[木材学会誌 Vol. 31, No. 7, p. 573～578 (1985) (論文)]

水性ビニルウレタン系接着剤に関する研究（第4報）†

イソシアネート化合物による木材の接着 *1

滝　欽二*2

Studies on Aqueous Vinyl Polymer Solution-Isocyanate Adhesives IV.†

Adhesion of woods with isocyanate compounds*1

Kinji TAKI*2

Aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesives for wood (API resin adhesives) have been discussed in previous reports.[1)-6)] They consist of aqueous high-polymer solutions or latex emulsions and diisocyanates, which contain no formaldehyde. Makamba (*Betula Maximowiczzi Regel*) wood was bonded with only isocyanate compounds at various curing temperatures. The interaction of isocyanate adhesives and wood was determined by differential scanning calorimetry (DSC) and infrared (IR) spectra analysis.

The reactivity of isocyanates with various amounts of added water appeared on the DSC thermograms at 60-140°C. The exothermic peak of the DSC thermograms reacting with the wood-isocyanate groups (NCO) appeared at 260-280°C, and that of the cellulose-NCO reaction appeared at 270-290°C.

When wood was bonded with only isocyanate adhesives at various curing temperatures, the high temperatures increased the bond strength. The shear strength values at temperatures below about 0°C were approximately 30 percent greater than those at temperatures above 0°C. The values of cross-lap tensile strength were approximately one-tenth of those of the shear strength, different from those stated in previous reports.[5)6)]

The bond quality of wood/isocyanate adhesives is retained by urethane covalent bond between wood and isocyanate groups and the anchoring effects of isocyanate derivatives, such as polyurea, absorbed into woody tissues.

水性ビニルウレタン系接着剤（APIレジン）の架橋剤のイソシアネート化合物を接着剤として，木材の接着試験を行なった。また，木材とイソシアネート基との相互作用を示差走査熱量計（DSC）測定，赤外線（IR）スペクトル分析によって検討した。

イソシアネート基は水および木材，セルロースと反応することがDSCサーモグラム，IR分析によって確認できた。木材とイソシアネート基の反応は，260°～280°C付近に発熱反応が現われ，セルロースとイソシアネート基のそれは270°～290°Cに発熱ピークが認められた。

イソシアネート化合物を接着剤とした木材の接着試験によると，接着温度が60°C以上になると接着強さが増加しはじめ，さらに高温の方が接着強さは大きくなる。接着強さの温度依存性試験の結果，0°C付近を境として低温域と高温域では接着強さの数値に段差が存在し，低温側の接着強さが大きくなる。クロスラップ引張強さはせん断強さの約1/10程度しかない。

接着強さにはイソシアネート基と木材との間に生じるウレタン共有結合が当然関与しているが，イソシアネート基と水によって生成するイソシアネート誘導体がクサビ効果を働き，接着性能を増強させる。

1. 緒　　言

これまで水性ビニルウレタン系接着剤（APIレジン）に関して種々検討した結果[1)~6)]，この接着剤は皮

† Report III: This Journal, **29**, 145-152 (1983)

*1 Received August 28, 1984

*2 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Ohya, Shizuoka, 422

膜形成過程および皮膜が形成されたあとにも未反応イソシアネート基が残存していることが認められた。この未反応イソシアネート基はユリア残基，ビウレット残基と結合したまま，あるいは主剤成分のポリビニルアルコールと連結したものなど，種々の複雑な形態で残存してると推定された。また，著者らはさきに，イソシアネート化合物に増粘剤として砥の粉，炭酸カルシウムなどを添加して接着剤とし，室温でレッドメランチ材を接着した試験を発表した[7]。これによると，常態，煮沸くり返し後の接着性能もレゾルシノール樹脂の場合と同等であった。すなわち，イソシアネート化合物のみを接着剤として木材を接着することが可能である。

