

## 熱硬化性樹脂系接着剤の物性と 広い温度領域にわたる接着強さ\*1

山田雅章\*2, 滝 欽二\*3

### Viscoelastic Properties of Thermosetting Resin Adhesives and Their Adhesive Strengths over a Wide Temperature Range\*1

Masaaki YAMADA\*2 and Kinji TAKI\*3

The relationships between the mechanical properties of thermosetting resin adhesives (RF: resorcinol-formaldehyde resin, UF: urea-formaldehyde resin, and UF·AR: UF added with alkyl-resorcinol monomer) and adhesive strengths using the resins and makamba (*Betula maximowiczii* Regel) as adherents were investigated over a wide range of temperatures in comparison with those of thermoplastic resin adhesives.

The results were as follows;

- 1) Storage moduli ( $E'$ ) of cured RF, UF, and UF·AR resin films were almost constant ( $10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup>) over a wide temperature range (20-150°C).
- 2) UF·AR had greater adhesive strength than did UF in the high-temperature region (over 150°C).
- 3) The adhesive strength of RF was almost equal to the wood strength over a wide temperature range, and it had the best heat-resistance of all investigated thermosetting and thermoplastic resin adhesives.

*Keywords*: resorcinol-formaldehyde resin, urea-formaldehyde resin, alkyl-resorcinol, viscoelastic property, adhesive strength.

熱硬化性樹脂系接着剤の物性と広い温度領域にわたるマカンバ材の接着強さを検討し、熱可塑性樹脂系接着剤と比較した。硬化したレゾルシノール樹脂接着剤 (RF レジン)、ユリア樹脂接着剤 (UF レジン) およびアルキルレゾルシノール添加ユリア樹脂接着剤 (AR・UF) の貯蔵弾性率 ( $E'$ ) は常温から150°C付近までほぼ一定であった。AR・UF レジンはUF レジンよりも150°C以上の温度域で高い接着性能を示した。RF レジンのせん断接着強さの温度依存性の傾向は木材のそれとほぼ同等であり、熱硬化性樹脂系接着剤のなかでは最高の耐熱性を示した。熱硬化性樹脂系接着剤は熱可塑性樹脂系接着剤よりも高温域での  $E'$  値が高く、同温度域ではせん断接着強さの値も高かった。

#### 1. 緒 言

木材用接着剤には大きく分類して熱硬化性樹脂系、熱可塑性樹脂系、エラストマー系があるが、中

でも熱硬化性樹脂系はユリア樹脂をはじめとして、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂等があり、最も多く用いられる木材接着剤用樹脂である。

一般に、熱硬化性樹脂は硬化した際、高度に三次元化した分子構造をとるため熱可塑性樹脂に見られるような明瞭なガラス転移点を持たず、加熱しても弾性率が急激に低下しない。筆者らは木材用接着剤の物性と接着性について研究<sup>1,2)</sup>を行い、酢酸ビニル

\*1 Received August 17, 1990.

\*2 静岡県静岡工業技術センター Shizuoka Industrial Technology Center, Shizuoka 421-12

\*3 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka 422

樹脂接着剤 (PVAc) 等の熱可塑性樹脂ならびに水性高分子-イソシアネート系接着剤 (API) のような分子設計が可能で、その架橋密度があまり高くない樹脂、換言すれば熱により物性が比較的大きく変化する樹脂を用いた接着剤の物性と接着性との関係について報告した。

その結果、広い温度領域にわたる木材接着強さやフィルム引張強さは、接着剤ポリマーのガラス転移点 ( $T_g$ ) 付近の温度で極大値あるいは最大値を示し、接着剤ポリマーが柔らかくなる高温域ではそれらは低下することから接着剤の物性は接着強さやフィルム強度に大きく影響することが明らかとなった。

本報告はこれまで粘弾性等についての研究がほとんどみられない熱硬化性樹脂系接着剤の動的粘弾性と広い温度領域にわたる木材接着強さを測定し、熱可塑性樹脂系と比較しながら接着剤の物性と接着性との関係について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試接着剤

- ・ UF レジン：UW-062 (㈱ホーネンコーポレーション, 濃縮型), 硬化剤は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を使用した。
- ・ UF・AR 混合レジン：上記の UF レジンにアルキルレゾルシノールモノマー (DFK, 名古屋油化学工業KK) を添加。硬化剤は  $\text{NH}_4\text{Cl}$  を使用した。
- ・ RF レジン：プライオーフェン J-6000 (大日本インキ化学工業㈱), 硬化剤は TD473 を使用した。

