

鉄鋼表面とエポキシ樹脂の接着メカニズム

Mechanism of Adhesion of Epoxy Resin to Steel Surface

仲 澤 眞 人^{*⁽¹⁾}
Makoto NAKAZAWA

抄 録

冷延鋼板や亜鉛めっき鋼板とエポキシ樹脂との接着メカニズムを明らかにするために、マクロな接着破壊試験と分子レベルでのモデル実験を行った。まず接着継手の湿潤環境での強度低下を調べたところ、亜鉛表面は鉄や鉄-亜鉛表面に比べて接着耐久性に劣り、破壊形式は前者が界面破壊、後者が凝集破壊と界面破壊の混合破壊となることがわかった。次に、超高真空中での吸脱着法により、酸化亜鉛や酸化鉄とエポキシ化合物との界面の結合形態を調べたところ、いずれの酸化物上でもエポキシ化合物はフェノキシ酸素-炭素間で解離して化学吸着するが、表面に水が共吸着(解離吸着)すると、酸化亜鉛上でのみエポキシとの結合が破壊されることがわかった。以上より、エポキシ樹脂と冷延鋼板や亜鉛めっき鋼板との接着には界面化学結合の生成による寄与があること、亜鉛めっき鋼板の場合には界面への水の侵入によりこの結合が切れるが、冷延鋼板では切れず、そのため冷延鋼板に比べて亜鉛めっき鋼板の接着耐久性が劣ることが明らかになった。

Abstract

In order to elucidate the mechanism of adhesion of epoxy resin to cold rolled steel (CR) and galvanized steel (GI) sheets, the macroscopic fracturing behavior of adhesive joints and the microscopic molecular adsorption of epoxy model compounds were studied. First, the durability of adhesive joints of CR and GI sheets in humid environment was studied. As a result, it was found that the residual strength of GI sheet joint was lower than that of CR sheet joint, and that the former joint exhibited adhesive failure while the latter joint showed a mixed mode of adhesive and cohesive fracture. Next, the type of bond at the interface between epoxy compounds and zinc oxide or iron oxide was studied by the temperature-programmed desorption (TPD) method under ultrahigh vacuum. The epoxy compounds on both oxides were chemically adsorbed as a result of dissociation by C-O bond scission but the bond of epoxy compound on zinc oxide was destroyed when water was coadsorbed (dissociative adsorption). It is clear from the above findings that the formation of interfacial chemical bond contributes to the adhesion of epoxy resin to CR and GI sheets and that this bond is destroyed by the infiltration of water into the interface in the case of GI sheet but not destroyed in the case of CR sheet. This is the reason why the durability of GI sheet joint is inferior to that of CR sheet joint.

1. 緒 言

1.1 鉄鋼製品とエポキシ樹脂

鉄鋼材料がエポキシ樹脂と接着した形で製品として使用されているものの例は数多い。例えば、自動車車体用亜鉛めっき鋼板はエポキシ系カチオン電着塗料により塗装され、又、ドアム部などにはエポキシ系構造接着剤が塗布される。家電製品に多く使用されている塗装鋼板のプライマーとしてもエポキシ塗料はごく一般的に用いられる。又、重防食材料として海洋構造物などに用いられるポリプロピレンで被覆された鋼管や鋼矢板においても、第1層のプライマーはエポキシ樹脂であることが多い。これらの鉄鋼製品に用いられるエポキシ樹脂と鋼材表面との密着性の要求レベルは用途により異なり、それぞれ経験的に最適と思われる変成樹脂系の選択や鋼材

表面処理などが行われているが、技術の基本となる界面での接着メカニズムに関する理解は必ずしも十分ではないのが実状といえよう。

1.2 接着メカニズムに関する従来の研究と最近の動き

さて、塗料や接着剤などの有機化合物と金属、プラスチック、木材、セラミクスなどの被着体との界面における接着現象に関する研究は、18世紀末以降盛んに行われてきた。その主な流れは、理論から出発して現象を理解し予測しようとするものと、接着前の表面状態と接着破壊後の破面の状態を観察することにより、界面の結合を推定しようとするものの二つに大きく分けられよう。前者の例としては界面化学理論、すなわち Young の式¹⁾から出発するいわゆる濡れの理論²⁻⁹⁾や、界面結合を酸-塩基相互作用によるものとする理論^{7,9)}などがある。後者の表面、破面解析法には金属接着への適用例も多く、例えば Venables ら⁹⁾による陽極酸化処理したアルミの表面

*⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部

主任研究員 工博

トポグラフィーの研究は有名である。ところが最近になって、これらの従来の研究手法とは異なる接着研究の新しいアプローチが現れ始めた。これは、表面解析機器を使用して、実際の接着構造の代わりに、より単純化したモデルを解析するという方法である。モデルとしては、ポリマーの上に薄膜状に金属を蒸着したもの¹⁰⁾、あるいは逆に金属表面にポリマーをごく薄くスピンコーティングしたもの^{11,12)}などが用いられるが、その理由は通常表面分析により界面の情報が直接得られるためである。つまり十分薄い金属あるいは有機物を用意して、界面から薄膜を透過して出てくるシグナルを検出しようというのである。この方法により、従来解析が困難であった接着界面の結合に関する分子レベルの情報が得られるようになった。

1.3 本研究の目的

本研究では、冒頭述べたエポキシ樹脂と鉄鋼材料との接着メカニズムに的を絞って、界面密着機構を分子レベルで明らかにすることを目的とした。まずこれに先立ち、エポキシ接着剤で接着した冷間圧延（以下、冷延と記す）鋼板及び亜鉛めっき鋼板の接着継手の強度及び湿潤による強度低下を調べ、両者の傾向の違いが破壊形式の違いとどう相関するかを、破面解析法により調べた。次に、冷延鋼板及び亜鉛めっき鋼板の表面構造のモデルとして酸化鉄 FeO と酸化亜鉛 ZnO の蒸着膜を金の基板上に形成させ、この表面にエポキシ樹脂のモデル化合物を低温で数分子層まで吸着させたのち、昇温により脱離するフラグメントの種類と脱離の温度から、界面での結合形態と結合エネルギーを明らかにした。さらに、表面に水を共吸着させたときに、エポキシとの結合が置換されるかどうかを調べ、さきに調べた接着継手の湿潤による強度低下の傾向と比較した。

2. 接着継手の湿潤環境での強度低下と破壊形式¹³⁾

2.1 背景と目的

冷延鋼板や亜鉛めっき鋼板のエポキシ系接着剤による接着接合は、従来のスポット溶接に比べて剛性や疲労強度に優れた接合法として注目される。ただし、接着構造に共通な課題として長期耐久性に対する信頼性の問題が依然残されている。又亜鉛めっき鋼板の場合には静的破壊時のめっき剥離の問題もあるが、これについてはすでに著者らの報告¹⁴⁾があるため本研究では扱わない。接着強度が時間とともに低下してゆく原因には色々あるが、中でも最も普遍的かつ過酷な因子は雰囲気中の水分である。そこで、ここではまず冷延鋼板及び亜鉛めっき鋼板を被着体とする接着継手を用意し、湿潤環境での継手強度の経時変化を調べた。次に、被着体による湿潤耐久性の違いを解釈するため、破壊後の被着体表面を分析し、ミクロな破壊形式の違いについて調べた。

2.2 実験方法

2.2.1 供試材

接着剤には市販の一液加熱硬化型のエポキシアミン系構造接着剤を用いた。被着体には表1に示す三種類の薄鋼板を用いた。

表1 被着体として用いた薄鋼板

鋼種	板厚(mm)	めっき組成	めっき付着量(g/m ²)
熔融亜鉛めっき鋼板 (GI)	0.8	Zn 100	90
合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (GA)	0.8	Zn 85, Fe 15	45
冷延鋼板 (CR)	0.8	(Fe 100)	—

2.2.2 接着継手の作製条件

被着体をアルカリ脱脂したのち、めっき面をエポキシ接着剤で張り合わせて、図1に示すような JIS-K6850 に定める単純重ね合わせ継手を作り、170°Cで30分硬化させた。なお、接着剤の厚みを一定に保つため、重ね合わせ部に直径0.1mmの銅線を2本入れた。次に、湿潤試験中に継手の合わせ部以外で腐食が起こり、継手強度に影響が出るのを防ぐため、継手をそのままりん酸亜鉛処理し、さらにカチオン電着塗装した。

2.2.3 接着耐久性試験

湿潤環境として(1)湿潤槽：49°C, 95% RH (2)温水浸漬：50°Cの二種類を用意し、亜鉛めっき鋼板 (GI, GA) の接着継手は環境(1)、冷延鋼板 (CR) の接着継手はより厳しい環境(2)に暴露して、それぞれ2週間おきに3サンプルずつ取り出して、引張せん断試験により継手の破壊強度を定量評価した。

