

瞬間接着剤(シアノアクリレート系接着剤)その3

はじめに

1957年に世界で初めての瞬間接着剤が発売されてから38年が経過した現在、瞬間接着剤の用途は、工業用接着剤、医療用接着剤、一般家庭用接着剤など多岐にわたっています。このように瞬間接着剤の使用分野が拡大してきた最大の理由として、一液性で常温でほとんどの材料を瞬時に、しかも強固に接着するという、接着剤としての使用上の「簡便さ」があげられます。簡単に使える接着剤ということで、瞬間接着剤に対する需要は多いものの、特に工業分野においては接着性能や接着耐久性の点で採用に至らないケースも多く、より高性能な瞬間接着剤の開発が求められています。

弊社では、瞬間接着剤の欠点である離接着強度、耐衝撃性を改良した商品として、「スリーボンド1731、1733」および「スリーボンド1737、1738」を開発、上市しています。本稿では、これらの商品開発の背景、経緯と商品の特徴について紹介します。

目 次

はじめに

- | | |
|--------------------------------------|---|
| 1. ポリマーの性質と強靱化 | 2 |
| 2. 瞬間接着剤の性質と強靱化 | 3 |
| 3. シアノアクリレート/ゴム系アロイの重合誘導型相分離構造 | 5 |
| 4. 第二世代型瞬間接着剤 スリーボンド1731、1733 | 6 |
| 5. 第三世代型瞬間接着剤 スリーボンド1737、1738 | 7 |
| 6. スリーボンド1700シリーズ..... | 8 |

1. ポリマーの性質と強靭化

Wu氏は熱可塑性ポリマーの性質を、ポリマー鎖のからみ合い密度 ν_e (mmole/cc)と特性比 C という2つの分子パラメータを用いて、次のように分類できることを報告しています⁹⁾。

- (1) $\nu_e \sim 0.15$, $C \sim 7.5$ は
脆性ポリマー (硬くて脆いポリマー)
- (2) $\nu_e \sim 0.15$, $C \sim 7.5$ は
擬延性ポリマー (軟らかいポリマー)
- (3) $\nu_e \sim 0.15$, $C \sim 7.5$ は
中間的ポリマー

種々のポリマーをこの分類法に基づいて分類したものを図1に示します。

そして、ポリマーにゴム成分を添加してアロイ化されたポリマーに関して、そのポリマーの強靭化に最適なゴム成分の分散形態(モルホロジー)を次のように示しています。

- (1) 脆性ポリマー/ゴム成分からなるアロイでは、最適なゴム粒子径が存在する(図2)
- (2) 擬延性ポリマー/ゴム成分からなるアロイでは、最適なゴム粒子壁間距離が存在する(図3)
- (3) 中間的ポリマー/ゴム成分からなるアロイでは、特別なゴム相のモルホロジーが必要である。

