

構造用接着剤と エンジニアリング接着剤

はじめに

構造用接着剤¹⁾²⁾とは、「長時間大きな荷重がかかっても接着特性の低下が少なく、信頼性の高い接着剤である」と接着用語（JIS K6800）で定義されている。

構造用接着剤が、日本で工業用として本格的に応用されたのは、1960年頃より使用された自動車のブレーキライニング用である。当時、ブレーキシューとライニングは、リベットで接合していたが、現在では乗用車のすべてのブレーキライニングは、接着剤にて接着接合されている。海外では、1930年代より航空機への応用が検討され、第二次大戦では英国や米国をはじめとして多くの国々が航空機へ利用している。今日では、構造用接着剤は、自動車、

車両、エレクトロニクス、建築、土木および宇宙産業分野に利用され、先端技術をリードする複合材の接合材として用途開発が検討されている。

また、エンジニアリング接着剤も構造用接着剤に分類されている。エンジニアリング接着剤とはスペシャリティ接着剤で、高性能な構造強度を発揮する常温硬化で無溶剤液状反応型接着剤であり、エポキシ、変性アクリル、嫌気性、シアノアクリレート、ウレタンおよびシリコーンの六種類である。本稿では、構造用接着剤の種類、特徴、用途および新規に開発した室温硬化型エンジニアリング接着剤について紹介する。

目次	次
はじめに……………1	4 - 3 . 嫌気性構造用接着剤……………7
1 . 構造用接着剤の特長……………2	4 - 4 . シアノアクリレート……………8
2 . 構造用接着剤の種類……………2	4 - 5 . ウレタン……………9
3 . 加熱硬化型一液性エポキシ系接着剤の性能……………3	4 - 6 . シリコーン……………9
4 . エンジニアリング接着剤の種類と性能……………4	5 . 構造用接着剤とエンジニアリング接着剤の応用……………9
4 - 1 . エポキシ系接着剤……………4	5 - 1 . 構造用接着剤の応用……………9
4 - 2 . 変性アクリル、第二世代アクリル系 接着剤(SGA)……………6	5 - 2 . エンジニアリング接着剤の応用……………10
	おわりに……………10

1 . 構造用接着剤の特長

構造用接着剤が溶接、リベット、ボルトなどの代替として利用されているのは、次にあげるような利点があるからである。

異種材料の接合ができる

溶接は異種材料の接合ができないが、接着接合は金属とガラス、金属とFRPなどを接合できる。

応力を均一に分散させることができる

リベット、ボルトなどは、接合部に応力集中するが、接着接合は面接合であるから応力は均一に分散するとともに振動による材料疲労が少なく、疲労強度も増大する。また、振動を減衰し騒音を防止する。

シール作用がある

連続膜を形成して接合部をシールする。

表面が平滑で美観が良い

リベット、ボルトの突出、溶接による肉盛りがない。更に、接着物の重量が軽くなり、軽量化に対応できる。

電気絶縁性がある

接着剤は電気絶縁層となり、異種金属の接触によって生じる電解腐蝕を防止する。

接着耐久性に優れている

接着性、耐熱性、耐薬品性などの耐久性に優れている。

2 . 構造用接着剤の種類

構造用接着剤は、剪断、剥離、曲げ、対クリープ性などの接着性能のほか、耐熱性、耐水性、耐薬品性などを要求されるので熱硬化性樹脂に熱可塑性樹脂や合成ゴムを配合した複合系が中心で加熱硬化により強力な接着強度を発揮する。わが国では、構造用接着剤としての試験規格が制定されていないので、ここでは米国連邦規格 MMM-A-132A(航空機構造用接着剤試験規格)を表1に示す。表2¹⁾に表1の区分に対応す

る複合型接着剤の種類と硬化条件を示す。代表的な複合型接着剤は、ビニル-フェノリック、ニトリル-フェノリック、エポキシ-フェノリック、ナイロン-エポキシ、ニトリル-エポキシなどである。硬化条件は、180~200 で加熱加圧接着されている。用途は航空機用のほかディスクパット、クラッチフェーシングのような自動車部品に用いられている。

表1 航空機構造用接着剤の要求性能

(MMM-A-132A)

