMNDO法の適用によって、まずアルミニウム酸化物をAl₂O₃ダイマーでモデル化し最適化 (結合距離、結合角度の決定) を行った。ついで基本モノマーのアクリル酸エチル (EA) とメタクリル酸メチル (MMA) の最適化を行い、そのHOMOとLUMOのエネルギー並びにアルミナ・アクリル錯体の生成エネルギー ΔH_f 、及び各結合の電荷密度と結合次数を計算した。その結果、アクリルの二重結合が開環してアルミ表面と結合すること、アクリルのC=O基との結合は二次的な結合であり、EAがMMAより接着性がよいのはこの二次的な結合が起こり易いかどうか (立体障害の程度) で支配されるとした。

まず表4によって酸化アルミニウムと不飽和モノマーのHOMO-LUMOのエネルギー差を比較すると、酸化アルミのLUMOとモノマーとのHOMOとの間のエネルギー差 (EAで8.85eV, MMAで8.37eV) は酸化アルミのHOMOと不飽和モノマーのLUMOとエネルギー差 (EEAで10.42eV, MMAで9.92eV) より小さいことから、前者の組合せによる結合が起こり易いと結論される。すなわち、この場合酸化アルミがルイス酸 (電子受容体)、不飽和モノマーがルイス塩基 (電子供与体) として作用することが分かる。図12に予想される結合について生成エネルギー ΔH_f の計算値を示している。これから反応 (1), (2) が (3), (4) より起こり易いこと (負で値が大)、またカルボニルの酸素との反応 (5), (6) より二重結合 (π 電子) との反応である (1), (2) が起こり易いことが分かる。また (1) と (2) 及び (5) と (6) の ΔH_f の比較から、EAとの反応生成物の (2) と (6) がMMAとの反応生成物の (1) と (5) より安定であると推測される。

各錯体の結合次数を比較すると (1) ~ (4) 構造ではアクリルモノマーの二重結合の結合次数はフリーの時の1.95 (理論値は2) から一重結合に相当する0.95の値まで低下し、二重結合の開裂を裏付けている。またC=Oの結合次数は ΔH_f から最も安定な構造と推定された (2) のみ1.506であり、他の (1), (3) 及び (4) が1.84と結合前の理論値の2

表4 生成熱の計算と分子軌道エネルギー¹⁷⁾

化合物	ΔH_f kcal/mol	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
酸化アルミニウム	-433.17	-9.57	-2.19
エチルアクリレート	-71.72	-11.04	+0.85
メチルメタクリレート	-75.53	-10.56	+0.35

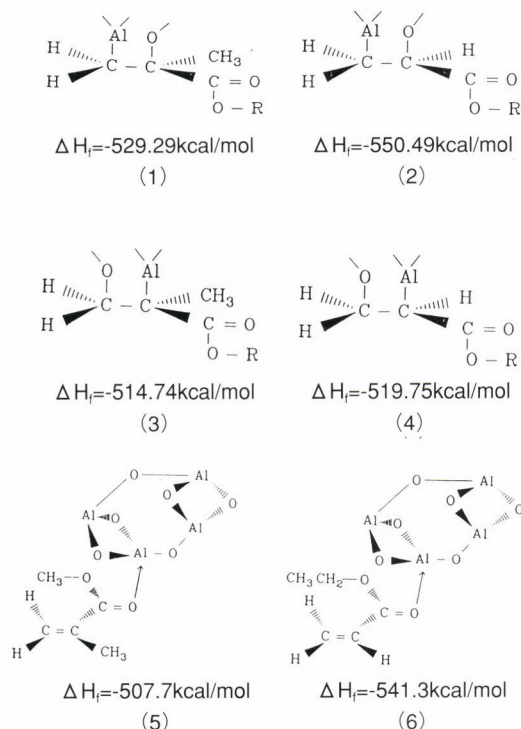


図12 酸化アルミ（ダイマー）とアクリル酸エステルとの結合構造と生成熱 ΔH_f ((1) ~ (4) ではアルミ酸化物は簡略化してある。またRは (1) 及び (3) ではメチル基、(2) と (4) ではエチル基の略)