実際にはパーティクルボードやウエハーボードの製造に，イソシアネート接着剤を結合剤として使用されている[8)-12)]。これらのボードの製造時の温度は高く，パーティクルボードでは180°[8)9)]～205°C[10)11)]，ウエハーボードでは150°～160°C[12)]付近である。

本研究では，水性ビニルウレタン系接着剤の架橋剤であるイソシアネート化合物を接着剤として木材の接着を試み，接着温度が接着強さに与える影響，接着強さの温度依存性の実験を行った。また，示差走査熱量計（DSC）曲線，赤外線（IR）吸収スペクトルの解析によって，木材とイソシアネート基との相互作用について検討した。

2. 実験方法

2.1 DSC測定

マカンバの木粉（含水率5%），またはセルロースパウダー（同1%未満）にミリオネートMR-100（ポリメチレンポリフェニルイソシアネート，日本ポリウレタン工業KK，以下MRと略す）を種々の割合で混合した。この混合物を用いて，昇温速度10°C/minで示差走査熱量計（DSC）曲線を測定した。MRに水を混合した系についても同様にしてDSC曲線を求めた。ただし，測定はいずれも大気中とし，試料を入れたアルミパンはオープン状態で実施した。測定には差動熱量天秤TG-DSC標準型（理学電機KK）を用いた。

2.2 IRスペクトル分析

上記と同一のセルロースパウダー，木粉にMRを重量比でそれぞれ40%添加した。混合したあと，室温で8日間放置し，硬化物を粉末にしてKBr錠剤法によって赤外線（IR）吸収スペクトル分析を行なった。測定にはIR-400（株）島津製作所）を用いた。MRのみのIR分析には液膜法（NaCl）を用いた。

2.3 接着強さの温度依存性試験

供試材は既報[4]と同一のマカンバ（含水率約12%，全乾比重0.56～0.69）で，Fig. 1の引張せん断試片と

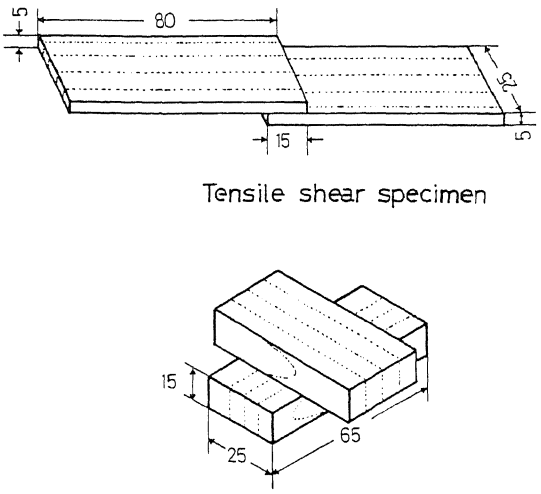


Fig. 1. Dimension of specimens.

クロスラップ試片を準備した。供試剤にはイソシアネート化合物であるAE（光洋産業㈱）を用い，両面塗付した。接着条件は既報[4]と同様である。ただし，AEは粘度が小さく（0.2～0.4 Poise，25°C），木材を接着するときは室温硬化では長時間を必要とするので，硬化を促進するため，60°±2°Cの恒温器内に，せん断試片は3時間，クロスラップ試片は5時間保持した。その後，20°C，65% RH室内で1日静置し，解圧したあと2ヶ月間放置した。測定方法等は既報[4]と同様，恒温槽を備えつけた引張試験機を用いて行なった。試片数は各条件5～7個とした。

2.4 接着温度試験

マカンバの引張せん断試片をMRを接着剤として作製した。接着温度を20°，40°，60°，80°および100°Cとし，24時間圧締保持した。解圧後，20°C，65% RH室内に1ヶ月放置した。引張試験は同室内で実施した。試片数は各条件10個とした。

