

分子動力学シミュレーションを用いた接着剤の解析事例

はじめに

近年、飛行機や自動車などのモビリティの軽量化を目的に、構成部材の樹脂材料(高分子材料)化が進んでいます。これら樹脂材料と、鉄や軽金属、セラミックスといった種々の無機材料との接合には溶接が使えないため、接着剤適用の機会が増えてきています。

使用部位も、例えば自動車では車体やエンジン、トランスミッションといったパワートレインからECUなどの電装品まで、大きさや種類が多岐にわたってきています。こうした材料や使用部位の多様化は、接着接合に様々な課題をもたらしています。このため当社では、多面的な分析的手法^{1,2)}を用いて、お客様と個別に課題解決を図っています。

しかしながら、我々接着剤メーカーが創業当時から直面してきた「接着にまつわる現象」に対する理解は2021年時点でも容易ではなく、接着メカニズムや劣化メカニズム、接着接合性能予測、検査方法といった完全に解明できていない部分が多く残されています。このような現状から、製品設計には経験的な知見に頼る場面が少なくありません。

そこで、当社では経験的な知見とは異なる角度からの製品設計アプローチとして、分子シミュレーションの検討を始めています。今回はその試みとして、現在我々が取り組んでいる接着強さの予測や表面異物の影響といった接着にまつわる現象理解のための分子動力学シミュレーション事例を紹介します。

目次

はじめに.....	1	5. 油面接着.....	4
1. 分子シミュレーションと接着剤.....	2	6. 特定成分の界面偏析.....	5
2. 相溶性予測.....	2	7. ガス(水蒸気)透過.....	6
3. 接着剤硬化物の高弾性化メカニズム.....	2	おわりに.....	8
4. 接着強さの予測.....	4		

1.分子シミュレーションと接着剤

計算機シミュレーションを、計算する対象によって大まかに分類すると、電子状態レベル、原子分子レベル、メソ領域、連続体レベルにそれぞれ分けられます³⁾。今回は主に原子分子レベルを計算対象とし、時間はピコ秒～数十ナノ秒スケール、空間は数オングストローム～数十ナノメートルサイズの中を扱う分子動力学 (Molecular Dynamics : MD) 計算を用いた事例について紹介します。

接着に関わるMD計算は2010年前後から論文等で報告されていますが、近年はソフトウェアメーカーのウェブサイトで溶解度パラメータの算出や架橋樹脂の物性といった事例も掲載されるようになり⁴⁻⁶⁾、当社のような実験を中心に扱ってきた企業にとっても身近な計算手法になったと言えます。

接着現象を、接着剤を使う順序で考えると、接着剤が被着体上に塗布されたときの「ぬれ」、さらに反応型の接着剤であれば、硬化反応とそれに伴う収縮、加熱硬化型であれば、硬化後の冷却に伴う熱応力 (収縮)、加えて、接着後の実使用におけるストレス、劣化といった様々な過程があります。つまり、部品としての強度を左右するパラメータが非常に多くなります⁷⁾。このようなことから、実際の部品では、部品全体としての強度や耐久性を見ることで製品設計を経験的に行うことが多いように思います。

一方、接着剤設計の観点では、処方する樹脂原料の組み合わせが無数にあり、組み合わせ爆発の状態です。実験前に何らかのデータを元に結果を予測したいところですが、経験に頼ることが多いのが現状であり、問題でもあります。

このような問題へのアプローチの一つとして、分子シミュレーションが考えられます。現時点の汎用計算機では、極々小さな時間、空間領域しか計算できませんが、現象を仮想的に目視できること、予測データを得られることからMD計算は有効なツールと考えられます。

また、MD計算から得られる接着剤の硬化物の物性値等が実測値と矛盾のないことを確認することは、接着剤設計の確からしさを追認する重要な手段とも言えます。

そこで、今回は現在取り組んでいるMD計算の活用事例として、相溶性の予測、接着剤硬化物の高弾性化メカニズム、接着強さの予測、油面接着、特定成分の界面偏析、ガス (水蒸気) 透過について事例を紹介します。

なお、今回紹介するMD計算にはダッソー・システムズ株式会社のMaterials Studio, Forciteを、力場にはCOMPASSII, IIIを用いています。

