

接着剤用水分拡散係数測定セルの開発

飯塚真也*

Development of a Cell for Measuring the Water Diffusion Coefficient of Adhesives

IIZUKA Shinya*

抄録

接着剤硬化物に埋没させたMEMS温湿度センサの相対湿度計測値から、接着剤の水分拡散係数が推定できるか検討した。配合したエポキシ系接着剤では、相対湿度計測値と時間の関係が概ねFickの拡散に従うものであったが、ここから求めた水分拡散係数は従来法の測定結果と比べて3~6倍大きく、また、測定値のばらつきが大きかった。この理由として、センサ近傍での気泡の発生と、接着剤未反応物によるセンサの汚染が考えられた。

キーワード：接着剤，湿度センサ，水分拡散係数，自動測定，JIS K 7209

1 はじめに

自動車、航空機、住宅、さらには陸橋などの社会基盤構造物を“接着剤”で組み立てるため、大きな荷重に長期間耐えるような信頼性の高い「構造用接着剤」が利用されている。例えば、自動車の製造において燃費向上を目途として鋼材よりも軽量なアルミニウム合金や繊維強化プラスチックを車体に適用する場合、溶接に代わって構造用接着剤による接着接合が適用される¹⁾。

構造用接着剤を適用するにあたり、接着接合部の耐久性が明らかとなることが望ましい。接合部の劣化要因は、熱、光、水分、塩、薬品、冷熱衝撃および振動など様々であるが、長期的な劣化を考える場合には水分の影響を把握する必要がある²⁾。これは、接着接合部への水分の侵入が極めて遅く進行し、水分の侵入が接着強度の低下として現れるまでには数年から数十年もの長時間を要する場合があるためである。この時間の問題は耐久性評価を妨げる大きな要因となる。

接着剤の「水分拡散係数」を求めて接合部への水分侵入をシミュレーションすることは、接合部での水分劣化を短時間で予測するための有用な手法である²⁾。ここで、接着剤の水分拡散係数は、JIS K 7209に従い、厚み 1 mm の接着剤硬化物を乾燥させた後にこれを水に浸漬して吸水による質量増加を数日に1回計測することで求まる。しかし、この測定は、

1. 1 ヶ月から半年もの間、手作業による秤量作業を継続しなければならない。
 2. 均一な厚みの接着剤硬化物を作成するためには技量がいるため、試験片作成が容易ではない。
- の2点が問題となり、劣化予測に必要な物性値を得る段階から敷居が高い。

このような背景のもと、本研究では接着剤の水分拡散係数を容易に測定することを目的として、自動測定と簡易な試験片作成を実現するためのディスプレイな測定セルを開発した。本研究では、開発セルで得られた接着剤の水分拡散係数と、JISに従う従来法の測定方法で得られた値を比較して、開発セルの妥当性を評価した。

* 食品プロジェクト担当

2 実験方法

2.1 接着剤

水分拡散係数を測定する接着剤として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (jER828, 三菱科学) に8 phrのジエチレントリアミン (試薬特級、和光純薬) を加え、自転公転可変式ミキサー (マゼルスター, KK-250S, 倉敷紡績) で15分間攪拌脱泡したものを用いた。接着剤の硬化条件は、室温で24時間の後に90℃で4時間とした。

2.2 測定セルおよび測定方法

開発した水分拡散係数測定セルの写真を図1に、測定セルの概略図を図2に示す。水分非透過性のアルミ基板に、アルミカップとMEMS温湿度センサ (非公開) を組み付けた。参考として、各社から市販されているMEMS温湿度センサの一例を表1に示す。このセルの中へ接着剤を注ぎ入れ、水平を保ちながら接着剤を硬化させ、さらに真空加熱乾燥 (75℃, 2週間) を行って接着剤中の水分を排除した。その後、センサ上部に形成された接着剤硬化物の膜厚をマイクロメーター (MDE-25MJ、ミットヨ) で測定し、セルに蒸留水を注いでアルミカップの蓋をして、25℃で静置しながらMEMS温湿度センサの温度および相対湿度出力値を記録した。



図1 水分拡散係数測定セル (左) および測定セルに接着剤を注いだ様子 (右)



図2 測定セルの概略図

表1 MEMS温湿度センサの一例

メーカー	品名	価格(¥)*
Alps Alpine	HSICAL001B	156
ams AG	AS6212	179
Guangzhou Aosong Electronics	AHT20	46
Bosch	BME280	411
Honeywell	HIH8130	607
Renesas Electronics	HS3001	536
Sensirion	SHT35	640
Silicon Labs	Si7021	338
TE Connectivity	HTU31D	234
Texas Instruments	HDC2080	310

* Digi-Key, mouser, LCSC またはChip1Stopにて100個購入時の単価 (2020.06調査)

2.3 水分拡散係数の算出

センサの計測値 (湿度 C/C_∞ 、時間 t) および接着剤の膜厚 (センサ上面から接着剤上面までの距離 l) を、Fick則に従う以下の理論式に適合させた³⁻⁶⁾。

$$\frac{C}{C_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n}{2n+1} \right\} \cdot \exp \left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2} \right\}$$

