

(受理：昭和54年6月14日)

## 接着接合物の環境耐久性評価

原 賀 康 介\*

## Environmental Durability of Adhesive Bonded Joints

Kousuke HARAGA

Manufacturing Development Laboratory,  
Mitsubishi Electric Corp.  
(80 Nakano, Minamishimizu, Amagasaki, Hyogo, Japan)

## Abstract

The shear strength degradation curve for the long term in the wet-dry cyclic environment at room temperature was predicted by accelerated tests. The predicted curve was compared with the results of outdoor exposure tests.

The predicted curve was obtained by the next method. First, shear strength degradations by exposure in 90% relative humidity at various temperatures from 40°C to 80°C were tested. Secondly, the results were reduced to the shear strength degradation curve in 90% relative humidity at 25°C by the plot of  $\log t$  ( $t$ ; shear strength degradation time) v.s.  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}^{-1}$ ) ( $T$ ; exposure temperature in 90% relative humidity). Lastly, the shear strength degradation curve for the long term in the wet-dry cyclic environment at 25°C was obtained by taking into account of the extent of bond strength recovery caused by drying after humidity exposure from the reduced shear strength degradation curve at 25°C in 90% relative humidity.

The effects of the shape and dimension of test specimens and the spew fillets to the bond durability in humidity exposure were examined.

The results were as follows;

(1) The predicted shear strength degradation curve for the long term in the wet-dry cyclic environment showed well correlation with the results of the outdoor exposure tests.

(2) The bond durability in humidity exposure depends on the shape of test specimens and was improved by the increase of  $\epsilon$  (bonded area/contour line length).

(3) The spew fillets made a contribution to the improvement of the bond durability in humidity exposure.

(Received: June 14, 1979)

## 要 旨

変性アクリレート系接着剤で接着した鋼-ステンレス接合物の系をとり上げ、常温で湿潤、乾燥が繰り返される環境における長期間にわたる接着強度の経時変化を短期間で推定し屋外暴露試験との対応を調べた。また、接

着面積と耐湿性の関係や、接着剤のはみ出し部分が耐湿性に及ぼす影響についても調べた。長期経時変化の推定は温湿度暴露による促進劣化試験と、高湿度中暴露後乾燥することによって起こる接着強度の可逆性試験より行った。実験の結果次のようなことがわかった。(1) 温湿度暴露による促進劣化試験と接着強度の可逆性試験より推定した25°Cで湿潤、乾燥が繰り返される環境における接着強度の経時変化曲線は、屋外暴露試験の結果と

\*三菱電機(株)生産技術研究所  
兵庫県尼崎市南清水字中野80番地 〒661

良く一致する。(2)接着物の耐湿性は接着部の形状に大きく依存し、 $\epsilon$  (接着面積/接着部外周の長さ) が大きいほど耐湿性にすぐれる。(3)接着剤のはみ出し部分は水分の影響による強度低下の速度を遅くすると共に、接着剤-金属間の結合が切断されるような根本的損傷をも少なくする効果がある。

## 1. 結 言

電気機器の組立てには従来から種々の接着剤が用いられているが、最近特に、設計の自由度の増大、構造の簡素化、軽量化、省力化、作業性の改善、製造コストの低減などを目的として接着接合が広く用いられるようになった。電気機器の場合耐用年数が長く、接着接合部に要求される寿命が10年以上のものがほとんどである。万一、接着部が破壊した場合、機器の生命が左右されることも多い。そのため適切な接着剤を選定し、その使用環境における耐久性を評価することは非常に重要な問題である。

ここでは最近開発され電気機器や車輛等に広く使用され始めた2液非混合の室温速硬化型変性アクリレート系接着剤<sup>1)</sup>の接着耐久性を鋼-ステンレス接合物について耐湿性を中心に検討した結果について報告する。変性アクリレート系接着剤の一般的な特性については岸ら<sup>2)</sup>、原田ら<sup>3),4)</sup>により報告されている。本報告においては、温湿度暴露試験による促進劣化試験と湿潤-乾燥による接着強度の可逆性試験から、常温で湿潤、乾燥が繰り返される環境における接着強度の変化曲線を求め、実際の屋外暴露試験の結果と比較した。また、接着剤のはみ出し部分が耐湿性に及ぼす影響と、接着面積が耐湿性に及ぼす影響についても調べた。なお、耐湿性試験を中心としたのは接着接合物が常温付近で使用される場合、水分が強度低下を起こさせる最大の環境因子と考えられるためである。

