

水性ビニルウレタン系接着剤に関する研究 (第 2 報)<sup>†</sup>

接着剤の架橋密度が広い温度域にわたる物性  
ならびに接着強度におよぼす影響<sup>\*1</sup>

滝 欽二<sup>\*2</sup>, 富田文一郎<sup>\*3</sup>, 水町 浩<sup>\*3</sup>

Studies on Aqueous Vinyl Polymer  
Solution-Isocyanate Adhesives II.<sup>†</sup>

Dependence of mechanical properties and bond strength  
on the concentration of crosslinks in cured adhesives  
over a wide temperature range<sup>\*1</sup>

Kinji TAKI<sup>\*2</sup>, Bun-ichiro TOMITA<sup>\*3</sup>  
and Hiroshi MIZUMACHI<sup>\*3</sup>

Two base polymers of aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesives, poly(vinyl alcohol) (PVA) and poly(styrene-co-butadiene) (SBR), were mixed at a blend ratio of 50/50 and cured by adding various amounts of a crosslinking agent which contained diisocyanate compounds. Dynamic mechanical properties and failure characteristics of the cured resin films were studied. Concentrations of crosslinks per unit volume ( $\nu$ ) of the cured adhesives were evaluated from the modulus values in the rubbery region. Then, the influence of  $\nu$  on the bond strength of MAKABA/adhesive systems was studied over a temperature range between  $-100^{\circ}$  and  $+210^{\circ}\text{C}$ .

The following results were obtained:

- 1) Failure characteristics of the adhesives, represented in the form of failure envelopes, were different as  $\nu$  values of the adhesives were changed.
- 2) Shear strength and cross-lap tensile strength of MAKABA/adhesive systems maximized in the neighborhood of the glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the component polymers in the adhesive as was observed in the previous report<sup>14)</sup>.
- 3) Different dependencies of bond strength upon  $\nu$  were observed in different temperature ranges. When the two component polymers were in the glassy state below  $0^{\circ}\text{C}$ , wood failure occurred extensively and the bond strength was independent of  $\nu$ . On the other hand, when the two polymers were in the rubbery state above  $100^{\circ}\text{C}$ , the bond strength increased with an increase in  $\nu$ . In the transient region of  $0^{\circ} - +100^{\circ}\text{C}$ , where glass transition of each polymer occurs separately, bond strength varied with  $\nu$  in a somewhat complicated manner.

水性ビニルウレタン系接着剤のベースポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)とスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)の二成分混合系(固形分比 50/50)にジイソシアネート化合物を添加し、その架橋密度が接着強度、フィルム強度におよぼす影響を広い温度領域にわたって検討した。

(1) PVAとSBRの二成分混合系にジイソシアネートを種々の割合で添加すると、明らかに架橋密度が異なる接着剤が得られる。(2) 架橋密度は接着剤フィルムの破壊挙動に影響し、架橋密度が大きいほど伸長度は小さくなる。(3) 接着強度を広い温度範囲にわたって測定した結果、接着強度は接着剤の物

<sup>†</sup> Report I: This Journal, 28, 143 (1982)

<sup>\*1</sup> Received October 9, 1981. 本報告の一部は第 31 回日本木材学会大会(1981 年 4 月, 東京)で発表した。

<sup>\*2</sup> 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka 422

<sup>\*3</sup> 東京大学農学部 Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

性の変化に伴って著しく変化し、接着剤のガラス転移温度( $T_g$ )付近に極大値が存在する。(4)架橋密度が増加すると接着強度も増大する。とくに、 $T_g$ 以上の領域で、その傾向が明白である。しかし、接着剤が硬いガラス状態にある低温領域では、接着強度は架橋密度が増加しても増大しない。(5)接着強度は接着剤が $T_g$ 以下の温度になるにつれて徐々に低下する。とくに、クロスラップ引張接着強度において、その傾向が明らかに認められる。

