

高耐久性を付与した1液熱硬化エポキシ 接着剤の水劣化抑制メカニズムの推定

坂口 和優

Kazumasa Sakaguchi

概要

接着剤の信頼性向上を目的に、70℃100%RH 14日間の熱水劣化促進試験に暴露しても加水分解が発生せず、強度保持率、凝集破壊率が100%を維持する1液熱硬化エポキシ接着剤を開発した。接着剤に高耐久性を付与した因子と、それら因子が吸水劣化を抑制したメカニズムを推定したため報告する。

1. 緒言

1液熱硬化エポキシ接着剤は高い接着強度を持ち、熱的、化学的に安定であるため構造用接着剤としてしばしば用いられる。自動車用途においては面接合によって車体剛性、NVH性能が向上すること、異種材接合が可能であることから、車体軽量化の一環として今後も構造用接着剤の適用は拡大すると予想される。

一方、高い耐久性を持つと言われる熱硬化エポキシ接着剤であっても溶接と比べるとその接合信頼性は十分であるとは言えず、長期間の機能保証が課題となっている。中でも、吸水による経時劣化は接着剤の最も大きな劣化要因のひとつである。接着剤の吸水は、樹脂の水酸基濃度、あるいは自由体積に依存するとされており^{1,2,3)}、吸水した接着剤の強度低下メカニズムについては接着界面へ水が浸入することで生じる接着強度の低下や、接着剤が吸水することで発生する加水分解による凝集力の低下が原因であると報告されている^{4,5)}。そこで、本研究ではこれら報告を参考に、吸水による劣化が極めて発生しにくい高耐久性接着剤を設計し吸水劣化が抑制されるメカニズムの推定を行った。

2. 試験条件

樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロックウレタン樹脂、フィラーとして平均粒径20 μ mの重質炭酸カルシウム及び1 μ mの疎水性表面処理を施した炭酸カルシウム、硬化剤、促進剤としてジシアンジアミド、ウレア系触媒、添加材としてマイカ、アクリルゴム、チキソ材としてフュームドシリカ、吸湿材として酸化カルシウムを用いた。これら材料を任意の割合で配合した混合物を、60分間脱泡混合し、接着剤を作成した。接着剤の硬化条件は、155℃ x 15分とした。

せん断引張試験片はJIS K6850、ダンベル試験片はJIS K6251に基づき作成した。接着剤の劣化促進条件は、70℃×100%RH環境下で14日間暴露とした。

3. 結果と考察

3.1 接着剤の設計

各サンプルの概要は表1に示す。本研究においては接着剤の信頼性を吸水劣化前後で強度が低下しないこと、接着剤の破壊が常に凝集破壊であることと定義した。界面破壊が発生すると、接着剤-基材の界面接着力や、基材のばらつきがパラメータとして追加される。今回は常に接着剤のみが破壊され、基材に左右されない凝集破壊を高信頼性接着剤の要素の1つとして考えた。

表1 Sample Composition(Vol%)

Conditions	A	B	C	D	E
Resin / Filler filling rate	6:4	5:5	6:4	6:4	5:5
Addition rate of Mica	0%	0%	6%	0%	6%
Addition rate of CaCO ₃ (20 μ m)	24%	38%	18%	0%	0%
Addition rate of CaCO ₃ (1 μ m)	0%	0%	0%	24%	32%

性能比較基準としたサンプルAは弊社の最もスタンダードな1液熱硬化エポキシ接着剤を参考に作成した。

サンプルBは、接着剤の吸水源は主に樹脂であり、吸水源が少ないほど接着剤の耐吸水特性が向上すると考え、フィラーの充填率を高めた。サンプルCとDは、接着剤の凝集破壊を促す目的で、層構造を持ち、容易にへき開が発生するマイカと、粒子の凝集が発生しないよう脂肪酸による表面処理を施した微粒の炭酸カルシウムを添加した。また、これらすべてを適用したサンプルEを作成した。

3.2 セン断引張試験

せん断引張試験の結果を表2に示す。

表2 Tensile shear strength / CF rate

Sample	exposure days	Lap shear strength (MPa)	CF rate (%)
A	0	27.9	100
	14	17.7	5
B	0	25.8	100
	14	23.8	70
C	0	24.6	100
	14	20.1	70
D	0	25.1	100
	14	18.5	20
E	0	20.3	100
	14	20.5	100

