

# 車載向け UV 硬化型粘着シール技術の開発\*

## Development of UV-Curable Adhesive Sealing Technology

岡本 真一 Shinichi OKAMOTO  
 清水 皇 Sumera SHIMIZU  
 小森 裕香 Yuka KOMORI

In recent years, extreme weather caused by climate change has occurred frequently in countries around the world, and the reduction of greenhouse gases, which is the cause of climate change, is an urgent issue. To resolve these issues, our company has formulated an EcoVision and is working to achieve its goal of net-zero CO<sub>2</sub> emissions (carbon neutrality) by 2035 in the areas of manufacturing, mobility products, and energy use. On the other hand, various adhesives and pressure-sensitive adhesives used in automotive products generate CO<sub>2</sub> due to power consumption associated with heating during the coating and curing processes.

Since the newly developed adhesive is a UV-LED curing type, the curing time can be significantly shortened compared to conventional heat-curing materials, resulting in energy saving and CO<sub>2</sub> reduction. In addition, a new adhesive mechanism has been devised for application in vehicles, especially in harsh environments such as engine rooms, where it is difficult to use existing adhesive materials due to insufficient adhesion durability. As a result, the durability has been dramatically improved, and it is now possible to apply it to automotive products.

Key words :

Carbon neutrality, UV-LED curing, adhesive, XAFS, Hydrogen bond

### 1. 緒言

近年、地球温暖化がもたらす異常気象が世界中で深刻化する中、その原因とされる CO<sub>2</sub> などの温室効果ガスの削減は喫緊の課題である。日本政府は 2050 年カーボンニュートラルを宣言し、2030 年までに CO<sub>2</sub> 削減 46% を掲げている。弊社においても Fig.1 に示すように 2035 年までにカーボンニュートラル実現を目標に掲げ、モノづくり、モビリティ製品、エネルギー利用の 3 つの観点で活動を推進中である。車載製品に使用される各種接着剤や粘着材においても、塗工、硬化工程で加熱に伴う電力消費により、CO<sub>2</sub> 発生要因となっている。加えて、車載用接着剤の課題として

分解・解体が困難であることが挙げられ、製品、構成部材のリサイクル、リユースの障害になっている。

そこで我々が着目したのは、LED タイプの UV 硬化粘着材である。UV-LED 硬化は、従来の加熱硬化や UV 硬化に対し、大幅に硬化時間、消費電力を削減でき、省エネ、CO<sub>2</sub> 削減が可能となる。一方、粘着材は、容易に製品の分解、解体が可能となる。しかしながらこれまででは、分子間力が主体の粘着材は、車載環境における粘着力の耐久性低下が課題であった。

本研究では、車載環境にも適用可能な耐久性を有する粘着材料開発を目的に、新たな粘着機構として水素結合の形成を狙い、材料設計を行い、そのメカニズム解明に取り組んだ。



Fig. 1 Our company's Environmental Initiatives and Targets

### 2. 従来材の課題と材料開発の考え方

前述の通り、既存粘着材の車載適用の課題は、長期耐熱性の不足である。Fig. 2 に示す通り、エンジンルーム環境を想定し、100℃ 放置のせん断接着試験片（被着体：PA66）を用いた耐久試験の結果、車室内で実績のあるアクリル系粘着材はシリコン系接着剤に比べて、長期耐熱性が大幅に劣り、目標の密着性を満足できない。その原因は、共有結合や水素結合といった化学接合主体の接着剤に対し、既存の粘着材は、ファンデルワールス力主体の界面結合力の脆弱さによるものと考えられる (Fig. 3)。

この課題解決のため、粘着界面への新たな化学結合の導入を検討した。具体的には、現状のファンデルワールス力より結合エネルギーの高い水素結合や共有結合の発現を狙ったシランカップリング剤の適用である。シランカップリング剤選定の観点として、被着体 (PA, PBT, PPS などのプラスチック) との相性、ベースレジン (シリコン) との相溶性、光重合適合性の観点から、メルカプト基含有のタイプを選定した (Fig. 4)。

