

LOCTITE  
確実な成功に向けて

# 革新的ハイブリッド接着技術 —構造用瞬間接着剤

Nicole Lavoie,  
Application Engineer, Henkel Corporation



**LOCTITE®**  
**BONDERITE®**  
**TECHNOMELT®**  
**TEROSON®**  
**AQUENCE®**



Excellence is our Passion

## 要旨

過去1世紀の間に、接着剤は他の組立方法をしのぎ、構造設計で次第に広く利用されるようになった。最新の製品設計と生産工程の要求に応えるべく、常に新しい接着剤の設計が行われている。シアノアクリレート系、エポキシ系接着剤技術の有用性は世界最大規模の企業ですですに実証済みである。しかし、多くの長所があるとはいえ、いずれの技術にもその使用材料、使用状況を制約する短所がまだ存在する。近年、ハイブリッド接着剤技術の進歩によって生産スピードとアッセンブリーの耐久性が向上し、そのような制約を克服できるようになった。エポキシ系接着剤とシアノアクリレート系接着剤の技術を融合した新たなハイブリッド構造用瞬間接着剤なら、現在ひいては将来の生産上の要求に応えることができるだろう。

## はじめに

シアノアクリレート系接着剤は、一般に1液室温硬化型接着剤で、金属、プラスチック、エラストマー、多孔質材料など多くの材質に対して優れた接着性を発揮する。被着材に薄く塗布して圧縮すると、短時間で硬化して硬質の熱可塑性樹脂となる。シアノアクリレートは、実質上あらゆる被着材表面に存在するわずかな水(弱塩基)でアニオン重合が開始する。組成物に含まれる酸安定剤が水中で中和されることによって急速にアニオン重合が起こるのである[1]。わずか数秒間で接着強度を発揮し、24時間で最終強度が得られる。室温での速硬化性に加え、シアノアクリレート系接着剤は無溶剤かつ様々な粘度の製品があり、優れた引張せん断強度を有する。

しかし、一般的にはシアノアクリレート系接着剤は硬化隙間が限られており、最大で0.25 mmの隙間しか全体を硬化させることができない。また、完全に硬化すると非常に脆くなり、耐衝撃性及び極性溶媒への耐薬品性が低下する。一部のシアノアクリレート系接着剤では、「ブルーミング」(アッセンブリー接着部周囲の白化)が起こることがある。ブルーミングとは、シアノアクリレートモノマーが揮発、空気中の水分と反応することにより被着材に白い粉末のように付着する現象である。

一般に、シアノアクリレート系接着剤は、医療用チューブ、内視鏡、カテーテルの組立などの医療用途に使用される。また、異種材質、接着が困難なプラスチック、配線部、Oリングの接着、組立といった一般接着用途にも使用可能である。

エポキシ系接着剤は、室温で硬化する1液型または2液型の構造用接着剤である。2液型は主剤と硬化剤に分かれており、両者を混合して重合させると熱硬化性ポリマーになる。一方、硬化剤をあらかじめ混合した1液加熱硬化型もよく使用される。エポキシ系はさまざまな材質を接着可能で、硬化収縮が非常に少ない。高い接着力で強靱な接着を実現、耐熱性、耐環境性にも優れ、深い隙間や大きな隙間でも硬化する。

このように多くの構造用途に最適なエポキシ系接着剤であるが短所もある。概してエポキシ系は硬化時間が長く、他の系統よりもはるかに硬化速度が遅い傾向にある。一般に、エポキシ系接着剤の硬化時間は15分から2時間程度とされる。加熱により硬化を促進することが可能だが、プラスチックなどの被着材の場合、温度に関する制約を考慮しなければならない。2液型接着剤は硬化時に反応、発熱するため、熱による影響を受けやすい部材は不具合を生じることがある。

一般に、金属や接着が容易なプラスチックには、エポキシ系構造用接着剤が用いられる。具体的な用途には、モーター、ワイヤーボンディング、銘板、スピーカー、小型エンジン、プリント回路基板のポッティングなどが挙げられる。産業分野としては、航空宇宙、エレクトロニクス、自動車、医療などで利用可能である。