引張せん断試験はインストロン型引張試験機により、室温下、引張速度10mm/minで行った。又、比較として湿潤暴露なしのサンプルについても継手強度を測定した。

2.2.4 接着破面の解析

亜鉛めっき鋼板の継手について、引張せん断試験の際に応力集中のため破壊の起点となる重ね合わせ部両端を破壊後切り出し、X線光電子分光法 (XPS) により表面元素分析を行って、ミクロな破壊形式 (界面破壊か凝集破壊か) を決定した。

2.3 結果及び考察

2.3.1 継手強度の経時変化

図2に各継手の引張せん断強度の経時変化を示す。いずれの被着体でも湿潤環境中での暴露期間とともに継手強度は低下しているが、低下の速度はCRやGAに比べてGIで著しい。すなわち、純亜鉛めっきは鉄-亜鉛合金めっきや冷延鋼板に比べてエポキシ樹脂との接着耐久性に劣る。これは塗装系においても日常経験することで、純亜鉛めっきの塗装密着性、特に長期耐久性が冷延鋼板より劣ることから、塗装前処理としてクロメート処理やりん酸亜鉛処理が適用されている。

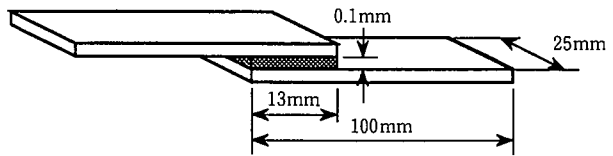


図1 単純重ね合わせ継手 (JIS-K6850)

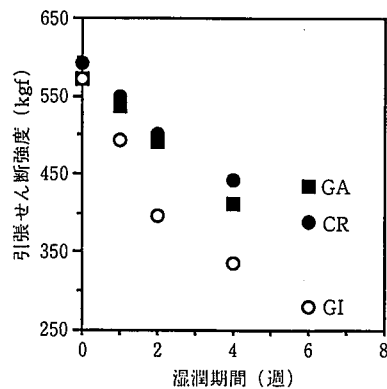


図2 各種被着体を用いた接着継手の破壊強度の湿潤環境での低下

2.3.2 接着破面のXPSによる元素分析

次に、GA、CR と GI とで接着耐久性が異なる理由を明らかにするために、継手の破壊形式（界面破壊か凝集破壊か）に違いがあるかどうかを調べた。表2にGA、GIの接着破面及び被着体表面のXPSによる元素分析結果を示す。XPSによる表面分析では最表面数十オングストロームに存在する元素のみが検出されるため、空气中で表面に吸着した有機物などの不純物に由来するC、O、Nの割合が高い。又Oは表面の酸化亜鉛にも由来する。従ってどちらの被着体においても、接着前の表面でもCが20-30%、Oが50%程度存在し、Znは20%前後であるのが分かる。これを基準とし、特にZnとCの値に注意して破壊後の被着体の表面組成について検討した。

まずGAでは、湿潤試験なしで破壊させた場合、Cの割合は接着前に比べて2倍以上であるのに対してZnは一けた少ない。これは、破面に接着剤が残存して亜鉛を覆い隠しているためと考えられる。すなわち、破壊形式は凝集破壊であるといえる。湿潤試験10週間後に破壊させた場合にも、接着前に比べてCが高くZnが低いが、湿潤なしの場合に比べると接着前との差が小さくなっている。つまり破壊形式は全体としては凝集破壊であるが、部分的に界面破壊領域も現れ始めていることが示唆される。これは水の侵入によりめっきと接着剤との界面密着力が弱められ、特にこの影響が顕著な端面近傍から界面破壊への移行が始まったことに対応していると考えられるのが自然であろう。

一方GIでは、湿潤試験の有無にかかわらず表面組成はほぼ同じで、しかもGAに比べるとはるかに界面破壊領域が多いことがわかる。GIでは湿潤による継手強度の低下速度がCRやGAに比べて著しかったことも考え合わせると、純亜鉛めっきと接着剤との界面密着力がもともと弱いうえに、水の侵入によりそれがさらに弱められたことが、継手強度の低下に直接反映されていると見ることができよう。

以上の結果より、湿潤による継手の破壊形式の変化を模式的に示したのが図3である。この結果は、鋼板表面に存在する金属（酸化物）の種類によって、エポキシ接着剤との界面密着力及び水の侵入に対する界面結合の抵抗力が異なることを示唆している。ただし、このようなマクロな試験結果だけで界面の分子構造を議論することには無理があり、例えば表面粗度の鋼種による違いだけでも、似たような結果が得られるかもしれない。従って、界面密着機構に関する詳細な検討は次章にゆだねることとする。