このメルカプト基、つまりチオール S が非共有電子対を有することから、被着体の官能基と化学結合を形成することを期待した<sup>1)</sup> (Fig. 5)。

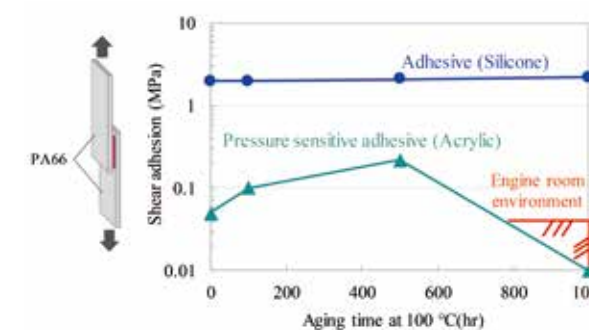
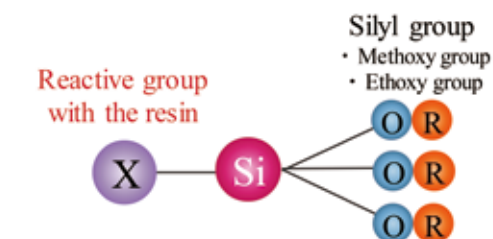


Fig. 2 Results of adhesive strength durability test at 100°C

	Adhesive (Silicone)	Pressure sensitive adhesive (Acrylic)
Test piece after	cohesive failure	interfacial fracture
Interface bonding	covalent binding	van der Waals force

Fig. 3 Interface bonding (Adhesive vs Pressure sensitive adhesive)



	Item	Amino group	Epoxy group	Mercapto group
adherend	PA	◎	○	○
	PBT	○	○	○
	PPS	○	○	◎
Polymer	compatibility	×	○	○
	photopolymerization	×	×	○ (ene-thiol reaction)

Fig. 4 Study of Silane Coupling agent

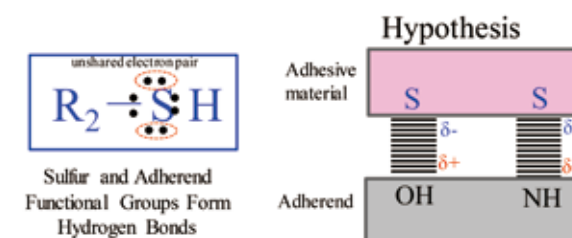


Fig. 5 Hypothesis of adhesion expression mechanism

\*日本接着学会の了解を得て、「日本接着学会誌 Vol.59 No.8 (2023)」より一部修正の上、全文転載

特集

### 3. 実験

材料開発にあたり、ベースの粘着材組成を Table 1 に示す。UV 硬化後の性状はゲル状のシリコーンゴムであり、光開始剤にはラジカル系開始剤、チクソ性付与剤にはシリカフィラーを配合した。

工法は、Fig. 6 に示す CIPG と呼ばれる現場成形型のガスケット工法を採用した。これは、液状のシール材を製品に工程内で直接、塗布し、その後 UV 硬化、組付けを一貫して行うため、人手を介さずに自動化が可能である。また、粘着力でシールするため、分解・解体も可能となる。

Table 1 Material composition of the adhesive

Polymer	Polyorganosiloxane (Containing Vinylsiloxane Group)
initiator	Radical Photoinitiator
Thixotropic Imparting agent	Silica filler

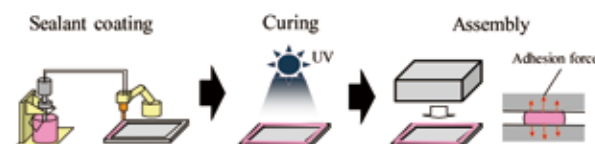


Fig. 6 CIPG (Cured In Place Gasket) method

#### 3.1 シール材の機械物性、粘着力測定

開発材の物性評価は、シール材の機械物性（引張強さ：3号ダンベル、厚み 2mm）と粘着力（せん断粘着力）を、UV 光源 2 種（高圧水銀ランプ：UVL-4001-N USHIO 製、LED ランプ：U356A-276, USHIO 製）で硬化した試験片にて、プシュプルゲージ (ZP-500N IMADA 製) で引張測定（引張速度：5mm/min）を実施した。いずれも UV 積算光量は 4500mJ/cm<sup>2</sup> で、粘着力評価に用いた被着体は PA66、圧縮率は 50% である。

