

## ■ 要旨

接着剤の歴史は古く、人間が道具を使い始めた頃に始まった。旧約聖書の創世記に語られている「ノアの方船」は、水漏れを防ぐために天然アスファルトで内部から隙間を防水していると書かれている。古代バビロニアでは、彫像の眼を固定するために天然アスファルトが使われ（紀元前 4000 年）、紀元前 2000 年頃に栄えたウルの遺跡「ウルのスタンダード」の宝石や貝などの装飾品の接着、メソポタミアのアカディアン宮殿の日干し煉瓦などにも天然アスファルトが使われている。また、古代エジプトでは、棺や家具・パピルスなどを接着するために膠が広く使われていた。

日本における接着剤の始まりは、ヨーロッパと同様に天然アスファルトの使用で 4000 年前の縄文時代には、狩猟に使う弓矢や槍を作るとき、棒の先端を割り、石鏃や鏃に天然アスファルトを塗って挟み込んだ上から藁で縛っていた。漆は、奈良・平安時代には、布を漆で塗り重ねていく乾漆技術が発達して、棺や仏像の作製に使用された。また生漆と砂礫を併用して割れた土器、陶器の修理などに適用された。さらに中尊寺の金色堂や金閣寺でみられるように金箔の接着に使われている。漆単独では接着力に乏しいため、小麦粉、続飯などと混合して接着剤としていた。わが国は仏教伝来以降、獣肉を食する風習があまりなかったため、動物性の膠は使用が遅れ、平安時代の初めに中国から伝わったのが最初と言われている。また、わが国独自の接着剤としては、漆喰、石膏、でんぷん糊（姫糊、続飯、寒糊）や、鳥もち、松脂などであり明治時代に至るまであまり大きな革新はなかった。接着剤の基本的な構成としては、主成分、硬化剤、触媒、溶媒、希釈剤、可塑剤、粘着付与剤、充填剤などがある。このうち主成分は、接着される材料や接着後の実用条件など、接着剤に求められている基本物性や固体物性を支配するメイン材料である。そして現在では殆どの原材料は化学製品である。

本調査研究は、接着剤が基盤技術の発展と共にどのように進化し、諸産業に・社会に貢献してきたかについて、主成分を中心にして時系列的に纏め、系統化を試みたものである。

歴史的に大きな出来事としては、欧州では産業革命、わが国では明治維新と第二次世界大戦である。18 世紀にイギリスで興り、19 世紀にかけてフランス、ドイツ、アメリカ、日本へと伝わっていった産業革命は、機械工業、繊維工業、ゴム工業、交通などに大きな変化をもたらしたが、その結果、接着という工程も重要となってきた。機械・車両の組み立てに溶接、リッベットの接合方法が発達すると共に金属用接着剤が出現した。

また石炭化学工業の一環として、石炭酸、酢酸、ホルマリンなどが合成され、合成樹脂が次々に誕生した。これらの合成樹脂は成形品として使われると共に接着剤として発展していった。セルロイド、フェノール樹脂、ユレア樹脂、ビニル樹脂などである。従来の天然系接着剤の欠点であった接着強さ、耐水性、耐熱性、耐久性などが改良された合成系接着剤が主流となってきた（第 1 の技術革新）。19 世紀後半になると欧米で有機合成化学が進歩をみせ、合成樹脂化学の時代となる。第二次大戦後の接着・接着剤の進歩は飛躍的に発展した。プラスチック工業の発展によって接着剤の原料が多量に安価に得られるようになって、接着剤が進歩し、合成ゴム、ビニル樹脂、エポキシ樹脂など新しいプラスチックが誕生すると共に多方面の用途開発された（第 2 の技術革新）。20 世紀中頃になると、高分子化学、石油化学の発展により多くの合成樹脂が生まれ、汎用化されるようになる。そしてこれらを主成分として取り入れた多様な接着剤が誕生し、接着特性も飛躍的に向上し（第 3 の技術革新）の時代を迎えた。今日では、接着技術は生活と産業のあらゆる分野で重要な働きをしている。例えば近年、炭素繊維と変性エポキシ樹脂の接着技術を組み合わせた新規な複合材料は、軽量化、省エネなどの利点を生かして航空機産業では、アルミ合金の代替として機体の構造部材に適用されている。さらに、自動車部品や風力発電装置の羽など新規用途の開拓が進んでいる（第 4 の技術革新）。今後も、省資源、省エネ、省力化、環境問題などの分野で重要な役割が期待されている。このように接着・接着剤の技術革新の成果は、近代社会構築に大変重要な役割を果たしてきたのである。

## ■ Abstract

Adhesives have a long history extending from the time human beings first started to use utensils. The Book of Genesis in the Old Testament relates that natural asphalt was used for “Noah’s Ark” to provide waterproofing applied to void spaces from inside, thereby preventing water leakage. In ancient Babylonia, natural asphalt was used to secure the eyes of sculptures (4,000 B.C.). The use of the adhesives was noticed in bonding of ornaments such as jewels and shells in the “Standard of Ur” , remains of Ur, which flourished at about 2,000 B.C., and in sun-dried bricks used in the Acadian palace of Mesopotamia. Furthermore, in ancient Egypt, glue was used extensively for the bonding of coffins, furniture, and papyrus.

In Japan, the use of the adhesives (natural asphalt) started as early as the Jomon Era, 4,000 years ago, in the same fashion as it was used in Europe for the production of bow and arrows, and for spears used for hunting. The end of a stick was cracked. Then natural asphalt was coated onto stone arrowheads or other arrowheads and sandwiched. Subsequently, they were bound with vines. As for Japanese lacquer, dry lacquer technology was developed in the Nara and Heian Periods. Clothes were coated with lacquer and laminated, and were used for production of coffins and Buddhist statues. The combination of raw lacquer and sand gravel was applied to repair cracked clay vessels and pottery vessels. This combination was also used for the bonding of gold leaf, as found with the golden halls of Chusonji temple and Kinkakuji. Adhesion force developed by Japanese lacquer alone was insufficient. Therefore, wheat flour and rice paste were added for use as the adhesive. In Japan, meat-eating habitual practices were not popular from the time Buddhism was introduced. The use of animal glue was delayed. It was first imported from China at the beginning of the Heian Period. No important improvement in adhesives peculiar to Japan such as lime plaster, calcium sulfate, starch powder (rice starch, rice paste, kan-nori (glue made in the cold from the root of the Tororo plant)), birdlime, or pine resin occurred until the Meiji Era. Adhesives comprise primarily a major component, hardener, catalyst, solvent, diluent, plasticizer, tackifier, filling materials, etc. Of these items, the major component is the main material, which governs basic physical properties and solid substance properties required for adhesives such as the material to be bonded and practical conditions after bonding. At present, most raw materials are derived from chemical products.

This research summarizes, chronologically and systematically, how adhesives (mainly major components) have evolved together with the progress of fundamental technology and how they have contributed to industry and society.

As historical events, the Industrial Revolution can be cited as an important influence for technology in Europe, whereas the Meiji Restoration and World War II can be cited for Japan. The Industrial Revolution, which started in UK in the 18th century and which had spread to France, Germany, the United States, and Japan by the 19th century, brought substantial changes in machinery, textile, and rubber industries, as well as transport and distribution, etc. Bonding processes played important roles. Adhesives for metals emerged together with the development of welding technology for the assembly of machines and vehicles, and riveted joints.

Furthermore, as part of the coal chemical industry, synthesis of phenic acid, acetic acid, formalin, etc. was started while synthetic resins were introduced continually. These synthetic resins, which include celluloid, phenol resin, urea resin, vinyl resin, and others, were used and developed for use in the form of adhesives and in molded components. Synthetic adhesives with improved adhesion strength, water resistance, heat resistance, durability, etc., which were said to be drawbacks of the conventional natural adhesives, became mainstream (First technological renovation). In the second half of the 19th century, organic synthetic chemistry progressed rapidly in Europe and the United States, thereby ushering in an era of synthetic resin chemistry. After World War II, bonding and adhesives made rapid progress. Progress in adhesives was supported by the availability of copious amounts of less expensive raw materials for adhesives because of the progress of the plastics industry: new plastics such as synthetic rubber, vinyl resin, and epoxy resin were introduced and applicable fields were developed (Second technological renovation). Around the middle of the 20th century, many synthetic resins were introduced together with progress of high polymer chemistry and petroleum chemistry and were used widely. Diverse adhesives containing these materials as major components were developed; adhesive characteristics were improved remarkably (Third technological renovation). At present, adhesion technology is playing an important role in every field of daily life and industry. In recent years, new composite materials, combinations of adhesion technologies for carbon fiber and degenerated epoxy resin, are applied to structural members of planes in the aviation industry instead of aluminum alloys making use of light weight and energy-saving features. In addition, development of new applications for automotive parts and wind-power generation blades has been taking place (Fourth technological renovation). In the future, adhesion technology is expected to play important roles also in the fields of resource conservation, energy conservation, labor reduction, environmental issues, etc. As described above, outcomes of technological renovation in bonding and adhesives have been contributing greatly to the development of modern society.

## ■ Profile

柳澤 誠一 Shigekazu Yanagisawa

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

昭和35年 3月 立教大学理学部化学科卒業  
同 年 4月 横浜ゴム(株)入社 研究所勤務  
昭和43年 4月 同上 主任研究員  
昭和63年 4月 新材料研究部長  
平成 8年 8月 定年退職  
平成10年 4月～現在 神奈川県技術アドバイザー  
平成11年 4月～平成17年 東京都技術アドバイザー  
昭和61年～平成10年 日本接着学会理事

## ■ Contents

1. はじめに	367
2. 接着剤概説 (接着剤を支える基本技術の概説)	368
3. 接着剤の歴史 I 原始時代～明治・大正時代 (天然系接着剤)	383
4. 接着剤の歴史 II 明治・大正時代～現在 (合成系接着剤)	393
5. わが国における接着剤の歴史をふりかえる	411
6. 構造用接着剤	414
7. 最近の環境規制に対応した接着剤	431
8. まとめ 接着技術の系統化	439
謝辞	444
登録候補一覧	444

# 1 | はじめに

今日、デパートのDIYコーナーやホームセンターにて、いろいろな接着剤が市販されており、各家庭でも簡単に入手できる。また、家の壁、天井、床材、電化製品など接着剤を使用している製品に囲まれて私たちは生活している。接着剤の歴史は古く、人間が道具を使い始めた頃に始まった。わが国においても漆（うるし）は、奈良・平安時代に布を漆で塗り重ねていく乾漆（一種の複合材料のバインダー）技術が発達して、棺や仏像の作製に使用された。その後、近代まで、膠（にかわ）、カゼイン、大豆たんぱく質、血液アルブミンなどの動物性たんぱく質、または伝統的な接着剤であるデンプン類（姫糊、続飯、寒糊、正麩）などの天然物が接着剤として用いられてきた。

1830年代になると、合成高分子の発明と発展に伴い合成樹脂が開発され、従来の天然系接着剤の欠点であった接着強さ、耐水性、耐熱性、耐久性などが改良された合成系接着剤が主流となってきた。今日では、接着技術は生活と産業のあらゆる分野で重要な働きをしている。さらに、自動車部品や風力発電装置の羽など新規用途の開拓が進んでいる。今後も、省資源、省エネ、省力化、環境問題などの分野で重要な役割を果たすことが期待されている。JIS K 6800の接着剤・接着用語によれば、シーリング材とは「構造体の目地、間隙部分に充填して防水性、気密性などの機能を発揮させる材料」と定義されており、被着材に対する接着強さより、被着材との界面はく離を起こさないことが

最も重要なポイントになる。粘着剤は感圧接着剤といわれるように接着剤の一種であるが、一般の接着剤とは性質が異なるため、わけて考えることが多い。このように、接着剤、粘着剤、シーリング材は類似している面もあるが、基本的に機能は異なる。さらに、接着剤は日本接着剤工業会、粘着剤は日本粘着テープ工業会、シーリング材は日本シーリング工業会と別々に独立している。限られた紙面でこれらを全て網羅することはできないので、本調査報告書では接着剤を中心に古代から今日までの基盤技術の発展と共にどのように進化し、諸産業の社会に貢献してきたかを纏め、接着剤技術の系統化を試みたものである。

第1章はじめに、第2章では接着の仕組みや構成等、接着剤についての概要を述べ、第3章では天然系接着剤、第4章では合成系接着剤の歴史を概説した。第5章ではわが国における接着の歴史をふりかえる。その進歩の過程の大きな出来事としては、欧州では産業革命、わが国では明治維新と第二次世界大戦であり、それらと関連づけて天然系接着剤と合成系接着剤を時系列に纏めた。第6章では高機能性接着剤である構造用接着剤の概要、第7章では環境にやさしい接着剤の具体例を述べ、第8章ではこれまでの技術発展の経緯と緒産業への貢献を要約し、接着剤技術の系統図を試みた。

付表として、接着剤開発の歴史一覧表および登録候補一覧表を付した。

## 2 | 接着剤概説 (接着剤を支える基本技術の概説)

### 2.1 接着・接着剤とは

物と物とをつなぎ合わせることを接合という。接合の方法には、釘止め、ねじり止め、リベット、溶接、縫い合わせ、はめ込みなど、多くの方法がある。

接着剤を使ってつなぎ合わせることを接着という。接着も接合の一つの方法である国際標準化機構であるISO (The International Organization for Standardization) の接着用語を引用すると、接着(adhesion)とは二つの面が化学的あるいは物理的な力、あるいはその両者によって一体化された状態であり、接着剤(adhesive, bond agent)とは、接着によって2個以上の材料を一体化することができる物質ということである。図2.1は、接着のモデル図を示したものである。この図にあるとおり、接着剤によって接着される材料を被着材(adherend)と呼ぶ。



図2.1 接着のモデル図<sup>1)</sup>

また、日本工業規格であるJISの接着用語説明(JIS K 6800)によれば、接着とは「接着剤を介在とし、化学的もしくは物理的な力またはその両者によって二つの面が結合した状態」であり、接着剤とは「物体の間に介在することによって物体を結合することができる物質」ということになる。

現在では接着剤という言葉は一般的であるが、古くは糊(のり)とかグルー(glue)と呼ばれていた。接着剤のことを英語でadhesiveと書くが、訳語には、接合剤、結合剤、膠着剤などがある。現在では接着剤に統一されている。

### 2.2 接着剤の分類と種類

今日、接着剤は合板・木工、建築・土木、紙・包装、自動車・車両、電気・電子、航空・宇宙、繊維などあらゆる産業において応用されている。そこで使用されている接着剤を材料の主成分で分類してみると、表2.1のようになる。接着剤は無機、有機といろいろあり、その中でも有機高分子、とりわけ合成高分子が中

心である。まさに現代は、合成高分子系の接着剤の時代であるといっても過言ではない。例えば、フェノール樹脂系、メラミン樹脂系、ウレア樹脂系、酢酸ビニル樹脂系、アクリル樹脂系、エポキシ樹脂系、シアノアクリレート系など多品種である。主成分による分類以外に、接着強さによる分類、形態による分類、機能による分類など目的に応じて種々な方法がとられている。ここでは一般に使われている接着剤の分類、種類、特徴について表2.1、表2.2に示す。



(1) 接着剤の分類と接着剤の接着強さ・用途・構成要素などに関する一覧表 その1

表 2.1 主成分による大分類と種類

接着剤	無機系	○セメント、 ○低融点ガラス、 ○ホスフェート ○コロイダルシリカ ○アルカリ金属シリケート		
	有機系	天然系： 接着性小 耐熱性小 耐薬品小	○多糖類：デンプン、アラビアゴム ○油脂系：松ヤニ、鳥もち ○蛋白質：カゼイン、膠、海洋動物蛋白質 アルブミン、大豆タンパク質 ○ゴム炭化水素：天然ゴム ○フェノール誘導体：漆（うるし） ○瀝青質：アスファルト	
		合成系	熱可塑性樹脂系 線状ポリマー： 接着性中、 柔軟性大 耐熱性中 耐薬品性中	○セルロース系：セルロースエーテル、セルロースエステル ○ビニル重合系：ポリ酢酸ビニル ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸 エステル シアノアクリレート、エチレン共重合体 ○重縮合・重付加系：飽和ポリエステル、ポリアミド、線状 ポリイミド
			熱硬化性樹脂系 三次元ポリマー： 接着性大 耐熱性大 耐薬品性大 柔軟性小	フェノール樹脂、メラミン樹脂 尿素樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン系、不飽和ポリエス テル反応形アクリル、付加形ポリイミド
			混合形熱硬化系	ビニル・フェノリック、ニトリル・フェノリック、エポキシ シ・ナイロン
	ゴム・エラスト マー系	ニトリルゴム、クロロプレンゴム、SBR、ブチルゴム、スチ レン系ブロック共重合体、シリコーン系、ポリサルファイド		

(2) 接着剤の一覧表 その2

表 2.2 有機系接着剤と用途、接着強さなど接着特性との関係

	用途	用途			
		接着強さ	構造用	準構造用	非構造用
		具体例	自動車用部品		
A	B		C		
有機系接着剤	天然系	×	×	○	
	合成系	熱可塑性樹脂系	×	△	◎
		熱硬化性樹脂系	○	○	×
		混合形熱硬化系	◎	○	×
		ゴム・エラストマー系	×	○	◎

(注) 1) A：ウエルドボンド（接着とスポット溶接を併用）、セクターピラー、ヘミング、ドラムプレーキライニング  
 B：ダイレクトグレーズング（ウインドガラス用接着剤）  
 C：艦装工程（トリム）内装部材用接着剤（成形天井用、座席シート用、フロアマット用、カーペット用）  
 2) 用途別：◎>○>△>×の順に適用

(3) 固化および硬化方法による分類

- ① 室温硬化形（溶剤揮散形、触媒添加形、湿気硬化形、嫌気硬化形）
- ② 熱硬化形
- ③ 熱溶融形（ホットメルト）
- ④ 感圧形
- ⑤ 再湿形

(4) 形態による分類（接着剤を供給するときの形態による分類）

- ① 水溶液形
- ② 溶剤形
- ③ 水分散形（エマルション、ラテックス）
- ④ 無溶剤形（モノマー、オリゴマー）
- ⑤ 固形（塊状、粉末、フィルム状）
- ⑥ テープ状

(5) 接着強さによる分類

- ① 構造用接着剤

- ② 準構造用接着剤
- ③ 非構造用接着剤

## 2.3 接着剤の構成と役割

### (6) 機能性接着剤

機能性接着剤とは、接着剤本来の特性を保持したまま別機能の機能を付加させたもの、または接着剤の硬化過程が従来と異なる特殊な接着剤である。主な機能性接着剤を表 2.3 に示す。

接着接合のスタートは接着剤を被着材に塗布することから始まる。どんな形状の接着剤でも、塗布される寸前には液状になる。接着剤を液状にすることにより流動性が与えられ、被着材のすみずみにまで入り込み、接着の第一歩である「ぬれ性」が確保される。接着剤を液状にするための構成成分は、溶剤、水、水に

表 2.3 主な高機能性接着剤<sup>2), 7)</sup>

機能	接着剤	特徴・用途
A	構造用接着剤	長時間大きな荷重がかかっても接着特性の低下が小さく信頼性の高い接着剤であり、ニトリル-フェノリック、変性エポキシ、変性アクリル、ポリイミドなどを主成分としている。航空機の一次構造接着、自動車のブレーキライニングの接着、プリント配線などに应用されている。
B	耐熱性接着剤	米国連邦試験規格 FS MMM-A-132B に合格する程度の耐熱性がある接着剤で、主に芳香族複素環ポリマーが代表的なものである。超耐熱性としてはポリベンズイミダゾール、ポリイミド、シリコーン-イミドなどであり、航空宇宙産業、エレクトロニクス分野で应用されている。
C	導電性接着剤	エポキシ、ポリイミドなどの合成樹脂をバインダーとした導電性接着剤は銀、銅、カーボン粉、および酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を導電性フィラー、さらに添加剤、溶剤などより構成されている。10 <sup>6</sup> ~10 <sup>-6</sup> Ω-cm と広範囲の導電性と接着特性が要求される。銀ペーストの主な用途はモバイル、キャッシュレジスター、パソコンのキーボードや LCD コネクターに应用されている。
C	電気絶縁性接着剤	電気絶縁性接着剤の要求性能は、絶縁性、熱伝導性、防湿性などであり、少なくとも 10 <sup>12</sup> Ω-cm、10~35 kv/mm の絶縁性能である。エポキシ、シリコーン、ポリイミド、ウレタン、UV 硬化形などが各々の用途に応じて用いられている。また電子部品の小型化、高密度に伴い高熱伝導形も実用化されている。
A	弾性接着剤	接着強さより伸び、硬さなどの硬化特性が重要で、主成分としてはポリウレタン、シリコーン、ポリサルファイド、弾性エポキシ、変性シリコーンなどが用いられている。自動車のダイレクトグレージング、複層ガラスなどに应用されている。
D	水中硬化接着剤	湿潤あるいは水中にて被着材を接着できる接着剤である。新旧コンクリートの打継、防水、止水工法などに主としてエポキシ系接着剤が应用されている。
D	油面用接着剤	プレス油、防錆油などが付着している被着材の接合に使用される接着剤でハイブリッドプラスチック系、1液形エポキシペーストのペースト、フィルム状の加熱硬化タイプ、SGA、変性アクリル系、変性嫌気性接着剤などがある。
E	光硬化形接着剤	UV 照射により硬化する接着剤でアクリル系、ポリエー-ポリチオール系を主成分とするラジカル重合形と芳香族ジアゾニウム塩、鉄芳香族錯体などの硬化剤を用いてエポキシで硬化させるカチオン重合形に大別される。カチオン形は耐熱性、接着性、酸素による阻害もない利点がありエレクトロニクス関係などで広く应用されている。
F	解体性接着剤	循環型社会への転換が課題となっている昨今、リサイクル対応形接着剤が注目されている。接着材へのアプローチとしては、マイクロカプセル、膨張材料、結晶性ポリマーなどを接着剤主成分に配合されている。

注 機能：A 力学的、B 熱的、C 電氣的、D 界面、E 放射線、F リサイクル

微粒子を分散させるための界面活性剤、モノマーおよびオリゴマーなどである。接着剤の性能は、固化物および硬化物の性能によって決定される。接着剤は、一般に単一成分である場合は少なく、接着剤の基本組成物に加え種々の目的に応じた添加剤が、ブレンドされている。

接着剤の基本的な構成は、主成分、硬化剤、触媒、溶媒・希釈剤、可塑剤、接着付与剤、充填剤、各種安定剤などから成り立っている。このうち主成分は接着される材料や接着後の実用条件など、接着剤に求められている基本物性や固体物性を支配するメイン材料である。溶剤などの溶媒は、主成分を溶解・分散して流動性を与え、濡れ性や作業性を支配する材料である。粘着付与剤は、固化・硬化初期に必要な粘着付与など基本主成分の補佐的な役割を果たしている。充填剤は、粘度調整や接着皮膜の凝集力アップの役割とともに、接着剤のコストを低減している。こうした材料以外に実際の接着剤には、使用目的によって酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、防腐剤などが配合されている<sup>5)</sup>。

## 2.4 接着のメカニズム（接着接合の諸説）

なぜ接着するのかの理由について、古くから多くの研究がされ、いろいろな説がある。そのいくつかを次に示す。

### 2.4.1 接着に関する種々の力

#### (1) 機械的接合説（アンカー効果）

接着理論として最初に登場したのが、「機械的接合説」である。19世紀に生まれた説で、被着材表面に塗布された液状接着剤が、被着材の凹みに流入し、そのまま固化して抜けなくなり、接着界面は離れなくなる。リベットや釘を打ち込んだと同じような機械的な結合が界面全体に無数におきた現象が接着だと考えたのである。これは、錨（アンカー）が海底に食い込んで、船を止めているのに似ているところから「アンカー効果」、「ファスナー効果」とも呼ばれている。この説は木、紙など多孔質材料の場合に適す。

#### (2) 化学接合説

19世紀には「化学接合説」も考えられていた。接着剤と被着材が化学反応をおこして接着するというのである。実際に化学反応がおこれば強く結合する。しかし現在でも、ほとんどの接着剤は常温で化学反応をおこすことはない。まったくゼロとはいえないが、化

学結合の役割は特殊のケースに限られたものと考えられている。

20世紀にはいと物理・化学が大きく発展し、ミクロの世界の構造がわかるようになった。それとともに、接着現象は機械的な結合よりも、接着界面の分子や原子、電子などが互いに引き合う引力によるのではないかという考えが強くなってきた。

#### (3) 分子間力

1925年頃からは、界面の相互作用力は単なるアンカー効果のみでなく、界面現象、特に「ぬれ」が重要な役割を果たしているという説が有力となった。1947年には、「ぬれ」という現象が分子間の親和性と密接に関係することから、分子間力で接合していると提唱された。この説が現在の接着理論の基本になっている。この他、1940年後半になると、静電気説、1950年後半には拡散説などいろいろな説が提唱されてきた。このように接着の現象は、いまでも100%とは解明されていない。接着することで重要なことは、

- ① 接着剤は液体として流動して
- ② 細かい隙間にも流れ込み被着材表面をよく濡らし
- ③ 最終的には固化（硬化）して、強靱な高分子層を形成することが大切である。

分子間力には、水素結合とファンデルワールス力がある。

#### (4) 水素結合

水素原子が電気陰性度の高いAなる原子と結合していると、この水素は他の電気陰性度の高いBなる原子にたいしても親和力を示し、 $A-H\cdots B$ のような一種の結合をおこすことがある。これを一般に水素結合という。例えば、酸素と水素が結合すると、酸素と水素それぞれがもつ電子の密度にかたよりが生まれる。電子はマイナス電気を帯びているので、酸素側はマイナス、水素側はプラスになる。したがって水素は、マイナスを帯びている他の原子を電氣的に引き寄せる。水酸基同士の場合、図2.3の点線のような結合がうまれる。これが水素結合力である。

<水素結合>

水 ( $H_2O$ ) の分子量は18、メタン ( $CH_4$ ) の分子量は16であるが、水は沸点100℃の液体であり、メタンは沸点-161℃の気体である。この差は、メタンの分子間力はファンデルワールスのみであるが、水分子は水素結合でがんじがらめに結ばれているためである。

この水素結合は化学結合よりは弱いけれども、多く



の場合にみられるので接着に重要な役割を果たしている。エポキシ樹脂系接着剤が金属を強力に接着するのは、硬化反応によって生成したエポキシ樹脂のOHが金属表面に強く吸着されている水のOHと水素結合をつくるためといわれている。

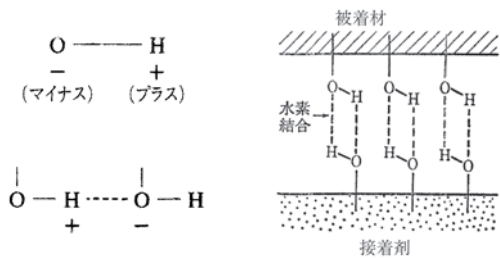


図 2.2 水素結合<sup>3)</sup> 図 2.3 水素結合による被着材と接着剤の結合<sup>3)</sup>

### (5) ファンデルワールス力

ファンデルワールス力は、電気的に中性な分子と分子の間に働く相互作用力で、

- ①配向力、②誘起力、③分散力がある。

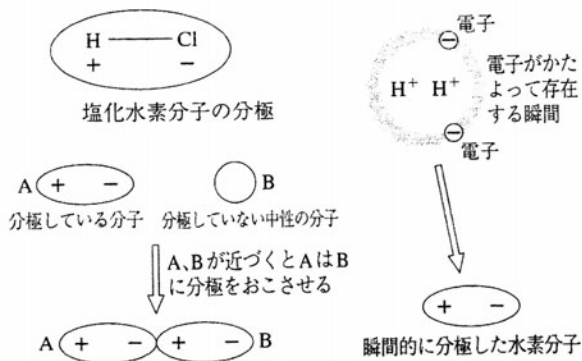


図 2.4 配向力・誘起力・分散力<sup>3)</sup>

表 2.4 原子間および分子間の結合エネルギー<sup>6)</sup>

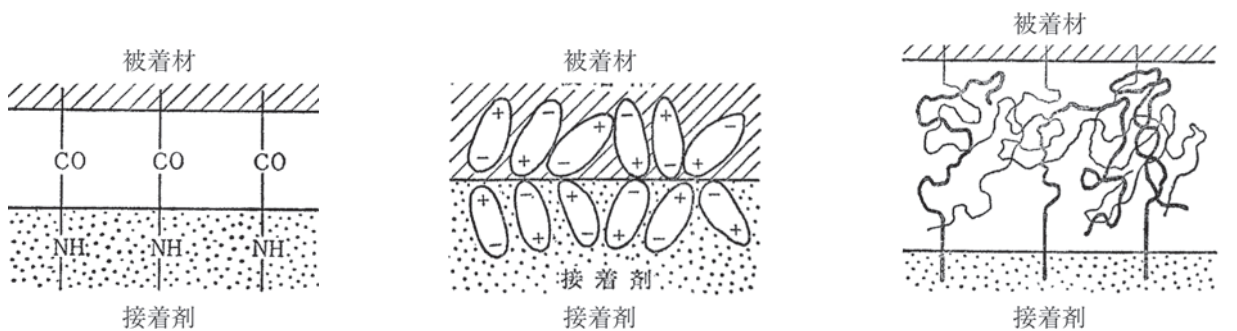
結合の種類	結合種	結合間距離 (pm)	結合エネルギー (kJ/mol)
共有結合	H-H	74.1	432.1
	O-H	95.7	458.9
	N-H	97.5	385.9
	F-H	91.7	569.9
水素結合	O···H-O	272	25.1
	O···H-N	279	16.7~29.1
	N···H-O	289	8.4~12.6
	N···H-N	298	25.1
	F···H-N	292	20.9
	F···H-F	244	29.3
ファンデルワールス力	配向力		4~20
	誘起力		<2
	分散力		0.08~40

### 2.4.2 接着と表面物性

#### (1) 表面とぬれ

接着剤を被着材の表面に塗布したとき、その面に接着剤が均一にひろがるのがまず重要である。接着剤が被着材の表面にひろがることを「ぬれ」という。清浄なガラスとポリエチレンに水をたらし傾けると、水はガラスの上では「ぬれ」が広がっていくが、ポリエチレンでは丸い粒のまま転がっていく。これは濡らす方の物質（水）と濡らされる方の物質（ガラス、ポリエチレン）との間のなじみの良し悪しから生じている。

水とガラスの方がなじみが良いということである。このなじみの良し悪しは両者の親和力に依存する。「ぬれ」とは、固体表面分子と液体分子との相互作用



化学結合による被着材とウレタン接着剤の結合

分極による被着材と接着剤の結合

被着材と接着剤との表面の分子が絡み合っ  
て結合

図 2.5 接着の模試図<sup>3),4)</sup>



であり、ぬれるということは、液体と接触した固体表面が消失して新しく固体と液体の界面ができることである。この「ぬれ」の尺度として接触角がよく用いられ、固体表面で液滴が接触角 ( $\theta$ ) で平衡にある場合を図 2.6 に示す。図 2.7 は液体と固体とが接着していると仮定すると、そこには界面がある。したがって  $\gamma_{SL}$  というエネルギー (界面張力) があり、それを切り離すにはエネルギーが必要である。それが接着の仕事である。

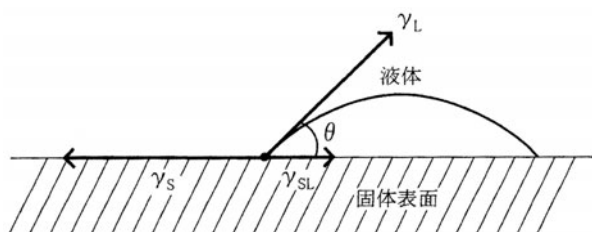


図 2.6 接触角 ( $\theta$ ) と表面張力<sup>7)</sup>

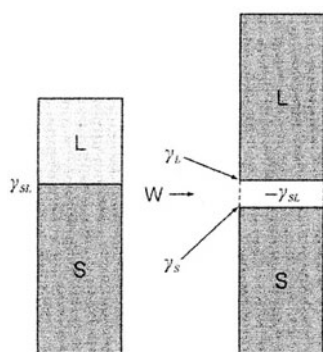


図 2.7 液体と固体との接着を切り離す<sup>7)</sup>  
L: 液体 S: 固体

$$\gamma_s = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad 1 \text{ 式}$$

$\gamma_s$ : 被着材の表面張力、 $\gamma_L$ : 接着剤の表面張力、

$\gamma_{SL}$ : 被着材と接着剤の界面張力

また、接着仕事を  $W_A$  とすると次の式で表される。

$$W_A = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad 2 \text{ 式}$$

(1)、(2) 式より

$$W_A = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad 3 \text{ 式}$$

被着材表面が接着剤によって「ぬれ」やすいほど接触角  $\theta$  は小さくなる。「ぬれ」難いほど  $\theta$  は 180 度に近くなる。

## (2) 接着と溶解度パラメーター

「ぬれ」ということは物質間の親和力の問題であることは前述したが、この親和力は化学構造の類似性、または相溶性を示す一種のパラメーターでもある。これを一般に溶解度パラメーターといい、SP 値 [Solubility Parameter] と呼ばれるが、単位は液体あるいは固体 1cc が蒸発するに要するエネルギーの平方根で示される。この SP はある分子集団の凝集力を表すもので、SP 値の近いものはお互いに相溶し、良い接着性を示すことになる。

表 2.5 にポリマーの溶解度パラメーター、表 2.6 に溶剤の溶解度パラメーターの一覧表を示す。

表 2.5 ポリマーの溶解度パラメーター<sup>9)</sup>  
(Solubility Parameter) の実測と理論値

ポリマー	SP 理論値	実測値
ポリテトラフロエタン	6.2	
ポリイソブチレン	7.70	8.05
ポリエチレン	8.1	7.9
天然ゴム	8.15	7.9
ポリイソブタジエン	8.38	8.4 - 8.6
ポリブタジエンスチレン		
85-15	8.4	8.5
75-25	8.54	8.6
ポリスチレン	9.12	9.1
ポリスチレン-ジビニルベンゼン	9.1	-
NBR (ニトリル 25)	9.25	9.4 - 9.5
ポリメチルメタクリレート	9.25	9 - 9.5
ポリクロロブレン	9.38	9.25
ポリ酢酸ビニル	9.4	
ポリ塩化ビニル	9.6	9.5
ポリメチルクロロアクリレート	10.1	
セルロースジナイトレート	10.48	
テトロン	10.7	
ポリメタクリレート	10.7	
セルロースジアセテート	11.35	10.9
ポリアクリロニトリル	12.75	

表 2.6 溶剤の溶解度パラメータ<sup>9)</sup>  
(Solubility Parameter)

溶 剤	S P	溶 剤	S P
n-ブタン	6.6	アセトン	9.8
ブタジエン	6.8	セロソルブ	9.9
n-ペンタン	7.0	エチレンジプロマイド	10.0
n-ヘキサン	7.2	二酸化炭素	10.0
トリエチルアミン	7.3	ジオキサン	10.1
エチルエーテル	7.7	ピリジン	10.8
n-オクタン	7.8	イソブタノール	11.0
シクロヘキサン	8.25	ニトロエタン	11.1
n-アミルアセテート	8.3	n-ブタノール	11.1
酢酸イソブチル	8.3	イソプロピルアルコール	11.15
メチルイソプロピルケトン	8.4	m-クレゾール	11.4
アミルベンゼン	8.5	アセトニトリル	11.9
酢酸ブチル	8.5	アニリン	11.9
四塩化炭素	8.6	ジメチルホルムアミド	12.0
エチルベンゼン	8.7	n-プロパノール	12.1
p-キシレン	8.8	フルフリルアルコール	12.5
メチルプロピルケトン	8.9	酢 酸	12.6
トルエン	8.9	ニトロメタン	12.7
クロラール	9.0	エタノール	12.8
酢酸エチル	9.0	クレゾール	13.3
ブチラール	9.0	ギ 酸	13.5
ベンゼン	9.2	エチレングリコール	14.2
テトラヒドロフラン	9.2	フェノール	14.5
トリクロロエチレン	9.3	メタノール	14.8
メチルエチルケトン	9.3	水	23.41
過クロロエチレン	9.4		
クロロホルム	9.4		
メチルイソブチルケトン	9.5		
テトラクロロエタン	9.5		
酢酸メチル	9.6		
イソアミルアルコール	9.6		
塩化メチレン	9.7		

### (3) 臨界表面張力 (ジスマンの臨界表面張力 $\gamma_c$ )

ジスマンは種々の $\gamma_L$ の液体を用いて固体表面における接触角を測定し、液体の表面張力 $\gamma_L$ と $\text{COS } \theta$ との関係をプロットしたところ直線関係が得られることを見出し、直線の $\text{COS } \theta = 1$ における外挿値をcritical surface tension ( $\gamma_c$ )となづけた。

<ジスマンプロット>

固体表面に液滴をのせて接触角 $\theta$ を測定し、その余弦をドットとして図に記入する。

いろいろの表面張力の液体を測定し、 $\text{COS } \theta$ をプロットしてそれを結ぶと直線が得られる。その直線と縦軸の $\text{COS } \theta$ が1の横線と交わる点から垂線をおろし、横軸 (液体の表面張力を表している軸) と交わる点の表面張力値が「臨界表面張力」である。

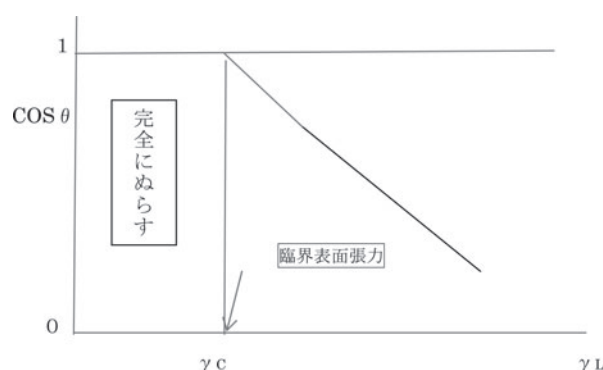


図 2.8 液体の表面張力<sup>6)</sup>

- ◆臨界表面張力に等しい液体の $\text{COS } \theta$ は1
- ◆ $\text{COS } \theta$ が1の時は0度 (接触角0度)

表 2.7 液体と固体の臨界表面張力<sup>8)</sup>

液体の種類	$\gamma_L$ (mN/m)	プラスチックの種類	$\gamma_c$ (mN/m)
n-ヘキサン	18.4	ポリテトラフルオロエチレン	18.5
n-オクタン	21.8	ポリフッ化ビニリデン	25
テトラクロロエタン	36.3	ポリエチレン	31
水	72.8	66 ナイロン	46

### (4) 接着接合の長所、短所

長所

- ① 異種材料の接着ができる
- ② 軽量化設計ができる
- ③ 表面を平滑にして美観、意匠性を保つ
- ④ 気密性、水密性を保持
- ⑤ 応力分散ができ、疲労耐久性にも優れている
- ⑥ 振動性、電気絶縁にも優れている

短所

- ① 接着作業にある程度の熟練を要す
- ② 表面の状態により接着強さが異なり、加圧、加熱が必要
- ③ 耐熱、耐寒性に限界がある
- ④ 一度接着したものは取り外しが困難である
- ⑤ 耐久性、耐用年数があらゆる環境において十分把握されていない

## 2.5 接着と表面処理

接着接合における表面処理の目的は、被着材の表面に付着しているいろいろな汚染物を取り除き、接着剤と親和性のある表面を人工的に作り、被着材と接着剤との結合力を強くすることである。その表面処理の主なものを次にあげる。

- ①接着界面近傍に生成する力学的に弱い層である

WBL (Weak Boundary Layer: 弱い境界層) 生成の防止

- ②アンカー効果による界面の結合力の強化
  - ③被着材表面に極性基の導入、官能基の生成などによる接着性の向上
- 代表的な表面処理方法を表 2.8 に示す。