3. 結果および考察

3.1 DSCサーモグラムとIRスペクトル分析

Fig. 2はMRに水を添加した混合物のDSCサーモグラムを示す。これによると，MRのみの場合は

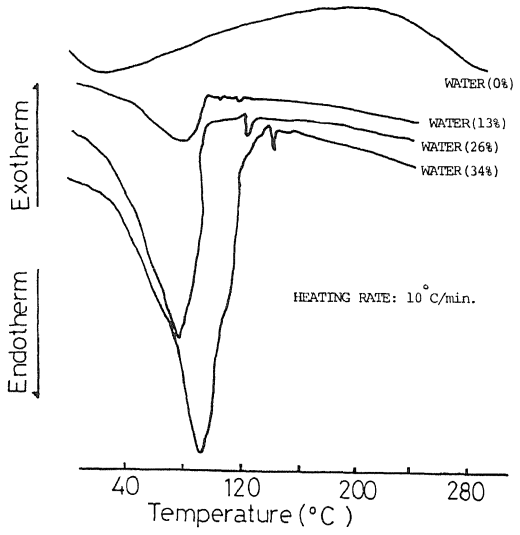


Fig. 2. DSC thermograms of water-isocyanate (Millionate MR) system.

40°～200°C までDSC曲線はなだらかで，200°C 以上になると熱分解による吸熱が認められる。MRに水を混合すると，その水の添加量が多くなるほど60°～90°C の温域に大きな吸熱反応がみられる。これらの温度域の大きな吸熱ピークは水分の蒸発にともなう挙動である。90°～140°C 域に，余り大きくないが吸熱，発熱のピークが存在している。これらの小さな吸，発熱ピークは水とイソシアネート基の反応によって生ずるユリアなどのイソシアネート誘導体[6]が，熱分解することによって生じたものであろう。これらのイソシアネート誘導体は120°～140°C 域で熱分解して吸，発熱することが知られている[13]。

Fig. 3はマカンバの粉末およびセルロースパウダーにMRを混合したもののDSCサーモグラムを示す。木粉のみの場合は300°C までサーモグラムにほとんど変化が認められないが，330°～350°C に木材の熱分解[14]による発熱ピークが現われている。一方，MRと木材を混合したもののサーモグラムをみると，260°～270°C 付近にブロードであるが，小さい発熱ピークが認められる。セルロースパウダーにMRを混合した系になると，その発熱ピークがMR-木粉混合系よりもやや高温側の270°～290°C 域に現われている。これらの両者のピークは木材成分，とくにセルロースとイソシアネート基との反応に由来すると思われる。

Steinerらは木粉とポリイソシアネート化合物の混合物のDSCサーモグラムの測定をした結果，著者と同様に260°～280°C 付近に発熱ピークの存在を認めている[12]が，そのほかに40°～70°C の低温域にブロードな発熱反応があると述べている。彼らが用いたポリイソシアネートには，クルードMDIのほかに純粋なMDIが含まれているので，このMDI(融点37°～38°C)が低温域のサーモグラムのピークに関与したものと推察される。Fig. 3では，低温域(とくに40°～70°C 付近）でサーモグラムのベースラインがやや不安定なうらみはあるが，この温域に発熱ピークが存在する形跡は認められない。

Fig. 4はセルロースパウダーとMRの混合物をIR分析した結果を表わす。MRのみのスペクトルにはイソシアネート基の吸収が2280 cm^{-1} 付近に大きく認められる。一方，セルロースのスペクトルには3400 cm^{-1} 付近にOH基に基づく吸収が認められ

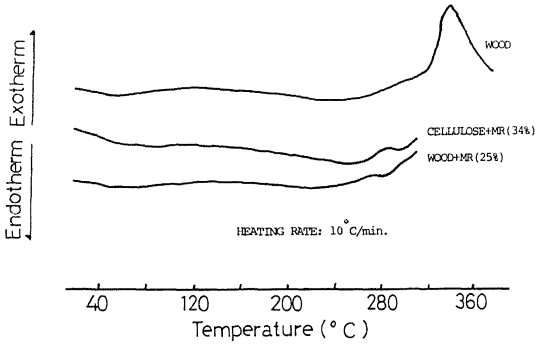


Fig. 3. DSC thermograms of wood flour and cellulose powder with isocyanate compounds (Millionate MR).

