

●ハイブリッド弾性瞬間接着剤（開発品）

Hybrid (Two component) elastic cyanoacrylate adhesive (Development article)

石崎 謙一

Kenichi Ishizaki

Key Word : Cyanoacrylate, Aron Alpha, Elastic, Hybrid, Durable

1 はじめに

1963年に工業用として上市されて以来、アロンアルファ®は瞬間接着剤の代名詞と言われ、日本国内ではトップシェアを誇る。瞬間接着剤の市場規模は他の接着剤に比べ、決して大きくはないものの、その使い勝手の良さから世間一般で広く使われている。

瞬間接着剤の特長は、何と言ってもその“瞬間接着性”にあり、汎用プラスチック、金属等であれば、正に瞬間で強力に接着することができる。しかしながら、瞬間接着剤には容易に解決できない課題もある。その一つが硬化物の硬さであり、耐（冷熱）衝撃性や剥離接着力といった接着特性にも悪影響を与えている（表1）。

表1 瞬間接着剤の特徴¹⁾

長所	短所
・瞬間で接着する	・（冷熱）衝撃、剥離強度が低い
・常温、一液で硬化する	・硬化物の柔軟性がない
・無溶剤である	・耐水、耐湿熱性に欠ける
・広範囲の基材に接着可能	・耐熱温度が低い
・せん断、引張り強度が良好	・高ギャップ、充填接着に不向き
・低粘度で浸透接着が可能	・臭気があり、白化することがある
・無色透明で仕上がりが良い	・皮膚を強力に接着する
・接着ラインの自動化が容易	・大きな面積の接着には向かない

一方、様々な被着体、様々な環境に対し、安定した接着力を示す接着剤として弾性接着剤がある。その硬化物は強靱かつ柔軟なゴム状弾性体となり、振動、衝撃など剥れの原因となる様々な応力を吸収、分散する。多くは変成シリコンをベースとしたものであり、近年、多くの接着剤メーカーから発売され、家庭用、工業用ともに大きく売り上げを伸ばしている²⁾。

そこで、瞬間接着剤の最大の特長である接着速度を生かしたまま、“弾性接着剤”のコンセプトをとり入れることで、新たな市場を生み出せると考え、この“ハイブリッド弾性瞬間接着剤”の開発に着手した。

従来、衝撃強度の改善に用いられてきた手法は、ゴムやフィラーの配合を主体とするものであった³⁾。この方法でも単純な衝撃強度の向上はある程度可能だが、冷熱衝撃の様な繰り返しのストレスには対しては、あまり効果がなかった。更には、剥離強度や硬化物の柔軟性の改良には際立った効果もなく、瞬間接着剤の抜本的改善というには到底満足いくものではなかった。

また、アルコキシアルキルシアノアクリレートをベースにゴム成分や可塑剤を配合すれば、柔軟なシアノアクリレートが得られるが、その接着強さは必ずしも満足いくものではなく、かつゴム類接着時の耐久性が極度に低下するという問題があった。

当社では以前より反応誘起相分離に着目しており、少量のゴム成分の添加により、冷熱衝撃強さ等の向上と接着速度の両立が可能なることを見出してきた⁴⁾（図1）。

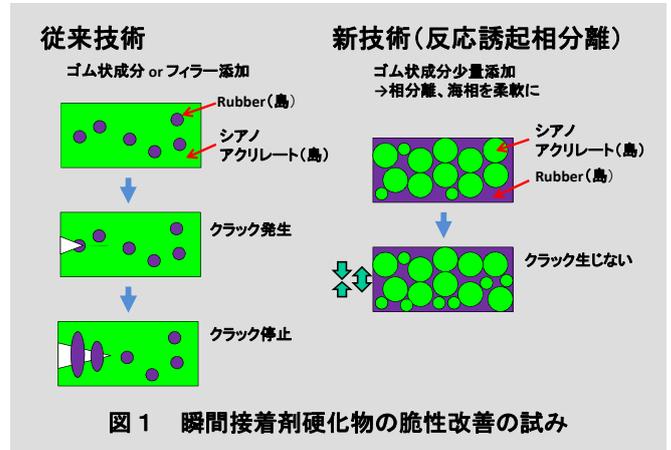


図1 瞬間接着剤硬化物の脆性改善の試み

しかし、この手法でも硬化物の柔軟性、更には弾性の付与は難しかった。また、配合する原料の製造が容易ではなく、かつ極めて高価になること等、工業的な生産／販売には大きな課題があった。

これらの問題を解決すべく詳細な検討を行った結果、工業的に入手可能な新たな柔軟相の適用等により、瞬間接着剤の特性を維持しながら、柔軟性（弾性）、各種強度、接着耐久性に優れた“ハイブリッド弾性瞬間接着剤”の完成に至った。

