

高機能接着を目指した材料界面における構造不均一性の解明

Elucidation of Structural Heterogeneity at the Material Interface for High-Performance Adhesion

研究代表者 三重大学工学研究科 准教授 藤井義久

Yoshihisa Fujii

In recent years, reduction of carbon dioxide emissions has been a global issue, and there is a movement to reduce energy by reducing the weight of moving objects such as aircraft and automobiles by replacing conventional screw fastening with adhesive fastening. Furthermore, the adhesive enables surface bonding, and has an advantage of preventing stress concentration compared with screw fastening. However, adhesives are known to deteriorate depending on the environment in which they are used. In particular, deterioration of adhesives in the living environment such as water, temperature, and humidity that is most familiar to our lives cannot be ignored, and it leads to deteriorate mechanical properties. In addition, interfacial phenomena are still unclear. In order to clarify above mentioned issue, focusing on molecular structure are also conducted. The purpose of this study was to elucidate the penetration of water into the adhesive layer at various temperatures using epoxy adhesives used for structural materials. Two types of water penetration mechanisms into epoxy adhesives were confirmed. (First Diffusion, Second Diffusion) In this research, two types of diffusion were confirmed only at 60 °C. The temperature of 60 °C is close to the glass transition temperature of the epoxy resin, and the molecular motion of water is thought to be large. As the follow-up is continued, it is considered that the same behavior occurs at 25 °C and 45 °C. There was a big difference between the two diffusion rates at 60 °C. This is thought to be due to differences in the cross-linking structure of epoxy resins and the occurrence of interfacial interactions, and details will be followed in the future.

要旨

近年、省資源化を目指して自動車や航空機などの移動体の軽量化に資する異種材の接着・接合技術の開発が展開されている。一方、接着に重要な材料界面ではバルクと異なる分子構造をとることが知られているが、その詳細は十分に明らかにされておらず、接着の高機能化には至っていない。構造材料は様々な環境下で使用されるが、エポキシ樹脂系接着剤は数%という低含水率にもかかわらず、湿潤環境下で剥離・破壊といった劣化が起きる。そこで本研究では、湿潤環境下における接着剤の劣化が界面に由来していると考え、エポキシ/基板界面における水の浸透機構について検討し、エポキシ樹脂の構造不均一性に由来すると考えられる水和過程が観測された。種々の界面選択的な計測手法を組み合わせ、これまで未解明な部分が多い界面にフォーカスすることで、界面近傍に水が濃縮していること、さらには、その水浸透の過程を明らかにすることに成功した。

1. まえがき

Society5.0の実現には、あらゆるものの小型化・多機能化が求められており、革新的なデバイス等の実現に向けたキーテクノロジーとして接着技術の確立が必須となっている。例えば、自動車・航空機産業を中心としたモビリティ分野ではボディの非金属化やポリマー化による軽量化の流れが生まれており、接着技術の信頼性確立及び性能の向上が不可欠である。特にモビリティ分野での材料の適材適所、複合使用(マルチマテリアル)構想による次世代輸送車両開発が加速は著しい。さらに、材料の小型化・多機能化も求められている⁽¹⁾。

輸送機器の分野では、ボディの非金属化や樹脂化による軽量化だけでなく、燃料電池等の搭載による電動化、自動走行技術に必要な小型電子デバイスの搭載による知能化の流れが生まれている。特に、社会インフラの構造材料では、軽量化と高い機械的強度の相反する性能を維持しつつ、同時に安全・安心な社会のために高い信頼性を要求される。しかし、現在の

接着接合の研究開発は、樹脂と異材界面の選択・組合せから成形加工法の細部に至るまで、熟練者のノウハウと経験が基盤となっている。この職人技の蓄積こそが日本の化学メーカーの強みであるが、その一方で、「勘と経験」に基づく材料開発にかかる莫大な時間と労力・コストは、企業の新規参入や異分野・異業種に応用展開する際の大きな懸念材料であり、次世代接着技術創出のボトルネックとなっている。また、材料開発の観点からだけでなく、固体と固体に挟まれた接着界面の評価・解析手法が十分に確立されていないことも、解決すべき学術的な課題として残されている。

異なる材料が接着（接触）している場合、必ず界面が存在している。その界面近傍において分子がどのような状態になっているかを知ることは、接着現象を理解する上で極めて重要である。接着にかかわる界面の形成には異材との親和性やガラス転移温度 (T_g) などの界面近傍の分子鎖の状態などが大きく関係すると考えられる。しかしながら、表面についての情報を得る分析手法は数多くあるにもかかわらず、界面は表面に露出していないため、その分析手法は少なく限定されている。

