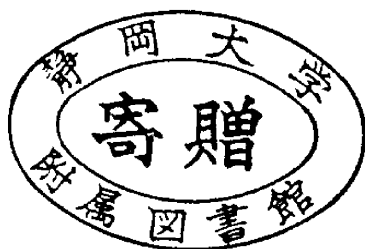


# 熱可塑性樹脂をベースとした接着剤の 新しい接着耐久性評価に関する研究

(研究課題番号 09660179)



平成9・10年度文部省科学研究費  
補助金(基盤研究C(2))報告書

静岡大学附属図書館

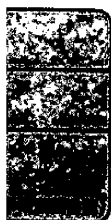


030850368 9

平成11年3月

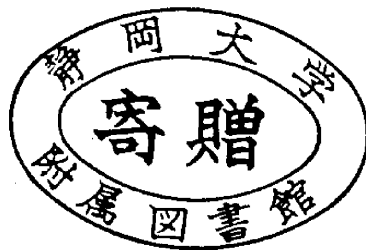
研究代表者 滝 欽二

(静岡大学農学部教授)



研究課題

「熱可塑性樹脂をベースとした接着剤の  
新しい接着耐久性評価に関する研究」



文部省科学研究費補助金金額

平成 9年度	2700千円
平成10年度	700千円
合計	3400千円

研究代表者	滝 欽二 (静岡大学農学部教授)
研究分担者	吉田弥明 (静岡大学農学部教授)
研究分担者	山田雅章 (静岡大学農学部助手)

## 目次

	ページ
I 熱可塑性樹脂をベースとした架橋型接着剤の接着耐久性の評価	1
II 各種接着剤とくに熱可塑性樹脂接着剤の耐クリープ試験法の評価	17

# I 熱可塑性樹脂をベースとした架橋型接着剤の接着耐久性の評価

## 1. 緒言

木材接着剤の接着性能の評価法には、冷水、温水、煮沸繰り返しや、VPS 処理法などの促進劣化処理により行われる。とくに、熱可塑性樹脂をベースとした接着剤である水性高分子-イソシアネート系接着剤 (*Water Based Polymer-Isocyanate Adhesives for Wood:API*) や変性酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤 (M-PVAc) についても同様に行われる。

しかし、これらの接着剤については、現在の接着性能評価法では、果たして適正であるか疑問である。とくに、接着剤の硬化条件 (温度、時間など) と、接着性能との関係については未だ十分に解明されているとは言えない。

煮沸処理では、試験片を熱と水分により劣化を促進させる。しかし、未反応な部分がある場合、熱硬化性樹脂接着剤などでは、煮沸の際の加熱により反応が進んでいるという報告もあり、API のような熱可塑性樹脂をベースとした架橋型接着剤も加熱により架橋が促進されるのではないかと思われる。

例えば、API などの架橋型接着剤では、常温で硬化させた場合、養生期間中にも架橋が進行すると考えられる。モデル接着剤としての API の反応では、主剤としてのポリビニルアルコール (PVA) のような水性高分子あるいは水系のエマルジョンの OH 基と、架橋剤中のイソシアネート基が反応し架橋を形成し接着性能を発現している。<sup>1)</sup>

そしてこのような反応が、まだ十分に終わらないまま、煮沸などを行い試験をすると、その時、処理温度の影響を受け上記のような架橋の反応が促進され、本来の接着強さよりも高く現れることも考えられる。また、加熱硬化についてもその条件によって接着剤は完全硬化しているとは限らず、常温硬化の場合と同様に、処理条件の煮沸による影響を受けることも推測される。

このような場合に、処理温度の影響を与えずに、促進劣化処理を行う有効な方法として VPS 処理があげられる。

VPS 処理では、熱を与えずに、水中で減圧・加圧することにより水分のみで劣化を促進させることができる。そのため、煮沸処理よりも VPS 処理の方が本来の接着強さを評価するのに優れているのではないかと思われる。

そこで、本研究では 2 種類の API を用いて様々な硬化条件の下で接着剤を硬化させ、接着性の評価を再検討することにした。

なお、API は皮膜になりやすい性質があり、皮膜としての硬化の進み具合などの接着物性をみるために動的粘弾性の測定もあわせて行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試接着剤

本研究で使用した接着剤は、現在、構造用集成材接着剤として使用されている水性高分子-イソシアネート系接着剤 (API) 及び合板用 API の 2 種類である。

比較として、動的粘弾性測定のため、変性酢酸ビニル樹脂接着剤 (M-PVAc) を使用した。

- 1) KR-7800 (光洋産業 K.K) : 集成材用 API / 架橋剤 AJ-1
- 2) KR-M21 (光洋産業 K.K) : 合板用 API / 架橋剤 AX-45
- 3) マルチボンド 940RL (大鹿振興 K.K) : 造作集成材等用 M-PVAc、  
／硬化剤 C-64

動的粘弾性の測定において、API は、主剤 100 部に対し、架橋剤を 0、5、10、15 部添加し、M-PVAc の硬化剤添加については、主剤のみと仕様書に示された 5 部を添加した。なお、KR-7800、KR-M21 とともに、一般的に推奨されている架橋剤添加量は主剤 100 部に対し、架橋剤を 15 部添加である。

## 2.2 動的粘弾性の測定

### 1) フィルムの作製

前述の接着剤を用い、硬化後のフィルムの厚さが 0.2mm~0.7mm になるように、各接着剤をテフロン板上にガラス棒で伸ばす。20℃、65%RH の恒温室内で 1 日放置後、フィルムをテフロン板からはがし約 0.8cm×2cm の大きさにカット後、3) の条件で硬化させた。この場合の架橋剤添加量は、Table.1 に示す。

### 2) 動的粘弾性の測定

各処理を行った接着剤フィルムを、レオログラフソリッド (東洋精機製作所製) を用いて、測定周波数 10Hz、平均昇温速度 2℃/min、静的引張力を加えて動的粘弾性の測定を行った。

### 3) 接着剤フィルムの硬化条件

カットした接着剤フィルムを以下の条件で硬化させた。

#### <常温硬化>

各接着剤をテフロン板上にのばした当日を 1 日目とし、20℃、65%RH の恒温室内 3 日目、7 日目、30 日目放置後に減圧乾燥を十分に行い、水分を取り除き測定を行う。

#### <加温硬化>

カットしたフィルムを 60℃の乾燥器内に入れ、2hr、24hr、72hr 後にそれぞれ取り出し、減圧乾燥を十分に行い、水分を取り除き測定を行う。

なお、105℃加温硬化については、60℃加熱硬化と同様に 105℃の乾燥器内に静置し、硬化させた。

また、接着剤フィルムへの水分の影響を見るため、吸湿及び吸水前後の動的粘弾性測定を行った。

吸湿の条件は、20℃、65%RH の恒温室内で KCl の飽和塩溶液を調整したデシケーター内で接着剤フィルムを約 2 週間吸湿させた。

吸水の条件は、フィルムを室温水に 1 日浸漬させ、測定の際にはフィルム表面の余分な水分をティッシュペーパーで軽く拭き取り測定した。

また、接着剤フィルムの吸水率を求めるため、吸水後のフィルム重量と、乾燥後のフィルム重量を求めた。なお、吸水させたものについてはフィルムの室温水中での溶出率を求めた。

### 2.3 硬化条件を変えた場合の接着性能試験

硬化条件を変えて作製した試験片の接着性能と各促進処理との関係进行调查するため、木材によるラップジョイント試験片を作製し、硬化温度と養生期間を変え、引張りせん断試験を行った。

#### 1) 供試材

供試材には気乾比重約 0.61、含水率約 8.4%のマカバ材 (*Betula s.p.*) を使用した。接着剤は、集成材用の KR-7800 (架橋剤 AJ-1) と合板用の KR-M21 (架橋剤 AX-45) の 2 種類を使用した。架橋剤は、どちらも 15 部添加した。

#### 2) 試験片

Fig. 1 に示した試験片に塗布量  $220 \text{ g/m}^2$  で両面塗布後、6~9 組の試験片を治具にはさんで重ねた後、圧縮圧約  $10 \text{ kgf/cm}^2$  で 1 日圧縮後、解圧し  $20^\circ\text{C}$ 、65%RH 恒温室内において養生した。硬化条件及び養生期間は、Table. 2 に示す。

#### 3) 引張りせん断試験

接着力試験には、東洋ポールドウィン株式会社製の、万能引張試験機 (TENSILON STM-F-1000BP) を用い、クロスヘッドスピード  $10 \text{ mm/min}$  で引張りせん断試験を行った。試験片数は 1 条件につき 6 片とした。

#### 4) 促進劣化処理条件

促進劣化処理については、煮沸処理法と VPS 処理法を行った。

煮沸処理法では、沸騰水浸せき 4hr 後、流水で冷却した。VPS 処理法では、 $10\sim 25^\circ\text{C}$  の水で減圧 ( $635 \text{ mmHg}$ ) 5 min、その後、加圧 ( $5.2 \text{ kgf/cm}^2$ ) 1hr の処理を行った。なお、煮沸処理、VPS 処理ともに乾燥時に行う乾燥の温度の影響を避けるため、WET の状態で試験を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 各種接着剤の動的粘弾性

#### 1) 集成材用 API (KR-7800) の動的粘弾性

この接着剤は、主剤に架橋剤としてイソシアネート基をもつ化合物を加えることにより、主剤ポリマーとの間に架橋を形成させ、各種の耐性を発現させる接着剤である。まず、KR-7800 の主剤のみの動的粘弾性の結果を Fig. 2 に示す。この曲線の  $E'$  は、材料の硬さの程度を示す貯蔵弾性率であり、 $E''$  は、振動 1 周期あたりの発熱量 (力学的エネルギーの損失) の程度を示す損失弾性率である。主剤のみの動的粘弾性の結果では、 $E''$  吸収ピーク温度が  $30.9^\circ\text{C}$  に存在する。この  $E''$  ピークは、主剤に含まれる主剤ポリマーに基づくもので、側鎖の一部に OH 基を有するスチレンアクリル系コポリマーであると思

Table.1 各接着剤の架橋剤添加量

《水性高分子-イソシアネート系接着剤》

主剤	架橋剤	添加量(部)
KR-7800(集材用)	AJ-1	0, 3, 5, 10, 15
KR-M21(合板用)	AX-45	0, 5, 10, 15

《変性酢酸ビニル樹脂硬化型エマルジョン接着剤》

主剤	硬化剤	添加量(部)
マルチボンド940RL(集材用)	C-64	0, 5

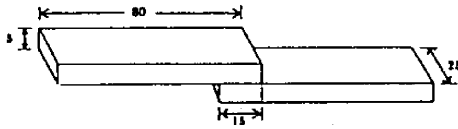


Fig.1 引張りせん断試験片 (単位は mm)

Table.2 ラップジョイントの処理条件

硬化温度	硬化時間			
	1日後	3日後	7日後	30日後
常温硬化	常・煮・V	常・煮・V	常・煮・V	常・煮・V
60°C24hr加熱硬化	常	常	常	常
100°C2hr加熱硬化	常・煮・V	常・煮・V	常・煮・V	常・煮・V
100°C24hr加熱硬化	常	常	常	常