### 2.2 動的粘弾性の測定

配合した各接着剤をテフロン製の型に流し込み、成形できるくらいの硬さになるまで  $20^\circ\text{C}$ , 65% R.H. の恒温恒湿室で数時間硬化させた後、型から取り出して平坦で均一な部分のみを得た。これを  $60^\circ\text{C}$  の乾燥機中で1週間放置して充分硬化させた。さらに、#150のサンドペーパーで表面を研削し、厚さを均一にした。

測定前には水分の影響を避けるために  $60^\circ\text{C}$ , 1 mmHg 以下で減圧乾燥し、レオグラフソリッド (㈱東洋精機製作所) を用いて、周波数 10 Hz, 平均昇温速度  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  で行った。測定温度範囲は常温から  $200^\circ\text{C}$  または測定不能になるまでとした。

### 2.3 木材接着力試験<sup>2)</sup>

供試材としてマカンパ (絶乾比重約 0.55, 含水率約 12%) を用いた。試験片は引張せん断型およびクロスラップ引張型とし、1条件につき 7~10片準備した。接着条件は塗布量約  $220\text{ g}/\text{m}^2$  の両面塗布、圧縮圧  $10\text{ kg}/\text{cm}^2$  で1日圧縮後、充分硬化させるため

$20^\circ\text{C}$ , 65% R.H. の恒温恒湿室で約3か月間養生した。

接着強度試験は、恒温槽を備えたオートグラフ DCS-5000 (㈱島津製作所) を用い、クロスヘッドスピード  $10\text{ mm}/\text{min}$  で行った。試験温度は  $-25^\circ\text{C}$  ~  $150^\circ\text{C}$  間で  $10\sim 20^\circ\text{C}$  おきに約10条件設定した。なお、試験片が所定の温度になるまで恒温槽内に静置してから試験を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 熱硬化性樹脂系接着剤の動的粘弾性

Fig. 1 に UF レジンと RF レジンの動的粘弾性を示す。貯蔵弾性率 ( $E'$ ) は材料のかたさの程度を示すが、両接着剤とも室温から高温まで  $10^{10}\text{ dyne}/\text{cm}^2$  以上の値を保ち、硬いガラス状態にある。また、RF レジンにおいては  $200^\circ\text{C}$  付近の高温域でも  $E'$  の低下は非常に緩やかであり、温度による物性の変化はほとんど見られない。しかし、UF レジンでは測定中  $150^\circ\text{C}$  付近で発泡がおこりはじめ、それ以上の温度になると熱劣化を起こして測定が不可能となった。これは RF レジンとの耐熱性の違いによるものと考えられる。また、振動1周期あたりの発熱量の程度を表す損失弾性率 ( $E''$ ) は RF レジンでは  $180^\circ\text{C}$  付近、UF レジンでは  $130^\circ\text{C}$  以上の高温域で値が上昇する

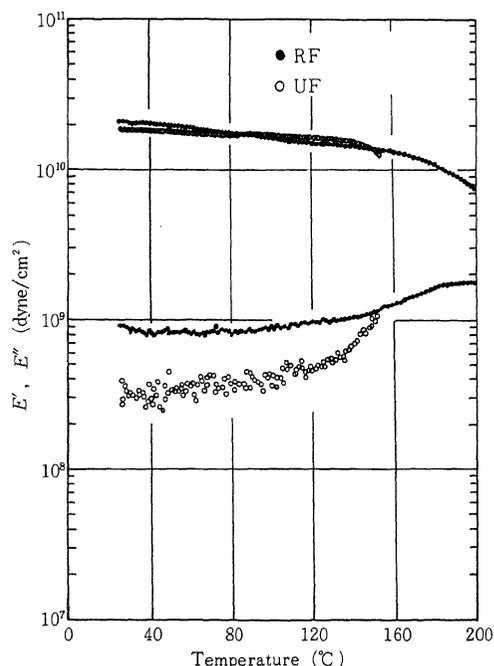


Fig. 1. Dynamic viscoelastic properties of UF-resin and RF-resin at 10 Hz.

