

反応性接着剤の分析装置を用いた硬化度合い評価方法

はじめに

反応性接着剤は、硬化反応を経て液体から固体となり機能を発現します。

一般的に、反応性接着剤の硬化判断は主に接着強度の測定によって行われてきましたが、使用目的が接着用途以外にも多様化するなかで、硬化の状態や正確な硬化度合いなどが求められるようになり、接着強度だけでは正確な判断ができなくなっています。そのため、接着剤の硬化過程で起こる現象に着目し、分析装置を用いた評価方法が検討されています。

本稿では、スリーボンドにおける反応性接着剤の分析装置を用いた硬化度合い測定の評価方法についてご紹介致します。

お客様が生産工程で接着剤を使用する上で、硬化過程の状態や正確な硬化度合いの把握は硬化条件設定のための判断材料として有効な評価であると考えます。

以下、反応性接着剤を接着剤と称します。

目	次
はじめに..... 1	4.DSC(示差走査熱量計)..... 6
1.背景..... 2	5.硬化度合い評価のまとめ..... 7
2.レオメーター..... 3	おわりに..... 8
3.FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)..... 3	

1.背景

1-1 硬化度合いを確認する必要性

接着剤は硬化過程において様々な現象が起こり、大きく分けて以下の4つに分類されます。

＜接着剤の硬化過程で起こる現象＞

- ・接着強度の変化
- ・粘弾性の変化
- ・官能基の変化
- ・発熱量の変化

一般的に、接着剤の硬化度合いを確認する方法として「接着強度が変化する」現象を利用して硬化条件毎の接着強度を測定しています。しかし、以下のような問題点があります。

- ・破壊試験そのものにバラツキが出やすい
- ・被着体の種類や表面状態に左右されやすい

このため、接着剤自体の正確な硬化度合いを判断するには不向きです。したがって、分析装置を用いて硬化度合いの確認をする必要があります。

1-2 分析装置を用いて硬化度合いを評価する方法

スリーボンドでは、分析装置を用いた3つの方法で接着剤自体の硬化度合いを評価しています(表-1)。分析方法(測定装置)は「接着剤の硬化過程で起こる現象」をもとに選択しています。

『粘弾性の変化』を利用したレオメーターでの硬化度合い評価では、反応による粘弾性の変化を連続的に測定して「硬化挙動」を確認することができます。しかし、剛性率(ずり弾性率)が 10^7Pa 以上となる固体は測定することができないため、接着剤によっては反応終了点の確認が難しいものもあり、主に固体生成の初期過程評価に用います。

『官能基の変化』を利用したFT-IRでの硬化度合い評価では、任意の硬化条件における官能基量の変化を確認することができます。これに加えて、官能基量の連続的な変化を測定するリアルタイムFT-IR測定により、「硬化挙動」を確認することもできます。いずれも官能基量の変化が終了した時点を完全硬化とすることでその際に必要な硬化条件を知ることができます。

『発熱量の変化』を利用したDSCでの硬化度合い評価では、任意の硬化条件における反応前後の発熱量を比較することができます。発熱量が0になった時点を完全硬化とすることでその際に必要な硬化条件を知ることができます。しかし、発熱量の変化からは「硬化挙動」を確認することはできません。

次章以降では、表-1に示した3つの評価方法の詳細について紹介します。

表-1 分析装置を用いた硬化度合いの評価方法

硬化過程で起こる現象	測定装置	確認できること
粘弾性の変化	レオメーター	①反応による粘弾性の変化(粘度変化、硬化挙動) ②反応によって現れるゲル化点、架橋開始点
官能基の変化	FT-IR (リアルタイムFT-IR)	①反応によって減少する官能基の量 ②官能基量の連続的な変化(硬化挙動)
発熱量の変化	DSC	①反応前後の発熱量比較(反応率)

