

シアノアクリレート樹脂の接着強度と その強度向上法

拓殖大学 大学院工学研究科
機械・電子システム工学専攻

G7D2012017 古杉美幸

目次

第1章	緒論	
1.1	接着接合	3
1.2	接着の理論	4
1.3	接着強度の評価方法	5
1.4	エポキシ樹脂	7
1.5	シアノアクリレート樹脂	7
1.6	構造用接着剤として用いる際の問題点	9
1.7	研究目的	11
1.8	本論文の構成	12
1.9	本論文の記号表	14
第2章	接着剤の硬化過程と接着強度の関係	
2.1	緒言	15
2.2	接着剤	16
2.3	赤外分光分析を用いた硬化過程の測定	18
2.4	ラマン分析を用いた硬化過程の測定	22
2.5	接着剤の重さの変化	26
2.6	被着体及び試験片形状	28
2.7	接着方法	29
2.8	強度試験方法	30

2.9	接着強度 A_{st} の定義	32
2.10	オープンタイムが接着強度に及ぼす影響	33
2.11	硬化時間が接着強度に及ぼす影響	35
2.12	接着層厚さが接着強度に及ぼす影響	37
2.13	湿度が接着強度に及ぼす影響	38
2.14	破断面	40
2.15	硬化時間と接着強度及び二重結合との関係	41
2.16	結言	42
第3章	接着面の寸法と形状	
3.1	緒言	44
3.2	接着条件及び硬化条件	45
3.3	試験片形状	45
3.4	接着強度及び実験方法	46
3.5	接着長さが接着強度に及ぼす影響	47
3.6	接着幅が接着強度に及ぼす影響	50
3.7	破断面	52
3.8	硬化時間と接着剤の二重結合との関係	54
3.9	接着強度と硬化時間及び二重結合との関係	56
3.10	結言	58
第4章	接着面の三次元表面性状と接着強度の関係	

4.1	緒言	60
4.2	被着体表面の加工方法	61
4.3	被着体表面の測定方法	63
4.4	表面性状パラメータ	66
4.5	算術平均高さ Sa と表面性状パラメータの関係	68
4.6	ぬれ性の測定	70
4.7	試験形状及び実験方法	72
4.8	ぬれ性が接着強度に及ぼす影響	73
4.9	硬化時間が接着強度に及ぼす影響	74
4.10	展開面積比が接着強度及び水分に及ぼす影響	75
4.11	硬化時間が接着剤の吸光度に及ぼす影響	76
4.12	展開面積比が接着強度及び硬化過程に及ぼす影響	78
4.13	結言	79
第5章	再加熱と接着強度の関係	
5.1	緒言	81
5.2	再加熱条件	82
5.3	試験片形状と試験方法	83
5.4	硬化時間と接着強度との関係	84
5.5	再加熱温度と接着強度との関係	85
5.6	再加熱時間と接着剤の二重結合及び接着強度との関係	86

5.7	破断面	88
5.8	破断面の表面色の測定	89
5.9	破断面の表面色と接着強度との関係	91
5.10	接着層厚さと接着強度の関係	94
5.11	接着層厚さと再加熱時間及び接着強度の関係	96
5.12	再加熱時間と接着剤の二重結合の関係	97
5.13	接着剤の二重結合と接着強度の関係	98
5.14	再加熱時間と接着剤の二重結合及び接着強度の関係	99
5.15	結言	100
第6章	結論	102
	参考文献	111
付録	組み合わせ応力化の接着強度及びナノインデンテーション を用いた複合弾性率の計測	
1	緒言	118
2	再加熱による二重結合の減少と接着剤の硬さの関係	119
3	再加熱による二重結合の減少と複合弾性率の関係	122
4	接着剤の硬さと複合弾性率及び接着強度の関係	124
5	結言	125
	参考文献	126
	謝辞	127

第1章 緒論

1.1 接着接合

接合方法は大きく分けると機械的締結方法，材料的接合法，化学的結合法に分類できる。機械的締結方法は，ボルト，ナット，リベットなどの締結要素を用いて締結する。異種材料の組み合わせでも接合が可能で，一度組み立てたものを分解することが可能であるが，接合には多数の部品や加工が必要で重量が重くなる。材料的接合法は，溶接を用いた接合が用いられる。気密性が高く継手形状の自由度が高いが，残留応力が発生しやすく解体が難しい。化学的結合法は，接着継手を用いた方法があげられる^{1)~5)}。接着剤を塗布した被着体の表面同士をそのまま圧接して接着すると，接合部における接着層厚さは 0.02～0.05mm 程度の値となる。接合に使用した接着剤の重量は，接合する被着体の重量に比べて極めて小さい。従って，機械的接合法であるボルトやナットを用いた場合と比べて，接合部の重量を軽量化することが可能である。これは機械的接合法に比べて際立った特徴の一つである。また，被着体と接着剤の力学的性質には大きな差異がある場合が多い。接着接合することにより，接着層が被着体間の緩衝帯となるため，被着体への振動の伝播を減衰させる効果を有することが可能である。さらに，接着接合を用いて組立てれば部品同士の接合部である隙間は接着剤となる。種々の構成部品により構造物を組立てる際，接合法として機械的結合を用いると，各部品の寸法精度は極めて重要となるが，接着剤の厚さを調整することで構造物の組立て後の寸法を調整することが出来る。すなわち，接着接合を用いることにより，それぞれの部品の精度を組立て後の精度より緩やかにすることが可能となり組立てが容易となる。この上，接着剤は，ほとんどの被着体を同種，異種の組合せで接着接合することが可能である。例えば，炭素繊維などの先端複合材料において金属

材料との接合にはリベットの使用や溶接では非常に難しいが、接着剤では接合が容易である⁶⁾。さらには、接着剤と溶接を用いたウエルボンディングやリベットボンディングや接着剤とボルトを併用した接手も多く用いられる。接着剤と溶接の両者の長所を合わせ持つことから航空機や自動車の機体に利用が進んでいる^{7)~11)}。以上述べたように接着接合法は他の接合法と比較して、軽量化、応力集中の低減、絶縁性、耐腐食性など機械的締結及び材料的接合法に比べ優れた特徴がある。しかしその反面、接着強度のばらつきの大さや高温での強度低下などが上げられる¹²⁾。

近年、高強度接着剤の開発が進んでいるが、接着継手に対する系統的な強度設計法が確立されていないため、接着継手構造の強度設計は従来 of 経験に基づくことが多い。そのため接着継手への信頼度が低いのが現状である^{13)~14)}。

1.2 接着の理論

接着剤によって二つの個体が結合する原理としては多くの説が提唱されている。

機械的接着理論は接着される被着体の表面粗さによって出来る不規則な形状部分に接着剤が浸透し、その接着剤が硬化してくさびのような作用で接着力が生ずると考えられる。

これは接着剤の投錨硬化やアンカー硬化ともいわれる。

拡散理論は被着体表面で接着剤との分子同士の結合が生じ、その結合力が接着力となる、あるいは固体同士が接触したとき接着面での分子結合により接着力が発生するとする説である。接触面での固体間の相溶性がある事や接着面を通じて分子が移動できることが必要である。

電子理論では被着体と接着剤の間で電荷状態が異なるとき、両者の間で電子の移動が生

じ平行状態になる。この時に生ずる電荷間の力が接着力になるとする説である。

吸着理論は被着体と接着剤の界面で分子間あるいは原子間に発生する力が接着力であるという説である。この接着力の発生の主要因はファンデルワールス力である。

他にも水素結合，イオン結合，共有結合等によっても接着力が発生すると考えられている。このように多くの理論があり，接着接合のメカニズムが完全に解明されていない理由としては接着剤に用いられる材料及び被着体の種類も高分子材料，金属材料，セラミックス材料などそれぞれが多様であるためである¹⁵⁾。そのため，接着現象を一つの理論によって説明する事は極めて困難である。実際の接着現象には多くの理論がいずれも関係しており，接着剤と被着体の種類によって接着力を発現する支配的な理論が決まるものと考えられる¹⁶⁾。

1.3 接着強度の評価方法

接着接合部には主な外力として，引張，せん断，割裂，曲げ，剥離，熱応力があり，これらの外力が静的，動的に加わる¹⁷⁾。接合部の変形や強度は単一材料の構造体の場合に比べて複雑で被着体の材質，接着剤の種類，接着部の形状，接着条件，負荷状態など極めて多くの因子が関連している。また，接合部の力学的な解明には応力分布，強度評価，破壊挙動などを実験と解析を行う必要がある。その為，通常の接合部における強度評価を行うときは，ある大きさの外力状態で応力分布を解析し，その応力分布と機械要素を構成する材料の強度を比較することが多い。著者らは接着接合部の評価を解析や実験を用いて系統的な検討を行ってきた¹⁸⁾。

強度試験方法を大きく分けると静的及び動的に分けられる。接着強度を求める際の，静的な試験方法として接着継手を分類すると重合せ継手と突合せ継手がある。重合せ継手に

は、単純重ね合せ継手、二重重ね合せ継手、きりそぎ継手（スカーフ継手、テーパ継手）、段付重合せ継手、接着軸継手等がある。突合せ継手には、円筒、円柱、角柱や板の端面を突合せ接着した継手等がある。これら各種の接着継手に対する従来の多くの研究は接着継手の強度を支配する継手の形式、被着体の材料、接着剤の種類、被着体及び接着層の厚さ、接着面の表面処理、接着条件の因子を実験的に検討したものや、外力に対する継手の変形挙動に影響を与える接着剤や被着体の材料特性あるいは継手形状について解析的に検討を行っている^{19)~20)}。さらに、静的な強度試験のみならず動的な強度試験とそれにもとづく強度評価法の確立が求められている。動的強度では衝撃と疲労に分けられる。衝撃及び疲労強度は種々に機械部品の設計基準となることが多いため重要視されている。接着継手の衝撃負荷や疲労特性に関する研究報告は接着接合に関する比べると少ない^{21)~22)}。

強度試験方法の中でも単純重ね合せ継手は応力分布を求める際に用いる基本的な試験片形状であるが、被着体の伸びに起因する応力集中が発生することが知られている^{23)~25)}。その為、古くから応力解析が行われてきた。応力分布に影響を与えるものとして、継手の幾何学的形状因子と機械的性質の2つに分けられる。幾何学的形状因子としては、接着長さ、接着層厚さ、被着体厚さなどで、機械的性質としては被着体のポアソン比、ヤング率、剛性率、接着剤のポアソン比、ヤング率、剛性値などである。さらに、機械的性質として、等方性の弾性体としての解析にとどまらず、異方性や粘弾性体としても検討する必要がある。接着継手の応力解析の手法としては接着剤や被着体の物性値を用いて、材料的、弾性論、塑性力学を適用して接着継手をモデル化して行い、接着継手の応力分布を解析的または数値的に求めるか、実験的に応力解析の手法または数学的に認められた相違の実験により求めるかのいずれかである。

1.4 エポキシ樹脂

上記に述べた詳細な研究報告は、現在では、一般的な構造用接着剤として用いられているエポキシ樹脂（以下、エポキシ系接着剤と呼ぶ）を使用し、接着継手を用いて変形に対する応力分布の解析及び実験が古くから行われてきた^{26)~31)}。

エポキシ系接着剤は化学的な側面及び力学的な側面のどちらも研究報告が多数あり、昔から広く利用されている³²⁾。エポキシ系接着剤は使用目的に応じて硬化剤との組み合わせを変えることで様々な三次元架橋構造を持つ硬化物を得ることが可能である。エポキシ系接着剤は大きく熱硬化型と光硬化型に分けられ、光硬化型エポキシ系接着剤の場合は 250~450nm 域の紫外線が用いられる。また、熱硬化型エポキシ系接着剤は一液性加熱硬化型及び二液性温室硬化型接着剤に分けられる。一液性加熱硬化型の加熱温度は 120℃~180℃、二液性温室硬化型の場合は 60℃~80℃である^{33)~37)}。

1.5 シアノアクリレート樹脂

シアノアクリレート樹脂は、その硬化する際の重合反応の種類により、湿気硬化型と光硬化型に大別できる。さらに、両硬化型のシアノアクリレート樹脂には粘性の低い水溶性タイプと高粘性ジェルタイプがある。光硬化型は、紫外線硬化型・可視光線硬化型があり、どちらも透明な被着体でないと硬化しない特徴がある。それに対して、湿気硬化型は空気中の湿気もしくは被着体表面に吸着されている水分を硬化媒介としてモノマーからポリマーへと重合反応する。シアノアクリレートを主な主成分として様々な化合物を添加して製品の開発や改良が行われている。シアノアクリレート樹脂（以下、シアノアクリレート接着剤及び接着剤と呼ぶ）は接着剤そのものの開発は極めて盛んであり、共重合や合成等に

ついて書かれた化学的な研究及び報告は数多く存在する^{38)~42)}。シアノアクリレート系接着剤はエンジニアリング接着剤に分類され、特徴として一液性で速硬化性に優れ、広範囲の被着体に利用可能であり、通常の場合接着面の特殊な前処理が必要なく、常温養生で十分であることから、金属やゴム、木材等の被着材に適用する高い応用性がある。この応用性の高さから接着用途は医療用から始まり工業用、家庭用にまで及んでいる。短所としては柔軟性が少なく衝撃や剥離強度が低く、白化現象が起きることである^{43)~62)}。

近年、シアノアクリレート系接着剤は作業性が簡便で常温環境下で使用でき、速硬化なため医療用接着剤として広く利用されている。医療用接着剤は工業用接着剤のような接着強度も要求されるが、被着体の生体が接合しようとする能力を阻害してはならず、ごく短い期間接着機能があれば十分な場合も多い。また、短時間に接着接合出来る事も求められている。その為、シアノアクリレート系接着剤は軟組織用接着剤として利用されることが多い。軟組織用接着剤とは、血管や神経のどの軟質組織の接合に使用される。近年の顕微鏡を使用した外科手術進歩している。縫合糸などを用いた方法が利用されてきたが、細部にわたる細かな血管や神経の接合方法として縫合と併用して接着剤が使用されている。また、シアノアクリレート系接着剤は骨や骨が折れた場合にも金属やプラスチック及びセラミックスとの異種接合にも用いられていると言われている^{63)~64)}。特に、歯科インプラントではブラスト処理により表面を粗らしてから接合に用いる場合もあり高強度化が求められる。

高強度が求められる工業用接着剤としては、製品の機能として示されているものの、電子デバイスの組み立てなどに使用されているが、実際の使用には課題も残る^{65)~66)}。シアノアクリレート系接着剤の接着強度に関する系統的な研究及び報告は、エポキシ系接着剤に比べて非常に少なく、構造用接着剤として用いることは少ないと考えられてきた⁶⁷⁾。

1.6 構造用接着剤として用いる際の問題点

構造用接着剤として用いる際に必要とされる，接着継手の変形及び強度について解析的手法，実験的手法について説明してきた。これらの結果から接着剤を構造物等の接合部へ使用するにあたり，接着継手を用いて十分な接着強度が得られるまでの硬化時間及び硬化条件等を把握しておくことが重要である。

これまでの多くの研究報告から，接着継手の変形と強度について調べる際，試験方法には単純重ね合せ接着継手を用いることが多い。これは，接着継手に用いる被着体の製作が容易でかつ引張負荷が可能な試験機を有していれば実験が可能のためである。しかし，実験が容易な反面，引張負荷を加えた際に生じる曲げモーメントにより被着体の板厚や接着長さ等が接着強度に大きく影響を及ぼす^{68)~86)}。従来の研究では日本産業規格⁸⁷⁾に則った試験片形状であるため，その板厚は 1.6mm と薄い。近年の高強度な接着剤を用いて試験を行うと被着体の曲げや変形が生じるため，接着強度を測定しているとはいえない。著者らは，接着構造設計の基礎資料として実験データを用いる際，単純重ね合せ継手に用いる被着体の板厚や接着長さ等を考慮する必要があることを示した^{88)~89)}。

また，接着面に凹凸形状を付与すると，真実接着面積が増加するため，接着部の破断荷重は大きくなる。すなわち，破断荷重を接着面の見かけの投影面積で除した見かけの接着強度は増加する。一方，接着面の凹凸形状に接着剤が隅々まで拡散せず，接着部に空孔等の欠陥が発生することにより，見かけの接着強度は低下する場合もある。従って，接着面に凹凸形状である表面性状を付与することで，接着強度は増加する場合と低下する場合がある⁹⁰⁾。従来，接着面の表面粗さが接着強度に及ぼす影響についての実験的な研究は二次元の表面性状パラメータである算術平均粗さ Ra 値のみを用いて評価することが多い。す

なわち、算術平均粗さの変化にともなって、他の粗さパラメータの値が異なることに対する考慮がなされていない。さらに、従来の研究では線評価である二次元の表面性状を評価因子として用いているが、面評価である三次元の表面性状が接着強度に及ぼす影響についての実験的な研究はほとんど見当たらない。従って、接着強度に大きく影響を及ぼす表面性状パラメータの特定が極めて困難な状況である^{91)~98)}。接着接合部の変形や強度は単一材料の構造体の場合に比べて複雑で被着体の材質、接着剤の種類、接着部の形状、接着条件、負荷状態など極めて多くの因子が関連している。接着接合部における応力分布や接着強度に影響を与える因子について実験的な研究を行うことは、構造用接着剤として用いるためにも非常に重要である。^{99)~106)}。

接着強度における接着剤としてエポキシ系接着剤を用いた系統的な研究が多くなされてきた。そのため、現在では一般的なエポキシ系接着剤の引張せん断強度は 20~30MPa とされ、構造用接着剤として使用されている。

対して近年、シアノアクリレート系接着剤の開発が進み、混合する添加剤により硬化条件も湿気硬化型と光硬化型及び両硬化型と様々であり、シアノアクリレート系接着剤においても高強度系の製品が開発されているが、構造用接着剤として使用されることはほとんどない。シアノアクリレート系接着剤は一般的に硬化が進むと、モノマーの一部が蒸発することの影響により接着剤の白化が生じる。さらに、硬化時の収縮量も大きいことや、粘性の低いシアノアクリレート系接着剤では接着層厚さを保持した塗布も極めて困難などの理由から、接着強度に関する実験的検討が難しいことがあげられる。そのため、シアノアクリレート系接着剤に関して接着強度に関する研究は極めて少ない^{107)~109)}。

1.7 研究目的

シアノアクリレート系接着剤を対象とし、接着剤の硬化過程を化学的に評価することにより、接着剤の硬化過程、接着層厚さ、接合部の形状及び表面性状が常温における接着継手の強度に及ぼす影響を明らかにする。さらに、この接着剤硬化過程の評価法に基づいて接着強度の向上法を検討し、高強度な接着法の指針を得ることを目的とする。

最初に、一液性湿気硬化型シアノアクリレート系接着剤の硬化過程について重合反応に着目して赤外分光分析とラマン分析を用いて測定を行い、接着剤の硬化時間と $C=C$ (二重結合)の吸光度との関係について提示した。次に、単純重ね合せ継手を製作して引張負荷試験を行い、硬化過程と接着層厚さ及び接着面の形状それぞれが接着強度に及ぼす影響について調べるとともに、引張負荷試験後の破断面の接着剤における $C=C$ (二重結合)の吸光度と接着強度の関係について示した。

さらに、ショットブラスト加工を施し、凹凸形状の異なる接着面を有する単純重ね合せ継手を作製する。表面性状を付与することで三次元の表面性状が接着強度に及ぼす影響についての実験的に明らかにした。最後に、シアノアクリレート接着剤を構造用接着剤として使用するため、接着強度向上について検討を行った。本研究では $C=C$ (二重結合)の減少と接着強度の関係に着目し、接着剤が完全硬化後した後に再加熱を試みた結果、 $C=C$ (二重結合)の吸光度が完全硬化後の値からさらに減少した。そこで、単純重ね合せ継手を用いて接着剤が完全硬化後に再加熱を行い、 $C=C$ (二重結合)の吸光度の値と接着強度の関係を調べるとともに、再加熱が接着強度向上に及ぼす影響を調べた。

1.8 本論文の構成

本論文では、接着剤として一液性湿気硬化型シアノアクリレート系接着剤(以下、シアノアクリレート系接着剤及び接着剤とする)、被着体として一般構造用圧延鋼材 SS400 を対象とした。従来の低粘度シアノアクリレート系接着剤は瞬間接着性があり、硬化過程を詳細に観察できない。また、接着層厚さを保持した接着剤の塗布が困難であるため、高粘度ジェルタイプのシアノアクリレート系接着剤を用いた。接着継手の強度を測定するにあたり、試験片形状は、被着体の製作が容易でかつ試験装置も引張負荷が可能な試験機を有していれば実験が可能な単純重ね合せ継手とした。なお、引張負荷試験時の曲げを考慮し、その板厚は 8.0mm とした。

順序としては、接着時及び硬化時の環境が接着継手の強度に及ぼす影響について調べる。次に、接着面の形状及び寸法が接着継手の強度に及ぼす影響について調べる。さらに、投射材形状の異なるショットブラスト加工を施した接着面の凹凸形状が接着継手の強度に及ぼす影響について調べる。最後に、接着継手の強度の向上を目的として、加熱条件が接着継手の強度に及ぼす影響について提示する。

本論文は 6 章より構成され、第 2 章以降の内容は以下の通りである。

第 2 章では、シアノアクリレート系接着剤(ジェルタイプ)の重合反応による接着剤の硬化過程と接着強度の関係を調べた。まず、接着剤の $C=C$ (二重結合)の変化に伴う硬化の進展について赤外分光分析とラマン分析を用いて測定を行った。次に、単純重ね合せ継手を用いて引張試験を行い、接着時及び硬化時の湿度、硬化時間及び接着層厚さが接着強度に及ぼす影響について実験的に調べた。最後に、接着強度と重合反応の分析結果との相関関係について調べた。

第 3 章では、単純重ね合せ継手を用いて、接着長さや接着幅、すなわち接着面の形状及び寸法と硬化時間が接着強度に及ぼす影響について調べるとともに、接着強度と重合反応の分析結果との相関関係について調べた。

第 4 章では、表面処理法の一つであるショットブラスト加工を接着面に施し、段階的に異なる表面性状を付与した。表面性状の評価には、従来の二次元表面性状を三次元に拡張した三次元表面性状パラメータを用いた。そして、接着面の三次元表面性状パラメータが接着強度に及ぼす影響について調べるとともに、重合反応の分析結果との相関関係について調べた。

第 5 章では、接着強度の向上を目的として、接着剤が硬化した後に再加熱を行い、接着強度の向上を検討した。まず、再加熱温度及び再加熱時間が接着強度に及ぼす影響について調べた。さらに、再加熱によって変化した接着剤の表面色と接着強度及び重合反応の分析結果との相関関係について調べた。

第 6 章では、本論文の各章で得られた結果について総括し、結論を述べた。

1.9 本論文の記号表

本論文で用いた記号とその意味を以下にそれぞれ示す。

$C=C$	炭素二重結合の吸光度 1620cm^{-1} 近傍の値
$C\equiv N$	シアノ基の吸光度 2240cm^{-1} 近傍の値
σ	負荷速度
T_c	湿度
RH	温度
At	接着層厚さ
A	接着面積
t_a	板厚
A_{st}	接着強度
F	負荷荷重
F_b	破断荷重
O_t	接着剤を被着体に塗布後接着するまでの時間(オープンタイム)
C_t	硬化時間
L_o	単純重ね合せ継手の重ね合せ部の長さ
L_b	接着長さ
w	接着幅
R_a	算術平均粗さ
S_a	算術平均高さ
S_{sk}	スキューネス
S_{ku}	クルトシス
S_{dr}	展開面積比
E_t	再加熱時間
TH	再加熱温度
L^*	色の明度
a^*	色度 正の値が大きいほど赤みが強く、 負の値が大きいほど緑みが強い
b^*	色度 正の値が大きいほど黄みが強く、 負の値が大きいほど青みが強い

第2章 接着剤の硬化過程と接着強度の関係

2.1 緒言

接着剤を構造物等の接合部へ使用するにあたり、十分な接着強度が得られるまでの硬化時間及び硬化条件等を把握しておくことが重要である。シアノアクリレート系接着剤の共重合や合成等について書かれた化学的な研究は数多くある。しかし、シアノアクリレート系接着剤の接着強度についての研究は極めて少ない。

シアノアクリレート系接着剤の硬化反応では微量な水分が $C=C$ (二重結合)に作用してアニオン重合が始まる。そのため、一般的に硬化時の化学分析で常評価されるのは $C=C$ (二重結合)である。また、本研究で用いたシアノアクリレート系接着剤の主成分は 2-シアノアクリル酸エチルである¹¹⁰⁾。2-シアノアクリル酸エチルは急速に重合する場合、シアニ化合物や窒素酸化物などのガスが生じる¹¹¹⁾。そこで、 $C\equiv N$ (三重結合)についても調べた。

本章では一液性湿気化型シアノアクリレート系接着剤の重合反応による接着剤の硬化過程と接着強度の関係を赤外分光分析とラマン分析を用いて調べた。

次に、単純重ね合せ接着継手を用いて引張試験を行い、接着時及び硬化時の湿度、硬化時間及び接着層厚さが接着強度に及ぼす影響について実験的に調べた。最後に、接着強度と重合反応の分析結果との相関関係について調べた^{112)~113)}。

2.2 接着剤

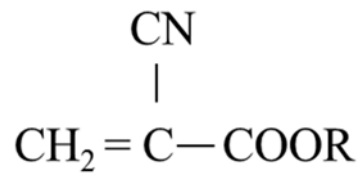
接着剤には Fig.1 に示す粘性の高いジェルタイプの一液性湿気硬化型シアノアクリレート系接着剤を用いた。接着剤の特性を Table 1 に示す。シアノアクリレート系接着剤の硬化反応機構はアニオン重合によりモノマーがポリマーへと重合され、反応が促進される。シアノアクリレート樹脂は陰イオンをもつ物質によって急速に反応を起こし、モノマーがポリマーへと変化すると、硬化が進行する。すなわち、接着剤が空気中の水分と反応し、分子が重合することにより硬化する。接着剤の硬化過程における反応図を Fig.2 に示す。



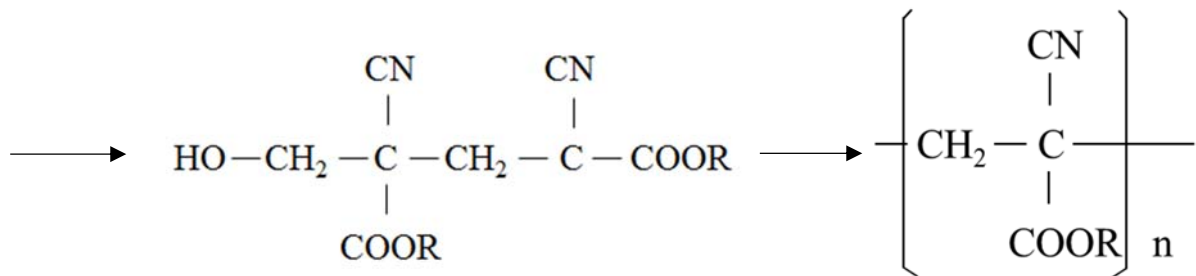
Fig.1 View of Cyanoacrylate adhesive.

Table 1 Adhesive mechanical property.

Viscosity (Pa · s)	23
Thixotropy	3.5
Specific gravity	1.03



(a) Cyanoacrylate



(b) Cyanoacrylate Polymer

Fig.2 Reaction diagram of the curing process of cyanoacrylate-based adhesive.

2.3 赤外分光分析を用いた硬化過程の測定

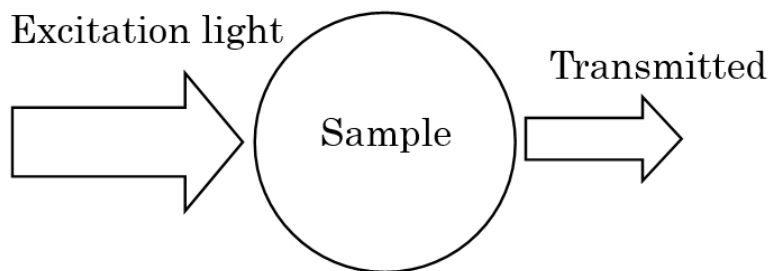
赤外分光分析は試料に赤外光を照射し、各波長の光が吸収される量を測定する。それに対してラマン分析は試料に各波長の光を照射しその散乱光を測定する。吸収による赤外分光分析と散乱によるラマン分析では振動モードの現れ方が異なる^{114)~115)}。そこで本研究では赤外分光分析及びラマン分析の両方を用いて接着剤の硬化過程を測定した。赤外分光分析及びラマン分析の概略図を Fig.3 に示す。

接着剤の硬化過程を調べるため、接着剤に含まれるC=C(二重結合)の変化に伴う硬化の進展について赤外分光分析を用いて測定を行った¹¹⁶⁾。赤外分光分析には、Fig.4に示すFT/IR6600+ RF-81S (日本分光(株)製) 及びFT/IR4600+ATR PRO ONE(日本分光(株)製)を用いた。本章での赤外分光分析では接着剤をKBrの板に挟み込み透過法を用いた測定を行った。透過法を用いることにより試験片内部の接着剤の硬化反応に近い測定が可能である。

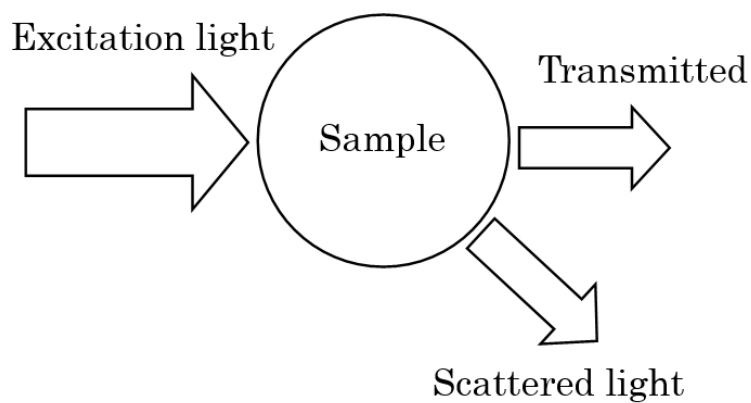
まず、接着剤の硬化過程を表すC=C(二重結合)について調べた。なお、吸光度のピーク値は測定時のバックグラウンドの影響で変化するため、一定の値に決められない。そこで、本研究ではC=C(二重結合)の吸光度は 1620cm^{-1} 近傍における値とした。赤外分光分析により測定した赤外吸収スペクトルをFig.5 (a), C=C(二重結合)付近の赤外吸収スペクトルをFig.5 (b)にそれぞれ示す。硬化時間が経過するとともに、C=C(二重結合)の吸光度は低下した。すなわち、硬化するとともに、C=C(二重結合)が減少することを実験的に示した。

次に、C≡N(三重結合)について調べた。C=C(二重結合)と同様に吸光度のピーク値は測定時のバックグラウンドの影響で変化する。そのため、C≡N(三重結合)の吸光度は 2240cm^{-1} 近傍における値とした。ラマン分析により得られた吸光度を Fig.6 に示す。硬化時間が経過するとともに、C≡N(三重結合)の吸光度は低下する傾向が見られた。また、時間の経過

とともに $C=C$ (二重結合)と比べて、 $C\equiv N$ (三重結合)のピークは低周波側にシフトしていることが確認できた。



(a) Infrared spectrum

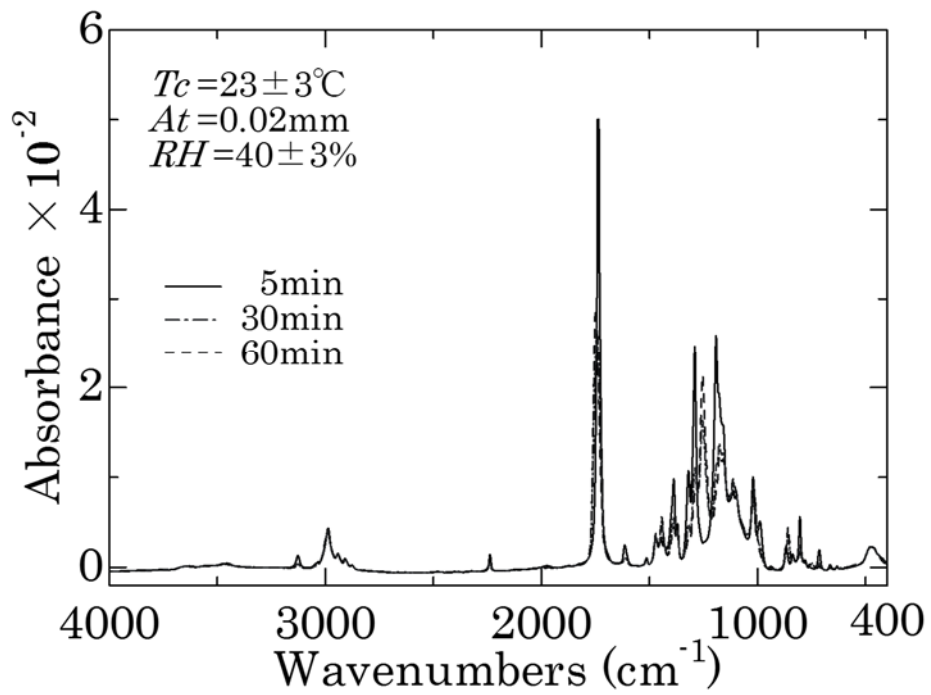


(b) Raman Spectrum

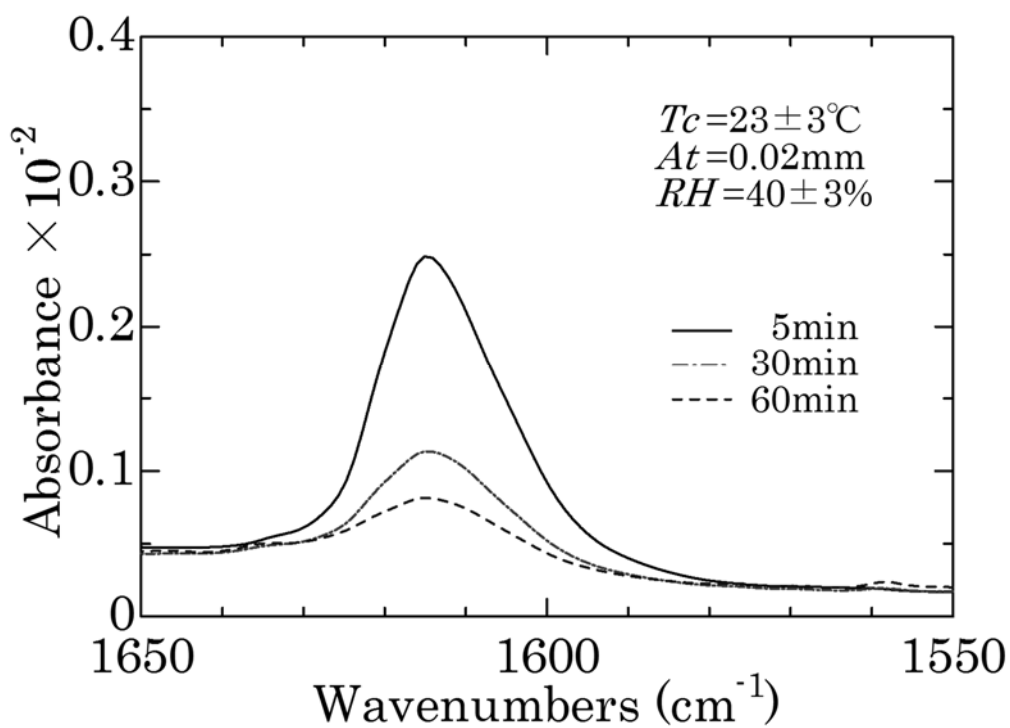
Fig.3 Raman scattering spectrum and the infrared absorption spectrum.



Fig.4 View of FT/IR6600.



(a) Infrared absorption spectra



(b) Infrared scattering spectra (C=C)

Fig.5 Decreasing of C=C bonding absorbance to curing time in infrared analysis.

