〔37~38〕 接 着 剤 の 研 究

第2報 ノボラック樹脂の接着力に及ぼす温度の影響について

(1955年12月16日受理)

福 村 勉 郎*

要 旨 ノボラック樹脂で銅を接着し、温度を変化して剪断接着力を測定した場合の接着の破壊状態を電磁オシロにより観察した。

I. 緒 言

接着剤で接着された物体が外力により離間する場合は通常極めて短時間に行われる。S. M. Skinner and others¹⁾, B. V. Deryagin²⁾ 氏らは接着が破壊するときの接着界面(金属-ポリマー)における帯電現象について考察を述べている。すなわち破壊が短時間に起るとポリマー内部の帯電密度はポリマー破壊の場合より、接着面破壊の方が著しく大きく、また電位変化からみた破壊時間はブラウン管オシロによるとポリメチルメタアクリル酸の例では約 0.01~0.03 秒程度であって、破壊が急激に起る場合と可塑変形を起して破壊するような場合もある。

筆者は破壊現象を観察する1つの方法として、ノボラック樹脂で銅と銅を接着したときの剪断接着力を温度を変えて測定し、破壊するときの試片間の電気容量の変化から離間の状態を、歪計により試片に加えられた歪力の変化を同時に電磁オシログラフで記録することを試みた。

II. 実 験 方 法

(1) 供試樹脂、試験片および接着条件 供試樹脂は試薬特級フェノール、ホルマリン(35.5%CH₂O)および塩酸(35% HCl)を CH₂O/Phenol=1.0, HCl/Phenol=0.0015 のモル比で配合し、第1報³⁾と同じ条件で合成したものであって、軟化点は約 99°C(東北大式融点測定装置による)である。

接着強度の試験片は第1報第1図のごとき40×10×1.25 mm

第1図 ショッパー試験機へ
試片の装着

* 株式会社日立製作所中央研究所(東京都北多摩郡国分寺町恋ヶ窪280)

の銅片を用い、表面を No. 400 および No. 0000 エメリーペーパーでそれぞれ無方向に研磨し、さらにアセトンで清拭し、後述のごとく樹脂で接着し恒温槽付ショッパ－引張試験機で剪断強度 (kg/cm^2) を温度を変えて測定した。引張荷重速度は $4 \text{ kg}/\text{sec}$ である。

接着条件は試験片をあらかじめ試料の軟化点より約 30℃ 高い温度に保ち、これに約 10 mg の試料を両接着面にのせて直ちに熔融接着を行った。この間約 10 秒である。しかる後接着圧 1 kg/cm² で圧縮し、軟化点より約 15℃ 高い温度で 1 時間加熱し、可及的残留歪を除くために徐冷した後剪断強度を測定した。なお加熱処理による軟化点の変化は 130℃、2 時間では約 2℃ の上昇をきたす程度である。

(2) 試片間の電気容量および歪の測定 接着試片は第1図のごとく抵抗線歪計および微小容量変化測定計を接続した引張試験機に装着し、歪と容量の変化を電磁オシロに記録した。

なお抵抗線歪計⁴⁾,

微小容量変化測定計⁵⁾の回路を第2～3図に示した。

破壊前の試片間の容量は、樹脂層厚み 0.13 mm の場合約 50 pF であり、破壊するとき

の容量の変化は数 pF の変化の後破断して無限小となるので、オシロ波形に納める範囲は試片容量の約 5% に調整した。

III. 實驗結果

(1) 剪断強度、樹脂層厚みおよび印加時間を第1表に纏めて示した。ここで印加時間とは荷重をかけはじめてから接着が破壊するまでの時間をいう。また右端欄各温度グループに示した数字、たとえば 1-2(11.6) で、1 はその温度グル

