

## 低収縮性可視光硬化型接着剤「LCR0641」

機能製品研究所 接着剤グループ 寺井宏介

### 1 はじめに

アクリル系光硬化型接着剤は速硬化性を有し、多種被着体に対して良好な接着強度を示すことから広範囲の用途で使用され、その消費量は年々増える傾向にある。当社においてもアクリル系可視光硬化型接着剤「ラックストラック」はアクリルやポリカーボネートなどのUVを通さない材料の上から光照射して硬化可能であること、可視光はUVに比べて安全であることなどに好評を得て、瞬間接着剤「アロンアルファ」シリーズ、ホットメルト系接着剤「アロンメルト」シリーズと並ぶ重要製品へと成長した。

現時点で光硬化型接着剤の主力はアクリル系であるが、ラジカル重合を利用していることもあり硬化収縮率が大きく（一般に>5%）接着時に厳密な位置固定精度が要求される用途には適用が困難であることが一つの欠点となっている。当社としてもこの問題を解決すべくフィラーを配合し硬化収縮率の低減を図った「LCR0639」（硬化収縮率4.3%）を開発・上市しており、接着時に光軸のずれを嫌う光ピックアップ用途などで実績を挙げている。しかしながらこうした用途をはじめとしてさまざまな用途において接着時の位置固定精度への要求は日増しに高まってきており、それに伴い接着剤に対する硬化収縮率低減へのニーズは尽きることがなく、「LCR0639」でも対応できなくなるケースが出てくることは想像に難くない。こうした背景を考慮し、アクリル系光硬化型接着剤としては画期的である硬化収縮率3%以下の「LCR0641」を開発したので紹介する。

### 2 硬化収縮率低減の方法

アクリル系光硬化型接着剤の硬化収縮は主成分であるアクリル系オリゴマー、モノマーの二重結合が重合して単結合でつながった高分子量化合物に変化し、それに伴い比重が増大することにより発生する。一般に硬化収縮率は一般に式1のように定義される。

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = \frac{\text{硬化物比重} - \text{硬化前比重}}{\text{硬化物比重}} \times 100 \quad (1)$$

すなわち、硬化収縮率を低減するには配合物中の二重結合数を減らせば良いことがわかる。低収縮性オリゴマー、モノマーの選定、配合でもある程度の硬化収縮率低減を達成できるが、樹脂成分に対して硬化時に収縮しないフィラーを大量に配合すればより効果的であるのは明らかである。またフィラーを配合する

ことにより硬化収縮率低減のほかに線膨張率の低減、耐熱性の向上を図ることも可能である。

### 3 フィラーの選定

フィラー配合により硬化収縮率の低減を図るわけであるから、当フィラーの選定が最重要ポイントとなることはいうまでもない。フィラーになりうるものとして有機系（アクリル系ポリマーなど）、無機系（シリカ、アルミナなど）を問わず、形状、粒径、製法などの異なるものが多数市販されているが、配合率を高めても粘度上昇が少ない、硬化速度、接着強度を低下させない

安定分散できる（沈降、浮上が少ない）などの特色を有するものが理想的である。配合率を向上させる観点で考慮すると、平均粒径が大きい、粒度分布が広い、無孔質（比表面積が小さい）などの特色を有するフィラーが適すると考えられる。また、安定分散の観点からフィラーを選定する場合、ストークスの式（式2）を参考にすることができる。

$$v = \frac{g(s - )d^2}{18} \quad (2)$$

v：フィラーの沈降速度、g：重力加速度

s、：フィラーおよびベース樹脂組成の比重

d：フィラーの粒径、：ベース樹脂組成の粘度

上式は粒子が真球状であるものとして算出されたものであるもので実際の沈降速度とは一致しないが、フィラーの沈降速度を決定する主な要因はベース樹脂との比重差のほかベース樹脂粘度、フィラーの粒径と考えることができる。よって、ベース樹脂の粘度は可能な限り高めに設定しておくのが望ましく、フィラーの平均粒径は増粘性とのバランスを考慮しながら小さくすればよいことになる。しかし、実際にフィラー沈降防止に最も効果的なのはベース樹脂成分との比重差の少ないフィラーを用いることにほかならない。フィラーとして一般に用いられている材料の比重を表1に示す。

アクリル系ベース樹脂の比重は一般に1.0～1.1であり、表1からはアクリル系ポリマーが最も適したフィラーとなりそうであるが、経時的にポリマーが膨潤して増粘し、保存安定性が悪かった。また次に比重差の少ない真比重0.8のガラスバルーンは配合率を高めた場合でも粘度上昇は少なかったものの、硬化速度がベース樹脂と比較して大幅に低下したため光硬化型接着剤のフ

