接着剤・粘着剤の極限にせまる 現状と将来への夢

まず理想の接着剤の条件、接着接合の特徴（長短）、'90年代の接着技術課題を提示した。次に最近の接着剤トレンドを機能性接着剤というコンセプトでとらえ、弾性、反応性ホットメルト、油面および粘-接着剤を概説した。さらに接着剤と環境問題をとり上げ、最後に将来への接着剤の夢を、究極の接着剤の未来予測例と共に示した。

中島 常雄
Tsuneo Nakajima
もとコニシ(株)

1. はじめに

理想の接着剤とは、お互いに必要条件が相反するために現実には存在しない。

H.F. Mark¹⁾によると、「理想の接着剤とは濡れ面または油面でも容易に使用でき、すべての被着材に塗布でき、欠陥のない接合を与え、硬化中は低収縮で、できるだけ広範囲の温度でも高強度を保持し、脆化点が低く、揺変性（チキソトロピック）で急速に塗り広げても垂れがなく、室温で短時間にセット（固化、硬化）するものである」という。また、モノマー形接着剤の処方の一例として、アクリロニトリル50部、N-メチロールアクリルアミド10部、2-エチルヘキシルアクリレート50部、エチレングリコールジメタクリレート5部、ポリメチルメタクリレート、低分子量10部、重合促進剤（レドックス系、BPO-ジメチルトルイジンなど）0.5~10部をあげている²⁾。

上述の理想的接着剤のすべての条件を満足する単一接着剤は現在ない。

しかし、比較的理想的に近い接着剤はシアノアクリレート系などがある。このシアノ系接着剤の短所である強靱性、耐熱性、作業性、万能接着性などの改良は現在も継続して行われている³⁾。

2. 接着接合の特徴

接着接合の特徴（長所・短所）を表1⁴⁾に示す。

将来の接着剤の設計目標は表1の短所を改良し、しかも各種接着剤固有の短所（ここでは省略）を解決し、できるだけ長所が生かせるような接合部位の設

計、適した目的、用途にこの接着接合を利用する方向になるであろう。

3. 接着関連技術開発課題

10年前にファインケミカルビジョン研究委員会がまとめた'90年代接着関連技術課題を表2⁵⁾に示す。

いずれにしても接着剤の研究開発の方向は、

- ①接着強さ、接着信頼性の向上…接着機能の向上
- ②硬化速度の向上…生産性の向上、省エネルギーなどのトータルコストの削減など
- ③無公害化…溶剤形から水系または100%樹脂化（無溶剤化）など
- ④特殊機能付加…機能性接着剤など

の四つにまとめられる。

4. 最近の接着剤のトレンド

最近の接着剤のトレンドは、機能性接着剤というコンセプトでまとめられる。

4-1. 機能と性能

一般に材料の特性または物性を性能と機能の二つに分類して区別している。

藤重⁶⁾によると、性能（performance）とは外部刺激に対する抵抗力であり、接着強さ、耐水性、耐久性などが属する。次に機能（function）とは物質に刺激

中島常雄（自宅 213 川崎市高津区下作延 319）
1955年東農工大学工学部工業化学科卒、同年コニシ入社、浦和研究所、ワックス研究所勤務、1993年退職。合成接着剤、シーラントの研究開発（特にエポキシ樹脂、ポリウレタン、酢ビ樹脂など）に従事。
＜趣味＞俳句、日曜大工

Approach to Ultimate Adhesives and Pressure Sensitive Adhesives—Present Status and Dreams to the Future

表 1 接着剤接合の長所・短所

長 所	短 所
1. 応力が均一に分布する。 2. 被着材の変形を防ぎ、構造を強化する。 3. 疲れ強さを増大する。 4. 異種材料の接合が可能。 5. 接合に高温を必要としない。 6. 振動を防止する。 7. 重量を軽くする。 8. 表面を平滑にして、美観を与える。 9. 気密、水密ができる。 10. 熱、電気を絶縁する。	1. 硬化に時間がかかる。 2. 熱硬化性接着剤を使用するときは、特別な加圧装置や加熱装置が必要である。 3. 二成分形接着剤を使用するときは、使用前に樹脂成分と硬化剤の正確な計量と混合が必要である。 4. 可燃性、刺激、毒性のものが多い。 5. 表面処理を必要とし、特殊な場合は化成処理が必要である。 6. 耐熱性に限界がある。 7. はく離方向の力に弱い。 8. 接合部の解体が困難である。 9. 硬化収縮による内部ひずみがある。 10. 接着強さにばらつきがある。 11. 接着剤の選定が難しい。 12. 接着の耐久性が不明である。 13. 接着の良否の判定が難しい。