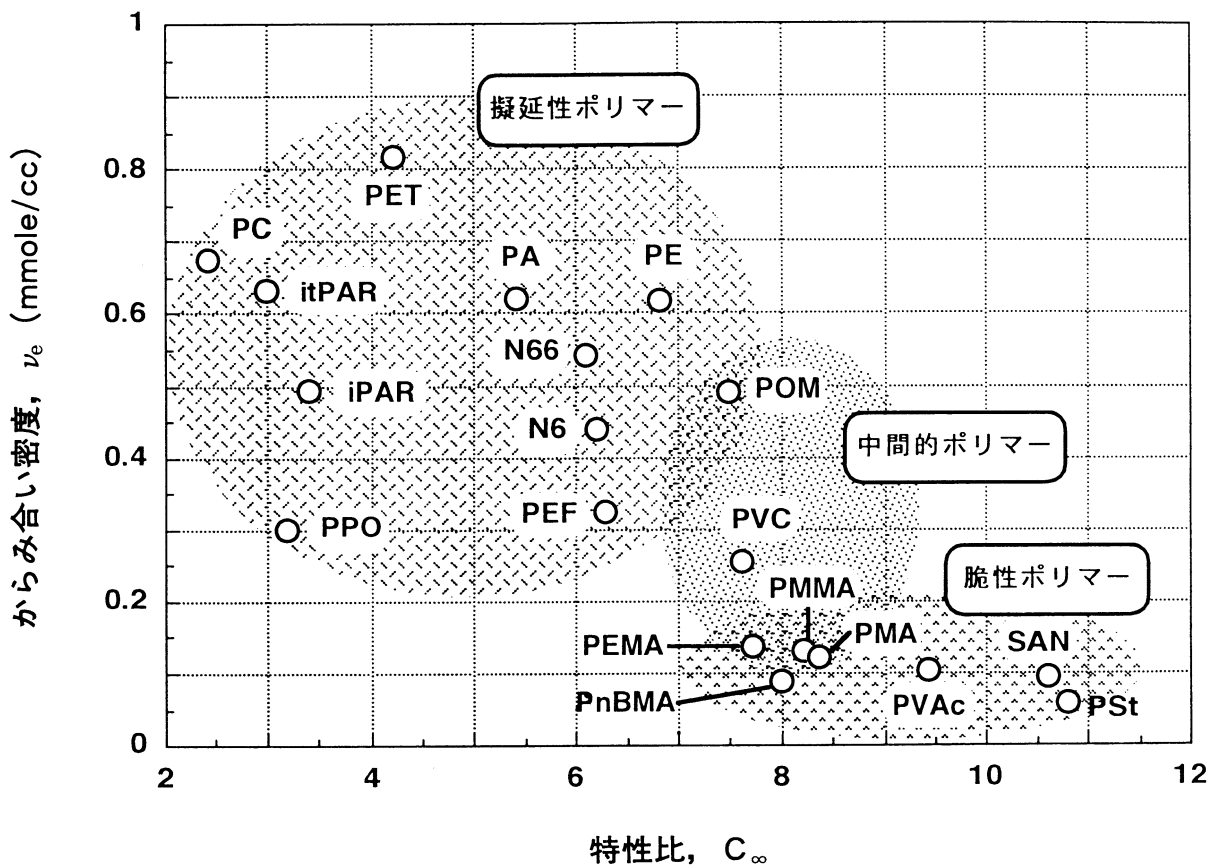


図1. 各種熱可塑性ポリマーの分類

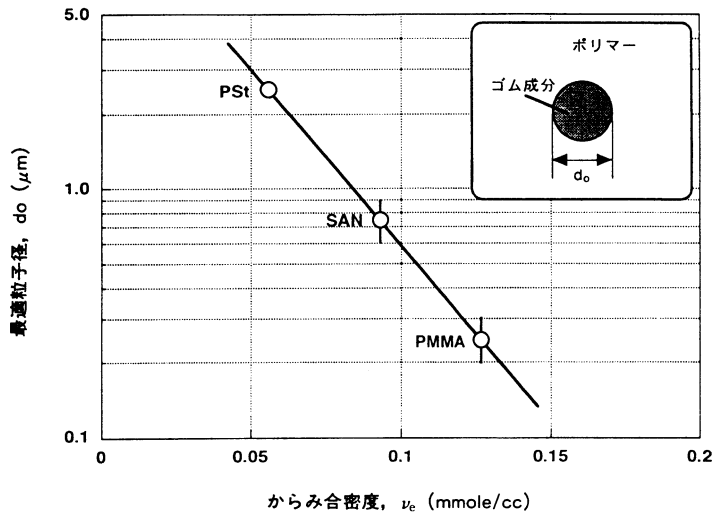


図2. 脆性ポリマーと最適粒子径

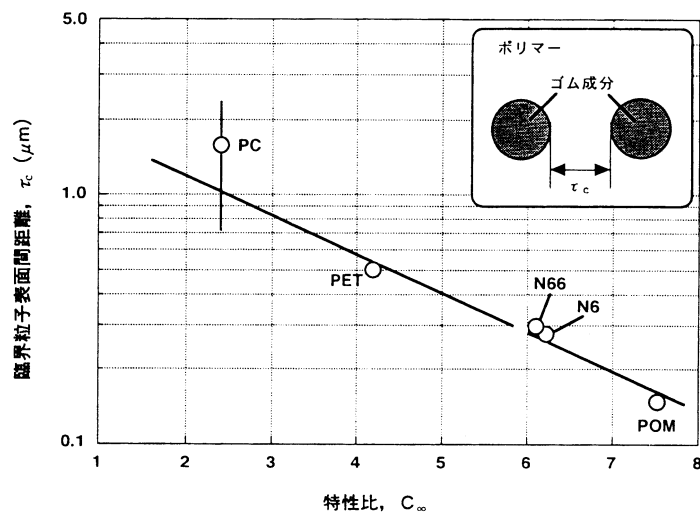


図3. 擬延性ポリマーと臨界粒子表面間距離

2. 瞬間接着剤の性質と強硬化

瞬間接着剤の主成分であるシアノアクリレート（シアノアクリル酸エステル）は、被着材表面に存在する微量の水分子と反応し、重合、硬化してシアノアクリレートポリマーとなります。（図4）

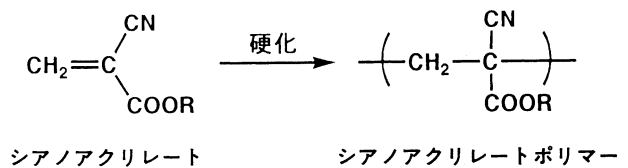


図4. シアノアクリレートの硬化

