

報 文

ニトリルゴムを添加したエポキシ系接着剤の劣化機構の解析

川島 哲哉^{®*}, 杉本 俊彦^{**}, 小川 俊夫^{***}

Study on the deterioration of an epoxy-type adhesive containing nitrile rubber

Tetsuya KAWASHIMA^{*}, Toshihiko SUGIMOTO^{**} and Toshio OGAWA^{***}^{*}Kameyama branch, Nitto Analytical Techno Center Co., LTD., 919, Fuke, Kameyama-shi, Mie 519-0193^{**}Product Development Dept., Printed Circuit Div., Electric·Electronic Business Sector Nitto Denko Co., LTD., 919, Fuke, Kameyama-shi, Mie 519-0193^{***}Laboratory for Material Design Engineering, Kanazawa Institute of Technology, 7-1, Ohgigaoka, Nonoichi-machi, Ishikawa 921-8501

(Received 11 May 2000, Accepted 9 August 2000)

The mechanism of the deterioration process of an adhesive composed of nitrile rubber (NBR) and epoxy resin is discussed based on the techniques of differential scanning calorimetry (DSC), transmission electron microscope (TEM), FT-IR and GC. An accelerated test of the adhesive was carried out at 120°C and 100% relative humidity. It was found that the deterioration of the adhesive was mainly due to degradation of the NBR domain. The glass transition temperature of the adhesive became lower and the staining ability of OsO₄ for the NBR decreased with time. The degradation of the NBR was accelerated by decrease in the antioxidant content during curing step of the adhesive.

Keywords : transmission electron microscope; FT-IR; adhesive; nitrile rubber; deterioration.

1 緒 言

フレキシブルプリント配線基板 (FPC) は、パターンニングされた銅はく回路とポリイミドフィルムをはり合わせて構成されている。ポリイミドフィルムと銅はくとの間には絶縁層として高分子材料が用いられ、これは両者の接着剤としての働きをする。電子機器の小型化に伴い、FPC のパターン高密度化が進行し、それとともに、高温高湿下や高電圧下での使用により、発生するイオン移動が絶縁信頼性を著しく低下させることはよく知られている¹⁾。イオン移動は電気化学反応によるものであり、これらの研究によれば、それは電極反応に伴う電気化学列、電極反応に与える pH の影響、電極反応の反応速度の程度に起因するも

のとされている²⁾³⁾。また、樹枝状結晶 (デンドライト) を生成する金属イオンは銅金属自身から発生するもののみではなく、セラミック等の金属酸化物で構成された絶縁層が化学的に還元されて生ずることも報告されている⁴⁾。

高分子材料中での銅イオン移動の発生現象を正確に把握することは、接着剤である絶縁層の絶縁信頼性の向上において重要である。著者らは、FPC の絶縁材兼接着剤として用いられるニトリルゴム (NBR)/エポキシ樹脂系の高分子材料中における銅移動の成長挙動について研究してきたが⁵⁾、この研究の過程において接着剤の劣化に関する知見を幾つか得ることができた。そこで、この FPC の絶縁材兼接着剤として用いられる高分子材料の高温高湿下における経時的な劣化について系統的に研究を行った。一般に FPC 等の可動部に用いられる接着剤は、耐衝撃性や可撓性を付与する目的でエラストマーをエポキシ樹脂中にブレンドして使用することが多い⁶⁾⁷⁾。高温高湿下での長時間の使用は、移動の発生による絶縁信頼性の低下を引き起こすだけでなく、接着剤そのものの劣化を伴い、製品の機械

^{*} (株)日東分析センター亀山事業所: 519-0193 三重県亀山市布気町 919

^{**} 日東電工(株)電子材事業部門回路材事業部: 519-0193 三重県亀山市布気町 919

^{***} 金沢工業大学大学院工学研究科材料設計工学専攻: 921-8501 石川県石川郡野々市町扇が丘 7-1

的耐疲労性を著しく低下させる。

近年、様々な電子機器が自動車部品等のように過酷な温度や湿度の環境下で使用されるようになってきており、高温高湿下での長期間の使用に耐え得る FPC の要求が高まっている。高温高湿下での使用による FPC の機械的耐疲労性の低下は、主として接着剤の劣化によるものであり、接着剤の劣化のメカニズムを解明することは、製品の設計においても非常に重要である。しかし、エポキシ樹脂や各種エラストマーのそれぞれ単独での劣化については多くの報告例が見られるものの^{8)~11)}、ブレンド系複合材料の劣化についての報告は少なく、ポリエステル繊維/NBR の複合材料におけるポリエステル部分の劣化に関する研究などが散見されるにすぎない¹²⁾。