## 2. 実 験

### 2.1 供試接着剤

3種類の2液非混合の室温速硬化型変性アクリレート系接着剤ハードロックC-334、ハードロックC-320、試作品(いずれも電気化学工業K.K製)(以下それぞれA1、A2、A3と示す)と、チオコール変性2液型エポキシ系接着剤ペンギンセメント7834(サンスター化学工業K.K製)(以下E1と示す)を用いた。

変性アクリレート系接着剤A1、A3は末端ビニル化オリゴマー及び反応性アクリルモノマーからなる溶液に、A剤はラジカル重合開始剤として有機過酸化物を含み、B剤は硬化促進剤を含むものであり、A3はA1よりオ

リゴマーの量を多くしてある。変性アクリレート系接着剤A2は未加硫ゴムと反応性アクリルモノマーからなる溶液に、A剤は有機過酸化物を含み、B剤は硬化促進剤を含むものである。これらの変性アクリレート系接着剤はいずれもA剤・B剤の接触によりラジカルを発生しドックス重合により硬化するものである<sup>1)</sup>。

エポキシ系接着剤E1は、主剤はエピビス型エポキシ樹脂、硬化剤はポリアミンとチオコールの混合物である。

### 2.2 接着試験片と被着材料

接着試験片はラップ長さ12.5mm、幅25.0mmの引張り剪断試験片を用いた。被着材料は幅25.0mm、長さ100mmで厚さ1.6mmの鋼板と厚さ1.5mmのステンレス板を用い、鋼板とステンレス板を相互に接着した。なお、接着面積と耐湿性の関係を調べるために用いた引張り剪断試験片では試験時の被着材の変形による影響を小さくするために、鋼板は厚さ3.2mm、ステンレス板は厚さ3.0mmを用い、接着部の幅は25.0mmで一定としラップ長さを6.0mmから37.5mmまで変化させた。

### 2.3 接着加工条件

変性アクリレート系接着剤A1、A2、A3はA液、B液を、それぞれ鋼板、ステンレス板の接着部にはほぼ同量滴下し両者を重ね合せ少しこすり合わせただけでクリップではさみ室温で硬化させた。エポキシ系接着剤E1は主剤・硬化剤を同量計量混合し、接着部に塗布し同様に硬化させた。なお、被着材の前処理は行わず表面に油が付着したまま接着した。ただし前処理の影響を調べるための実験については、脱脂、ガーゼで清拭、油面の3種類の前処理条件で行なった。

### 2.4 試験片の暴露方法と測定方法

温湿度暴露試験は恒温恒湿槽中に試験片を入れ、所定時間経過後取出し試験片温度が室温にもどり次第引張り剪断試験を行なった。

湿潤-乾燥による接着強度の可逆性試験は40℃、90%RH雰囲気暴露した試験片を恒温恒湿槽から取り出した後シリカゲルを入れたデシケータ中に移し25℃で所定時間経過後取り出して引張り剪断試験を行なった。

屋外暴露試験は南向き45度傾斜の暴露台に試験片を取り付け所定時間経過後暴露台よりはらずし、室内に7日間放置後引張り剪断試験を行なった。

引張り剪断試験は島津オードグラフIS-5000型を用い、クロスヘッド速度1mm/min、温度25℃で行なった。チャック間距離は111.5mmで常に一定とした。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 初期接着特性

変性アクリレート系接着剤A1について引張り剪断強

さの初期強度のバラツキを調べた。そのヒストグラムを  
図1に示した。図1よりはほぼ正規分布していると見るこ  
とができる。試料数は110個で平均値は148kg/cm<sup>2</sup>、  
標準偏差は19.4 kg/cm<sup>2</sup>、平均値の95%の信頼限界は  
148±3 kg/cm<sup>2</sup>であった。

