昭和62年8月5日第三種郵便物許可　令和5年6月25日発行（隔月25日発行）　第41巻　第３号

MATERIAL TECHNOLOGY

材料技術

May-June
2023
Vol. 41, No. 3
ISSN 0289-7709
CODEN: MTECFQ

材料技術研究協会
Japan Research Institute of
Material Technology
https://www.jrimt.jp

MATERIAL TECHNOLOGY
材料技術

VOL. 41, NO. 3
MAY-JUNE

CONTENTS

エポキシ樹脂と低表面自由エネルギー被着体の接着強度と表面自由エネルギーについて

山内賢太郎 [1)]，塩谷勇来 [1)]，齋藤博之 [1)]

[1)]東京電機大学大学院 先端科学技術研究科
（〒120-8551　東京都足立区千住旭町 5 番）

Relation between Adhesion Strength and Surface Free Energy in the Adhesion between Epoxy Resin and Low Surface Free Energy Adherend

Kentaro YAMAUCHI [1,*]， Yuki SHIOTANI [1]， Hiroyuki SAITO [1]

Abstract

The adhesion strength between epoxy resin adhesive and polymer adherends was found to be almost constant from 2.3 mN/m to 15.3 mN/m of surface free energy region. It increases linearly in the region above 15.3 mN/m. These results were obtained by using polymer adherends and low surface free energy adherends such as PTFE particle dispersion coated adherend. However, the adhesion mechanism that explains this experimental result remains unclear. The reason for this is that adherends with different surface free energies have different elastic moduli and Poisson's ratios, making it difficult to explain the relationship between adhesion strength and surface free energies in a unified manner.

In this study, the authors regard the epoxy resin adhesive and polymer adherend as mono material with the average physical properties between epoxy resin and polymers to apply Griffith's theory to this mono material. In the lower surface free energy region, the adhesion strength is reduced because of poor wettability of epoxy resin to the polymer. The authors revised the Griffith formula taking into the account the wettability factor. This theoretical formula agrees with the experimental value in the region where the surface free energy is more than 15.3 mN/m. The adhesion strength when the surface free energy is 2.3 mN/m can be explained from the fact that the adherend surface is a PTFE particle dispersed material.

Keywords：Adhesion, Low surface free energy, Polymer, Epoxy resin, Adherend

Received June 1, 2023; accepted June 29, 2023

[1)] Graduate School of Advanced Science and Technology, Tokyo Denki University
5 Senju-Asahi-cho, Adachi-ku, Tokyo 120-8551, Japan

* Corresponding author: Kentaro Yamauchi, E-mail: 20udm03@ms.dendai.ac.jp

1　緒言

エポキシ樹脂とポリマーの接着において接着強度はポリマーの表面自由エネルギーが 20 mN/m 以上の領域では直線的に増加することが報告されている [1)]．表面自由エネルギーが 20 mN/m 以下の低表面自由エネルギー領域では接着強度がどう変化するかは不明であった．著者らはフッ素樹脂塗料等を金属に塗布することにより低表面自由エネルギー試料を実現し，表面自由エネルギーの値が 15.3 mN/m 以上の領域で接着強度が直線的に増加することが報告した [2)]．一方，2.3 mN/m から 15.3 mN/m までは接着強度は直線的関係から乖離し、ほぼ一定の接着強度であった [2)]．しかしこれらのデータを説明する接着メカニズムについては不明であった．その理由は，表面自由エネルギーの異なる被着体は弾性係数やポアソン比が異なるため接着強度と表面自由エネルギーの関係を統一的に説明することは困難であったためである．

本研究では接着メカニズム解明のため，エポキシ樹脂とポリマーとの接着体を両者の平均的な物性を有する単体とみなしその単体に対し Griffith の理論 [3)]を適用する．さらに液状のエポキシ樹脂の表面自由エネルギーより低い表面自由エネルギーを有するポリマーの表面ではぬれ性が悪く接着力が低下することに着目した [4)]. ぬれ性の効果を Griffith の理論にとりいれることにより接着強度の表面自由エネルギー依存性を明らかにする．