#### 3.2 放射光による粘着界面分析 (XAFS)

粘着力発現メカニズム解明を目的に、粘着材界面部をあいしンクロトロン光センター (BL6N1 光源 スペック：E / ΔE=2000 at 3000 eV, ピーク分解能：1.5 eV) にて X 線吸収微細構造分析 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) を実施した。XAFS 分析とは、放射光 X 線のエネルギーを変えて試料に照射し、

X 線吸収量の測定により電子状態（価数）と局所構造（配位数、原子間距離）を同時に評価することで、化学結合状態の精密解析が可能な分析手法で、今回は、界面の官能基の分析を試みた。着目する元素は S (硫黄) で、測定サンプルは、バルク、界面それぞれの S 由来のシグナルを切り分けするために、界面サンプルとバルクのみを試料をそれぞれ分析し、バルクをリファレンスとし処理することで、界面の S 成分のみを選択抽出した (Fig. 7)。



Fig. 7 Interface selection analysis method

#### 3.3 紫外可視分光法 (UV-vis)

紫外可視分光光度計は、SolidSpec-3700DUV、島津社製を用い、波長を 200nm から 600nm、スリット幅 8nm、走査速度 100nm/min の条件で測定した。尚、サンプル厚み（光路長）は、吸光度の波長依存性を定性的に解析することを目的とするため、規定せず成り行きとした。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 UV 光源種による物性評価

開発材の引張強度、せん断粘着力評価を車載のエンジンルーム環境を想定し、100℃×1000 時間の熱老化試験にて実施した。結果を Fig. 8, Fig. 9 に示す。引張強度は、2 種の UV 照射後の試験片いずれも顕著な物性低下が見られない。これは、2 種の光源種に依らず、照射による光開始剤を起点とするラジカル反応（架橋反応）が十分進行したことを意味する。一方、粘着力は光源種の違いで顕著な有意差が見られた。高圧水銀ランプの光を照射した試験片では、粘着力が経時的に上昇することで車載環境でも適用可能な強度を有し、破壊モードも凝集破壊であったのに対し、LED

