

Title	接着剤の硬化挙動の調査
Author(s)	衛藤, 元
Citation	平成30年度学部学生による自主研究奨励事業研究成果報告書. 2019
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/71939
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

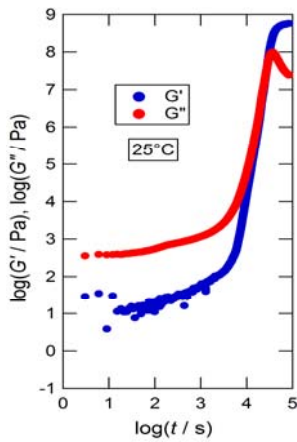
Academic honors					
平成30年度学部学生による自主研究奨励事業研究成果報告書					
ふりがな 氏名	えとう はじめ 衛藤 元	学部 学科	理学部化学科	学年	2年
アドバイザー教員 氏名	いのうえ ただし 井上 正志	所属	理学研究科高分子科学専攻		
研究課題名	接着剤の硬化挙動の調査				
研究成果の概要	接着剤が硬化することと温度が変わることの関係。				
1 研究背景・目的					
<p>私は、大阪大学飛行機制作研究会に所属し、普段サークルの活動で接着剤を使っている。一年を通して接着剤を使っていると、冬になるにつれ、接着剤の硬化が遅くなることに気がつき、硬化温度を変えると、接着剤の効果に差異が出るのではないかという疑問が生じた。</p> <p>そこで本研究では、レオメーター（MCR302）と IR を用いて、エポキシ樹脂の硬化挙動と硬化物の硬さにおける硬化温度の影響を調査することを目的とした。</p>					
2 実験の手順・条件					
2.1 接着剤の決定					
<p>実験には、普段のサークルで利用している接着剤を用いようと考えていた。しかし、これが劇物に指定され販売が中止した。そのため、他の大学が使用している接着剤を参考に3つの接着剤、メタルロック・クイック30・スーパーを選んだ。この三種それぞれに MCR (MCR302) での測定を行い、測定に適したスーパーに決定した。</p>					
2.2 レオメーター (MCR302)					
<p>レオメーターでは、硬化過程における貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を測定し、硬化物の硬さと硬化時間を評価した。また、測定条件は以下に示すようにした。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・測定温度：0、25、35、50℃ ・測定時間：硬化開始～硬化完了まで ・周波数：10rad / s ・歪：0～13000 秒 1% 13000～36000 秒 0.1% 36000 秒～ 0.01% 					
2.3 赤外分光法 (IR 法)					
<p>IR では、硬化過程における官能基の変化を測定した。MCR で特徴的な値を示した時間に測定を行い、それぞれの官能基ピークの高さ変化から硬化速度を評価した。測定条件は以下のようにした。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・測定温度：25、35、50℃ ・測定時間：混ぜ始めから 10 分、1 時間 10 分、4 時間 30 分、24 時間後 <p>また、接着剤が硬化すると窓板を接着し再利用が難しいため工夫した。今回は、市販のポリエチレンの袋を切り出し、二枚の間に接着剤を挟み均一の厚さにプレスして測定した。</p>					
2.4 引張試験					
<p>引張試験では、実際の接着強度を測定した。CFRP 積層板に少量の接着剤を塗布・接着し、恒温槽のなかで 24 時間硬化させたものを 0、25、35、50℃ で数枚ずつ用意した。これらを引</p>					

張試験機で引っ張り、破断した際の試験力を接着面積で割ったものの平均値を比較した。

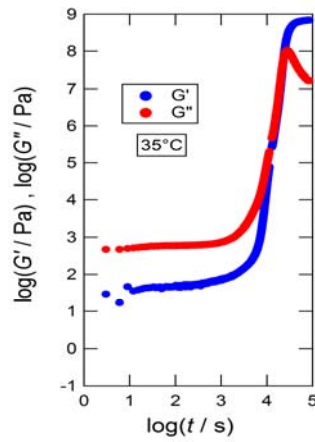
3 結果と考察

3.1 レオメーター (MCR302)

