

二液型接着剤の少量塗布時における混合比を安定化するデバイスの開発 (第3報)

西村太志*、栗田貴明*

Development of a device to mix two component adhesive completely even in a small amount (Ⅲ)

NISHIMURA Futoshi* and KURITA Takaaki*

二液型接着剤は主剤と硬化剤を塗布前に定められた比率で均一に混合する必要がある。少量ずつ混合・塗布することもできるが、スタティックミキサーを利用すると誰でも均一に、しかも連続して混合・塗布することが可能となる。しかし、ミキサー中に残った接着剤は利用できず廃棄される。本研究は均一に混合でき、同時に内部に残る接着剤の量を従来品より少なくできるスタティックミキサーを開発することを目的としている。本報では混合不足の接着剤に対する接着強度への影響を調べた。また、試作したスタティックミキサーで混合した二液型エポキシ接着剤により接着強度を調査した。

1 はじめに

自動車では車体の重量を軽くし、剛性を高くするほど走行性能が向上する¹⁾。ボディ底面の骨格構造にウェルドボンドと言われる構造用接着剤とスポット溶接を併用する技術²⁾を用いると、重量増加を抑えながら高剛性化できる。また、EV化によるバッテリー重量増加対策のため、車両構造部材のマルチマテリアル化が進んでいる。鋼材とアルミニウム部材、鋼材とCFRPなどのプラスチック部材を構造用接着剤で接着接合している³⁾。このように接着剤による組立・接合は重要な要素技術となっている。

構造用接着剤の代表であるエポキシ樹脂接着剤は、接着後に加熱（120℃または180℃）すると硬化する一液型接着剤が多く使われてきた。しかし近年ではカーボンニュートラル実現のため、加熱エネルギーの削減が求められている⁴⁾。そのため常温硬化する二液型接着剤が注目されるようになってきた。二液型接着剤は塗布前に定められた比率で均一に混合する必要がある。また、混合直後から次第に硬化が始まるので可使用時間が接着剤ごとに定められており、時間内に接着作業を終わらせる必要がある。このような扱いにくさがあるため、現場での二液型接着剤の使用は少なかったと思われる。しかしスタティックミキサーを利用すれば、誰でも均一に接着剤を混合でき、そして直ちに塗布できる。従来の市販スタティックミキサーはパイプ内に右旋回と左旋回のエレメントを多数つなぎ合わせた構造のものが多い⁵⁾。最近では矩形パイプ内を隔壁で複雑に仕切った構造のスタティックミキサーが登場している⁶⁾。これらのスタティックミキサーで十分な混合を得るにはエレメントの数を多くす

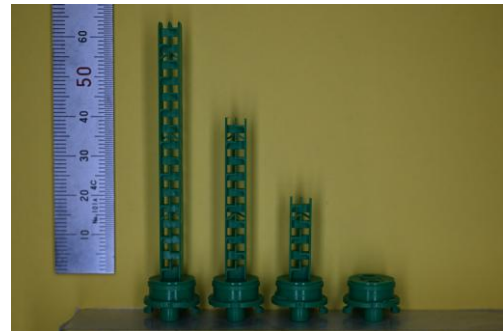


図1 ノズルエレメント短縮

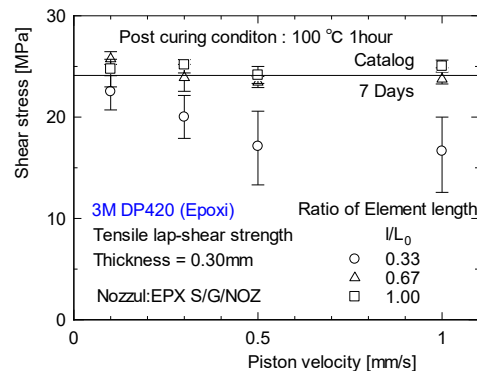


図2 引張せん断接着強さ結果

る必要があるが、ここに残った接着剤は利用できない。また、これらのスタティックミキサーは射出成形による製造を前提としており、抜きこう配やアンダーカットを配慮する必要がある。製造方法による制約が緩和できれば、少ない容積でありながら混合に最適な形状のスタティックミキサーを設計できる可能性がある。