## 進展

常に産業界は新しい、より改良された接着技術を求めている。その要望に応えるために、ヘンケルをはじめとする各メーカーはハイブリッド型の構造用瞬間接着剤の開発に取り組んでいる。たとえばヘンケルは、2液型接着剤ロックタイト4090(シアノアクリレート/エポキシハイブリッド接着剤)を提供している。ロックタイト4090は、シアノアクリレート系硬化剤とカチオン触媒(主成分1)およびカチオン硬化型エポキシ(主成分2)から成り、この2つの主成分を混合すると、カチオン触媒によってエポキシ樹脂の硬化が開始する[2]。この2液室温硬化型接着剤は、プラスチック、金属、エラストマーなど多様な材質を接着可能である。2液を1対1の割合で混合すると高粘度ジェル状の接着剤になる。塗布すると、接着隙間のない箇所では透明、大きな隙間では薄黄色に見える。2液性であるため、シアノアクリレート系に見られる白化の問題が大幅に低減される。硬化時間は1 mmの隙間で3分から7分程度である。ロックタイト4090は、シアノアクリレート系接着剤の最も重要な特性である速硬化性、被

着材に対する高い汎用性と、構造用エポキシ系接着剤の特長である高い接着強度、耐熱性、耐環境性、耐衝撃性、最大 5 mm のギャップ充填性を併せ持つハイブリッド接着剤である。

## 強度

エポキシ系は、ほぼすべての種類の金属で優れたせん断強度を示す。しかし、各種プラスチックで同等のせん断強度を期待するユーザーには、エポキシ系は不十分である。多くのプラスチックとエラストマーに対して接着性を有するシアノアクリレート系を取り入れたハイブリッド型構造用瞬間接着剤なら、このような問題を解消し、幅広い材質でより安定したせん断強度を発揮することができる。

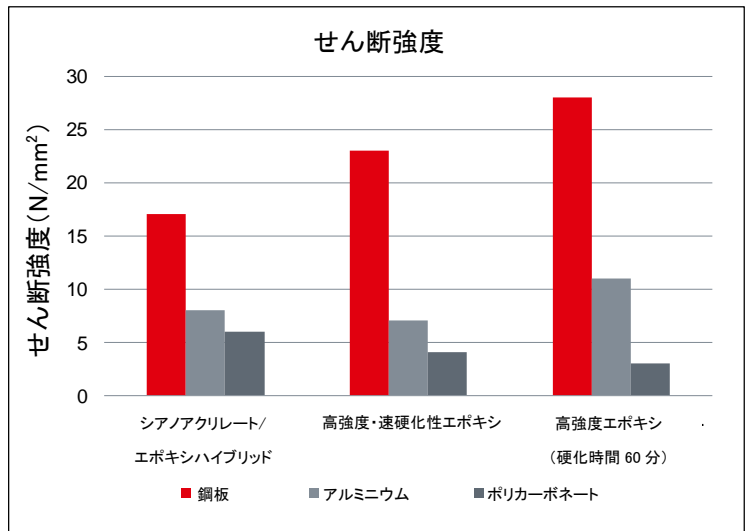


図 1.せん断強度:各種材質におけるシアノアクリレート/エポキシハイブリッド接着剤と一般的なエポキシ系接着剤の比較

## 硬化速度

被着材との組み合わせにもよるが、一般にシアノアクリレート系接着剤は 5 秒から 90 秒で硬化する。一方、エポキシ系の硬化時間ははるかに長い(時間単位と秒単位ほどの差がある)。硬化促進剤を用いても最短で 8 分から 15 分は必要である。シアノアクリレート系の速硬化性を取り入れたハイブリッド型構造用瞬間接着剤なら、隙間のない箇所では 180 秒以内、1 mm から 5 mm の隙間で 3 分から 7 分で硬化する。瞬間接着剤と比較すると若干長いですが、最も硬化時間の短いエポキシ系よりもはるかに早い。ユーザーにとって、硬化速度は最終組立工程における最重要特性である。ラインでより早く部品を流すことができれば、単位時間当たりの組立数が増加する。

## 汎用性

長年接着剤を使用しているユーザーなら、エラストマー用接着剤の選択肢が多くないことは分かっている。その機能を果たすことができる数少ない選択肢の 1 つが瞬間接着剤である。しかしハイブリッド接着技術のおかげで、構造用瞬間接着剤を使えば、充填隙間のある構造アッセンブリー、異種材質、接着が困難な材質でもより多くが接着可能となった。