本研究における第1の学術的な課題は、「接着界面の分子構造および動態の特異性は何に起因しているか？」である。そのために、解析手法を確立し接着界面における構造と分子運動特性を解明して、界面特性の研究を展開する。もちろん、現在、界面における構造・物性評価に関する研究が皆無というわけではない。既に多くの研究者により展開され始めており、これまでに、三次元電子顕微鏡による接着界面近傍の厚みを持った層 (Inter Penetration Layer) の観察や接着阻害層 (Weak Boundary Layer) の計測、和周波発生分光による界面の分子構造の種類、官能基の配向、接着界面の新たな結合の検出、放射光による接着界面における分子鎖凝集状態の評価など、界面の評価・解析手法の進展により、接着界面で生じる現象の理解が進んでいる。しかしながら、多く場合、それらの研究は接着剤の主成分である高分子鎖の形態や運動性のみフォーカスされている。さらに言えば、私たちの生活する地球圏で実際に使用することを考えると、「湿度」や「雨」などあらゆる形で存在する「水」の影響は無視できない。そこで、水による高分子材料

の変性や劣化という側面だけでなく、界面で働く「水」の状態の観点からも研究を展開する必要がある。そこで、次に明らかにしなければならない学術的な課題は、「ナノ空間に束縛された水の働きは何か？」である。材料の可塑化、あるいは分子鎖の加水分解などに関与する「水の真の働き」について理解を深めるために、それぞれの状態において界面近傍に存在する水の動態について明らかにすることである。また、これまでの研究では、平滑な「薄膜 (ナノメートルスケール)」の理想的なモデル系で実験が行われているため、実際の系との乖離が大きい。そこで、本研究では、実際の粗く「厚い (マイクロメートルスケール)」接着層が形成する界面において、新しい計測手法を提案することで未解明な課題を明らかにすることに挑戦した。

2. 実験

2.1 試料

本研究では、構造材料用接着剤である2液性エポキシ樹脂で市販されているアララダイト 2011 (ハンツマン・ジャパン株式会社) を用いた。また、被着体として実使用条件に近づけるため、アルミ合金等の金属材料を使用した。また、水の浸透過程の経時変化観察では、光学顕微鏡を用いるために被着体を金属板からガラス基板へと変更して実験を行った。さらに、水の界面偏析評価 (詳細は後述) のためには、破断面の形成しやすいこと、ならびに、計測プローブとして用いる中性子ビームの透過性の観点からシリコン基板を被着体を選択している。

2.2 接着強度に及ぼす水の影響

様々な吸水条件で作成した試料の接着強度は引張試験器を用いた引張剪断強度測定に基づき評価した。後述の被着体 (基板) との界面における構造・物性および水の動態の結果と直接比較することで、界面近傍の水の状態と接着強度との関係をダイレクトに結びつけた議論が可能になる。

2.3 色素を用いた水浸透過程の観察

種々の温度において水が接着層、特に被着体との界面に浸透する現象を明らかにすることを目的として、染色性の水溶性色素を用いた浸透観察を実施し

た. 被着体としては, ピラニア酸 (硫酸: 過酸化水素水 = 7 : 3) を用いて 90 °C で 1 時間, 表面処理を施したスライドガラス (厚み: 1.0~1.2mm, 蛍光顕微鏡用スライドガラス, *Matsunami Glass Ind., Ltd.*) を用いた. 接着厚みを均一にするため, スライドガラスの両端にテフロンシール (厚み: 0.13 mm, ASF-110FR, *CHUKOH CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.*) を貼り, スライドガラス間に接着剤を塗布した. エポキシ接着試料は, アラルダイト塗布後に 24 時間常温で静置し, その後 130 °C, 30 分間アニール処理を行い完全に硬化させた. 水の浸透現象は, 色素の染み込みを追跡することで検討した. 具体的には, 試料を赤紫色の染色性があるローダミン B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, 分子量: 479 g/mol) 水溶液に浸漬させ, 種々の温度条件 (それぞれ 25, 45, 60 °C) で経過観察を行った.

2.4 界面凝集構造の解析

上述の色素を用いた染色観察以外にも, 水の浸透による凝集素構造変化を評価した. 接着結合界面における水の浸透現象は, 中性子イメージング測定に基づき評価した. 実際の実験は, 国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究センターの小型加速器中性子源システム「RANS」にて受入研究者の協力もとプリミティブな測定に着手した. これにより, 水分分布について 2 次元マッピングを実現する.

界面厚み方向 (深さ方向: 1 次元) の水偏析の濃度プロファイルは中性子反射率測定に基づき明らかにした. 実験では, 反射率測定に適した従来のモデル薄膜 (ナノメートル) では無く, 実際の接着層の厚み (マイクロメートル) の試料を用いる. 実材料での評価を可能にするために, 図 1 に示している全く新しい計測ジオメトリで測定を実施する. 実験は, 大強度陽子加速器施設 (J-PARC) に設置されている反射率計 (BL-16, 試料水平型中性子反射率計 SOFIA) を使用した.