図2には変性アクリレート系接着剤A1の引張り剪断  
強さの温度依存性を示した。引張り剪断強さは温度の変  
化に伴ないほぼ直線的に変化している。

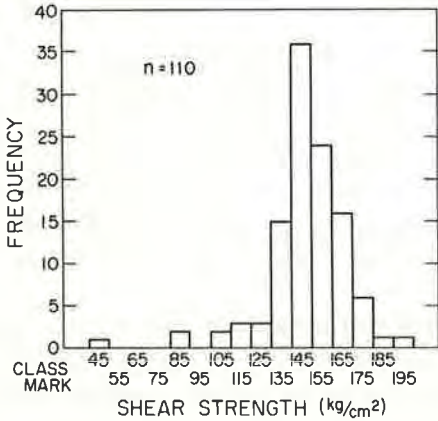


Fig. 1 Histogram of shear strength of acrylic adhesive A1.

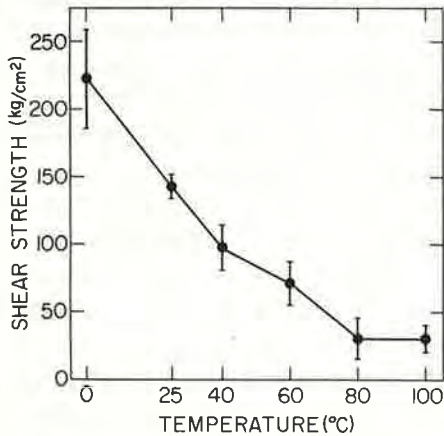


Fig. 2 Shear strength v.s. temperature curve of acrylic adhesive A1.

3.2 被着材の前処理方法と耐湿性

鋼板、ステンレス板を脱脂、ガーゼで清拭、油面の3  
種類の条件で処理し、変性アクリレート系接着剤A1で  
接着し、60℃、90% RH雰囲気中に30日間暴露し引張り  
剪断強さの経時変化を比較した。その結果を図3に示  
した。図3よりこれらの前処理による差は全くみられず、  
変性アクリレート系接着剤A1は優れた油面接着性を有  
することがわかる。以下の実験は全て油面接着である。

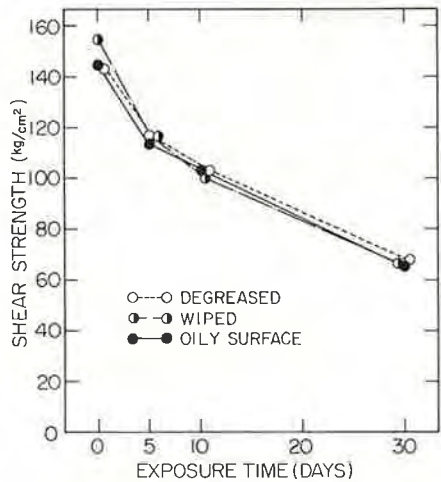


Fig. 3 Effect of surface treatment on bond durability of acrylic adhesive A1 in 90% relative humidity at 60°C.

3.3 接着剤のはみ出し部分が耐湿性に及ぼす影響

引張り剪断試験片のラップ部よりはみ出して硬化した  
接着剤をそのまま残した試片と、削り取った試片とを60  
℃、90% RH雰囲気中に60日間暴露し引張り剪断強さの  
保持率の経時変化を比較した。接着剤はA1である。そ  
の結果を図4に示した。図4より、はみ出し部分がある  
場合は湿度による強度低下が遅く、はみ出し部分を除去  
した場合に較べて同一保持率まで低下する時間は約1.5  
倍になっている。以下の実験は特にことわらない限りは  
み出し部分の除去は行なっていない。

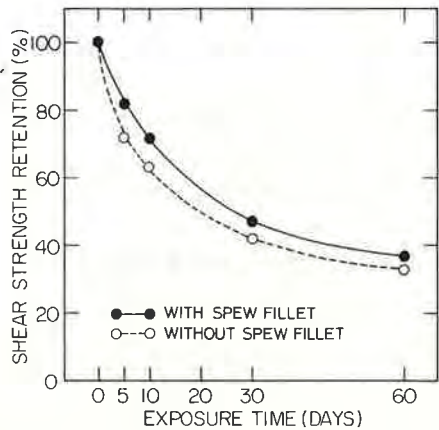


Fig. 4 Effect of spew fillet on bond durability of acrylic adhesive A1 in 90% relative humidity at 60°C.