ポリプロピレンなどのオレフィン系素材とニトリルゴムなどのゴム素材には、一般的なエポキシ系接着剤は不適である。表 1 は、ハイブリッド接着剤で接着可能な材質と、接着剤を使用する設計でない場合でも各材質で得られるせん断強度をまとめたものである。

表 1.各種材質におけるシアノアクリレート/エポキシハイブリッド接着剤の一般的なせん断強度[3]

硬化後の代表的特性—接着性		
22°Cで168時間硬化させた場合のせん断強度		
ISO 4587に基づくせん断強度試験		
	N/mm <sup>2</sup>	(psi)
鋼板(グリットブラスト処理)	17	(2,420)
アルミニウム	7.6	(1,100)
アルミニウム(エッチング処理)	13	(1,900)
亜鉛めっき(三価)クロメート処理	9.1	(1,320)
ステンレス鋼	15	(2,120)
ABS	5.2	(750)
フェノール	3.2	(460)
ポリカーボネート	6.9	(1,000)
ニトリル	0.7	(100)
木材(オーク)	4.8	(700)
エポキシ	9.1	(1,320)
ポリエチレン	0.5	(72)
ポリプロピレン	0.6	(87)

## 耐衝撃性

多くの構造アッセンブリーは高い引張強度だけでなく、耐衝撃性も要求される。電磁ポンプ、パワーブレーキ、人工装具は、接合部の高い耐衝撃性が求められる機器の一例である。硬くて脆いシアノアクリレート系接着剤は、1度の衝撃で生じた割れがボンドライン全体に広がり接着不良を引き起こすことがあるため、このような用途に不適とされてきた。エポキシ系の機能、特性を取り入れたハイブリッド型構造用瞬間接着剤は、一般的なシアノアクリレート系の3倍の耐衝撃性を発揮する。

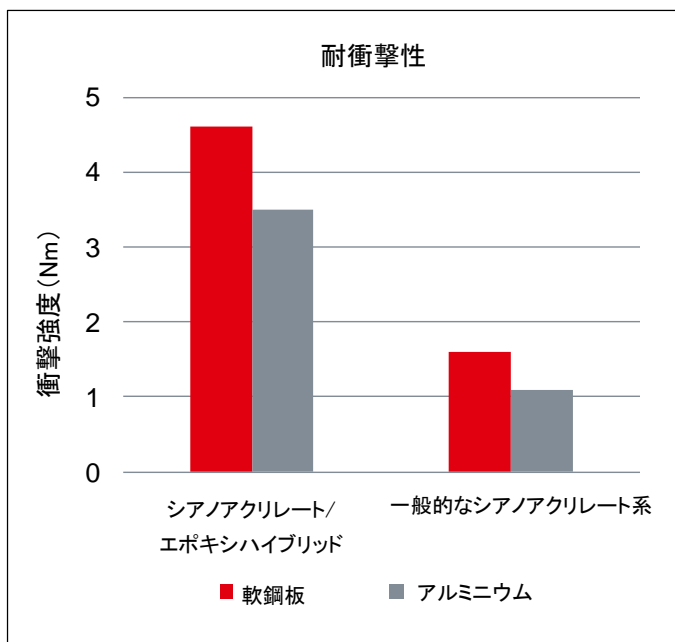


図 2. 耐衝撃性: シアノアクリレート/エポキシハイブリッド接着剤と一般的なシアノアクリレート系接着剤の比較

## 耐熱性、耐湿性

一般的なエポキシ系およびシアノアクリレート系接着剤の耐熱温度は 82°C から 121°C である。耐熱温度を超えると、エポキシ系は最大 75% の初期強度損失が起こり、シアノアクリレート系は接着部が剥離することがある。このような温度面の制約を解消することを目的として設計されたハイブリッド型構造用瞬間接着剤なら、高性能接着剤を求める声に応えることができる。