Aに対し、フィラー充填率を上げたBとマイカを添加したCは劣化促進後のせん断強度の保持率、凝集破壊率がともに大きく改善した。微粒炭酸カルシウムを添加したDについても若干の改善がみられる。Eはせん断強度保持率、凝集破壊率がともに100%であり、接着性能が低下していないことがわかった。一方、せん断強度はAが最も高い値、Eが最も低い値を示した。

3.3 フィラー充填率と耐久性

フィラーの充填率を高めたBは、劣化促進後のせん断強度保持率が92%、凝集破壊率が70%と、Aと比べ大きく耐久性が改善した。Bの吸水特性を調査するためダン

ベル状試験片を劣化促進条件に曝して吸水させ、吸水率を比較した。結果を表3に示す。

表3 Water absorption / Modulus

Sample	Water absorption (%)	Elastic modulus (GPa)	Strage modulus at Tg+40K (MPa)
A	9.9	4.1	28
B	8.1	4.8	62
C	9.3	3.6	57
D	9.0	3.6	27
E	7.6	4.9	60

フィラー充填率を高めたBとEは、Aと比較し吸水率が2%近く低下している。これは、3.1で述べた絶対的な吸水源を削減することで接着剤の吸水特性が改善するという予想と合致する。また、弾性率、DMAで測定したゴム領域の貯蔵弾性率、吸水試験後のせん断試験片の破断面に特徴が見られた。結果を表3及び図1に示す。BとEは、弾性率、ゴム領域の貯蔵弾性率で著しく高い値を示した。さらにSEM像を観察すると、Aは樹脂-フィラー間に多数の空孔が存在するが、Bは空孔が小さく、少なくなっている。これは、樹脂が硬化、収縮する際に、高充填されたフィラーが高分子鎖に拘束されることで、樹脂とフィラーが強く密着したためと考える⁶⁾。この空孔の有無により、Aは樹脂による吸水の他、空孔への水の浸入が発生するが、Bには水が浸入する空孔が存在しないというメカニズムで吸水率に改善が見られたと予想する⁷⁾。

さらにSEM像を比較すると、Aは樹脂が占める面積の割合が大きく、Bは平滑な破断面として露出しているフィラーが占める面積の割合が大きい。水分子は樹脂を透過する際にフィラーを迂回し拡散すると考えられるため、Bはフィラーによって水の拡散経路が長くなっている。したがってBは、フィラーの高充填化によって、そもそもの吸水源を削減すると共に、フィラーを高分子鎖で拘束し、樹脂フィラー間の密着性が向上する、さらに、そのフィラーによって水の拡散に必要な水分透過断面積を減少させることで耐吸水性が向上したと推定した。

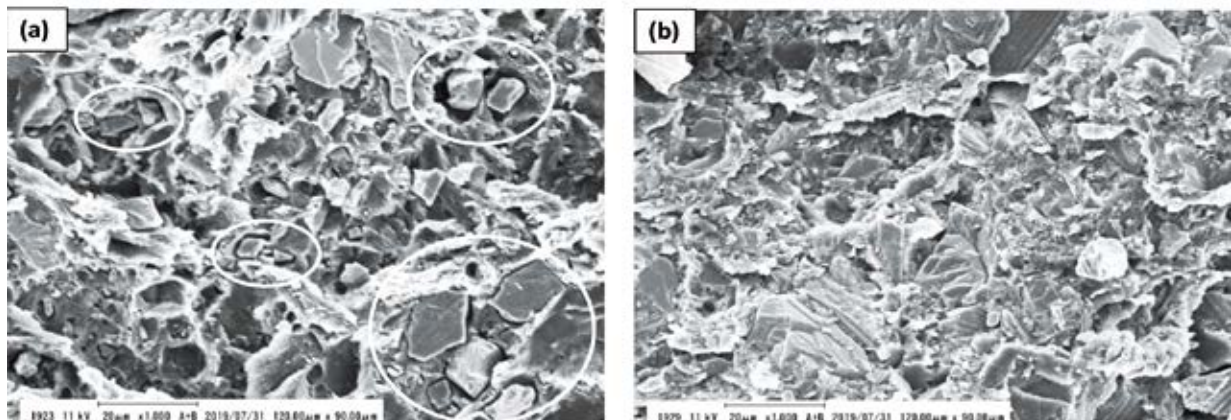


図1 SEM image(x1000) of adhesive fracture surface. (a) Sample A and (b) Sample B.