本研究の目的は混合容積が小さく、かつ均一に混合できるスタティックミキサーを開発することである。本報

* 次世代技術部

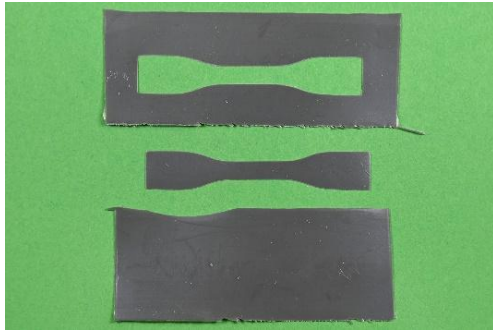


図3 バルク材とダンベル試験片

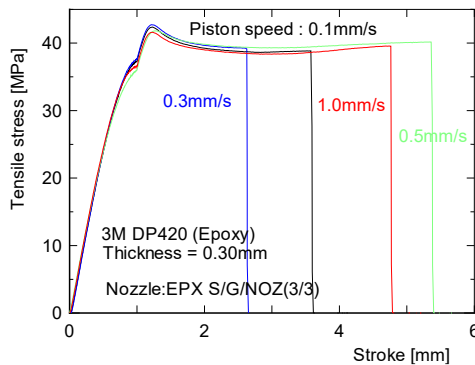


図4 バルク材の引張試験結果

では混合不足を評価するため、市販のスタティックのエレメントを改造して接着試験を行う。また、製造上の制約を少なくするため、光造形方式の3Dプリンターでスタティックミキサーを試作する。

2 実験

本報で使用する接着剤は二液型エポキシ接着剤（Scotch-Weld DP-420）である。接着剤はカートリッジに入っており、主剤と硬化剤の押し出しには自作の電動ディスペンサーを用いる⁷⁾。この電動ディスペンサーにより任意の速度（0.1～1.0 mm/s）で押し出すことができる。

引張試験はインストロン製万能試験機 5985 型で行う。試験に用いる試験片は JIS⁸⁾に定められた寸法に組み立てる⁹⁾。被着材の材質は A6061 であり、接着面はサンドブラスト処理を行っている。接着剤に直径 300 μm のガラスビーズ（ユニチカ製ユニビーズ SPL-300）を混ぜ、接着層の厚さを 0.3 mm としている。

硬化中または硬化後の接着剤を示差走査熱量計（ティー・エイ・インストルメント製 DSC2500）で 35℃から 250℃まで 10℃/min で加熱し、接着剤の吸発熱を測定する。

スタティックミキサーの試作には Formlabs 製光造形方式 3D プリンター Form4L を用いる。積層ピッチは 50 μm 、XY 軸解像度は 25 μm 、使用する樹脂は Formlabs 製 Clear Resin V4.1 である。

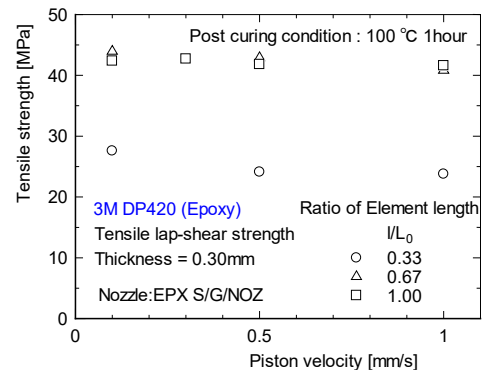


図5 バルク材の引張強さ

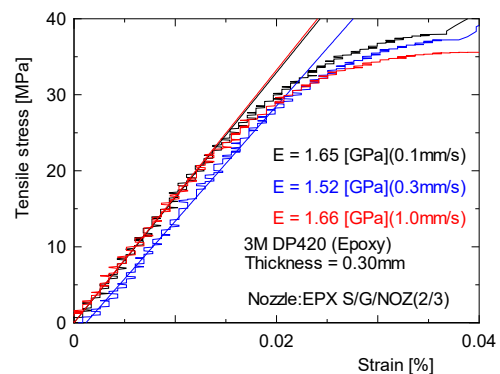


図6 バルク材の応力ひずみ線図

3 結果および考察

3.1 スタティックミキサーのエレメント長短縮の影響

本研究の目的は可能な限り小さい容積で均一に混合できるスタティックミキサーを開発することであるが、不均一な混合となった場合の接着力への影響はこれまで明らかになっていない。そこで市販のスタティックミキサー（3M 製 EPX S/G/NOZ）を分解し、図1のように内部のエレメントを一部切断して改造スタティックミキサーを作製する。切断していないエレメント長を標準長（ L_0 ）とする。切断後のエレメント長(l)は標準長の 2/3, 1/3, 0/3 とする。この改造スタティックミキサーで接着剤を混合し、引張せん断試験片とシート状の硬化物を作製する。このとき、電動ディスペンサーで押出速度を 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 mm/s と変える。

図2にこれらの試験片の引張せん断接着強さを示す。縦軸は引張せん断接着強さ、横軸は押出速度である。ここでの試験速度は 1 mm/min である。エレメント長が標準長($l/L_0=1.00$)のときと三分の二($l/L_0=0.67$)のときは押出速度によらず引張せん断接着強さは一定である。なお、図中の直線はカタログに掲載された引張せん断接着強さである。エレメント長が三分の一($l/L_0=0.33$)では押出速度が速くなると引張せん断接着強さが小さくなり、ばらつきも大きくなる。