試験項目	試験条件	Type			Type	Type	Type
		Class 1	Class 2	Class 3			
引張剪断強度 (kgf/cm ²)	24	387	246	211	193	193	193
	82 10min	193	141	141			
	149 10min				158	141	141
	149 192h				158	141	141
	260 10min					130	130
	260 192h						70
	-55 10min	387	246	211	193	193	193
49、95~100%RH30日後、 浸液7日後	24	316	228	193	193	193	176
	24	316	228	193	193	176	176
T形剥離強度	24 (kgf/25mm)	23	9				
ブリスタ検出	24 (kgf/cm ²)	316	228				
疲労強度	24	53kgf/cm ² で10 ⁶ サイクル					
クリープ破壊	24 112kgf/cm ²	192hで最大変形0.381mm					
	Type -82 112kgf/cm ²	192hで最大変形0.381mm					
	Type -149 56kgf/cm ²				192hで最大変形0.381mm		
	Type -260 56kgf/cm ²						192hで最大変形0.381mm

* ADHESIVE、HEAT RESISTANT、AIRFRAME STRUCTURAL、METAL TO METAL (1982-11-22)

表2 航空機構造用接着剤の種類と硬化条件

性能		接着剤の種類 (系統)	硬化条件		
Type	Class			h	kgf/cm ²
	1	ナイロン - エポキシ	180	1	2
	2	変性ニトリル - エポキシ	120	1	0.5 ~ 3.0
	3	ビニル - フェノリック	180	2	14
		ニトリル - フェノリック	180	1	3
		ニトリル - フェノリック			
		エポキシ - フェノリック	180	0.5	3
		エポキシ - フェノリック			
		ポリイミド	260 ~ 370	1.5	3 ~ 14

3. 加熱硬化型一液性エポキシ系接着剤の性能

一般工業用分野での接着剤の開発は接着強度と耐熱性の向上と硬化温度の引下げに向けられ、上記の複合系に代ってエポキシ系が主力になってきた。

エポキシ樹脂は、エピ - ビス型のほかポリエーテル型のジグリシジルエーテル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、ウレタン変性、ニトリル変性など種々のエポキシ樹脂がある。いずれも分子中にエポキシ基が二つ以上あり、ポリアミンやポリアミドなどの室温硬化型硬化剤と組み合わせるほか、三フッ化ホウ素アミン錯化合物、ジシアンジアミド、有機酸無水物、二塩基酸ジヒドラジド、イミダゾール、ジアミノジフェニルスルホンなどの加熱硬化型硬化剤と合わせて使用されている。加熱硬化が可能な部品や部位には一液エポキシの利用が多い。

エポキシ樹脂は、剪断接着強度、クリープ接着強度、耐熱

性、耐薬品性などに優れているので自動車、車両への利用、また、電気的特性も優れているので電気、エレクトロニクス関係に应用されている。小型モータにおけるフェライトマグネットとめっき鋼板の接着に 120、1 時間硬化のエポキシ系接着剤が用いられているのは、その一例である。一液性であることのメリットは、二液混合型のような計量、混合の必要性やポットライフ（可使時間）の制約がなく、安定した高品質が得られることにある。表3は、加熱硬化型一液性エポキシ系接着剤（Three Bond 2247）の性能を示している。

以上に述べたように構造用接着剤は、ポリマーアロイ系の複合型接着剤ないし変性エポキシ系で、加熱硬化タイプが主流である。しかし、加熱が好ましくない材料では常温硬化する接着剤が望まれている。化学反応によって常温硬化する広義の構造用接着剤をエンジニアリング接着剤という。

表3 一液性加熱硬化型エポキシ系構造用接着剤（Three Bond 2247）

試験項目	試験条件	試験結果
引張剪断接着強度 MPa {kgf/cm ² }	25	29.4{300}
	100	26.5{270}
	120	10.8{110}
	150	5.9{ 60}
	200	0.5{ 5}
T型剥離接着強度 kN/m {kgf/25mm}	25	5.5{14}

硬化条件 120 × 30分 軟鋼板同志

4 . エンジニアリング接着剤の種類と性能

構造用接着剤とエンジニアリング接着剤の種類と性能の対比較を表4に示す。エポキシ、変性アクリル、嫌気性、シアノアクリレート、ウレタンおよびシリコーンの六種類がある。共通する特長は無溶剤、液状(エポキシフィルムを除く)

