

●超耐熱性瞬間接着剤 アロンアルファ® #911T5

機能化学品事業部 加納 宗明 高岡工場生産技術グループ 杉木 友哉

1 はじめに

アロンアルファは、瞬間接着剤の代名詞とも言える当社が誇る商品であり、1963年に工業用、1965年に医療用、そして1971年に家庭用として上市し多くの場面で使用されてきた。その特長は何と言っても「瞬間接着性」であり、金属や汎用プラスチックであればまさに数秒で強力に接着することができる。

一方、アロンアルファには弱点もあり(表1)、その一つとして挙げられるのが「耐熱性」である。家庭用としては耐熱性が要求される場面は少ないが、工業用としては自動車関連をはじめとして耐熱性が要求されることが多い。

表1 アロンアルファの特徴¹⁾

長所	短所
・瞬間で接着する	・衝撃、剥離強度が低い
・常温で一液無触媒硬化する	・耐熱温度がやや低い
・無溶剤である	・耐水性・耐湿熱性が低い
・広範囲の基材に接着可能	・硬化物の柔軟性がない
・せん断、引張り強度が良好	・臭気があり白化することがある
・低粘度で浸透接着が可能	・高クリアランス、充填接着に不向き
・無色透明で仕上がりが良い	・大きな面積の接着には向かない
・接着ラインの自動化が容易	・皮膚を強力に接着する

一般的なシアノアクリレート系瞬間接着剤の耐熱性は、約80℃と言われている。これに対して、耐熱性を謳った瞬間接着剤の特殊グレードを各社が出しており、これは金属に対する密着性を良くする添加剤を加えることによって接着界面の強度を上げたものである²⁾。

この耐熱性グレードを用いると耐熱性は約120℃程度まで改善されるが、例えば自動車のエンジン周りで使用するとすると150℃以上の耐熱性が要求される場合が多く、こうなるとシアノアクリレート系接着剤はもはや受け入れられずエポキシ系接着剤が使用されるケースが多い。

また、上記瞬間接着剤は金属に対してのみその機能を発揮するが、例えばポリフェニレンサルファイド(PPS)といったスーパーエンジニアリングプラスチックに対しては必ずしも有効ではない。PPSは耐熱性が特長のプラスチックであるため、これを接着する接着剤も当然同等の耐熱性が要求される。

この耐熱性の問題を解決するには、まず何故シアノアクリレート系接着剤は耐熱性が良くないのかを考える必要がある。シアノアクリレートは、重合反応に関与する「官能基」が1

つしか持ち合わせていない、いわゆる「単官能モノマー」であることから、重合したポリマーは直鎖状の構造をとる。その硬化物は、一般的に硬くて脆く、ポリマーが切断されやすいので耐熱性を含めた耐久性はあまり良くない。

これに対して重合反応の官能基を複数持つ「多官能モノマー」は、重合する際に「架橋」と呼ばれるポリマー鎖どうしのネットワークを張ることができるので、ポリマーが切断されにくく、耐熱性は飛躍的に向上する。この事象をシアノアクリレートに応用することによって、従来のシアノアクリレート系接着剤では成しえなかった「超耐熱性」を実現できると考えた。具体的には、シアノアクリレートにある特定の多官能モノマーを配合することによって容易に架橋反応を起こさせることを見出し、これによりPPS等の耐熱性プラスチックの接着における150℃の耐熱性を実現することができた。

今回は、この超耐熱性瞬間接着剤「アロンアルファ #911T5」について、その耐熱性能を中心に紹介する。

2 #911T5の一般的性能

表2には、#911T5の一般的性能と各種被着体に対するセットタイムと引張せん断接着強さを示した。

表2 #911T5の一般的性能

試験項目	被着体	単位	測定結果
外観	-	-	無色透明
粘度	-	mPa·s	10
ショアD硬度	-	-	33*
			85**
セットタイム	PVC	≤sec	10
	FRP		60
	PMMA		30
	POM		60
	PC		30
	Fe		30
	AL		10
	Cu		60
	SUS		15
	PPS		120
引張せん断接着強さ***	PPS	N/mm ²	3.4
	AL		9.0

