

Title	接着剤の科学
Author(s)	中尾, 一宗; 畑田, 耕一
Citation	大阪大学低温センターだより. 44 P.14-P.18
Issue Date	1983-10
Text Version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/11094/5645
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

接着剤の科学

基礎工学部 中尾一宗* 畑田耕一
(豊中 4530)

I はじめに

日頃の生活でもものが折れたり割れたりして修理せねばならぬことがよくある。この様なとき接着剤を用いると事が簡単に運んで便利である。身の回りのものの修理だけではなく、住宅、自動車、新幹線の車輛、大型ジェット機などでも接着剤がふんだんに使われている。最近では外科手術の分野にまで接着剤が進出して居り、我国で一年間に生産される接着剤の総量は百万トンに近い。

接着剤の種類もまた極めて多い。ゴムのり、澱粉、ふのり、にかわ、漆喰などは昔から使われている天然物の接着剤であるが、最近では、アクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタンなど合成高分子系接着剤の進出がめざましい。本稿は、これら多くの接着剤の中から自分の求めるものを正しく選ぶための一助になればと考えてまとめたものである。

II 接着剤の分類

接着剤の分類は専門家の立場からは大変難しいことの一つである。アクリル系、エポキシ系などという分類は化学構造や性質からの分類であって一番大切な接着剤の機能とは必ずしも対応しない。

「この様な構造の接着剤は何の接着に有効か」という正確な予測は高分子科学の立場からは不可能に近い。むしろ被着体すなわち接着されるものによって接着剤を分類するのが実用的ということになる。表1はこの様な観点から主としてスーパーや文房具店で買える接着剤を分類したものである。

III 接着のメカニズム

ものともとのが接着剤によってどの様にしてくっつくのかは興味深い問題である。巨視的には被着体表面の小さな穴に接着剤が入り込むことにより接着が起る場合があり、アンカー効果と呼ばれている。まことに単純な機構ながら、これによる接着は確実に強固である。自転車のチューブのパンクを直すとき接着面をサンドペーパーでこするのはアンカー効果を出すためであり、繊維、布、紙などの接着でもこの効果が強くはたらくものと考えられる。

一方、微視的には接着剤と被着体との分子間相互作用が重要な役割を果しており、化学反応による結合のほか、水素結合、双極子相互作用などの分子間力がこれに当る。たとえばアクリル系接着剤による金属の接着は、樹脂中に微量含まれるアクリル酸単位のカルボキシル基(-COOH)と金属との反応によって起るといわれている。ただ、酸の量が多いほど接着強度が上がるというのではなく、多過ぎると接着剤が硬くもろくなって却って接着性が悪くなる。

アラライトでお馴染のエポキシ系接着剤はエポキシ樹脂を特殊な硬化剤で硬化させて使用するも

* 岐阜大学工学部教授。本学基礎工学部、理学部 非常勤講師

表1 被着体別接着剤分類表

被着体A 被着体B	金 属	無 機 物 (ガラス、 陶磁器等)	木 材	紙	織 維	プ ラ ス チ ッ ク	ゴ ム	皮 革
皮 革	1, 2, 6, 9 10	1, 2, 6, 9 10	1, 2, 9	9, 10, 12	6, 9	1, 2, 6, 9 10	1, 2, 9	1, 2, 6, 9
ゴ ム	1, 2, 8, 9 12	1, 2, 8, 9 12	1, 2, 8, 9, 12	9, 12	9	1, 2, 6, 8 9	1, 2, 8, 9	
プ ラ ス チ ッ ク	1, 2, 4, 6, 8 9, 10, 12	1, 2, 4, 6, 8 9, 10, 12	1, 2, 4, 8, 9, 10, 12	9, 10, 12	9, 10	1, 2, 4, 6 8, 9, 10, 12		
織 維	5, 6, 9, 11	5, 6, 9, 11	5, 9, 11	5, 9, 10, 11 12, 15, 16	5, 6, 9, 11 15, 16			
紙	10, 11, 12 15, 16, 17	10, 11, 12 15, 16, 17	10, 11, 12 15, 16, 17	5, 10, 11, 12 15, 16, 17				
木 材	1, 2, 4, 6 7, 8, 18	1, 2, 4, 6 7, 8, 18	1, 2, 4, 7 8, 9, 11					
無 機 物 (ガラス、 陶磁器等)	1, 2, 4, 6, 7, 8 13, 14, 18, 19	1, 2, 4, 6, 7, 8 13, 14, 18, 19						
金 属	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 13, 14, 19							