### 3.4 温湿度暴露試験

変性アクリレート系接着剤A1で接着した試験片を40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃の各々90%RH 雰囲気中に60日間暴露し、引張り剪断強さの経時変化を測定した。その結果を図5に示した。図5に見られるように60℃以下の雰囲気中で暴露した場合は暴露温度が高いほど剪断強さの低下は大きい、70℃, 90%RH, 80℃, 90%RH 雰囲気に暴露した場合には、60℃以下の雰囲気中に暴露した場合より剪断強さの低下が小さくなる現象がみられた。そこで別の試験片を80℃の乾燥雰囲気中に暴露したところ剪断強さは上昇し10日後には初期値の約1.5倍となった。

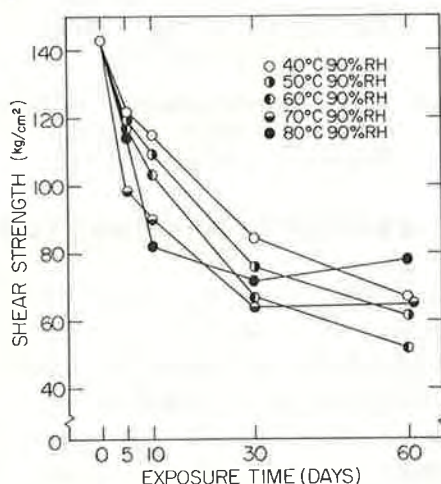


Fig. 5 Shear strength v.s. exposure time curves of acrylic adhesive A1 in 90% relative humidity at various temperatures.

この接着剤は常温で硬化した状態では架橋密度はかなり低い。また、熱的な転移点が60℃付近にある。この接着剤を転移点以上の温度で後加熱すると架橋密度は増加し接着強度は上昇するが、転移温度以下で加熱しても架橋密度はあまり増加しない傾向がある。これらのことより図5に見られる現象は接着部への水分の侵入による強度低下と、接着剤の架橋密度の増加による接着強度の上昇の複合された結果であると考えられる。

### 3.5 湿潤一乾燥による接着強度の可逆性

高湿度中に暴露した後乾燥状態に放置することによって高湿度中で一担低下した剪断強さがどの程度回復するかを変性アクリレート系接着剤A1について調べた。実験は40℃, 90%RH 雰囲気中に10日間暴露した後、25℃で10日間乾燥した場合と、40℃, 90%RH 雰囲気中に30日間暴露した後25℃で30日間乾燥した場合について行なった。また接着剤のはみ出し部分の影響についても調べた。その結果を図6に示した。図6にみられるよう

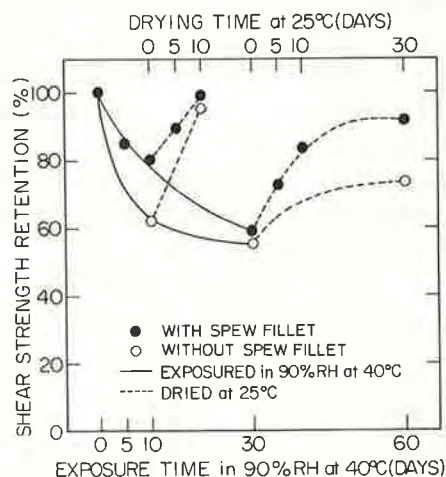


Fig. 6 Shear strength recovery of acrylic adhesive A1 by drying after humidity exposure.