試験方法 JIS K6861に準拠

* 室温硬化(aaアクセレーター4使用)

** 室温硬化(aaアクセレーター4使用)+150℃×30min.

*** 室温にて24時間放置

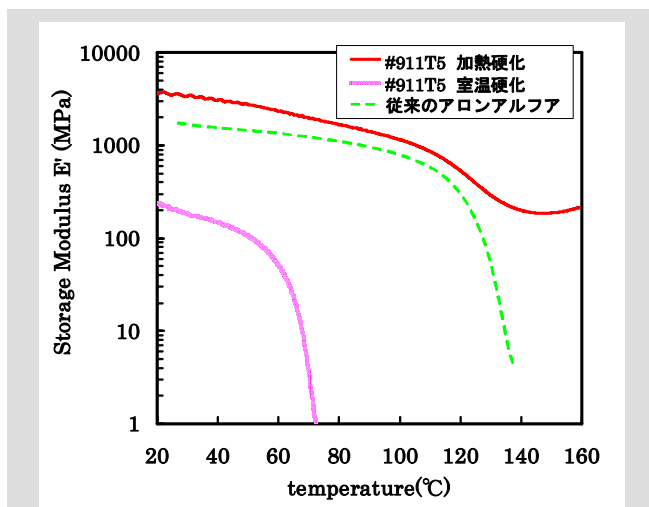
#911T5のセットタイムから、材質を問わず広い範囲の材料に瞬間接着性を示すことがわかる。また、#911T5のショア硬度は、室温硬化のみでは33と低いのに対し、加熱硬化を行うと室温硬化の2倍以上の高い硬度となる。これは、室温硬化では接着剤に含まれる未反応の多官能モノマーにより瞬間接着剤の硬化物が可塑化されるため、加熱により多官能モノマーが重合することでショア硬度は高くなる。

3 #911T5硬化物の推定構造

3-1) 動的粘弾性特性

従来のアロンアルファ及び#911T5硬化物の動的粘弾性測定の結果を図1に示した。

従来のアロンアルファ硬化物は直鎖状高分子であるため、高温領域では流動するのに対して、加熱硬化した#911T5は流動せず、高いガラス転移温度(Tg)を示す。また、高温領域にはゴム状平坦部が見られ、一定の弾性率を保持していることがわかる。これは、#911T5は加熱により架橋構造を形成したことを示し、耐熱性能の向上が期待される。一方、室温硬化系と加熱硬化系の#911T5硬化物を比較すると、室温領域の貯蔵弾性率(E')は加熱硬化により大幅に上昇し、前述したショア硬度の測定結果と整合する。



硬化物の調製

室温硬化：aaアクセレータ4使用し、作成

加熱硬化：室温硬化+130°C×3min.(2MPa)プレス成型

図1 #911T5の動的粘弾性測定

3-2) ゲル分率

表3に従来のポリシアノアクリレート及び室温・加熱硬化した#911T5硬化物のアセトン抽出によるゲル分率の測定結果を示した。

一般的なポリシアノアクリレート硬化物は直鎖状ポリマーであるため、アセトン溶媒では100%溶解してしまう。

室温硬化した#911T5の硬化物は、従来のアロンアルファと同様に完全溶解するが、加熱硬化することで約70%程度のゲル分が残る。

本結果からも、加熱による多官能モノマーの重合及び架橋構造の形成が支持される。

以上の結果より、#911T5は加熱することにより多官能モノマーが架橋構造を形成し、その架橋構造に直鎖状のシアノアクリレートポリマーが絡み合った構造を形成していると推定される。またゲル分率の値より、両者には何らかの相互作用があるものと推定される。

表3 硬化物のゲル分率

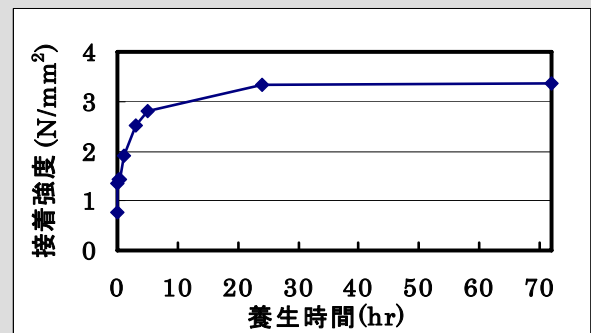
接着剤種	ゲル分率(%)
一般的なポリシアノアクリレート硬化物(#201)	0
#911T5(室温硬化)	0
#911T5(室温硬化+150°C/30min.)	73

