

スリーボンドの評価技術 (Vol.2)

はじめに

テクニカルニュース No.71によるスリーボンドの評価技術紹介から15年以上経過しました。その間に市場ニーズや製品要求事項の多様化に伴い、求められる評価技術も変化してきました。前回のテクニカルニュースでは保有している設備を用いた評価技術について広く紹介しました。今回は Vol.2 として接着剤の中でも特に重要な評価であるレオロジーの評価、接着力に関する評価、そして接着剤の成分分析方法を紹介します。

目	次
はじめに.....1	2. 接着力に関する評価.....4
1. レオロジーの評価.....2	2-1. 万能試験機.....4
1-1. 粘度.....2	2-2. 引張せん断接着強さ.....5
1-2. B型粘度計.....2	2-3. はく離接着強さ.....5
1-3. E型粘度計.....2	2-4. 接着剤と被着体との破壊状態.....5
1-4. レオメーター.....3	2-5. 引張強さ・伸び率.....6
1-5. 流動曲線.....3	2-6. ポアソン比・ヤング率.....6
1-6. 温粘曲線.....3	3. 接着剤の成分分析方法.....6
1-7. 動的粘弾性測定.....4	3-1. GC-MS概略.....6
1-8. 応力依存性測定.....4	3-2. 液打ち.....7
1-9. 時間依存性測定.....4	3-3. 熱脱着、熱分解.....7
	3-4. ヘッドスペース法.....7
	おわりに.....8

1. レオロジーの評価

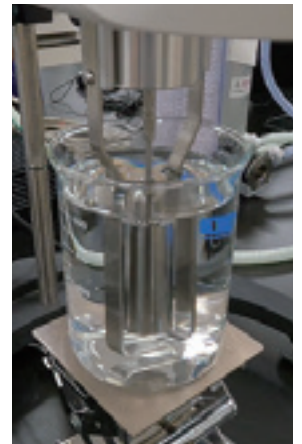
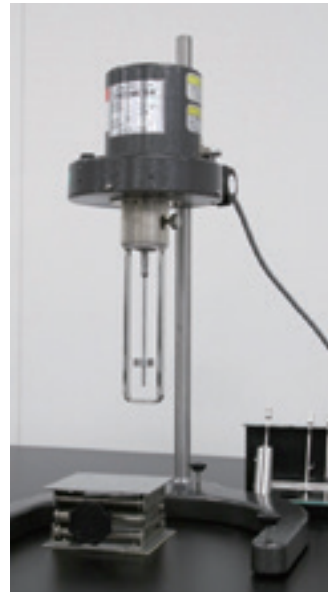
接着剤を取り扱う上でレオロジー（接着剤の流動性、垂れ性、塗布性）を把握することは非常に重要です。接着剤のレオロジー評価は、実際の設備で塗布してみないと判断が難しい場合が多く、手作業による感覚を数値化することは容易ではありません。スリーボンドはこの課題に対して様々な測定手法を用いた評価を実施しております。本稿ではスリーボンドで保有しているレオロジー評価に関する設備と測定項目について紹介します。

1-1. 粘度

レオロジー評価において最も一般的な測定項目は「粘度」です。粘度は一定時間一定条件で定常流動を接着剤に与え続けることで生じる抵抗から求めることができます。抵抗が大きい接着剤は粘度が高くなり、抵抗が小さい接着剤は粘度が低くなるため塗布性や流動性を把握するための参考として測定します。一方で測定条件によって結果が変わるため、接着剤の評価を行う場合は測定条件を正しく把握し統一条件で測定する必要があります。スリーボンドの技術資料データも必ず測定条件を明記して粘度の測定結果を記載しております。

