

●異種材料接着の高速化と耐久性向上 - ハイブリッド弾性瞬間接着剤 Enhancing the Speed and Durability of Dissimilar Material Bonding: Hybrid Elastic Instant Adhesives

安藤 勝
Masaru Ando

Key Word : Cyanoacrylate, Modified silicone, Phase separation, Flexible, High durability

1 緒言

1.1 シアノアクリレート系接着剤

シアノアクリレートを主成分とする接着剤は短時間硬化を特徴としており、いわゆる瞬間接着剤として知られている。この短時間硬化は一番の長所であるが、他にも極めて広範囲の材質に対して優れた接着性を発揮することや、無溶剤・一液型・湿気硬化という使い勝手の良さも備えている。そのため、シアノアクリレート系接着剤は工業用のみでなく、家庭用としてもよく使われている。一方で、短所としては接着耐久性の低さがよく指摘される。そのため、高い信頼性が要求される箇所の接着には不向きであり、その場合は本接着ではなく、仮固定として使用されるケースが多い。このような短所を克服するため、接着耐久性を高める研究開発は古くから行われているが、被着体の耐久性が高くなるにつれて接着剤に要求されるレベルも高まっていくため、接着耐久性の改善は今もなお重要な課題となっている。

従来、シアノアクリレート系接着剤の耐久性不足を改善する方法として、種々のエラストマーや密着性向上剤を配合する改質方法などが提案されてきた。これらの方法でも、単純な衝撃強さは、ある程度向上可能だが、高温／低温の温度変化が繰り返される冷熱衝撃のようなストレスに対してはあまり効果がなかった。さらに、剥離強さや硬化物の柔軟性の改良には、際立った効果がなく、瞬間接着剤の抜本的な改善には、到底満足のいくものではなかった。

1.2 変成シリコーン系接着剤

変成シリコーン系接着剤は幅広い温度で柔軟性があり、いわゆる弾性接着剤として知られている。振動・衝撃・ヒートサイクルなどによる応力を吸収するため、接着耐久性に優れている。この柔軟性と接着耐久性はシアノアクリレート系接着剤にない長所であり、またシアノアクリレート系接着剤と同様に湿気硬化型であるため、工業用と家庭用の両方でよく使われている。しかし、その硬化メカニズムは異なり、一般的にシアノアクリレート系はアニオン重合により硬化するが、変成シリコーン系はアルコキシシリル基の加水分解によるシ

ラノール基の生成と、それに続くシラノール基どうしあなはシラノール基とアルコキシシリル基との縮合により硬化・架橋する。このような反応機構の違いにより、シアノアクリレート系接着剤は基材上の微量な水分で重合して瞬時に硬化物を形成するが、変成シリコーン系接着剤は空気中の水分を取り込みながら徐々に硬化が進むため、硬化速度は遅い。この差は接着剤の使い方にも影響し、一般的な変成シリコーン系接着剤は、塗布してから貼り合わせるまで開放しておくオープンタイムを必要とする。この点で、使い勝手の面ではシアノアクリレート系接着剤の方が優位である。

1.3 ハイブリッド硬化システムの設計

このような背景の中、我々はシアノアクリレート系と変成シリコーン系のそれぞれの長所を活かし、柔らかく韌性のある瞬間接着剤を世界で初めて開発した。すなわち、異種モノマーの混合物が硬化速度の差により海島構造を形成する反応誘起相分離の概念¹⁻³⁾に着目し、多量の硬いシアノアクリレート成分と少量の柔軟な変成シリコーン成分からなるハイブリッド弾性瞬間接着剤を設計した(図1)。更に、変成シリコーンの硬化触媒とシアノアクリレートとの反応による保存安定性の低下を防ぐために、使用時に均一混合する二液型システムを適用した。