3.4 マイカと耐久性

マイカを添加したCも、Bと同様に高いせん断強度保持率、凝集破壊率を保っている。マイカを添加したことによる物性への影響を解析するため弾性率と貯蔵弾性率を測定した。結果を表3に示す。

Cはガラス領域の弾性率においてAよりも低い値を示した。これは平面状のマイカとその表面上に配向するマトリクス間にずり応力が発生することで応力が緩和されたためと推測した⁸⁾。応力の集中と緩和の程度を推測するため、AとCの、せん断引張試験時に接合部に生じる応力の分布を解析した。応力分布はVolkersenモデル(式1-4)を用いて解析した。結果を図2に示す。

$$\tau_A = a \cosh \sqrt{k} x \quad (1)$$

$$k = \frac{G_A}{t_A} \left(\frac{2}{Et} \right) \quad (2)$$

$$a = \frac{\sqrt{k} F}{2w \sinh \sqrt{k} (L/2)} \quad (3)$$

$$\tau_{Amax} = \frac{\sqrt{k} x}{2w} \coth \sqrt{k} (L/2) \quad (4)$$

- τ_A : Shear strength
 G_A : Modulus of adhesive
 t_A : Adhesive Thickness
 E : Modulus of adherend
 t : Adherend thickness
 L : Lap length
 w : Adherend Width
 F : Load

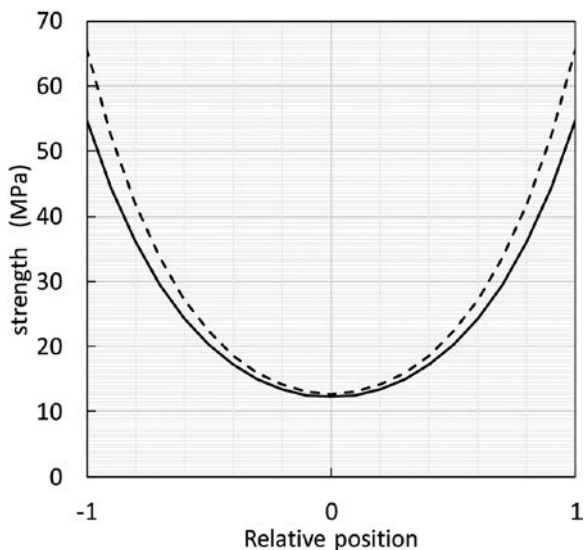


図2 Stress distribution by Volkersen model.
Dotted line : A, Solid line : C

A及びCを塗布したせん断試験片にせん断破壊が起こる際、接合部の中心にかかる応力には差が見られない。一方、接着剤端部に集中する応力は、Aは66MPa、Cは55MPaと、10MPa以上の応力の差が見られた。この結果から、接合部破壊前の段階でも、Cは接着剤硬化収縮時に生じる応力を緩和していると予想できる。接着接合部への水の浸入は、残留応力を緩和するように端部から界面へと拡散する⁹⁾。したがって、Cは、マイカと配向したマトリクスの間にせん断応力が発生することで、接合端部に集中する残留応力が緩和され、水の拡散速度に差が発生していると推定した¹⁰⁾。

一方、Cはゴム領域の貯蔵弾性率において高い値を観測した。フィラー単体が作用することで貯蔵弾性率が発現する場合はガラス領域の弾性率も同時に向上すると考える。しかし、Cのガラス領域の弾性率はAよりも低下しているため、この値はマトリクスの三次元構造に起こった化学的変化が要因だと予想できる。マイカのような平滑な面を持ち、高アスペクト比である材料を添加した系では、エポキシ樹脂は加熱硬化過程においてフィラー界面との弱い分子間相互作用により分子鎖の形態配位に束縛を受けながら重縮合が進行し、高分子鎖が配向したトランスクリスタル領域が生じるという報告がある⁸⁾。この樹脂-フィラー界面の相互作用と高分子鎖の配向から、Cがゴム領域で剛直な構造を形成したことが説明できる。

