

接着剤の耐候性について

工業技術院製高科学研究所 小野昌孝

1. はじめに

近年、多くの産業分野に接着技術が導入されているが、接着剤の信頼性（データの再現性、耐久性等）に関する情報が少いため、構造用などへの適用は、まだ充分でないのが現状である。

本研究は、接着剤（一部粘着テープ類を含む）の耐久性能のうちの耐候性について検討し、接着剤等の信頼性を判断するためのデータの蓄積を目的としたものである。

2. 実験

2.1. 試験体の作製

(1) 接着剤については、表-1に示すような被着材及び接着剤を用いて試験体を作製した。

(2) 粘着テープ試験体は、表-2に示す通りである。

2.2. 試験方法

(1) 接着剤の屋外暴露

方法及び暴露計画を図-1, 2に示す。また促進劣化試験条件を図-3, 4に示した。

(2) 金属接着試験片を表-3と図-5に示す。

(3) GFRP (ガラス繊維強化プラスチック) 試験片を表-4に示した。

(4) ゴム及び塩化ビニル樹脂用接着剤と被着材などについて表-5に示す。

表 1 接着剤試験体一覧

記号	被着材	接着剤	取手形状
A	金属 { アルミニウム合金板, ステンレス鋼板	変性エポキシ樹脂 エポキシ・フェノール樹脂	重ね合せ接手
B	FRP { イリフタル酸系不飽和ポリエ ステル, ガラス繊維マット・ クロス充填	不飽和ポリエステル系樹脂 ウレタン系樹脂 エポキシ・アクリル樹脂 エポキシ・ポリアミド樹脂	重ね合せ接手
C	a. SBRと並綿帆布 ゴム b. 硬質塩化ビニル板と軟質 塩化ビニルフィルム	ポリクロブレンゴム-アルキルフェ ノール樹脂, ニトリルゴム-フェノ ール樹脂	はくり試験体
D	木材 (マカンバ心材, ラワン単板)	レゾルシノール・フェノール共縮合樹 脂, タンニン・レゾルシノール共縮合 樹脂	重ね合せ接手

(5) 木質系の試験片を表-6と図-6に示した。

(6) 粘着テープ類の試験方法の一部を図-7に示す。

3. 実験結果と考察

3.1. 接着剤について

表 2 粘着テープ試験体一覧

記号	テープの種類	被着材	試験法※
A	セロハン粘着テープ (JIS Z 1522)	ステンレス鋼板(SUS 304) 上質紙	b, c, d
B	紙粘着テープ1種3号 (JIS Z 1523)	ステンレス鋼板(SUS 304) 段ボール紙	b, c, d
C	包装用布粘着テープ2種2号 (JIS Z 1524)	同上	b, c, d
D	ビニル粘着シート (JIS Z 1525)	ガラス板, はく離紙付きシート	a, b, d

※ a: 直接暴露試験 d: 遮光暴露試験
b: アンダーグラス暴露試験 c: 促進劣化試験
(65±2℃, 80±5%R.H.)