に10日間高湿度中に暴露し10日間乾燥すると、接着剤のはみ出し部分のある試片では引張り剪断強さの保持率が80%まで低下したものが99%まで回復した。即ち回復率は96%となる。また、はみ出し部分を除去した試片では保持率62%まで低下したものが95%まで回復し回復率は87%であった。30日間高湿度中に暴露し30日間乾燥すると、はみ出し部分がある場合は59%が92%まで回復し回復率は80%、はみ出し部分を除去した場合は56%が73%まで回復し回復率は40%であった。これらの結果より高湿度中暴露による強度低下が大きくなるほど乾燥による強度回復率は小さくなり、またはみ出し部分がある場合ははみ出し部分を除去した場合より強度回復率が大きいといえる。高湿度中暴露により低下した強度のうち乾燥により回復する部分は接着剤自体の吸湿による強度低下分と考えられる。また、乾燥後においても強度が回復しない部分は高湿度中での暴露によって接着剤-金属の界面へ水分が侵入し接着剤-金属間の結合が破壊されたことによる根本的損傷が主な原因と考えられる。破壊状態を観察すると接着部の周辺部分のみ界面破壊を示しており鋼板には錆が発生していた。また接着剤のはみ出し部分を除去した場合は接着周辺部分の界面破壊域が大きくなっており、接着剤のはみ出し部分は3.3に述べたように水分による強度低下の速度を遅くするばかりでなく、接着剤-金属間の結合が切断されるような根本的損傷をも少なくする効果があるといえる。

### 3.6 屋外暴露試験

変性アクリレート系接着剤A1について行なった屋外暴露試験の結果を図7に示した。現時点では1年目までのデータしか得られていないが最終的には10年間の暴露

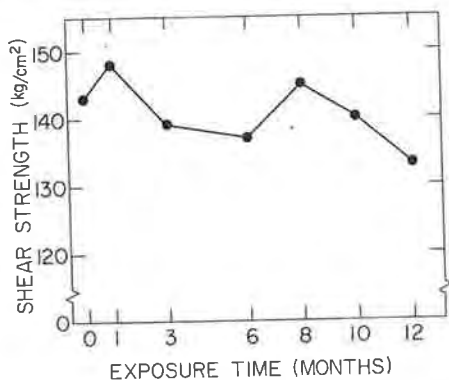


Fig. 7 Shear strength v.s. outdoor exposure time curve of acrylic adhesive A1.

を予定し継続中である。

### 3.7 接着面積と耐湿性

接着面積の大きさの違いにより耐湿性がどの程度変化するかを変性アクリレート系接着剤 A1 について調べた。図 8 に 60°C, 90% RH 雰囲気中に暴露した結果を示した。図 8 より湿度による接着強さの低下の程度はラップ長さにより大きく異なり、ラップ長さが小さいほど耐湿特性が悪くなることわかる。60 日間暴露した後の破壊状態をみると、ラップ長さが小さい試片では全面界面破壊を示し鋼板上にはかなりの錆がみられるが、ラップ長さが大きい試片では接着部周辺のみ界面破壊を示し、錆も周辺部しかみられなかった。このように耐湿特性は接着面積に大きく依存しているが、接着部への水分の侵入は金属接着の場合必ず接着部の外周より起こるため単に接着面積の大小のみではなく接着部の外周の長さも考慮せねばならない<sup>6)</sup>。そこで接着面積 ( $S$ ) と外周の長さ ( $L$ ) の比  $\epsilon = S/L$  と剪断強さの保持率との関係を 60°C,

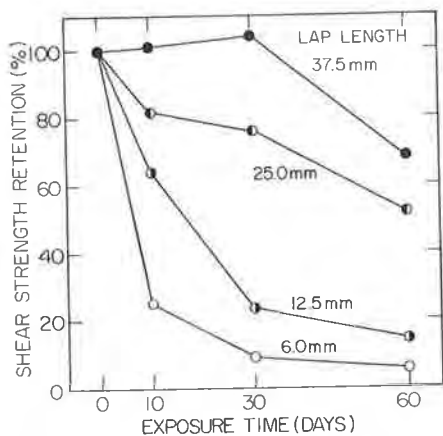


Fig. 8 Effect of lap length on bond durability of acrylic adhesive A1 in 90% relative humidity at 60°C.

