金属の接着に関する研究(第3報)*

大西 巖** 岡本郁男** 井町正樹**

A Study on the Adhesion of Metals. (Report 3)*

by Iwao Onishi,** Ikuo Okamoto** and Masaki Imachi**

Abstract

In the adhesion of metal with polar high polymer adhesive, electrostatic forces i.e. image induction forces are created between the dipoles of adhesive and the charges induced on the surface of base metal. These forces are assumed to take part in adhesive force. Now, if adhesion is performed with an adhesive of which the dipoles are oriented, adhesive strength will change according to the degree of orientation. The present study was undertaken to ascertain the matter mentioned above and prove the existence and characteristics of image induction force.

Polyvinyl chloride (PVC) and polyethylene (PE) were used as adhesive agents. Adhesion was performed by heating the bonded part where the adhesive was applied. In order to orient the dipoles, the D.C. voltage was applied on the bonded part during bonding process and the effect of the D.C. electric field on adhesive strength was examined.

The results are summarized as follows:

If the electric field was made to act on PVC during bonding process, the test specimen was found to fracture at the $\oplus$ side of the voltage applied on adhesive-metal interface and it became evident that the adhesive strength of $\oplus$ side interface would increase and that of $\ominus$ side interface would decrease. The influence of the electric field at room temperature on adhesive strength was not observed.

Referring to PE, the influence of the electric field during bonding process on adhesive strength was not observed.

It is to be noted that PVC is a polar high polymer and PE is a non-polar one. If free ions are contained in adhesive, it should be taken into account that these ions will have the same effect as that of the charges of dipoles.

1. 緒 言

接着剤は一般に有極性であって、金属の接着においては、双極子のもつ電荷と金属面に誘起された電荷との間で静電的な作用力すなわち誘起力が形成され、これが接着力の一部をなしていると考えられている^{1,2)}。接着面上では双極子の向きは一定しないと推定される。そこで、静電場を作用させて、双極子を配向させた状態で接着を行えば、配向の程度に応じて接着力が変化することが予想される。また、接着剤中に存在するイオンが双極子と同じような作用をすることも考えられる。本研究はこれらのことを実験的に明らかにすることにより、誘起力の存在と特性を明確にし、接着機構解明の一助にしようとするものである。前報³⁾では、エポキシ系接着剤における電場の接着強度におよぼす影響について述べた

が、本報においては、接着剤としてポリ塩化ビニルおよびポリエチレンを用いた場合について報告する。

2. 供試材料および実験装置

(1) 接着剤

接着剤としては、厚さ 0.5 mm のシート状ポリ塩化ビニルおよびポリエチレンを用いた。ポリ塩化ビニルは、 $[-CH_2-CHCl-]_n$ なる化学式で示され、主鎖は平面ジグザグ構造をなしている⁴⁾。これを模型的にあらわせば Fig. 1 のごとくである。ポリ塩化ビニルは有極性で

Fig. 1 Atom model of polyvinyl chloride molecule

* 原稿受付 昭和43年7月4日 (42, 43年春季全国大会にて発表)

** 正 員 大阪大学工学 Member, Faculty of Engineering, Osaka University.

あって、塩素原子が負の電荷を有するのに対して、塩素原子と共に同じ炭素原子に結合する水素原子や隣の炭素原子と結合している水素原子に正の電荷が誘起されていると考えられている⁵⁾。ポリエチレンは、 $\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n$ で示され、その対称的構造からも理解されるごとく極性はきわめて小さい。

接着はいずれもホットメルト法によった。

(2) 母材試片

前報と同じく、軟鋼のスクーフ継手試片を用いた。

(3) 実験装置

実験装置は、Fig. 2 に示すごとく試験片を固定するための接着治具、高周波加熱装置、高電圧発生装置より成り、シンクロスコープは回路を流れる吸収電流を測定するのに用いた。接着治具の外観を Photo. 1 に示す。