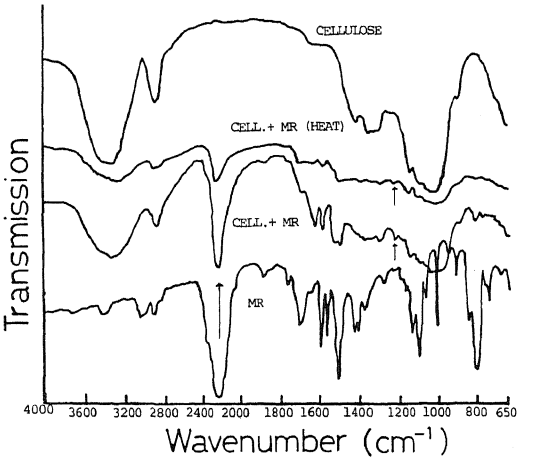


Fig. 4. IR spectra of cellulose powder with isocyanate compounds (Millionate MR).

る。セルロースのOH基とイソシアネート基によるウレタン結合(—NHCOO—)のC=O伸縮振動による吸収は1709～1739 cm^{-1}に存在すると思われるが，MRのみの場合にも1720 cm^{-1}付近に鋭い吸収が認められるので重なり合ってその吸収は明瞭でない。しかし，ウレタン結合のC—O伸縮振動が1230 cm^{-1}にわずかであるが現われている。大野ら[15)~17)]はセルロースとイソシアネート基の反応（反応温度120°～153°C）を行なって，ウレタン結合に基づく明瞭なIR吸収の存在を確認している。本実験の加熱処理をした混合物の場合において，大野らの実験に比べて温度が低い（105°～110°C）ためにウレタン結合反応は少なく，そのIR吸収が小さいと思われる。

室温処理をしたセルロースとMRの混合物のIRスペクトルには1640 cm^{-1}付近に鋭い吸収がみられるが，加熱処理をした混合物のそれにはその吸収が消失している。この吸収はC=O基の伸縮振動によるものであるが，セルロースパウダー中の水分，あるいはMRとパウダーの混合時に，空気中の水分とMRの反応によって生じたユリア結合が，熱処理によって分解したことによって消失したものと考えられる。

以上のように，DSCサーモグラムやIRスペクトルの分析によって，木材とイソシアネート基の相互作用を検討した結果，木材とイソシアネート基との間にウレタン共有結合が存在することが確認できた。

3.2 イソシアネート化合物で接着した木材の接着強さ

イソシアネート化合物（AE）を接着剤としてマカンバを接着した場合の，広い温度域にわたる引張せん断強さとクロスラップ引張強さをFig. 5，6に示す。

Fig. 5のせん断試験の結果によると，既報[5)]のモデルAPIレジンの場合にみられたようないくつかの接着強さのピークは存在しない。そして，同一試験温度ではそれぞれの接着強さにバラツキがみられるものの，各々の平均値は0°C付近を境として高温域と低温域に分けると，一部を除き，両温度域でそれぞれ一定した接着強さがあることが認められる。すなわち，−100°Cのみのプロット値を除いて，0°C以下の温度域の接着強さは既報[5)]のPVA-SBR-イソシアネート系モデルAPIレジンの場合のそれよりも小さいが，約60 kg/cm²を示している。0°C以上の温域の接着強さの値をみると，180°C以上の結果を除いて，接着強さは低温域の場合のそれよりも30～40%低くなり，約45 kg/cm²となる。しかし，この