- (11) 酢酸ビニル樹脂 (PVAC)
- (12) 感圧テープ (粘着テープ)
- (13) 航空宇宙用構造接着剤
- (14) ポリイミド樹脂
- (15) ポリビニルピロリドン (口紅型)

- (1) シアノアクリレート (瞬間接着剤)
- (2) 変性アクリル樹脂 (SGA)
- (3) 変性アクリル樹脂 (嫌気性)
- (4) エポキシ樹脂
- (5) エチレン・酢ビ樹脂 (EVA)
- (6) ナイロン
- (7) ポリアミド樹脂 (プラスチックハンダ)
- (8) 室温硬化型シリコンゴム
- (9) クロロプレングム
- (10) 酢ビ・塩ビ樹脂
- (16) デンプン糊
- (17) デキストリン
- (18) 珪酸ソーダ (水ガラス)
- (19) セラミック接着剤

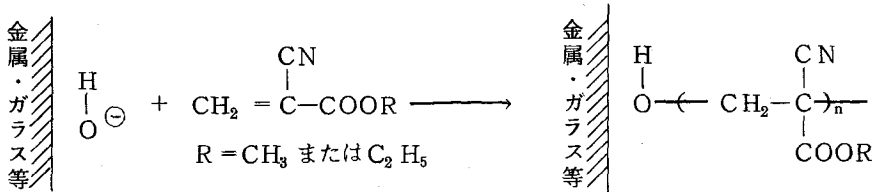
(注1) この表における被着体と接着剤の組合せは工業的な使用方法に関するものである。実験室ではこの組合せ以外でも使用できる場合がある。

(注2) 表中次のものは文房具店では売っていないが、特殊な機能を持っているのでつけ加えた。

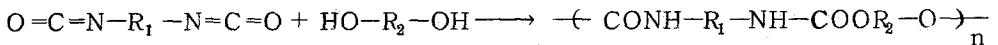
(7) ポリアミド樹脂 (プラスチックハンダ) : 棒状でハンダと同様ハンダゴテでとかして使用する。但し絶縁性。(13) 航空宇宙用構造接着剤 : すべての強度が抜群にすぐれて居り-50℃~+200℃まで使用できる。(14) ポリイミド樹脂 : 耐熱性が最高で+300℃で常用できる。(18) 水ガラス : 無機物の接着に用いる。耐熱性良好。(19) セラミック接着剤 : セラミック、金属用接着剤で超耐熱性である。

のであるが、硬化した樹脂中の水酸基（—OH）が被着体の金属やガラス表面の結合水あるいは極性基と水素結合をつくることにより強固な接着が起こる。この樹脂は硬化による収縮率が2%程度と低いのも接着面のはがれ難い原因の一つである。

瞬間接着剤α-シアノアクリレートはアニオン重合性の極めて高いモノマーで、被着体表面の微量の結合水の水酸イオン（OH⁻）が開始剤となって急速に重合し、わずか数秒で接着が完了する。ポリマー中のシアノ基と被着体との双極子相互作用も接着に寄与している。表面の水の量が多いと重合反応の大部分が被着体との結合力の弱い水によって開始されるうえ生成ポリマーの分子量も小さくなって接着効果が現れない。



ポリウレタンはあとでも述べる様に温度変化や衝撃に強い接着剤でジイソシアナートとグリコールを反応させてつくる。ウレタン結合（—NH—COO—）の極性が強いえポリマー末端にイソシア