このポリマーは硬くて脆いため、ズレ方向に対するせん断強度は高いものの、はく離や衝撃といった応力に対する強度に劣っています。そこで、市販の瞬間接着剤に最も多く使用されているエチルシアノアクリレートについて、そのポリマーの性質を示す2つの分子パラメータをWu氏の方法²⁾を用いて計算で求めた結果を図5に示します。

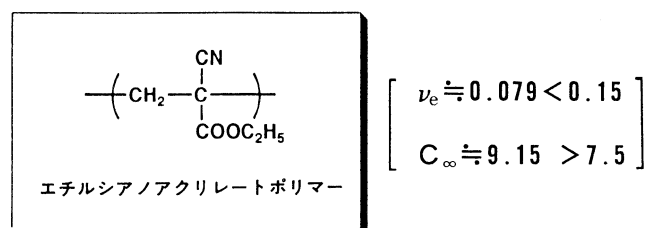


図5. エチルシアノアクリレートポリマーと分子パラメータ値

このように、ポリ(エチルシアノアクリレート)(PECA)は、Wu氏の分類によれば脆性ポリマーと分類され、ゴム成分を添加してPECAを強靭化する場合は、最適なゴム粒子径が存在すると結論づけられます。脆性ポリマーの中でのPECAの位置づけを図6に、また最適ゴム粒子

