

論文内容要旨（和文）

平成19年度入学 博士後期課程

専攻名 物質生産工学

氏 名 行田 和起



論文題目 分子接着剤を用いたチタンとエポキシ樹脂の流動体接着

1. 緒言

接合技術は同種および異種材料をつなぎ、一体化させる技術であり、自動車などの輸送機械、携帯電話をはじめとする通信機器、電子電気部品および医療機器など様々な分野で利用されている。その種類は主に、ボルトやリベットなどを用いて被着体を接合する機械的接合、熱もしくは圧力で金属同士を溶融させる溶接接合、高分子材料で構成された接着剤を被着体に塗布して硬化させる接着剤接合の3つに分類される。特に、接着剤接合については他の接合に比べて、低温かつ微小範囲での接合を可能とし、金属、セラミックス、高分子材料などの異種材料間を接合できるという点で利用範囲が広い。一方で、接着剤の種類も多岐にわたる。この理由として、用途、使用環境に応じて接着剤に求められる性能も異なることが挙げられるが、材料依存性という観点でみれば、界面結合の発現が主に分子間力や水素結合などの二次結合力であるため、被着体の表面エネルギーにマッチングした接着剤を選定せざるをえないからである。被着体が変われば接着剤も変える必要があり、材料依存性が低減された接合技術が求められているのが現状である。

分子接着技術は材料 A と化学反応する官能基と材料 B と化学的に反応する官能基から構成された 2 官能性化合物を用いて、材料 A と材料 B 間を化学結合で接合する技術である。この概念のもとで使用される化合物を分子接着剤と呼んでいる。そのひとつが 6-(3-トリエトキシシリルプロピルアミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールモノナトリウム塩 (TES) である。分子接着技術の特徴としては、ひとつが、各材料表面に対して必ず TES を化学結合により導入し、材料の表面エネルギーを TES の表面エネルギーへ変換することであり、もうひとつが界面を化学結合させることである。これにより、材料依存性の問題が軽減され、各種耐久性においても二次結合に比べて保持されるという効果が期待される。TES を用いた異種材料の接着においては、樹脂-シリコンゴム、ナイロン 6-エピクロロヒドリンゴム、Al-エチレンプロピレンジエンゴムの直接架橋接着および ABS へのめっきが報告されており、異種材料の界面が化学結合により接合されていることが明らかになっている。一方、表面が剛直でかつ平滑でない異種材料間を TES のみで接合することは難しいため、接着剤で材料間の空隙を充填する必要がある。しかしながら、TES を用いた接着剤との接合に関する報告はない。接着剤に対する TES の反応性を明らかにすることはもちろんのこと、接着剤が化学反応型である場合、TES と接着剤の界面反応と接着剤の硬化反応の競合により界面結合種および生成量が決定されると予想されるため、その接合機構の解明は学術的にも工業的にも重要である。

そこで、本研究では、接着剤として化学反応型であり、汎用性の高いエポキシ樹脂を、被着体としては安定な酸化膜を有するチタンをそれぞれ選択し、チタンに対する TES の反応性、エポキシ接着剤に対する TES の反応性および界面結合の生成について明らかにする。

2. 結果と考察

(1) チタン表面へのコロナ放電処理の効果および TES の導入

XPS 分析から、チタン表面には水酸基が存在し、コロナ放電処理による水酸基の増加が確認され

た。また、TES 浸せき後に熱処理を行うことで、チタン表面に TES が導入されることが確認された。

(2) エポキシ樹脂に対する TES の反応

エポキシ基に対する TES の反応点を明らかにするために、モデル化合物 6-ジブチルアミノ-2,4-ジメチルチオ-1,3,5-トリアジン (MDB) もしくは 6-ジブチルアミノ-2,4-ジチオール-1,3,5-トリアジン (DB) とエポキシ樹脂の混合物の TG-DTA 測定および加熱 (100 °C, 10 min) 前後での FT-IR 測定を行った。その結果、エポキシ基に対する反応点はチオール基であることがわかった。次に、エポキシ樹脂に対する TES のチオール基の反応性を明らかにする上で、DB, 6-モノブチルアミノ-2,4-ジチオール-1,3,5-トリアジン (B) , 6-フェニルアミノ-2,4-ジチオール-1,3,5-トリアジン (AF) および 2,4,6-トリチオール-1,3,5-トリアジン (TT) をエポキシ樹脂に配合して、TG-DTA の測定を行った。その結果、メタ位の置換基が電子供与性の官能基ほど発熱のピークは低温側にシフトしており、エポキシ基に対する反応速度はチオール基の塩基性に依存していることがわかった。さらに、エポキシ樹脂に対して、硬化剤としてポリアミドアミン (PAA) , TES および両方を配合した混合物の TG-DTA による熱分析を行った。エポキシ樹脂/PAA についてはエポキシ基との反応に伴う発熱のピークが 112.2 °C に現れたのに対し、TES においては、低温側の 88.1 °C にピークが出現した。一方、両方を混合した場合においては、TES の発熱ピークと PAA の発熱ピークの重ね合わせになっており、PAA の影響によってエポキシ基に対する TES の反応性の低下は見られないことがわかった。以上のことから、エポキシ樹脂中での TES と PAA の反応性を比較すると、TES の反応性の方が高く、TES とエポキシ樹脂間で化学結合を形成すると考えられる。