本研究では、NBR/エポキシ樹脂系接着剤の高温高湿下における劣化を加速寿命試験を用いて再現し、示差走査熱量計 (DSC)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、ガスクロマトグラフ (GC) 等の種々の分析機器を用い、劣化による経時的な組成変化を追跡することにより、そのメカニズムを解明した。また、その劣化と NBR 中の酸化防止剤との関係についても明らかにすることができたので報告する。

2 実 験

2.1 評価試料

加速試験を行うための評価用試料として、接着剤には、第三モノマーとしてアクリル酸を共重合させた NBR と、難燃性をもたすために臭素化したエポキシ樹脂を、重量比でおよそ 20 : 80 の割合で配合したブレンドポリマーを使用し、ポリイミドフィルム上に 25 μm の膜厚で塗工した後、100℃ の乾燥機中で 3 時間の加熱処理により硬化させたものを用いた (評価試料 A)。また、接着剤にブレンドされている NBR のみの劣化の状態を調べるため、10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 5 mm の直方体状に切断した NBR (評価試料 B) と、NBR をいったんクロロホルムに溶解しアルミシャーレ上で膜厚約 10 μm の薄膜状にしたもの (評価試料 C) も、それぞれ同様に 100℃、3 時間の加熱処理を行い比較試料として用いた。ゴムの熱劣化やオゾン劣化がその極表面で起こる¹³⁾ことから、評価試料 B、C は NBR のみの劣化の状態とともに、その膜厚の違いによる劣化の差異を調べるための試料として用意した。そのほかに、接着剤に使用されているエポキシ樹脂のみを約 25 μm の膜厚で塗工し、100℃ の乾燥器中で 3 時間の加熱処理により硬化させたもの (評価試料 D) も用意した。これらの試料について、TEM、DSC 及び FT-IR 測定を行った。

更に、接着剤の硬化を目的とした加熱処理過程における NBR 中の添加剤 (酸化防止剤) の挙動について調べるため、上述した評価試料 A、B、C の 3 試料について、

100℃ の加熱処理時間を 0 ~ 3 時間の間で変更したものそれぞれ用意し、GC/FT-IR 及び水素炎イオン化検出器付き GC (GC-FID) 測定試料とした。

2.2 加速試験

加速寿命試験装置にはタバイエスベック製 TPC-411 を用い、120℃/100% 相対湿度 (RH) の雰囲気下に評価試料 A、B、C、D を放置した。120℃/100% RH の試験槽内の圧力は 120℃ の水の蒸気圧に相当し、2.0 kg/cm² に保たれている。また、加湿水には蒸留水を使用した。

2.3 測定装置

評価試料 A である接着剤について加速試験前後の内部構造の変化を確認するため、TEM 観察を行った。TEM は日立製作所製 H-800 を用いた (加速電圧 100 kV)。まず試験片をエポキシ樹脂 (Spurr, Polyscience 製) 中に 70℃ $\times$ 8 時間の硬化条件で包埋し、超ミクロトーム (MT-6000, Sorvall 製) にて室温で約 80 nm 厚に切削した。次に切片を TEM 用グリットですくい、自然乾燥させた。乾燥後、4% のオスミウム酸存在下の蒸気雰囲気中で切片に染色処理を施した (40℃ $\times$ 2 時間)。上記処理後グリットを蒸留水中でリンスし、付着している余分な染色剤を取り除いた。染色処理の目的は、接着剤中のゴム成分とマトリックスのエポキシ成分を、TEM 観察下で明りょうに区別するためである。この場合、ゴム成分に染色剤のオスミウム酸を作用させ、エポキシ樹脂との密度差を顕著なものにし、コントラストの違いとして両者が視覚化可能となる。