2.5 接着界面層の力学物性と水の動態

ナノインデンテーションならびに原子間力顕微鏡を用いたフォースカーブ測定に基づき, 接着界面近傍における力学物性の空間分割計測を試みた. さらに, 材料内部の水のダイナミクスを高分解能で計測できる中性子非弾性・準弾性散乱測定 (BL-02, ダ

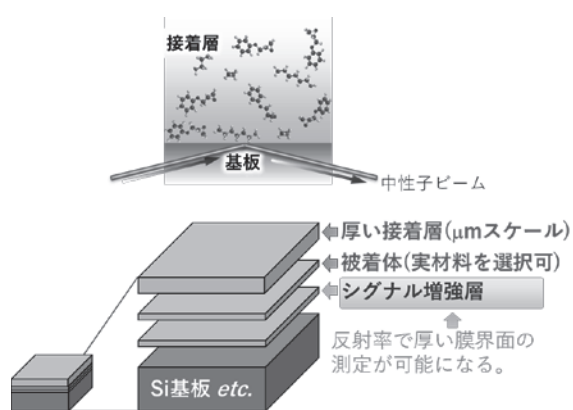


図 1. 中性子反射率測定ジオメトリのイメージ図

イナミクス解析装置 DNA@J-PARC) に基づき, 接着剤内部の水の運動性を評価した. 上述の界面凝集構造の 3 次元解析の結果と水のダイナミクスを組み合わせることで, 界面におけるダイナミクスの選択的解析した.

2.6 熱重量分析に基づく水の浸透の評価

種々の厚みを有する接着サンプルの熱重量測定を TG-DTA (セイコーインスツルメンツ株式会社 EXSTAR 6000) を用いて, 室温から 600 °C まで昇温速度 10 °C /min の条件で燃焼させ, 水の蒸発とエポキシの分解を評価した. 図 2 は, 接着サンプルを粉碎し, アルミ製のサンプルパンに試料を入れた際の典型的な重量変化の燃焼温度依存性を示している. 水は 100 °C で蒸発し, エポキシ樹脂は 350 °C 付近で分解することが明らかとなった.

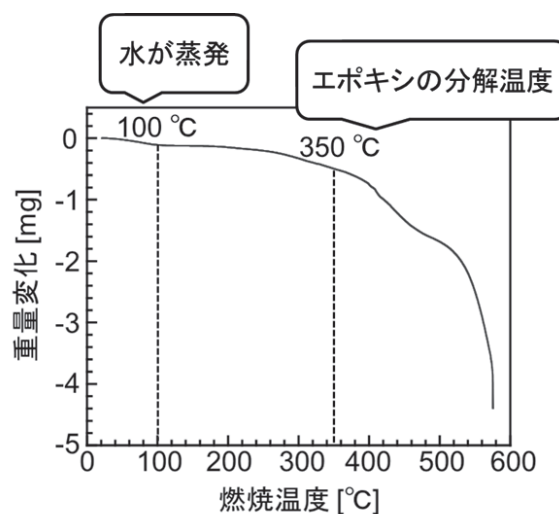


図 2. エポキシ試料の熱重量測定の典型例

3. 結果および考察

アラルダイトを用いて作製した試料を、それぞれ空気中 (air), 常温水に2週間 (rt2week), 常温水に4週間 (rt4week), 45°C恒温槽中の温水で2週間 (45°C2week), 45°C恒温槽中の温水で4週間 (45°C4week) 保管 (浸漬) し, 大気下で表面に付着した余分な水をクリーンワイプで除去した後, 引張試験を行った. 試験速度は1mm/minで, 剪断引張強さの条件で実施した. さらに, サンプル間で接着面積が異なる微細な変化を接着面積で規格化し応力で議論した. 図3は, 典型的な接着試料の応力-ひずみ曲線を示す. 大気中の乾燥サンプルと比較して, 水中に浸漬していた試料では破断応力ならびに, 接着エネルギー (応力-ひずみ曲線から得られる面積) が著しく小さいことが明らかとなった. さらに, 破断応力は浸漬時間が長いほど (2週間より4週間) 低下することが示唆された.