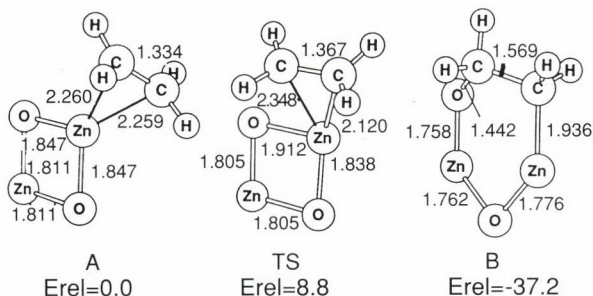


図13 ZnOダイマーとエチレンの相互作用（数値は結合距離A。幾何学的配置はHF/3-21G、相対エネルギー（kcal/mol）はMP2/WHレベルで計算）

に近い値であったのに比べて小さい。構造 (2) におけるこの二重結合性の大幅な低下は、近傍に存在する他のAl原子がC=Oの酸素と相互作用をしたためと推察される。

不飽和モノマーの二重結合の開環による結合の形成は、酸化亜鉛／エチレンの系でも分子軌道計算から推定されている。分子軌道計算から最終的に最も安定な結合構造として図13Bに示す6員環化合物を形成すると推定された¹⁶⁾。

8 構造接着剤への適用と今後の展開

自動車車体など用いられる構造接着剤では長期に安定な接着強度が要求されるが、その一つに架橋タイプの熱硬化型エポキシ樹脂系接着剤がある。この系の接着剤では硬化剤が必須であるが、中でもジシアンジアミド硬化剤は一液タイプのエポキシ接着剤に多用されている。硬化剤を用いる接着では、前述のように界面へのアミンの優先的な吸着（濃縮）があり、接着の理論解析はこの作用機構を無視しては論じられない。Fordの研究者は大学と協力してこの系の接着剤について分子軌道法によるアプローチを進めている。すなわちエポキシモノマー並びにジシアンジアミドの安定化構造の決定、金属Znとジシアンジアミドとの反応機構などが分子軌道計算を基に論じられ、例えばジシアンジアミドが金属亜鉛で還元されることなどが明らかにされている¹⁷⁾。このように基礎的な検討の積み重ねによって複雑な接着系に於いても、その理論的解明が着実に進展するものと期待される。

参考文献

- 1) 例えば、前田重義：金属表面技術, **37** (1986), 430
- 2) F.M.Fowkes, et al : Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev., **17** (1978), 3
- 3) 前田重義：色材協会誌, **67** (1994), 641
- 4) L.H.Lee : "Acid Base Interaction", Eds, K.L.Mittal, et al, p.25 (1991) VSP, Utrecht
- 5) R.S.Drago, et al : J.Am.Chem.Soc., **93** (1971), 6014
- 6) R.G.Pearson : ibid, **85** (1963) 3535, J.Chem.Ed., **64** (1987), 562
- 7) F.M.Fowkes : J.Adhes.Sci.Technol., **4** (1990), 669
- 8) R.Hoffmann : Rev.Mod.Phys., **60** (1988), 601
- 9) M.Getting, et al : Surf.Interf.Anal., **1** (1979), 189
- 10) J.M.Burkstrand : J.Appl.Phys., **57** (1981), 4795
- 11) M.Bou, et al : Appl.Surf.Sci., **47** (1991), 149
- 12) M.Bremont, et al : J.Adhes., **41** (1993), 147
- 13) O.Flament, et al : J.Adhes.Sci.Technol., **4** (1990), 109
- 14) R.Haight, et al : J.Vac.Sci.Technol., **A6** (1988), 395
- 15) J.W.Holubka, et al : J.Adhes.Sci.Technol., **6** (1992), 243
- 16) J.C.Ball, et al : ibid, **8** (1994)
- 17) J.W.Holubka, et al : ibid, **4** (1990), 443

(1996年9月9日受付)