ことを除けば、全域にわたり値が低くほぼ一定であった。

粘弾性曲線によると今回用いた試料については樹脂の硬化はかなり進行していたものと考えられる。ここでは示さないが、硬化度のあまり高くないRFレジン<sup>2)</sup>の動的粘弾性を測定すると、測定温度が高温になると一旦低下した $E'$ が再び上昇する現象がみられる。硬化度が低いRFレジンでは測定中の雰囲気温度により硬化が進行するため、このような現象が生じたものと考えられる。

Fig. 2にUFレジンに対してARモノマーを9:1, 8:2の割合で添加した系の測定結果を示す。ARについては山岸らの一連の報告<sup>3)</sup>がある。ARはレゾルシノールの2, 4, 5位等にメチル基・エチル基等のアルキル基が置換した2価フェノールの総称であり、ARモノマーはホルムアルデヒドとの反応性が高いので、UFレジン中の遊離ホルムアルデヒドやメチロール基との反応が期待される。これらの反応の詳細については不明であるが、ARモノマー添加系UFレジン<sup>4)</sup>の合板接着強さはUFレジン単独の場合よりも耐水性がかなり向上する<sup>4)</sup>といわれる。また、ARモノマーはアルキル基が置換している分だけ樹脂化の際に架橋密度が低く、他の熱硬化性樹脂よりも柔らかい物性を持つことが予想されるが、この点については現在検討中である。

今回行った動的粘弾性の測定結果によると、UF:AR=9:1および8:2の配合ではUFレジン単独と比較して $E'$ の値はほぼ同等であり、物性面における差異はほとんど認められなかった。また、これらはUFレジンと同様に160°C以上の高温域(UFレジン単独よりも若干高温)になると樹脂が発泡によりスポンジ化するための $E'$ 値が低下( $E''$ 値は上昇)する。

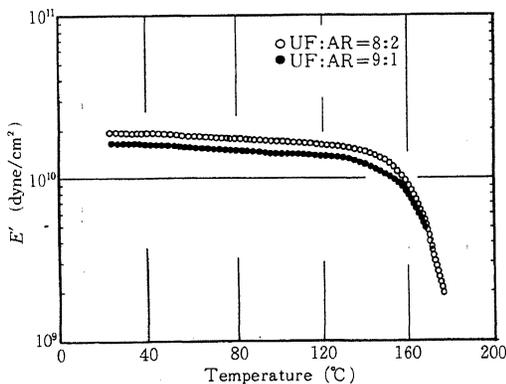


Fig. 2. Storage modulus  $E'$  of UF-resin with added AR monomer at 10 Hz.

以上述べてきたように、硬化の充分進行した熱硬化性樹脂系接着剤は、全温度域で $E'$ がほぼ一定であり、UFレジンおよびUF・AR混合レジン<sup>5)</sup>の発泡現象を除けば温度により接着剤の粘弾的挙動があまり変化しないことが認められた。

### 3.2 広い温度領域にわたる接着強さ

接着強さは接着試験片を用いて破壊試験を適用して求められる値であり、厳密には実際の接着力とは異なったものである。接着強さには接着条件の良・不良、接着剤の凝集力等接着剤や界面に関する因子が重要となるが、被着体の強度特性も大きく関わる。

既報<sup>2)</sup>のマカンバ素材の広い温度領域にわたるせん断試験では、平均値は-25°C付近においては約100 kg/cm<sup>2</sup>であった。また、高温域における強度の低下は樹種によって異なる<sup>6)</sup>が、使用したマカンバ材においては温度の上昇に伴いほぼ直線的に低下し、160°Cでは約70 kg/cm<sup>2</sup>であった。また、木材自身の強度のパラッキにより、せん断強さは30~40 kg/cm<sup>2</sup>の幅を示した。

Fig. 3にUFレジンで接着した場合の広い温度領域にわたるせん断接着強さの全プロットを示す。高温域では値が若干低下するものの接着強さ、木破率とも既報のAPIや熱可塑性樹脂系接着剤に比べて全体的に値が高い。また特徴の一つとして10~20°C

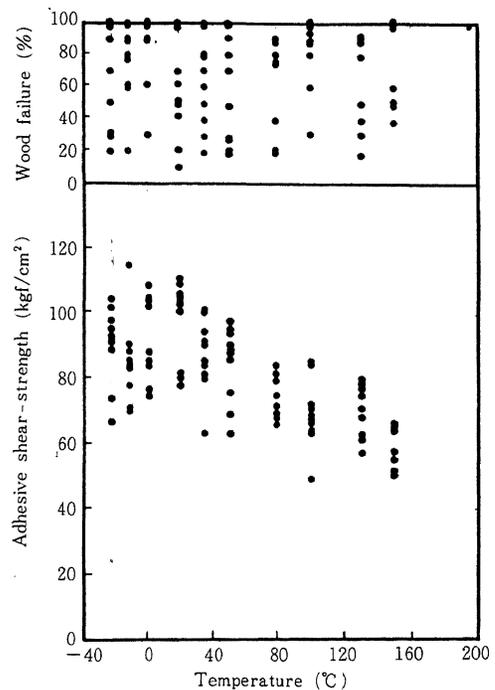


Fig. 3. Temperature dependance of adhesive shear strength and wood failure for UF-resin.

