

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	異なる硬化温度条件におけるSGAの接着接合部力学特性および海島構造
Title(English)	Adhesive joint mechanical properties and sea-island structure using a second-generation acrylic adhesive under different curing temperature condition
著者(和文)	林 明日香, 関口悠, 原賀 康介, 佐藤 千明
Authors(English)	Asuka Hayashi, Yu Sekiguchi, Kosuke Haraga, Chiaki Sato
出典(和文)	日本接着学会誌
Citation(English)	Journal of the Adhesion society of Japan
発行日 / Pub. date	2020, 8
Note	このファイルは著者（最終）版です。 This file is author (final) version.

<研究論文>

異なる硬化温度条件における SGA の 接着接合部力学特性および海島構造

林明日香*, 関口悠**, 原賀康介***, 佐藤千明**

要旨

第二世代アクリル系接着剤 (SGA) は室温硬化型接着剤であるため、硬化温度が塗布環境の雰囲気温度に依存する。本研究では、SGA の硬化温度が接着強度および破壊じん性へ及ぼす影響を調査した。せん断試験では、破壊形態が硬化温度の影響を受けたが、硬化温度による大幅な強度変化は観察されなかった。しかしながら、AFM による材料内部のマイクロ観察より海島構造の変化が観察されたこと、バルク材の引張試験より材料物性の変化が確認されたことから、接着剤の硬化物は硬化温度の影響を受けていることが示唆された。また、この変化は破壊じん性への影響が大きいことが DCB 試験によって明らかにされた。低温硬化時の破壊じん性はせん断試験と異なりポストキュアによる回復がない一方で、高温硬化時には破壊じん性が大幅に向上することが分かった。

* 東京工業大学 工学院機械系
神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 〒226-8503

** 東京工業大学 科学技術創成研究院
神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 〒226-8503

*** 株式会社 原賀接着技術コンサルタント
兵庫県芦屋市緑町 1-9-301 〒659-0042

1. 緒言

第二世代アクリル系接着剤 (Second Generation Acrylic adhesives: SGA) は2液室温硬化型接着剤として、スピーカーや電装モータなどの小型部品から鉄道車両やエレベーター用ハニカムサンドイッチパネルなどの構造物、更には大型の風力発電用ブレードや宇宙観測用高精度電波望遠鏡に至るまで様々なサイズの接合部に利用されている。SGAの中でも2液主剤型SGAは、2液ともにアクリルモノマーとエラストマーの混合物が主成分であり、一方に酸化剤、他方に還元剤が硬化触媒として少量添加されている。2液が混合され酸化剤と還元剤が接触すると、酸化還元反応が起こり、ラジカルが発生してアクリル樹脂が連鎖反動的に硬化していく¹⁾。硬化過程で、アクリル樹脂とエラストマーが相分離し海島構造を形成することで^{2,4)}、他の構造物用接着剤と比べても遜色ない接着特性を獲得している。2液がほぼ同じ成分で構成されていることに加え、ラジカルによる連鎖反応で硬化が進むことから、SGAはエポキシ系やウレタン系など他の2液型接着剤に比べ混合比や混合具合を厳密に管理する必要がない。更に、油面接着性に優れ、短時間硬化性もあり、ユーザーフレンドリーな接着剤と言える⁵⁾。より扱い易いように接着剤をデザインすることは、ユーザーに求められるスキルの高度化を防ぐだけでなく、各工程の作業基準に幅を持たせられることからばらつき抑制、すなわち接着信頼性の向上に寄与する。

SGAのような室温硬化型接着剤は加熱硬化プロセスがないため耐熱性の低い被着体への接着や精密部品の接着に有効であるだけでなく、接着工程の簡易化や作業時間の短縮が期待される。その一方で、加熱硬化型接着剤とは違い硬化過程で温度管理されないのが一般的であり、硬化時の温度は接着現場での環境温度に大きく依存する。夏の炎天下と冬の寒冷下での接着では明らかに硬化条件が異なる。SGAでは雰囲気温度が低いほど可使用時間・固着時間ともに長くなる傾向にあることが知られている⁵⁾。従って、硬化温度による接着接合部への影響を明らかにすることは接着信頼性向上のために重要である。

硬化温度の影響に関する議論はエポキシ系などの加熱硬化型接着剤が中心であり、その内容もバルク材の粘弾性特性や応力ひずみ関係もしくはせん断接着強さに関するものが多い⁶⁻⁸⁾。近年では、接着接合部を多角的な視点から総合的に評価することが求められており、力学的評価ではき裂進展への抵抗値である破壊じん性が強度とともに重要視されている⁹⁻¹²⁾。特に、有限要素解析のCohesive Zone Model (CZM) で必要となるエネルギー解放率 (G) はモードI (開口型) を Double cantilever beam (DCB) 試験⁹⁻¹²⁾で、モードII (面内せん断型) を End notched flexure (ENF) 試験や End-loaded split (ELS) 試験^{13,14)}で、また混合モードを Mix mode bending (MMB) 試験など¹⁵⁻¹⁷⁾でそれぞれ測定されている。

本研究では、せん断試験とDCB試験によりSGA硬化時の温度がせん断接着強さおよびモードIエネルギー解放率へ及ぼす影響を実験的に検討した。さらに、硬化時の温度を変化させたSGAの海島構造観察することで、硬化温度の違いによる相分離構造の変化が各種実験結果へ及ぼす影響について議論した。

2. 実験方法

2.1 材料および硬化条件

第二世代アクリル系接着剤としてC355-20 (デンカ (株) 製) を使用した。A剤、B剤ともに主成分はメタクリル酸メチル(MMA)が主組成であるアクリルモノマーとニトリルブタジエン(NBR)