2　理論

Fig. 1 に示す試験片の両端に応力 σ を受けている場合，以下の条件を満たした場合に破壊にいたる [5)]．

$$\sigma \geq \sqrt{2\gamma E'/(\pi c)} \qquad (1)$$

$$E' = E/(1-\nu^2) \qquad (2)$$

ただし　σ: 破壊応力

γ: 表面自由エネルギー

E: ヤング率

c: き裂の大きさ

ν: ポアソン比

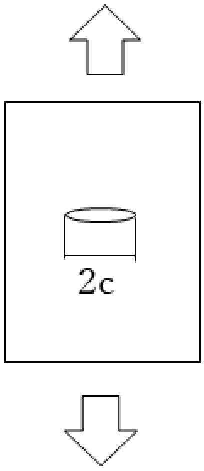


Fig. 1 Schematic model for Griffith theory

単一材料の破壊については Griffith の理論で説明されるがこの式をエポキシ樹脂とポリマーの界面破壊に適用できるよう以下の仮定を設ける．エポキシ樹脂とポリマーとの接着体を両者の平均的な物性を有する単体ととらえその単体に対し Griffith の理論を適用する．すなわち，(1)式は(3)式となる．

$$\sigma \geq \sqrt{(\gamma_E+\gamma_p)(E'_E+E'_p)/(2\pi c)} \qquad (3)$$

ここで添え字 $_E$ はエポキシ樹脂，添え字 $_p$ はポリマーを表す．

さらにぬれ性のファクターを考慮する．液状のエポキシ樹脂の表面自由エネルギー γ_{LE} = 50 mN/m [4)]よりもポリマーの表面自由エネルギーが小さい場合にはぬれ性が悪く接着力が低下する [4)]．(3)式にぬれ性のファクター γ_p/γ_{LE}を乗じた以下の(4)式を，ぬれ性を考慮した Griffith の式とする． σ_wはぬれ性を考慮した場合の応力である．

$$\sigma_w \geq (\gamma_p/\gamma_{LE})\sqrt{(\gamma_E+\gamma_p)(E'_E+E'_p)/(2\pi c)} \qquad (4)$$

３　実験方法

3.1 試料作製

低表面自由エネルギー試料は金属(Steel Plate Cold Commercial steel; SPCC)に NTT-AT 社製 PTFE 粒子分散複合塗料(HIREC1100)を塗布することにより作製した．塗料はエタノール洗浄した金属試料より 25 cm 離れた位置より３回スプレー塗布し，３時間経過後，溶剤成分の酢酸ブチルが乾燥し，厚さ 15 μm の PTFE 粒子分散層が形成される．他のフッ素樹脂被覆試料，シリコン樹脂被覆試料，ポリマー試料とともに Table 1 に示す．

Table 1 Adherend for adhesion strength test.

Adherend	Specification
PTFE dispersion composite coated	HIREC1100[6]
Fluorine resin coated	INT333[7]
Silicone resin coated	KR4000G[8]
Silicone resin coated	KR400[8]
Polytetrafluoroethylene	PTFE[9]
Polyethylene	PE[9]
Polyethyleneterephthalate	PET[9]

3.2 接触角測定

表面自由エネルギーを求めるには接触角の測定が必要となる．接触角測定装置 Excimer Smart Contact Mobile 5 を使用して，サンプル上の水とヨウ化メチレンの接触角を測定した．これらの 2 種類の液体を選択したのは，Table 2 に示すように，主たる表面自由エネルギー成分が互いに異なるためである．接触角は各サンプルについて異なる 5 点で測定し，その平均値を接触角とした．

Table 2. Surface free energy and its components of water and methylene iodide (mN/m).

	γ_L^d	γ_L^p	γ_L	Ref.
Water	21.8	51.0	72.8	10)
Methylene iodide	50.8	0.0	50.8	10)

γ_L^d : Dispersion component,
γ_L^p : Dipole-hydrogen bonding component,
γ_L : Surface free energy of liquid

3.3 表面自由エネルギー測定

試料の表面自由エネルギー γ_S の導出には ISO[10]が推奨する Owens の方法 [11]を用いた．Table 2 に示す水とヨウ化メチレンの表面自由エネルギーγ_L の分散力成分 γ_L^d と極性水素結合成分 γ_L^p を，試料上の水とヨウ化メチレンの接触角の値とともに下記の連立方程式に代入し，未知数である固体の表面自由エネルギーの分散力成分 γ_S^d，極性水素結合成分 γ_S^p を求める．

$$\gamma_{L1}(1+\cos\theta_1) = 2(\gamma_S^d\gamma_{L1}^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p\gamma_{L1}^p)^{1/2} \quad (5)$$
$$\gamma_{L2}(1+\cos\theta_2) = 2(\gamma_S^d\gamma_{L2}^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p\gamma_{L2}^p)^{1/2} \quad (6)$$