東亜合成株式会社R&D総合センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

なお、接着性と保存安定性の両立のため、2液型システムを採用した。今回は、この新たなカテゴリーを創造する“ハイブリッド弾性瞬間接着剤”について、耐冷熱衝撃性、耐湿熱性といった接着性能、及び硬化物の特徴について紹介する。

2 ハイブリッド弾性瞬間接着剤の特長

瞬間接着剤の高速接着性と弾性接着剤の柔軟性、接着耐久性を併せ持った新しいタイプの接着剤であり、以下のような特長を有する。

- ・硬化物が柔軟である。
- ・耐冷熱衝撃性、耐衝撃性、耐振動性に優れる。
- ・引張り接着強さ、せん断接着強さに優れる。
- ・ゴム類に対し、高い剥離接着強さを発揮する。
- ・耐湿熱性が良好である。
- ・高速接着が可能である。
- ・スタティックミキサー使用により、事前混合等の面倒な手間なしで使用できる。

3 ハイブリッド弾性接着剤の接着特性

3.1 性状と一般的性能

ハイブリッド弾性瞬間接着剤の性状及び、セットタイム、接着強さを当社ゼリー状瞬間接着剤（GEL-10）と比較した（表2）。

表2 接着剤の一般性状及び接着性能

		ハイブリッド弾性瞬間接着剤	GEL-10
粘度 (mPa·s, 25°C)		A剤: 2600 B剤: 4600	ゼリー状
硬化物硬度 (ショアD, 25°C)		28	90
セットタイム (s)	ABS	45	10
	EPDM	60	5
	PP ¹⁾	45	7
引張りせん断接着強さ (N/mm ²)	PP ¹⁾	3.2	5
	PMMA	5.9 ²⁾	3.6 ²⁾
剥離接着強さ (N/cm)	Al	6.3	1.5
	EPDM	37.7 ²⁾	11.9
	軟質塩ビ	10.5	2.6

試験方法 JIS K6861準拠

1) アロンオレフィンプライマー使用 2) 材料破壊

セットタイムはゼリー状瞬間に劣るものの、概ね1分以内であり、短時間硬化を達成している。また、引張りせん断接着強さだけでなく、従来の瞬間接着剤の欠点である剥離接着強さにも優れていることが判る。