系のエラストマーの混合物であるが、A 剤には酸化剤と重合禁止剤、B 剤には還元剤が添加されている。接着剤はカートリッジに封入された状態からスタティックミキサーを用いて混合塗布した。硬化条件を **Table 1** に示す。硬化温度は低温 ($10\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)、室温 ($24\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中温 ($40\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$)、高温 ($60\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$) とした。硬化過程における雰囲気温度 (硬化温度) とともに塗布時の接着剤温度、被着体温度も制御した。塗布時の接着剤温度と被着体温度を硬化温度と一致させたものを **Case 1**、接着剤温度を室温とし被着体温度は硬化温度と一致させたものを **Case 2** とする。塗布後の硬化温度保持時間は低・室温の場合 24 時間、中・高温の場合 2 時間とし、その後 $24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 雰囲気下で試験片温度を室温に戻し、速やかに評価試験を実施した。

2.2 せん断試験

幅 25 mm 長さ 100 mm 厚さ 3 mm のアルミ合金被着体 (A5052P) 2 枚を接着長さ 12.5 mm で接着し、引張試験を実施した。試験回数は各 3 回とした。材料試験機 (AGS-X 10kN, 島津製作所 (株) 製) を使用し、変位速度を 1.0 mm/min に設定した。せん断接着強さは、最大荷重を実測接着面積で除することで算出した。

2.3 DCB 試験

幅 24.8 mm 長さ 188 mm 厚さ 1.9 mm のばね鋼 (SUP10) 2 枚を初期き裂長さ 50 mm、接着厚さ 0.1 mm で接着し (**Fig. 1**)、破壊試験を実施した。試験回数は各 2 回とした。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シートを被着体間に挿入することで初期き裂長さおよび接着厚さを制御した。材料試験機 (STB-1225S, A&D (株) 製) を使用し、変位速度を 5.0 mm/min に設定した。変位と荷重からき裂長さを推定する Compliance-based beam method (CBBM)¹⁸⁾により、き裂長さ 110~140mm の範囲におけるモード I エネルギー解放率 (G_I) の平均値を G_I として算出した。

3. 結果および考察

3.1 せん断接着強さ

せん断試験の結果を **Fig. 2** に示す。低温、中温および高温それぞれにおいて室温硬化時に比べせん断接着強さが 1~2 割程度低下した。特に、低温硬化時はせん断接着強さが低下するだけでなく、ばらつきも大きい結果となった。硬化温度が低いほど一般的に反応速度が遅くなるため、低温硬化時には 24 時間で硬化が未完了であった可能性が考えられる。そこで、低・室温硬化の試験片に $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ の後硬化処理 (ポストキュア: PC) を実施し、反応を十分に促進させた上でせん断接着強さを再度測定した (**Fig. 3**)。その結果、室温硬化では PC の有無でほとんど変化が見られないのに対し、低温硬化では改善が見られた。PC の有無による官能基のピーク変化を確認するため FT-IR ATR (Spectrum Two, パーキンエルマー社製) により分析を行った (**Fig. 4**)。低温硬化時にはピーク減少が見られるのに対し、室温硬化時にはほぼ変化がないことから、低温硬化時の強度低下は未反応物の残留による影響であることが分かった。

せん断試験の破断面を **Fig. 5a** に示す。低・室温硬化時の破断面は接着層中心部で凝集した全体に均一な凝集破壊 (**Fig. 5b**) であるのに対し、中・高温硬化時の破断面は端部のみ白化し、界面近傍で凝集した不均一な凝集破壊 (**Fig. 5c**) であった。硬化条件による材料物性の変化を調べるため、各硬化温度でダンベル試験片を作製し室温下で引張試験 (変位速度: 5 mm/min) を実施した。応力ひずみ関係と材料物性を **Fig. 6** および **Table 2** に示す。室温硬化時に、ヤング率・最大応力ともに最大となった。硬化条件によって材料物性は変化するものの、いずれの硬化温度でも弾塑性

挙動を示した。せん断試験における材料物性の各種パラメータと破断荷重、破壊形態間の関連性に関しては多くの報告があるが¹⁹⁻²¹⁾、接着長さ・接着剤の塑性・接着厚さ・被着体の降伏など多くの因子が相互に接着強度や破壊形態に影響し合うため、その破壊メカニズムには未だ不明な点も多い。本実験では硬化条件の違いが特に破壊形態へ影響を及ぼすことが明らかとなった。一方で、どの硬化条件においても実用上十分なせん断接着強さが確認されており、硬化温度により接着剤硬化物の物性は変化しても硬化条件がせん断接着強さへ及ぼす影響は比較的小さいことが明らかとなった。

3.2 モード I エネルギー解放率

硬化条件とモード I エネルギー解放率 (G_I) の関係を Fig. 7 に示す。硬化温度が高いほど破壊じん性が高くなった。特に高温側のエネルギー解放率の増加は顕著であった。DCB 試験においても、低・室温硬化後に PC を実施した (Fig. 8)。低・室温硬化とともに、PC による回復はほとんど見られず、せん断接着強さとは異なる傾向が見られた。すなわち、破壊じん性の低下は未反応物の残留によるものではなかった。