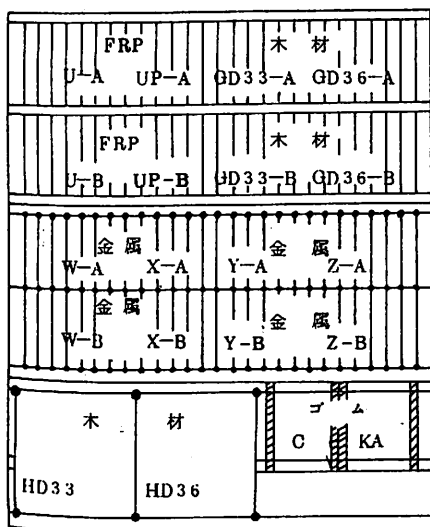


図 1 試験体の暴露台(補助枠)への取り付け配置図

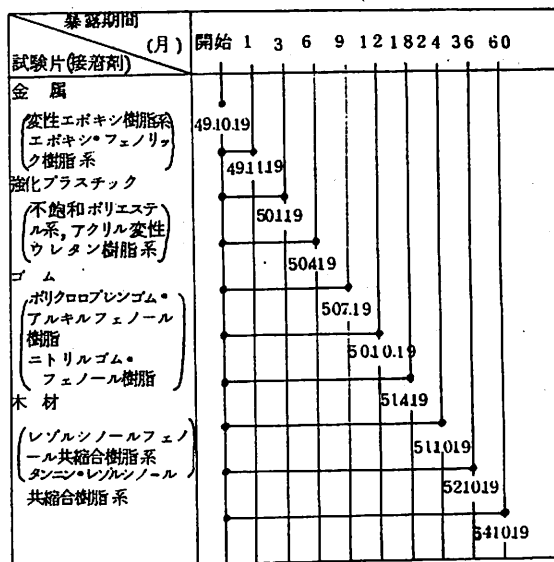


図 2 屋外暴露試験の計画

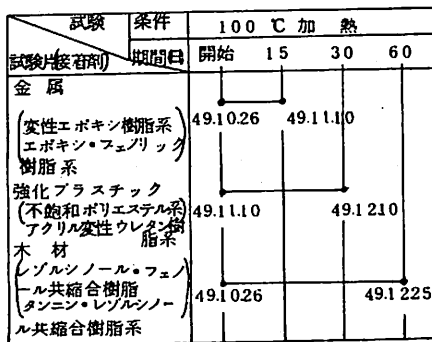


図 3 促進劣化試験・熱劣化試験

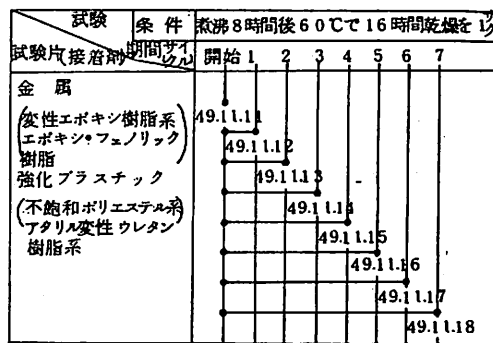


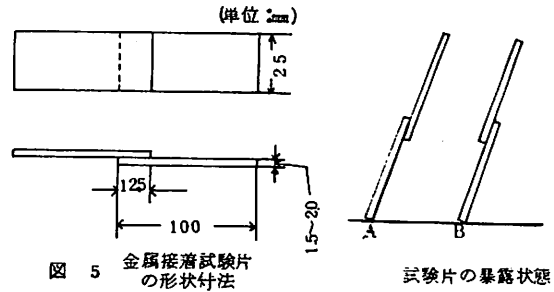
図 4 促進劣化試験・煮沸繰返し試験

(1) 金属接着試験片の屋外暴露試験結果を図-8, 9に示す。また促

進試験における熱劣化試験結果を図-10, 11に示した。

表 3 金属接着試験片

被着材	表面処理	接着剤	硬化条件
アルミニウム合金板 (JISH4000※1 A2024P-T3) 厚さ……2.0mm	JISK6848	変性エポキシ樹脂系(サポータフィルム)	130℃-40分 膠線厚0.12mm
		エポキシ・フェノリク樹脂系(溶液)	180℃-15分 膠線厚0.04mm
ステンレス鋼板 (JISG4305※2 SUS304) 厚さ……1.5mm	#80 研摩	変性エポキシ樹脂系(サポータフィルム)	130℃-40分 膠線厚0.12mm
		エポキシ・フェノリク樹脂系(溶液)	180℃-15分 膠線厚0.04mm



- ※1. JIS H 4000……アルミニウムおよびアルミニウム合金板の板および条。
 ※2. JIS G 4305……冷間圧延ステンレス鋼板。

表 4 FRP接着試験片

被着材	接着剤(分類記号)	前処理	硬化条件	
・ JISK6919※1のUP-CEグレードに相当するインフタル酸系不飽和ポリエステル(リゴラック2141)を用いて積層したFRP。 ・ 積層厚は3mmで、100×25mmに切断して試験片とする。 ・ ガラス繊維の構成 クロス-マット-クロス-マット-クロス ・ 接着片はラップジョイントとした。	UP	不飽和ポリエステル系(FRPマトリックスと同一)	・ メチルエチルケトンパーオキシドとナフテン酸コバルトとの併用で硬化。 ・ 室温(約23℃)で接着し、60℃に1時間保ち完全硬化。 ・ 塗付量は80±5g/m ²	
	U	アクリル変性ウレタン樹脂系	・ 硬化剤15Bと促進剤Cの併用で硬化。 ・ 室温(約23℃)で接着し、60℃に1時間保ち完全硬化。 ・ 塗付量は80±5g/m ²	
	※2 R	エポキシ・アクリレート樹脂	・ #280サンディング後アセトン洗浄 ・ 室温(約23℃)で接着し、60℃に1時間保ち完全硬化。 ・ 塗付量は80±5g/m ²	
	※3 AS	エポキシ・ポリアミド	同上	同上
	※4 A	同上	サンディングなしアセトン洗浄	同上