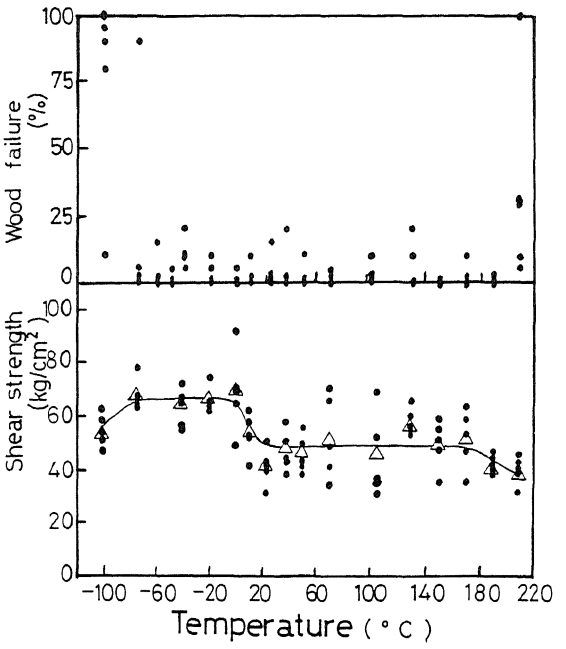


Fig. 5. Temperature dependence of shear strength for wood/isocyanates system.

0°C付近の接着強さの段差を無視すると，接着強さにはその測定温度の影響はあまりみられなくなる。この現象は硬い熱硬化性樹脂であるレゾルシノール接着剤の場合[18)]のそれと類似した傾向である。また，木部破断は全般に少ないが，いずれの温度条件の場合もほとんど同等に発現している。

Fig. 6のクロスラップ試験の結果をみると，木部破断は一部に発現がみられるものの，ほとんど無い。そしてせん断強さに比較して全体に接着強さはかなり小さい数値となる。また，このクロスラップ法の場合にも低温域と高温域で接着強さの数値に明らかな差がある。すなわち，既報[4),5)]の結果や秦野[19)]，本橋[20)]らの報告と同様にせん断法の場合に比べてわずかに高温側へずれているが，0°～10°C付近を境にして低温側の接着強さは高温側のそれの2～3倍大きい。しかし，引張強さは全体に小さな値なので，低温域のそれは大きくても7～8 kg/cm²に達するだけである。クロスラップ引張強さはせん断強さの1/3～1/4程度であることを既報で詳述した[5)]。しかし，本実験のようにイソシアネート化合物を接着剤とした場合にはクロスラップ強さはせん断強さの約1/10となった。

このように，イソシアネート化合物で木材を接着した場合のせん断および引張試験による接着強さの

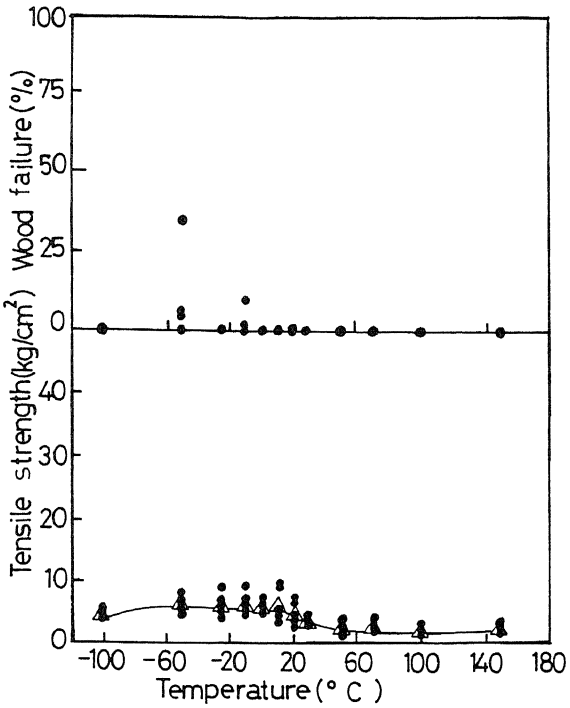


Fig. 6. Temperature dependence of cross-lap tensile strength wood/isocyanates system.