常: 常温試験  
 煮: 煮沸試験  
 V: 減圧加圧試験

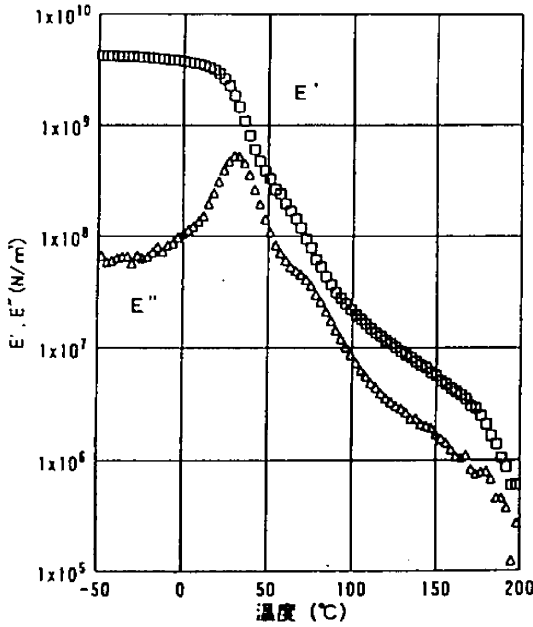


Fig.2 主剤 (KR-7800) の動的粘弾性

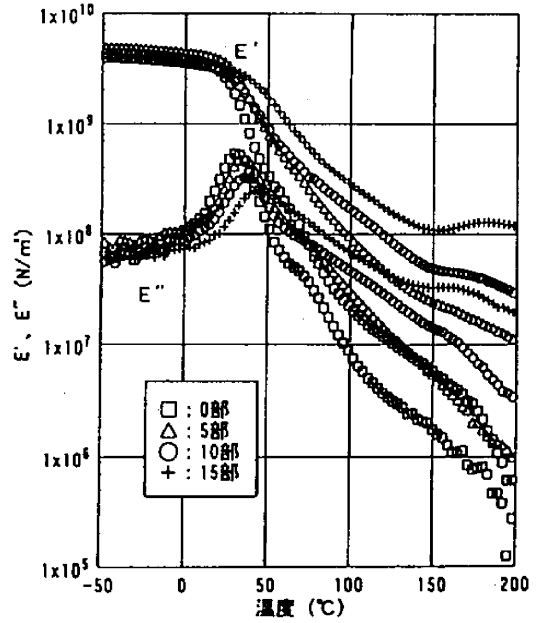


Fig.3 架橋添加量の異なるKR-7800の動的粘弾性 (常温放置3日目)



われる。また、70℃付近に小さなショルダーが見られるが、これは、わずかに含まれるPVAと思われる。KR-7800は、従来の集成材用API、例えばKR-120、KR-7700などに比べ、耐水性を向上させる目的で開発されたため、PVAの量を出来るだけ少量にしたものである。そのため、動的粘弾性に現れるピークも小さなものと思われる。<sup>2)</sup>

次に、架橋剤添加量を変化させたときの動的粘弾性の結果をFig.3に示す。主剤のみに比較し、架橋剤を加えたものは、E''吸収ピーク温度がやや大きくなる。また、架橋剤を加えたものは、添加量が多いほどピーク後のE'、E''の減少が緩やかである。とくに、架橋剤を15部添加したE'曲線の200℃付近では、架橋ポリマー特有のゴム状平坦部が見られる。

各処理後のE''吸収ピーク温度をTable.3に示す。この表によれば、架橋剤の添加量が多くなるにつれ、Fig.3に見られたようにE''吸収ピーク温度が高くなっていることがわかる。これは、架橋剤のイソシアネート化合物を加えることにより主剤中に架橋構造が形成し、多く添加することで架橋も多く形成するためと思われる。

一方、60℃加温処理したフィルムのE''吸収ピーク温度については、KR-7800が水分による影響を受けにくいということから当初、測定前に減圧乾燥で水分を除かずに行っていた。しかし、この測定結果ではE''吸収ピーク温度のばらつきが大きく、減圧乾燥を行わなかったことで、フィルム中に水分が存在し接着剤中のポリマーに影響を及ぼしたものと思われた。そのため、一部のフィルムについて同じ処理後のものを、再度減圧乾燥を行い水分を十分に除いてから測定したところ、カッコ内に示したように高くなった。すなわち、KR-7800も従来のほど大きくはないが水分の影響を若干受けるタイプである

つぎに、それぞれの架橋剤添加量の接着剤フィルムにおいて、常温放置の期間が動的粘弾性に及ぼす影響を検討した。

添加量の少ない架橋剤3部、5部添加した場合には、常温放置30日目にもほとんど動的粘弾性の挙動に変化が見られず、放置日数の経過とともに反応が進んでいるような変化は見られなかった。

それに比べ、架橋剤10部やFig.4に示すように、15部添加したフィルムでは、常温放置3日目～7日目では、粘弾性曲線には大きな差は見られなかったが常温放置30日目になると60℃～160℃にかけてE'とE''の値が高くなっていることがわかる。これは、KR-7800は、添加量の多い系では、常温に放置するとわずかではあるが、硬化が進むのではないかと思われる。

また、15部添加したフィルムの常温放置90日後に、乾燥器内で加温処理した時の動的粘弾性をFig.5に示す。これによるとE'、E''曲線の挙動はほぼ同じであるが、E''吸収ピーク温度が高温側へシフトしており、3ヶ月にわたる常温放置したものは未反応の部分が存在し、その後の加温によって促進されて、反応が進んだのではないかと思われる。

## 2) 合板用API(KR-M21)の動的粘弾性

この接着剤は、集成材用に比べ、低粘度で、広い面積の単板の接着に適し

Table.3 KR-7800のE''吸収ピーク温度(°C)

	0部	5部	10部	15部
常温3日	30.9	34.8	35.9	43.0
7日		34.9	38.8	40.8
30日		38.0	38.0	43.9
60°C2hr		35.9	38.0	38.9
24hr		36.9	42.0	36.9
72hr		32.8	36.0	39.9
7day		32.8(38.0)	35.9(40.9)	39.8(43.0)

60°C処理の( )内は減圧乾燥後の値

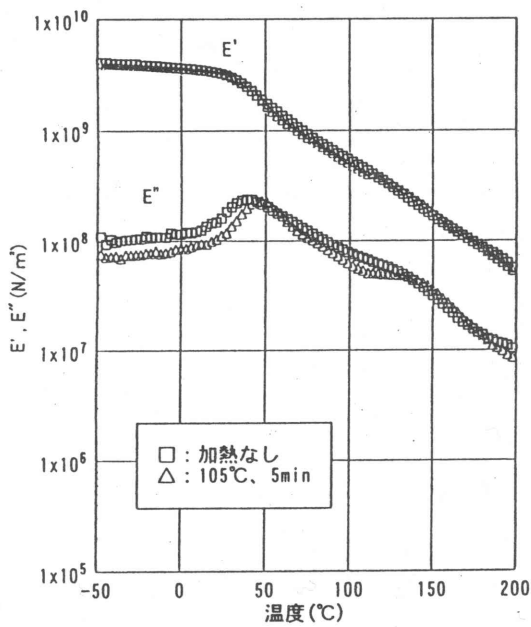


Fig. 5 API (KR-7800)の常温硬化後に加熱処理が及ぼす動的粘弾性への影響 (架橋剤15部, 常温放置90日目)

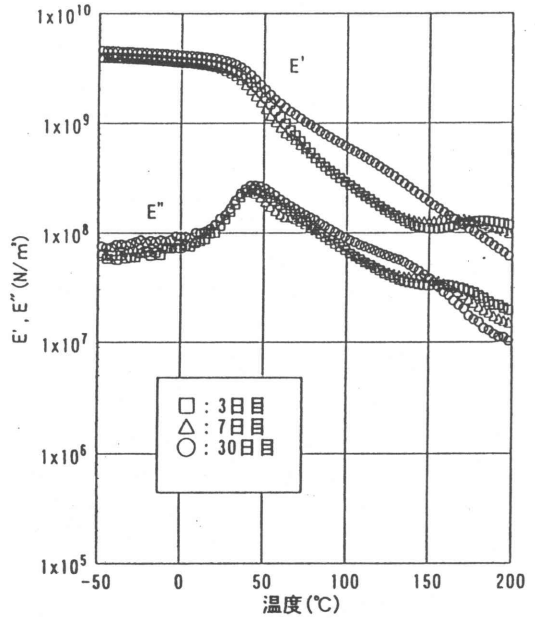


Fig. 4 API (KR-7800)の動的粘弾性に及ぼす常温放置日数の影響 (架橋剤15部)

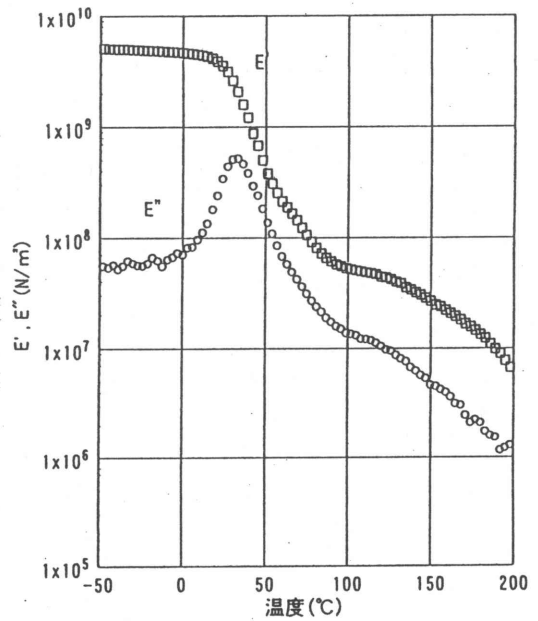


Fig. 6 API (KR-M21)の主剤の動的粘弾性

ている。また、前述の KR-7800 の測定で、水分の影響を受けたことからこの KR-M21 では、全ての条件において十分減圧乾燥を行ってから測定した。まず、Fig. 6 に主剤のみの動的粘弾性の結果を示す。E''のピークが前述の KR-7800 の場合の 30.9℃より 1℃低い 32.0℃に見られる。このピーク温度より、高温側での粘弾性の減少は KR-7800 の主剤に比べると緩やかである。このピークは、主剤ポリマーである変性 SBR (スレン-ブタジエン共重合体ラテックス) と思われ、そのほかには E''挙動には目立ったピークはみられなかった。

また、この主剤を 105℃の乾燥器内で 24hr 加温処理したところ Fig. 7 にみられるような主剤の E''ピークのほかに 80℃付近にも小さなピークがみられ、E'曲線にショルダーが存在した。これは、KR-M21 の主剤成分が、加温処理によって自己架橋をしたのではないか、あるいは配合されている各種の添加剤 (酸化防止剤など) とも加温により反応が起きたことも考えられる。つぎに、この主剤に架橋剤添加量を変化させたときの常温放置した場合の動的粘弾性の結果を Fig. 8 に示した。架橋剤を添加したものは、主剤のみに比べ、高温域での E'、E''曲線の値が高くなり E'の 100~120℃付近にブロードな山が見られた。これらの現象は、主剤のみを加温処理したときにあらわれた温度域よりも高温域にあるが、ここでも主剤および添加剤の自己架橋などが生じたことによるものと思われる。一方、E''吸収ピーク温度は、KR-7800 に比べ、架橋剤添加量を多くしても、大きな動きはみられなかった。

KR-M21 の E''吸収ピーク温度をまとめたものを、Table. 4 に示す。架橋剤添加量を多くしても、E''吸収ピーク温度が高くなるといった傾向はみられない。これは、KR-M21 では、架橋剤中のイソシアネート化合物の一部が、主剤成分中の水分と反応し、ユリアなどのイソシアネート誘導体となることや、配合されている各種の添加剤の自己架橋などが生じ、主剤成分とイソシアネート化合物との架橋による主反応はないと思われる。

つぎに、KR-7800 と同様に、それぞれの架橋剤添加量の接着剤フィルムにおいて、常温放置日数が動的粘弾性に及ぼす影響を測定した。

Fig. 9 は、架橋剤 5 部添加したフィルムの結果で、常温放置 7 日目までは E''ピークは 30℃付近に 1 つみられるのみであるが、30 日目になると 80℃付近に 2 つ目の小さなピークがみられるようになり、反応が進んでいることがみとめられる。Fig. 10 に示したように架橋剤の添加量の多い 15 部では、常温放置 7 日目と 30 日目の粘弾性に 2 つ目の E''ピークが 80℃付近にあらわれる。しかし、30℃付近の大きな E''吸収ピーク温度については、架橋剤の多い系でも、目立った動きはみられなかった。このことから、KR-M21 も KR-7800 と同様、常温でも反応が進むと思われる。