ィラーとしては不適と判断した。その一方でシリカ、特に非晶質シリカは樹脂成分との比重差がこれらに比べると大きいものの、以下に述べるようにフィラー配合率を高めて硬化収縮率を低減する用途に適していることが判明した。

表1 代表的なフィラーの比重

フィラーの種類	真比重
ガラスパルーン	0.2~0.8
アクリル系ポリマー	1.1~1.2
非晶質シリカ	2.2
結晶性シリカ	2.6
タルク	2.6~2.8
マイカ	2.7~2.9
アルミナ	4.0

#### 4 シリカを用いた配合検討

シリカをフィラーとして用いる場合にアクリル系ベース樹脂とフィラーの比重を考慮するとベース樹脂の硬化収縮率を半分にするにはシリカの配合率を約70wt%にまで高めなければならないことがわかる。シリカの配合率を高めた場合に接着剤の物性、性能に与える影響を調べるため、非晶質あるいは結晶性シリカとこれらのシリカの沈降を防止するために一次粒子平均径14nmのヒュームドシリカを一定の割合で混合したものを樹脂組成に配合して初期粘度、光硬化性、接着強度を評価した。検討に用いたベース樹脂の特性値を表2に示す。

表2 ベース樹脂組成の物性

評価項目	特性値
粘度(mPa・s)	1,000
硬化収縮率(%)	6.6
光硬化性(mJ/cm <sup>2</sup> )	3,000
ガラス/ガラス接着強度(MPa)	10.4
ガラス/PPS接着強度(MPa)	9.1

光硬化性・・・2mm厚の接着剤層の硬化に必要な積算光量

接着強度・・・引張りせん断強度

PPS・・・ポリフェニレンスルフィド

##### 4.1 シリカ配合率と粘度の関係

非晶質あるいはシリカとヒュームドシリカの混合系にて配合率を変化させた場合の初期粘度を図1に示す。本検討例では非晶質、結晶性を問わずシリカの配合量を70wt%にまで高めても粘度は30,000mPa・s程度と実用性を維持しており非晶質シリカの粒径や比表面積を適切に選択すれば高配合に適していることを確認した。

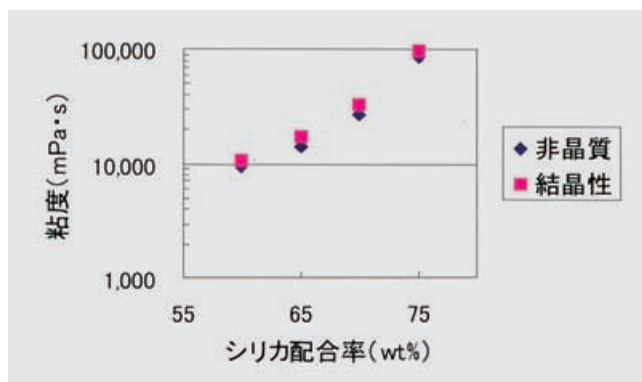


図1 シリカ配合率と初期粘度の関係

##### 4.2 シリカ配合率と光硬化性の関係

樹脂成分にシリカを配合すると液は乳白色となるため光透過性の低下、すなわち硬化速度の遅延が懸念される。そこでフィラー配合率を変化させた場合に2mm厚の接着剤層の硬化に必要な積算光量がどのように変化するか評価を行った。図2に示したように、予想に反してシリカの配合率を高くすると硬化に必要な積算光量が大幅に減少しシリカの配合が硬化速度の向上にも有効であることがわかった。さらに、結晶性シリカと非晶質シリカでの比較検討を行った場合に、非晶質シリカの方が光硬化性向上に対してより有効であることも明らかとなった。