表 2.8 表面処理方法<sup>7)</sup>

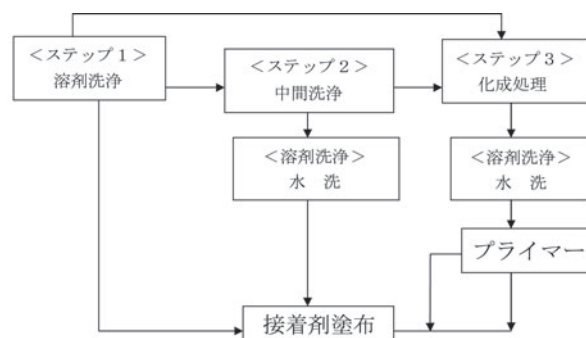
洗浄処理	水、有機溶剤を用いて表面に付着している汚染物を除去 (溶剤浸漬、溶剤蒸気脱脂、超音波浸漬、アルカリ脱脂)
研磨処理	研磨紙、ショットブラスト、などにより表面の水和物、酸化物を除去 (乾式・乾式研磨、乾式・湿式ブラスト)
化学的処理	酸、アルカリによるエッチング、酸化剤、陽極酸化
物理的処理	紫外線、コロナ放電、プラズマなどによる表面改質
プライマー処理	ポリイソシアネート、シラン化合物、フェノール樹脂などによる被着材と接着剤との親和性の改善

以下に代表的な被着材である金属、プラスチック、ゴム・エラストマーの表面処理について述べる。

### 2.5.1 金属の表面処理

金属の表面は、高い表面エネルギーを持つ極性の高

い状態にあるので、大気中のガス、水分、油脂類を吸着してそれらの分子膜でおおわれている。また、金属面に自然に生成された脆弱な酸化皮膜などがあり、これらの表面の異物、酸化皮膜は接着力を低下させる要因になっている。図 2.9 に一般的な金属表面処理方法、表 2.9 に各種金属の表面処理を示す。



ステップ1: 塩素系溶剤、アルコール類などの有機溶剤で脱脂 (浸漬、スプレー、蒸気脱脂、超音波洗浄)  
 ステップ2: 180~325 番研磨紙で研磨、サンドブラスト・ショットブラストで研磨、湿式ブラストで研磨、アルカリ洗浄  
 ステップ3: クロメート、リン酸塩、塩酸

図 2.9 一般的な金属表面処理方法<sup>7)</sup>

アルミニウム合金は、航空機産業によく使用されている材料である。航空機の場合、FPL エッチング (Forest Product Lab) →リン酸アノダイズ処理と進

表 2.9 金属の表面処理<sup>7)</sup>

金属	処理方法
鉄	a) 濃硫酸/水を1/1 (重量比) に希釈した液に室温で5~10分間浸せき、水洗、乾燥。 b) 濃塩酸/水を1/1 (重量比) に希釈した液に室温で5~10分間浸せき、水洗、乾燥。 c) 正リン酸 (88%) /メタノールを5/9 (容量比) に混合した液に60℃/10分間浸せき、冷流水下で表面に付着した黒化膜をブラシでとり、乾燥する。
ステンレス	a) しゅう酸/濃硫酸/水を10/10/80 (重量比) で混合した液に60℃/30分間浸せき、冷流水下で表面に付着した黒化膜をブラシでとり、乾燥する。 b) 濃塩酸/水を30/70 (重量比) に希釈した液に室温で15分間浸せき、水洗、乾燥する。
銅・銅合金	a) 塩化第二鉄液 (42%) /濃硝酸/水を15/30/200 (重量比) で混合した液に室温で1~3分間浸せき、水洗、風乾する。 b) 過硫酸アンモニウム/水を25/75 (重量比) で溶解した液に室温で1~3分間浸せき、水洗、風乾する。
チタン	a) 硝酸/フッ酸/水を3/25/972 (重量比) で混合した液に室温で15分間浸せき、冷水で洗浄。ついで、無水クロム酸/水を5/9 (重量比) で溶解した液に、60~70℃で5分間浸せき、水洗、乾燥する。
アルミニウム	a) 重クロム酸ソーダ/濃硫酸/水を10/100/300 (重量比) で混合した液に60~70℃で10分間浸せき、温水で水洗、乾燥 (70℃以下) する。



歩している。

アルミ合金の前処理にはFPLエッチング処理（硫酸-重クロム酸ソーダエッチング処理）、クロム酸アノダイズ処理（陽極酸化）、リン酸アノダイズ処理（PAA法）などがある。リン酸アノダイズ処理で生成した多孔質の酸化被膜は耐食性に優れ、安定した接着信頼性を与え、今日では広く採用されている。FPL法およびPAA法でアルミ表面に形成された酸化膜層の表面形態を図2.10に示す。FPL法では約400Åの高さの酸化膜層を形成するのに対し、PAA法では約3000Å以上の高さの酸化膜層を形成するのが特徴である。

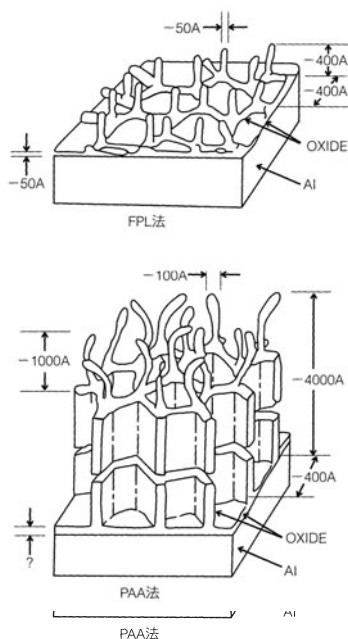


図 2.10 FPL 法および PAA 法の表面形態<sup>7)</sup>

## 2.5.2 プラスチックの表面処理

プラスチックの表面は、通常、種々の低分子の有機物、離型剤、可塑剤などのブリードがあり、これらは接着の阻害要因となる。また、フッ素樹脂、ポリエチレンなどSP値の低いプラスチックや結晶性の大きいプラスチックは接着しにくい被着材である。これらのプラスチックを接着する場合、その表面を化学的、物理的およびプライマーなどで処理する。

- 1) 化学的処理は、有機溶剤中にプラスチックを浸漬し表面の油脂層などを溶解除去する方法、クロム酸-硫酸の混液などにプラスチックを浸漬し表面に親水基を導入する方法、エッチング処理方法、表面グラフト化方法などがある。
- 2) プラスチックの表面に紫外線を直接照射して表面を酸化させる紫外線照射方法、低圧のガス容器中の気体に電圧をかけて生じる原子状や分子状のラジカルで中にプラスチックを置きラジカルで表面を活性化させるプラズマ処理方法、コロナ放電処理方法、機械的処理方法などがある。

プラスチックの表面処理として、JISに紹介されている処理方法を表2.10に示す。ポリテトラフルオロエチレン（テフロン）の表面張力は、18.5mN/mと低い難接着材料であり、n-ヘキサンのような表面張力が小さな液体でないと（ $\theta$ ）が小さくならない。n-ヘキサンは凝集力が小さく接着剤にはならないので、テフロンは通常金属ナトリウム/ナフタレン/テトラヒドロフラン系の処理液やプラズマ処理などで表面処理することにより、テフロンのF原子が金属ナトリウムにより一部取り除かれ、最終的には水酸基、カニボ

表 2.10 プラスチックの表面処理<sup>7)</sup>

プラスチック	処理方法
ポリオレフィン (PE, PP)	a) 重クロム酸カリ/濃硫酸/水を75/1500/120(重量比)で混合した液に70℃で1~10分間浸せき、水洗、中和、水洗、乾燥する。
ポリアセタール	a) ポリオレフィンと同じ液に室温で5~30秒間浸せき、水洗、中和、水洗、乾燥する。 b) けい藻土/パラトルエンスルホン酸/ジオキサン/パークロルエチレンを0.5/0.3/3/96(重量比)で混合した液に80℃で10~30秒間浸せき、100℃で1分間加熱、水洗、乾燥する。
テフロン	a) 金属ナトリウム、ナフタリン、THF系の処理液に室温で5~10分間浸せき、アセトン、水で洗浄乾燥する。 b) テトラエッチ液で処理する。
ポリエステル (PET)	a) 20%苛性ソーダ液に80℃で5分間浸せき、水洗したのち、塩化第1錫液(10g/L)に室温で5~10秒浸せき、水洗、乾燥する。
ナイロン	a) レゾルシノール樹脂接着剤(木工用)をプライマーとして塗布、焼き付ける。



ニル基などの極性基を表面に生成して表面を活性化させ接着剤にて接着接合する。

### 2.5.3 ゴム・エラストマーの表面処理

ゴム・エラストマーは他の被着材と異なり、加硫剤、加硫促進剤、軟化剤、充填剤など種々な配合剤が配合されている。通常、ゴムの表面は一部の配合剤のブルーム現象や打粉、離型剤などの付着によって汚染されている。さらに、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴムなどの非極性ゴムは、その二次結合力だけでは接着性が不十分であり、ゴムの表面を化学的、物理的およびプライマー処理をすることにより接着接合している。未加硫ゴムの表面は、表面の異物、汚れ、ブルームしたものなどを溶剤でふき取り加硫するのみで接着するが、加硫ゴムの場合、強固な接着性能を得るためには種々な表面処理方法がとられている。

#### (1) バフがけ

サンドペーパー、ワイヤブラシなどで表面を荒らす処理である。表面に付着した削られたゴム粉をエアで吹き飛ばすか、ゴム揮などの溶剤で拭き取る。

#### (2) 環化法

ジエン系ゴムは酸により環化する。この方法は加硫ゴムの表面処理としては古くから実施されている処理方法である。加硫ゴムを80%硫酸中に10分前後浸漬した後、水洗・乾燥を行い折り曲げて接着面である表面にヒビをいれる。時間を長くするとヒビ割れが進行したり、表面硬化現象が起こるのが欠点である。

#### (3) 塩素化法

加硫ゴムの表面を塩素化して極性基を導入して接着性を向上さす。加硫ゴムを塩素ガスで処理する方法は、次亜塩素酸ナトリウム水溶液と塩酸を用いる方法が従来より用いられている。これらの方法は加硫ゴムの表面を劣化させたり、特別の処理設備が必要であると共にその扱いに注意を要するなどの難点がある。

#### (4) 有機活性ハロゲン化合物法

有機活性ハロゲン化合物法とはハロゲン化サクシミド、ハロゲン化イソシアヌル酸などの2%メチルエチルケトン溶液を加硫ゴムの表面に塗布し室温で乾燥する方法である。

#### (5) ヨウ化メチレン法

ゴムの表面にヨウ化メチレンを6~30mg/cm<sup>2</sup> 介在

させることにより加硫ゴムと加硫ゴム、加硫ゴムと未加硫ゴムを接着する方法である。ヨウ化メチレンが接着効果を向上するのはヨウ化メチレンが硫黄を良く溶かすのでゴム中に配合された硫黄が表面に移行して、その硫黄が架橋剤として界面間の接着に寄与するためと推定する。

#### (6) ナトリウムナフタレン法

ナトリウムナフタレン法は金属ナトリウムとナフタレンの反応物であるナトリウムナフタレンによりフッ素ゴムなど加硫ゴム・エラストマーの処理する方法である。

#### (7) 物理的処理法

フッ素ゴムなどの化学的に安定なゴム・エラストマーの表面処理としてプラズマ酸化により表面に-OH、-OOH基を付加させ表面を改質する。その他、紫外線照射法、コロナ処理法なども有効な表面処理法である。

### 2.5.4 プライマー

#### (1) プライマーの目的

##### 1) 被着材表面の密着性向上

ゴム・エラストマーの表面にシラン化合物、ポリイソシアネート系、フェノール樹脂系、変性エポキシ樹脂系などのプライマーを塗付して表面を改質して接着性を向上させる。特に、ポリオレフィン系、フッ素系など無極性プラスチックや結晶性の高いプラスチックにたいしては、通常、2-シアノアクリレート系接着剤用プライマーなどが有効である。

##### 2) 被着材およびその前処理の保護・防錆

自動車のブレーキライニングアッセンブリー工程などにおいては、ブレーキシューの材質は鉄、アルミ合金であるので、脱脂、前処理後に、接着性の向上・防錆を目的として変性フェノール樹脂系、エポキシ樹脂系などのプライマーを塗布している。

##### 3) 被着材表面の補強

コンクリート面、モルタル面などの表面を強化し、内部からの水、アルカリ成分などのしみだしを防止する。弾性シーリング材で施工する場合、被着材とシーリング材との密着性向上が主目的であるが、その他水分、アルカリ成分、可塑剤の移行などを防止している。

#### (2) プライマーの種類

##### 1) 合成樹脂

フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、塩

素化ポリオレフィンなどを単独やこれらのブレンドしたものを主成分とし、さらに通常はイソシアネート、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、溶剤などを配合している。

## 2) カップリング剤

カップリング剤は、被着材と接着剤との反応性または親和性のある低分子量金属化合物であり、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系がある。カップリング系ではシラン系、チタネート系が多く応用されている。シランカップリング剤は一般式  $Y(CH_2)_nSi \times 3$  で表せる。 $\times$  はメトキシ基、エトキシ基など加水分解性基であり、水溶液中、空気中の湿気、無機材料表面の吸着水などにより加水分解され無機材料表面との反応性に富むシラノール基 ( $Si-OH$ ) となり図 2.11 のような部分的に縮合してオリゴマー状態になる。 $Y$  はエポキシ基、アミノ基、ビニル基など有機マトリックス樹脂と反応する反応性有機基である。シラン化合物をプライマーとして使用する場合、シラン化合物を単純に溶剤に希釈するのではなくアルコキシシランを加水分解・縮合するか、有機官能基を化学反応などでオリゴマー化したものを用いる。

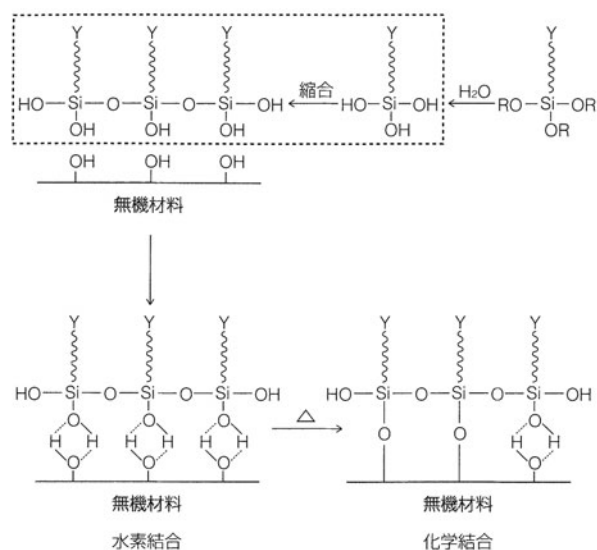
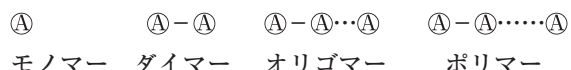


図 2.11 シランカップリング剤の無機質材料への作用機構<sup>7)</sup>

<オリゴマーとは>：1 個の低分子を単量体（モノマー）という、2 個結合したものは（ダイマー）であり、3 個ではトリマーとなる。数個から数十個の適当な個数のものをオリゴマーという。そして数千、数万個という個数になると多量体（ポリマー）という。



## 3) その他のプライマー

合成樹脂、カップリング剤以外では、イソシアネート系、アミン系など被着材表面や接着剤に対して高活性化化合物が用いられる。

## 2.6 接着剤の試験方法<sup>11)</sup>

接着に関する試験・測定方法は、次の 3 つに大別できる。

- ① 一般性状試験（接着剤の物性に関する試験・測定方法）
- ② 接着強さ試験（接着の強さに関する静的および動的試験・測定方法）
- ③ 環境試験（接着されたものがいろいろな外部条件に暴露された時の抵抗性または、耐久性に関する試験・測定方法）

接着剤に関する標準的な試験・測定方法は、わが国の日本工業規格 (JIS) をはじめ国際規格 (ISO)、アメリカの ASTM、ヨーロッパ各国の国家規格である BS、DIN、FN、CGSB などがある。この他、産業界が自主的に制定した団体規格がある。

### 2.6.1 一般性状の試験・測定方法

接着剤の一般性状の試験・測定方法は、JIS K 6833-1:2008（基本特性の求め方）、JIS K 6833-2:2008（サンプリング）に規定されている。

試験・測定方法の項目

#### 1) 一般性状に関する試験

- ① 外観、② 密度、③ pH、④ 粘度、⑤ 不揮発分

#### 2) 使用条件に関する試験

- ① 水混和性、② 塗付量、③ 白化温度および最低造膜温度、④ 接着強さ発現性、⑤ 貯蔵安定性

#### 3) 接着層の性能に関する試験

- ① ブロッキング性、② 軟化温度

### 2.6.2 接着強さ試験・測定方法

接着接合の良否を判定するのに最も端的な表現方法は、接着強さによる表示である。接着強さには、静的な強さ、動的な強さ、クリープ接着強さ、さらに、環境条件下（耐候性、湿度条件下など）での静的、動的およびクリープ接着強さなどがある。詳細な一般的な試験方法は、「接着剤の接着強さ試験方法—第一部：通則」(JIS K 6848-1:1999) にまとめられている。また代表的な各試験に対応する標準的な試験片の形状と試験時に加える外力の方向を図 2.12 に模式的に示す。

#### 1) 引張り接着強さ

接合基材の接着面に垂直な引張り力を加え、接合部が破壊するまでの最大応力をいう。N/mm<sup>2</sup> (MPa) で表す。(図 2.12 - ①)

#### 2) 引張りせん断接着強さ

接着面に平行な引張り力を加え、接合部が破壊するまでの最大応力をいう。N/mm<sup>2</sup> (MPa) で表す。(図 2.12 - ②)

#### 3) 圧縮せん断接着強さ

接着試験片の接着面に平行に圧縮力を加え、接合部が破壊するまでの最大応力をいう。N/mm<sup>2</sup> (MPa) で表す。(図 2.12 - ③)

#### 4) 割裂接着強さ

接着試験片の一端に引きはがす力を加えることにより、接合部が引きはがす最大応力をいう。KN/m で表す。(図 2.12 - ④)

#### 5) はく離接着強さ

はく離接着強さ方法には、180 度はく離と T 形はく離の 2 種類がある。

図 2.12 - ⑤ (180 度はく離) は、接着試験片がたわみ性材料と剛性材料の場合で、たわみ性材料を 180° 折り曲げて引きはがす応力をいう。

図 2.12 - ⑥ (T 形はく離) は、接着試験片がたわみ性材料か剛性材料の場合で、両方を反対方向に引きはがす応力をいう。いずれも KN/m で表す。

#### 6) 衝撃接着強さ

上部試験片を振り子形のハンマーで直撃して破壊した時の単位面積あたりの衝撃仕事量を衝撃接着強さとする。J/mm<sup>2</sup> で表す。(図 2.12 - ⑦)

#### 7) 曲げ接着強さ

試験片を 2 点支えて、接合部の中心に荷重をかけ破壊するまでの最大応力をいう。N/mm<sup>2</sup> (図 2.12 - ⑧)

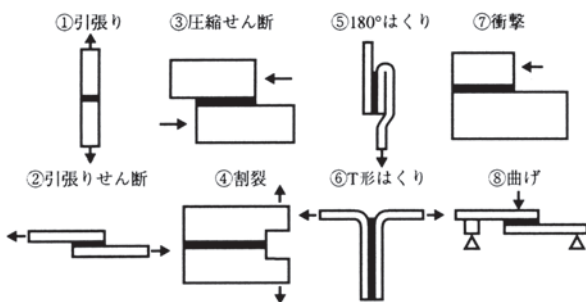


図 2.12 接着強さの試験方法<sup>10)</sup>

### 2.6.3 環境条件へ耐性に関する試験方法

#### 1) 耐熱性

規定温度に短時間暴露した時の熱間強さを測定する。別に規定温度に長時間暴露したときの熱劣化強さを試験することもある。

#### 2) 耐水性

規定時間水に浸漬した時の接着強さの変化を試験する。

#### 3) 耐湿性

規定時間高湿度に暴露した時の接着強さの変化を試験する。

#### 4) 耐薬品性

規定時間各種の薬品に浸漬した時の接着強さの変化を試験する。

#### 5) 耐候性

屋外暴露による接着強さの変化を試験する。促進暴露試験で短時間に試験することもある。

#### 6) クリープ

接合部に、一定応力が加わった時に生じるひずみ(伸び)が、時間とともにどの程度変化するかをを試験する。

#### 7) 疲れ

接合部に繰り返し応力を加えて、破壊するまでのサイクル数を測定するか、一定数のサイクルを与えた後の接着強さの変化を測定する。

### 2.6.4 重ね接合部の特性

重ね接合部の接着強さは、せん断または引張せん断強さの測定方法として JIS K 6850 に規定されている。接合部の接着強さである引張せん断強さは、破壊が起こる時の平均応力となり、図 2.13 に示すように主に重ねの両端で支持される。このように荷重の大半は重ねの両端で支持され、中央部の荷重支持率は極めて小さく、接着部の強さは重ねの長さに比例して増加はしない。一方、重ね接合部せん断強さは重ねの幅に比例して増加する。また、重ね接合部の強さは重ねの面積を大きくすると増加する。



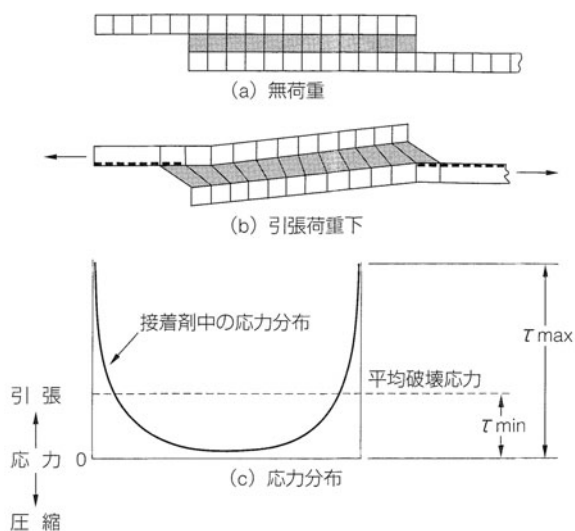


図 2.13 重ね継ぎの応力分布<sup>11)</sup>

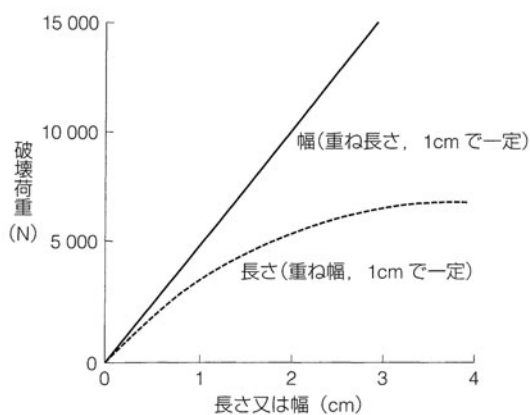


図 2.14 引張せん断強さに及ぼす重ね合わせの幅と長さの影響<sup>11)</sup>

## 2.7 接着剤の需要構成と生産量<sup>12)</sup>

### 2.7.1 わが国の接着剤生産量の推移

日本の接着剤国内生産量を図 2.15 に示すように、1990 年まではほぼ右肩上がり増加を示し、1990 年には 132 万トンとピークを記録した。その後は降下傾向を示し、2007 年には約 110 万トン、2008 年は世界同時不況の影響もあり低迷を続けている。特に、表 2.11 に示すように全生産量の 30% 近く占めていたユレア樹脂系が VOC (volatile organic compounds) などの問題で年々大きく減産したのが主な要因である。

- ① 樹脂系溶剤形は、近年の VOC 関連問題や無公害化傾向による脱溶剤化などの影響をうけて低調である。
- ② ホットメルト形は環境対応、無溶剤化、ラインのハイスピード化などの特徴があり、紙、包装はじめ木工、電気、自動車、プロダクト・アセ

ンプリー分野で需要が期待されている。

- ③ 反応形エポキシ樹脂系は、土木・建築用、電気用、自動車などの接着剤として数量は少ないが、高機能性接着剤として期待される。
- ④ ポリウレタン系は、ラミネート包装用に主体であったが、近年、自動車、車両、建材、住宅部材の用途が開発され、伸びている。
- ⑤ 反応形のシアノアクリレート系は、1975 年頃から毎年 20~30% の高成長がみられたが、最近はやや頭打ちの傾向にある。
- ⑥ 合成ゴム系は、全体の約 60% がクロロプレン系である。異種材料の接着用として、靴、履物、建築、木工、ゴム製品など用途範囲が広いが、溶剤形のため環境面で難点があり、減産となっている。
- ⑦ 感圧形は、各種粘着テープや粘着ラベル・シートなど多方面に使用され、アクリル樹脂系を中心として、自動車、車両、航空機市場や IT 関連製品の生産プロセス用での採用が増加し、大きく伸長している。

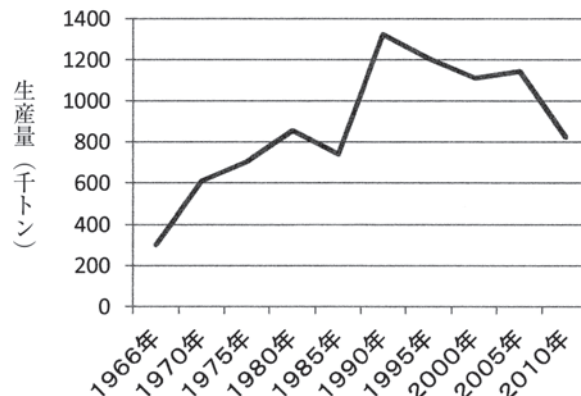


図 2.15 わが国の接着剤生産量推移 (日本接着剤工業会 40 年史より)

### 2.7.2 接着剤の用途別需要

日本接着剤工業会の調査では接着剤の用途は、表 2.11 に示すように合板・木工、土木・建築、紙・包装、自動車・車両、航空・宇宙、電気・電子など様々な産業分野で応用されている。

- ① 合板・木工用は、接着剤の全需要の 30% と大きく低下した。特に合板は、関連需要の建築、家具、建材などにおけるシックハウス症候群等の問題が大きく影響した。



表 2.11 平成 5 年・15 年・19 年の接着剤用途別出荷推移

出展：日本接着剤工業会会報より抜粋（単位：トン）

需要部門	5年		10年		15年		19年	
		(%)		(%)		(%)		(%)
合板	416,430	38.3	325,516	32.7	266,853	27.1	266,652	26.9
二次合板	34,042	3.1	30,840	3.1	30,471	3.1	25,031	2.5
木工	67,709	6.2	63,830	6.8	68,793	6.9	45,920	4.6
建築(現場用)	104,306	9.6	88,993	8.9	104,032	10.6	113,379	11.4
建築(工場用)	36,725	3.4	41,956	4.2	38,546	3.9	44,412	4.5
土木	20,685	1.9	24,746	2.5	24,504	2.5	22,159	2.2
製本	14,842	1.4	17,228	1.7	18,613	1.9	16,143	1.6
ラミネート	35,205	3.2	38,115	3.8	40,802	4.1	39,796	4.6
包装	62,701	5.8	71,204	7.2	103,225	10.5	121,198	12.2
紙管	18,722	1.7	21,165	2.1	27,714	2.8	27,227	2.7
繊維	55,336	5.1	44,847	4.5	46,496	4.7	52,766	5.2
ブロック加工	2,672	0.3	1,472	0.1	804	0.1	526	0.1
自動車	78,368	7.2	68,385	6.9	76,851	7.8	66,465	6.7
他の輸送	2,008	0.2	1,922	0.2	1,894	0.2	4,397	0.4
靴・履物	5,871	0.5	6,290	0.6	3,289	0.3	3,233	0.3
ゴム製品	2,625	0.2	2,593	0.2	1,357	0.1	838	0.1
電気	11,587	1.1	18,972	1.9	13,370	1.4	32,733	3.3
家庭用	8,807	0.8	3,480	0.3	7,535	0.8	5,373	0.5
その他	90,811	8.4	122,757	12.3	109,344	11.1	103,196	10.4
合計	1,087,262	100	994,314	100	984,497	100	990,447	100

表 2.12 わが国の平成 5 年・10 年・15 年・20 年接着剤生産量（主成分別）

出展：日本接着剤工業会会報より抜粋（単位：トン）

接着剤	5年	10年	15年	20年
ユリア樹脂系	349,242	221,67	119,624	72,592
メラミン樹脂系	77,024	102,027	109,167	66,778
フェノール樹脂系	25,312	22,215	65,468	82,761
〔溶剤形接着剤〕				
酢酸ビニル樹脂系	11,525	8,740	7,057	3,479
その他の樹脂系	14,735	13,463	14,743	20,366
CR系	38,050	31,175	20,479	13,506
その他の合成ゴム系	11,084	9,414	10,754	11,887
天然ゴム系	2,890	9,094	4,240	1,003
〔水性形接着剤〕				
酢酸ビニル樹脂系EM	141,859	130,307	109,524	84,926
酢酸ビニル共重合樹脂系EM	16,095	14,281	8,456	6,710
EVA樹脂系EM	29,089	34,282	46,248	36,376
アクリル樹脂系EM	90,747	66,231	71,402	49,946
その他の樹脂系EM	23,327	23,297	34,970	6,070
水性高分子ーイソシアネート系	6,973	9,918	21,610	16,112
合成ゴム系ラテックス形	26,869	14,438	16,067	13,088
その他の水性形		8,335	10,657	5,665
〔ホットメルト形接着剤〕				
EVA樹脂系	44,380	45,546	50,985	41,096
合成ゴム系	23,910	34,030	43,271	52,799
その他	3,124	4,135	6,549	13,830
〔反応形接着剤〕				
エポキシ樹脂系	21,854	25,021	22,194	19,037
シアノアクリレート系	1,187	1,093	917	870
ポリウレタン系	33,286	50,857	60,941	64,193
アクリル樹脂系	931	912	974	1,402
その他		7,441	8,743	15,262
〔感圧形接着剤〕				
アクリル樹脂系	52,739	65,025	107,777	54,852
ゴム系	78,379	30,763	56,740	18,780
その他	12,683	4,607	383	403
〔その他接着剤〕	6,660	4,608	10,410	13,584
〔工業用シーリング材〕	48,597	43,843	43,113	27,743
合 計	1,203,303	1,086,768	1,086,768	615,116

(注) EM: エマルション形接着剤

- ② 建築・土木用は、新建設住宅着工工数、リフォーム産業、建築工事が増加していることなどから、これらに使用される接着剤も伸びている。
- ③ 紙・包装用は、食品包装などの多様化により、製函、製袋、段ボール、ラミネート紙、など、各種の用途が開発され、接着剤として第3位の需要量にまで拡大してきた。
- ④ 自動車・輸送機用は、一部溶剤形接着剤から他の品種への変更があったが、高機能性接着剤を中心に、順調に伸びている。
- ⑤ 電気用は、一時期、電気製品の輸出不振により落ち込んだが、その後、回復し大きく伸びてきた。オーディオ関係、家電製品、IT関連の電子製品等への用途が拡大している。表2.12に接着剤の主成分別生産量推移を示す。

#### 参考引用文献

- 1) 日本接着剤工業会：接着剤読本、P.22（平成9年2月20日）
- 2) 柳澤誠一：機能性接着剤、日本接着学会編、接着ハンドブック第3版、P.606、日刊工業新聞社（2009年6月30日）
- 3) 竹本喜一、三刀基郷：接着の科学、P.58、103、(株)講談社（2010年2月19日）
- 4) 本山卓彦：新・接着の秘密、P.34、(株)日本実業出版社（2008年2月1日）
- 5) セメダイン(株)：よくわかる接着技術、P.48、(株)日本実業出版社（2008年2月1日）
- 6) 三刀基郷：わかりやすい接着の本。P.67、日刊工業新聞社（2003年5月30日）
- 7) 柳澤誠一：接着向上技術、編集委員長 小野昌孝、接着と接着剤選択のポイント、P.149-170、日本規格協会（2008年6月25日）
- 8) 井本 稔：わかりやすい接着の基礎理論、P.113、高分子刊行会（1985年4月10日）
- 9) 日本接着剤工業会：接着技術学校、第一巻 基礎編（昭和23年5月20日）
- 10) 日本接着剤工業会：接着剤読本、P.174（平成9年2月20日）
- 11) 日本接着学会編：プロをめざす人の接着技術教本、試験方法、P.49、日刊工業新聞社（2009年6月30日）
- 12) 三重野謙三：接着剤の生産と用途、編集委員長 小野昌孝、接着と接着剤選択のポイント P.13、日本規格協会（2008年6月25日）
- 13) 井本 稔：高分子生成の化学、P.206、朝倉書店（昭和45年6月15日）
- 14) 日本接着剤工業会：日本接着剤工業会平成15年会報及び日本接着剤工業会40年史（2006年10月1日）

# 3 | 接着剤の歴史 I 原始時代～明治・大正時代 (天然系接着剤)

## 3.1 原始時代 (紀元前～縄文・弥生・古墳時代)

<接着剤の始まりは天然アスファルト>

紀元前 2000 年頃の接着には、鉱物性や動物性、植物性からなる天然産の原料が応用されていた。このうち、鉱物性としては、天然アスファルト、漆喰などがあり、天然アスファルトが接着剤の始まりといわれている。

天然アスファルトは、地上にしみ出た原油が酸化・固化したもので、熱で一度とがして使用していた。(現在のホットメルトに類似)

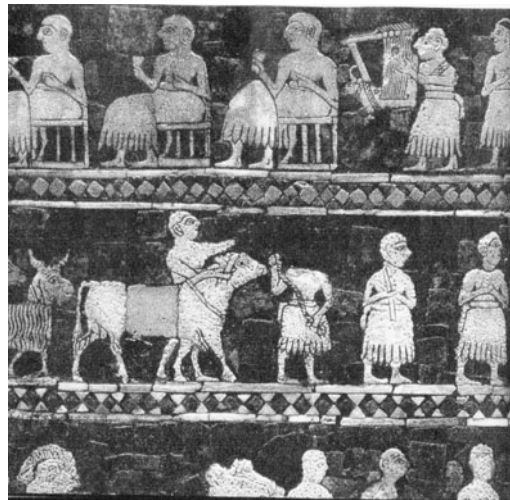
天然アスファルトの接着に関し、ロナルドハーカーや本山卓彦は、メソポタミア文明で有名な「ウルのスタンダード」と「ジググラト」の記述において、次のように説明している。<sup>1)3)</sup>

「ウルのスタンダード」

メソポトミアとは、古代のギリシャ語で二つの大河に挟まれた土地を意味する。二つの大河とは、チグリス川とユーフラテス川である。そのユーフラテス川の流域にウルという町がある。かつてはシュメール文化の一つの中心地であり、紀元前 2000 年頃の第三王朝時代にはシュメール全土を支配していた。ウル遺跡は 1854 年に英国人、テーラが発見、1922 年から大英博物館とペンシルバニア大学の共同調査団によって大規模な発掘が行われ、多くの貴重品が出土した。その一つに有名な図 3.1 に示した「ウルのスタンダード」があった。軍隊の出陣と凱旋とを貝や宝石でモザイクにしたもので、アスファルトで接着し木造の建物の壁を飾っていた。ウルではまた、象嵌には貝や骨が使われ、これもアスファルトで板に接着していた。

<シュメール人>：メソポタミアで活躍した民族。ウル、ウルクなど多数の都市国家を形成。楔形文字を発明し、人類最古の記録をつづる。

ウル文明を代表するジググラト (聖塔) は煉瓦を積んで作られていたが、煉瓦と煉瓦の間はアスファルトで接着されていた。また旧約聖書のノアの方やバベルの塔はアスファルトで防水されていたという。図 3.2、図 3.3 にジググラトの写真を示す。



貝、赤色石灰岩、ラピスラズリなどのモザイクが美しい工芸品  
図 3.1 ウルのスタンダード ウル王墓出土 (大英博物館)<sup>1)</sup>

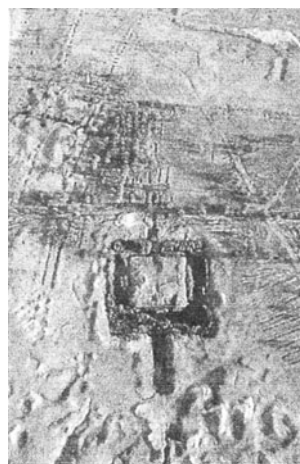


図 3.2 バビロンのジググラト (バベルの塔) 跡<sup>1)</sup>  
現在はうっすらと基層を残すのみ



図 3.3 ジググラト ウル第 3 王朝時代の建造<sup>1)</sup>



ちなみに、ブリューゲル画「バベルの塔」はバビロンに建っていたジグuratがモデルである<sup>1)</sup>

動物性の接着剤には、膠やゼラチン、カゼインなどがある。このうち膠を使用した最古のものとして、古代エジプトのトトメス3世時代（紀元前1500年）の「合板工作の図」で薄板化粧貼り接着の彫刻品がある。ツタンカーメンの墓から出土した箱や棺（図3.4）は、膠でヒマラヤ杉を接着して作られていたという。

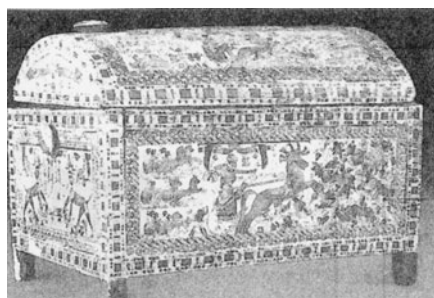


図3.4 ツタンカーメン王の墓から出た大型の箱（膠で貼り合わせた合板を使用）<sup>4)</sup>

この他植物性の接着剤としては、でんぷん、松脂、天然ゴムなどがある。エジプト王朝の古墳からは出土した文字が書かれたパピルスは、ナイル河に生育する多年草の薄皮を剥いで繊維質状になるまで叩いて、横に並べて小麦粉のデンプンを塗り、その上に同じものを直交させて並べ縦横クロスしたシートにしたものである。（現在の接着複合化シートに類似）

## 3.2 縄文・弥生・古墳時代

わが国でも、縄文時代の遺跡からアスファルトの付着した鏃や銚が出土している。

メソポタミアのシュメール人と同じように縄文人もやはり接着剤として天然アスファルトを用いて鏃を矢柄に、銚を柄に接着するほか、土偶や土器の補修に使った例もある。秋田県昭和町槻ノ木など日本海側に産地がある。東北地方の太平洋側にも広く流通し、さらには北海道南茅部町磨光B遺跡（後期）で2.25kgのかたまりがでるなど、北海道でも使用されていた。

### 3.2.1 漆

漆は、漆の木の幹に傷をつけて、しみ出た褐色で粘調な液を集めたもので、空気中の湿度で硬化し容易に固まる。漆の木は、もともと中国の木で、中国では2400年も前から漆を塗った美術品が作られていた、日本でも、縄文・弥生時代の古墳から、漆を塗った刀

の鞘や、弓が発掘されている。漆は、塗料としての用途のほかに、接着剤・補修材としての用途がある。このように木製品を丈夫にするために表面に塗るほか、織物や革製品を接着したり、土器・陶器の補修材として応用されていた。合成樹脂系接着剤がない時代であり、陶器が割れた時の修理や美しく見えるように金粉を混ぜた漆で接着することもあった。漆による土器の補修のしかたは、ひびを外側から塗り込めるもの、割れ口を接着するものがあり、それぞれ補修孔との組み合わせがある。また、漆に土や砂を混ぜ、補修材とした例もある。（図3.5参照）

### 3.2.2 にかわ、でんぷん

膠やでんぷんも古代から使われていた接着剤であり、このように接着剤が食生活に密接に関連していたかがわかる。膠は、獣の皮や骨、魚の骨、鱗、浮き袋などの煮だし汁が溶けだした蛋白質が干し物になったようなもので、紀元前3~4000年前から、中国やエジプトで木の接着に使われていた。日本では、獣肉を食べる習慣がなく、膠を使うのは墨が伝来した6世紀と言われている。