2.相溶性予測

接着剤は複数樹脂の混合物であるため、これらの樹脂間の相溶性が重要となります。また、アクリル系の接着剤では、しばしば接着剤と被着体の親和性を考慮した接着剤設計を行うことがあります。このようなことから、分子間の親和性の指標となる溶解度パラメータ (Solubility Parameter : SP値) に着目しています。SP値は物質の凝集エネルギー密度の平方根で示される物質固有の値で、その値が近いほど物質同士の親和性が高く、良く相溶もしくは接着すると考えられます。SP値の推算方法としては原子団寄与法が一般的に用いられますが、既存の類似化合物のデータがない場合などはMDを用いた計算方法が知られています⁸⁾。当社でもこの方法を用いて溶媒分子のSP値を計算し、文献値⁹⁾と比較しました (図-1)。計算コストを節約したため、ややズレもありますが、実測とのズレは大きいものでも10%以内で、予測としては十分と考えており、当社では、この計算を主にアクリル系接着剤の設計効率化等に活用しています。

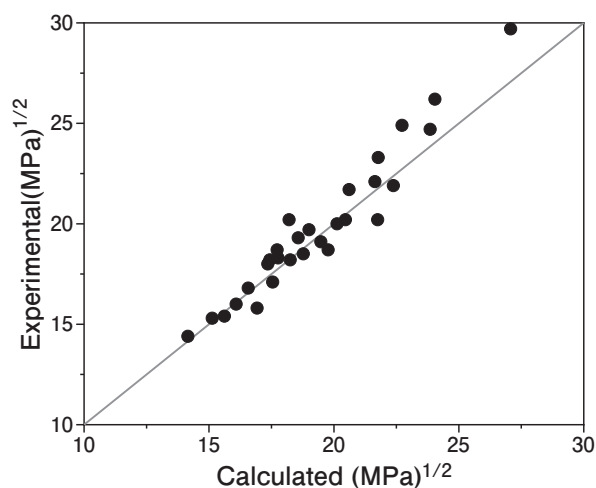


図-1 MDで計算した有機溶媒のSP値と実測値の比較

3.接着剤硬化物の高弾性化メカニズム

次に、エポキシ樹脂の硬化物物性に関わる検討にシミュレーションを用いた例を述べます。

フェニル型モノグリシジルエーテル (図-2) を配合したエポキシ樹脂が、無配合のエポキシ樹脂に比べて強

靱化、高弾性化することが報告されています¹⁰⁾。これは、樹脂の強靱化を目的にゴムの様なフレキシブルな分子構造をエポキシ樹脂硬化物中に導入する従来の手法と異なります。また、添加するエポキシ樹脂が単官能である点からも特異的であり、その要因を理解することは今後の接着剤設計に役立つと考え、この要因解析にMD計算を用いました。

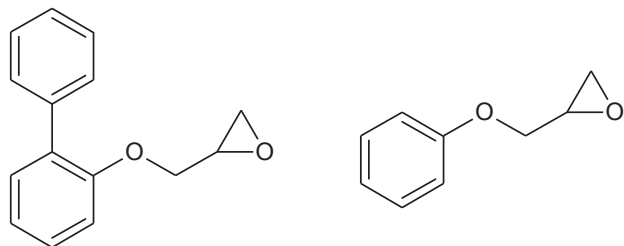


図-2 フェニル型モノグリシジルエーテルの化学構造例

ここでは、MDを用いて接着剤硬化物を表現し、この変形シミュレーションにより弾性率を算出しています。シミュレーションでエポキシ樹脂硬化物を得るには、まずエポキシ樹脂と硬化剤であるアミン化合物の重合反応を計算しなければなりません。MDでは化学反応を計算することはできません。そこで、反応に関わる原子を予め指定し、それらが一定の距離に近づいたときに、結合を組み替える(反応させる)手法を用いました^{11, 12)}。この手法では結合を組み替える際の判断として、距離の他に、活性化エネルギーを考慮した反応確率 k を用いています(式-1)。この k の値が乱数 p [0, 1] より大きいときに反応させ、小さいときには反応させないこととし、さらに反応した分子に生成熱に相当する運動エネルギーを与えることで「反応」を促すようにもしています。この操作を繰り返すことで、エポキシ樹脂の硬化物モデルを得ました。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \dots \text{式-1}$$

A : 頻度因子, E_a : 活性化エネルギー, R : 気体定数, T : 温度

この硬化物モデルの密度、弾性率、ガラス転移温度について実測値と比較したところ、妥当な相関が得られました。一例として、ガラス転移温度の比較例を紹介します(図-3)。熱機械分析(TMA)から得られた実測データと変曲点の温度がおよそ一致したことから、モデルの妥当性が確認されています。