抽出条件：アセトン溶媒中に24時間浸漬

4 #911T5の接着特性

4-1) #911T5の立ち上がり強度

被着体にPPSを用いた#911T5の接着立ち上がり強度を図2に示した。#911T5は難接着材料であるPPSに対しても良好な接着性を示し、2～3分程度の時間で実用強度に達する。



接着剤：#911T5

評価強度：引張せん断接着強さ

被着剤：PPS/PPS

測定温度：25°C, 50%RH

図2 #911T5の立ち上がり強度

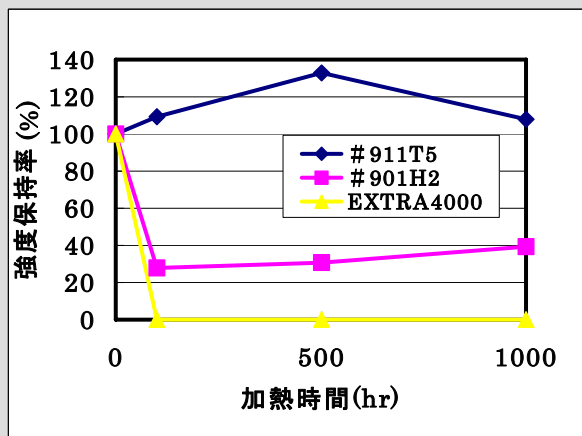
4-2) 耐熱接着特性

従来の耐熱グレード(#901H2、EXTRA4000)と#911T5の耐熱性を比較した結果を図3に示した。

従来の耐熱グレードは150°Cの高温環境下では100時間で急激な強度低下が起こるが、#911T5は1000時間の加熱条件下

でも、初期強度を保持している。

一般にシアノアクリレートの硬化物は熱による分解、ラジカルによる分解あるいは酸化分解による脆化に伴い、接着強度が低下する。しかし、#911T5は多官能モノマーが重合する際に、アニオン重合したポリシアノアクリレート中の水素を引き抜くことによって、シアノアクリレートと多官能モノマーが反応することで熱・酸化分解を受けにくくなり、従来のアロンアルファではありえなかった優れた熱安定性を発現したものと考えられる。



接着剤 : #911T5, #901H2, EXTRA4000
 評価強度 : 引張せん断接着強さ
 被着材 : PPS/PPS
 試験環境 : 150℃
 測定温度 : 25℃, 50%RH

図3 接着強度の耐熱老化性

4-3) 耐湿熱接着特性

耐熱試験と同じ接着剤を用いて、50℃, 95%RHの湿熱環境下での強度変化を評価し、結果を図4に示した。

従来の耐熱グレードでは湿熱試験100時間で強度低下し、その後強度が安定するのに対して、#911T5は強度の低下は見られなかった。

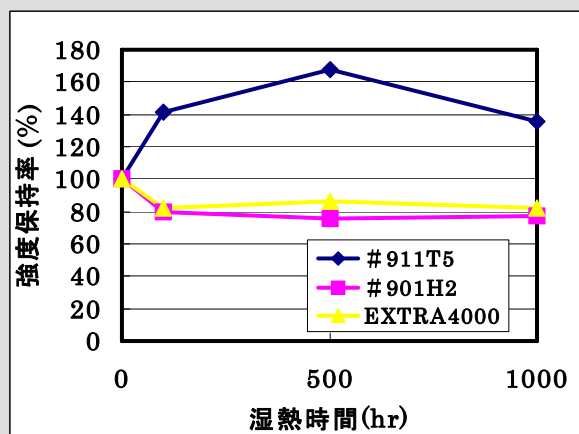
これは、#911T5の硬化物が架橋構造を取るため、ポリシアノアクリレートのみ直鎖状ポリマーに比べ、熱劣化や加水分解を受けにくくなったためと考えられる。