2.レオメーター

2-1 レオメーターによる硬化度合いの評価

レオメーターでは硬化過程における粘弾性の変化から硬化度合いを評価します。

接着剤は硬化過程において液体から固体へと性状が変わります。この硬化に伴って「固くなる」といった現象は、粘度の変化、つまり粘弾性の変化として現れます。レオメーターは粘弾性を貯蔵剛性率 (G')、損失剛性率 (G'') および $\tan \delta$ ($= G'' / G'$) で数値化し、時間軸で変化を記録します。ここで、貯蔵剛性率 (G') は固体的性質を、損失剛性率 (G'') は液体的性質を表します。

エポキシ樹脂の硬化挙動測定結果を例に、チャートの読み方を示します (図-1)。

(状態 A) 硬化初期段階では液体的性質が高いため、液体的性質を示す損失剛性率 (G'') が固体的性質を示す貯蔵剛性率 (G') よりも大きくなります。

(状態 B) 温度の上昇と共に減粘しますが、ある時点から硬化反応が始まり、部分的に硬化物が形成されるとともに増粘し、 $\tan \delta$ は減少します。

(状態 C) 反応が進行し架橋反応が始まると三次元網目構造が形成され貯蔵剛性率 (G') が急激に大きくなります。流れる部分と固まった部分の割合が同じになった時 ($G' = G''$) が $\tan \delta = 1$ であり、便宜上ゲル化ポイントと呼ばれ、硬化物が一つの塊として形成され始める領域です。この点から急激

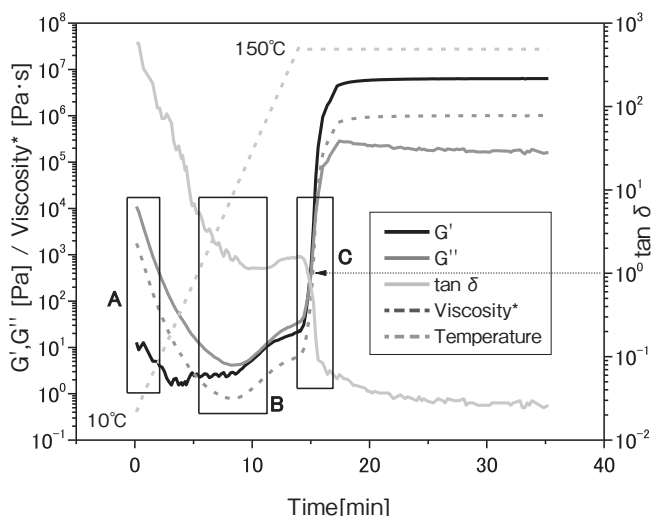


図-1 エポキシ樹脂のレオメーター測定結果

に三次元架橋が進み貯蔵剛性率 (G') が増加するとさらに $\tan \delta$ (G'' / G') は減少します。

なお、レオメーターによる評価では装置の測定限界に注意する必要があります。液体の評価のために設計されたレオメーターの測定限界は剛性率で $10^6 \sim 10^7 \text{Pa}$ です。硬化挙動を測定すると固い材料では剛性率 $10^6 \sim 10^7 \text{Pa}$ で平衡になります (図-2)。この場合、グラフの平衡が完全硬化 (= 反応率 100%) を示しているわけではありません。

以上のようにレオメーターによる硬化過程での粘弾性変化を測定することで、硬化途中の接着剤の粘度変化を把握することができ、また流動が止まる条件も確認できます。このことから、接着剤を用いた生産工程における硬化条件の設定に活用することができます。