DCB 試験片の破断面を Fig. 9 に示す。硬化温度が高いほど破面の白化が増す傾向が確認された。この白化の違いはレーザーフォーカス変位計 (LT-8100, キーエンス社製) により測定した表面粗さの違いと一致した (Fig. 10)。白く粗い破面となった高温硬化時には、他の条件よりも塑性変形が増加しており、より多くのエネルギーを消費しながらき裂が進展したため、エネルギー解放率が増加したものと考えられる。白化はマイクロクラックにより生じることが多く、SGA では海島構造による寄与が大きいと考えられる。エポキシ系接着剤などではフィラーやゴムの添加によるマイクロクラックの生成が破壊じん性に影響することが知られており^{22, 23)}、添加物のサイズにより破壊じん性が変化する^{24, 25)}。硬化温度は海島構造の形成速度に影響を及ぼすと考えられるため、各硬化温度での海島構造を AFM (Cypher S, オックスフォード・インストゥルメンツ社製) の位相差像を用いて観察した (Fig. 11)。位相差が大きいほど、すなわち位相差像の白い部分ほど柔らかいことを意味しており、どの条件下でも位相差の小さい島が位相差の大きい海の中に点在していた。従って、島はアクリル樹脂、海はエラストマーがより多く含まれていると考えられる。また AFM のフォースカーブ測定を用い、海と島での硬さの違いを測定した (Fig. 12a)。硬さの比較には最大荷重点 P_{max} と荷重 0N の点 P_0 の傾き k (Fig. 12b) を指標として用い、室温+PC2h における島の値で無次元化した。高温の海島構造は室温+PC2h のものに比べ、島がより硬く海がより柔らかくなっていた。すなわち、アクリル樹脂とエラストマーの分離がより進んでいた。また PC 後の低温・室温硬化時における海島構造では 1~2 μm 程度でほぼ同じサイズの島が密に点在しているのに対し、中温・高温硬化時の海島構造では同程度のサイズの島は少なく、より小さい島の面積の比率が増し、全体に島の数は減少していた。これらの違いがマイクロクラック生成などミクロな破壊の違い、更には接着層全体としてのマクロなエネルギー解放率の違いとなって現れたものと考えられる。低・室温硬化時に PC の有無でエネルギー解放率に大きな変化が見られないこと、低・室温硬化+PC と中・高温硬化で海島構造に違いが見られたこと、中・高温硬化で塗布時の接着剤温度が高い Case1 の方が高じん性であったことから、硬化初期段階での温度がエネルギー解放率にとって重要であることが分かった。

4. 結言

第二世代アクリル系接着剤の硬化温度が接着接合部の力学的評価へ及ぼす影響を調査した。せん断接着強さとエネルギー解放率という2つの力学的パラメータに対して同じ条件で硬化温度を変化させ、試験を実施した。また、破壊じん性への寄与が大きいと考えられる海島構造に対してAFMを用いた観察を行い、硬化温度の違いにより海島構造が変化し、高温硬化時には大きい島の数が減少し、島と海の硬度差が拡大することが確認された。硬化温度によって接着剤の硬化物に変化が生じてせん断強度が受ける影響は比較的小さい一方で、破壊じん性は大きな影響を受けることが明らかにされた。

文献

- 1) 「常温硬化型2液アクリル弾性接着剤」 Three Bond Technical News, **81**, (2013).
- 2) H. Suto, K. Yoda, J. Watanabe, L. Yang, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **48**, 127 (2012). (須藤洋, 依田公彦, 渡辺淳, 楊瀾, 日本接着学会誌)
- 3) K. Kamiyama, M. Mikuni, T. Matsumoto, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **83**, 76 (2018).
- 4) A. Hayashi, Y. Sekiguchi, C. Sato, *J. Adhesion*, in press (2019).
- 5) 「自動車軽量化のための接着接合 入門」 原賀康介, 佐藤千明, 日刊工業新聞社
- 6) F. Lapique, K. Redford, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **22**, 337 (2002).
- 7) R.J.C. Carbas, E.A.S. Marques, L.F.M. da Silva, A.M. Lopes, *J. Adhesion*, **90**, 104 (2014).
- 8) Y. Li, S. Wang, Y. Guo, B. Cai, Z. Liu, P. Wang, C. Fan, *J. Adhesion*, **94**, 893 (2018).
- 9) B.R.K. Blackman, A.J. Kinloch, M. Paraschi, W.S. Teo, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **23**, 293 (2003).
- 10) K. Kamiyama, M. Mikuni, T. Matsumoto, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **52**, 261 (2016). (上山幸嗣, 三國雅知, 松本壮史, 日本接着学会誌)
- 11) Y. Sekiguchi, Y. Yamagata, C. Sato, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **53**, 330 (2017). (関口悠, 山形勇樹, 佐藤千明, 日本接着学会誌)
- 12) Y. Sekiguchi, M. Katano, C. Sato, *J. Adhesion*, **93**, 235 (2017).
- 13) B.R.K. Blackman, A.J. Kinloch, M. Paraschi, *Eng. Fract. Mech.*, **72**, 877 (2005).
- 14) L.F.M. da Silva, F.A.C.R.G. de Magalhães, F.J.P. Chaves, M.F.S.F. de Moura, *J. Adhesion*, **86**, 891 (2010).
- 15) J.R. Reeder, J.H. Jr. Crews, *J. Compos. Technol. Research*, **14**, 12 (1992).
- 16) F.J.P. Chaves, M.F.S.F. de Moura, L.F.M. da Silva, D.A. Dillard, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **28**, 512 (2014).
- 17) K. Shimamoto, Y. Sekiguchi, C. Sato, *Int. J. Solids Struct.*, **102-103**, 120 (2016).
- 18) M.F.S.F. de Moura, J.J.L. Morais, N. Dourado, *Eng. Fract. Mech.*, **75**, 3852 (2008).
- 19) L.F.M. da Silva, R.J.C. Carbas, G.W. Critchlow, M.A.V. Figueiredo, K. Brown, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **29**, 621 (2009).
- 20) L.F.M. da Silva, T.N.S.S. Rodrigues, M.A.V. Figueiredo, M.F.S.F. de Moura, J.A.G. Chousal, *J. Adhesion*, **82**, 1091 (2006)
- 21) Y. Sekiguchi, M. Nakanouchi, K. Haraga, I. Takasaki, C. Sato, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **95**, 102438 (2019).
- 22) H. Kishi, K. Uesawa, S. Matsuda, A. Murakami, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **40**, 177 (2004). (岸肇, 植澤和彦, 松田聡, 村上惇, 日本接着学会誌)
- 23) A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C. Taylor, *J. Mater. Sci.*, **40**, 5083 (2005).
- 24) A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C. Taylor, C. Eger, S. Sprenger, D. Egan, *J. Mater. Sci.*, **40**, 5083

(2005).