4-4) 耐冷熱サイクル後の接着特性

冷熱サイクル試験における各接着剤の強度変化を図5に示した。

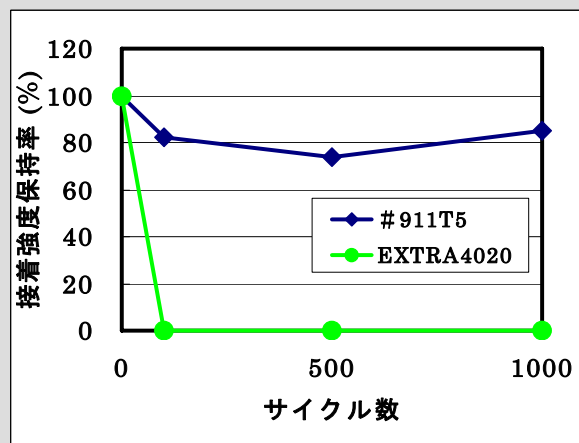
従来の耐熱グレードは冷熱100サイクルで著しい強度低下を起こすが、#911T5は1000サイクル後も80%以上の高い強度保持率を示した。先の粘弾性測定結果より、従来の耐熱グレードの硬化物は、150℃では流動するため接着力を保持出来ないのに対して、#911T5は架橋構造をとることにより

150℃でも流動することなく、強度を保持できる。また、冷熱サイクルにおける冷却過程で、接着剤の熱収縮により発生する応力が最大となるTg(130℃)付近では、多官能モノマーの架橋構造に絡まった流動(液化)した直鎖状のポリシアノアクリレート分子が応力を緩和することで、接着界面に大きな歪みを残さないため、冷熱サイクル特性が大幅に改善されたと考えられる。



接着剤 : #911T5, #901H2, EXTRA4000
 評価強度 : 引張せん断接着強さ
 被着材 : PPS/PPS
 試験環境 : 50℃, 95%RH
 測定温度 : 25℃, 50%RH

図4 接着強度の耐湿熱老化性



接着剤 : #911T5, EXTRA4020
 評価強度 : 引張せん断接着強さ
 被着材 : PPS/PPS
 試験条件 : -40℃×30min.⇔150℃×30min.サイクル
 測定温度 : 25℃, 50%RH

図5 接着強度の耐冷熱性

4 #911T5用途例

PPSのような耐熱性プラスチックを接着する用途として、自動車の部品ケースの接着が挙げられる。これらケースは元来鋼板やアルミ合金が主体であるが、ハイブリット・電化が進むにつれ積載される数は増え、その結果ケース材質がより軽量のプラスチックへと移行しつつある。特にエンジン部近くに積載されるものについては、150℃以上の耐熱性が要求される場合が多く、従来のシアノアクリレート系接着剤では対応できなかったが部分が#911T5では対応可能となる。その他、電気電子部品の接着にも利用可能である。

5 おわりに

架橋によるシアノアクリレート系接着剤の耐熱性改良については、過去においてアリルシアノアクリレート³⁾、あるいは二官能のシアノアクリレートを用いて種々検討されてきたが⁴⁾、製造コストがかかる上、期待したほどの成果が得られていないのが現実である。

今回紹介した#911T5は、通常の単官能シアノアクリレートの重合体からの水素引き抜きによって架橋が起こるというユニークな推定機構により高耐熱性・耐湿熱性が得られており、特殊シアノアクリレートを用いないことによる低コスト化が期待できる。

また、従来150℃以上の耐熱性が要求される場面ではシアノアクリレート系接着剤が使用されることはありえないことであったが、#911T5により工程時間の短縮を利点とし、新たにそれらの一部の用途で使用されることを期待する。

引用文献

- 1) 日本接着学会編，“プロをめざす人のための接着技術教本”，日刊工業新聞社（2009）p.144.
- 2) 特表昭57-501529号公報.
- 3) 特公昭54-3483号公報.
- 4) 特表平10-500968号公報、特開平7-33726号公報.