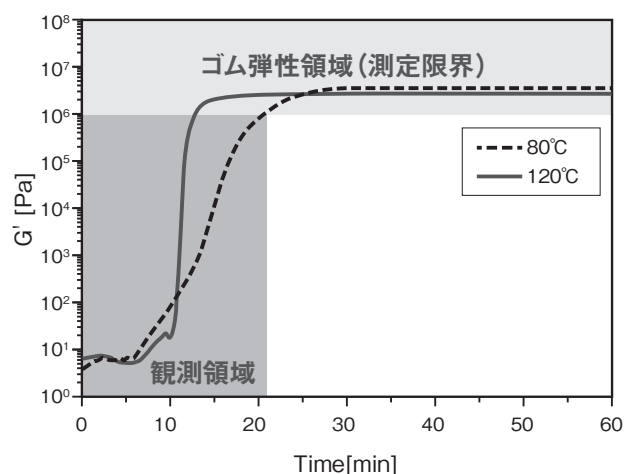


図-2 レオメーターにおける測定限界

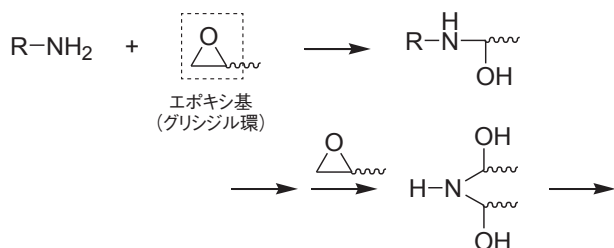
3.FT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)

3-1 概要

接着剤は、エポキシ基やアクリル基などの反応に関与する官能基を有しています。加熱や紫外線照射による重合反応で官能基は減少していくため、FT-IR で赤外吸収スペクトルを測定すると反応に関与する官能基ピークの減少が観測されます。

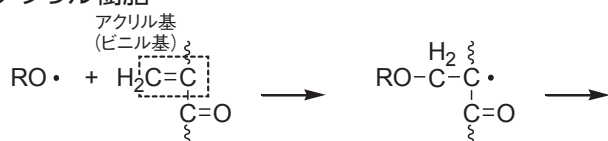
【反応に関与する官能基と反応機構の例】

・エポキシ樹脂



※910cm⁻¹付近のエポキシ基由来のピーク変化

・アクリル樹脂



※1635cm⁻¹または810cm⁻¹付近のアクリル基由来のピーク変化

3-2 FT-IRを用いた硬化度合い評価

官能基の変化による硬化度合いの評価方法は、反応前と反応後の官能基の量を比較することが基本です。“ブランクサンプル（反応前）”と“調査対象サンプル（反応後）”について赤外吸収スペクトル測定を行い、官能基ピークの面積や高さ変化から硬化度合い（反応率）を算出します。本測定では、測定するサンプル濃度の違いにより吸光度が全体的に変化します。このため、反応率の計算では、反応に関与せず面積や高さが変わらないベンゼン環などのピークをリファレンスとして算出した強度比^{※1}を用います。しかし、リファレンスとなりうる成分が配合上含有されていなければ、官能基ピークの変化のみで算出する場合もあります。

※1：

$$\left[\frac{\text{反応に関与する吸収ピークの面積または高さ (官能基ピーク)}}{\text{反応に関与しない吸収ピークの面積または高さ (リファレンスピーク)}} \right]$$

【反応率計算方法】

$$\text{反応率(\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$$

A₀：ブランクサンプルのピークの強度比

A_t：調査対象サンプルのピークの強度比

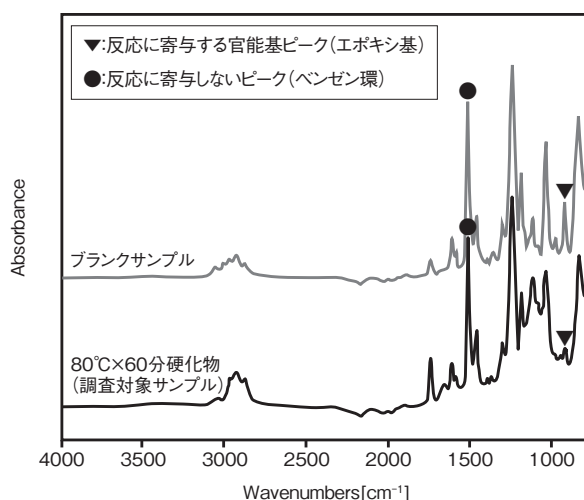
$$A_0 = \frac{r_0}{r} \quad \begin{array}{l} r_0: \text{ブランクサンプルのピーク値} \\ r_t: \text{調査対象サンプルのピーク値} \end{array}$$

$$A_t = \frac{r_t}{r} \quad r: \text{リファレンスのピーク値}$$

エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトル（図－3）を例に 80℃×60 分硬化物の反応率を算出すると以下ようになります。