に接着強さの極大値が存在する。この現象は後述するRFレジン、UF・AR混合レジンさらに最近の秦野らの報告<sup>6)</sup>にもみられる。高温域では接着剤や木材の弾性率の低下およびそれらの熱による劣化により接着強さが低下する。逆に低温域では接着剤、木材ともに弾性率が非常に高くなるため、破壊時における接着周辺部への応力集中による脆性破壊が多く発生し、みかけの接着強さが低下する。以上の理由によりこれらの中間的な温度域(10~20°C)で接着強さが極大になるものと思われる。

次に、接着強さはその試験方法によって異なるため、比較としてクロスラップ引張接着(以下引張り接着)試験を実施した。UFレジンの結果をFig. 4に示す。UFレジンについては引張り接着強さ、木破率ともにバラツキは大きいものの温度が変わっても接着強さの傾向に大きな変化はみられない。すなわち、その値はせん断接着強さの1/4~1/3の20 kg/cm<sup>2</sup>程度であるが、引張り接着強さの温度依存性はほとんどみられなかった。

Fig. 5に示したRFレジンにおいては低温域から40°C付近までは引張り接着強さ、木破率ともに高くせん断接着強さの傾向と類似していた。しかし、それ以上の温度域になると接着強さが一旦低下した後、再び上昇するという特異な挙動が現れた。このことからRFレジンの引張り接着試験については約3カ月間養生したものの、樹脂の硬化が不充分であったことが考えられる。40~80°Cの範囲では引張り接着強さとともに木破率も一旦低下していることから、この温度域では接着剤の凝集力が低下している。その後、測定中雰囲気温度の上昇により接着剤ポリマーのミクロブラウン運動が開始して樹脂の反応性が高くなり、いわゆる後硬化を生じて接着強さ、木破率が再び増大したものと思われる。これは前述した不完全硬化RFレジンの粘弾性挙動からも示唆される。

引張り接着試験片においてのみこのような現象がみられた原因は明らかではないが、木材の繊維方向を直行させて接着する試験片の形状や、接着面に対して荷重が垂直方向に加わる接着試験法等によって、引張り接着試験においてはせん断接着試験と比較して樹脂の硬化度の影響が接着強さに大きく反映したのではないと思われる。筆者らの研究ではAPIレジンを用いた引張り接着試験の場合にも同様の現象が認められた<sup>7)</sup>。

さらに各接着剤の高温域での接着強さを詳細に検討するため、せん断接着強さの平均値について各20°Cでの値を100として、各温度での値をパーセント

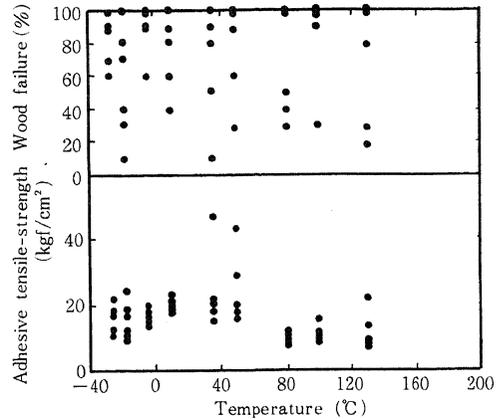


Fig. 4. Temperature dependence of adhesive tensile-strength and wood failure for UF-resin.

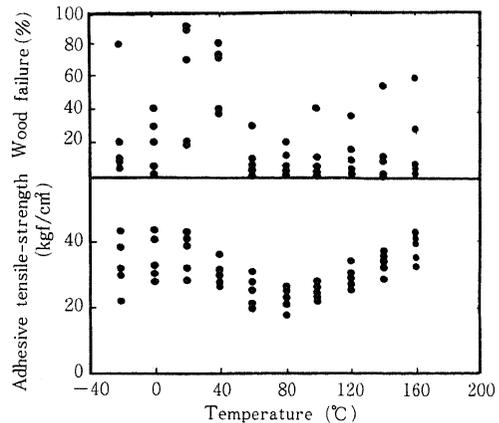


Fig. 5. Temperature dependence of adhesive tensile-strength and wood failure for RF-resin.