## 1. 結 言

最近、ジイソシアネートはパーティクルボードやウエファーボードの結合剤として評価されてきている<sup>1~6)</sup>。蒲生らはイソシアネートによって水性接着剤の改良を試みている<sup>6~8)</sup>。疎水性のジイソシアネート化合物を添加する二液性の水性ビニルウレタン系接着剤<sup>9,10)</sup>は集成材、合板、金属-塩ビ用などに適用できる。

筆者らは従来より、この水性ビニルウレタン系接着剤の物性と接着性に関する研究を行ってきた<sup>11~13)</sup>。とくに、前報<sup>14)</sup>では水性ビニルウレタン系接着剤のベースポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)とスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)の混合組成が接着強度や粘弾性におよぼす影響について、広い温度領域にわたって検討した。

本研究では、PVA・SBRブレンド系にジイソシアネートを添加し、接着剤の物性とくに架橋密度が接着強度ならびにフィルム引張破壊挙動に与える影響について、低温から高温までの広い温度領域にわたって検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試剤

ポリビニルアルコール(PVA)とスチレン-ブタジエン共重合体(SBR)は前報<sup>14)</sup>と同一のものを使用した。ジイソシアネート化合物(光洋産業KK, AE剤, 以下架橋剤と略す)はMDI(Diphenyl Methane 4,4'-Diisocyanate)を含むトルエン溶液の形のものである。PVAとイソシアネートの反応を素早く起こさせるため、まず、PVA 15%水溶液 100部に対し、架橋剤を5~40 phr(parts per hundred resin)添加し、約5分間攪拌したあと、PVAとSBRの固形分比が50/50になるようSBRラテックスを混合し、再び均一となるよう攪拌した。

### 2.2 動的粘弾性測定

上記配合の接着剤フィルムをテフロン板上で作成し、20時間後にそのフィルムを60℃で1日減圧乾燥した。フィルムの動的粘弾性は既報<sup>11)</sup>と同様、Vibron DDV-II型(東洋ボールドウィン社)を使用し、昇温速度約1℃/min, 110Hzで測定した。

### 2.3 接着剤フィルム引張試験

接着剤フィルムから前報<sup>14)</sup>と同様、ダンベル型の試片を作成し、恒温槽を備えたテンシロン(東洋ボールドウィン社)を用い、-100~+190℃の範囲で引張強度を測定した。試片数は1条件4~5個とした。

### 2.4 木材接着強度試験

マカバ材(*Betula Maximowiczii* Regel, 比重, 含水率とも前報<sup>14)</sup>と同様)を用いて、引張せん断接着試片およびクロスラップ引張試片を作成した。塗布条件、養生期間はすべて前報<sup>14)</sup>に準じて行ない、接着強度の温度依存性を測定した。試片数は各温度条件とも5~7個とした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 架橋密度

Fig. 1は周波数110Hzにおけるイソシアネート添加系の接着剤の貯蔵弾性率 $E'$ と損失弾性率 $E''$ の測定結果を示す。イソシアネート無添加のPVA・SBRブレンドポリマーも併示した。0, 5 phrを除くいずれの添加割合の場合も、 $E'$ は-60~0℃付近まではほとんど変わらず、0℃を越えると低下しはじめる。そして、添加割合によって低下の傾向が異なり、50~100℃付近でそれぞれ $E'$ は平坦になるか、あるいは増大する。この温度領域で増大する傾向の原因の一つには、接着剤が未だ十分に硬化反応を終了してなくて、測定中に硬化反応が進ん

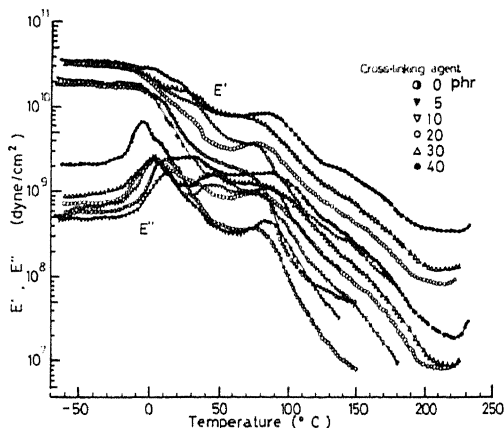


Fig. 1 Dynamic viscoelastic properties at 110 Hz at PVA-SBR-diisocyanate adhesive films.