また、60℃加温硬化を行い硬化時間を変え、動的粘弾性に及ぼす影響を見た結果、いずれの架橋剤添加量においても、処理時間を長くしてもほぼ同じような E'、E''の挙動を示した。したがって、KR-M21 では、60℃2hr 程度で、ほぼ反応が終了し、その後の動的粘弾性に大きな変化は生じない。

また、架橋剤 5 部、15 部添加したフィルムの常温放置 120 日後に、乾燥

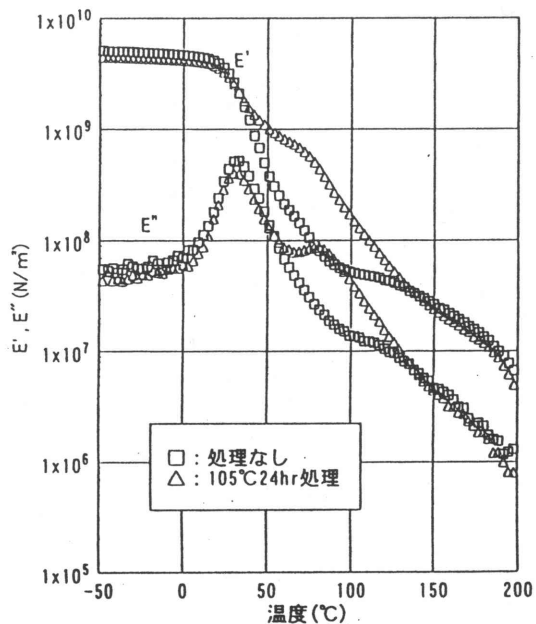


Fig. 7 API (KR-M21)の主剤の加熱による動的粘弾性の影響

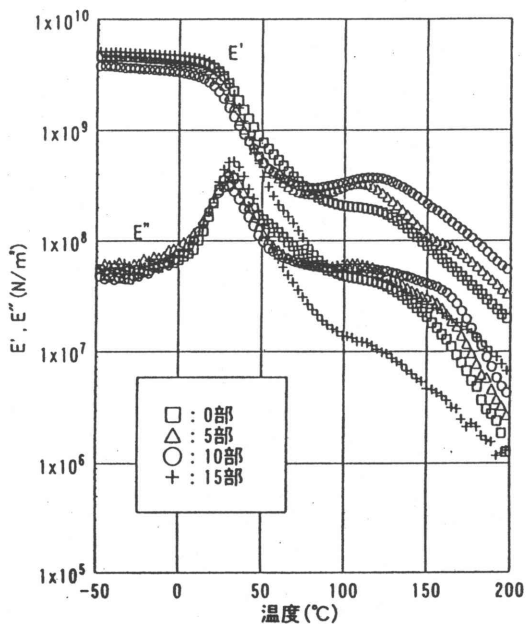


Fig. 8 架橋剤添加量の異なるAPI (KR-M21)の動的粘弾性

Table.4 KR-M21のE''吸収ピーク温度(°C)

	0部	5部	10部	15部
常温3日	32.0	30.9	29.9	28.0
7日		29.0	32.0	30.9
30日		29.9	34.9	29.9
60°C2hr		27.9	32.0	26.9
24hr		28.9	26.0	32.0
72hr		30.9	32.8	30.9
7day		29.9	29.1	30.9

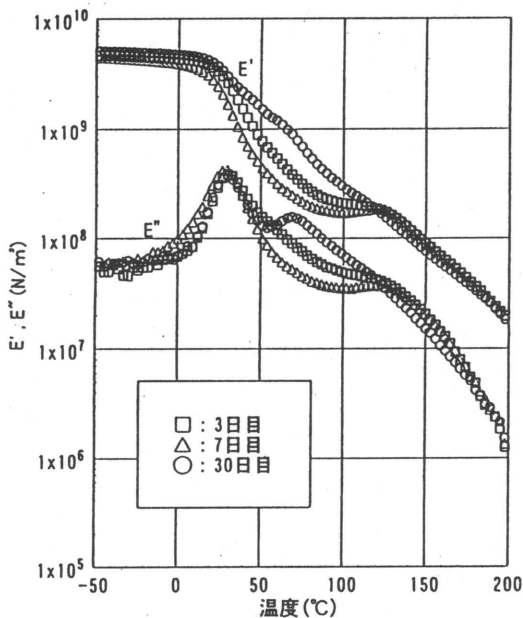


Fig. 9 API (KR-M21)の動的粘弾性に及ぼす常温放置日数の影響 (架橋剤5部)

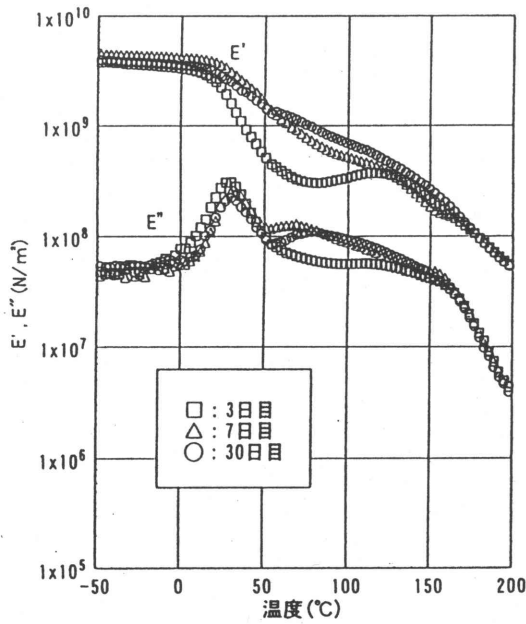


Fig. 10 API (KR-M21)の動的粘弾性に及ぼす常温放置日数の影響 (架橋剤15部)

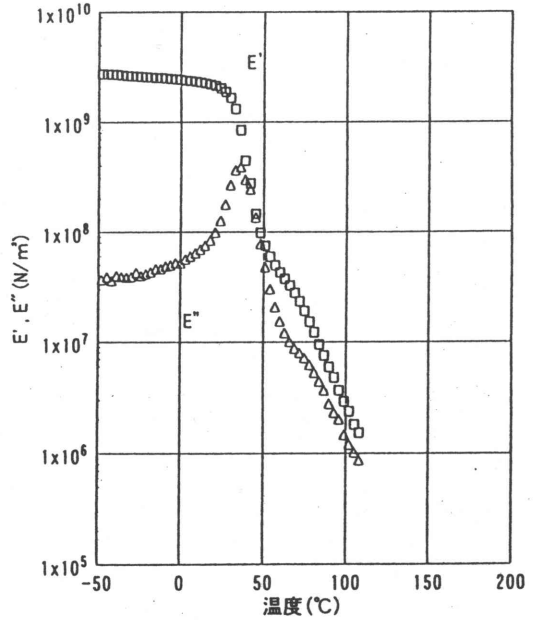


Fig. 11 マテライト 940RLの主剤の動的粘弾性

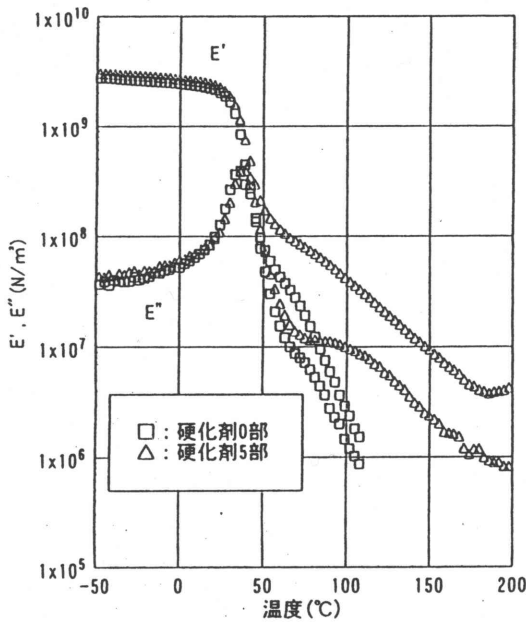


Fig. 12 マテライト 940RLに硬化剤を添加したときの動的粘弾性

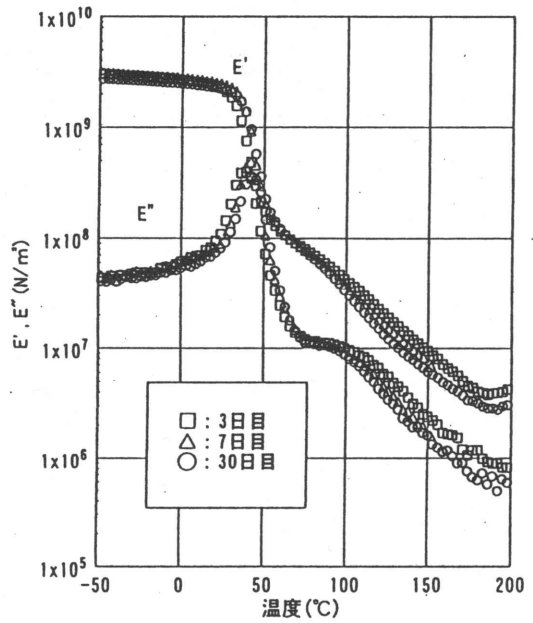


Fig. 13 マテライト 940RLの動的粘弾性に及ぼす常温放置日数の影響

器内で加熱処理した時の動的粘弾性によれば、両者ともに加熱したフィルムで 80℃付近に 2 つ目の E''ピークがあらわれ、KR-7800 同様に、常温 120 日後目に 105℃ 1 hr の加温処理によって反応が進行していることが認められた。

以上の動的粘弾性の結果から常温硬化において放置日数によりゆっくりではあるが粘弾性に動きがあり、架橋反応がすすむとおもわれる。この KR-M21 では、KR-7800 の場合よりも加熱による反応性に富んでいると思われる。

### 3) 変性酢酸ビニル樹脂酸硬化型エマルジョン接着剤の動的粘弾性

API との比較に用いたこの接着剤は、ポリ酢酸ビニルエマルジョン系接着剤の一種で、酸硬化剤を添加することにより、耐水、耐熱などの接着性能を発現する接着剤といわれる。そして、可使時間が長く、硬化した皮膜は、適度な硬さで、刃物をいためにくく、ポリ酢酸ビニル樹脂よりも耐水性、耐熱性を有するといわれる。

Fig. 11 に主剤のみの動的粘弾性を示す。E''曲線をみると、先の 2 種の API 接着剤よりも若干高温域の 35.0℃にピークがみられる。この接着剤に酸硬化剤を 5 部添加したときの結果を Fig. 12 に示す。E''吸収ピーク温度は 3℃高温側の 38.0℃にシフトした。硬化剤を加えたものは、無添加に比べ 60℃以降からの E'、E''曲線の低下が緩やかになり測定も 200℃まで行うことが可能となった。このことから、硬化剤として酸触媒を加えることにより明らかに耐熱性が生じていることがわかる。

つぎに、常温放置による動的粘弾性への影響を Fig. 13 に示す。E'、E''曲線ともに、常温放置日数が長くなると、わずかに高温側での減少が緩やかになり、E''吸収ピーク温度も 3、7、30 日目にそれぞれ 38.0℃、40.9℃、43.8℃と順次高温側へ移行している。これらの結果から、この M-PVAc も常温放置することによって反応がゆっくりと進行していることが考えられる。

## 3.2 硬化条件を変えた場合の接着性能

前節の硬化条件を変えた 2 種の API 接着剤の動的粘弾性の測定結果から、常温放置することで、ゆっくりではあるが粘弾性に動きが見られた。また、温度をかけることにより常温放置期間を長く行ったものと近い粘弾性を示すことからこの加温処理により反応が促進されていると思われる。