DSC にはセイコーインスツルメンツ製 DSC220 を用い、昇温スピードを 10℃/min とし、評価試料 A である接着剤と評価試料 D であるエポキシ樹脂のみの硬化物についてガラス転移温度 (T_g) を測定し、加速試験によるその変化の有無を調べた。各試料の T_g は接線法により求めた。

評価試料 A、B、C について、その化学構造の変化を調べるため、FT-IR による測定を行った。FT-IR には Bio-Rad 製 FTS-45 を用い、各試料の表層部を片刃ナイフで切削し KBr 錠剤法により測定試料を作製した後、8 cm⁻¹ の分解能で測定を行った。

また、硬化を目的とした加熱処理による NBR 中の添加剤 (酸化防止剤) の挙動を調べるため、評価試料 A、B、C の 3 試料について 100℃ の加熱処理時間を 0 ~ 3 時間の間で変更したものを用意し、クロロホルムにより可溶分をそれぞれ抽出した。抽出成分の分離を GC により行い、検出器に FT-IR 及び水素炎イオン化検出器 (FID) を用いて各分離成分の定性、定量を行った。GC/FT-IR には Bio-Rad 製 Tracer を、GC/FID には Hewlett-Packard 社製 5890 Series II を用いた。また、クロロホルム抽出は、各試料 0.1 g に 10 ml のクロロホルムを加え 10 分間振り混

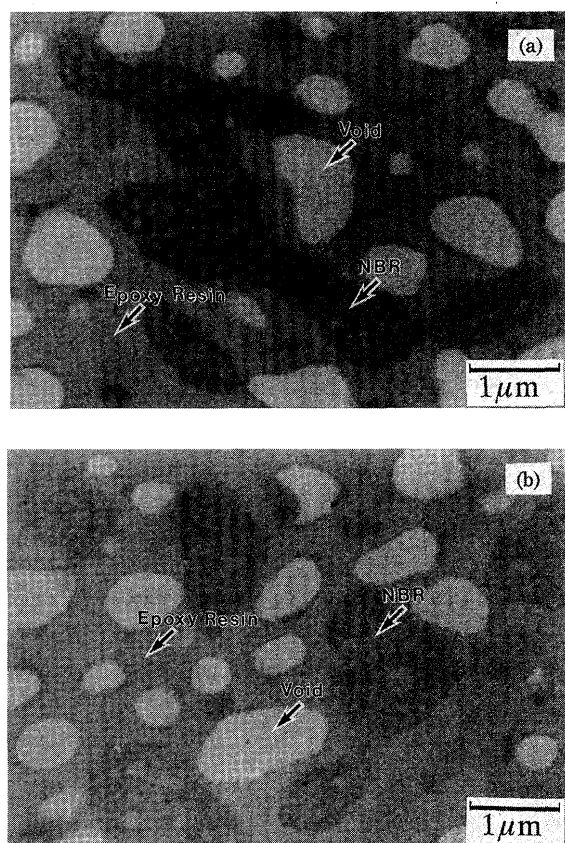


Fig. 1 TEM photographs of the adhesive, (a) before the accelerated test and (b) after the accelerated test for 300 h

The darkest field, gray field and the brightest field indicate NBR rich domain stained with OsO_4 , epoxy resin and void. After the accelerated test for 300 h, NBR rich domain is shown lighter contrast than that before the accelerated test.

ぜて行った。評価試料 A はポリイミドフィルムよりく離れた接着剤層を、評価試料 C はアルミシャーレよりく離れた NBR 層を抽出試料とした。評価試料 B は表層部を片刃ナイフで切削し、その切削片を抽出試料とした。

3 結果及び考察

3.1 TEM 観察結果

Fig. 1(a) に評価試料 A である加速試験前の接着剤内部の TEM 像を、Fig. 1(b) に加速試験 300 時間後のそれを示す。両試料とも NBR はオスミウム酸により染色され、マトリックスであるエポキシ樹脂の部分よりも濃いコントラストで観察されているが、300 時間後のものではオスミウム酸に対する染色能が低下し、前者と比較し淡いコントラストとなっている。両試料において最も明るく見える箇所は接着剤中に存在する空げきである。オスミウム酸は不飽和炭化水素中の二重結合部に特異的に反応することが知られており、NBR へのオスミウム酸の反応性は、ブタジ