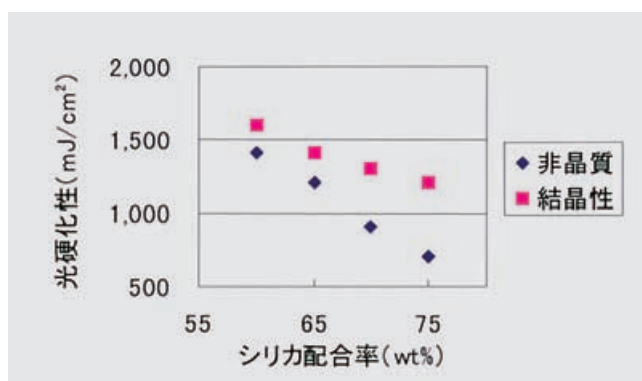


図2 シリカ配合率と光硬化性の関係

##### 4.3 シリカ配合率と接着強度の関係

一般に充填剤の配合は弾性率が高くなりせん断強度の向上に有効とされる<sup>2)</sup>が、今回の検討のようにシリカの配合量が60wt%を超えるような場合、接着に対する有効成分となるベース樹脂は大幅に減少することから接着強度についての影響が懸念された。そこで、フィラー配合量と接着強度の関係の評価するため、非晶質シリカを用いた混合系にてガラス/ガラス、ガラス/PPS、ガラス/アルミの組み合わせで引張りせん断強度の測定を行った。結果を図3に示す。いずれの被着体においても、シリカ配合率を高めた場合でもベース樹脂の接着強度はほぼ維持できることを確認した。結晶性シリカを用いた場合にも同様の結果が得られている。

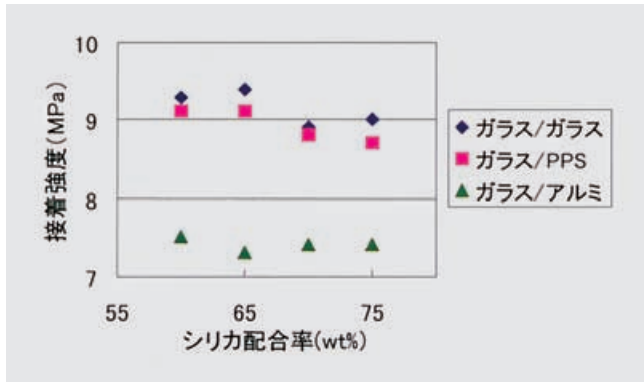


図3 シリカ配合量と接着強度の関係

以上のシリカ配合検討においてシリカ配合時の増粘、接着強度の変化については非晶質、結晶性を問わず同等の結果となったが、非晶質シリカは光硬化性の向上効果が大きい点、真比重がベース樹脂の比重により近く、沈降に対しても有利な点から光硬化型接着剤に高配合するフィラーとして有効であるとの結論に達した。

#### 4.4 シリカの沈降防止に関する検討

上記の検討で非晶質シリカの高配合により接着強度を維持しつつ低収縮化、速硬化が達成できることを確認したが、ベース樹脂とシリカの比重差は約2倍あるので、単純に配合しただけでは速やかに樹脂成分と分離しシリカが沈降してしまう。フィラー沈降の一般的な防止策としてはヒュームドシリカを加えてチキソ性を付与する方法が挙げられるが、ヒュームドシリカは粒径が非常に小さいうえに吸油量が大きいため増粘性が非常に高く、非晶質シリカとともに配合できる量には限りがある。また、ベース樹脂の粘度を上げることやシリカを単純に平均粒径の小さいものに変更することも同様の理由により、目的とする硬化収縮率が得られない可能性が大きい。そこで、われわれはメインとする非晶質シリカの一部をより平均粒径の小さい非晶質シリカに置換してフィラーの沈降を防止することを検討した。配合検討の一例を表3に示す。

表3 粒径の異なるシリカの混合とその効果

組成	配合例1	配合例2
ベース樹脂(粘度1000mPa・s)	25wt%	25wt%
非晶質シリカA(平均粒径8μm)	74wt%	68wt%
非晶質シリカB(平均粒径0.5μm)		6wt%
ヒュームドシリカ	1wt%	1wt%
性状		
初期粘度(mPa・s)	65,000	40,000
シリカの沈降 60°C82hr	なし	なし
60°C164hr	あり	なし

配合例2にはメインとなるシリカAと比較して平均粒径のかなり小さいシリカBをA:B=約10:1となるように配合した。配合物を60℃に加熱してフィラーの沈降を促進した場合に、加熱時間82時間では両者とも沈降は認められなかったが、164時間加熱

したところ配合例1ではフィラーの沈降が目視でも明白であった。一方で、配合例2では液上部と下部の粘度差はほとんどなく沈降は認められなかった。また、小粒径のシリカBを配合したことにより粘度が大幅に低下することも確認した。これは小粒径のシリカが大粒径のシリカの空隙に入り込んで沈降を物理的に食い止めていると同時に、小粒径のシリカを混合したことによって粒度分布が広がり粘度低下に有利に働いたためと考えている。