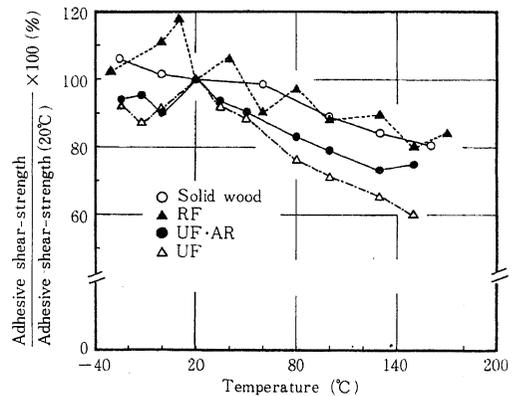


Fig. 6. Temperature dependence of the ratio of adhesive shear-strengths to those at 20°C.

Notes: Adhesive shear-strengths at 20°C, solid wood: 90.7 kgf/cm<sup>2</sup>, RF: 111.0 kgf/cm<sup>2</sup>, UF·AR: 100.2 kgf/cm<sup>2</sup>, UF: 98.4 kgf/cm<sup>2</sup>.

で表示したものを Fig. 6 に示す。

常温以上の温度域において各せん断接着強さを比較すると、RF レジン、UF・AR 混合レジン、UF レジンの順で低下割合が大きくなっていく。RF レジンの耐熱性は非常に優れており、強度の低下傾向は木材のそれと同等である。この温度域では木破率が平均80%以上と高いことから、せん断接着強さの低下はほとんど木材自身の強度劣化によるものであると思われる。

一方、UF レジンについては、高温域におけるせん断接着強さの低下傾向が木材自身のそれよりもかなり大きいことから、接着剤自身も劣化していることが予想される。これは粘弾性測定時にみられた発泡現象からも推定され、UF レジンがRF レジンに比較して耐熱性が低いことを示唆するものである。しかし、UF レジンに AR モノマーを15部添加したものは全域にわたってUF レジン単独よりもせん断接着強さが向上している。また、150°C以上の高温域における強度の低下も緩やかであることから、AR モノマーには高温域においてUF レジンの熱劣化を抑える効果があることがわかる。

### 3.3 各種接着剤の広い温度領域にわたる物性と接着強さ

Fig. 7 に前述した熱硬化性樹脂系接着剤（代表としてRF レジンを示す）および比較として水性高分子-イソシアネート系接着剤(KR-120, 光洋産業㈱, 以下 API), 酢酸ビニル樹脂エマルジョン (CH-18, ㈱コニシ, 以下 PVAc) の動的粘弾性を, Fig. 8 にそれらの広い温度領域にわたるせん断接着強さを示す。

今回用いた API, PVAc は既報<sup>1)</sup>と同一のものであるので、詳しくは既報を参照されたい。前述したように熱硬化性樹脂系接着剤は、温度によって物性があまり変化せず低温部から高温部にわたって  $E'$  の値が大きく、またせん断接着強さも同様の傾向を示した。

一方、典型的な熱可塑性樹脂系接着剤である PVAc はポリマーの  $T_g$  付近の温度で接着強さは極大となり、それより低温側では接着剤と木材がともに硬すぎて破壊時の応力集中による脆性破壊、高温側では接着剤自身が延性破壊を起こすためともに接着強さは低下する。また、接着剤ポリマーは内部に架橋構造を持たないため、 $T_g$  以上の温度域になると接着強さの低下が急激に起こり、耐熱性が非常に悪くなる。この系の接着剤では接着剤の粘弾性と同様に、温度によって接着強さの値や木破率の出現挙動が大きく影響される。

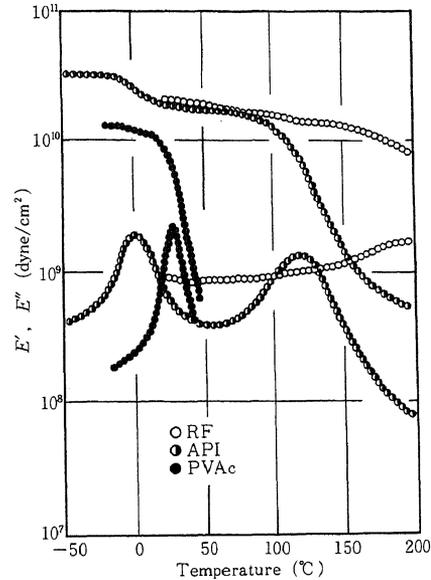


Fig. 7. Dynamic viscoelastic properties of various cured resin films at 10 Hz.