などが入力されると、その質と量あるいはこのいずれかを変化させて出力する能力と定義しており、制振性、伝熱性、吸油性、導電性、水中硬化性、嫌気性などが属する。

日本では、これらの機能と性能が結合されて機能性と称しており、欧米では高性能 (high performance) と総称しているのが慣例である。

機能性接着剤の分類は、古くは黄堂⁷⁾による26分類が有名であるが、最近のものでは柳沢⁸⁾によるものがある。

これらの機能性接着剤の中で、ここでは最近注目を浴びている弾性接着剤、反応性ホットメルト接着剤、油面接着剤と粘接着剤につきレビューしてみよう。

4-2. 弾性接着剤

明確な定義はないが、永田⁹⁾によると弾性接着剤とは、ゴムの硬さを有し、100～200%の伸びを有する、いわば反応形シーリング材の中で高弾性率 (ハイモジュラス) タイプのものであるという。

成分的には①シリコン系、②変成シリコン系、③ポリサルファイド系、④ポリウレタン系、⑤エポキシ系、⑥変性ポリマー系がある。

種類: 1成分形と2成分形の2つに大別される。

(長所) ①外部応力を吸収する、②熱膨張係数差の大きい異種材料の接着で生成する熱応力を緩和する、③接着界面に応力が集中しにくい、④表面強度の弱い材料 (石こうボード、珪カル板、ALC など) が接着できる、⑤高いはく離強さが得られる。

(短所) ①低い機械的強度、②耐溶剤性が劣る。

「強い接着よりも、はがれない接着」というのが弾性接着剤のコンセプトであるともいわれている。

4-3. 反応性ホットメルト接着剤

従来の **ホットメルト接着剤** の短所である耐熱性 (本質的には熱可塑性) を改良したものが、このタイプである。

反応性ホットメルトの耐熱性向上手法としては、加熱および湿気による架橋反応 (分子間に網状結合を作る反応) の2つが提案されている。この中で湿気による架橋が最も多く検討され、また上市されている。

(種類) 湿気による架橋形ホットメルト接着剤

①アルコキシシリル基を利用するもの

アルコキシシリル基をポリポリマーまたはオリゴマーに導入し、空気中の湿気で架橋させる。この手法は従来のシリコン系シーラントなどの分野ですでに実用化されているものである。

②イソシアネート基を利用するもの

イソシアネート基 (-NCO) と空気中の湿気との反応を利用した NCO 基を含有するウレタンポリマー

表 2 1990年代接着関連技術開発課題

- ・高性能高耐久性接着剤
- ・耐熱性接着剤
- ・超低温用接着剤
- ▲機能性接着剤 (導電性接着剤等)
- ・ファインセラミックス用接着剤
- ・革新材料用接着剤
- ・異種材料用接着剤
- ・生体・医療用接着剤
(骨用、皮膚用、歯科用)
- ・接着剤のロボットおよび自動機適用技術
- 信頼性評価技術の確立
 - 耐久性測定技術 (促進試験)
 - 非破壊検査技術
- ・低公害安全型化
(水系化または100%樹脂化)
- ・接着表面処理技術

注: ○……共通基盤技術, ▲……高機能

ーは、すでに一成分形ウレタン系シーラント、塗料の分野で利用されている。そこでこのウレタンポリマーの中でも常温で固体で、加熱時に低粘度液状になるものは反応性ホットメルト接着剤として利用できる。

4-4. 油面接着剤

従来、被着材の表面処理は接着接合の4システム(①表面処理、②接着剤、③固化、④保証試験)の1つとして必要条件の1項目であった。しかし、特殊変性した接着剤を使用すれば、制限条件はあるが、ある程度までは油面でも接着できる。

油の付着した下地面に接着剤を塗布すると、油が接着剤の中に吸収拡散されて高い接着強さを保持できるものが**吸油性接着剤**(oil absorbent adhesive)または**油面接着剤**(oil accommodating adhesive)である。

このタイプの実用化の歴史は、金属の接着では自動車の油付き鋼板をクロロプレンゴム(CR)系マスタック形接着剤で組立接着したものが最初である。以後これを順次改良してポリ塩化ビニル(PVC)系プラスチックが、さらにエポキシ変性PVCゾルが、現在ではホットメルト形のエチレン・エチルアクリレート(EEA)系やエポキシ系の油面接着剤が登場している。