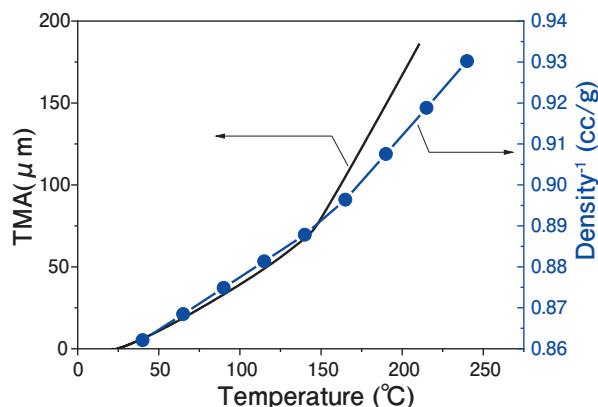


図-3 MDで計算したガラス転移温度(密度の逆数の温度掃引)と実測データ(TMA)の比較

さらに、加えるフェニル型モノグリシジルエーテルの添加量や種類を変えたときの官能基の動径分布関数、荷重を印加した際の原子や結合の応力分布、自由体積等を計算し、弾性率との相関を調べました。その結果、シミュレーションセル中の自由体積の割合が、小さくなるに従って弾性率が向上する傾向が分かりました(図-4)。

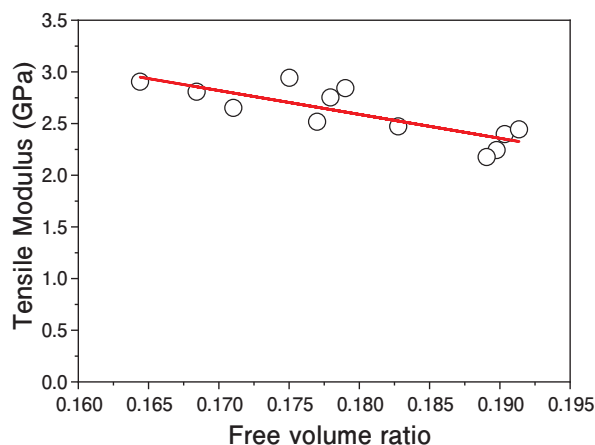


図-4 フェニル型モノグリシジルエーテルの添加量や種類を変えたときの自由体積比と弾性率の関係

すなわち、通常のエポキシ樹脂とアミン化合物からなる系にフェニル型モノグリシジルエーテルを添加すると、これが自由体積を埋めるようにパッキングされ、弾性率を向上させ、逆可塑剤のように働いていることが示唆されました。エポキシ樹脂に逆可塑剤を添加すると、弾性率の上昇や靱性の向上、低吸水性が生じることが報告されており¹³⁾、今回の現象もこれに当たるのではないかと考えています。

この例のように、接着剤の組成と物性の関係を理論づけることにも分子シミュレーションが役立つと考えています。

4. 接着強さの予測

次に接着強さの予測について述べます。

3に続き、フェニル型モノグリシジルエーテルを配合したエポキシ樹脂の事例について説明します。この配合では、バルクの強靱化、高弾性化だけでなく、接着強さの向上も報告されています¹⁴⁾。

そこで、分子シミュレーションでも、接着強さの向上を確認できるか調べました。汎用コンピュータのMDでは計算できる空間サイズに限りがあり、今回は1辺4~5 nm程度の接着面での計算ですが、接着強さ向上の傾向が見られたので紹介します。

アルミナ上にエポキシモノマー、アミンモノマーを混合したシミュレーションセルを重ね、構造緩和させた後、上述の硬化シミュレーションを行いました。その後、セルの温度を室温まで低下させると共に、硬化収縮と、熱収縮を計算しました。得られたモデルに対して応力-ひずみ特性を調べるため、変形計算を行いました。

このとき得られた応力-ひずみ曲線(図-5)の下の領域の面積を、今回は接着強さとして評価しています。計算で得たフェニル型モノグリシジルエーテルの添加量と接着強さの関係を図-6にまとめました。添加量の増加に伴い、接着強さが増大しており、現実と矛盾しない結果が得られました。