ただし $_1$ は水，$_2$ はヨウ化メチレンを示す．

下記の式より γ_S の値を求める．

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (7)$$

3.4 試料観察

PTFE 粒子分散試料の界面破壊後の SEM 観察は Carl Zeiss 社製 ULTRA55 を使用し，Os を蒸着した後に観察した．

3.5 せん断引張試験

せん断引張試験は A&D 社製卓上型引張圧縮試験機 MCT-2150 を用いた．エポキシ樹脂接着剤とポリマーとのせん断引張試験片は JIS K 6850 に準じ Fig. 2 および Table 3 に示す形状とした．せん断引張試験片を，せん断引張試験装置にとりつけ，引張速度 10 mm/min で界面破壊が生じるまで試験した．

せん断引張試験を 1 試料につき５回行い５個のせん断引張強度の平均値をせん断引張強度とした．バット継手の引張応力は厚肉被着材の引張せん断応力と等しい [12]ことから引張強度とせん断引張強度は等価であるのでせん断引張強度を接着強度とする．

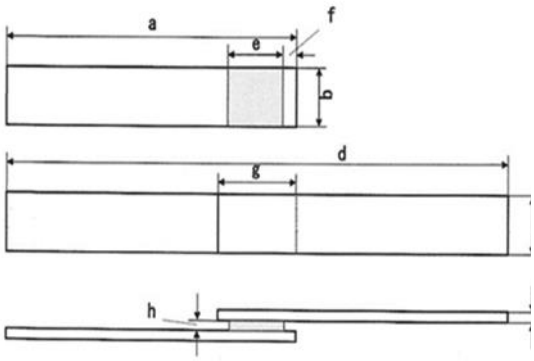


Fig. 2 The shape of the shear tensile test pieces.

Table 3 Size parameters of the shear tensile test pieces (mm)

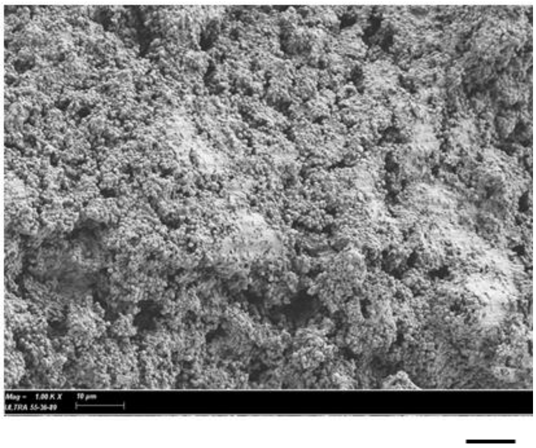
	a	b	c	d
Coated adherends	100	17	3.2	173
PTFE, PE and PET	50	17	3	97
	e	**f**	**g**	**h**
Coated adherends	19	4	27	1
PTFE, PE and PET	3	0	3	1

4　結果および考察

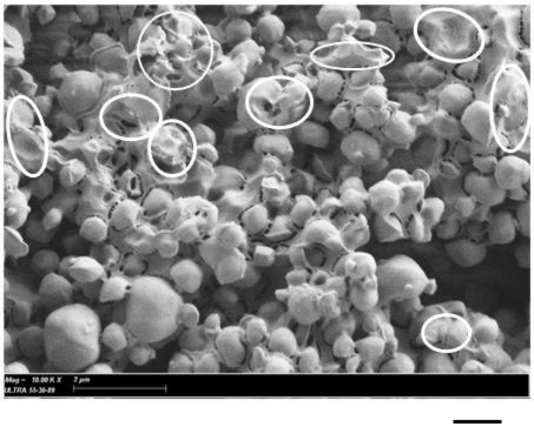
4.1 SEM 観察

PTFE 粒子分散塗膜試料で被覆された試料のせん断引張試験後の破断面の SEI(Secondary Electron Image)観察結果を Fig. 3 に示す.

この塗膜は体積分率 0.8 の PTFE 粒子と体積分率 0.2 の PVDF バインダより構成される [13]。Fig. 3 の倍率千倍の SEM 写真よりより明らかなようにせん断引張試験後の界面破断面は主として PTFE 粒子の堆積物で覆われている。倍率を 1 万倍に上げて観察すると少量であるが PTFE 粒子を担持していた PVDF バインダも観察される。PVDF バインダについては図中の白い楕円で示す。



a) Magnification 1000　　10 μm



b) Magnification 10000　　1 μm

Fig. 3 SEI images of PTFE particles dispersed adherend. The PVDF-binder areas are located in white ovals.