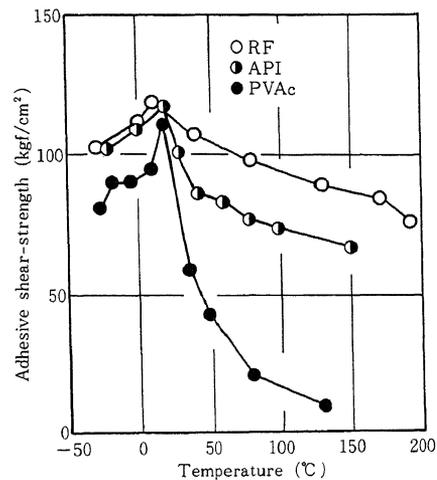


Fig. 8. Temperature dependence of adhesive shear strengths for various adhesives.

API については物性が上記二種の接着剤の中間的な性質を持つため、その接着強さは熱可塑性樹脂の場合とやや異なった傾向をみせる。すなわち、主成分ポリマーのスチレン・ブタジエン共重合体 (SBR) の  $T_g$  付近で接着強さはピークとなり、それ以上の温度域になると数値が低下するものの、接着剤ポリマー (PVA) 内部の架橋構造により高温域においても弾性率がある程度保持されるため、PVAc ほど接着強さは低下しない。

木材用接着剤には様々なタイプがあり、それぞれ

に接着性能も異なる。各タイプの接着剤の物性を充分把握し、要求性能に合った接着剤を選定することによってより効率的に接着剤を使用することが可能となる。今後、従来の接着剤以上の性能を持つ接着剤を開発するため、また接着耐久性等接着性能の予測を検討するためにも物性面からの検討が望まれ、接着剤の物性と接着性の関係をさらに研究する必要がある。

#### 4. 結 論

温度変化等により物性がほとんど変化しない熱硬化性樹脂系接着剤の動的粘弾性と広い温度領域にわたる木材接着強さを測定し、熱可塑性樹脂系と比較しながら物性と接着性との関係について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) RF レジン, UF レジン, AR モノマー添加 UF レジン等の熱硬化性樹脂系接着剤の広い温度領域にわたる物性は、樹脂の種類によって傾向は若干異なるものの、常温から150°C付近までの温度域では接着剤の貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の値はほぼ一定で、ガラス状態にあった。

(2) UF レジンに AR モノマーを添加することにより、150°C以上の高温域においても接着強さの保持率が高くなり、耐熱性の向上が見られた。

(3) RF レジンにおけるせん断接着強さの温度依

存性の傾向は木材自身のそれとほぼ同等で、他の熱硬化性樹脂系接着剤や熱可塑性樹脂系接着剤と比較して耐熱接着性能は高い。

#### 謝 辞

この研究をまとめるにあたり種々御教示いただいた静岡大学山岸祥恭名誉教授、同吉田弥明教授並びに農学博士野橋健三氏、静岡県製紙工業試験場桜井広明主任研究員、静岡県静岡工業技術センター工芸技術部の方々に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 山田雅章, 滝 欽二: 日本接着学会誌, **24**, 129-135 (1988).
- 2) 山田雅章, 滝 欽二: 同上, **24**, 172-179 (1988).
- 3) 例えば, 山岸祥恭, 寺山隆司, 宮本 保, 古屋輝夫: 同上, **19**, 227-283 (1983).
- 4) 山岸祥恭, 寺山隆司, 古屋輝夫, 吉田弥明, 滝 欽二: 同上, **20**, 93-103 (1984).
- 5) 山田希仁ほか3名: 鳥大演習林報告, No. 16, 149 (1986).
- 6) 秦野恭典ほか3名: 第40回日本木材学会大会発表要旨集, つくば, 1990, p. 141.
- 7) 滝 欽二, 富田文一郎, 水町 浩: 日本木材学会誌, **28**, 150-155 (1982)..