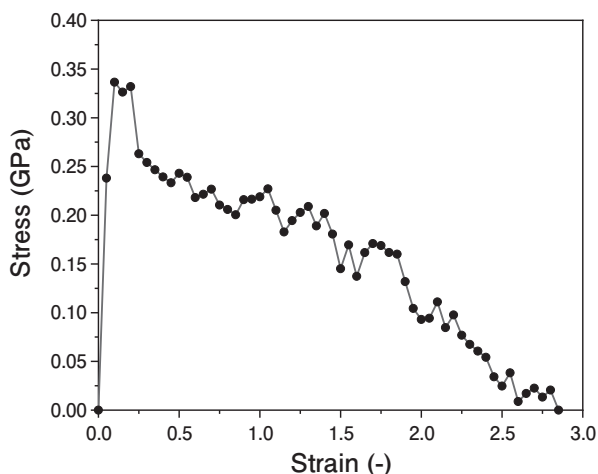


図-5 MDで計算したエポキシ樹脂の
応力-ひずみ曲線

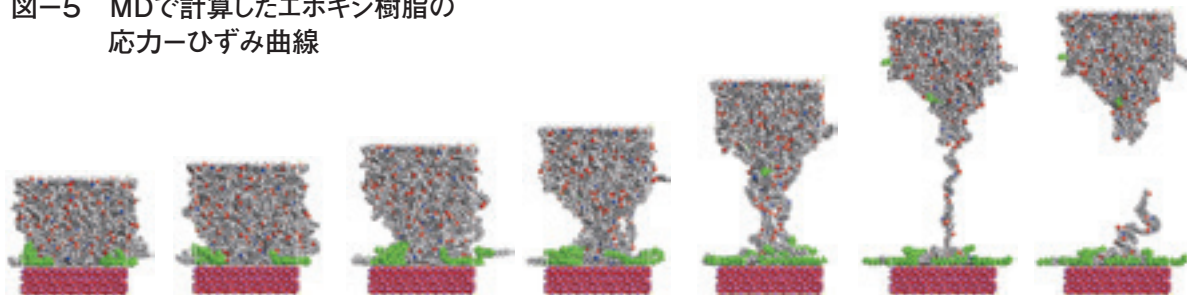


図-7 接着破壊シミュレーション時のスナップショット

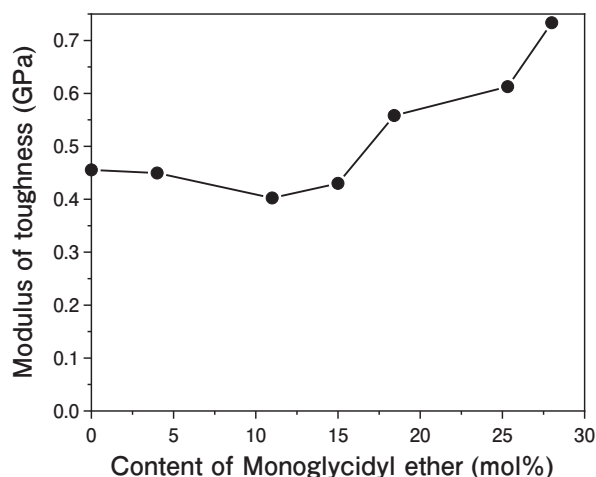


図-6 MDで計算したフェニル型モノグリシジルエーテルの添加量と接着力の関係

一方、MDシミュレーションでは、空間サイズだけでなく、時間にも計算できる制限があるため、単位時間当たりの変位が現実での衝撃荷重相当かそれ以上のひずみ速度となることや被着体表面に不純物がないこともあり、応力の絶対値は現実と比べて大きくなります。従って、接着力の評価は相対評価として見ることになります。相対評価ではありますが、この接着強さの評価結果を、フィラーとマトリックス樹脂間の接合強度としてFEMへ展開したマルチスケールシミュレーションの事例も報告されており、今後期待される内容だと考えられます¹⁵⁾。

5. 油面接着

次に上述の接着強さの予測と同様のシミュレーションを用いて、被着体表面にオイルなどの異物が存在するときの接着破壊の様子をシミュレーションで視覚化した取り組みについて述べます。アルミナの表面にオイル分子を置いた点以外は上述と同じ流れで、シミュレーションセルを作成しました。図-7は接着破壊のスナップショットで、緑色で示したオイルの部分からき裂が生じ、破壊が起こっている様子が視覚的に見て取れます。このと

き、オイルと接着剤の分子を相互に拡散をさせないようにしたときと、一定時間拡散させたときの破壊時の応力-ひずみ曲線をそれぞれ計算しました(図-8)。応力-ひずみ曲線から、一定時間オイルと接着剤を拡散させた方(Oil_Mix)が、拡散させないとき(Oil_Non_Mix)に比べてその囲まれる面積が大きく、破壊に至るまでのエネルギーが大きいことが分かります。すなわち、被着体表面のオイルが接着剤に混ざること、被着体の表面に存在するオイルの影響を低減できるという推論を補強する結果が得られたと言えます。油面接着のような界面での現象は直接観察することが難しく、間接的な実験データから経験的に理解されていました。このような現象をシミュレーションという別の切り口から見ることで、現象の理解の確からしさをより調べられると考えています。