- ※1 JIS K 6919……強化プラスチック用液不飽和ポリエステル樹脂
 ※2,3,4,の記号R, AS, Aに追加試験である。

(2) GFRP試験片の屋外暴露試験結果を図-12に、熱劣化試験結果を図-13, 14に示す。

(3) ゴム及び塩化ビニル樹脂用接着剤の屋外暴露試験結果を表-7, 8に示した。

(4) 木質系の屋外暴露試験結果を図-15, 16に、熱劣化試験結果の一部を図-17, 18に示す。

3.2. 粘着テープ類について

表 5 被着材及び接着状況

被着材	表面処理	接着剤	接着条件
SBR(JIS S.6040 ^{※1} 表4に準ずる加硫ゴム) と、並綿帆布(JIS L 3102 ^{※2} の1210)	加硫ゴムの接着面 をA80番で研摩 し、次いでゴムを 拭い、アセトンで 拭く。	主成分：ポリクロロプ レンゴム アルキルフェノ ール樹脂 蒸発残分：30±1% 粘 度：3000±500 cP/25℃ 主成分：ニトリルゴム フェノール樹脂 蒸発残分：27±1% 粘 度：3000±500 cP/25℃	・前処理として並綿帆布は2回、 加硫ゴムは1回刷毛で接着剤を 塗付する。 ・1回の塗付量……150~200 ・塗付の間隔……60分 g/m^2 ・室温(10~15℃)15分の 乾燥時間を取り並綿帆布は3回 目、加硫ゴムは2回目、ハン ドローラで圧着
硬質塩化ビニール板 (JIS K 6745 ^{※3} 1種 2号)と、軟質塩化ビ ニールフィルム(JIS S 6040, 表3)		主成分：ニトリルゴム フェノール樹脂 蒸発残分：27±1% 粘 度：3000±500 cP/25℃	・接着剤を刷毛で塗付する ・塗付量……150~200 g/m^2 ・室温(10~15℃)10分 の乾燥時間を取りハンドロー ラで圧着。

- ※1. JIS S 6040…… 一般工作用接着剤。
 ※2. JIS L 3102…… 綿帆布。
 ※3. JIS K 6745…… 硬質塩化ビニール板。

表 6 木質(被着材)の接着試験片

被着構成	被着材	接着剤	接着剤の配合	接着条件
シングルラップ ジョイント	マカンバ心材 材種：マカンバ心材 材種：マカンバ心材 材種：マカンバ心材 含水率：7~9% 厚み：5.0mm 比重：0.78	レゾルシノール・ フェノール共縮 合樹脂系 タンニン・レゾル シノール共縮合 樹脂系	樹脂：100 硬化剤：10 充填剤：5 樹脂：100 硬化剤：15 充填剤：4	塗付量：300 g/m^2 (一接着層当り) 堆積時間：20分以内 冷 圧：12 kg 、20℃で18時間 熱 圧：— 養生時間：20℃で10日間
	ラワン単板 (5プライ合板) 材種：ホワイトラワン 含水率：6~8% 厚み：1.7mm 比重：0.47	レゾルシノール・ フェノール共縮 合樹脂系 タンニン・レゾル シノール共縮合 樹脂系	樹脂：100 硬化剤：10 充填剤：5 樹脂：100 硬化剤：15 充填剤：2	塗付量：200 g/cm^2 (一接着層当り) 堆積時間：20分以内 冷 圧：10 kg 、15℃で30分 熱 圧：10 kg 、120℃で6分40秒 養生時間：20℃で10日間