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

Photo. 1 A view of apparatus for adhesion

3. 実験方法

まず、試片の接着面をエメリー研摩紙03番まで研摩して、アセトンによる脱脂処理を施したのち、一組の試片を所定の接着間隙（ポリ塩化ビニル：0.4 mm，ポリエチレン：0.3 mm）が得られるように治具に付属するマイクロメーターを利用して治具上に位置決めし、上方の試片を固定した。ついで接着剤のポリ塩化ビニルまたはポリエチレンを接着部に挿入し、下方の試片をスプリングで加圧した。接着面での加圧力は 1 kg/cm^2 とした。接着部は周波数 400 KC の高周波誘導加熱装置を用いて加熱し、接着剤が軟化状態に達してから直流電圧を印加して接着部に静電場を作用させた。Fig. 3 に加熱時間と電圧印加時間の関係を示す。ここでは、接着強度に対する電圧印加時間の影響ならびに電場強度の影響について調べたが、前者については Fig. 3 (a), (c) のごとく、

Fig. 3 Conditions of heating and voltage application
(a), (b): for PVC, (c): for PE

加熱と電圧印加が同時に終了し、後者については Fig. 3 (b) のごとく、加熱終了3分前より電圧を印加し、試験片が十分に冷却するまで印加を継続するような条件をとった。いずれの場合も加熱終了と同時に送風機を用いて試験片を放冷し、常温に達したのち引張試験を行なった。

接着面の最高加熱温度は、ポリ塩化ビニルについては 170°C 、ポリエチレンでは 190°C とし、試験片の表面に接触させた熱電対の温度指示値をもとにして加熱温度の調節を行なった。なお、熱電対の温度指示値と接着面温度との関係はあらかじめ求めておいた。

ポリ塩化ビニルについては、印加電圧の正極側界面での接着強度が負極側界面での接着強度よりも大きくあらわれることが明らかとなったので、それぞれの接着強度をつぎのごとく測定した。すなわち、試片を治具に固定

する段階で接着強度を測定しようとする界面と反対側の界面に、接着をさまたげるよう厚さ 30μ の紙を挿入して、上に述べた方法にしたがって接着を行ない、しかるのちにこの界面をより接着力の大きいエポキシ系接着剤で接合して、目的とする界面での接着強度を求めた。なお、条件をそろえるために、電圧を印加しない場合についても、これとどうの方法で接着強度を求めた。また、このようにして得られた試験片に対して、常温において、さらに電圧を印加しながら引張試験を行ない、接着剤が固体状態にあるときの電場の影響についても調べた。

4. 実 験 結 果

(a) ポリ塩化ビニル

接着剤としてポリ塩化ビニルを用いた場合の、電圧印加時間と接着強度との関係は Fig. 4 のごとくである。電場強度は 5×10^6 V/m であり、たて軸の接着強度は、接着部の破断荷重 P の、電場を作用させない場合の平均破断荷重 $\bar{P}_0 (=81.5 \text{ kg})$ に対する割合で示した。破断はすべて接着剤と母材金属との界面において生じた。図において、電場を作用させたことによる接着強度の変化は顕著でなく、全般的には、接着強度はやや低下の傾向を示しているとみられる。引張試験後の試験片にみられた大きな特徴は、電圧を印加した試験片のほとんどすべてが、印加電圧の負極側界面で破断していることであった。

そこで、 3.75×10^6 V/m なる電場強度における、印加電圧の正極側界面および負極側界面での接着強度と電圧

印加時間との関係求めた結果が Fig. 5 である。接着強度は、印加電圧の正極側では増加し、負極側では減少しており、いずれの場合もおおよそ 1 分程度で一定値を示すことがわかる。

接着中に作用させた電場の強度と接着強度との関係求めた結果は Fig. 6 のごとくである。上の場合と同じく印加電圧の正極側界面での接着強度が増加し、負極側では減少する傾向が認められる。また一定の電場強度以上では、電場強度の増加に対して接着強度はほとんど変化せず、ほぼ一定の値を示している。

以上はポリ塩化ビニルが、高温軟化状態にある接着過

Fig. 4 Relation between the time duration of D.C. voltage application and adhesive strength
(Electric field strength: 5×10^6 V/m)

Fig. 5 Effect of the time duration of voltage application on adhesive strength of the interface corresponding to each polarity
(Electric field strength: 3.75×10^6 V/m)

Fig. 6 Effect of electric field strength on adhesive strength of the interface corresponding to each polarity (Time duration of voltage application : more than 3 min)