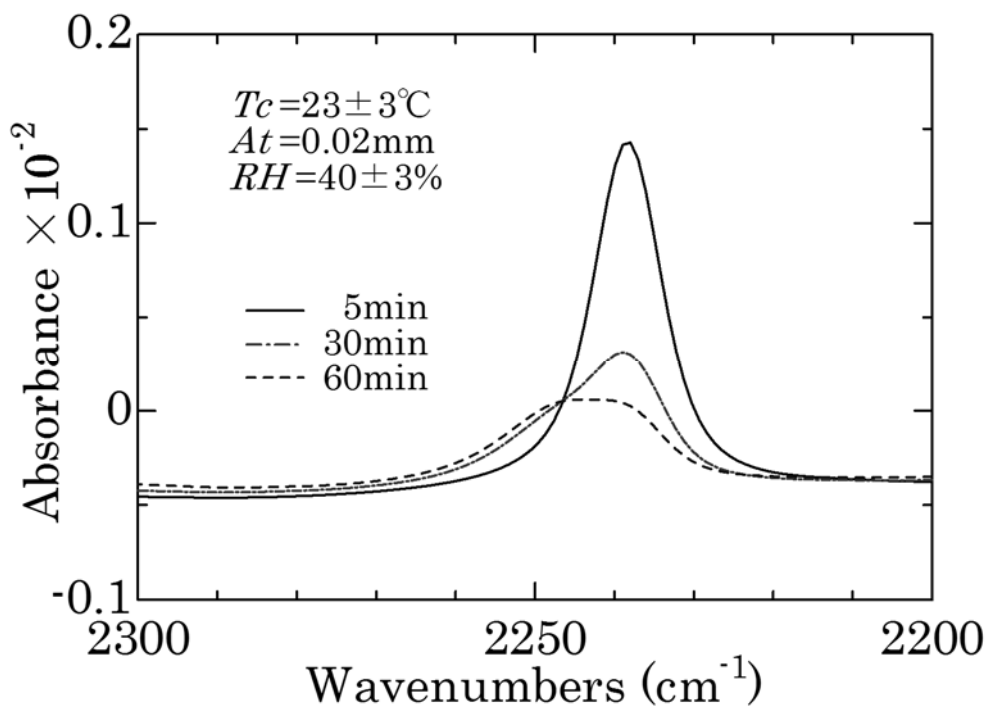


Fig.6 Decreasing of C≡N bonding absorbance to curing time in infrared analysis.

2.4 ラマン分析を用いた硬化過程の測定

赤外分光分析により得られた接着剤の硬化過程と比較を行うため、ラマン分析を行った。ラマン分析は、光を照射したときに試験片で散乱する光を測定する。ラマン分析には、Fig.7に示す NRS-5100(日本分光製) 及び InVia Reflex (RENISHAW 製) を用いて測定を行った。試料には、石英を多く含むガラスを用いた。ガラス上に接着剤を 1 滴滴下し、接着剤の厚さ $A_t = 0.02\text{mm}$ となるよう薄く延ばした後、20 倍の対物レンズを用いて測定を行った。赤外分光分析による透過法と異なり、ラマン分析では反射法を用いて、接着剤表面についての分析を行う¹¹⁷⁾。

ラマン分析により測定したラマン散乱強度をFig.8(a)に示す。さらに、赤外分光分析による測定結果と比較するため、接着剤の硬化過程を表すC=C(二重結合)について調べた。なお、C=C(二重結合)のラマン散乱強度はバックグラウンドの影響や化学シフトの影響を考慮して 1620cm^{-1} 近傍における値とした。C=C(二重結合)付近のラマン分析により得られたラマン散乱強度をFig.8(b)に示す。硬化時間が経過するとともに、 1620cm^{-1} 近傍のラマン散乱強度は低下する傾向が見られた。

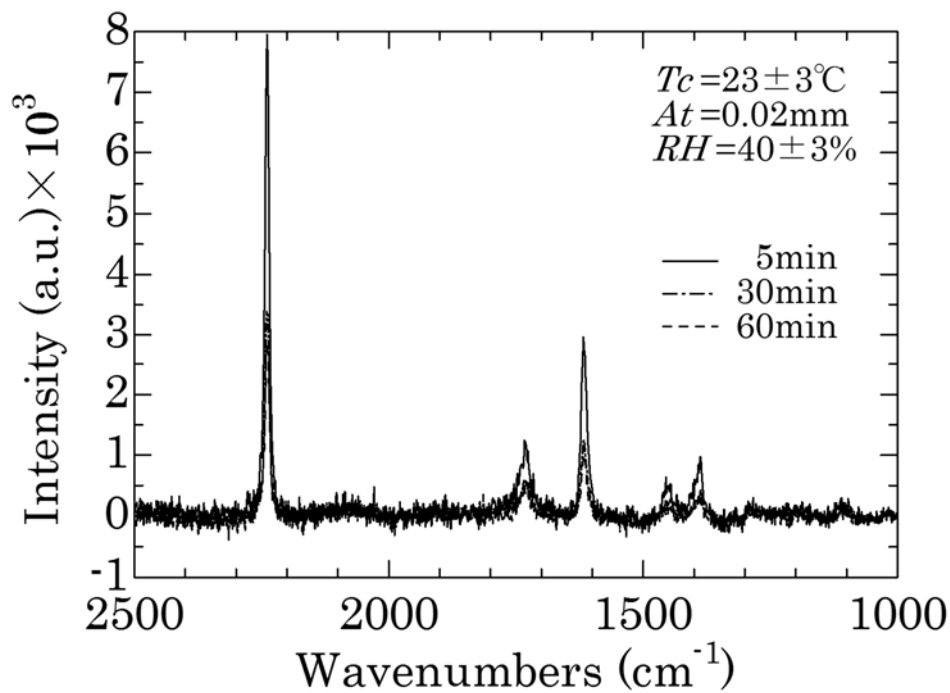
次に、C≡N(三重結合)について調べた。なお、C≡N(三重結合)のラマン散乱強度は 2240cm^{-1} 近傍における値とした。ラマン分析により得られたラマン散乱強度をFig.9に示す。硬化時間が経過するとともに、C≡N(三重結合)のラマン散乱強度は低下する傾向が見られ、時間が経過しても波長のピークの位置はほぼ変わらなかった。しかし、赤外分光分析では時間の経過とともにC≡N(三重結合)のピークシフトが起きている。このことから表面では重合反応とともにシアノ化合物などのガスが空気中に蒸発するが、接着剤内部にはこのガス化されず、接着剤の構造変化が起きている可能性がある。また、主な硬化反応は水分が

C=C(二重結合)に作用してアニオン重合が始まることであるが、赤外分光分析及びラマン分析の結果からシアノ基やカルボニル基は相補的な関係を示していることから、微量ながら反応していることも考えられる¹¹⁸⁾。

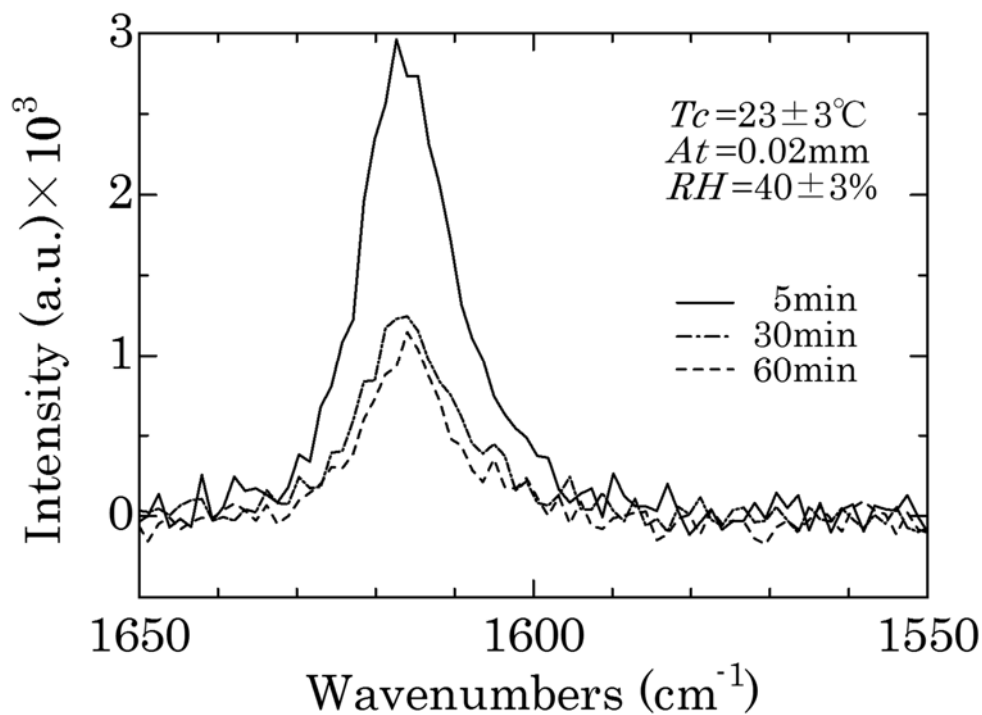


View of NRS-5100.

Fig.7 View of Raman.



(a) Raman scattering spectra



(b) Raman scattering spectra (C=C)

Fig.8 Decreasing of C=C bonding with Curing time on the Raman scattering analysis.

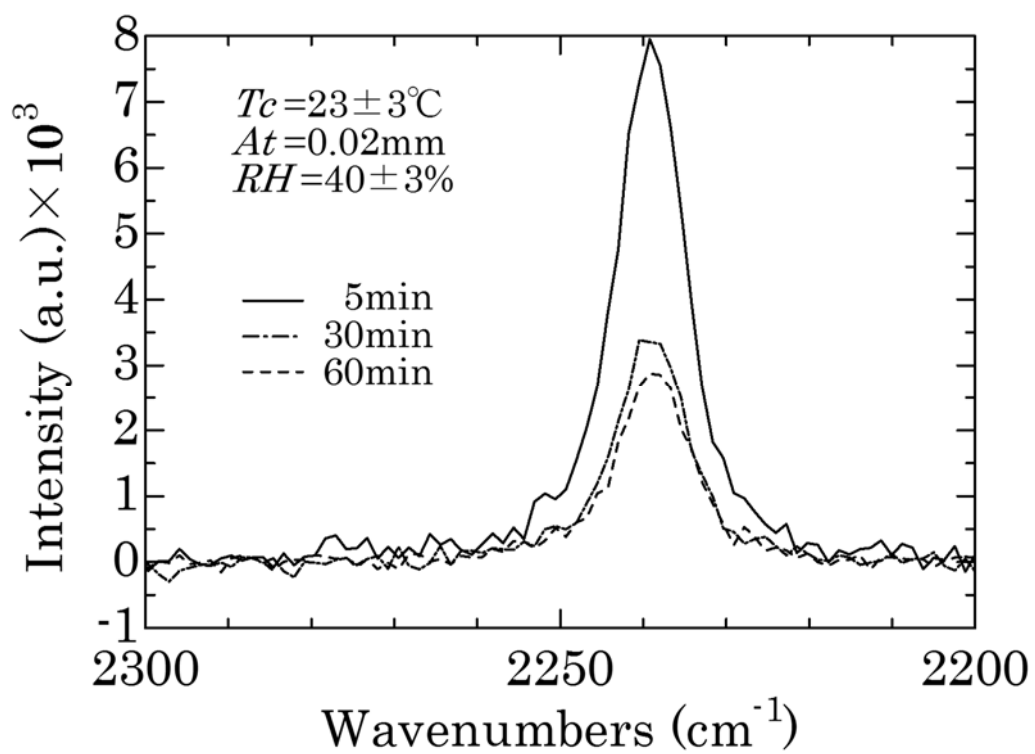


Fig.9 Decreasing of $\text{C}\equiv\text{N}$ bonding with Curing time on the Raman scattering analysis.

2.5 接着剤の重さの変化

シアノアクリレート系接着剤に含まれる 2-シアノアクリル酸エチルは反応が進むとともに、シアノ化合物や窒素酸化物などのガスが生じる。そこで硬化時に発生するガスの量を調べるために接着剤の重さを計測した。計測には Fig.10 に示す XP204(メトラー・トレド((株)製)を用いた。ガラス基板に接着剤を 0.2g 塗布した。湿度 35%(±10%)、温度 23°C(±3°C)の環境下とする。時間の経過と接着剤の重さの関係を Fig.11 に示す。時間が経過するとともに接着剤の重さは減少し、30 時間後には約 30%も減少した。この時、硬化とともに刺激臭がすることが確認できた。即ち、シアノアクリレート系接着剤は硬化とともにシアノ化合物などのガスが発生するため¹¹⁸⁾、硬化反応と直接関係のない C≡N(三重結合)が減少することが示唆される¹¹⁹⁾。



Fig. 10 View of XP204

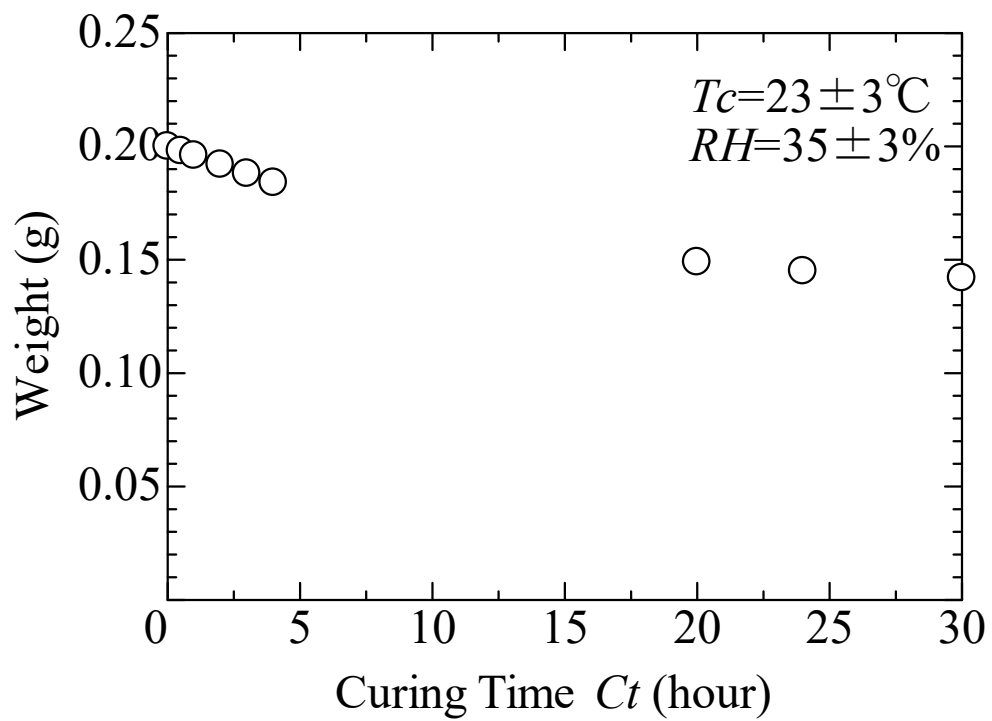


Fig.11 Relationship between Curing time and Gram

2.6 被着体及び試験片形状

本研究で用いた代表的な単純重ね合せ継手を示す。被着体は一般構造用圧延鋼材 SS400 とし、単純重ね合せ継手を製作した。接着面をフライス加工後に研削加工を行った。

従来の研究では日本産業規格¹²⁰⁾に則った試験片形状であるため、その板厚は 1.6mm と薄い。近年の高強度な接着剤を用いて試験を行うと被着体の曲げや変形が生じるため、接着強度を測定しているとはいえない。著者らは、接着構造設計の基礎資料として実験データを用いる際、単純重ね合せ継手に用いる被着体の板厚や接着長さ等を考慮する必要があることを実験により示した。

そこで、本研究では、引張負荷を加えた際に生じる曲げモーメントにより被着体の板厚や接着長さ等が接着強度に大きく影響を及ぼすことを考慮し、日本産業規格より板厚の厚い 8.0mm とした。接着層厚さ $A_t \doteq 0.02\text{mm}$ 及び接着面積は、 $25 \times 25\text{mm}^2$ の場合を Fig.12 に示す。

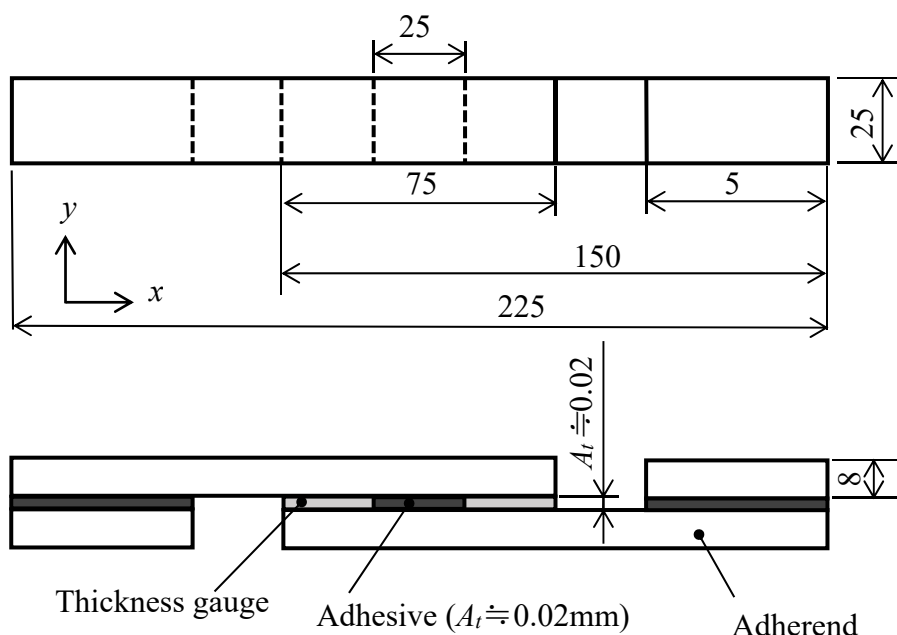


Fig.12 Shape and dimensions of specimen.

2.7 接着方法

被着体をアセトン洗浄し，乾燥させ接着剤を塗布した。試験片は養生を行った後に引張負荷試験を行う。接着時及び養生中の湿度 $70\%(\pm 3\%)$ ，温度 $23^{\circ}\text{C}(\pm 3^{\circ}\text{C})$ とする。接着中の湿度管理には Fig.13 に示すグローブボックスを用いる。また，養生中の湿度管理には Fig.14 に示すオートドライデジケーター((株)井内盛栄堂製)を用い，接着時と同じ環境下で養生を行う。



Fig.13 View of Glove box.



Fig.14 View of Desiccator.

2.8 強度試験方法

引張負荷試験には Fig.15 に示す多軸応力試験機を使用する。試験片への負荷は応力制御で行い、応力速度は 1MPa/s とする。荷重値の測定にはロードセルを用い、破断荷重 F_b は、接着継手が破断するときの負荷荷重 F とする。Fig.16 に試験機の概略図を示す。



Fig.15 Experiment apparatus.

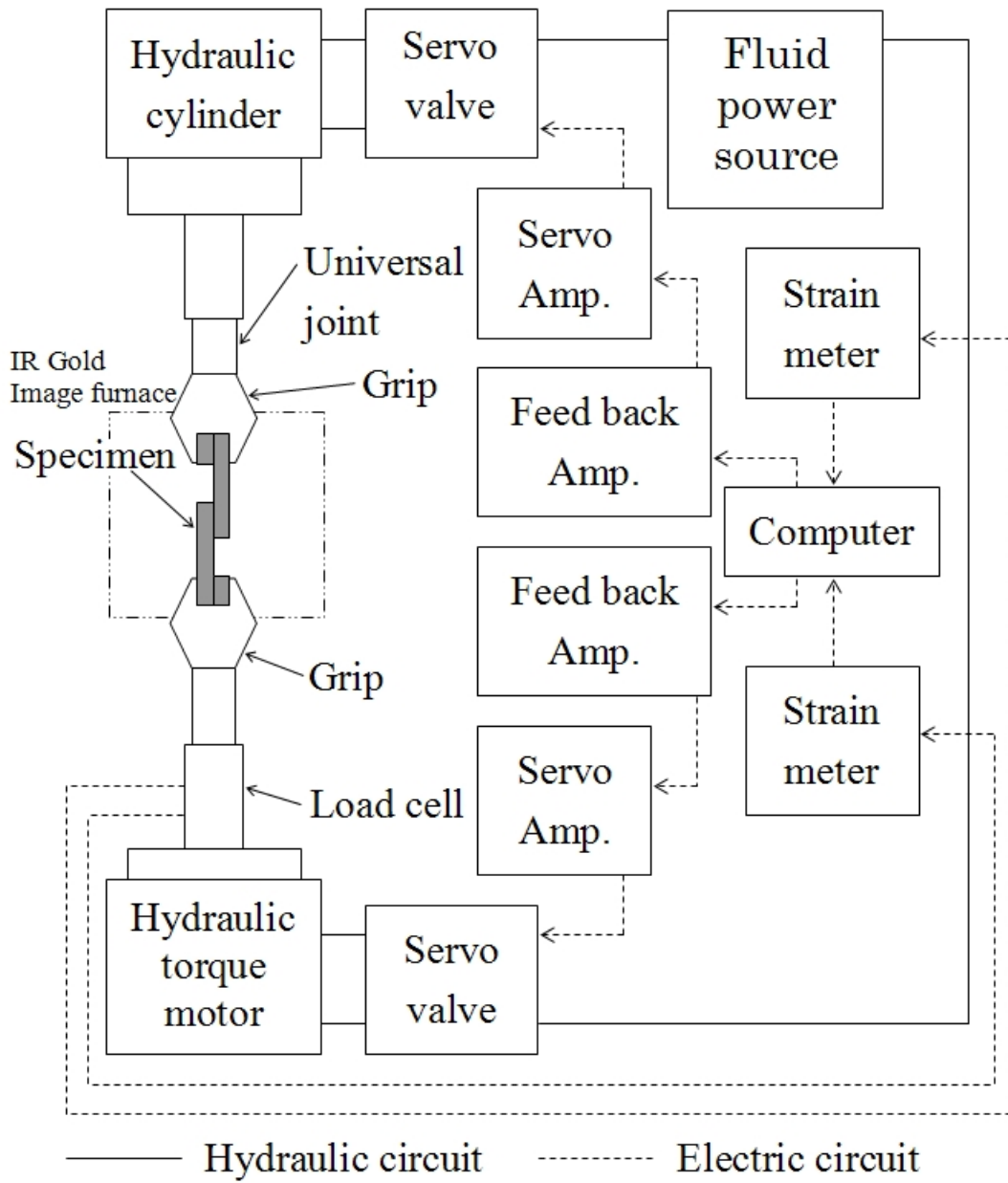


Fig.16 Experimental equipment system.

2.9 接着強度 A_{st} の定義

本研究では接着強度 A_{st} を用いた。Fig.17 に接着強度 A_{st} の概略図を示す。接着強度 A_{st} は接着継手に引張負荷を加えて、破断した際の負荷荷重 F を接着面積 $W \times L_b$ (mm²) で除した値であり、接着面積に依存した強度である。以下の式(1)より算出する。

$$A_{st} = F/A \cdots (1)$$

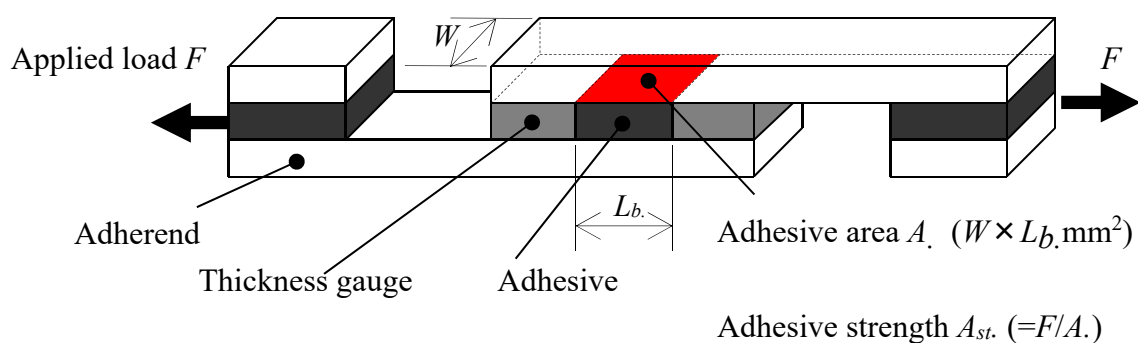


Fig.17 Safe of Single lap joint.

2.10 オープンタイムが接着強度に及ぼす影響

赤外分光分析及びラマン分析の結果より，本研究で用いた接着剤は外気に触れるとともに反応が始まる。そこで，接着剤を被着体に塗布後，接着するまでの時間(オープンタイム)と接着強度について実験的に調べた。接着時及び硬化中の湿度 RH は $70\pm 0.5\%$ ，温度 T_c は $23\pm 0.5^\circ\text{C}$ とし，硬化時間は 96 時間とした。また，接着層厚さ A_t は 0.2mm とした。オープンタイム O_t と接着強度 A_{st} との関係を Fig.18 に示す。オープンタイム $O_t = 3\text{min}$ まで接着強度に変化はほとんど見られなかった。それに対して， $O_t = 5\text{min}$ 以降では接着強度は低下する傾向が見られた。すなわち，接着剤が外気に触れることにより，接着剤の表面が硬化したため，接着時に接着剤同士が接着できなかったと考えられる。

以上の結果より，本研究で用いた接着剤はオープンタイム 3 分以内とすることで接着強度にほとんど影響を及ぼさないことを実験により示した。本研究では，全ての実験においてオープンタイムを 60 秒以内とした。

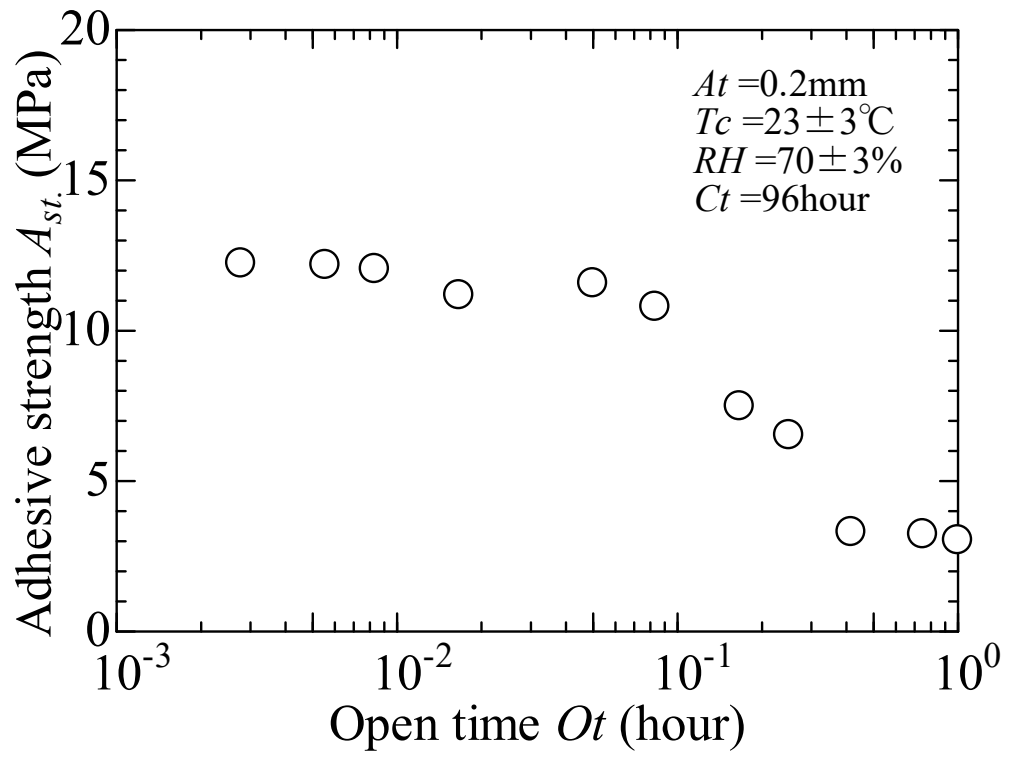
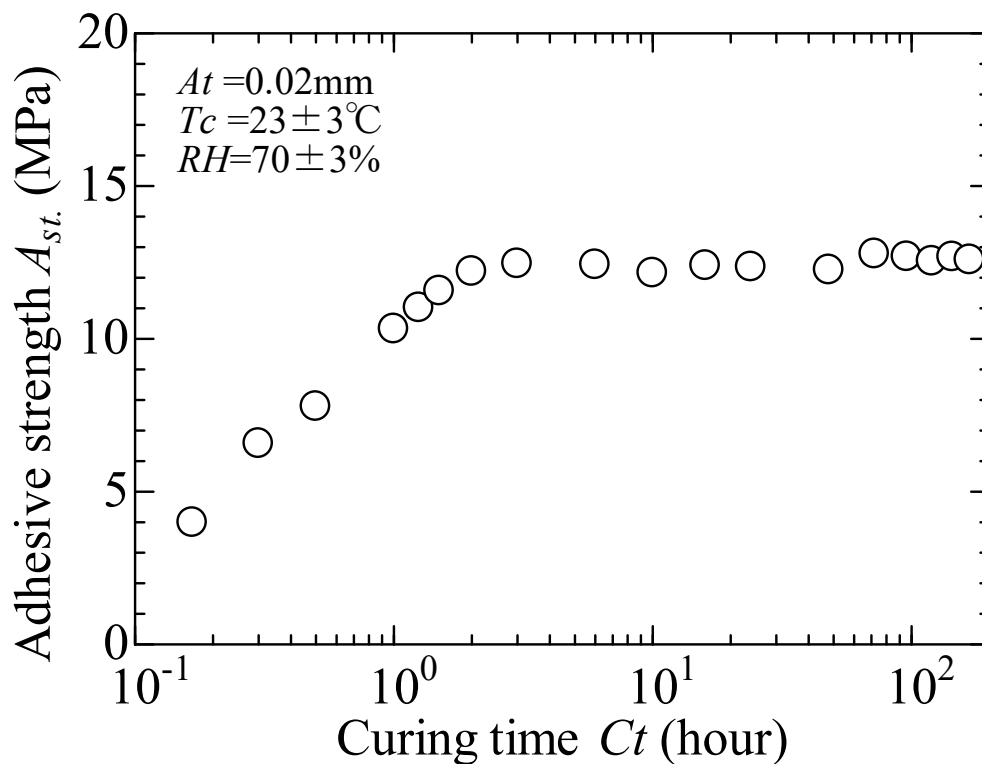


Fig.18 Relationship between open time O_t and adhesive strength A_{st} .

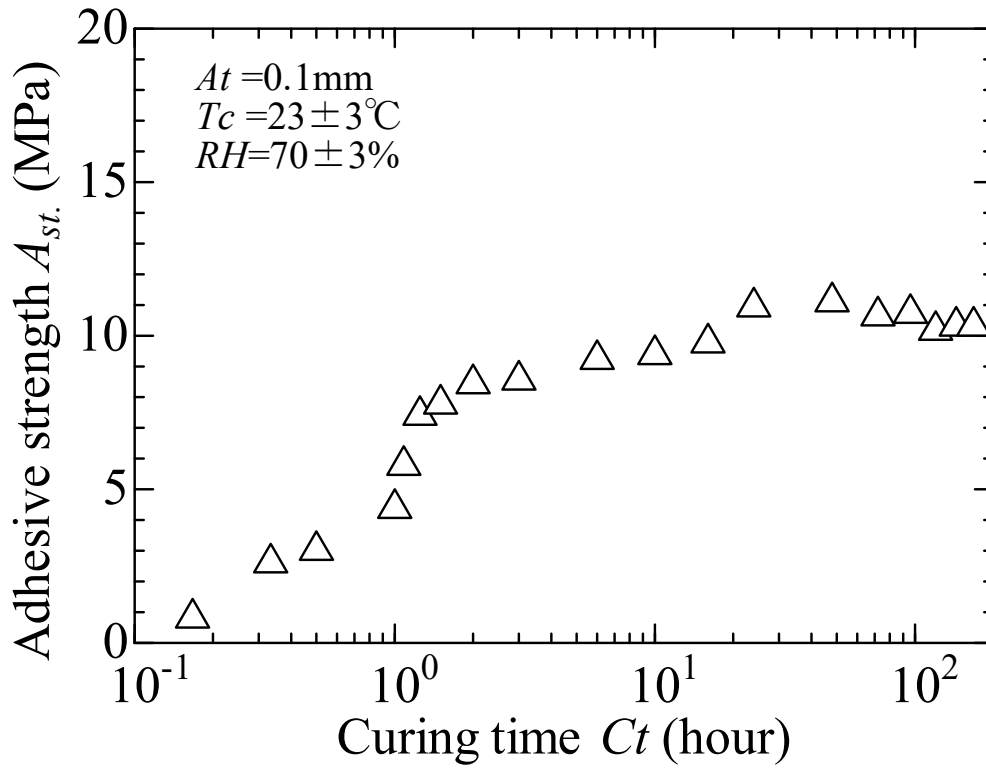
2.11 硬化時間が接着強度に及ぼす影響

硬化時間が接着強度に及ぼす影響について調べた。接着してから 10 分間, 30 分間, 1 時間, 3 時間, 6 時間, 1 日(24 時間)から 7 日(168 時間)を 24 時間刻みで硬化させた。硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} との関係について, 接着層厚さ $At = 0.02\text{mm}$ の場合, 接着層厚さ $At = 0.1\text{mm}$ の場合, 接着層厚さ $At = 0.5\text{mm}$ の場合を Fig.19(a), (b)及び(c)に示す。

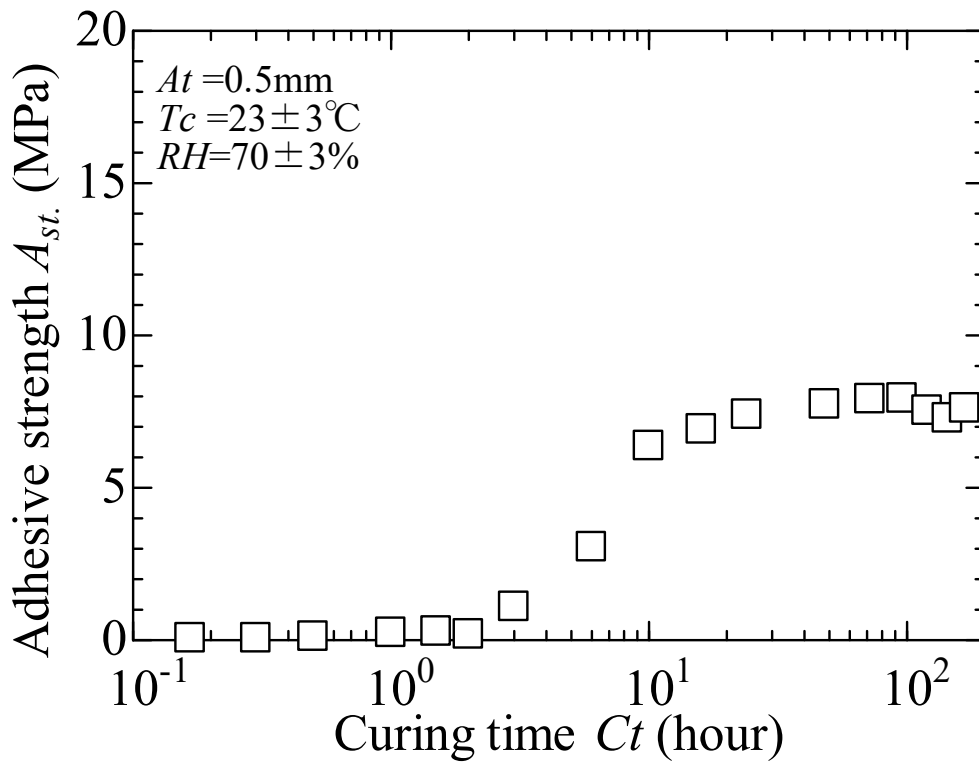
接着層厚さ $At = 0.02\text{mm}$ の場合, 硬化時間 6 時間, 接着層厚さ $At = 0.1\text{mm}$ の場合, 硬化時間 24 時間, 接着層厚さ $At = 0.5\text{mm}$ の場合, 硬化時間 96 時間において接着強度 A_{st} はそれぞれ最大となり, その後ほぼ一定の値に収束した。そこで, 接着層厚さと接着強度との関係について調べた。



(a) Adhesive thickness $At = 0.02\text{mm}$



(b) Adhesive thickness $A_t = 0.1\text{mm}$



(c) Adhesive thickness $A_t = 0.5\text{mm}$

Fig. 19 Relationship between curing time Ct and adhesive strength $A_{st.}$

2.12 接着層厚さが接着強度に及ぼす影響

接着層厚さと接着強度との関係を Fig.20 示す。接着強度 A_{st} は Fig.19 に示した接着強度 A_{st} が収束した硬化時間 96 時間の値とした。実験より接着層厚さ At が厚くなるとともに接着強度 A_{st} は低下する傾向が見られた。

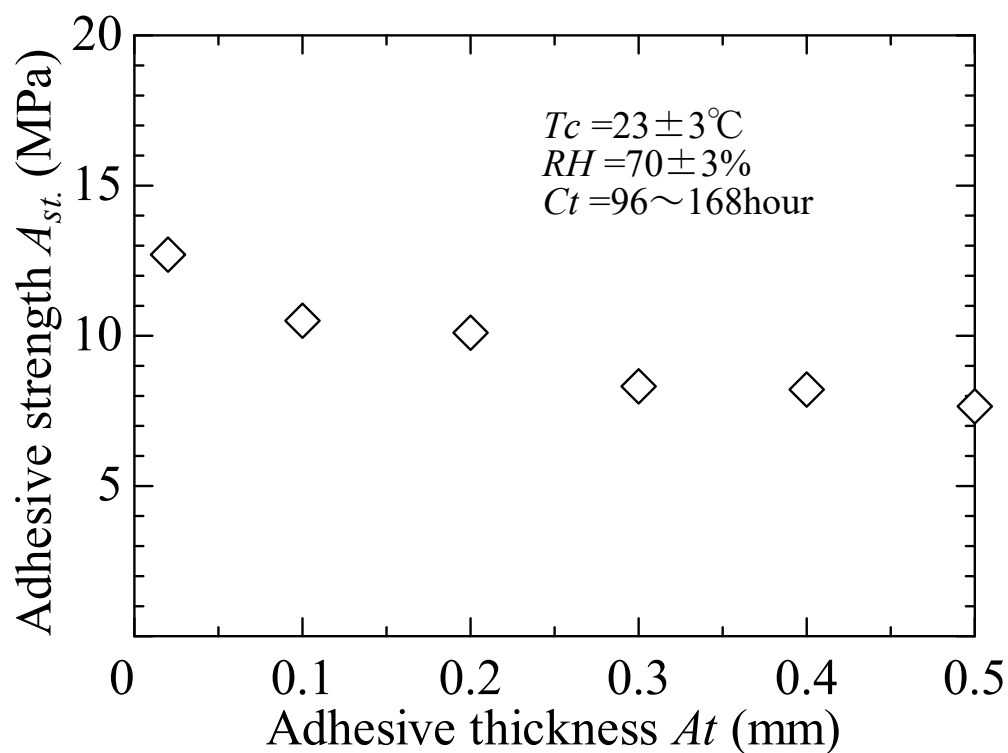
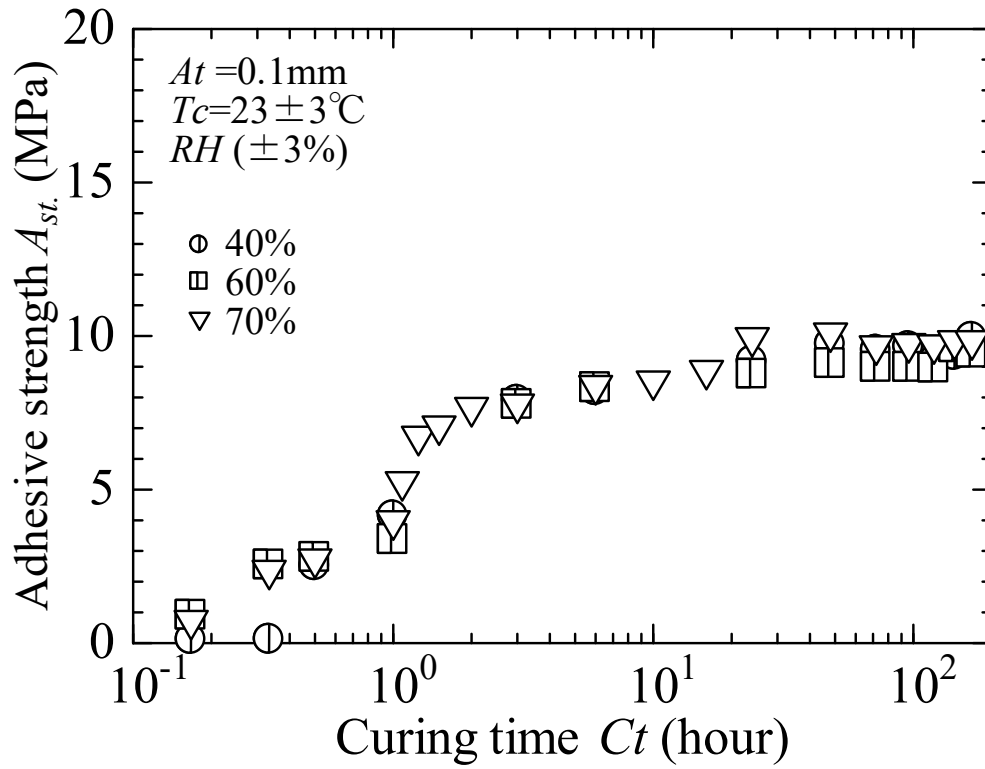


Fig.20 Relationship between adhesive thickness At and adhesive strength A_{st} .