1-2. B型粘度計

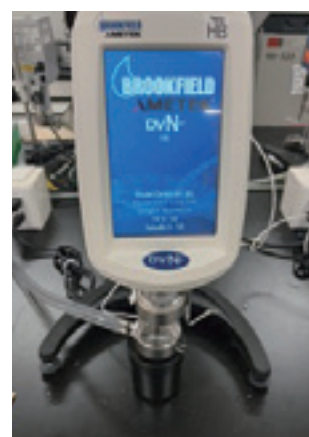
B型粘度計は、回転式粘度計で液体の中にローターをいれて一定方向で回転させ続けることで液体の抵抗を測定し粘度を求めます。簡単に測定ができることと結果が分かりやすい点が特徴です。スリーボンドでは、シアノアクリレートやエポキシ等の検査に使用しております。極端に粘度が高く、チクソ性を有する接着剤はローターが接着剤に追従できず接着剤とローター間に隙間ができてしまうため安定した測定ができません。また測定には300～500gの試料が必要になるため、少量では測定ができなかったり、試料の温度調整に時間がかかるといったデメリットもあります。



図ー1 B型粘度計(東機産業社製)

1-3. E型粘度計

E型粘度計は、角度のついたローターと測定カップの間にサンプルを挟み込み粘度を測定します。B型粘度計では測定が難しいチクソ性を有する液体の測定が可能です。また試料温度の調整が容易であり、試料が少量でも測定ができます。さらに樹脂にかかるせん断速度が一定であるため正確な粘度測定が可能です。スリーボンドで最も一般的に使われている粘度計でありエポキシ、アクリル、変成シリコン等の幅広い樹脂の評価に使われています。



図ー2 E型粘度計
(ブルックフィールド社製)

1-4. レオメーター

基本的な測定機構はE型粘度計と同じですが、トルク分解能が高く、様々なパラメーターを連続的にコントロールしながら測定することが可能です。定常流測定であれば流動曲線や温粘曲線の測定を精密に管理して実施することができます。さらにオシレーション測定（動的粘弾性測定）を行うことが可能であるため接着剤の液体的な性質と固体的な性質を両方把握することができます。測定結果より人が感じる手作業での塗布感覚や接着剤の硬化していく挙動を定量的に確認することができます。

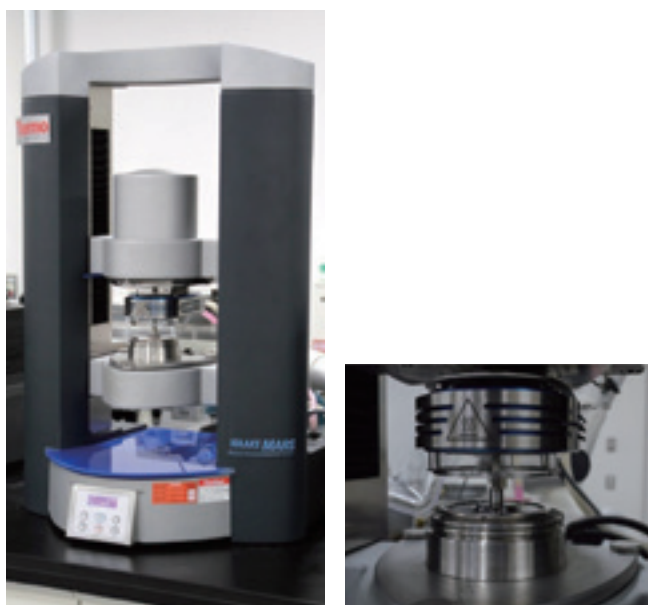


図-3 レオメーターHAAKE MARS60
(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)

1-5. 流動曲線

接着剤は液体・固体など様々な原料から構成されるためせん断速度に対して粘度が変化するものが多く、ある一つの条件だけで粘度を確認しても正確に接着剤の性状を理解することはできません。そのため、せん断速度毎の粘度を確認し連続的に粘度を把握する必要があります。

流動曲線は、各せん断速度に対してせん断応力や粘度の数値を示した曲線になります。一般的に縦軸に粘度 (Viscosity)・せん断応力 (Shear stress)、横軸にせん断速度 (Shear rate) で表した曲線を用います。図-4 はせん断速度の増加に伴い粘度が低下するチクソ性を有する接着剤の挙動を示しています。

