

瞬間接着剤 (シアノアクリレート系接着剤) 《その2》

はじめに

すでにスリーボンド・テクニカルニュース 21号で紹介しましたように、瞬間接着剤は、一液無溶剤で、常温で急速に重合硬化し、強力な接着力が得られることから多くの分野で使用されています。瞬間接着剤はこのような特長を有する反面、耐熱性、耐水性、耐衝撃性に劣るといった欠点も持っています。

このような欠点の改善について、今までに多くの特許や報文がありますが、本稿では、特に瞬間接着剤の主成分であるシアノアクリレートの改良という立場から、これら欠点の改善、あるいは新しい機能の付与について検討した研究のいくつかをご紹介します。

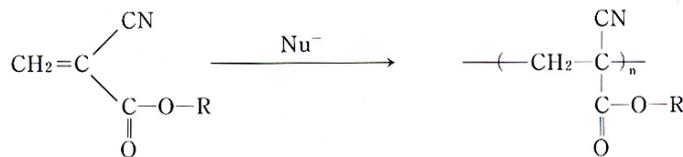
目 次

はじめに	1
1. 概 要	2
2. 不飽和基含有シアノアクリレート	2
3. アリロキシエチル2 - シアノアクリレート	4
4. フルオロアルキル2 - シアノアクリレート	5
5. ビス(2 - シアノアクリレート)	5
6. 含ケイ素シアノアクリレート	7
おわりに	9

1. 概要

瞬間接着剤の主成分である 2-シアノアクリレート (2-シアノアクリル酸エステル) はビニル基 ($\text{CH}_2=\text{C}-$) の 1 つの炭素にシアノ基 ($-\text{CN}$) とカルボニル基 ($>\text{C}=\text{O}$) と

う 2 つの強い電子吸引基を持つことから、水やアルコールといった比較的弱い求核剤 (Nu^-) と也容易に反応し重合、硬化します。



市販されている瞬間接着剤の主成分は、大部分が R がメチル基 ($-\text{CH}_3$) あるいはエチル基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$) のシアノアクリレート (アルキル 2-シアノアクリレート) です。このエステル置換基: R として、アルキル基以外の種々の置換基や官能

基を導入することによって、前記シアノアクリレートの持つ欠点の改善や、新しい機能の付与が試みられました。その概要を以下に示します。

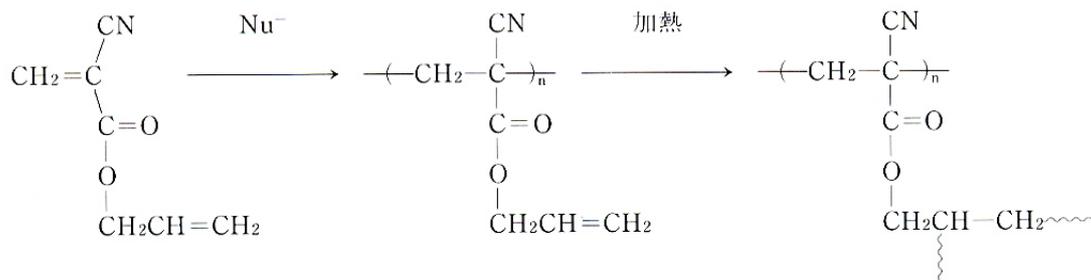
R	改善点、新機能
$\left. \begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2- \\ \text{CH}\equiv\text{CCH}_2- \end{array} \right\}$ など	耐熱性
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ CF_3CH_2- など	耐熱性、柔軟性 低屈折率
$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CO}_2-\text{R}'- \end{array}$	耐水性
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2-$ など	耐熱性

2. 不飽和基含有シアノアクリレート¹⁻²⁾

一般的なシアノアクリレートは単官能モノマーなので、これが重合して得られるポリ (シアノアクリレート) は直鎖状の熱可塑性ポリマーであり、このために耐熱性に劣ります。

そこで、この直鎖状ポリマーを架橋させれば耐熱性の

改善が期待されることから、不飽和基含有シアノアクリレートの合成が検討され、その耐熱性が評価されました。すなわち、シアノアクリレートがアニオン重合し硬化した後に、これが加熱されると、残っている不飽和基が熱ラジカル重合することで、架橋ポリマーが得られます。