だことによると推察される。そして、100℃を越えると架橋剤量の多い接着剤ほど、 $E'$ の低下する傾向はゆるやかになり、とくに200℃付近になると $E'$ は再びフラットになるか、またはわずかながら増大しはじめる。

一方、 $E''$ の吸収は二つ認められるものと、三つ認められるものがある。0℃前後の明瞭な大きな吸収はSBR成分の吸収に基づき、また、80~100℃のbroadな吸収はPVA成分に依る。40~50℃付近にbroadな吸収が認められるもの(10, 30, 40 phr添加)があるが、これは使用した部分けん化のPVA中のPVAcとも考えられるが、0 phrでは明らかにこの付近に吸収は認められないので、前述のように、測定中に硬化反応が進んだことに依存すると考えられる。

低温側にある $E''$ のピーク温度は架橋剤添加量が多くなるにともない、10℃→-5℃付近にシフトしている。この理由は、MDIを含むイソシアネート化合物中のトルエンやジブチルフタレートがSBRの可塑剤として働いたためである。

一方、高温側(80~100℃)の吸収を示す温度は、その吸収がbroadなため明らかでないが、架橋剤添加量が多くなるとわずかであるが高温側にシフトする。このようにPVAの $E''$ ピーク温度(80~100℃)が高温側へシフトすることと、 $E'$ 曲線にゴム状平坦部がみられることにより、この接着剤が架橋構造を有することは明らかである。このことにより、ゴム弾性理論式<sup>15)</sup>を用いて架橋密度を求める。

$$E' \approx 3\rho RT/M_c \approx 3\nu RT$$

ここで、 $R$ ：気体定数、 $\rho$ ：比重、 $M_c$ ：架橋点間分子量、 $T$ ：絶対温度、 $\nu$ ：架橋密度である。

Fig. 1の200℃における $E'$ の値を上式に代入して求めた架橋密度をTable 1に示す。ただし、5, 10 phr添加の接着剤の $E'_{200^\circ\text{C}}$ は測定不可能であったので外挿法によって求めた。Tableには架橋点間の平均分子量 $M_c$ も併示した。この結果、架橋密度は架橋剤が30 phr添加までは添加量が増えるに伴い、直線的に増大する。その時の架橋点間分子量は約1000~2000程度である。

Table 1 Values of  $\nu$  and  $M_c$ .

crosslinking agent (phr)	$\nu^{*a)}$ $\times 10^{-8}$ (mole/cm <sup>3</sup> )	$M_c^{*b)}$ $\times 10^3$
5	0.38	2.6
10	0.54	1.8
20	0.86	1.2
30	1.20	0.83
40	3.00	0.33

\*a) concentration of crosslinks per unit volume

\*b) average molecular weight between crosslinks

30 phr添加を越えると架橋密度は急激に大きくなり、40 phr添加の場合は30 phr添加の場合の約2.5倍の $3.00 \times 10^{-3}$  mole/cm<sup>3</sup>になる。この原因は、架橋剤のイソシアネートがPVAのOH基とウレタン結合(—NHCOO—)して網目構造を形成する以外に、イソシアネートは接着剤中の水分等と反応していろいろなイソシアネート誘導体を作り、それらが複雑にからみ合って架橋密度を大きくしている<sup>16)</sup>ことに依ると考えられる。

### 3.2 接着剤フィルムの破損包絡線

前章で述べたように、PVA・SBR-ジイソシアネート系では架橋密度が異なる一連の接着剤が得られることが明らかになった。この架橋密度が接着剤フィルム引張強度におよぼす影響を広い温度域にわたって測定した。ただし、引張速度(クロスヘッド速度)は10 mm/minとした。