さらに、FT-IRを用いて接着剤の加水分解の度合いを測定した^{9,11)}。FT-IRは、せん断試験片の破断面の中心からサンプルを採取し測定した。加水分解度は、接着剤中のウレタンの加水分解物が持つカルボキシル基由来のピークをマーカーとして利用した。吸水試験前のサンプルの1730cm⁻¹の吸光度をAbs₀、吸水試験後のサンプルの1730cm⁻¹の吸光度をAbsとし、式(5)に従って加水分解度を算出した。結果を表4に示す。

$$\text{Degree of hydrolysis} = \left(\frac{\text{Abs}}{\text{Abs}_0} - 1 \right) \times 100 \quad (5)$$

表4 FT-IR spectral data

Sample	exposure days	Absorbance (1730cm ⁻¹)	Degree of hydrolysis
A	0	0.29	45
	14	0.42	
B	0	0.26	22
	14	0.32	
C	0	0.26	0
	14	0.26	
D	0	0.30	27
	14	0.38	
E	0	0.25	0
	14	0.25	

IRスペクトルを解析すると、式(5)より算出した加水分解度は、Aが45、耐吸水性を持つBが22なのに対し、CとEは加水分解度が0になっている。マイカやモンモリロナイトのような高アスペクト比を持つ層状フィラーはガスバリア性や耐水分子透過性を持つことで知られている¹²⁾。拡散分子はマトリクス中に面配向した非透過性の高アスペクトフィラーを迂回する。これにより水分子の拡散経路が長くなり、分子の透過に大きな抵抗を発現する¹³⁾。

サンプルBでもこれと類似のメカニズムで耐久性が発生している。マイカが持つ分子バリア性はすでにガスバリアフィルムなどで実用化されている。今回は、このメカニズムが接着剤においても発現するか検討するため、平面方向のアスペクト比が異なるマイカをそれぞれ添加した接着剤を作成し、せん断引張試験により相関を解析した。結果を図3に示す。

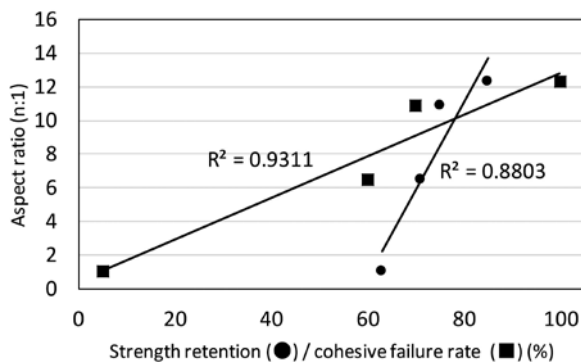


図3 Strength retention and cohesive failure rate of adhesives with changed aspect ratio.

マイカのアスペクト比は、せん断強度保持率、凝集破壊率のどちらも強い相関を示した。マイカのアスペクト比とせん断強度保持率の相関は、接着剤においても高アスペクト比材料が拡散分子の透過を阻害していることを示唆している。また、アスペクト比を上げることで凝集破壊率が向上したのは、後述する犠牲粒子効果が要因である。さらに、バリア効果を発現するために必要なマイ

カのマトリクス中での配向を観測した。引張試験前のせん断試験片を垂直方向に切断した面のSEM像を図4の(c)に、マイカ粒子をマーキングしたSEM像を図4の(c')に示した。