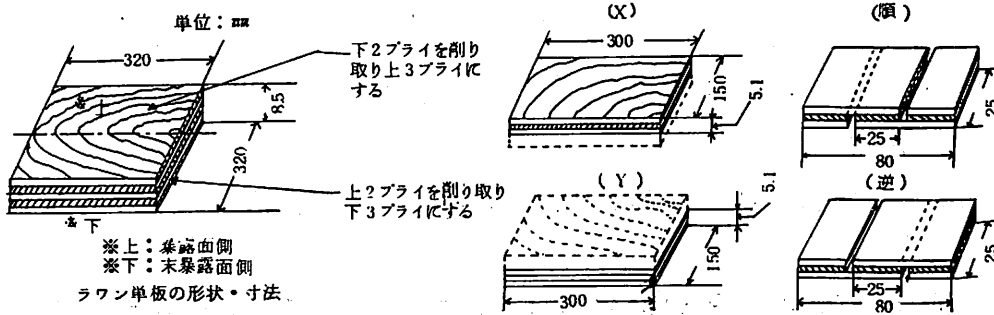


図 6 試験片の作成, 単位: mm

試験片の形状・寸法
(暴露・未暴露面異
共に) 単位: mm

種類	暴露期間 (月)									
	開始	1/3	2/3	1	3	6	9	12	18	24
セロハン粘着テープ	49.9.14		49.9.24							
紙粘着テープ		49.1.04								
包装用布粘着テープ			49.1.0.14							
ビニル粘着シート				49.1.2.14						
					50.3.14					
						50.6.14				
							50.9.14			
								51.3.14		
									51.9.14	

種類	試験期間 (時間)						
	開始	24	120	240	480	720	
セロハン粘着テープ	49.1.1.28		49.1.1.28				
紙粘着テープ		49.1.0.25		49.1.0.30			
包装用布粘着テープ			49.9.15		49.9.25		
ビニル粘着シート	49.1.15				49.1.25		
	50.1.30					50.3.1	

図 7 屋外暴露試験

促進劣化試験

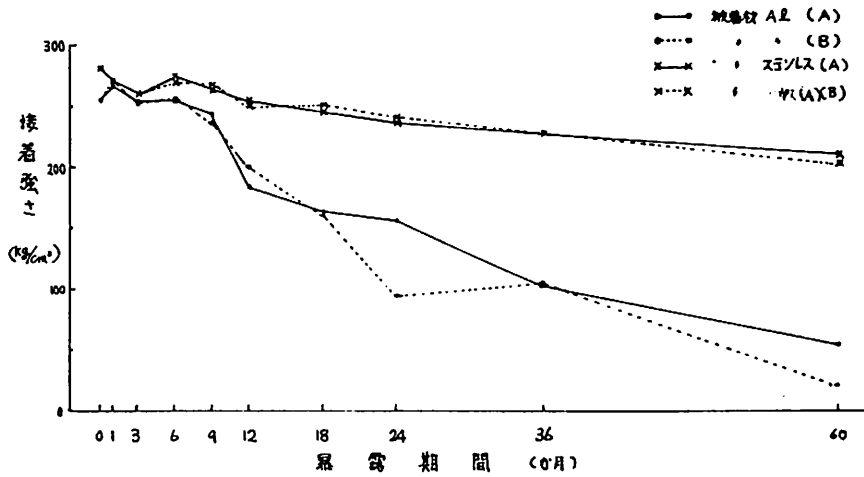


図 8 変性エポキシ樹脂系接着剤

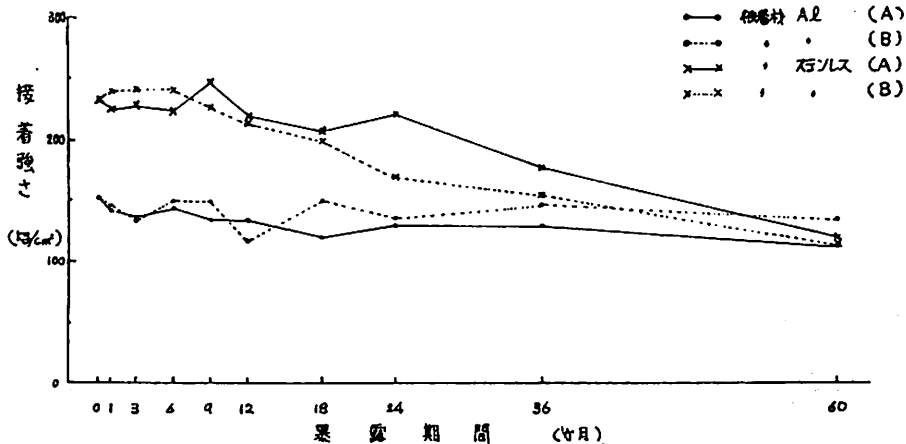


図 9 エポキシフェリック樹脂系接着剤

屋外暴露試験及び促進劣化試験結果を図-19, 20に示した。

3.3. 考察

(1) 金属試験片 (アルミニウム合金板及びステンレス鋼板)