図3.5 出展：下宅部遺跡注口土器の補修<sup>5)</sup>

千葉敏朗著の縄文の漆の里（下宅部遺跡）の記述では、次のように説明されている。

### 3.2.3 接着剤としての漆

漆には、塗料としての用途のほかに、接着剤・補修材としての用途がある。一度固化すると、どんな溶剤にも溶けることはない。土器の欠損には、破損、ひび割れ、剥落などがある。粉々になってしまったのは補修もできないが、縄文時代においても、漆やアスファルトを接着剤として補修をおこなっていることが知られている。下宅部遺跡では漆が利用されており、アスファルトの例は確認できていない。

漆による補修の痕跡を残す資料は全部で38例が確認されている。補修の仕方は、ひびを外側から塗り込



めるもの、割れ口を接着するものがあり、それぞれ補修孔との組み合わせがある。また、漆に土や砂を混ぜ、補修材とした例もある。

### 3.2.4 漆喰

＜石灰岩は古生代の海中生物たちの亡骸＞

船瀬俊介著の漆喰復活の記述では、次のように説明されている。

漆喰の原料は石灰岩である。天然の石灰岩そのものの大部分が生物起源であり、サンゴ、水中プランクトンが長い時間堆積したものである。漆喰のできる工程は、

①「石灰岩」( $\text{CaCO}_3$ ) → 「焼く」 $\text{CO}_2$  放出 ②「生石灰」 $\text{CaO} + \text{水} (\text{H}_2\text{O}) \rightarrow$  ③「消石灰」 $\text{Ca} (\text{OH})_2 +$  副資材 (海草、ワラなど) → ④漆喰

漆喰を水で練って塗った後、乾く過程で、水が分離して $\text{CaO}$ に戻るのではなく $\text{CO}_2$ と反応する結果として余った水が離れる。さらに空気中の $\text{CO}_2$ を吸収して→③「石灰岩」( $\text{CaCO}_3$ )に回帰していく。

壁塗り後、二酸化炭素を吸着し石灰岩に戻る。ここに漆喰壁の耐久性の秘密がある。

漆喰は、石で建設する時、積み上げた石と石の間に詰めてくっ付けたり、壁を塗ったりするのに、古くから使用されていた。(現在のシーリング材に類似)

日本でも、1300年前に作られた奈良県の高松塚古墳の壁には、漆喰を塗りその上から壁画を描いていた。また石を積み重ねた壁や天井は、石が崩れないように、石と石との間に漆喰で接着してある。

このように、古代人たちは、天然産の材料であるアスファルト、漆、膠、デンプン、漆喰などを上手に使分けして使用していた。



図 3.6 高松塚古墳の壁画<sup>6)</sup>

## 3.3 弥生時代～明治・大正時代

接着剤の概説で記述したように接着剤は、有機系と無機系に、さらに有機系は天然系と合成系に大別できる。古代時代から昭和初期の時代まで日本にて使用されていた接着剤は、でんぷん、膠、漆、カゼイン、アスファルト、松脂、天然ゴム、漆喰など天然産の原料を主成分にしたものであった。これらの天然系接着剤の特徴、性能、用途などについて解説する。

### 3.3.1 でんぷん (日本的な米糊)

でんぷんは古くから使われていた接着剤で、現在でも紙の接着に多く応用されている。

弥生時代に米作が日本に定着してから、米が日本人の主食になり、米でんぷんが代表的な日本の糊として発展したが欧州などでは麦でんぷんが多かった。現在は価格が安いもちでんぷん(コーンスターチ)が工業用に使われている。当初は、煮た米粒をそのまま用いていたが、水と一緒に煮て薄くしたものが、その後中心となる。ことに6世紀から7世紀にかけて和紙の製造技術が発達し、紙が生活に深く入ってきてから、和紙の接着に米糊が適していることが広く認められた。合成樹脂系接着剤主体の現在でも、紙には糊、というのが一般的になっている。昔のご飯は米を蒸した今のおこわのようなものだった。病人などは米を炊いた現在のご飯や粥のようなものを食べていて、軟いことから姫飯(ひめい)といった。姫飯から作った糊が姫糊である。ご飯粒を押しつぶして作った糊を続飯(そくい)といった。姫糊、続飯が代表的な日本的接着剤である。枕草子160段に「遠き所より思う人の文を得て、かたく封じたる続飯などのあくるほど、いと心もとなし」とあり、平安時代には手紙の封をするのに米飯を使っていた。「宇津保物語」にも、続飯の名で絹織物をパリッとした感触の良いものに仕上げるために使われたとある。日本ででんぷん糊が一般に使用されたのは江戸時代の中期からのことで、姫糊が和傘や障子貼りなど紙の接着に使われていた。



柿のしぶを加えて防水性を高めたでんぷん糊で貼った和紙の上に、防水用の桐油などを塗った

図 3.7 江戸時代の和傘づくり<sup>7)</sup>

でんぷんの特徴は紙を強力に接着することである。紙を構成するセルロースはでんぷんと同じ多糖類であり、ぶどう糖が多数結合した高分子であって相互になじみがよく、紙の多孔部分へでんぷんが入り込み根を下ろし、接着できる。でんぷんは、水によく溶解して使えるので便利である。一方、でんぷん糊の欠点は、耐水性に難点があり水に浸しておくくと接着したものが自然にはがれる。また、でんぷんの水溶液は、腐りやすいので、長期間保存するときは、防腐剤を添加している。でんぷんの粉末は、冷水では溶解しにくいですが、加熱すると溶解して糊状になる。用途としては、製袋のような紙製の包装材料の接着のほか製本などに適す。

### 3.3.2 セルロース系接着剤（合成系接着剤に分類）

セルロースはでんぷんと同じような構造の多糖類であるが、図 3.8 のようにその結合の仕方が少し異なっているため、でんぷんのように加熱しても水に溶けない。これでは接着剤として使えないので、セルロースの構造を化学的に変えて水や溶剤に溶けやすいものにする。例えば、エーテル形の誘導体となった化合物、カルボキシメチルセルロースは水に溶けるので、紙や繊維用の接着剤として使われている。また硝酸でエステル化したニトロセルロースは、可塑剤を加えて有機溶剤に溶かすと工作用や家庭用接着剤になる。

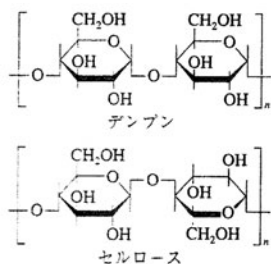


図 3.8 デンプンとセルロースの化学構造はよく似ているが結合の仕方が異なる<sup>7)</sup>

### 3.3.3 膠（にかわ）（ヨーロッパでは主に膠を使用）

膠は、中国やエジプトでは紀元前から使われた接着剤である。「にかわ」は今は膠と書くが、古くは煮皮と書いた。動物の皮を煮て作ったからである。牛などの動物の骨や皮などから熱水で蛋白質を抽出し、冷却して固化させたのち乾燥し、固形の膠を製造する。良質のものは「ゼラチン」といってバイオ関連の材料や写真のフィルムの感光膜などに使われているが、不純なものを「にかわ」といって、主として接着剤として、また一部は墨の材料や日本画の下地に応用されている。水と混合して 70 度 C ぐらいに温めると溶液になり接着性が良好になり、紙や木材に膠の溶液を塗布して、加圧して接着する。膠は比較的接着力はあるが、耐水性に乏しいので、膠を改良して耐水性を増す研究が今でもなされているが、合成樹脂系の接着剤と比較すると劣る。ただし、バイオリンなどの弦楽器や木管楽器では現在でも膠が使われている。

#### <膠の種類と特性>

膠は大きく分けてアニマルグルーと魚膠とがあり、主にアニマルグルーが用いられている。魚膠は粘着性に富み接着力が大きく貴重品であるので高級膠として用いられたこともある。

#### <アニマルグルー>

皮膠：皮や筋からつくる膠 骨膠：骨からつくる膠  
加工膠：膠を加工したもの

#### <魚膠>

アイシングラス：魚（にべ、石持のほか、鯉、鰻、鱧）のうきぶくろからつくる膠、ことに鱧のうきぶくろが良いとされている。

フィッシュグルー：魚の廃棄物からつくる膠



図 3.9 バイオリンは膠で接着されている。写真右は、バイオリンの名手だった故 D. オイストラフと彼の愛器ストラディバリウス<sup>7)</sup>

平安朝の書画の装丁や屏風の紙糊には、腐れ糊を使用していた。この腐れ糊は冬の時期に作られた。小麦粉を冬の水で混合して静置する。底に沈んだでんぷんを煮てから瓶に入れ、和紙で密封する。古代の糊作りには数年間を要したが、現在は、でんぷんを水酸化ナトリウムで加水分解すると、数時間で糊が作られる。

### 3.3.4 カゼイン

以前、膠と共に合板用として多量使用された接着剤である。カゼインは牛乳などからとれる動物性たんぱく質の一種であるが、これに酸化カルシウムや防腐剤などを加えて粉末状にしたものは、水を加えると接着性が生じる。カゼインは明治6年製造法がアメリカで特許となり、明治末期には既に合板の接着に使われていた。大正5年(1916年)、三井物産の手でようやく輸入された。膠に比べて、より広い面積に塗ることができ、堆積時間が長く、耐水性、接着力が良かったので、当時の合板メーカーの大手である浅野木工所、森薄板製造所、日本楽器製造(株)などが一せいにその入手を希望した。既に、第一次世界戦争に入っており、各国とも木製飛行機用に接着剤として使用し、戦時禁制品となったため、輸入の道は全く閉ざされてしまった。大正8年(1919年)、大戦終了と共に各国は手持ちのカゼインを放出、ようやく自由に輸入できるようになった。価格も安くなり、合板用接着剤として利用の道が開かれた。昭和25年頃までは合板を製造する時の代表的な接着剤であったが、現在は楽器の製造など特殊用途のみである。

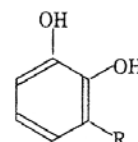
カゼインは水に溶解しないが、アンモニア、炭酸ナトリウムなどのアルカリ性塩の水溶液に溶解して糊を作る。木材や紙の接着性に優れ、作業性も良好である。カゼイン溶液単独でなく、合成系接着剤と配合して合成系接着剤の作業性や耐熱性を向上することがある。ビール瓶のラベルの貼り付けなどにも応用されている。カゼインは普通の水では、簡単にはがれないが、アルカリ性の水を使うと簡単にはがることができる。ビール工場で回収したビール瓶を再利用する時、アルカリ性の水で洗浄するのは、カゼインのこのような性質を利用したものである。

### 3.3.5 漆

漆は、漆の木に傷をつけて採取した樹液である。植物としての漆はウルシ科ウルシ属の落葉広葉樹であり、古くから中国、朝鮮半島、日本列島で栽培されていた。現在、日本では東北地方を中心に局部的に栽培されている。漆の仲間としては、日本には漆の他にツ

タウルシ、ヤマウルシとヤマハゼ、ハゼノキの4種がある。ウルシ属の植物は樹液の中にウルシオールという有毒成分を含み、人との皮膚にアレルギー反応を引き起こし、これがウルシかぶれになる。この樹液は、塗料や接着剤ともなり、縄文時代から利用されてきた。漆を接着剤として使う用途は、木造船、漆器や陶器の修理、布着せ(漆器を丈夫にするために麻布を木地に貼り付ける)などがある。先に述べた東村山市下宅部(しもやけべ)遺跡から出土した壊れた土器の補修、いわゆる「漆つぎ」には生漆と砂礫を混ぜて接着した例がある。漆液は採取する時期によって成分含有率が変わるが標準の日本産漆は次のようになっている。

- ・ウルシオール(カテコール誘導体) : 60~65%
- ・ゴム質 : 5~7%
- ・含窒素物 : 2~3%
- ・酵素 : 0.2%



- R<sub>1</sub>: (CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>-CH<sub>3</sub>
- R<sub>2</sub>: (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>
- R<sub>3</sub>: (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>
- R<sub>4</sub>: (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH=CH-CH<sub>3</sub>

図 3.10 ウルシオール<sup>8)</sup>

日本では高価な陶器が割れてしまった場合などには、「麦漆」というものを接着剤として使用していた。この場合は金粉などを混合して化粧も施していることもある。

<麦漆> 配合の一例<sup>4)</sup>

生漆	44 (%)
続飯	46 (もち米を炊いたもの)
麦粉	9
和紙繊維	1

#### <漆と金箔>

マルコポーロは東方見聞録の中に日本を黄金の国と書いている。これは、お寺の柱とか仏像が金でできていると思ひ込んだことによると言われている。中尊寺の金色堂などは、多量に金箔を使っているが、これらの金箔を固着させている接着剤は漆である。金は金属の中で最も展延性に富んでいて、一グラムの金が0.6



平方メートルになり、その表面は美しく輝きを持ち錆びることはない。一方、接着剤となる漆は一ミクロンくらいの薄さにも塗布でき、それでも丈夫な塗膜になり、表面張力が大きいので、表面の張りが良く、薄い金箔をさらに引き延ばすように接着させている。



図 3.11 中尊寺金色堂の内部<sup>10)</sup>

#### <乾漆像>

乾漆像の源流は中国の技法である。日本では7世紀末から8世紀にかけて仏像の製作に使用されたが、平安時代以降は衰退した。乾漆像には麻布を1cmほどの厚みに塗り重ねて形成する「脱活乾漆像」と簡略化した技法の「木心乾漆像」がある。

#### <脱活乾漆造り方>

- ① 木製の芯木で像の骨組みを作り、その上に粘土を盛り上げて像の概形をつくる。
- ② この上に麻布を麦漆で貼り重ねて像の形を作る。
- ③ 漆にメリケン粉のようなものを混ぜてペースト状にした麦漆で、おおむね1cmの厚みにする。
- ④ こうした張り子の像の上に抹香漆（まっこううるし）または木糞漆（こくそううるし）を盛り上げて細部を形作する。

抹香漆：麦漆にスギ、マツなどの葉の粉末を混ぜたもの。奈良時代

木糞漆：麦漆におかくずや紡績くずなどを混ぜたもの。平安時代以降

- ⑤ 像の形が完成した後は、背面など目立たない部分を切開して中身の粘土を掻き出し、補強と型

くずれ防止のため内部に木杵を組む。

- ⑥ 脱活（だつかつ）：中をからっぽにする。
- ⑦ 漆を塗った上に金箔を貼り付けて完成。

#### <木心乾漆造り方>

- ① 像の概形を木彫で作り、抹香漆または木糞漆を盛り上げて完成させる像である。
- ② 脱活乾漆造が中空の像であるのに対し、木心乾漆造の像内には木心が残ったままであり、麻布もさほど厚くは貼らない。
- ③ 脱活乾漆造りに比較して手間は省けるが、木心（もくしん）はそのまま残るので、重たくて移動しにくい欠点がある。

#### <脱活乾漆造の乾漆造の例>

東大寺法華堂 梵天立像  
唐招提寺 鑑真和上座像  
当麻寺 四天王立像  
興福寺八部衆立像（阿修羅像含む）

#### <木心乾漆造の乾漆造の例>

唐招提寺金堂 千手観音立像、薬師如来立像  
聖林寺（奈良）十一面観音立像  
興福寺北円堂 四天王立像

このような奈良・平安時代の乾漆像は、現在の複合材料の応用例として、平泉の金箔塗りなどと共に、わが国独自の世界に誇れる漆技法の一つである。



図 3.12 東大寺法華堂 梵天立像  
脱活乾漆造り像高 402.0cm<sup>11)</sup>

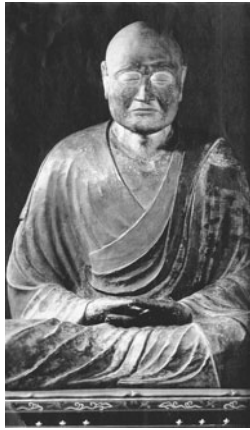


図 3.13 鑑真和上坐像<sup>12)</sup>  
脱活乾漆造



図 3.14 東大寺法華 金剛力士立像<sup>12)</sup>  
木心乾漆造



図 3.15 当摩寺 当摩曼荼羅厨子<sup>13)</sup>  
(現存する最古最大の厨子)

当摩曼荼羅厨子：総高 501.0cm

厨子とは、仏像などの礼拝対象を納めて屋内に安置する、屋根つきの工作物である。

### 3.3.6 寒糊（腐糊）

寒糊は大寒時の水を使って小麦粉を溶かした液を瓶に移し、3～10年土中に埋て保存したものを使用する。その理由は、小麦粉は腐り、徐々に分子量が低下し、粘度が下がり、はじめ、ねばりが強かったものが、ねばりがすくなくなる。接着力は低下すると共に作業性も良好となり、掛物にした時引きつることが少なく、反ったりしなくなる。新しい糊を使ったとき、掛物は反りやすく、よく店頭でみかける新しい掛物が反っているのはそのためである。3年、5年と腐らせた糊を使い、3年糊、5年糊という。昔は防腐剤の良いものがなかったから、掛物に虫がついたり、カビが生じたりするのを防ぐのに、「あしび」を煎じた汁や「まんじゅしゃげ」の根を煮た汁を入れた。いずれもアルカロイドで防腐作用がある。表具反りを防止するには、十分に時間をかけて表装することが必要で、いかに良い糊を使っても早く仕上げると反りがでて書画の装丁には適さないといわれている。

寒糊の作り方は、昔からの同じ方法で製造経験も大切であるが、寒糊の製造直後の糊、1年糊、3年糊、5年糊、10年糊などの分子量や弾性率と温度の関係を測定し解析すれば、さらに良質の寒糊ができそうである。



図 3.16 瓶に入れ7年経た寒糊（株大力より提供）

### 3.3.7 盤石糊

生麩は小麦粉に水を加え、足でよく踏んで餅状にしたものである。これを温かい所に置くと発酵してねばりが出てくる。この糊を天日乾燥して粉末にし、保存できるようにしたのが盤石糊である。明治初頭、田中吉蔵が発明したもので、木でも皮でもよく接着するので、明治27、8年の日清戦争の軍靴の敷皮の接着に使われ、大きな発展をした。明治年間に多くのメーカーができたので、組合が結成され、品質、価格の維持がはかれることになった。組合員30社に達したという。盤石糊は昭和の初めまで靴の製造などに使われた。

### 3.3.8 液状膠

膠の用途は非常に広範囲であったが、使用する際に水で膨張させた後、膠鍋で加熱溶解しなければならぬ。この作業が大変不便であり、すぐ適用できるように、酢酸などで溶解した液状膠が市販された。これは使いやすい反面、接着力が弱く、価格も高いので、合板など工業用に利用されることはなかったが、小物の接着などに応用された。液状膠として販売されたものには、次のような銘柄がある。

- アイチニカワ（愛知化学工業株式会社＝現在のアイカ工業株式会社）

暗褐色水あめ状の液状膠で、厳しい冬の季節には固化するが、体温で容易に溶ける。陶磁器、ガラス、金属、木片、皮革、紙などの接着に適し、昭和12年（1937年）に発売した。

- バルカメン（愛知化学工業株式会社）

昭和12年に発売されたもので、膠を石炭酸その他の有機薬品に溶解した水あめ状のもの。金属とゴムの接合に適し、緩衝用として使われた。

- セメダインA号（今村商店＝現在のセメダイン株式会社）液状膠を金属製チューブ詰めにしたもので、家庭用として普及した。

膠は動物の皮膚、骨、軟骨などから作られ、構成している蛋白質（アミノ酸構造）である。膠のもとになるコラーゲン繊維のアミノ酸は、グリシンが約30%を占めた繰り返しの分子構造をしている。膠・ゼラチンの特徴はその水素結合により、温度によって可逆的（ゾルゲル）に変化することである。50～60℃の熔融状態で塗布し、30～40℃まで冷却されるとゲル化する。この変化によって短時間で固化する。現在のホットメルト形接着剤と類似している。

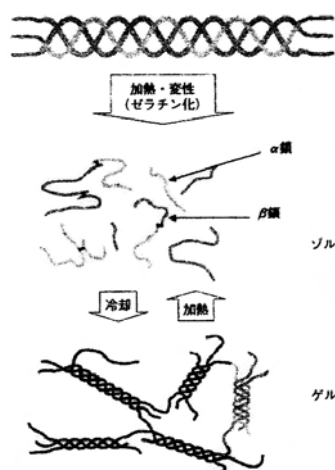


図 3.17 ゼラチンの構造とゾルゲル<sup>17)</sup>

### 3.3.9 天然アスファルト

天然アスファルトは主に接着剤として使われた。ウル文明を代表するジググラト（聖塔）は煉瓦を積んで作られているが、煉瓦と煉瓦の間はアスファルトで接着されている。

旧約聖書のノア方舟やバベルの塔はアスファルトで防水されていたし、モーゼを捨てて流した芦の舟はアスファルトを塗っていた。またメソポタミアでシュメール人によって作られた粘土板は、粘土を固めて日光で乾燥させた日干し煉瓦であり、これを積み上げて壁を作る技術が生まれた。煉瓦は、最初手によってほぼ一定サイズに固められたので不揃いだったが、木製の型に粘土をつめて取り出す方法が開発されてから、住居の壁はサイズの揃った煉瓦でできた整然とした形になった。壁の上には日干し煉瓦のドームをかけて屋根とした。次いで紀元前10世紀頃、焼成煉瓦が作られるようになり、前世紀頃には、バビロニアで上薬をかけた焼成煉瓦が作られ、首都バビロンの城壁や王宮が飾られた。人類最初の文明は「粘土の文明」でもあった。わが国では、日本書紀に「燃ゆる水」（石油）、と「燃ゆる土」、（アスファルト）が天智天皇即位の年（668年）に越の国（現在の新潟県）から献上されたとの記録がある。アスファルトは固体であって、被着物に塗りにくいので、熱をかけて溶融して塗布し、貼り合わせると冷却して接着する。現在でもアスファルトで接着するのに、溶剤に托して接着することもあるが、主としてホットメルトタイプで用いられる。

### 3.3.10 天然ゴム（自然が合成した高分子化合物）

人類が最初に天然ゴムを利用したのは、6世紀のアステカ文明とされている。16世紀にコロンブスによってヨーロッパに持ち込まれた。天然ゴムはゴムの木の樹液に含まれるポリイソプレンを主成分とする物質であり、生体内での付加重合で生成したものである。樹液中では水溶液に有機成分が分散したラテックスとして存在し、これを集めて精製し凝固乾燥させたものが生ゴムである。天然ゴムラテックスの成分を次に示す。

天然ゴムラテックスの成分（含有率）	
水分	50%前後（%）
ゴム炭化水素	25～45
蛋白質	1～2
炭水化物	1～2
脂質	0.9～1.7
有機物	0.4～0.5
無機物	0.4～0.6



天然ゴムは天然物であるため純粋なものではなく、種々の極性基をゴム分子内に持つと共に、部分的に架橋されており、さらに多種類のオリゴマー成分も含む。このため、天然ゴム系接着剤は合成ゴム系接着剤とは異なり、他の配合物を混合しなくても適度な粘着がありクリープ特性も良い。最も古典的なゴム系接着剤として、1700年頃頃から工業的にも使用され始め、現在も多方面にて応用されている。天然ゴムを使った代表的な接着剤は、自転車チューブのパンク修理である。被着材であるゴムの両面の面にゴム糊を塗りしばらく放置してから両面を合わせるとすぐに接着できる。天然ゴムはまたセロハンテープをはじめとするテープ、シートの粘着剤に応用されている。数多くの合成ゴムがある現在でも、天然ゴムが粘着剤として使用されているのは、粘着性が優れ、凝集力が適当であり、多くの粘着性付与樹脂との相溶性が良好なためである。天然ゴムにロジン、老化防止剤、充填剤などを配合したものが粘着剤の基本で、溶剤に溶解してテープやシートにコーティングし、乾燥して巻き取る。天然ゴムは欠点として、不飽和基が多いため、空気中の酸素で劣化しやすい。また産地によって性質のバラツキがある。

### 3.3.11 アラビアゴム

かつて、ヨーロッパで「ゴム(ガム)」といえ、それは水やアルコールに溶けるものであり、食品の粘度調整や、水彩絵の具の接着剤として使われていた。その後これらのゴムは、弾性のある「ゴム」が一般に浸透するに伴って「水溶性ゴム」として区別されるようになった。この水溶性ゴム(アラビアゴム)は、「アラビアゴムの木」(ネムノキ科アカシア属)の樹皮の傷口からの分泌物を乾燥させたもので、アフリカ、ナイル地方を原産としている。高さは約7メートルほどで、雨季が終了する2月から5月にかけてこの樹皮に切り付けが行われる。その主成分は多糖類で「アラビノガラクトン」を中心に、「糖たんぱく質」などから成っている。水によく溶けることから、乳化剤や安定剤として飲料や食品に広く用いられている。代表的なものとしては、アイスクリームなどの菓子類やガムシロップ、医薬品の錠剤のコーティング剤、水彩絵の具の固着材、乾燥した時にはべたつかず、わずかな水分で粘性を示すため、切手の接着面の糊などにも使用されている。また墨の材料はススとアラビアゴムである。ススの粒を紙にくっ付かせるためのバインダーの役割を果たしている。

### 3.3.12 大豆グルー

大正5年(1916年)以降、合板用接着剤としては、膠に代わって動物性タンパクのカゼインが主として使われた。しかしカゼインは輸入品が大部分だったから価格の変動が大きく、品質などに難点があり、植物性タンパク系が早くから研究されていた。大豆タンパクが接着剤として利用されるようになったのは、大正12年(1923年)アメリカのOtis Johnsonが初めて特許を取ってからである。日本では佐藤グルーの発明者佐藤定吉が大正4年(1915年)「大豆蛋白よりの合成樹脂製造」という論文で工学博士の学位を得、東北帝国大学教授として同大学にできた臨時化学研究所にて大豆蛋白の研究を行っていた。昭和4年(1929年)、招かれてアメリカに渡り各地で大豆に関する講演をし、翌5年(1930年)再びアメリカに赴き、シアトルのシャフト社(Elliot V. Shaft)の大豆蛋白による合板接着を実地指導している。一方、昭和6年(1931年)に、全く異なったルートで豊年グルーが誕生している。昭和6年(1931年)に開発された大豆グルーは、昭和8年(1933年)、本格化してきた南洋材ラワンに関税がかけられるに及んで、急速に需要が伸びていった。ラワン合板にとって、高騰をつづけるカゼインよりも安価な大豆グルーは魅力があり、逐次切り替えが進められた。

<江戸時代の接着剤について>

アスファルト、漆、漆喰、米糊、膠、ろう、鳥もち、などの天然系接着剤は、平安時代には、接着剤として基本的には完成の域に達していた。その後、明治の文明開化までは、外国から新しい接着剤が紹介されることもほとんどなくこれらの天然系接着剤がより改良され市民の生活のなかにより広く応用されていった。江戸時代になると、工業は依然として家内工業的だったが、問屋が次第に実権を持つようになり、商業が支配する世の中になってきた。接着剤に於いても。それまでは、自家消費がほとんどで、少量を細々と売られていた糊や膠が、独立した一つの商売となり、糊屋や膠屋が成立した。傘貼り、障子貼り、表具貼り、製本屋など接着剤を使用した新しい商売も生まれた。

<明治時代以降の姫糊の発展(事務用糊)>

江戸時代には糊をを商売にしていたが、その多くは姫糊であった。

姫糊を事務用に応用しようと試みは、明治中期には画期的なことであった。姫糊は腐りやすく、これを接着に応用するのは、当時としては困難な技術であった。わが国ではじめて達成したのは、大阪の足立市兵衛である。明治19年(1886)頃、大阪市に産業振興、

発明振興のための商品陳列所ができ、その所長であった藤井がドイツで得た知識を参考にして、研究を進め、明治32年(1899年)頃完成した。

一方、東京ではこれとまったく違った系統の事務用糊が売り出された。木内弥吉は、薬局に何か腐らない方法はないかとを相談してホルマリンを勧められ、これが発端で腐らない糊を研究し、明治32年に「ヤマト糊」を完成した。

#### 参考文献

- 1) 松本 健：NHKスペシャル 四大文明 メソポタミア、P.26、121、135 (2000年7月10日)
- 2) ロナルド・ハーカー、杉勇訳：聖書考古学序説、(株)学生社(昭和54年1月10日)
- 3) 本山卓彦：新・接着の秘密、(昭和59年4月5日)
- 4) 竹本喜一、三刀基郷：接着の科学、P.15、(株)講談社(1997年10月20日)
- 5) 千葉敏朗：下宅部遺跡 縄文の漆の里、P.60、(株)新泉社(2009年10月25日)
- 6) 本山卓彦：接着剤のはなし、さえら書房、(1985年12月)
- 7) 竹本喜一、三刀基郷：接着の科学、P.18、109、110(株)講談社(1997年10月20日)
- 8) 永瀬喜助：漆の本、P.99、177、(株)研成社(平成6年11月30日)
- 9) 船瀬俊介：漆喰復活、P.22、(株)彩流社(2008年10月15日)
- 10) 四柳嘉章：漆の文化史、P.89、(株)岩波書店(2009年12月18日)
- 11) 発行人 山本 信：朝日百科 日本の国宝、P.5-44、朝日新聞社(1999年11月1日)
- 12) 発行人 山本 信：朝日百科 日本の国宝、P.5-52、朝日新聞社(1999年11月1日)
- 13) 発行人 山本 信：朝日百科 日本の国宝 P.4-115、近畿2|奈|、朝日新聞社(1990年11月1日)
- 14) 本山卓彦：接着の秘密、ダイヤモンド社(昭和54年11月29日)
- 15) 本山卓彦、永田広二：接着剤、(株)工業調査会(1988年10月1日)
- 16) 日本接着剤工業会：日本接着剤工業史、P.8(昭和52年9月20日)
- 17) 日本接着学会編：初心者のための接着技術読本、P.84、日刊工業新聞社(2004年5月31日)

# 4 | 接着剤の歴史Ⅱ 明治・大正時代～現在（合成系接着剤）

これまで述べてきた接着剤は、伝統的接着剤として、すべて天然素材のものである。

洋の東西を問わず、天然系接着剤には古代から近代まで、さまざまな天然素材が用いられ、文化の発展と共に接着技術に関しても大きく進歩してきたが、その性能には限界があり、生産量も用途も限定されたものであった。現在のように接着剤が、あらゆる産業分野で応用されるようになったのは、20世紀に入ってからのもので、それも第二次大戦後に高分子化学と石油化学工業が大発展したことにより、優れた性能をもつ高分子が次々と合成され、それを主成分とした合成系接着剤の生産が急激に伸びたからである。合成系接着剤は、強力な接着強さや耐久性、耐水性、耐熱性など天然系接着剤にない数々の優れた特徴がある。今日、接着剤は合板・木工、建築・土木、紙・包装、自動車・車両、電気・電子、航空・宇宙、繊維などあらゆる産業において応用されている。主な合成系接着剤の種類、特徴などを以下に述べる。尚、わが国にて主な接着剤を使い始めた時期については、5章及び6章に記述してある表5.2、表6.15を参照。

## 4.1 フェノール樹脂系接着剤

フェノール樹脂は合成樹脂のうち最も古い樹脂である。フェノールは、1834年ドイツのルンゲによってコールタールの中から発見されたので、石炭酸と名づけられた。ベグランドは1905年にフェノールとアルデヒドの縮合よりフェノール樹脂「ベークライト」を発明した。わが国では、三共が日本特許専用権を取得して、三共合資会社の品川工場にて1915年より製造を開始している。接着剤としてフェノール樹脂が最も早く利用されたのは、電球口金のシール用である。当時、口金用接着剤としては、はじめは石膏が使われ、次にロジンにシェラックに混合したものなどが使われていたが口金の脱落などの欠点があり、フェノール樹脂系が採用された。フェノール樹脂が今日のように接着剤として大きい発展をとげたのは、合板に使われたからである。合板の製造には、膠が太古から接着剤として用いられたが、耐水性に難点があり、しだいにカゼインに変わってきた。さらにこのカゼインの耐久性も向上させた接着剤としてフェノール樹脂が注目されてきた。接着剤としてのフェノール樹脂はベークライトAの状態である。これはアルコールに溶かし

て使う。木材から合板を作るようなマスプロの仕事にアルコールに溶かした接着剤というのは作業性に難点があった。これを改良したのがドイツ、ゴールドシュミット社のテゴフィルムは、薄紙にフェノール樹脂を含浸したものである。（フィルム状接着剤のはじまり）1930年に発明され、1935年頃わが国に紹介され、各社で合板が試作されたが高価であり一般用ではなかった。

しかし軍用として航空機用の合板に試作された。また、単板にフェノール樹脂の溶剤溶液を含浸して積層して加熱、加圧した積層品も木製飛行機などに使われた。現在のように大量のフェノール樹脂系接着剤が合板に応用されるようになったのは昭和30年頃、水溶性フェノール樹脂系接着剤が一般的になってからである。図4.1示すようにフェノールとホルマリンを酸性触媒下で縮合反応させて得られるノボラック樹脂に硬化触媒を加えて常温で用いる常温硬化形接着剤と、フェノールとホルマリンをアルカリ触媒下で反応させて得られる水溶性の「レゾール形」と呼ばれる加熱硬化形接着剤がある。フェノール樹脂は、典型的な三次元的樹脂であり、低価格で接着力、耐熱性、耐水性などが良好な接着剤であるので合板用などに大量に使用されている。接着するときは、高温で長時間加熱する必要があるが、改良により常温硬化形のタイプもある。

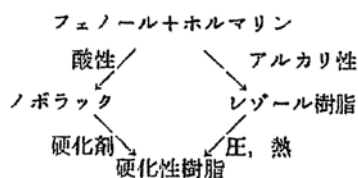


図4.1 フェノールとホルマリンの反応

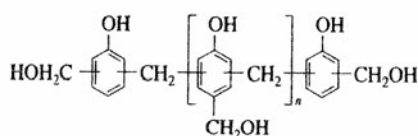


図4.2 レゾール形フェノール樹脂<sup>1)</sup>

フェノール樹脂は硬化した時脆いので、接着剤には充填剤として、ヤシやクルミの穀粉を10～20%混和する。硬化触媒としてパラトルエンスルホン酸などが用いられる。フェノール樹脂系接着剤を使用した合板はI類合板であり、耐水性が優れている。触媒の選択



によっては常温硬化も可能であるが、普通は加熱硬化法が行われている。フェノール樹脂で接着する時は、木材単板の水分を主に管理することが必要で、含水率を5~10%に調節する。接着剤を塗布してから貼り合わせ、室温で冷圧プレスしてから、120~130℃で熱プレスして、完全に硬化させる。

## 4.2 ユレア樹脂系接着剤 (尿素樹脂系接着剤)

1897年、ドイツのゴールドシュミットが尿素とホルマリンからユレア樹脂を得ることを発見した。1922年、ドイツのディナミット社から有機ガラスとして発売され、1929年、ドイツのIG社からカウリットライムの名で木材用接着剤として発売された。この接着剤は、当時合板用接着剤の主流を占めていたカゼインよりも耐水性が優れていたことから、日本でも軍部の注目するところとなり、戦時中に軍事用として官民の研究が盛んに行われ、航空機用合板製造の糊として、愛知化学が「無敵糊」と名付けて発売したのを皮切りに、各社が競って生産を始めた。戦後は合板の生産量も増加し、ことに昭和25年に勃発した朝鮮動乱の特需によって耐水性合板の需要が急増した。

この特需については、フェノール樹脂を使うか、ユレア樹脂にするか激しく紛糾した結果、ユレア樹脂が採用された。これが今日のユレア樹脂系接着剤発展の基礎となつたと言われている。

尿素樹脂は、尿素とホルムアルデヒドを原料として、アルカリの存在下で反応させてできる。このとき、60~90℃の温度で加熱しながら得られる粘調な水溶液に、粘度を高めるためデンプンなどを加え、さらにポリビニルアルコールなどの改質剤を加えてユレア樹脂系接着剤をつくる。使用する時に塩化アンモニウムのような塩を加えると、これがホルムアルデヒドと反応して酸を発生し、硬化が進んで接着が起こる。

ユレア樹脂系接着剤はフェノール樹脂系接着剤と類似している面が多くあるが、ただ、大きく異なる点は水溶性の接着剤が容易に得られることである。もう一つは、フェノール樹脂系接着剤は硬化剤を加えても高温で加熱しなければ硬化接着しないのに対し、ユレア樹脂系接着剤は硬化剤の種類によっては常温でも硬化接着し、加熱硬化の場合でも低温短時間で十分である。このように高温加熱が必要でなくその分接着コストを低下できる。わが国で合板工業に広く用いられ、環境問題が昨今のように厳しくない数年前まで接着剤中最大の生産量を占めていた理由である。現在でも木材に対する接着力が優れているので、合板、家具類の

接着などに広く応用されている。

## 4.3 メラミン樹脂系接着剤

メラミンはドイツのリービヒ (Liebig) によって1834年(天保5年)に発見されているが、工業的製法は1922年(大正11年)フランクリンで開発、バーゼル化学工業株式会社で製品化され、メラミン-ホルムアルデヒド縮合物が市場に現われるようになった。接着剤は「Melocol」という名の粉末膠として、航空機合板用と家具、工芸用の2種類が出されている。わが国では電気化学工業株式会社が昭和15年(1940年)からメラミン樹脂の研究をはじめ、昭和18年(1943年)青梅工場で生産を開始した。メラミン樹脂接着剤はユレア樹脂に比べて耐熱性、耐水性にすぐれていることから、「電化膠」と名付けられて、合板用、上陸用舟艇などに用いられた。

戦後メラミンが接着剤として使われたのは、朝鮮戦争開戦直後の昭和25年(1950)頃である。ユレア樹脂接着剤は安定性が悪く、価格も高すぎたため、ユレアとの共縮合が考えられ、昭和29年(1954年)豊年製油株式会社によって完成した。

ユレア-メラミン共縮合樹脂接着剤は当時の第I類合板用として使われた。その頃の第I類合板は安全耐水合板といわれ、沸騰水中に3時間浸漬したものについての接着力が規定されており、長時間の外気暴露に耐える必要のある用途に使用された。また昭和30年(1955年)にはコンクリート型枠合板のJAS(日本農林規格)が制定され、それにもこの接着剤が用いられるようになった。

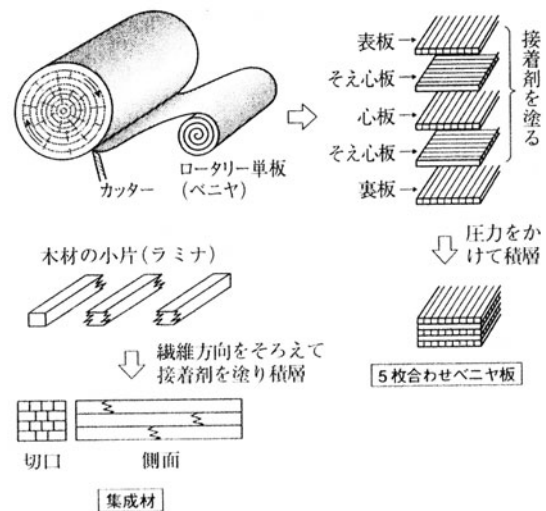


図 4.3 合板の作り方<sup>1)</sup>

## 4.4 ゴム糊

生ゴムは水やアルコールには溶けないが、精製したテレピン油、エーテル、揮発油等には溶けることが発見されたのは、1761年（宝暦11年）頃、フランスのマツケ（Macquer）とエリツサン（Herissant）によってであった。1823年（文政6年）になると、イギリスのマッキントッシュ（Charles Mackintosh）によって、コールタールナフサを溶剤としたコーティング液でゴム引防水布が初めて製造された。