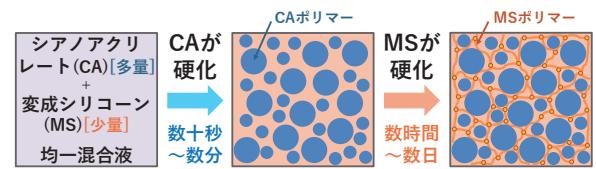


図1 反応誘起相分離を利用した相構造形成

2 ハイブリッド弾性瞬間接着剤の作製と評価方法

2.1 試料作製と物性測定方法

エチルシアノアクリレートに増粘剤や硬化促進剤等を溶解させたものをA液、変成シリコーンに硬化触媒等を配合したものをB液とし、2液カートリッジ容器にそれぞれ充填した。

A液とB液の混合比は、A/B=4/1またはA/B=2/1となるカートリッジを使用した。使用直前に、2液カートリッジからスタティックミキサーを通して混合・吐出することで、2液がよく混合された接着剤配合液を作製した。

離型フィルム上に接着剤配合液を吐出し、別の離型フィルムを貼り合わせて25 °C×50%RH 環境下で一晩養生した。翌日に離型フィルムを剥がし、さらに25 °C×50%RH 環境下で7日間養生することで、変成シリコーン成分の架橋反応を十分進行させた。ミクロトームを用いて接着剤硬化物の超薄切片を作製し、染色を行い、走査型透過電子顕微鏡(STEM)にて接着剤硬化物のモルフォロジーを観察した。

同様の手順で作製した接着剤硬化物を用いて、引張試験、および動的粘弾性測定を実施した。

2.2 接着特性の評価方法

従来の瞬間接着剤と比較するために、JIS K6861(α-シアノアクリレート系接着剤の試験方法)に準じてハイブリッド弾性瞬間接着剤の接着特性を評価した。ただし、接着強さの測定における貼り合わせ後の養生時間は、変成シリコーン成分の架橋反応を考慮し、25 °C×50%RH環境下で7日間とした。また、基材を貼り合わせた直後からの接着強さの経時変化を評価するために、鉄基材どうしの貼り合わせについて、養生時間ごとの引張接着強さを測定した。

さらに、Al板とABS板(異種基材)を接着し、室温で7日間養生後、冷熱衝撃試験(-40 °C×1時間 ⇄ 80 °C×1時間: 1サイクル)を実施した。任意のサイクル試験後、JIS K6861に準じて引張せん断接着強さを測定し、従来の瞬間接着剤および市販の弾性接着剤と比較した。

3 接着剤硬化物の力学的性質および接着特性

3.1 モルフォロジー観察

今回開発したハイブリッド弾性瞬間接着剤は、スタティックミキサーによる混合によりA液とB液が均一相となった後、シアノアクリレートの硬化とともに相分離構造が形成される。このシアノアクリレートの重合に伴う相分離と、硬化によるポリマーの運動性低下との相対的な速度差によって、硬化物のモルフォロジーが決定すると考える。STEM観察によって得られた接着剤硬化物のモルフォロジーを図2に示す。

接着剤硬化物には、硬化が速く硬いポリシアノアクリレートからなる直径70~150 nm程度の島と、硬化が遅く柔軟な変成シリコーンからなる連続相が観察された。島は更に微細な直径15~25 nmの微粒子から構成されており、微粒子状のポリシアノアクリレートが寄り集まって大きな島を形成していると推定された。

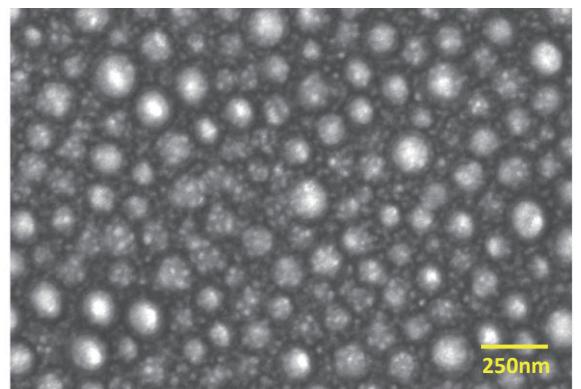


図2 接着剤硬化物の超薄切片断面(STEM)