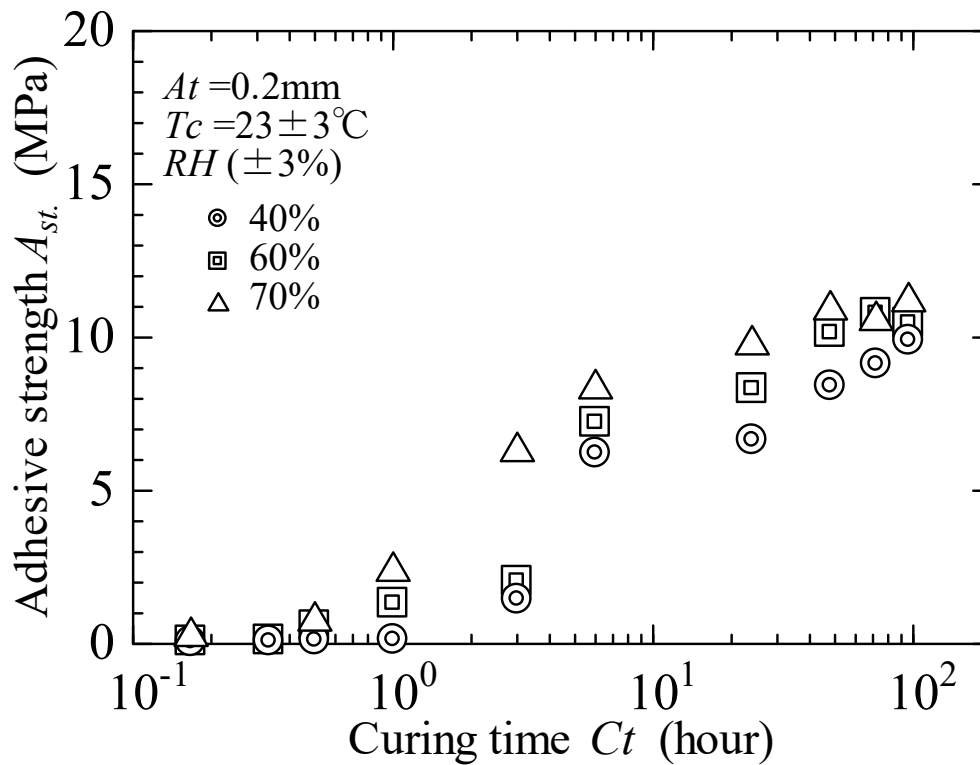
2.13 湿度が接着強度に及ぼす影響

接着時及び硬化時の湿度が接着強度に及ぼす影響について調べた。接着時及び硬化時の湿度 RH は $40\sim 70\pm 0.5\%$ 、温度は $23\pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} との関係について、接着層厚さ $At = 0.1\text{mm}$ の場合、接着層厚さ $At = 0.2\text{mm}$ の場合を Fig.21 (a), (b) に示す。

接着層厚さに関わらず、湿度が高くなるとともに、接着強度が発現する硬化時間が短くなる傾向が見られた。それに対して、硬化時間 96 時間までの結果から、硬化時間 Ct が長くなるとともに、接着強度 A_{st} は湿度 RH に関わらず、ほぼ一定の値となった。この結果から、シアノアクリレート系接着剤を接着接合に用いる場合、十分な硬化時間を確保することが出来れば接着強度はほぼ一定となり、接着時及び硬化時の湿度の影響が少ないことを実験的に示した。



(a) Adhesive thickness $At = 0.1\text{mm}$



(b) Adhesive thickness $At = 0.2\text{mm}$

Fig.21 Relationship between curing time Ct and adhesive strength A_{st} .

2.14 破断面

接着面積 $25 \times 25 \text{mm}^2$ ，接着層厚さ $A_t = 0.2 \text{mm}$ ，硬化時の湿度 $RH = 70 \pm 0.5\%$ における硬化時間 10 分，30 分及び 96 時間の各破断面を Fig.22 (a)，(b)及び(c)に示す。それぞれの接着強度は(a) $A_{st} = 0.03 \text{MPa}$ ，(b) $A_{st} = 0.63 \text{MPa}$ 及び(c) $A_{st} = 11.93 \text{MPa}$ である。硬化時間 10 分では，接着面全体が未硬化であったが，硬化時間が経過するとともに，接着面の周囲から硬化する傾向が見られた。さらに，硬化時間 96 時間では，接着面のほぼ全面で硬化が終了したことを観察することができた。このことは，接着強度が硬化時間の経過とともに増加した結果と一致する。

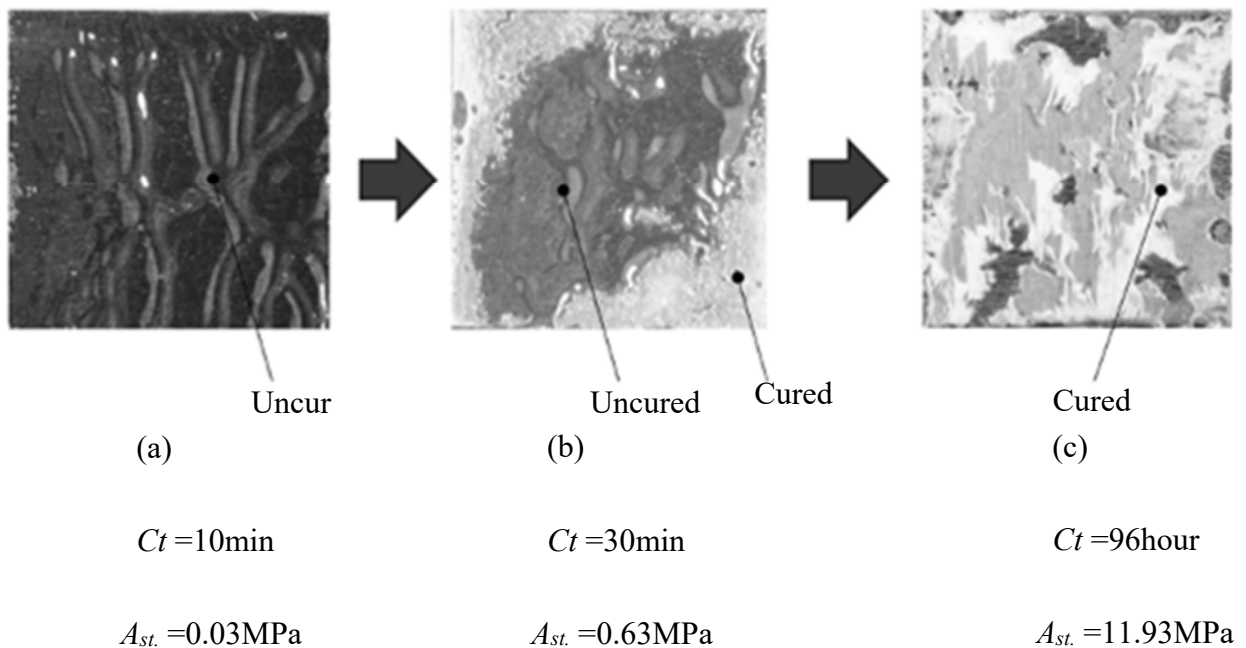


Fig.22 Fractured surfaces.

2.15 硬化時間と接着強度及び二重結合との関係

接着層厚さ $A_t = 0.02\text{mm}$, 硬化時の湿度 $RH = 40 \pm 0.5\%$ における硬化時間 C_t と接着強度 A_{st} 及び $C=C$ (二重結合)におけるラマン散乱強度との関係を Fig.23 に示す。接着強度 A_{st} は硬化時間 6 時間においては最大となり、その後ほぼ一定の値に収束した。それに対して、 $C=C$ (二重結合)のラマン散乱強度は硬化時間 40 分において最も低くなり、その後ほぼ一定の値に収束した。このとき、硬化時間 C_t と接着強度 A_{st} との関係は、硬化時間 C_t と $C=C$ (二重結合)のラマン散乱強度との関係と逆相関となる傾向が見られた。

以上の結果より、シアノアクリレート系接着剤の硬化は $C=C$ (二重結合)のラマン散乱強度が減少するとともに接着強度は発現し、 $C=C$ (二重結合)のラマン散乱強度が一定となることによって硬化が終了するとともに、接着強度は収束することを示唆している。

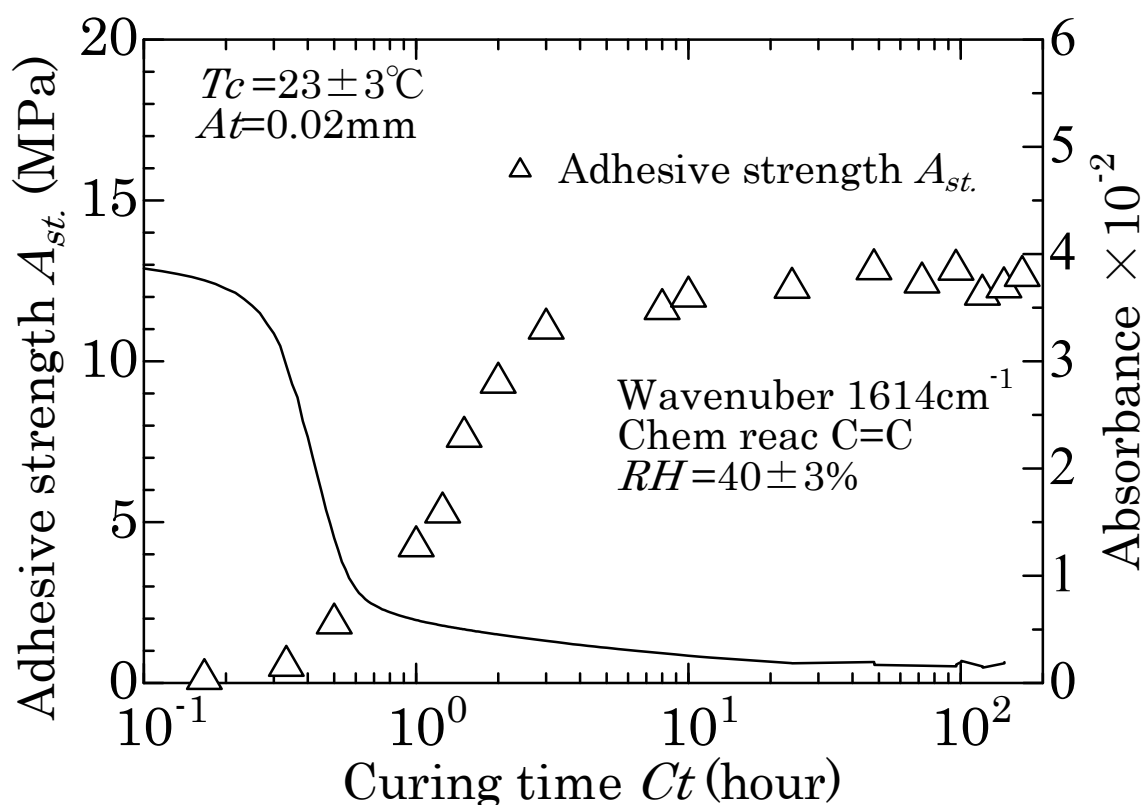


Fig.23 Relationship amongst curing time C_t , adhesive strength A_{st} and $C=C$ bonding absorbance.

2.16 結言

本章ではシアノアクリレート系接着剤(ジェルタイプ)の重合反応による接着剤の硬化過程と接着強度の関係を赤外分光分析とラマン分析を用いて調べた。次に、単純重ね合せ接着継手を用いて引張試験を行い、接着時及び硬化時の湿度、硬化時間及び接着層厚さが接着強度に及ぼす影響について実験的に調べた。最後に、接着強度と重合反応の分析結果との相関関係について調べた。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) 赤外分光分析とラマン分析を用いてC=C(二重結合)及びC≡N(三重結合)のスペクトル値を測定した。どちらの分析方法を用いても、硬化時間が経過するとともに、C=C(二重結合)及びC≡N(三重結合)の吸光度は低下した。すなわち、硬化するとともに、C=C(二重結合)及びC≡N(三重結合)が減少していることを示唆している。
- (2) 接着剤を被着体に塗布後、接着するまでの時間(O_t : オープンタイム)と接着強度について実験的に調べた。 $O_t = 3\text{min}$ まで接着強度に変化はほとんど見られなかった。それに対して、 $O_t = 5\text{min}$ 以降では接着強度は低下する傾向が見られた。すなわち、接着剤が外気に触れることにより、接着剤の表面が硬化したため、接着時に接着剤同士が接着できなかつたと考えられる。以上の結果より、本研究で用いた接着剤はオープンタイム3分以内とすることで接着強度にほとんど影響を及ぼさないことを実験により示した。
- (3) 接着層厚さと接着強度との関係は実験より接着層厚さ A_t が厚くなるとともに接着強度 A_{st} は低下する傾向が見られた。また、硬化時間96時間において接着強度 A_{st} はそれぞれ最大となり、その後ほぼ一定の値に収束した。
- (4) 接着時及び硬化時の湿度が接着強度に及ぼす影響について調べた。湿度が高くなる

とともに、接着強度が発現する硬化時間が短くなる傾向が見られた。それに対して、硬化時間 Ct が長くなるとともに、接着強度 A_{st} は湿度 RH に関わらず、ほぼ一定の値となった。アノアクリレート系接着剤を接着接合に用いる場合、十分な硬化時間を確保することが出来れば、接着時及び硬化時の湿度に関わらず、接着強度はほぼ一定となることを実験的に示した。

- (5) 硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} 及び $C=C$ (二重結合)におけるラマン散乱強度との関係を調べた。接着強度 A_{st} は硬化時間6時間においては最大となり、その後ほぼ一定の値に収束した。それに対して、 $C=C$ (二重結合)のラマン散乱強度は硬化時間40分において最も低くなり、その後ほぼ一定の値に収束した。このとき、硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} との関係は、硬化時間 Ct と $C=C$ (二重結合)のラマン散乱強度との関係と逆相関となる傾向が見られた。

以上の結果より、シアノアクリレート系接着剤の硬化は $C=C$ (二重結合)のラマン散乱強度が減少するとともに接着強度が発現し、 $C=C$ (二重結合)のラマン散乱強度が一定となることによって硬化が終了するとともに、接着強度は収束することを示唆している。

第3章 接着面の寸法と形状

3.1 緒言

第2章で示した破断面の結果からシアノアクリレート系接着剤は空気中の水分と反応して外側から硬化が始まることを実験的に示した。対して、構造用接着剤として多用されているエポキシ系接着剤は加熱発熱反応に接着層内部から硬化が始まるとされている^{121)~122)}。構造用接着剤として用いられることの多いエポキシ系接着剤と硬化のメカニズムが異なるため、従来の規格による試験片形状でシアノアクリレート系接着剤の接着強度が求められるのか調べる必要がある。しかし、シアノアクリレート系接着剤はエンジニアリング接着剤として使用されているものの、構造用接着剤として用いられていないため、試験片形状についての検証はほとんど行われていない¹²³⁾。その為、接着面の形状及び寸法がその接着強度に及ぼす影響を予め調べる必要がある。また、構造用接着剤としてシアノアクリレート系接着剤は検討されていないため、接着強度と重合反応それぞれの関係について詳細に調べた研究はほとんどない。

そこで本章では、単純重ね合せ継手を用いて、接着面の形状及び寸法がシアノアクリレート系接着剤の接着強度に及ぼす影響について調べるとともに、接着強度と重合反応の結果との相関関係について調べた¹²⁴⁾。

3.2 接着条件及び硬化条件

接着時及び硬化中の湿度 RH は $40\pm 0.5\%$ 、温度 T_c は $23\pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。接着時と同環境下で硬化を行った。また、接着中の湿度管理及び硬化中の湿度管理には前章に述べたグローブボックスとドライデジケーターを用いた。なお、接着剤を被着体に塗布後、接着するまでの時間(オープンタイム)は前章の実験結果から 60 秒以内とした。硬化時間は接着してから 10 分間、30 分間、1時間、3時間、6時間、1日(24 時間)から 7 日(168 時間)を 24 時間刻みで硬化させた。

3.3 試験片形状

第 3 章と同様に試験片形状は単純重ね合せ継手とした。試験片形状及び寸法を Fig. 24 に示す。板厚は 8.0mm ,接着層厚さは、接着層の両端に貼付したフィルムを用いて $A_t \doteq 0.2\text{mm}$ とした。また、単純重ね合せ継手の重ね合せ部の長さは $L_o = 75\text{ mm}$ と一定とし、接着長さは接着層の両端に貼付したフィルムを用いて接着長さ $L_b = 5\sim 60\text{mm}$ 、接着幅 $w = 5\sim 60\text{mm}$ とした。すなわち、接着面積を $L_b \times w\text{ mm}^2$ の矩形形状として単純重ね合せ継手を製作した。

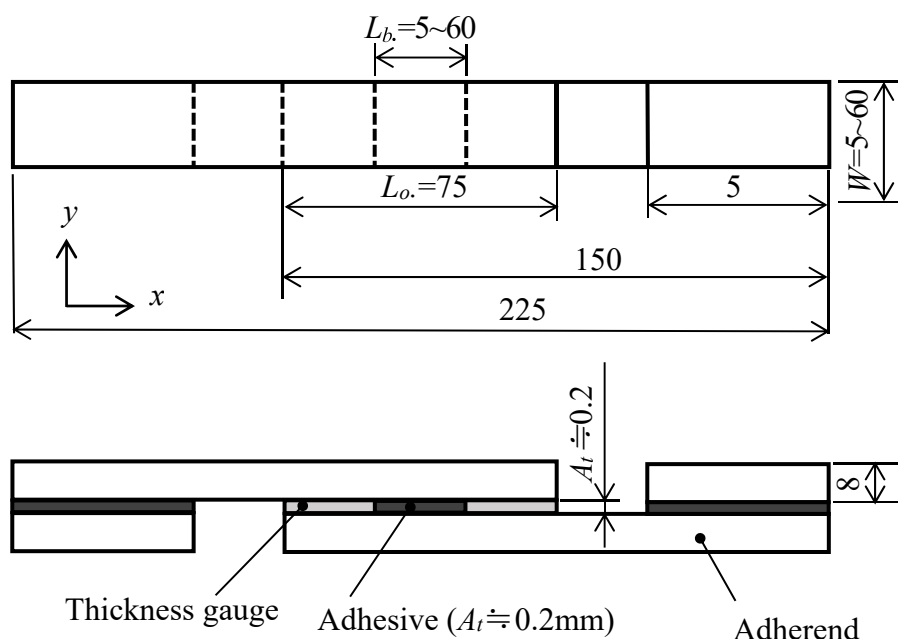


Fig. 24 Shape and dimensions of specimen.

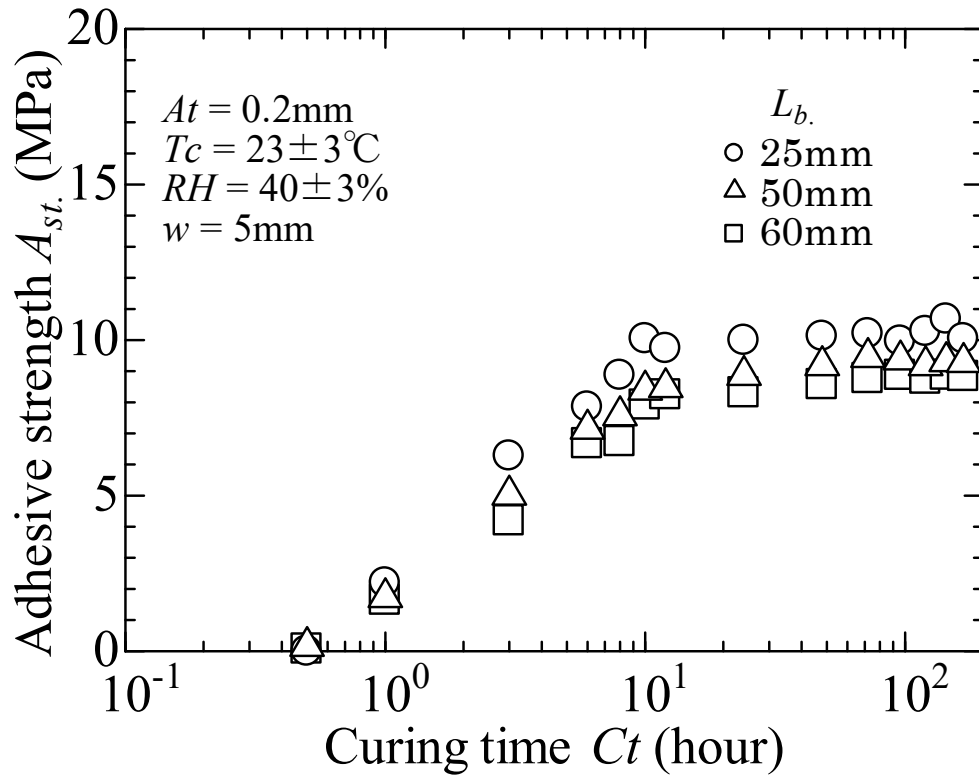
3.4 接着強度及び実験方法

前章と同様に接着継手の強度を評価する方法として接着強度 A_{st} を用いた。接着強度 A_{st} は接着継手に引張負荷を加え破断時の負荷荷重 F を接着面積 $L_b \times w \text{ mm}^2$ で除した値であり、接着面積に依存した強度である。強度実験にも前章と同様の多軸応力試験機を用いた。強度試験は負荷速度 (被着体の最小断面積で除した応力値) $\sigma = 1 \text{ MPa/s}$ を加えて行った。なお、接着継手への負荷はユニバーサルジョイントを用いて負荷時のミスアライメントを小さくした。実験は各接着継手に対して3回以上とし、接着強度 A_{st} は平均値とした。

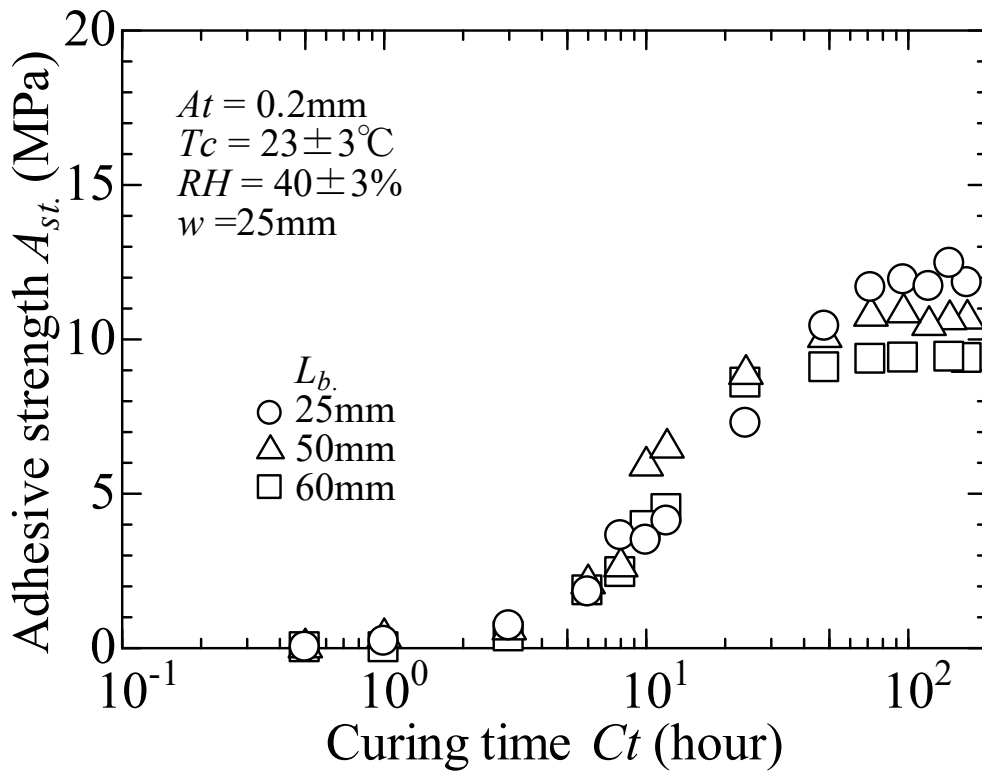
3.5 接着長さが接着強度に及ぼす影響

シアノアクリレート接着剤において継手形状が及ぼす影響を調べるために、最初に接着長さ L_b を変えた実験を行った。各接着長さにおける硬化時間 C_t と接着強度 A_{st} との関係を Fig.25(a), (b)にそれぞれ示す。接着長さ L_b に関わらず、硬化時間 C_t が経過するにつれて、接着強度 A_{st} が上昇し硬化時間 C_t が 96 時間を過ぎてから接着強度 A_{st} は一定の値となる傾向が見られた。

湿度 $RH=40\%$ 及び $RH=70\%$ における接着長さ L_b と接着強度 A_{st} の関係について Fig.26(a), (b)にそれぞれ示す。湿度に関わらず、接着長さ $L_b=10\text{mm}$ 近傍において接着強度 A_{st} が最大となった。また、接着長さ L_b が長くなるにつれて接着強度 A_{st} は下がる傾向が見られた。さらに、接着長さ $L_b=20\text{mm}$ から長くなるにつれて、接着強度 A_{st} は一定の値となる傾向となり、接着長さ $L_b=50\text{mm}$ 以上から徐々に下がる傾向が見られた。

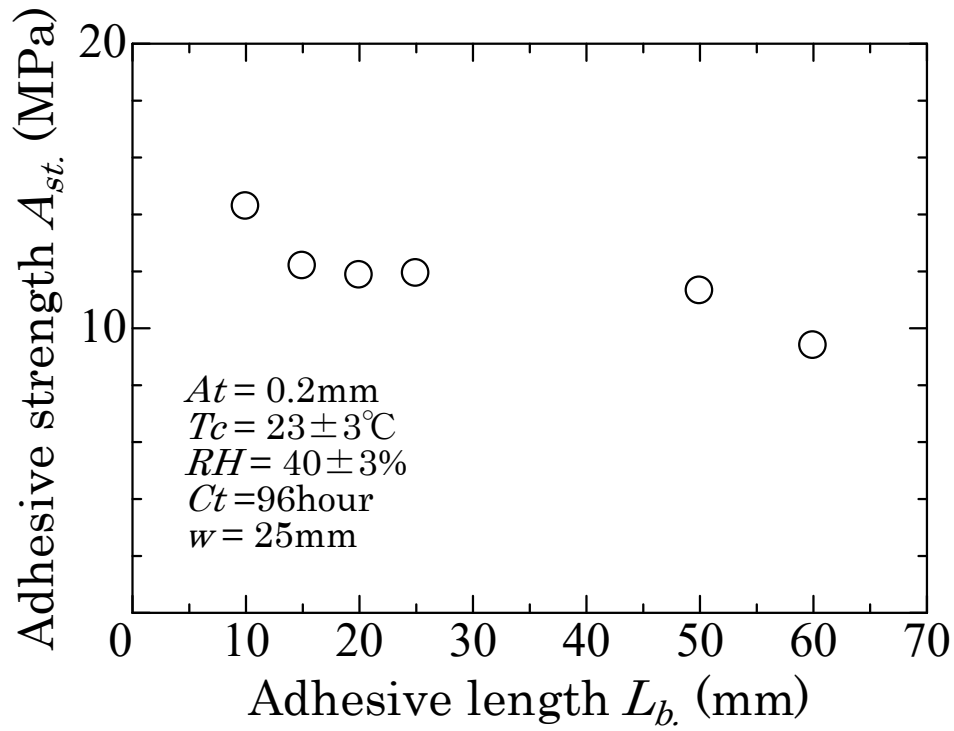


(a) Adhesive width $w = 5\text{mm}$

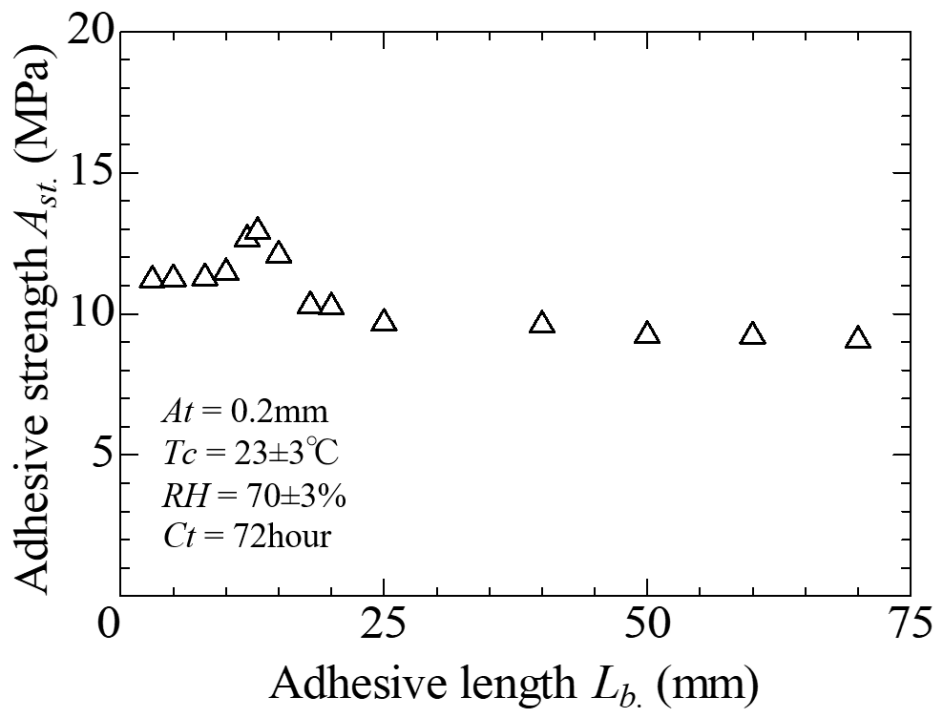


(b) Adhesive width $w = 25\text{mm}$

Fig.25 Relationship between curing time Ct and adhesive strength A_{st} .



(a) $RH = 40\%$



(b) $RH = 70\%$

Fig.26 Relationship between adhesive length $L_b.$ and adhesive strength $A_{st.}$

3.6 接着幅が接着強度に及ぼす影響

シアノアクリレート接着剤において継手形状が及ぼす影響を調べるために、接着幅を変えた実験を行った。接着長さ $L_b=25\text{mm}$ における硬化時間 C_t と接着強度 A_{st} との関係を Fig.27 に示す。接着幅 w が狭くなると接着強度が発現するまでの時間が短くなる傾向が見られた。そこで、硬化時間 $C_t=96$ 時間、接着長さ $L_b=25\text{mm}$ とし、接着幅 w が接着強度 A_{st} に及ぼす影響について調べた。接着幅 w と接着強度 A_{st} との関係を Fig.28 に示す。接着幅 w が接着強度 A_{st} に及ぼす影響はほとんど見られなかった。

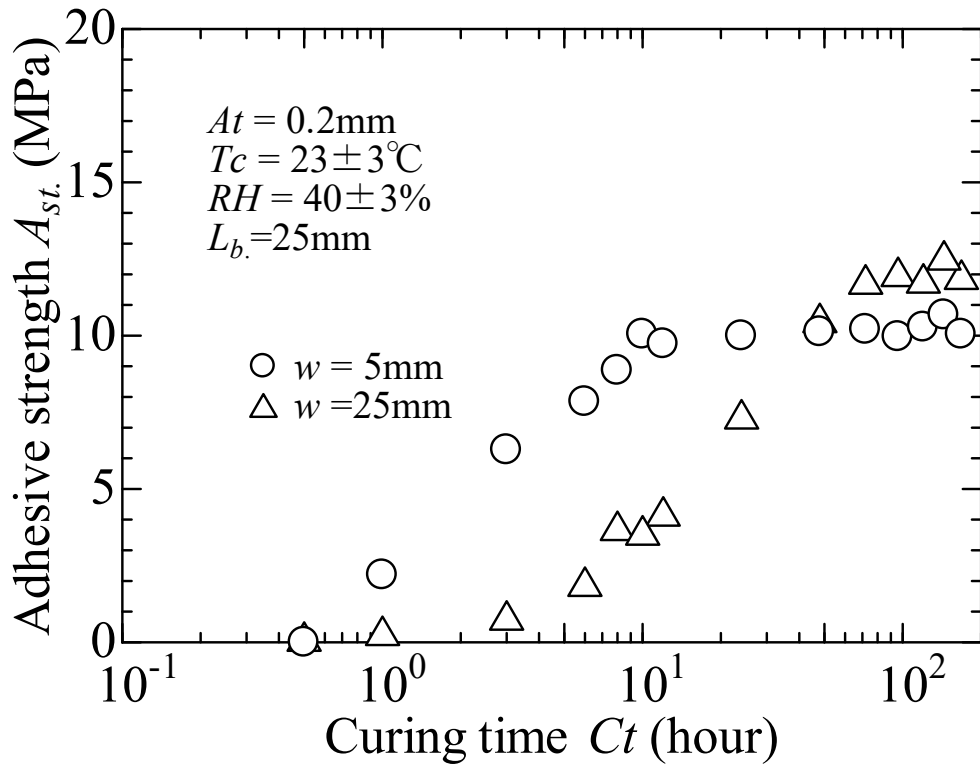


Fig.27 Relationship between curing time Ct and adhesive strength A_{st} .