光照射後の試験片は、粘着力の上昇が見られず、界面破壊であった。

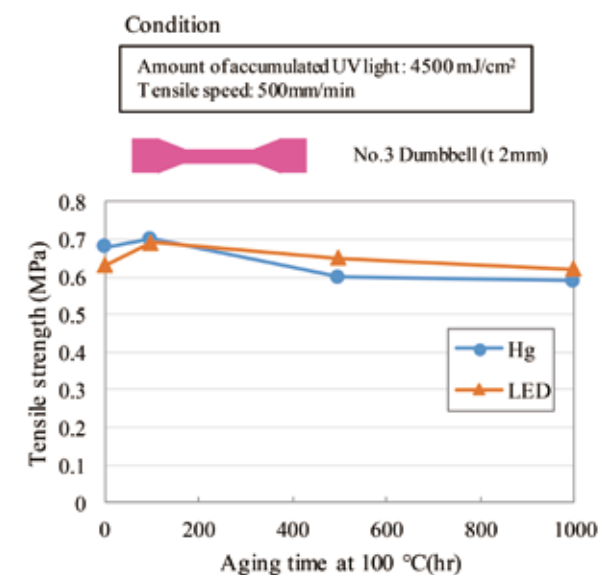


Fig. 8 Results of tensile strength durability test at 100°C

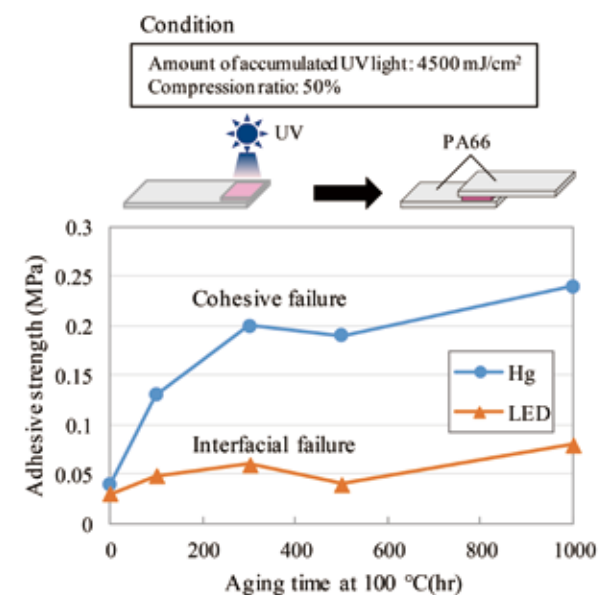


Fig. 9 Results of adhesive strength durability test at 100°C

#### 4.2 放射光による粘着界面分析 (XAFS)

前述した光源の違いによる粘着力発現メカニズム解明を目的に実施した X 線吸収微細構造分析 (XAFS) の結果を Fig. 10 に示す。高圧水銀ランプの光を照射した試験片に対して XAFS 測定を実施したスペクトルには、LED 光照射スペクトルには見られないエネルギー

ギーシフトが存在し、いずれも粘着剤中のポリチオール化合物と被着体である PA 表面のアミド基由来の水素結合によるものと推定した<sup>2)3)</sup>。特徴的なピークとして、2476 eV 付近に S-H 種、2480 eV 付近に SO<sub>3</sub> 種が観測され、SH は架橋剤として消費されたシランカップリング剤の残渣であり、チオールが界面に存在していることを示唆している。ここで、バルクのリファレンスのスペクトルに対し、界面選択スペクトルでは、+200 meV のエネルギーシフトが見られた。このシフト量は 20 kJ/mol の発熱反応が起きていることを意味しており、このエネルギー変化は水素結合など、クーロン相互作用に等しいことからアミド基の N-H と SH の水素結合と判断した。

次に主たるピークとして観測された SO<sub>3</sub> 種に着目すると、このピークは明らかにバルクには存在せず、UV 照射過程で SH から生成した界面特有成分である。UV 照射下において、チオールは励起状態にあり、LUMO 中にホットエレクトロンと呼ばれる反応性の高い電子を有することで、酸化された可能性がある<sup>4)</sup> (Fig. 11)。一方、粘着力の発現が小さかった LED 光を照射した場合、これらの反応はスペクトル上、見られなかった。この違いは、高圧水銀ランプ特有の短波長の紫外線を吸収しないと開始剤のバンドギャップ励起が生じず、ホットエレクトロンが得られないためと推定した (Fig. 12)。

そこで、この仮説検証を目的に、紫外可視分光法 (UV-vis) によりチオールの電子の励起が生じる波長測定を実施した。波長を 200 nm から 600 nm まで変化させチオールを有するシランカップリング剤単品に照射し、励起時の UV 吸収を検出するものである (Fig. 13)。測定結果を Fig. 14 に示す。短波長領域 (300 nm 以下) にて、UV の吸収が認められ、この結果と 2 種の光源 (高圧水銀ランプ、LED ランプ) の波長分布を重ねて示すと、高圧水銀ランプ固有の波長 (300 nm 以下) と UV 吸収領域が一致していることがわかる (Fig. 15)。以上のことから、チオールの励起に高圧水銀ランプの短波長光が関与していることが裏付けられた。



