

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	自動車車体用接着接合部の界面に於ける接着メカニズムに関する研究
Title(English)	Research on the Adhesion Mechanism at the Interface of Adhesive Joining for Automobile
著者(和文)	泉水 一紘
Author(English)	Kazuhiro SENSUI
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11589号, 授与年月日:2020年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:佐藤 千明,吉野 雅彦,扇澤 敏明,因幡 和晃,青野 祐子
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11589号, Conferred date:2020/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

本論文は「自動車車体用接着接合部の界面に於ける接着メカニズムに関する研究」と題し、全 5 章から構成されている。

第 1 章「緒論」では、本研究の必要性に関する社会的な背景、並びにその目的について述べた。まず地球温暖化抑制のための二酸化炭素排出規制が厳格になり、それに伴って自動車燃費向上が求められている。燃費向上のためには車体軽量化が有効であり、この目的で、アルミニウムや強化プラスチックといった軽量素材を適用したマルチマテリアル車体に注目が集まっている。その際に、溶接および機械締結はマルチマテリアル車体向けの軽量素材の接合には適しておらず、接着が有望な接合技術として認識されている。一方、界面破断時の接着強度は不安定であるため、接着適用時には界面破断抑制が必要になる。そのためには界面観察と接着メカニズムの把握を行ったうえで、合理的な界面破断対策を講じるべきである。しかし、接合メカニズムに幾つかの仮説が存在するものの、それを証明する実験的手法、特に埋もれたままの界面を観察する手法が十分ではない。そのため、多くの被着材および接着剤の界面状態は不明確なままであり、接着適用時の障害となっている。これらの背景を踏まえ、本論文では、埋もれた界面に於ける接着現象の観察手法を確立すること、並びに塗装材料や強化プラスチック材料として車体への適用事例が多いエポキシ樹脂を取り上げ、これとポリウレタン系接着剤、並びにイソシアネートプライマーとの界面においてどのような接着メカニズムが発現しているかを解明する事を目的としている。

第 2 章「選択的界面観察方法の確立」では、他分野における表面および界面観察において有用な測定法とされる和周波発生分光法(SFG)に着目した。SFG は官能基配向が非対称となる表面および界面を選択的に観察できる手法であり、本研究対象の組成と界面での官能基配向を考慮すると、原理的には研究対象界面における化学的結合および物理的結合の観察が可能である。しかし、SFG は二次非線形光学応答を利用する都合で高強度レーザーを入射する必要があり、観察時におけるレーザー光の吸熱による試料発火を避けるためには、レーザー光を透過する試料構造を実現する必要がある。その試料構造実現のために、本研究対象に含まれる成分のうち、接着への寄与が大きいと推察されるイソシアネート基やウレタン結合の観察領域に対して透明な基板、具体的には、フッ化カルシウム(CaF_2)に着目した。 CaF_2 上にエポキシ樹脂の薄膜を形成して透過性の高い試料を作成すれば SFG 適用時の発火を避けることができるが、 CaF_2 は疎水的でありエポキシ樹脂との接着性が低いため薄膜形成が困難である。そのため、エポキシ樹脂塗布前の CaF_2 表面改質が必要である。本研究では表面にシリカスパッタおよび硫酸過水処理を施し親水化し、その接着性向上を図った。また、本基板上にエポキシ樹脂前駆体をスピコートおよび焼成して作成した試料の表面を原子間力顕微鏡により観察し、SFG 観察に十分な平滑性を有する薄膜が形成されること

を確認した。さらに、エポキシ樹脂をスピコートおよびソルベントキャストした試料に対して **SFG** 観察を行い、それらのスペクトル形状を比較することで、過去に報告されたポリスチレン薄膜形成時に見られたスピコート特有の配向性が、本研究試料では抑えられていることを確認した。

第 3 章「接着界面を模した試料観察による接着メカニズム解明」では、第 2 章で作製したエポキシ樹脂薄膜および比較用基板を用い、その上にメチレンジイソシアネート(**MDI**)溶液を接触させた試料に対してその界面を **SFG** 観察することで、接着メカニズムを検証した。具体的には **MDI** 溶液接触後のエポキシ基板に於けるウレタン結合由来のピークの出現と、水酸基由来のピークの消失を確認した。さらに、未処理の **CaF₂** 基板、並びにシリカ被膜付き **CaF₂**、ポリプロピレン薄膜を用い同様の実験を行い、水酸基を有する基板のみで **MDI** 溶液との界面にウレタン結合が生成することを確認した。即ち、被着材表面の水酸基と **MDI** 溶液中のイソシアネート基との反応によるウレタン結合の形成を実証した。また、**MDI** 溶液との接触後に未反応 **MDI** の残渣を有機溶媒により除去した表面と、更にポリオールを塗布した表面をそれぞれ観察することにより、**MDI** 中のイソシアネート基の一方がエポキシ表面の水酸基と反応し、もう一方がポリオール中の水酸基と化学結合することを実証した。次に、水素結合の有無について検証するために、水酸基を有するエポキシ膜を含む複数の基板と、水酸基を持たないポリプロピレン膜などの基板との各界面におけるイソシアネート基のピーク位置を比較した。比較の結果、基板の水酸基有無によるイソシアネート基のピークシフトは観察されず、水素結合は発生しないことを確認した。界面層形成の検証では、まず **SFG** を用いてシリカ被膜付き **CaF₂** およびエポキシ被膜付き **CaF₂** と **MDI** 溶液の界面におけるイソシアネート基ピーク強度を比較し、界面における配向性の低下、つまり **MDI** のエポキシ樹脂内拡散に起因すると推定されるピーク強度低下を確認した。更に飛行時間型二次イオン質量分析法を用いてエポキシ樹脂内部からの **MDI** 由来の信号が検出されることを確認し、本研究対象において界面層が形成されていることを実証した。

第 4 章「界面層形成に関わるプライマー溶媒物性の解明」では、エポキシ樹脂とイソシアネートプライマーの界面層形成における溶媒の影響を実験的に調べた。具体的には複数の異なる溶媒で希釈した **MDI** をエポキシ樹脂に塗布し、全反射測定型赤外線分光法(**ATR-IR**)を用いて、その表面を分析した。屈折率の異なるゲルマニウムとダイヤモンド製の 2 種のプリズムを用い吸光スペクトルを測定し、エポキシ樹脂中のエーテル結合由来のピークと **MDI** 中のイソシアネート基由来のピークの比 **R** を求めた上で各プリズムの **R** を比較し、各 **MDI** 溶液におけるエポキシ樹脂内への **MDI** 拡散を評価した。これらの結果と溶媒の各物性の相関をとることで、溶媒の粘度および比誘電率が界面層形成に影響を与えることを明らかにした。

第 5 章「結論」では，本研究で得られた成果を総括し，今後の課題，研究および工業への貢献に関する展望について述べた．