

### 3次元X線イメージング法をエポキシモノリス材料に適用

## 異種材料接合に重要となる材料の内部や界面構造を 非破壊検査法によって解明

大阪府立大学（学長：辰巳砂 昌弘）大学院工学研究科 物質・化学系専攻 松本章一教授、鈴木祥仁助教、博士前期課程2回生 坂田奈菜子さんの研究グループは、株式会社リガク X線研究所 武田佳彦博士および株式会社 MORESCO ホットメルト事業部 小寺 賢博士との共同研究によって、非破壊検査法のひとつである3次元X線イメージングの手法を駆使して、ガラス板や金属板上の多孔質エポキシモノリス層に熱可塑性樹脂を熱溶着した接合試験片の内部および界面構造を直接観察することに成功しました。カップリング剤を使用して基材表面を修飾することで、接着層として作用するエポキシモノリス材料とガラスや金属などの被着体との間に強固な共有結合を形成させることができ、樹脂とモノリス間で作用するアンカー効果との相乗効果によって、高い接着強度と信頼性をもつ異種材料接合が実現できることを初めて示しました。

#### <研究概要>

近年、使用する資源とエネルギーを減らし、環境負荷をできる限り小さくすることを目的として、自動車や航空機を含む多くの分野で材料の軽量化やマルチマテリアル化が進んでいます。同時に、様々な材料を組み合わせることで突出した機能を発揮させる複合化技術が進展し、金属-樹脂接合に代表される異種材料間の接着接合のニーズが急増し、実用化に向けた応用研究が盛んに行われています。松本教授らは、多孔質有機材料であるエポキシモノリスを使用した新しい異種材料接合法（モノリス接合法）を独自に開発してきました。今回の成果は、これら異種材料接合に関する研究開発を一気に加速すると同時に、今後の革新的な接着・接手法の応用開発や実用化に繋がっていくことが期待されています。

本研究は界面化学専門誌 Langmuir に 2020年9月13日付でオンライン版として公開され、また同誌 Vol.36, No.37 の表紙として採択されました。

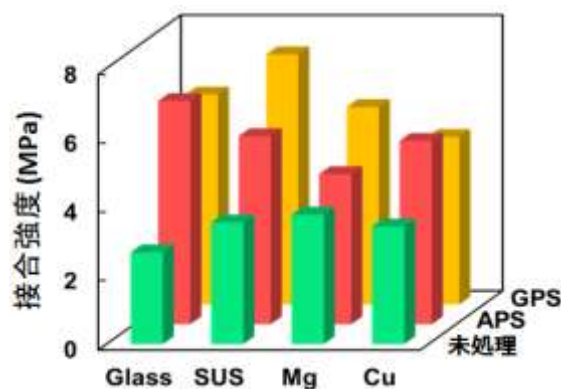
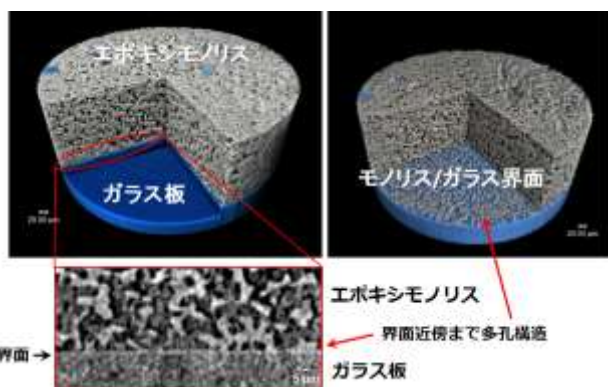


図1（左）3次元X線イメージングによるエポキシモノリス材料内部および界面構造の非破壊分析  
図2（右）シランカップリング剤（GPS, APS）表面修飾による樹脂接着強度の向上（引張試験）

### <研究成果のポイント>

- ・ 表面処理したガラス板および金属板上にエポキシモノリス（注1）を作製、さらにその上に熱可塑性樹脂を熱溶着した接着接合物のエポキシモノリス内部ならびにガラス板や金属板との界面を3次元X線イメージング（注2）によって非破壊的に観察することに成功（図1）
- ・ シランカップリング剤およびホスフィンカップリング剤（注3）による基材表面修飾が、熱可塑性樹脂（PETなど）との異種材料接合（注4）の高強度化に有効に作用していることを、引張試験による機械物性の評価結果に加えて、接合界面の構造を直接可視化して実証（図2）

### <発表雑誌>

本研究は、米国化学会（ACS）が発行する界面化学分野の専門学術雑誌「Langmuir」に2020年9月13日付でオンライン版として先行公開されました。また、同誌 Vol.36, No.37 の表紙に採択（9月22日発行の同号に論文掲載）されました。