3.2 立ち上がり接着強さ

被着体にAl/ABSを用いた接着立ち上がり強さを測定した。結果を図2に示す。

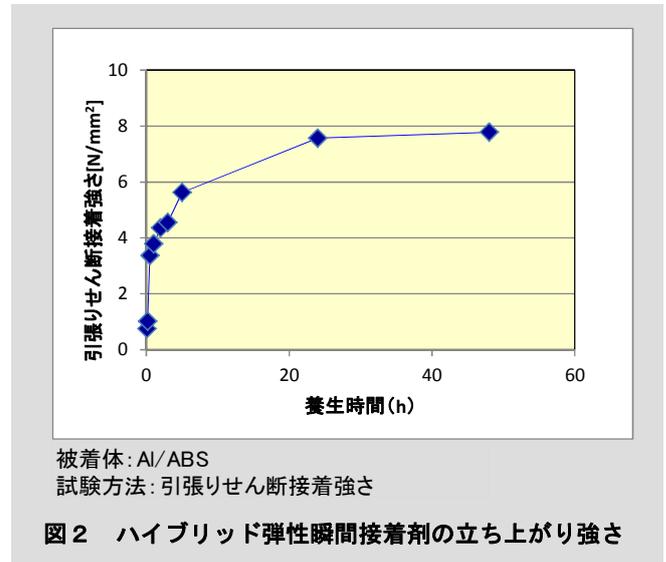


図2 ハイブリッド弾性瞬間接着剤の立ち上がり強さ

ハイブリッド弾性瞬間接着剤は良好な接着性を示し、2～3分程度の時間で十分な強度に達する。

3.3 耐冷熱衝撃性

Al/ABS、Al/PPの耐冷熱衝撃性を同じく当社ゼリー状瞬間接着剤と比較した（図3、図4）。

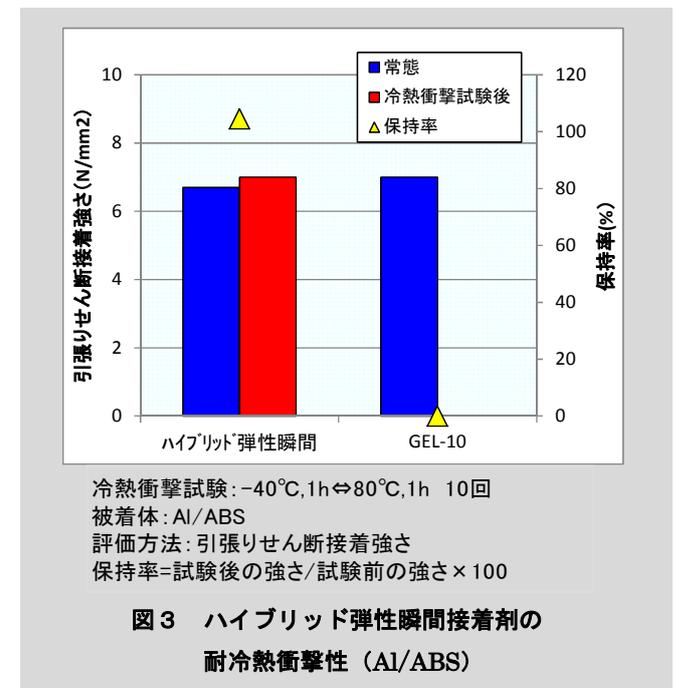
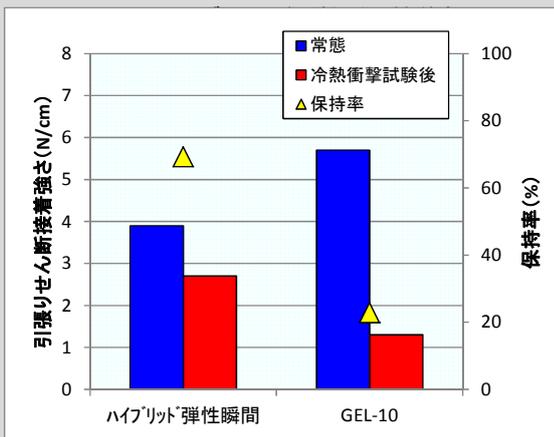


図3 ハイブリッド弾性瞬間接着剤の耐冷熱衝撃性 (Al/ABS)



冷熱サイクル試験: $-40^{\circ}\text{C}, 1\text{h} \leftrightarrow 80^{\circ}\text{C}, 1\text{h}$ 10回
 被着体: Al/PP (アロンオフィンプライマー使用)
 評価方法: 引張りせん断接着強さ
 保持率 = 試験後の強さ / 試験前の強さ $\times 100$

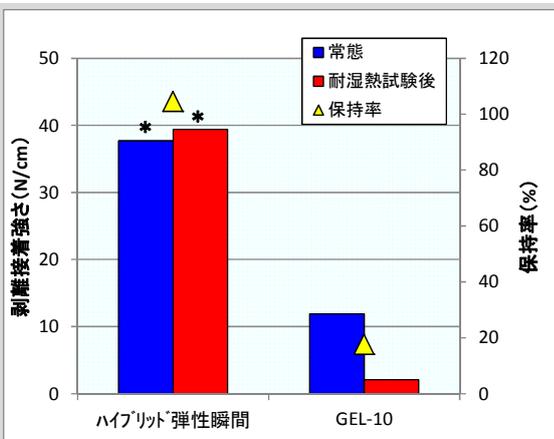
図4 ハイブリッド弾性瞬間接着剤の耐冷熱衝撃性 (Al/PP)

ここで言う耐冷熱衝撃性とは冷熱衝撃試験後の接着特性を示し、常態、及び $-40^{\circ}\text{C}, 1\text{h} \leftrightarrow 80^{\circ}\text{C}, 1\text{h}$ の条件下、10回繰り返し晒した後の引張りせん断接着強さ、並びにその保持率にて評価した。被着体を金属と樹脂という線膨張率が大きく異なる異種材料とすることで、試験時の温度変化により発生する熱応力は同種被着体の場合に比べて大きくなり、接着剤層により負荷がかかる厳しい試験となる。

これまでの瞬間接着剤では、試験後、接着力が大きく低下するのに対し、ハイブリッド弾性瞬間接着剤は高い保持率を維持している。本接着剤の特徴を顕著に示す結果と言える。

3. 4 耐湿熱接着性

耐冷熱衝撃性と同様の接着剤を用い、EPDMを接着、常態及び耐湿熱試験の剥離接着強さを測定した (図5)。



耐湿熱性試験: $50^{\circ}\text{C}, 95\text{RH}, 1\text{w}$
 被着体: EPDM
 評価方法: 180°C T型剥離接着強さ (JIS K6854準拠)
 * 材料破壊