## 5 「LCR0641」の特徴

多種被着体への接着性の観点から樹脂組成をフォーミュレーションするとともに、前節で得られた知見を生かし大粒径および小粒径シリカの種類、配合量・比率を最適化して、新規低収縮タイプ「LCR0641」を開発した。「LCR0641」は以下のような特徴を有している。

硬化収縮率が2.9%と大変低く、硬化時の位置固定精度を大幅にアップできる

ガラスや金属に対する接着強度が良好。PPSに対しても適用可能。低線膨張係数であり、硬化後も位置ずれが少ない。

吸水率が低く、水分の浸透を嫌う用途にも使用可能。

粘度は約50,000mPa・sであり、ポッティング用途などでの作業性に優れる。

UVだけでなく可視光(400~450nm)でも硬化可能。

「LCR0641」具体的な性状、性能をフィラー配合タイプの従来品となる「LCR0639」とともに表4に示した。

さらに、「LCR0641」は「LCR0639」と比較した場合に光硬化性が非常に高いという特色を有しており、硬度が飽和に達するのに必要な積算光量を約半分にすることができる(図4)

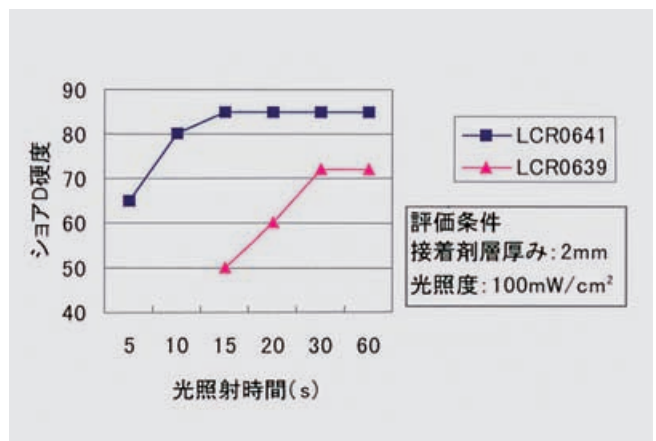


図4 「LCR0641」と「LCR0639」の硬化立ち上がりの比較

このことから、当グレードを使用した場合に位置固定精度だけでなく、硬化時間短縮による生産性向上についても期待することができる。

表4 「LCR0641」の性能

評価項目	LCR0641	LCR0639
外観	乳白色液体	乳白色液体
粘度(mPa・s、25°C)	50,000	20,000
比重(23°C)	1.7	1.6
吸水率(%、23°C水中24hr)	0.03	0.28
硬度(シヨアA)	95	92
硬度(シヨアD)	80	61
ガラス転移点(°C、tan δ MAX)	69	44
硬化収縮率(%)	2.9	4.3
貯蔵弾性率(Pa、-50°C)	$1.0 \times 10^{10}$	$6.9 \times 10^9$
貯蔵弾性率(Pa、25°C)	$6.9 \times 10^9$	$2.7 \times 10^9$
貯蔵弾性率(Pa、100°C)	$7.4 \times 10^7$	$2.1 \times 10^7$
線膨張係数(/°C、30°C)	$3.8 \times 10^{-5}$	$8.4 \times 10^{-5}$
線膨張係数(/°C、150°C)	$7.4 \times 10^{-5}$	$1.1 \times 10^{-4}$
ガラス/ガラス引張りせん断(MPa)		
常態	17.3	6.5
湿熱(60°C95%RH168hr)	13.0	8.0
ガラス/アルミ引張りせん断(MPa)		
常態	14.9	5.8
湿熱(60°C95%RH168hr)	11.0	7.4
ガラス/鉄(サンドブラスト)引張りせん断(MPa)		
常態	16.9	9.7
湿熱(60°C95%RH168hr)	17.3	7.5
ガラス/亜鉛引張りせん断(MPa)		
常態	10.9	7.5
湿熱(60°C95%RH168hr)	18.6	7.5
ガラス/PPS引張りせん断(MPa)		
常態	12.5	5.3
湿熱(60°C95%RH168hr)	6.3	7.4

## 6 おわりに

新規可視光硬化型低収縮タイプ「LCR0641」につき開発経緯とともに紹介した。低硬化収縮性、速硬化性がラックストラックの既存品と比べて飛躍的に進歩しており、そのような特性が求められる用途で検討していただければ幸いである。我々としても更なる低収縮率の実現に向け、今後も鋭意検討を行っていく所存である。

## 7 引用文献

- 1) 永田員也, 接着の技術, 61, 45 (2001).
- 2) 日本材料科学会編, “先端材料シリーズ 接着と材料”, 裳華房 (1996) p.44.