そこで、実際の接着性能試験において、硬化条件及び促進劣化処理の際に受ける温度が、どのような影響を及ぼすのかをみるため、木材によるラップジョイント試験を行った。

API 接着剤の特徴として、試験片が dry 状態から wet 状態になることによって接着強さ、木破率は大きく低下するが、再び dry 状態にした場合、接着強さ、木破率は、回復することが確認されている。<sup>3)</sup> しかし、本実験では、dry 状態にする際に受ける乾燥の温度の影響を避けるため、すべて wet 状態で行った。

Fig. 14 に、KR-7800 で接着した試験片を常温で硬化し試験を行ったものを示す。いずれの養生日数後の試験においても常態試験に比べ、各促進処理に

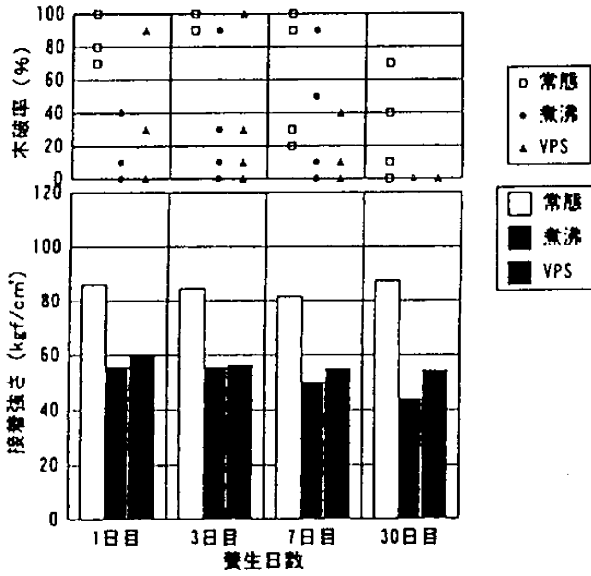


Fig. 14 API(KR-7800)の養生日数が  
接着強さに与える影響 (20℃、24hr)

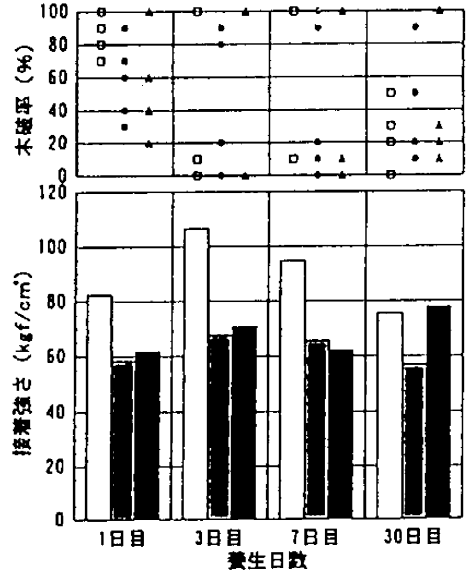


Fig. 15 API(KR-7800)の養生日数が  
接着強さに与える影響 (100℃、2hr)

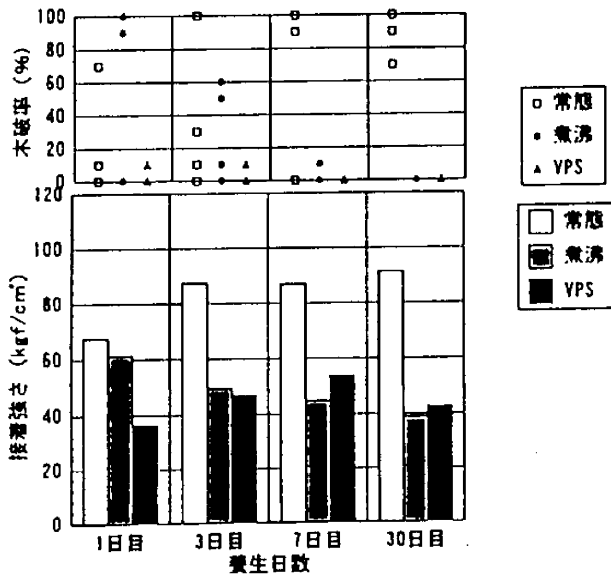


Fig. 16 API(KR-M21)の養生日数が  
接着強さに与える影響 (20℃、24hr)

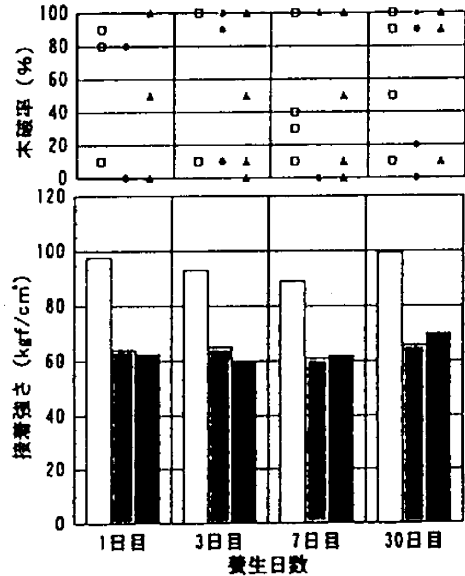


Fig. 17 API(KR-M21)の養生日数が  
接着強さに与える影響 (100℃、2hr)

より接着強さは大きく低下している。また、常態試験およびVPS処理試験においては、それぞれの養生日数でほぼ安定した接着強さを示しており、木破率についても常態試験では高い値を示している。

煮沸処理試験については、1日圧縮後すぐに試験をおこなった結果をみると、接着強さが他の養生日数の場合より高くあらわれ、加熱により反応が促進されたのではないかと思われる。しかし、圧縮後7日目以降では、安定しており、養生日数が長くなることによって煮沸処理の加熱による影響は少なくなるのではないかと思われる。

つぎに、試験片の圧縮の際に、105℃の高温内に2hr静置した場合の結果をFig.15に示す。接着強さに関しては、ほとんどの条件で、常温硬化に比べ、接着強さは上回っていた。また、各促進処理の木破率についても高くなっており、圧縮の際に温度をかけることで接着強さが、短時間で現れたのではないかと思われる。また、養生日数や煮沸処理による影響は、あまり見られず、温度をかけたことにより、反応が促進され、試験時には煮沸処理による温度の影響を受けにくくなったものと思われる。

一方、Fig.16に合板用のKR-M21を用いた試験片を常温で硬化し、試験を行った結果を示す。1日圧縮後すぐに試験を行ったものについて見ると、常態試験、VPS処理試験を行ったときの接着強さは他の養生日数に比べて低いが、煮沸処理を行った結果、最も高い接着強さを示した。また、その他の養生日数では、ほぼ安定した接着強さを示していることがわかる。このことから、KR-7800と同様に、短期間の養生日数では、促進処理試験である煮沸処理による加熱により反応が促進されたものと思われる。また、その影響はKR-7800よりも顕著にあらわれていることがわかる。

Fig.17に、圧縮の際温度をかけ試験を行った結果を示す。KR-7800と同様、ほとんどの条件で、常温硬化した場合よりも接着強さ、木破率の値が高くなり、養生日数を長くしても接着強さの変化は見られなかった。これは、前述の結果と同様に、温度をかけたことによる反応が促進され煮沸の熱の影響を受けにくくなったものと思われる。

これらの結果から、2種のAPI樹脂接着剤において、常温硬化での養生期間が短期間では促進劣化処理の際に受ける温度の影響があるが、養生7日目以上のように日数を経ると処理後の加熱が接着強さに及ぼす影響はほとんどないものと考えられる。また、動的粘弾性の測定結果から、常温放置によりTg(E"吸収ピークと近い)の位置の変化、また、粘弾性曲線の動きからも反応が進んでいることがわかったが、養生7日目以上からの変化では、接着性能に及ぼす影響は少ないとおもわれる。2種のAPI接着剤を比較すると、動的粘弾性の結果においてKR-7800よりもKR-M21の粘弾性曲線が常温放置により大きく異なり、その反応がはやいことなどから、短期間の養生日数、硬化温度などに影響を受けやすかったと考えられる。



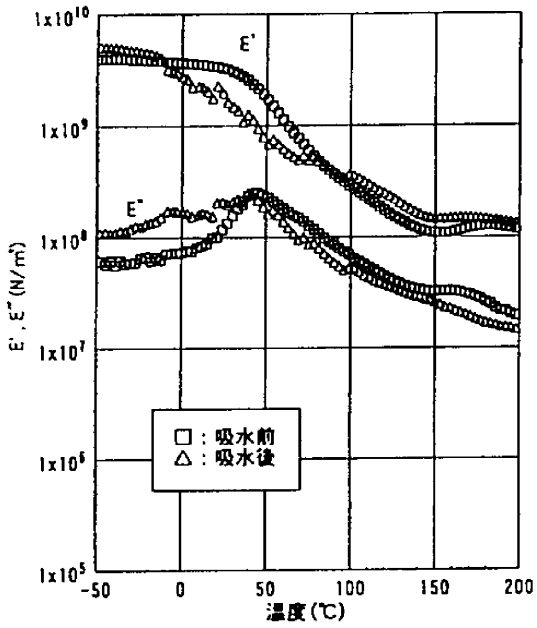


Fig. 18 API (KR-7800)の動的粘弾性に及ぼす吸水処理の影響 (架橋剤15部)

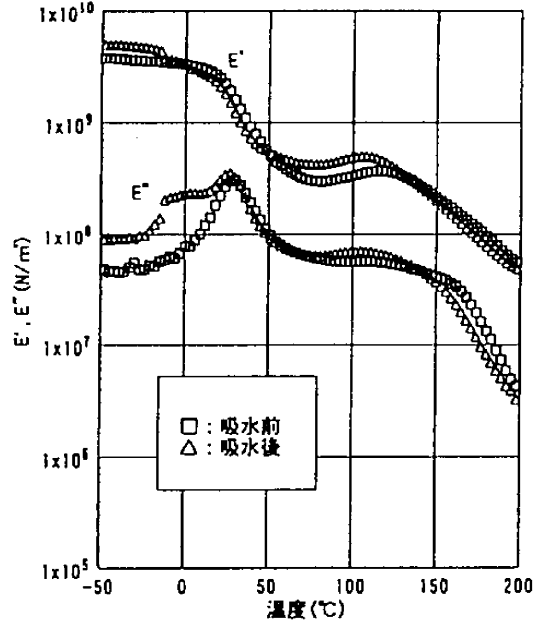


Fig. 19 API (KR-M21)の動的粘弾性に及ぼす吸水処理の影響 (架橋剤15部)

Table. 6 吸湿率・吸水率及び溶出率 (%)

<KR-7800>

	吸湿率	吸水率	溶出率
0部	1.98	12.53	2.04
5部	2.07	7.39	1.79
15部	0.98	3.16	1.13

<KR-M21>

	吸湿率	吸水率	溶出率
0部	4.47	24.5	1.72
5部	4.45	20.4	1.61
15部	3.86	12.9	1.30

但し、吸水率については、処理前のものを $w_0$ とした

### 3.3 吸水後のフィルムの動的粘弾性

KR-7800 の各架橋剤配合比 15 部の接着剤フィルムを吸水させたときの動的粘弾性の結果を Fig. 18 に示す。E" 曲線は、-10℃に小さなピークが見られ、本来の主剤に基づくとおもわれるピークは 40℃付近にある。この低温側のピークは、吸水した PVA に基づくとおもわれる。また、吸水フィルムでは 80℃付近にあるピークは測定により乾燥され現れた本来の PVA の吸収とおもわれる。