程中に静電場 (3.75×10^6 V/m) を作用させて、その強度におよぼす影響をみたわけであるが、ここで、上と同じようにして得た試験片に対して、接着剤が固体の状態にある常温においてさらに静電場 (5×10^6 V/m) を作用させ、1分経過したのち電場を作用させたままの状態で行張試験を行なった。その結果は Fig. 7 に示すごとくである。たて軸の接着強度は接着時および引張試験時に加えた印加電圧の極性の、各組合せに対応する界面の平均接破断荷重 ($\bar{P}$) を、電場を作用させない場合の平均破断荷重 (P_0) に対する割合で表わしたものである。上下の区画線は標準偏差を示す。棒グラフの下に記される二段の符号は、接着強度が求められた界面に対して、接着時および引張試験時に印加された電圧の極性を示しており、上段は接着時、下段は引張試験時において加えられた極性を示す。O は電圧が印加されなかったことをあらわしている。

まず、接着過程において電場を作用させなかった左側三つの棒グラフについてみれば、接着後すなわち固体の状態にある接着剤に電場を作用させても、接着強度にはその影響があらわれないことがわかる。つぎに、接着過程において電場を作用させた残りの四つの棒グラフについても、接着時の電場の影響は認められるが、接着後の引張試験時における電場の影響はやはりあらわれていないとみてよいであろう。

接着時には電場を作用させず、常温引張試験時に 1×10^7 V/m の電場を作用させた場合の結果を示せば Fig. 8 のごとくである。電場の影響は認められない。

なお、接着剤が高温軟化状態にある接着部に直流電圧

Fig. 7 Effect of electric field acted during bonding process and tensile test at room temperature on adhesive strength
Top symbol: Polarity applied during bonding process
(Electric field strength: 3.75×10^6 V/m)
Bottom symbol: Polarity applied during tensile test at room temperature
(Electric field strength: 5×10^6 V/m)
0 : Not applied

を印加するとき、回路には吸収電流 (緩和時間約 8 秒以上) が観測されたが、印加終了直後に試験片の両端を短絡したときに認められる瞬間的な放電電流に続いて流れる電流 (残留電流) はきわめて微小であり、充電時 (印加時) の約 $1/1000$ であった。

Fig. 8 Effect of electric field acted during tensile test at room temperature on adhesive strength

Top symbol: Polarity applied during bonding process

Bottom symbol: Polarity applied during tensile test

(Electric field strength: 1×10^7 V/m)

0 : Not applied

Fig. 9 Relation between the time duration of D.C. voltage application and adhesive strength

(Electric field strength: 5×10^6 V/m)

(b) ポリエチレン

接着剤としてポリエチレンを用い、接着過程において電場を作用させた場合の、電圧印加時間と接着強度との関係を Fig. 9 に示す。ここで、電場強度は 5×10^6 V/m, $P_0 = 833$ kg である。電場を作用させたことによる接着強度の変化は特に認められないようである。電圧印加中に吸収電流はほとんど観測されず、また引張破断を生ずる界面と印加電圧の極性ととの間には、ポリ塩化ビニル

においてみられたような特定の関係は認められなかった。

5. 考 察

接着過程において静電場を作用させると、ポリ塩化ビニルにおいては、印加電圧の正極側界面での接着強度が増加し、負極側界面では逆に減少することが明らかとなった。それに対してポリエチレンでは、静電場の影響は認められなかった。これらのことについては、接着剤分子のもつ双極子の電場による配向とそれに伴う母材金属との間に生じる誘起力の変化などの観点から、つぎのごとく考えることができる。

ポリ塩化ビニルを $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$ の単位についてみれば、前述のごとく塩素原子に負の電荷が存在するのに対して3個の水素原子に正の電荷が存在すると考えられ、正の電気的重心は塩素原子における負の電気的重心と位置的に一致せず双極子が形成されることになる。双極子は主鎖を含む平面に対して傾きを有しており、分子全体はこれらの双極子が Fig. 10 のごとく連続した状態とみ