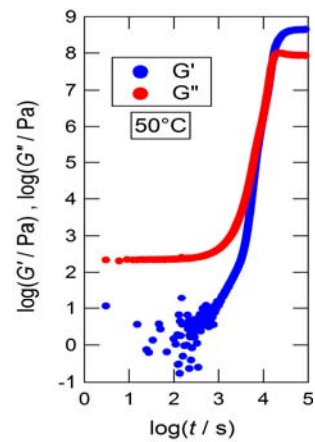
① 常温・高温での粘弾性測定結果



MCR 測定結果(25°C)



MCR 測定結果(35°C)



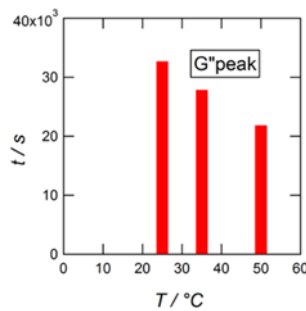
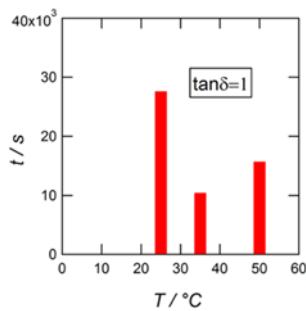
MCR 測定結果(55°C)

まず、25°Cのデータに着目する。

- ・25°Cでの硬化において、硬化初期段階では G''が G'を上回っており、粘性的であると言える。
- ・徐々に G'が G''に近づいていき、ある時間に G'が G''を上回り弾性成分が粘性成分を上回っている。ここで $\tan \delta = G'' / G' = 1$ となる特徴的な値を示すため、特徴量として一つ抽出した。
- ・G'が G''を上回った後に G''にピークが現れている。ここで硬化が完了したと考えられるため、特徴量として抽出した。

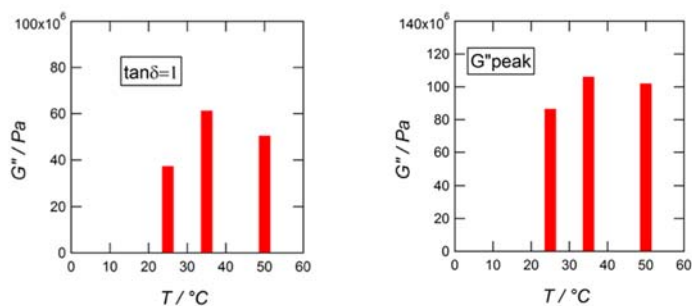
② 特徴量比較

硬化速度について



弾性成分への寄与が粘性成分への寄与を上回るのは35°Cのときが最も早かったが、完全に硬化するのは50のときが最も早く、25°Cのときと比べ50°Cでは1.5倍早く効果が完了していた。

硬化物の硬さについて



硬化が完了した時の硬化物の硬さはどの温度でも同様であったため、どの温度でもほとんど同じものができているのではないかと考えられる。

・ $\tan \delta$ が 1 になるときについて、硬さと速さのどちらにおいても優れた結果を示したことから、企業側が接着剤を設計する際に、常温付近で最も固くなるように設計していることが予想される。

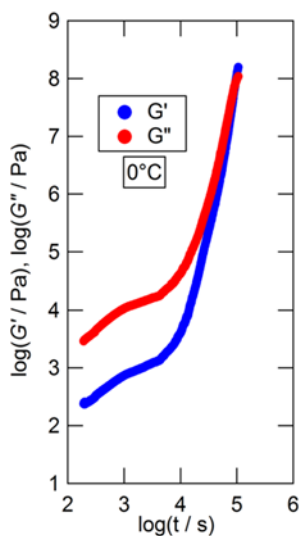
③ ピーク鋭さ比較

・ ピークの鋭さは 50°C で最も緩やかになっており、25°C、35°C の順に鋭くなっている。

この結果から 35°C でのエネルギー損失が最も少ないことがわかる。つまり、25°C より 35°C のほうがより均質なネットワークを形成している事がわかる。

逆に、ピークが最も緩やかな 50°C では、分子内摩擦が大きくなっており、不均質な構造が形成されていることがわかる。不均質な構造を形成する原因は、早い硬化によるものではないかと考えられる。