わが国では明治19年（1886年）頃、初めてゴム引防水布がつくられ、同時に加硫法が発明されて、ゴム製品発展の第一歩を踏み出した。接着剤としてのゴム糊は、自転車用に使われたのが最初である。自転車が初めて輸入されたのは明治6年（1873年）とされているが、本格的に流行したのは、明治22～23年（1889年～90年）頃からである。このころまではタイヤはソリッドゴムの丸タイヤであったが、明治23～26年（1898～93年）頃から空気入りタイヤに変わっていった。当初はチューブのないシンプルタイヤで、内側の軟かいゴムと外側の堅いゴムの間に綿布を挿入して丸くしたものだったから、釘や針などが刺さると、たちまち空気が抜けてしまう。その修理用に使われたのがゴム糊で、針でゴム糊を注射して空気もれを防ぐか、ゴムバンドをゴム糊で密着した。このころ、ゴム糊は輸入品がほとんどであり、関税では、インディアラバー液、あるいはインディアラバーペーストとして規定されていた。自転車タイヤの補修用ゴム糊は、ゴム会社等で次第に国産化され、大正年間にはほとんど輸入品はなくなった。

ゴム糊の最も簡単なものは、生ゴムをベンゾールまたはガソリンで溶解したもので、接着力は小さかったが最もよく使われた。8～10%のゴムを溶剤に5～6時間放置して膨潤させ、以後時々攪拌すれば2～3日のできる。さらにロジンを加えより粘調なものにしたゴム糊は、ゴム靴の修理などに使われた。熱加硫のゴム糊はこれに硫黄と加硫剤、促進剤を加え、140℃位の温度で加硫する。

## 4.5 セルロース系接着剤

セルロースはデンプンと同じような構造の多糖類であるが、両者の差異は、デンプンの構造は枝分かれした鎖を含んでいるのに対しセルロースのそれは、ほとんど枝分かれのない線状構造である。従って、デンプ

ンのように加熱しても水には溶けない。これでは接着剤として使えないので、セルロースの構造を化学的に変化させて水や溶剤に溶けやすいものにする。例えば、エーテル型の誘導体となったカルボキシメチルセルロース（CMC）は水に溶けるので、紙や繊維用の接着剤として使われる。また硝酸でエステル化したニトロセルロースは、可塑剤を加えて有機溶剤に溶かすと工作用や家庭用の接着剤になる。

ここで、工作用や家庭用に使用されている接着剤について解説している JIS S 6040 の概要を示す。

### < JIS S 6040 一般工作用接着剤 概要 >

- 1) 適用範囲：この規格は、家庭、学校などで一般に工作用として使用される接着剤について規定する。
- 2) 種類：接着剤の種類は、表 4.1 のとおりとする。

表 4.1 接着剤の種類<sup>2)</sup>

種類	区分内容	主な被着材	形態
1種	セルロース系	木材、紙	溶剤形
2種	A 合成樹脂系	木材、紙	溶剤形
	B 溶剤形	塩化ビニル樹脂	
3種	A 合成樹脂系	木材	エマルジョン形（デイスパッション形及びラテックスを含む）
	B エマルジョン形	布、ゴム、皮革	
	C	紙	
4種	A 合成ゴム系	ゴム、皮革	溶剤形
	B	塩化ビニル樹脂、皮革	
5種	A エポキシ樹脂系	金属、硬質プラスチック（オレフィン系フッ素系などを除く）、陶器、タイル	化学反応形
	B	金属、硬質プラスチック（オレフィン系フッ素系）などを除く、陶器、タイル 特にたわみ性を必要とする用途に用いる	
6種	A α-シアノ	金属、ゴム、木材、陶器、プラスチック	1液反応形
	B アクリレート系	（オレフィン系、フッ素系、シリコン系軟質塩化ビニルなどを除く）	2液反応形
	C	ポリエチレン、ポリプロピレン	2液形

注)：詳細は JIS S 6040 を参照

- ① 1種は、ニトロセルロースを主成分とし、その他の樹脂、可塑剤などの配合剤と有機溶剤から成るものとする。
- ② 2種 A は酢酸ビニル樹脂、2種 B は、塩化ビニル樹脂を主成分とし、その他の樹脂、可塑剤などの配合剤と有機溶剤から成るものとする。
- ③ 3種は、水を媒体とした酢酸ビニル樹脂エマルジョンを主成分とし、その他の樹脂、可塑剤などの配合剤と有機溶剤から成るものとする。
- ④ 4種 A はクロロプレングム、4種 B は、ニトリルゴムを主成分とし、樹脂、補強材などの配合剤



と有機溶剤とからなるものとする。

今村商店（現在のセメダイン株式会社）の今村善次郎は昭和10年頃までに「セメダインA」などの家庭用接着剤を販売している。昭和12年（1937年）、初めてニトロセルロースを原料とする溶剤形接着剤の研究をはじめ翌年初頭同社の佐藤十三によって、今までの接着剤の接着性能より耐水性、耐熱性、耐油性に優れた、わが国合成接着剤第一号である「セメダインC」を完成している。同年3月、デパートを中心とする全国的な実演販売を主体に、大々的に売り出し、模型飛行機大会などで人気を博し現在でも販売している製品である。



図 4.4 戦時中の模型飛行機大会<sup>3)</sup>



図 4.5 若き日の今村善次郎<sup>3)</sup>

#### <セメダインと接着剤の語源>

大正時代初期のわが国では、米で作った糊が主流であったが、海外の糊は動物性の膠が主流であった。当時の外国製品の技術は進んでいて、イギリスの「メンダイン」、アメリカの「テナシチン」などに勝る接着剤はわが国にはなく、今村善次郎はイギリスの「メンダイン」を攻めていこうと考え、「セメダイン」と名付けたと伝えられているが、一説には「セメント」と

力の単位「Dyne（ダイン）」を合わせた造語だとも言われている。

当時の接着剤の呼び方は、原材料が膠であったことから「膠着材」と総称されていた。しかし膠着材の呼び方では建築関係の専門店にしか置いてもらえず、文房具店や薬局で売ってもらわないと大衆的な製品とはならないと考えた今村は、「材」を「剤」に変え、自ら開発した製品を「接着剤」と呼んで販売した。これ以降、「接着剤」の呼称は一般化し現在に至る。<sup>3)、4)</sup>

## 4.6 瞬間接着剤（シアノアクリレート系）

西英次郎はシアノアクリレートに関して次のように述べている。「シアノアクリレートは1942年（昭和17年）イギリスのICI社が $\beta$ -シアノアクリレートを合成したのが最初で、1945年（昭和20年）にはWing foot社が $\alpha$ -シアノアクリレートのポリマーを合成した。モノマーを合成したのは1949年（昭和24年）アメリカ Good Rich社のA. E. Ardisでその合成法は複雑であったが、その後みずからシアン酢酸エステルとホルムアルデヒドを原料とする簡単な合成法を発明した。しかし当時は需要はほとんどなかった。1955年（昭和30年）アメリカのテネシー・イーストマン社のF. B. JoynerとG. F. Hawkinsは、偶然にも $\alpha$ -シアノアクリレートが異常な接着性能をもっていることを発見した。その事情は次のようなもので、一つの語り草として伝えられている。

当時アメリカでは高分子化学の基礎研究が盛んで、イーストマン社でも繊維形成能をもつ化合物の探索を目的として、一連のビニルモノマーの研究を進めていた。たまたま $\alpha$ -シアノアクリレートの屈折率を測定するため屈折計にかけたところ、レンズが接着して屈折計が使えなくなった事故が起こった。その原因を追究したところ、 $\alpha$ -シアノアクリレートの接着性能がガラスのみならず、金属、ゴム、プラスチックなどにも良好であることが分かったのである。ここにおいて同社はH. W. Cooberをリーダーとして接着剤の開発を進め、1957年（昭和32年）10月“イーストマン910”として発売した。」このようにシアノアクリレート系接着剤は1955年、アメリカのイーストマンケミカル社で開発され、現在国内でも国産化され工業用接着剤、医療用接着剤、一般家庭用接着剤として多くの分野で使用されている。瞬間接着剤の応用分野が拡大してきた最大の理由は、一液性（使いやすい）、無溶剤（環境対応形）でほとんどの被着材に対して瞬時に強固に接着するという、使用上の簡便さがあげられ



る。シアノアクリレート系接着剤の主成分はシアノアクリル酸エステルモノマーで、このモノマーは被着材表面の微量な水分により重合を開始し、アニオン重合により高分子量ポリマーとなって、被着材を強固に接着する。

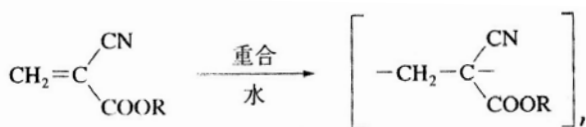


図 4.6 シアノアクリレートの重合反応

このシアノアクリレート化合物は、分子内にシアノ基（-CN）とカルボニル基（-CO）という電子を引っ張る二つの基をもっていて、分子全体からみると分極が激しく、わずかな水分があっても、これが触媒となって、図のように重合をおこす。

図 4.6 の -COOR の R で表したアルキル基で一番簡単なメチル基（-CH<sub>3</sub>）のものは、最も一般的な瞬間接着剤の一つで主として金属用として、またエチル基（-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>）のものはプラスチックの接着用である。シアノアクリレートは、一般に 70~80℃ くらいまで使用範囲とされているが、耐熱用、耐衝撃用、高はく離用なども市販されている。

## 4.7 嫌気性接着剤 (空気がなくなると固化する)

嫌気性接着剤は、1945 年、米国、ゼネラル・エレクトリック社で開発され、その後多くの製品改良と性能の向上が図られ、今日に至っている。嫌気性とは、空気の遮断によって硬化する特性を意味し、元来、無酸素状態での生存を示す生物学的用語である。

嫌気性接着剤の組成は、用途により様々であるが、基本的には、多官能メタクリル酸エステル、重合開始剤、重合促進剤、重合禁止剤、安定化剤、粘度調整剤、着色剤などから構成されている。重合硬化した硬化物は緻密な 3 次元網目構造をもつ樹脂になるので、耐薬品性、耐熱性、耐候性に優れ、また無溶剤なので硬化する際の肉やせがほとんどなく、当初は、ネジのゆるみ止めに使用されていたが、その後、はめあい、配管やフランジの密封、面接着、充填等にも適用されるようになり、現在では、自動車、一般産業機械、エレクトロニクスなどの分野で使用されている。嫌気性接着剤はなぜ空気があると硬化しないかは、生成した開始ラジカルまたはモノマーラジカルが酸素の存在で不活性なラジカルに成長するからである。その生成速度は

モノマーがポリマーになる速度の  $3 \times 10^5$  倍といわれている。したがってネジからはみ出した嫌気性接着剤は、いつまでたっても固まらないのである。そこで紫外線硬化性を付与し、はみ出した部分に紫外線を当てることにより固めるもの、さらに熱硬化性を付与しているものもある。

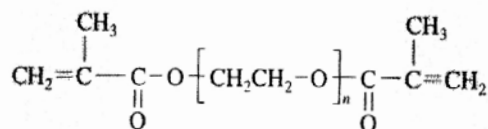


図 4.7 嫌気性接着剤の例（化合物の両端に重合性の構造が付いている）

## 4.8 溶剤形ゴム・エラストマー系接着剤

溶剤形ゴム・エラストマー系接着剤は、古くから自転車のパンク修理などに使われていた。いわゆる「ゴム糊」である。当初は天然ゴム溶液で作られてたが、昭和 27 年頃から合成ゴム溶液で接着剤が作られ、高度成長の波に乗って大きく発展してきた。

ゴム系接着剤は、初期接着性が特に優れているために、使いやすい接着剤として工業的にも重要な位置を占め幅広く用いられている。特にクロロプレンゴム系接着剤とニトリルゴム系接着剤は、その代表的な接着剤である。ゴム系接着剤の一般的な特徴を次に示す。

長所

- ① 弾性とたわみ性に富み被着材の膨張、収縮による応力に耐える。従って膨張係数の異なる材料の接着接合に適している。
- ② エポキシ樹脂系、アクリル樹脂系などの接着剤に比較して初期接着接着強さが大きい。
- ③ 曲げ応力、衝撃、振動を受ける被着材の接着に対する抵抗性が高い。

短所

- ① 耐熱性および高荷重に対する強さ、クリープ性に弱い。
- ② 構造用途の接着接合には使用できない。
- ③ 溶剤系の場合、有機溶剤に関する消防法、労働安全衛生法、VOC などの規制がある。昨今の安全衛生、環境問題から無溶剤系接着剤の環境対応形接着剤に徐々に切り替わりつつある。

## 4.9 クロロプレンゴム系接着剤

クロロプレンゴムには粘度、結晶性により各種グレードがあり、目的に応じてこれらをブレンドして用いる。粘着付与剤として主に配合されているのはアルキルフェノール樹脂であり、そのアルキルフェノール樹脂は必要に応じて、あらかじめトルエン、ノルマルヘキサン等の非極性有機溶剤中で酸化マグネシウムなどの金属酸化物とキレート反応させて用いる。この反応により、接着剤の接着強さ、耐熱性が向上し、経時による相分離が抑制できる。粘着付与剤としてはその他に石油樹脂、ロジン系樹脂等が用いられる。クロロプレンゴムは天然ゴムと異なりそのままで有機溶剤に可溶である。加工性も良く、必要に応じて素練り、金属酸化物等との混練りを行う。

クロロプレンゴム系接着剤の特徴を次に示す。

- ① 初期接着性が良い。被着材の両面に塗布し溶剤を乾燥させて貼り合わせると、直ちに十分な接着強さを発揮する。いわゆる「コンタクト接着」が最大の特徴である。
- ② ニトリルゴム系などに比べて、接着強さの立ち上がりが速い。
- ③ 多くの被着材に対して適応範囲が広い。

欠点としては、

- ① 可塑剤の影響を受けやすく、軟質ビニルなどの被着材には適さない。
- ② 耐油性が弱いなどである。

<クロロプレンゴム系溶剤形の基本組成>

クロロプレンゴム	: 100 (重量部)
老化防止剤	: 2
ZnO	: 5
MgO	: 4
ケイ酸系充填剤	: 0~10
アルキルフェノール樹脂	: 40~80
テルペンフェノール樹脂	: 0~10
有機溶剤	: 500~900

(注) 大気汚染防止法 (4VOC の削減)

4VOC の自主管理制度 [日本接着剤工業会]

4VOC とはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレンである。

配合する原材料の 4VOC 量が各 0.1% 未満で管理できること。

(ただしスチレンは 0.015% 未満で管理されていること)

## 4.10 ニトリルゴム系接着剤

ニトリルゴム系接着剤はアクリロニトリルとブタジエンの共重合体であるニトリルゴムを主成分とする接着剤である。接着剤の組成はニトリルゴムの他、フェノール樹脂、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤などが配合されており、主としてケトン系、エステル系溶剤に溶解している。ニトリルゴム系接着剤の最大の特徴は優れた耐油性であり、この特徴は極性の高いアクリルニトリル含有量に由来している。軟質塩化ビニル樹脂などの可塑剤を含有する被着材を接着する場合、市販のほとんどのゴム系接着剤では可塑剤が接着剤層に移行して接着不良や被着材の変色などが発生してしまう。アクリロニトリル含有量 (31~42%) の高・中ニトリルであるニトリルゴム系接着剤は高耐油性であるので可塑剤の移行が起こらず接着することが可能である。用途としては防水シートなどの軟質塩化ビニルシート用の他、ABS、ポリ塩化ビニル樹脂、ナイロンなど極性プラスチックおよび金属などによく接着する。主なゴム・エラストマー系接着剤の種類・形態・特徴などを表 4.2 に示す。

## 4.11 スチレン-ブタジエンブロック共重合ゴム系接着剤

熱可塑性エラストマー (TPE) は、高温でプラスチックの可塑性を有し、常温においてゴム弾性があるエラストマーである。種類としては、スチレン系 (SBC)、オレフィン系 (TPO)、ポリエステル系 (TPEE)、ウレタン系 (TPU)、塩ビ系 (TPVC)、ポリアミド系 (TPAE) などがある。接着剤にはスチレン系、ウレタン系、ポリエステル系などが応用されており、ここでは溶剤形、ホットメルト形へ応用されているスチレン系について記述する。スチレン系ブロック共重合体エラストマーは SBS (スチレン・ブタジエン・スチレン)、SIS (スチレン・イソプレン・スチレン)、SEBS (スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン)、を主成分とした接着剤である。スチレン系ブロック共重合エラストマーの特徴は、ハードセグメントであるスチレン相とソフトセグメントとしてのゴム相から成り立っていることである。スチレン相はゴムと相溶性がなくドメインを作り、ゴム連続相中に分散している。ポリスチレンドメインはガラス転移温度以上で熔融し、ゴム相の架橋点は取り除かれ、せん断力が加われば流動する。ガラス転移温度以下の温度に下がれば、再びドメインを作り物理的な架橋が示され、高

い凝集力を持ったゴム特性を示す。

この接着剤の特徴として、

- ① 加硫ゴムのようにゴム弾性に富み、ストレス・ストレイン特性に優れている。
- ② 広範囲の被着材によく接着する。
- ③ 高固形分で低粘度の溶剤形となる。

反面、①耐熱性が低い。②耐溶剤性が弱いなどの欠点もある。

このブロック共重合エラストマー系接着剤はワックス、粘着付与剤、可塑剤、各種ポリマーとの相溶性があり、ゴム・エラストマー系ホットメルト形やシーリング材、粘着剤などへ広く応用されている。

## 4.12 ゴム・エラストマーの表面処理と接着

ゴム・エラストマーは、ほかの被着材と異なり加硫剤、加硫促進剤、軟化剤など種々な配合剤と混合技術

より成形されており、通常、ゴム・エラストマーの表面はそれぞれの配合剤のブルーム現象や打粉、離型剤の付着によって汚染されている。また、ゴムは未加硫ゴムと加硫ゴムに大別され、それぞれの組み合わせ、さらに金属、プラスチック、繊維、無機材料と複合化されタイヤ、ベルト、ホース、防振ゴム、ゴムライニング、ゴムロールなどのゴム製品として実用化されている。これらの工業製品の製造工程において接着工程は重要な工程である。ここではゴム・エラストマーの接着においてポイントとなるゴム・エラストマーの種類と接着要因、表面処理、ゴムと金属の接着などについて述べる。

### 4.12.1 ゴム・エラストマーの種類と接着要因

ゴムには天然ゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、スチレンブタジエンゴム、ウレタンゴム、シリコンゴムなど種々なゴムがあり、次に主な原料ゴム

表 4.2 主なゴム・エラストマー系接着剤の形態、特徴<sup>5)</sup>

	種類	形態	特徴・主用途
非 構 造 用 接 着 剤	クロロプレンゴム (CR)	S	初期接着強さが良好な代表的コンタクト形接着剤
		L	建材、木工、家具、車両内装などで使用
	ニトリルゴム (NBR)	S	耐油性に富み、軟質塩化ビニル樹脂の接着に使用
		L	不織布のバインダーとして主に使用
	スチレン-ブタジエンゴム (SBR)	S	ヘキサン系溶剤が配合されているので発砲スチレン接着に使用
		L	安価でバランスの取れた接着性能がある代表的ラテックス
	スチレン系ブロック共重合エラストマー (SBR、SIS、SEBS)	S	加硫ゴムのようにゴム弾性に富み高固形分で低粘度の溶剤形
		H	加硫ゴムのようにゴム弾性に富み、ストレス・ストレイン特性に富む高性能ホットメルト
	天然ゴム (変性) (NR)	S	粘着保持時間に富み、粘着剤原料としても応用。MMA などのアクリルモノマーをグラフト重合させ、軟質塩化ビニル樹脂などの接着に使用
		L	
構造用接着剤 ニトリル・フェノリック (ニトリルゴムとフェノール樹脂とのポリマーアロイ)	S	構造用接着剤の中では安価であり、接着強さ、耐熱、耐水性などの接着特性が良好で、古くから自動車のプレーキライニング用などへ使用	
	F		

(注) S：溶剤形、L：ラテックス形、H：ホットメルト形、F：フィルム形



を示す。

表 4.3 に主な熱可塑性エラストマー (TPE) を示す。

表 4.3-1 主な熱可塑性エラストマー (その 1) <sup>7), 8)</sup>

<ゴムの種類>	<略称>
天然ゴム	NR
イソプレンゴム	IIR
ブタジエンゴム	BR
クロロプレンゴム	CR
ブチルゴム	IIR
スチレンブタジエンゴム	SBR
ニトリルゴム	NBR
エピクロロヒドリンゴム	CO、ECO
多硫化ゴム	T
エチレンプロピレンゴム	EPT、EPDM
アクリルゴム	ACM、ANM
ウレタンゴム	U
フッ素ゴム	FKM
シリコーンゴム	Q
クロロスルホン化ポリエチレン	CSM

表 4.3 に示す主な熱可塑性エラストマー (TPE) は熱可塑性プラスチックのように高温で成形・加工できると共に常温近傍で加硫ゴムに近い性質も発現する高分子物質である。

これらのゴム・エラストマーの接着要因としては、

- 1) ゴム・エラストマーの極性、相溶性
- 2) ポリマー分子のセグメントの相互移動
- 3) 界面における分子の相互移動
- 4) 加硫速度、配合剤のブルーミングなどが考えられる

ゴム・エラストマーの極性、相互溶解性と接着性について記す。

ゴム・エラストマーまたはポリマー間の相互溶解性は、化学構造の類似性または相溶性を示し一つのパラメータである溶解度パラメータ (SP 値) で表される。溶解度パラメータは、凝集エネルギー密度 (CED) の平方根で表され、分子間の互いに引き合う力を示している。各種ゴム・エラストマーの溶解度の尺度となるガラス転移温度 (Tg) を表 4.5 に示す。

<極性> 1 分子内において正電荷と負電荷の電氣的重心の位置が一致しないで、分子内に正と負の極が生じ

表 4.3-2 主な熱可塑性エラストマー (その 2) <sup>7), 8)</sup>

<種類>	<ハードセグメント>	<ソフトセグメント>
スチレン系 (SBC)	PS	BR/IR、水素添加 BR/IR
オレフィン系 (TPO)	PE/PP	EPDM、EPR
塩ビ系 (TPVC)	結晶 PVC	非結晶 PVC
ウレタン系 (U)	ウレタン構造	ポリエステル / ポリエーテル
エステル系 (TPEE)	ポリエステル	ポリエーテル / ポリエステル
アミド系 (TPAE)	ポリアミド	ポリエーテル / ポリエステル

表 4.4 ゴム・エラストマーおよびポリマーの極性 <sup>6), 7)</sup>

エラストマー	樹 脂
ニトリルゴム	ポリアクリロニトリル
クロロプレンゴム	ナイロン、フェノール樹脂
スチレンブタジエンゴム	エポキシ樹脂、
ブタジエンゴム	ポリメタクリル酸メチル
天然ゴム	塩化ゴム
エチレン-プロピレン	ポリアクリル酸ブチル
ターポリマー	ポリスチレン
シリコーンゴム	ポリエチレン
	ポリテトラフロロエチレン

↑ 高極性  
↓ 低極性

表 4.5 各種ゴムの Tg と SP 値 <sup>6), 7)</sup>

ゴ ム	略 称	Tg (°C)	SP 値
シリコーンゴム	Q	- 100	7.45
ブチルゴム	IIR	- 63	7.85
エチレン・プロピレン・ターポリマー	EPDM	- 40 ~ 60	7.93
天然ゴム	NR	- 73	8.13
ブタジエンゴム	BR	- 85 ~ - 100	8.40
スチレンブタジエンゴム	SBR	- 55	8.45
クロロプレンゴム	CR	- 50	8.85
ニトリルゴム	NBR	- 10 ~ - 56	8.71~10.39
多硫化ゴム	T	- 20	9.0~9.4
アクリルゴム	AM、ANM	- 10 ~ - 20	9.5
ウレタンゴム	U	- 32	10.0

る現象。例えば、水素と塩素が共有結合している塩化水素では、塩素原子の方が電子を引きつける力が大きいため、共有された電子が塩素原子側に片寄って存在している。

＜ブルーミングとは＞ 未加硫あるいは加硫ゴム製品中に配合剤が内部から移動して表面に析出し、表面を被覆する現象である。表4.4、4.5に示すようにニトリルゴム、クロロプレンゴムなど極性の強いゴムは、極性の大きな接着剤と比較的に強い結合を形成する。しかし、ニトリルゴムのように、高ニトリルと低ニトリルでは接着性は異なるので同種ゴムでも極性基の含有量を考慮して接着する必要がある。また、エチレンプロピレンゴムなど非極性ゴムは、極性の大きな接着剤による“ぬれ”が悪いためゴムの表面に化学的処理や物理的処理を施すことにより表面を改質して接着する。被着材のゴム・エラストマーは表4.6のように多くの配合剤が配合されており、同一の原料であるゴム・エラストマーでも加硫剤、加硫促進剤、軟化剤、充填剤など配合剤の種類、配合量および混合方法によって被着材の接着性は大きく異なってくる。例えば、樹脂加硫より硫黄加硫の方が接着性能は良好であり、パラフィンワックスなどの配合は接着性能を低下させる。また天然ゴムより極性のあるクマロンインデ

ン樹脂など少量の配合でも、ゴム物質の極性を増大させ中間の極性となり天然ゴムと接着剤ポリマー間に十分な“ぬれ”を形成する。

#### 4.12.2 ゴム・エラストマーの表面処理と接着

ゴム・エラストマーは、表4.6に示すような加硫剤、加硫促進剤、軟化剤、充填剤など種々な配合剤が配合されている。さらにゴム・エラストマーの表面は、一部の配合剤のブルーム現象や打粉、離型剤などの付着によって汚染されている。また、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴムなどの非極性ゴムは、その二次結合力のみでは接着性が弱いのでゴム・エラストマーの表面を化学的、物理的およびプライマー処理をすることにより接着接合している。

#### 4.12.3 ゴムと金属との接着

金属は硬くて変形しにくいものであり、一方、ゴムは非常に伸びやすいものである。従って、ゴム・エラストマーと金属の複合体に荷重をかけた場合、ゴム部分はバネのようになり、ある荷重範囲内ではフックの法則に従って変形する。金属に密接しているゴム部分はこの法則に従わないので、両者の界面において応力集中が起これないようにできるだけ接着層に連続的な弾

表4.6 ゴム・エラストマーの配合剤<sup>5)</sup>

配合剤	配合目的	種類
加硫剤	架橋	ジエン系ゴム：硫黄，有機硫黄化合物 有機過酸化物 アルキルフェノール樹脂 EPM，シリコンゴムなど：有機過酸化物 CR，CHR，フッ素ゴム，アクリルゴムなど： ポリアミン，金属酸化物
加硫促進剤	架橋反応促進	硫黄加硫：アミン類，チウラム類，チアゾール類など
加硫促進助剤	促進剤の活性化	硫黄加硫：金属酸化物と脂肪酸
スコーチ防止剤	早期加硫防止	芳香族有機酸，ニトロソ化合物
補強剤	強さなどの向上	カーボンブラック 超微粉シリカ（ホワイトカーボン） 樹脂類
充てん剤	体積増加，経済性	炭酸カルシウム，クレー，その他
軟化剤，可塑剤	軟化，耐寒性付与，経済性	バインタール，石油系油，DOP，DBP(NBR)
粘着剤	粘着性付与	アルキルフェノール樹脂，石油樹脂，ロジン
しゃく解剤	素練り（分子畚低下）	ペンタクロロチオフェノールのZn塩など
老化防止剤	酸素，オゾン，金属イオンなどによる劣化の防止	芳香族アミン類，フェノール類
着色剤	着色	顔料，染料
硬化剤	硬さ上昇	フェノール樹脂，ハイスチレン樹脂など
発泡剤	発泡体製造	ジニトロソペンタメチレンテトラミンなど
発散剤	配合剤の分散	脂肪酸

性率の変化を与えることが重要である。ゴムと金属の接着については古くは S. Buchan の Rubber to Metal Bonding の良書がある。また、ゴムと金属接着技術の歴史について、F. H. Sexsmith は表 4.7 のようにまとめている。

現在、工業的に広く応用されているゴムと金属の加硫接着技術は、後述の表 4.8 に示すようにゴム・エラストマーの接着は、ゴム・エラストマーと被着材の間に接着剤を介在させて接着する間接接着法とスチールコード繊維とを補強材としたタイヤのようにゴムの成形加工と接着を同時に行う直接接着法との二種類に大別される。タイヤコードとゴムとの接着のように直接接着法の場合、ゴムの配合技術も大切であるが接着する相手側であるスチールコードや繊維コードなどの被着材の表面処理が重要なポイントとなる。タイヤ用スチールコードの場合、通常、Cu と Zn の合金で、その割合やプラスめっきの厚みなどにより接着性が異なってくる。直接接着法は間接接着法と比較して強固な接着性能となるが、その反面大きな投資を伴うメッキ設備や高度なメッキ処理技術が必要などの難点があり、特殊な用途以外は間接接着法が適用されている。ゴム・エラストマーと金属用加硫接着剤の主成分は、通常、ハロゲン化ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、イソシアネート系などが用いられている。特にハロゲン化ポリマーがゴム・エラストマーの上塗りに適用されているのは、ゴム・エラストマーの加硫時の熱で脱ハロゲンが起り、ゴム・エラストマーの不飽和結合に反応して高極性化となり強固に接着するからである。

表 4.7 ゴムと金属接着技術 発展の歴史<sup>6), 17)</sup>

1800 年後半	エポナイト法
1900 年代	真鍮めっき法
1927 年	環化ゴム法
1930 年	マルチタイコート法
1930 年	フェノール樹脂法
1932 年	ラテックスたんぱく質法
1932 年	ハロゲン化エラストマー法
1936 年	カーボンブラック法
1945 年	ポリイソシアネート法
1948 年	特殊架橋剤法

### (1) エポナイト法 (ハードラバー法)

表面処理した金属 (鋼、鋳鉄、軽合金など) とゴムの接着法としてもっとも古い方法で、ソリッドタイヤ (ゴム車輪) のリム接着に応用された。エポナイトセ

メントを 1、2 回塗布しその上にエポナイト配合物を貼り付けて加硫する方法である、エポナイト配合 (例) は、ゴム : 100 部、硫黄 : 40 部に亜鉛華、弁柄、促進剤など配合。

エポナイトセメント (例) は、ゴム : 100 部、硫黄 : 42 部、亜鉛華 : 50 部、炭酸マグネシウムなど配合。

欠点としては、加硫に長時間を要することである。またエポナイトは熱可塑性であるため、実用温度は 70℃ 以下であると共に、衝撃にも弱い。

### (2) 黄銅めっき法

次に実用化された接着技術は黄銅めっき法である。1862 年にイギリスの特許でチャールス・サンダーソンは加硫するゴムと金属接着する一手段として黄銅めっきを明記していた。第一次大戦 (1914 年~1918 年) までに、多くの実用ゴム配合物は銅または黄銅と接して加硫し、良好な結果が得られていたが、この方法は 1910 年から 1920 年までの 10 年間は利用されなかった。しかしその頃成長途上にあった自動車工業は実用上のゴム-金属接着技法として注目し、それ以降この方法は成長していき、黄銅めっきの接着理論は多くの化学者によって説明されている。銅は硫黄と容易に反応することから以下のような説がある。

- ① プーチャンは、ゴム中の硫黄が黄銅中の銅と反応して硫化第一銅 ( $Cu_2S$ ) を生成し、この硫化第一銅の硫黄原子がゴム分子の二重結合部分と反応して一次結合ができるという説を提唱した。
- ② 一方最初に硫黄が銅と反応するのではなく、ゴムの硫化反応でまずゴム中にメルカプト基 (-SH) ができ、これが黄銅中の銅と反応してゴムと黄銅を硫黄原子で架橋できるとしているなどの説もあり、現時点でも明確になってない。

### (3) 環化ゴム法

1910 年にゴムを硫酸で処理して飽和度の高い熱可塑性の物質を作ることを見出し、1927 年にフィッシャーがこの種の変性がゴムと金属の接着に有効であることを見出した。それはサーモプレンと呼ばれ、グッドリッチの特許であるバルカロック法であり、ゴム-金属接着剤として広く使用された。これは生ゴムがある種の酸化剤的作用により異性化現象を起し、不飽和度が減少して、性質の全く違った物質が得られるゴムの誘導体で環化ゴムと呼ばれている。環化化ゴムの製造法としては、天然ゴムに濃硫酸、またはクロロスルホン酸、フェノールスルホン酸を混入して加熱す



るか、塩化第二錫または塩化第二鉄を触媒として作用させると得られる樹脂状物質である。接着剤としては、単なる溶剤溶液の他にこれを可塑化し、ほぼ同量の天然ゴムおよびカーボンブラック、ゴムの加硫剤などを配合し、有機溶剤に溶かしたものを使用する。清浄した金属面の上に塗布して、よく乾燥させてから未加硫ゴムを圧着して加硫を行う。環化ゴム法はエポナイト法と同様に熱可塑性であるので、60℃以上では接着強さが急激に低下する。接着強さはまた環化度に左右され、環化度が低いと金属との接着が悪く、環化度が極度に高いものはゴムとの接着が悪い。従って、これを段階的に使用すると全体の接着を向上させることができる。

#### (4) マルチタイコート法 (多層塗工共のり法)

エポナイト法、黄銅めっき法に代わる新しいポリマー化学による物理的作用と化学的作用を利用した接着法である。極性の高いゴム配合物溶液を金属側に、極性の低いゴム配合物溶液または薄いゴム層をゴム側に順次並べて数種類の接着層で接着する方法でこの方法は現代でも二液塗工形接着剤とともに利用されている。

#### (5) フェノール樹脂法

フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂またはこれらの変性樹脂を用いてゴムと金属を接着する方法である。金属面にフェノール樹脂の溶液を塗布後乾燥し、その上より配合ゴムを貼り合わせ加熱加硫する方法である。

#### (6) ラテックス蛋白法

ラテックスとアルブミンの混合物を使用する方法である。加硫剤を配合したものを金属面に塗布し、乾燥させて約 100℃で短時間加熱する。次にその上にゴムを貼り合わせて、140℃で加硫する。この接着剤も熱可塑性であるので、実用温度に注意する必要がある。

#### (7) ハロゲン化エラストマー法

ハロゲン化エラストマーは天然またはイソプレンを塩素化した塩化ゴムと塩酸ゴムを主体としている。

特に塩化ゴムを基本とした接着剤は、今日最も広くゴムと金属の接着に用いられている。

#### (8) カーボンブラック法

カーボンブラックを混合することによって接着強さが改善されということを利用したもので、特にカーボ

ンブラック法と呼ばれる接着法は別がない。

#### (9) イソシアネート法

イソシアネート法は、第二次大戦中ドイツで開発された方法である。ドイツではデスモジュールRのブランド名で トリイソシアネート・トリフェニルメタンが用いられ、イギリスとアメリカでは、ジイソシアネート・ジフェニルメタンが用いられている。イソシアネート化合物は非常に反応性に富み、ヒドロキシ基-OH、アミノ基-NH<sub>2</sub>と容易に反応するから、溶剤中の水分や空気中の水分が接着強さに影響を与えるので、接着操作には細心の注意が必要である。

#### (10) 一液および二液塗工形接着剤法

ゴム・エラストマーと加硫接着のメカニズムについて図 4.8 に示す加硫接着プロセスが提唱されている。

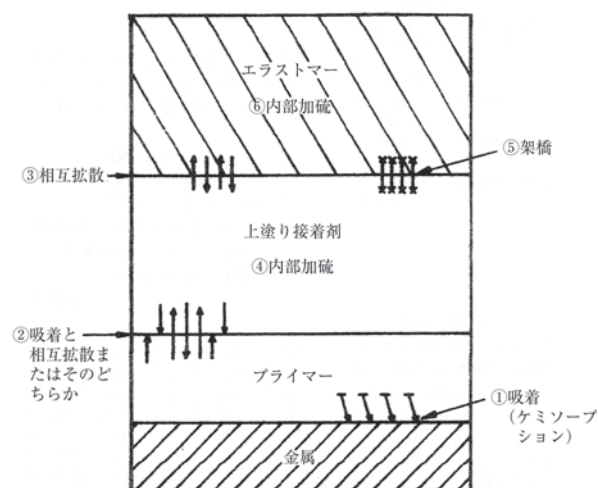


図 4.8 金属プライマーと上塗り接着剤を併用した加硫接着剤システムにおける接着過程<sup>17) - 19)</sup>

- ① 金属界面へのプライマー成分の吸着
- ② 上塗り接着剤および下塗りプライマーポリマーの吸着と相互拡散
- ③ ゴム・エラストマー界面をこえてポリマーと架橋剤が相互拡散
- ④ 接着剤の内部架橋
- ⑤ ゴム・エラストマー界面における橋かけ
- ⑥ ゴム・エラストマーの内部架橋

良い接着形成を起させるためには、これらの過程が順序よく起こりしかもその速度が接着系全体からみて、よくバランスが保たれつつ接着を完了するように配慮することが最も重要である。特にゴム・エラストマー自身の内部加硫速度が非常に早ければゴム中の大

表 4.8 架橋接着法<sup>5)</sup>

被着材		直接法	間接法
ゴムとゴム	未加硫ゴムと未加硫ゴム	両者エラストマーのセグメントが相互に移動して界面において均一に混ざって接着する。同種ゴムの場合、表面の異物、汚れ、ブルームしたものを溶剤で拭き取り架橋するのみで接着する。	極性に差のある異種ゴムの場合、タイガムを用いて両者をブレンドしたゴムのりで使用したり、あるいは適切な接着剤を用いて接着したりする方法がある。未加硫ゴムの第一過程は、一種の拡散現象である。溶剤、共のりを用いるのは、被着ゴムの内部粘性を小さくしてセグメントの移動を速くするためである。
	未加硫ゴムと加硫ゴム	加硫ゴムの表面をワイヤブラシ、プラスチックなどでパフがけして表面に付着している異物やブルームしたものを除去した後、ゴム揮などの溶剤で前処理して接着する。	同左処理後、共セメントあるいは適切な接着剤を介在させて接着する。
	加硫ゴムと加硫ゴム	—	加硫ゴムは硫黄、金属酸化物などで架橋された三次元ポリマーとなっており未加硫ゴムに比較して強固な結合を期待することはできない。また、表面に可塑剤、軟化剤、ワックス類が多量にブルームしていることもあり接着する場合は、あらかじめこれらのものを除去して、さらに強固な接着性能を得るためには適切な表面処理および未加硫の接着ゴムあるいは接着剤を介在させて接着する。
ゴムと金属		有機酸コバルトおよび硫黄を通常より多量配合した未加硫ゴムのコンパウンドとプラスめっき、亜鉛めっき処理した金属を加硫成形時に同時接着する。	化学的、物理的に表面処理した後、適切なプライマー、加硫ゴム用接着剤を介在させて接着する。

量の硫黄が界面に移行する前に消費されて接着形成は困難となる。内部ゴム・エラストマー架橋あるいは加硫の速度が小さく、かつ界面架橋を支配する速度が大きければ好ましい接着形成が可能となる。

マーを 30~60% くらい含んでいる。その他に分散安定剤として乳化剤や水溶性高分子が含まれ、可塑剤、充填剤なども構成要素となっている。

表 4.9 エマルジョンの分類<sup>12)</sup>

### 4.13 エマルジョン系接着剤

エマルジョンとは、液体（分散媒）中にそれと相溶しない液体（分散質）が細かく分散している状態をいう。多くの場合、牛乳のように分散媒は水であり、分散質は油性のものが多い。これを O/W 型エマルジョン (oil in water emulsion) といっている。高分子は固体であるから厳密にはエマルジョンではないが、外観が乳白色であるので、通常エマルジョンといっている。水中にゴムの微粒子が分散しているのを、天然ゴムラテックスと同じくラテックスと呼んでいる。物理的には水中に固体が分散しているのをデイスパーションという。

日本では、エマルジョン、ラテックス、デイスパーションが同一の意味に使われていることが多く、接着剤の場合にはエマルジョンと呼ぶことが多い。エマルジョン接着剤は水中に直径 0.1~1 ミクロンの球状の合成樹脂が分散している。エマルジョン接着剤はポリ