### <雑誌名>

Langmuir（米国化学会発行）

### <論文タイトル>

Interfacial Structure Control and Three-Dimensional X-ray Imaging of an Epoxy Monolith Bonding System with Surface Modification

### <著者>

坂田奈菜子（大阪府立大学）、武田佳彦（株式会社リガク）、小寺賢（株式会社 MORESCO）、鈴木祥仁（大阪府立大学）、松本章一（大阪府立大学）

### <DOI 番号>

DOI:10.1021/acs.langmuir.0c01481

### <書誌事項>

N. Sakata et al., *Langmuir*, **36**(37), 10923-10932 (2020)

論文アクセス：<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.0c01481>

掲載号表紙アクセス：<https://pubs.acs.org/toc/langd5/36/37>

### ※共同研究グループ

大阪府立大学大学院 工学研究科

博士前期課程2年	坂田 奈菜子（さかた ななこ）
助教	鈴木 祥仁（すずき やすひと）
教授	松本 章一（まつもと あきかず）

株式会社リガク X線研究所

研究員	武田 佳彦（たけだ よしひろ）
-----	-----------------

株式会社 MORESCO ホットメルト事業部

研究員	小寺 賢（こてら まさる）
-----	---------------

## <SDGs 達成への貢献>

大阪府立大学は研究・教育活動を通じて SDGs17 の目標への貢献および地球全体の持続可能な発展に貢献しています。

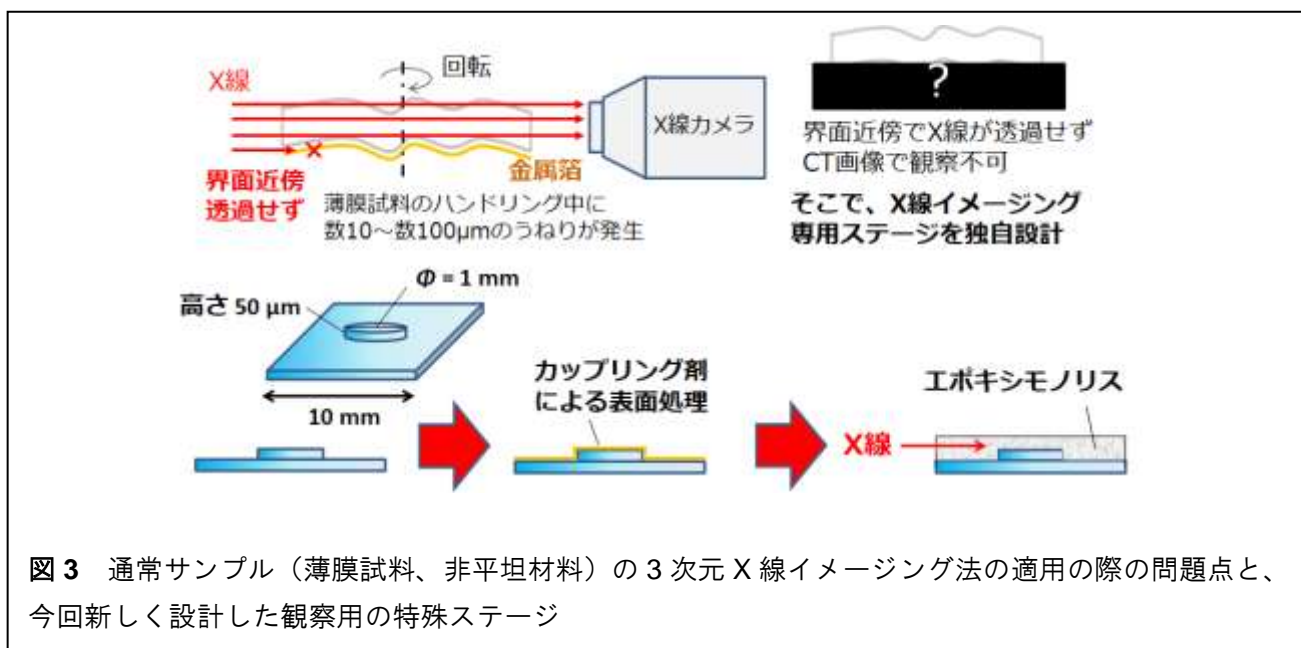
本研究は SDGs17 の目標のうち、「9：産業と技術革新の基盤をつくろう」や「12：つくる責任 つかう責任」等に貢献しています。