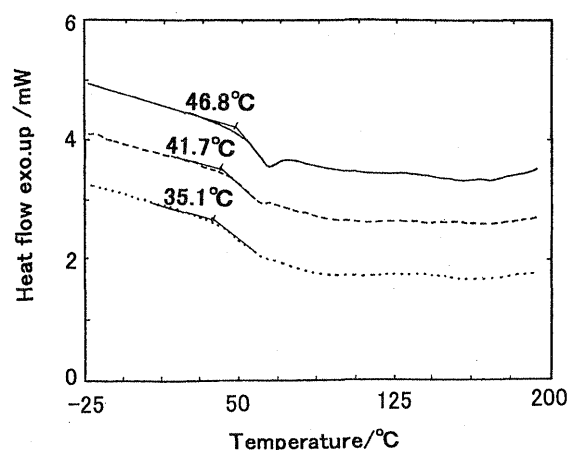


Fig. 2 DSC curves of the adhesive

The temperature indicated T_g .

—: before the accelerated test; ----: after the accelerated test for 100 h;: after the accelerated test for 300 h

Table 1 T_g of the adhesives (Sample A) and epoxy resin (Sample D) before and after the accelerated test

	$T_g/^\circ\text{C}$	
	Adhesive (Sample A)	Epoxy resin (Sample D)
Before the accelerated test	46.8	135.9
After the accelerated test for 100 h	41.7	147.0
After the accelerated test for 300 h	35.1	147.2

エン含量に比例することが確認されている¹⁴⁾。これらのことから、加速試験 300 時間後のものでは、NBR 中の主鎖の二重結合部が酸化されたため、オスミウム酸の染色能が試験前のものに比べ低下し、TEM 観察下でのコントラストにも反映されたものと考えられる。

3.2 DSC 測定結果

Fig. 2 に評価試料 A の DSC 曲線を示す。また、Table 1 には DSC 曲線から接線法により求めた評価試料 A と D の T_g を示す。評価試料 A の T_g を測定したところ、加速試験前では 46.8°C、加速試験 100 時間後では 41.7°C、加速試験 300 時間後では 35.1°C となっており、加速試験の時間により T_g に差異が認められた。この結果より、加速試験 100 時間後では試験前のものに比べ 5.1°C、300 時間後のものでは 11.7°C も T_g が低下していることが判明し、加速試験により接着剤の T_g が低下することが明らかとなった。この T_g の低下は、加速試験により接着剤成分であるエポキシ樹脂及び NBR の分解が起こっていることを示唆している¹⁵⁾。しかし、この接着剤に使用されているエポキ

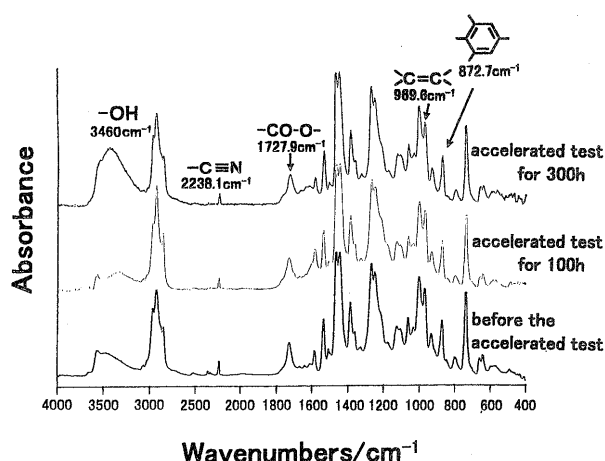


Fig. 3 FT-IR spectra of the adhesive before and after the accelerated test

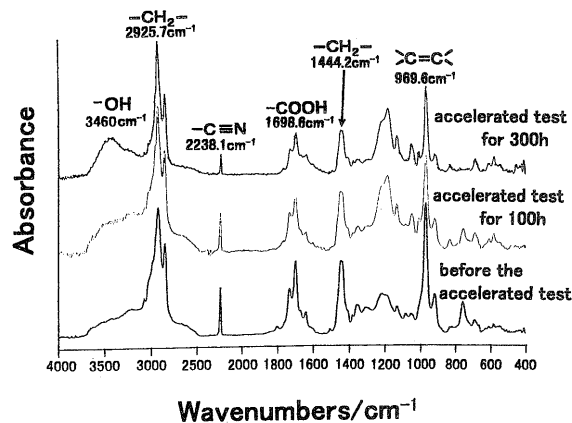


Fig. 4 FT-IR spectra of the thin film of NBR before and after the accelerated test