図 3 は、グリットブラスト処理した軟鋼板 (GBMS) をシアノアクリレート/エポキシハイブリッド接着剤と一般的なシアノアクリレート系接着剤を使って接着した場合の熱老化性の比較である。室温にて接着後、図中の温度にて 1,000 時間加熱養生し、その後室温に戻してせん断強度を測定した。一般的なシアノアクリレート系接着剤は、121°C では幾分強度を示したが、149°C と 182°C では接着を維持することができなかった。一方、ハイブリッド接着剤は 149°C で優れた強度を示し、推奨値を上回る 182°C でもなお 121°C のときの半分以上の強度を維持することができた。電気機械システムやモーターを使用する用途では、接着剤の耐熱性が重要になっている。

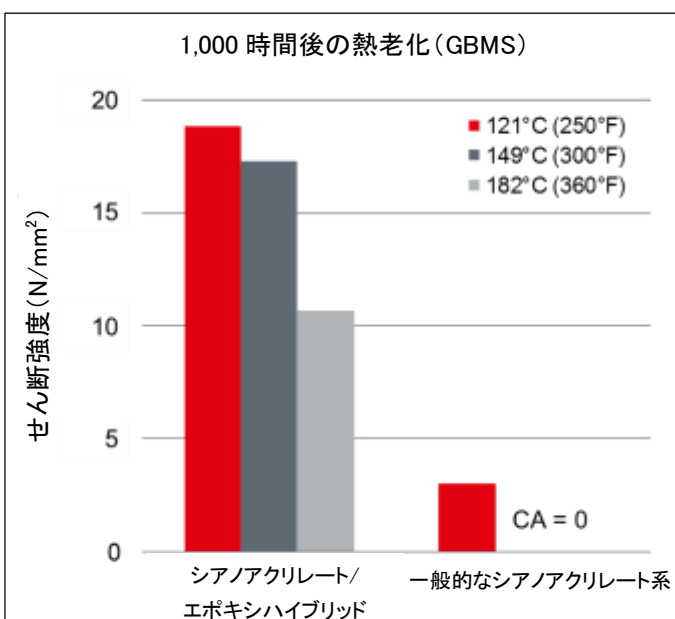


図 3. 耐熱性: グリットブラスト処理した軟鋼板におけるシアノアクリレート/エポキシハイブリッド接着剤と一般的なシアノアクリレート系接着剤の比較



シアノアクリレート系接着剤を高湿度、高水分の環境下に晒した場合も同様の問題が懸念される。シアノアクリレート系は、長時間、高湿度に晒すと分解する傾向がある。ハイブリッド型構造用瞬間接着剤は、エポキシ成分を含有することでこの問題を解消した。温度 65.5℃、相対湿度 95%の環境下に 1,000 時間ボンドラインを晒しても、ハイブリッド接着剤は初期せん断強度の 62%を維持することができた。このように耐湿性に優れるハイブリッド接着剤は、雨と日光に晒されることが普通である屋外用のアッセンブリーに最適な選択肢である。

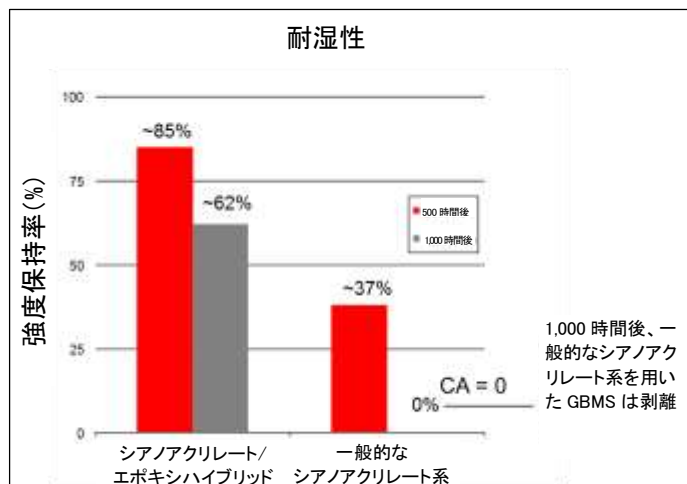


図 4. グリットブラスト処理した軟鋼板(GBMS)を接着、温度 65.5℃、相対湿度 95%の環境下に所定の時間放置した後、ラップせん断強度を求めた。さらに重ね接合部を剥離させて剥離時と初期の強度を比較した。シアノアクリレート/エポキシハイブリッド接着剤と一般的なシアノアクリレート系接着剤の比較