具体的には、最小二乗法を用いて、上式の理論値に対する測定値の誤差の二乗の和が最小になるような D および t を求めて、このときの D を接着剤の水分拡散係数とした。計算にあたり、Excel 2019のソルバー機能 (解決方法: エボリューションナリー) を使用し、 $n=20$ として計算した。

2.4 JISに従う水分拡散係数の測定

接着剤の水分拡散係数の基準を得るため、JIS K 7209⁷⁾に従う測定を行った。ポリエステルフィルムを貼り付けたガラス板を2枚用意して、その間に接着剤および0.5mm厚のゲージを挟んで硬化させ、ガラス板を取り外して円板状の接着剤硬化物を得た。この試験片を真空加熱乾燥 (75℃, 2週間) させた後、25℃に保たれた蒸留水中へ浸漬して、1, 2, 3, 4, 7, 10, 14日後、さらにその後は1週間毎に試験片を取り出して、キムワイプで水滴を拭き取り、0.1mgの単位まで秤量して、再び蒸留水へ浸漬させた。3ヶ月程度の秤量作業を続けて秤量値が一定となり試験片の吸水が概ね飽和したことを確認した後、測定値をFick則に従う理論式 (JIS K 7209 附属書 A 参照) に適合させて水分拡散係数を求めた。

3 結果及び考察

3.1 測定セルの事前評価

接着剤を入れて硬化させた測定セルの断面図を図 3 に示す。中心にある小さな黒い長方形が MEMS 温湿度センサであり、黄色のエポキシ接着剤に埋没している様子が確認された。水の拡散は図の上から下へ（接着剤表面からセンサ上面に向かって）進行する。セルの側面から侵入する水の拡散は、測定値を過大に見誤る誤差要因となるが、拡散距離が上下方向に対して 10 倍以上あることから、これは無視できると予想される。

図 3 のセンサ部分を拡大した図とその概略図を図 4 に示す。注ぎ入れたエポキシ系接着剤は、多孔性フィルタの上面に密着しており、多孔性フィルタの下面にあるセンサ穴およびセンサ感湿部には到達していないことが確認された。したがって、マイクロメーターで測定した接着剤の膜厚 l （図 4 下で示した部分）を水分拡散係数の算出に使用することは妥当と考えられる。

測定セルの動作確認のため、樹脂フィルムを試料とした水分拡散係数測定を行った。センサの多孔性フィルタを剥がして、この部分に厚み $125 \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムを貼り付けて乾燥させ、蒸留水を注いで 25°C で計測した結果を図 5 に示す。測定した湿度 C/C_∞ と時間 t の関係は、2.3 による計算値とよく一致した。また、ここで得られた水分拡散係数は $D = 1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ であり、過去の文献値⁸⁾ ($D = 1.04 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) と概ね一致した。したがって、開発した測定セルが想定する動作を行うものと予想された。

3.2 エポキシ接着剤の測定

測定セルを用いてエポキシ系接着剤を測定した結果を図 6 に示す。このとき、測定温度は 25°C とし、接着剤の膜厚は 3.45 mm とした。図 6 では計算値と測定値が概ね一致したが、測定の後半において湿度が $C/C_\infty = 1.0$ となる手前で値が収束した。さらに、得られた水分拡散係数は $D = 1.4 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ となり、JIS 法の測定結果 ($D = 0.39 \times 10^{-13} \sim 0.49 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) と比べて 3 倍程度大きか



図 3 測定セルの断面図

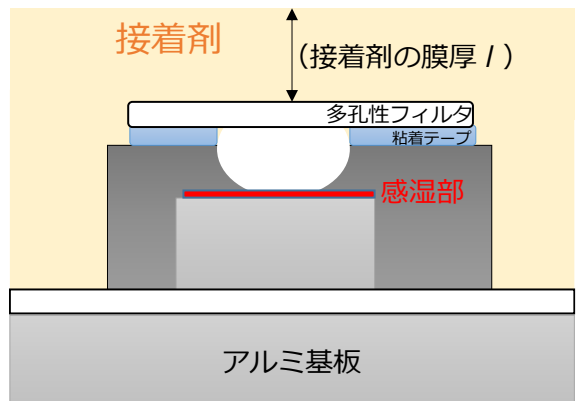
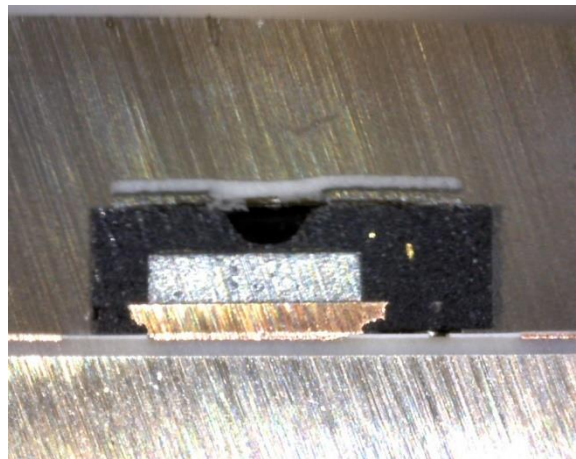