径の計算結果を図7に示します。

このようにWu氏の理論に従えば、PECA/ゴムからなるアロイにおいて、PECAの強靭化に最適なゴム粒子径は1 μm 程度と求められました。

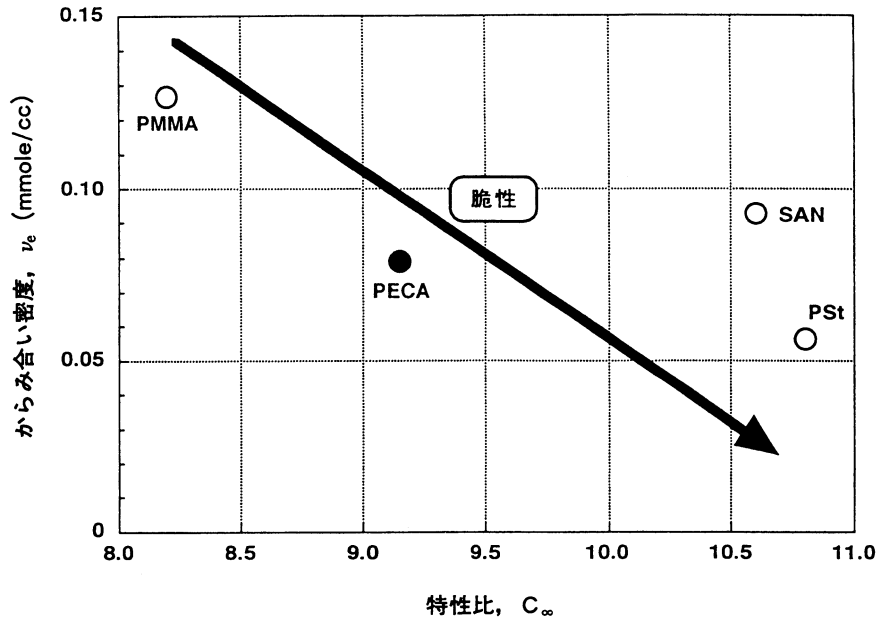


図6 . P E C A の脆性度

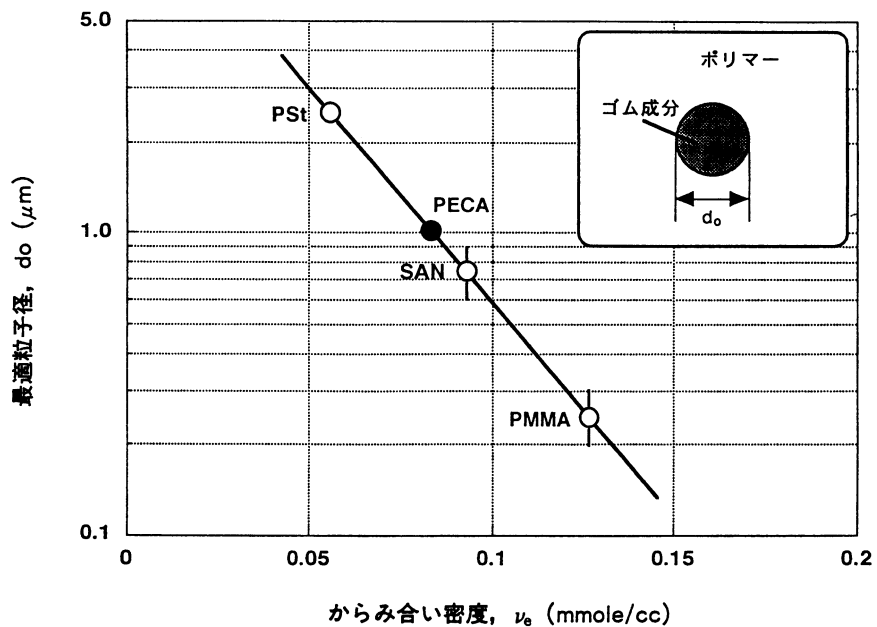


図7 . P E C A のからみ合い密度と最適粒子径

3. シアノアクリレート/ゴム系アロイの重合誘導型相分離構造^{3,4)}

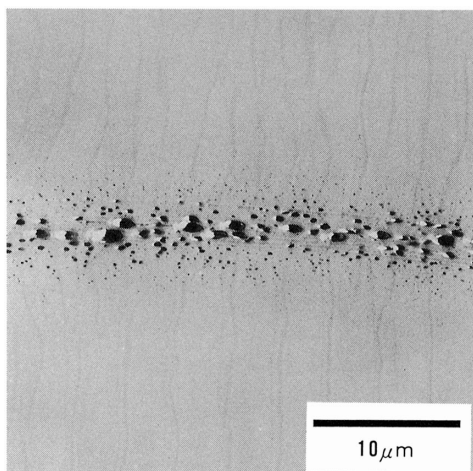


図8. 接着剤硬化物中のゴムの分散状態

ゴム成分を添加したシアノアクリレートを接着剤として用い、接着剤硬化物におけるゴム成分の分散状態を透過型電子顕微鏡で観察した結果を図8に示します。

ゴムは硬化物の中央部分に集中して存在しており、直径がサブミクロンから1 μm程度の球状で分散している様子が観察されました。ゴム成分が硬化物中央部分に偏在する理由は、前述のようにシアノアクリレート、すなわち瞬間接着剤の硬化が、被着材表面に存在する水分によって始まり、被着材表面から接着剤内部へと進行していくため、ゴム成分は接着剤中央部分に濃縮され、最終的に硬化物中央部分で相分離が起こるためであると説明できます(図9)。