Fig. 10 Model of dipoles in PVC

ることができる⁹⁾。接着時において各分子の向きは一定せず、したがって双極子の向きも不規則であって、金属面近くでは双極子のもつ正または負の電荷がそれぞれ金属面に異符号の電荷を誘起して相互作用力を生じていると推察される。全体としての誘起力はこれらの総和とみることができるが、いま、ある電荷と、近くに存在する異種の電荷によって誘起された電荷との間で、斥力が作用する場合もありうる。ここで、静電場を作用させると、双極子の正負電荷がそれぞれ印加電圧の負極、正極の側に引かれて、双極子の配向が進行し、それにつれて全体的な誘起効果が変化して接着強度にその影響があらわれるものと考えられる。さらにまた、ポリ塩化ビニルには、加熱による熱分解その他の原因による自由イオンが存在することは十分に考えられる。静電場のもとで、これらの正負イオンがそれぞれ印加電圧の負極、正極の側に引かれて、極板付近に集積する場合には、金属面への電荷の接近という意味において、双極子の配向と同じ効果がもたらされる。Fig. 5 にみるごとく、電圧印加時間と共に接着強度が変化するのは、主としてこれらの理由にもとづくものであろう。双極子の配向とイオンの極板付近への集積のうち、いずれが支配的であるかは、さらに実験・検討を要する問題である。前者の立場をと

れば, Fig. 5 および Fig. 6 においてみられた印加電圧の正極側と負極側での接着強度の相違は次のごとく解釈することもできる。

分子内の電荷の位置についてみると, 塩素原子に存在する負の電気的重心に対して, 正の電気的重心は正電荷を有する各水素原子の位置関係からみて分子のより内部に存在するとみてよい。したがって双極子の配向した状態においては, 正負の各電気的重心と金属面との間の距離に相違を生じることになる。誘起力つまり双極子の電荷と金属面に誘起された電荷との間の静電力は, 両者間の距離の2乗に反比例する性質のものであるので, 正極側と負極側での接着強度の相違には, このようなことが関係しているとの見方が可能である。

Fig. 5 において, 接着強度が定常値に達するのに1分程度の時間を要する現象についても, 双極子の配向ならびにイオンの集積の二つの原因が考えられる。まず, 双極子の配向についてみれば, 無極性媒質中に極性分子が分散している溶液を考え, この系に一定電場を働かせた場合の, 双極子の配向に関する時定数 τ は前報³⁾でも述べたごとく, Debye により次式で与えられている。

$$\tau = \frac{4\pi a^3 \eta}{kT}$$

ここで, a : 双極子を剛体球と仮定したときの球の半径, η : 媒質の粘性率, T : 絶対温度, k : Boltzmann 定数とする。

η として, 使用したポリ塩化ビニルについて実測して得られた値, 約 2×10^6 ポイズ (160°C) を用いて τ の値を計算すれば, $a=3\text{\AA}$ と仮定した場合に $\tau=1.1 \times 10^{-2}$ sec となる。この値は定常値を示す1分(強度変化から概算すれば時定数は10~20秒程度)に比べて小さい。しかし, 実際の分子は, 双極子が連続的に結合した状態にあり, 双極子は単独で動き難いことや, 分子に枝分れが存在する場合があることなどから, その実質的な a の値は $3\text{\AA}$ よりもかなり増加し, τ も a の3乗に比例して大きくなる。実際の分子の存在状態はきわめて密な状態により, 分子の運動が容易でないで, τ の値はさらに大きくなり, 10秒以上の値をとることも考えられないことではない。いっぽう誘電的緩和現象において一般に認められている事実^{7,8)} から判断すれば, 自由イオンにもとづく緩和現象の時定数(緩和時間)は, 双極子の配向にもとづく緩和現象のそれよりも大きい。したがって, 接着強度が定常値に達するのに1分程度の時間を要する現象が, 双極子の配向よりもむしろイオンの集積にもとづいているとみることもできる。以上, 定性的な考察を加えたが, いずれが妥当であるかは, さらに検討せねばならない。