構成樹脂の種類による分類	酢酸ビニル（エチレン共重合）系、 アクリル（スチレン共重合）系 塩化ビニリデン系、エポキシ系、 ウレタン系、 オレフィン系、ポリエステル系
粒子の荷電による分類	ノニオン系、アニオン系、 カチオン系、両性系
粒子径による分類	ハイドロゾル (< 0.01 μm) マイクロエマルジョン (0.01~0.1 μm) エマルジョン (0.1~数 μm) 大粒径エマルジョン (数 μm~数 10 μm)

表 4.10 合成樹脂のエマルジョン（ディスパーション）の製造方法<sup>12)</sup>

乳化方法	乳化方法の概略	具体例
乳化上合法	乳化剤や保護コロイドを溶解した水中で単量体をミセル粒子中で重合させた高分子エマルジョン化する。	酢酸ビニル系、アクリル系、EVA系など
機械乳化方法	乳化剤や保護コロイドの存在下で水中に溶液または熔融状態の合成樹脂を高せん断力で機械的に乳化分散させる方法。	エポキシ樹脂、ポリオレフィン系、WAX、ロジン類
自己乳化方装	合成樹脂の骨格に予め親水基の官能基を導入させておき、乳化剤などを使用せず水中に分散させる方法。	ウレタン系ポリエステル系、ポリオレフィン系、粉末エマルジョン

#### ① エマルジョン系接着剤の特徴

エマルジョン系接着剤が接着力を発揮するためには水分がなくなった後、均一なフィルムを作ることが必要である。エマルジョンが均一なフィルムになるためには、被着材や雰囲気温度が最低造膜温度（MFT）以上の温度が必要である。通常は5℃程度に調整されている。

#### ② エマルジョン系接着剤の用途

エマルジョン系接着剤には、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂などのビニル系エマルジョン系とエポキシ樹脂、フェノール樹脂などの熱硬化樹脂系があり、生産量は前者が圧倒的に多い。用途は、木材、紙、繊維の接着およびこれと金属やプラスチックなどとの接着である。水性であるので昨今の環境問題である安全衛生上も少なく、組成を多く変えられ、被着材に応じて設計できるメリットがある。

## 4.14 ホットメルト接着剤

松脂、ろう、アスファルトなどは、温めて溶かしたものを被着材に塗布し、冷やして接着するという方法は太古から使われていた。縄文時代より、この方法でアスファルトや松脂で石の鎌を柄に接着していた。このようにホットメルトの歴史は長い。工業用接着剤としては1938年（昭和13年）のアメリカの特許が最初である。接着剤の種類も多く使用方法、用途もさまざまである。接着剤の変遷をみると、その時々最新の技術と市場ニーズが相まって発展してきたことがわかる。合成樹脂系ホットメルト接着剤は戦前にもあったが、今日の隆盛を見るに至ったのは、EVA樹脂の

出現による。EVA樹脂（エチレン酢酸ビニル樹脂）は、1960年代、アメリカのデュポン社から発売されたのが最初である。

それ以後種々のホットメルト接着剤が開発され、今日ではホットメルト接着剤は、無溶剤、短時間接着、自動化などの利点を生かして、接着剤の中でも着実にその用途を広げてきた代表的な接着剤である。ホットメルト接着剤はポリエステル系、ポリアミド系などベースポリマーのみで接着剤として使用している特殊な場合を除いて、ベースポリマー、粘着付与剤、ワックス、可塑剤、充填剤、酸化防止剤から構成されている。ベースポリマーとしては、EVA系、スチレン系エラストマー、オレフィン系〔低分子量PE、PPなど〕、ポリアミド系、ポリエステル系、ブチルゴム系、反応形ホットメルト接着剤としてのウレタンなどがある。

#### 4.14.1 ホットメルト接着剤の特徴

- ① 冷却固化により接着が完了するので、短時間接着であり、接着作業のスピード化、生産ラインの自動化が可能である
- ② 溶剤、水を含まないため、乾燥時間および乾燥装置が不要で、非孔質材料にも接着性がよい
- ③ 熱による再活性が可能で、材料表面にコーティングした後、加熱接着できる
- ④ 作業時に溶剤蒸気の発生がないため、溶剤に対する労働安全衛生、火災の危険性に対する配慮を低水準に抑えられる

反面欠点としては、

- ① 主として熱可塑性樹脂で構成されているため、耐熱性が劣る
- ② 熱に敏感な被着材に対しては、塗布時の熱変形、変質などの注意が必要である
- ③ 使用時にはアプリケーション（加熱溶融機構および塗布機構を備えた塗布機）が必要である

前もって糸状、シート状などに加工されている以外のホットメルト接着剤は、常温でベレット、ブロック、スティックなどの形状をしており、アプリケーションを用いて加熱溶融して被着材へのぬれをよくし塗布するのが一般的な使用方法である。

アプリケーションは種々なタイプがあるが、溶融物を回転するホイール、またはコータで直接接着剤へ塗布するタイプなどに大別できる。

#### 4.14.2 EVA系

最も汎用的に使用されているEVA系の一般的な構成を次に示す。



ベースポリマーは一般に熔融時の粘度が高く、ホットタック、ぬれが小さいために単独で使用することは少ない。

表 4.11 EVA系ホットメルトの一般的な配合組成<sup>13)</sup>

成分	配合組成 (%)
EVA	20~50
粘着付与剤	20~50
ワックス	0~20
可塑剤	0~20
充填剤	0~20
酸化防止剤	1以下

ぬれ、作業性をよくする目的で、粘着付与剤樹脂が使用されている。

粘着付与剤：ロジンおよびロジン誘導体、テルペン樹脂、石油樹脂ロジンおよびロジン誘導体は、他の粘着付与剤樹脂に比較して接着性、相溶性、作業性に優れているので広く使用されている。

#### 4.14.3 スチレン系ブロック共重合体エラストマー (SBC) 系

スチレン系ブロック共重合体エラストマーはSBS (スチレン・ブタジエン・スチレン)、SIS (スチレン・イソプレン・スチレン)、SEBS (スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン)、を主成分とした接着剤である。スチレン系ブロック共重合エラストマーの特徴は、ハードセグメントであるスチレン相とソフトセグメントとしてのゴム相から成り立っていることである。スチレン相はゴムと相溶性がなくドメインを作り、ゴム連続相中に分散している。ポリスチレンドメインはガラス転移温度以上で溶融し、ゴム相の架橋点は取り除かれ、せん断力が加われば流動する。ガラス転移温度以下の温度に下がれば、再びドメインを作り物理的な架橋が示され、高い凝集力を持ったゴム特性を示す。

このSBCホットメルト接着剤の特徴として以下のようなことが挙げられる。

- ① 接着強さ、耐熱性、耐寒性などにすぐれ、広範囲の温度で使用できる。
- ② ゴム弾性に富み高・低温特性に優れる。
- ③ PP、アクリル、ABS、PCなどの接着兼シーリング材に適用されている。

表 4.12 代表的なSBCの中間ブロックの基本構造<sup>14)</sup>

ポリマー構造	中間ブロック
SBS	ポリブタジエン -C-C=C-C-
SIS	ポリイソプレン -C-C-C-C-   C
SEBS	ポリ (エチレン / ブチレン) -C-C-C-C-   C-C
SEPS	ポリ (エチレン / プロピレン) -C-C-C-C-   C

図 4.9 において、菱形のブロックはポリスチレン分子で、円で描かれているのがゴム分子である。SBCは、このゴム分子の種類により表 4.12 のように4つに大別される。



図 4.9 3つの部分から成るSBCの分子概念図<sup>14)</sup>

図 4.10 に示すように、SIS や SBS は、一般のゴム系と異なり架橋の操作を行わず十分な凝集力を発揮する。これは、スチレンのブロック構造が凝集しドメイン構造による疑似架橋構造を形成するためである。従って、従来の樹脂系ホットメルトと比較して図 4.11 のような弾性に富む物性が得られる。

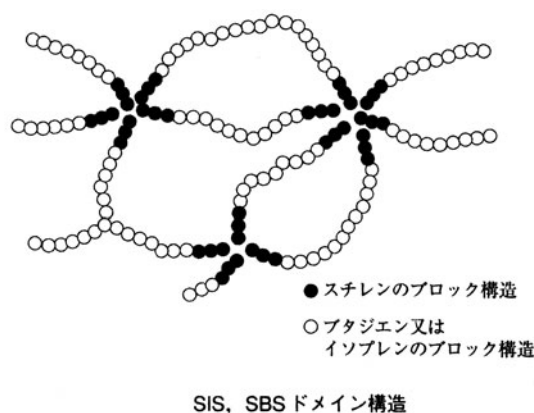


図 4.10 理想化したSBCの海島構造<sup>15)</sup>

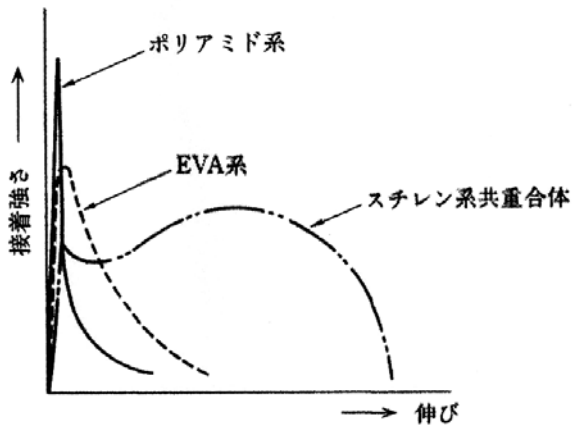


図 4.11 各種ホットメルト系接着剤の特性<sup>16)</sup>

#### 4.1.4.4 ホットメルト接着剤の主な用途分野と生産量 (日本接着剤工業会統計資料より)

主な用途分野：繊維分野、包装分野、製本分野、自動車分野

表 4.13 ホットメルト接着剤生産量 (トン/年) (日本接着剤工業会統計資料より)

	平成 2 年	平成 12 年	平成 22 年
EVA 系	47,186	45,262	39,519
合成ゴム系	17,223	35,662	54,366
その他	2,690	6,554	13,900
計	67,099	87,478	107,785
全接着剤合計	1,324,094	1,111,962	823,628

### 4.15 水性高分子-イソシアネート系接着剤<sup>20-26)</sup>

以下では日本で発明された接着剤である水性高分子-イソシアネート系接着剤について記す。

JIS の名称は「水性高分子-イソシアネート系木材接着剤」K 6808 であり、水性で木材の接着に優れた性能を発揮し、木材以外にも繊維、紙にも接着できる。この接着剤は水と反応するイソシアネート化合物を水の中に入れて使用するという発想が新しく、優れた性能も認められて今では海外でも広く使用されている接着剤である。

この接着剤は、1981 年に日本接着剤工業会 (JAI) において「水性高分子-イソシアネート系木材接着剤」として規格化された。1985 年 3 月に JIS 化学物質されるに至り「水性高分子-イソシアネート系木材接着剤」と命名された。この規格には「ここでいう水性高分子-イソシアネート系木材接着剤は、高分子水溶液、水性分散体またはそれらを組み合わせたものを主成分とする主剤と、イソシアネート系化合物を主成分とする架橋剤からなるものとする」と定義されている。一般に酢酸ビニル系、アクリル酸エステル系、スチレン-ブタジエン系などの水性エマルジョンやポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースなどの水溶性高分子の水溶液に、充填剤、界面活性剤、分散剤などを混合したものを主成分とする主剤に、架橋剤としてポリメリクジフェノルメタンジイソシアネート (MDI) など一分子中に 2 個以上のイソシアネート基をもつ化合物を添加することを基本とする複合接着剤で、優れた初期接着性と耐水接着性能とを有するものである。種類は、JIS K 6806「水性高分子-イソシアネート系木材接着剤」は次に示すような用途別に分類されているが、このような木質材料の接着のみならず、無機質材料、プラスチック、繊維、金属などの接着やこれら複合材料の接着にも使用されている。

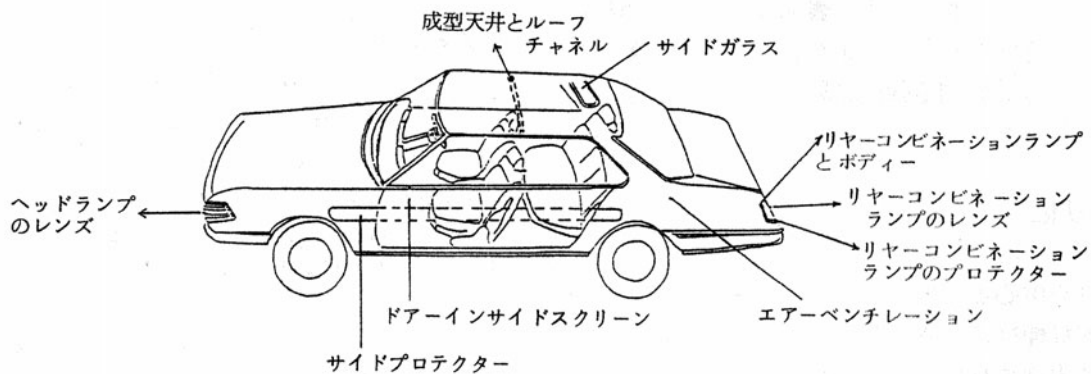


図 4.12 自動車におけるホットメルトの使用部位の例<sup>16)</sup>

表 4.14 水性高分子-イソシアネート系木材接着剤の種類<sup>27)</sup>

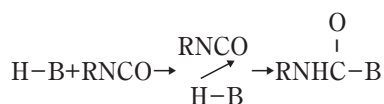
種 類	備 考	
1 種 (常温接着用)	1 号	主として構造用集成材
	2 号	主として造作用集成材、家具、一般木工用
2 種 (加熱接着用)	1 号	主として構造用合板用
	2 号	主として化粧単板、一般合板用

合板・木工分野で従来の木材用接着剤として広く使用されていたのはユレア、メラミン、フェノール、レゾルシノールなどのホルムアルデヒドを縮合させたホルムアルデヒド系熱硬化性接着剤や酢酸ビニル樹脂のような熱可塑性接着剤であった。熱硬化性樹脂は耐水性などが優れているが、硬化に酸性、アルカリ性の触媒が必要であり、硬化するまで圧縮して、加熱が必要な場合があるなどの難点がある。熱可塑性樹脂は作業性が良く、接着操作が簡単であるが、耐久性、特に耐水、耐湿、耐熱性が不十分である。熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との両方の特徴を生かし、しかも水性であるのがこの水性高分子-イソシアネート系接着剤である。

架橋剤であるイソシアネート化合物は、主剤中の高分子や木材等の基材と非常に反応しやすく、反応物が強い化学結合をするため高い耐水性、耐熱性、耐久性等が発現される。

#### <イソシアネート基の活性>

イソシアネート基 R-N=C=O は酸素原子付近で電子密度がもっとも高く、炭素原子付近は最も低く（すなわち高い正電荷）、窒素原子付近は適度の陰性となっているため広範囲の試薬にたいして活性が大きく、ことに求核試薬（アミン、アミド、アルコール、水、カルボン酸、チオールなど）とよく反応する。



この接着剤の最大の特徴は、昨今問題になっているホルムアルデヒド、フェノール等の有害物質を含まない無公害形接着剤であることである。(F☆☆☆☆)、4VOC 基準適合商品であり、環境対応タイプである。その他に以下のような利点がある。

- ① 水性接着剤であるが、耐水性、耐熱性が大きく、レゾルシノール樹脂系接着剤のように水中で煮沸した時の接着強さがある。
- ② 室温で接着でき、加熱が不要である。
- ③ pH は 6~8 でほぼ中性であり接着製品の汚染

がない。

- ④ 木材の含水率が少々変動しても支障なく使える。

(注) (F☆☆☆☆)：VOC 関連の区分表示であり、ホルムアルデヒド放散速度区分の中で危険度の規制対象外を証明している。

区分表示：F☆☆☆☆、F☆☆☆、F☆☆、F☆の順でF☆が一番危険度が高いことを示している。

集成材とは、ひき板または小角材等とその繊維方向に互いにほぼ平行にして、厚さ、幅および長さの方向に集成接着した材を言い、造作用集成材、化粧ばり造作用集成材、化粧ばり構造用集成材、構造用集成材に分かれている。

表 4.15 集成材の分類別使用接着剤<sup>18)</sup>

種 類	使用接着剤
造作用集成材	α オレフィン系接着剤 水性高分子イソシアネート系接着剤 ユリア樹脂
化粧ばり 造作用集成材	{造作用集成材(芯)の接着} ユリア樹脂 水性高分子イソシアネート系接着剤 {表面化粧単板の接着} 変性酢酸ビニル樹脂 フェノール変性V酢酸ビニル樹脂
化粧ばり 構造用集成材	ユリアメラミン共縮合樹脂 フェノール樹脂 フェノール・レゾルシノール共縮合樹脂 レゾルシノール樹脂系接着剤 水性高分子イソシアネート系接着剤
構造用集成材	フェノール樹脂系接着剤 レゾルシノール樹脂系接着剤 フェノール・レゾルシノール共縮合樹脂 水性高分子イソシアネート系接着剤

本研究開発のポイントとしては、PVA (ポリビニルアルコール)、エマルジョン、充填剤を主成分とする水性液からなる主剤にイソシアネートを添加・混合後、常温、常圧にて被着材である木材などを接着できる耐水性の良好な接着剤となる。

イソシアネートは瞬間接着剤(シアノアクリレート)と同様に、通常、微量の水が存在しても瞬時に激しく反応してゲル化するので、他の配合物と混合して接着剤を製造する場合、通常、配合物に含有する水分を可能な限り少なくしている。従って、不安定な接着性要因となる水中にイソシアネートを添加することは



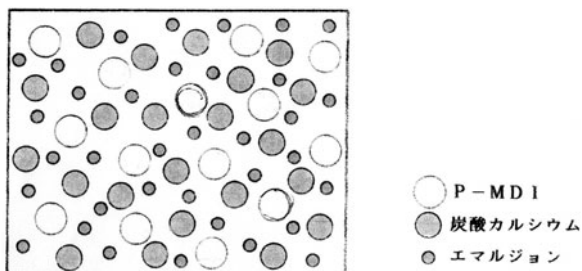
表 4.16 水性高分子イソシアネート系木材接着剤の生産量（トン／年） 出展：日本接着剤工業会統計資料より抜粋

接着剤	平成 2 年	平成 12 年	平成 22 年	平成 2 年比 (%)
ユリア系	416,886	190,671	57,469	13.8
メラミン系	81,377	114,598	48,898	60.0
フェノール系	32,068	37,262	109,565	341.7
API	6,203	13,851	18,527	298.7
接着剤合計	1,324,094	1,111,962	823,628	62.2

(注) API：水性高分子イソシアネート系木材接着剤

なかった。本発明の水性高分子－イソシアネート系接着剤の主な組成と役割は以下の通りである

- ① 主剤：PVA、エマルジョン、充填剤を主成分とする水性液
  - ② 架橋剤：イソシアネート
- 上記構成物の役割は以下のとおりである。
- ① PVA：イソシアネートの水中への分散、系の増粘剤
  - ② エマルジョン：耐水接着力向上、高濃度化



島：P-MDI、エマルジョン、炭酸カルシウム  
海：PVA

図 4.13 接着層フィルムモデル図<sup>20)、25)</sup>

#### <接着層をミクロ的に観察>

基本的な層構造としては、水溶性成分のPVAが連続相となり、そこに接着力を向上されるための種々組成のエマルジョンと油状成分のイソシアネート化合物が粒子状に存在している。そのイソシアネート化合物は、PVAの一部やエマルジョンの官能基、さらに木材成分とも化学的に結合しており、強固な接着層を形成していると考えられる。

#### 参考引用文献

- 1) 竹本喜一、三刀基郷：接着の科学、P.31、講談社（2010年2月29日）
- 2) JIS S 6040 一般工作用接着剤
- 3) セメダイン(株)：セメダイン50年史、P.4、53（昭

和48年11月1日）

- 4) 日本接着学会編：ニカワ・ゼラチン、初心者のための接着剤技術読本、P.82、日刊工業新聞社（2004年5月31日）
- 5) 柳澤誠一：ゴムの接着、工業材料、9月臨時増刊号、41 [12]、136（1993）
- 6) 柳澤誠一：ゴムの表面処理と接着、日本接着協会誌、22 [4]、231（1986）
- 7) 柳澤誠一：ゴム系（エラストマー系）接着剤、ゴム工業便覧、第4版、日本ゴム協会編、P.929（1994）
- 8) 柳澤誠一：ゴム・エラストマーの接着、接着・解体技術総覧、エヌ・ディー・エス、P.652（2011）
- 9) 柳澤誠一：接着性の向上技術 総論、接着剤の技術、17 [3]、1（1997）
- 10) 柳澤誠一：難接着材料用プライマーと接着剤、接着の技術、24 [3]、1（2004）
- 11) 小川俊夫：プラスチックの表面処理と接着、日本接着学会誌、38 [8]、295（2002）
- 12) 日本接着学会編：プロをめざす人のための接着技術教本、エマルジョン系接着剤、P.75、日刊工業新聞社（2009年6月30日）
- 13) 日本接着学会編：接着剤データブック、P.140、日刊工業新聞社（1990年2月28日）
- 14) 石井智憲：スチレン系ブロックポリマー、接着の技術、20 [20]、53（2000）
- 15) 杉崎俊雄：ゴム系粘着剤、接着・解体技術総覧、エヌ・ディー・エス、P.365（2011）
- 16) 浜 考次：自動車、接着の技術、6 [1]、44（1986）
- 17) 芦田道夫、間宮富士雄、岩澤登代司、他：ゴム－金属の接着技術とその信頼性向上、(株)応用技術出版（昭和57年3月5日）
- 18) 今井英幸、丹菊浩一、栗本英一：ゴム・エラストマーの最近の進展、日本接着学会誌、42 [9]、386（2006）

- 19) 芦田 正：加硫接着剤、日本接着学会誌、37 [7] 283 (2001)
- 20) 滝 欽二：水性高分子－イソシアネート系接着剤、日本接着協会誌、23 [10]、394 (1987)
- 21) 桑子延照：合板・木工、接着の技術、15 [3]、P.50 (1996)
- 22) JIS K 6809 水性高分子イソシアネート系接着剤
- 23) 山本 忍：合板・集成材、接着剤・解体技術総覧、P.567、(有)エヌジーティー (2011年5月16日)
- 24) 田中 東：プロジェクトY(株)実用之日本史 (2005年12月10日)
- 25) 水性高分子－イソシアネート系接着剤の開発 P.3、(株)光洋産業、(株)クラレ (平成6年10月)
- 26) 光洋産業：光洋産業50余年の歩み (平成22年5月発行)
- 27) 水性高分子－イソシアネート系木材接着剤、JIS-K-6806 1985

# 5 わが国における接着剤の歴史をふりかえる

## 5.1 天然系接着剤 (わが国の伝統的な接着剤)

縄文時代に石鏃の接着にアスファルトが使われていた例があるが、わが国では昔から米糊が一般的で、多孔質である紙、木などを糊で接着していた。一方、欧米とくにエジプトや中国では膠が一般的に使用されていた。これは、菜食人種と肉食人種の差が大きな要因と考える。米糊は使いやすいという大きな特徴があり、江戸時代までわが国の接着剤の主流であった。しかし米糊の欠点として、

- ① 腐りやすい
- ② 接着したものを水に浸すと剥がれやすい
- ③ 非多孔質の被着材に接着することが困難

漆は、奈良・平安時代に布を漆で塗り重ねていく乾漆（一種の複合材料）技術が発達して、棺や仏像の作製に使用された。また、生漆と砂礫を併用して割れた土器、陶器などの修理に使用された。さらに中尊寺の金色堂や金閣寺でみられるように金箔の接着に適用されている。漆単独では接着力に乏しいため、小麦粉、統飯などと混合して接着剤にしていた。わが国では仏教伝来以降、獣肉を食する風習があまりなかったの

で、動物性の膠の使用が遅れ、平安時代の初めに中国から伝わったのが最初と言われている。また欧米と違い膠は高価であり、わが国では普遍的でなかったが、武器には必須のものであった。特に革の接着剤に優れていて、鎧、大刀、馬具などや墨のバインダーとしてよく使用された。また、わが国の伝統的な接着剤としては、でんぷん糊（姫糊、統飯、寒糊）漆喰、石膏やとりもち、松脂などがあり、明治時代に至るまであまり大きな変化がなかった。接着の歴史をふりかえるとその進歩に影響を与えた大きな出来事としては、欧州では産業革命、わが国では明治維新と第二次世界大戦である。18世紀にイギリスで興り、19世紀にかけてドイツ、アメリカ、日本へと伝わっていった産業革命は繊維工業、機械工業、交通関連などに大きな変化をもたらした。その結果、接着という工程が重要となり、機械・車両・航空機の組み立てに溶接、リベットなどの接合方法が進歩発達すると共に金属接着に応用された構造用接着剤が出現した。

一方、コーラ工業が19世紀半ばに欧州で興り、合成物が簡単に入手できるようになった。例えば、現在使用を禁止されたり、制限されたりしている、ゴムの溶剤であるベンゼンやトルエンが生産され、接

表 5.1 わが国における伝統的な主な接着剤  
縄文時代～江戸時代まで（天然系接着剤） 溶媒：水系 被着材：多孔質が主

年代	接 着 剤	備 考
縄文・弥生・古墳時代	天然アスファルト	●鏃、銛の接着 東北地方の縄文遺跡に広くみられる
	漆喰 原料は石灰岩 (CaCO <sub>3</sub> ) → CO <sub>2</sub> → 生石灰 (CaO) + 水 → 消石灰 Ca (OH) <sub>2</sub> + 海草、ワラ	●高松塚古墳の壁画へ塗りその上より壁画を描く ●石と石との隙間を詰める（シーリング材）
奈良・平安時代	漆 主成分ウルシオール（カテコール誘導体）、その他ゴム質、含窒素物、酵素、水 （漆は単独では接着力に乏しいため小麦粉、統飯などと混合して使用）	●土偶や土器の補修 下宅部遺跡 ●棺や仏像（乾漆）の作製 当麻曼荼羅厨子 ●脱乾漆像：東大寺四天王立像、唐招提寺鑑真和座像 ●木心乾漆像：東大寺法華堂金剛力士立像（乾漆仏は奈良・平安時代の複合材料） ●中尊寺の金色堂、金閣寺でみられる金箔のバインダー ●陶器の修理
平安時代	膠（にかわ）	●武器に必須 鎧、大刀、馬具、墨のバインダー、楽器
	でんぷん糊 （姫糊、統飯、寒糊、正麩）	●手紙の封、書画の装丁、屏風の紙糊、和傘、障子貼りなど
	石膏 （硫酸カルシウム）	わが国では一般的でない。 漆喰と比較すると耐水性が劣る。



着剤の応用範囲が拡大した。また石炭化学工業の一環として、フェノール、酢酸、ホルマリンなどが合成され、合成樹脂が次々に誕生した。これらの合成樹脂は成形品として使われると共に接着剤として発展していった。ニトロセルロース系、フェノール樹脂系、ウレア樹脂系、ビニル樹脂系などである。従来の天然系接着剤の欠点であった接着強さ、耐水性、耐熱性、耐久性などが改良された合成系接着剤が主流となった。19世紀後半になると欧米で有機化学が急速に進み、合成化学時代となる。第二次大戦後の接着の進歩は飛躍的に発展した。その主要因は接着という操作が、能率化、性能向上に直接つながっているからである。市場での競争の激化、人件費の高騰に対してコストの低減のために接着が大きい役目を果たし、数多くの接着剤が戦後にあらわれた。接着剤の進歩は、プラスチック工業の発展によって接着剤の原料が多量に安価に得られるようになり、合成ゴム、ビニル樹脂、エポキシ樹脂など新しいプラスチックが誕生すると共に接着剤としても用途開発された。20世紀中頃になると、高分子化学、石油化学の発展により、数多くの合成樹脂が生まれ、汎用化されるようになる。そしてこれらを主成分として取り入れて多様な接着剤が誕生し、接着特性も飛躍的に向上した合成系接着剤時代となった。今日では、接着剤技術は日常の中ではもちろん、生活と合板・木工、建築・土木、紙・包装、自動車・車両、電気・電子、航空・宇宙、繊維などあらゆる分野で重要な働きをしている。例えば近年、炭素繊維と変性エ

ポキシ樹脂の接着技術を組み合わせた新規な複合材料は、軽量化・省エネなどの利点を生かして航空機産業では、アルミ合金の代替として機体の構造部材に適用されている。さらに、自動車や風力発電装置の羽などの新規用途の開拓が進んでいる。今後も省資源・省エネ・省力化や環境問題などの分野で重要な役割を期待されている。

## 5.2 合成系接着剤の登場

合成系接着剤の出現は、1909年ベークランドによるフェノール樹脂の発明以降のことである。ベークライトは1914年にわが国に輸入され、翌年には国産化された。しかし、接着剤として大量に使用されたのは、1930年以降のことで、それまではノボラック形フェノール樹脂系の電球口金接着などの使用等範囲に限られていた。その間一般用途でチューブ品が輸入され、国産品が出現し、膠からデキストリン、ミルクカゼイン、アラビアゴムなどを経てニトロセルロースに至り、日華事変から太平洋戦争におよぶ国威発揚時期の模型飛行機ブームによって世間一般に接着剤がよく知られるようになった。フェノール樹脂系接着剤は今までの接着剤である天然系接着剤と基本的に異なる点について次に述べる。天然系であるデンプン、膠、天然ゴムも高分子である。ところがフェノール樹脂系接着剤は最初、低分子である。加熱（硬化）して初めて高分子となって接着力が出てくる。フェノール樹脂系

表 5.2 わが国にて主な接着剤を使いはじめた時期

年 代	接 着 剤
江戸時代以前	アスファルト、漆、漆喰、石膏、膠、ゼラチン、でんぷん（姫糊、続飯、寒糊、正麩） デキストリン、カゼイン、松脂、珪酸ナトリウム（水ガラス）、こんにゃく
1868年～1911年 明治時代	ゴム糊、盤石糊、天然ゴム、アラビアゴム
1912年～1925年 大正時代	カゼイン、フェノール樹脂、大豆グルー
1926～1945 昭和元年～昭和20年	ニトロセルロース、レゾルシノール樹脂、ウレア樹脂、ポパール、酢ビ溶液
1946～1955 昭和21年～昭和30年	酢ビエマルジョン、アクリルエマルジョン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ニトリルゴム、クロロプレングム
1956～1965 昭和31年～昭和40年	ホットメルト、ウレタン樹脂、嫌気性接着剤、瞬間接着剤、構造用接着剤（ビニルフェノリック、ニトリルフェノリック、変性エポキシなど）
1966～1975 昭和41年～昭和50年	EVAエマルジョン、アルファオレフィン、水性ウレタン、ポリイミド 水性高分子-イソシアネート、変性シリコン樹脂、導電性接着剤
1976年以降 昭和51年～	第二世代アクリル、紫外線硬化（ラジカル・カチオン重合）、電子線硬化 解体性接着剤、反応形ホットメルト、可塑剤フリー酢ビエマルジョン

接着剤は接着という工程の中で低分子から高分子へ、という化学反応が起こっている。この点が従来の接着剤と違っている。フェノール樹脂系接着剤のもう一つの特徴は合成物であることである。デンプンも膠も天然ゴムも天然の動植物からとったものである。フェノール樹脂系接着剤の原料のフェノールもホルマリンも合成物であり、フェノール樹脂というものは天然に存在しない。このようにフェノール樹脂の発明の意義は大きく、現在の合成系接着剤の基礎になっている。

第二次大戦に入り、フェノール樹脂、ユレア樹脂の高度の接着性、耐水性、耐久性などの特徴を生かし、航空機用合板の接着に広く応用された。ビニル樹脂のうち接着剤に多く使われたのは酢酸ビニル樹脂、ポバール、塩化ビニル樹脂である。酢酸ビニル樹脂は1924年（大正13年）ドイツで工業化され、昭和のは

じめわが国へ輸入されて塗料や接着剤として試験された。昭和10年頃には日本窒素と日本合成化学で少量作られているが、接着用途よりも酢酸ビニル樹脂から作ったポバールが合成繊維の原料に注目されていた。エマルジョン接着剤として大きく発展するのは戦後のことである。塩化ビニル樹脂がIG社で生産されたのは1931年（昭和6年）であり、わが国では昭和16年に日本窒素の生産サンプラントが完成しているが、プラスチックとして自動車の接着などに使われたのは昭和30年代になってからである。

#### 参考引用文献

- 1) 本山卓彦：接着の秘密、ダイヤモンド社（昭和54年11月25日）

# 6 | 構造用接着剤

## 6.1 構造用接着剤とは

接着剤の種類は多く、分類の方法も主成分による分類、固化及び硬化方法による分類、形態による分類、接着強さによる分類などがある。主成分による分類が一般的であるが、ここでは接着強さによる分類を次に示す。

### 6.1.1 構造用接着剤の特徴

JIS K 6800の接着剤・接着用語では構造用接着剤とは「長期間大きな荷重に耐える信頼できる接着剤」となっている。構造用接着剤は航空機産業と共に発展してきたものであるが、今日ではリベット、スポット溶接、ハンダなどの代替として自動車、鉄道車両、電気・電子、建築、航空・宇宙産業で応用される。次に構造用接着剤の特徴を示す。

長所

- 1) 異種材料の接合ができる
- 2) 応力が均一に分布して疲れ強さを増大する
- 3) 密封作用がある
- 4) 表面が平滑になる
- 5) 電気絶縁作用がある

短所

- 1) 一般に表面処理が必要である
- 2) 加熱、加圧硬化が必要である

3) 初期接着性に乏しい

### 6.1.2 構造用接着剤の種類と特性

構造用接着剤は、せん断、はく離、曲げ、クリープなどの高性能な接着特性のほか、耐熱性、耐水性、耐薬品性が要求されるので熱硬化性樹脂を主成分とした接着剤が主体となっている。しかし、熱硬化性樹脂は、せん断接着強さ、耐クリープ接着強さなどに優れているが、はく離接着強さ、可とう性に乏しいのでこの欠点を補う目的で熱可塑性樹脂、エラストマー、スーパーエンブラとの複合により強靱化された複合形接着剤（アロイ化）が使用されている。複合形接着剤としてはニトリル・エポキシ、ニトリル・フェノリック、ナイロン・エポキシなどがあり、次に航空機用に使用されている代表的な構造用接着剤を示す。

<構造用接着剤>

ビニル・フェノリック、ニトリル・フェノリック  
エポキシ・ナイロン、 エポキ・ニトリル  
変性エポキシ、 エポキシ・フェノリック  
ビスマレイミド、 ポリイミド

<先進複合材料マトリックス>

熱硬化性タイプ                      熱可塑性タイプ  
ポリイミド                              ポリイミド  
ビスマレイミド                      ポリエーテルスルホン  
変性エポキシ

表 6.1 接着強さによる分類<sup>1)、18)</sup>

	概 要	接着剤の種類 (例)
構造用	構造部品の接着接合に適用される接着剤で長時間大きな荷重に耐える信頼できる接着剤	混合系 ニトリル・フェノリック、ビニル・フェノリック、ニトリル・エポキシ、エポキシ・フェノリック 熱硬化性 フェノール系、レゾルシノール系、エポキシ系、ポリイミド系、ポリウレタン
準構造用	構造用と非構造用の中間的な特性を持ちある程度の荷重に耐える接着剤	熱硬化性 エポキシ系、フェノール系、ポリウレタン、ユレア系、レゾルシノール系 熱可塑性系、エラストマー系 ポリアミド系、ポリサルファイド系
非構造用	構造用のように高温時の高い接着性能や高度な耐水性、耐薬品性などを要求しない接合部位に適用される接着剤	熱可塑性 ポリビニルアセタール系、ポリビニルアルコール系、塩化ビニル系、酢酸ビニル系、アクリル系 エラストマー形 クロロプレンゴム系、ニトリルゴム系、SBR系、再生ゴム系 天然系 でんぷん、カゼイン、ロジン、漆（うるし）、アスファルト



上記航空機用以外の構造接着剤としては、強韌性に富む構造用アクリル系や構造用ウレタン系が自動車、鉄道車両、電気・電子、建築などの産業にて使用されている。

## 6.2 エポキシ樹脂系接着剤

### 6.2.1 エポキシ樹脂

#### (1) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂はエポキシ基（オキシラン環）を含む化合物の総称であり、骨格となる分子構造や分子量の違いにより多くの種類がある。エポキシ樹脂は1946年スイスにて工業化されて以来60年以上の歴史がある。エポキシ樹脂は使用目的に応じて硬化剤との組み合わせにより様々な3次元架橋構造を持つ硬化物となる。エポキシ樹脂には多くの種類があるが、製造原料の種類から大別すると、①グリシジルエーテル形、②グリシジルエステル形、③グリシジルアミン形、④脂環式形があり、脂環式形以外はいずれもエピクロロヒドリンにより、エポキシ化されている。エポキシ樹脂の中で最も種類が多いのはグリシジルエーテル形であり接着剤としても広く使用されている。エポキシ樹脂を主成分としたエポキシ樹脂系接着剤の接着特性は、

エポキシ樹脂、硬化剤、改質剤、希釈剤、充填剤などの配合によって決まってくるが、一般に金属、ガラス、陶器、石材、プラスチックなどの非多孔質な被着材によく接着する。また硬化時のガス発生、硬化収縮が少なく、接着剤自体の分子凝集力が大きく、さらに耐熱性、耐湿性、耐薬品性、耐溶剤性、電気絶縁性などに優れているため、自動車、車両、航空宇宙、エレクトロニクス、土木建築など広範囲の産業で応用されている。

#### (2) 変性エポキシ樹脂

エポキシ樹脂は構造用接着剤の主成分としてよく用いられる。エポキシ樹脂は図6.1のようにエピービス形のほか、ポリオキシプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリグリシジルエーテル、テトラグリシジルエーテル、ウレタン変性など種々のエポキシ樹脂がある。いずれも分子中にエポキシ基が2つ以上あり、表6.2に示すような変性ポリアミン、ポリアミド、ポリサルファイドなど室温硬化形硬化剤と組み合わせるほか、BF<sub>3</sub>-アミン錯体有機酸ジヒドラジド、イミダゾールおよびイミダゾール類の金属錯体、アミンイミド、イミダゾールブロックイソシアネートなどの加熱硬化形硬化剤と組み合わせて使用されている。

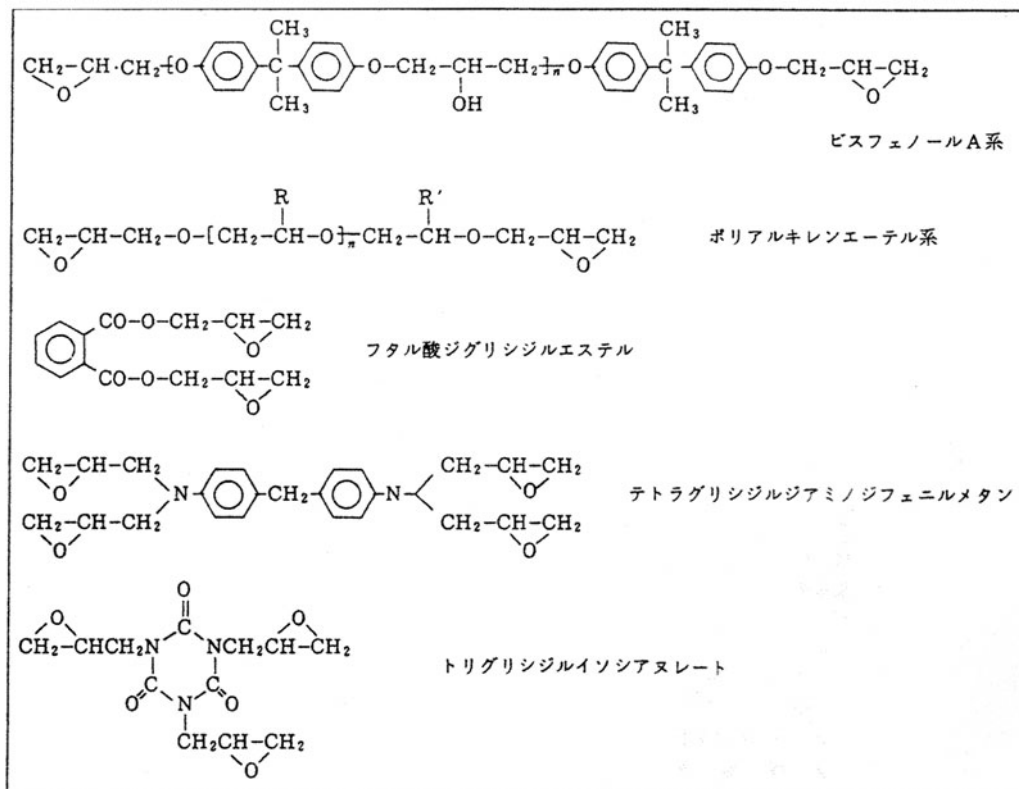


図6.1 各種エポキシ樹脂<sup>1)、18)</sup>

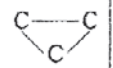
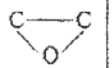
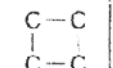
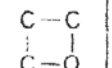
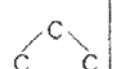
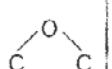
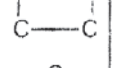
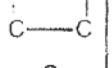
表 6.2 主な室温硬化形の種類<sup>1), 12)</sup>