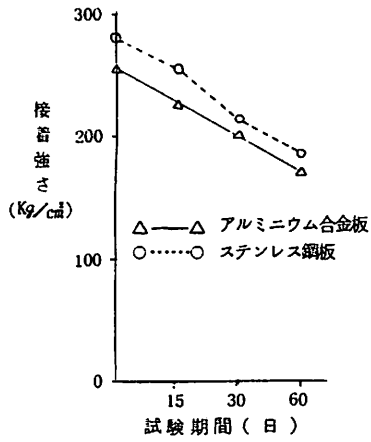


図 10 変性エポキシ樹脂系接着剤の熱劣化試験(100℃)結果

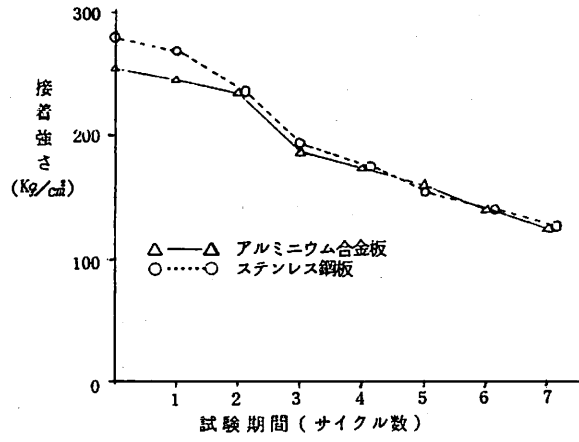


図 11 変性エポキシ樹脂系接着剤の煮沸繰り返し試験結果

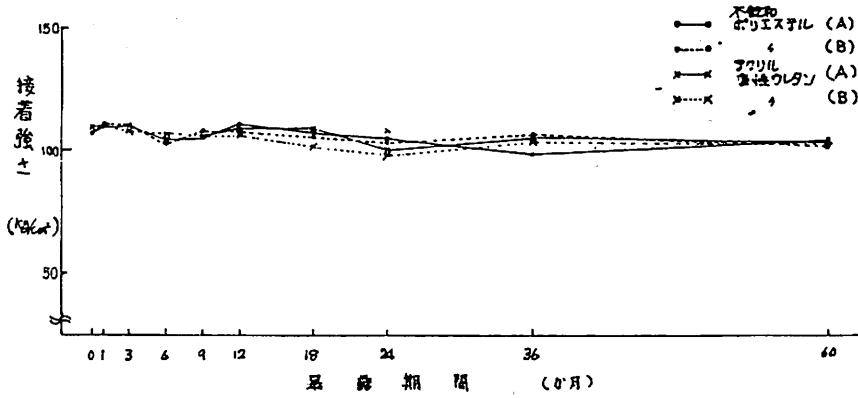


図 12 不飽和ポリエステル及びアクリル変性ウレタン樹脂系接着剤 (被着材: FRP)

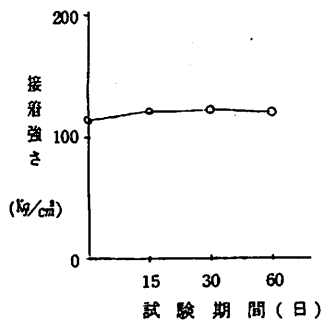


図 13 不飽和ポリエステル系接着剤の熱劣化試験(100℃)結果

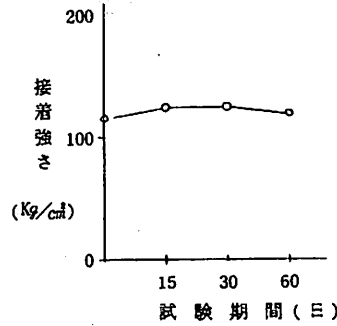


図 14 アクリル変性ウレタン樹脂系接着剤の熱劣化試験(100℃)結果

①屋外暴露試験における暴露方式 A 及び B 間に特異的な差は認められない。

②変性エポキシ樹脂系接着剤は、アルミニウム及びステンレスとも経時的に強度的な低下が認められるが、アルミニウムの方がステンレスよりも強度の低下は著しい。これはアルミニウムの腐食の進行と接着剤の化学的組成々方による影響のためと考えられる(図-8)。