4.2 接触角測定結果

水とヨウ化メチレンの試料上の接触角は Table 4 に示される.

Table 4 Contact Angle of water and methylene iodide (Degree).

Adherend	Specification	Water	Methy. Iod.
PTFE dispersion composite coated	HIREC1100	140	125
Fluorine resin coated	INT333	112	84.5
Polytetrafluoro-ethylene	PTFE	104	74.6
Silicone resin coated	KR4000G	101	67.0
Silicone resin coated	KR400	91.0	61.5
Polyethylene	PE	84.7	52.0
Polyethylene-terephthalate	PET	79.6	38.0

4.3 表面自由エネルギー

Table 2 と Table 4 の値を Owens and Wendt の式(5), (6)に代入し $\gamma_S{}^d$, $\gamma_S{}^p$ が得られ，(7)式より試料の表面自由エネルギーγ_Sを求めた．γ_Sはポリマーの表面自由エネルギーであるので γ_P と表しその結果を Table 5 に示す．

Table 5 Surface free energy γ_P of adherends (mN/m).

Adherend	Specification	γ_P
PTFE dispersion composite coated	HIREC	2.3
Fluorine resin coated	INT333	15.3
Polytetrafluoroethylene	PTFE	20.4
Silicone resin coated	KR4000G	24.6
Silicone resin coated	KR400	28.5
Polyethylene	PE	34.3
Polyethyleneterephthalate	PET	41.6

4.4 接着強度の表面自由エネルギー依存性

Griffith の理論式にぬれ性を加味した接着強度 σ_W の式(4)において表面自由エネルギーγ_Pとき裂の大きさcを変数とした場合のσ_Wを Fig. 4 に示す．ただしE'_E=632 MPa, E'_pについては PTFE, PE, PET の平均値をもちいE'_p=733 MPa，γ_E=43.5 mN/m，γ_{LE}=50 mN/m[4]を用いた．エポキシ樹脂，ポリマーのポアソン比 ν の値は 0.35 とした．

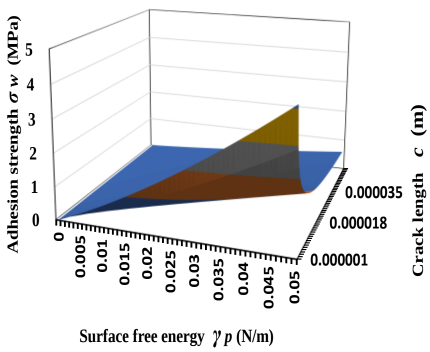


Fig. 4 Adhesion strength σ_w as a function of surface free energy γ_P and crack length c.

σ_W の値はどの c の値の場合でも γ_P の増加とともに γ_P の 1.5 乗にしたがって増加する．σ_W の値は c の増加とともに c の(−0.5)乗にしたがって減少する．

各試料の接着強度の値を Table 6 に示す．

Table 6 Adhesion strength σ_W of epoxy resin and adherends (MPa)

Adherend	Specification	σ_W
PTFE dispersion composite coated	HIREC	0.35
Fluorine resin coated	INT333	0.53
Polytetrafluoroethylene	PTFE	0.78
Silicone resin coated	KR4000G	0.95
Silicone resin coated	KR400	1.07
Polyethylene	PE	1.49
Polyethyleneterephthalate	PET	1.97

Table 5 と Table 6 より接着強度と表面自由エネルギーの関係が得られ Fig. 5 に示される．理論式(4)において c = 3.7 μm とした場合 15.3 mN/m 以上の領域において実線で示される理論値と実験値は一致した。

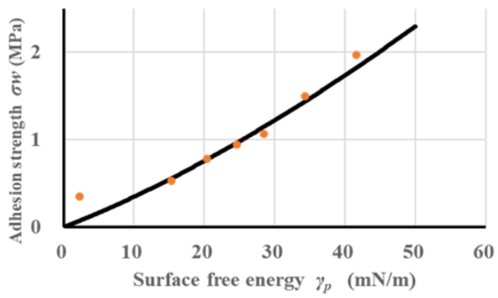


Fig. 5 Adhesion strength and surface free energy relation. Solid line indicates theoretical value with crack length c = 3.7 μm.