A₀：0.3550 A_t：0.0686 の場合

$$\text{反応率(\%)} = \frac{0.3550 - 0.0686}{0.3550} \times 100 = 81\%$$



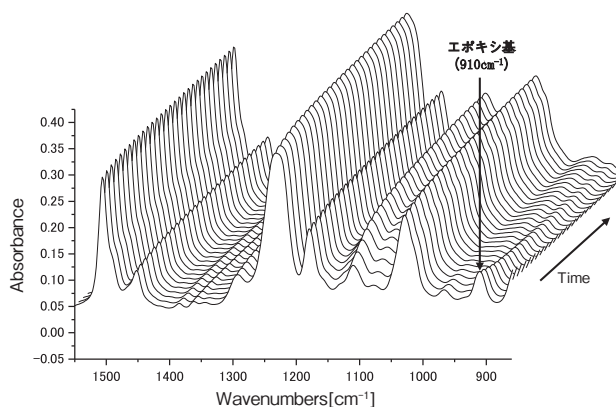
図－3 エポキシ樹脂の赤外吸収スペクトル測定例

ただし、シリコン樹脂のように反応に関与する官能基の量が全体に対してごく僅かである樹脂については測定が困難です。

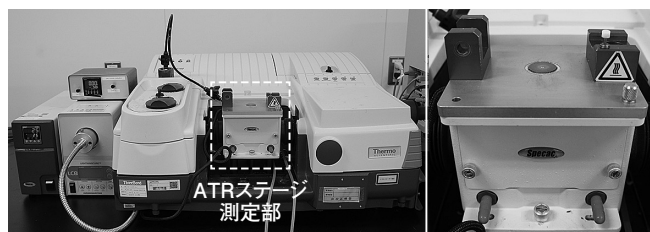
3-3 リアルタイムFT-IR測定による硬化挙動評価

FT-IR のソフトウェアには連続的に赤外吸収スペクトルを測定できるリアルタイム FT-IR という測定方法があります。この方法を用いることで、官能基の変化を連続的に観測することができるため（図－4）、反応率の変化を経時で算出し硬化挙動を評価することができます。

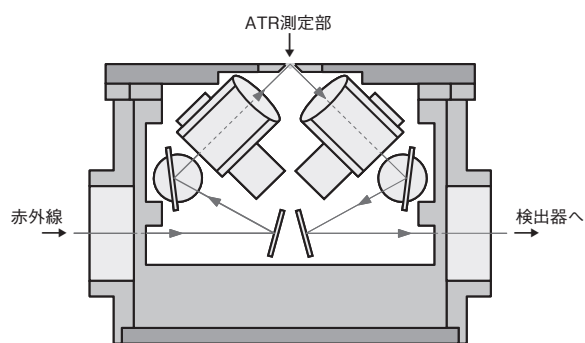
また、測定部に ATR ステージを搭載した FT-IR（図－5、図－6）の ATR 法（全反射法）による赤外吸収スペクトル測定では、試料と測定部の界面近傍のみを観測しています。このことを利用して、ATR ステージ上においた紫外線硬化型樹脂の膜厚を変えることにより、深部硬化性を評価することができます（図－7）。



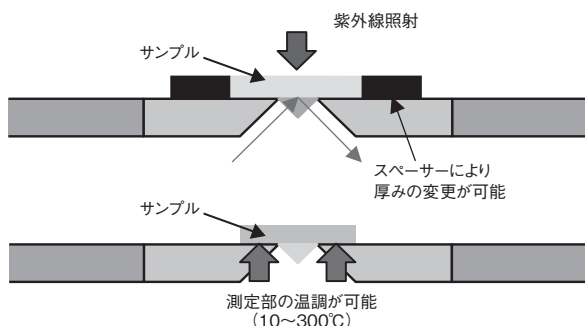
図ー４ リアルタイム FT-IR 測定による
エポキシ基吸収ピークの経時変化



図ー５ 測定部に ATR 法を使用した FT-IR



図ー６ ATR 法 測定装置概略図
(試料と測定部との界面近傍の情報を観測)