2.4 結論

冷延鋼板（CR）及び亜鉛めっき鋼板（GA、GI）を被着体とする接着継手を用意し、湿潤環境での継手強度の経時変化を調べた。又、破壊後の被着体表面を分析し、ミクロな破壊形式の違いについて調べ

表2 接着破面および被着体表面の元素分析結果

分析した表面	表面組成 (%)			
	C	O	N	Zn
1. 合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)				
a) 接着前の被着体表面	32.6	49.7	0.1	17.2
b) 接着破面：湿潤なし	71.1	25.7	1.8	1.3
c) 接着破面：湿潤10週間	58.7	32.3	3.3	5.1
2. 溶融亜鉛めっき鋼板(GI)				
a) 接着前の被着体表面	20.1	56.3	1.1	21.9
b) 接着破面：湿潤なし	36.4	46.8	3.6	13.1
c) 接着破面：湿潤10週間	35.7	51.2	3.1	9.8

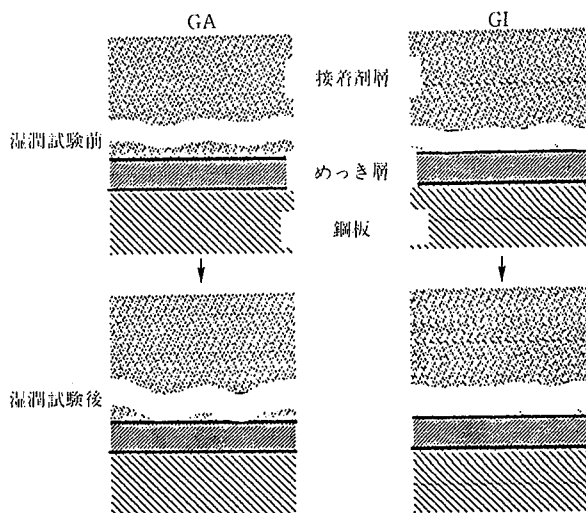


図3 湿潤による継手の破壊形式の変化（模式図）

た。その結果、以下の結論を得た。

- (1) GIの継手はCR、GAの継手に比べ、湿潤による強度低下の速度が大きかった。
- (2) 継手の破壊形式は、GIでは湿潤の有無にかかわらず主として界面破壊、一方GAでは湿潤なしでは凝集破壊するが、湿潤により界面破壊の割合が増加した。

3. 接着メカニズムの分子レベルでの検討¹⁵⁻¹⁷⁾

3.1 背景と目的

エポキシ樹脂の界面結合の研究としては、Glazer¹⁸⁾による報告が有名である。彼はLangmuirの表面張力計を利用して、水面上に形成した種々のエポキシ樹脂の単分子膜の表面圧を測定し、樹脂と水面との接着強度が樹脂中の水酸基含量には依存するが、エポキシ基や炭化水素の含量によらないことを見いだした。この事実をもとに、木材、金属など表面水酸基を有する被着体とエポキシ樹脂との接着の本質は水素結合であるとし、図4に示す界面結合モデルを提唱した。

さて前章で酸化亜鉛からなる表面と酸化鉄が存在する表面とではエポキシ樹脂との界面密着機構やその水による劣化機構が異なる可能性が示唆された。しかしながら、上記の接着メカニズムでは、金属によって接着強度や湿潤耐久性が違う事実をうまく説明できない。(水素結合は金属の種類によらず、水により置換されてしまうであろう。)又、有機物側に着目すると、エポキシ樹脂が、水酸基を有する一般の有機高分子化合物に比べて、特に接着性に優れている事実を説明できない。そこで本章では、エポキシ樹脂の接着機構を分子レ

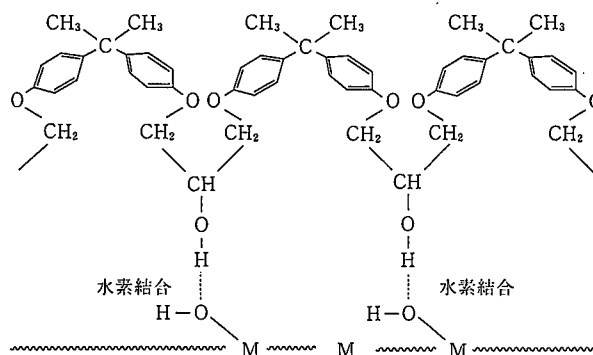


図4 Glazerによるエポキシ樹脂と金属表面の接着メカニズム¹⁸⁾

ベルで詳細に検討するために、超高真空装置内で形成した清浄な酸化亜鉛及び酸化鉄の上でのエポキシ樹脂モデル化合物の吸脱着挙動を調べ、界面結合の形態と結合の強さを明らかにした。さらに水を共吸着させた時にこの結合が置換されるかどうかについても検討し、接着継手の湿潤耐久性との相関を調べた。