25) R. Bagheri, B.T. Marouf, R.A. Pearson, *J Macromol. Sci Part C: Polym. Rev.*, **49**, 201 (2009).

謝辞

本研究は新エネルギー・開発機構（NEDO）の一環として行われました。著者は、AFM 分析に協力頂いた東京工業大学技術部すずかけ台材料分析部に感謝いたします。

Adhesive Joint Mechanical Properties and Sea-Island Structure Using a Second-Generation Acrylic Adhesive under Different Curing Temperature Condition

Asuka HAYASHI*, Yu SEKIGUCHI **, Kosuke HARAGA***, Chiaki SATO**

* Department of Mechanical Engineering, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta-cho, midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

** Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta-cho, midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

*** HARAGA Adhesion Technology Consulting Co., Ltd
1-9-301, Midori-cho, Ashiya, Hyogo, Japan

Abstract

Second-generation acrylic adhesives (SGA) are room temperature curing adhesives. Thus, curing temperature is generally set as the ambient temperature. In this study, the effect of curing temperature on strength and fracture toughness were investigated. In the shear test, the different fracture surface was observed depending on the curing temperature, whereas no significant change in strength due to the curing temperature was observed. However, microscopic observations using AFM confirmed that the sea-island structure changed due to the curing temperature, as well as the physical properties of the material via the tensile test changed. The DCB test revealed that these changes had a significant effect on fracture toughness. Although the fracture toughness with the specimen cured at low temperature did not recover by post-curing, it improved significantly with the specimen cured at high temperature.

Key words: Structural acrylics, fracture mechanics, single lap joint, AFM, strength evaluation

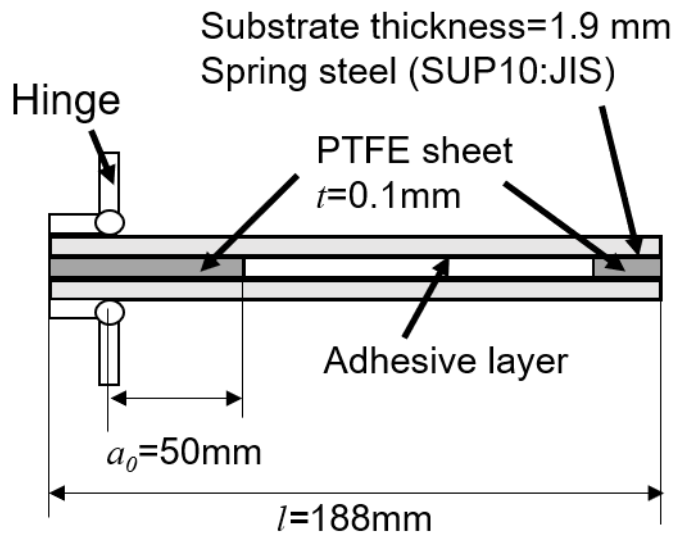


Fig. 1 Illustration of DCB specimen.

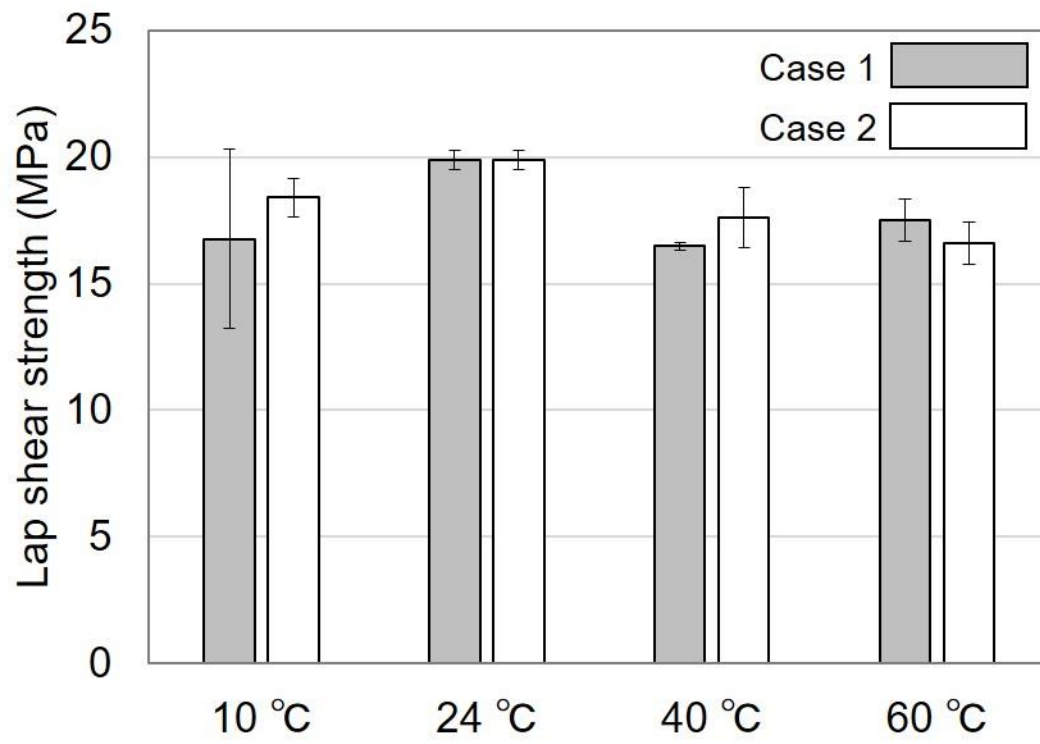


Fig. 2 Lap shear strength for each curing condition.