Fig. 2は横軸に伸長度 $\epsilon_b$ をとり、縦軸に、基準温度に換算した引張強度 $\sigma_b \times (403/T)$  ( $T$ : °K)をプロットしたフィルムの破損包絡線(failure envelope)を示す。基準温度は定法により、PVAのガラス転移温度( $\approx 353$  °K)に50°Kを加えた値である。

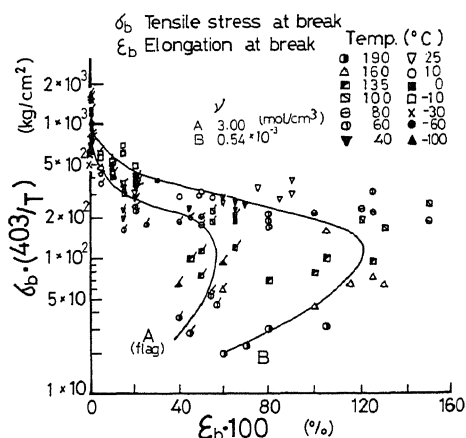


Fig. 2 Failure envelopes for PVA·SBR-diisocyanate adhesives films with different degree of crosslinking.

この図により、接着剤の架橋密度が異なればフィルム引張破壊挙動が変化することがわかる。すなわち、金丸ら<sup>17)</sup>の架橋したエポキシ樹脂の応力-歪試験の結果と同様に、架橋密度が低い場合は伸長度は大きく、架橋密度が増大すると反対に伸長度は小さくなる。また、破壊強度は温度が高くなると小さくなるが、低温になるにしたがって増加する。

### 3.3 接着強度の温度依存性

マカバ材の引張せん断接着強度の温度依存性をFig. 3に示す。プロットは各温度条件における平均値を表わす。

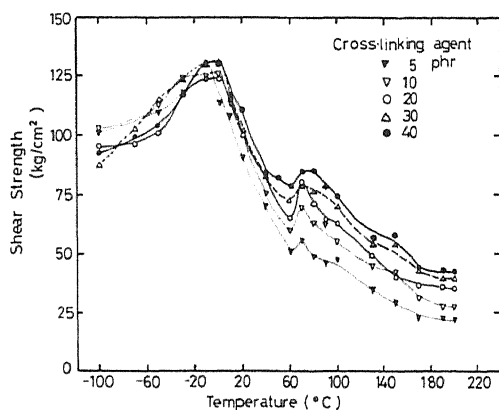


Fig. 3 Temperature dependence of shear strength for MAKABA/PVA-SBR-diisocyanate systems at various amounts of crosslinking agent.

前報<sup>14)</sup>のPVA・SBRブレンド系と同様、ジイソシアネート添加系においても、測定温度によって接着強度はかなり変化する。すなわち、 $-10\sim 0^\circ\text{C}$ 付近には非常に大きな接着強度の極大値がみられ、温度の上昇とともに接着強度は減少する。しかし、 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 付近には broad であるが小さい極大値が存在する。そして温度がさらに高くなると接着強度は減少する。

$-10\sim 0^\circ\text{C}$ 付近に接着強度が大きな極大値を示す理由は、前報<sup>14)</sup>でも述べたように、次のように考えられる。まず、SBR成分の $T_g$ は $-10^\circ\text{C}$ 付近に存在する。一方、わずかながら吸水したPVA成分の $T_g$ もこの温度域にシフトする。この両者の $T_g$ が $-10\sim 0^\circ\text{C}$ 付近に重なり合ってその粘弾性が接着強度に大きく反映している。

一方、高温域( $70\sim 80^\circ\text{C}$ )には接着強度が小さな極大値を有しているが、これはこの温度域がPVA本来の $T_g$ 領域であり、その粘弾性が接着強度に反映している。引張せん断接着強度はポリマーのガラス転移領域に極大値を有することは前報<sup>14)</sup>でもみられ、また、水町<sup>18)</sup>、本橋<sup>19)</sup>らも認めている。