第2図 歪計の増幅回路

第 3 图 微小容量变化测定回路

(2) 第 1 表の各試料の破壊瞬間のオシロ波形を第 4 図に纏めて示した。第 4 図は、実際のオシ

第 1 表 ノボラック樹脂の剪断強度, 測定温度, 樹脂層厚みその他

試料 No.	測定温度(T) °C	剪断強度(σ) kg/cm ²	印加時間(t) sec	樹脂層厚み(δ) ¹ / ₁₀₀ mm	瞬間破壊数-事前 破壊数 (平均剪断強度)
1	28	8.0	1.8	13	1-2 (11.6)
2	"	11.5	2.9	15	
3	"	12.0	3.0	14	
5	"	11.3	4.7	15	
6	39	12.2	3.8	12.5	4-0 (13.1)
7	41	11.5	3.2	14.5	
8	40.5	13.5	4.1	14	
9	39	17.5	—	13	
10	"	15.0	4.4	21	
11	50	8.2	3.8	13.5	3-1 (11.2)
13	"	8.5	2.1	"	
14	49	13.8	4.3	12.5	
15	50	14.5	3.3	19	
16	60	17.0	5.7	12	4-0 (13.1)
17	"	13.3	3.8	17	
18	61	11.0	3.9	18	
20	60	"	—	19.5	
21	70	25.0	6.1	12.5	4-1 (18.0)
22	71	12.5	3.1	13	
23	70	22.0	6.2	13.7	
24	"	17.5	5.1	19.4	
25	69.5	13.0	4.4	15	
26	80	37.2	10.2	19.4	2-3 (27.5)
27	"	19.5	5.8	20.5	
28	"	19.0	5.5	15.6	
29	"	38.5	9.9	14	
30	81	23.2	5.9	17	
32	90	9.0	—	12	
33	91	42.2	12	12.5	1-5 (15.3)
34	"	6.5	5.6	15.6	
36	89	14.3	6.0	20	
38	90	6.5	2.0	25	
39	"	13.5	—	17	
42	100	0	—	—	0-1
43	"	"	—	—	(0)

第4図 ノボラック樹脂の接着破壊のオシログラム

ログラムは測定温度, 容量変化量, 破壊強度などにより容量および時間軸を変化調整して撮影したので比較しにくいから, 見やすいように書き直したものである。

IV. 結果の考察

(1) 事前破壊率と接着力の関係 第4図の波形の結果をみると容量の変化が急激に起る。換言すれば破壊が瞬間に起る場合と, 応力の増加とともに局部的破壊が徐々に起り(事前破壊)しかる後, ついに破壊してしまう場合のあることがわかる。両者いずれの場合が接着力が大きいかは変動があって定量的関係ははっきりしないが, 概して前者の場合の方が強度は大きいようである。

次に各温度グループにおける事前破壊の起った割合, すなわち次式の r , 測定温度 T および平均剪断強度 σ との関係求めて第5図に示した。第5図をみると測定温度の上昇とともに接着力も漸増し, ついに軟化点より約 20°C 低い温度で最大値を示し, さらに温度が上昇すると近似ニュートン流動を起して急激に減少する現象は第1報と同じである。

第5図 剪断強度 σ および事前破壊率 r と測定温度 T との関係

$$N_p/N_s \times 100 = r(\%)$$

ただし N_p : 事前破壊の試料数, N_s :

温度グループ内の試料総数, r : 事前破壊率。

一方事前破壊率 r と温度の関係は低温 (30°C) より温度上昇とともに減少し, 約 50°C では最低値を示しさらに温度上昇とともに再び漸増してついに 100% となっている。低温において r が大きいのは樹脂の脆弱性による樹脂自体の龜裂と剝離的破壊が徐々に生じるもので, さらに温度の上昇とともに脆弱性は失われ樹脂の凝集力が接着力より大となり, したがって接着面における瞬間破壊に移り, さらに高温になると樹脂の熔融破壊となってしだいに r の値は大きくなると考えられる。

(2) t/σ と温度, 接着剤層厚みと接着力の関係 次に単位荷重 (1 kg) を加えるのに要する時間(秒)すなわち t/σ と温度との関係を求めたのが第6図である。第6図をみると第5図で最大強度を示す温度と同じく約 80°C から t/σ の値は急激に増大して, 流動破壊を起していることがわかる。しかし低温部分では t/σ が大きくても瞬間破壊を起しているものもあり, 破壊の状態と t/σ との間には定量的関係は見出されない。

樹脂層厚み (δ) と剪断強度 (σ) との関係は各測定温度について纏めて第 7 図に示した。接着剤層厚みと接着力の関係はすでに幾多の報告もあり^{(6),(7),(8)}, 厚みと強度は一般に逆比例するが, 本報のごとき脆い試料では図に示されたように一定の関係は求められない。ただ軟化点に近づいてくる 60, 70, 80°C の各温度では脆弱性による事前破壊も少なくなり, 厚みと強度は逆比例する傾向がみられる。

以上ノボラック樹脂の接着の破壊状態と温度, 接着力などについて 2, 3 の検討を加えたが, 引続き第 3 報にオシログラムの解析を行ってみる。

第 7 図 樹脂層厚み (δ) と前断強度 (σ) との関係

第 6 図 単位荷重時間 (t/σ) と測定温度 (T) との関係

Studies on Adhesives

II. Influence of Temperature on the Adhesive Strength of Novolak Resin

By Masuo Fukumura

The Author performed an Oscilloscopic Observation on the Adhesive destruction phenomena in adhesive layer over wide temperature range, where Copper specimens were adhered with Novolak Resins. The Results obtained are as follows: Momentary and prevenient destructions are observed in Adhesion. The value of prevenient destruction percentage shows minimum at the temperature where the adhesive strength increase with temperature, and maximum at low and high temperature. Quantitative relation between thickness of adhesive layer and strength has not been obtained.