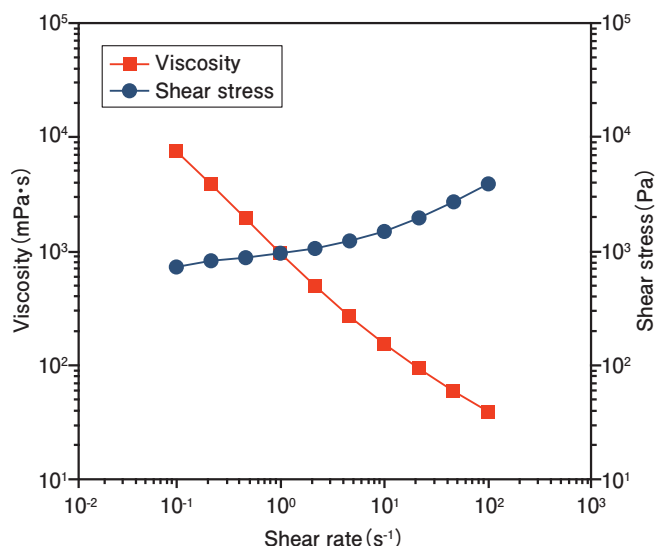


図-4 流動曲線の例

1-6. 温粘曲線

液状の接着剤は温度によって粘度が変化します。接着時の性状評価や実使用環境温度を考慮した場合、前述した流動曲線同様に連続的な温度変化に対する粘度の把握が必要になります。温粘曲線はある一つのせん断速度もしくはせん断応力における温度依存性の曲線になります。縦軸に粘度、横軸に温度プロットを用いて測定します。先に示した流動曲線と合わせることで各温度下における温度依存性を測定することが可能で、実使用環境における塗布性等を把握することができます。図-5 は温度の上昇に伴い接着剤が減粘している挙動を示しています。

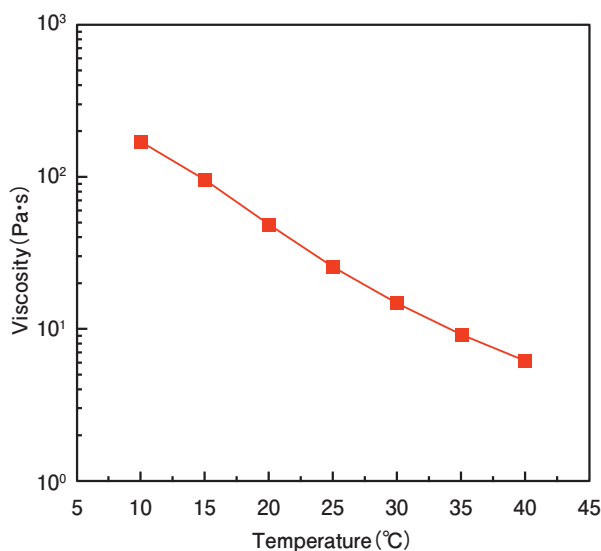


図-5 温粘曲線の例

1-7. 動的粘弾性測定

粘弾性とは、粘性（液体）と弾性（固体）を合わせ持った性質のことです。その性質を合わせ持っている物質を「粘弾性体」といいます。言い換えるならば粘弾性とは「流れる性質」と「流れない性質」の2つを合わせた性質です。接着剤やシール剤の多くは粘弾性を有しています。動的粘弾性の評価は主にレオメーターによるオシレーション測定を用いています。

1-8. 応力依存性測定

一定周波数（角速度）のもと、せん断応力・ひずみを変化させて粘弾性の応力（歪み）依存性を測定する手法になります。この測定では、得られる G' （貯蔵弾性率）の変曲点を降伏応力とし、それ以前の G' がせん断応力・ひずみに依存しない領域を線形領域、以後変化する領域を非線形領域あるいは破壊領域で表します。応力を段階的に大きくしていくことで接着剤が固体的な挙動から液体的な挙動を示すため、変化点前後の挙動から接着剤がノズルから押し出される際のせん断速度やせん断応力を確認することができます。図-6 は、弾性率 (G') がせん断応力・ひずみの増加に伴って減少することを示しています。