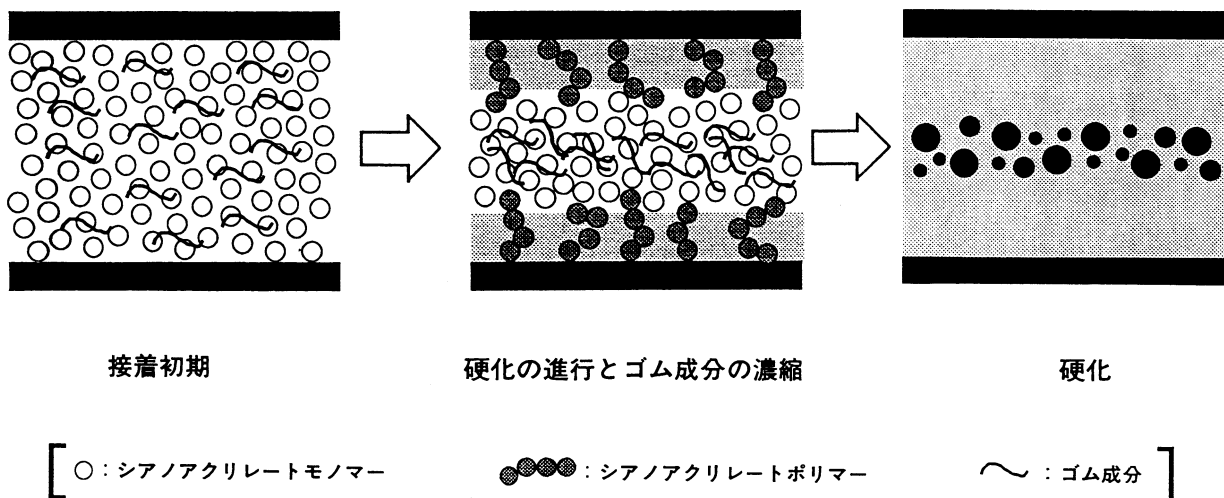


図9. シアノアクリレートの重合と相分離

以上、ゴムとのアロイ化によるポリマーの強硬化に関する考察や、シアノアクリレートの特異な重合性に基づく相分離構造の解析結果を応用して、はく離接着強さや耐衝撃性に優れた瞬間接着剤を開発しました。

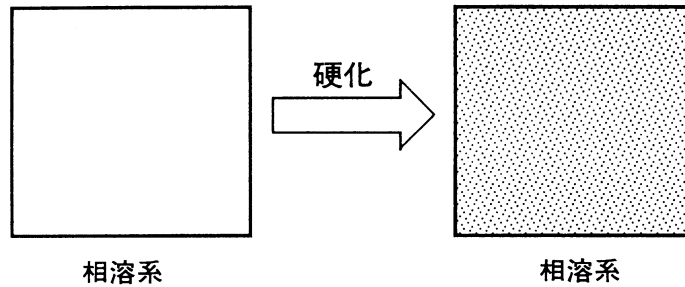
4. 第二世代型瞬間接着剤

スリーボンド1731、1733^{5,6,7)}

スリーボンド1731、1733は、未架橋のゴム成分が主成分であるシアノアクリレートに溶解されており、接着剤の硬化に伴ってゴム成分が相分離を起こす第二世代型の高性能瞬間接着剤です（図10）。その性状と一般特性を表1に示します。

表に示された性能の他に、ゴムとのアロイ化によって、耐寒性および熱応力の緩和に基づく耐冷熱サイクル性や耐熱性の向上、さらにエチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）などの難接着材質に対する接着性の改善により、従来の瞬間接着剤では使用することができなかった準構造用途への適用が可能となりました。