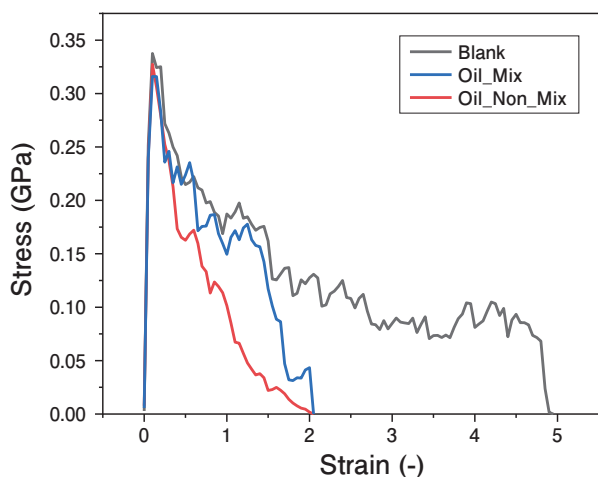


図-8 異なる油面でシミュレーションした
応力-ひずみ曲線

6. 特定成分の界面偏析

次に特定成分の界面偏析について述べます。MD計算でエポキシ樹脂とアミン化合物を銅基板上で硬化させたとき、界面にアミンが偏析するメカニズムを調べた例が報告されています¹⁶⁾。当社でも同様の方法でメトキシ基を含有する変成シリコンとシランカップリング剤の混合系で樹脂が硬化した際に、アルミナとの界面付近に存在する官能基がどのように変化するのかについて調べました。

はじめに、変成シリコン(図-9)とシランカップリング剤(図-10)を混合したモデルをアルミナ上に重ね、緩和計算をしました。ここから、メトキシシランの硬化反応を3で述べたMD計算と同様に行い、硬化に伴う、界面

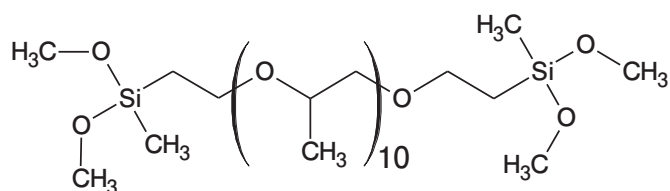


図-9 シミュレーションに用いた変成シリコンの
化学構造

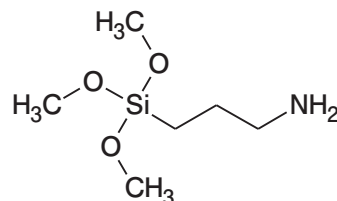


図-10 シミュレーションに用いたシランカップリング剤
の化学構造

付近の官能基の偏析の変化について調べました。

その結果、アルミナ上に樹脂を置いて緩和計算を行うと、十分に密度が安定しない比較的短時間の緩和計算後においても、アルミナ界面に変成シリコンの末端のメトキシシランやシランカップリング剤のアミノ基などの偏析が確認されました(図-11)。図には、アルミナ上に樹脂をのせたモデルを90°右へ回転させたものを記載しており、上下のモデルとグラフの位置が同じになるように配置しています。また、モデルにはありませんが、モデルの右側にもアルミナがあるものとして計算を行っているため、グラフの右側にも左側と同様の偏析が見られています。

硬化反応が進行すると、メチル基の界面偏析がより大きくなることが分かりました(図-12、図-11における右側のピークを拡大したもの)。このことから、ポリプロピレングリコールのメチル基が、より界面付近へ向きをそろえるように存在することが示唆されます。一方、硬化反応が生じて界面付近のアミノ基の量に変化が見られません。つまり、硬化反応が生じてアミノ基を含むシランカップリング剤は界面付近に存在し続けることが分かります。(図-13)

グラフには記載しませんでしたでしたが、界面に偏析したメトキシシランの量は反応が進むにつれて減少します。これは、反応によってメトキシ基が消費されるためだと考えられます。