図 4 センサ部の断面図（上）と概略図（下）

った。また、ここには載せていないが、異なる膜厚や温度条件、さらには他の接着剤で測定した場合も JIS 法より大きな値となり、その差は 3~6 倍で測定結果が安定しなかった。

測定後のセルを観察したところ、一部の測定セルにおいて図7のようなセンサ近傍での気泡の混入が確認された。この気泡は水分拡散の短縮パスとなり、測定値が増大する方向に誤差を与える。したがって、図6において水分拡散係数が過大となったのは、気泡の発生が原因の1つと推察される。

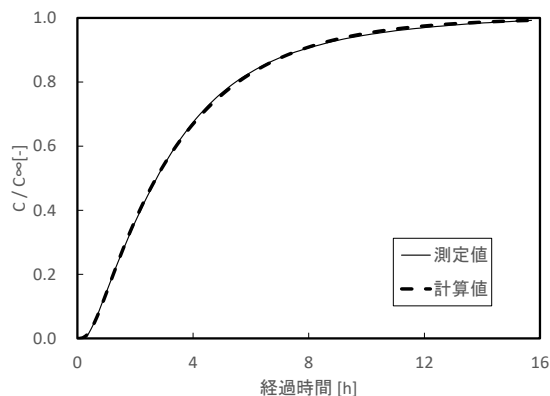


図5 ポリイミドフィルムの測定結果

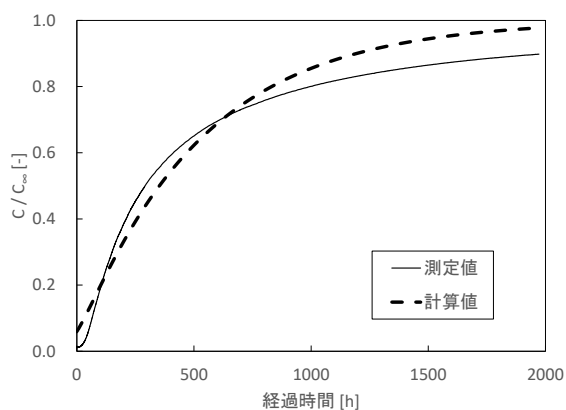


図6 エポキシ系接着剤の測定結果

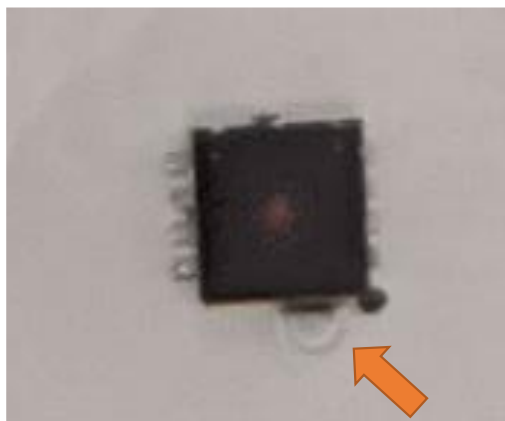


図7 センサ近傍に発生した気泡の様子

また、センサの特性を把握するため、測定セル内に蒸留水入り小皿を入れて測定したところ、センサの計測値は概ね 100%を示した。しかし、このセンサにジエチレントリアミンの蒸気を暴露させてから同様の測定を行うと、計測値は90%程度と低い値を示した。これは、センサの乾湿部がジエチレントリアミンで汚染されたことで、計測値にオフセット（残留偏差）が生じたと推察され、図6の測定後半で生じた飽和前の収束は、接着剤に含まれていた未反応物（ジエチレントリアミン）によってセンサが汚染されて生じたものと予想される。

4 まとめ

開発した水分拡散係数測定セルは、ポリイミドフィルムの測定では妥当な結果が得られたが、接着剤を測定すると JIS 法と比べて過大な値となり、ばらつきも大きかった。この理由として、接着剤ゆえに生じる気泡発生とセンサ汚染の2つが考えられた。今後、気泡と汚染の対策が取られた新たな測定セルを開発して、同様の評価を試みることにした。

参考文献

- 1) 佐藤千明, 鑄造工学, 83, 12 (2011).
<https://doi.org/10.11279/jfes.83.738>
- 2) Lucas F.M. da Silva, Chiaki Sato, “Design of Adhesive Joints Under Humid Conditions” Springer (2013).
- 3) 滝澤章, “コンピュータでみる高分子材料中の物質移動”, 講談社サイエンティフィック (1994).
- 4) 高分子学会 編, “高分子と水”, 共立出版 (1995).
- 5) 高分子学会・高分子と水に関する委員会 編, “高分子と水分”, 幸書房 (1972).
- 6) 岩崎玲奈, 佐藤千明, 山辺秀敏, 日本接着学会誌, 43, 3 (2007).
- 7) JIS K 7209:2000 プラスチック—吸水率の求め方
- 8) H.Han, C.C. Gryte, M. Ree, Polymer, 36, 8 (1995).