④ 低温での粘弾性測定結果



・ グラフの立ち上がり方に関しては、他の温度と同様であったが、10 万秒を超えても G'' にピークが現れなかった。

・ サンプルをセットした時に色が異なっていた。

以上 2 点から、接着剤自体の成分が変わってしまっていた事が考えられる。そのため、上述のように他温度との比較はできないが、低温でのこの接着剤使用が難しいことがわかる。

図 MCR 測定結果(0°C)

⑤ フラクタル

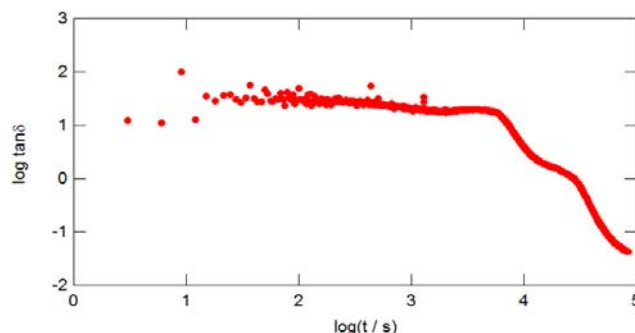


図 $\tan \delta$ (35°C)

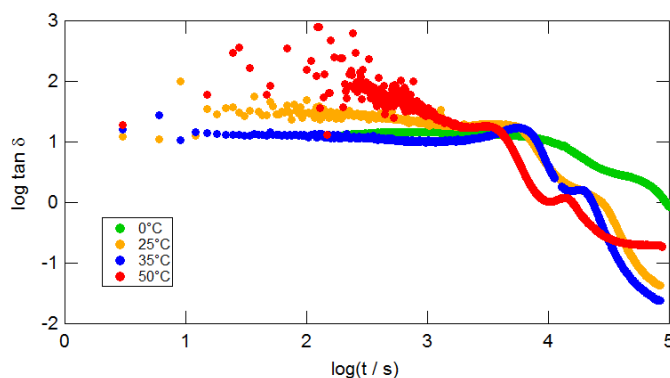
まず 35°C のデータに着目する。

G' は粘性的な成分、 G'' は弾性的な成分を表し、 $\tan \delta = G'/G''$ で定義される $\tan \delta$ がある。接着剤が硬化していくに連れて、粘性は小さくなり、弾性的になることは定性的に理解でき、 $\tan \delta$ は時間経過とともに減少していくことが予想される。しかし、グラフに注目すると、 **$\tan \delta$ がほぼ平坦になっている部分が見られた。**

接着剤が硬化していく際に架橋が進んでネットワークを形成していく。ネットワークは次第に大きくなっていくが、ある大きさからある大きさまでの構造が統計的に相似形になっていると考えられる。この間では、分子はほぼ同じ挙動を示し、 G' と G'' が同じ勾配で変化していき、結果として $\tan \delta$ に平坦部が現れていると考えられる。

架橋が進み、ある程度ネットワークが大きくなると成長過程での形との相似性が失われ、挙動が変わるため、 G' と G'' の挙動が変わりまた減少していると考えられる。

・各温度での比較

図 $\tan \delta$ 測定結果

・各データは 0、25、35、50°C での測定結果を示したものである。

全て温度でのデータに起伏があり、平坦部が現れているが、温度が高くなるほどデータの平坦部の傾きはより平坦に近づいている。

	0°C	25°C	35°C	50°C
平坦開始部	26800	12900	15140	10100
平坦終了部	53200	20000	19450	13700
持続時間	27600	7100	4310	3600