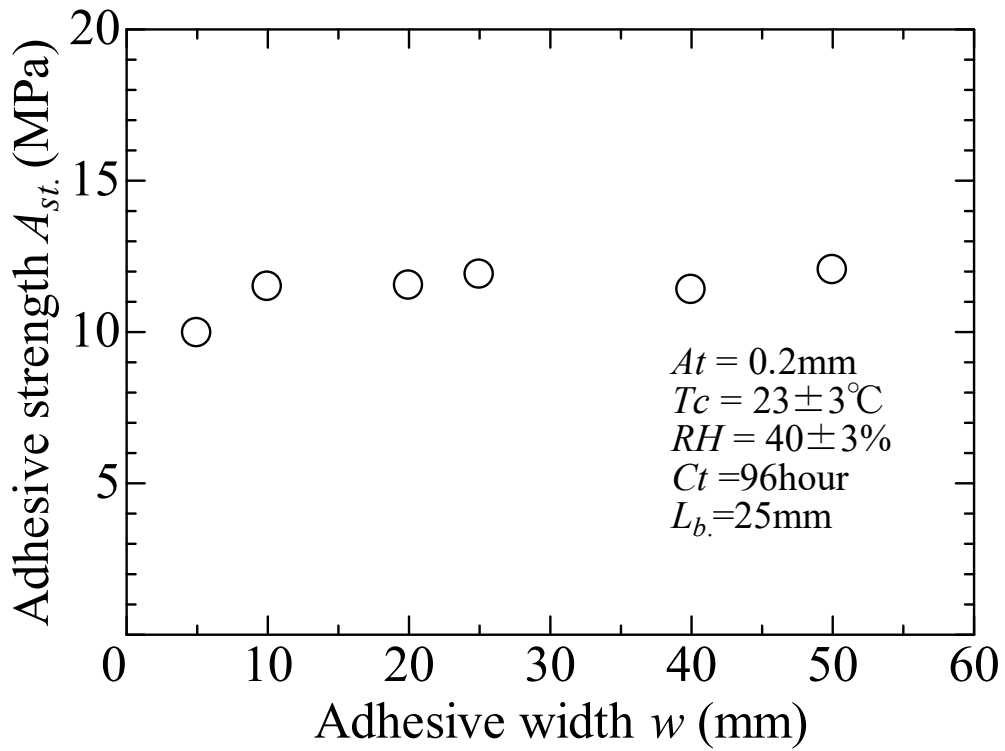
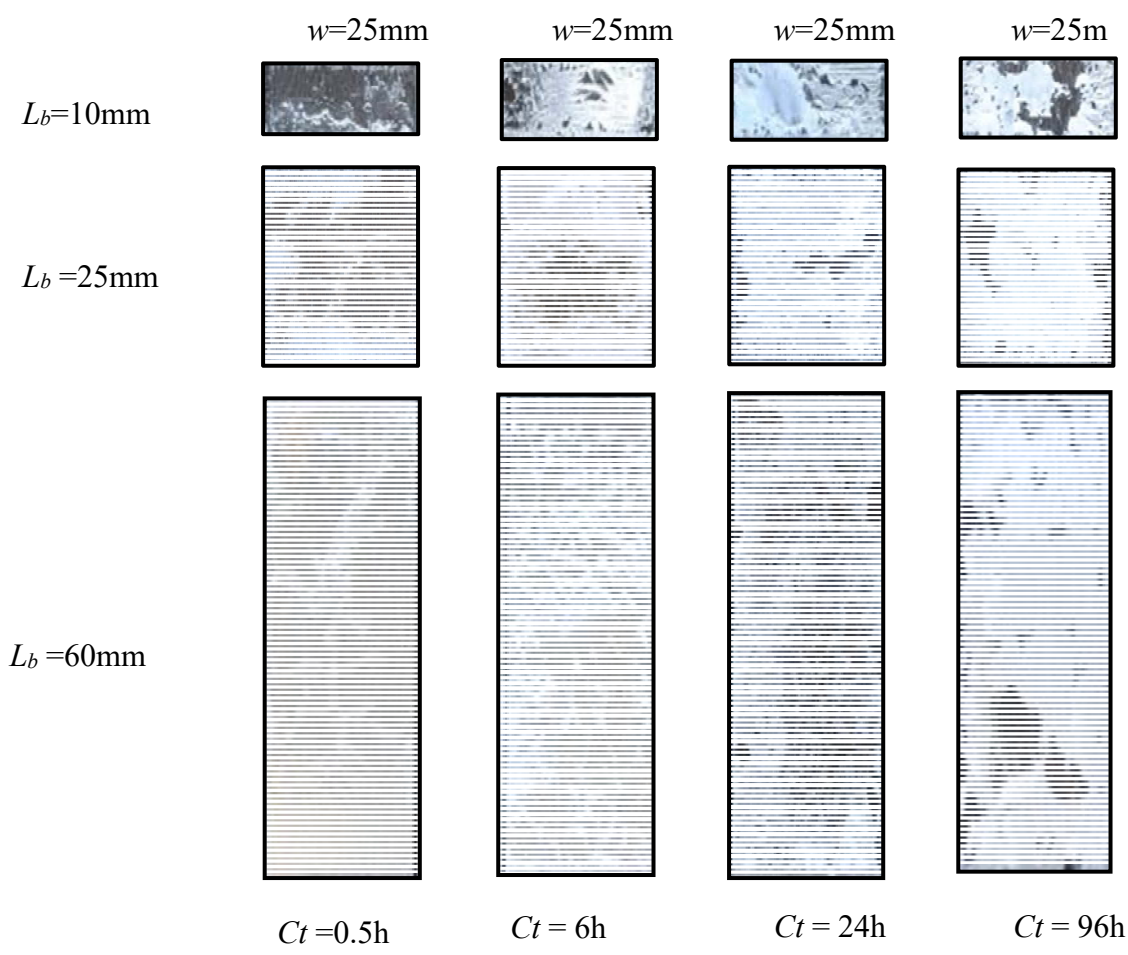


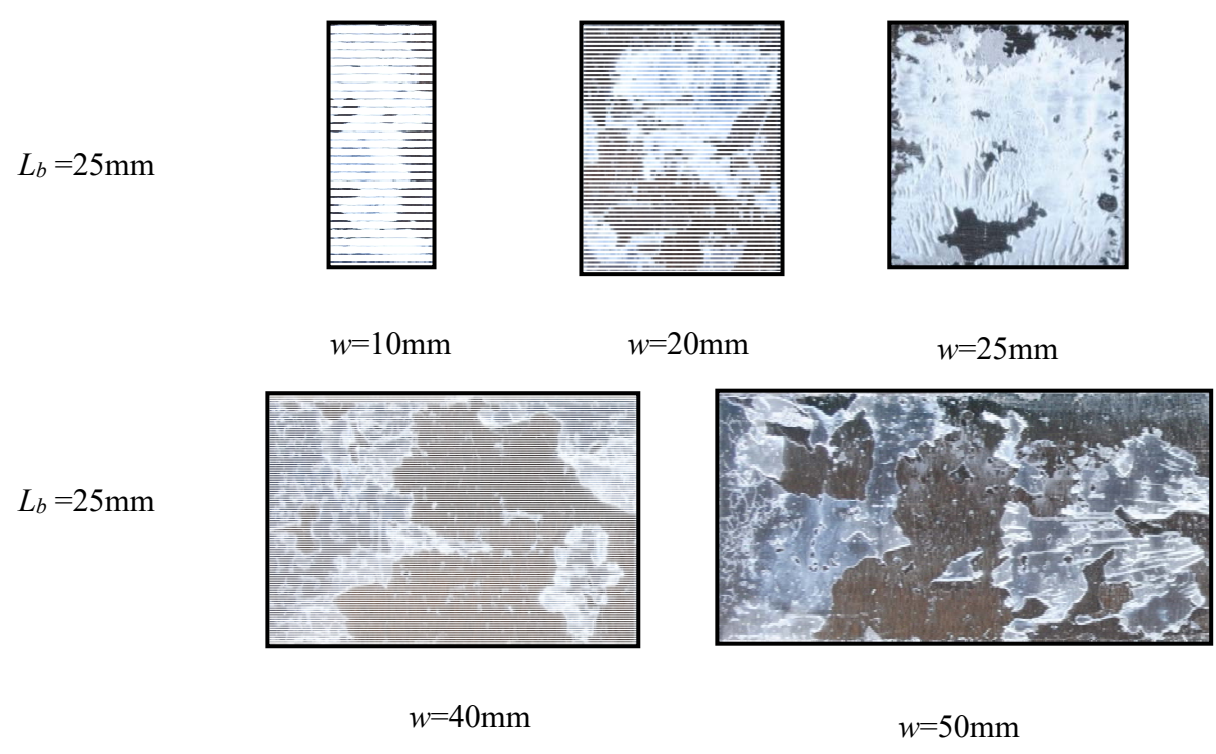
Fig.28 Relationship between adhesive width w and adhesive strength A_{st} .

3.7 破断面

接着幅 $w = 25\text{mm}$ における各破断面を Fig.29 (a)に示す。硬化時間 30 分では、接着長さが長くなるほど未硬化の部分が多くなる傾向が見られた。硬化時間が経過するとともに、接着長さに関わらず、接着面の周囲から硬化する傾向が見られた。さらに、硬化時間 96 時間では、接着面のほぼ全面で硬化が終了したことを観察することができた。硬化時間 96 時間における各破断面を Fig.29 (b)に示す。接着面の形状及び寸法に関わらず、凝集破壊となる傾向が見られた。以上の結果は、接着強度が硬化時間の経過とともに増加した結果と一致する。



(a) Adhesive width $w=25\text{mm}$



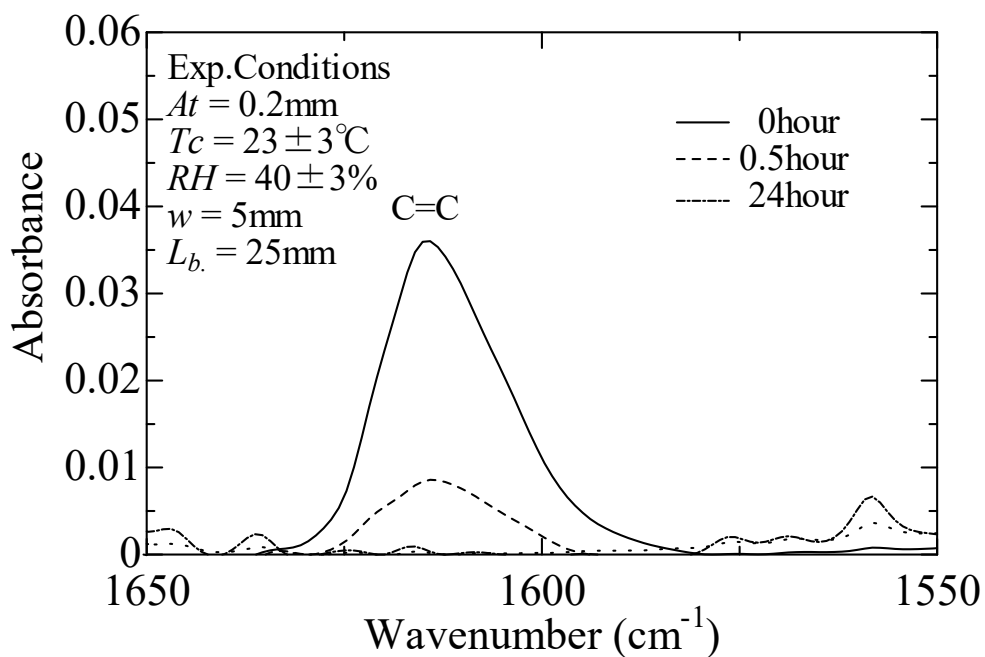
(b) Curing time $Ct=96\text{hour}$

Fig.29 Fractured surfaces.

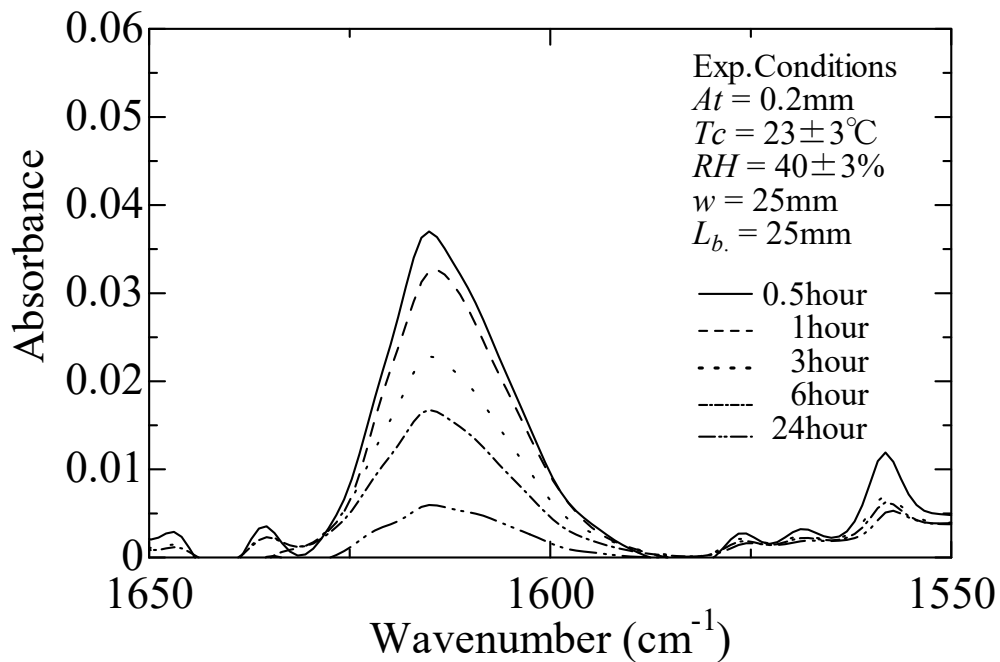
3.8 硬化時間と接着剤の二重結合との関係

前章と同様に接着剤の硬化過程を調べるため、赤外分光分析(以下、FT/IR とする)を用いて引張試験後の破断面について赤外吸収スペクトルを用いて測定した。FT/IR には、FT/IR4600+ATR PRO ONE(日本分光製)及び FT/IR6600+ RF-81S (日本分光(株)製)を用いた。本章では接着剤の硬化過程を表す C=C(二重結合)について調べた。なお、C=C(二重結合)の吸光度は 1620cm^{-1} 近傍における値とし、FT/IR の測定は接着剤を塗布した引張試験後の破断面とし、測定箇所は破断面の中央(①)とした。

C=C(二重結合)付近の赤外吸収スペクトルについて接着幅 $w = 5\text{mm}$, $w = 25\text{mm}$ の結果を Fig.30(a)及び(b)にそれぞれ示す。接着幅 w に関わらず、硬化時間 Ct の経過とともに C=C(二重結合)の値が減少していく傾向が見られた。すなわち、硬化時間 Ct の経過とともに C=C(二重結合)が C-C(単結合)に変化したことを示唆している。



(a) Adhesive width $w = 5\text{mm}$



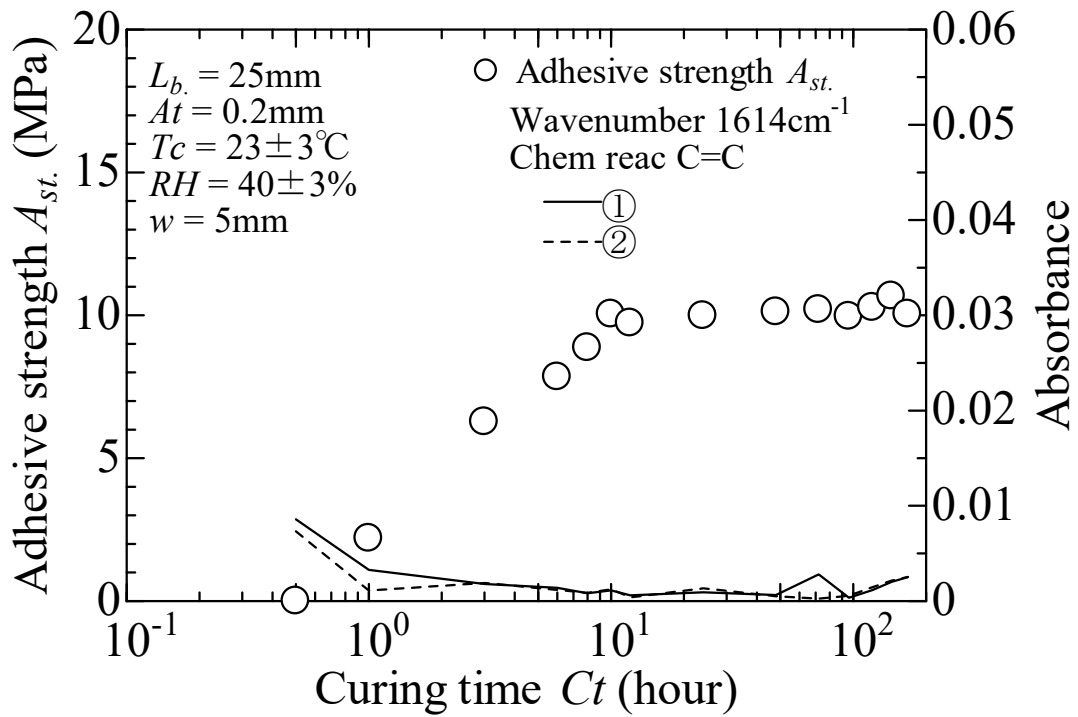
(b) Adhesive width $w = 25\text{mm}$

Fig.30 Infrared absorption spectra.

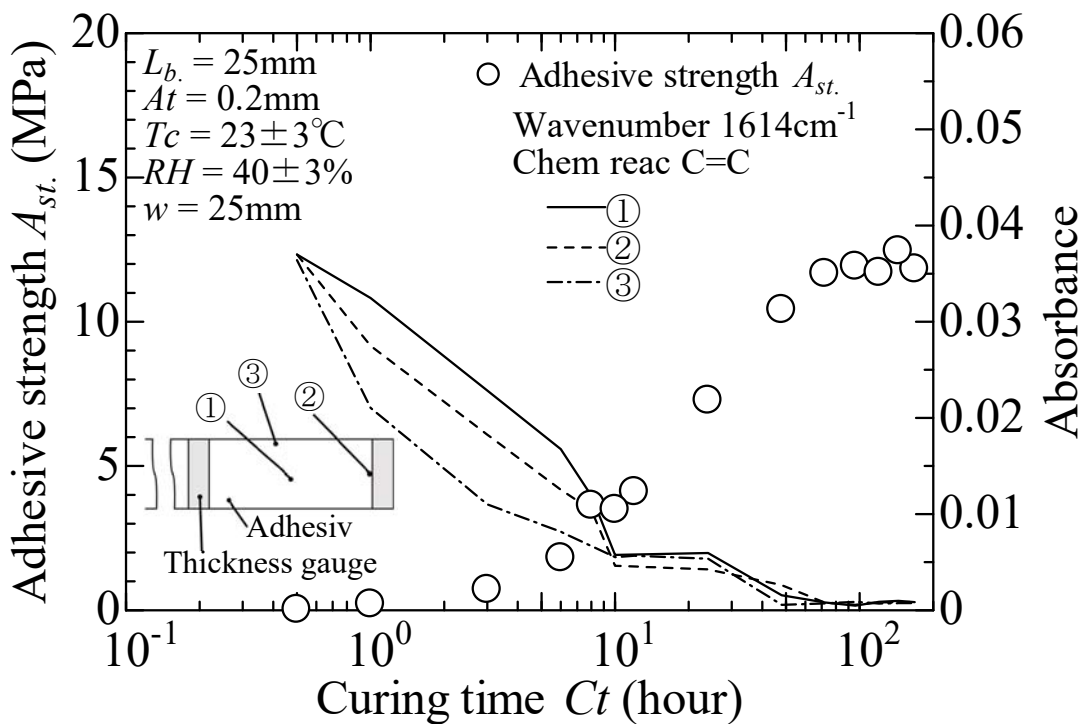
3.9 接着強度と硬化時間及び二重結合との関係

接着強度 A_{st} と硬化時間 Ct 及び C=C(二重結合)との関係を調べた。接着幅 $w = 5\text{mm}$ における硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} 及び二重結合との関係を Fig.31(a)に示す。測定箇所は破断面の中央(①)及び破断面の右端部(②)とした。接着強度と硬化時間の関係を見ると、24 時間を過ぎてから接着強度がほぼ一定になる傾向があり、FT/IR で測定した C=C(二重結合)の吸光度と硬化時間との関係を見ると、硬化時間が増加するとともに、C=C(二重結合)の値が徐々に減少し、24 時間を過ぎてから一定の値となる傾向が見られた。また、破断面の右端部(②)は、中央(①)と比較すると C=C(二重結合)が減少している。これは、空気に触れている面の多い端部から接着剤が硬化していることを示唆している。

次に、接着幅 $w = 25\text{mm}$ における硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} 及び二重結合との関係を Fig.31 (b)に示す。測定箇所は破断面の中央(①)、破断面の右端部(②) 及び破断面の上端部(③)とした。接着強度 A_{st} と硬化時間 Ct の関係を見ると、96 時間を過ぎてから接着強度 A_{st} がほぼ一定になる傾向が見られた。このとき、C=C(二重結合)の値と硬化時間 Ct との関係を見ると、硬化時間 Ct が増加するとともに、C=C(二重結合)の値が徐々に低下し、96 時間を過ぎてからはほぼ一定の値となる傾向が見られた。また、破断面の中央(①)は、他の測定箇所と比較すると硬化時間 Ct が 24 時間以下では C=C(二重結合)の値が高く、右端部(②) 及び上端部(③)では C=C(二重結合)の値が低い傾向となり、硬化時間 Ct が 24 時間以降では C=C(二重結合)の値が各測定箇所ではほぼ一定の値になる傾向が見られた。すなわち、接着面の外側から C=C(二重結合)は C-C(単結合)に変化したことを示唆している。



(a) Adhesive width $w = 5\text{mm}$



(b) Adhesive width $w = 25\text{mm}$

Fig.31 Relationship amongst curing time Ct , adhesive strength A_{st} and C=C bonding absorbance.

3.10 結言

本章では、シアノアクリレート系接着剤の硬化は接着面の周囲すなわち端部から硬化を開始する。従って、接着面の形状及び寸法がその接着強度に及ぼす影響を予め調べる必要がある。そこで、単純重ね合せ継手をもとにし、接着面の形状と寸法の影響を調べるために接着幅と接着長さを変化させた種々の形状と寸法を有する試験片を用いて、それらの因子が接着強度に与える影響を調べた。その結果、その接着強度にほとんど接着幅の影響がないことを確認した。それに対して、接着長さが長くなるに従って接着強度は低下する傾向がある。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) 接着長さ L_b と接着強度 A_{st} の関係から、接着長さ $L_b=10\text{mm}$ 近傍において接着強度 A_{st} が最大となった。また、接着長さ L_b が長くなるにつれて接着強度 A_{st} は下がる傾向が見られた。さらに、接着長さ $L_b=20\text{mm}$ から長くなるにつれて、接着強度 A_{st} は一定の値となる傾向となり、接着長さ $L_b=50\text{mm}$ 以上から徐々に下がる傾向が見られた。
- (2) 接着長さ及び接着幅に関係なく硬化時間 C_t が経過するにつれて、接着強度 A_{st} が上昇しその後一定の値となる傾向が見られた。接着長さを短くするとともに接着強度は増加する傾向が見られた。それに対して、接着幅が接着強度に及ぼす影響はほとんど見られなかった。
- (3) 破断面及び破断面のC=C(二重結合)付近の赤外吸収スペクトルの結果から、硬化時間が経過するとともに、接着長さに関わらず、接着面の周囲から硬化する傾向が見られた。さらに、硬化時間96 時間では、接着面のほぼ全面で硬化が終了したことを観察することができた。
- (4) 赤外分光分析により測定したC=C(二重結合)近傍の赤外吸収スペクトルの結果から、

接着幅 w に関わらず、硬化時間 Ct の経過とともに $C=C$ (二重結合)の値が減少していく傾向が見られた。

以上の結果より第 3 章では、シアノアクリレート系接着剤を用いて接着幅と接着長さを変化させた単純重ね合せ継手を用いて実験を行った。最初に接着幅は接着強度にほとんどの影響がないことを確認した。それに対して、接着長さが長くなるに従って接着強度は低下する傾向があることを示した。この接着強度と接着長さの関係は加熱硬化型のエポキシ接着剤の強度変化と同様の結果であり、シアノアクリレート系接着剤の接着強度を測定する試験片形状及び寸法の妥当性を確認できた。

第4章 接着面の三次元表面性状と接着強度の関係

4.1 緒言

接着面に凹凸形状を付与すると、実際の接着面積が増加するため、接着部の破断荷重は大きくなる。すなわち、破断荷重を接着面の見かけの投影面積で除した見かけの接着強度は増加する。一方、接着面の凹凸形状に接着剤が隅々まで拡散せず、接着部に空孔等の欠陥が発生することにより、見かけの接着強度は低下する場合もある。従って、接着面に凹凸形状である表面性状を付与することで、接着強度は増加する場合と低下する場合がある。従来、接着面の表面粗さが接着強度に及ぼす影響についての実験的な研究は二次元の表面性状パラメータである算術平均粗さ Ra 値のみを用いて評価することが多い。すなわち、算術平均粗さの変化にともなって、他の粗さパラメータの値が異なることに対する考慮がなされていない。さらに、従来の研究では線評価である二次元の表面性状を評価因子として用いているが、面評価である三次元の表面性状が接着強度に及ぼす影響についての実験的な研究はほとんど見当たらない¹²⁵⁾。

本研究では、表面処理法の一つであるショットブラスト加工を施した接着面を有する単純重ね合せ接着継手を製作し、接着面の三次元表面性状が単純重ね合せ接着継手の接着強度に及ぼす影響について実験的に調べた^{126)~127)}。

4.2 被着体表面の加工方法

被着体には一般構造用圧延鋼材 SS400 を用いた。接着面はフライス加工後，研削加工を施した。その後，接着面に工業製品のバリ取りや装飾等で使用されている球状のガラスビーズと多角形状のガラスパウダーをそれぞれ投射材としたショットブラスト加工を施すことにより，接着面に段階的に異なる表面性状を付与した。ショットブラスト加工の概略図を Fig.32 に示す。それぞれの投射材形状を Fig.33 (a)及び(b)に示す。

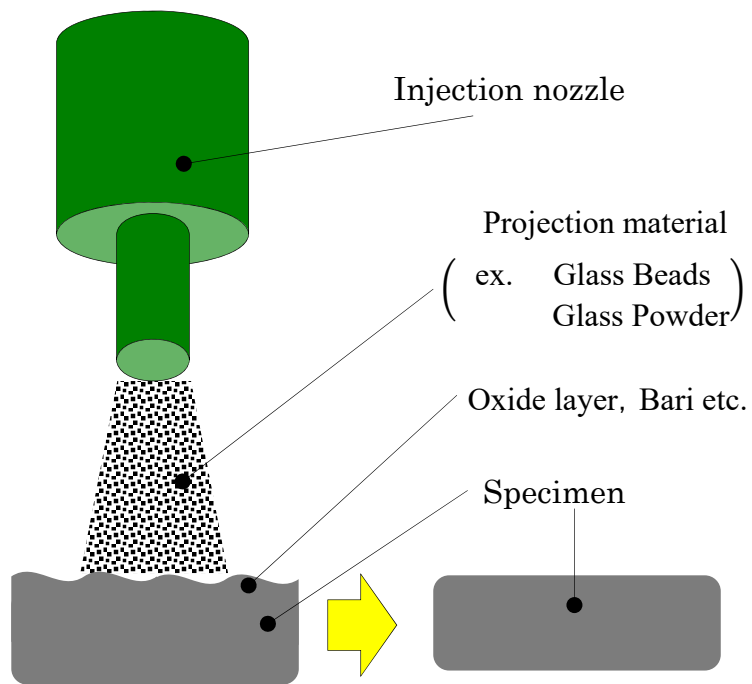


Fig.32 Shot blasting.



(a) Glass Beads



(b) Glass Powder

Fig.33 Projection material.

4.3 被着体表面の測定

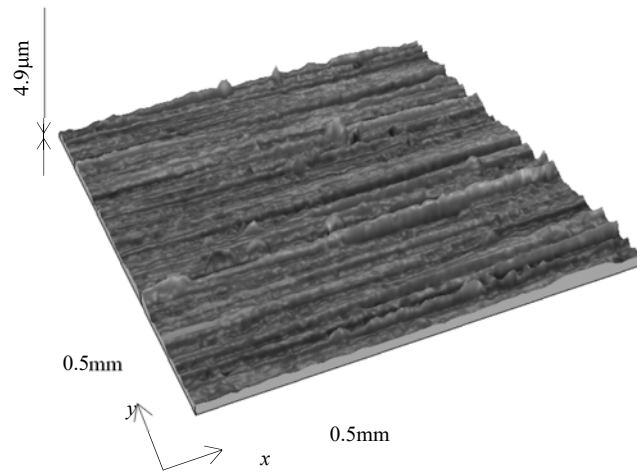
本研究では表面性状の評価に三次元表面性状パラメータを用いた¹²⁸⁾。全ての測定は、被着体表面の汚れや油分をアセトンで洗浄，乾燥させた後に行った。接着面の表面性状は Fig.34 に示す，アメテック(株)製超精密非接触三次元表面性状測定機 Talysurf CCI MP を用いて測定した。測定方式は白色光干渉方式である。本研究では，面積 $1.8 \times 1.8 \text{mm}^2$ の範囲を 1024×1024 画素数で測定し，画像解析(Talymap Gold version4.1.1)を行った。測定した接着面の鳥瞰図を Fig.35(a)~(c)にそれぞれ示す。研削加工面には，研削加工による筋目が確認された。それに対して，ショットブラスト加工面には使用した投射材のガラスビーズ及びガラスパウダーの形状が接着面へ転写が確認された。



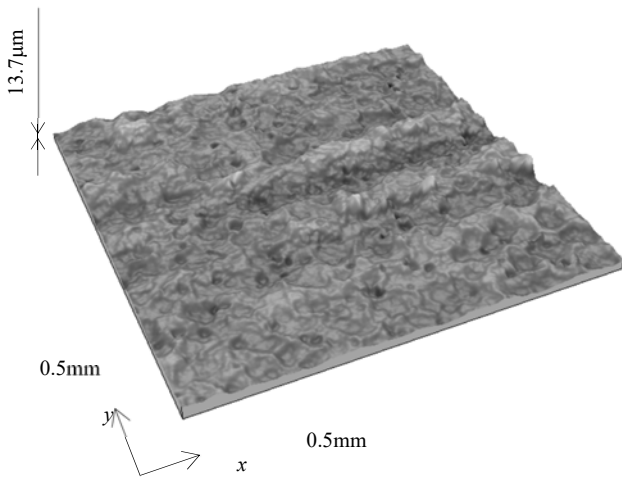
Fig.34 Photographs of Talysurf CCI MP.

Table 2 Optical specifications.

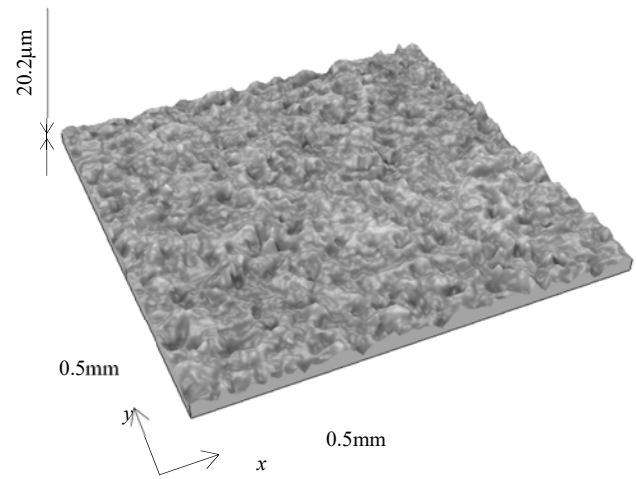
Magnification	×2.5	×5	×10	×20	×50
Fields of View (mm)	6.92×6.92	3.46×3.46	1.73×1.73	0.865×0.865	0.32×0.32
Optical Resolution (μm)	5.4	3.1	1.3	1.0	0.4-0.6
Maximum slope (deg)	2.2	4.5	8.6	16.5	27.5
Working distance (mm)	10.3	9.3	7.4	4.7	3.4
Numerical aperture (μm)	0.075	0.13	0.3	0.4	0.55



(a) Grinding surface ($Sa = 0.34\mu\text{m}$)



(b) Shot Blast Glass Beads ($Sa = 0.86\mu\text{m}$)



(c) Shot Blast Glass Powder ($Sa = 1.40\mu\text{m}$)

Fig.35 3D Bird's-eye view of SS400.

4.4 表面性状パラメータ

本研究で用いた表面性状パラメータを示す。

算術平均高さ(Arithmetical mean deviation of the surface) Sa

算術平均高さ Sa は二次元の算術平均粗さ Ra を三次元に拡張したパラメータで、表面形状曲面 $Z(x,y)$ と平均面 xy で囲まれた部分の体積を測定面積 A で割ったもので式(2)から求める。

$$Sa = \frac{1}{A} \int \int_A |Z(x, y)| dx dy \quad \dots (2)$$

歪度(スキューネス)(Skewness) Ssk

スキューネス Ssk は平均面を中心とした対称性を示すパラメータである。Fig.36 に分布図を示す。 $Ssk = 0$ のとき表面凹凸の高さ分布が平均面に対して対称であり、 $Ssk < 0$ のときは高さ分布が平均面に対して上側に偏っており、 $Ssk > 0$ のときは平均面に対して下側に偏っていることを表している。

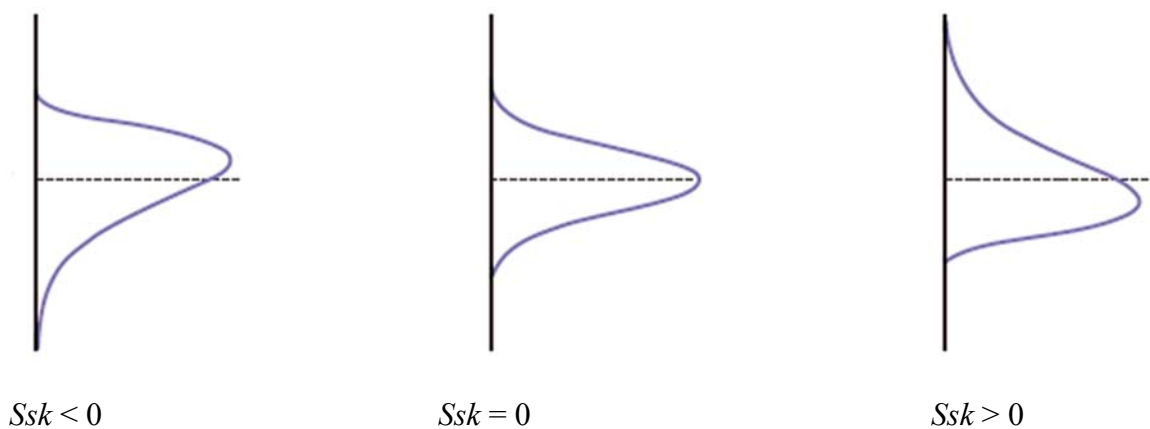


Fig.36 Skewness.