従来、ニトリルゴム(NBR)系やPVC用に推奨されている他のゴム系接着剤や溶剤形接着剤が部分的に油を吸収し、その結果被着材表面の油層を除去するから接着できるといわれてきた。

最近では被着材が金属ばかりでなく、コンクリート、ゴム、プラスチックなどにもそれぞれの表面に油や成形時の離型剤が付着したままの成形品でも接着できる油面接着剤が上市されてきた。

したがって接着剤も加熱硬化形のほかに、常温硬化形としてエポキシ樹脂系、第二世代アクリル(SGA)系、シアノアクリレート系、嫌気性アクリレート系、ポリウレタン系、ビニルエステル(不飽和ポリエステル)系などの油面接着剤が次々と市販されている。

油面接着剤に関するレビュー¹⁰⁾や、過去20年間のこの接着剤の特許、報文の調査結果¹¹⁾がある。

5. 最近の粘着剤のトレンド

粘着剤(感圧型接着剤)とは、「乾燥(溶剤が揮散した)状態では室温で永久的に粘着性があり、軽い指圧で簡単に被着体に密着させることで強固に接着する接着剤」である。

粘着剤は一般の接着剤と違い、粘着剤単独では使用できないので、ラベル・テープ・シートとしてプラスチック、金属箔、紙、布などの各種支持体に塗布された粘着加工品(製品)として利用される。

表3 最近の粘着ラベル・シートの開発製品群

製品群	例
リサイクル/環境問題適用ラベル	<ul style="list-style-type: none"> ・リサイクル粘着製品 古紙含有粘着紙 リサイクル可能な粘着紙 ・リサイクル容器用粘着ラベル ・脱塩ビ系粘着ラベル
情報関連粘着製品	<ul style="list-style-type: none"> ・物流、工程管理ラベル ・繰り返し再貼付可能なラベル ・特殊粘着はがき
エレクトロニクス関連粘着製品	<ul style="list-style-type: none"> ・センサー、スイッチ部品への粘着応用製品 ・ディスプレイ関連粘着製品 ・保護フィルム ・IC関連粘着フィルム
車輻・建材関連粘着製品	<ul style="list-style-type: none"> ・マーキングフィルム ・塗装代替フィルム ・内装用粘着フィルム
医薬・食品関連粘着製品	<ul style="list-style-type: none"> ・高接着性ラベル(貼変え防止用) ・いたずら防止用ラベル ・無毒性ラベル ・鮮度保持ラベル
その他	<ul style="list-style-type: none"> ・自動車の保管場所標章 ・盗難防止用ラベル ・乾電池用シュリンクラベル ・香料ラベル ・粘着切手

粘着剤も①感圧接着性、②瞬間接着性、③粘接着性、④使い勝手の良さの四点で機能性接着剤である。さらに接着剤と異なる粘着剤の特徴として、①一貫してゴム状態、①再はく離、再接着が可能、③柔軟な分子鎖の界面において再編する、④粘着製品は二次元複合材料として種々の機能を発揮するの四点がある。

粘着製品の機能は従来、①マスキング、②保持、③強化、④シール、⑤保護、⑥接続、⑦識別の7つであったが、最近では⑧放出(経皮吸収剤)、⑨制振、⑩搬送・装着、⑪光変換の4機能が追加され、11機能になった¹²⁾。

最近の粘着ラベル・シートの開発製品について片山が製品群別にまとめたものを表3¹³⁾に示す。

5-1. 粘接着剤

粘接着剤の明確な定義はない。しかし、一般に硬化前は粘着剤として機能するが、接着後に何らかの方法でこれを架橋させることにより、接着強さを大幅に向上させて接着剤として機能するのが粘接着剤である。

福沢¹⁴⁾は粘接着剤を次の10種に分類している。
①両面接着フォームテープ(3M社VHBタイプ)、

②熱硬化形粘着剤, ③光硬化形粘着剤, ④吸湿硬化形粘着剤, ⑤加圧形粘着剤, ⑥嫌気性粘着剤, ⑦硬化剤溶液粘着剤, ⑧水活性粘着剤, ⑨熱活性粘着剤, ⑩ハネムーン (分別塗布) 粘着剤。

この10種の中で④の湿気室温硬化粘着剤が実用化されている。これは被着体に接着後、粘着剤が空気中や被着体中の湿気を吸収して化学反応で硬化するもので、代表的な官能基として、イソシアネート基やアルコキシシラノール基がある。

問題点として保存性の改良と接着特性の向上がある。これらの問題点が解決されれば、粘着と接着の長所を生かした理想に近い接着剤なので、粘着剤はより広範な分野に用途展開されていくであろう。