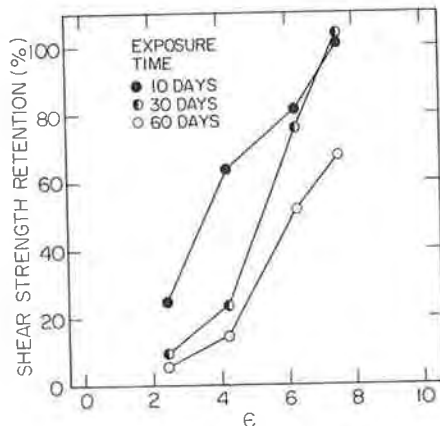


Fig. 9 Effect of  $\epsilon$  on bond durability of acrylic adhesive A1 in 90% relative humidity at 60°C. ( $\epsilon$  is the ratio of area to contour line length of bonded joints)

90°C RH 雰囲気中に 10 日, 30 日, 60 日間暴露した場合についてとると図 9 のような結果が得られた。図 9 より一定時間高湿度中に暴露した場合の剪断強さの保持率は  $\epsilon$  に大きく依存し、 $\epsilon$  が大きくなるにつれ急激に耐湿特性が良くなっていくことがわかる。即ち、接着面積が大きいほど、あるいは接着部の外周の長さが小さいほど耐湿性が良くなるということが出来る。

### 3.8 接着強度の経年変化の予測

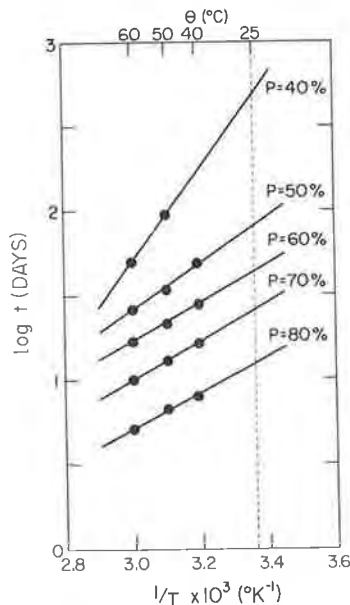


Fig. 10 Shear strength degradation time at various retention level ( $P$ ) v.s. exposure temperature in 90% relative humidity. ( $P$ : Shear strength retention)

常温で湿潤、乾燥が繰り返される環境における接着強度の経時変化を変性アクリレート系接着剤 A1 で接着した試験片について推定し、屋外暴露試験の結果と比較した。推定は次のような 2 段階で行なった。

まず 25℃, 90% RH 雰囲気連続暴露した場合の剪断強さの経時変化を次のようにして求めた。図 5 に示した温湿度暴露試験の結果のうち 60℃, 90% RH 以下の暴露条件における 3 本の接着強度の経時変化曲線において剪断強さの保持率  $P$  が 80%, 70%, 60%, 50%, 40% まで低下する時間をそれぞれ求め図 10 に示したように、それぞれの保持率まで低下する時間の対数と暴露温度  $T(^{\circ}\text{K})$  の

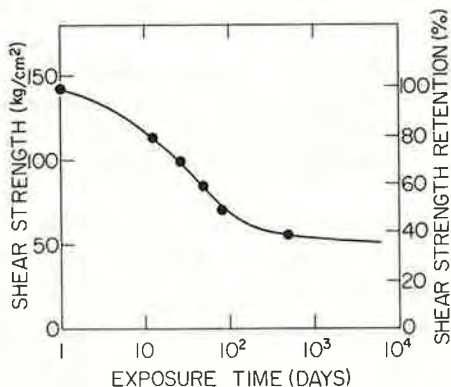


Fig. 11 Shear strength degradation curve at 25°C in 90% relative humidity obtained from Fig. 10.

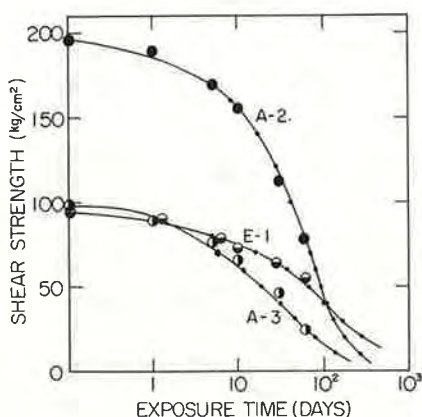


Fig. 12 Bond durability in humidity exposure of acrylic adhesives (A2, A3) and epoxy adhesive (E1) in 90% relative humidity at 25°C.

- Shear strength degradation curves obtained by accelerated test.
- Experimental points obtained by exposure at 25°C in 90% relative humidity.