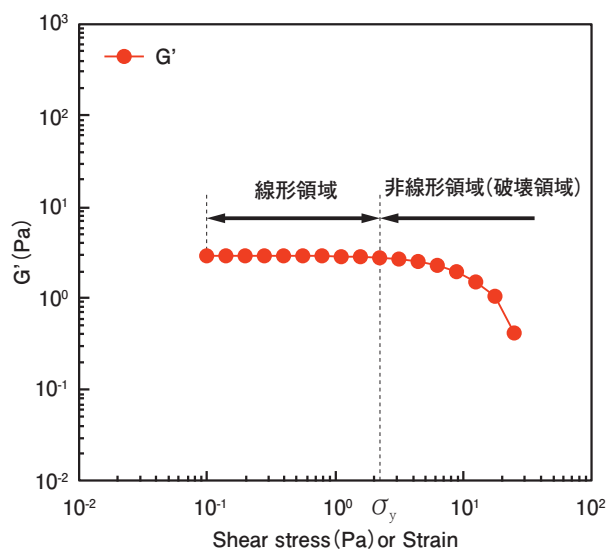


図-6 弾性率(G')とせん断応力・ひずみの関係

1-9. 時間依存性測定

せん断応力・ひずみおよび周波数を一定にし、粘弾性の時間的変化を測定します。主に接着剤の硬化挙動の確認に用います。弾性率が低い状態から徐々に弾性率が上昇する結果を確認することでどのような条件でどのくらいの時間で接着剤が硬化していくかを確認することができます。レオメーターには加熱設備やUV照射設備も設置できるため様々な接着剤の硬化挙動を測定することが可能です。

図-7 は、スリーボンドの常温硬化型二液性樹脂において、本剤と硬化剤を混合後の 25℃ 環境下での硬化挙動を示しています。本測定はオシレーション測定より得られた G' を用いています。

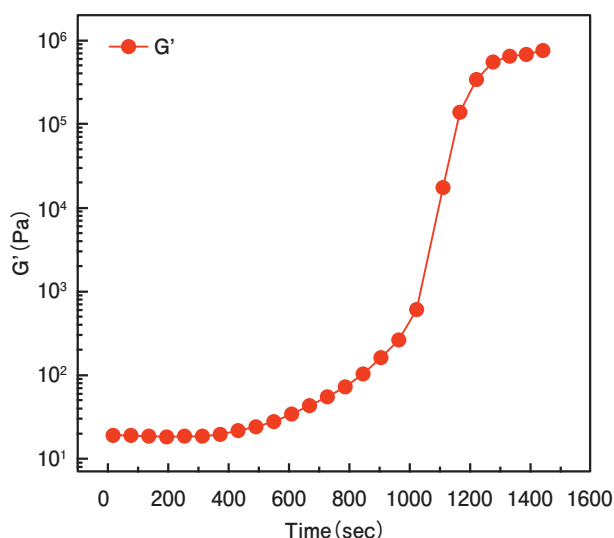


図-7 接着剤の硬化による挙動

2. 接着力に関する評価

被着体間の接着力測定は非常に重要な項目の一つになります。接着力は応力のかかり具合によって試験方法が多岐にわたります。例えば、接着剤が硬ければ、引張りせん断接着力は高くなりますがはく離接着強さは低くなります。このように測定方法によって結果が変化するため使用環境を理解した上で最適な測定を実施する必要があります。本項ではスリーボンドで保有している設備と測定できる項目について紹介します。

2-1. 万能試験機

万能試験機は、試料に対して一定速度で変位を与え、その際に発生する応力を測定することができ

ます。せん断速度は 0.1mm/min ～ 1000mm/min まで任意に設定することができ、温度も電気炉を用いることで -40℃ ～ 150℃ の範囲で設定することができます。そのため接着剤が実使用環境でどのような接着力を発現するかを数値化することが可能です。



図-8 万能試験機と熱時測定(島津製作所社製)

2-2. 引張せん断接着強さ

引張せん断接着強さは接着力の評価において最も一般的な試験方法で短冊状の試験片を用いて測定します。

短冊状の金属やプラスチック等の試験片を接着剤で貼り合わせ、その試験片を互いに反対側へ変位させることで破壊した際の荷重を読み取ります。このとき、接着面積を規定することで単位面積当たりの接着力を求めることが可能です。スリーボンドでは、安定した数値を確保するために接着部分の長さと幅を規定して測定しています。