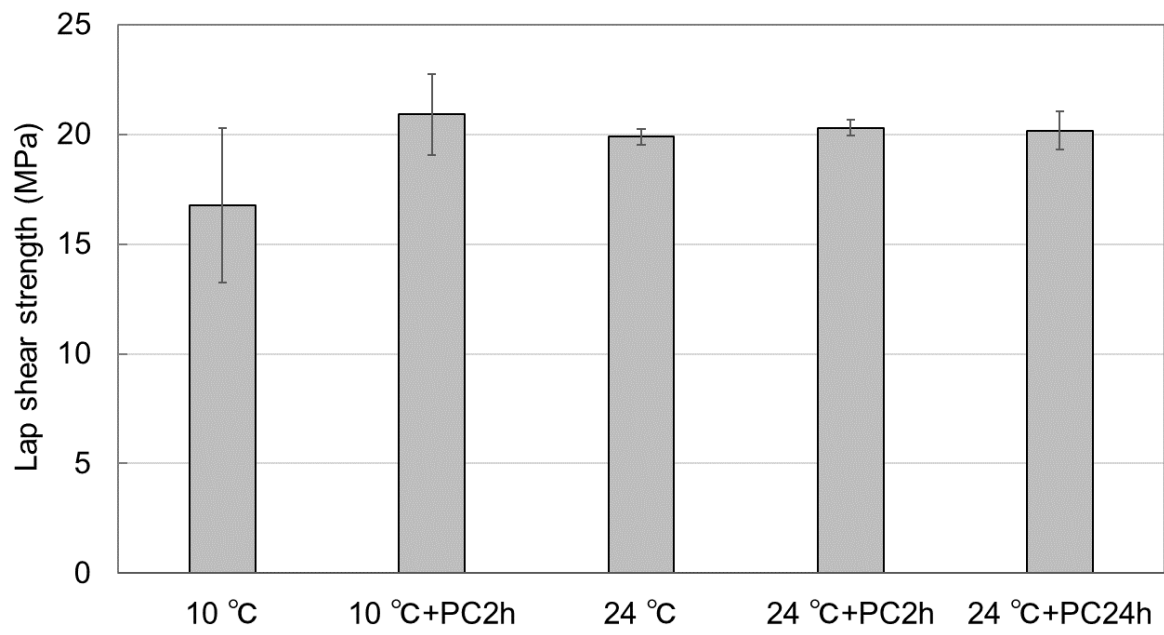
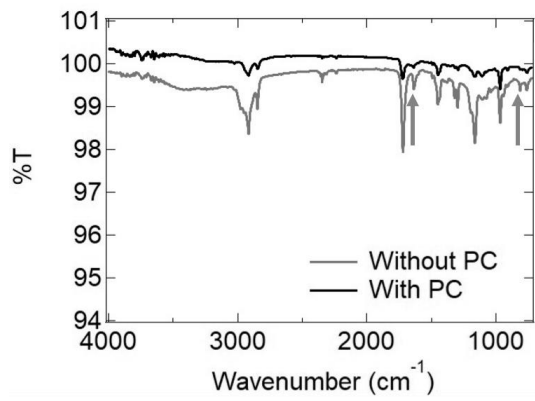
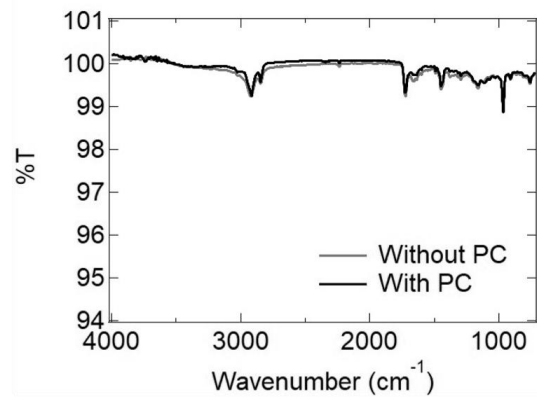


Fig. 3 Lap shear strength for each curing condition with and without post-curing (PC).

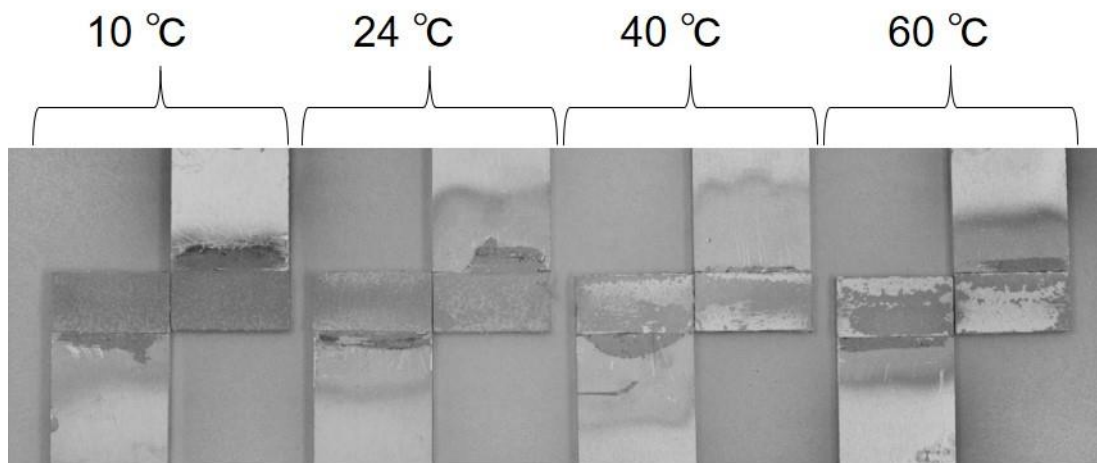


(a)

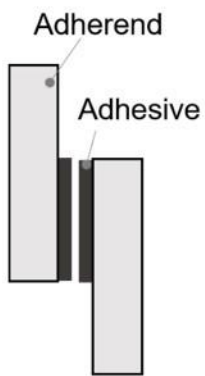


(b)

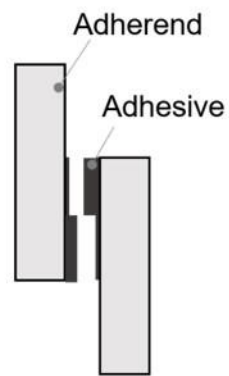
Fig. 4 FT-IR spectra (a) 10 °C curing, and (b) 24 °C curing.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 (a) Fracture surface of lap shear specimen (b) illustration of the fracture mode in 10 and 24 °C curing and (c) illustration of the fracture mode in 40 and 60 °C curing.