表 7. ポリクロロブレン・アルキルフェニル樹脂系接着剤

被着材	測定項目	暴露期間 (か月)										
		0	1	3	6	9	12	18	24	36	60	
加硫ゴム + 並線帆布 (SBR)	剥離接着強度 (kg/25mm幅)	n	4	3	2	4	3	4	*	*	*	3
		\bar{x}	11.7	14.6	14.3	15.2	14.9	13.2	*	*	*	0.2
		MAX	14.1	15.0	14.8	16.6	15.7	13.9	*	*	*	0.2
		MIN	9.9	14.2	13.7	14.0	13.8	12.7	*	*	*	0.2
		δ	1.5	0.4	0.6	0.9	0.8	0.4	*	*	*	0.012
		C.V.	13.0	2.4	4.0	5.9	5.3	3.1	*	*	*	6.0
	破壊状態 (%)	A1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100
		A2	5	0	10	10	20	0	0	0	0	0
		B	0	0	0	0	0	0	100	100	100	0
		C	95	100	90	90	80	100	0	0	0	0

注)・記号:nの数が異なるのは、ゴムの切断が測定の際生じ測定不能となったためである。
 ・*は、測定の際ゴム及び帆布の切断が生じ、測定不能となった。

表 8. ニトリルゴム・フェニル樹脂系接着剤

被着材	測定項目	暴露期間 (か月)										
		0	1	3	6	9	12	18	24	36	60	
硬質塩化ビニル板 + 軟質塩化ビニルフィルム	剥離接着強度 (kg/25mm幅)	n	7	4	4	4	5	3	4	5	5	*
		\bar{x}	5.3	7.7	2.5	0.6	1.1	1.6	1.6	1.4	1.2	*
		MAX	6.9	8.7	3.2	0.8	2.0	3.2	2.6	1.9	1.4	*
		MIN	4.4	6.3	1.9	0.5	0.5	0.3	1.0	1.0	0.9	*
		δ	0.8	0.9	0.5	0.1	0.5	1.2	0.6	0.2	0.2	*
		C.V.	14.9	11.9	18.4	17.4	46.4	72.9	36.8	25.6	15.9	*
	破壊状態 (%)	A1	100	90	25	60	55	60	30	40	0	*
		A2	0	10	75	40	45	40	70	60	100	*
		B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	*
		C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	*

注)1. 記号:nの数は、暴露期間0が7、それ以外は5であるが、測定の際軟質塩化ビニルフィルムが切断した結果を除いたため異なる数となった。
 2. *印の部分は、暴露中に軟質塩化ビニルフィルムが剥離してしまい、測定不能となった。

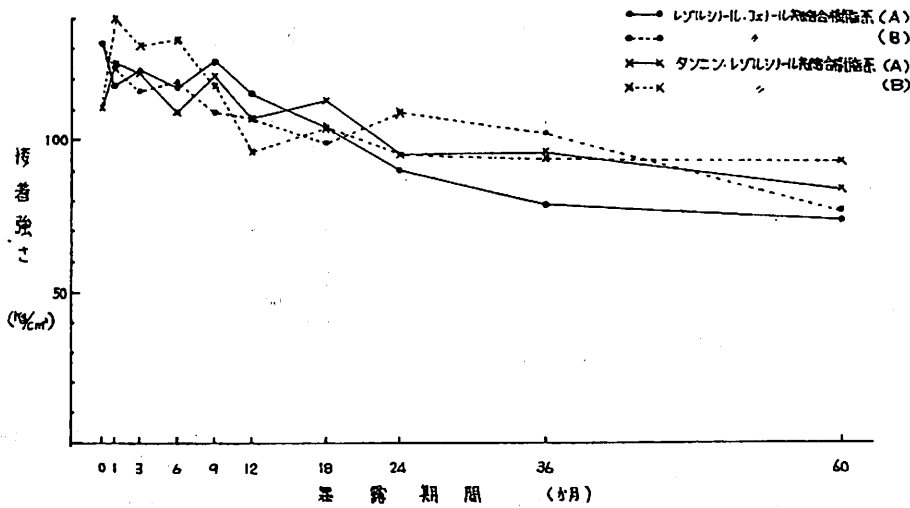


図 15 レゾルシール・フェニル及びタンニン・レゾルシール樹脂系接着剤 (マカハビ材)