反応型接着剤であり、一液エポキシおよびフィルム状を除くと常温硬化型で、かつ速硬化タイプのものが多い。以下に、エンジニアリング接着剤の種類と性能を示す。

表4 構造用接着剤とエンジニアリング接着剤の相対的性質

性質	エポキシ			アクリル	嫌気性	シアノアクリレート	ウレタン	シリコーン
	二液性	一液性	フィルム					
一液性	-	4	4	-	5	5	-	5
常温速硬化性	2-4	1-3	1-3	5	4	5	2-4	3
加熱速硬化性	4	2-4	2-4	-	-	-	2-4	-
作業寿命	2-3	4	4	2	1	1	2-4	3
間隙充てん性	5	5	5	2	1	1	4	5
表面処理の必要性	2-4	2-4	2-4	4	4	2	2-3	3
接着強度	3-4	3-5	3-5	4	2	2-3	2-3	1
剥離強度	1-4	1-4	1-4	3	2	1	4	4
耐熱性	2-4	3-5	3-5	3	2	1-2	1-3	4
耐水性	3-4	3-5	3-5	4	1	1-2	2	1
大面積接着はん用性	3	3	5	1-2	0	0	3	0
	5	5	5	3	2	2	4	1

Rating : 5=excellent, 4=very good, 3=good, 2=fair, 1=poor, 0=very poor
 出典 : C. L. Mahoney ; Adhesive Age 29(6)13-18 1986

4 - 1 . エポキシ系接着剤

常温硬化型エポキシ系構造用接着剤

(Three Bond 2087)

常温硬化型エポキシ系接着剤は一般に二液性で、使用前に主剤と硬化剤を所定比率で混合し、塗布し、接着する。主剤は一般にビスフェノール A のジグリシジルエーテル樹脂が用いられ、組合わせる硬化剤によって硬化速度や接着性能が変化する。

Three Bond 2087 は二液性の常温硬化型エポキシ系構造用接着剤である。硬化剤に変性ポリアミドを用いることにより、硬化物は剥離や衝撃に強く、従来品の T 型剥離強度が 0.4kN/m{1kgf/25mm}未満であったのに対し、2kN/m{5kgf/25mm}と5倍以上の T 型剥離強度を示している。常温硬化であっても加熱硬化と同等の性能を発揮する。図1、表5に Three Bond 2087 の接着強度の温度依存性や各種材質との接着性を示す。

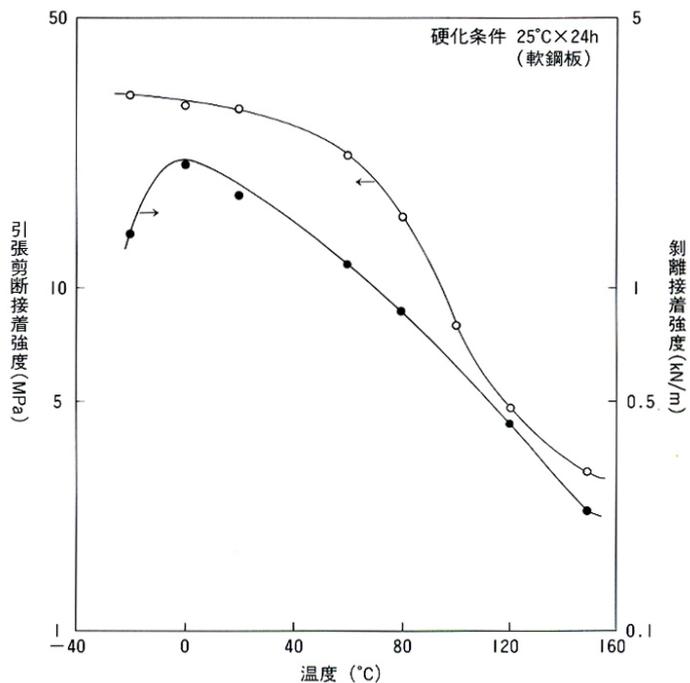


図1 Three Bond 2087 の接着強度の温度依存性

表5 Three Bond 2087 による各種材質の接着性

MPa {kgf/cm²}

被着材	剪断接着強度	被着材	剪断接着強度
硬質塩ビ	2.9* { 30}	PPS	5.9 { 60}
6.6 ナイロン	2.0 { 20}	PET	5.8 { 59}
ABS	3.7 { 38}	軟鋼	26.0 {265}
ポリアセタール	1.2 { 12}	銅	24.5 {250}
ポリスチレン	2.8 { 28}	真鍮	24.5 {250}
PC	7.9* { 80}	クロムメッキ鋼板	20.6 {210}
アクリル	1.7 { 17}	アルミニウム	24.5 {250}
フェノール	13.7* {140}	ステンレス	24.5 {250}
FRP(ポリエステル)	11.8* {120}	亜鉛メッキ鋼板	19.6 {200}