つぎに、KR-M21 の架橋剤配合比 15 部の接着剤フィルムを吸水させたときの動的粘弾性の結果を Fig. 19 に示す。KR-7800 と同様に、吸水した PVA とおもわれるピークが-25℃付近にみられ、本来の主剤に基づくピークは低温側へシフトしている。また、120℃付近のブロードな山は、吸水していた PVA が測定中の乾燥によって再び現れたものとおもわれる。以上のことから 2 種類の API 接着剤ともその物性には吸水によって E" 吸収ピークが低温にシフトし、それに伴って硬さを表す弾性率 E' の常温付近の数値が低下する傾向がある。とくに、KR-M21 は水分の影響を受けやすい。また、これらの各接着剤フィルムの処理後の吸湿率、吸水率、及び溶出率を Table. 5 に示す。両 API とも架橋剤添加量が 15 部のものが吸湿、吸水率、溶出率とも低くなる。ただし、KR-M21 の方が KR-7800 よりも水分の影響を受けやすい。

## 4. 結論

本研究では、API 樹脂接着剤を中心に、接着性能評価が適性であるかどうかを再検討するため、動的粘弾性の測定、各促進劣化処理後の接着強さを調べた。その結果、以下のようなことがわかった。

動的粘弾性の測定において、API 樹脂接着剤は、常温に放置した場合、ゆっくりではあるが粘弾性に動きが見られ反応が進むことがわかった。なお、その際、架橋剤の添加量が多いほど顕著に現れた。また、硬化のときに加熱を行うことによって反応が促進され、その後の粘弾性の動きはほとんど見られなかった。

実際の接着性能試験を行った結果、常温硬化 1 日目のような短期間の養生では、煮沸処理を行ったところ、温度の影響により接着強さが上がることが見られたが、養生日数 7 日目では、影響を受けなかった。通常、養生期間は 7 日間以上であり、煮沸による影響はほとんど受けることはないとおもわれる。また、圧縮の際、温度をかけることで短期間の養生期間でも煮沸の影響は受けにくくなった。これに比べ、VPS 処理を行った結果では、温度の影響を与えないことから、養生期間が短いときは接着強さが低く、日数を経るごとに増していった。このことから、煮沸処理法に比べ VPS 処理法のほうが、接着強さに影響を与えずに、効果的に接着性能を劣化を促進することがわかった。

## 5. 参考文献

- 1) 滝欽二：「日本接着協会誌」Vol.23 No.10 P.394～399 (1987)
- 2) 山田雅章、滝欽二：「日本接着協会誌」Vol.24 No.4 P129～135 (1988)
- 3) 滝欽二：「日本接着協会誌」Vol.23 No.11 P.437～442 (1987)

## Ⅱ 各種接着剤とくに熱可塑性樹脂接着剤の耐クリープ試験法の評価

## 1. 緒言

最近、水性高分子イソシアネート系接着剤（API）に代表されるように熱可塑性樹脂をベースとしたいわゆる複合型接着剤が登場し、構造用として使用されるようになってきた。これらは熱可塑性樹脂をベースポリマーとしているので、耐クリープ性能が懸念される。したがって接着剤自身の耐クリープ性を明らかにすることが必要になっている。

木材用接着剤のクリープ性能試験法としては、JISあるいはASTMに規定されている。JISには、ダブルラップ試験片を用い、重錘式、てこ式、そしてスプリング式といった試験装置を用いる方法が示されている<sup>1)</sup>。しかし、これらの方法では構造用接着剤の適性を評価するような試験には長時間を要し、装置も大がかりとなり、さらに数多くの試験片を対象とする試験には向かない。また、この規格では試験環境条件その他については特に決められておらず、試験法の記述があるだけで、評価についても全く記述されていない。

ASTMには、屋外使用（湿潤使用）構造用集成材用接着剤の静荷重下における変形抵抗性試験方法<sup>2)</sup>と静的圧縮せん断による接着剤のクリープ試験法及び破壊時間測定試験法<sup>3)</sup>（木材／木材）の2つがある。前者の方法は全試験片長の寸法の変化を測定して評価するものであり、後者の方法は試験片の破壊時間から評価する方法である。実験操作については前者の方法は試験片の作製が煩雑であり、一方、後者の方法は試験片の作製は簡単であるが、判定に相当の長時間を要する。

本研究では実験操作や得られる特性値とその評価の難易等を考慮して、試験法としてはASTM D4680-92「静的圧縮せん断による接着剤のクリープ試験法及び破壊時間測定試験法（木材／木材）」を採用し、判定・評価については一定載荷期間内で破壊する試片数に着目した。以上の方法により、温湿度条件・荷重レベルを変化させたときの試験片の破壊頻度によって表題のように熱可塑性樹脂をベースとした架橋型接着剤と熱硬化性樹脂（レゾルシノール樹脂）と比較しながら耐クリープ性の実用的な評価が可能か否かを検討した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試接着剤

本実験に使用した接着剤をTable 1に示す。また、一般的に耐クリープ性に優れているといわれている代表的な熱硬化性樹脂接着剤のレゾルシノール樹脂（RF）、逆に耐クリープ性に劣るといわれている代表的な熱可塑性樹脂接着剤であるポリ酢酸ビニル樹脂（PVAc）、耐水性は優れているが耐クリープ性に劣るといわれている変性ポリ酢酸ビニル樹脂（M-PVAc）、そして最近、構造用接着剤として使用されている水性高分子イソシアネート樹脂（API）の概略を以下に記す。

①RF：J-6000 硬化剤TD-473（15部）

大日本インキ化学工業（株）製

フェノールを含まない常温接着用の純レゾルシノール樹脂系接着剤であり、構

造用集成材、構造用パネル等に使用されている。

②API：KR-7800 架橋剤AJ-1 (3、5、10、15部)

光洋産業(株)製

従来のAPI系接着剤と異なり、耐水性を向上させる目的で、水分の影響を受けやすいポリビニルアルコール(PVA)をほとんど含まず、スチレン・アクリル酸エステル共重合体を主成分とするAPI系接着剤である。用途として、造作用、構造用集成材の製造に使用されている。

通常の使用において、架橋剤添加量を15部(標準使用)以上にして用いられるが、本実験ではクリープ性能に相違が生じやすいと考えられる少ない架橋剤添加量の場合も考慮し、3、5、10、15部のものを使用した。

③M-PVAc(A)：マルチボンド900 硬化剤C-64 (5部)

大鹿振興(株)

化粧単板の熱圧接着、冷圧によるコアー接着、フィンガージョイント等広い用途に対応出来る造作用集成材用接着剤の変性酢酸ビニル樹脂酸硬化型エマルジョンである。

④M-PVAc(B)：マルチボンド940RL 硬化剤C-64 (5部)

大鹿振興(株)製

マルチボンド900に離型剤を加え、低粘度のフィンガージョイントに使用される変性酢酸ビニル樹脂酸硬化型エマルジョン接着剤である。

⑤PVAc：CH-18 (株)コニシ製

建築内装用、一般木工用に広く使用され、いわゆるボンドといわれる酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤である。このタイプの接着剤は、主成分が鎖状ポリマーであり、室内での耐久性は優れているが、耐水性、耐熱性に劣るといわれる。

## 2. 2 供試接着剤の動的粘弾性

### 2. 2. 1 接着剤フィルムの作製

Table 1 に示した供試接着剤を所定の割合で調合し、よく攪拌して、テフロン板上でガラス棒によって養生後の厚さが0.3~0.6mmになるように塗り広げて接着剤フィルムを作製した。これを恒湿恒温室(20℃、65%RH)で1日放置後、フィルムをテフロン板から剥がし、これらを約8×12mmにカットし、約1ヶ月間恒湿恒温室にて養生させた。その後、接着剤フィルムの含有水分の影響をみるため減圧乾燥器で数日間乾燥させたフィルムと乾燥させないフィルムを測定に用いた。

また、M-PVAcは加熱硬化の影響をみるため、上記の方法で作製したフィルムと恒温恒湿室で1日放置後、さらに60℃の恒温器で24時間放置し、その後約1ヶ月間恒温恒湿室にて養生させたフィルムを測定に用いた。

### 2. 2. 2 動的粘弾性の測定

前述のように作製した供試フィルムをレオログラフソリッド(東洋精機製作所製)を用いて、周波数10Hz、平均昇温速度2℃/min、静的引張力100gを加えて動

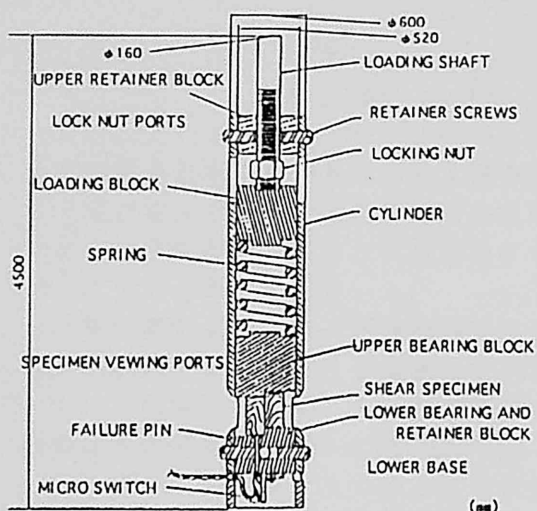


Fig. 1 Spring-type Creep Test Apparatus (ASTM D4680)

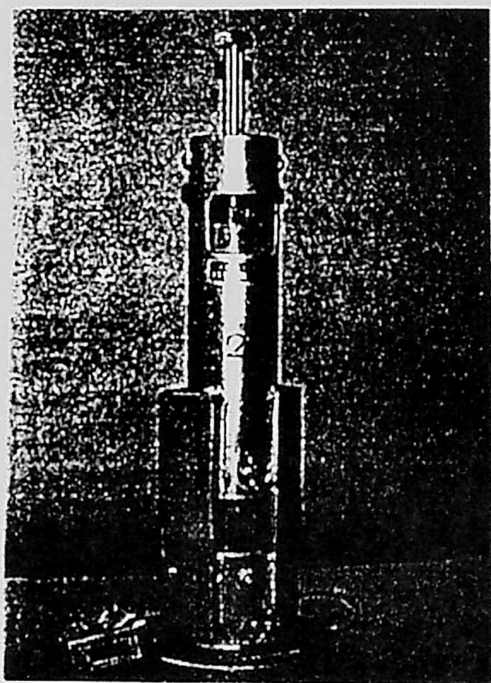


Fig. 2 Spring-type Creep Test Apparatus (ASTM D4680)

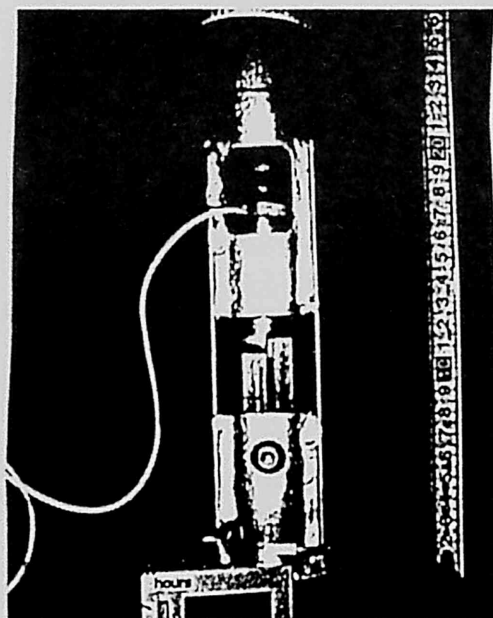


Fig. 3 Set up test specimen on Spring-type Creep Apparatus

Table 1 Sample Adhesives for test

Code	Adhesives	Rate of cross-linking agent or hardener		Manufacturers
RF	J-6000	TD-473	15phr	DAINIPPON INK & CHEMICALS, INC.
API	KR-7800	AJ-1	3,5,10,15phr	KOYO SANGYO Co.
M-PVAc(A)	MULTI BOND 900	C-64	5phr	OHSIKA SINKO Co.
M-PVAc(B)	MULTI BOND 940RL	C-64	5phr	OHSIKA SINKO Co.
PVAc	CH-18	---	---	KONISHI Co.

