

# 高分子-金属界面の接着機構：局所構造変化と化学的特徴

## Molecular Mechanisms of Polymer-Metal Adhesion: Local Conformational Changes and Chemical Characteristics

阪公大・工（正）\*桑原 卓哉 阪公大・工（正）吉田 十義 阪公大（学）寺元 航希

Takuya Kuwahara\*, Toyoshi Yoshida\*, Koki Teramoto\*

\*Osaka Metropolitan University

### 1. はじめに

近年、自動車などの輸送関連機器では環境負荷低減を目的として温室効果ガスの排出削減および燃費を向上させるため車体の軽量化が大きな課題となっている。車体を軽量化するための手法としては、鉄系部材と比重の小さいアルミニウムや高分子材料などを組合せるマルチマテリアル構造が注目を集めている。金属と樹脂を接着剤など使用せず直接接合する手法として金属樹脂直接接合（injection molded direct joining; IMDJ）[1]が注目されている。一般的に、金属/樹脂の接合では、接着面のミクロな幾何的な形状に起因する機械的絡み合い（アンカー効果）と高分子鎖が有する官能基と表面原子の間の化学的相互作用という異なるスケールで支配的な要素が重要である。本研究では、アルミニウム合金表面とポリアミド（polyamide; PA）との直接接合の現象に寄与する化学的因子を分子動力学法（Molecular dynamics; MD）によって解明することを目的とする。水素原子を含むすべての原子の運動を省略せずに扱う全原子モデルを用いて、分子鎖および表面の化学的特徴が接着強度に及ぼす影響を原子レベルで検証した。そのために、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）表面に OH 末端を施したモデルおよび OH 末端なしのモデル、さらに PA6 と PAMXD6 という異なる分子鎖に対し、接合モデルの引張シミュレーションを実施した。界面挙動に影響を及ぼす分子鎖の局所的な変形を定量的に評価する局所慣性半径を構造記述子として導入することで、界面ごとに異なる表面吸着分子鎖の脱着挙動を明らかにした。これをさらにテンソルへと拡張することで、異方的な振る舞いの解析が可能になる。

### 2. 手法

MD 計算には LAMMPS コードを用い、PA モデルは AMBER 力場を用いて原子間ポテンシャルを評価した。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  モデルの原子間ポテンシャルには、CLAYFF を使用した。非共有結合性相互作用は Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルを用いて記述子、長距離静電相互作用は PPPM 法を用いて計算を行った。MD 計算におけるタイムステップは 0.5 fs に設定し、温度制御は Langevin 熱浴法を用いて行った。

十分に緩和した PA6 および PAMXD6 のアモルファスモデルと  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)基板を、圧力を加えて結合することで、シミュレーションモデルを作製した。Figure 1a に示すように、OH 末端および非末端の表面モデルを作成した。PA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  モデルの上部に導入した真空領域方向に対して、PA 上部の固定層を一定速度で引張ることによって接着強度の評価を行った (Fig. 1b)。引張速度  $v_z$  は  $5.0 \times 10^{-6}$  nm fs<sup>-1</sup> とし、温度は 300 K とする。統計的な信頼性を確保するために、各系に対して 5 つの初期配置の異なるモデルを作成し、引張シミュレーションを実施した。

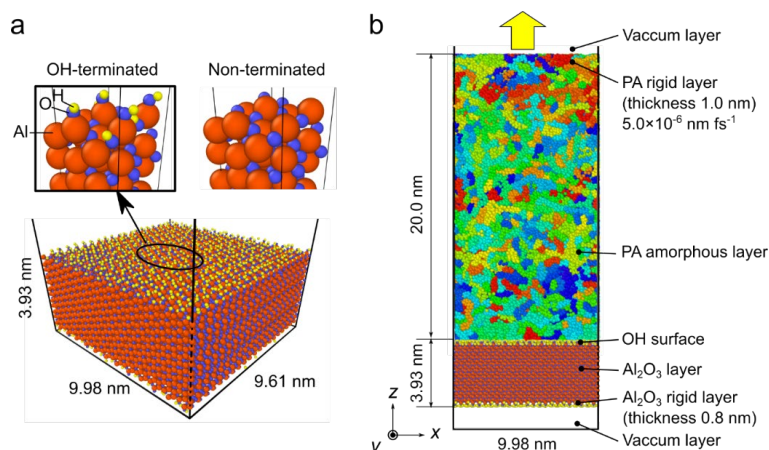


Fig. 1. AA-MD simulation models. a Non-terminated and fully OH-terminated  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) surfaces. b Initial atomic configuration of the PA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  joining interface used in uniaxial tensile simulations. The upper rigid layer of the PA slab is displaced at a constant velocity of  $5.0 \times 10^{-6}$  nm fs<sup>-1</sup> in the positive z direction.

### 3. 結果

Figure 2 は、高分子を PA6 と PAMXD6、表面を OH 末端と非末端とする 4 つのモデルの応力-ひずみ曲線と、引張過程におけるスナップショットを示している。全てのシステムにおいて、引張初期では引張応力  $\sigma_z$  は  $\epsilon_z$  とともに非線形に増加し、降伏後はひずみ軟化が起こる。OH 末端および非末端  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に接合された PA6 の最大応力  $\sigma_z^{\text{max}}$  は、それぞれ 206.9 MPa と 221.7 MPa である (Fig. 2a および 2b)。一方、OH 末端および非末端  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面に接合された PAMXD6 の場合、 $\sigma_z^{\text{max}}$  はそれぞれ 244.4 MPa と 267.0 MPa である (Fig. 2c および 2d)。これらの結果は、PA の分子構造にかかわらず非末端表面の方が OH 末端表面より接着強度が高いこと、そして表面末端にかかわらず PAMXD6 の方が PA6 に比べ接着強度が高いことを示している。一方、興味深いことに、降伏後の挙動は大きく変わる。ひずみ軟化領域 ( $\epsilon_z \geq 0.1$ ) において、PAMXD6/Non-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では  $\sigma_z$  が 110 MPa 付近で一定に保たれるのに対し、