このような界面における偏析現象を実際に測定するためには、X線光電子分光(XPS)や和周波発生分光

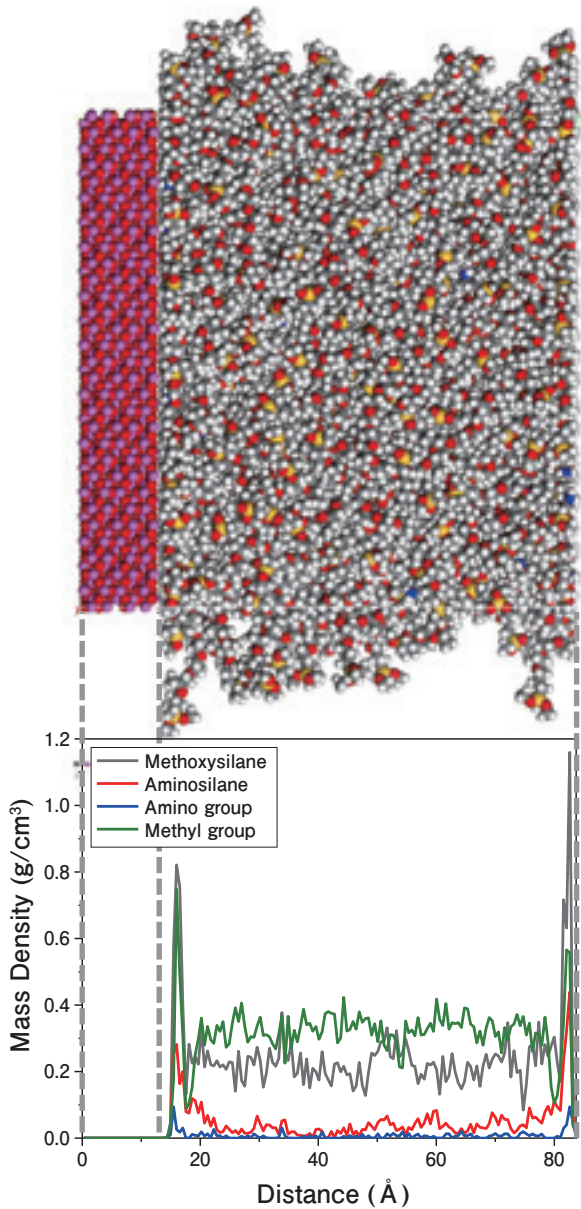


図-11 アルミナ上に変成シリコン樹脂とシランカップリング剤を重ね緩和した分子モデルとそのときの各官能基の密度分布

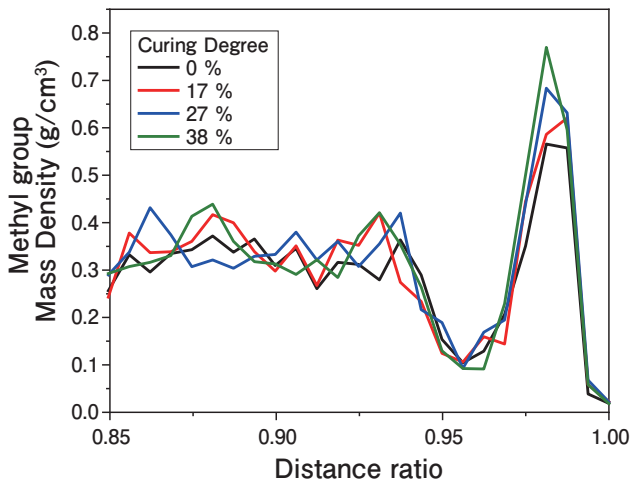


図-12 硬化反応に伴う界面付近のメチル基の偏析挙動変化

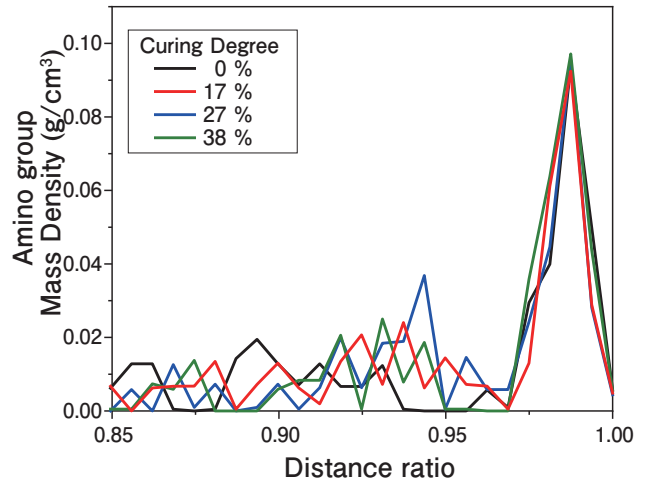


図-13 硬化反応に伴う界面付近のアミノ基の偏析挙動変化

(SFG)、電子顕微鏡 (TEM, SEM) といった装置から得られる情報を組み合わせて、推定することになりますが、シミュレーションから得られる情報を加えて現象を考察することで、接着現象のより良い理解につながると考えています。

7. ガス(水蒸気)透過

次に、これまで説明した直接接着に関わる計算ではなく、シール剤のバリア性と今後の接着の耐湿劣化を想定し、検討したガス透過シミュレーションについて述べます。

当社では、自動車のエンジン向けガスケットをはじめ、液晶、有機ELのシール剤など、電子部品の封止材料を扱っており、製品に液体や気体のバリア性が求められます。

そこで、これらの製品設計に役立つシミュレーションのニーズがありました。特に、測定に特別な装置が必要な、ヘリウムや水素といったガス透過をシミュレーションで予測できれば、用いる樹脂原料のスクリーニングを簡略化できると考えました。