Legend RF: Resorcinol-Formaldehyde resin adhesive  
 API: Aqueous Polymer Solution Isocyanate resin adhesive  
 M-PVAc: Modified Polyvinyl Acetate resin emulsion type adhesive  
 PVAc: Polyvinyl Acetate resin emulsion type adhesive

的粘弾性の測定を行った。測定温度は、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲である。また、冷却には液体窒素を用い、測定中の結露を防ぐため炉内に窒素ガスを流入した。

## 2. 3 せん断クリーブ試験

### 2. 3. 1 試験装置

クリーブ試験装置には、Fig.1に示したASTM D4680のスプリング式クリーブ試験治具を用いた。Fig.2、3に実物の写真とチャック部分の拡大写真を示す。この治具を用い、万能試験機により所定の荷重を負荷し、スプリングを介してその荷重を維持した。その後、破壊した試験片は破壊したときに装置に埋め込まれたピンが落ちて接続されているタイムカウンターがストップし、そのときまでの時間を測定した。

なお、載荷期間における荷重の変化を測定するために、いくつかの試験治具にロードセルを組み込み、荷重変化をデータロガーに記録させた。

### 2. 3. 2 試験片の作製

供試材としてカバ (*Betura maximowicziana regel*) の柁目又は板目材 (長さ $22\times$ 幅 $12\times$ 厚さ $1\text{cm}$ 、平均気乾比重:  $0.65$ 、平均含水率:  $12\%$ ) を用意し、2枚合わせの供試板を作製した。各接着剤の塗布量は $250\text{g}/\text{m}^2$ とし、圧縮は $15\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、常温で24時間行い、 $20^{\circ}\text{C}/65\% \text{RH}$ で1週間以上養生した。これらの試験板からJIS型のブロックせん断試験片を切り出しクリーブ試験片とした。

### 2. 3. 3 せん断クリーブ試験方法

採取したJISのいす型ブロックせん断試験片を1条件につき10片用意し、以下の温湿度及び応力レベルで1ヶ月間のクリーブ試験を行い、その間に破壊した試験片の個数、破壊に至るまでの時間、木破率を記録した。

#### (a) 応力レベル

Table2に供試接着剤の常態ブロックせん断試験結果を示す。各接着剤間で、接着強さの数値にかなりの差を生じていることを示している。これは、供試材に用いた木材自身の強度のばらつきと各試験片の接着強さのばらつきがあったためと考えられる。

Table3にRFのクリーブ試験結果を示す。応力レベル95%と90%の場合にいくつか破壊した試験片がみられる。しかしながら、その試験片のほとんどは木破率が高い値を示し、これらの破壊は明らかにクリーブ破壊ではなく接着強さのばらつきによる破壊であると推察される。また、なかには木破率が低い30%で、破壊時間の非常に短い試験片がみられたが、試験片をよく観察するとこのときもクリーブ破壊ではなく、むしろ接着不良のために破壊したと思われる。これら結果より、試験片に加える応力レベルは各接着剤の常態ブロックせん断試験の平均接着強さの50~80%とした。



Table 2 Block-Shear Test(Dry)

Adhesive	Average of Bond Strength(kgf/cm <sup>2</sup> )	Standard Deviation	Average of Wood Failure (%)
RF	207.4	27.8	64
API(15phr)	162.6	10.9	89
M-PVAc(A)	178.0	10.4	100
M-PVAc(B)	215.7	14.7	100
PVAc	204.5	22.1	54
API(10phr)	190.2	21.1	81
API(5phr)	218.7	42.0	71
API(3phr)	185.8	37.7	41

Table 3 Result of 720 hour-Creep Test for RF resin adhesive at 20°C,65%RH,EMC 12%

NO	Stress Level(95%)		Stress Level(90%)		Stress Level(80%)		Stress Level(70%)	
	Time(h)*	W.F.(%)	Time(h)*	W.F.(%)	Time(h)*	W.F.(%)	Time(h)*	W.F.(%)
1	5.8	90	0	80	—	—	—	—
2	595.5	70	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—
4	0.2	30	—	—	—	—	—	—
5	—	—	2.0	70	—	—	—	—
6	—	—	30.1	80	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—
8	373.3	80	—	—	—	—	—	—
9	29.2	30	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—

W.F. : Wood Failure , — : Test specimen did not break down

\*duration up to failure

なお、平均接着強さは、一つの接着剤につき20片の試験片を20℃、65%RHで調湿した後その条件でブロックせん断試験を行い、その値を平均して求めたものである。

#### (b)環境条件

水分条件を一定とし温度条件を高温にすることでクリープがより進行すると考え、常温の20℃および高温の50℃の2条件とした。供試試験片の平衡含水率を一定の12%にするために、それぞれの相対湿度を20℃—65%RH、50℃—74%RHとした。

なお、載荷は試験片をそれぞれの温湿度雰囲気下に約1ヶ月間放置した後にを行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 接着剤の動的粘弾性

Fig.4にRFの動的粘弾性を示す。 $E'$ は貯蔵弾性率、 $E''$ は損失弾性率を示す。 $E'$ は接着剤の硬さを示し、 $E''$ は振動一周期当たりの発熱量(力学的エネルギーの損失)の程度を示す数値である。なお、20℃、65%RHで約1ヶ月間養生させた後、減圧乾燥しないフィルムをnormalフィルムとし、減圧乾燥を数日間行ったフィルムをvacuumフィルムとした。RFのnormalフィルムの $E'$ は、-50から150℃付近まではほぼ平坦であり、 $10^9\text{N/m}^2$ 以上を保持している。しかしながら、150℃以上になると若干低下する。 $E''$ は、-50から100℃付近まではほぼ平坦であり、100℃以上になると緩やかに上昇している。一方、水分を除去したvacuumフィルムの $E'$ は低温から高温にわたりほぼ平坦であり、 $10^9\text{N/m}^2$ 以上を保持している。 $E''$ も低温から高温にわたりほぼ平坦である。

Fig.5にAPI(架橋剤添加量15部)の動的粘弾性を示す。normalフィルム、vacuumフィルムともに、ほぼ同様の挙動を示し、 $E'$ は-50~30℃付近まではほぼ平坦であり、 $10^9\text{N/m}^2$ 以上を保持している。しかしながら、30℃以上になると徐々に低下し、150℃以上になると $10^7\text{N/m}^2$ オーダーとなる。 $E''$ は40℃付近に大きなピークが認められ、150℃付近にショルダーがみられる。これらより、API(15部)は、30℃付近までガラス状態にあり、それ以上の温度になると軟化し、140℃付近からゴム状態に移行する。また、 $E''$ の40℃付近のピークはスチレンアクリル系コポリマー、140℃付近のショルダーはわずかに含まれるPVAに基づくものと考えられる<sup>9)</sup>。そして、20℃、65%RHで養生したnormalフィルムとそれを減圧乾燥し、絶乾状態にしたvacuumフィルムに水分の影響による明らかな差は見られなかった。

Fig.6に架橋剤添加量を変えたAPIの動的粘弾性を示す。なお、API(15部)の動的粘弾性において、normalフィルムとvacuumフィルムではほぼ同じ挙動を示したことからnormalフィルムのみを使用した。 $E'$ はすべてのフィルムで低温域から $E''$ のピーク温度付近まで $10^9\text{N/m}^2$ 以上を保持している。しかしながら、この温度域を越えると架橋剤添加量の増加とともに $E'$ の低下量は低く抑えられる。また架橋剤添加量の増加とともに $E''$ のピーク温度が若干高温側にシフトしている。これらは、APIが

架橋剤を添加することにより架橋を形成するため、架橋剤添加量の増加に伴い架橋密度が増大したことにより起こったと考えられる<sup>4)</sup>。これらより、架橋剤添加量の増加に伴い、耐クリープ性が向上することを示唆している。

Fig.7にM-PVAc(A)の動的粘弾性を示す。normal フィルムの  $E'$  は、 $-50\sim 40^{\circ}\text{C}$  付近まで  $10^9\text{N/m}^2$  を保持している。しかしながら、この温度域を超えると低下し、 $70^{\circ}\text{C}$  以上になると  $10^9\text{N/m}^2$  以下になる。そして、 $E'$  のピーク温度は上述のAPIレジンの場合と近い  $40^{\circ}\text{C}$  付近に存在している。一方 vacuum フィルムになると、 $E'$  は normal フィルムに比べ  $10^{\circ}\text{C}$  程度高温側にシフトし、 $50^{\circ}\text{C}$  付近にピークが存在している。 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $65\% \text{RH}$  で約 1 ヶ月間養生させた後、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $86\% \text{RH}$  雰囲気下で数日間放置し、測定を行った  $86\% \text{RH}$  フィルムでは、 $20^{\circ}\text{C}$  付近に  $E'$  のピークが存在する。以上のことから、環境湿度を上げ、気中水分量を高くなる場合に  $E'$  のピーク温度が低温側にシフトすることは、主成分に含まれる PVAc が気中水分を吸収して可塑化されたことが考えられる。

Fig.8にもう一つのM-PVAcであるM-PVAc(B)の動的粘弾性を示す。normal フィルムの  $E'$  は、低温から  $30^{\circ}\text{C}$  付近まで  $10^9\text{N/m}^2$  以上を保持し、この温度域を超えると急激に低下しはじめ  $120^{\circ}\text{C}$  以上になると 2桁低い  $10^7\text{N/m}^2$  以下の値になる。そして、 $E'$  のピークはM-PVAc(A)よりも  $10^{\circ}\text{C}$  低い  $30^{\circ}\text{C}$  付近に存在している。vacuum フィルムでは、 $E'$  のピークは normal フィルムに比べ  $10^{\circ}\text{C}$  高い  $40^{\circ}\text{C}$  付近に存在している。一方  $86\% \text{RH}$  フィルムでは、 $E'$  は  $20^{\circ}\text{C}$  付近にピークが存在する。これらの  $E'$  のピークは、M-PVAc(A)と同様に、PVAcに基づくと考えられ、 $E'$  のピーク温度が低温側にシフトするのは、前述したように主成分として含まれるPVAcが水分により可塑化されることが推察される。

$60^{\circ}\text{C}$  で1日放置後、 $20^{\circ}\text{C}$ 、 $65\% \text{RH}$  下に約 1 ヶ月間養生したM-PVAc(A)やM-PVAc(B)の動的粘弾性の測定結果により、粘弾性挙動には硬化しても  $E'$  吸収ピーク温度が変化せず、明らかな差は見られなかった。また、主成分が同じM-PVAc(A)とM-PVAc(B)と比較すると、M-PVAc(A)に比べM-PVAc(B)の  $E'$  のピーク温度がすべての条件で  $10^{\circ}\text{C}$  近く低温側に存在する。これは、M-PVAc(B)に混入された離型剤が主成分であるPVAcに影響を及ぼし可塑剤のような働きをしていることによると考えられる。

Fig.9にPVAcの動的粘弾性を示す。normal フィルムでは、 $E'$  は  $20^{\circ}\text{C}$  付近にピークが存在している。一方 vacuum フィルムの  $E'$  は normal フィルムに比べ約  $10^{\circ}\text{C}$  高温側にシフトした  $30^{\circ}\text{C}$  付近にピークが存在している。vacuum フィルムに比べ normal フィルムの  $E'$  のピーク温度が低いのは、上述したように主成分である PVAc が水分を吸収して可塑化され、低温側にシフトしたためと考えられる。

Fig.10にRF、API(15部)、M-PVAc(A)、PVAcの動的粘弾性をまとめて示す。 $E'$  は各接着剤の  $E'$  のピーク温度域までは接着剤によらず  $10^9\text{N/m}^2$  以上を保持しているが、これ以上の温度域になるとRF、API(15部)、M-PVAc(A)、PVAcの順に高い  $E'$  を保持している。高温域において、熱硬化性であるRFは3次元の強固な架橋を形成しているために1番高い値を保持している。API(15部)は、レジン中の水とイソシアネート基の反応によって生成される多量のイソシアネート誘導体成分が高温域において  $E'$  曲線を高く保持する(みかけ上架橋密度を高める)方向に作用すること<sup>4)</sup>から、

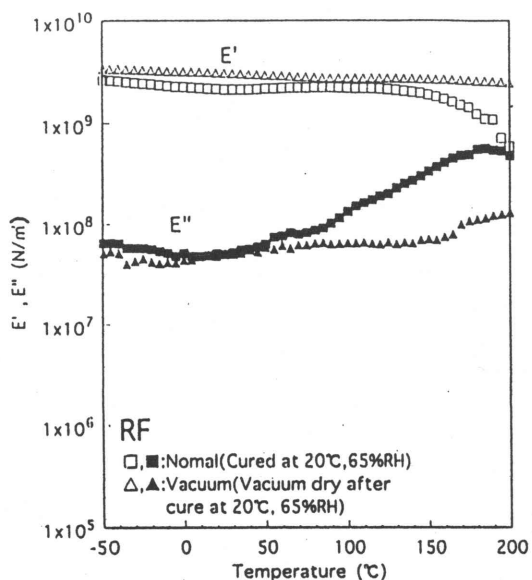


Fig. 4 Dynamic viscoelastic properties of cured films of RF resin adhesive at 10Hz.

