

論 文 要 旨

申請者氏名 古杉美幸

申請学位 博士(工学)

主論文題目

シアノアクリレート樹脂の接着強度とその強度向上法

主論文要旨 (邦文は4,000字以内
外国語は2,000語以内)

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(以下、シアノアクリレート系接着剤及び接着剤と呼ぶ)の接着強度について力学的及び化学的手法を用いて研究を行った。単純重ね合せ継手を製作して引張負荷試験により力学的な実験を行い、外分光分析及びラマン分析を用いて接着剤の化学反応の進展について実験により示した。さらに、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する。

第2章ではジェルタイプのシアノアクリレート系接着剤を用いて、その接着剤における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。

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。

最初に接着剤を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。

次に、単純重ね合せ接着継手を用いて、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。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。

さらに、単純重ね合せ接着継手を用いて、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 Ast 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。

最後に硬化時間 Ct と接着強度 Ast 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 Ast 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。この際、硬化時間 Ct と接着強度 Ast 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。

第3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と接着層厚さ及び硬化時間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分析結果との相関関係について実験的に調べた。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ことが多い。従って、接着面の形状およ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、接着面の形状と寸法の影響を調べるために接着幅 w と接着長さ Lb を変えた試験片を用いて実験を行った。

接着幅 w と接着強度 Ast の関係から、ここで用いた各接着幅において、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 Lb と接着強度 Ast の関係は接着長さ Lb が長くなるにつれて接着強度 Ast は下がる傾向が見られた。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、本研究で用いた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した。さらに、これらの強度実験における破断面のC=C(二重結合)の赤外吸収スペクトルの測定結果から、硬化時間が経過するに従って、各接着長における接着面では接着面の周囲から硬化する傾向があった。また、硬化時間96時間では、各接着長さにおける接着面ほぼ全面において白化が生じ、目視状態における接着剤の硬化終了が観察できた。

次に、接着層厚さ A と接着強度 Ast との関係を実験より求めた。接着層厚さ A が厚くなるとともに接着強度 Ast 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 Ast はそれぞれ最大となり、その後ほぼ一定の値に収束した。接着層厚さが厚くなるとともに接着強度が低下した一因として、接着剤が硬化する際の収縮による影響が考えられる。

第4章では、接着面にショットブラスト加工を施した単純重ね合せ接着継手を用いて接着面の三次元表面性状パラメータ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に調べた。

表三次元表面性状パラメータの関係から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。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。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。特に、展開面積比 Sdr とぬれ性は強い正の相関が見られた。また、単純重ね合せ接着継手を用いた接着強度の値とぬれ性との関係から、本研究で用いた接着面は、ぬれ性の上昇に従って接着強度 Ast が上昇する傾向が見られるとともに、展開面積比 Sdr の値が大きくなるに従って、接着強度 Ast は上昇する傾向が見られた。さらに、展開面積比 Sdr が高くなるに従い、接着面に付着した水分(0-II)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)の赤外吸収スペクトルは減少した。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(0-II)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。

最後に、硬化時間と接着強度及び接着剤のC=C(二重結合)の赤外吸収スペクトルとの関係について調べた。硬化時間 $t=3$ 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でのみ吸光度が減少した。硬化時間 $t=96$ 時間以降では接着面の表面性状に関わらず、吸光度はほぼ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している。よって、接着強度と三次元表面性状パラメータの関係から、接着面の展開面積比とぬれ性は、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。さらに、接着面の表面性状によって、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系接着剤を構造用接着剤として使用するための硬化過程と接着強度との関係を把握するため、接着剤が硬化した後再加熱を行い、接着強度の向上を提案した。

最初に、単純重ね合せ接着継手を用いて常温硬化後に再加熱を行った。この時の再加熱温度 $TH=60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲では、再加熱時間 Et の経過とともに接着強度 Ast は上昇し、10 時間再加熱すると接着強度 Ast 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3時間まで再加熱すると接着強度 Ast は上昇したが、その後再加熱すると接着強度 Ast は低下する傾向が見られた。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 Ast 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。

次に、再加熱温度 $TH=100^{\circ}\text{C}$ の時の再加熱後の $C=C$ (二重結合) の赤外吸収スペクトルについて調べた。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 Ast 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。

また、再加熱温度 TH 及び再加熱時間 Et が増加するとともに再加熱後の単純重ね合せ接着継手の破断面の接着剤は白色から黄色へと変化が目視で観察できた。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。色度 b^* の増加とともに接着強度 Ast は急激に減少し、その後、色度 b^* の増加とともに Ast は緩やかに接着強度減少する傾向が見られた。

最後に、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。第3章で実験を行った常温での硬化時の結果と同様に接着層厚さ At が厚くなるとともに接着強度 Ast は低下する傾向が見られた。

第6章では第2章から第5章で得られた結果を統括している。