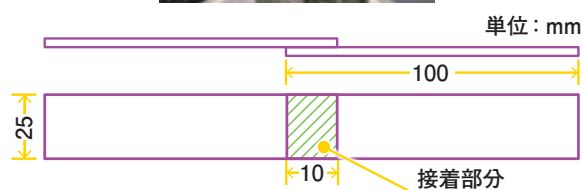
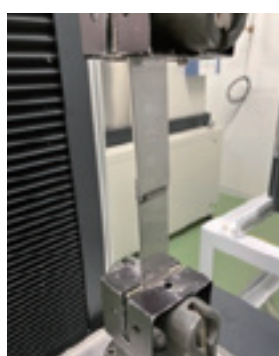


図-9 試験片形状と測定時写真
(引張せん断接着強さ)

2-3. はく離接着強さ

はく離接着強さは薄い T 型形状試験片やフィルム状の試験片を貼り合わせ硬化させた試験片を 90° もしくは 180° 方向に力を加え、破壊した際の応力を読み取ります。

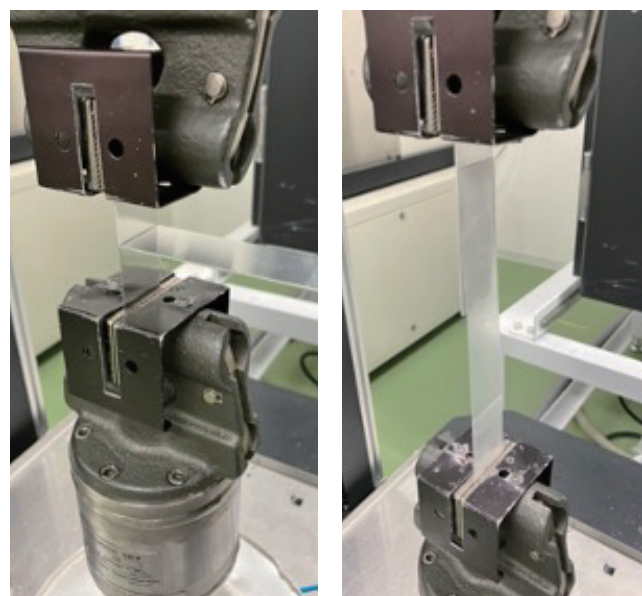


図-10 T型形状(左)、フィルム状(右)
試験片の測定写真(はく離接着強さ)

引張せん断接着強さは一般に硬い樹脂の方が高い傾向にあります。一方はく離接着強さでは同様の傾向が当てはまるとは限りません。

強い衝撃がかかる箇所や振動がかかる箇所はせん断方向だけではなく、はく離方向に力が加わる場合があります。

一般的には柔軟性のある樹脂は、はく離接着強さが高い傾向があります。

2-4. 接着剤と被着体との破壊状態

接着力以外に接着剤の性能を確認する方法の一つとして破壊後の破断状態があります。

●凝集破壊

被着体の両側に接着剤が残っている状態です。被着体と接着剤の接着力は担保されており理想的な破壊状態です。

●界面破壊

被着体界面から接着剤が剥がれている状態になります。被着体との接着力が十分でない破壊状態です。

●材料破壊

接着力が材料強度より高い場合に起こる現象になります。凝集破壊と同様に接着剤の性能が十分に発揮されており理想的とされています。

実際には完全な凝集破壊のケースは少なく、界面破壊と凝集破壊が混じった状態がほとんどです。そのため、凝集部分の全体の面積に関する凝集割合と接着強度の二つをもって判断されます。

2-5. 引張強さ・伸び率

接着剤単体の強度や伸び率も重要な物性確認の評価項目になります。スリーボンドでは所定サイズのダンベル形状の試験片を作製し、万能試験機を用いて引張り方向に荷重をかけます。破断した際の断面積と荷重より応力を求め、破断した際の接着剤の変形量から元の長さに対して実際に伸びた距離の比を百分率で伸び率として算出します。