種 類	特 徴 (例)
脂肪族ポリアミン	鎖状脂肪族 一般に、ポットライフが短く発熱が大きい、添加範囲が狭く皮膚障害のおそれがある。 ジエチレントリアミン、トリエチレントラミン、ジエチルミノプロピルアミン、ポリオキシプロピレンアミン
	環状脂肪族 直鎖脂肪族に比べ発熱が小さく熱変形温度も130~150℃と比較的大きい、無色透明。 イソフォロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン
	脂肪芳香族 低粘度で耐熱性に優れているが、空気中の炭酸ガスを吸収しやすい。 キシリレンジアミン
複素環ジアミン	脂肪族ポリアミンに比べ毒性が少なく可換性に富み、吸湿性、揮発性が少なく接着性が良好である。
ポリアミド樹脂	ダイマー酸とポリアミンとの反応物で硬化収縮は小さく、接着性が良好である。揮発性がほとんどなく毒性がない。可使時間が長く添加範囲も広く取り扱いが容易で室温硬化形として広く用いられている。脂肪族とポリアミンとの反応で硬化が速いアミドアミン樹脂もある。
変性ポリアミン	ポリアミンを変性してエポキシ樹脂との相溶性、毒性、揮発性、吸湿性、低温硬化性、接着性を改良している。変性としては、エポキシ付加、チオ尿素付加、マンニヒ反応、マイケル付加、ケトンとの縮合などがある。
ポリメルカプタン	超速硬化性があり、低温硬化性、湿潤面硬化性に優れている。3級アミンと併用
ポリサルファイド	可換性付与剤を兼ねた硬化剤で接着性、耐水性、耐アルカリ性が良好である。ポリアミン、イミダゾール、3級アミンと併用
末端アミン反応性ポリマー (硬化促進剤)	高粘度で作業性に難点があるが、接着性、耐水性が良好である。 アルコール、フェノール、トリフェニルホスフェート、3級アミン、イミダゾール

(3) エポキシ基の反応

エポキシ樹脂の特徴はエポキシ基の高い反応性にあるが、これは非常に大きな3員環の歪エネルギーと片寄りに起因している。オキシラン環とシクロアルカン環の環状化合物の構造とひずみエネルギーの関係は表6.3のとおりで、環ひずみエネルギーは3員環で最大、次に4員環、さらに5員環、6員環と急速に低下している。

表 6.3 環状構造の歪エネルギー<sup>2)</sup>

シクロアルカン環	ひずみエネルギー (kcal/mol)	オキシラン環	ひずみエネルギー (kcal/mol)
	27.43		27.28
	26.04		25.51
	6.05		5.63
	-0.02		1.16

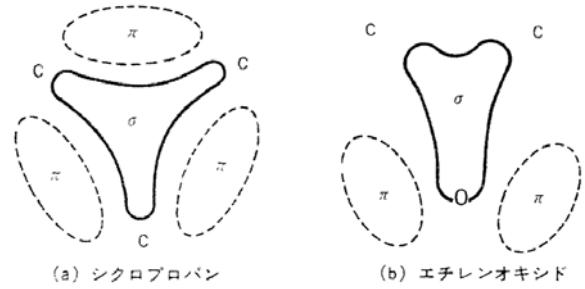


図 6.2 シクロプロパンとエチレンオキシドの電子分布比較<sup>2)</sup>

図 6.2 はシクロプロパンとオキシラン環は共に3員環であり、環ひずみエネルギーは類似しているが、電荷の分布をみるとシクロプロパンでは電荷が均一に分布しているが、エチレンオキシドでは電荷が著しく酸素原子側に片寄っている。この電荷の片寄りが、シクロプロパンとエチレンオキシドの大きな反応性の差のもとになっている。

図 6.3 に、自動車のドラムブレーキライニングなどに使用されているエラストマー変性フェノリック系接着剤におけるフェノリックエラストマー比と、せん断接着強さ、はく離接着強さとの関係を示す。航空機構造用接着剤は表 6.4 に示す米国連邦規格 MMM-A-132B に合格している接着剤が適用され、以前はナイロン・エポキシ、ビニル・フェノリックなど 177℃ 硬化タイプも用いられていたが今日では 121℃ 硬化タイプの変性エポキシが主流となっている。さらに、ポリイミド、ビスマレイミド、ポリイミドスルホンなど耐熱性に優れている接着剤も適用されている。構造用接着剤の主成分としてよく用いられるエポキシ樹脂は、ハイカーCTBN を少量添加して海島構造にして強靱化したり、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドなどのスーパーエンブラとのポリマーアロイによりエポキシ樹脂を改質したりして使用される。またコア/シェルアクリル微粒子のように、はじめから架橋ゴム/エラストマーを調整しておき、これをエポキシ樹脂に分散させて強靱化したものが応用されている。航空機用に採用されている接着特性として、表 6.5 にニトリル・エポキシの性能を示す。

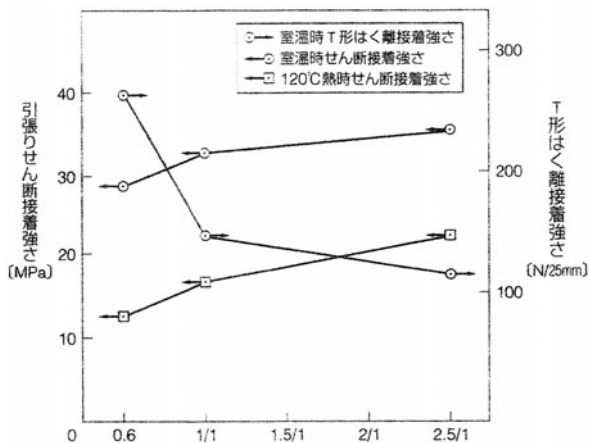


図 6.3 フェノリック/エラストマー比と接着特性<sup>1)</sup>

表 6.4 FS MMM-A-132B 米国連邦規格の概要<sup>4)</sup>

試験項目	試験条件	タイプ I			タイプ II	タイプ III	タイプ IV
		クラス 1	クラス 2	クラス 3			
引張せん断強さ (MPa)	24±2.8°C	37.73	24.01	20.58	18.82	18.82	18.82
	82±2.8°C, 10分	18.82	13.72	13.72	—	—	—
	149±2.8°C, 10分	—	—	—	15.44	13.72	13.72
	149±2.8°C, 192時間	—	—	—	15.44	13.72	13.72
	260±2.8°C, 10分	—	—	—	—	12.69	12.69
	260±2.8°C, 192時間	—	—	—	—	—	6.86
	-55±2.8°C, 10分	37.73	24.01	20.58	18.82	18.82	18.82
	24±2.8°C (49±2.8°C 95% RH 30日後)	30.87	22.34	18.82	18.82	17.15	17.15
	24±2.8°C (21±2.8~27±2.8°C 浸せき <sup>(1)</sup> 7日後)	30.87	22.34	18.82	18.82	17.15	17.15
Tはく離強さ (kN/m)	24±2.8°C	8.8	3.5	—	—	—	—
ブリストア試験 (MPa)	24±2.8°C	30.87	22.34	—	—	—	—
疲労強さ	24±2.8°C	5.12 MPa で 10 <sup>7</sup> サイクル					
クリープ破壊	24±2.8°C, 10.98 MPa	192 時間後のクリープ変形 0.381 mm 以下					
	82±2.8°C, 5.49 MPa	192 時間後のクリープ変形 0.381 mm			—	—	—
	149±2.8°C, 5.49 MPa	—	—	—	192 時間後のクリープ変形 0.381 mm		
	260±2.8°C, 5.49 MPa	—	—	—	—	—	192 時間後のクリープ変形 0.381 mm

注 (1) 浸せき液: JP-4 (ジェットエンジン油), 不凍液, 作動油, 標準試験油

表 6.5 ニトリル・エポキシの接着特性<sup>6)</sup>

試験項目および試験条件	規格値	測定値		
引張せん断接着強さ (MPa)	24±2.8°C	17.25	43.27	
	82±2.8°C	8.62	32.43	
	-55±2.8°C	17.25	47.06	
疲労強さ	24±2.8°C	5.17 MPa, 10 <sup>7</sup> サイクル	破壊なし	
クリープ破壊 (mm)	24±2.8°C, 11.04 MPa, 192 時間	最大変形 0.38 mm	0.0036	
	82±2.8°C, 5.52 MPa, 192 時間	最大変形 0.38 mm	0.0122	
引張せん断接着強さ (MPa)	塩水噴霧 30 日	24±2.8°C	15.52	43.92
	50°C, 100% RH 30 日	24±2.8°C	15.52	44.40
	JP-4 (MIL-J-5624) 7 日浸せき	24±2.8°C	15.52	44.54
	不凍液 (MIL-F-5566) 7 日浸せき	24±2.8°C	15.52	44.13
	作動油 (MIL-H-5606) 7 日浸せき	24±2.8°C	15.52	41.95
	炭化水素液 (TT-S-735) 7 日浸せき	24±2.8°C	15.52	44.51
	蒸留水 30 日浸せき	24±2.8°C	15.52	43.44
	Tはく離 (KN/m)	24±2.8°C	2.64	7.88
ブリストア試験	24±2.8°C	15.52	34.64	

## 6.3 耐熱性接着剤

耐熱性接着剤は表 6.4 の FS=MMMA-132B の各タイプにランクされる接着剤である。

また、超耐熱性として表 6.6 のように分類することもある。レジン I のポリマーはポリベンズイミダゾール、ポリキノキサリン、レジン II はポリイミド、ポリフェニルキノキサリン、レジン III はアセチレン末端ポリイミド、ビスマレイミドなどである。有機の高分子材料として高い耐熱性を有する下記の 6.3.1、6.3.2 に示すポリベンズイミダゾール、ポリイミドなどは、1960 年代に米国 NASA によって接着剤として開発された。また、図 6.4 に各種耐熱性接着剤の接着強さと温度の関係、表 6.7 には縮合系ポリイミドの接着特性を示す。

表 6.6 超耐熱性ポリマーのレンジ<sup>5)、6)、12)</sup>

レンジ	使用温度 (°C)	使用時間	ポリマー (例)
I	538~760	数分	ポリベンズイミダゾール
II	288~371	数百時間	ポリイミド
III	177~232	数千時間	ポリフェニルキノキサリン

### 6.3.1 ポリベンズイミダゾール (PBI)

芳香族ポリベンズイミダゾールは、芳香族テトラミンと芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルとの溶融重縮合によって合成される。接着剤として用いられるものは 2 量体、3 量体の低分子ポリマーであり、加熱、加圧時にフェノールと水が発生する難点があるが、最も耐熱性のある代表的な接着剤である。PBI/カーボンコンポジットは、689°C × 3 分間熱劣化後で室温時の曲げ接着強さの約 18% を保持しているといわれている。

### 6.3.2 ポリイミド (PI)

ポリイミドは、縮合形ポリイミド、熱可塑性形ポリイミド、付加形ポリイミドに大別される。縮合形ポリイミドは、芳香族ジアミンと芳香族酸無水物との反応によって合成される。使用温度 288°C までの付加形ポリイミドと使用温度 371°C まで耐える縮合形ポリイミドの耐熱性接着剤の耐熱特性を表 6.7 に示す。このような耐熱ポリマーは、航空・宇宙産業へプリプレグのマトリックスとして応用されている。超音速旅客機の表面温度は、マッハ 2.0 (コンコルドクラス) で 104°C でありエポキシ樹脂で対応できるが、マッハ 2.4 で 160°C、マッハ 2.7 では 232°C となりエポキシ樹脂



でなくポリイミドなどが一般に用いられている。

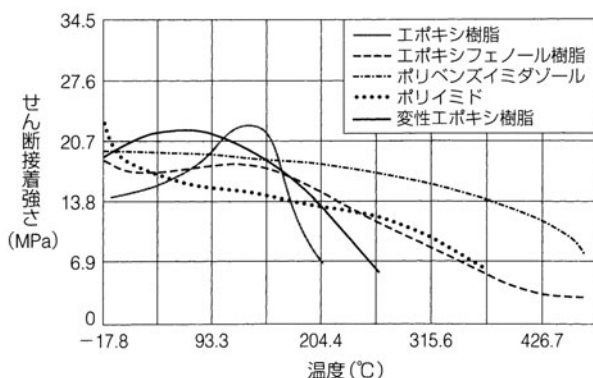


図 6.4 耐熱性接着剤の接着強さと温度<sup>5)</sup>

表 6.7 縮合形ポリイミドの接着特性<sup>6)</sup>

引張接着強さ	6Al-4V チタニウム (1.27 mm)	AvimidN (2.54 mm)
	PSi (MPa)	PSi (MPa)
-55℃	2 900 (20.0)	3 250 (22.4)
24℃	2 570 (17.2)	3 360 (23.2)
177℃	2 200 (15.2)	—
288℃	1 850 (12.8)	2 700 (18.6)
338℃	1 750 (12.1)	2 500 (17.3)
360℃	1 630 (11.2)	—
371℃	1 380 ( 9.5)	1 360 ( 9.4)
391℃	—	1 020 ( 7.0)
371℃熱劣化 75 時間後		
24℃	1 480 (10.2)	—
371℃	1 280 ( 8.8)	—
125 時間後		
24℃	1 300 ( 8.8)	2 690 (18.6)
338℃	1 000 ( 6.9)	1 750 (12.1)
371℃	1 000 ( 6.9)	1 400 ( 9.7)

## 6.4 ゴム・エラストマーによるエポキシ樹脂の強靭化

ゴム・エラストマー添加によりエポキシ樹脂を改質する場合、硬化前は均一相溶しているが、硬化反応の進行とともにスピノーダル分解が起き、相分離が始まり最終的にはエポキシマトリックス中に改質剤粒子が分散した海島形マイクロ相分離構造を形成する。

図 6.5 に示すようにマイクロ相分離系によるエポキシ樹脂の強靭化を支配する因子としてはマトリックス中に分散させるゴム・エラストマーの性質や分散粒子の大きさ、容積分率、界面でのマトリックス樹脂との結合の有無などがある。またエポキシ樹脂マトリックスの架橋密度(延性)も大きく影響する。有効な改質をするためには、改質剤の選択{Tg、溶解度パラメータ(SP)、反応性基の有無などを基準としてきめる}とともに添加量、硬化条件などを最適化しマイクロ相分

離構造の発現をコントロールすることが必要である。(図 6.6 参照)

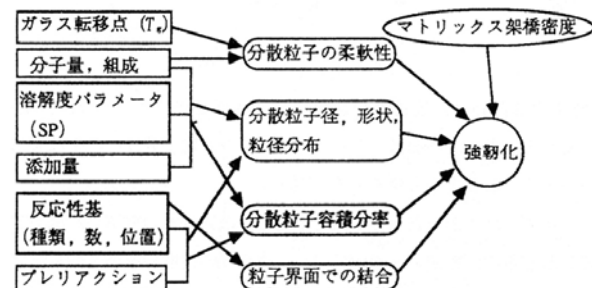


図 6.5 エラストマー改質剤によるマイクロ相分離形強靭化に影響を与える因子<sup>7)</sup>

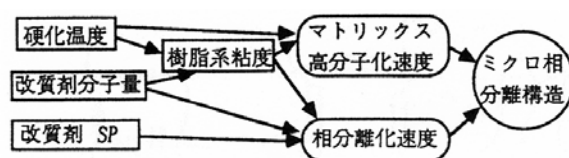


図 6.6 ミクロ相分離構造のコントロール<sup>7)</sup>

### 6.4.1 ニトリル・エポキシ

ニトリルゴムはエポキシ樹脂との相溶性が良好であり、複合形接着剤に用いられる。特に構造用接着剤としては、図 6.7 に示すカルボキシル基末端液状ニトリル(CTBN)による変性が有効であり、表 6.8 に示す数多くの商品が市販されている。CTBN をエポキシ樹脂に 5~15phr 添加することにより、硬さ、熱変形温度(HDT: heat distortion temperature)などの特性を損なうことなしに破壊エネルギーを 10 倍以上高められるようになった。CTBN を添加することにより海島相による不均一構造ができ、エポキシ樹脂自体の特性を変化させずに強靭化することが解明されている。ゴム粒子の大きさは  $10^{-2} \sim 10^2 \mu\text{m}$  のほぼ均一分散である。複合形接着剤の代表的な特性を表 6.9 に示す。

ニトリル・エポキシはナイロン・エポキシのように、ハニカムに使用するとよく接着するので、構造用軽量パネルの制作の場合、端部の接合とハニカムに使用することができる。

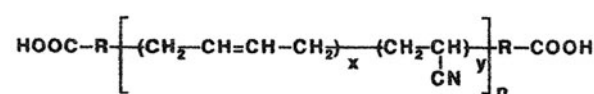


図 6.7 カルボキシル基末端 CTBN の構造式(ハイカー CTBN)<sup>7)</sup>

表 6.8 反応性液状ポリマー<sup>1)、12)</sup>

グレード	骨格鎖	末端基	AN%	EPHR* <sup>1</sup>	官能数	分子量	粘度* <sup>2</sup> (CPS)
Hycar CTB 2000×162	ブ タ ジ エ ン	-COOH	—	0.048	1.9	4000	5×10 <sup>4</sup>
Hycar CTBN 1300×15	ブタジエン・アクリロニトリル	-COOH	10	0.055	1.9	3400	8×10 <sup>4</sup>
Hycar CTBN 1300×8	ブタジエン・アクリロニトリル	-COOH	18	0.055	1.9	3400	12×10 <sup>4</sup>
Hycar CTBNX 1300×9	ブタジエン・アクリロニトリル	-COOH	18	0.072	2.4	3400	14×10 <sup>4</sup>
Hycar CTBN 1300×13	ブタジエン・アクリロニトリル	-COOH	27	0.055	1.9	3400	65×10 <sup>4</sup>
Hycar VTBN 1300×14	ブタジエン・アクリロニトリル	-CH=CH <sub>2</sub>	18	0.055	1.9	3400	20×10 <sup>4</sup>
Hycar ATBN 1300×16	ブタジエン・アクリロニトリル	-NH <sub>2</sub>	18	0.055	1.9	3400	19×10 <sup>4</sup>

表 6.9 エポキシ・ニトリルの接着特性<sup>8)</sup>

試験項目	試験条件	測定値
引張りせん断接着強さ	24℃	21.2MPa
	82℃	18.7MPa
	-55℃	21.5MPa
	塩水噴霧30日	19.9MPa
	高温高湿30日	19.7MPa
T形はく離強さ	24℃	0.21 KN/25mm
フラットワイズ強さ	ペーパハニカムコア	1.1MPa, 母材材破
	アルミハニカムコア	4.7MPa
疲労強さ	24℃ 5.2MPa, 10 <sup>7</sup> サイクル	破壊なし
クリープ強さ	24℃, 11.1MPa	0.127mm
	82℃, 5.5MPa 複合サイクル	0.201mm 0.151mm
デッドロード強さ	70℃, 95%RH 2.0MPa	570時間

### 6.4.2 微粒子分散系エポキシ樹脂

従来のゴム変性エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂と相溶性の良いハイカーCTBNなど液状ゴムを用いて、エポキシ樹脂と均一に相溶させて使用し、硬化剤と混合後の硬化過程に徐々に相分離し、最終硬化物として海島構造にしていた。前述したようにこの方法は、硬化剤の種類や硬化条件などによりゴム相の相分離状態が微妙に変化するため、安定して一定の海島構造を得ることができない難点があった。この改良として、アクリルゴムなどの架橋ゴムの微粒子をあらかじめエポキシ樹脂中に分散させて、安定した海島構造を得る方法もある。(図 6.8 参照)

ポリアクリル酸ブチルのコアとポリメタクリル酸メチルのシェルからなるコアシェル形微粒子をエポキシ樹脂中に分散させて改質している。この系ではエポキシ樹脂と親和性の高いシェル部が溶解して消失し、ポリアクリル酸ブチルコア粒子がマトリックス中に分散したムクロ相分離構造を形成しており、硬化樹脂のTgを低下させずに弾性率、内部応力を低減すること

ができる。コア部としてエチレングリコールジメタクリラート (EGDM:5モル%)で架橋したアクリルゴムを使用すると、より効果的に内部応力の低下が達成される。

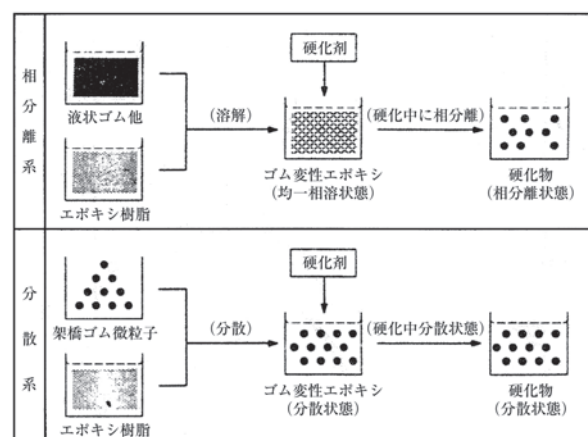


図 6.8 相分離系と分散系ゴム変性エポキシ樹脂の比較<sup>14)</sup>

### 6.4.3 熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合構成による複合材料の高靱性化

航空機の先進複合材料として、炭素繊維強化プラスチック (CFRP) が広く応用されてきている。近年、ポリアミド系熱可塑性樹脂微粒子/エポキシ樹脂によるCFRPの高靱性化が、東レのグループにより達成されている。シート状プリプレを積層した成形品では、成形品が外力を受けてひずんだ場合、積層層間に応力が集中する。CFRPが低速度の衝撃を受けると衝撃を受けた表面の損傷はわずかでもCFRPの内部で層間はく離が起り残存圧縮強度は著しく低下する。この原因は前述の応力集中に由来することから、CFRP特有の高靱性化の手段として層間を高靱性化する方法が開発された。図 6.9 に示したようにプリプレ

グシートの表裏に高靱性ポリアミド系微粒子を局在化させて、層間の靱性を向上させることにより CFRP の層間はく離を大幅に抑制された。この方法で作製した CFRP はボーイング 777 の一次構造材である尾翼トルクボックス及び床下のフロアビーム材として採用されている。また、最新のボーイング 787 では、同一系統の先進複合材料が一次構造材料として適用されている。さらに、自動車部品や風力発電装置の羽などの分野で重要な役割が期待されている。

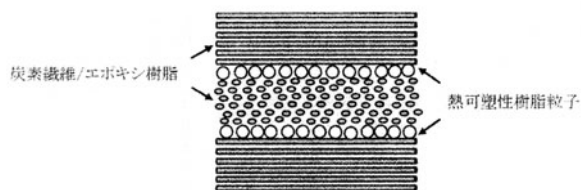


図 6.9 熱可塑性樹脂粒子による高靱性プリプレグのコンセプト<sup>10)</sup>

## 6.5 複合形構造用接着剤

構造用接着剤の中で主成分として熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂との接点ともいえる複合形接着剤の代表的な種類、接着特性について解説する。

### 6.5.1 ビニル・フェノリック系

ビニル・フェノリック系接着剤は、第二次世界大戦中に開発され実用化された最初の構造用接着剤である。ビニル・フェノリック系接着剤はビニル樹脂とフェノール樹脂の複合形接着剤であり、ビニル樹脂としては、主にポリビニルホルマールとポリビニルブチラールが使用される。フェノール樹脂としては主にレゾールタイプのフェノール樹脂が使用される。ビニル・フェノリック系の特性はビニル樹脂の種類とフェノール樹脂に対する混合比によって大きく変化する。アセタール樹脂はホルマール系のほうがブチラール系より硬いため、ホルマール系はブチラール系に比べ、高温における引張りせん断強さとクリープ抵抗性が大きく、はく離接着強さが小さい。逆に、ブチラール系のほうが低温はく離接着強さや耐衝撃性に優れる。フェノール樹脂の割合が多くなると、架橋密度が大きくなり、耐熱性は上がるが、室温における接着強さは低下する。ビニル・フェノリック系接着剤の硬化条件は各成分、特にフェノール樹脂の性質に大きく依存し、硬化中に水を遊離する。

従って、通常 140℃ 以上の温度で、0.3~1.5MPa 程

度の加圧をしながら硬化させる。

ビニル・フェノリック系接着剤は金属、木材、熱硬化プラスチック、ガラスなどの接着接合に用いられ、工業的には航空機の金属構造、ハニカムサンドイッチ構造、プリント配線の作製などに用いられている。

図 6.10 はビニルアセタールとフェノール樹脂の混合比と耐熱接着強さの関係を示している。10:7 の曲線はビニルアセタール 10 に対してフェノール樹脂が 7 の割合で混合したもので、フェノール樹脂が多くなるとせん断耐熱接着強さが増加していることが分かる。

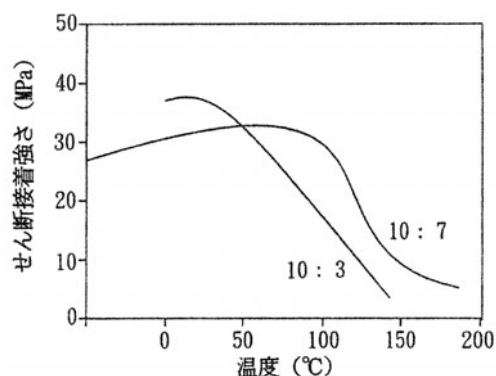


図 6.10 ビニルアセタール:フェノール樹脂の混合比 (硬化条件: 177℃×1 時間)<sup>8)</sup>

### 6.5.2 ニトリル・フェノリック系

ニトリル・フェノリック系接着剤は、ニトリルゴム (ブタジエンとアクリロニトリル共重合体) とフェノール樹脂との複合形接着剤である。

通常フィルム状、あるいは一成分系の溶液形として用いられている。ニトリル・フェノリック系接着剤は、一般に耐振動・衝撃性に優れる。また薬品、油、溶剤などに強く加工が容易のため、わが国においては古くからドラムブレーキライニング用接着剤として応用されている代表的な接着剤である。N. J. Delollis は、構造用接着剤接合の耐久性: レビューで、次のようにニトリル・フェノリック系について解説している。「室温、中温硬化形エポキシ、ニトリル・フェノリック、ナイロン・エポキシ、ニトリル・エポキシ、エポキシ・フェノリック、ビニル・フェノリック、アクリル、シリコンエラストマーなどで接着した接合物をマイアミ、フロリダ、パナマなどで 2~8 年長期暴露試験した結果と促進劣化させた試験結果を接着剤基材別にまとめている。その中で ASTM D-1002 に準拠したせん断接着強さ試験片を、蒸留水で 2 年間浸漬および 93% 以上の相対湿度下 31~65℃×48 時間



サイクルを2年間屋外暴露でも接着強さが最も安定した接着剤であると報告している」。ニトリル・フェノリック系は、構造用接着剤の中でオールドタイプになるが、せん断、はく離、曲げ接着強さのほか、耐熱性、耐水性、耐薬品性のバランスがとれた接着剤である。なお、ニトリル・フェノリック系が高い耐熱劣化性を示す理由は、ニトリルゴムのブタジエン成分が金属面と熱的に安定な錯体を形成し、これが金属、特に鋼のフェノール樹脂に対する劣化を防止するためと説明されている。ニトリル・フェノリック系接着剤の接着強さと温度の関係を表 6.10 に、他の種類の接着剤と比較した代表的な接着特性を表 6.11 に示す。

表 6.10 ニトリル・フェノリック系接着剤の接着強さと温度との関係<sup>16)</sup>

温度 (°C)	-30	-20	-10	0	25	100	150	200	250
引張りせん断接着強さ (MPa)	26.3	26.1	26.3	22.5	17.7	7.6	5.9	4.4	3.9

(注) ニトリル・フェノリック：ドラムブレーキ用接着剤、接着試験方法：JIS K 6850 に準拠

表 6.11 エラストマー変性構造用接着剤<sup>16)</sup>

タイプ	室温時 T 形はく離強さ (KN/m)	室温時せん断強さ (MPa)
ビニル・フェノリック	2.4~6.0	20~31
ニトリル・フェノリック	2.4~10.4	20~31
120°C 硬化 CTBN - エポキシ	4.4~13.1	27~47
室温硬化 CTBN - エポキシ	3.2~7.0	27~37
変性アクリル	2.0~6.0	29~32
強靱化ポリイミド	0.7~1.1	12~19

### 6.5.3 ナイロン・エポキシ

エポキシ樹脂系接着剤は、金属、プラスチック、コンクリート、ガラスなどの被着材によく接着する接着剤である。硬化物は高い強度、良好な耐久性があるが、単純な形では靱性がなく極めて脆い。これを改良するために熱可塑性樹脂との複合化は最も一般的な、かつ有効な手法である。ここでははく離接着強さが良好なナイロン・エポキシについて述べる。

ナイロン・エポキシ樹脂系接着剤はエポキシ樹脂とナイロンおよび硬化剤とのブレンドである。ナイロンはアルコールまたは混合溶剤に溶解する可溶性ナイ

ロンで、N-メチルメトキシナイロン、ナイロン6、6/10 および 6/6 の三次元ポリマーが用いられる。このようなナイロンは一般にエポキシ樹脂と良好な相溶性をもつことが知られている。接着剤はナイロンの熱アルコール溶液にエポキシ樹脂を加え、室温に冷却して触媒を加える。この溶液をフィルム状あるいはテープ状に成形する。硬化条件は通常1時間以内に177°Cまで昇温し、この温度で1時間加熱する。接着剤フィルムは硬化前はかなり軟化するため、接着面がずれない程度の加圧が必要である。表 6.12 に各種接着剤の代表的特性値を示す。特にナイロン・エポキシ系ははく離強さに優れ、T形はく離強さ、サンドイッチはく離強さともに高い。この接着剤のもう一つの特徴は、-240°Cの低温で良好な接着強さを保持することである。また金属の接着に優れた性能を有し、チタン同士の接着で34.3MPa、マグネシウム、アルミニウムの接着では27.5MPaのせん断接着強さを示す。ナイロン・エポキシは、主に航空機の構造用アルミニウムハニカムパネルを作製するのに使われる。端部の金属-金属の部分と金属-表面材-ハニカムの部分の接着能力を高めることにより、設計が単純化できる。この材料では、より軽量のフィルムを作ることが可能であり、そのはく離とせん断強さが大きいいため、設計の安全率をより大きくとることができる。また、ナイロン・エポキシは高いはく離強さと衝撃抵抗が要求される金属と金属の接着に有用である。

### 6.5.4 反応性アクリル系

構造用に使用されるアクリル系接着剤は一般に第二世代アクリル系接着剤、あるいはSGA (Second Generation Acrylic Adhesive) と呼ばれている。1970年代デュポン社が商品化した反応形のアクリル系接着剤がその始まりである。第2世代とは、従来のアクリル系接着剤に対して、耐熱性、耐衝撃性等の性能が優れ、それ以前のものとは区別するために用いられた。この接着剤の構成成分はポリマーであるエラストマー、それを溶解するアクリルモノマー、それを硬化させる重合触媒である有機過酸化物、硬化を促進させる還元剤からなる。形態としては、2液タイプが主流である。硬化方法は、被着材の一方の面に重合触媒を含むプライマーを塗布し、もう片面にエラストマー、アクリルモノマー、重合促進剤を含む主剤を塗布する。その両面を貼り合わせると、5分程度で硬化する。また、2液を主剤A、主剤Bに分けるタイプもある。この場合は、主剤Aにはエラストマー、アクリルモノマー、有機過酸化物、主剤Bにはエラストマー、アク

表 6.12 接着剤の種類と特性<sup>9)</sup>

接着剤規格 Type	最高使用 温度 (°C)	接着強さ				圧縮圧力 (MPa)	硬化温度 (°C)
		引張り 重ね せん断 (MPa)	引張り (MPa)	T- ピール (KN/m)	サンド イッチ ピール (KN/m)		
ナイロン-エポキシ MMM-A-132 Type I, Class 1	100~125	41.2		13.1~17.5	35.1	0.1	177
ニトリル-フェノリック MMM-A-132 Type II	175	27.5	54.9	6.13		0.3~0.7	149
ビニル-フェノリック MMM-A-132 Type I, Class 2	100	24.0	20.6	5.25	10.5	1.7	177
エポキシ M I L-A-8623 Type II	100	24.0	27.5	<0.87		接触圧	74
エポキシ-フェノリック MMM-A-132 Type III, IV	260	20.6	41.2	<0.87	5.25	0.2	149
ニトリル-エポキシ	125	34.3		4.37	12.3	0.2	94
ポリイミド	316	13.7	17.2	1.75		0.3~0.7	260

リルモノマー、重合触媒が含まれる。SGA 接着剤はエラストマーを含み、そのエラストマーとアクリルモノマーが化学的に結合し、強靱で、柔軟性のある接着層を形成する。SGA の特徴は、

1) 無溶剤である

二液主剤形は、アクリルモノマー、エラストマー、重合開始剤、還元剤などから成り溶剤を含んでいない。

2) 常温速硬化である

SGA は二液であり、還元剤と重合開始剤が接触することでラジカル重合反応が開始され硬化する。

3) 接着性、耐衝撃性、耐熱性に優れる

4) 油面接着が可能である

5) 二液の配合比や混合がラフでもよく、二液形でありながら作業性がよい

< SGA の接着特性 >

・せん断接着強さ (室温、MPa)

油付、スチール	16~19
同上、177°C × 30分加熱	19~21
溶剤洗浄、研磨なし、スチール	16~21
溶剤洗浄、サンドブラスト、スチール	22~24
衝撃接着強さ (KJ/m <sup>2</sup> )	
- 29°C	2.1~2.9
- 18°C	2.3~2.9
20°C	2.9~3.4
82°C	2.3~2.7

・ T形はく離接着強さ (室温、N /25mm)  
溶剤洗浄、スチール

108~118

< SGA 用途例 >

- スピーカーマグネットの接着
- エレベーターパネルの補強接着
- 車両の内装具の接着
- 金属カーテンウォールの補強接着
- ゴルフクラブの接着

## 6.6 構造用接着剤の応用

### 6.6.1 自動車

自動車用の接着剤を用途別に分類すると、①構造用接着剤、②準構造用接着剤、③非構造用接着剤の三つに分けられる。構造用接着剤は、プレーキライニングやトランスミッションなど自動車の重要な構造部材の接着に適用される。構造部分ほど過酷な条件下にはないが、重要な個所に使われるのが準構造用接着剤で、フードやトランクリッドの外板と補強版との接着に使われる合成ゴム系やビニルプラスチック系 (可塑剤中に塩化ビニル樹脂粉末を分散した接着剤) が主に適用される。しかし昨今の環境問題でビニルプラスチック系はアクリル系などに変更されてきている。非構造用接着剤は内装材や断熱材の接着に適用され、合成ゴム系、反応性ホトメルト、エマルションなどがある。そのほか、粘着剤、粘着テープも多く個所で使われて

いる。

自動車産業にて応用されている構造用・準構造用接着剤はドラムブレーキライニング、ヘッドランプなど自動車部品工場でアッセンブリーされている部品とヘミング用、ウエルドボンド（スポット溶接と接着剤の併用）など自動車生産ラインで使用されるものに大別できる。その製造工程は大きく分けると表 6.13 に示すように、①車体工程、②塗装工程、③組立（艤装）工程に分類される。自動車生産ラインで使用される構造用・準構造用接着剤は表 6.13 の塗装工程の炉の熱源を利用して硬化する油面接着性、導電性などの機能特性を付与した一液形エポキシ樹脂系接着剤やマッシュチック接着剤と艤装工程にて室温硬化するウレタン系のダイレクトグレージングなどがある。

図 6.11 にそれぞれの工程の流れを示す。また表 6.14 には各工程で使用されている主な接着関連材料を示す。

車体工程における接合は以前、スポット溶接をしていたが、現在は接着剤、または接着剤とスポット溶接併用が適用されている。

### (1) ヘミング用一液加熱硬化形エポキシ

フード、ドア、トランクリッドなどのような部品はその端部はほぼ全周にわたってヘミングと呼ばれるかしめ構造が採用されている（図 6.12）。ヘミング部の内側（ドアパネルの内側）は、防錆を目的とした電着塗料の付着が不十分であり、そのままでは塩害の厳しい地区では錆が発生する可能性があり、この対策として 1980 年代はじめの頃から、一液熱硬化形エポキシ系接着剤が使われている。代表的な接着工法としてはプレキユア工法がある。接着剤が塗布されたパネルの部分を加熱して半硬化（仮硬化）させ、スポット溶接を省略する工法である。接着だけで部品を組み立てるとスポットガンの溶接打痕の修正も不要になる。プレキユア工法に用いる接着剤には、加熱によりゾルからゲルに変化して固化するプレゲルタイプ（疑似硬化タイプ）とエポキシ樹脂の一部硬化を伴うプレキユアタイプの 2 種類がある。接着剤のなかには、コアシェルアクリル粒子をエポキシ樹脂に分散させ、プレゲル性と高強度を両立させたものがあり、エポキシ樹脂のタフネス化という意味からも注目されている。一方、プレキユア工法にたいして、接着剤にガラスビーズを分

表 6.13 自動車製造工程の概略 その 1<sup>18)</sup>

	車体組立工程	塗装工程	艤装工程
接着剤の塗布状況	油面鋼板へ接着剤塗布 ●仮接着	表面処理鋼板、ED 面、塗装面へ接着剤塗布 ●シャワー ●中塗り、上塗り ●加熱硬化	塗装鋼板へ接着剤塗布 ●室温硬化