Fig. 4はクロスラップ引張接着強度の温度依存性を示す。引張せん断強度に比べ、数値は1/3以下であるが、温度依存性の傾向は類似している。ただし、低温域に存在する接着強度の極大値を示す温度は引張せん断試験の場合に比較すると、やや高温側にずれ<sup>14), 19)</sup>、 $0\sim 20^\circ\text{C}$ 付近に存在する。また、 $100^\circ\text{C}$ 付近には極大を示さず、接着強度はプラトウになる。架橋剤添加量が多いものでは $200^\circ\text{C}$ を越えても数 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の接着強度が保持されている。

木部破断率をTable 2(引張せん断試験)、Table 3(ク

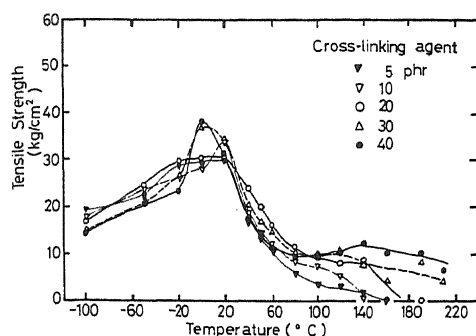


Fig. 4 Temperature dependence of cross-lap tensile strength for MAKABA/PVA-SBR-diisocyanate systems at various amounts of crosslinking agent.

Table 2 Wood failure at various temperatures for shear tests (Crosslinking agent 30 phr added).

Temperature (°C)	Wood failure (%)	
	min. - max.	av.
-100	15 - 90	34
-70	10 - 100	72
-50	10 - 100	68
-30	15 - 80	45
-10	20 - 100	59
0	10 - 90	56
10	10 - 90	52
20	5 - 40	19
40	5 - 40	20
60	10 - 40	14
70	0 - 15	4
80	2 - 10	3
90	0 - 30	8
100	0 - 5	1
130		0
150		0
170		0
200		0

ロスラップ試験)に示す。架橋剤添加量が30 phrの例である。引張せん断試験では $130^\circ\text{C}$ 以上の温度になると木破率は0になるが、PVAのガラス転移領域( $60\sim 100^\circ\text{C}$ )付近から徐々に発現し、温度がさらに低くなると数十%程度に達するようになる。クロスラップ試験の場合も同様で、PVAの $T_g$ 以上では木破率は全生じないが、低温側になるにつれて徐々に発現してくる。接着剤が完全にガラス状態になる領域( $-20^\circ\text{C}$ 以下)では40~70%程度の木破率になる。

ところで、両接着強度とも低温域で極大値を示す温度よりも低い温度領域では、木部破断が生じるにもかかわ

Table 3 Wood failure at various temperatures for cross-lap tensile tests (Crosslinking agent 30 phr added).

Temperature (°C)	Wood failure (%)	
	min. - max.	av.
-100	40 - 90	70
-50	20 - 90	40
-20	5 - 85	46
0	20 - 85	59
20	25 - 85	54
40	5 - 30	12
50	5 - 30	11
60	5 - 20	7
80	0 - 5	1
100		0
120		0
140		0
160		0
190		0
210		0

らず、強度は徐々に低下する。とくに、クロスラップ法の場合、その低下する割合が大きい。クロスラップ法では接着剤の木材組織部へ侵入しているアンカーが、引張方向に対し、垂直に引き抜かれるように働くため、引張せん断試験法に比べ強度低下が顕著である。引張せん断試験の場合も、とくに温度が低い領域では、引張試験時に曲げモーメントの作用が働いて、クロスラップ法に近い、接着剤アンカーの引き抜きの力が加わるため、強度が低下したものと推察される。低温域における接着強度の低下の原因については次節で検討する。

### 3.4 架橋密度と接着強度

ジソシアネート添加系の架橋密度と引張せん断強度との関係を Fig. 5 に示す。広い測定温度領域を三区分した。まず、-100～-20℃の低温域では、接着剤が硬いガラス状態に在り、前章で述べたようにこの領域では木部破断が大きく生じるため、架橋密度に無関係にほぼ同程度の接着強度を示す。