図ー７ ATR ステージ測定部での測定概略図
(上：紫外線照射測定、下：加熱測定)

さらに、加熱可能な ATR ステージを利用することで加熱硬化型樹脂の任意の温度における赤外吸収スペクトルを測定することができ、硬化挙動の評価を行うことができます（図ー 7）。

3-4 リアルタイムFT-IRの測定例

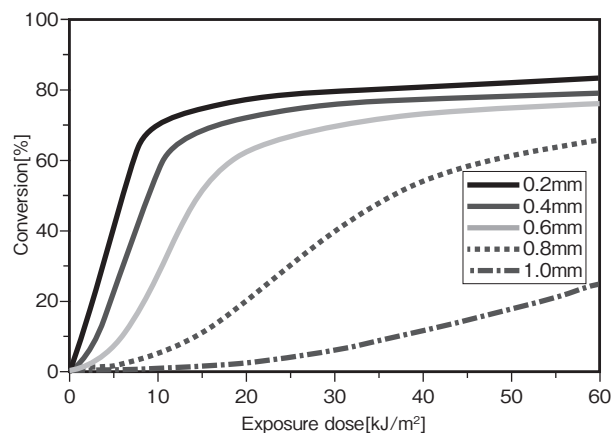
3-4-1 紫外線硬化型樹脂の深部硬化性評価

紫外線硬化型樹脂は表面と深部で硬化度合いに違いがあります。深部では硬化反応に遅れが生じますが、これは表層部が硬化に必要な紫外線を吸収し、十分な光量が深部へ到達しにくくなることが原因です。実機ワークの設計変更などにより紫外線硬化型樹脂の膜厚が変わる場合には、被着体との界面における硬化度合い（深部硬化性）を確認する必要があります。

そのためには物理的手法である厚膜硬化性を確認する以外に、リアルタイム FT-IR での評価が有効です。

測定事例として、図ー 8 に紫外線硬化型樹脂の厚み別リアルタイム FT-IR 測定結果を示します。

この測定方法により膜厚別での硬化度合いを確認することができます。



図ー 8 樹脂厚み別リアルタイム FT-IR 測定結果

ランプの種類：高圧水銀灯 照度：100mW/ cm²
(紫外線硬化型樹脂)

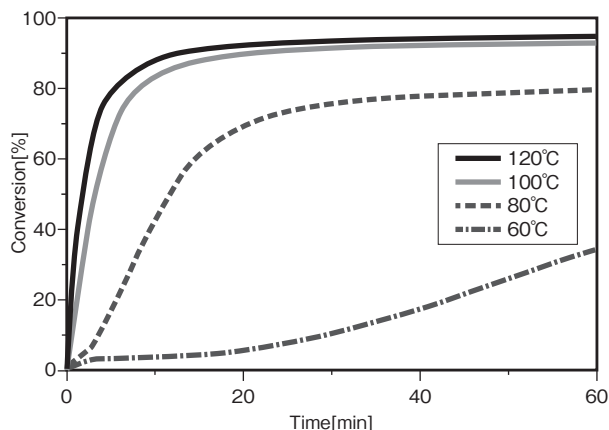
3-4-2 加熱硬化型樹脂の硬化条件出し

加熱硬化型樹脂の硬化条件を決定する場合、硬化物物性以外に樹脂自体の硬化性を把握するために、硬化温度と硬化時間の条件出しが必要となります。この場合リアルタイム FT-IR 測定による硬化温度別での硬化挙動評価が有効となります。

測定事例として、図ー 9 にエポキシ樹脂の硬化温度別リアルタイム FT-IR 測定結果を示します。各

硬化温度の反応率変化をグラフ化することで、経時の硬化挙動を容易に確認することができます。

なお、FT-IR 測定は官能基量の変化をもとに硬化度合いを算出しているため、図－8や図－9の測定結果のように樹脂の種類によっては必ずしも反応率が100%になるわけではありません。これは、硬化が進むことにより三次元架橋した構造の中では、立体障害により官能基が残存しこの官能基が観測されるためであると考えられます。