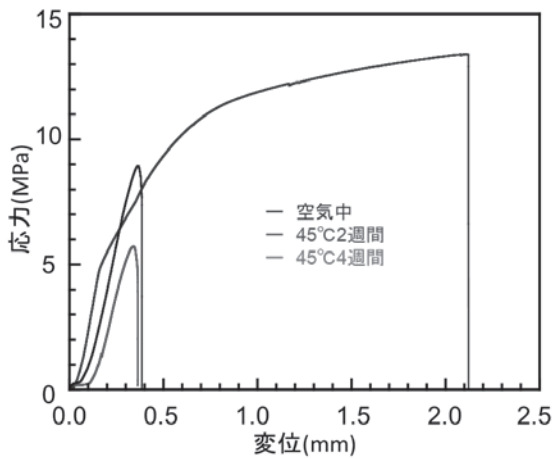


図3. 典型的な接着試料の応力-ひずみ曲線

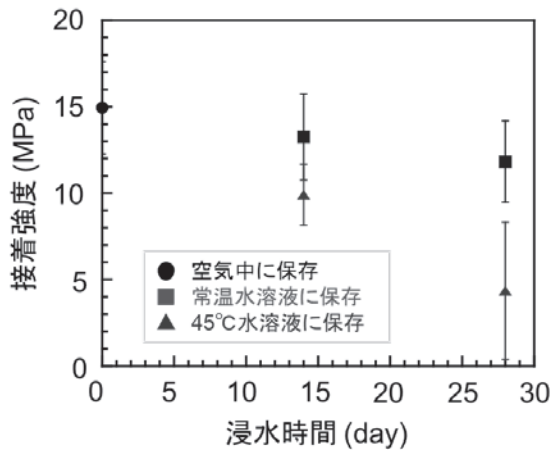


図4. 接着強度の浸水時間依存性

さらに, 浸漬時間と接着強度の関係を議論するために, 図4に接着強度 (破断応力) の浸水時間依存性を示した. その結果, いずれの条件においても浸水時間の増加に伴い接着強度の低下が見られた. さらに, 浸水時間が長いほど, 接着強度のばらつきが大きかった. これは, 浸水時間の増加に伴い接着層への浸水が増大するが, エポキシ樹脂内部に存在する構造の不均一性 (架橋の疎密) に起因したばらつきが生じたと考えることで説明出来る. 図4から分かるように高温の水中で保存されたサンプルほど接着強度は減少し, 浸水時間が長いほど接着強度は減少した. さらに, 後述する浸水経過観察で25°C, 45°Cは色素による拡散が見られなかったが薄く全体に染色が見られたことと, 図4の45°Cで保存されたサンプルにおいて接着強度が低下したことから, 水が基板の下から浸透する以外の異なった様式で水が拡散していったのではないかと考えた.

図5は種々の温度における接着剤への水浸透について検討した結果であり, 経過観察19日目の接着剤への水の拡散の様子を例に示している. 図中の黒色部分 (カラーでは赤紫色) は, 下端から水が浸水している部分を意味している. 水温75°Cで保存したサンプル(c)のみ明確な浸水による着色が確認され, 25°Cおよび45°Cの条件では共に色素染色による浸水は観測されなかった. 図6は水温75°Cにおける浸漬時間と浸水長の関係である. 浸水長は, 黒色部分 (カラーでは赤紫色) の下端からの距離を目視により決定し, 1サンプル3点以上を計測し, それらの10サンプルから平均を行った. 誤差はシンボルにエラーバーとして示している. 浸漬15日目以降から, 時間の経過に伴い浸水長の増加が確認された. 浸水長が時間に対して線形的に増加したことから, 接着剤内部へ一定の速度で水が拡散したと考えることが出来る. 一方, 25°Cおよび45°Cで浸漬した試料についても19日目以降, 継続して経過観察を行ったが57日経過後も色素による明確な浸水は確認されなかった.

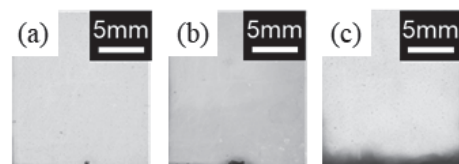


図5. 水温(a)25°C, (b)45°C, (c)75°Cで19日間浸水した接着サンプルの光学顕微鏡像

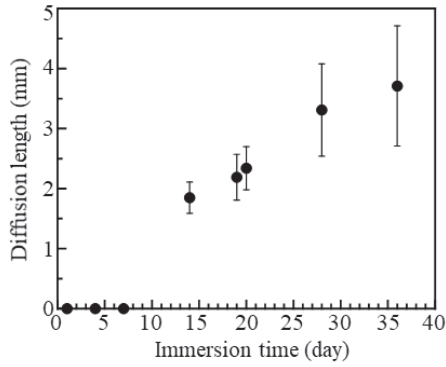


図6. 水温 75 °Cにおける浸漬時間と浸水長の関係

25 °Cおよび45 °Cにおけるエポキシ中の水の拡散係数は、それぞれ約1/45倍および1/10倍であることを考慮すると、巨視的な浸水が確認されなかったことは妥当であるといえる。