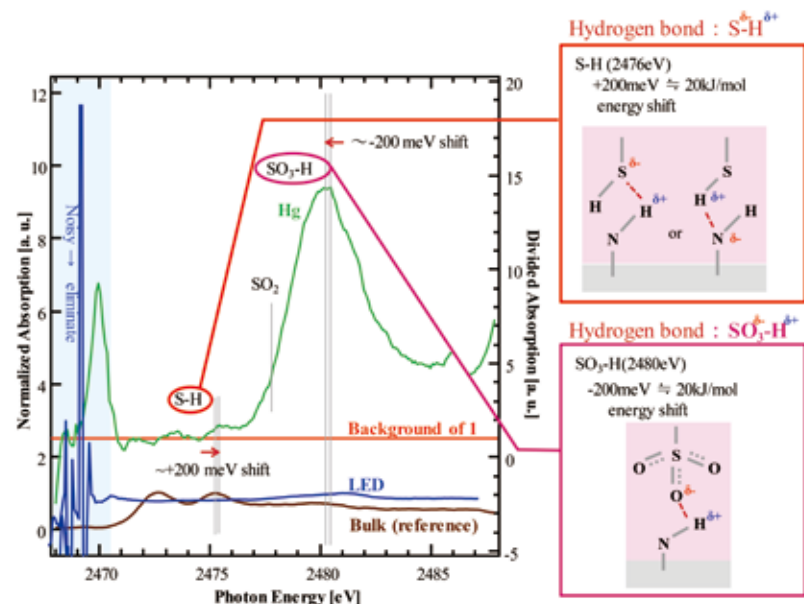


Fig. 10 XAFS analysis results on the adhesive interface: the brown curve is a reference spectrum of the adhesive; the green curve is the divided spectrum (the interface vs. the reference) based on the background of 1 shown by the red line; and the blue line is a spectrum of a sample cured by using LED lamp