尖度(クルトシス)(Kurtosis) Sk_u

クルトシス Sk_u は表面の鋭さを表し、表面凹凸の高さ分布を特徴付けるパラメータである。Fig.37 に分布図を示す。 $Sk_u = 3$ のとき表面凹凸の高さ分布が正規分布であることを表す。また、 $Sk_u < 3$ のとき表面凹凸の高さ分布が相対的に平坦になることを表し、 $Sk_u > 3$ のとき表面凹凸の高さ分布が正規分布に対して相対的に尖っていることを表している。

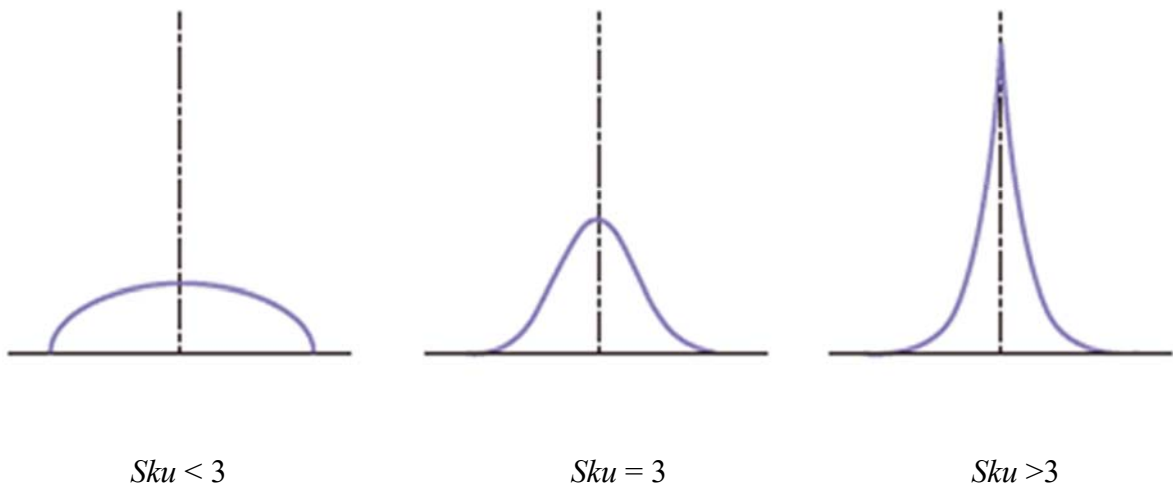


Fig.37 Kurtosis.

展開面積比 Sdr

展開面積比 Sdr は定義領域における面積の増大を示すパラメータである。 $Sdr = 0$ の場合、完全に平坦な面を示す。展開面積比 Sdr の計算式を式(3)示す。

$$Sdr = \frac{1}{A} \left[\iint_A \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial z(x, y)}{\partial y} \right)^2} - 1 \right) dx dy \right] \dots (3)$$

4.5 算術平均高さ Sa と表面性状パラメータの関係

接着面の算術平均高さ Sa とスキューネス Ssk 及びクルトシス Sku との関係を Fig.38 に示す。本研究で用いた接着面は、算術平均高さ Sa の値が変化してもスキューネス Ssk 及びクルトシス Sku の値はほぼ一定となる傾向が見られた。また、スキューネス Ssk 及びクルトシス Sku の値が $Ssk \approx 0$ 及び $Sku > 3$ であることから、本研究で用いた接着面は、表面凹凸の高さ分布が平均面に対して対称かつ相対的に尖っていることを示している。

接着面の算術平均高さ Sa と展開面積比 Sdr との関係を Fig.39 に示す。展開面積比 Sdr は定義領域における面積の増大を示しており、 $Sdr = 0$ の場合、完全に平坦な面を示す。算術平均高さ Sa の値が高くなるに従い、展開面積比 Sdr の値も高くなる傾向が見られた。また、ガラスパウダーによるショットブラスト加工面は他の接着面と比較して展開面積比 Sdr の値が高くなる傾向が見られた。

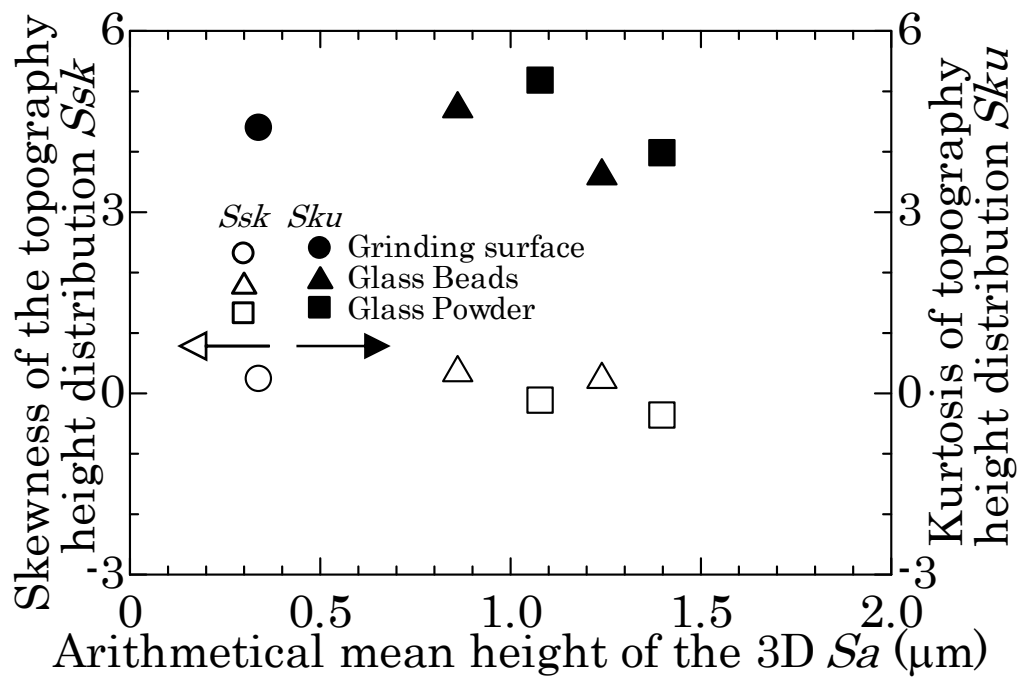


Fig.38 Relationship among arithmetical mean height of the 3D S_a on skewness S_{sk} and kurtosis S_{kv} .

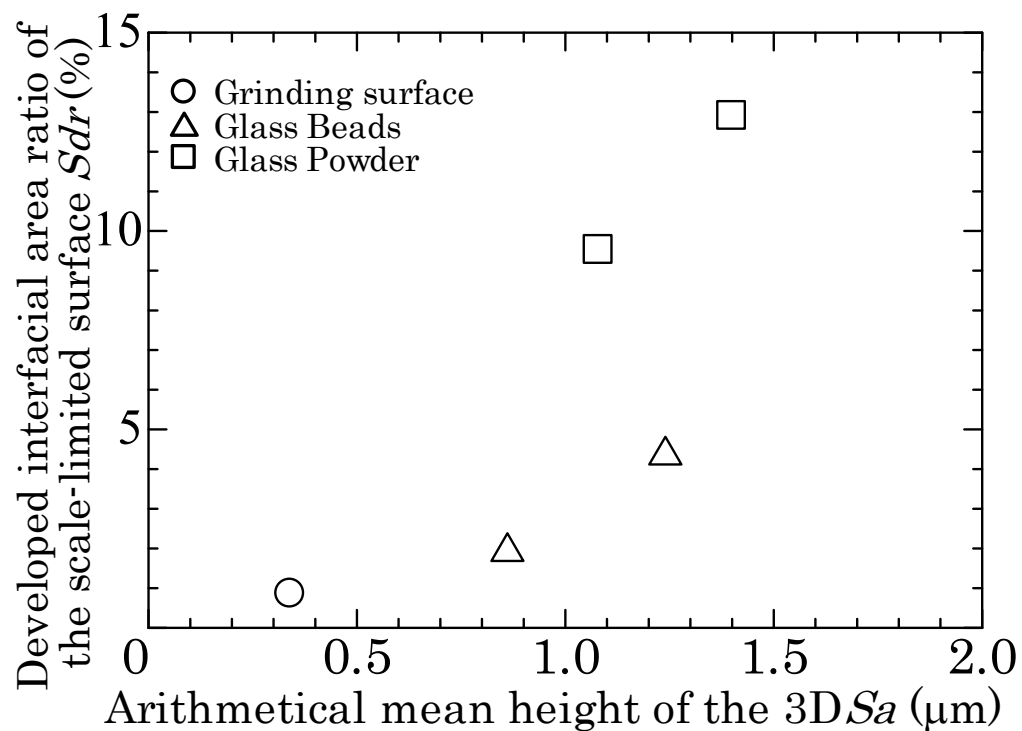


Fig.39 Relationship between arithmetical mean height of the 3D S_a and developed interfacial area ratio of the scale-limited surface S_{dr} .

4.6 ぬれ性の測定

接着強度は被着体のぬれ性に大きく依存すると考えられている。本研究で用いた接着面は段階的に異なる凹凸形状が存在するため、ぬれ張力の測定に接触角を使用しない、ぬれ張力試験片用混合試験薬(和光純薬工業(株)製)を用いた¹²⁹⁾。試験薬の滴下量はマイクロピペットリサーチ V(株)エッペンドルフ製)を用いて約 60 μ l とした。ぬれ張力の測定は、まず接着面に滴下した試験薬を直ちに約 600mm²以上の面積にハンドコータ NO.2(松尾産業(株)製)を用いて塗布した。次に、塗布した液膜が破膜しない状態で 2 秒間液膜が破れずに塗布された状態を保つ試験薬の張力をぬれ張力とした。各接着面のぬれ張力値はこの手順により決定した。測定は室温 22 \pm 2 $^{\circ}$ C、湿度約 50 \pm 3%の環境下で行った。

接着面の算術平均高さ Sa とぬれ性との関係を Fig.40、展開面積比 Sdr とぬれ性との関係を Fig.41 にそれぞれ示す。算術平均高さ Sa 及び展開面積比 Sdr の値が高くなるに従い、ぬれ性も高くなる傾向が見られた。また、展開面積比 Sdr とぬれ性は強い正の相関が見られた。さらに、ガラスパウダーによるショットブラスト加工面は他の接着面と比較してぬれ性が高くなる傾向が見られた。

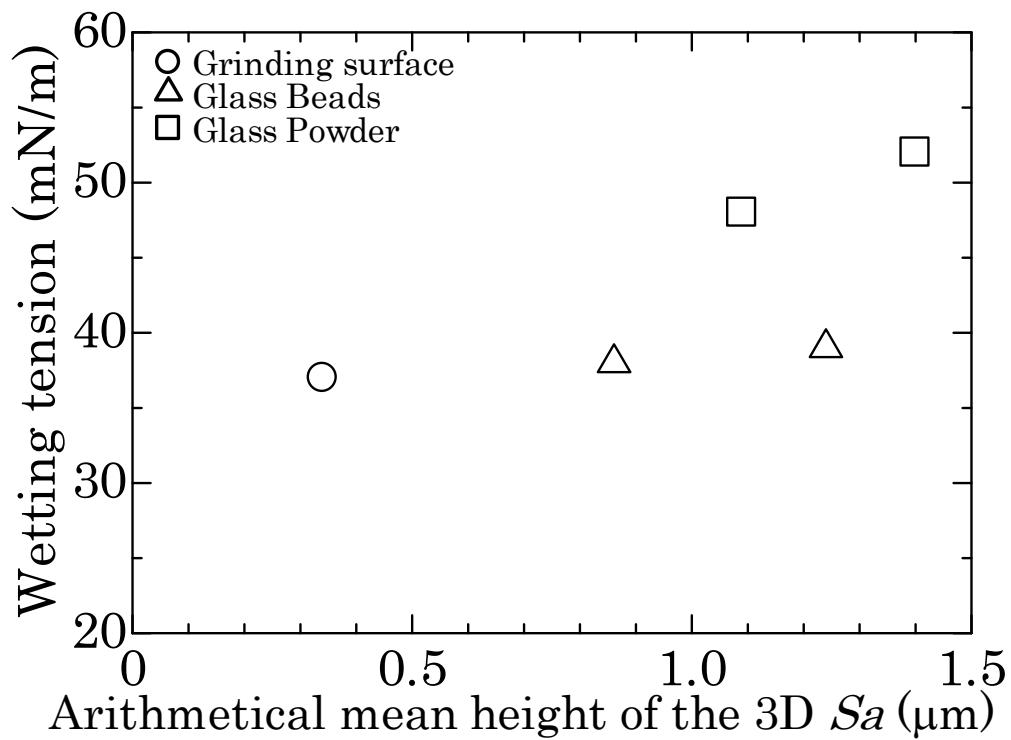


Fig.40 Relationship between arithmetical mean height of the 3D Sa and wetting tension.

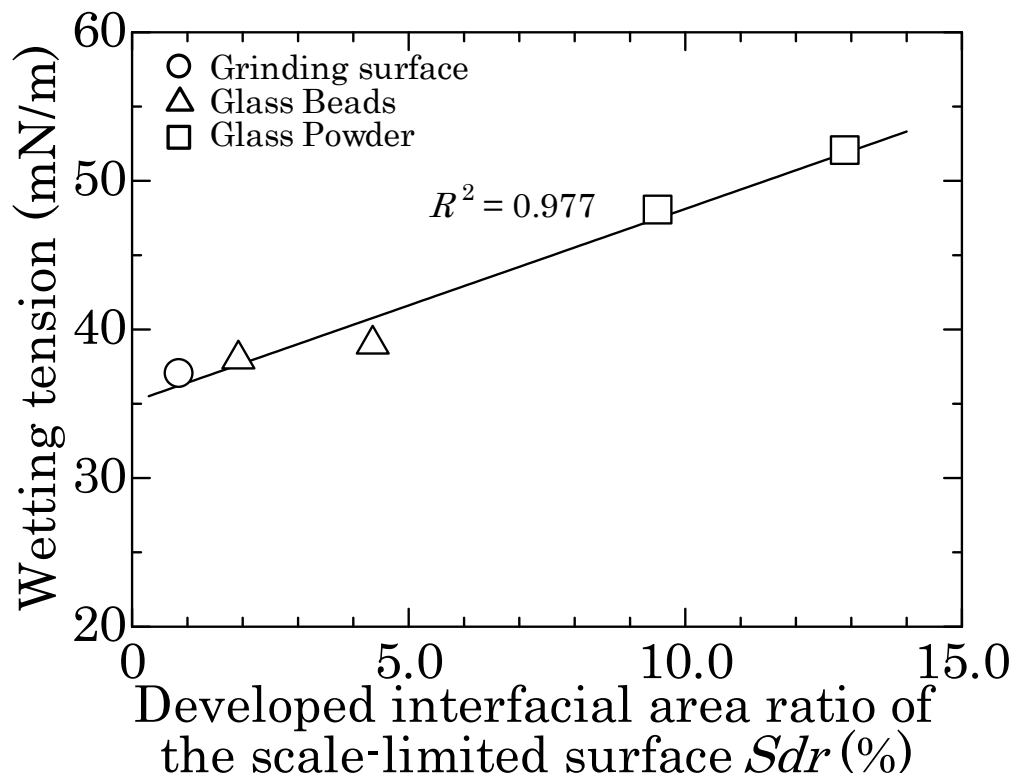


Fig.41 Relationship between developed interfacial area ratio of the scale-limited surface Sdr and Wetting tension.

4.7 試験形状及び実験方法

前章と同様に接着強度の測定には単純重ね合せ接着継手を用いた。試験片形状を Fig.42 に示す。前章と同様に接着継手の強度を評価する方法として接着強度 A_{st} を用いた。本章では板厚を 8mm とした。また、単純重ね合せ接着継手の重ね合せ部の長さは 75mm と一定とし、接着面は $25 \times 25 \text{mm}^2$ の矩形形状とした。さらに、接着層厚さ A_t は PTFE 製のテープを用いて $A_t \doteq 0.2 \text{mm}$ で一定の値となるように調整した。接着強度 A_{st} は接着継手に引張荷重を加え破断時の負荷荷重 F を接着面積 $25 \times 25 \text{mm}^2$ で除した値であり、接着面積に依存した強度である。強度実験には多軸応力試験機を用いた。強度試験は負荷速度(被着体の最小断面積で除した応力値) = 1MPa/s を加えて行った。なお、接着継手への負荷はユニバーサルジョイントを用いて負荷時のミスアライメントを小さくした。実験は各条件に対して 3 回以上とし、接着強度 A_{st} は平均値とした。実験時の湿度 RH は $40 \pm 3\%$ 、温度 T_c は $23 \pm 3^\circ\text{C}$ とした。

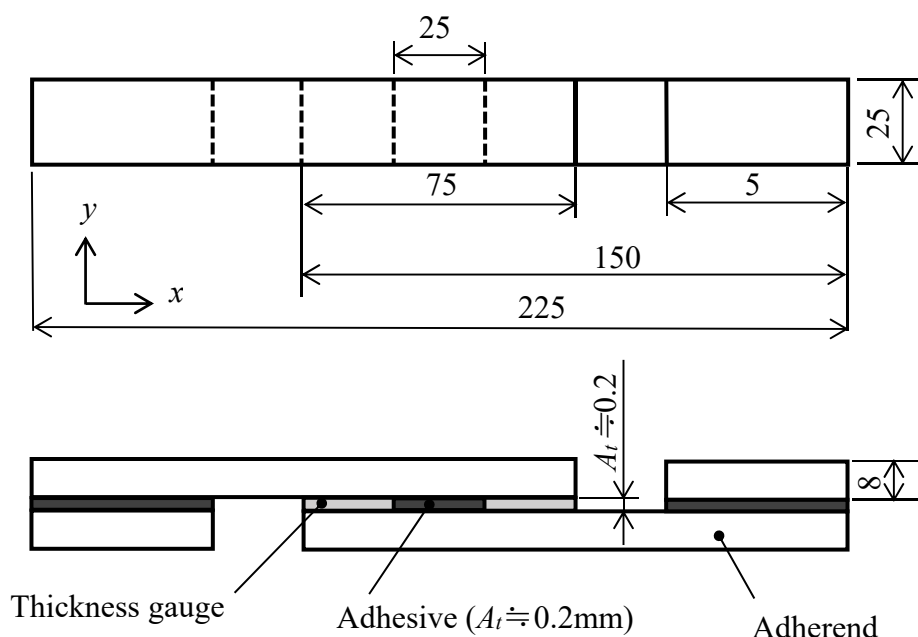


Fig.42 Shape and dimensions of specimen.

4.8 ぬれ性が接着強度に及ぼす影響

ぬれ性と接着強度との関係を Fig.43 に示す。接着強度 A_{st} は硬化時間 $Ct=96$ 時間における値とした。本研究で用いた接着面では、ぬれ性の上昇に従って接着強度 A_{st} が上昇する傾向が見られた。

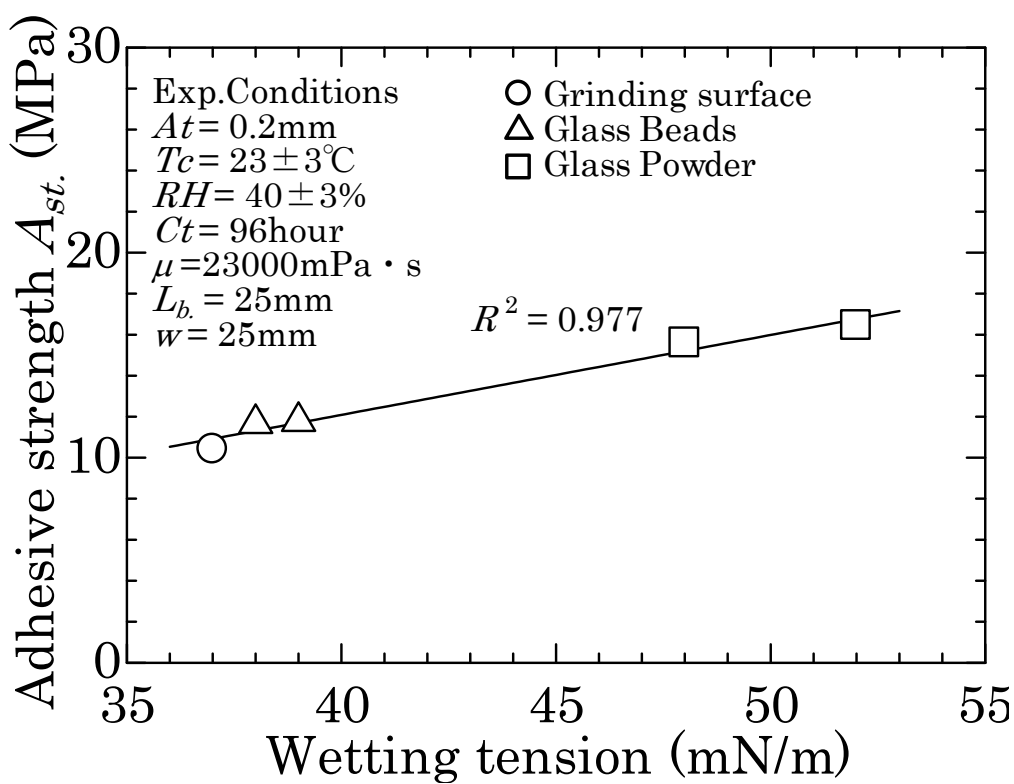


Fig.43 Relationship between wetting tension and adhesive strength $A_{st.}$

4.9 硬化時間が接着強度に及ぼす影響

接着面の表面性状は、二次元の算術平均粗さ Ra を三次元に拡張した算術平均高さ Sa を用いて評価した。古くから用いられてきた算術平均粗さ Ra に変わり、近年算術平均高さ Sa は表面粗さの値として広く使用されている表面性状パラメータの一つである。

硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} との関係を Fig.44 に示す。算術平均高さ Sa の値に関わらず、硬化時間 Ct が上昇するに従い、接着強度 A_{st} は上昇した。また、算術平均高さ Sa の値が高くなるに従い、接着強度 A_{st} がほぼ一定の値となるまでの時間も早くなる傾向が見られた。さらに、算術平均高さ Sa の値が高くなるに従い、硬化時間 $Ct=96$ 時間における接着強度 A_{st} は高くなった。そこで、接着面の表面性状パラメータと接着強度について詳細に調べた。

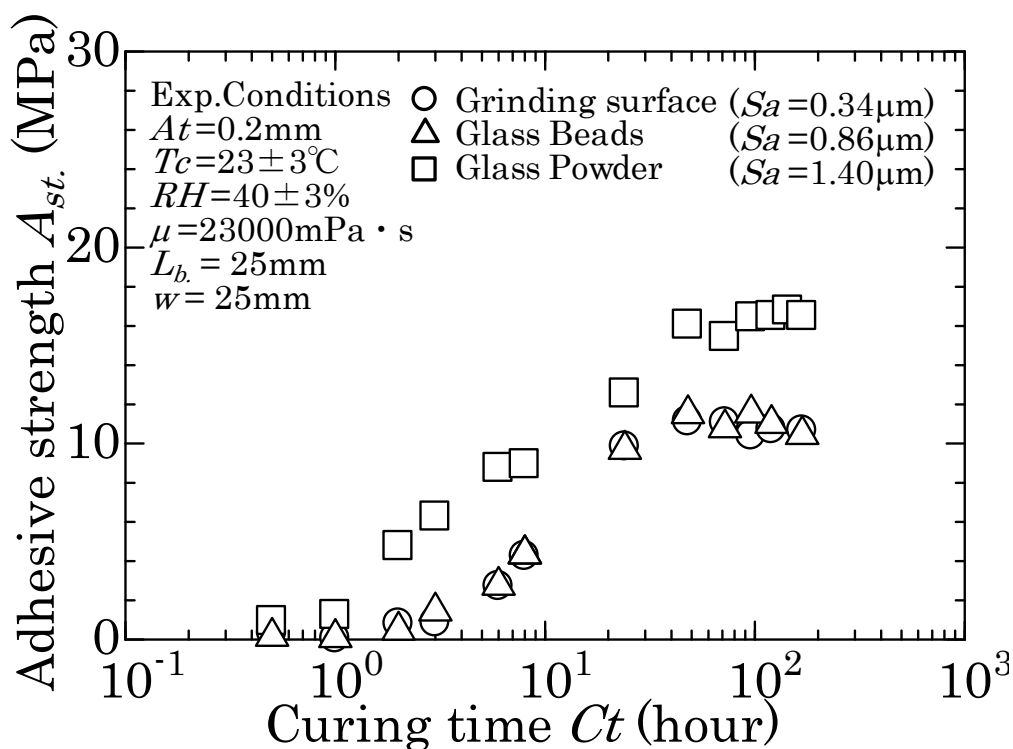


Fig.44 Relationship between curing time Ct and adhesive strength A_{st} .

4.10 展開面積比が接着強度及び水分に及ぼす影響

展開面積比と接着強度及び接着面の水分(O-H)との関係を Fig.45 に示す。展開面積比 Sdr の値が高くなるに従い、接着強度 A_{st} が高くなる傾向が見られた。また、展開面積比 Sdr と接着強度 A_{st} との間には強い正の相関が見られた。さらに、展開面積比 Sdr が高くなるとともに接着面の水分(O-H)の吸光度が上昇した。展開面積比 Sdr と接着面の水分(O-H)の間には強い正の相関が見られた。すなわち、本研究で用いた接着面は、接着面の展開面積比 Sdr が高くなるに従い、接着面に付着した水分(O-H)が多くなるため、接着剤の硬化が促進されて、接着強度が高くなったことを示唆している。

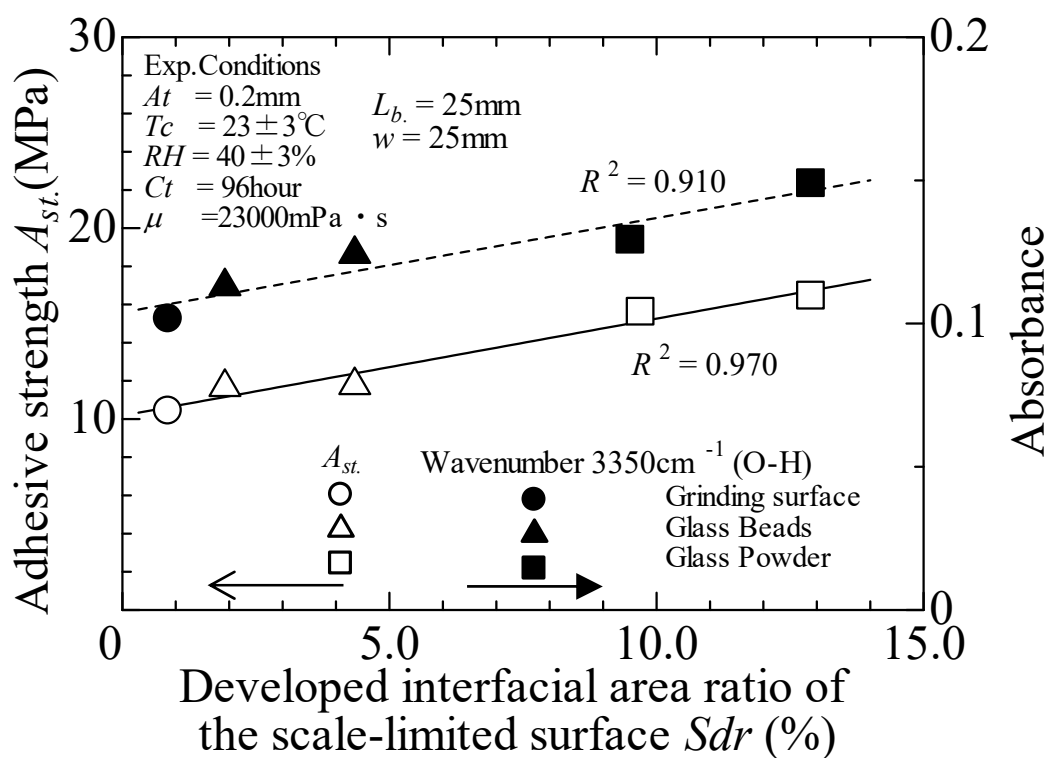


Fig.45 Relationship between developed interfacial area ratio Sdr on adhesive strength A_{st} and O-H bonding absorbance.

4.11 硬化時間が接着剤の吸光度に及ぼす影響

前章と同様に接着剤の硬化過程について、赤外分光光度計を用いて測定を行った。赤外分光分析には、FT/IR4600+ATR PRO ONE(日本分光(株)製)及びFT/IR6600+ RF-81S (日本分光(株)製)を用いた。本章では接着剤の硬化過程を表す C=C(二重結合)から C-C(単結合)への化学構造の変化について測定した。C=C(二重結合)の吸光度は波数が 1614cm^{-1} 近傍における値とした。測定箇所は破断面の中央部とした。

硬化時間と接着強度及び接着剤の C=C(二重結合)の吸光度との関係を Fig.46 に示す。硬化時間 $Ct=2$ 時間まで C=C(二重結合)の吸光度はほとんど変化が見られなかったが、硬化時間 $Ct=3$ 時間以降ではガラスパウダーによるショットブラスト加工面のみ吸光度が減少した。硬化時間 $Ct=96$ 時間以降では接着面の表面性状に関わらず、吸光度は 0 に近い値となり、硬化していることを示している。また、C=C(二重結合)の吸光度が減少するに従って、接着強度 A_{st} は上昇する傾向が見られた。すなわち、本研究で用いた接着面の表面性状によって接着剤の硬化過程が異なることを示唆している。

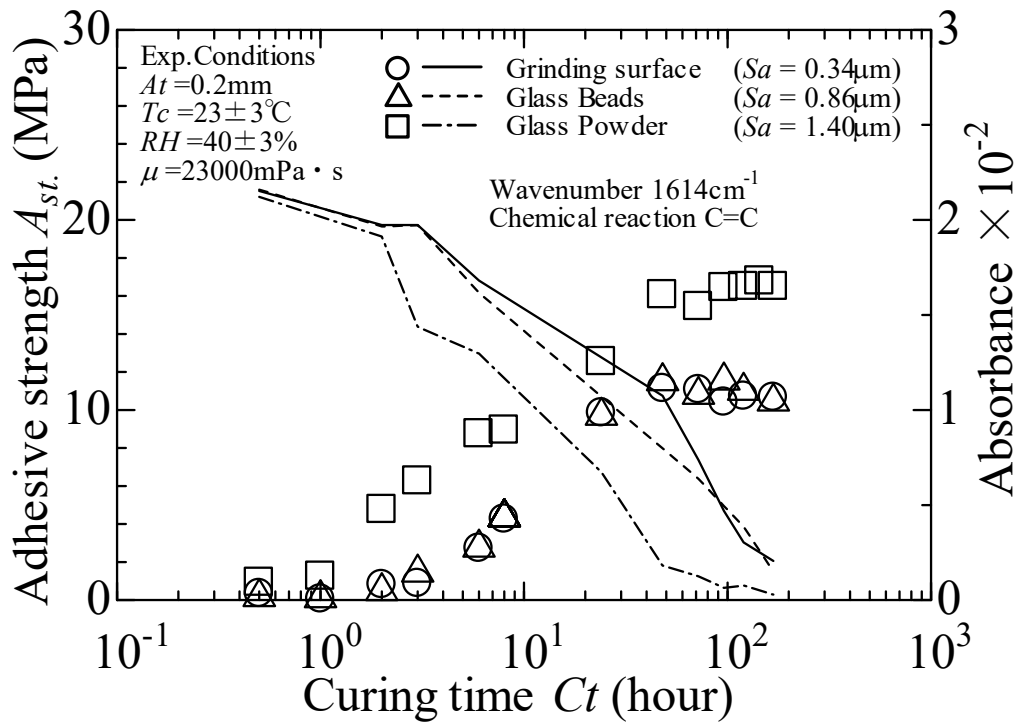


Fig.46 Relationship between curing time Ct on adhesive strength A_{st} and C=C bonding absorbance.

4.12 展開面積比が接着強度及び硬化過程に及ぼす影響

展開面積比と接着強度及び接着剤の C=C(二重結合)の吸光度との関係を Fig.47 に示す。

展開面積比 Sdr の値が高くなるに従い、接着強度 A_{st} も高くなる傾向が見られた。また、展開面積比 Sdr と接着強度 A_{st} との間には強い正の相関が見られた。さらに、展開面積比 Sdr が高くなるに従い、接着剤の C=C(二重結合)の吸光度は減少し、展開面積比 Sdr と接着剤の C=C(二重結合)の吸光度の間には強い負の相関が見られた。

以上の結果より、本研究で用いた接着面は、接着面の展開面積比が高くなるに従い、接着面に付着する水分が多くなり、接着剤の硬化が促進されて接着強度が高くなったことを実験的に示した。

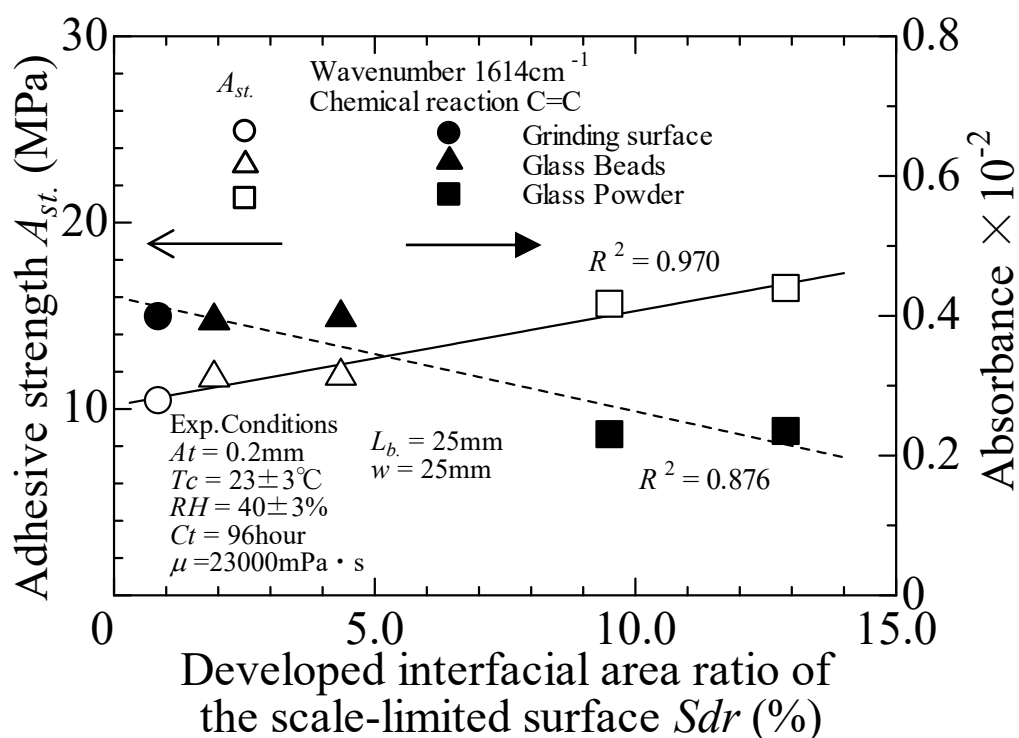


Fig.47 Relationship among developed interfacial area ratio Sdr on adhesive strength A_{st} and C=C bonding absorbance.