しかし表面自由エネルギーが 2.3 mN/m の PTFE 粒子分散材料を被覆した被着体の接着強度は理論値より大きい 0.35 MPa の値であった．この被着体は体積分率 0.8 の PTFE 粒子が体積分率 0.2 のバインダである PVDF に担持されたものである [13]．この組成比は Fig.3(b)に示す界面破断面の SEI 写真からも裏付けられる．PTFE 粒子間には付着力は存在しないのでエポキシ樹脂との接着はバインダとエポキシ樹脂との接着によるものと考えられる。

PVDF の表面自由エネルギーは 40.2 mN/m で

あり[14]，この値を Fig. 5 の理論値に適用すれば 1.7 MPa の接着強度が得られる. 被覆層の PVDF の体積分率が 0.2 であるので接着強度は 1.7 MPa × 0.2 = 0.34 MPa となる．この値は Table 6 と Fig. 5 に示す PTFE 粒子分散材料を被覆した被着体の接着強度 0.35 MPa とほぼ一致する．すなわち表面自由エネルギーが 2.3 mN/m の場合の接着強度が理論式から乖離したのは，被着体が体積分率 0.8 を占めるが接着強度に貢献しない PTFE 粒子と体積分率が 0.2 であるが接着力のある PVDF バインダから構成されるためであると考えられる．

以上よりエポキシ樹脂とポリマーの接着において接着強度はポリマーの表面自由エネルギーが 15.3 mN/m 以上の領域ではぬれ性を考慮した Griffith の理論式によって実験値を説明できる。表面自由エネルギーが 2.3 mN/m における接着強度の実験値は塗布した材料が PTFE 粒子分散材料であることから説明できる．

５　結言

エポキシ樹脂とポリマーとの接着強度については 15.3 mN/m 以上の表面自由エネルギー領域では直線的に増加する関係であり，2.3 mN/m から 15.3 mN/m までの領域ではほぼ一定であると報告されていたが，その接着メカニズムについては不明であった．表面自由エネルギーの異なる被着体は弾性係数やポアソン比が異なるため接着強度と表面自由エネルギーの関係を統一的に説明することは困難であった。本研究では以下の結果を得た．

（1）エポキシ樹脂とポリマーとの接着体を両者の平均的な物性を有する単体としてとらえその単体に対し Griffith の理論を適用する．さらに液状のエポキシ樹脂の表面自由エネルギーよりも低い表面自由エネルギーを有するポリマーではぬれ性が低下することを考慮した式を提案した．この理論式によれば接着強度は表面自由エネルギーの 1.5 乗にしたがって増加する．

（2）この理論式は表面自由エネルギーが 15.3 mN/m 以上の領域において実験値と一致した．

（3）表面自由エネルギーが 2.3 mN/m の場合の接着強度は，被着体が体積分率 0．8 を占めるが接着強度に貢献しない PTFE 粒子と体積分率が 0.2 であるが接着力に寄与する PVDF バインダから構成されることから説明できる．

謝辞

本研究において実験に協力いただいた東京電機大学の和田開斗氏，中山主理氏に感謝します．

参考文献

1) M. Levine, G. Ilka, P. Weiss, *Polym. Letters*, **1964**, *2*, 915.
2) Y. Shiotani, K. Yamauchi, H. Saito, *APCFS 2022 & SIF 22*, **2022**, Section 14, Adelaode, Australia.
3) A. A. Griffith, *Phil. Trans. Ser.* **1920**, *A 221*, 163.
4) 鈴木靖昭, *日本接着学会誌*, **2018,** *54,* 169−186.
5) 大路清嗣，中井善一，*材料強度*, **2010**, p.36, コロナ社.
6) https://keytech.ntt-at.co.jp/environ/prd_40025.html (2023.5.23).
7) https://www.ipros.jp/product/detail/2000674977/ (2023.5.23).
8) http://www.silicone.jp/catalog/pdf/Resins_Oligomers_J.pdf (2023/5.23).
9) https://standard-testpiece.com/ (2023.5.23).
10) ISO 19403-2: 2017(E).
11) D. K. Owens, R. C. Wendt, *J. Applied Polymer Science*, **1969**, *13*, 1741-1747.
12) 鈴木靖昭，**2018,** *接着工学*, p.145-148 丸善.
13) K. Yamauchi, G. Yamauchi, K. Takai, *J. the Society of Materials Science*, **2011**, *60,* 259-264.
14) 北崎寧昭，畑敏雄，*日本接着学会誌*, **1972,** *8,* 131−142.

MATERIAL TECHNOLOGY 材料技術

昭和62年8月5日第三種郵便物許可　令和5年6月25日発行（隔月25日発行）　第41巻　第３号
定価2,100円