ネート基（—NCO）が残存するタイプのもものではこれが被着体表面の結合水や水酸基などの活性水素と反応するので強い接着力を発揮する。

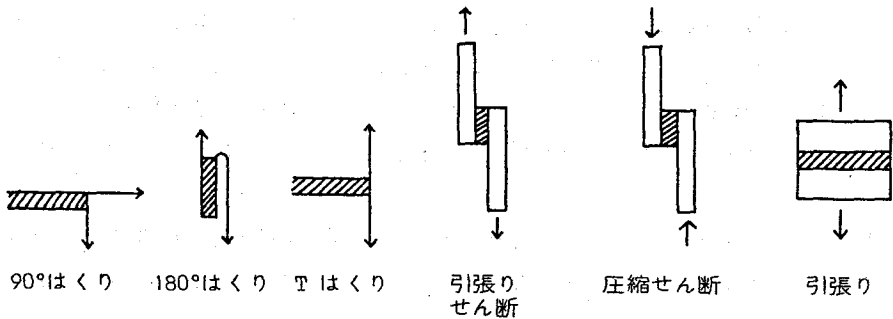
被着体と接着剤との相性（親和性）も接着の大事な要因の一つである。接着力が強いからといって硬化すると固くなるエポキシ系接着剤でゴムを接着しようとしてもうまくゆかない。乾燥後も柔軟なポリウレタン系接着剤なら問題はない。さらに重要なのは被着体と接着剤の極性である。被着体の多くは金属、ガラス、陶磁器、木材、天然繊維など極性物質である。当然のことながら、接着剤もこれらにあわせて開発されてきたため、極性材料を主成分とするものが多い。ポリエチレンやテフロンのような無極性材料をうまくつける接着剤がないのはこのためである。被着体と同じ材料を半田の様に用いて接着する所謂ホットメルトも一つの解決法であるが、無極性材料の表面を化学処理によって極性に変える方が利用価値が高い。たとえば、ポリエチレンの表面を硫酸—クロム酸混合物で処理すると—COOH、—CHO、>C=O、—OHなどの官能基が導入されるし、またテフロンをナトリウム—ナフタレン錯体を溶剤中に分散させた表面処理剤で処理すると弗素が脱離したあとに—OH基などの官能基が導入され、いずれも表面の極性が高まり接着が可能になる。また酸素ガスなどのプラズマで処理するのも表面に官能基を導入する有効な手段の一つであり、どんな複雑な形のものにも適用できるという利点もある。しかし、表面処理をし過ぎると表面が弱くなり、接着強度が下るので注意が必要である。

IV 接着強度

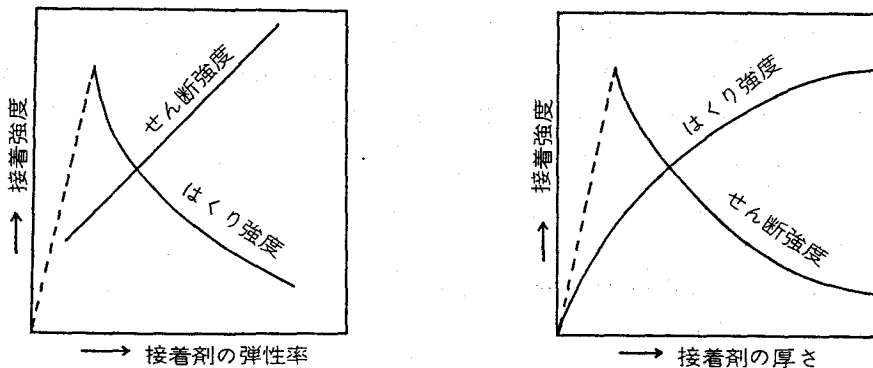
接着剤をうまく利用するのに接着部の破壊がどの様にして起こるかを知って置くことも必要である。被着体が弱ければその表面がこわれてはがれるし、接着剤が弱いとそこからはがれる。被着体と接着剤との界面すなわち接着面ではがれることは滅多にない。肉眼的には接着面ではがれたように見えて

もE S C A、F T - I R、オージェ分光法などの表面分析法で調べると被着体が接着剤のどちらかが破壊していることが多い。従って接着の強さは被着体と接着剤の力学的性質によって大きく変化する。

接着の強さはまた接着部の寸法、破壊の速度と温度などの破壊条件のほか測定の方法によっても異なる。接着強度の測定法は大別して三つあり、それぞれ、はくり強度 ($\text{kg}/25 \text{ mm}$ 幅)、せん断強度 (kg/cm^2) および引張り強度 (kg/cm^2) を測定する。



硬化後の接着剤が硬くて弾性率が大きいほどせん断強度は大きくなるが、はくり強度は逆に小さくなる。一方、柔軟で強靱な接着剤では、はくり強度が大きい。曲げと衝撃強度は、はくり強度と同じ傾向を示す。接着剤の層は厚いほどはくり力に強いが、せん断力に対しては弱くなる。