しかし、第二の温度領域(0～100℃)では傾向は異なる。ここでは接着剤の成分である SBR の  $T_g$ 、および吸湿している PVA の  $T_g$ 、さらに PVA 本来(試片全体が乾燥状態にあるとき)のガラス転移領域を含めた広範囲な温度領域である。温度が高くなる程、接着剤はゴム状態に近づくため、全体的には接着強度は低下する。しかし、架橋密度が増大するとともに引張せん断強度は大きくなる。

測定温度がさらに高い領域で、接着剤が完全にゴム弾性状態にある第3の温度域(100℃以上)になると、みか

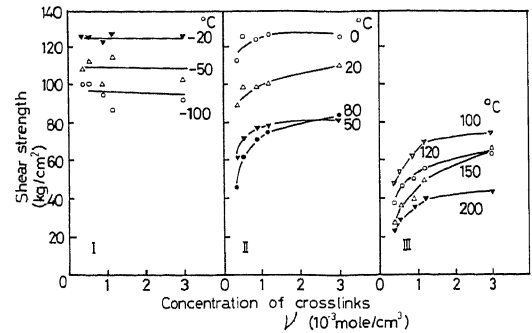


Fig. 5 Dependence of shear strength upon concentration of crosslinks in the adhesive phase in three temperature ranges; I: -100°-0°C (glassy region), II: 0°-100°C (transient region), III: 100°-200°C (rubbery region).

けの木部破断は全く発現せず、接着剤自体の凝集力の低下にともない、接着剤が破壊して接着強度は全体に低い。しかし、この領域においても、やはり、架橋密度の増大とともに接着強度は増加する。

常温硬化型の水性ビニルウレタン系接着剤を用いて接着したアルミニウムの室温における引張せん断試験の結果では<sup>11)</sup>、架橋密度の増大に伴い接着強度も増加するが、余り架橋密度が大き過ぎると逆に低下する傾向が認められている。本実験では、接着剤がガラス転移領域からゴム状領域では、木部破断率は漸次低減するが、接着剤の架橋密度の増大とともに接着強度は増加する。しかし、架橋密度が大きいところでは接着強度は頭打ちの傾向を示す。

Fig. 6 のクロスラップ引張試験の結果では、接着強度の数値は全体に小さくなるので、引張せん断試験の場合ほど架橋密度と接着強度の関係は明瞭でない。ただし、

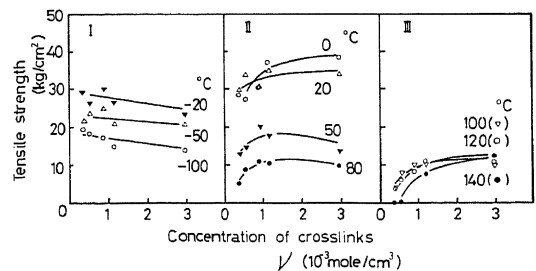


Fig. 6 Dependence of cross-lap tensile strength upon concentration of crosslinks in the adhesive phase in the temperature range; I: -100°-0°C (glassy region), II: 0°-100°C (transient region), III: 100°-140°C (rubbery region).

温度が高い領域になるにつれ、架橋密度とともに接着強度が増加する傾向が認められる。

接着剤が完全にガラス状態にある $-100\sim-20^{\circ}\text{C}$ 領域では、架橋密度の増大とともに接着強度が逆に低下する傾向がみられる。また、前節で述べたと同じように、低温領域では接着強度の値は温度が低くなるほど小さくなる。本橋ら<sup>19)</sup>のPVAcエマルジョンによるクロスラップ接着強度の温度依存性試験においても、ガラス転移域(約 $40^{\circ}\text{C}$ )以下の温度では接着強度が大きく減少する傾向があることが認められている。