種々の不飽和基含有シアノアクリレートとその耐熱性を
表 1 に示します。

表 1 不飽和基含有シアノアクリレートとその接着耐熱性

$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{COOR} \end{array}$		剪断接着力 $\text{N/cm}^2\{\text{kg f/cm}^2\}$	
		室 温	150、24 時間熱処理後
R	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	1240{126}	500{ 51}
	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2-$	1670{170}	400{ 41}
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}\equiv\text{CCH}- \end{array}$	1140{116}	90{ 9}
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}\equiv\text{CCH}- \end{array}$	330{ 34}	50{ 5}
	CH_3-	1800{183}	0{ 0}
	CH_3CH_2-	1560{159}	0{ 0}
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	930{ 95}	0{ 0}

このように、不飽和基の導入によって耐熱性が改善される
こと、さらに置換基：Rの炭素数が多くなるに従って、接着
力および耐熱性が低下することがわかります。

つぎに、図 1 にポリ(アリル 2-シアノアクリレート .
R : $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$) について、エージング温度とエー
ジング時間によるガラス転移温度 (T_g) の変化を示します。

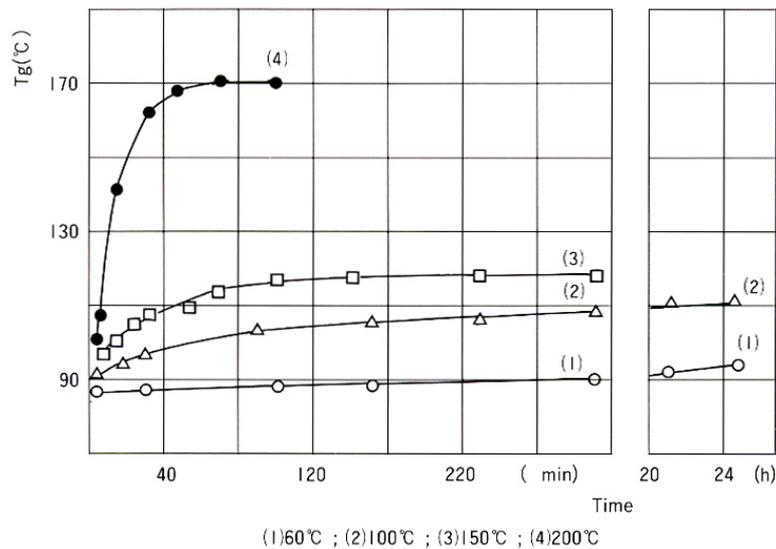


図 1 ポリ(アリル 2-シアノアクリレート)の加熱による T_g の変化

このように、熱処理によりポリマーの架橋が起こること
によって、ガラス転移温度が上がり、耐熱性が改善されること

がわかります。

3. アリロキシエチル 2 - シアノアクリレート³⁾

エステル置換基：Rとして、アルコキシエチル基 (R' - O - CH₂CH₂ -)を導入することにより、柔軟性や衝撃強度が向上することは一般によく知られています。また、不飽和基の導入によって、耐熱性が改善されることを前に述べました。そこで、この2つを組み合わせること

により、耐熱性と耐衝撃性を改善する目的で、アリロキシエチル 2 - シアノアクリレート (AOECA, R: CH₂ = CHCH₂ - O - CH₂CH₂ -)について検討されました。

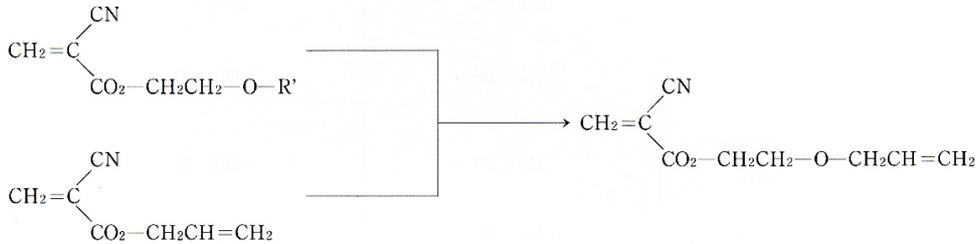


表2 AOECAの熱処理による衝撃強度の変化

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})\text{COOR}$		熱処理後の衝撃強度 $\text{kJ} / \text{m}^2 \{ \text{kg} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \}$		
		20、24時間	100、24時間	150、24時間
R	CH ₃ CH ₂ — (ECA)	3.8{3.9}	2.2{2.2}	1.2{1.2}
	CH ₂ =CHCH ₂ —	5.9{6.0}	4.1{4.2}	1.6{1.6}
	CH ₂ =CHCH ₂ —O—CH ₂ CH ₂ — (AOECA)	5.5{5.6}	3.0{3.1}	2.4{2.4}
	ECA/AOECA = 9/1混合	7.6{7.7}	3.6{3.7}	2.7{2.8}