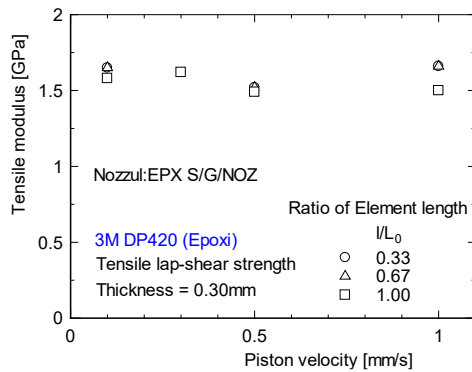


図7 バルク材の弾性率

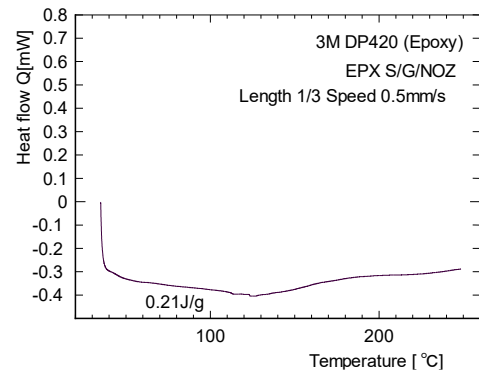


図9 DSC 測定結果（硬化物）

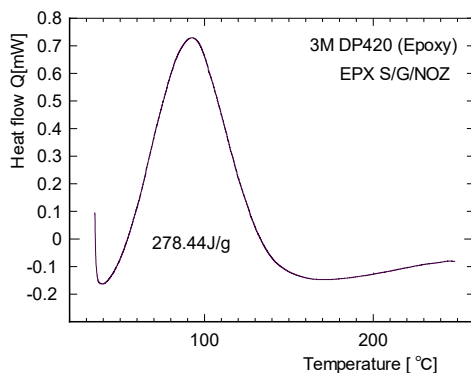


図8 DSC 測定結果（硬化前）

接着剤の硬化物の性質を調べるため、図3のように接着剤をシート状に硬化させたもの（以下、バルク材という）をカッターで打ち抜き、ダンベル試験片⁹⁾（8号試験片）を作製する。これを引張速度 1 mm/min で万能試験機で引張試験を行う。エレメントが標準長($l/L_0=1.00$)で押出速度が異なる試験片の引張試験結果を図4に示す。縦軸は応力、横軸はクロスヘッドの移動量である。どの押出速度の試験片でも移動量 2.5 mm まではほぼ同じ挙動となる。

それぞれの実験条件での引張強さを図5に示す。縦軸は引張強さ、横軸は押出速度である。エレメントが標準長($l/L_0=1.00$)のときと三分の二($l/L_0=0.67$)のときは押出速度によらず引張強さは一定（およそ 42 MPa）である。エレメント長が三分の一($l/L_0=0.33$)では押出速度が 0.1 mm/s のとき引張強さは 28 MPa であるが、押出速度が速くなると 25 MPa に低下する。

図6はバルク材の応力ひずみ線図であり、エレメント長が三分の二($l/L_0=0.67$)のときの結果を示す。標線間距離の変化を動画撮影し、自作のソフトウェア（第2報）でひずみを計算する。図中の直線の傾きから弾性率を求める。

図7にエレメント長を変えた改造スタティックミキサーで混合したバルク材の弾性率を示す。縦軸が弾性率、横軸は押出速度である。全ての条件で弾性率はほぼ一定

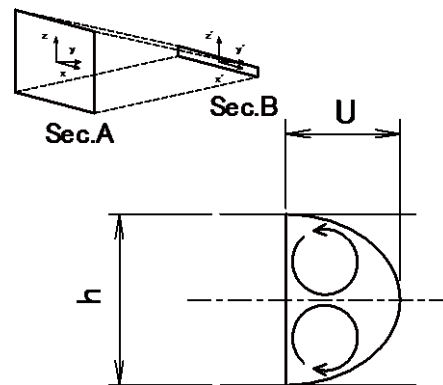


図10 平行平板間の流れ

となり、エレメント長、押出速度の影響は見られない。

図8は混合直後の未硬化接着剤のDSC曲線である。温度 92°C が最大となるピーク部を積分すると接着剤が硬化するときのエンタルピーが得られ、278.44 J/g であることがわかる。

図9にはエレメント長が三分の一($l/L_0=0.33$)で混合してできた硬化物のDSC曲線を示す。温度 92°C 前後を積分して得られたエンタルピーは 0.21 J/g である。これよりエレメント長が三分の一のスタティックミキサーで混合した接着剤では、反応できる主剤と硬化剤は全て反応していると考えられる。