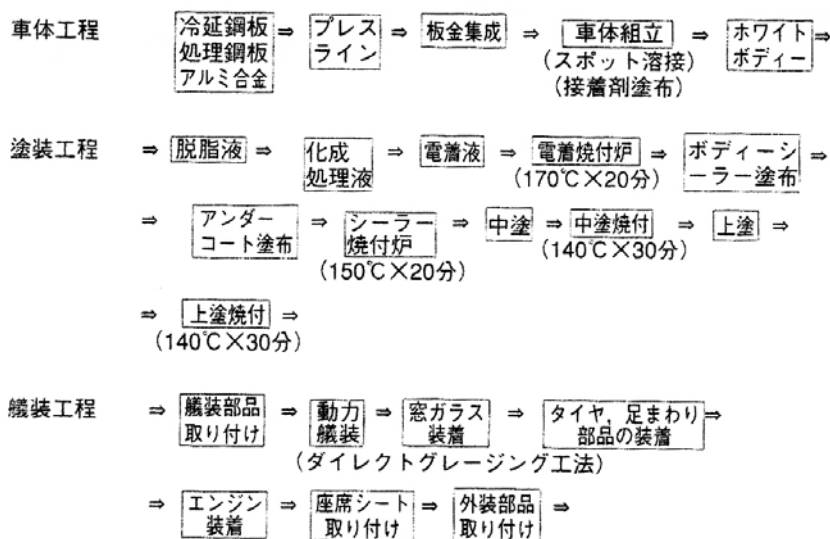


図 6.11 自動車組立ラインの概要 その 2<sup>19)</sup>



表 6.14 代表的な接着関連材料<sup>20)</sup>

	車体工程	塗装工程	儀装工程	内装部品	その他部品
主な被着体	・冷延鋼板 ・処理鋼板 ・アルミニウム合金	・電着塗装鋼板	・塗装鋼板 ・ガラス ・各種プラスチック ・各種合成ゴム	・各種プラスチック ・フェルト織物 ・木質ボード	・ガラス、焼結合金 ・各種鋼板、紙 ・各種プラスチック
主な接着剤 シーリング材	・ヘミング用接着剤 ・ウエルドボンド接着剤 ・スポットシーラー ・マスチック接着剤 ・板金補強材 ・高剛性発泡充填材	・ボディシーラー ・アンダーコート ・耐チップング塗料 ・塗布型制振材	・ダイレクトグレージ ング用接着剤 ・ドアインサイドスク リーンシーラー ・サイドモール用接着剤 ・ウェザオストリップ用 接着剤 ・高剛性発泡充填材	・成型天井用接着剤 ・ドアトリム用接着 剤 ・座席シート用接着 剤 ・フロアマット用接 着剤	・ランプ用接着剤 ・ブレーキ用接着剤 ・フィルター用接着剤 ・駆動用ガスケット ・各種ガスケット
主な素材	・エポキシ樹脂系 ・合成ゴム系 ・合成ゴム/ 塩化ビニル系	・塩化ビニル樹脂 ・アクリル樹脂 ・ウレタン樹脂 ・アクリル共重 合エマルジョン	・ウレタン系 ・ブチル系 ・粘着テープ ・合成ゴム系	・合成ゴム系溶剤形 ・アクリルエマルシ ョン ・合成ゴム系ホット メルト ・ウレタンエマルシ ョン	・エポキシ樹脂系 ・フェノール樹脂系 ・PVC系 ・合成ゴム系ホットメ ルト ・シリコーン ・ウレタン系

散しておき、ヘミング時にガラスビーズを鋼板面に食い込ませて、パネルを仮固定する方法もある。ヘミング部の仮止め工法における変遷を次に示す。

- ① 当初はヘミング部の仮止めとして、スポット溶接後、仕上げして次工程へ
- ② プレキュア工法（仕上げなし）、次工程へ
- ③ ガラスビーズ工法、次工程へと簡略されてきている

ガラスビーズがヘミング時に圧縮力によってパネルに食い込みパネルの動きを止める工法である。

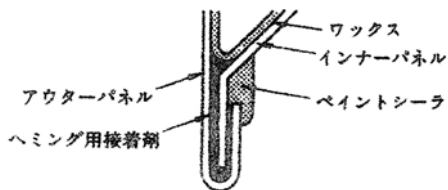


図 6.12 ヘミング部の構造<sup>20)</sup>

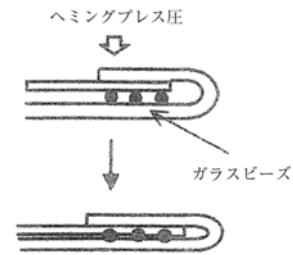


図 6.13 ヘミング部のガラスビーズ工法<sup>20)</sup>

### (2) 構造用接着剤

構造用接着剤は構造上あるいは外観上からスポット溶接ができない部位や、車体の剛性や強度を向上させるために骨格部材やパネルのフランジ部などの接合にスポット溶接を併用して用いられる。一般に接着とスポット溶接を併用するウエルドボンド工法と呼ばれ、接着剤はヘミング用接着剤と同類のエポキシ樹脂系接着剤が用いられる。ウエルドボンド工法は車体剛性の向上に効果あり、同時に軽量化を図る手段でもあることが（社）自動車技術会「構造接着技術特設委員会」の共同実験で確認されており、2000年以降の欧州車には積極的に採用されている。

### (3) マスチック接着剤

マスチック接着剤はボンネット、トランクリッド、ルーフ、ドアなどのアウターパネルとインナーパネル、レインフォースの間に点塗布あるいはビード塗布される。目的は緩衝兼剛性の付与であるが、剛性が高

くなると、硬化過程の物性変化とパネルの動きにより微妙な歪が発生するため、材料の設計に当たっては、伸びや硬度を調節することが重要なポイントとなる。素材としては、ゴムに各種の樹脂を加えて変性し、無機物の粉末を配合した粘度の高い溶剤形の接着剤が主流であったが、防錆性能面、環境対応から、現在は塩ビ/合成ゴム系の無溶剤タイプが用いられている。

#### (4) ダイレクトグレージング用接着剤

従来はゴムガスケットを介して窓ガラスを自動車ボデーに装着する方法であったが、接着剤を使用して直接ボデーフランジに接着する方法は1961年GM社が開発して以来、ダイレクトグレージング工法(D/G法)が米国自動車安全基準の規定(ボデーが時速30マイルのスピードで固定された壁に激突した時、フロントガラスの周囲75%以上が保持されていること)をクリアすることから、日本においてもほとんどすべての車種に適用されている。この工法の利点は①外観および車体剛性の向上、②車体デザインの自由度向上、③工程自動化が可能と言った点にある。材料面では初期には3液のポリサルファイド系、2液ウレタン系を経て現在ではほとんどすべて湿気硬化1液ウレタン系接着剤が使用されている。一液ウレタン系接着剤の構成は、当初①ウレタンプレポリマーを主成分とした接着剤、②ガラス用プライマー、③塗装用プライマーより構成されていたが、近年、ホットアプライ形接着剤やプライマーレス接着剤も開発され一部使用されている。図6.15にダイレクトグレージングの工程図を、図6.16にアッセンブリーしたダイレクトグレージングを示す。

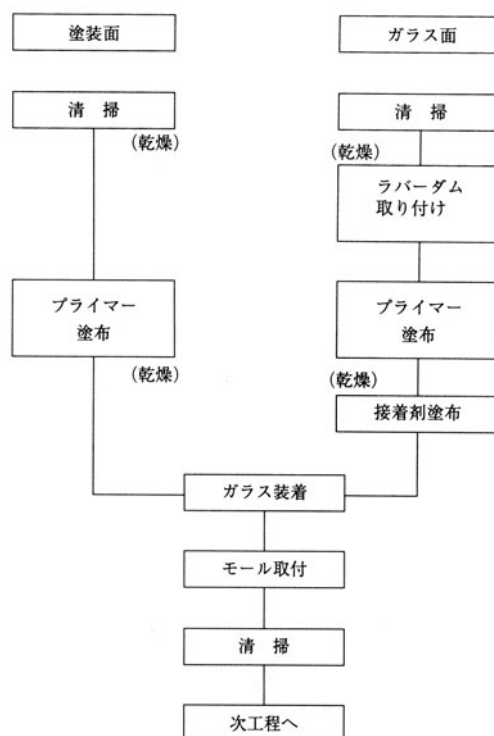


図 6.15 ダイレクトグレージング工程<sup>3)</sup>

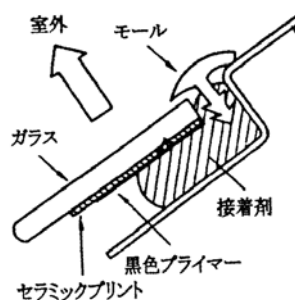


図 6.16 ダイレクトグレージング<sup>18)</sup>

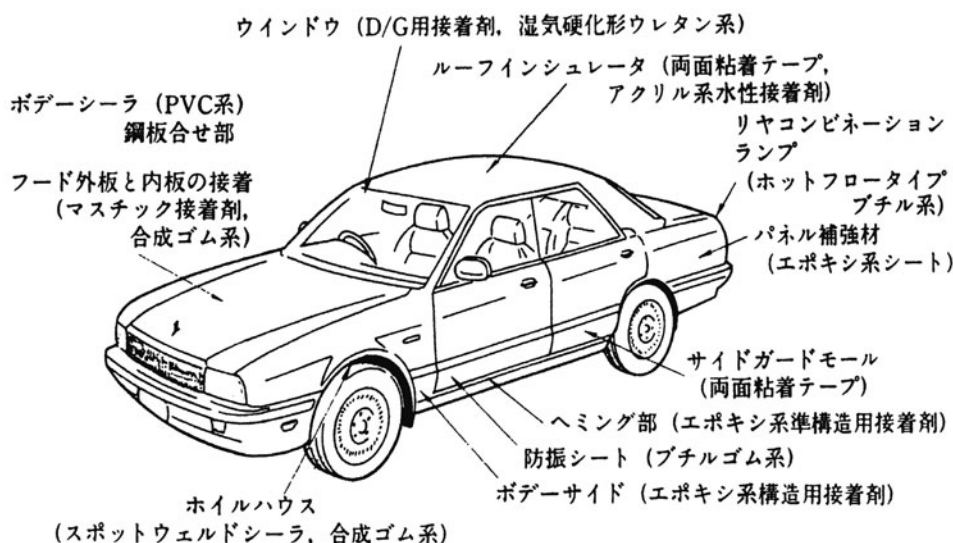


図 6.14 自動車における粘着、接着材料の使用部位<sup>11)</sup>

### (5) ブレーキライニング用加熱硬化形接着剤の接着工程

熱硬化性樹脂を主成分とする加熱硬化形エポキシ樹脂系接着剤やニトリル・フェノリック、ビニル・フェノリックなどの接着工程における留意事例として、ここではドラムブレーキライニングを例にして述べる。

わが国にて構造用接着剤が工業用に本格的に応用されたのは、1960年頃より使用された自動車のドラムブレーキライニング接着接合からである。それ以前はリベットにてブレーキシューとブレーキライニングを接合していたが、軽量・生産性にメリットがある接着接合が採用された。当初、ビニル・フェノリックも使用されていたが、耐熱劣化、耐衝撃性に優れているニトリル・フェノリックが適用された。今日、乗用車のブレーキ接合はすべて接着剤にて接着接合している。わが国で使用されているブレーキシューアッセンブリ用接着剤派の主流は、ディスクブレーキ用は変性フェノール樹脂系であり、ドラムブレーキ用はニトリル・フェノリック系である。ニトリル・フェノリックの構成成分を次に示す。

ニトリル・フェノリックの構成成分

- ニトリルゴム
- フェノール樹脂
- カーボン
- 硬化促進剤
- 老化防止剤
- 溶剤

なお、ビニル・フェノリックの構成成分は、ビニルアセタール樹脂（ホルマール樹脂、ブチラール樹脂）、フェノール樹脂、添加剤、溶剤である。いずれも熱硬化性樹脂（フェノール樹脂）、と熱可塑性樹脂・ゴム系（ビニルアセタール樹脂、ニトリルゴム）の複合形を主成分としている。

#### <接着工程の概要>

ブレーキシュー：

脱脂・防錆処理→化学的または機械的表面処理→プライマー塗布・乾燥

ブレーキライニング：

表面処理ブラッシング→接着剤塗布→接着剤乾燥→治具へ組み付け→加熱硬化接着→仕上げ→検査・試験

#### <接着工程での主な留意点>

##### ①表面処理・プライマー工程

- ブレーキシューの金属面をブラスト処理した場合、金属面に付着したブラストの金属粉をよく取り除かないと接着不良となる。
- 表面処理液の温度・時間の管理不備
- プライマー浸漬後のコンタミ

##### ②接着剤塗布工程

- 不適切な塗布厚
- 接着剤の乾燥不備による発砲

##### ③加熱工程

- 硬化温度、硬化時間による硬化不良（熱時のはく離）
- 硬化圧力不足による接着層の発砲



図 6.17 ドラムブレーキライニングとブレーキシューの接着接合<sup>18)</sup>

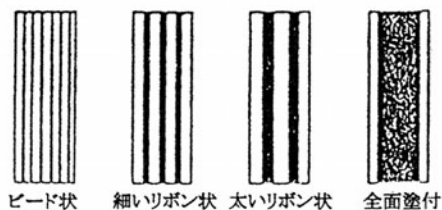


図 6.18 ブレーキライニングへの接着剤塗布状態<sup>18)</sup>

### 6.6.2 鉄道車両

車両の強度部材である鋼体は、材質により鋼製・ステンレス・アルミニウム合金製の3種類であるが、いずれも溶接で組み立てられている。接着剤は主として内装材に対して非構造用接着剤が多用されていたが、近年、鋼体などの構造部材にエポキシ系やアクリル系が適用されている。当初は、東北・上越新幹線車両の床に加熱硬化形のフィルム状変性エポキシ系接着剤で接着したアルミ合金のサンドイッチ構造体が採用され、現在では、種々な新幹線にも応用されている。ハニカムサンドイッチ構造体は、重量のわり非常に強い強度と剛性があり、さらに熱交換作用、断熱作用、平滑度、衝撃吸収作用を持っているので航空機、車両、建材などの軽量構造部材として応用されている。コア材と表面材の接着接合には、主にフィルム状の接着剤が使用されているが変性エポキシを直接ハニカムコアへ連続的に塗布して接着接合できる接着技術も開発し実用化されている。さらに軽量スピード化を要求されている試験中のリニアモーターカーなどにもハニカムサンドイッチ構造体が応用されている。



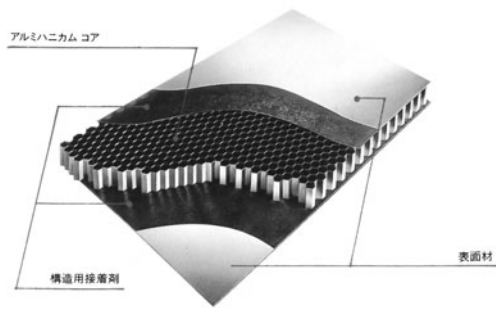


図 6.19 ハニカムサンドイッチパネル材<sup>18)</sup>

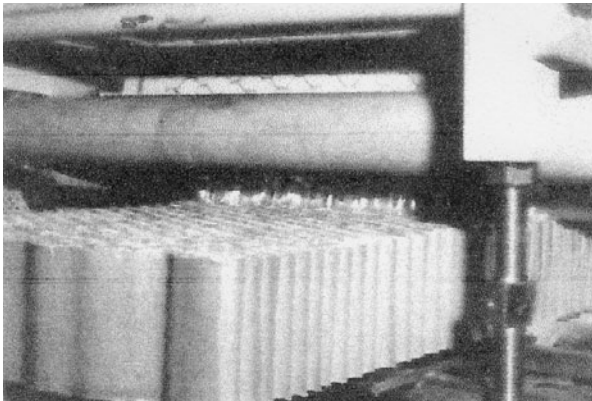


図 6.20 ハニカムへ直接塗工<sup>18)</sup>

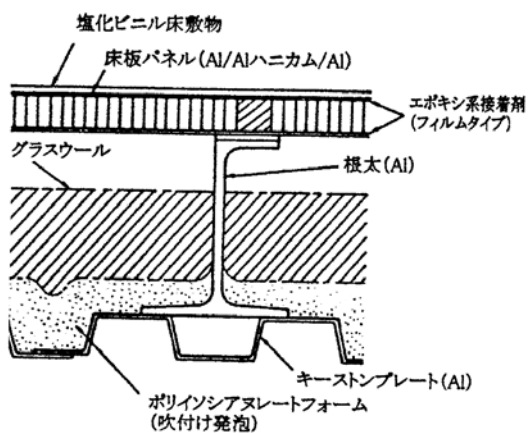


図 6.21 200系新幹線電車の床構造<sup>18)</sup>

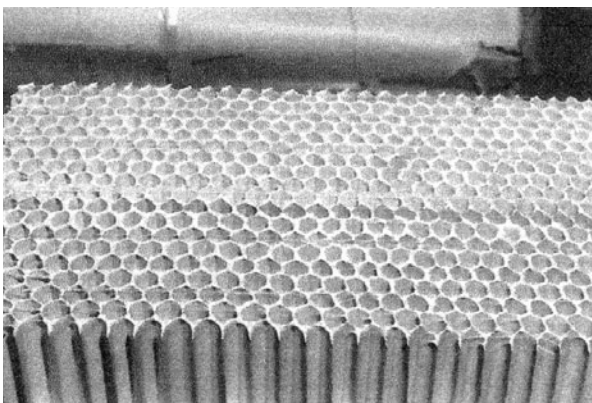


図 6.22 ハニカムへ塗工した状態<sup>18)</sup>

### 6.6.3 電気・電子、建築など工業用の一例

前述した構造用アクリル系接着剤は、速硬化性、良好な油性性などの特徴がありエレベータパネルの補強接着、モーターのマグネットの接着、アルミ・ステンレス建材の接着、金属カーテンウォールの補強接着などに応用されている。また、電子材料用熱可塑性ポリイミドは、プリント配線用として銅箔と熱可塑性ポリイミド層の加熱圧着により接合して、携帯電話用基板材料、ハードディスク用基板材料などへ応用されている。

### 6.6.4 航空機用複合材料への応用

金属が航空機材料として使用されるようになったのは、第一次世界大戦末期からのことであり、それまでは主として木材が使用されていた。金属が使用されるようになったといえ、木製機は第二次世界大戦中でも依然として重要な存在であった。木製機はレーダーにひっかからないという長所を持つ上に、資源の節約にもなったからである。木製練習機の桁、エンジンテスト用のプロプラなどに合板が盛んに使用された。合板製造や合板同士の接着に使用された接着剤は、カゼインやユリア系である。航空機の構造用接着剤は、機体構造材料の発展と共に進歩してきた。航空・宇宙における機体構造材料の変遷は、古くは木、布、ワイヤーであったが、1920～1930年代からのアルミニウム合金が使用されるようになり、それらの機体構造部材に適用された金属構造用接着剤が開発された。表 6.16 に航空機・自動車に応用されてきた金属構造用・準構造用接着剤の歴史を示す。

航空機の接着は歴史的には 1944 年の「ホーネット」(英国デハビランド社、後のオランダ、フォッカー社)への金属と木材の接着が始まりである。接着剤には Redux775 というビニル・フェノリック系の接着剤が適用された。1946 年、エポキシ樹脂が開発され、金属によく接着することが分かり航空機の機体構造の接着、特に先進複合材料のマトリックスに応用されている。炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、炭素繊維を強化材とし、樹脂をマトリックスとする材料で、軽量であり、強度、弾性率などの力学特性に優れているので、航空機体構造材料に利用されている。エポキシ樹脂は、硬化剤の選択によって接着性は異なるが、他の樹脂に比べて接着性能が高く、炭素繊維と炭素繊維とを強固に一体化することができる。さらに、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂など他の熱硬化樹脂に比較して硬化収縮が小さく、揮発物の発生が少なくボイドの少ない緻密の材料が得られる。最近では、

表 6.15 構造用・準構造用接着年表<sup>31)、32)</sup>

1941	Redux 接着剤開発、ビニル・フェノリック系 (Aero Research、英)
1942	Cycleweld (Crysler、米)、ゴム・フェノリック系
1944	デハビランド、ホーネットビニル・フェノリック系、金属/木の接着
1945	Redux で金属/金属、ストリンガー/スキンの接着
1946	エポキシ樹脂系接着剤開発
1949	デハビランド、コメットジェット旅客機初飛行 (英、Redux) 金属/金属
1949	自動車ブレーキライニングの接着 Crysler、ゴム・フェノリック系
1950	米海軍軍用機カトラス、ゴム変性フェノール系で金属スキン/バルサ材コアサンドイッチの接着
1953	FRP 接着構造ボディ (GM、米)
1955	フッカーF27 “フレンドシップ” 民間輸送機金属を汎用化 (蘭、Redux)
1959	自動車トランクリッド内外板接着 (米、Ford、PVC ゴル接着剤使用)
1959	ハニカム構造の出現により接着接合はさらに増加
1960	コンベア B58 ハスラー超音速爆撃機、アルミハニカムサンドイッチ (米、高温用エポキシ・フェノリック系)
1961	自動車窓ガラスとボディフランジの接着シール (米、GM、ポリサルファイド系)
1962	自動車トランクリッド内外板接着 (トヨタ他、クロロブレンゴムマスチック)
1965	アトランティック、アルミハニカム多用、変性エポキシによる接着
1972	ロッキードトライスター変性エポキシによるチタン/アルミの接着
1974	アナトフ An-24 ウエルドボンディング
1975	PABST (Primary Adhesively Bonded Structures Technology) プログラム開始

先進複合材料、特に CFRP の応用技術に関する研究、採用が進み、金属接着は減少する傾向にある。

#### <接着の分類>

航空機に適用される接着接合は、それが機体のどこに適用されるかによって、1次構造用、2次構造用、非構造用に分類される。

- ① 1次構造接着は、もし接着部分が破壊すると構造物全体が破壊にまで至り、機体の飛行そのものに重大な影響を与えるような箇所への適用であり、胴体、主翼、尾翼、動翼等の接着が該当する。
- ② 2次構造接着は、接着部分の破壊が直接機体の飛行に影響を及ぼすわけではないが、その構造物の機能に支障をきたし、接着強さの面でかなり高い性能が要求される箇所への適用であり、床パネル、フェアリング等の接着が該当する。
- ③ 非構造接着剤は、接着部分がたとえはがれたとしても、他の構造物への支障はなく、比較的接着強さ要求の低い箇所への適用であり、内装、ネーム、プレート等の接着が該当する。

PABST プログラム (Primary Adhesively Bonded Structures Technology) の研究においては、構造重量の 15% 軽減と生産コストの 20% 低減を目標に、そ

の手段として接着接合を航空機の主構造に適用する研究を実施した。その中で、実機レベルでの試験に用いられたマクダネルダグラス社の YC - 15 型機の胴体構造を研究対象として外板とストリンガーの接着接合にエポキシ樹脂系接着剤とプライマーの接着システムが用いられ、表面処理および接着剤とプライマーの組み合わせが重要であることが確かめられた。1960 年代後半、米国空軍材料研究所が中心となって戦闘機構造部用複合材料とし検討され、F - 14 の二次構造材の一部に初めて使用された。その後、F - 18 では一次構造材に应用され F - 22 ではアルミ、チタンなどの機体構成材料の 24% が複合材料である。民間機においては、1983 年就航したボーイング社の B 767 では方向舵や補助翼の一部などへ採用されたのみであったが、B777 では、炭素繊維 - エポキシ樹脂 / ポリアミド系微粒子による高強靱性プリプレグを用いて尾翼トルクボックス、床下のフロアビームさらに B 787 の主翼、胴体などに应用され機体の 50% は軽量の炭素繊維複合材であると言われている。また、エアバス社の A 320 では、垂直、水平尾翼の一次構造材に、超大型機 A 380 では、全構造材料 180 トンのうち、アルミ合金が 63%、先進複合材料 19%、チタンなど非アルミ金属 10%、グレア 4% と大量の複合材料が適用され



表 6.16 種々の航空機における複合材料の適用箇所<sup>25)</sup>

複合材料部位	F-14	F-15	F-18	AV-8B	DC-10 Demo	L-1011 Demo	B-737	B-757	B-767	Lear Fan2100
ドア	○		○	○				○	○	○
方向舵		○		○	○			○	○	○
昇降舵								○	○	○
垂直尾翼		○	○	○	○	○				○
水平尾翼	○	○	○	○			○			○
補助翼				○		○		○	○	
スポイラー							○	○	○	
フラップ				○				○		○
ウイングボックス			○	○						○
胴体				○						○
その他	フェアリング	スピードブレーキ	スピードブレーキ, フェアリング	フェアリング		フェアリング		フェアリング	フェアリング	プロペラブレード

大幅な減量を達成している。

複合材料は、あらかじめ織物あるいは一方向に引き揃えられた強化繊維に樹脂を含浸させたシート状のプリプレグを作製し、これを積層してオートクレーブで加熱、加圧により硬化させる成形法とRTM (Resin Transfer Molding) が主に検討されている。プリプレグの成形前は半固体で取り扱いやすく、成形後に優れた機械的特性を発揮するエポキシ樹脂が主流であるが、更に耐熱性を要求される場合、ビスマレイミド、ポリイミドがマトリックス樹脂として使用される。ビスマレイミドの例としてはF-22の翼、胴体やC-17の後部フラッピングフェアリングなどへ応用がある。

<プリプレグ>

プリプレグはガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維などの繊維にマトリックス樹脂を含浸させた半硬化した中間素材である。

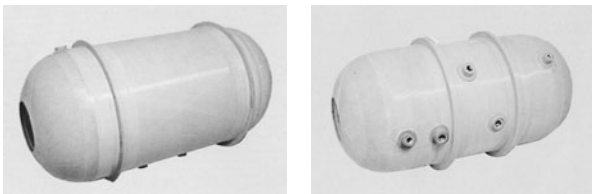


図 6.23 フィラメントワイディング (ボーイング 737 のウォータータンク)<sup>26)</sup>

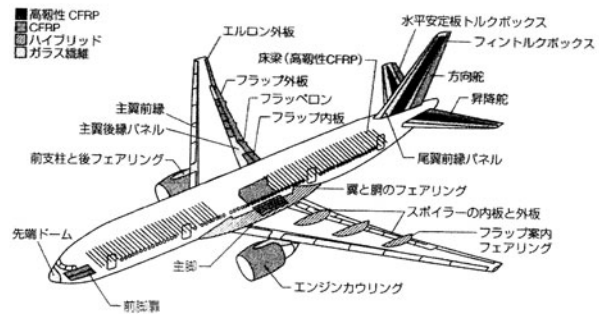
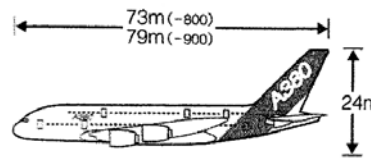


図 6.24 ボーイング 777 機の高分子系複合材料適用部品<sup>21)</sup>



A380 のサイズ

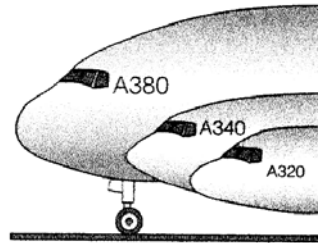


図 6.25 超大型旅客機 A380 と A320・A340 とのサイズの比較<sup>29)</sup>



## 参考文献

- 1) 柳澤誠一：航空機用接着剤、溶接学会誌、73-4、溶接学会、p.18 (2004)
- 2) 飯島孝雄：総説 エポキシ樹脂、第一巻、基礎編 I、エポキシドの反応、P.213、エポキシ樹脂技術協会編 (2003年11月19日)
- 3) 中田芳浩：自動車用、接着の技術、Vol.15 No.3、P.55 (1996)
- 4) 米国連邦規格 MMM-A-132
- 5) E.M.Petrie (2000)：Handbook of Adhesives and sealants, Mcgraw-Hill P.696 (2000)
- 6) FM-73、FM-38、FM-35 技術資料 サイテック社
- 7) 友井正男：監修 宮田清蔵、熱可塑と熱硬化性樹脂の接点、p.99、(株)サイエンスフォーラム (1992年9月30日)
- 8) 柳澤誠一、日座 操：監修 宮田清蔵、熱可塑と熱硬化性樹脂の接点、p.260、(株)サイエンスフォーラム (1992年9月30日)
- 9) 柳澤誠一：監修 宮入裕夫、構造接着の基礎と応用、p.359、(株)シーエムシー (2006年3月25日)
- 10) 夏目憲光、岸 肇：CFRP マトリックス材としてのエポキシ樹脂、接着の技術、27-1、p.19 (2007)
- 11) 芦田 正：自動車、接着応用技術、p.619、日経技術図書(株) (1991年4月3日)
- 12) 柳澤誠一：日本材料科学会編、著者代表 宮入裕夫、接着と材料、p.99、裳華房 (1996)
- 13) 柳澤誠一：日本接着学会編、接着ハンドブック第3版、p.606、日刊工業新聞社 (1996)
- 14) 小池常夫：監修 宮入裕夫、構造接着の基礎と応用、p.65、(株)シーエムシー (2006年3月25日)
- 15) N.J.De Lollis：Durability of Structural Adhesive Bonds, Adhesives Age, Vol.16No.7, P.35 (1973)
- 16) 柳澤誠一：機能別接着剤、小野昌孝編、新版接着と接着剤、P.72、日本規格協会 (1989年3月27日)
- 17) 依田公彦：日本接着学会編、接着技術教本、P.136、日本接着学会 (2009年6月30日)
- 18) 柳澤誠一：金属、接着の技術、Vol.25、No.3、P.30 (2005)
- 19) 日本接着学会：自動車、車両、初心者のための接着技術 [入門講座編]、p.96 (1998年10月)
- 20) 大栗靖弘：接着の技術、23「1」P.69 (2003)
- 21) 柳澤誠一：小野昌孝編、接着と接着剤選択のポイント、P.59、日本規格協会 (2008年6月25日)
- 22) 柳澤誠一：機能性接着剤、接着・解体技術総覧、p.248、(有)エムジーティー (2011年5月16日)
- 23) 越智光一：エポキシ樹脂硬化物の高強靱化、日本接着学会誌、Vol.43、No.11、P.421 (2007)
- 24) E.Thrall and R.Shannon (1977)：PABST Surface Treatment and Adhesive Selection, Adhesives Age, Vol.20, No.7, P.37
- 25) J.M.Anglin (1987)：Aircraft Applications, Engineered Materials Handbook Volume 1 Composites, ASM International, P.801.
- 26) 横浜ゴム(株)技術資料：Advanced Technology and Materials
- 27) 柳澤誠一：航空機の構造接着とシーリング技術、工業材料、Vol.43, No.10, P.118 (1995)
- 28) 山口泰弘：航空機関連、総説 エポキシ樹脂、第4巻、応用編Ⅱ、P.129、エポキシ樹脂協会 (2003)
- 29) Hinrichsen：A380-Flagship Aircraft for the New Century, SAMPE J, Vol.38, No.3, P.8 (2002)
- 30) 日本接着剤工業会編：接着技術学校第3巻金属・複合接着テキスト、日本接着剤工業会 (平成23年8月20日)
- 31) 大坪 悟：金属構造用接着剤、接着の技術、Vol.13, No.1, P.16 (1993)
- 32) 永田宏二：金属構造用接着剤の最近の試み、接着の技術、Vol.13, No.1, P.38 (1993)
- 33) 本山卓彦：新・接着の秘密、ダイヤモンド社 (昭和59年4月5日)
- 34) 竹本喜一、三刀基郷：接着の科学、P.146、(株)講談社 (2010年2月19日)
- 35) P. M. Hergenrother：High-temperature adhesives, Chemtech 14「8」496-502 (Aug. 1984)

# 7 | 最近の環境規制に対応した接着剤

## 7.1 接着剤に関する主な環境規制<sup>1), 2)</sup>

従来、商品で重要なのは、品質、価格、納期であったが、現在はさらにサービス、安全と環境が加わり特に環境に関する規制は益々厳しくなり、接着剤に於いても環境調和技術がポイントとなる。例えば、EUのWEEE/RoHS指令や化学物質の登録制度であるREACH規制などがある。国内においては、住宅における室内環境対策（シックハウス症候群、化学物質過敏症）などの社会的問題から、VOC（揮発性有機化合物）、内分泌かく乱物質（環境ホルモン）やPRT R（環境汚染物質排出・移動登録）、化審法、などの法規制内容に従って対応が必要となる。主な環境規制の概要を表7.1に示す。

表7.2に世界保健機構によるVOCの沸点の分類方法、また表7.3には厚生労働省の「シックハウス[室内空気汚染]問題に関する検討会」において策定されている室内濃度指針値策定物質14種類を参考に示す。

表7.2 WHO（世界保健機構）によるVOCの分類方法<sup>1)</sup>

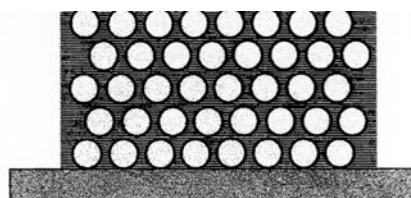
分類名称	沸点範囲
高揮発性有機溶剤 (VVOC) Very Volatile Organic Compounds	50℃未満
揮発性有機溶剤 (VOC) Volatile Organic Compounds	50℃以上 260℃未満
半揮発性有機物 (SVOC) Semivolatile Organic Compounds	260℃以上 400℃未満
Particulate Organic Compounds	400℃以上

表7.1 接着剤に関する主な環境規制<sup>1), 2)</sup>

環境規制	概要
WEEE 指令	EUで急増する電気・電子機器の廃棄問題を解決するために検討された電気・電子機器の廃棄指令 (EU Directive on Waste from lectrical and Electronic Equipment)
RoHS 指令	電気・電子機器に含まれる特定有害物質使用制限指令 有害6物質（鉛、カドミウム、水銀、六価クロム、PBB、PBDE） (Restriction of Hazardous Substances)
REACH	化学物質の登録・評価・認可・制限に関する規制 (Regulation for Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)
揮発性有機化合物	Volatile Organic Compounds 常温常圧で大気中に容易に揮発する有機化学物質の総称 沸点で区分
PRTR（環境汚染物質排出・移動登録制度）法	人の健康や生態系に有害な恐れがある化学物質について、その環境中への排出量や廃棄物に含まれて事業所の外に移動する量を把握し登録する
内分泌かく乱物質（環境ホルモン）	動物の生体内に取り込まれた場合、本来その生体内にある正常なホルモン作用に影響を与える物質でビスフェノール A、フタル酸エステル、トリブチル錫など
ダイオキシン類対策特別措置法	廃棄物焼却炉などから排出される排ガス、排水に含まれるダイオキシン類の量、廃棄物処理に関する規制、汚染土壤に係る措置などが定められている

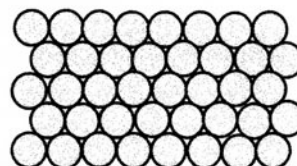
表 7.3 厚生労働省 室内濃度指針値策定物質（2004年12月現在）<sup>1)</sup>

物質名	室内濃度指針値 (μg/m <sup>3</sup> )	主な排出源
ホルムアルデヒド	100	合板、接着剤
トルエン	260	塗料、接着剤
キシレン	870	塗料、接着剤
パラジクロロベンゼン	240	防虫剤
エチルベンゼン	3800	断熱材、塗料、床材
スチレン	220	断熱材、塗料、床材
クロルピリホス	1 0.1 (小児の場合)	シロアリ駆除剤
フタル酸ジ-n-ブチル	220	軟質塩ビ樹脂、塗料
テトラデカン	330	塗料、接着剤
フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	120	軟質塩ビ樹脂、塗料
ダイアジノン	0.29	シロアリ駆除剤
アセトアルデヒド	48	合板、接着剤
フェノルカルブ	33	シロアリ駆除剤
ノナール	41	合板、接着剤
TVOC (総揮発性有機化合物)	400 (暫定目標値)	内装材、家具、家庭用品



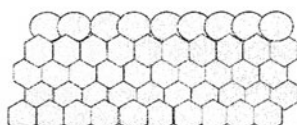
(1) 水の揮散する前の分散状態。徐々に水分が揮散し粒子の距離が近づいてくる。

最密充填状態



(2) 水の蒸発とともに粒子は相互に接近して最密充填状態となる。その空間には乳化剤が残される。

乾燥状態において変形・充てんされた粒子



(3) ポリマー粒子の接触が起きる。乾燥温度が最低造膜温度 (MFT: Minimum Film Forming Temperature) より高い場合、粒子は変形、融着して連続フィルムを形成する。

図 7.1 フィルム形成のプロセス<sup>3)</sup>

## 7.2 低環境負荷形接着剤（環境にやさしい接着剤）

### 7.2.1 酢酸ビニル樹脂エマルジョン系接着剤（可塑剤フリー化）

エマルジョンは水中にポリマー粒子が分散した状態のものである。多くの場合、界面活性剤あるいは水溶性高分子が乳化安定剤として使用されている。水が蒸発すると、ポリマー粒子が融着、変形し、連続皮膜を形成する。この成膜性はエマルジョン系接着剤の重要な性能のポイントであり、各ポリマー粒子エマルジョンには、固有の最低造膜温度（MFT: Minimum Film-forming Temperature）がある。エマルジョンの MFT はポリマーの化学構造や乳化剤の種類と量、他の配合剤などにより左右される。酢酸ビニル樹脂エマルジョン系の MFT は通常 20℃ 以上であり、四季を通じて成膜させるためには、揮発性の可塑剤が添加されている。この可塑剤は酢酸ビニル樹脂ポリマー粒子に浸透し、MFT を下げる役割を果たしている。図 7.1 にエマルジョンからポリマー粒子の膜を得る過程を示している。

このように、可塑剤を添加された酢酸ビニル樹脂エマルジョン系が従来使用されていた。しかし昨今の環境問題で代表的な可塑剤であるフタル酸エステル類は、環境ホルモン物質やシックハウス症候群の要因物質であり、その解決策として可塑剤フリー化が研究開発されてきている。

従来の可塑剤フリー化は以下の如きものであった。

- ① エチレンモノマーを共重合し、内部可塑化する。
- ② Tg の低いアクリル酸ブチルなどアクリルモノマーを共重合し内部可塑化する。

これらの欠点としては、成膜した結果できたポリマー皮膜がその内部可塑効果により、系全体の軟化してしまい、常態強度の低下、耐水性・耐熱性の低下などがあった。

これはエマルジョン中のポリマー粒子全体を可塑化してしまうことに原因がある。成膜に寄与するのは、ポリマー粒子の表面付近だけであることから、折口、



小川らはその部分だけを可塑化する方法で解決した。ポリマー粒子のモルホロジーコントロールを行うことに取り組み、コアシェル形粒子を作製し、コアをハードセグメントにシェルを2℃付近でも融着できるソフトセグメントとすれば、低温でも成膜し、接着強度も確保して相反する要求性能を両立させることができる。この手法により、従来の内部可塑化手法の欠点を解消することが可能となった。

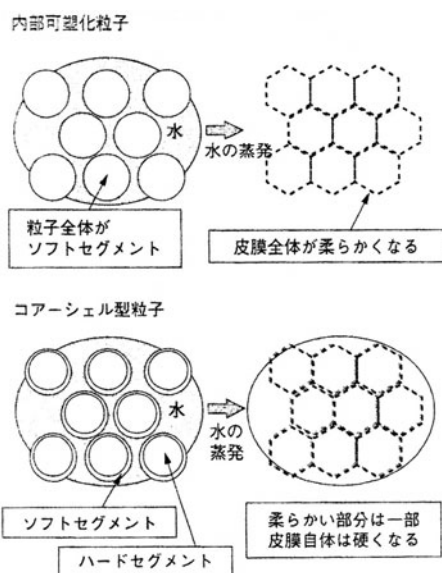


図 7.2 モルホロジーの制御<sup>3)</sup>

## 7.2.2 弾性接着剤

### (1) 変成シリコン樹脂系接着剤

一般的に変成シリコンとは、カネカ(株)が提唱したシリル基末端ポリエーテルを主成分とした液状ポリマーで接着剤やシーリング材に使用されている。変成シリコン樹脂系接着剤は、図 7.3 に示すようにその液状ポリマーである変成シリコンポリマーをベース樹脂とする系およびエポキシ樹脂とのポリマーブレンドを主成分とした弾性接着剤である。弾性接着剤は、従来の概念であるより強い接着強さを有することを特徴とする設計から、長期信頼性を向上させるために、硬化時に発生する収縮応力や被着材の熱膨張係数の差によって発生する内部応力を接着層で吸収し、常に残留応力がなくなるようにする設計にしてある。代表的な弾性接着剤の動力学的性質を図 7.4 に示す。

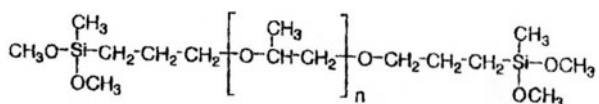


図 7.3 変成シリコンポリマーの構造<sup>4)</sup>

変成シリコンポリマーの硬化機構は、空気中の水分子および触媒により変成シリコンポリマーの末端の加水分解性シリル基が加水分解を受け、シラノール基を生成し、続いてシラノール縮合反応が起き、シロキサン結合を生成することによって、架橋反応が進み、高分子状態で弾性体の変成シリコン樹脂になる。