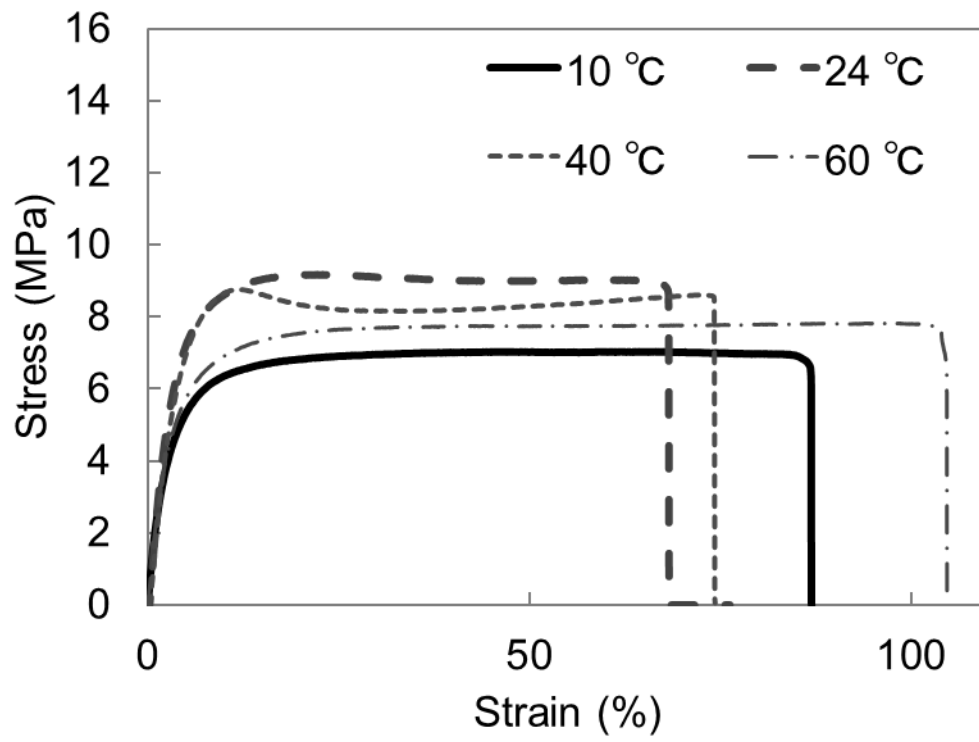


Fig. 6 Stress-strain curve of SGA adhesive bulk specimen for each curing condition.

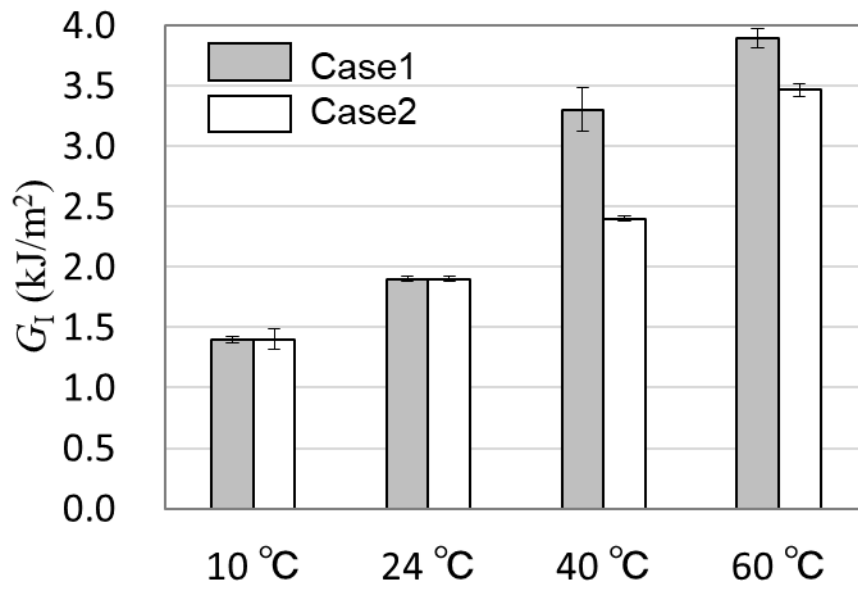


Fig. 7 The G_I value for each curing condition.