表3 ポリ(AOECA)熱処理後の不飽和基の減少率とガラス転移温度(Tg)の変化

熱処理条件	不飽和基 (CH ₂ =CH-) 減少率 (%)	重量減少率 (%)	Tg ()
20、24時間			21
100、24時間	37.3	0.009	49
150、24時間	43.6	0.054	52

熱処理により不飽和基が減少する一方、重量減少はほとんどないことから、不飽和基減少率は架橋率と考えら

れ、この架橋によるガラス転移温度の向上がみられます。

4. フルオロアルキル 2 - シアノアクリレート⁴⁾

クラッド型光ファイバーは、下図のように屈折率 n_0 の心材（コア）に屈折率 n_1 の鞘材（クラッド）をかぶせた構造で、コア内部を光が反射しながら進むためには $n_0 > n_1$ でなければなりません。

一般的なアルキル 2 - シアノアクリレートのポリマーは、屈折率 n_D が 1.48 ~ 1.49 なので、これをクラッド材として用いる場合、コア材はそれよりも屈折率の高いポリスチレンやポリカーボネート ($n_D = 1.59 \sim 1.60$) 等に限られ、透明性に優れたポリメチルメタクリレート ($n_D = 1.49$) や石英のコア材には使用できないという欠点があります。

そこで、比較的屈折率の低いコア材にクラッド材としてシアノアクリレートを使用できるようにするため、フルオロアルキル基を導入した低屈折率のシアノアクリレートが開発されました。



図2 光ファイバーの構造と光の伝送

表4 フルオロアルキル 2 - シアノアクリレート

重合体の屈折率	ポリマー屈折率
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{COOR} \end{matrix}$	
CF_3CH_2-	1.439
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	1.430
$\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	1.407
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HCF}_2\text{CF}_2\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1.435
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	1.421
CH_3-	1.4923
CH_3CH_2-	1.4868
$\begin{matrix} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{matrix}$	1.4898

5. ビス (2 - シアノアクリレート)⁵⁾

C.J.Buck は、シアノアクリロイル基を分子中に 2 つ持つビス (2 - シアノアクリレート) を合成し、このモノマーを用いることによって耐水性の向上が確認されました。前述の不飽和基含有シアノアクリレートは架橋させ

るのに加熱を必要としますが、このビス (2 - シアノアクリレート) はアニオン重合のみで架橋させることができます。

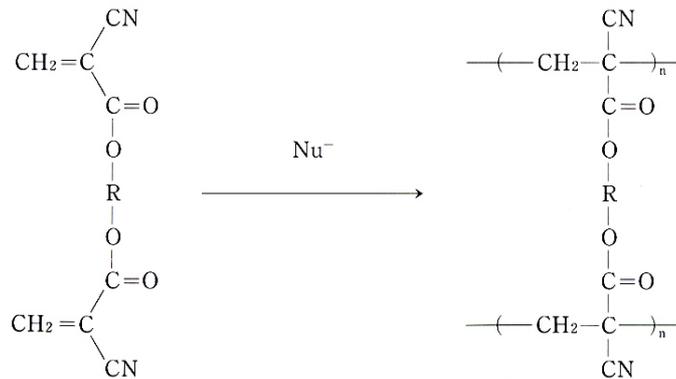
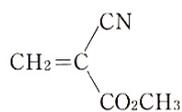
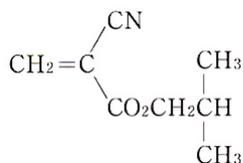


表5 ODBC Aを混合したアルキル2 - シアノアクリレートの接着耐水性

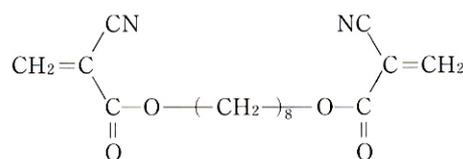
浸漬条件	剪断接着力 N/cm ² {kg f/cm ² }			
	IBC 単独	IBC/ODBCA = 9/1 混合	MCA 単独	MCA/ODBCA = 9/1 混合
100 空気中 1日	349 36	420{ 43}	1794{183}	1373{140}
100 水中 1日	352 36	558{ 57}	1140{116}	1014{103}
100 水中 7日	360 37	431{ 44}	536{ 55}	794{ 81}



MCA



IBC

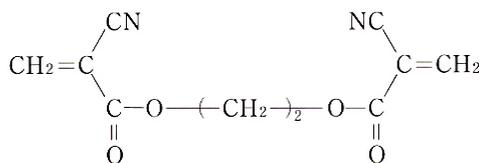


ODBCA

表6 EGBCAとIBCの混合比と接着耐水性

モノマー混合比*	引張接着強度 N/cm ² {kg f/cm ² }	
	100 水中 1日	100 水中 7日
IBC/EGBCA 100 / 0	4360{440}	4720{480}
99 / 1	4480{460}	5590{570}
98 / 2	4380{450}	5350{550}
96 / 4	5050{520}	5970{610}
94 / 6	5220{530}	6390{650}
90 / 10	5600{570}	
80 / 20	5750{590}	