4.13 結言

第4章では、ショットブラスト加工を施した接着面を有する単純重ね合せ接着継手を製作し、接着面の三次元表面性状が高粘度シアノアクリレート樹脂の接着強度に及ぼす影響について実験的に調べた。その結果を以下に示す。

- (1) 本研究で用いた接着面は、算術平均高さ Sa の値が変化してもスキューネス Ssk 及びクルトシス Sku の値はほぼ一定となる傾向が見られ、 $Ssk \approx 0$ 及び $Sku > 3$ であることから、表面凹凸の高さ分布が平均面に対して対称かつ相対的に尖っていることを示している。また、算術平均高さ Sa の値が高くなるに従い、展開面積比 Sdr の値も高くなる傾向が見られた。
- (2) 算術平均高さ Sa 及び展開面積比 Sdr の値が高くなるに従い、ぬれ性は高くなる傾向が見られた。また、展開面積比 Sdr とぬれ性は強い正の相関が見られた。また、ぬれ性と接着強度との関係から、本研究で用いた接着面では、ぬれ性の上昇に従って接着強度 A_{st} が上昇する傾向が見られた。
- (3) 展開面積比 Sdr の値が大きくなるに従って、接着強度 A_{st} は上昇する傾向が見られた。また、展開面積比 Sdr が高くなるに従い、接着面に付着した水分(O-H)は上昇し、接着剤のC=C(二重結合)の吸光度は減少した。すなわち、展開面積比の増加とともに接着面に付着した水分(O-H)が多くなるため、接着剤の硬化が促進されて、接着強度が高くなったと考えられる。
- (4) 硬化時間と接着強度及び接着剤のC=C(二重結合)の吸光度との関係を調べた。硬化時間 $Ct=3$ 時間以降ではガラスパウダーによるショットブラスト加工面のみ吸光度が減少した。硬化時間 $Ct=96$ 時間以降では接着面の表面性状に関わらず、吸光度は0に

近い値となり，硬化していることを示している。すなわち，本研究で用いた接着面の表面性状によって接着剤の硬化過程が異なることを示唆している。

以上の結果より，第 4 章では接着強度と表面性状の関係を実験的に調べた。特に，接着面の展開面積比とぬれ性は，高粘度シアノアクリレート系接着剤の接着強度に影響を及ぼす因子の一つであること実験的に示した。また，接着面の表面性状によって，高粘度シアノアクリレート系接着剤の硬化過程が異なる傾向を示した。

第5章 再加熱と接着強度の関係

5.1 緒言

湿気硬化型であるシアノアクリレート系接着剤は、空気中の湿気もしくは被着体表面に吸着されている水分を硬化媒体として重合反応が起こることで硬化が進む。構造用接着剤として使用するためには硬化過程と接着強度との関係を把握しておくことが重要である。しかし、その報告はエポキシ系接着剤などと比べると極めて少なく見当たらない。

前章までにシアノアクリレート接着剤の接着強度と $C=C$ (二重結合)の吸光度との関係を実験的に調べた。その結果、 $C=C$ (二重結合)の吸光度の減少とともに接着強度が上昇することが解った。その関係から接着剤の $C=C$ (二重結合)の吸光度が減少すれば、さらに接着強度が向上すると考えた。

そこで本章では、再現性があり安定した結果を示しやすい接着強度向上の手法の一つとして加熱に着目した。シアノアクリレート接着剤を構造用接着剤として用いるために、接着剤が硬化した後、再加熱を行うことでさらなる接着強度向上への方法を提示した¹³⁰⁾。

5.2 再加熱条件

本章では、シアノアクリレート系接着剤の接着強度を向上させる手法を提案した。本手法は、接着剤を常温で十分硬化させた後、再加熱を行うことにより、接着強度の向上を行う。接着時及び硬化中の湿度 RH は $40\pm 3\%$ 、温度は $23\pm 3^\circ\text{C}$ とし、硬化がほぼ終わる 96 時間硬化させた。次に、再加熱を行った。再加熱温度 TH は 40°C 、 60°C 、 80°C 、 100°C 、 120°C 及び 150°C とした。再加熱時間 Et は、定温乾燥炉で 1 時間/1 日とし、再加熱後は常温まで炉冷した。

5.3 試験片形状と試験方法

前章と同様に試験片形状は単純重ね合せ継手とした。試験片形状及び寸法を Fig. 48 に示す。板厚は 8.0mm, 接着層厚さは, 接着層の両端に貼付したフィルムを用いて $A_t \doteq 0.2\text{mm}$ とした。また, 単純重ね合せ継手の重ね合せ部の長さは $L_o = 75\text{ mm}$ と一定とし, 接着長さは接着層の両端に貼付したフィルムを用いて接着長さ $L_b = 25\text{mm}$, 接着幅 $w = 25\text{mm}$ とした。

また, 前章と同様に接着継手の強度を評価する方法として接着強度 A_{st} を用いた。接着強度 A_{st} は接着継手に引張負荷を加え破断時の負荷荷重 F を接着面積 $25 \times 25\text{ mm}^2$ で除した値であり, 接着面積に依存した強度である。強度実験には多軸応力試験機を用いた。強度試験は負荷速度(被着体の最小断面積で除した応力値) $\sigma = 1\text{MPa/s}$ を加えて行った。なお, 接着継手への負荷はユニバーサルジョイントを用いて負荷時のミスアライメントを小さくした。実験は各接着継手に対して 3 回以上とし, 接着強度 A_{st} は平均値とした。実験時の湿度 RH は $40 \pm 3\%$, 温度 T_c は $23 \pm 3^\circ\text{C}$ とした。

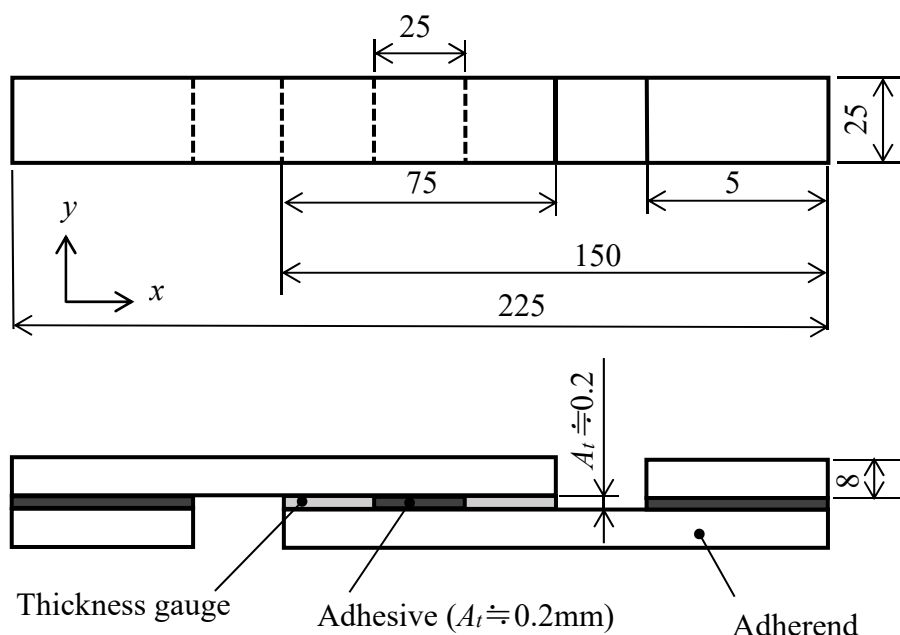


Fig.48 Shape and dimensions of specimen.

5.4 硬化時間と接着強度との関係

硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} との関係を図.49 に示す。硬化時間 Ct が増加するに従って接着強度 A_{st} は増加する傾向が見られた。さらに、96 時間以降では、接着強度 A_{st} は一定になる傾向が見られた。なお、本研究では 552 時間まで硬化を行ったが、96 時間硬化させた接着強度 A_{st} とほぼ同じ値となった。すなわち、96 時間で硬化はほぼ終了していることを示唆している。

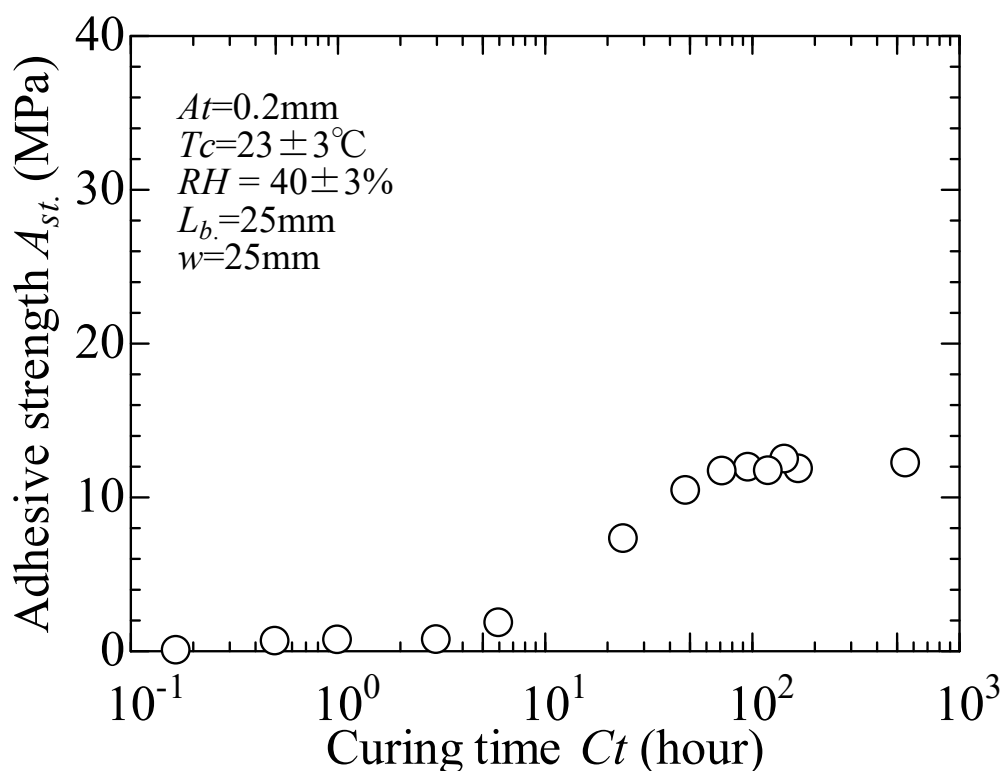


Fig.49 Relationship between curing time Ct and adhesive strength A_{st} .

5.5 再加熱温度と接着強度との関係

構造用接着剤として使用するため、接着強度の向上方法として再加熱を検討した。再加熱時間 E_t と接着強度 A_{st} との関係を Fig.50 に示す。再加熱温度 $TH=40^{\circ}\text{C}$ では接着強度 A_{st} にほとんど変化は見られない。それに対して、再加熱温度 $TH=60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲では、再加熱時間 E_t の経過とともに接着強度 A_{st} は上昇し、10 時間再加熱すると接着強度 A_{st} は最大で約 2 倍向上する結果が得られた。しかし、再加熱温度 $TH=120^{\circ}\text{C}$ では、3 時間まで再加熱すると接着強度 A_{st} は上昇したが、その後再加熱すると接着強度 A_{st} は低下する傾向が見られた。さらに、再加熱温度 $TH=150^{\circ}\text{C}$ では再加熱時間の経過とともに接着強度 A_{st} は低下し、10 時間再加熱すると接着継手としての機能をほとんど果たさなくなった。

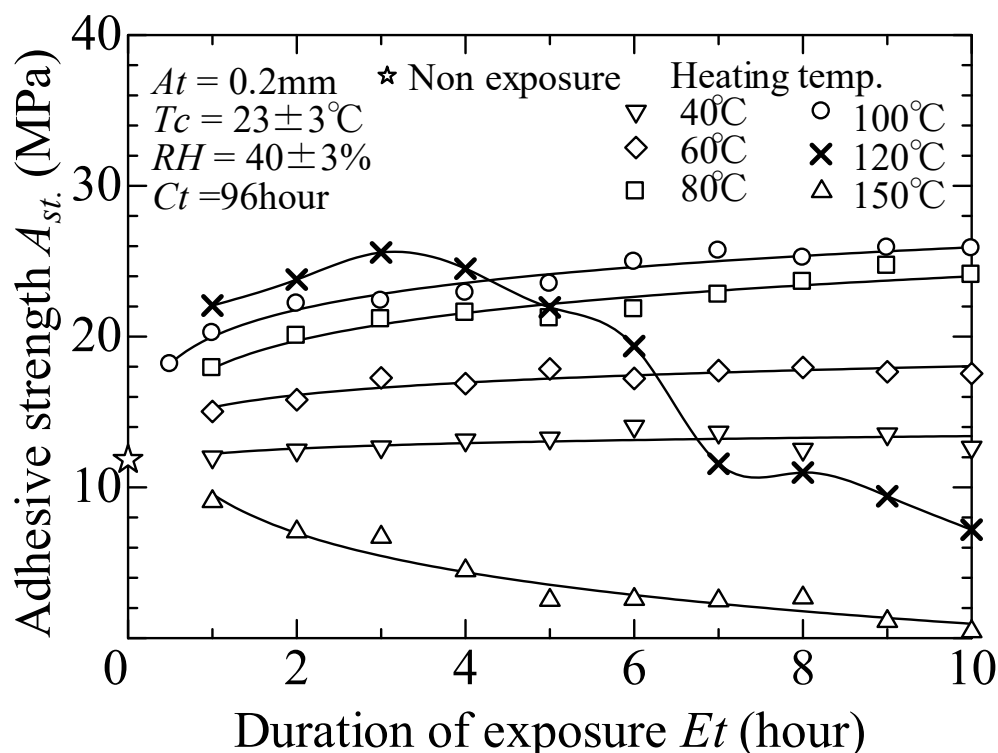


Fig.50 Relationship duration of exposure E_t and adhesive strength A_{st} .

5.6 再加熱時間と接着剤の二重結合及び接着強度との関係

前章と同様に赤外分光分析(以下, FT/IR とする)を用いて, 接着剤が硬化する際の吸光度について調べた。測定には T-IR4600+ATR PRO ONE(日本分光(株)製)及び FT/IR6600+RF-81S (日本分光(株)製)を用いた。本章では, 接着剤の硬化過程を表す C=C(二重結合)について調べた。C=C の吸光度はピークである 1620cm^{-1} 近傍における値とした。

再加熱後の C=C(二重結合)について調べた。再加熱時間 E_t と接着剤の C=C(二重結合)の吸光度及び接着強度 A_{st} との関係を Fig.51 に示す。ここでの再加熱温度 TH は 100°C とした。1 時間再加熱することで接着剤の C=C(二重結合)の値は減少し, その後は一定となる傾向が見られた。

接着剤の C=C(二重結合)の吸光度と接着強度 A_{st} との関係を Fig.52 に示す。C=C(二重結合)の値が減少するとともに, 接着強度 A_{st} は上昇する傾向が見られた。再加熱を行うと C=C(二重結合)の吸光度が減少することから, さらに接着剤の化学反応が進んだと考えられる。本研究で用いた湿気硬化型シアノアクリレート系接着剤は, 常温で 96 時間まで硬化させた後でも, 再加熱することにより更に化学反応が進み, 接着強度が向上することを実験的に示した。

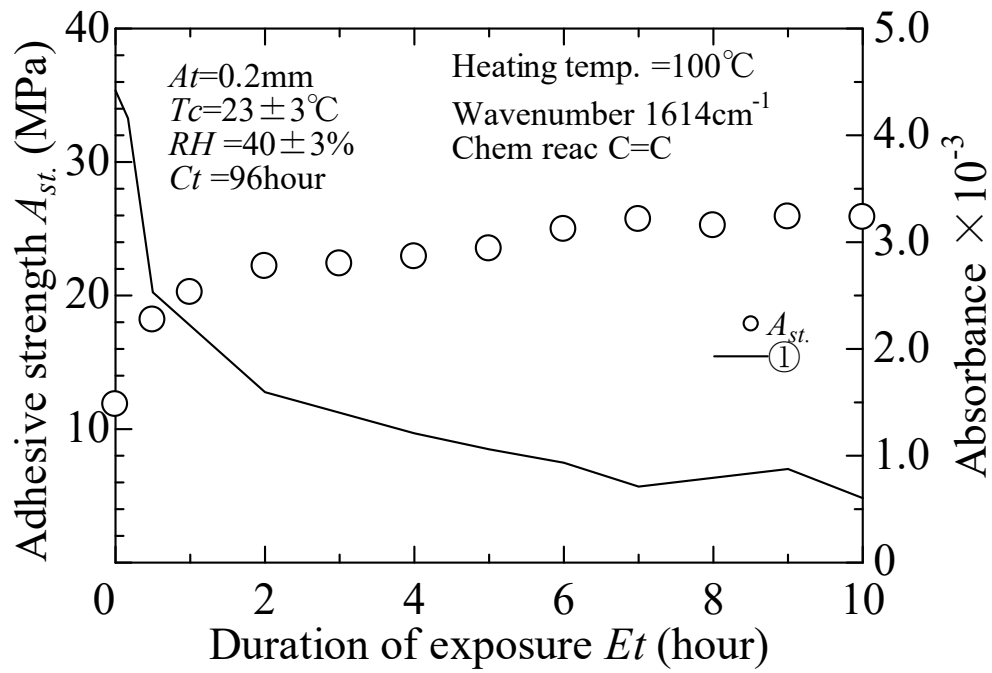


Fig.51 Relationship amongst duration of exposure E_t , adhesive strength A_{st} and C=C bonding absorbance.

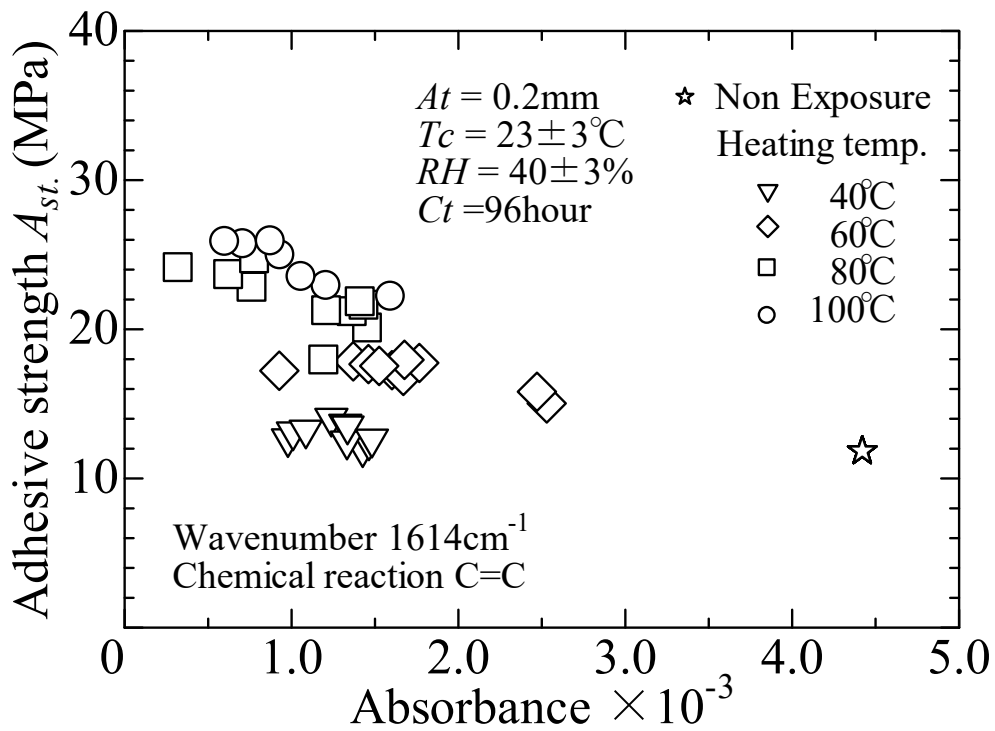


Fig.52 Relationship C=C bonding absorbance and adhesive strength A_{st} .

5.7 破断面

再加熱温における代表的な破断面を Fig.53 に示す。再加熱温度 T_H 及び再加熱時間 E_t が増加するとともに破断面の接着剤は白色から黄色へと変化した。そこで、これらの表面色を定量的に測定した¹³⁾。

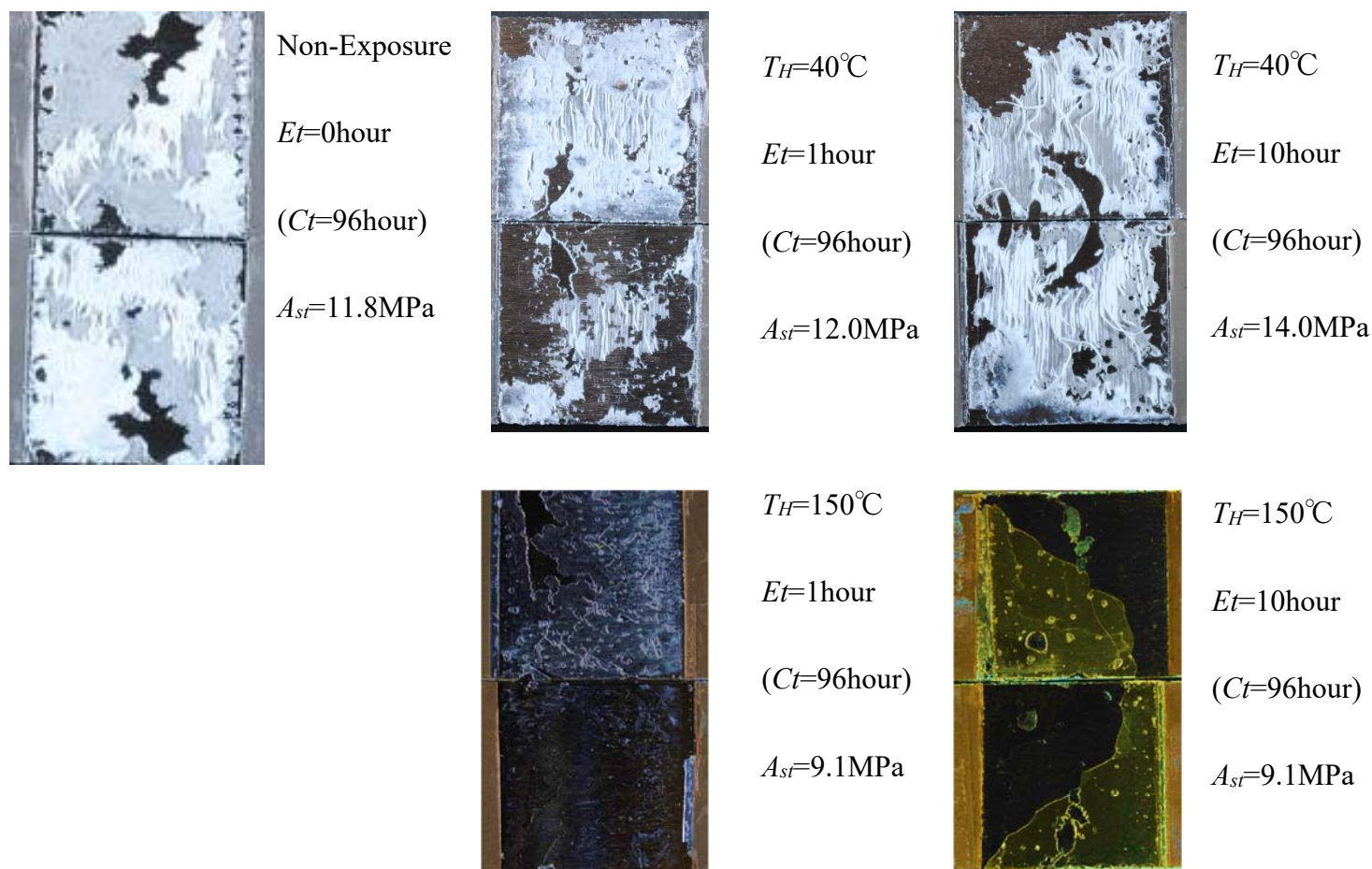


Fig.53 Fractured surfaces.

5.8 破断面の表面色の測定

表面色の測定には Fig.54 に示す分光測色系(ミノルタ(株)製 CM-2600d) を用いた。測定方式には、目視に近く、正反射光を除去した SCE 方式を用いた。光源は正午の太陽光に近く紫外線を含む CIE 標準光源 D65、測定径は 3mm の円形とし、観察視野は 2°とした。測定位置は破断面の中央部とした。表色系には、定量的な色彩評価ができるとともに、工業界において多用されている $L^*a^*b^*$ 表色系を用いた。概略図を Fig.55 に示す。明度 L^* は色の明暗を表し、 $L^*=100$ で白色、 $L^*=0$ で黒色をそれぞれ示している。色度 a^* 、 b^* はともに a^*b^* 色度図の座標を表している。色度 a^* は、正の値が大きいほど赤みが強く、負の値が大きいほど緑みが強いことを示している。色度 b^* は、正の値が大きいほど黄みが強く、負の値が大きいほど青みが強いことを示している¹³²⁾。



Fig.54 CM-2600d.

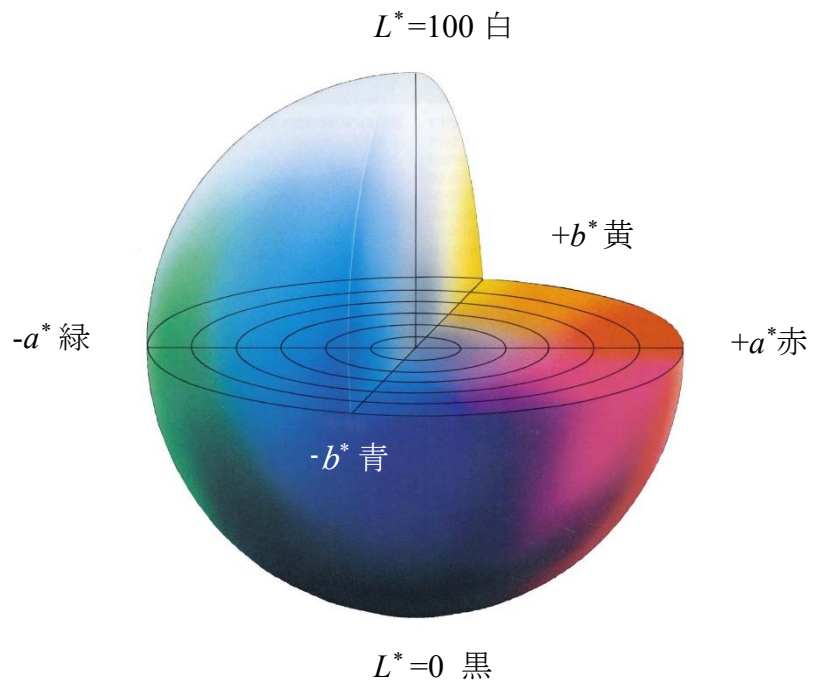


Fig.55 Color System.

5.9 破断面の表面色と接着強度との関係

再加熱時間 Et と明度 L^* との関係を図.56 に示す。ここでは、破断面の表面色と接着強度の関係を調べるために、再加熱時間 Et の進むと接着強度が増加し、その後減少した再加熱温度 $TH=150^{\circ}\text{C}$ の破断面を用いた。再加熱時間 Et が経過しても、明度 L^* の値はほとんど変化しなかった。再加熱時間 Et と色度 a^* との関係を図.57、再加熱時間 Et と色度 b^* との関係を図.58 にそれぞれ示す。再加熱時間 Et が経過しても、色度 a^* の値はほとんど変化しなかった。それに対して、色度 b^* の値は再加熱時間 Et の経過とともに、上昇する傾向が見られた。再加熱していない破断面の色度 a^* と b^* の値はどちらもほぼ 0 を示しているため、図.53 に示した白色の破断面と一致する。さらに、再加熱時間 Et とともに、破断面が黄色く変色したことを示唆しているため、図.53 に示した再加熱後の破断面と一致する。そこで、色度 b^* と接着強度 A_{st} との関係について調べた。色度 b^* と接着強度 A_{st} との関係を図.59 に示す。色度 b^* の増加とともに接着強 A_{st} は急激に減少し、その後色度 b^* の増加とともに緩やかに接着強度 A_{st} は減少する傾向が見られた。

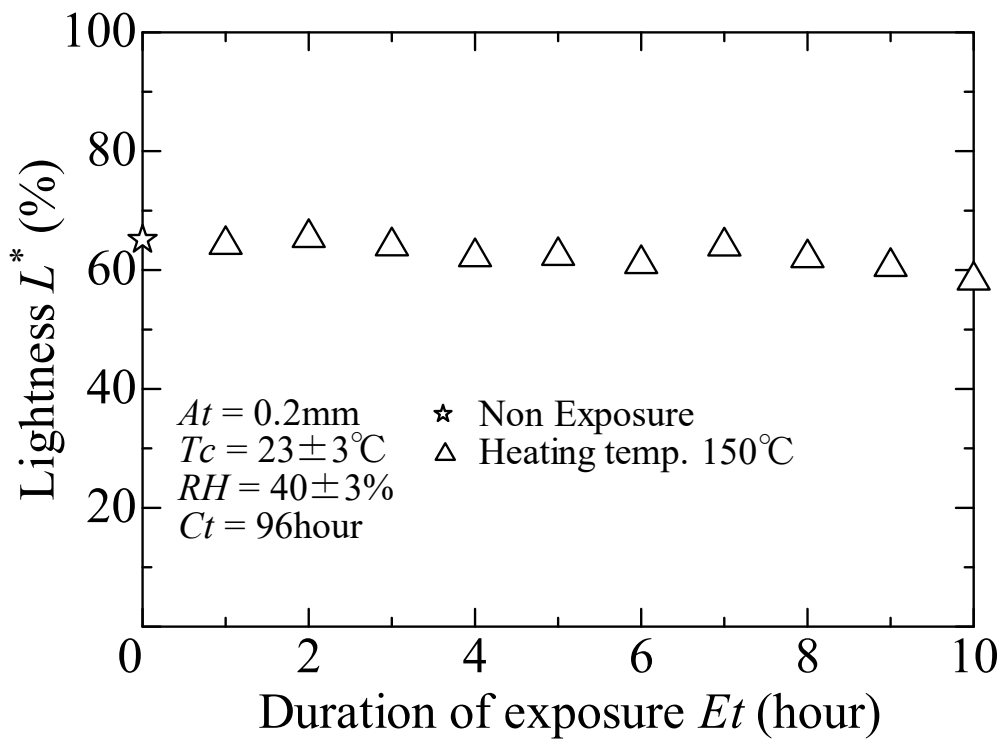


Fig.56 Relationship duration of exposure Et and lightness L^* .

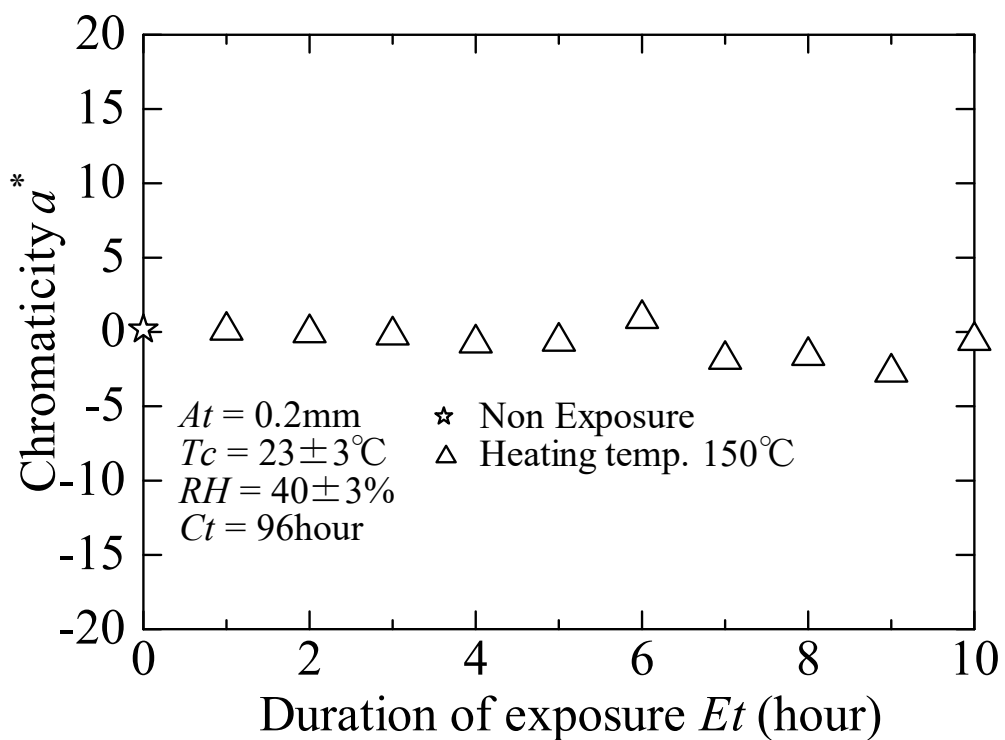


Fig.57 Relationship duration of exposure Et and chromaticity a^* .

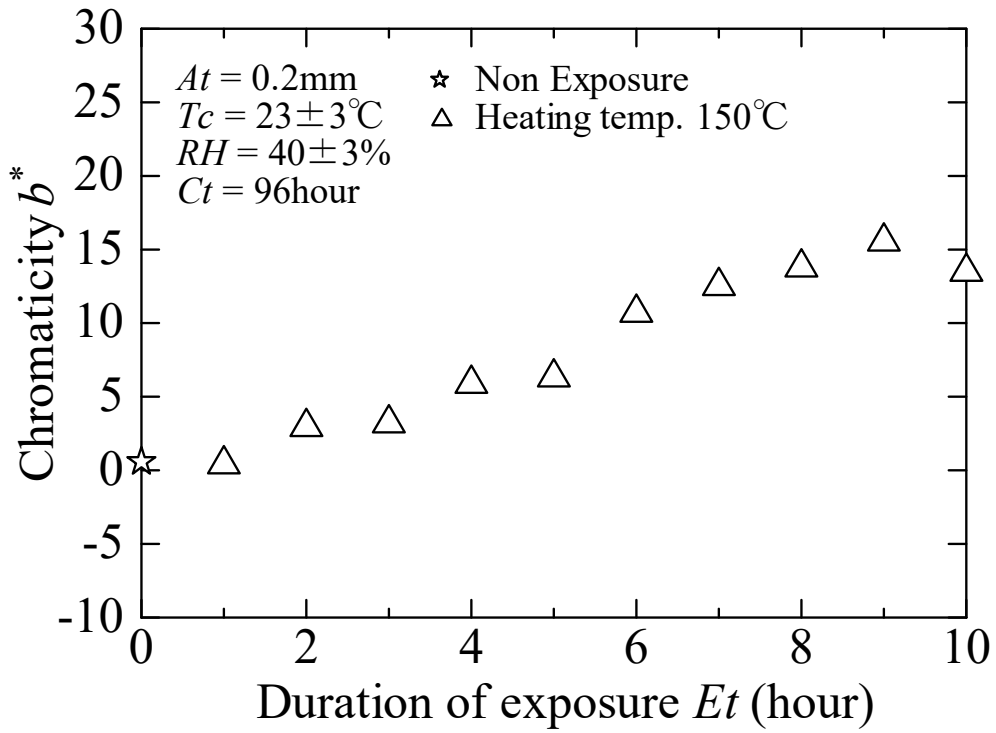


Fig.58 Relationship duration of exposure E_t and chromaticity b^* .