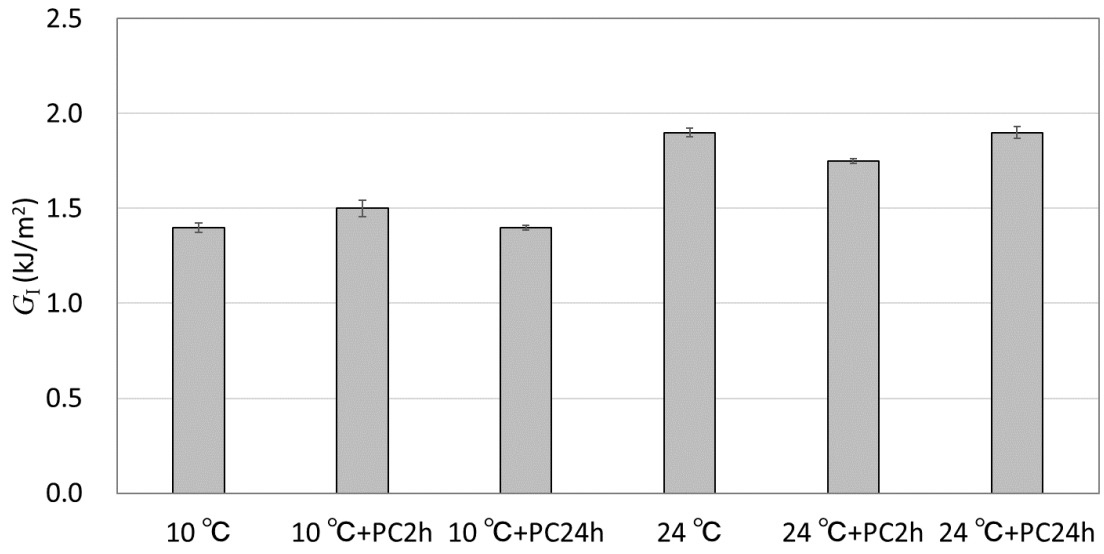


Fig. 8 The G_I value for each curing condition with and without post-curing (PC).

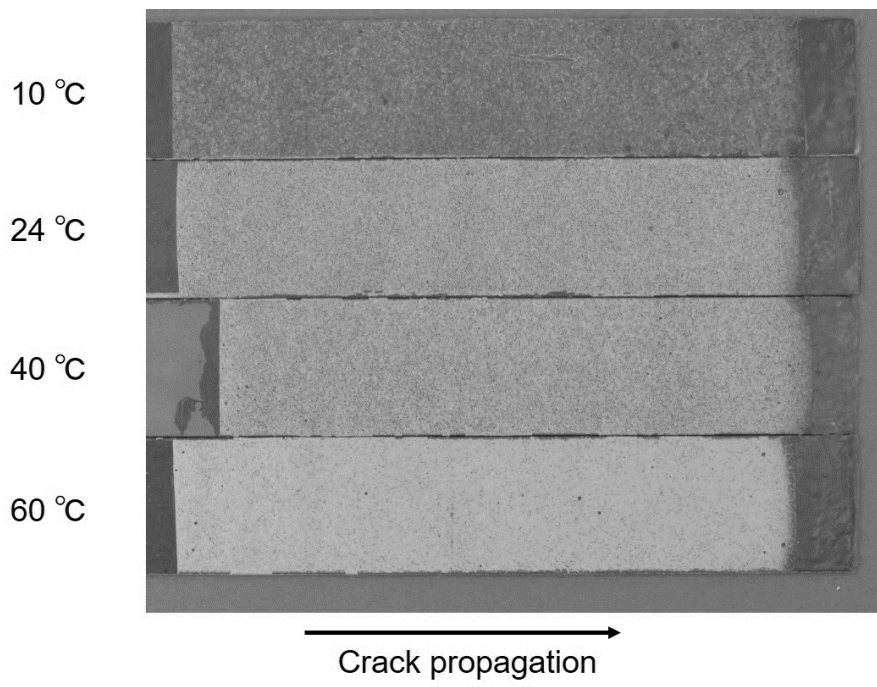
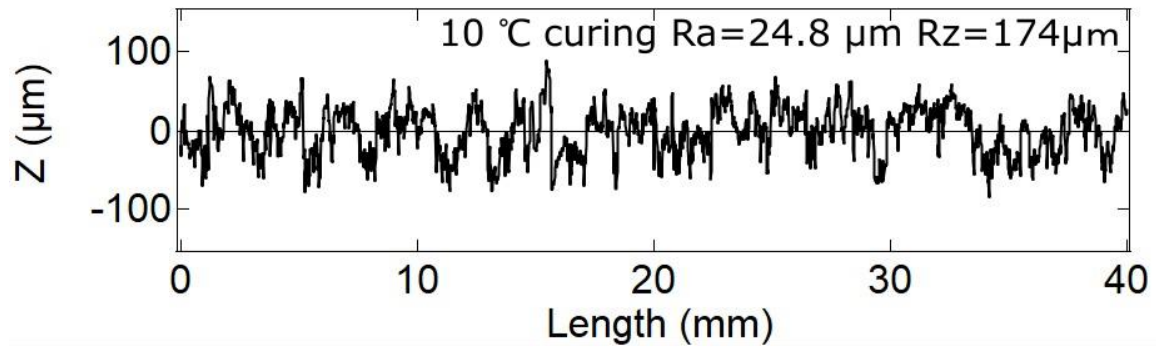
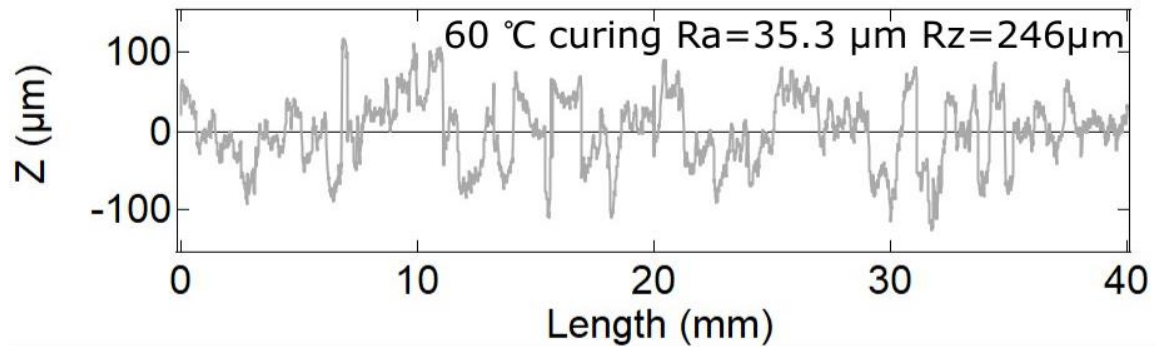


Fig. 9 Fracture surface of DCB specimen.