以上の結果のように、引張せん断試験およびクロスラップ試験両法において、木部破断を生ずる低温域(接着剤がガラス状態)では、低温になるにともない、またこの領域では架橋密度が大きくなるにともない接着強度が低下する。阪口ら<sup>20)</sup>は、クロスラップ試験法では、接着剤が三次元網状をとるユリア樹脂のように硬い接着剤の場合、引張試験時には接着周辺部に割裂作用が働いて破壊しやすいので、接着破壊力を接着面積で除する破壊応力(接着強度)は直鎖状ポリマーの酢ビなどに比較して逆に小さくなると報じている。また、水町ら<sup>21)</sup>は、PVCIとNBRのブレンド接着剤では、接着剤が硬すぎても軟かすぎても接着強度は小さく、 $E'=10^9-10^{10}\text{ dyne/cm}^2$ の接着剤弾性率のときに、接着面に分子間力に基づき強い接着が得られ、極大となることを認めている。

以上の結果のように、PVA・SBR-ジイソシアネート系接着剤においても、接着強度の極大は接着剤のガラス転移領域付近に現われ、その温度域より高温あるいは低温側では接着強度は減少することが認められ、接着強度にはその測定温度における接着剤の物性が大きく反映することがわかった。ただし、木材のOH基と化学結合すると考えられる<sup>22)</sup>イソシアネート基の接着強度への影響はこの温度依存性の実験結果だけでは明らかでない。また、この実験では広範囲の温度領域における接着強度を検討したが、木材自身のこれらの温度における物性、とくに低温状態における物性も接着強度に影響しているので、これらのことについては今後検討する必要がある。

## 文 献

- 1) H. J. Deppe, K. Ernst: *Holz als Roh- und Werkstoff*, **29**, 45-50 (1971)
- 2) E. Roffael, W. Rauch: *ibid.*, **31**, 402-405 (1973)
- 3) O. Wittmann: *ibid.*, **34**, 427-431 (1976)
- 4) H. J. Deppe: Proceed. 11th Washington State Univ. International Sympo. on particle board, Washington State Univ. Pullman W.A. P.13-32 (1977)
- 5) O. G. Udvardy: Proceed. 13th Washington State Univ. International Sympo. on particle board, Washington State Univ. Pullman W.A. P.159-177 (1979)
- 6) 蒲生真郷, 古長史郎, 近藤正己, 勝沢善永: 日本接着協会誌, **14**, 420-426 (1978)
- 7) 蒲生真郷, 山本比呂志: 日本接着協会誌, **15**, 41-45 (1979)
- 8) 蒲生真郷, 長井英治: 日本接着協会誌, **15**, 514-519 (1979)
- 9) 特許公報: 昭 51-30576, 30577
- 10) 特許公報: 昭 54-34339
- 11) 滝 欽二, 水町 浩, 山岸祥恭: 木材誌, **24**, 237-242 (1978)
- 12) 滝 欽二, 水町 浩, 山岸祥恭: 木材誌, **25**, 216-224 (1979)
- 13) 滝 欽二, 八木繁和, 山岸祥恭: 木材誌, **26**, 81-86 (1980)
- 14) 滝 欽二, 富田文一郎, 水町 浩: 木材誌, **28**, 143-149 (1982)
- 15) L. E. Nielsen (小野木訳): "高分子の力学的性質" 化学同人, p. 109 (1970)
- 16) 滝 欽二, 富田文一郎, 水町 浩: 未発表
- 17) K. Kanamaru, T. Arai, E. Wada: Rep. on Progress in Polymer Physics in Japan, VII, 353-356 (1969)
- 18) 水町 浩, 秦野恭典, 亀井智子: 木材誌, **25**, 288-295 (1979)
- 19) 本橋健司, 富田文一郎, 水町 浩: 第30回日本木材学会大会要旨集, p. 189 (1980)
- 20) 小別当 薫, 阪口宏司: 第31回日本木材学会大会要旨集, p. 196 (1981)
- 21) H. Mizumachi, Y. Hatano, Y. Yamagishi: *Holzforchung*, **34**, 169-173 (1980)
- 22) P. R. Steiner, S. Chow, S. Vadia: *F.P.J.*, **30**, 21-27 (1980)