第一世代型瞬間接着剤：スリーボンド1781、1782、1783



第二世代型瞬間接着剤：スリーボンド1731、1733

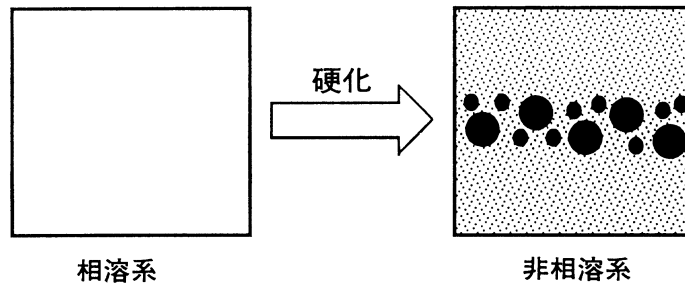


図10. 第一世代型と第二世代型瞬間接着剤の相構造

表1. スリーボンド1731、1733の性状と一般特性

項目	単位	TBI731	TBI733
外観	—	淡黄色	淡黄色
粘度	mPa·s {cP}	20 {20}	150 {150}
セットタイム	Fe/Fe 秒	10	20
せん断接着強さ	Fe/Fe MPa {kgf/cm ² }	19 {190}	16 {160}
	Al/Al	10 {100}	11 {110}
はく離接着強さ	Fe/Fe kN/m {kgf/25mm}	3.0 {8.0}	3.0 {8.0}
	Al/Al	2.0 {5.0}	2.0 {5.0}
衝撃接着強さ	Fe/Fe kJ/m ² {kgf·cm/cm ² }	34 {35}	34 {35}

(スリーボンドをTBと略す)

5. 第三世代型瞬間接着剤

スリーボンド1737、1738[®]

スリーボンド1737、1738は、架橋したゴム粒子が主成分であるシアノアクリレートに分散されており、接着剤の硬化に関わらずゴム成分の相分離構造があらかじめ設計されている第三世代型の高性能瞬間接着剤です（図11）。その性状と一般特性を表2に示します。

第三世代型の特長は、ゴムの分散状態があらかじめ設計されているため、常に同じ性能が発現できることです。例えば、木材などの表面が酸性である被着材の場合、瞬間接着剤の硬化は他の被着材に比べて遅くなるため、第二世代

型の場合はゴム成分の分散状態が変わってしまいます。すなわち、硬化速度の変化はゴム成分の分散状態を変化させ、それは性能の変化となって現れます。

また、スリーボンド1737、1738は高チクソ性の半ジェル状およびジェル状瞬間接着剤で、作業性や自動塗布性に優れています。チクソ性が高いということは、容器から接着剤を押し出す場合のように応力が加わっているときの接着剤の粘度と、被着材に塗布された後のように応力が加わっていないときの接着剤の粘度の差が大きいのことを意味しており、これによって流動性が良好でありながら垂れにくいという特長があります。