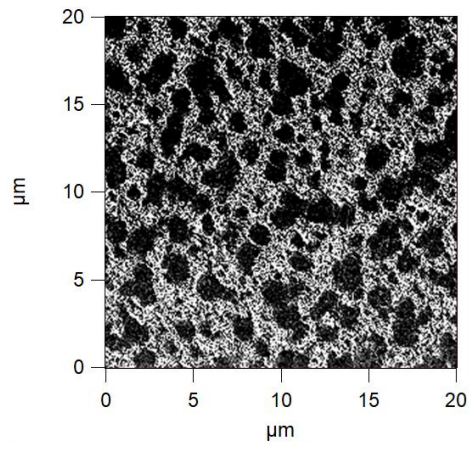


(a)

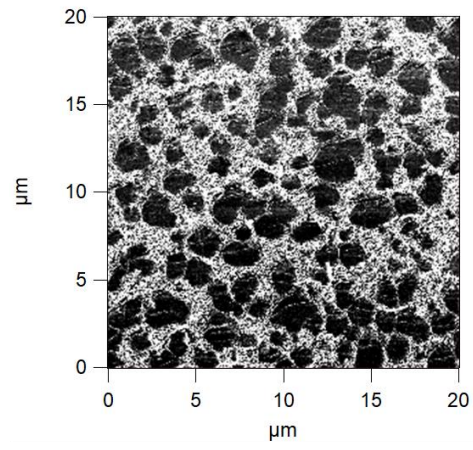


(b)

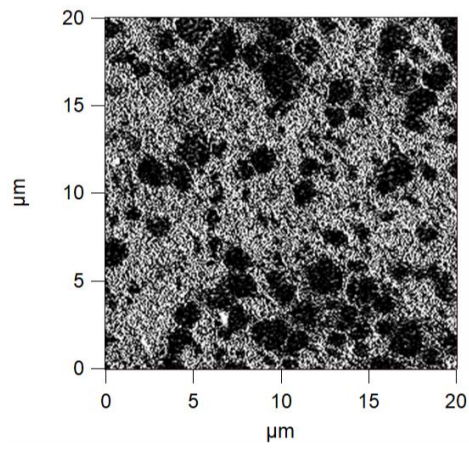
Fig. 10 Fracture surface of the DCB specimen (a) 10 °C curing and (b) 60 °C curing.



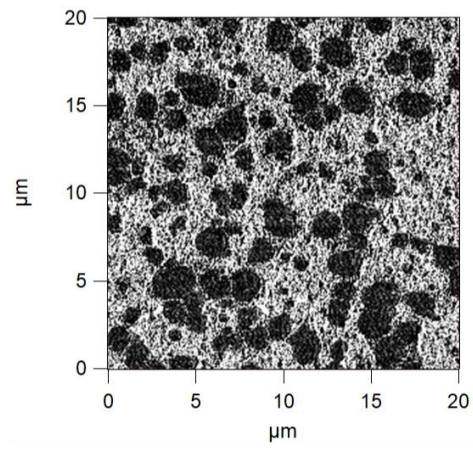
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 11 Sea-island structure of SGA sample for curing temperature of (a) 10 °C with PC, (b) 24 °C with PC, (c) 40 °C and (d) 60 °C.

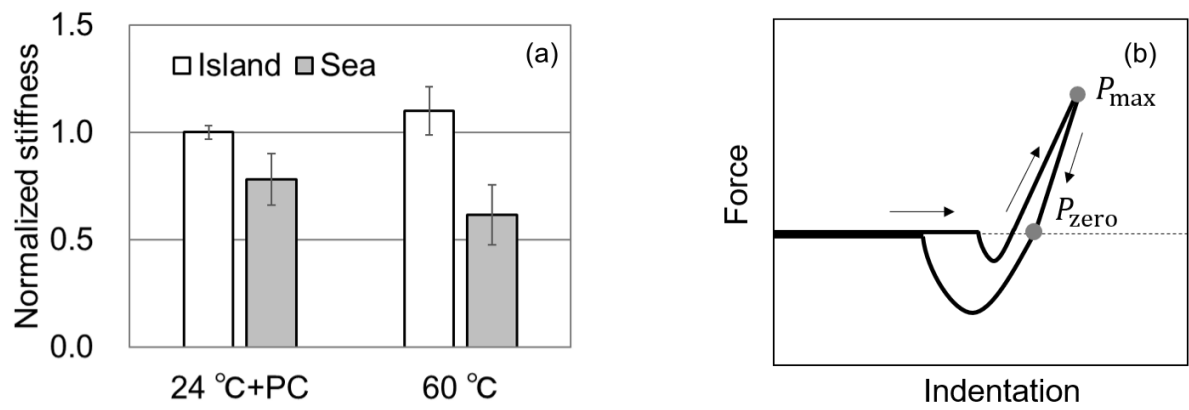


Fig. 12 Force curve (a) normalized stiffness value in sea and island areas, (b) example of force curve with points that define stiffness.

Table 1 Curing condition.

	Adhesive	Environment	Substrate
Case 1	10 °C, 24 °C, 40 °C, 60 °C		
Case 2	24 °C	10 °C, 24 °C, 40 °C, 60 °C	

Table 2 Physical properties of SGA bulk sample.

	Young's moduli (MPa)	Maximum stress (MPa)	Failure strain (%)
10 °C	170	7.0	87
24 °C	253	9.2	67
40 °C	207	8.8	74
60 °C	185	7.8	105