3.2 実験方法

3.2.1 超高真空装置

実験に用いた超高真空装置の構成を図5に示す。排気系には油拡散ポンプを使用し、到達真空度は 4×10^{-10} Torrであった。装置の構成要素を実験手順に沿って記す。

- (1) アルゴンスパッタ銃：サンプル表面のクリーニング
- (2) 亜鉛及び鉄の蒸着源：薄膜の形成，Zn又はFeのワイヤーを加熱する方式
- (3) CMA：オージェ分光法による薄膜組成のチェック
- (4) サンプルホルダー：試料の加熱，冷却（100-700K）
- (5) ドーサー（Dosing Needle）：有機物，ガス（アルゴン，酸素）の導入
- (6) マススペクトル：試料から脱着してくる分子種の検出

3.2.2 酸化亜鉛及び酸化鉄の薄膜形成

厚さ $25\mu\text{m}$ 、表面積 1cm^2 の金箔をサンプルホルダーに装着した後、系を真空に引き、超高真空に到達後、表面を773Kに加熱したままアルゴンスパッタによりクリーニングした。つぎに鉄又は亜鉛の蒸着源を加熱し、サンプル表面に金属の薄膜を形成させた。これを酸素分圧 10^{-6} - 10^{-7} Torr、サンプル温度473-623Kで1時間程度アニールし、酸化物とした。薄膜の組成はそれぞれFeO、ZnOであり、膜厚

は5-10分子層であった。

3.2.3 有機物の導入

つぎにサンプルを100Kまで冷却し、ドーサーから有機物を導入して表面に吸着させた。用いた有機物は図6に示すようなビスフェノールAエポキシ樹脂(1)の部分構造を有する、エポキシモデル化合物A(2)及びB(3)である。

3.2.4 昇温脱離法（Temperature Programmed Desorption：TPD）による界面結合形態及び結合エネルギーの解析

つぎにサンプルの温度を10K/minで700Kまで昇温し、脱離してくる有機物の分子種をマススペクトルにより検出した。具体的には、検出器のマスナンバーを一定値に固定し、横軸に温度、縦軸にそのマスナンバーを有する分子種の検出強度をプロットしたいわゆる昇温脱離（TPD）スペクトルを記録した。多くの場合、有機物の吸着量を徐々に増やしながら、複数のスペクトルを得た。スペクトルのピーク温度 T_p とその分子種の吸着エネルギー E_1 との間にはRead-headの式¹⁹が成り立つことを利用して、エポキシモデル化合物と酸化鉄、酸化亜鉛との吸着エネルギーを求めた。測定終了後、サンプル表面に炭素が残存する場合があります、これを取り除くために再度、酸素分圧下でアニールした。

3.2.5 水との共吸着

以上が一連の実験手順であるが、水と有機化合物の共吸着の実験では、2組あるドーサーを一つずつ用いて水と有機物を別々にかつ順次吸着させた。

3.3 結果及び考察

3.3.1 エポキシ樹脂の接着メカニズム¹⁰

エポキシ樹脂の接着メカニズムは、エポキシモデル化合物A、Bのみならず、これらの部分構造を有するさらに単純な置換ベンゼンなどを用いた、多数の吸着実験の結果にもとづいて決定されたが、紙面の都合で代表的なデータのみを紹介する。詳しくは文献^{15,16}を参照されたい。図7、8にエポキシモデルAの酸化亜鉛及び酸化鉄の上でのTPDスペクトルを示す。スペクトルはマスナンバー(m/e)ごとに整理され、かつ吸着量(mL：ミリラングミュアー単位で表示)の少ない順に積み上げて表示してある。又吸着量が10mL前後のときに、酸化物表面が1分子層の有機物で完全に覆われていると考えられる。

マスナンバー164はモデル化合物の分子量に等しいが、対応するTPDスペクトル(a)の吸着量による変化は、酸化亜鉛と酸化鉄とで微妙に異なる。すなわち、酸化亜鉛の場合(図7(a))スペクトルのピーク位置が吸着量とともに低温側へシフトしてゆく、いわゆる二次反応型となっており、これは酸化物との界面結合がベンゼン環を介したものであるときに特徴的に見られる¹⁵。これに対して、酸化鉄の場合(図8(a))低吸着量でまず390Kにピークが現れ、吸着量を増やすとこのピークが同じ位置で成長してゆき、やがて280Kに第二のピーク