温度依存性試験の結果には，0°または0°～10°Cの温域をはさんで高温側と低温側の接着強さの数値に明らかな差が存在し，0°C以下の温域の接着強さの方が大きくなる。接着強さのこの段差が生ずる原因は現在のところ明らかでない。しかし，木材自身は0°C以下になると曲げ強さなどの機械的性質が直線的に増大する性質がある[21]ので，0°C域をはさんで木材自身の凝集力の違いが接着強さに作用していることも考えられる。

3.3　接着温度の影響

ミリオネートMRを接着剤としたせん断試片について，接着温度とせん断強さの関係をFig. 7に示す。接着強さの測定温度は20°C一定である。40°C以下の温度で接着した場合には接着強さは平均30 kg/cm²の値を示すが，60°C硬化になると接着強さは増大しはじめる。さらに80°C硬化の場合の接着強さは40°C以下の場合のそれの2倍近くの60 kg/cm²程度になる。100°C硬化になると80°Cの場合よりも接着強さはやや増大するが，60°→80°Cのときのような大きな増加傾向はみられない。J. A. Gallagherはイソシアネートと木材のOH基（水も含む）とは40～45°Cでは非常にゆっくりと反応し，これより高温になると急激に反応が促進すると述べ

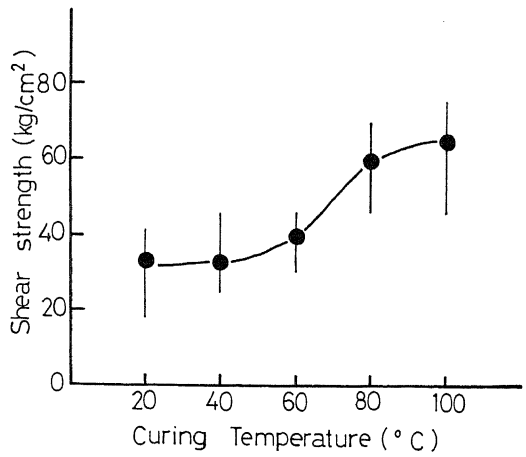


Fig. 7. Relationship between bond shear strength of wood/Millionate system and various curing temperatures.

ている[22]。すなわち，イソシアネート化合物を接着剤として木材を接着する場合は，高温の方が接着が増強される。しかし，MRのみによるカバ接着ではみかけ以上，いずれの場合も木部破断は認められなかった。

さて，前節で木粉やセルロースパウダーとイソシアネート化合物との混合物を用いたDSC測定やIRスペクトル分析により，イソシアネート基と木材との間にウレタン共有結合が存在することを述べた。しかし，たとえばBockはイソシアネート基は木材のような反応性水素をもつ場合には共有結合する可能性があるとしているが，他の説ではイソシアネート基の大部分は自分同士で固化してしまって共有結合は無いとする見方[23]がある。実際に接着強さにはこの共有結合が存在して当然関与していると考えられるが，接着強さを破壊する方法によって行なう現試験方法において，これを証明することは極めて困難である。イソシアネート化合物を結合剤として，パーティクルボードの製造のように200°C程度の高温度で圧締接着すれば，この共有結合の生成割合は多いと推定される。圧締温度がこれより低温，とくに室温付近であればイソシアネート基の大部分は自己縮合やユリアなどのイソシアネート誘導体の生成に消費される。これらのイソシアネート誘導体は一般の接着剤と異なり，皮膜形成しない。したがって，イソシアネート基と木材の共有結合が存在すれば接着強さは通常のオーダーよりはるかに大きくなるはずであるが，ほとんどのイソシアネート基が上述のような誘導体となって木材の道管などに侵入してク

サビの役目をしている。この誘導体は非常に硬い[6]が，脆い物質である。したがって，接着強さは接着面積全体で破壊力を除算するため，結果としてその値は大きくならないと推察される。ただし，接着温度を上昇すれば，木材とイソシアネート基との共有結合の割合が高まることが予想できるので，この結果，破壊強さが増大すると考えられる。