硬化条件 25 ×24 時間

*材料破壊

エポキシ系弾性接着剤

エポキシ系弾性接着剤は、従来の常温硬化型二液性エポキシ系接着剤とは違い、発生する内部応力を接着剤層で緩和させることにより、接着性能の経時変化を少なくし、耐久性を向上させるという新しい概念に基づいて生まれた接着剤であ

る。エポキシ樹脂を柔軟な成分で IPN 化してあるので、硬化物の伸びが 100 ~ 200%あり柔軟性に富む変性エポキシである。表 6、7 にエポキシ系弾性接着剤 (Three Bond 3951) の性能を示す。

表6 Three Bond 3951 の硬化物の物性

硬度 (ショア-A)	76
引張強度	7.8MPa { 80kgf/cm ² }
伸び率	150%
剪断接着強度 (Fe/Fe)	9.8MPa {100kgf/cm ² }
剥離強度 (Fe/Fe)	3.1kN/m {8kgf/25mm 幅}
体積固有抵抗	3.0 × 10 ¹³ cm

硬化条件 25 ×7 日

表7 Three Bond 3951 の各種材質に対する接着強度

MPa {kgf/cm²}

被着材	剪断接着強度	被着材	剪断接着強度
硬質塩ビ	5.5 {56}	PPS	4.9* { 50}
6.6 ナイロン	4.2 {43}	PET	6.9 { 70}
ABS	7.2* {73}	ジュラネックス	5.9 { 60}
ポリスチレン	4.9 {50}	軟鋼	9.8 {100}
PC	5.9 {60}	銅	6.9 { 70}
ポリエステル	8.8 {90}	アルミニウム	10.8 {110}
フェノール	8.5 {87}	ステンレス鋼	9.8 {100}

硬化条件 25 ×7 日

*材料破壊

4 - 2 . 変性アクリル、第二世代アクリル系接着剤 (SGA)

アクリル系構造用接着剤は二液性ではあるが混合する必要がなく、被着体の片面ずつに接着剤と促進剤を塗布し、圧着するだけで速硬化する。セットタイム (固着時間) が5分程度と短く、引張り剪断強度は $19.6\text{MPa}\{200\text{kgf}/\text{cm}^2\}$ で、T型剥離強度が $3.9\text{kN}/\text{m}\{10\text{kgf}/25\text{mm}\}$ 以上とエポキシ並みの性能を示す。油面接着可能、耐衝撃性、耐久性にも優れている。

二液主剤型 (Three Bond 3923/3928) とプライマー型 (Three Bond 3920B/3925B) があるが、アクリルモノマーの臭気が欠点である。最近では、低臭気性のも (Three Bond 3921/3926、3055/3097) も開発されている。表8、9は第二世代アクリル系接着剤 (Three Bond 3923/3928) の性能を示している。

表8 Three Bond 3923/3928 の接着強度

項 目	
引張剪断強度	$\text{MPa}\{\text{kgf}/\text{cm}^2\}$ Fe/Fe 26.5 {270}
剥離強度	$\text{kN}/\text{m}\{\text{kgf}/25\text{mm}\}$ Fe/Fe 2.8 { 7}
剥離強度	$\text{kN}/\text{m}\{\text{kgf}/25\text{mm}\}$ Al/Al 3.1 { 8}
衝撃強度	$\text{J}/\text{m}^2\{\text{kgf}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\}$ Fe/Fe 14.7 { 15}
熱間剪断接着強度	- 30 28.4 {290}
$\text{MPa}\{\text{kgf}/\text{cm}^2\}$	25 26.5 {270}
Fe/Fe	60 15.7 {160}
	80 8.8 { 90}
	120 2.0 { 20}
	150 1.0 { 10}

硬化条件 25 × 24 時間

表9 各種被着体の材質と剪断接着強度 (Three Bond 3923/3928)