シ樹脂のみの硬化物（評価試料 D）を、同様に加速試験を行っても T_g の低下は全く見られず、逆に架橋が進みこれが高くなる傾向が確認されている。このことから、接着剤の T_g の低下は NBR の分解に起因しているものと考えられる。

3.3 FT-IR による測定結果

Fig. 3 に評価試料 A, Fig. 4 に評価試料 C の加速試験による経時的な赤外スペクトルの変化を示す。また、Table 2 には、評価試料 A である接着剤の赤外スペクトル (Fig. 3) より得られた NBR 中のニトリル基 (2238 cm^{-1})、炭素-炭素二重結合 (1,4トランス結合, 970 cm^{-1})、エステル基 (1728 cm^{-1}) のフェニル基 (873 cm^{-1}) に対する吸収強度比を示す。Table 3 には、評価試料 C の赤外スペクトル (Fig. 4) より得られたニトリル基 (2238 cm^{-1})、炭素-炭素二重結合 (1,4トランス結合, 970 cm^{-1}) のメチ

Table 2 The IR absorption intensity ratio of the functional groups in the adhesive (Sample A) before and after the accelerated test

The IR absorption intensity ratio of each functional group to that of phenyl group (Sample A)			
	$>\text{C}=\text{C}<$	Nitril group	Ester group
Before the accelerated test	1.55	0.356	0.728
After the accelerated test for 100 h	1.47	0.300	0.658
After the accelerated test for 300 h	1.44	0.261	0.572

The reference IR absorption intensity is phenyl group.

Table 3 The IR absorption intensity ratio of the functional groups in the thin film of NBR (Sample C) before and after the accelerated test

The IR absorption intensity ratio of each functional group to that of methylene group (Sample C)		
	$>\text{C}=\text{C}<$	Nitril group
Before the accelerated test	1.11	0.436
After the accelerated test for 100 h	0.729	0.321
After the accelerated test for 300 h	0.686	0.170

The reference IR absorption intensity is methylene group.

レン基 (2926 cm^{-1}) に対する吸収強度比を示す。評価試料 A のエステル基は、NBR に共重合しているアクリル酸由来のカルボキシル基とエポキシ基との反応に基づくものである。フェニル基はエポキシ樹脂の骨格構造に由来するもので、臭素化により四置換体となっている。評価試料 A, C 共に、NBR 中の炭素-炭素二重結合及びニトリル基の吸収強度比が、加速試験により経時的に低下していることが判明し、試料 A では、エステル基の吸収強度比も低下していることが分かった。また、Figs. 3, 4 の赤外スペクトル中 3460 cm^{-1} の水酸基の吸収強度が、加速試験により増加していることも明らかとなった。これらのことより、接着剤の劣化はマトリックスであるエポキシ樹脂の劣化よりも、ブレンドされた NBR の劣化のほうが早く起こり、NBR 中の炭素-炭素二重結合やニトリル基及び、NBR 中のカルボキシル基とエポキシ基との反応に基づくエステル基の部分で、劣化反応が起こるためと考えられる。

NBR 等のジエン系ゴムの劣化については多くの報告¹⁶⁾が見られ、大別して熱劣化⁸⁾¹⁷⁾、光劣化¹¹⁾¹⁸⁾、オゾン劣化¹³⁾¹⁹⁾の 3 種に分けられる。これらの文献によれば、ポリマーはペルオキシラジカル反応により主鎖は開裂を受け、分子量の低下が起こり、分子中には酸化反応により種々の官能基が新たに生成するとされている。本実験では加速寿

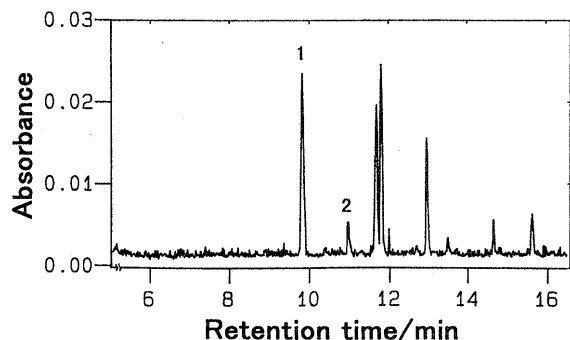


Fig. 5 GC/FT-IR chromatogram of the extract from conglomerate of NBR with chloroform

The peak 1 and 2 show antioxidants (2,4-di-*tert*-butylphenol and 2,4,6-tri-*tert*-butylphenol).