すると、マトリクスから相分離している樹脂が存在している部分を除き、マイカが面方向に配向していることを観測できた。せん断引張試験片を作成する際は片方の鋼板上に接着剤を塗布し、その上にもう片方の鋼板を乗せて圧力をかけ、接着剤を所定の厚さに調整する。その際にマイカが配向していると考えられる。さらに、Cのせん断引張試験片の破断面のSEM像を図5に示す。図5の(d)より、配向したマイカが面方向に広く分布していることがわかる。また、(e)より、そのマイカに沿うように層状に接着剤の破壊が発生している。この破壊形態はマイカ表面に高分子鎖が配向しているという前述の仮説と一致する。したがってCの耐久性向上メカニズムは①接着剤が押しつぶされる際にマイカが配向する。②接着剤硬化時にマイカ界面と樹脂間で相互作用が発生し樹脂が配向する。③マイカと配向する樹脂との間で硬化収縮時発生した応力集中の緩和が発生する。④接着剤端部からの水の吸収が阻害される。⑤水分子は一部接着剤端部から接着界面へと浸入するが面方向に広く分布したマイカのバリア効果によって樹脂中への拡散が阻害される。というステップによって発現していると推定した。Cの吸水率にこのメカニズムが適用されないのは、ダンベル試験片においては接着剤の圧着を行っていないため、マイカが配向していないのが原因だと考える。図5の(e)を観察すると破断面上のマイカにへき開が発生していることがわかる。マイカはその特徴的な結晶構造由来する層剥離が発生しやすいことで知られている。この層の結合力は接着剤の凝集力や、接着剤-基材界面の接着力よりも弱いと考えられる。そのため、接着剤中に分散するマイカが結晶格子単位で破壊起点となり、接着剤

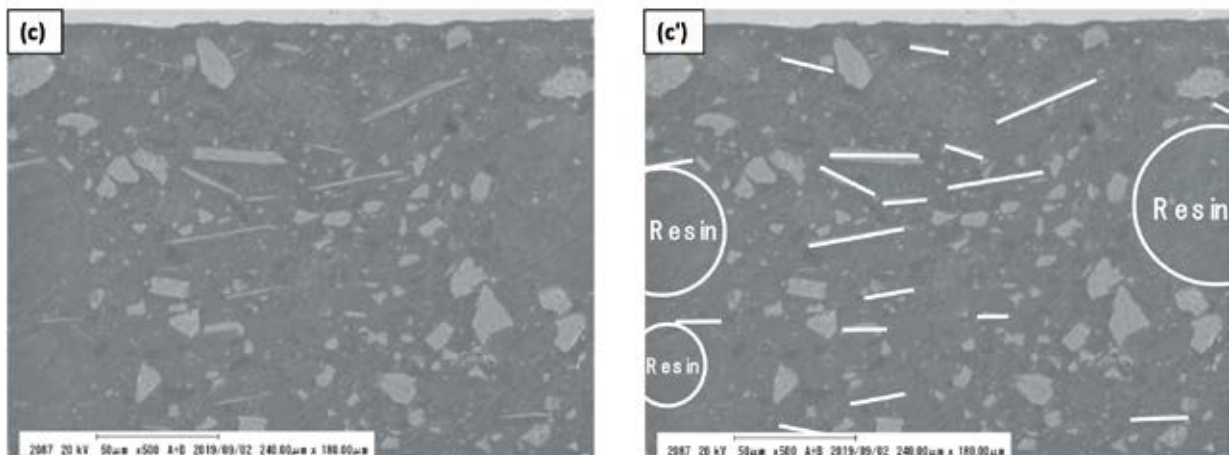


図4 SEM image(x500) of cut surface of adhesive. (c) Sample C (c') Mica marking image of C.

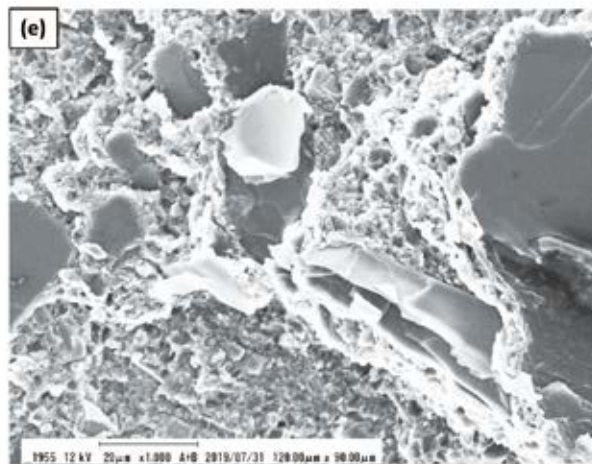
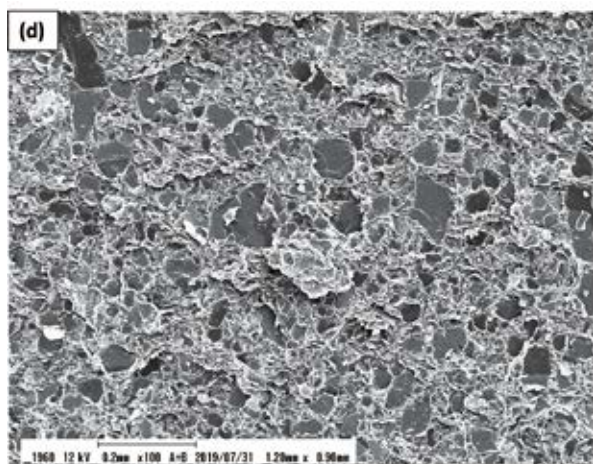