図5 ハイブリッド弾性瞬間接着剤の耐湿熱性

ハイブリッド弾性瞬間接着剤はEPDMの接着に対し、常態及び耐湿熱試験後ともに極めて高い接着強さを発現、EPDMゴムの接着に好適であることを示した。

4 接着剤硬化物の特性

4. 1 硬化物の動力学的性質

ハイブリッド弾性瞬間接着剤、及び従来のゼリー状瞬間接着剤の動力学的性質を図6に示した。

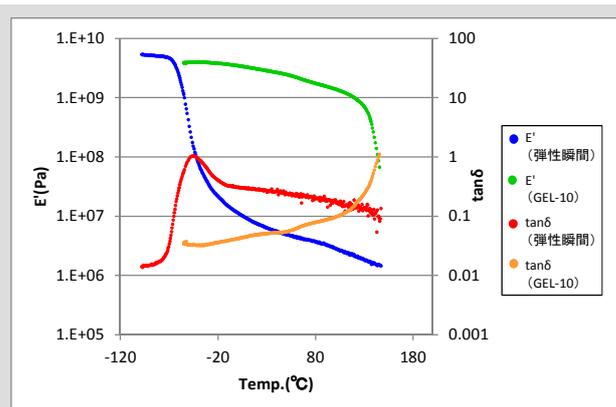


図6 ハイブリッド弾性瞬間接着剤硬化物の動力学的性質

従来のゼリー状瞬間接着剤のガラス転移点は 150°C 程度であり、 $-50 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の領域で 10^9 オーダーの高い引張り貯蔵弾性率 (E') を示す。すなわち、この温度領域で硬化物はガラス状であり、硬く脆いことを表している。これに対し、ハイブリッド弾性瞬間接着剤のガラス転移点は -40°C 程度であり、ここから 100°C を超える広い温度領域で、その貯蔵弾性率が 10^6 オーダーの柔軟なゴム状弾性体となっていることが判る。これらの動力学的性質は、硬化により反応誘起相分離が進行し、配合した柔軟成分が海相となって効果的に作用していることを示している。

4. 2 硬化物の物性

動的粘弾性測定と同様、それぞれの接着剤硬化物を作成し、その一般物性を測定した (表3)。併せて、引張り試験時の様子を示す (図7)。

表3 接着剤硬化物の一般物性

項目	ハイブリッド 弾性瞬間	GEL-10
破断伸び(%)	257	1.6
弾性率(MPa)	1.5	580
降伏点強度(MPa)	4.1	23.1

*1) 引張り速度: 10mm/min、
硬化条件によって変化する可能性あり

これまでの瞬間接着剤の硬化物はほとんど伸びがなく、柔軟性に欠けた硬いものであることがここでも判る。それに対し、ハイブリッド弾性瞬間接着剤の硬化物は極めて柔軟で、高い伸び率を示した。このことは、表2のショア硬度、図6の動的粘弾性測定の結果とも整合する。

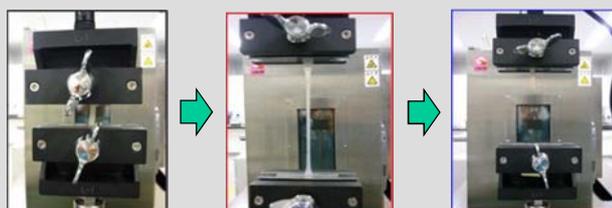


図7 ハイブリッド弾性瞬間接着剤硬化物の引張り試験

5 製品形態と使用方法例

ハイブリッド型弾性瞬間接着剤の製品形態と使用方法の一例を示す(図8)。



(スタティックミキサー、
容器、アプリケーター)

(混合塗布)

図8 ハイブリッド弾性瞬間接着剤製品形態と使用方法例

図8は40g程度の容器に充填した例であるが、目的と用途に応じて、接着剤充填量、混合システムの変更は可能である。

6 おわりに

シアノアクリレート系接着剤の硬化物は、一般的に硬く脆い。それ故、その適用範囲も限定されてきた。

今回紹介したハイブリッド弾性瞬間接着剤は、瞬間接着剤の特長を維持したまま、弾性、柔軟性の付与を目指したものである。その結果、柔らかくて粘り強い硬化物を形成し、幅広い環境下で優れた接着性を示す、新たな瞬間接着剤が誕生した。従来の瞬間接着剤では対応できなかった新たな場面でこの接着剤が使用され、皆様のお役に立てれば幸いである。

瞬間接着剤の可能性はまだ広がる。今後とも当社は、より強く、より速く、より使いやすい瞬間接着剤を開発するための努力を惜しまず、ユーザーの方々にご満足頂ける製品を提供していく所存である。

引用文献

- 1) 日本接着学会編，“プロをめざす人のための接着技術教本”，日刊工業新聞社（2009）p.144.
- 2) 日本接着工業会，“会報”，日本接着工業会（2016）p.2
- 3) 特開平 6-145605 号公報，特開平 6-57214 号公報
- 4) 石崎謙一，木全良典，安藤裕史，2015年第53回接着学会年次大会 講演予稿集（CD-ROM） p.48