### 耐薬品性、耐溶剤性

エポキシ系接着剤は、優れた耐薬品性を有するものが多い。一般に、エポキシ系およびシアノアクリレート系は、ガソリンやエンジンオイルなどの無極性溶媒の影響を受けないが、アセトンやイソプロパノールなどの極性溶媒に対しては、シアノアクリレート系は影響を受けやすい。エポキシ系の耐薬品性を取り入れたハイブリッド型構造用瞬間接着剤は、ガソリン、エンジンオイル、エタノール、イソプロパノール、水などに対して非常に強い。

環境	°C	初期強度に対する割合 (%)		
		100 時間	500 時間	1,000 時間
水	22	90	75	70
水	60	80	55	55
エンジンオイル	40	120	130	130
無鉛ガソリン	22	95	100	105
エタノール	22	85	90	90
イソプロパノール	22	100	100	95
水/グリコール (50/50)	87	50	5	5
相対湿度 98%	40	85	70	70
相対湿度 95%	65	95	85	65

表 2. シアノアクリレート/エポキシハイブリッド接着剤の耐薬品性および耐溶剤性 [3]

### ギャップ充填性

エポキシ系は、特に複数回に分けて塗布すれば大きな隙間も充填可能であるが、シアノアクリレート系は異なる。シアノアクリレート系は、被着材表面に存在する水が接着剤に含まれる酸安定剤を中和することによって重合が開始する。被着材の隙間が大きいと、酸安定剤の含有量に対して十分な量の水が得られず、不完全な硬化または硬化不良を引き起こす。このような制約があることから、シアノアクリレート系は平均で最大 0.25 mm の隙間しか充填することができない。特に気体や液体が存在する構造アッセンブリーでは、ギャップ充填性は重要な設計検討事項の 1 つである。最大 5 mm の硬化隙間に対応可能なハイブリッド型構造用瞬間接着剤は、これまでシアノアクリレート系接着剤の使用が考えられなかった用途に道を開いた。

## 用途

幅広い用途に適したハイブリッド型構造用瞬間接着剤は、まさに画期的技術である。硬化速度、強靭さ、耐湿性、ギャップ充填性が要求される用途で最大のメリットを発揮する。耐紫外線性と低白化が求められる屋外用途に適した接着剤であるといえる。また、一般的なシアノアクリレート系接着剤では脆すぎるとされる、耐熱性が要求される用途にも使用できる。金属、プラスチック、エラストマー、ゴムなど異種材質を接着しなければならない構造用途においても、ハイブリッド接着剤は有用である。

電動機、紡織機、鉄道線路および車両、船舶、サウナ、浴槽など高い耐湿性が要求される用途にハイブリッド型構造用瞬間接着剤を活用する構想がある。一方で、LED照明や住宅用屋外照明など照明アッセンブリーでの利用も検討されている。さらに、アンテナやスピーカーなどの電子部品にも適している。具体的には、スポーツ用品、モダンなデザインの家具、ジュエリー、人工装具、樹脂タンク、自動車その他一般の修理、保守での使用が考えられる。

## まとめ

ハイブリッド型構造用瞬間接着剤が開発されることで、一般的な接着剤の問題の解決に役立つだろう。シアノアクリレート／エポキシハイブリッド接着剤を使えば、従来の接着剤では不可能であったより刺激の強い薬品、高温、その他の環境条件に耐えることができるアッセンブリーをさまざまな材質を用いて、これまで以上に速いスピードで生産可能である。

接着剤業界では、シアノアクリレート系接着剤とエポキシ系接着剤の隔たりが埋まりつつあり、技術者、設計チーム、企業、メーカーは、大量生産の要求に応えることができる、より高機能の構造用接着剤を選択可能になったといえよう。

## 参考資料

1. Henkel Design Guide for Bonding Plastics. Volume 6, 2011.
2. Hersee, Rachel M., Barry N. Burns, Rory B. Barnes, Ray P. Tully, and John Guthrie. Two-part, Cyanoacrylate /Cationically Curable Adhesive Systems. Henkel Ireland Limited, assignee. Patent US20130178560 A1. 11 July 2013. Print.
3. LOCTITE 4090 Technical Data Sheet. July 2014.