単位: $\text{MPa}\{\text{kgf}/\text{cm}^2\}$

材質	剪断接着強度
Fe / Fe	26.5 {270}
Sus / Sus	23.5 {240}
Al / Al	16.7 {170}
Ni / Ni	18.6 {190}
黄銅 / 黄銅	18.6 {190}
Fe / Sus	21.6 {220}
Fe / Al	20.6 {210}
Fe / Ni	22.5 {230}
Sus / ABS	19.6* {200}
ABS / ABS	2.9 { 30}
硬 PVC / 硬 PVC	9.8* {100}
ナイロン / ナイロン	1.0 { 10}
PC / PC	14.7* {150}
アクリル / アクリル	2.9 { 30}

硬化条件 25 × 24 時間 * 材料破壊

4 - 3 . 嫌気性構造用接着剤

空気（酸素）に触れている間は硬化せず、金属の隙間で空気が遮断されると重合硬化する一液性室温硬化型接着剤である。ラジカル重合性のアクリルオリゴマーおよびモノマーにレドックス重合開始剤を配合してある。はみだし部分を硬化させるために光重合開始剤を添加した嫌気・紫外線硬化型もある。当初はネジのゆるみ止めが主用途であったが、構造用接着剤の領域に拡大し、紫外線、プライマー、加熱併用など

によってエポキシ並みの接着強度が得られるようになった。嫌気性接着剤は金属の種類によって硬化速度が異なり、鉄、銅、アルミのような活性金属では速く、めっき面のような不活性金属では遅くなる。図 2、3 に紫外線硬化型嫌気性構造用接着剤（Three Bond 3065/3096）の接着強度の耐久性を示す。