一方、水蒸気の透過シミュレーションは上述のバリアだけでなく、接着の耐湿劣化への応用も視野に入れて検討しています。つまり、接着剤の硬化物の水蒸気の透過だけでなく、接着界面への水蒸気の到達とそれに伴う接着の劣化についても将来的に検討したいと考えています。

ポリマー中のガスの拡散係数をMDで計算する手法は従来から報告されていました¹⁷⁾。

この手法では、予めモデル中に気体分子を置いて、

その気体の時間に対する平均二乗変位を求め、その傾きから拡散係数を算出します。しかし、ガス透過は、物質の移動が材料表面への溶解性と、内部の拡散性に依存すること¹⁸⁾を考えると、この手法では溶解性について考慮できていないことになります。そこで、今回は、シミュレーション上で溶解、拡散を含んだ形の予測ができないか検討しました。

ガス透過ではありませんが、塩水から真水を取り出すための浸透膜の分子レベルでの水の移動とイオン除去のメカニズムをMDで検討した事例があります¹⁹⁾。ここでは、高分子膜を隔てて、塩水層と真水層を配置し、濃度差を駆動力として、水がポリマーを透過する計算を行っています。

当社ではこれを参考に、ラジカル重合で硬化したアクリル樹脂の硬化物層を隔てて、ガス層と真空層を配置し、ガスの圧力差を駆動力にガス透過の様子を計算しました(図-14)。今回は水及びヘリウムの透過についての例を紹介します。

硬化物モデルは、テトラヒドロフルフリルアクリレート (THFA) /ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート

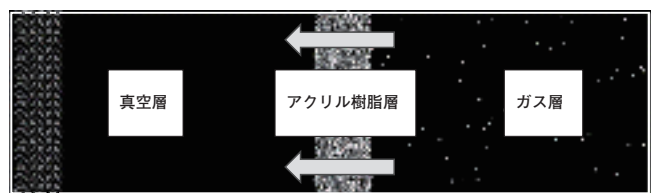


図-14 計算したシミュレーションセルの概要

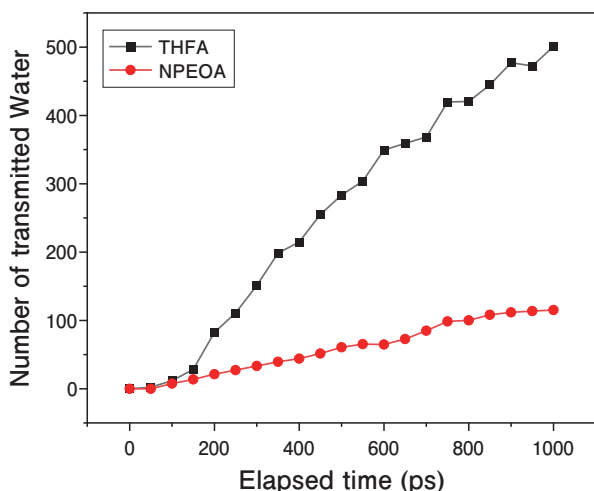


図-15 経過時間に対する水分子透過量のシミュレーション結果

(DCPA) /重合開始剤を30/1/1のmol比で混合したモデルから3と同様の手法で硬化物モデルを作成したものと、アクリレートをノニルフェノールEO変性 (n=1) アクリレート (NPEOA) へ変えたモデルを作成しました。図-15に時間に対するアクリル樹脂層を透過した水分子の数をプロットしました。なお、系の温度を300 °Cとし、高温、高圧の水とアクリル樹脂層を接触させ、短時間で結果を得られる様に条件を設定しています。水分子が真空層へ透過するにつれて駆動力となる圧力差が変化するため、定量的な評価はできませんが、アクリルモノマー間の相対評価は可能であると考えています。今回は2種類のアクリルモノマーの単純な比較を紹介していますが、他のモノマーも含め、水蒸気透過度の実測 (JIS K 7129-2)と比較したところ、モノマー間の透過性の序列が良好に予測できることが分かりました。なお、60 °Cで比較的長時間MD計算した結果の序列も、300 °Cと相違ない結果でした。

一方、ヘリウムの透過についても同様の手法で、25 °C、10気圧の条件でMD計算を行いました。水分子の透過と同じモノマーで比較すると図-16の様な結果となりました。

この場合も相対比較ではありますが、モノマーの化学構造由来のガス透過性の差を予測することができます。このようなデータを参考に、接着剤・シール剤の設計を行うことで、開発効率の向上が望めます。また、設計の確からしさの確認もできると考えています。