3.2 応力-歪み曲線と動的粘弾性

A液とB液の混合比を変えて作成した接着剤硬化物の応力-歪み曲線を図3に示す。従来の瞬間接着剤は、数%も伸びることなく破断した。一方で、ハイブリッド弾性瞬間接着剤は、柔軟な変成シリコーン成分が約20%と少量配合にも関わらず、硬化物は100%以上の高い伸び率を示した。これは、ポリシアノアクリレートの微細な島の間に柔軟な変成シリコーン成分が入り込み、連続相を形成しているためと考える。また、動的粘弾性測定結果を図4に示す。-50 °C付近に観測されたtan δ_{MAX}はB液の変成シリコーン成分由来であり、B液の配合量が多いほど、-50 °C以上における貯蔵弾性率は大きく低下している。このように、少量配合でも低温に大き

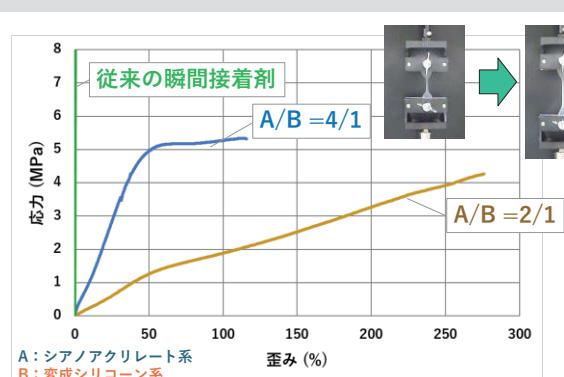


図3 接着剤硬化物の応力-歪み曲線

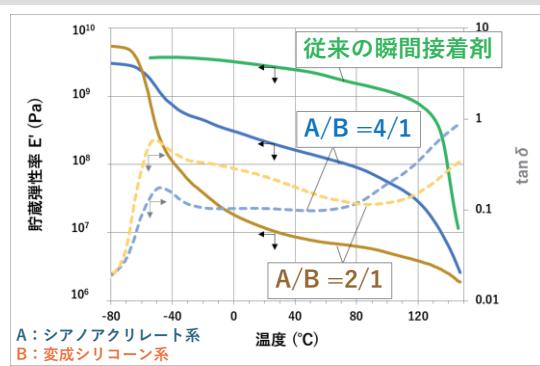


図4 接着剤硬化物の動的粘弾性測定結果

な緩和があり、幅広い温度領域で柔軟なゴム状弹性体となるため、力学的には弹性接着剤に近い性質を示すことがわかる。

3.3 接着特性

接着性能評価結果を表1に示す。今回開発したハイブリッド弹性瞬間接着剤は、従来のゼリー状瞬間接着剤に近い硬化速度を示した。また、硬化物が柔軟であるため、従来の瞬間接着剤と比べて引張せん断接着強さはやや低い値であるが、剥離接着強さは大幅に高い値を示すことが判明した。

表1 接着性能評価

Sample	セットタイム (±秒)			引張せん断 接着強さ (N/mm ²)		T剥離接着強さ (N/cm)		
	Fe	ABS	EPDM	Fe	PP ^{※2}	Al	Soft PVC	EPDM
アロンアルファ [®] Gel-10	20	15	30	16	5.0 [※]	1.5	2.6	12
ハイブリッド弹性 瞬間接着剤 ^{※1}	60	30	45	12	3.0	6.7	11.0	38 [※]

*1) A/B=4/1で混合 *2)アロン[®]ポリプライマーH 使用 ※…材料破壊

また、接着強さの立ち上がりを図5に示す。市販の弹性接着剤は、室温で湿気硬化する速硬化タイプを使用したが、数時間養生後も十分硬化していない状態であった。一方で、ハイブリッド弹性瞬間接着剤は、シアノアクリレートの高い瞬間接着性により1分以内で硬化し、30分後には実用強度に達していた。このように、シアノアクリレートが多量成分であるため、接着強さの立ち上がりは瞬間接着剤に近い特性を示すことがわかる。