命試験装置は遮光されており、ゴムの劣化は熱的な要因によるところが大きいものと考えられる。しかし、試験装置内は更に加湿及び加圧条件下にあるため、NBR中の二重結合は容易に酸素と反応し切断され、エステル基は加水分解されカルボキシル基が生成する。接着剤の水酸基の吸収強度が加速試験により増加しているのは、エポキシ樹脂やNBRの吸水による影響と、カルボキシル基の生成によることが考えられる。また、ニトリル基の減少も見られ、特に評価試料Cにおいてはメチレン基との相対強度比が、加速試験300時間後において初期の約40%にまで低下していることが明らかとなった。ポリアクリロニトリル(PAN)の熱分解では、隣接したニトリル基をつなぐ共役化重合反応の起こる温度は200~300℃とされている²⁰⁾²¹⁾。この反応が加速試験の過程で起こっているとは断定できないものの、NBR中に共重合成分としてアクリル酸を加えているため、この部分を開始点としてニトリル基の重合が、予想より低温領域でより速く進行していることが考えられる。これに対し、10 mm × 10 mm × 5 mmの直方体状に切断したNBRの評価試料Bについては、加速試験前と加速試験300時間後において両者の赤外スペクトルに全く変化が認められなかった。

3・4 GC/FT-IR 及び GC-FID による測定結果

Fig. 5に加熱処理を全く行っていない評価試料Bの、クロロホルム可溶分のGC/FT-IRによる官能基クロマトグラムを示した。また、クロマトグラム中に示した1のピークの赤外スペクトルをFig. 6(a)に、2のピークの赤外スペクトルをFig. 6(b)に示した。その結果、1のピークは2,4ジ-*tert*-ブチルフェノールであり、2のピークは2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノールであることが明らかとなり、NBR中には元々これらの酸化防止剤が含まれていることが確認された。そこで、評価試料A, B, Cにおいて、硬化を目的とした加熱処理過程における両酸化防止剤の挙動

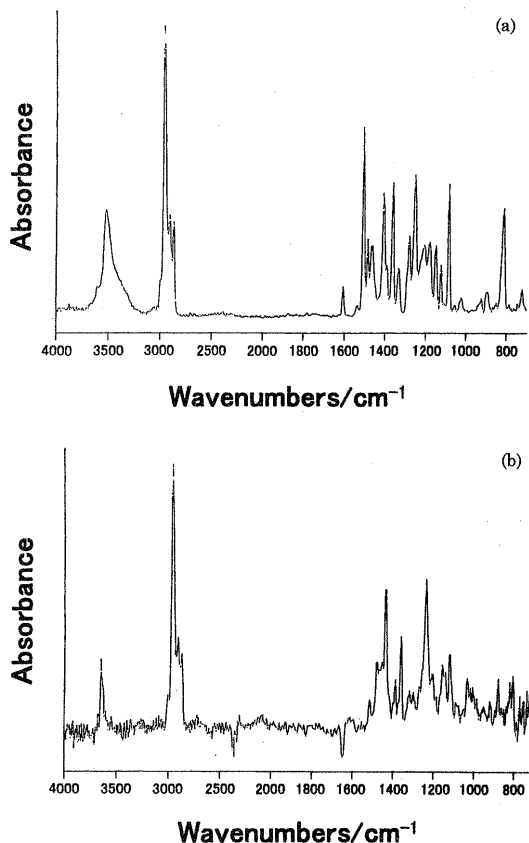


Fig. 6 FT-IR spectra (a) of the peak 1 in GC/FT-IR chromatogram shows 2,4-di-*tert*-butylphenol, spectra (b) of the peak 2 shows 2,4,6-tri-*tert*-butylphenol