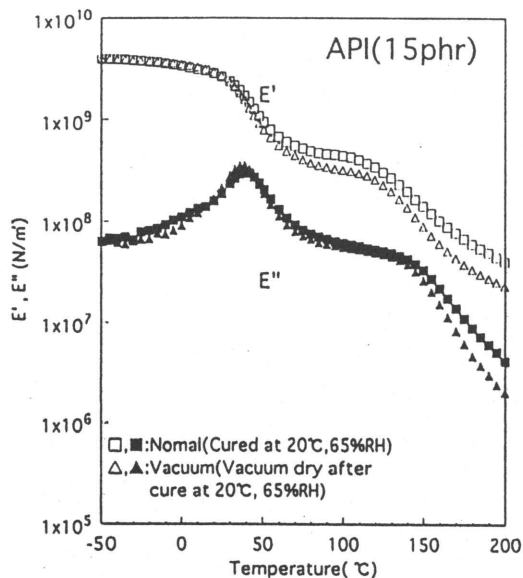


Fig. 5 Dynamic viscoelastic properties of cured films of API(15phr) resin adhesive at 10Hz.

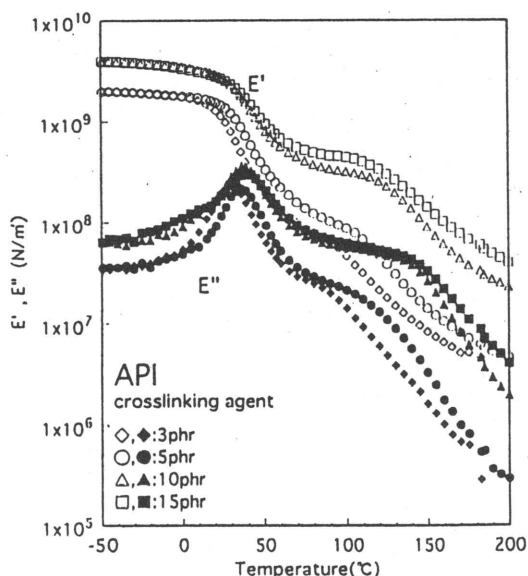


Fig.6 Dynamic viscoelastic properties of cured films of API resin adhesive at 10Hz.

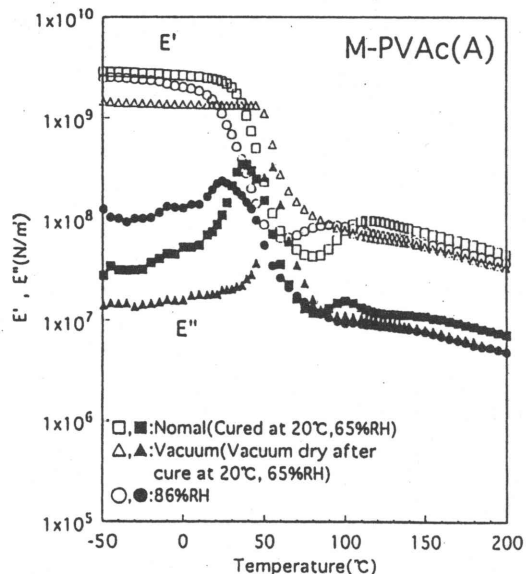


Fig.7 Dynamic viscoelastic properties of cured films of M-PVAc(A) resin adhesive under two humidity conditions at 10Hz.

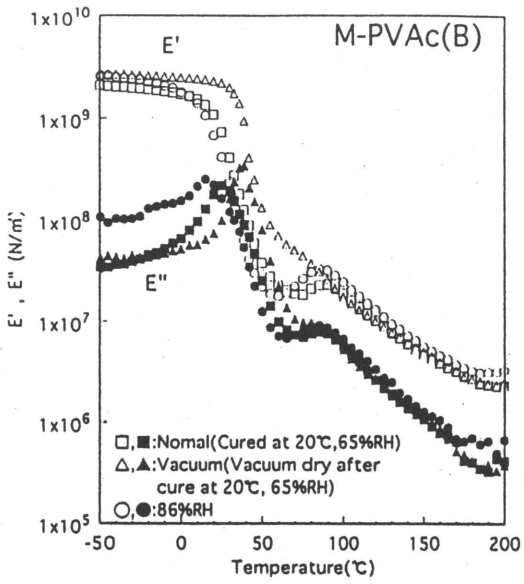


Fig.8 Dynamic viscoelastic properties of cured films of M-PVAc(B) resin adhesive under two humidity conditions at 10Hz.

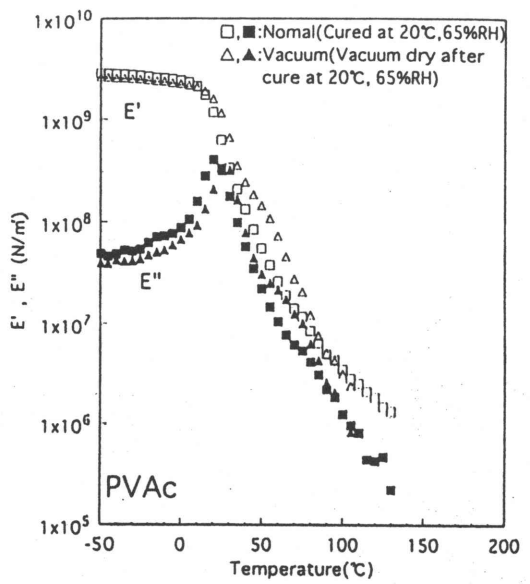


Fig.9 Dynamic viscoelastic properties of cured films of PVAc resin adhesive at 10Hz.

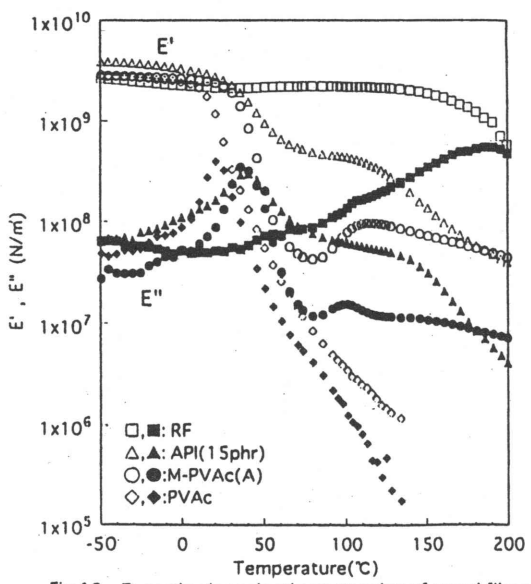


Fig.10 Dynamic viscoelastic properties of cured films of RF,API,M-PVAc,PVAc resin adhesives at 10Hz.

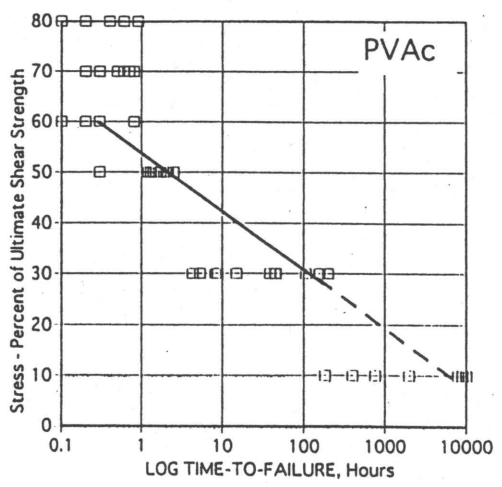


Fig.11 Stress Versus Log of Time to Failure(PVAc)

同じ熱可塑性樹脂をベースにしたM-PVAc(A)よりも高いE'を保持していることが推察できる。

### 3. 2 応力レベルと破壊時間とによる評価

前節の動的粘弾性のところで述べたように損失弾性率E''のピーク温度（ガラス転移点に近い）が約30℃に存在し、耐クリープ性が悪いといわれるPVAcの応力レベルと破壊時間の関係をFig.11に示した。50%という低い応力レベルでもクリープ破壊を起こし、また破壊時間も短い、それでも明確な応力レベル—破壊時間曲線を求めようとすると、少なくとも1,000~10,000時間（1ヶ月以上）を要する。

Fig.12にM-PVAc(A)の場合の応力レベルと破壊時間の関係を示した。80%という高い応力を加えても720時間以内にクリープ破壊しない試験片が存在し、それより低い応力レベルではさらに多くのクリープ破壊しない試験片が存在する。このような状況で明確な応力レベル—破壊時間曲線を求めようとするとPVAcよりさらに膨大な時間を要する。さらに、耐クリープ性を問題としなければならないような接着剤では長大な時間を要し、この方法は実用的な判定法としては使えない。

### 3. 一定時間内の破壊試験片数による評価

#### (a) 20℃/EMC12%におけるクリープ破壊状況

Fig.13に20℃、EMC12%におけるRFのクリープ破壊状況を示す。構造用木材接着剤として用いられているRFでは応力レベル80%以下で破壊する試験片は全く認められなかった。

Fig.14に20℃、EMC12%におけるAPIのクリープ破壊状況を示す。APIでは、架橋剤の添加量の影響が応力レベルと破壊個数の関係に明確に現れている。架橋剤添加量の多いAPI(15部)（構造用としては15部添加が標準仕様）のものは80%の応力レベルでも720時間内に破壊する試験片は認められない。架橋剤10部添加になると、応力レベル80%での破壊が10片中3片生じ、60%の応力レベルでも10片中1片が破壊をしている。しかしながら、Table4に示すように応力レベル80%での破壊試験片の中をみると3片中2片の木破率が高い値を示している。このことから、この破壊はクリープ破壊ではなく接着強さのばらつきによる破壊が生じたものと考えられる。残りの1片の破壊試験片は木破率も低く明らかにクリープ破壊である。すなわち、架橋剤15部添加では認められなかったクリープ破壊が応力レベル80%では8片中1片、応力レベル70%で1片、応力レベル60%でも1片認められた。

同様に架橋剤が少ない5部添加では応力レベル50%で3片がクリープ破壊し、応力レベルの増大に伴い破壊試験片数が増え、応力レベル80%では9片の試験片にクリープ破壊が生じた。さらに、架橋剤3部添加では応力レベル50%で既に9片(90%)の試験片がクリープ破壊し、80%では10片すべてがクリープ破壊した。

Fig.15に20℃、EMC12%におけるM-PVAcのクリープ破壊状況を示す。M-PVAc(A)では、応力レベル50%で1片、応力レベルの増加とともに破壊試験片数が増え、応力レベル80%では5片(50%)の試験片に破壊が生じている。破壊したすべての試験片の木破率は0%であり、これらの試験片は明らかにクリープ破壊であった。M-PVAc(B)は、

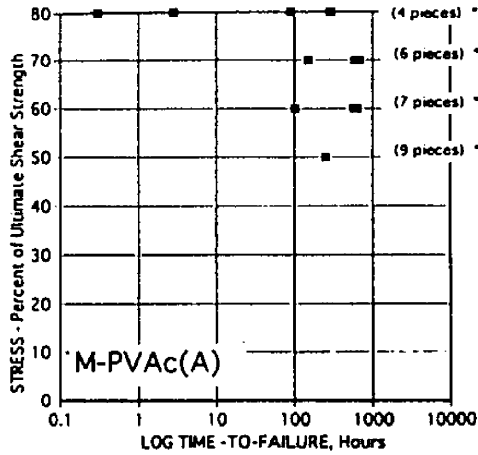


Fig.12 Stress Versus Log of Time to Failure(M-PVAc(A))

\*:These specimens did not fracture.