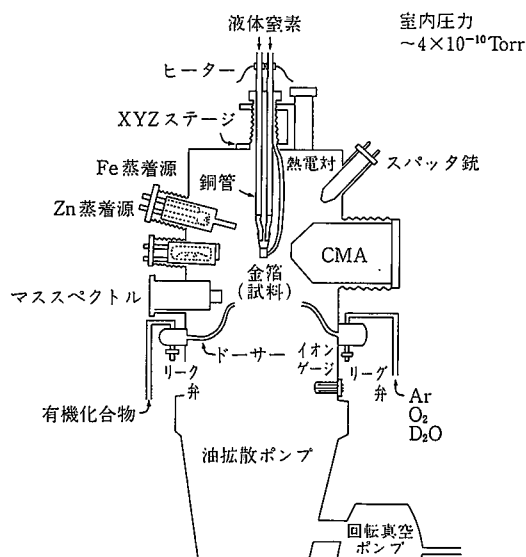


図5 実験に用いた超高真空表面解析装置

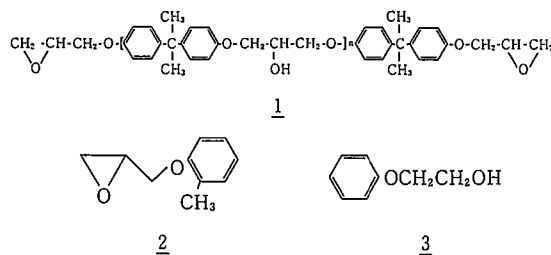


図6 エポキシ樹脂(1)およびモデル化合物(2, 3)の構造

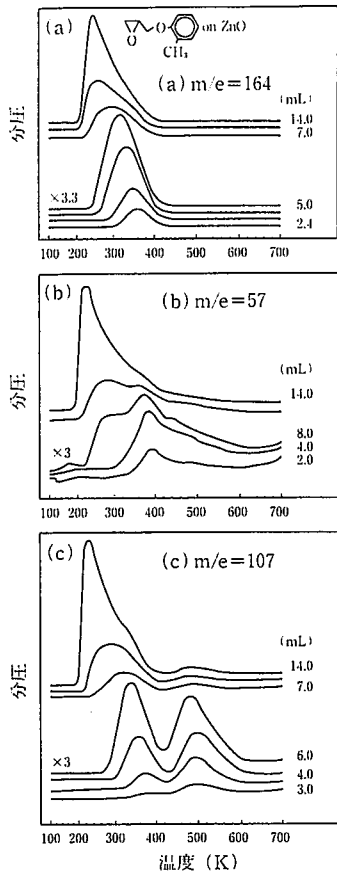


図 7 エポキシモデルAのZnO上でのTPDスペクトル

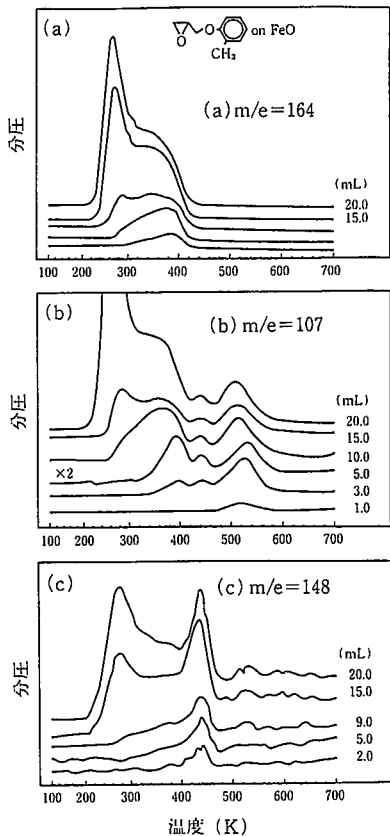


図 8 エポキシモデルAのFeO上でのTPDスペクトル

クが見れる。これは側鎖を介した解離吸着が起こるときに見られる特徴である¹⁵⁾。中間体の安定性から考えて、結合解離はベンゼン環の隣の酸素(フェノキシ酸素)とその隣の炭素との間で起こることが予想されるが、実際、ここでの解離により生じるフラグメントに対応するマスナンバー107で検出されたスペクトル図8(b)を見ると、高温側に図8(a)には見られなかったピークが二つ見られ、そのうち520 Kのものは、フェノキシ酸素-炭素間での解離吸着が知られているフェノールのピークと同じ位置に出ている¹⁵⁾。以上の結果を総合すると、エポキシモデルAは、酸化亜鉛上ではベンゼン環を介した分子状吸着、酸化鉄上ではフェノキシ酸素-炭素間の結合解離による解離吸着により表面と結合していると考えられる。ただし酸化亜鉛上でも、同様な解離吸着が部分的に起こっていることが、図7(c)から示唆される。