3.2 スタティックミキサー試作

市販スタティックミキサーの断面は正方形（図10左上A断面）である。同図B断面のように間隔を狭く絞ると、 $x'=0$ 近傍では同図下のように無限の奥行きをもつ平行平板間を流れる粘性流体と見なせる。図中の曲線は流路内の速度分布である。このような流れでは図中に示すような一對の渦ができていく。これは以下のように渦度（流れの回転ベクトルに対応）からも確認できる。平行平板間の速度分布が次式の放物分布¹⁰⁾で表されるとする。

$$u(y) = a \frac{y}{h} \left(1 - \frac{y}{h} \right) \quad (1)$$

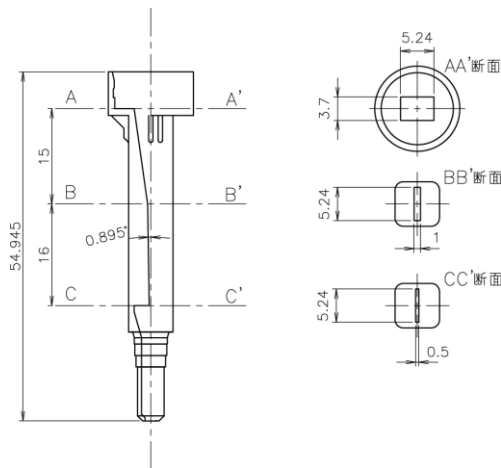


図 11 試作スタティックミキサー図面



図 12 試作品（上）と市販品（下）

ここで、 a は定数、 h は平行平板の間隔、 y は平板からの距離である。紙面に対して垂直軸周りの渦度は次式で定義されるので、

$$\begin{aligned}\omega_z &= \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} \\ &= \frac{a}{h} \left(\frac{2y}{h} - 1 \right) \begin{cases} < 0 & (0 \leq y < h/2) \\ = 0 & (y = h/2) \\ > 0 & (h/2 < y \leq h) \end{cases} \quad (2)\end{aligned}$$

となる。渦度が大きいほど回転運動が強くなるので、接着剤の混合が促進されると予想される。式(2)より、接着剤の流量が一定であれば、平板間の間隔を縮め、流速を増すほど渦度が大きくなる。

図 11 に試作スタティックミキサーの設計図面を、図 12 に試作品と市販品の写真を示す。この試作スタティックミキサーの特徴は、混合機構として作動させるため流路間隔を 5.24 mm から 0.5 mm に絞っていることである。この絞り部により流路内の渦度を大きくできる。試作スタティックミキサーで混合した接着剤で引張せん断強さ試験片を作製する。使用後にスタティックミキサー内部に残留する接着剤は市販品 (1.9g) に対し試作品

(0.9g) では半分となる。また使用後の試作スタティックミキサーを観察したところ、破損や接着剤の漏れ出しは無い。光造形方式の 3D プリンター製スタティックミ

キサーは、十分な強度を持つことがわかる。また、組み立てた引張せん断試験片で試験を行ったところ、カタログに掲載された引張せん断接着強さには及ばなかった。本試作スタティックミキサーでは混合機構となる絞り部が一つだけのため、混合が不足すると考えられる。

4 まとめ

本研究のまとめを示す。

(1) 二液型エポキシ接着剤 (DP-420) をスタティックミキサーで混合する場合、エレメント長が標準の三分の一となると引張せん断接着強さが低下し、バルクの引張強さも低下する。しかし弾性率はエレメント長 ($l/L_0 = 1.0, 0.67$) と変わらない。

(2) 本報で提案する光造形方式の 3D プリンターによるスタティックミキサーは破損や接着剤の漏れがなかったため、十分な強度がある。

【謝 辞】

本研究を実施するにあたり、国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノ材料研究部門接着界面グループ秋山陽久主席研究員から接着試験に関して丁寧な指導を受けました。厚く御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 堀, 自動車の走行性能と構造 開発車が語るチューニングの基礎, グランプリ出版, 2021
- 2) 松永, 接着の技術, Vol.44, No.2, pp6-9, 2024
- 3) 松木, 接着の技術, Vol.44, No.2, pp10-17, 2024
- 4) 長堀, 接着の技術 Vol.44, No.2, pp18-24, 2024
- 5) 西村ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.5, PP82-84, 2024
- 6) 株式会社グラスプ, スタティックミキサー, 特許第 7028478 号, 2022-02-21
- 7) 西村ら, 岐阜県産業技術総合センター研究報告 No.4, PP67-68, 2023
- 8) JIS K6850:1999 接着剤—剛性被着材の引張せん断接着強さ試験方法
- 9) JIS K6251:2017 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方
- 10) 日野, 流体力学, 朝倉書店, 1992