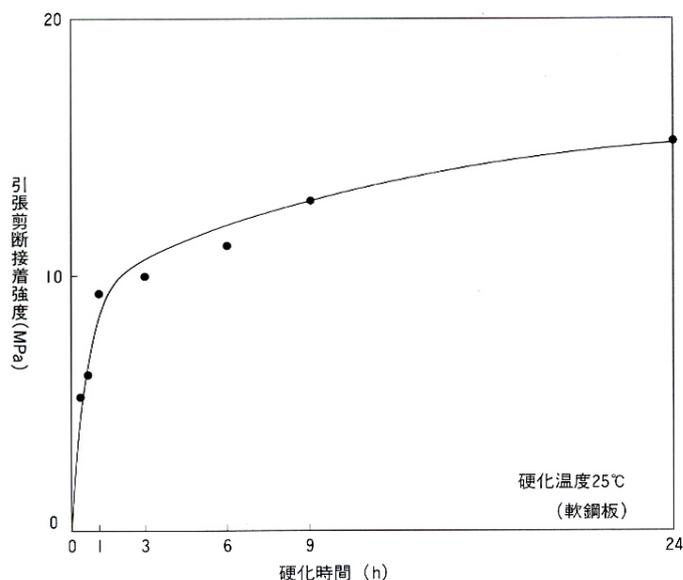


図2 Three Bond 3065/3096 の硬化速度

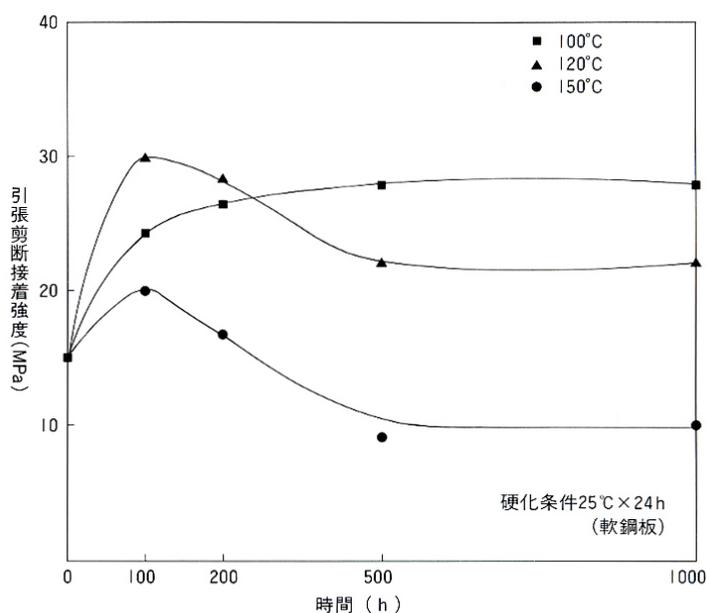


図3 Three Bond 3065/3096 の熱老化性

4 - 4 . シアノアクリレート

一般に瞬間接着剤と呼ばれる。シアノアクリレートは、被着材表面に付着している微量の水分を開始剤としてアニオン重合し、短時間に硬化する。セットタイムは超速硬化タイプで5秒以下(軟鋼板同士)が実現している。耐衝撃性、高剥離接着性(Three Bond 1735)、低白化性(Three Bond 1721)など種類が豊富にある。また、ポリプロピレン、ポリアセタールやテフロンなどの難接着材プライマー(Three Bond

1797、17X - 050)や硬化促進剤(Three Bond 1796)、剥離剤(Three Bond 1795)などもある。耐熱性が耐熱グレードでも130程度で、耐久性に劣るといった欠点はあるものの、小型部品には速硬化・高強度の特性から需要がある。図4は高剥離接着性シアノアクリレート(Three Bond 1735)の耐熱性を示す。また、表10、11に難接着材の接着性を示す。

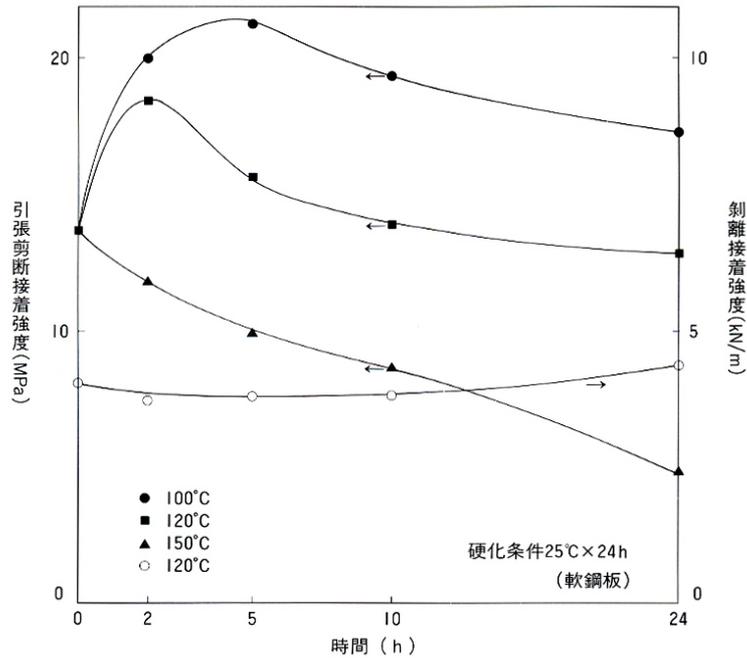


図4 Three Bond 1735の熱老化性

表10 Three Bond 1797を用いての引張剪断接着強度 MPa{kgf/cm²}

材質	ポリプロピレン	ポリエチレン	ポリアセタール	鉄
ポリプロピレン	4.5* {46}	3.8* {39}	4.9* {50}	2.8 {28}
ポリエチレン	-	3.2 {33}	3.6 {37}	2.2 {22}
ポリアセタール	-	-	4.6 {47}	3.1 {31}
鉄	-	-	-	12.8 {131}

接着剤: Three Bond 1741 *材料破壊 硬化条件 25 × 24時間

表11 テフロンの接着 (Three Bond 1741 / 17X - 50)

引張剪断接着強度 (テフロン、 $t = 1\text{mm}$)	0.95 MPa{9.7kgf/cm ² }
------------------------------------	-----------------------------------

硬化条件 25 × 24時間

4 - 5 . ウレタン

末端にイソシアート基をもつウレタンプレポリマーと活性水素基を含む化合物とから成る二液性の常温硬化型ウレタン接着剤は、プラスチックに対する接着性に優れることからFRP 構造用接着剤のグレードが上市されている。硬化皮膜は

剥離や衝撃に強いといった特性を示す。しかし、耐熱性が十分でなく、金属に対する接着性に乏しいため強力な接着を得るにはプライマーを必要とする。

4 - 6 . シリコーン

室温硬化型 (RTV) シリコーン接着剤には一液型と二液型がある。一液型は湿気硬化タイプで縮合反応によって硬化し、アセトン、オキシム、酢酸、アルコールなどを放出する。金属に対する腐蝕性の問題から一般には脱アセトンや脱アルコールタイプが用いられ、湿気硬化のため小型電子部品の接着などに限られる。これに対し二液型は大面積の接着が可能な付加型である。