同様の検討をエポキシモデルBについても行い、これらをもとにエポキシ樹脂全体としての接着メカニズムを検討した結果が図9である。Glazerのモデルに比べると、エポキシ樹脂の特徴的な構造であるフェノキシ基が界面結合に直接関与していること、酸化物の種類によって結合形態や結合エネルギーが異なることなどから、より妥当なものと考えられる。

3.3.2 吸着有機化合物の水による置換¹⁷⁾

さて、空気中の金属表面は酸化物表面であるのみならず、化学吸着あるいは物理吸着した水によって覆われており、この点で超高真空中で形成された酸化物薄膜とは異なる。従って図9の接着メカニズムが空気中でも成り立つかどうかは、表面に水を共吸着させてTPDスペクトルを調べれば検証できる。有機物と水との共吸着は又、接着強度の湿潤低下のメカニズムの解明にもつながる。そこで最後に、エポキシモデル化合物A, Bを含むいくつかの有機物と水とを酸化亜鉛及び酸化鉄の上に共吸着させて、水が無い場合に比べて有機物の吸着エネルギーが変化するかどうかを調べた。

表3に結果をまとめて示す。表中の吸着エネルギーはTPDスペクトルのピーク位置から求めたものである。まず水の吸着について見ると、どちらの酸化物上でも二つの吸着状態が見られたが、いずれも低エネルギーのものの方がメインピークであった。すなわち、超高真空中の酸化物表面では水の解離吸着はわずかしき起こってなかった。つぎに、有機物の吸着エネルギーを水の有無で比較すると、酸化亜鉛上のトリフルオロトルエン及びベンゼンは水の共吸着によりそれ自身の吸着エネルギーが減少しているが、これら以外の組み合わせでは、水の影響が見られなかった。

上記の結果は表3を横に見比べることで容易に解釈できる。すなわち、水の吸着エネルギーより小さな吸着エネルギーを有する有機化合物は、共吸着の際、水により置換されてそれ自身の吸着エネルギーが減少し、水より大きな吸着エネルギーを有するものは水により置換されないため影響を受けない。ただしここでは、水の吸着エネルギーとして配位吸着又は物理吸着の値を基準に用いた。従って、図9に示した接着機構は酸化物の表面が物理吸着又は配位吸着した水分子で覆われていても成り立つことが分かった。

ところで空気中の金属表面では、吸着している水分子のうち1/2から2/3が解離吸着していることが報告されている²⁰⁾。従って、表3の結果から空気中での接着メカニズムや水による接着劣化の機構を推定するには、比較の基準としてむしろ解離吸着した水の吸着エネルギーを用いるべきであろう。そうすると、酸化亜鉛の上ではエポキシモデル化合物を含む表中のすべての有機物が水により置換され、

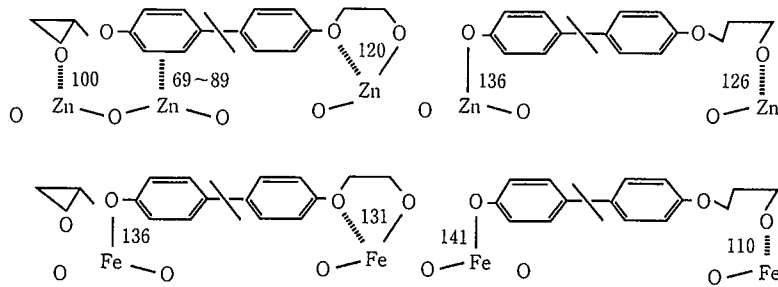


図9 エポキシ樹脂の酸化鉄および酸化亜鉛上での接着メカニズム
数字は結合エネルギー(kJ/mol)

表3 酸化亜鉛および酸化鉄の上での有機化合物の吸着エネルギー

	トリフルオロ ロトルエン	ベンゼン	エポキシ モデルA	エポキシ モデルB	水 (D ₂ O)
ZnOの表面上					
1. 単独で吸着	62	75	140	140	89: 配位吸着 152: 解離吸着
2. 水と共吸着	58	59	140	140	—
FeOの表面上					
1. 単独で吸着	65	57	127	130	55: 物理吸着 105: 解離吸着
2. 水と共吸着	65	57	127	130	—