Fig. 5 においては, 電圧印加の終了と同時に高周波誘導加熱も停止したのであるが, 接着剤が冷却して固体状態になるまでに約1分の時間を要する。その間はいったん配向した双極子または極板付近に集積したイオンが再び乱れることも考えられる。しかしその程度は次に述べる理由から, きわめてわずかであると思われる。Fig. 5 に対して Fig. 6 は, 接着剤が充分冷却するまで電圧印加を継続した場合の結果であって, いま, たとえば電場強度 3.75×10^6 V/m. 電圧印加時間3分について比較すると, 接着強度にほとんど差のないことがわかる。配向または集積に再び乱れを生じることが, 電場の効果が低下することであって, これは接着強度の変化割合が低下することを意味する。したがって, この場合は冷却過程での配向または集積のうちのいずれかの乱れは小さく, もしあるとしても接着強度にその影響があらわれない程度のものであるといえる。また先に記したように, 放電時の残留電流が充電時の吸収電流に比べていちじるしく小さいこともこの事実と一致する。

常温で接着剤が固体状態にあり, 分子が容易に運動できないときには, 電場による双極子の回転やイオンの移動もいちじるしく抑制される。このような場合においては, 電場による接着強度の変化も生じないわけである。Fig. 7, Fig. 8 の実験結果はこのことを示している。

接着剤としてポリエチレンを用いた場合については, 静電場による接着強度の変化は認められず, 引張試験による破断界面と印加電圧の極性との間にも特定の関係は認められなかった。さらに吸収電流がきわめて微小でほとんど観測されなかったことなど, これらの現象は, ポリ塩化ビニルならびに前報で述べたエポキシ系接着剤の場合と明らかに相違している。このことは, ポリエチレンが無極性であることや, あるいは存在する自由イオンの量が少ないことにもとづくものと考えられる。

6. 結 言

接着剤として, ポリ塩化ビニルおよびポリエチレンを用いて, 接着部に作用せしめた電場の接着強度におよぼす影響について実験, 検討を加えた。得られた結果を要約すると次のごとくである。

有極性であるポリ塩化ビニルを用いた場合には, 接着過程において静電場を作用させると, 印加電圧の正極側界面での接着強度が増加し, 負極側では減少すること, および接着後の常温固体状態にある接着剤については電場の影響があらわれないことが明らかとなった。また無極性であるポリエチレンでは電場による影響は認められなかった。

これらの現象は, 主として接着剤分子のもつ双極子の

る配向,あるいは接着剤中に存在する自由イオンの金属面付近への集積,およびそれに伴う金属面との間の誘起力の変化によるものと考えられる。

なお,電場を作用させた場合の接着剤の誘電的特性について,吸収電流の測定など電気的測定法によってさらに詳しく検討しているので,報を改めて述べたい。終りに臨み,本実験に協力された村上賀国,喜田栄二の両君に深く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 接着 (理論と応用), 九善, 1959, 40
- 2) 接着技術便覧, 日刊工業新聞社, 1962, 8
- 3) 大西, 岡本, 井町, "金属の接着に関する研究 (第2報)", 溶接学会誌, Vol. 37 (1968), No. 2, 166-170
- 4) C.S. Fuller, "The Investigation of Synthetic Linear Polymers by X-Rays," Chemical Review, Vol. 26 (1940), 164
- 5) 古谷正之, 塩化ビニル樹脂, 日刊工業新聞社, 1961, 64-67
- 6) 同 上, 67.
- 7) 岡小天, 中田 修, 固体誘電体論, 岩波書店, 1960, 241
- 8) 同 上, 78.

事 務 局 事 務 分 担 の 御 案 内

事 務 局 長

○総 務 経 理
会 員 }
会 誌 発 送 }
行 事 (全国大会, 講習会, 共催事業等)
庶 務

○学 術 表 彰 等
研究委員会

○会 誌 編 集

○出 版 溶 接 便 覧 }
溶接用語事典 }
そ の 他 }

○IIW 第22回年次大会組織委員会関係

○JIW 事務局

立 木 敬 二

谷 脇 美 枝

小 佐 々 須 磨 子

〃

村 松 幸 恵

小 佐 々 須 磨 子

寺 出 安 男

浅 井 亜 美 子

浅 井 亜 美 子

堀 田 典 郷

頼 岡 三 重 子

白 石 レ イ

服 部 茂 子

立 木 敬 二

寺 出 安 男

堀 田 典 郷

頼 岡 三 重 子

白 石 レ イ

服 部 茂 子