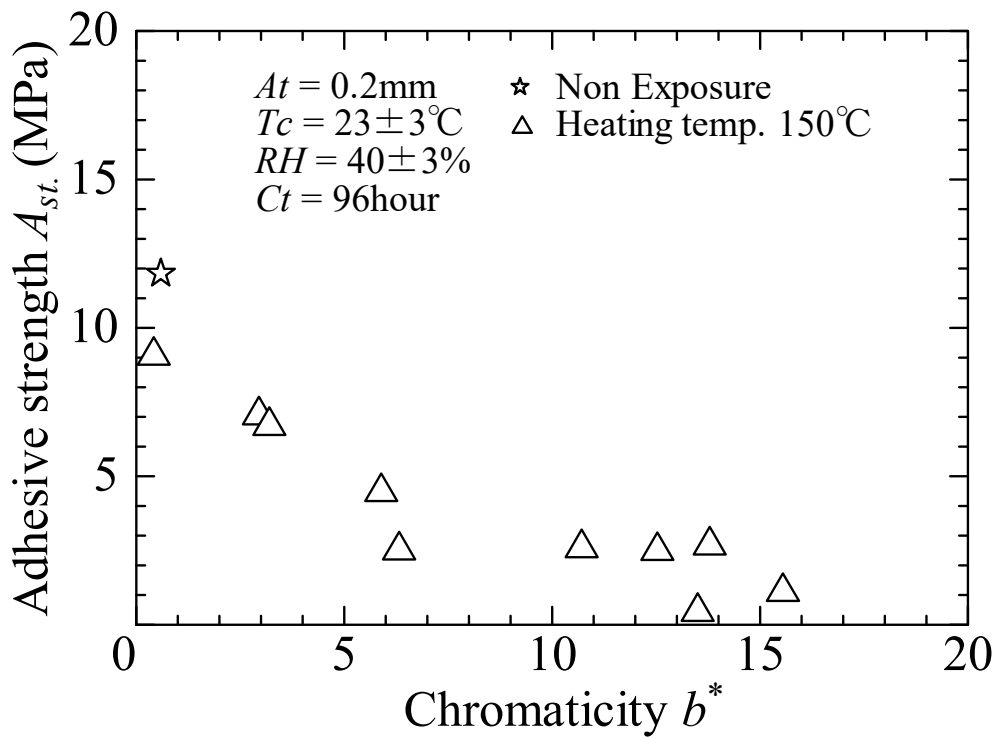


Fig.59 Relationship chromaticity b^* and adhesive strength $A_{st.}$

5.10 接着層厚さと接着強度の関係

再加熱時の接着層厚さを段階的に厚くし、接着強度の向上を検討した。単純重ね合せ継手の試験片形状は前章と同様とした。試験片形状及び寸法を Fig.60 に示す。板厚は 8.0mm ,接着層厚さは、接着層の両端に貼付したフィルムを用いて $At=0.1\text{mm}$, 0.2mm , 0.3mm , 0.4mm 及び 0.5mm した。また、単純重ね合せ継手の重ね合せ部の長さは $L_o=75\text{ mm}$ と一定とし、接着長さは接着層の両端に貼付したフィルムを用いて接着長さ $L_b=25\text{mm}$, 接着幅 $w=25\text{mm}$ とした。

接着剤を常温で硬化させた後、さらに接着継手を再加熱し、接着強度の向上を行った。接着時及び硬化中の湿度 RH は $40\pm 3\%$ 、温度 T_c は $23\pm 3^\circ\text{C}$ とし、硬化時間は 4 日間 (96 時間)硬化とした。その後、各試験片に対して 1 時間/1 日、計 12 時間とし、炉内加熱を行った。再加熱温度は 100°C とし、室温まで炉冷後、引張負荷試験を行った。接着層厚さと接着強度の関係を Fig.61 に示す。ここでの硬化時間 C_t は 96 時間とした。接着層厚さが厚くなるとともに接着強度が減少する傾向が見られた。接着層厚さが厚くなるとともに、接着強度の値にばらつきが見られた。これは、接着層が厚くなるとともに、硬化にばらつきが生じたためであると考えられる。

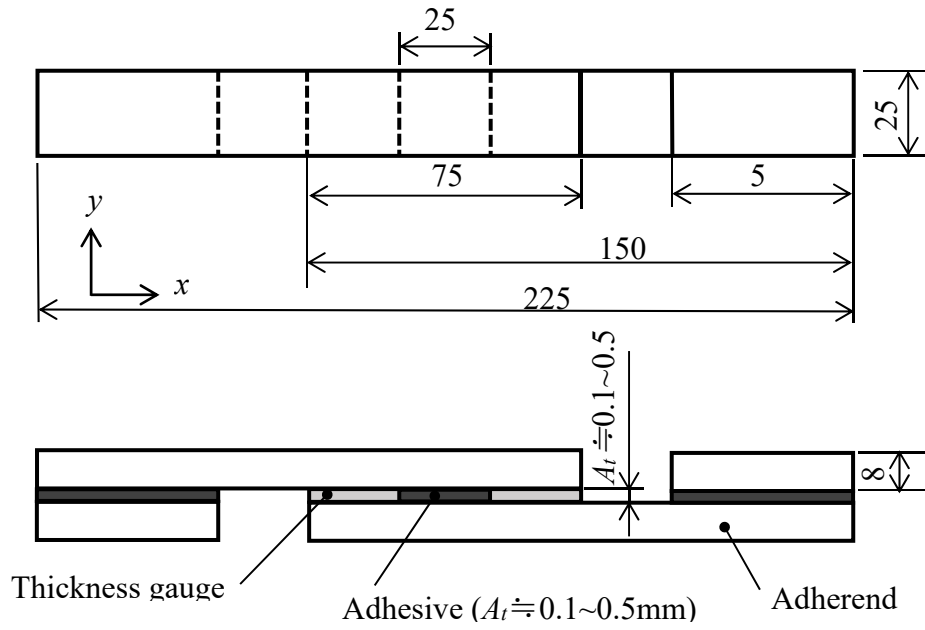


Fig.60 Shape and dimensions of specimen.

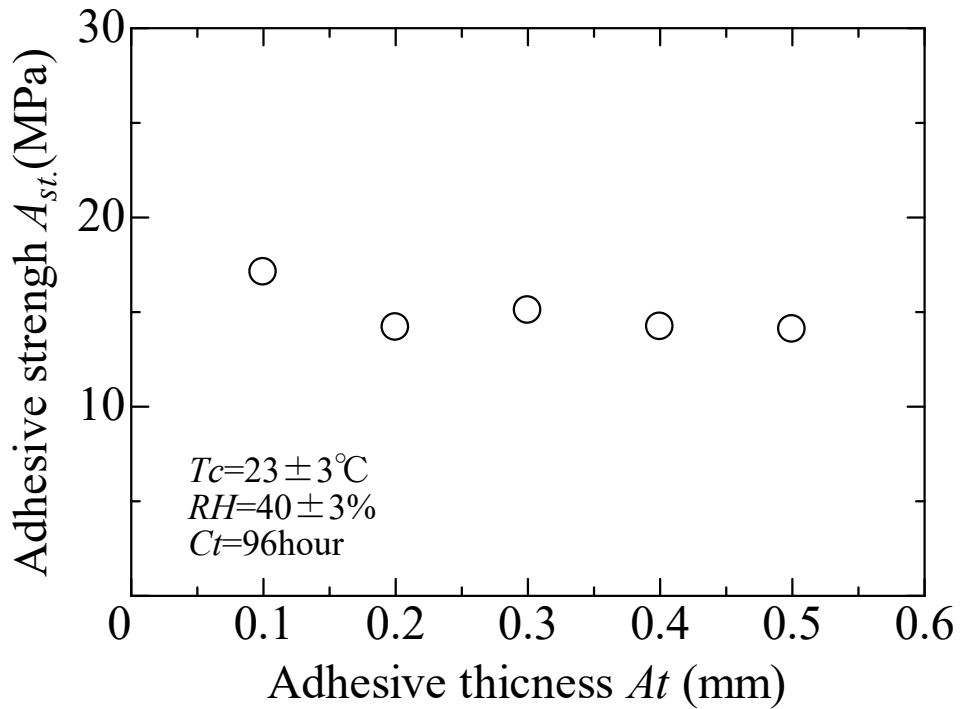


Fig.61 Relationship between adhesive thickness A_t and adhesive strength A_{st} .

5.11 接着層厚さと再加熱時間及び接着強度の関係

再加熱時間 E_t と接着強度 A_{st} との関係を Fig.62 に示す。ここでの硬化時間 C_t は 96 時間とし、接着層厚さの違う試験片に対して 1 時間/1 日、計 12 時間とし、炉内加熱を行った。本報告では、96 時間硬化後の加熱を再加熱と呼ぶ。再加熱温度は 100°C とし、室温まで炉冷後、引張負荷試験を行った。

接着層厚さが 0.1mm、0.3mm 及び 0.5mm のすべてにおいて再加熱時間 E_t が経過するにつれて接着強度は増加した。また、再加熱時間の経過に伴い接着層厚さが厚いものと比べ、薄い試験片の方が接着強度の値が高い傾向を示した。

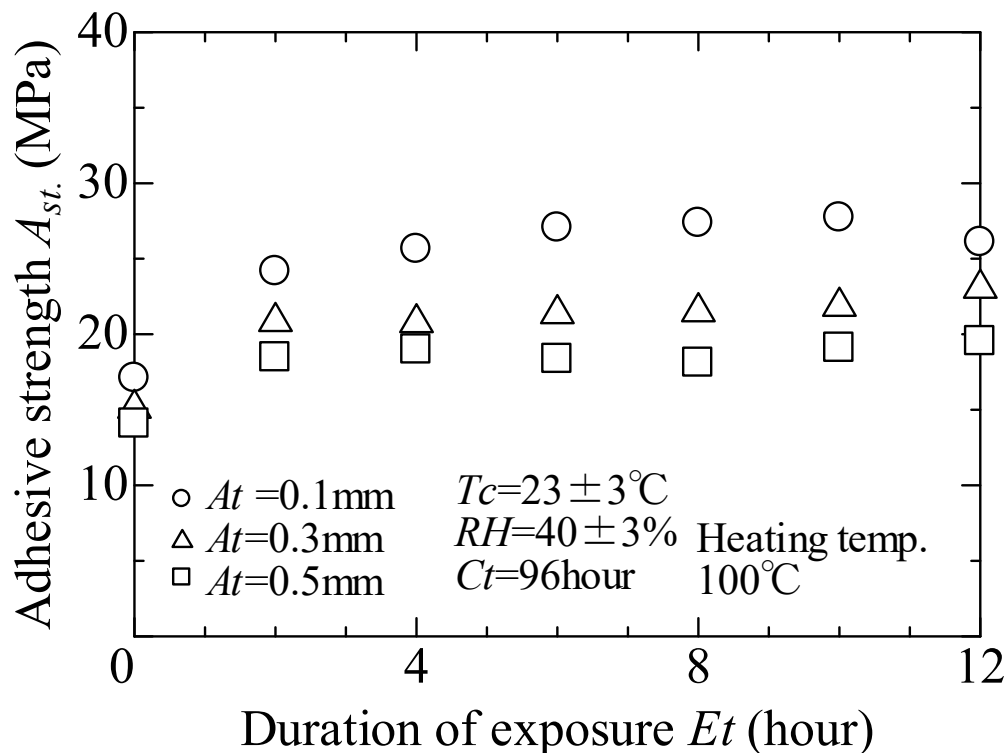


Fig.62 Relationship duration of exposure E_t and adhesive strength A_{st} .

5.12 再加熱時間と接着剤の二重結合の関係

前章と同様に赤外分光分析(FT/IR)を用いて測定した接着剤が硬化する際の赤外吸収スペクトルを測定した。ここでの硬化時間 Ct は 96 時間とし、接着層厚さ At は 0.1mm, 0.3mm 及び 0.5mm, 再加熱時間 Et は 0 時間, 4 時間, 8 時間及び 12 時間とした。なお, 中央部とし、接着剤の C=C(二重結合)の吸光度は 1614cm^{-1} 近傍における値を用いた。接着層厚さと再加熱時間及び接着剤の C=C(二重結合)の関係を Fig.63 に示す。接着層厚さと再加熱時間及び接着剤の C=C(二重結合)の値を再加熱時間ごとにまとめた。再加熱時間 Et は 1~10 時間である。波数 1614cm^{-1} 近傍で見られる接着剤の C=C(二重結合)の吸光度は、再加熱時間 Et の経過とともに減少していく傾向が見られた。

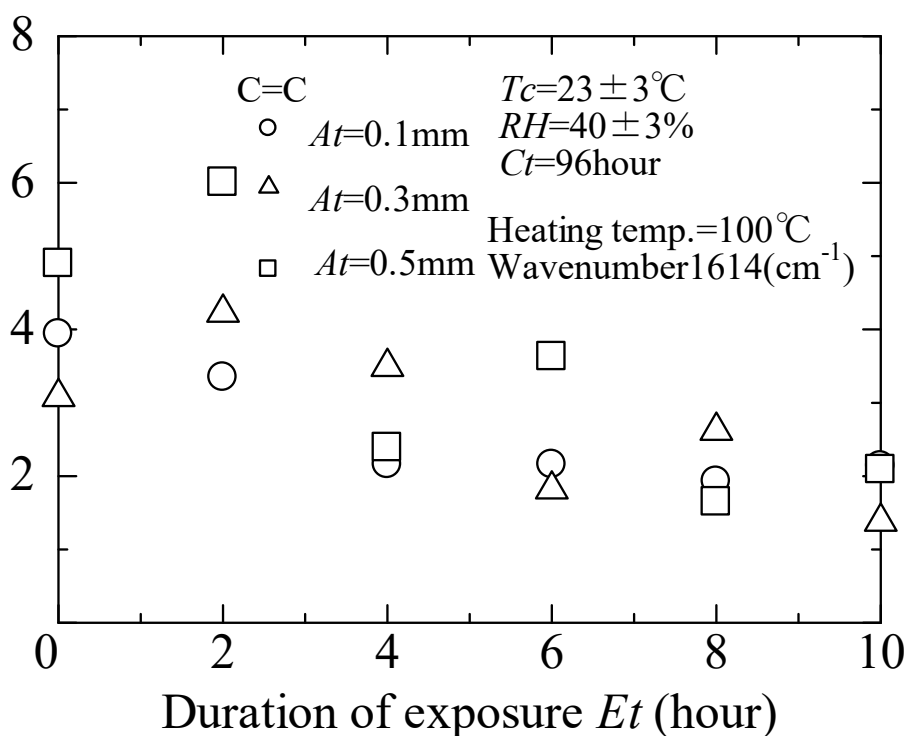


Fig.63 Relationship amongst duration of exposure Et , adhesive thickness At and C=C bonding absorbance.

5.13 接着剤の二重結合と接着強度の関係

接着剤の C=C(二重結合)の吸光度と接着強度 A_{st} の関係を Fig.64 に示す。ここでの硬化時間 Ct は 96 時間, 接着層厚さ At は 0.1mm, 0.3mm 及び 0.5mm とし, 再加熱時間 Et は 0 時間, 6 時間, 10 時間とした。なお, 再加熱温度は 100°C である。接着層厚さに関わらず, 再加熱時間 Et の経過とともに接着剤の C=C(二重結合)の吸光度は減少し, 接着強度は増加した。また, 常温での硬化時と同様に, 接着層厚さが厚いものより薄い物の方が接着強度の値が高い傾向を示した。

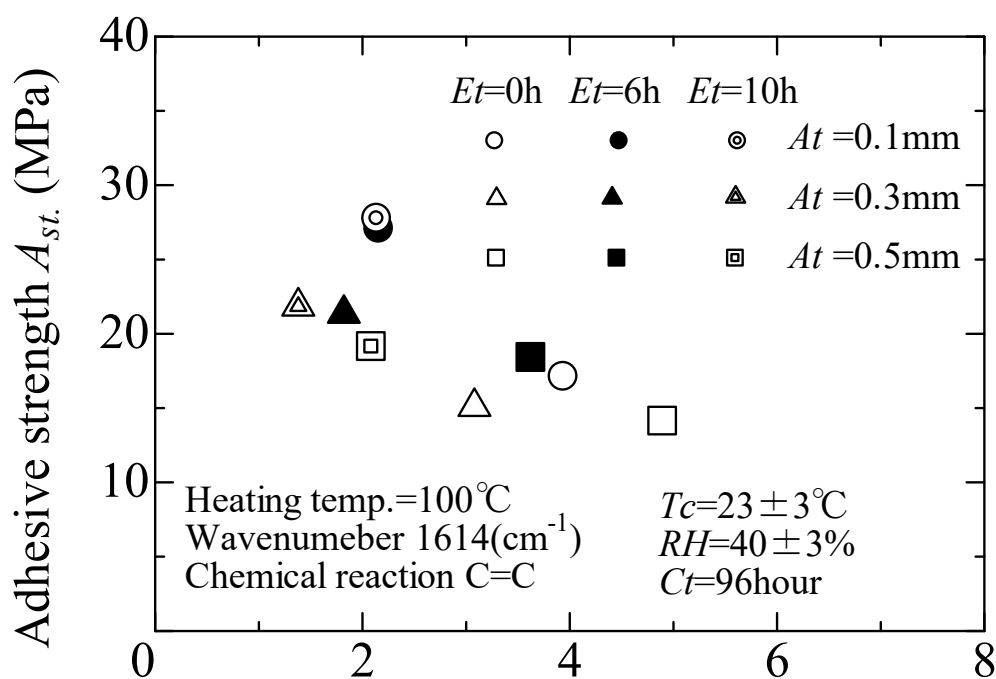


Fig.64 Relationship C=C bonding absorbance and adhesive strength A_{st} .

5.14 再加熱時間と接着剤の二重結合及び接着強度の関係

再加熱時間 E_t と接着剤の C=C(二重結合)の吸光度及び接着強度 A_{st} との関係を Fig.65 に示す。ここでの硬化時間 C_t は 96 時間, 接着層厚さ A_t は 0.1mm, 0.3mm 及び 0.5mm とし, 再加熱時間 E_t は 10 時間, 再加熱温度 C_t は 100°C とした。再加熱時間 E_t の経過とともに接着剤の C=C(二重結合)の値は減少し, その後は一定となる傾向が見られた。また, 接着剤の C=C の(二重結合)の値は減少するに従って, 接着強度 A_{st} も増加する。すなわち, 本報告で用いた接着剤は, 常温で 96 時間硬化させた後でも, 再加熱することによって重合反応が進むため, 接着強度が増加したと考えられる。

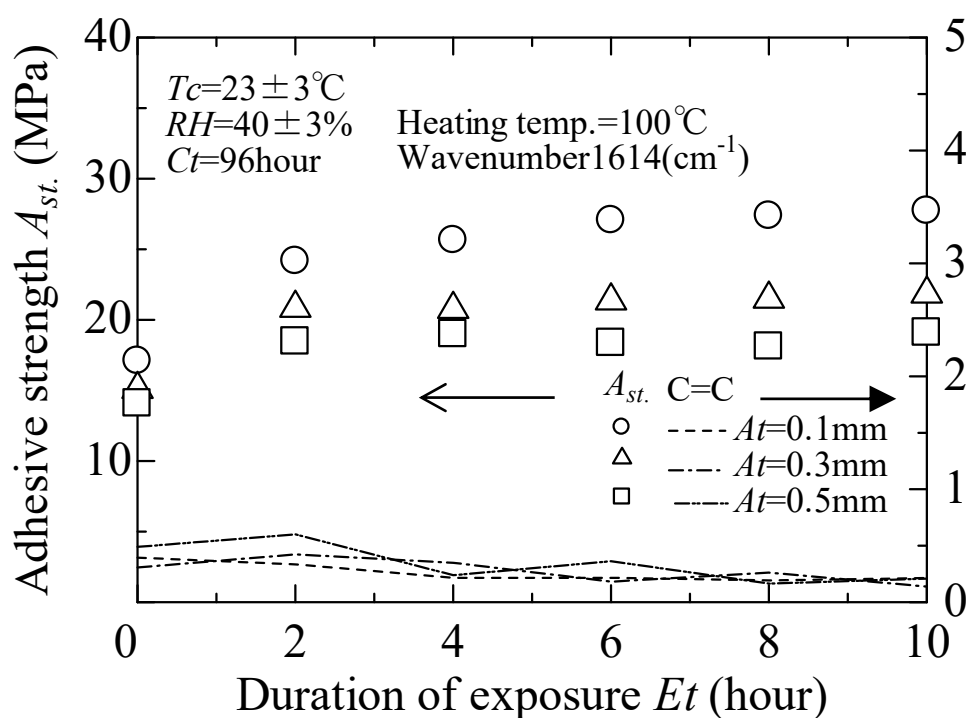


Fig.65 Relationship amongst duration of exposure E_t , adhesive strength A_{st} and C=C bonding absorbance.

5.15 結言

本章では、シアノアクリレート接着剤を構造用接着剤として使用するために硬化過程と接着強度との関係を把握し、さらなる接着強度の向上を目指した。単純重ね合せ接着継手を用いてシアノアクリレート系接着剤の接着強度の値がほぼ一定値に収束する硬化時間の経過後に再加熱を行う。その結果、本研究で用いたシアノアクリレート系接着剤は接着強度の値がほぼ一定値に収束していたにも関わらず、接着強度は再加熱を行うことによりその値は大きく増加し、そのときのC=C(二重結合)の値も減少した。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) 再加熱温度 $TH=60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲では、再加熱時間 Et の経過とともに接着強度 A_{st} は上昇し、10 時間再加熱すると接着強度 A_{st} は最大で約2 倍向上する結果が得られた。しかし、再加熱温度 $TH=120^{\circ}\text{C}$ では、3 時間まで再加熱すると接着強度 A_{st} は上昇したが、その後再加熱すると接着強度 A_{st} は低下する傾向が見られた。さらに、再加熱温度 $TH=150^{\circ}\text{C}$ では再加熱時間の経過とともに接着強度 A_{st} は低下し、10 時間再加熱すると接着継手としての機能をほとんど果たさなくなった。
- (2) 再加熱温度 TH は 100°C の時の再加熱後の C=C(二重結合)について調べた。1 時間再加熱することで接着剤のC=C(二重結合)の値は減少し、その後は一定となる傾向が見られた。再加熱温度 $TH=60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲でもC=C(二重結合)の値は減少するとともに、接着強度 A_{st} も上昇する傾向が見られた。すなわち、本研究で用いた接着剤は、常温で96 時間まで硬化させた後でも、再加熱することにより更に硬化が進んだことが考えられる。
- (3) 再加熱温度 TH 及び再加熱時間 Et が増加すると共に破断面の接着剤は白色から黄色へと変化した。そこで、破断面の表面色を定量的に測定した。色度 b^* の値のみ再加熱時間 Et の経過とともに、上昇する傾向が見られた。また、色度 b^* の増加とともに接

着強度 A_{st} は急激に減少し、その後色度 b^* の増加とともに緩やかに接着強度 A_{st} は減少する傾向が見られた。

- (4) 接着層厚さを段階的に厚くして再加熱を行った場合、接着層厚さに関わらず再加熱時間 E_t の経過とともに接着強度は増加した。

以上の結果より第 5 章では、シアノアクリレート系接着剤を構造用接着剤としての可能性を探るために、再加熱による強度向上を目指した。単純重ね合せ接着継手の接着強度の値がほぼ一定値に収束する硬化時間の経過後に再加熱を行った結果、エポキシ系接着剤の接着強度とほぼ同一の値を示している。すなわち、この再加熱による接着強度の増加はシアノアクリレート系接着剤を構造用接着剤として用いられる可能性を示唆していると言える。

第6章 結論

本研究では一液性湿気硬化型シアノアクリレート系接着剤の接着強度について力学的及び化学的手法を組み合わせて、接着強度に影響を及ぼす因子について実験的に解明している。まず、シアノアクリレート系接着剤の硬化過程を把握するために、赤外分光分析及びラマン分析を用いて接着剤の反応挙動について示した。次に、得られた反応挙動と単純重ね合わせ接着継手による接着強度との関係について、被着体の表面性状をも考慮して、それらの関係を調べた。さらに、接着剤の化学反応に及ぼす加熱の影響を赤外線分光分析により、接着強度に大きく影響を及ぼす因子を見出し、接着強度のその強度向上法についての一提案を行った。すなわち、接着剤硬化過程の評価法に基づいて接着強度の向上法を提案し、高強度な接着法の指針を得ることを目的としている。

第1章では接着接合に関する研究背景についての説明を行っている。まず、接着の代表的な理論について概説している。次に、これまでの接着強度の評価方法について、負荷の種類別、接着継手の形状、使用環境や接着剤及び被着体の性質や表面性状が接着強度に及ぼす影響や接着継手に外力を負荷した際の変形挙動を解析による応力分から評価した報告について説明している。さらに、シアノアクリレート系接着剤について接着強度に関する系統だった研究が極めて少ないことを指摘し、本研究を行う目的について述べた。

第2章ではシアノアクリレート系接着剤の重合反応による接着剤の硬化過程と接着強度の関係を赤外分光分析及びラマン分析を用いて調べた。最初に接着剤そのものを赤外分光分析により、膜厚方向に対して $C=C$ (二重結合) 付近の赤外吸収スペクトルを測定した。硬化

時間が経過するとともに、C=C(二重結合)の吸光度は低下し一定値収束した。さらに、接着剤の表面近傍における重合反応についてはラマン分析により測定した。ラマン散乱強度においても硬化時間が経過するとともに、C=C(二重結合)の値は低下する傾向が見られた。すなわち、硬化するとともに、C=C(二重結合)が減少していること示した。次に、単純重ね合せ接着継手を用いて引張試験を行い、接着時及び硬化時の湿度、硬化時間及び接着層厚さが接着強度に及ぼす影響について実験的に調べ、時間の経過とともに接着強度の値は上昇することを実験的に示した。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) 赤外分光分析によりC=C(二重結合)付近の赤外吸収スペクトルを測定した。硬化時間が経過するとともに、C=C(二重結合)の吸光度は低下した。同様に、ラマン分析により測定したラマン散乱強度でもC=C(二重結合)の値を調べたが、硬化時間が経過するとともに、低下する傾向が見られた。すなわち、硬化するとともに、C=C(二重結合)が減少していることを示唆している。
- (2) 接着剤を被着体に塗布後、接着するまでの時間(O_t : オープンタイム)と接着強度について実験的に調べた。 $O_t = 3\text{min}$ まで接着強度に変化はほとんど見られなかった。それに対して、 $O_t = 5\text{min}$ 以降では接着強度は低下する傾向が見られた。すなわち、接着剤が外気に触れることにより、接着剤の表面が硬化したため、接着時に接着剤同士が接着できなかったことを示唆している。このことは、赤外分光分析の結果及びラマン分析の結果と一致している。以上の結果より、本研究で用いた接着剤はオープンタイム3分以内とすることで接着強度にほとんど影響を及ぼさないことを実験により示した。
- (3) 接着層厚さと接着強度との関係は実験より接着層厚さ A_t が厚くなるとともに接着強

度 A_{st} は低下する傾向が見られた。また、硬化時間96時間において接着強度 A_{st} はそれぞれ最大となり、その後ほぼ一定の値に収束した。

- (4) 接着時及び硬化時の湿度が接着強度に及ぼす影響について調べた。湿度が高くなるとともに、接着強度が発現する硬化時間が短くなる傾向が見られた。それに対して、硬化時間 Ct が長くなるとともに、接着強度 A_{st} は湿度 RH に関わらず、ほぼ一定の値となった。すなわち、シアノアクリレート系接着剤を接着接合に用いる場合、十分な硬化時間を確保することが出来れば、接着時及び硬化時の湿度に関わらず、接着強度はほぼ一定となることを実験的に示した。
- (5) 硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} 及び $C=C$ (二重結合)における赤外吸収スペクトルとの関係を調べた。接着強度 A_{st} は硬化時間6時間においては最大となり、その後ほぼ一定の値に収束した。それに対して、 $C=C$ (二重結合)の赤外吸収スペクトルは硬化時間約1時間後において最も低くなり、その後ほぼ一定の値に収束した。このとき、硬化時間 Ct と接着強度 A_{st} との関係は、硬化時間 Ct と $C=C$ (二重結合)の赤外吸収スペクトルとの関係と逆相関となる傾向が見られた。

以上の結果より、シアノアクリレート系接着剤の硬化は $C=C$ (二重結合)の吸光度が減少するとともに接着強度は発現し、 $C=C$ (二重結合)の吸光度が一定となるとその接着強度の値も一定値に収束する。すなわち、接着強度と $C=C$ (二重結合)の赤外吸収スペクトルにおける吸光度との関係は逆相関となる傾向を示した。

第3章では、シアノアクリレート系接着剤の硬化は通常、接着面の周囲すなわち端部から硬化を開始する。従って、接着面の形状及び寸法がその接着強度に及ぼす影響を予め調

べる必要がある。そこで、単純重ね合せ継手をもとにし、接着面の形状と寸法の影響を調べるために接着幅と接着長さを変化させた種々の形状と寸法を有する試験片を用いて、それらの因子が接着強度に与える影響を調べた。その結果、その接着強度にほとんど接着幅の影響がないことを確認した。それに対して、接着長さが長くなるに従って接着強度は低下する傾向がある。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) 接着長さ L_b と接着強度 A_{st} の関係から、接着長さ $L_b=10\text{mm}$ 近傍において接着強度 A_{st} が最大となった。また、接着長さ L_b が長くなるにつれて接着強度 A_{st} は下がる傾向が見られた。さらに、接着長さ $L_b=20\text{mm}$ から長くなるにつれて、接着強度 A_{st} は一定の値となる傾向となり、接着長さ $L_b=50\text{mm}$ 以上から徐々に下がる傾向が見られた。
- (2) 接着長さ及び接着幅に関係なく硬化時間 C_t が経過するにつれて、接着強度 A_{st} が上昇しその後一定の値となる傾向が見られた。接着長さを短くするとともに接着強度は増加する傾向が見られた。それに対して、接着幅が接着強度に及ぼす影響はほとんど見られなかった。
- (3) 破断面及び破断面の $C=C$ (二重結合)付近の赤外吸収スペクトルの結果から、硬化時間が経過するとともに、接着長さに関わらず、接着面の周囲から硬化する傾向が見られた。さらに、硬化時間96 時間では、接着面のほぼ全面で硬化が終了したことを観察することができた。
- (4) 赤外分光分析により測定した $C=C$ (二重結合)近傍の赤外吸収スペクトルの結果から、接着幅 w に関わらず、硬化時間 C_t の経過とともに $C=C$ (二重結合)の値が減少していく傾向が見られた。

以上の結果より第3章では、シアノアクリレート系接着剤を用いて接着幅と接着長さ

を変化させた単純重ね合せ継手を用いて実験を行った。最初に接着幅は接着強度にほとんどの影響がないことを確認した。それに対して、接着長さが長くなるに従って接着強度は低下する傾向があることを示した。この接着強度と接着長さの関係は加熱硬化型のエポキシ接着剤の強度変化と同様の結果であり、シアノアクリレート系接着剤の接着強度を測定する試験片形状及び寸法の妥当性を確認できた。

第4章では、接着強度に影響を及ぼす因子として被着体表面について着目した。ショットブラスト加工を施した接着面を有する単純重ね合せ接着継手を製作し、接着面の表面性状がシアノアクリレート系接着剤の接着強度に及ぼす影響について実験的に調べた。最初に接着面の三次元表面性状パラメータの中から、算術平均高さ及び展開面積比の値に着目し、展開面積比と接着面の濡れ性の関係について調べた。展開面積比の増加とともに接着面に付着した水分(O-H)の値が増加することを赤外線分光分析より見出している。このことにより、接着剤の硬化が促進されて、接着強度が高くなったと考えられる。展開面積比が高くなるに従い、接着面に付着した水分(O-H)は上昇し、引張試験後の破断面における接着剤中のC=C(二重結合)の吸光度値は減少する。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) 本研究で用いた接着面は、算術平均高さ Sa の値が変化してもスキューネス Ssk 及びクルトシス Sku の値はほぼ一定となる傾向が見られ、 $Ssk \approx 0$ 及び $Sku > 3$ であることから、表面凹凸の高さ分布が平均面に対して対称かつ相対的に尖っていることを示している。また、算術平均高さ Sa の値が高くなるに従い、展開面積比 Sdr の値も高くなる傾向が見られた。
- (2) 算術平均高さ Sa 及び展開面積比 Sdr の値が高くなるに従い、ぬれ性は高くなる傾向が

見られた。また、展開面積比 Sdr とぬれ性は強い正の相関が見られた。また、ぬれ性と接着強度との関係から、本研究で用いた接着面では、ぬれ性の上昇に従って接着強度 A_{st} が上昇する傾向が見られた。

(3) 展開面積比 Sdr の値が大きくなるに従って、接着強度 A_{st} は上昇する傾向が見られた。

また、展開面積比 Sdr が高くなるに従い、接着面に付着した水分(O-H)は上昇し、接着剤のC=C(二重結合)の吸光度は減少した。すなわち、展開面積比の増加と共に接着面に付着した水分(O-H)が多くなるため、接着剤の硬化が促進されて、接着強度が高くなったと考えられる。

(4) 硬化時間と接着強度及び接着剤のC=C(二重結合)の吸光度との関係を調べた。硬化

時間 $Ct=3$ 時間以降ではガラスパウダーによるショットブラスト加工面のみ吸光度が減少した。硬化時間 $Ct=96$ 時間以降では接着面の表面性状に関わらず、吸光度は0に近い値となり、硬化していることを示している。すなわち、本研究で用いた接着面の表面性状によって接着剤の硬化過程が異なることを示唆している。

以上の結果より、第4章では接着強度と被着体表面における表面性状の関係を実験的に調べた。接着面の展開面積比とぬれ性の向上は、高粘度シアノアクリレート系接着剤の接着強度に影響を及ぼす因子の一つであること実験的に示した。また、接着面の三次元表面性状と接着強度及びC=C(二重結合)の関係から、シアノアクリレート系接着剤の硬化過程が異なる傾向を示した。

第5章では、シアノアクリレート接着剤を構造用接着剤として使用するために硬化過程と接着強度との関係を把握し、さらなる接着強度の向上を目指した。単純重ね合せ接着継手を用いて

シアノアクリレート系接着剤の接着強度の値がほぼ一定値に収束する硬化時間の経過後に再加熱を行う。その結果、本研究で用いたシアノアクリレート系接着剤は接着強度の値がほぼ一定値に収束していたにも関わらず、接着強度は再加熱を行うことによりその値は大きく増加し、そのときのC=C(二重結合)の値も減少した。得られた主な結果は次の通りである。

- (1) 再加熱温度 $TH=60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲では、再加熱時間 Et の経過とともに接着強度 A_{st} は上昇し、10 時間再加熱すると接着強度 A_{st} は最大で約2 倍向上する結果が得られた。しかし、再加熱温度 $TH=120^{\circ}\text{C}$ では、3 時間まで再加熱すると接着強度 A_{st} は上昇したが、その後再加熱すると接着強度 A_{st} は低下する傾向が見られた。さらに、再加熱温度 $TH=150^{\circ}\text{C}$ では再加熱時間の経過とともに接着強度 A_{st} は低下し、10 時間再加熱すると接着継手としての機能をほとんど果たさなくなった。
- (2) 再加熱温度 TH は 100°C の時の再加熱後の C=C(二重結合)について調べた。1 時間再加熱することで接着剤のC=C(二重結合)の値は減少し、その後は一定となる傾向が見られた。再加熱温度 $TH=60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲でもC=C(二重結合)の値は減少するとともに、接着強度 A_{st} も上昇する傾向が見られた。すなわち、本研究 で用いた接着剤は、常温で96 時間まで硬化させた後でも、再加熱することにより更に硬化が進んだことが考えられる。
- (3) 再加熱温度 TH 及び再加熱時間 Et が増加すると共に破断面の接着剤は白色から黄色へと変化した。そこで、破断面の表面色を定量的に測定した。色度 b^* の値のみ再加熱時間 Et の経過とともに、上昇する傾向が見られた。また、色度 b^* の増加とともに接着強度 A_{st} は急激に減少し、その後色度 b^* の増加とともに緩やかに接着強度 A_{st} は減少する傾向が見られた。
- (4) 接着層厚さを段階的に厚くして再加熱を行った場合、接着層厚さに関わらず再加熱

時間 Et の経過とともに接着強度は増加した。

以上の結果より第 5 章では、シアノアクリレート系接着剤を構造用接着剤としての可能性を探るために、再加熱による強度向上を目指した。単純重ね合せ接着継手の接着強度の値がほぼ一定値に収束する硬化時間の経過後に再加熱を行う。その結果、エポキシ系接着剤の接着強度とほぼ同一の値を示している。すなわち、この再加熱による接着強度の増加はシアノアクリレート系接着剤を構造用の接着剤として用いられる可能性を示唆していると言える。

以上本論文では、シアノアクリレート系接着剤をエポキシ系接着剤と同様な構造用接着剤として使用するために接着強度向上に寄与する因子についての研究を行った。単純重ね合せ継手を用いて接着強度を実験的に検討するとともに接着剤の硬化過程について化学的分析手法を用いて調べた。その結果、接着強度に大きく影響を及ぼす因子は接着面における接着長さ及び接着層厚さである。また、接着面の展開面積比及びぬれ性の増加とともに被着体表面の水分が多くなれば接着強度が向上することを実験的に示した。さらに、シアノアクリレート系接着剤が硬化した後、再加熱を行うことで、エポキシ系接着剤と同程度の接着強度の値まで接着強度が向上することを得ることができた。加えて、接着強度の増加とともに接着剤の硬化反応である $C=C$ (二重結合)が減少し、接着強度と重合反応の逆相関となる結果を得ることができた。

これらの結果はシアノアクリレート系接着剤を構造用接着剤として用いる際の設計指針となり、さらに実際の強度設計に際しての設計資料になりうると考えられる。ここで取り扱った接着継手の形状及び継手に対する負荷条件は比較的単純なものである。しかし、一般的な接着継手には複雑形状を有し、その負荷条件も複雑な場合が多い。そこで、今後は

非対称形状接着継手に対して本論文で得られた手法を適用し，その強度評価方法を検討して行きたい。さらに，近年加工装置の進歩により可能となった被着体表面の微細形状が接着強度に及ぼす影響や，有限要素法を用いた構造解析及び破壊靱性をも考慮した接着強度試験の確立を目指して行きたい。

参考文献

- (1) 福村勉郎, 河合鱗次郎, 高分子, 4巻9号 402-407 (1955).
- (2) 福村勉郎, 河合鱗次郎, 高分子, 4巻10号 454-457 (1955).
- (3) 福村勉郎, 高分子, 6巻4号196-203 (1957).
- (4) 福村勉郎, 電氣學會雜誌, 101 卷 11 号 1022-1027 (1981).
- (5) 正野進, らん纜, 2 卷 1-5 (1988).
- (6) 中尾一宗, 溶接学会誌, 56巻2号83-90(1987).
- (7) 深堀貢, 榎前辰巳, 佐藤英樹, らん纜, 2巻15-21(1988).
- (8) 永田宏二, 表面技術, 40巻11号1171-1178(1989).
- (9) 米野正博, 沢俊行, 石原智也, 日本機械学会論文集A編, 64巻617号125-131(1998).
- (10)新井康男, 溶接学会誌, 75 卷 5 号330-332(2006).
- (11)今中誠, 岸本和一郎, 沖田耕三, 原賀康介, 西川哲也, 材料38 卷 435 号1373-1377(1989)
- (12)福村勉郎, 金属表面技術, 30巻4号170-179(1979).
- (13)野中保雄, 日本ゴム協会誌, 59巻1号11-17 (1986).
- (14)才田一幸, 精密工学会誌, 77 卷 3 号 273-277 (2011).
- (15)南崎喜博, エレクトロニクス実装学会誌, 6巻4号349-354(2003).
- (16)池上皓三, 日本機械学会誌, 103巻982号593-594(2000).
- (17)大坪悟, 表面技術, 40巻11号1161-1170(1989) .
- (18)RC接着接合応用研究分科会, 研究成果報告書, 技術日本機械学会.
- (19)吉田瞬, 水越由嘉, 木原幸一郎, 磯野宏秋, 杉林俊雄, 日本接着学会誌, 49巻10号
357-362 (2013)

- (20)池上皓三, 京極秀樹, 川越治郎, 杉林俊雄, 能野謙介, 藤井透, 元家勝彦, 吉田総仁,
日本機械学会論文集A編, 63 卷 608 号 p830-837(1997).
- (21)佐藤千明, 山口敏幸, 池上皓三, 日本機械学会論文集A編, 64卷625号2382-2387(1998).
- (22)元起巖, 高分子, 19 卷 6 号491-498(1970)
- (23)池上皓三, 日本機械学会論文集A編, 50卷457号1557-1564(1984).
- (24)宮入裕夫, 電氣學會雜誌, 01卷11号1047-1052 (1981).
- (25)小畠陽之助, 材料試験, 7卷60号456-460(1958)
- (26)Volkersen, O., Luftfahrtforschung, 15 41(1938).
- (27)Goland, M. and Reissner, E., J. Appl. Mech, 11 A17 (1949).
- (28)Ojalvo, I. U. and Eidinoff, H. L., AIAA J, 16 3 204 (1978).
- (29)Renton, W. J. and Vinson, J. R., J. Appl. Mech, 44 101 (1977).
- (30)Renton, W. J. and Vinson, J. R., J. Adhesion, 7 175 (1975).
- (31)Cooper, P.A. and Sawyer, J.W., NASA Technical. Paper 1507, September (1979).
- (32)接着技術教本, 日本接着学会, 103-117.
- (33)越智光一, 高島弘茂, 日本接着学会誌, 36 卷 3 号 100-107 (2000).
- (34)越智光一, 日本接着学会誌, 40 卷 10 号 437-440 (2004).
- (35)垣内弘, 熱硬化性樹脂, 8 卷 3 号 152-171 (1987).
- (36)垣内弘, 熱硬化性樹脂, 15 卷 3 号 149-173 (1994).
- (37)長谷川喜一, 福田明德, 殿谷三郎, 堀内光, 高分子論文集, 40 卷 5 号 321-327 (1983).
- (38)西英次郎, 日本接着協会誌, 13卷5号 183-188 (1977).
- (39)西英次郎, 日本接着協会誌, 14卷1号 27-32 (1978).