PAMXD6/OH-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では 30.0 MPa まで急激に減少する。同様に、PAMXD6/OH-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では  $\sigma_z$  が 100 MPa 付近で一定に保たれるのに対し、PA6/OH-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  では 50 MPa まで減少する。すなわち、非終端表面では、ひずみ軟化が著しく抑制される。Figure 2 のスナップショットでは、corrected smoothed particle hydrodynamics 法に基づく Green-Lagrangian strain 解析[2]によって、原子の色を変えて示している。降伏前では、全ての系において、PA 層全体に応力が均一に分布しているが、降伏後は変形が界面付近に局在化していることがわかる。 $\varepsilon_z = 0.15$  では、変形領域は界面から約 5 nm まで広がる。OH 終端表面に接合された PA6 および PAMXD6 の両方で、不均一に変形した（赤色の）領域が現れる。これらの領域は、ポリマー鎖が表面から脱離しナノボイドが形成されたことを示している。接合界面の破壊は、第一吸着層の破壊がより進行した PAMXD6/OH-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  で特に顕著である。対照的に、非終端表面に接合された PA6 と PAMXD6 の場合、分子鎖は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面へより強い吸着を示す。その結果、赤色領域の範囲が小さいことが示すように、ナノボイド形成が抑制される。これらの系では、一部の分子鎖セグメントは引張方向に沿って伸びるが、他のセグメントは表面に吸着したままであり、部分的な脱着現象と強い界面安定性を示している。吸着分子鎖の脱離モードの分類、および界面近傍の吸着分子鎖のコンフォメーションダイナミクスの詳細については、当日述べる予定である。

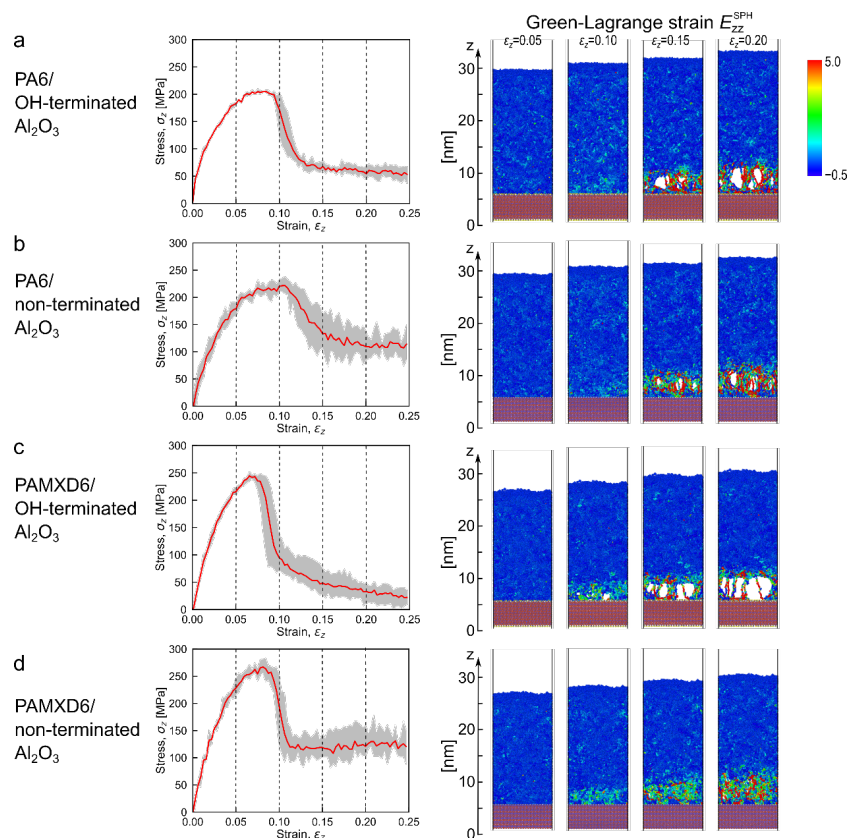


Fig. 2. Averaged stress–strain curves (left) and Green-Lagrange strain at selected strain values (right): a) PA6/OH-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) PA6/non-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) PAMXD6/OH-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and d) PAMXD6/non-terminated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  joining interface. Dashed vertical lines in the plots indicate the strain values at which the corresponding snapshots were taken. Gray-shaded regions represent the standard deviations over five independent MD simulations. Each was performed with different initial configurations of amorphous PA models.

#### 4. おわりに

全原子 MD シミュレーションを用いて、高分子/金属の接合に影響を及ぼす吸着分子鎖の局所的ダイナミクスを定量的に可視化する記述子を提案し、系の化学的特徴が接着強度に及ぼす影響を明らかにした。表面の幾何的形狀を組み込むことで、アンカー効果と化学的相互作用の両方を考慮したシミュレーションが可能になる。

#### 文献

1. Zhao, S., Kimura, F., Wang, S., Kajihara, Y.: Chemical interaction at the interface of metal–plastic direct joints fabricated via injection molded direct joining. *Appl. Surf. Sci.* 540, 148339 (2021).
2. Kawagoe, Y., Okabe, T.: Evaluations of atomic-resolution strain fields using molecular dynamics simulations combined with corrected smoothed particle hydrodynamics. *Comput. Mater. Sci.* 228, 112333 (2023).