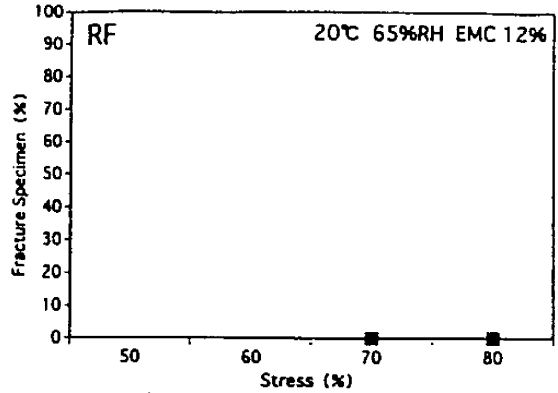


Fig.13 Result of 720 hour-Creep Test for RF resin adhesive at 20°C,65%RH

\*Stress : Percent of ultimate shear strength

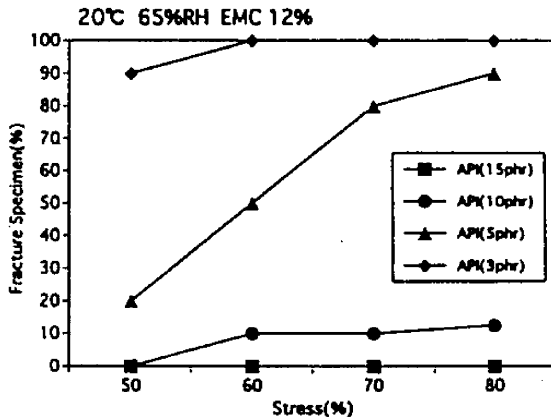


Fig.14 Result of 720 hour-Creep Test for API resin adhesive at 20°C,65%RH

\*Stress : Percent of ultimate shear strength

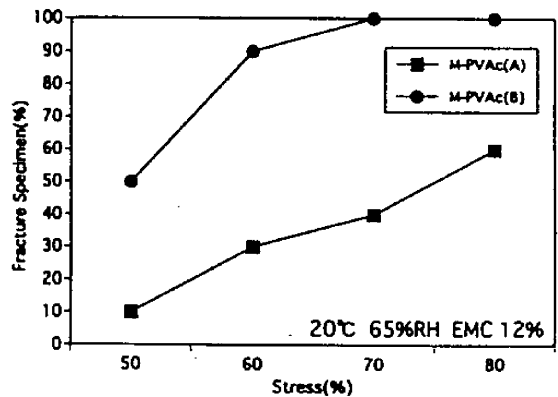


Fig.15 Result of 720 hour-Creep Test for various M-PVAc resin adhesive at 20°C,65%RH

\*Stress : Percent of ultimate shear strength

Table 4 Result of 720 hour-Creep Test of API(10phr) resin adhesive at 20°C,65%RH,EMC 12%

NO	Stress Level(80%)		Stress Level(70%)		Stress Level(60%)		Stress Level(50%)	
	Time(h)*	W.F.(%)	Time(h)*	W.F.(%)	Time(h)*	W.F.(%)	Time(h)*	W.F.(%)
1	89.8	10	—	—	434.0	0	—	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	—
4	572.3	90	471.9	0	—	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—
6	60.7	100	—	—	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	—
8	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—

W.F. : Wood Failure , — : Test specimen did not break down

\*duration up to failure

応力レベル50%でも5片がクリーブ破壊し、応力レベルの増大に伴い破壊試片数が増え、応力レベル80%ではすべての試片にクリーブ破壊が生じた。主成分が同じであるM-PVAc(A)とM-PVAc(B)において、M-PVAc(A)に比べM-PVAc(B)にクリーブ破壊を生じた試片が多いのは、それに含まれた離型剤が可塑剤の働きをして、接着剤がやや軟化し接着性能が低下したと考えられる。

また、M-PVAcの加熱硬化の影響をみるため、M-PVAc(A)とM-PVAc(B)を60℃で1日放置し、その後20℃、65%RH(EMC 12%)で約1ヶ月養生した試片を作製し、20℃、65%RH(EMC 12%)でクリーブ試験を行った。この実験では、すべての試片が接着剤の部分で凝集破壊を起こした。

Fig.16に20℃、EMC12%におけるPVAcのクリーブ破壊状況を示す。耐クリーブ性に劣るPVAcでは30%という低い応力レベルでも全試片がクリーブ破壊を生じ、さらに低い10%という応力レベルでも2片がクリーブ破壊を生じた。

#### (b)50℃/EMC12%におけるクリーブ破壊状況

50℃、EMC12%におけるRFのクリーブ破壊の結果、RFはFig.13に示した20℃、EMC12%のときと同様に応力レベル80%でもクリーブ破壊を生じず、優れた耐クリーブ性能を有していることが示された。

Fig.17に50℃、EMC12%におけるAPIのクリーブ破壊状況を示す。架橋剤15部添加のAPIもRFと同様に50℃、EMC12%でも応力レベル80%で1片の破壊も生じていない。架橋剤10部添加のAPIでは、応力レベル80%で6片、70%で4片、60%で1片の試片がクリーブ破壊を生じている。20℃、EMC12%のときと同様に架橋剤の添加量の影響が応力レベルと破壊個数の関係に明確に生じている。

一方、50℃、EMC12%におけるM-PVAc(A)のクリーブ破壊試験では、50～80%の応力レベルですべての試片にクリーブ破壊を生じた。

以上の結果、20℃と50℃における破壊状況をまとめたものをTable5に示す。20℃、EMC12%において耐クリーブ性能を比較するとRFとAPI(15部)がクリーブ破壊が生じず、これらは同等の耐クリーブ性能を有していることが明らかとなった。そして、API(10部)、M-PVAc(A)、API(5部)、API(3部)、M-PVAc(B)、PVAcの順に耐クリーブ性能は低くなっている。50℃、EMC12%では、試験温度の上昇に伴い破壊に至る時間の短縮が認められ、20℃、EMC12%のときと比較してさらに明確に接着剤の差異がでる傾向が認められた。RFとAPI(15部)は、20℃、EMC12%と同様に同等の耐クリーブ性能を有し、API(10部)、M-PVAc(A)の順に耐クリーブ性能は低くなっている。ここで前節で述べた動的粘弾性の各接着剤20℃と50℃の温度域におけるのE'の値をTable6に示す。E'は接着剤の硬さを示し、一般的にE'の値が高いほど耐クリーブ性能に優れていると考えられる。20℃におけるE'はRF、API(15部)、API(10部)、M-PVAc(A)の接着剤間に差がほとんど認められず、残りのAPI(5部)、API(3部)、M-PVAc(B)、PVAcに比べ高い値を示している。しかしながら、50℃になるとRF、API(15部)、API(10部)、M-PVAc(A)の順に値が小さくなっている。これは、50℃、EMC12%におけるクリーブ試験の結果とほぼ同様の傾向を示す。



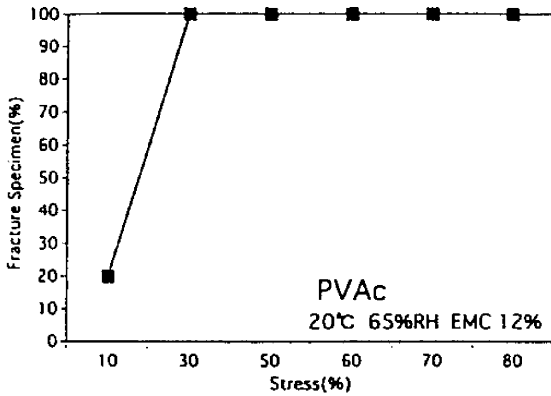


Fig.16 Result of 720 hour-Creep Test for PVAc resin adhesive at 20°C,65%RH

\*Stress : Percent of ultimate shear strength

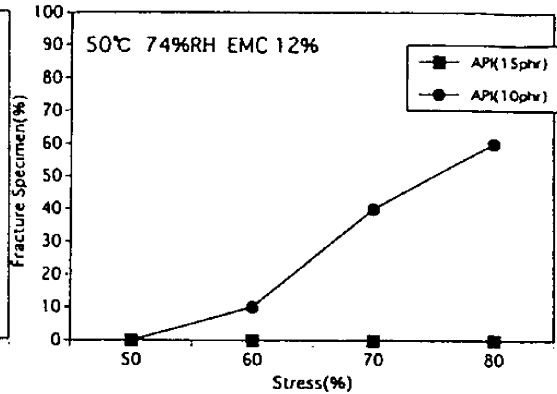


Fig.17 Result of 720 hour-Creep Test for API resin adhesive at 50°C,74%RH

\*Stress : Percent of ultimate shear strength

Table 5 Creep fractured specimen at 20°C and 50°C,EMC 12%

Adhesive	20°C, 65%RH			
	Stress Level			
	50%	60%	70%	80%
RF	—	—	0/10	0/10
API(15phr)	0/10	0/10	0/10	0/10
API(10phr)	0/10	1/10	1/10	1/8
API(5phr)	3/10	4/10		
API(3phr)	9/10	10/10		
M-PVAc(A)	1/10	3/10	4/10	
M-PVAc(B)				
PVAc				

Adhesive	50°C, 74%RH			
	Stress Level			
	50%	60%	70%	80%
RF	—	—	0/10	0/10
API(15phr)	0/10	0/10	0/10	0/9
API(10phr)	0/10	1/10	4/10	
M-PVAc(A)				

Table 6 E' value of various adhesives at 20°C and 50°C

Adhesive	20°C	50°C
RF	2.17	2.18
API(15phr)	2.90	0.95
API(10phr)	3.02	0.80
API(5phr)	1.55	0.33
API(3phr)	1.30	0.20
M-PVAc(A)	2.40	0.23
M-PVAc(B)	1.08	0.38
PVAc	1.28	0.06

\* Rate of Creep Destructive Specimen (Destructive Specimen/All Specimens) . Time : 720hr

【参考文献】

- 1) JIS K 6859 接着剤のクリープ試験 (1980)
- 2) ASTM D3535-92 Resisitance to Defomation of Under Static Loading for Structural Wood Laminating Adhesives Used Under Exterior (Wet Use) Exposure Conditio (1992)
- 3) ASTM D4680-92 Creep and Time to Failure of Adhesives in Static by Compression Loading (Wood-to-Wood) (1992)
- 4) 山田雅章、滝欽二：水性高分子イソシアネート系接着剤に関する研究 (1) 組成の異なる2種類のAPIレジンの物性, 日本接着協会誌 vol.24 4. 129-135 (1988)