逆数との関係としてプロットした。その結果、図 10 に示したように直線関係が得られた。得られた直線を 25℃まで延長し、25℃においてそれぞれの保持率まで低下する時間を求め、図 11 に示したように横軸に 25℃における暴露時間、縦軸に剪断強さをとりプロットすると 1 本の曲線が得られる。この曲線は 25℃, 90% RH 雰囲気連続暴露した時の経時変化曲線と考えられる。

このようにして求めた経時変化曲線が信頼性の高いものであるかどうかを接着剤 A1 よりも耐湿性に劣る 3 種の接着剤 A2, A3, E1 について確認した。実験は A2, A3, E1 で接着した試験片をそれぞれ 40℃, 90% RH, 50℃, 90% RH, 60℃, 90% RH 雰囲気に 60 日間暴露し接着剤 A1 の場合と同様にして 25℃, 90% RH 雰囲気に連続暴露した時の推定経時変化曲線を求めた。次に、A2, A3, E1 で接着した試験片を実際に 25℃, 90% RH 雰囲気中に連続暴露し剪断強さの経時変化を測定した。促進試験より求めた 25℃, 90% RH 雰囲気における経時変化曲線と実測値とを図 12 に示した。図 12 より両者は非常によく一致していることがわかる。この結果より図 11 に示した接着剤 A1 の経時変化曲線も 25℃, 90% RH 雰囲気中に連続暴露した時の経時変化を示す曲線として信頼性の高いものであるということができよう。

第 2 段階として図 6 に示した湿潤 - 乾燥による接着強度の可逆性試験の結果を用いて、25℃で湿潤、乾燥が

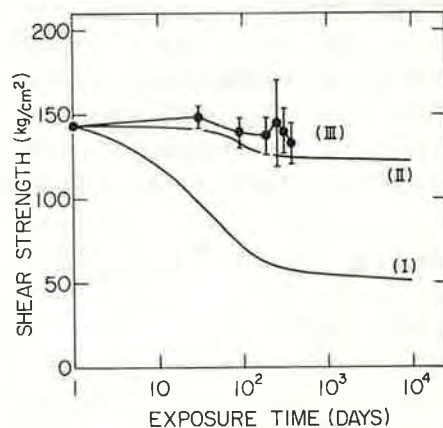


Fig. 13 The long term durability of acrylic adhesive A1.

(I) Shear strength degradation curve at 25°C in 90% relative humidity obtained from Fig. 10.

(II) Shear strength degradation curve in wet-dry cyclic environment at 25°C obtained by taking account of the extent of bond strength recovery by drying to curve (I).

(III) Results of outdoor exposure test.

繰り返される環境における接着強度の経時変化曲線を接着剤A1の場合について推定した。推定は3.5に述べたように保持率が80%まで低下した場合の乾燥による回復率が96%、保持率が59%まで低下した場合の乾燥による回復率が80%であるという結果と著者らが行なった他の実験<sup>6)</sup>より保持率が40%まで低下した場合の回復率が76%であるという結果を図11に示した経時変化曲線にあてはめて行なった。このようにして推定した経時変化曲線を図13に曲線(II)として示した。

このようにして推定した25℃で湿潤、乾燥が繰り返される環境における接着強度の経時変化曲線を屋外暴露試験の結果と比較してみると図13に示したように良く一致することがわかった。

#### 4. 結 言

以上の結果をまとめると次のようなことがいえる。

(1) ラップ部よりはみ出して硬化した接着剤は、はみ出し部分を除去した場合に較べて、接着部への水分の侵入を妨げる効果をもち、水分による強度低下の速度を遅くするとともに、接着剤-金属間の結合が切断されるような根本的損傷も少なくする効果がある。

(2) 高湿度中に暴露することにより低下する接着強度は乾燥することによりかなり回復する。強度回復率は水分の影響による強度低下が大きくなるほど小さくなる。乾燥により強度が回復するのは強度低下の原因が接着剤の吸湿によるものと考えられ、また、乾燥しても完全に