一方、酸化鉄の上ではエポキシの水による置換は起こらないことが示唆される。これは、前章で調べた冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板の接着耐久性の傾向とよく一致している。すなわち酸化鉄が存在する表面では、エポキシ樹脂は図9の機構で接着し、水による置換も受けにくい。接着継手は湿潤耐久性に優れるが、酸化亜鉛のみから成る表面では解離吸着した水によりエポキシ樹脂が表面から置換されるため、接着継手の湿潤耐久性は劣る。

4. 結 言

鋼板表面とエポキシ樹脂の接着メカニズムを明らかにする目的で、まず冷延鋼板や亜鉛めっき鋼板をエポキシ樹脂で接着し、継手の強度と湿潤による強度低下の傾向、及び破壊形式の変化といったマクロな現象について調べた。つぎに超高真空中で形成させた酸化亜鉛や酸化鉄の表面にエポキシモデル化合物を吸着させて、界面結合の分子レベルでの検討を行った。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 純亜鉛めっきの接着継手はめっき/接着剤間での界面破壊を起こし、湿潤耐久性も劣る。一方、鉄-亜鉛合金めっきや冷延鋼板の接着継手は接着凝集破壊を起こし、湿潤耐久性に優れる。このことから、亜鉛のみからなる表面と鉄を含む表面とではエポキシ樹脂との接着メカニズムや湿潤劣化の機構が異なることが示唆される。
- (2) エポキシ樹脂の部分構造を有する化合物は、酸化鉄、酸化亜鉛の上で、フェノキシ酸素-炭素間の結合解離により吸着する。これは、エポキシ樹脂の接着が水素結合によるという従来説を覆す実験

事実である。又、酸化鉄と酸化亜鉛とではエポキシモデル化合物との吸着機構、吸着エネルギーが微妙に異なる。

(3) エポキシモデル化合物との上記の界面結合は、酸化亜鉛上では水の解離吸着により破壊されるが、酸化鉄上では破壊されない。これは(1)の傾向を分子レベルで説明しており、(2)の接着メカニズムがモデル系のみならず、エポキシ樹脂で接着、塗装された実際の鋼材においても妥当なものであることを示している。

謝 辞

本研究の第3章は著者が University of California, Berkeley において Gabor A. Somorjai 教授のご指導のもとで行った研究の結果であり、同教授に心から謝意を表します。

参 照 文 献

- 1) Young, T.: Trans. Roy. Soc. 95,65(1805)
- 2) Zisman, W.A.: Advances in Chemistry Series 43. Washington, Am. Chem. Soc., 1964, p1
- 3) Sell, P.J., Neumann, A.W.: Angew. Chem. 78,321(1966)
- 4) Fowkes, F.M.: Ind. Eng. Chem. 56(12),40(1966)
- 5) Kaelble, D.H., Uy, K.C.: J. Adhesion, 2,50(1970)
- 6) Owens, D.K., Wendt, R.C.: J. Appl. Polymer Sci. 13,1740(1969)
- 7) Bolger, J.C.: Adhesion Aspects of Polymer Coatings. New York, Plenum Press, (1983)p3
- 8) Fowkes, F.M.: Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces. New York, Plenum Press, (1983) p583
- 9) Venables, J.D.: J. Mat. Sci. 19,2431(1984)
- 10) Burkstrand, J.M.: J. Appl. Phys. 52(7),4795(1981)
- 11) Grunze, M., Lamb, R.N.: J. Vac. Sci. Technol. A 5(4),1685(1987)
- 12) Flament, O., Russat, J., Druet, E.: J. Adhesion Sci. Technol. 4(2),109(1990)
- 13) 仲澤真人, 糸見誠, 松崎洋市, 加藤忠一, 米野実: 日本接着学会誌. 26(11), 403(1990)
- 14) 仲澤真人, 三吉康彦: 日本接着協会誌. 25(8),306(1989), 25(9), 351(1989)
- 15) Nakazawa, M., Somorjai, G.A.: Appl. Surf. Sci. 68,517(1993)
- 16) Nakazawa, M., Somorjai, G.A.: Appl. Surf. Sci. 68,539(1993)
- 17) Nakazawa, M., Somorjai, G.A.: to be published
- 18) Glazer, J.: J. Polymer Sci. 13, 355(1954)
- 19) Readhead, P.A.: Vacuum. 12, 203(1962)
- 20) Morimoto, T., Nagao, M.: Bull. Chem. Soc. Japan. 43(12),3746(1970)