ガラスのみをローダミン水溶液に浸漬した場合と比較して、接着剤を挟んだ(a)および(b)の試料では、全体的に接着剤が色素によって薄く染色されていた。これは、水温 75 °Cで観測された巨視的な浸水とは異なる様式の浸水が低温 (25 °Cおよび45 °C) で起きていることを示唆している。さらに、室温で行ったバルク試料の密度測定では、浸漬時間の増加に伴い、試料密度が低下していた。これは、エポキシ接着剤よりも密度が小さい水で試料が膨潤したと考えることで説明出来き、室温においても浸水が起きていることを示している。

上述の予備的検討では、硬化条件 (硬化後の熱処理条件や湿度コントロール) が十分でないにもかかわらず、有意な差を示していた。そこで、目視による浸水長の計測だけでなく、色素であるローダミンBの染

色性と画像ピクセルを活かした解析法を検討したので以下に説明する。エポキシ接着試料は24時間常温で静置し、その後 130 °C、30分間アニール処理を行い完全に硬化させた。水の浸透現象は、色素の染み込みを追跡することで検討した。具体的には、試料は赤紫色の染色性があるローダミンB水溶液 (それぞれ 25, 45, 60 °C) に浸漬させ、経過観察を行った。

図7は光学顕微鏡観察に基づき評価した、種々の温度におけるエポキシ接着層に浸透した色素の様子である。接着層に対する水の拡散は、水溶液の温度および浸漬時間に依存することが示唆され、この結果は上述の結果とも一致している。また、極めて早い段階からガラス基板全体が薄く赤紫色を呈する染色と試料下端 (水との接触面) から時間とともに濃く呈色する染色の2種類の浸透が観測された。ここでは、それぞれの浸透を First Diffusion および Second Diffusion と定義した。さらに、詳細な議論を行うため、光学顕微鏡像を3原色(RGB)に分解し (図8)、赤紫色 (色素) の変化を追跡するため補色である緑色の輝度 (IntensityG) を用いて数値化した。前者の浸透挙動はバルク (水接触下端から4mm程度) における緑色の輝度変化から、後者は図9に示すとおり、ガウス関数でフィットした変曲点を浸水長として、それぞれ評価した。

図10は、60 °Cの条件におけるバルクの IntensityG の経時変化である。浸漬初期 (1~3日目) は、輝度が 250 付近で変化しない誘導期が存在することが示唆された。これは、前述の図6に示している浸水長が増加しない誘導期に対応しているといえる。さらに浸漬時間が経過すると、補色である Green