シリコーン接着剤は耐熱性、耐寒性に優れ、熱伝導性にも特長をもつが凝集力が低いことから高強度は望めない。硬化物はゴム状弾性体になるため、熱膨張率の差が大きい被着材の接着に用いられる。表 12 に一成分系室温硬化型シリコーン接着剤 (Three Bond 1220) の性能を示す。

表 12 一成分系室温硬化型シリコーン接着剤 (Three Bond 1220)

未硬化の特性	外観	流動ペースト
	色	ホワイト
	粘度 Pa・s(P)(25)	50{500}
	指触乾燥時間・分(25)	5
硬化後の特性	比重(25)	1.04
	硬度(JIS-A)	27
	引張強度 MPa{kgf/cm ² }	2.6{26}
	伸び%	450
	引張剪断接着強度(ガラス) MPa{kgf/cm ² }	1.0{10}
電気特性	低分子シロキサン成分含有率%	0.3
	体積抵抗率・cm	8×10^{15}
	絶縁破壊強さ kV/mm	34
	誘電率 10 ⁵ Hz	2.7
	誘導正接 10 ⁵ Hz	0.0006

5 . 構造用接着剤とエンジニアリング接着剤の応用

5 - 1 . 構造用接着剤の応用

航空機用構造部材の接着のほかディスクパット、クラッチフェーシングなどの自動車部品に用いられている。

ハニカムサンドイッチ構造体の構造接着

ハニカムコアは、アルミ箔や紙、プラスチックなどを接着剤で接着成型した六角柱が多数集まって、蜂の巣状をした構造をしているため、非常に軽く通常はその表面にアルミ板や FRP などの表面材を接着剤で接着接合したサンドイッチ構造をしている。重量の割りに非常に強い強度と剛性があり、熱交換作用、断熱作用、衝撃吸収作用を持っているので航空機、車両、

建材などの軽量構造部材として広く利用されている。

自動車用構造接着

自動車産業ではブレーキライニングやヘッドライトなどの部品の接着に利用されているほか、自動車組立生産ラインではスポット溶接に代わって、塗装工程の炉の熱源を利用して硬化する一液性エポキシ系接着剤が用いられている。また、フロント、リヤ、サイドウインド等の接着にダイレクトグレンジング用接着剤が用いられている。

5 - 2 . エンジニアリング接着剤の応用

用途は、自動車、家電、電子機器、事務機器、医療機器、建材、家具、車両、光学機器、ガラス・セラミックス関連産業などの接着、シールにまたがっている。

自動車用 DC モーター；ワイパー、ファンモーターなどのハウジングとマグネットの接着、アマチュア - コイルの固定。

小型精密モーター；ビデオやフロッピー用モーターの基板とコイルの接着、マグネットやプラマグとヨークの接着。

電子・電気部品；リレーや端子の固定、圧電プザーの接着、液晶ディスプレイの接着、シール。

音響部品；スピーカーマグネットの接着、ボイスコイルの接着、リード線の固定。

光学機器；レンズやプリズムの接着。

医療機器；注射針の接着。

おわりに

構造用接着剤およびエンジニアリング接着剤の種類と性能について述べた。接着剤そのものの原料、組成や機能は年々進歩しているが、どうしたらユーザーに信頼感をもって使用してもらえるかということが、特に構造用接着剤を中心とした接着剤の問題点である。

最近の接着剤の研究開発はこの接着耐久性や接着信頼性の向上、硬化速度の向上、無公害化および特殊機能の付与にあ

るといふ。これをクリアしていくためには接着技術という全体的な視点から、表面改質（表面改質は接着の安定性、特に接着耐久性にとってきわめて重要であり、構造接着に不可欠な技術といえる）や接着工程管理技術などの進歩も併せて期待すべきである。わが国でも構造接着の研究開発が進み、具体的な応用展開の時期に入りつつある。その成果を期待したいと思う。

参考文献

- 1) 永田宏二；構造用接着剤、表面技術 40(11)21(1989)
- 2) 柳沢誠一；構造用接着剤、配管技術 (7)99(1989)

株式会社スリーボンド研究所
商品開発部 原 修