第三世代型瞬間接着剤：スリーボンド1737、1738

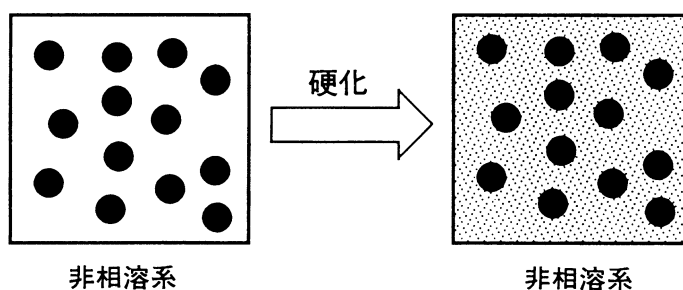


図11. 第三世代型瞬間接着剤の相構造

表2. スリーボンド1737、1738の性状と一般特性

項 目	単 位	TBI737	TBI738	
外 観	—	淡青色	淡青色	
性 状	—	半ジェル状	ジェル状	
比 重	—	1.04	1.04	
粘 度	Pa・s {cP}	2 {2000}	5 {5000}	
チ ク ソ 比	—	5.2	5.6	
セ ッ ト タ イ ム	秒	NBR/NBR	20	30
		Fe/Fe	30	40
せん断接着強さ	MPa {kgf/cm ² }	Fe/Fe	16 {160}	16 {160}
		Al/Al	15 {150}	15 {150}
はく離接着強さ	Al/Al	kN/m {kgf/25mm}	1.3 {3.3}	2.0 {5.0}
衝撃接着強さ	Fe/Fe	kJ/m ² {kgf・cm/cm ² }	13 {13}	13 {13}
絶 縁 破 壊 電 圧	MV/m {kV/mm}	26 {26}	48 {48}	
体 積 抵 抗 率	Ω・m {Ω・cm}	3.53 × 10 ¹¹ {3.53 × 10 ¹³ }	1.59 × 10 ¹¹ {1.59 × 10 ¹³ }	
表 面 抵 抗 率	Ω	2.51 × 10 ¹⁴	4.40 × 10 ¹⁴	
誘 電 率	—	3.287	3.375	
誘 電 正 接	—	0.033	0.036	

(スリーボンドをTBと略す)

6. スリーボンド1700シリーズ

スリーボンドの瞬間接着剤と関連商品をご紹介します。

作業性や用途に合わせて性状や性能の異なる商品を取りそろえています。関連商品としては、硬化した接着剤を取り除くための剥離剤、硬化促進剤、ポリエチレン、ポリプロ

ピレン、ポリアセタールなどの難接着材質を接着するためのプライマーがあります。

また、自動塗布装置としては、接着剤を空気圧で押し出す方式のコーターS-IIと、チューピングポンプ方式のSMF-02Bがあります。

表3. スリーボンド瞬間接着剤と関連商品

スリーボンド1700シリーズ		色 相	粘度、mPa・s {cP}	容 量	
汎 用 グ レ ード	エチルタイプ	1741	無 色	3 {3}	2、20、50g
		1743	無 色	100 {100}	20g
		1745	淡黄色	500 {500}	20、500g
		1747	淡黄色	2000 {2000}	20g
	メチルタイプ	1701	無 色	3 {3}	20、50g
		1702	無 色	35 {35}	2、20、50g
機 能 性 グ レ ード	着色タイプ	1702B	青 色	35 {35}	50g
		1741D	青 色	3 {3}	20g
		1743D	青 色	100 {100}	20、500g
	遅硬化タイプ	1713	無 色	100 {100}	20g
	無臭・低白化タイプ	1721	無 色	10 {10}	20、50g
	高はく離強度・ 耐衝撃用タイプ	1731	淡黄色	20 {20}	20、50g
		1733	淡黄色	150 {150}	20、50、500g
		1737	淡青色	2000 {2000}	50g
		1738	淡青色	5000 {5000}	20g
	ジェルタイプ	1739	無 色	ジェル状	20、500g
	耐衝撃・耐熱用タイプ	1781	無 色	3 {3}	20、50、500g
		1782	無 色	80 {80}	20、50、500g
		1783	淡黄色	1000 {1000}	50、500g
	速硬化・木工用タイプ	1785B	無 色	3 {3}	20g
		1786	無 色	150 {150}	20、50g
1787		淡黄色	1100 {1100}	20、50g	
剥 離 剤	1795	無 色	1.0 {1.0}	50g	
硬 化 促 進 剤	1796	淡黄色	0.9 {0.9}	45g	
	1796B	淡黄色	0.9 {0.9}	45g	
	1796E	淡黄色	0.9 {0.9}	500ml	
難接着材用プライマー	1797	淡黄色	0.85 {0.85}	100ml	

開発部 工材公共事業開発課

三国 博之

《参考文献》

- 1) S. Wu, Polym. Eng. Sci., 30(13), 753 (1990)
- 2) S. Wu, Polym. Eng. Sci., 32(12), 823 (1992)
- 3) 三国、接着の技術、14(1), 33 (1994)
- 4) 三国、河原、秋山、Polym. Networks Blends, 5(3), 159 (1995)
- 5) 三国、高分子、43(7), 473 (1994)
- 6) 大澤、三国、新素材、5(7), 30 (1994)
- 7) 三国、大澤、平岡、第2回ポリマー材料フォーラム講演要旨集、127 (1993)

- 8) 三国、大澤、春藤、第3回ポリマー材料フォーラム講演要旨集、139 (1994)