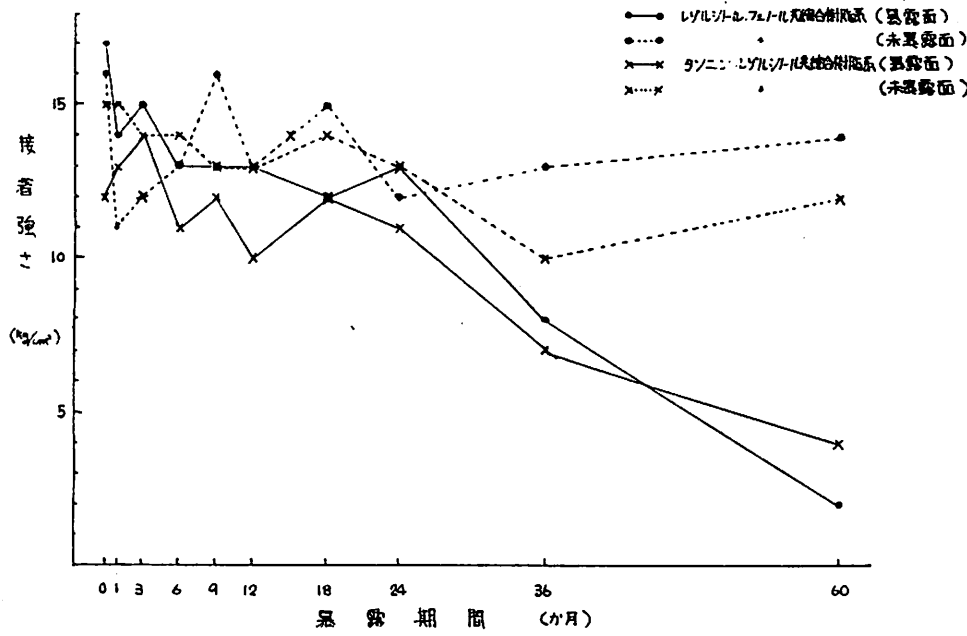


図16 レゾルシノール・フェノール共縮合樹脂系及びタンニン・レゾルシノール共縮合樹脂系接着剤 (構造用合板)