図5 SEM image of adhesive fracture surface of C (d) x100 (e) x1000

や基材-接着剤界面が破断する代わりに層間剥離を起こし凝集破壊を促すようにふるまう。本研究ではこの作用を犠牲粒子効果,このようなふるまいを起こすフィラーを犠牲粒子と定義した。Cはマイカの犠牲粒子効果によって高い凝集破壊率を発揮すると推定した。

3.5 疎水性微粒炭酸カルシウムと耐久性

サンプルDは,主の充填剤である $20\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを微粒子の凝集を防ぐため表面処理を施した $1\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムに置換した接着剤である。Dの信頼性への寄与はB,Dと比べると小さいが,凝集破壊率が向上している。せん断試験片の破断面を観察するとAは破断面が粗く,樹脂の延性破壊が多く発生していた。一方Dは平滑な破断面を持っていることから,Dは接合部が破断する際に脆性破壊が多く発生していると予想した^[4,15]。この仮説を確認するため接着剤厚さを $50\mu\text{m}$ に調整した接着剤硬化物を試験片とし,その試験片に予亀裂をいれ左右から引っ張ることで亀裂を進展させる亀裂伝搬試験を実施した。AとDの亀裂伝搬試験片のSEM像を図6に示す。Aの試験片に発生した亀裂は屈折するように進展しており,円で囲んだ部分にある炭酸カルシウムに沿うように亀裂が進展していることがわかった(図6-f)。さらに,亀裂の断面を拡大すると,Aは表面に延性破壊が多く発生しており破断面も粗いため亀裂の進展距離が長くなっている。Dは平滑な面が多く観測されるため,接着剤が脆性的に破壊されスムーズに亀裂が進展していると予想される^[16]。Dはこの微粒炭酸カルシウムによるクラック起点の増加と亀裂伝播性の向上が,凝集破壊の促進に寄与していると推定した。