図－9 硬化温度別リアルタイム FT-IR 測定結果
(エポキシ樹脂)

4.DSC (示差走査熱量計)

4-1 DSCによる硬化度合いの評価

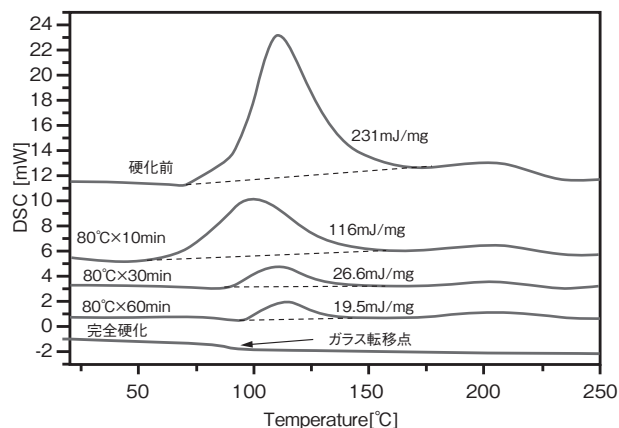
DSC 測定とはサンプルに熱を与えたときの熱流の収支を観測する測定です。装置には熱流束型と入力補償型の2種類があり、反応開始温度、発熱量、ガラス転移温度、比熱などを測定することができます。このうちの発熱量を使用して硬化度合い（反応率）を評価します。反応率の算出方法をエポキシ樹脂を例として次に解説します。エポキシ樹脂は硬化過程で発熱を伴います。そこで、DSCを用いて硬化前サンプルから総発熱量（ H_0 ）を、硬化物サンプルから残留発熱量（ H_t ）を測定します（図－10）。なお、残留発熱量は硬化条件によって変化します。得られた発熱量を以下の計算式に代入することで、反応率を計算します。

[反応率計算方法]

$$\text{反応率}(\%) = \frac{H_0 - H_t}{H_0} \times 100$$

H_0 ：総発熱量

H_t ：残留発熱量



図－10 硬化条件別 発熱量測定結果
(エポキシ樹脂)

例えば、80°C × 60 分硬化での反応率は下式より求められます。

$$\text{反応率}(\%) = \frac{231 - 19.5}{231} \times 100 = 92$$

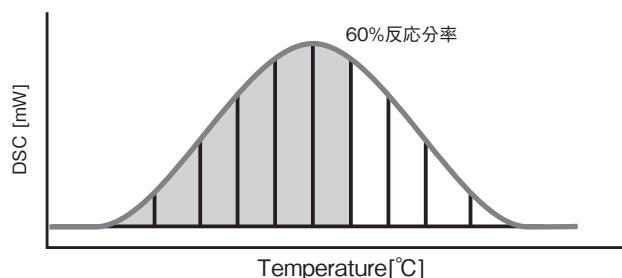
評価の実例としては、部品上の該当接着剤の硬化度合いを確認することができ、その結果を考察することで、最適な硬化条件の設定に役立てることができます。

4-2 DSCによる硬化条件の予測

－反応速度論的解析－

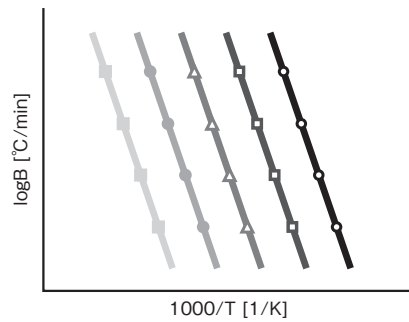
DSC では硬化挙動を直接観測することは出来ませんが、反応速度論的解析を用いることにより間接的に硬化挙動を予測することができます。

測定は3つ以上の昇温速度条件で行います。それぞれの昇温速度で測定し、得られた発熱ピークを反応分率毎に分割し、それに達した温度を記録します（図－11）。



図－11 発熱ピークの反応分率分割

この温度と昇温速度をアレニウスプロットに変換し、以下のような反応分率毎のデータが直線として得られます（図－12）。



図－12 反応分率毎のデータ

この直線の傾きがこの反応の活性化エネルギーになります。活性化エネルギーとは、化学反応において必要なある一定以上のエネルギーのことです。以下の状態方程式に数値を代入することで、各温度と必要な時間の関係が計算されます。