- (40)西英次郎, 日本接着協会誌, 16巻5号 187-192 (1980).
- (41)林寿郎, 日本接着学会誌, 26巻4号 151-157 (1990).
- (42)平岡壯一郎, 日本接着学会誌, 30巻8号 377-382 (1994).
- (43)スリーボンド, テクニカルニュース21,(1988).
- (44)スリーボンド, テクニカルニュース46,(1996).
- (45)西英次郎, 竹中利雄, 日本接着協会誌, 3巻3号 145-152 (1967).
- (46)西英次郎, 竹中利雄, 日本接着協会誌, 3巻3号 153-160 (1967).
- (47)西英次郎, 鬼塚朋孝, 日本接着協会誌, 4巻5号 257-260 (1968).
- (48)大内辰郎, 日本接着協会誌, 16巻1号 26-33 (1980).
- (49)接着技術教本, 日本接着学会, 144-148.
- (50)落合周吉, 日本接着協会誌, 20巻3号 127-134(1984).
- (51)木村馨, 日本接着協会誌, 22巻2号 77-83(1986).
- (52)丸山和志, 日本接着協会誌, 23巻6号 229-231 (1987)
- (53)倉持智宏, 大亀栄寿, 菊池武彦, 伊保内賢, 日本接着学会誌, 30巻1号 7-11 (1994)
- (54)二井林一晟, 宮川豊行, 永井昌明, 接着協会誌, 2巻5号 346-361 (1966).
- (55)西英次郎, 竹中利雄, 高田慎三, 日本接着協会誌, 3巻5号 333-338 (1967).
- (56)西英次郎, 竹中利雄, 日本接着協会誌, 4巻2号 67-70 (1968).
- (57)西英次郎, 西村通弘, 日本接着協会誌, 4巻8号 472-478 (1969).
- (58)西英次郎, 日本接着協会誌, 6巻3号 207-213 (1970).
- (59)松居国夫, 永岡宏明, 西田昌弘, 日本接着協会誌, 24巻6号 216-222 (1988).
- (60)伊野卓幸, 倉持智宏, 菊池武彦, 広井克典, 伊保内賢, 日本接着学会誌, 27巻5号 179-183 (1991).

- (61)松井國夫, 日本接着学会誌, 29巻11号 490-496 (1993).
- (62)倉持智宏, 平本雅徳, 北島昌和, 菊池武彦, 伊保内賢, 日本接着学会誌, 30巻5号 207-213, (1994).
- (63)林壽郎, 溶接学会誌, 70巻2号 19-23 (2001).
- (64)宮入裕夫, 日本接着学会誌, 54 巻 1 号 28-34 (2018).
- (65)安藤裕史, マテリアルライフ学会誌, 28巻1号6-11 (2016).
- (66)小野昌孝, 精密機械, 47 巻5号515-522 (1981).
- (67)西英次郎, 有機合成化学協会誌, 23巻6号 531-535 (1965).
- (68)杉林俊雄, 池上皓三, 日本機械学会論文集 A編, 50 巻 451 号 373-382 (1984).
- (69)京極秀樹, 杉林俊雄, 池上皓三, 日本機械学会論文集 A編, 51 巻 465 号 1461-1466 (1985).
- (70)京極秀樹, 杉林俊雄, 池上皓三, 日本機械学会論文集 A編, 52 巻 473 号 195-200 (1986).
- (71)京極秀樹, 杉林俊雄, 池上皓三, 日本機械学会論文集 A編, 52 巻 476 号 1050-1057 (1986).
- (72)網島貞男, 藤井透, 飯塚孝次, 大窪幸浩, 柴田昌宏, 日本接着学会誌, 38 巻 427 号 347-353(1989).
- (73)森きよみ, 磯野宏秋, 杉林俊雄, 日本機械学会論文集A編, 58 巻 551 号 1281-1285 (1992).
- (74)今中誠, 理科中央研究室年報, 19, 11-21(1995).
- (75)野中保雄, 日本接着協会誌, 10 巻 2号 78-85 (1974).
- (76)宮入裕夫, 福田秀昭, 永井正洋, 村松篤良, 材料, 30 巻 329 号 206-210 (1981).
- (77)長谷川壽男, 道場康二, 平松秀基, 水田明能, 溶接学会全国大会講演概要, 59 292-293(1996).
- (78)平松秀基, 道場康二, 水田明能, 溶接学会全国大会講演概要, 62 130-131(1998).
- (79)池上皓三, 精密工学会誌, 64 巻 2 号 181-184 (1998).
- (80)藤井透, 大窪和也, 松井隆司, 日本接着学会誌, 37 巻 3 号 109-118 (2001).
- (81)瀧口三千弘, 吉田総仁, 日本機械学会論文集A編, 67 巻 655 号 580-587 (2001).

- (82)宮入裕夫, 接着の技術, 23巻1号 1-6 (2003).
- (83)X.Zhao, R.D.Adams, Lucas F.M.da Silva, International Journal of Adhesion & Adhesives, 30, 63 (2010).
- (84)越智光一, 日本接着学会誌, 48巻12号 445-448 (2012).
- (85)E.F.Karachalios, R.D.Adams, Lucas F.M.da Silva, International Journal of Adhesion & Adhesives, 43, 81-95 (2013).
- (86)E.F.Karachalios, R.D.Adams, Lucas F.M.da Silva, International Journal of Adhesion & Adhesives, 43, 96-108 (2013).
- (87)日本産業規格, JIS K 6850 (1999).
- (88)杉林俊雄, 池上皓三, 日本機械学会論文集 C編, 50 巻 449 号 17-27 (1984).
- (89)吉田瞬, 杉林俊雄, 日本接着学会誌, 50巻6号 185-192(2014).
- (90)坂田興亜, 碓井雄一, 嶋本光芳, 河野和豊, 木下凱文, 宮下晃一, 精密工学会誌, 64巻10
1492-1496(1998)
- (91)道津毅, 日本接着協会誌, 10 巻 2号 86(1974).
- (92)松居國夫, 鈴木朋和, 畑中貞雄, 日本接着協会誌, 20巻12号 551-556 (1984).
- (93)志保沢正幸, 野尻治, 小川俊夫, 日本接着学会誌, 31巻7号 262-268 (1995).
- (94)角田光雄, 日本接着学会誌, 35巻11号 464-466 (1999).
- (95)河合晃, 日本接着学会誌, 36 巻 4 号 31-135 (2000).
- (96)Kunio Uehara and Mitsuru Sakurai, Journal of Materials Processing Technology, 127, 178 (2002).
- (97)M.Shahid and S.A.Hashim, International Journal of Adhesion and Adhesives, 22, 235 (2002).
- (98)Yana Peykova, Svetlana Guriyanova, Olga V.Lebedeva, Alexander Diethert, Peter Muller Buschbaum
and Norbert Willenbacher, International Journal of Adhesion & Adhesives, 30, 245 (2010).
- (99)網島貞男, 藤井透, 江畑維一, 日本接着協会誌, 24巻8号 292-299 (1988).
- (100) 池上皓三, 白鳥英亮, 梶山雅章, 日本接着協会誌, 11 巻 6号 338-343(1975).

- (101) 山口章三郎, 日本接着協会誌, 11 卷 6号 287-294(1975).
- (102) 木原幸一郎, 吉田瞬, 上野正寛, 杉林俊雄, 日本接着学会誌, 50 卷 4 号 107-114 (2014).
- (103) 杉林俊雄, 池上皓三, 白鳥英亮, 日本接着協会誌, 14卷5号67-172 (1978).
- (104) 中山英明, 兎沢健三, 平野明彦, 大久保修, 日本接着協会誌, 15卷1号 4-11(1979).
- (105) 山口章三郎, 電気學會雜誌, 101 卷 11号 1057-1062(1981).
- (106) 今中誠, 岸本和一郎, 沖田耕三, 中山英明, 材料, 31 卷 343 号 397-402 (1982).
- (107) 網島貞男, 藤井透, 西田秀治, 日本接着協会誌, 22卷4号 190-199 (1986).
- (108) 横山隆, 日本接着協会誌, 50卷5号 161-169 (2014).
- (109) C.Petrov, B.Serafimov, D.L.Kotzev, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 8, 207 (1988).
- (110) 安全データシート, ThreeBond 1739.
- (111) 国際化学物質安全性カード, 2-シアノアクリル酸エチル.
- (112) 吉田瞬, 古杉美幸, 権頭生波, 泉谷光俊, 川端康介, 杉林俊雄, 日本接着学会誌, 53 卷 12 号 424-431 (2017).
- (113) Miyuki KOSUGI, Shun YOSHIDA, Kinami GONTO, Mitsutoshi IZUMITANI, Yasusuke KAWABATA and Toshio SUGIBAYASHI, *The Adhesion Society, WCARP 6th world congress on Adhesion and Related Phenomena* (2018).
- (114) 石田英之, 繊維学会誌, 44 卷 6 号 211-218 (1988).
- (115) 石田英之, 繊維学会誌, 49 卷 4 号 121-124 (1993).
- (116) 柘植盛男, 熱硬化性樹脂, 12 卷 4 号 209-234 (1991).
- (117) 佐藤久雄, 伴めぐみ, 京藤倫久, 野口直平, 樋口精一郎, 分析化学, 46 卷 1 号 25-30 (1997).
- (118) *Concise International Chemical Assessment Document. No.36 Methyl Cyanoacrylate and Ethyl Cyanoacrylate* (2001).

- (119) 木全良典, 津田隆, 東亞合成研究年報号19 (2018).
- (120) 日本産業規格, JIS K 6861(1995).
- (121) 小野達弘, 池上 皓三, 日本機械学会論文集 A 編 55 卷 510 号 171-178(1989).
- (122) 松井広明, 池上皓三, 日本機械学会論文集 A 編, 62 卷 596 号 993-1000(1996).
- (123) スリーボンド, テクニカルニュース 36,(1991).
- (124) 古杉美幸,小野恵実,吉田瞬,川端康介,杉林俊雄, 日本接着学会誌, 54 卷 4 号 126-132 (2018).
- (125) 吉田瞬, 木原幸一郎, 磯野宏秋, 杉林俊雄, 日本接着学会誌, 49卷6号197-203 (2013).
- (126) 水呉 亘,古杉美幸,吉田瞬,川端康介,杉林俊雄, 日本機械学会九州支部 第71期総会・講演会,
71卷 279-280 (2018).
- (127) 水呉亘, 古杉美幸, 吉田瞬, 川端康介, 杉林俊雄, 日本接着学会誌, 55卷1号20-25 (2019).
- (128) 日本産業規格, JIS B 0681-2(2018)
- (129) 日本産業規格, JIS K 6768(1999)
- (130) 古杉美幸, 吉田瞬, 川端康介, 杉林俊雄, 日本接着学会誌, 54 卷 9 号 331-335 (2018).
- (131) 吉田瞬, 米原牧子, 市川直人, 杉林俊雄, 日本接着学会誌, 50 卷 9 号 282-288 (2014).
- (132) 日本産業規格, JIS Z 8729(2004)

付録

組み合わせ応力化の接着強度及びナノインデンテーションを用いた複合弾性率の計測

1 緒言

本論文では構造用接着剤として使用するためには硬化過程と接着強度との関係を実験的に調べた。その結果、接着強度に影響を及ぼす因子として接着層暑さ、試験片長さ、表面性状、硬化後の再加熱であることを実験的に示した。また、硬化が進むとともに C=C(二重結合)の値は減少し、再加熱を行うことでより C=C(二重結合)の値は減少する。

本章ではノインデンテーション試験機を用いて、硬化後及び再加熱後の接着剤の硬さについて測定し、C=C(二重結合)の減少がシアノアクリレート系接着剤の押し込み硬さ及び複合弾性率に及ぼす影響について調べた。すなわち接着強度の機械的かつ化学的な評価を行った。

2 再加熱による二重結合の減少と接着剤の硬さの関係

硬化後の接着剤の硬さ、さらに再加熱後の接着剤の硬さに伴う変化を測定するためにナノインデンテーション試験機を用いて測定を行った。硬さには多様な定義があり測定方法や測定機器も存在するため結果も異なるが、多くは試験片に圧子を押しこむことでできた圧痕の形状を測定して行う。一方、ナノインデンテーション試験機では、圧痕の形状を測定するのではなく、微小な押し込み深さを精密に制御して荷重-変位曲線を用いて評価を行うことができる²⁾⁴⁾。測定には Fig.1 に示すナノインデンテーション試験機 ENT-2100(エリオニクス製)を用いた。ここでの圧子先端補正には田中手法を用い、圧子形状はバーコビッチとした。なお、接着剤のポアソン比は 0.3~0.4 とした。

被着体には一般構造用圧延鋼材 SS400 を用い、フライス加工後に研削加工を施すことで表面性状を一定とした。常温で硬化させた後、再加熱した。接着層厚さ At は 0.1mm とし、硬化時間 Ct は 96 時間とする。また、再加熱時間 Et は 1 時間/1 日、計 10 時間とし、再加熱温度は 100°C とした。荷重-変位曲線を Fig.2 に示す。接着剤の硬さと再加熱時間との関係を Fig.3 に示す。再加熱時間 Et の経過とともに接着剤の硬さは僅かに低下する傾向が見られた。これは再加熱により C=C(二重結合)の値は減少するとともに、接着剤が軟化していることを示唆している。

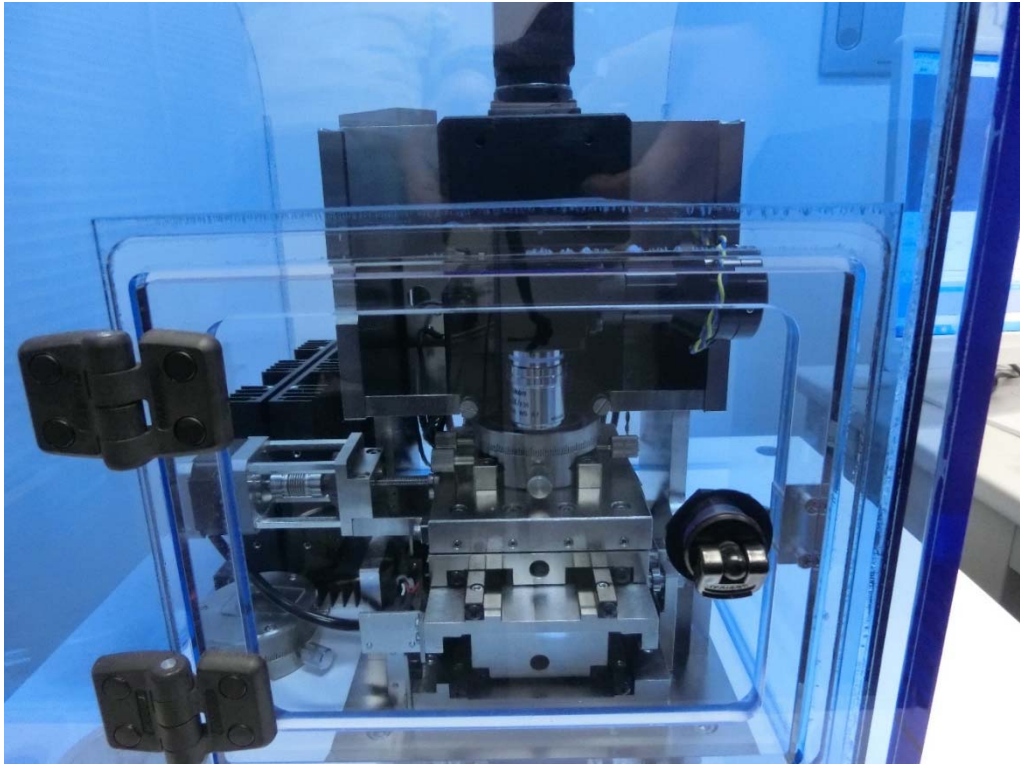


Fig.1 ENT-2100.

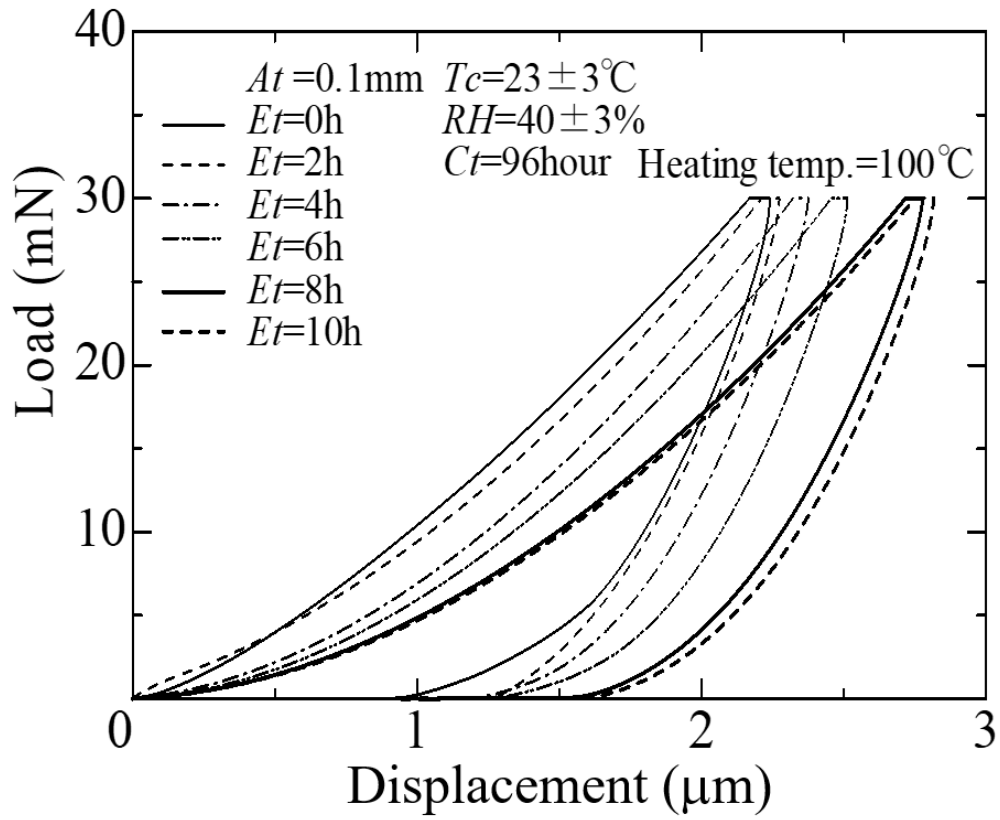


Fig.2 Relationship between duration of exposure Et and elasticity modulus E_r .

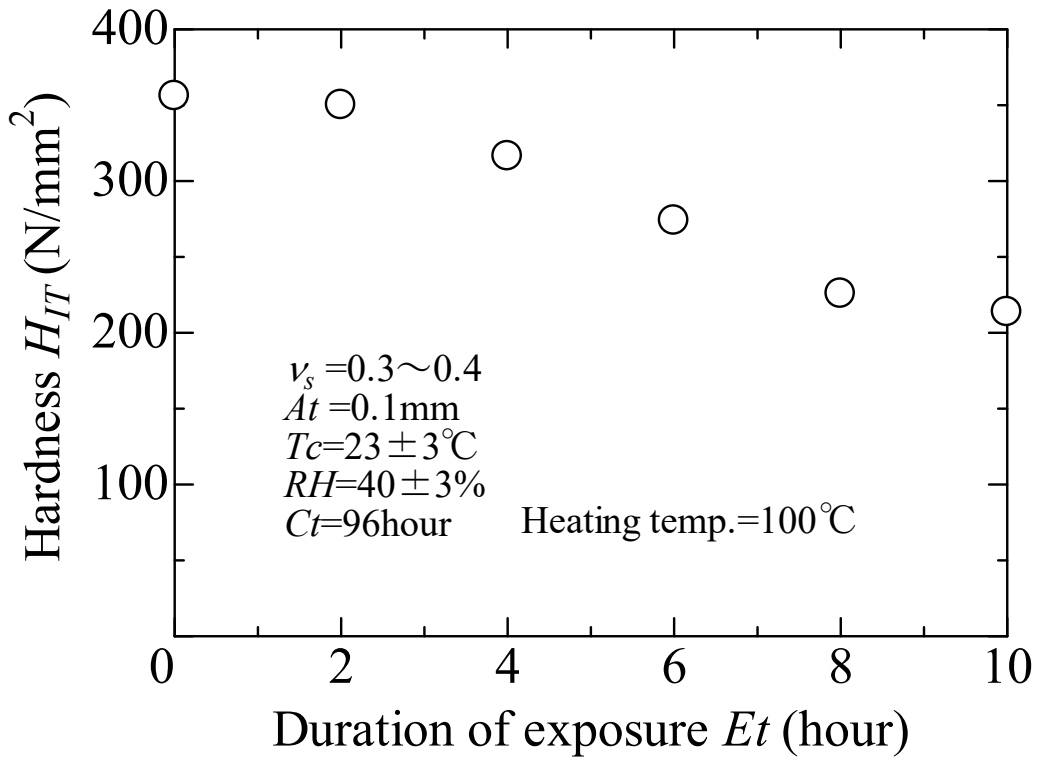


Fig.3 Relationship between duration of exposure Et and hardness.

3 再加熱による二重結合の減少と複合弾性率の関係

ナノインデンテーション試験機を用いて弾性率の測定を行った。ナノインデンテーション試験機を用いた場合の弾性率は荷重-変位曲線の傾きから求めることができ、複合弾性率 E_r と呼ばれ、以下の式(8)より算出する^{5)~6)}。

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \cdots (8)$$

ここで S は接触剛性、 A は接触面積、 β は圧子の形状により決まる定数である。なお本報告では $\beta=1.034$ として複合弾性率 E_r を算出した。

硬化後、再加熱した接着剤の複合弾性率と再加熱時間との関係を Fig.4 に示す。再加熱時間 E_t が経過するとともに複合弾性率が低下する傾向が見られた。これは Fig.3 に示した接着剤の硬さと再加熱時間 E_t との関係と同様である。以上の結果より、本報告で用いた接着剤は硬化後、再加熱により C=C(二重結合)の値が減少することで接着剤の硬さは低下し、接着剤の延性が増加することを示した。

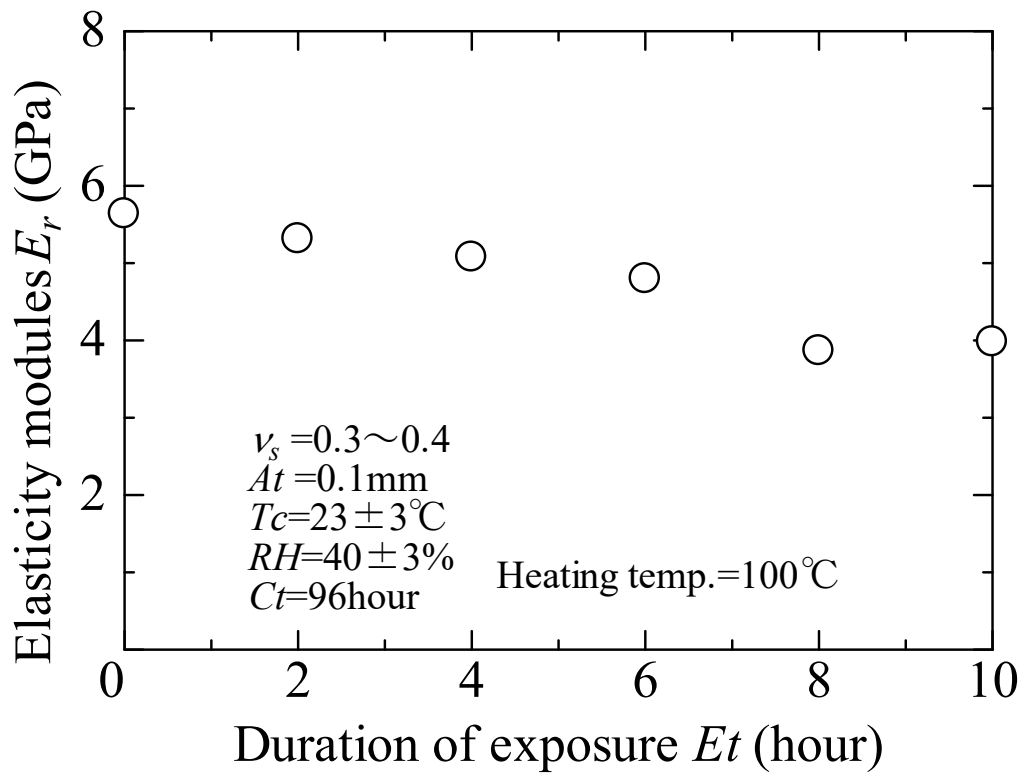


Fig.4 Relationship between duration of exposure E_t and elasticity modulus E_r .

4 接着剤の硬さと複合弾性率及び接着強度の関係

硬化後及び再加熱後の接着剤における硬さと複合弾性率及び接着強度の関係を Fig.5 に示す。再加熱を行うことにより、接着剤の硬さが低下するに従って複合弾性率は低下する傾向が見られた。このとき、再加熱時間の経過とともに接着強度は増加する。以上の結果より本報告で用いた接着剤は、常温で硬化後に再加熱を行うことによって接着剤が軟化したため、接着強度が増加したと推察される。

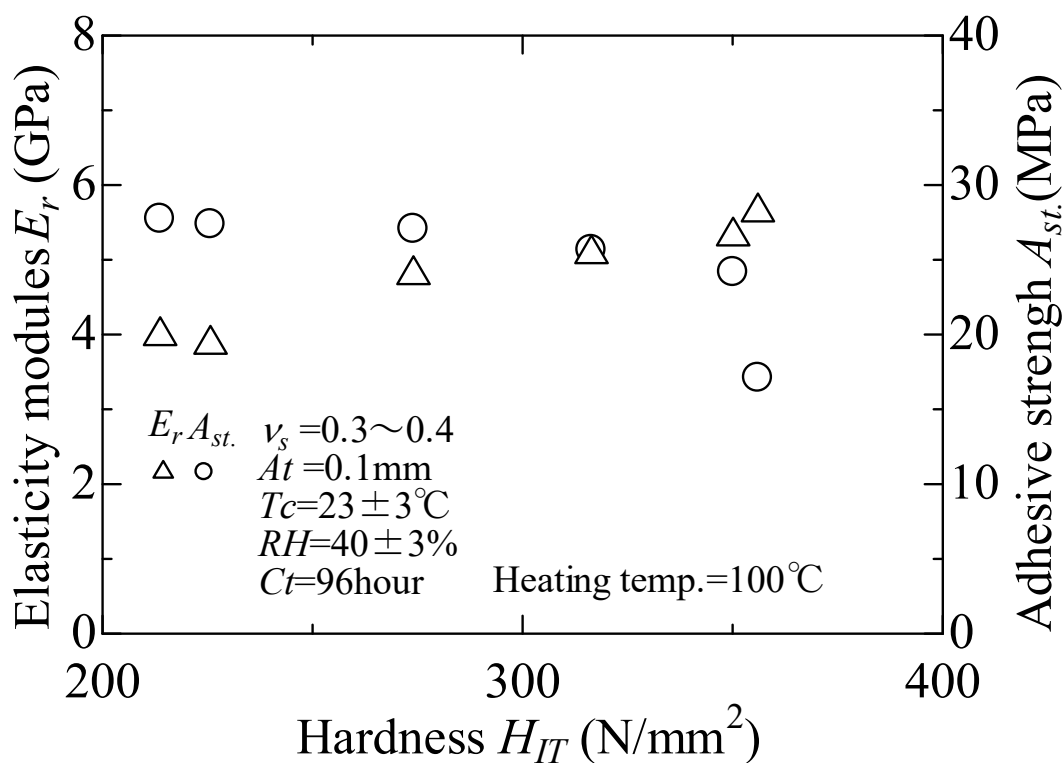


Fig.5 Relationship among hardness, elasticity modulus E_r and adhesive strength A_{st} .

5 結言

本研究では、中空円筒突合せ接着継手を製作し、接着剤を硬化させた後、再加熱によりさらに $C=C$ (二重結合)の値が減少させることで、接着強度の向上を検討した。さらに、ナノインデンテーション試験機を用いて、硬化後及び再加熱後の一液性湿気硬化型シアノアクリレート系接着剤の硬さ、複合弾性率について評価した。以下に得られた結果を示す。

- (1) 中空円筒突合せ継手の接着強度は、接着後すぐに発現し、硬化時間が168時間でほぼ一定となった。硬化時間を168時間とし、引張、せん断及びその組合せ負荷試験を行った場合、本研究で用いた接着剤はせん断強度よりも引張強度が高くなる傾向が見られた。
- (2) 常温で硬化後、加熱した接着剤の引張、せん断及び組合せ強度は加熱していない接着剤の接着強度と比較して増加する傾向が見られた。特に加熱することにより、せん断強度が加熱していない場合と比較して大きく増加した。
- (3) 加熱時間が増加するとともに、破断面は脆性破壊から脆性破壊と延性破壊の組合せとなった。すなわち、加熱を行うことにより接着剤が脆性接着剤から延性接着剤に遷移することを示唆している。
- (4) 再加熱時間 E_t の経過とともに、一液性湿気硬化型シアノアクリレート系接着剤の変位-荷重曲線の傾きが大きくなる。すなわち、再加熱時間 E_t が経過するとともに接着剤の弾性変形が低下していること示した。
- (5) 再加熱を行うことにより、接着剤の硬さが低下するに従って複合弾性率は低下する傾向が見られた。このとき、再加熱時間の経過とともに接着強度は増加する。すなわち、再加熱を行うことにより接着剤軟化し、接着強度が増加した。

本章ではシアノアクリレート樹脂を用いた中空円筒突合せ接着継手を製作し、組み合わ

せ応力化の強度試験を行った。円筒突合せ継手を用いることにより単純引張応力、単純せん断応力及び組合せ応力を調べる事が可能である。また、本研究で用いたシアノアクリレート系接着剤は多くの添加材が含まれており、接着剤単体で硬化させることが難しく、接着剤そのものの強度を得ることが困難である。そこで、弾性率の測定を行うために、ナノインデンテーション試験機を用いて、一液性湿気硬化型シアノアクリレート系接着剤の硬さ、複合弾性率を計測した。

その結果、中空円筒の突合せ接着試験片を用いた、組み合わせ負荷に対する強度の値と変形から再加熱を用いた $C=C$ (二重結合)の値を減少させる手法により、接着剤が脆性接着剤から延性接着剤に遷移している可能性があることを実験的に示した。さらに、ナノインデンテーション試験機を用いて、シアノアクリレート系接着剤の硬さ、複合弾性率を求めた。再加熱より $C=C$ (二重結合)の値が減少することで、接着剤の硬さが低下するに従って複合弾性率は低下する傾向が見られた。ナノインデンテーション試験は接着剤のダンベル型試験片が困難な場合の実験方法として、有効な方法のひとつであることを示した。

参考文献

- (1) 鈴木優斗, 古杉美幸, 吉田瞬, 杉林俊雄, 日本機械学会九州支部第72期総会・講演会, No198-1 (2019).
- (2) TIRI News, 10月号 7-8 (2017).
- (3) TIRI News, 10月号 4-5 (2019).
- (4) 岩永幸満, 精密工学会誌, 79 卷 12 号 1200-1203 (2013).
- (5) 日本産業規格, JIS Z 2255 (2003).
- (6) ISO14577, (2015).

謝辞

本研究を進めるにあたり，多大なご支援とご指導を頂いた拓殖大学 大学院工学研究科 杉林俊雄教授に深く感謝すると共に厚く御礼申し上げます。本論文の審査ならびに貴重な御討論，御意見を賜りました拓殖大学 大学院工学研究科 機械・電子システム工学専攻 機械システム工学コース 松永直樹教授，香川美仁教授，木原幸一郎教授の各先生方には広い視点から終始有益なご指導及び御助言いただきました。

職業能力開発総合大学校 吉田瞬助教には，実験及び論文の作成等の全般に渡りまして御指導及び御助言をしていただきました。また，英語での口頭発表や論文作成の際，元拓殖大学 工学部 川端康介氏に御指導及び御助言いただきました。

さらに，本研究を進めるにあたり，近畿大学 次世代基盤技術研究所 米原牧子研究員に心より感謝いたします深く感謝すると共に厚く御礼申し上げます。

本研究の実験を遂行する上で，杉林研究室所属の卒業研究学生，権頭生波様（現）株式会社日野ヒューテック，水呉亘様（現）東プレ株式会社 鈴木優斗様（現）鈴木自動車株式会社，鈴木里佳様（現）全日空整備株式会社，中山将太（現）株式会社関電工，大学院修士課程に所属の泉谷光俊様（現）エムシーファーティコム株式会社の多くの方々に実験及びその結果の整理においてご協力を頂きました。さまた，新東工業株式会社及びアメテック株式会社テーラーホブソン事業部に御高配いただきました。

最後に，社会人博士課程への入学を快く許可して頂いた地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター 理事長奥村次徳様，就業中の私の研究活動に対するご理解を頂いた直属の上司である田中実様，平野康之様はじめすべての研究員の皆様心より感謝いたします。

古杉 美幸