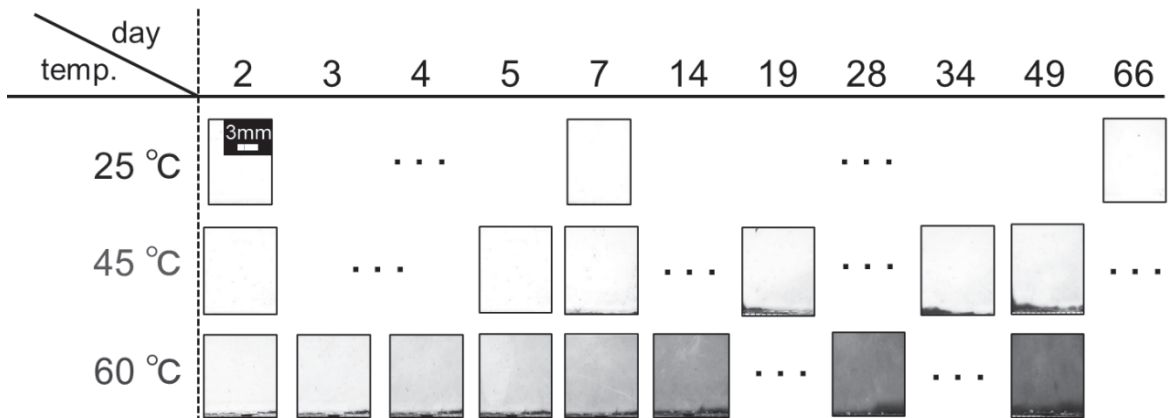


図7. 光学顕微鏡観察に基づき評価した、種々の温度におけるエポキシ接着層に浸透した色素の様子

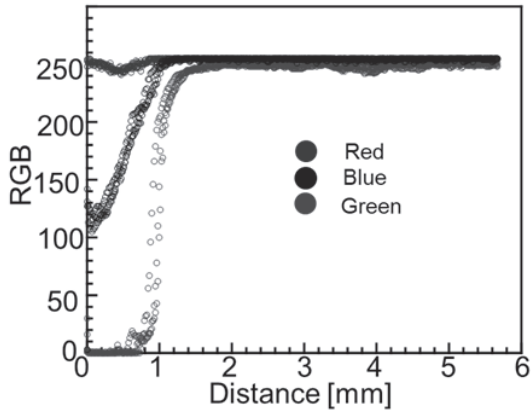


図8. 光学顕微鏡像を3原色(RGB)に分解したプロフィール

の輝度は徐々に減少,つまり赤紫色(本報告書では黒色で示している)が増加し,浸漬28日目付近で一定値に漸近した. この拡散はエポキシ樹脂の疎密部を通りぬけて拡散した水の動きであると予想される. 一方, 45 °Cの条件では顕著な変化は確認されていない. 図11はSecond Diffusion(変曲点)と浸漬時間との相関である. 図11から浸漬時間と共に水の拡散が進行し,その拡散速度は水温が高いほど大きいことが明らかとなった. この浸漬過程は,水と接触した下端近傍のエポキシ樹脂が水和によって加水分解を起こし,架橋構造が崩れたことに起因すると考えられる.

フィックの第2法則より内部への蓄積速度を次式を用いて導出した.

$$D = \frac{\pi}{16M_{\infty}^2} \left(\frac{M_t}{\sqrt{t}/h} \right)^2$$

ここで, M_{∞} は飽和時における Intensity_Green の値, M_t は時間 $t[s]$ において M_{∞} を100%にしたときの割合, h は膜厚 [cm] である.

さらに,エポキシ接着剤への水の拡散(基板下端からの浸水)を追跡した. 図11に基づき,アインシュタインストークスの式を用いて次式から導出した.

$$D = \frac{1}{2(t_2 - t_1)} \sum_{t_1}^{t_2} (|\vec{r}(t_2) - \vec{r}(t_1)|^2)$$

γ は浸水長 [cm] である.

温度60 °Cにおける First Diffusion の拡散係数は, $7.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ であった. 一方,水温が45 °Cと60 °Cの Second Diffusion の拡散係数はそれぞれ $0.26 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, $0.80 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり,エポキシ樹脂中における水の拡散係数と同程度であった. こ

れらのことより, First Diffusion ではバルク状態と異なる,つまり,界面に起因した水浸透が起きていると考えられる.

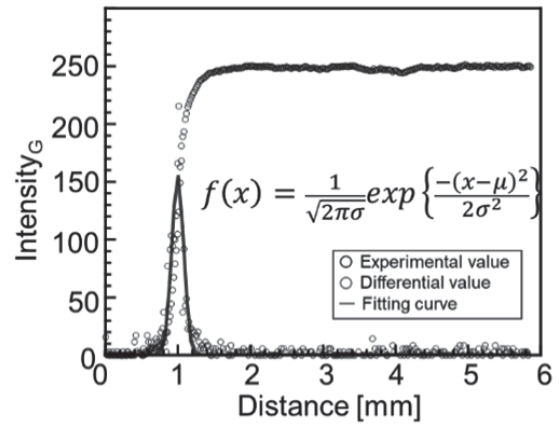


図9. Intensity_Gの微分値をガウス関数でフィットした例

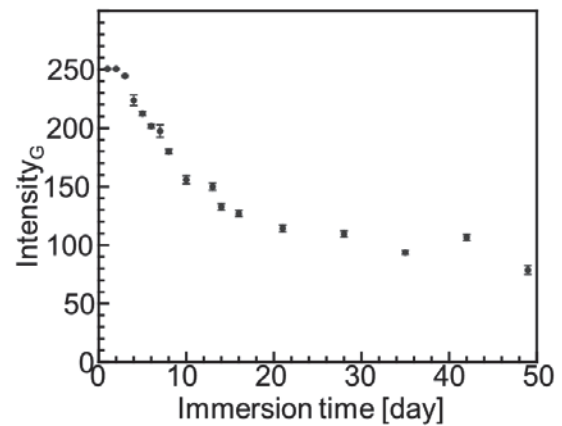


図10. 水温60 °Cにおける試料中央部の IntensityGの経時変化

各温度における浸漬時間と浸水長の相関

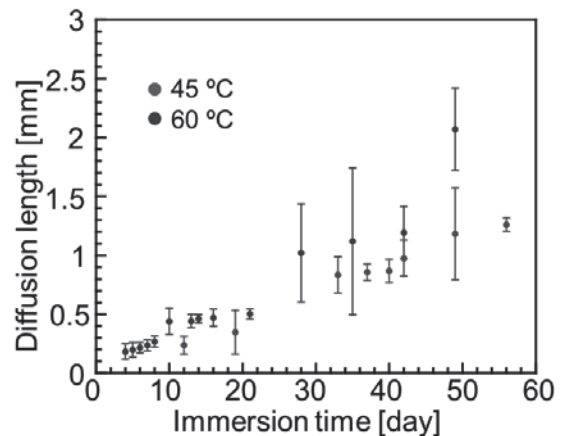


図11. 各温度における浸漬時間と浸水長の相関

別のアプローチとして、赤外吸収スペクトル測定に基づき、種々の温度の水に浸漬させたエポキシ樹脂の分子構造変化を計測した。その結果、浸漬温度の違いによる分子骨格の変化はほとんど観測されなかった。一方、25℃、45℃、60℃のいずれの温度においても3300cm⁻¹を中心としたOHの振動由来ピークが増大していたことから、水の影響を受けていることは明らかとなった。浸漬時間を1時間単位で細かく刻んで測定した場合、OHのピークは60℃が一番増大したことも明らかとなった。