## <研究内容>

本学の研究グループは、金属と樹脂を接合（異種材料接合）する際に、多孔質の有機ポリマー材料であるエポキシモノリス（注1）層を界面に介在させると、金属と樹脂を直接接合する場合に比べて、接合強度が2倍から10倍向上することを2016年に見出しました。この接合強度の向上は、エポキシモノリスの細孔内に入り込んだ樹脂のアンカー効果（投錨効果）によるもので、破断後に引き伸ばされた樹脂断面やモノリス表面の細孔内に入り込んだ樹脂残片の形状から、新しい原理による接合方法であることが指摘され、注目を集めてきました。さらに、樹脂強度を高くすると接合強度が増大することが明らかにされ、エンジニアプラスチックを用いた高強度接合に向けての取り組みが進んでいます。しかしながら、モノリス表面と樹脂間での接合強度が増すほど、エポキシモノリスとガラスあるいは金属材料間での界面強度が重要になり、エポキシモノリスと被着体（ガラスや金属）との界面の相互作用を高めて界面強度を高強度化する必要がありました。高強度化のための材料開発や接合条件の改良には、まず界面構造を正確に知ることが重要ですが、これまでの方法では破断後の表面を観察するか、あるいはランダムに切断したサンプルを予め作製して、その断面を観察して界面構造全体を類推する間接的な方法しか存在していませんでした。

今回、非破壊分析法のひとつである3次元X線イメージング（注2）の手法を適用することによって、多孔質材料であるエポキシモノリスの内部構造はもちろんのこと、ガラスとエポキシモノリスの接合界面の詳細な構造を、サンプルを破壊することなく、接合に用いられている条件と同一のままの状態を観察



することに成功しました (図3)。精密な観察を行うために、微小で平坦な表面を観察できる特殊ステージを設計し、そのステージ上に接合界面を形成してX線観察を行いました。今回の3次元X線イメージング観察によって、シランカップリング剤およびホスフィンカップリング剤(注3)などによるガラスや金属の表面修飾が、異種材料接合(注4)の高強度化に有効に作用していることを実証することができました。

### <社会的意義、今後の予定>

異種材料間での信頼性の高い接着接合技術を開発することで、省資源や省エネルギーに貢献できるだけでなく、高強度接着に必要な接着接合機構の詳細を解明し、さらに大阪府立大学の本研究グループが並行して研究開発を進めている易解体性接着技術(使用後に材料強度を急激に低減できる新しい仕組み)を導入することによって、マルチマテリアル化した複合材料を使用後に素材ごとに解体してリサイクルすることが可能になることが期待されています。エポキシモノリスを用いた異種材料接着技術と熱応答性ポリマーを用いた易解体性接着技術を融合して新しいシステムを構築するための研究が現在進められています。

### <用語解説>

#### 注1) モノリス

一つの石を意味し、一般には単一の巨大岩石、地形、建材などの天然あるいは人工構造物に対して用いられる用語であるが、材料化学の分野では、三次元的にそれぞれ連続した網目骨格と空隙を有する多孔材料のことを指す。エポキシ樹脂で作製されたモノリスは、分離用カラムの充填剤として利用されている。

#### 注2) 3次元X線イメージング

物体を透過するX線を被写体に投射し、透過したX線強度の差を検出して被写体内部を観察するレントゲン撮影で、被写体を回転させて180度方向からのX線透過像のデジタルデータをコンピュータ処理(CT; computed tomography)することで3次元情報を得る内部構造の非破壊な分析手法。

#### 注3) カップリング剤

分子内に有機材料および無機材料と結合する官能基の両方をあわせもつカップリング剤は、有機材料と無機材料を組みあわせた有機無機ハイブリッド材料の設計に欠かせない試薬で、表面改質、複合材料の機械的強度や接着性の向上などに使用される。ガラスや金属酸化物にはシランカップリング剤が、ステンレスなどの金属にはホスフィンカップリング剤が主に使用される。

#### 注4) 異種材料接合

異なる特性や機能をもつ材料を適材適所で使用し、高機能・高性能化、多機能化するためには、異なる材料間での接着・接合(すなわち異種材料接合)が欠かせないが、その実現は容易ではなく、早急に解決すべき課題のひとつとなっている。特に、金属、無機材料(セラミクス、ガラス)と有機材料である

高分子（樹脂）との接着・接合は材料の軽量化、低コスト化に欠かせないため、新しい異種材料接合法の開発が盛んに進められている。

## <参考 URL 等>

大阪府立大学松本研究室ホームページ: <http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka7/>

株式会社リガクウェブサイト: <https://www1.rigaku.com/ja>

nano3DX ウェブサイト: <https://www1.rigaku.com/ja/products/xrm/nano3dx>

株式会社 MORESCO : <https://www.moresco.co.jp/>

## <問い合わせ先>

<発表者> ※研究内容については発表者にお問い合わせください。

大阪府立大学大学院 工学研究科

教授 松本 章一（まつもと あきかず）

TEL : 072-254-9292 FAX : 072-254-9292

E-mail : matsumoto[at]chem.osakafu-u.ac.jp

## <機関窓口>

大阪府立大学 広報課

TEL : 072-254-9103 FAX : 072-254-9129

E-mail : koho\_prmagazine[at]ml.osakafu-u.ac.jp