(3) 接着物の溶剤浸せきによる界面結合の解明

接着物の溶剤浸せきを行った。エタノールについては、未処理に対する TES 処理の接着物のせん断強度の有意差は見られなかった。一方、テトラヒドロフラン (THF) については、TES 未処理の接着物が測定用治具に取り付けた段階ではく離れたのに対し、TES 処理の接着物のせん断強度は 15 MPa となっており、明確な有意差が見られた。THF の溶解度パラメータは他の溶媒に比べて、エポキシ樹脂に非常に近く、良溶媒である。未硬化のエポキシ樹脂は THF に溶解するが、エタノールに浸せきしても溶解は起こらない。つまり、接着物のせん断強度はエポキシ接着剤の物性に依存するといえる。初期において、未処理に対する TES 処理の有意差が見られないことは上記理由に起因する。以上、TES 処理の接着物は溶剤に対する影響が少なく高いせん断強度を保持していることから、高い接着信頼性が確認された。以上の結果から、未処理においては接着力の発現は水素結合であるが、TES 処理においては、TES を介してエポキシ樹脂とチタン表面間で化学結合が形成されていることが確認された。エポキシ基に対する TES および PAA の反応性は TES の方が高いことから、界面での化学結合密度はエポキシ樹脂の架橋密度よりも高いと考えられる。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成25年 2月13日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 岡田 修 司

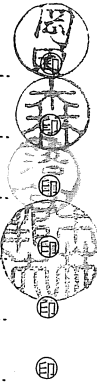
副査 森 秀 晴

副査 落 合 文 吾

副査 森 邦 夫

副査

副査



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学
氏 名 行 田 和 起

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記する。)

分子接着剤を用いたチタンとエポキシ樹脂の流動体接着

3. 審査年月日

論文審査 平成25年 1月22日 ~ 平成25年 2月13日
論文公聴会 平成25年 2月13日
場所 国際事業化研究センター3階秦ホール
最終試験 平成25年 2月13日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専 攻 名	物質生産工学	氏 名	行 田 和 起
学位論文の審査結果の要旨			
本学位論文は5章で構成されている。 第1章では、産業構造の問題点を提示し、物造産業の基盤技術として、接着技術を挙げた。物造設計において、接着剤接合から分子接着接合へ接合技術の転換が必要であることを指摘するとともに、分子接着剤の使用目的および新規接合理論を明らかにするため、従来の接着技術の問題を概説し、分子接着技術により、接着強度および信頼性が付与できることを論じている。 第2章では、被着体の表面状態の検討結果が述べられている。チタン表面へのコロナ放電処理および研磨処理を行った結果、研磨処理よりも、コロナ放電処理により、表面汚染炭素の割合が減少し、分子接着剤 TES との反応に寄与する Ti-OH の割合が増加することを明らかにした。さらに、チタン表面への TES の導入を行い、熱処理により、チタン表面上の水酸化物と TES のアルコキシ基の脱水反応により化学結合が形成されることを示した。また、種々の金属表面との反応では、TES のアルコキシシリル基は、使用した全ての金属と反応することを明らかにした。 第3章では、チタン-エポキシ接着剤の検討により、エポキシ樹脂に対する TES の反応性および界面結合の生成について検討を行っている。DTA における発熱のピークはエポキシ基とチオール基の反応熱であり、エポキシ基の開環に伴いヒドロキシ基およびチオエーテル結合が生成することから、エポキシ基に対する反応点はチオール基であることを示した。また、エポキシ基に対する TES および PAA の反応性は TES の方が高いことから、界面での化学結合密度はエポキシ樹脂の架橋密度よりも高いことが推定された。 第4章では、チタン-エポキシ接着剤の検討により、接着界面の分析とともに接着物の接着信頼性を評価し、界面結合の解明を行われている。接着物の耐水試験により、明確な TES 処理効果が確認された。また、接着強度は接着剤の耐水性に依存することがわかった。接着物の耐熱試験では、界面結合の切断が起こらないため、接着強度の変化は見られないことがわかった。接着物の耐溶剤性試験では、各種溶剤に対する高い信頼性が確認された。また、THF 浸せき試験において、せん断強度および目視による接着面の明確な違いにより、TES 処理の有効性が確認された。 第5章では、結論を述べ、本研究の総括を行った。 本論文では、チタン同士をエポキシ樹脂で接着する場合を例として取り上げ、分子接着剤を同時に用いることによって信頼性の高い接着が得られるということを実証するとともに、分子接着剤のはたらきを、熱分析、表面分析などを駆使して明らかにしている。ここで得られた成果は、汎用性も高く、他の基材と接着剤の組み合わせであっても、分子接着剤と反応する官能基を有するものであれば、溶剤に対して安定したせん断強度が得られると考えられる。 本論文に係る内容は2報の論文としてまとめられている。そのうち1報は英文報文として査読付き学術雑誌に掲載済み、もう1報は和文報文として同じく査読付き学術雑誌に受理され、掲載予定となっており、成果の公表もなされている。 以上のように、本論文に関わる研究で得られた成果は、接着技術に関連した基礎および応用に関する重要な知見を含んでおり、今後の当該および周辺研究分野の発展にも寄与するものである。したがって、本論文は博士論文として合格とする。			
最終試験の結果の要旨			
本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して、審査員が口頭により最終試験を行った。その結果、博士(工学)として十分な知識、見識を有していると判断されたため、合格とする。			