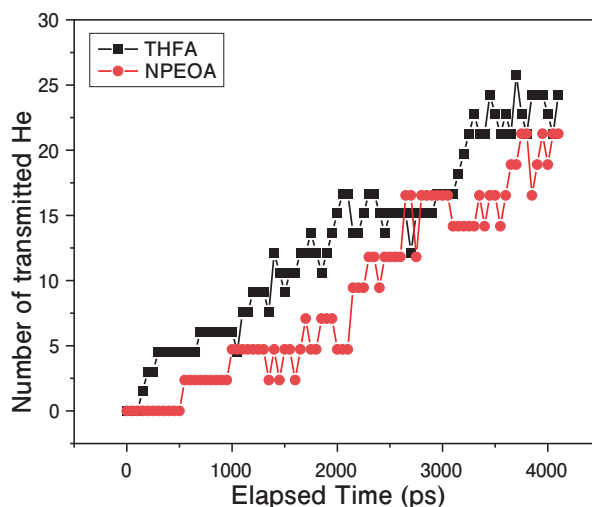


図-16 経過時間に対するヘリウム原子透過量のシミュレーション結果

おわりに

今回のテクニカルニュースでは、接着にまつわる現象理解のための分子シミュレーションを用いた種々検討事例について述べてまいりました。シミュレーション技術は依然試行錯誤の段階ですが、今回は実測データと組み合わせることで、それぞれの見えない部分を補完し合いながら現象理解につなげていくというシミュレーション活用の道筋がある程度示せたのではないかと思います。

今後も引き続き、従来から実施してきた分析的手法を軸に適宜シミュレーションを組み合わせた形でお客様の課題解決に役立て、開発速度向上、理論構築等を行っていかねばと考えています。

今回シミュレーションで予測した界面やバルクの現象理解をはじめ、「接着」は、界面化学や高分子物理、破壊力学といった様々な学理を横断的にとらえなければならない非常に難解なテーマと言えます。その中で、多くのユーザー、サプライヤーの皆様、学協会の方々、大学の先生方にご助言頂きながら研究開発を進め、着実に成果物を得ることができております。このことに感謝申し上げますと共に、今後も継続して、この分野の発展に貢献してまいりたいと思います。

<参考文献>

- 1) 田中茂男ほか, スリーボンド・テクニカルニュース86 (2015)
- 2) 市川直人ほか, スリーボンド・テクニカルニュース71 (2008)
- 3) 新化学技術推進協会, 増補版高分子材料シミュレーション-OCTA活用事例集-, p.5, 化学工業日報社
- 4) 株式会社JSOL ウェブサイト <https://www.jsol-cae.com/product/material/jocta/cases/>
- 5) ダッソー・システムズ株式会社ウェブサイト <https://www.3ds.com/ja/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/materials-science/>
- 6) ダイキン工業株式会社ウェブサイト <https://www.comtec.daikin.co.jp/SC/example/>
- 7) Frank W. Reinhart, “Adhesion and Adhesives Fundamental and Practice”, p. 9, Soc. Chem. Ind. (1954)
- 8) 石田雅也ほか, 技術誌 住友化学, 25 (2015)
- 9) J. Burke, *The Book and Paper Group ANNUAL*, 3 (1984)
- 10) 宮路由紀子ほか, 第55 回接着学会年次大会要旨集, (2017)
- 11) T. Okabe et al., *Polymer*, 54, 4660 (2013)
- 12) T. Okabe et al., *European Polymer Journal*, 80, 78 (2016)
- 13) V. Sauvant et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 759 (2001)
- 14) 宮路由紀子ほか, 第56 回接着学会年次大会要旨集, (2018)
- 15) ダッソー・システムズ株式会社ウェブサイト https://www.3ds.com/fileadmin/PRODUCTS-SERVICES/SIMULIA/Resources-center/PDF/2018-SAoE-Multiscale_Modeling_of_Polymer_Composites_From_Atomic_Simulation_to_Structural_Analysis.pdf
- 16) Yamamoto, S. et al., *Appl. Polym. Mater.*, 2, 1474 (2020)
- 17) M. Meunier, *J. Chem. Phys.*, 123, 134906 (2005)
- 18) 永井一清ほか, ノリア技術, p.11, 共立出版
- 19) T. Yoshioka et al., *Membranes*, 8, 127 (2018)

株式会社スリーボンド 研究開発本部

技術マーケティング部 技術開発課 大槻 直也
古川 聖純
梶尾 孝司



企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333
発行 株式会社スリーボンド
東京都八王子市南大沢4-3-3
電話 042(670)5333 代