これまで、水の浸透現象の観察を中心に拡散係数や浸透過程の違いに基づき、エポキシ樹脂/基板の界面に近傍における構造不均一性に由来すると考えられる水の偏析について議論してきた。ここでは、さらに直接的な評価を行うために、蛍光顕微鏡 (BX72, Olympus) を用いて (シリコン/エポキシ/シリコン) 接着試料の破断面観察を行った。

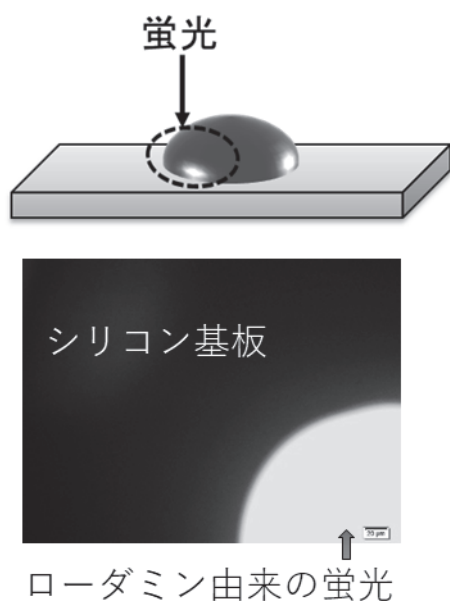


図12. シリコン基板上的ローダミンの蛍光顕微鏡観察

図12は、シリコン基板上に滴下したローダミンB水溶液を反射型の蛍光顕微鏡を用いて観察した蛍光像を示している。通常、ローダミンBはカラーでは黄色に発色して観察されるが、モノクロでは白い部分がローダミンで、黒い部分がシリコン基板を示していることがわかる。この結果に基づき、破断面の蛍光観察像について次に紹介する。

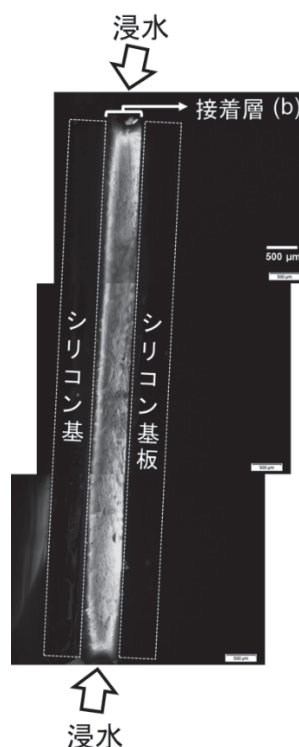


図13. ローダミンB水溶液 (60℃) に11日間浸漬させた (シリコン/エポキシ/シリコン) 接着試料の破断面の蛍光観察像

図13は接着厚み0.65mmで作製した (シリコン/エポキシ/シリコン) 試料断面の蛍光顕微鏡観察像を示している。同軸の光学顕微鏡観察から得られたシリコン基板の位置を白枠で示している。また、図13は破断面全体を観察するため位置をずらしながら測定した3枚の蛍光像を重ね合わせている。図12の結果から、白い部分がローダミン由来の蛍光である。樹脂とシリコン基板との界面近傍に白い部分 (蛍光) が観測されている。ローダミンBが水溶液として水分子と一緒に移動すると仮定すると、内部と比較して基板界面付近に水が濃縮していることが明確に示されている。また、水は端面 (図13においては「浸水」と記した上下部分) から浸透することを考えると、水と接触した面が著しく白い (蛍光を発している) ことは妥当であると考えられる。本結果を図7の光学顕微鏡観察像と比較すると、浸漬初期において薄く赤紫色 (モノクロでは灰色) を呈している部分は、界面に濃縮した水に対応しており、下端の濃い赤紫色 (モノクロでは黒色) は、水との接触面からの浸水に、それぞれ対応しており、界面にはバルクと異なる構造不均一性が存在しているといえる。