したがって、いずれか一つの接着強度だけが問題になる場合は接着剤の選択が容易になる。たとえばせん断強度はナイロンのホットメルトとエポキシ系接着剤とで殆んど変わらないが、はくりと引張りに対してはナイロンの方が10~20倍強力である。

接着の強さは使用される環境によっても左右される。高分子は低温ほど硬くなり弾性率が向上するので、せん断力のみが働く場合はナイロン、エポキシをはじめ大抵の接着剤が低温でも使用可能であり、エポキシ樹脂などは-200℃以下でも十分な強度を発揮する。しかし、はくり、曲げ、衝撃には耐えない。アクリル系接着剤には低温でひび割れを起こすものが多い。接着剤は一般に水分に対して意外に弱く、たとえば前記のナイロンのホットメルトは通常の溶剤にかなりの耐性を示すのに水分

には弱い。ポリマーアロイ型の航空宇宙構造用接着剤はすべての強度が抜群で、 $-50^{\circ}\text{C}\sim+150^{\circ}\text{C}$ あるいは $+200^{\circ}\text{C}$ までも使用可能である。

V 接着剤あれこれ

低温での研究実験、航空宇宙、液化ガス輸送船など低温接着剤への需要は日ごとに増大している。先にも述べたようにナイロンやエポキシ系接着剤は低温で衝撃やはくり力に弱いので、これらが問題になる場合はポリウレタン系接着剤またはシリコンRTV（後出）を用いるとよい。接着強度のうちはくり力、衝撃および曲げに対する強度は接着剤のガラス転移点あるいは分散（力学的転移点）に強く依存し、転移点がいくつもあって低温側に寄っているものほど低温での接着強度が大きい。ポリウレタンは作り方によっては分散が二つあるいは三つあるものが合成できる。低温側の分散が -200°C 程度のもので低温接着剤に用いられる。ポリウレタンの化学構造は第III章に示したが、構造式中の R_1 および R_2 を変えることにより分散をかなり自由に變えることが出来るのもこの樹脂の一つの特徴である。

シリコンエラストマーすなわち未架橋のシリコンゴムを極低温での実験装置の組立て用接着剤として使うことができる。ガラス転移点が -200°C 程度なので室温では流動性があるが、これを用いて室温で装置を組み上げたいえ低温にすると固着する。使用後室温に戻せば容易に解体することができる。

低温での真空容器の漏れ止めに接着剤が使えらると大変便利である。この場合は接着性が良好であるとともにガス透過性の低いことが要求される。シリコンRTV（室温硬化型シリコンゴム）接着剤は約1日で硬化し、 -200°C 位でポンプを作動させて居れば 10^{-8} mmHgの真空度を保つことができる。この接着剤はガラス、アルミニウムなどにはよく接着する。接着性の悪い金属に対してはプライマー（下塗り剤）が市販されている。ガス透過性の一番低い高分子は自動車のチューブなどに使われるブチルゴム（ポリイソブチレン）である。ブチルゴムは極性材料に対する接着性に劣るのでその溶液を塗ったうえをシリコンRTVでおさえるのも漏れ止めには効果的であろう。塩素化あるいは臭素化ブチルゴムを用いれば極性材料への接着性がかなり改善されるものと思われる。これらのほか、サランラップでお馴染のポリ弗化ビニリデンやナイロン-12あるいはエポキシ樹脂もガス透過性の低い材料である。

プロトンの核磁気共鳴吸収の検知コイルの部分には水素のない接着剤あるいは材料が必要である。現存のポリマーを全重水素化するのも一つの方法であるが、費用がかなり高くなる。高分解能スペクトルの測定ならアメリカで開発されている全弗化エポキシ樹脂が有効であるが、広幅スペクトルの測定の場合には ^{19}F の共鳴周波数が ^1H のそれに近いのが問題である。塩素化ポリ塩化ビニルや塩素化ポリエチレンあるいは塩素化ポリプロピレンなどは塩素化度を向上させれば使用可能かもしれない。後二者はそれぞれポリエチレンおよびポリプロピレンの接着に使用できる興味深い樹脂でもある。

VI 参考書

- (1) 日本接着協会編「接着ハンドブック」日刊工業新聞社刊 第1版（1971）、第2版（1980）
- (2) 高分子刊行会編、発行「接着便覧」（1969）
- (3) 村橋俊介、小田良平、井本稔編「プラスチックハンドブック」（1969）朝倉書店