*) 充填剤としてアルミナを72%含む



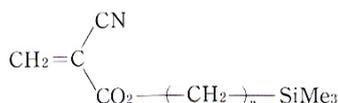
EGBCS

6. 含ケイ素シアノアクリレート⁶⁾

有機ケイ素化合物は、ケイ素 (Si) に由来する特異な反応性や物性を持つことから、有機合成化学、高分子化学等の分野において、反応試剤や合成原料として利用されています。特にポリシロキサンは、耐熱性や低温における柔軟性に優れることから、シール剤や高温となる部

分の潤滑剤などとして、工業的に広く用いられています。

一方、われわれは、このケイ素の持つ特異性に着目し、置換基：Rにケイ素を導入した含ケイ素シアノアクリレートを合成し、これが耐熱性、特に熱間耐熱性に優れることを見いだしました。



トリメチルシリルアルキル2 - シアノアクリレート

表7 含ケイ素シアノアクリレートとアルキル2 - シアノアクリレートの混合比と接着耐熱性

混合比 SMCA/ECA	剪断接着力 N / cm ² {kg f / cm ² }	
	室温	150 *
0 / 100	1260{128}	50{ 5}
20 / 80	1220{124}	40{ 4}
40 / 60	1100{112}	50{ 5}
60 / 40	1050{107}	120{ 12}
80 / 20	980{100}	270{ 28}
100 / 0	910{ 93}	440{ 45}

*) 150 で1時間加熱後、150 で測定

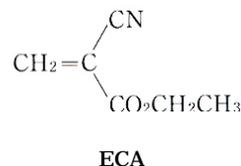
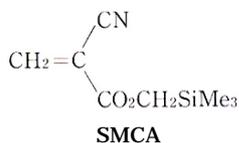
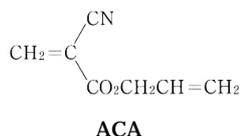


表8 含ケイ素シアノアクリレートと不飽和基含有シアノアクリレートの混合比と接着耐熱性

混合比 SMCA/ACA	剪断接着力 N / cm ² {kg f / cm ² }	
	室温	150 *
0 / 100	1160{118}	50{ 5}
20 / 80	1160{118}	130{ 13}
40 / 60	1080{110}	130{ 13}
60 / 40	1010{103}	310{ 32}
80 / 20	980{100}	410{ 42}
100 / 0	910{ 93}	440{ 45}

*) 150 で1時間加熱後、150 で測定



不飽和基含有シアノアクリレートは、熱処理による架橋によって耐熱性が向上することはすでに述べました。しかしながら、実用耐熱性 (T_g) を得るには、使用温度条件よりも高い温度での熱処理や処理時間が必要です (図 1 参照)。したがって、接着部に負担のかかった状態で加熱されると、それを保持するための耐熱性、すなわち架橋度が充分でないため剥離してしまいます。

これに対して、含ケイ素シアノアクリレートが重合したポ

リマーは、それ自体耐熱性に優れているので、負荷のかかった状態で加熱される箇所へも使用できます。

次に含ケイ素シアノアクリレートの重合速度 (硬化速度) を、ニトロメタン中、DMF (ジメチルホルムアミド) を重合開始剤として測定した結果を図 3 に示します。比較として用いたエチル 2 - シアノアクリレート (ECA) よりも重合速度は若干遅く、これはトリメチルシリル基 (- SiMe₃) による立体障害によるものと考えられます。

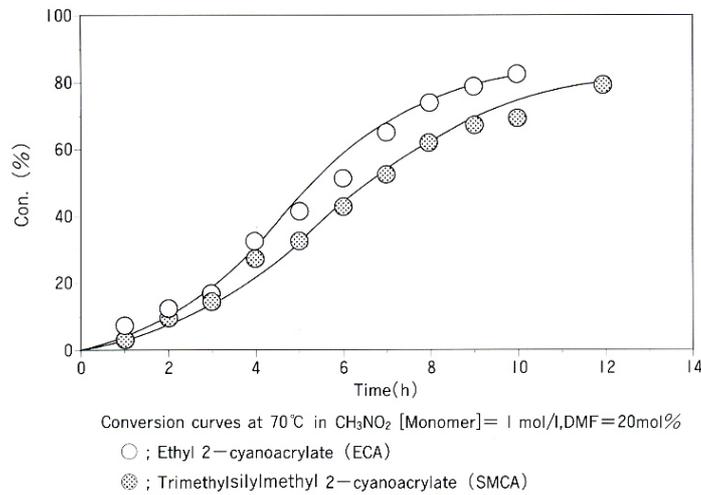
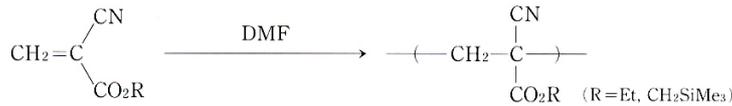