図 各温度での平坦部比較

・平坦開始部と平坦終了部はおおよそ温度が高いほど早い時間に現れており、温度が高いほど平坦部が早く現れていることがわかる。また平坦部の持続時間を比べても温度が高いほど短いことがわかる

3. 2 赤外分光法 (IR 法)

まず 25°C でのエポキシ基の吸収を示す。

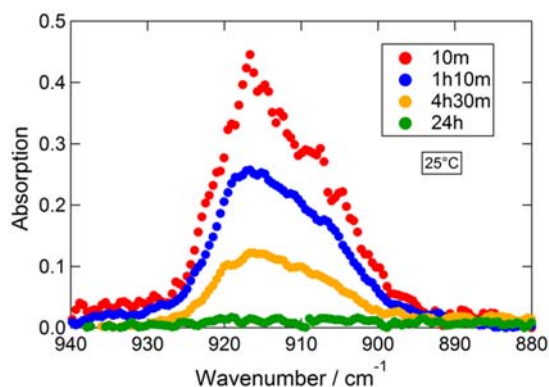


図 IR 測定結果(25°C)

- ・エポキシ基は 900 cm 付近にピークを示すため、ここに注目している。
- ・各データは混ぜ始めから、10 分、1 時間 10 分、4 時間 30 分、24 時間後の測定結果をプロットしたものである。

このグラフからピークの強度が下がっていることがわかる。つまり、主剤のエポキシ基が反応して量が減り、硬化が進んでいることがわかる。この結果をより詳しく解析するため、10 分後のピーク強度を基準とした各時間でのエポキシ基残量を計算し、割合を比較した。

	25°C	35°C	50°C
10m	100	100	100
1h10m	58	88	57
4h30m	28	25	0
24h	0	0	0

表：エポキシ基残量割合

- ・1 時間 10 分後のデータについて、35°C のときはばらつきのあるデータであったため比較できないが、25°C と 50°C では、温度によるエポキシ基の減少量に差がないことがわかる。
- ・4 時間 30 分後のデータについて、50°C ではエポキシ基がなくなっていることがわかる。

1 時間 10 分後から 4 時間 30 分後のどの時間にエポキシ基がなくなったのかわからないため、今回の測定方法で正確な速度を計算することは難しかった。しかし、25°C、35°C のデータと比べると、硬化温度が高いほど、硬化速度が早いのではないかと考えられる。このことは粘弾性測定の結果の、温度が高いほど硬化速度が早いことの裏付けとなった。

3. 3 引張試験

各温度での引張せん断接着強度を比較する。

	0°C	25°C	35°C	50°C
接着強度(N/mm ²)	1.64	7.77	7.16	6.96

表：破断時の接着強度

- ・他の温度に比べて、明らかに 0°C での接着強度が小さい。0°C でのレオメーターの測定結果と合わせて、やはり低温での硬化にこの接着剤が適していないことがわかる。
- ・25°C から温度が上がるに連れて、接着強度は下がっている。

レオメーターの結果によると、硬化物の硬さは、25、35、50°C での硬化物の硬さはほぼ一定であったが、接着強度には差異が見られた。接着強度に対しては、分子内のネットワーク形成のされ方による影響があるのではないかと考えられる。3. 1③で考察したように、高温での硬化において、不均質なネットワークが形成されたのではないかと考えられる。

・接着剤販売会社のデータの引張せん断接着強さ 15.1N/mm^2 に比べ値が小さくなった原因としては、引張方向の垂直の保証が甘かったこと、接着剤塗布の際のずれなどが考えられる。

5 結論

- ・より早く硬化させたいときは、より高温で硬化させるのが適しており、硬化物の硬さは温度によらず一定。
- ・0度での硬化は成分が変わる恐れがあり、あまり適していない。
- ・IRの結果から、より高温のほうが主剤の反応がより早く進み、より早く硬化が進むことが裏付けられた。
- ・レオメーターと引張試験の測定結果から、高温では不均質なネットワークを形成している。