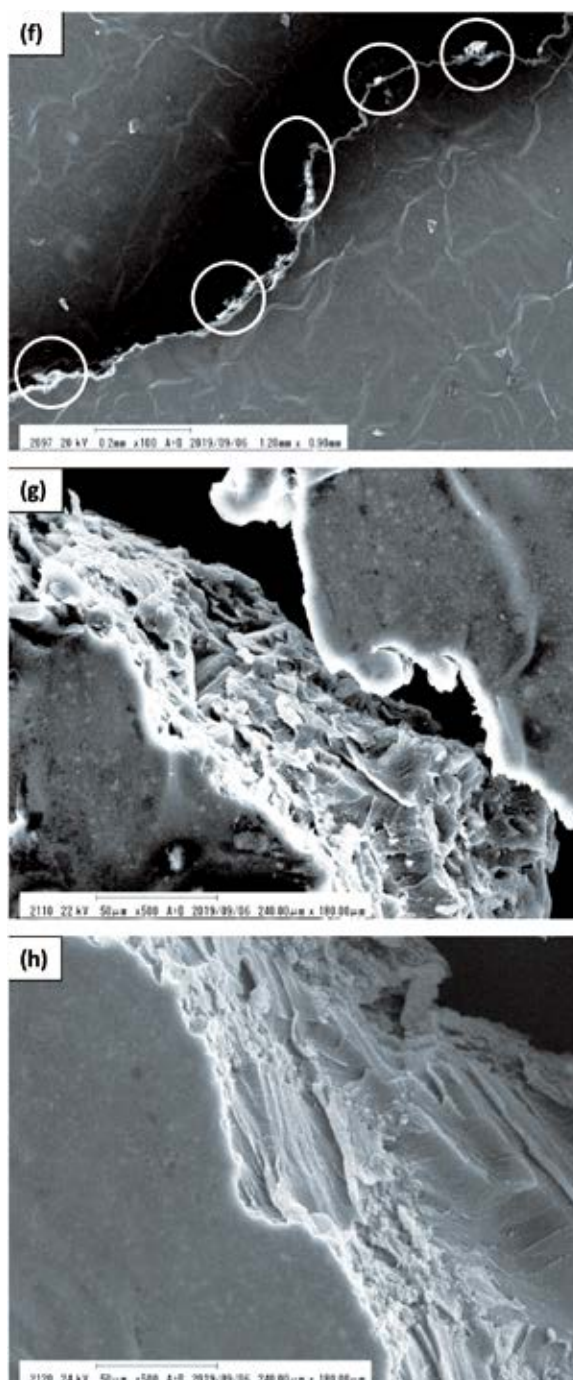


図6 SEM image of Crack propagation test. (f)Ax100 (g) Ax500 (h) Dx500

4. 結論

1液熱硬化エポキシ接着剤に対しフィラーの高充填化、マイカの添加、疎水性微粒炭酸カルシウムの添加を行うことで、高耐久性接着剤を作成し、そのメカニズムを推定した。

高耐久性接着剤のせん断引張試験片を70℃100%RHに14日間暴露した後、引張試験を行い、せん断強度の保持率、凝集破壊率が共に100%であることを確認した。また、FT-IRにて、高耐久性接着剤は、劣化促進後も加水分解が発生していないことを観測した。

フィラーの高充填化は接着剤の吸水源の削減と、高充填化に起因する高分子鎖によるフィラー拘束から、フィラー-マトリックスの界面接着性が向上し、吸水源となる空孔が発生しないことで耐吸水性を発現する。

マイカは、マイカ平面上の高分子鎖の配向に起因する応力緩和と配向した高アスペクト材料によるバリア性によって接着剤の吸水、加水分解を抑制している。さらに、マイカの層剥離によって生じる犠牲粒子効果が凝集破壊率の改善に寄与している。疎水性微粒炭酸カルシウムは微粒によりクラック起点を増加させることで亀裂伝播性を向上し、接着剤に凝集破壊を起こしやすい環境を与えていると推定した。

本研究での耐久性向上メカニズムの推定が、接着剤の信頼性向上に寄与できることを期待する。

参考

- 1) M.Nakazawa. Nippon Steel tec.reports. 1994, 353, 16.
- 2) A.Matsumoto et al. Thermosetting resin. 1994, 15, 1.
- 3) I. Ogura. DIC Technical Review. 2001. 7. 1.
- 4) C. Sato. et al. The Journal of Adhesion. 2007. 43. 236.
- 5) H. Yamabe. et al. The Journal of Adhesion. 2007. 43. 81.
- 6) K. Sato. Sikizai. 1981. 54. 490
- 7) T. Kumazawa. et al. Dengakuron A. 1992. 112. 321.
- 8) K. Shibayama. et al. Kobunshi Ronbunshu. 1974. 31. 56.
- 9) K. Yamamoto. et al. JSAE Ronbunshu. 2012. 42. 542.
- 10) K. Nakamae. Hyomengijutu. 2015. 66. 338.
- 11) K. Yamamoto. et al. Mazuda Tec. Reports. 2012. 30. 219.
- 12) T. Matuoka. Toyota Central R&D Labs Review. 1994.29.49.
- 13) T. Ota. Clay Science. 2011. 50. 12.
- 14) Y. Nakamura. The Journal of Adhesion. 2006. 42. 513.
- 15) Y. Nakamura. The Journal of Adhesion. 2011. 47. 354.
- 16) A. Ohmori. et al. JFE Tec. Reports. 2014. 33. 55.

筆者



坂口 和優

アイシン化工株式会社
化成品技術部 防錆接合材G
接着剤開発に従事
1月～BEV領域推進
モータ領域プロジェクトに従事