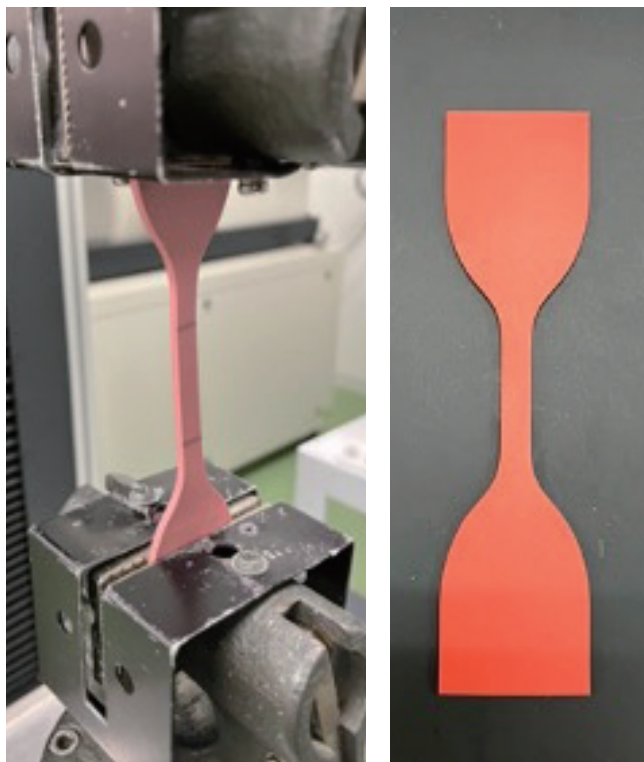


図-11 ダンベル試験片と測定写真

2-6. ポアソン比・ヤング率

これまでの項目は実際の強度になりますが近年ではシミュレーションを用いた応力計算により強度確認を行うケースが多いため接着剤単体のポアソン比やヤング率の測定が必要になります。

●ポアソン比

縦方向の変形歪みに対する横方向の変形歪みの比（直交方向の歪み比）になります。

$$\mu = \varepsilon_d / \varepsilon_L$$

縦歪み： $\varepsilon_L = (\Delta L) / L$

横歪み： $\varepsilon_d = (\Delta d) / d$

●ヤング率

試験片に一定の変位を与えたときに発生する単位断面積あたりの応力になります。

$$E = (\Delta \sigma) / (\Delta \varepsilon)$$

E：ヤング率 Pa {kgf/cm²}

$\Delta \sigma$ ：単位面積当たりの応力

$\Delta \varepsilon$ ：ひずみ

万能試験機による微小な速度のコントロールと、高精度カメラによる変位量の管理をすることでポアソン比やヤング率を正確に測定することができます。

3. 接着剤の成分分析方法

近年では接着剤の物性に加えて、法規制による成分管理要求に対しての分析が求められることが多くなっています。例えば、接着剤の硬化条件別アウトガス成分の分析やフタル酸エステル類や低分子シロキサンといった法規制により制限されている成分の含有量分析などが該当します。

社内においては接着剤原料の等価性評価も重要となっておりスリーボンドでは各種分析設備を保有していますが最も使用頻度の高い設備について紹介します。

3-1. GC-MS概略

GC-MSとは、混合試料中の揮発成分を加熱し、気体にすることで分離する「ガスクロマトグラフ(GC)」とGCで分離された試料を検出する検出器

である「質量分析計 (MS)」が一体となった装置です。スリーボンドで主に用いる測定方法として「液打ち」、「熱脱着、熱分解」、「ヘッドスペース法」を紹介させていただきます。

3-2. 液打ち

「液打ち」とは試料をアセトンやヘキサン等の溶媒で 1% 濃度になるよう希釈して測定する方法で GC-MS 分析を行う上で一般的な測定方法です。スリーボンドではオートサンプラーも保有しているため効率的に測定することが可能です。



図-12 GC-MS(液打ち) (アジレント・テクノロジー社製)