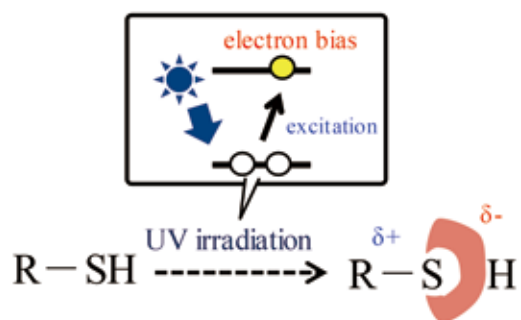


Fig. 11 Energy shift behavior by UV irradiation

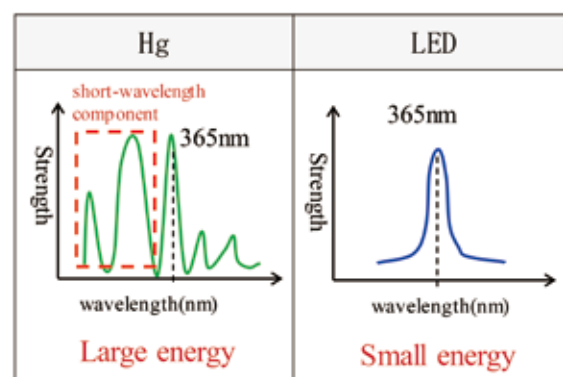


Fig. 12 Wavelength comparison of two types of light sources

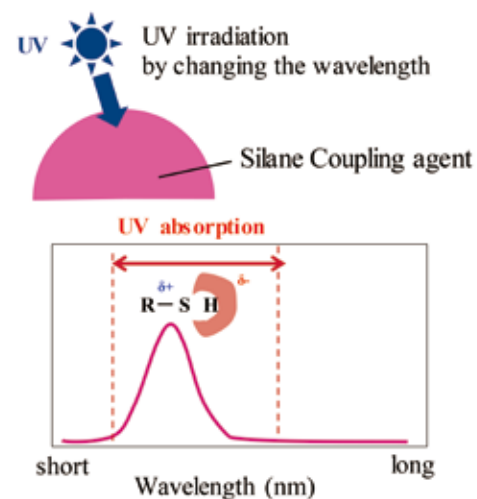


Fig. 13 UV absorption wavelength measurement by UV-vis spectroscopy

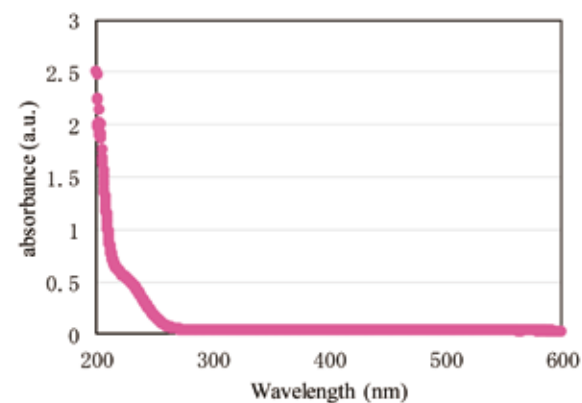


Fig. 14 UV-vis measurement results

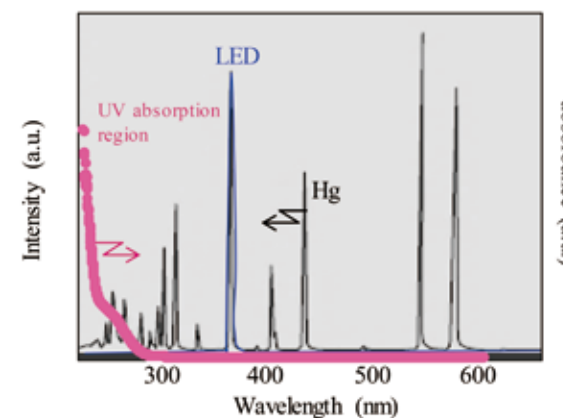


Fig. 15 UV-vis verification results

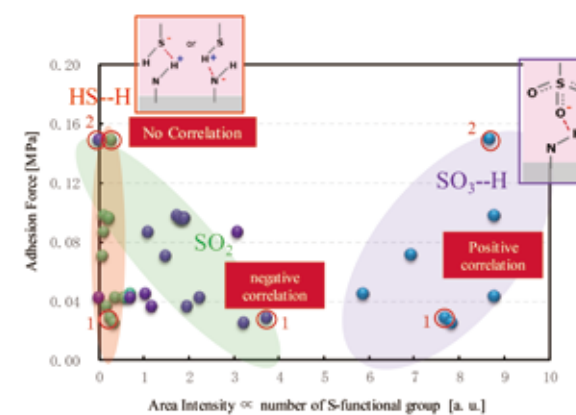


Fig. 16 Relationship between hydrogen bonding and adhesion

4.3 粘着力発現メカニズムおよび LED 光源適用検討

粘着力発現メカニズム解明を目的に、これら2種類の水素結合と粘着力の関係を結合数の観点から関係性を検証した。結合数とは、XAFS スペクトルにおけるピーク面積で定義した。Fig. 16 に示す通り、粘着力がそれぞれ異なる各サンプルの結合数を横軸に、それに対応する粘着力を縦軸としてプロットすると、HS-H 由来の点は相関が見られない。また SO<sub>2</sub> については負の相関が見られる。一方、SO<sub>3</sub>-H の水素結合は粘着力と正の相関が見られた。

以上のことから、粘着力の発現メカニズムを次のように考えた。まずチオール SH が UV 照射により酸化され減少、その酸化生成物である SO<sub>2</sub> は更に酸化され減少。最終的に SO<sub>3</sub> が形成され、これが PA66 のアミド基と水素結合を形成する。つまり、粘着力の発現には SO<sub>3</sub>-H 水素結合が寄与していると結論付けた (Fig. 17)。

上記メカニズムを踏まえ、更なる省エネを狙った UV-LED 光の照射による粘着力発現の材料組成を検討した。着眼点は、高圧水銀照射の高いエネルギーを有する短波長成分に代わる酸化作用の導入で、SH を励起させ SO<sub>3</sub>-H の水素結合発現を狙い、種々の酸化剤を検討した結果、有機過酸化物の添加により高圧水銀のランプの場合と同様、高い粘着力の発現が認められ、XAFS 分析においても水素結合の形成が確認された (Fig. 18)。