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(a)$$

α：反応量

t：時間

A：頻度因子

Ea：活性化エネルギー

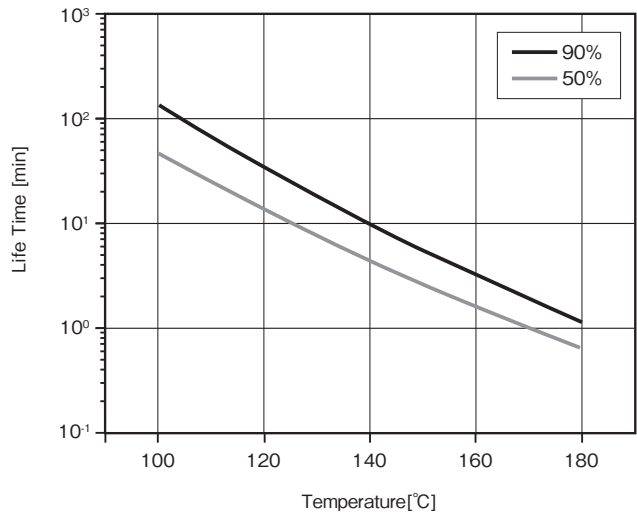
R：気体定数

T：絶対温度

f(α)：αの関数

これを利用して、反応分率毎に温度と時間の関係を計算することで、解析結果が得られます（図－13）。

この材料は 140℃ ×10 分で反応率が 90%となることが予測できます。



図－13 解析結果

(反応分率、硬化温度、硬化時間の関係)

5.硬化度合い評価のまとめ

接着剤の硬化過程で起こる現象を利用し、硬化度合いを分析装置を用いて評価する方法について以下にまとめます（表－2）。

表－2 硬化度合い評価のまとめ

分析装置	確認できること	硬化度合いを判断するポイント	適用範囲
レオメーター	①反応による粘弾性の変化（粘度変化、硬化挙動） ②反応によって現れるゲル化点、架橋開始点	装置原理より反応終了点の判断は難しい 固体生成の初期過程評価が可能	装置の測定限界 ($G' = 10^7 \text{ Pa}$ 迄) のため、固体生成の初期過程と硬化速度を評価 ※硬化挙動評価
FT-IR リアルタイムFT-IR	①反応によって減少する官能基の量 ②官能基量の連続的な変化（硬化挙動）	反応に関与する官能基が無くなった時点で硬化100% (変化しなくなった時点)	硬化反応を最初から最後まで観測可能 ※硬化挙動評価、硬化度合い測定
DSC	①反応前後の発熱量比較(反応率)	発熱がゼロになった時点で硬化100%	発熱量が観測できる硬化領域 ※硬化度合い評価

おわりに

反応性接着剤の硬化度合いを確認する方法として、接着強度測定に代表される物理試験とは異なる分析装置を用いた評価方法について紹介しました。正確な硬化判断を行うためには、使用目的や使用用途に応じた評価方法を選択し組み合わせる必要があります。

例えば、接着剤を使用した部品の生産工程の最適化検討がレオメーターやリアルタイム FT-IR などを用いた硬化度合い評価により容易になります。また硬化条件を起因とする問題が生じた場合、これらの技術を利用して原因究明に役立てることもできます。

スリーボンドでは、お客様の使用状況を把握し最適な評価方法を選択することで、硬化度合いの確認や硬化条件の設定に有用な技術情報を提供しています。

スリーボンドファインケミカル株式会社 研究開発本部
技術サービス部 分析検査課 田中 茂男
桐生 竜浩
武部 洋



企画 株式会社 URC 編集室
編集 東京都渋谷区恵比寿1-18-15
スリーボンドビル2F
電話 03(5447)5333

発行 スリーボンドファインケミカル株式会社
神奈川県相模原市緑区大山町1-1
電話 042(774)1333 (代)