3-3. 熱脱着、熱分解

● 熱脱着

揮発成分をそのまま MS 部に導入する分析方法で約 350℃ で試料を加熱して測定します。

● 熱分解

揮発成分を GC 部で成分分離してから MS 部に導入する分析方法で、約 570～690℃ で試料を加熱して測定しております。

一般的な接着剤の成分分析を行う場合は熱脱着を用いて測定します。耐熱性の高い成分等の分解温度が高いと予想される成分の分析には熱分解を用いた測定を行います。フタル酸エステル類の含有量分析や低分子シロキサンの分析なども本手

法を用いて測定を実施します。

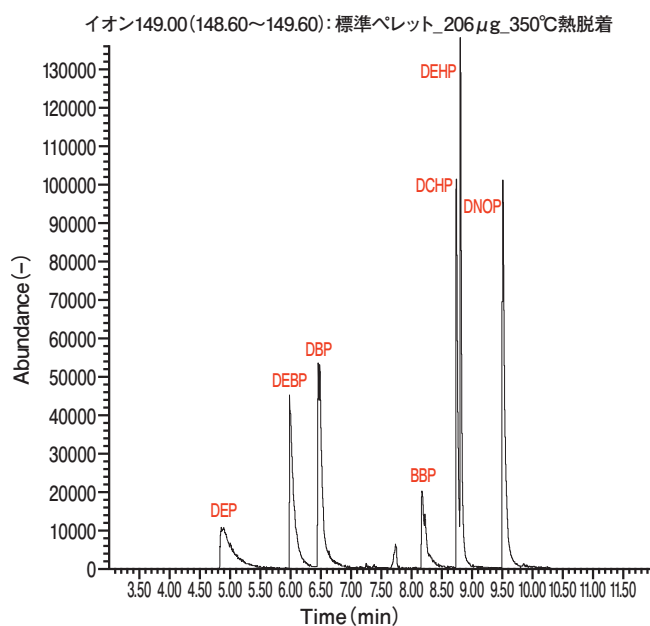


図-13 フタル酸エステル類分析(一例)

3-4. ヘッドスペース法

ヘッドスペース法は液体または固体中に含まれる揮発性有機化合物類を分析する方法です。バイアル（密閉容器）に液体または固体の試料を入れ、一定温度にして静置すると、試料中の揮発性成分は気相部分に拡散し、平衡に達します。容器内の気相部分をヘッドスペースと呼び、単純な組成の試料では気相中の組成が元の試料成分組成を反映します。そこで、平衡に達した後の気相部分の一部を取り、GC に導入、分析を行うことにより、元の試料中に存在する成分の定性・定量分析を行うことができます。バイアルの加熱温度や時間は、目的の成分によって異なります。スリーボンドでは接着剤が硬化するときに発生するアウトガスの成分分析等に応用します。

おわりに

本稿で紹介した設備を用いた評価・分析技術は、接着剤市場やお客様の要求事項の多様化に伴い新たに導入・発展してきた測定手法です。今後もニーズに柔軟に対応していくためにこれまでの評価・分析技術に加え、更なる技術の向上に取り組み、有用な技術情報を提供します。

<参考文献>

- 1) 鈴木洋, 分散系のレオロジー 基礎・評価・制御・応用, NTS 出版, (2021).
- 2) 堀内伸, 接着界面解析と次世代接着接合技術, NTS 出版, P104, (2022).
- 3) Thomas G. Mezger, 応用レオロジー, Anton paar, (2020)
- 4) (社) 日本分析化学会ガスクロマトグラフィー研究懇談会,
キャピラリーガスクロマトグラフィー - 基礎と応用 -, 朝倉書店, 66-68, (1997)
- 5) フロンティアラボ株式会社, マルチショット・パイロライザー MODEL EGA/PY-3030D
取扱説明書, 5-1, (Ver.1.14)

株式会社スリーボンド 研究開発本部

技術サービス部 応用試験課 中野 秀亮
石川 瑛未
浅井 邦康



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 株式会社スリーボンド
東京都八王子市南大沢4-3-3
電話 042(670)5333 代