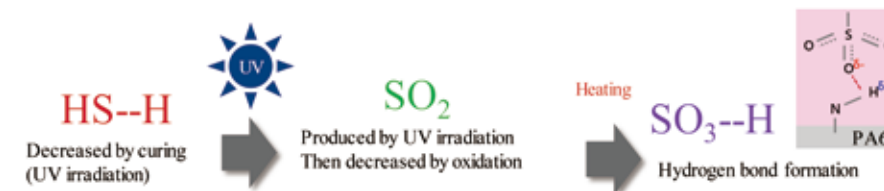


Fig. 17 Mechanism of adhesion

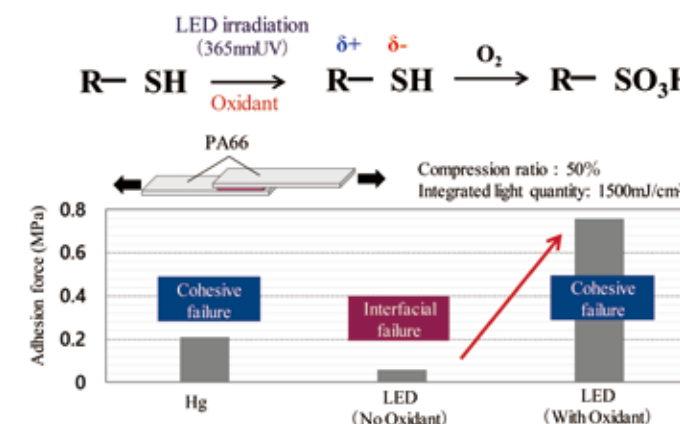


Fig. 18 Study for application of LED irradiation

## 5. 結言

これまで、分子間力が主体の粘着材で課題であった車載環境における粘着力の耐久性低下の改善を目的に、新たな粘着機構として被着体の官能基と水素結合の発現を狙ったポリチオール化合物の導入に着眼し、材料開発を行った。開発した材料は車載環境（エンジンルーム：100℃～150℃、1000時間）にも適用可能な粘着耐久特性が実現でき、併せて、X線吸収微細構造分析（XAFS）にて、水素結合の発現及び粘着力との因果関係を明らかにした。本技術は、今後増加が予想されるインバータなどの電動化製品やLiDAR（ライダー）やミリ波レーダーなどの安心・安全製品への適用が見込まれる。

環境面では、UV-LED硬化タイプのため、従来の加熱硬化材料に対し、カーボンニュートラルの観点で大幅に硬化時間、消費電力を削減でき、省エネ、CO<sub>2</sub>削

減が可能となる。加えて、粘着という特徴を活かし、容易に分解、解体が可能であることから製品のリサイクル、リユース、つまり循環型社会の実現にも貢献できるものと期待される。

## 謝辞

本開発は、株式会社スリーボンド様ご協力の下、推進しました。この場を借りて、御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) J.-S. Kim, S. C. Yang, H.-J. Park, B.-S. Bae, *Chem. Commun.*, **47**, 6051 (2011).
- 2) H. Rieley, G. K. Kendall, F. W. Zemicael, T. L. Smith, S. Yang, *Langmuir*, **14**, 5147 (1998).
- 3) Chin-Chang Chen, Soofin Cheng, Ling-Yun Jang, *Microporous Mesoporous Mat.*, **109**, 258 (2008).
- 4) N. C. Camillone III, K. Adib, K. A. Khan, D. Mocuta, R. M. Osgood, Jr, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 12491 (2002)

## 著者



岡本 真一

おかもと しんいち

材料技術部

高機能有機材料の開発に従事



清水 皇

しみず すめら

材料技術部

高度分析技術開発に従事  
(2023年8月退社)



小森 裕香

こもり ゆうか

材料技術部

高機能有機材料の開発に従事