を調べるため、100℃での加熱処理時間を変えたものについて、GC-FIDにより測定を行い、酸化防止剤の含有量を調べた。その結果をFig. 7に示す。接着剤である評価試料Aでは100℃での加熱処理において、1.5時間後には2種類の酸化防止剤共にその含有量は初期値の10%以下であり、NBRの薄膜である評価試料Cについても、3時間後には両酸化防止剤共に初期値の30%前後と急激にその量が減少していることが明らかとなった。このことから、接着剤の硬化を目的とする加熱処理過程において、酸化防止剤のほとんどが気化しNBR中より消失してしまうものと考えられる。このため、NBRの熱酸化により発生するペルオキシラジカルが捕そくされず、特に炭素-炭素二重結合部の酸化反応による切断がより加速されているものと判断される。

これに対し、10 mm × 10 mm × 5 mmの直方体状のNBRである評価試料Bの表面切削片では、100℃、3時間の加熱処理後においても両酸化防止剤共に初期値の70%前後の含有量を保っていることが判明した。これは表層部に存在する酸化防止剤が気化していくとともに、内部に存在する酸化防止剤が表層部へブローミングすることによるものと考えられる。このために、評価試料Bでは加速試

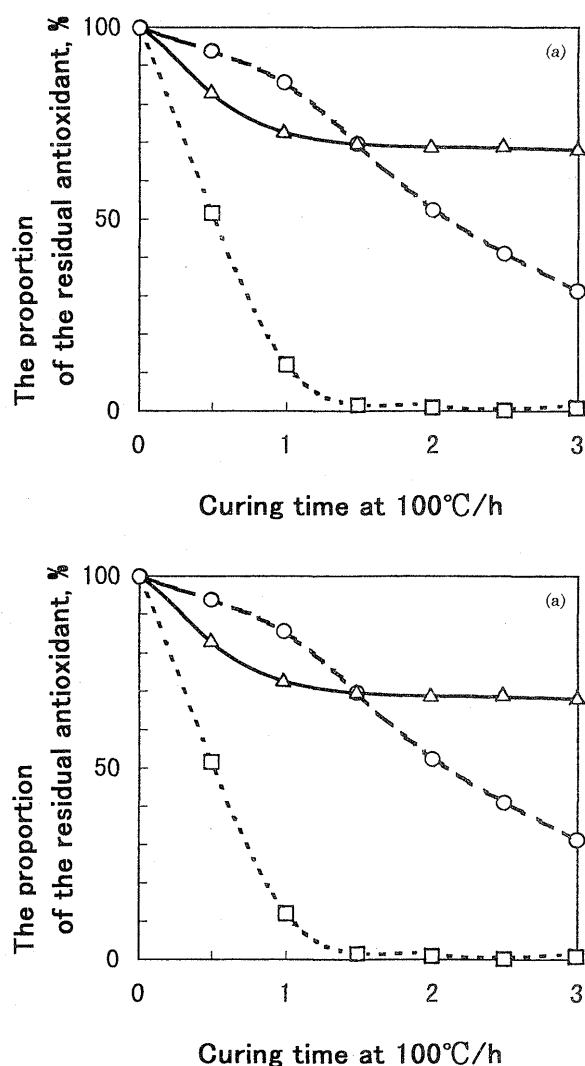


Fig. 7 Relationship between curing time at 100°C and proportion of the residual antioxidant in comparison with non cured them

(a): 2,4-di-*tert*-butylphenol; (b): 2,4,6-tri-*tert*-butylphenol; ○: adhesive (Sample A); △: conglomerate of NBR (Sample B); □: thin film of NBR (Sample C)

験前後において、劣化に起因するような炭素-炭素二重結合やニトリル基の赤外吸収強度の低下等のスペクトル上の変化が見られなかったものと推察される。

高温高湿下での使用における FPC の劣化は、主としてポリイミドフィルムと銅パターンの接着剤兼絶縁材である高分子材料が劣化することにより引き起こされる。本実験に使用したエラストマーとして、NBR をブレンドしたエポキシ系接着剤の場合、高温高湿下における接着剤の劣化は、ミクロ相分離構造を形成する NBR の劣化によるものと判断される。この NBR の劣化は、炭素-炭素二重結合の酸化反応による切断、NBR 中に第 3 モノマーとして共