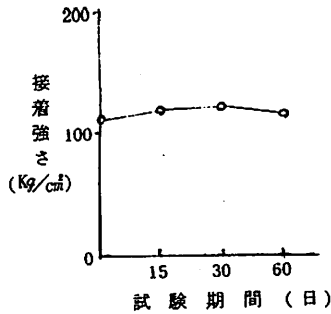


図17 タンニン・レゾルシノール共縮合樹脂系接着剤 (マカンパン心材) 熱劣化試験 (100℃) 結果

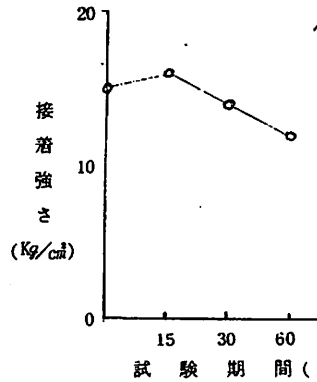


図18 タンニン・レゾルシノール共縮合樹脂系接着剤 (構造用合板) 熱劣化試験 (100℃) 結果

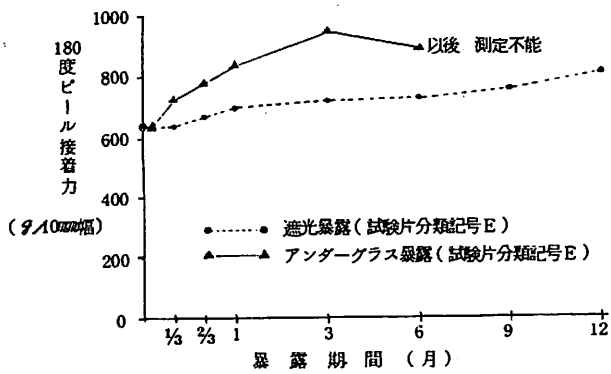


図19 紙粘着テープ1種3号の屋外暴露試験結果

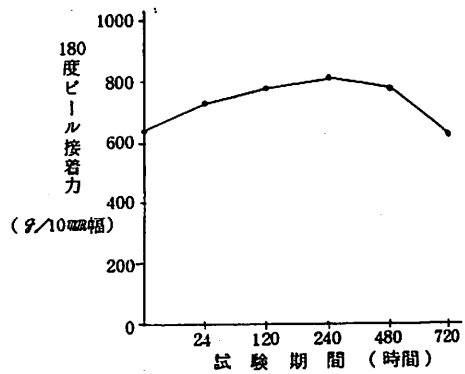


図20 紙粘着テープ1種3号 (試験片分類記号 E) の促進劣化試験結果

③エポキシ・フェノリック樹脂系接着剤は、アルミニウムにおいては特に強度的な低下は認められないが、ステンレスでは経時的な強度の低下が認められた(図-9)。

④熱劣化試験では接着剤による差が明らかであった。また煮沸繰返し試験では変性エポキシは、橋かけ密度が低いため性能の低下が著しかった(図-10; 11)。

⑤引張りせん断エネルギー ($\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{mm}^2$) による検討では図-8で明らかなように、ステンレスの接着には変性エポキシが適していると考えられる。

(2) GFRP試験片 (マトリックス: 不飽和ポリエステル樹脂)

①促進劣化では、いづれも被着材破壊であり接着部分の劣化は認められない。

②屋外暴露試験では、5年間いづれも強度低下は認められなかった。しかしながらウレタン樹脂系接着剤の場合、界面破壊が30%程度生じている。これはこの接着剤は、5年間でやや劣化するものと推定される。

(3) ゴム及び塩化ビニル樹脂試験片

①暴露試験開始12ヶ月までににおけるポリクロロフェンゴム・アルキルフェニール樹脂系接着剤では、特に接着強度の低下は見られないが、5年後では著しい低下が認められた。また、この場合は被着材自体の劣化も大きいので、被着材の経時的な強度の変化や耐候性を検討する必要がある。

②ニトリルゴム・フェニール樹脂系接着剤による硬質塩化ビニル板と軟質塩化ビニルフィルムとの屋外暴露試験では、はく離接着強度は3ヶ月暴露で初期値の $\frac{1}{2}$ 、6ヶ月で $\frac{1}{10}$ に減少した。これは軟質塩化ビニルフィルムからの可塑剤の移行による影響が大きいと考えられる。

(4) 木質系試験片

①マカシバ心材のソクソド材では、レゾルニール・フェニール系縮合樹脂系、フェニール・レゾルニール系縮合樹脂系共に5年間の

暴露で徐々に接着強さは低下する傾向にある。これは接着材の劣化が大きき因子となつてゐるものと考へられる。

②構造用合板では、表面の暴露面では5年間で著しい強度的低下を示すが、裏側の未暴露面では特に強度的な低下は認められなかつた。

③硬化試験におけるエポキシ・レゾルzin-ノール共縮合樹脂系接着剤では、暴露60日間で強度的な低下が認められた。

④ソリッド材、2plyの暴露試験片の接着材を5年間で暴露後の重量減少率は最高14%であり、経時的な接着強さの低下に何らかの影響を及ぼしてゐるものと推定される。

⑤粘着テープ類

①紙粘着テープ1種3号では、遮光暴露の場合、12ヶ月の暴露でも180度ピール接着強さの低下は認められなかつたが、アセターガラス暴露では、6ヶ月で測定不能となつた。これは光の影響を顕著に受け粘着剤の軟化をきたしたためと思はれる。

②促進劣化試験(60±2℃, 80±5%RH)での変化は少く、光による劣化の方が顕著であつた。

引用文献

1) (財)日本ウエガリレゲセンター：昭和50年度通商産業省工業技術院委託 工業材料及び製品の耐候性に関する調査研究

共同研究参加機関

1. 工学院大学機械工学科高分子材料研究室
2. 工業技術院製品科学研究所複合技術センター
3. 昭和高分子(株) 研究開発部
4. (株)ユニオン 研究開発部
5. セメタイン(株) 研究開発部
6. 農林水産省林業試験場木材利用部
7. 大鹿振興(株) 研究開発部
8. 福江敬司技術士事務所