図 7.4 に示す曲線から弾性接着剤のガラス転移点  $T_g$  は  $-60^\circ\text{C}$  付近であり、その温度を境にせん断弾性率が急激に低下し、ゴム状の平坦領域となる。また、高温領域の  $120^\circ\text{C}$  付近にも変化点があり、 $-60^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$  の幅広い温度範囲で安定なゴム弾性体であることが分かる。

一方、室温硬化形エポキシ樹脂系接着剤の  $T_g$  は  $-50^\circ\text{C}$  付近で、この温度を境に物理的性質が大きく変化し、ガラス領域からゴム状領域に変化している。

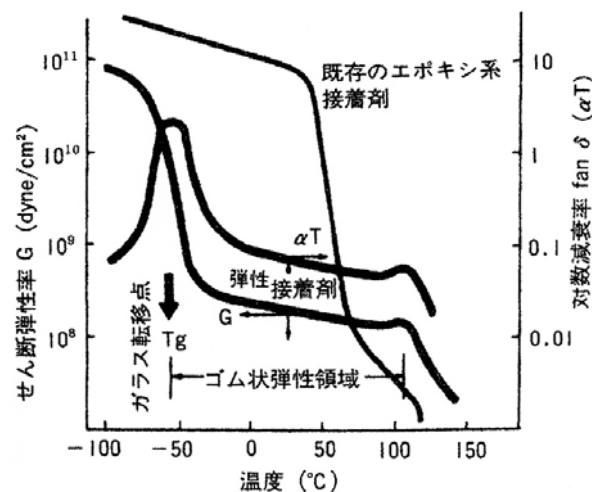


図 7.4 変成シリコン-エポキシ樹脂マトリックス系接着剤の動力学的性質<sup>5)</sup>

#### <弾性接着剤の特徴>

- ① 外的な振動、衝撃などを吸収する
- ② 膨張、収縮などの熱歪を吸収する
- ③ 接着界面に応力が集中しにくい
- ④ 線膨張係数の大きい異種材料同士の接着に発生する歪を吸収する
- ⑤ 脆弱な基材の接着に基材を傷めない

また昨今、室内環境における揮発性有機化合物 (VOC) の放散問題になるホルムアルデヒド、トルエン、キシレンなどを含有しない無溶剤、反応硬化形の「環境にやさしい接着剤」である。

### (2) 変成シリコン-エポキシ<sup>7), 8)</sup>

ポリオキシプロピレンを主骨格とし、ジメトキシシリル基を反応基として持つ変成シリコン樹脂は、エ

表 7.4 代表的な変成シリコン樹脂系接着剤の性状と性能<sup>5), 9)</sup>

主成分	変成シリコン樹脂系			変成シリコン-エポキシ樹脂マトリックス系			
	一液型			二液型			
製品形態							
粘度 (Pa·s /23℃)	100	400	320	主剤 270	硬化剤 120	主剤 23	硬化剤 23
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.26	1.38	1.57	1.31	1.21	1.14	1.10
引張せん断強さ (N/mm <sup>2</sup> )	4.20	0.90	2.10	5.40		10.8	
はく離接着強さ (N/mm)	3.0	4.9	1.2	3.8		4.3	
皮膜物性							
破断強度 (N/mm <sup>2</sup> )	1.96		1.18	3.82		6.90	
伸び (%)	215	200	100	140		200	
硬度 (ショアー A)	42	28	48	62		78	

ポキシ樹脂を併用すると、変成シリコン樹脂のマトリックス層の中にエポキシ樹脂ドメインが分散した海鳥構造となる。変成シリコン-エポキシは2成分系が一般的であるが、エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミン(ケトイミン)を用いると、常温で安定な1成分系となる。特開平2-45518などで市販のケチミンを用いて室温で硬化する一液形エポキシを紹介しているが貯蔵安定性をより向上させる目的で新規なケチミンも研究開発されている。

### 7.2.3 反応形ホットメルト

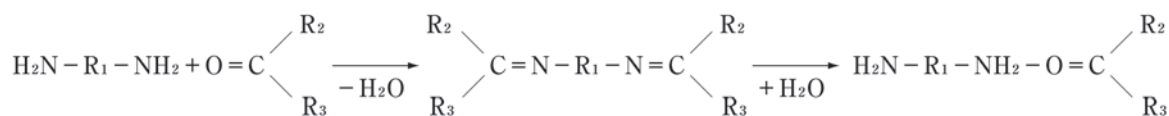
ホットメルト接着剤は高速接着特性の特徴があり、包装、製本、繊維、プロダクトアSEMBリーなどの分野で広く応用されている。しかし、ホットメルト接着剤は、主成分が熱可塑性樹脂を使用し、「熱で溶解し、濡れを発生させ、接着接合する」というシステムであり、接着したものは耐熱性、耐水性、耐湿性などに限界があった。それらの難点を解決したのが反応形ホットメルト接着剤である。反応形ホットメルト接着剤は、「熱で溶解し、濡れを発生させ、接着接合する」というシステムに更に何らかの化学反応によって、架橋形態をとり、耐熱、耐水、耐湿などの性能を大幅に向上させた接着剤である。架橋方法としては次

の方法がある。

- ① イソシアネート基が空気中の水分と反応する
- ② シラン基が加水分解・縮合して架橋する

現在はポリオールとイソシアネートを反応させた主成分の末端イソシアネートプレポリマーのウレタン系湿気硬化が主流で、自動車、建材、製本などに応用されている。

図 7.6 に示すように、液状反応形接着剤は、未硬化状態の凝集力の低い領域においては、被着材をクランプなどで固定する必要がある。一方、ホットメルト接着剤は、前述したように主成分が熱可塑性樹脂であり、室温付近では固形である。従って、熔融、冷却、固化を速やかにする為、被着材への塗工および接着が終了すると冷却、固化により極めて短時間で高い凝集力となる。しかし、熱可塑性樹脂が主成分であり、冷却固化後の耐久性には難点がある。反応形ホットメルト接着剤は、従来のホットメルト・液状反応形接着剤の弱点を改良した湿気硬化の架橋形態タイプの接着剤である。ウレタン系湿気硬化では、イソシアネート基が空気中の水分と反応することで炭酸ガスを発生し、アミンが発生する。このアミンとイソシアネート基が反応し尿素結合を生成し順次反応に関与し3次元ポリマーとなる。



R<sub>1</sub> はジアミン残基、R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> はケトン残基

図 7.5 ケトイミンの生成とポリアミンの再生<sup>6)</sup>

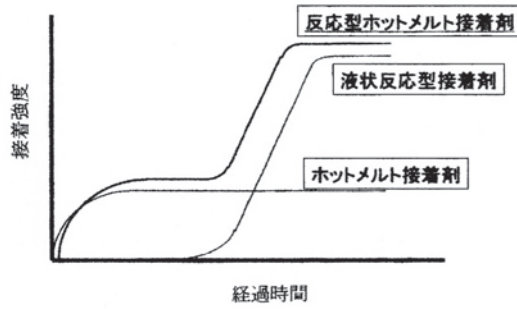


図 7.6 強度の立ち上がり (模式図) <sup>13), 14)</sup>

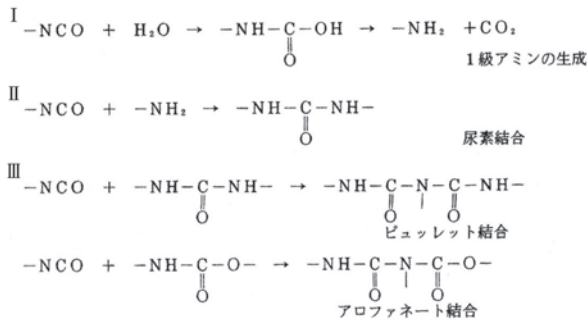


図 7.7 反応形ホットメルト接着剤の湿気硬化反応の硬化機構 <sup>14)</sup>

## 7.2.4 紫外線硬化形接着剤

紫外線硬化樹脂は、1967年に西ドイツのバイエル社がパーティクルボードの下塗り、木材塗装の下塗りや上塗りに利用されたのが最初とされている。その後、種々の改良が加えられ多方面へと応用され、エレクトロニクス分野においては、紫外線硬化樹脂が従来のものに比べて硬化時間を著しく短くできるため、印刷用樹脂、印刷インク、レジストインキ、ハードコートなどに使用されている。接着剤市場においても、無溶剤・一液性・短時間硬化であり、生産効率性・省エネルギー化、特に昨今の環境問題対応形接着剤として広く使用されている。紫外線 (Ultra violet rays) とは、図 7.8 に示すように、可視光より短い波長域の電磁波であり、実際に紫外線硬化に使用している波長は 200~400nm の波長域である。紫外線硬化形接着剤はこ

の紫外線を照射されると秒単位で重合し、三次元架橋を形成して硬化する。

紫外線硬化形接着剤は、当初、紫外線が透過するガラス、プラスチックの接着のみに適用されていたが、今日、加熱硬化、湿気硬化、嫌気硬化、プライマー硬化などと併用できるものも開発され、プリント基板のチップ部品の仮止め、液晶注入口のシール、液晶滴下システム (one drop fill)、液晶ガラスの接着シール、モーター部品など電気・電子産業を中心に広く応用されている。紫外線硬化形接着剤は、次のようにラジカル重合形とカチオン重合形に大別される。

### (1) ラジカル重合形

#### 長所

- 貯蔵安定性が良い
- 硬化が速い
- 厚膜硬化が可能である
- 他の硬化系を併用しやすい

#### 短所

- 独特の臭いがある
- 酸素により、硬化阻害を受けやすい
- 硬化収縮率大きい
- 熱時の接着性が小

#### ① アクリル系

アクリレート系はオリゴマー、反応性希釈剤、光重合開始剤、添加剤などより構成されている

#### オリゴマー：

- ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、シリコンアクリレート
- ウレタンアクリレート、ポリブタジエンアクリレート

#### 反応性希釈剤：

- アクリレートモノマー

#### 光重合開始剤：

- ベンゾインエーテル系、ベンゾフェノン-アミン系、アセトフェノン系

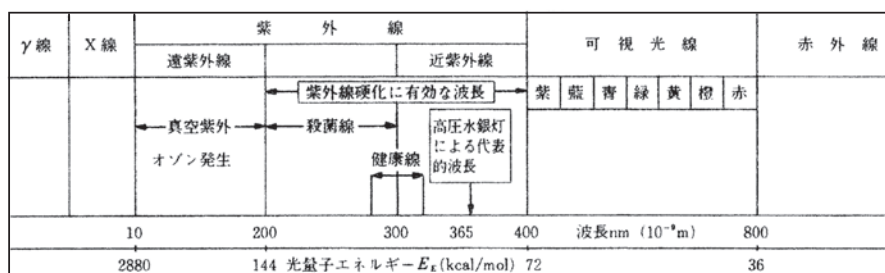


図 7.8 電磁波の分類 <sup>15)</sup>



表 7.5 熱、紫外線および電子線硬化方式の比較<sup>18)</sup>

	熱 硬 化	紫外線硬化	電子線硬化
硬化時間	数分～数十分	数秒～数十秒	1/100～1/10 秒
処理温度	50℃～250℃	40～80℃	室温
反応開始剤	ときに必要	要	不要
エネルギー効率	低	中	高
必要面積	小	小～中	中～大
被着材の制限	特になし	透 明	厚さに限界あり

チオキサントン系

②ポリエン-ポリチオール系

アクリル系オリゴマーのUV硬化はラジカル重合であり、その反応は酸素により阻害される。ポリエン-ポリチオール系はチオール(-SH)基の高いラジカル反応により、酸素の阻害は少なく表面硬化性がすぐれている。

(2) カチオン重合形

長所

- 貯蔵安定性(熱安定性)が良い
- 熱硬化形に比べて、硬化が速い
- 室温で硬化でき、UV+熱の二段階硬化が可能である
- 熱硬化形とほぼ同等の効果物性が得られる

短所

- UV硬化だけでは、完全硬化しない
- 厚膜硬化ができない
- 水分により、硬化が阻害されやすい
- アルカリ成分により、硬化が阻害されやすい
- 酸が発生するため、金属腐食しやすい
- 遮光部が硬化しない

表 7.6 各接着剤の基本特性の比較<sup>17)</sup>

主成分	熱硬化形		紫外線硬化形	
	エポキシ樹脂	アクリル樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
貯蔵安定性	△	◎	◎	◎
反応性(速硬化性)	△	◎	◎	○
硬化時の発生応力	△	○	○	○
硬化後の耐熱性	◎	○	◎	◎
硬化後の耐湿性	◎	△	◎	◎
硬化後のはく離接着性	◎	△	○	○

表 7.7 代表的なエポキシ樹脂の基本特性<sup>17)</sup>

	ビスフェノール形エポキシ樹脂	脂環式エポキシ樹脂
粘 度	高い	低い
屈折率	高い	低い
硬化性	中程度	高い
耐熱性	中程度	高い
接着性	高い	低い
耐湿性	高い	低い
電気絶縁性	高い	中程度

表 7.8 カチオンUV硬化形の基本成分とその機能<sup>17)</sup>

成 分	機 能
エポキシ樹脂	主骨格の形成
光カチオン重合開始剤	硬化触媒
低粘性エポキシ樹脂	作業性の調整
可撓性付与剤	接着性向上/応力低減
無機質充填剤	接着性向上/応力低減

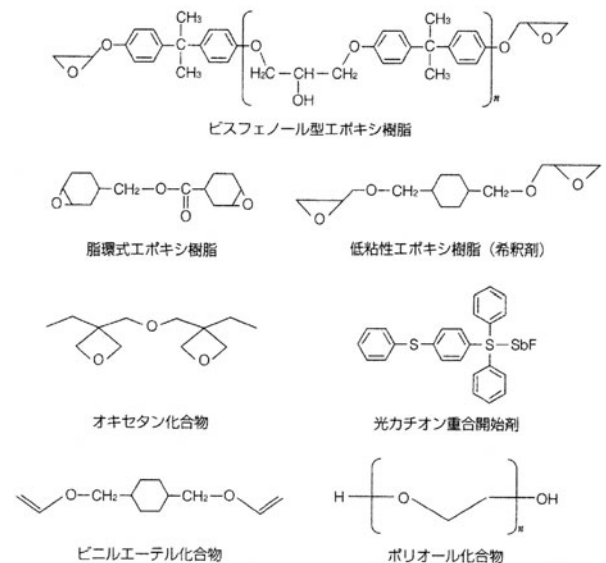


図 7.9 カチオンUV硬化形接着剤の基本成分の分子構造<sup>11)</sup>

## 7.2.5 解体性接着剤

解体性接着剤は、表 2.3 に示す高機能性接着剤のなかで最も新しい概念の接着剤である。循環型社会への転換が話題となっている昨今、高度な接着耐久性の発現と容易な再はく離をあわせ持ったりサイクル対応形接着剤として注目されている。

解体性接着剤へのアプローチとしては、マイクロカプセル、膨張材料、結晶性ポリマーなどを接着剤組成物中に含有して、剥がしたいときに加熱・冷却・温水浸漬などにより容易に解体する。

<解体因子>	<解体操作>
○軟化・溶融	○加熱
○軟化・溶融	○電磁誘導加熱
○マイクロバルーンの膨張と接着剤の軟化・溶融	○加熱
○接着剤の吸湿および軟化・溶融	○温水浸漬
○接着剤の吸湿および軟化・溶融	○沸騰水浸漬
○吸水性樹脂の膨張	○水浸漬
○粘着剤の脆性化	○加熱・紫外線照射

解体性接着剤に関する文献によれば、接着接合した部位を加熱、温水浸漬、紫外線照射などを加えることによりはく離させる実例としては、

- ① 膨張性マイクロバルーン混入接着剤は、加熱により膨張するマイクロバルーンを熱可塑性樹脂の中に入れ混入したものであり、接着剤の軟化とともにマイクロバルーンも膨張することにより接合部が分離する。建材の接合に応用されている。
- ② 吸湿はく離性接着剤は、吸湿による樹脂の軟化と界面強度の低下を併用したもので、温水への浸漬のみで解体可能なため、主に化粧品ホットメルトなどの民生品に使用されている。
- ③ 電磁誘導・熱可塑性接着剤テープは、熱可塑性樹脂のテープにより、アルミ箔を挟みこんだもので、樹脂の軟化・溶融を電磁誘導加熱により行うところに特徴がある。このテープを被着材に挟み込み、ポータブルな電磁誘導加熱装置により外部から加熱することにより接合と解体の双方をおこなうことができる。これは宮田 [東京電機大学] により開発された技術で、別名“オールオーバー工法”と呼ばれ、木造建築の

現場で使用されている。(図 7.10 参照)

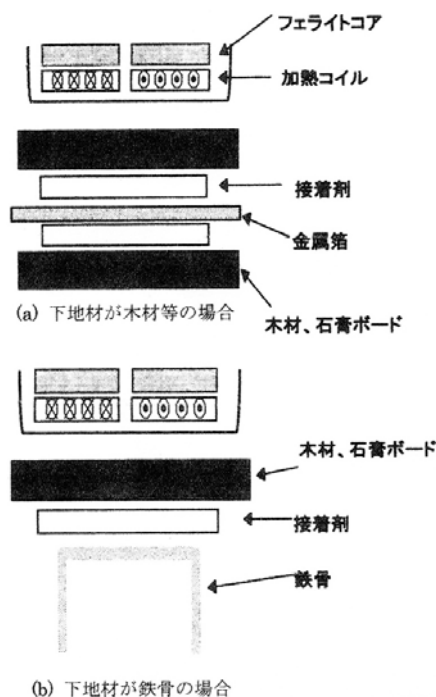


図 7.10 電磁誘導加熱による接着<sup>24)</sup>

- ④ 紫外線硬化タイプ  
紫外線硬化タイプの粘着剤には、通常、硬化システムとしてラジカル重合が使用されるので、オリゴマーは多官能アクリレート系、光重合開始剤などより構成されている。この紫外線硬化タイプの易はく離化の機構は、まず UV 照射によって開始剤からラジカル種が発生し、オリゴマー同士の重合反応が進行し三次元化が形成される。そこで粘着剤ポリマーの流動が拘束され、弾性率の増加および体積収縮が生じることによって粘着性の喪失が起きると考えられている。この硬化タイプのテープは、高接着易はく離技術の中でも最も広く利用されている技術の一つである。半導体ウエハの加工に於いて、ウエハを薄く削るための保護用のテープとしての「ウエハ研削用テープ」そしてウエハサイズに切断する時に使用される「ダイシング用テープ」として知られている。
- ⑤ 加熱発泡タイプ  
テープの構成としては、粘着中に発泡する微粒子が分散されており、加熱によって微粒子が膨張することによって、粘着剤表面が凸凹化し、被着材との表面積が著しく減少することによって易はく離化するものである。この加熱発泡タイプは、ダイシングテープ、転写、保護、マスキング用などの工程材料に応用されている。

さらに、イミド骨格を含有する高極性単官能エポキシ(グリシジルフタルイミド)をビスフェノールA形エポキシ樹脂に配合することにより、硬化エポキシ樹脂の架橋密度低下による耐熱性低下を比較的抑制しつつ、ゴム状弾性率を効果的に低減できることを見出し、解体性接着剤の組成設計に応用している。

解体性接着は、新しい技術であるが、現在、既に実用化されてきている。今後の課題のポイントは、解体の組成に関する研究も大切であるが、さらに効率が良く実用化に適する解体施工の研究開発である。

#### 参考引用資料

- 1) 日本接着学会：プロをめざす人のための接着技術教本、日刊新聞社（2009年6月30日）
- 2) 青木正光：環境規制、(株)工業調査会（2008年9月20日）
- 3) 折口俊樹、小川慎太郎：工業材料、505 P.28（2002年5月号）
- 4) 河村 譲：接着の技術、15 [1]、p.20（1995）
- 5) 松本俊秀：工業材料、43 [10] 9月臨時増刊号、p.58（1995）
- 6) 千葉康夫：監修 垣内 弘、エポキシ樹脂硬化剤の新展開、P.89、シーエムシー（1994年5月31日）
- 7) 武田敏光、奥平浩之：日本接着学会誌、36 [6]、p.236（2000）
- 8) 木村和資：接着の技術、20 [4]、p.52（2001）
- 9) 秋本雅人：接着・解体技術総覧、p.254、(有)エ

ヌジーティ（2001年5月16日）

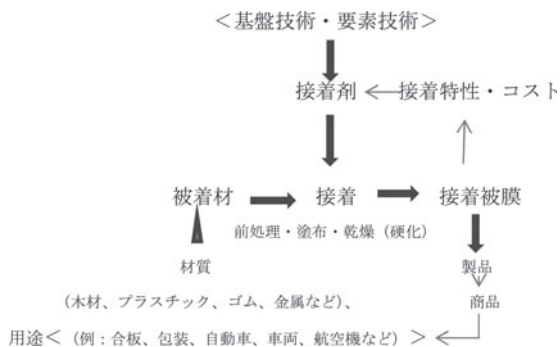
- 10) 日本接着学会：プロをめざす人のための接着技術教本、p.96、日刊工業新聞社（2009年6月30日）
- 11) 柳澤誠一：接着と接着剤選択のポイント、p.94、日本規格協会（2008年6月25日）
- 12) 佐々木勝美：接着の技術、14 [2]、p.23（1994）
- 13) 上野精紀、中村和、田仲慎一：接着の技術、20 [2]、p.43（2000）
- 14) 上野精紀、岩井 久：接着の技術、27 [3]、p.56（2007）
- 15) 石井信雄：接着の技術、8 [2]、P.20（1989）
- 16) 佐々木 裕：日本接着学会、38 [12] P.30（2003）
- 17) 飯田隆文：日本接着学会、39 [1] P.30（2003）
- 18) 柳澤誠一：編集委員長、小野昌孝、新版 接着と接着剤、P.115、日本規格協会（1989年3月27日）
- 19) 西久保他忠臣、工藤宏人：エポキシ樹脂技術協会、エポキシ樹脂一巻 基礎編、P.235（2003年11月19日）
- 20) 日本接着学会：プロをめざす人のための接着技術教本、P.111、日刊工業新聞社（2009年6月30日）
- 21) 佐藤千明：日本接着学会誌、44 [4]、P.136（2008）
- 22) 佐藤千明：接着の技術、25 [3]、P.25（2005）
- 23) 西山勇一、佐藤千明、宇部伸幸、石川博之：日本接着学会誌、40 [7]、P.298（2004）
- 24) 富田英雄：日本接着学会誌、39 [7]、P.271（2003）
- 25) 畠山宗行宏：日本接着学会誌、42 [4]、P.158（2006）



# 8 | まとめ 接着技術の系統化

## 8.1 接着剤の特性・多様性

接着剤は物と物とを接着接合という工程を経てはじめてその機能を発揮する。近代社会の発展に伴って接着される対象は、いろいろな工業製品、大形構築物から小さな精密部品に至るまで、きわめて広範囲となった。従って接着される被着材は、その素材、大きさ、形状、数量も多岐にわたっている。これらの被着材を効率よく、経済的に接着を行うために、多様な接着方法が開発され、接着剤にはこれらの接着法に対応できる性能が求められることになった。接着された被着体の用途も多岐にわたり、接着剤に期待される品質も用途に応じて実にさまざまである。これらに対応するため、種々な合成系接着剤が開発されてきた。



さらに昨今の環境問題や接着剤の高機能化などに対応した接着剤の研究開発が盛んになり、それらに対応した製品が創出されてきている。

これらの多様性は近代社会の進展と科学技術の進歩に伴って生じており、特に 20 世紀に入ってから、なかでも第二次大戦後の 50 年間に急激に生じている。今日、接着剤の系統化は単純ではなく、マクロ的な解析にならざるを得なくなっている。

## 8.2 主成分からみた技術革新

接着の歴史ははるか紀元前にさかのぼることができる。物と物とを「くっつける」技術は我々の祖先の生活の知恵であった。明治・大正以前は、接着剤の主成分としてアスファルト、でんぶん、膠(にかわ)といった天然素材が用いられていたが、現在、接着剤の主流は合成物になり、接着する材料である種々の被着材に

適用できる接着剤がつくられるようになった。

<第1の技術革新>

明治・大正・昭和初期になると、石炭化学工業の一環として、石炭酸、酢酸、ホルマリンなどが合成され、それらを利用した合成樹脂が誕生した。また、従来の天然系接着剤の欠点であった接着強さ、耐水性、耐熱性、耐久性を改良されたフェノール樹脂、ニトロセルロースなどを主成分とした合成系接着剤が主流となってきた。

<第2の技術革新>

第二次世界大戦後になると欧米で有機合成化学が進歩をみせ、合成樹脂化学の時代となり、接着・接着剤の進歩は飛躍的に発展した。昭和 20 年から 40 年までの 20 年間に、酢酸ビニル樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂はじめホットメルト、クロロブレンゴム、ウレタン、シアノアクリレートなど今日でも広く使われている接着剤が登場した。

<第3の技術革新>

昭和 41 年以降は、エチレンと酢酸ビニル共重合エマルジョンが開発され、建築、包装関係の接着剤に適用され、わが国独自で開発された水性高分子-イソシアネート系接着剤は、主に環境に優しい集成材木材用接着に貢献している。この他、水中硬化性、電導性、耐熱性、光硬化性、油面用などの機能性接着剤、構造用材料の接着に応用されている第二世代アクリル系接着剤などが開発された。

<第4の技術革新>

今日では、接着技術は生活と産業のあらゆる分野で重要な働きをしている。例えば近年、ガラス繊維や炭素繊維などと変性エポキシ樹脂の接着技術を組み合わせた新規な複合材料であるプリプレグは、軽量化、省エネなどの利点を生かして航空機産業においてアルミ合金の代替として機体の構造部材に応用している。さらに、昨今の VOC などの環境問題に対応した新規な接着剤が開発されてきている。

このように接着剤・接着技術の技術革新の成果は、近代社会構築に大変重要な役割を果たしてきた。

## 8.3 接着剤技術の系統化

図 8.2 は、これまで述べてきた接着剤・接着技術の推移を主成分の技術革新を中心に、主な接着剤と接着強さとの関わりを系統化したものである。

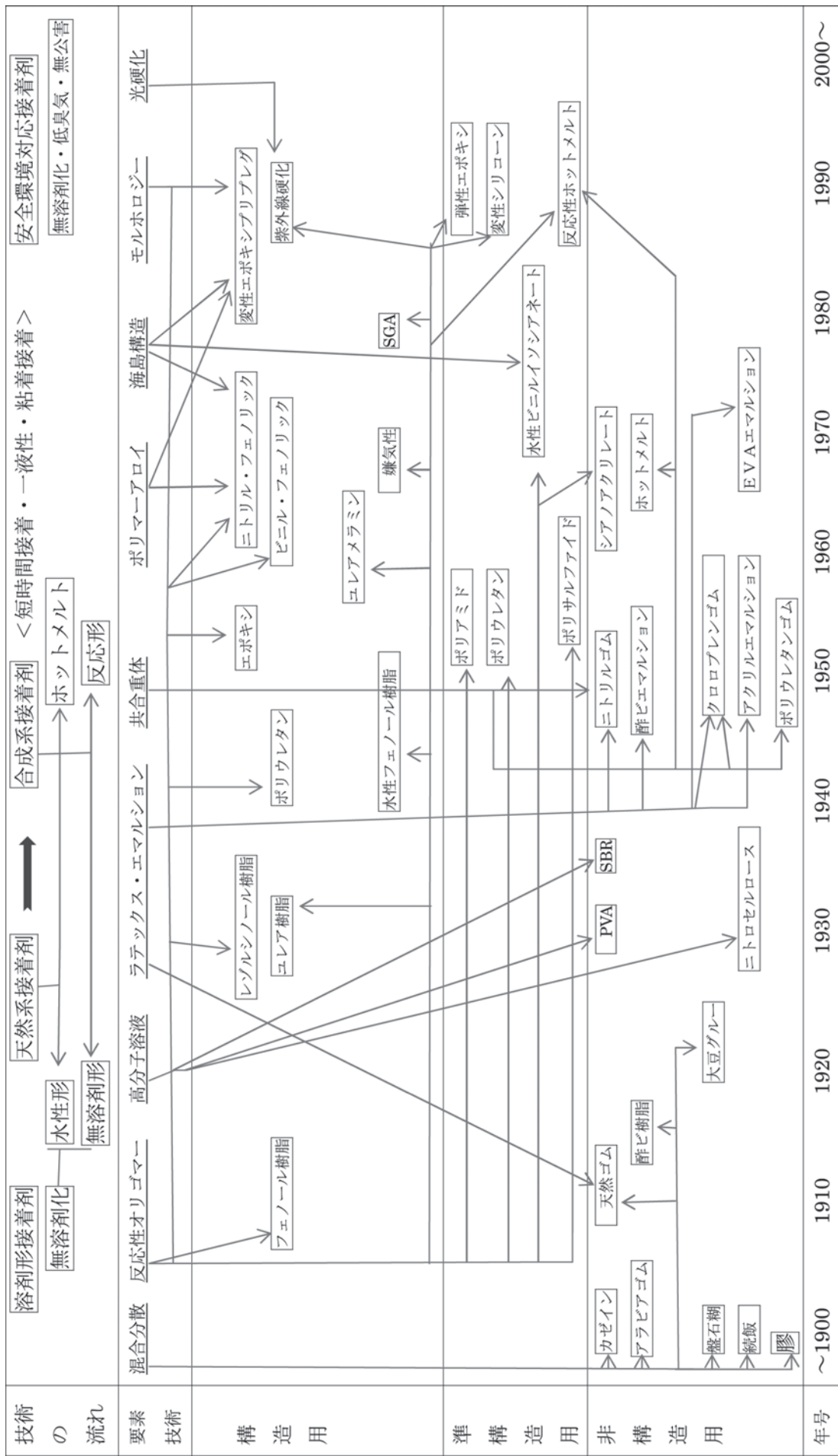


図 8.2 主成分を中心とした接着剤の系統図

付表-1 明治以降の主な接着剤の歴史（市場導入及び関連事項）（その1）

出展：日本接着剤工業会、接着剤工業年表（昭和52年9月20日）・接着剤誌本（平成14年4月30日）より

和暦	西暦	接着剤関係の出来事（市場導入など）	外国の接着剤工業および社会の出来事
明治8年	1875年	マッチの国産化がはじまり膠が工業用として使用	ロシアと千歳・カラフトの交換条約調印
23～26	1890～93	自転車タイヤの修繕用として、ゴム糊が輸入	耐水性カゼインの米国特許（1892年）
27～28	1894～95	日清戦争にともなう軍靴製造のため、磐石糊が工業に使用	尿素とホルマリンの縮合物特許（Goldschmidt社）（1897）
32	1899	事務用糊「不易糊」、「やまと糊」が完成	米国でカゼイングルーの工業生産開始（1900年）
40	1907	浅野吉次郎が膠を使用して合板の製造に成功	フェノール樹脂の工業化（ベークランドの特許）（1909年）
44	1911	石炭酸樹脂「ベークライト」が紹介	酢酸ビニルの製造（1912年）
大正5年	1916	合板用としてカゼインが輸入	木製飛行機にカゼインを使用（1917）
10	1921	カゼイングルーが合板用に使用	フィルム形フェノール系接着剤の特許（1919年） フェノール・ホルマール系接着剤の特許（1921年）
11	1922	電球口金用に油性性石炭酸樹脂系接着剤が完成	ワシントン軍縮会議開催
12	1923	ゴム糊による糊付け式地下足袋が発明	大豆グルーが米国で発売。関東大震災
昭和5年	1930	ゴムライニンング用の金属—ゴム用接着剤が開発	レゾルシノール系接着剤の開発
5～6	1930～31	ベルト、ハンドバッグなどが開発され、工業用品にゴム糊が使用	感圧テープの開発（3M社）
6	1931	佐藤定吉による大豆グルーの製法が完成	
8	1933	大豆グルーが本格的に発売、以降合板用接着剤として使用	テゴフィラムの発達（1934年）国際連盟の脱退を通告
10	1935	日本窒素肥料で酢酸ビニル樹脂の重合成功	統制経済のはしり
12～13	1937～38	石炭酸樹脂接着フィラム「テゴフィラム」が合板用途としてドイツより紹介	メラミン系接着剤の特許
13	1938	ニトロセルロース系接着剤が模型飛行機用、家庭用に発売	ホットメルト接着剤の特許。国家総動員法成立
14	1939	尿素樹脂系接着剤「愛知無敵糊」完成、ビニロンが完成	パーテイクルボード、エポキシ樹脂の開発
15	1949	大豆グルー原料の満州大豆の入手困難。石炭酸系接着剤の強化木材が製造	日独伊三国同盟ベルリンで調印
16	1941	第一次企業整備でゴム糊は全国2社となる。	太平洋戦争勃発、生活必需品統制令、貿易統制令公布 フェノール・ホルマリン系“リダックス”接着剤の開発
18	1943	第日本セルロイドより酢酸ビニルの乳比重合法が発表	統制会社令、軍需会社令公布
19	1944	油送袋、防弾タンクなどにPVA、ゴム糊が応用	ユレア系フィルム接着剤の開発 米機による空爆が激化
20	1945	空襲、戦争の終結。接着剤工業は壊滅状態	広島、長崎に原子爆弾投下。GHQは物資の公正配給指令
21	1946	酢酸ビニルエマルションが市販	エポキシ系接着剤の開発



付表-2 明治以降の主な接着剤の歴史（市場導入及び関連事項）（その2）

昭和22	1947	フェノール、ユリア、膠、生ゴムなどが統制。エポキシ系接着剤が輸入	労働基準法公布、私的独占法実施
23	1948	ビスコース接着剤協議会が発足	経済安定9原則発表
25	1950	朝鮮戦争により特需合板が発注され、ユレア樹脂系接着剤が活況	朝鮮戦争勃発
26	1951	酢ビエマルション系接着剤が専売公社で採用	朝鮮戦争を契機とする備蓄輸入として緒原料の大量買付
26～	1951～	天然ゴム系接着剤を使用したビニルサンダルが流行	
27	1952	水溶性フェノール樹脂系接着剤が発売	ゴム系接着剤の発達
28	1953	木工用酢ビエマルション系接着剤が発売	朝鮮戦争休戦協定調印
29	1954	ユレアーメラミン共縮合接着剤が発売	第一回日本国際見本市、大阪で開催
30	1955	エポキシ樹脂系接着剤が国産化	シアノアクリレート系接着剤が開発（イーストマン910）
30～	1955～	酢ビエマルション、アクリルエマルション系接着剤各社で生産・普及	
35	1960	シアノアクリレート系接着剤が輸入	貿易為替自由化基本方針決定
36	1961	シアノアクリレート系接着剤が国産化	農業基本法公布
37	1962	ホットメルト接着剤が輸入。酢ビアクリル共重合エマルションが塩ビ合板の接着に使用	貿易鈍化率88%となる
38	1963	ホットメルト（EVA系）が国産化	黒四ダム完成
39	1969	日本接着協会が設立	OECDで日本の加盟を承認
40	1965	「接着剤新聞」創刊号が発行	光化学スモック発警告
41	1966	日本接着剤工業会が設立	ソ連、月ロケット史上初の月面軟着陸成功
42	1967	エポキシ樹脂系で原爆ドームを修理	公害対策基本法制定
44	1969	酢ビエチレン共重合エマルション系接着剤の生産開始	アポロ月面着陸 東名高速道路開業
55	1980	第二世代アクリル系接着剤が一般化。構造物接着剤、機能性接着剤の多くが市販	イラン・イラク戦争 自動車生産台数1100万台突破
57	1982	一液湿気硬化形ウレタン樹脂系接着剤が市販	東北・上越新幹線開業
61	1986	紫外線硬化形接着剤が電子部品の接着に広く採用	チェルノブイリ原発事故
62	1987	変成シリコーン系接着剤・シリコーング材が開発され弾性接着のコンセプトが出現	
63	1988	弾性エポキシ樹脂系接着剤が開発	瀬戸大橋完成
平成元年	1989	120℃以下で硬化する一液エポキシ樹脂系接着剤が開発	ベルリンの壁崩壊
2	1990	二液非混合シアノアクリレート系接着剤が市販	
4	1992	水性エポキシ樹脂系接着剤が開発	

付表-3 明治以降の主な接着剤の歴史（市場導入及び関連事項）（その3）

平成7	1995	北海道函館近くの南茅部町で860gと2350gのアスファルトが詰まった土器が発掘	PL法施行
8	1996	湿気硬化形ホットメルト形接着剤が開発されて建築市場のリフォーム用途に使用	
9	1997	構造用に熱硬化形接合テープが開発	地球温暖化防止京都会議
10	1998	速乾性アクリル樹脂系エマルション形接着剤が発売。各社から環境に優しい接着剤が発売。秋田県田沢湖畔の湯前遺跡の発掘調査のおり、縄文時代中末期の堅穴住居跡で、アスファルトが2450gも詰まった土器が出土	環境ホルモン注目
15	2003	各社からシックハウス、シックスクール対応製品が発売	接着剤・建材などに含まれるホルマリンなどの化学物質を厳しく規制するシックハウスの対策が導入され建築基準法が改正施行
20	2008	各社から4VOC自主管理制度  日本接着剤工業会  に対応した製品が発売。(注) 4VOCとはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレンのことである	第8回世界接着剤会議米国フロリダ州で開催

## 謝辞

本報告書「接着剤技術系統化調査」を作成するにあたり、次の方々には技術情報提供や示唆に富むご助言を賜りました。

ここに深く感謝の意を表します。

東京工業大学 佐藤千明様  
 日本接着学会 柴崎千加子様  
 日本接着剤工業会 三重野謙三様  
 エービーエス リサーチ 若林一民様  
 光洋産業株式会社 田中 東様  
 井上大成様  
 秋野正幸様  
 長谷川知正様

セメダイン株式会社 秋本雅人様  
 常盤化学工業株式会社 石塚三郎様  
 株式会社 大力 桑野 猛様  
 桑野忠行様  
 卯田寛佳様  
 田中勝行様  
 日座 操様  
 伊藤友裕様  
 木村和資様  
 坪田謙一様  
 岩田克博様  
 ヨコハマテクノリサーチ 高橋敏信様

## 登録候補一覧

番号	名称	資料形態	所在地	製作者	作成年	コメント
1	水性高分子—イソシアネート系接着剤の製造装置	保存	静岡県富士市 光洋産業株式会社 富士工場内	光洋産業株式会社	昭和 47 年 (1972 年)	わが国の接着剤の原形は欧米で発明され、その改良品が多くあるが、この接着剤は日本独自で開発され、現在アメリカ、はじめ欧米など各国へ技術ライセンスを与えている。
2	航空機構造用プリプレグ (変性エポキシ熱硬化性樹脂を繊維に含浸した中間素材)	保存	横浜ゴム株式会社 神奈川県平塚市	横浜ゴム株式会社	昭和 53 年 (1978 年)	航空機用プリプレグ(熱硬化性接着剤を繊維に含浸した中間素材)を開発して、1980年に初めて米国ボーイング社の材料認定を受けた国産第1号の二次構造部材。製造所内に当時の資料を展示。
3	セメダインC	保存	セメダイン株式会社	今村商店 (セメダイン株式会社の前身)	昭和 13 年 (1938 年)	1938年セメダイン(株)の前身である今村商店がわが国初めて開発した合成系接着剤
4	弾性接着剤 (PM100)	保存	セメダイン株式会社 東京都品川区	セメダイン株式会社	昭和 62 年 (1987 年)	接着剤の主成分は、初めてわが国にて開発された変成シリコンポリマーをベースとした接着剤で「強力な接着から剥がれない接着へ」というコンセプトにより、強度よりも信頼性を求めて設計された反応形高性能接着剤



## 国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第17集

---

平成24(2012)年8月20日

- 編集 独立行政法人 国立科学博物館  
産業技術史資料情報センター  
(担当：コーディネイト・エディット 永田 宇征、エディット 大倉 敏彦)
- 発行 独立行政法人 国立科学博物館  
〒110-8718 東京都台東区上野公園 7-20  
TEL：03-3822-0111
- 印刷 新高速印刷株式会社