図 3 含ケイ素シアノアクリレートの重合速度

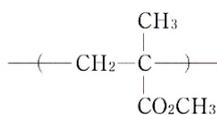
また、Reichmanis ら⁷⁾ は、ポジ型フォトレジストとしてポリ (トリメチルシリルメチル メタクリレート) を用いると、耐 O₂RIE 性が向上することを報告しており、同

様の効果が含ケイ素シアノアクリレートにも期待されま

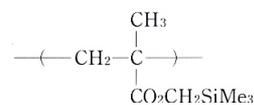
表 9 ケイ素含有量、酸素圧力とポリマーのエッチング速度 (/min)

ポリマー	ケイ素含有量 (重量%)	酸素圧力	
		20 μ m	100 μ m
PMMA	0.0	3700	
HPR-204*	0.0	1750	3250
P (SiMA)	14.8	160	80

*) HPR - 204 : ノボラック - キノンジアジド フォトレジスト
(Philip A. Hunt Chemical Co.)



PMMA



P (SiMA)

シアノアクリレート系接着剤は、一液無溶剤、常温速硬化という、接着剤にとって理想的な特性を備えているにもかかわらず、物性面での性能ははまだ満足できるものではありません。シアノアクリレートが非常に反応性の高いモノマーなので、その変性が困難であることや、使用できる改質剤に制限があることがその原因です。

このような技術的な難しさや制限の中で、多くの研究者によって改良が加えられた結果、今日のように多種多様のシアノアクリレート系接着剤の提供が可能になりました。性能としては構造用接着剤を目標に、一方、新しい機能を付与することによって、新規用途開発をめざして、今後も努力したいと考えております。

参考文献

- 1) D.L.Kotzev, P.C.Novakov, and V.S.Kabaivanov, *Angew.Makromol.Chem.*, **92**,41(1980)
- 2) D.L.Kotzev, T.C.Ward, and D.W.Dwight, *J.Appl. Polym.Sci.*, **26**(6), 1941(1981)
- 3) Z.Z.Danchev, D.L.Kotzev, and B.L.Serafimov, *J.Adhesion Sci. Technol.*, **2**(3), 157(1988)
- 4) 特開昭 57-87404
- 5) C.J.Buck, *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, **16**, 2475(1978)
- 6) 三国博之, 他, 高分子学会予稿集, **39**(2), 256(1990)
- 7) E.Reichmanis, and G.Smolinsky, *J.Electrochem. Soc.*, **132**(5), 1178(1985)

株式会社スリーボンド研究所
機能材料研究部 三国 博之

瞬間接着剤スリーボンド商品（TB1700番）

スリーボンド1700番の分類

分類	用途	TBグレード	粘度(cP)	備考
スリーボンド 1700番	一般接着用	1701	3	メチルシアノアクリレート
		1702	35	金属・ゴム・プラスチックの接着
		1703	100	
		1741	2	
		1743	100	金属・ゴム・プラスチックの接着
		1745	500	
	1747	2,000		
	耐熱用	1713	100	遅硬化タイプ
		1751	3	耐熱性に優れたグレード
	耐衝撃用	1753	80	
		1781	3	剥離強度および耐衝撃性に優れた グレード
		1782	80	
	1783	1,000		
	木工用	1785B	3	木材・バルサ等、ポーラスな被着体 の接着用
		1786	150	
		1787	1100	
	低臭・低白化	1721	10	低臭・低白化
	ジェル状	1739	ゼリー状	ゼリー状で、天井面・垂直面への使用が可
剥離剤	1795	1	白化部分、ハミ出し部分の清拭用	
硬化促進剤	1796	1	肉盛部分等の厚塗部の硬化用	
難着材用プライマー	1797	1	瞬間接着剤と併用でPE・P.P.の接着が可能	

上記標準品以外に粘度・色調等を変えた特殊品があります。



技術と友情で世界をむすぶ

株式会社スリーボンド

本社 〒193 東京都八王子市狭間町 1456 電話 0426(0)11333 代

●スリーボンド・テクニカルニュース編集委員会