重合させたアクリル酸とエポキシ基との反応によりできたエステル基の加水分解、更にはニトリル基の減少である。また、酸化防止剤として添加されている 2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノールと 2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノールが、接着剤の硬化を目的とする加熱処理過程においてほとんどが気化し消失してしまうことが判明し、NBR の熱酸化により発生するペルオキシラジカルが捕そくされず、特に炭素-炭素二重結合部の酸化反応による切断が、より加速されているものと判断される。加速試験による接着剤の T_g の低下や、TEM 観察下における NBR へのオスミウム酸の染色能の低下は、NBR 中の炭素-炭素二重結合の切断が要因であるものと考えられる。

(1998 年 11 月, 第 3 回高分子分析討論会にて一部発表)

文 献

- 1) 津久井 勤, 山口元男, 横須賀洋児: 東海大学紀要, **34**, 139 (1994).
- 2) 津久井 勤, 横須賀洋児: プリント回路学会誌, **9**, 190 (1994).
- 3) 大島利行: 回路実装学会誌, **10**, 80 (1995).
- 4) G. Harsanyi: *Int. J. Microcircuits & Electronic Packaging*, **16**, 207 (1993).
- 5) 川島哲哉, 杉本俊彦, 小川俊夫: マテリアルライフ, **11**, 71 (1999).
- 6) 三宅康文, 真崎史郎: 日東技報, **30**, 32 (1992).
- 7) 柴田 勲, 日比野 豊: サーキットテクノロジー, **3**, 296 (1988).
- 8) M. Celima, D. K. Ottesen, K. T. Gikken, R. L. Clough: *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 15 (1997).
- 9) V. Guegven, L. Audouin, J. Verdu, B. Pinel: *Polym. J.*, **30**, 1157 (1994).
- 10) D. J. Carlsson, S. Chmela, D. M. Wiles: *Makromol. Chem.*, **27**, 139 (1989).
- 11) C. Adam, J. Lacoste, J. Lemaire: *Polym. Degrad. Stab.*, **27**, 85 (1990).
- 12) K. R. Carduner, M. C. Paputa Peck, R. O. Carter, P. C. Killgoar, Jr.: *Polym. Degrad. Stab.*, **26**, 1 (1989).
- 13) 原 孝美, 小川俊夫, 大沢 敏, 中村昭二, 吉田 安德, 峯岸敬一: マテリアルライフ, **10**, 93 (1998).
- 14) 加藤嵩一: *Electron Microsc.*, **19**, 1 (1970).
- 15) 藤本悦子, 中村邦雄: 高分子論文集, **51**, 612 (1994).
- 16) 倉増 一: 日本ゴム協会誌, **67**, 798 (1994).
- 17) G. Ahlblad, K. Jacobson, B. Stenberg: *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, **25**, 464 (1996).
- 18) X. Jouan, C. Adam, D. Fromageot, J. Gardette, J. Lemaire: *Polym. Degrad. Stab.*, **25**, 247 (1989).
- 19) 大崎徹郎, 石橋 剛, 梅崎義臣, 北 直子: 福岡県福岡工業試験場研究報告, **1984**, 61.
- 20) I. Shimada, T. Takahagi: *J. Polym. Sci.*, **24**, 1989 (1986).
- 21) 神戸博太郎: “高分子の熱分解と耐熱性”, p. 245 (1974), (培風館).

要 旨

高温高湿環境下でニトリルゴム (NBR)/エポキシ樹脂系接着剤の加速寿命試験を行い, 接着剤の劣化について検討した. その結果, 接着剤のガラス転移温度 (T_g) の低下や透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察下における NBR へのオスミウム酸の染色能の低下が認められ, 接着剤の劣化はマイクロ相分離構造を形成している NBR の劣化に起因することが判明した. NBR の劣化としては主に酸化反応による炭素-炭素二重結合部の切断であるが, そのほかにニトリル基や NBR 中に変性されたアクリル酸とエポキシ基との反応でできたエステル基の減少も確認された. また, NBR 中の酸化防止剤が接着剤の硬化を目的とする加熱処理過程で気化してしまうことにより, この劣化は更に加速されていることが分かった.