このように，イソシアネート化合物を接着剤として木材の接着試験を行なった結果により次のことが予想できる。PVA を含むエマルジョンにイソシアネート化合物を添加する水性ビニルウレタン系接着剤の場合にも，イソシアネート基と木材との共有結合が当然存在すると思われるが，接着剤には多量の水分が存在し，イソシアネート基はそのほとんどが接着剤の主剤成分および水との反応に消費されるものと考えられる。そして，これらによって生成するユリアなどのイソシアネート誘導体は固い物質となって木材組織内に侵入してクサビの働きをすると考えられる。

4. 結　論

水性ビニルウレタン系接着剤（API レジン）の架橋剤であるイソシアネート化合物を接着剤として木材接着試験をした。また，イソシアネート基と木材の相互作用に関して，示差走査熱量（DSC）測定，赤外線（IR）スペクトル分析を行なった。

イソシアネート基は水および木材，セルロースと反応することが DSC サーモグラム，IR 分析によって確認できた。とくに，木材とイソシアネート基との反応は 260°～280°C 付近に DSC 発然ピークが現われる。

イソシアネート化合物を接着剤とする木材接着試験の結果，室温よりも高温で接着するほど接着強さが増大する。接着強さにはイソシアネート基と木材成分との共有結合が当然関与していると考えられるが，ほとんどのイソシアネート基は木材中および大気中の水分と反応する。その結果生成するユリアなどの硬いイソシアネート誘導体が木材組織内へ侵入して，これらが投錨効果の働きをしていることを示唆した。

謝　辞

イソシアネート化合物を提供して頂いた光洋産業㈱，日本ポリウレタン工業㈱および実験装置を使用させていただいた東京大学農学部林産学科高分子材料化学教室の皆さまに謝意を表します。

文　献

1) 滝欽二，水町浩，山岸祥恭：木材学会誌，**24** (4)，237-242 (1978).
2) 滝欽二，水町浩，山岸祥恭：同上，**25** (3)，216-224 (1979).
3) 滝欽二，八木繁和，山岸祥恭：同上，**26** (2)，81-86 (1980).
4) 滝欽二，富田文一郎，水町浩：同上，**28** (3)，143-149 (1982).
5) 滝欽二，富田文一郎，水町浩：同上，**28** (3)，150-155 (1982).
6) 滝欽二，富田文一郎，水町浩：同上，**29** (2)，145-152 (1983).
7) 山岸祥恭，滝欽二ほか：木材工業，**36** (6)，272-277 (1981).
8) 元木英生，鷺岡雅：木材と技術，No. 36，6-9 (1979).
9) 元木英生，鷺岡雅：同上，No. 39，9-14 (1980).
10) Wilson, J. B.: *Proc 14th P. B. Symp* WSU Pullman, WA, 185-193 (1980).
11) Adams, A. D.: *ibid*, 195-205 (1980).
12) Steiner, P. R.; Chow, S.; Vadia, S.: *Forest Prod J*, **30** (7), 21-27 (1980).
13) 岩田敬治：私信
14) 有馬孝礼：木材学会誌，**19** (9)，435-442 (1973).
15) 大野泰雄，内本岩宏：工業化学雑誌，**73**，2527-2530 (1970).
16) 大野泰雄，内本岩宏：日本化学会誌，**3**，508-511 (1976).
17) 佐藤俊彦，大野泰雄，田村敏雄，同上，**5**，760-764 (1978).
18) 滝欽二：未発表.
19) 秦野恭典，富田文一郎，水町浩：木材工業，**37** (4)，181-184 (1982).
20) Motohashi, K.; Tomita, B.; Mizumachi, H.: *Wood and Fiber Sci*, **16** (1), 72-85 (1984).
21) Mishiro, A.; Asano, I.: *Mokuzai Gakkaishi*, **30** (3), 207-213 (1984).
22) Gallagher, J. A.: *Forest Prod J*, **32** (4), 26-33 (1982).
23) 日本接着協会編，井本稔："接着ハンドブック"，日刊工業，1980. p. 8.