最後に、種々の膜厚（シリコン基板に挟まれた接着層厚）の試料を一定時間浸漬し、熱重量測定で重量減少から樹脂中の水の分率について検討した。これは、界面近傍の水の濃縮状態（偏析量）が変化しないと仮定すると、シリコン基板で挟まれた接着層の厚みを薄くするに伴い、全体積に対する界面の割合が増加する。そのため、基板に挟まれた接着層が均一な凝集状態ならびに物性であれば、膜厚変化に伴う含水率の変化は生じない。一方、不均一性を有する場合は、薄膜化に伴いバルクの占める割合が減少するので、界面に濃縮した水の影響が顕著になる。

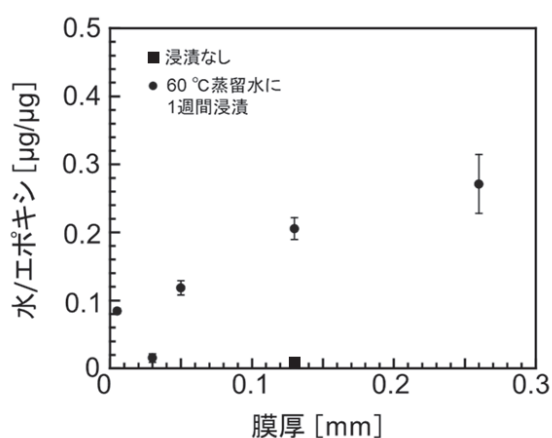


図1 4. エポキシ単位重量あたりの含水量の接着層厚依存性

図1 4は、エポキシ単位重量あたりの含水重量の接着層厚依存性を示している。接着厚みが 0.030 mm 以上の条件では上述の仮説に反して、膜厚の増加に伴い含水率が増加する結果が得られた。これは、今回行った実験では浸漬時間が 7 日間と十分に長い時間湿潤環境下に曝していたため、非フィックの拡散に従って水が拡散していると考えられる。これまでの研究においても、膜厚が大きくなるとエポキシ含水率が上昇することが知られており⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾、それは含水によってエポキシ内の極性基に水が結合し、分子鎖を押し広げ体積変化を生じさせるためと説明されている。今回の実験においても、バルクが割れることはなかったため、含水によって粘弾的な変形が生じたと考えられる。一方、膜厚が薄い試料（膜厚0.005 mm）においてのみ、含水率が増加している結果が得られた。これは薄膜化に伴い界面の割合が大きくなり含水率が増加することを反映して

いる。界面の領域が極微小の領域であるので、含水率の増加という界面に特徴的な現象が最も薄い膜でのみ観測されたことも十分に説明できる。本研究結果をサポートするデータとして中性子反射率測定ならびに中性子イメージング測定の結果も取得しており、基板との界面近傍にバルクとは構造がことなる領域が存在することを示唆している。現在、論文投稿に向けて詳細な解析を進めている。

以上、本研究の遂行により得られた成果は産業的にも極めて価値があり、接着のみならず「界面」を有する様々な分野において極めて重要な知見になると考えられる。

発表論文

- [1] D. Shomura, Y. Fujii, N. Torikai, Effect of Water Penetration on Adhesive Strength and Degradation at Adhesive Interface, *The Proceeding of The 8th International Symposium for Sustainability (IS2EMU)*, FP-34, 2018, Sep. Mie, Japan.
- [2] D. Shomura, Y. Fujii, N. Torikai, Mechanism of Water Diffusion in Epoxy Adhesive Layer, *The Proceeding of The 9th International Symposium for Sustainability (IS2EMU)*, F0-15, 2019, Sep. Mie, Japan.
- [3] 庄村大輝, 藤井義久, 鳥飼直也, 基板に挟まれたエポキシ系接着剤に対する水の拡散現象, 第 67 回レオロジー討論会, 2019 年 10 月.
- [4] 庄村大輝, 藤井義久, 鳥飼直也, エポキシ/基板界面における水の浸透機構, 第 58 回日本接着学会年次大会, 2020 年 6 月.

参考文献

- (1) P. Galvez, J. Abenojar, M. A. Martinez, Durability of Steel CFRP Structural Adhesive Joints with Polyurethane Adhesives, *Compos. B. Eng.*, Vol. 165, 2019, 1-9.
- (2) X. J. Fan, S. W. R. Lee, Q. Han, Experimental Investigations and Model Study of Moisture Behaviors in Polymeric Materials, *Microelectron. Reliab.*, Vol. 49, 2009, 861-871.
- (3) K. J. Wong, K. O. Low, H. A. Istar, M. N. Tamin, Thickness Dependent Non-Fickian Moisture Absorption in Epoxy Molding Compounds, *Microelectron. Reliab.*, Vol. 65, 2016, 160-166.
- (4) X. Zhang, Y. Wang, B. Wan, G. Cai, Y. Qu, Effect of Specimen Thickness on Water Absorption and Flexural Strength of CFRP Laminates Subjected to Water or Alkaline Solution Immersion, *Constr. Build Mater.*, Vol. 208, 2019, 314-325.