回復しない部分は水分の侵入により接着剤-金属間の結合が破壊されたことによる根本的損傷が主な原因と考えられる。

(3) 接着物の耐湿性は接着部の形状に大きく依存し、 $\epsilon$ (接着面積/接着部外周の長さ)が大きいほど耐湿性にすぐれている。

(4) 温湿度暴露による促進試験より求めた25℃、90%RH雰囲気における接着強度の経時変化曲線は実験値と非常に良く一致した。

(5) 温湿度暴露試験と湿潤-乾燥による接着強度の可逆性試験より推定した25℃で湿潤、乾燥が繰り返される環境における接着強度の経時変化曲線は屋外暴露試験の結果と良く一致した。

終りに、実験に当り終始積極的に協力していただいた三菱電機(株)の服部勝利氏、伊藤憲治氏に対し深く謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 特公昭53-24102(電気化学工業)。
- 2) 岸 郁二, 堀 省三, 日本接着協会誌, **13**, (5) 167(1977)。
- 3) 原田正夫, 桜井卯三郎, 接着 **21**, (1) 5(1977)。
- 4) 原田正夫, 桜井卯三郎, 接着 **21**, (2) 59(1977)。
- 5) 蒲生真郷, 金属材料, **12**, (8) 50(1972)。
- 6) 原賀康介, 未発表。

(受理：昭和54年6月28日)

# 接着用エチレン・酢酸ビニル共重合 エマルジョンの製造(モノマー添加法)\*<sup>1</sup>

土原豊治\*<sup>2</sup>・八若洋平\*<sup>3</sup>・野口 武\*<sup>4</sup>

## Preparation of Aqueous Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Emulsions for Adhesives (Monomer Addition Process)\*<sup>1</sup>

Toyoji TSUCHIHARA\*<sup>2</sup>, Yohhei YAWAKA\*<sup>3</sup> and Takeshi NOGUCHI\*<sup>4</sup>\*<sup>2</sup> Central Research Laboratory, Showa Denko Co., present address  
Faculty of Engineering, Yokohama National University (31-1,  
Ohoka 2-chome, Minami-ku, Yokohama 233)\*<sup>3</sup> present address Showa Yuka Co. (3-2, Chidori-choh, Kawasaki-ku,  
Kawasaki 210)\*<sup>4</sup> present address Showa High Polymer Co. (434, Niwaji, Neyagawa 572)

### Abstract

In order to prepare the aqueous ethylene-vinyl acetate copolymer (EVAc) emulsions suitable as adhesives for polyvinyl chloride sheet to plywood laminate, the relations of the copolymerization conditions at the elevated temperature developed previously to the adhesive properties of the obtained emulsions were studied.

It was found that the EVAc having ethylene unit contents of 10–15 wt% and degrees of polymerization of 2000 at least, had good adhesive properties.

The rate of copolymerization was not retarded in the use of polyvinyl alcohol treated with acrylic acid, and the amounts of surfactants as little as possible (0.5 wt% of the whole charge).

And so, the EVAc emulsions obtained had good adhesive properties, namely resistance for delamination with load at both high and low temperature and with immersion in boiling water.

(Received: June 28, 1979)

### 要 旨

ポリ塩化ビニル合板用接着剤として適切なエチレン・酢酸ビニル共重合エマルジョンを製造する目的で、先に開発した“高温乳化共合法”の重合条件と得られたエ

マルジョンの接着性能について検討した。ポリ塩化ビニルシートの接着には、エチレン含量10~15wt%、重合度2000以上のエチレン・酢酸ビニル共重合体が適切でことがわかった。また、乳化剤の量をできるだけ少なくし(最終エマルジョンに対し0.5wt%)、アクリル酸処理ポリビニルアルコールを乳化剤として使用して乳化重合を行なわせた場合、共重合速度の低下は認められず、かつ得られたエチレン・酢酸ビニル共重合エマルジョンの耐熱接着性を著しく高める(軟化点76℃)ことができた。さらに、耐低温性・耐熱水性も良好で、本エチレン・酢酸ビニル共重合エマルジョンは接着剤として良好な

\*<sup>1</sup> Studies on Preparation and Application of Adhesive. 1\*<sup>2</sup> 横浜国立大学工学部化学工学科  
横浜市南区大岡2-31-1 〒233\*<sup>3</sup> 昭和油化(株)  
川崎市川崎区千鳥町3-2 〒210\*<sup>4</sup> 昭和高分子(株)  
寝屋川市仁和寺434 〒572