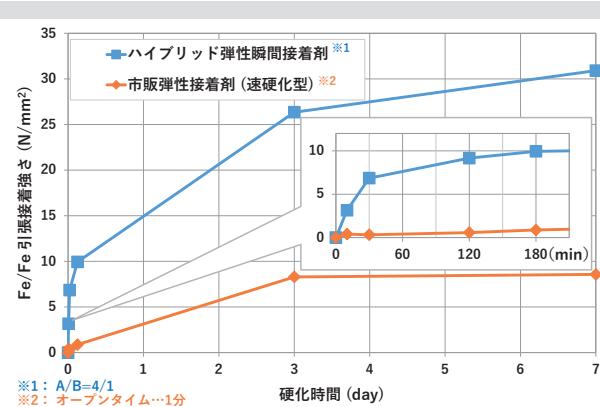


図5 接着強さの立ち上がり

図6に耐冷熱衝撃性の評価結果を示す。一般的に、金属と樹脂のような異種材料接着における冷熱衝撃の場合、金属と樹脂の線膨張係数の違いにより接着剤層に大きな応力が発生し、サイクル数とともに接着強さが低下していく。特に従来の瞬間接着剤は硬化物が硬くて脆いため、異種材料接着における冷熱衝撃試験において10サイクル以内に破断していた。しかし、ハイブリッド弹性瞬間接着剤の耐冷熱衝撃性は、市

販の弹性接着剤に近いレベルであった。これは、連続相を形成する変成シリコーンが架橋構造をとることで、繰返しの冷熱衝撃環境下においても内部応力による変形に追従し、柔軟な相分離構造を維持するためと考える。応力-歪み曲線などで示される柔軟な力学的性質が、冷熱サイクルのような負荷に対する接着強さに大きく影響しており、高い接着耐久性の発現につながっていると考える。

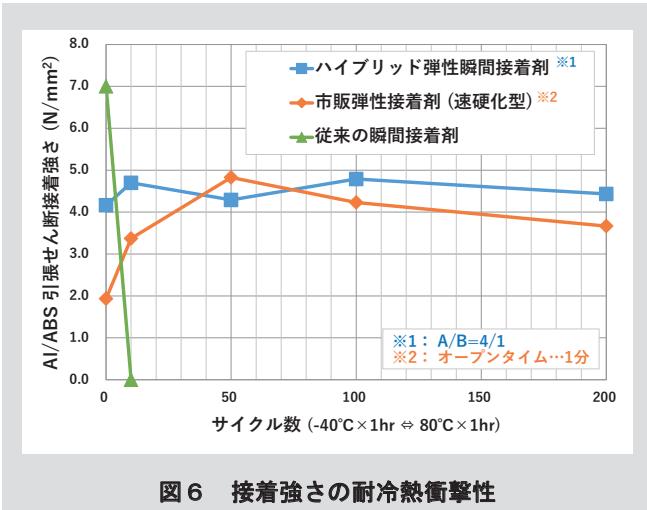


図6 接着強さの耐冷熱衝撃性

4 結 言

反応誘起相分離を利用したハイブリッド弹性瞬間接着剤を紹介した。本接着剤は、硬化が速い多量のシアノアクリレート成分と、硬化が遅い少量の変成シリコーン成分からなり、その硬化物は、硬いポリシアノアクリレートからなる島と、柔軟な架橋変成シリコーンからなる連続相を有する。

シアノアクリレートが多いため短時間で硬化するが、変成シリコーンが連続相となる海島型の相分離構造を形成するため、硬化物は柔軟である。

本製品は、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ため、従来の瞬間接着剤では対応できなかった振動、衝撃、温度変化が生じる場面にも好適である。また、瞬間接着性を有するため、加工工程におけるオープンタイムや養生が不要であり、生産性向上に貢献できる。これらの特長により、自動車、電子材料などさまざまな分野で接着の高速化と耐久性向上に寄与することが期待される。

引用文献

- 1) 井上隆, 日本ゴム協会誌, 62巻, p.555 (1989)
- 2) 扇澤敏明, 色材協会誌, 80巻, p.343 (2007)
- 3) 飯田優羽, 東亞合成グループ研究年報TREND, 16号, p.3 (2013)