6. 接着剤・粘着剤の環境問題

環境問題のインパクトから考えると、今後の接着剤は、よりクリーンで、より安全な接着剤の処方と最終用途と、高性能を結びつけたものになるであろう。

これらのアプローチは有害物質を除去することから始まって揮発性有機物をできるだけ最小にし、リサイクルできるか、産業廃棄物が処分でき、できれば生分解性のものに設計すべきである。

接着剤の環境問題インパクトは、その発生から消滅まで、原料メーカーおよび原料供給者、接着剤メーカーおよび接着剤ユーザーの活動のすべてを含む。この点でこれら三者による共同研究開発体制が必要となる。

ただし、分解性と接着耐久性とは互いに相反するので、これらの両立は難問であり、分解性接着剤の用途もごく限られた範囲に限定されるであろう。

7. 将来の接着剤

万能接着剤は現存しないので、将来の接着剤は使用方法、用途、性能を価格を限定して、これらの制限条件に適合し、接着剤の短所 (表1) をできるだけ解決したものになるであろう。

アメリカの R. Weil¹⁵⁾ の単行本「Omni Future Almanac (1982)」の将来予測では「究極の接着剤 (ultimate glue)」を次のように予測している。

「表面動力学を駆使することにより、化学者は今世紀の終りまでに新しい接着剤を作り出すであろう。この接着剤は今まで使われてきたすべてのファスナーにとってかわるものである。航空機の機体、ロケット、宇宙プラットフォーム、鉄道のレールは高性能の接着剤によって接合されるようになる。技術者達は、これらの接着剤を使って非常に多数の材料からできた積層物 (laminates) を作り出すことができる。21世紀の

初めには釘、ネジ、リベットは博物館でしかお目にかかれなくなるかも知れない。」

この究極の接着剤の実現は、接着剤単独では無理かも知れないが、接着工法で、例えば機械的接合 (溶接など) を併用すれば、現在でも自動車、航空機などで溶接接着として既に実用化されていることからして、全くの夢物語ではないであろう。

かつての医術が現在の医学という学問体系に確立されたように、現在の接着技術が近い将来「接着学」として体系化されることを期待したい。

この「接着学」が確立されるためには、前提条件としてさらに接着理論を整理統合して一本化でき、また接着剤の分子・材料設計が自由自在に可能となり、耐久性、耐候性、信頼性などの裏付けとなるべき接着データベースが確実に構築されなければならない。

そこで、現在以上に産・学・官の三者が協力して共同研究開発システムなどを作り、「接着学」の体系化に注力すべき時期にきていると思う。

また、今後の接着剤・粘着剤用の新原材料の出現や、接着工法を含めたハード・ソフトの技術革新ないしは進歩に期待する。

接着剤の21世紀で究極の接着剤が出現することを夢見て、夢が正夢にならんことを祈る。

文 献

- 1) H.F. Mark: Symposium of Adhesion and Cohesion, Polytech. Inst. of Brooklyn, (1961)
- 2) H.F. Mark: Adhesion and Cohesion, Elsevier, (1962), p.214
- 3) J.T. O'connel *et al.*: *Mater. Eng.*, **109** [3] 14 (1962)
- 4) 若林一民: 接着, **32** [4] 163 (1988)
- 5) ファインケミカルビジョン研究会: ファインケミカルの現状と将来, 化学工業日報社, (1984) p.45
- 6) 藤重昇永ほか: 機能性高分子材料, オーム社, (1984) p.1
- 7) 黄堂慶雲: 工業材料, **35** [10] 35 (1985)
- 8) 小野昌孝編 (柳沢誠一の項): 新版: 接着と接着剤, 日本規格協会, (1989) p.73
- 9) 永田宏二: *MOL*, **28** [4] 107 (1990)
- 10) J.A. Graham: *Mach. Des.*, **49**, [28] 183 (1977); 中島常雄: 工業材料 **37** [12] 150 (1989); 大栗靖弘: 工業材料, **39** [9] 133 (1991); Hong S.G. *et al.*: *Jr of Adhesion*, **32** [2/3] 67 (1990)
- 11) 中島常雄: 油面接着剤, 第171回月例講演会資料, 日本接着学会関東支部, (1994)
- 12) 堀 豊: 接着便覧, 第18版, 高分子刊行会, (1993) p.79
- 13) 片山 明: 日接学会誌, **28**, [4] 143 (1992)
- 14) 福沢敬司: 接着の技術 **9**, [2] 2 (1990)
- 15) R. Weil: The Omni Future Almanac, Omni Publ. Internat., p.21 (1982)