

水性ビニルウレタン系接着剤の接着性(第3報)<sup>†</sup>接着剤皮膜の性質について<sup>\*1</sup>滝 欽二<sup>\*2</sup>, 八木繁和<sup>\*3</sup>, 山岸祥恭<sup>\*2</sup>Bond Quality of PVA-isocyanate Reactive Resin Adhesives. III.<sup>†</sup>Properties of cured resin films<sup>\*1</sup>Kinji TAKI<sup>\*2</sup>, Shigekazu YAGI<sup>\*3</sup>  
and Yoshiyasu YAMAGISHI<sup>\*2</sup>

In this report the cross-linking effects on properties of cured vinyl-urethane resin films (Koyo Sangyo Co. KR-7700), to which added different amounts of hardener AE, were investigated by both infrared spectrophotometric analysis and solubilities to various solvents such as water and DMF etc.

Absorbance at  $1720\text{ cm}^{-1}$  band corresponding to urethane bond was not recognized in cured film of base resin without hardener AE, but in the case of hardener added films this absorption band was recognized apparently. From this result of infrared spectra, it was proved that the main component PVA in base resin reacted with hardener AE (contains MDI mainly) and formed the cross-linkage resulting from urethane bond.

By adding a small amount of hardener AE to base resin, the water solubility of cured resin film decreased considerably. On the other hand the swelling of cured resin films in water soaking also decreased by adding hardener AE. This reduction of swelling may be attributed to the formation of cross-linkage in PVA, and the more hardener AE added, the more this reduction became large. However, the swelling of cured films had not so much change, even if the amount of hardener AE over 20% was added.

水性ビニルウレタン系接着剤(光洋産業KK, KR-7700)の接着性に関する研究の一環として、接着剤皮膜の性質を調べた。接着剤皮膜を水およびNN-ジメチルホルムアミド(DMF)などの溶媒による溶解性や膨潤性を求め、また赤外線吸収スペクトル分析をして架橋剤(AE)添加による架橋結合の程度などを検討した。

主剤中のPVAは架橋剤のジイソシアネートと反応してウレタン結合( $1720\text{ cm}^{-1}$ )を形成する。イソシアネート基の吸収( $2280\text{ cm}^{-1}$ )は架橋剤添加とともに大きくなる。すなわち、未反応の架橋剤が接着剤に残留するようになる(Fig.1, 2)。水による接着剤の溶解度は主剤のみの場合には約15%もあるが、AE添加により2%以下に低下する(Fig.3)。しかしDMFによる溶解度は水の場合と異なり、架橋剤が増加するに伴い一旦減少するが、架橋剤添加比率が20%以上になると溶解度は増大する傾向がある。これは未反応のまま残留している架橋剤がDMFにより溶出されるからである(Fig.3, 6)。水による膨潤度はAE添加とともに指数関数的に減少する傾向がみられ、架橋剤添加量と膨潤度の関係が明確である(Fig.7)。

## 1. 結 言

水性ビニルウレタン系接着剤の接着性に関する研究の一環として、既報<sup>1,2)</sup>では架橋剤(ジイソシアネート系)の添加量による架橋密度の差異が接着性能に影響すること、および乾湿状態で他の接着剤にみられない特異性を有することが二枚張積層板や合板の試験より解った。とくに

<sup>†</sup> Report II: This Journal, 25, 216 (1979)

<sup>\*1</sup> Received June 11, 1979.

<sup>\*2</sup> 静岡大学農学部木材接着学研究室 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka

<sup>\*3</sup> 現在, 吉田商事KK, YKK Co. Ltd. Osaka

この接着剤の物性を粘弾性特性およびフィルム強度の両面から検討した結果、湿潤状態では接着剤のガラス転移温度が低温側にシフトし、静的引張弾性率は乾燥状態に比べ約1/10に低下することを見出した。

本報ではこの水性ビニルウレタン系接着剤(KR-7700)皮膜の水や溶媒に対する溶解性、膨潤性を調べさらに接着剤の赤外線吸収スペクトルを分析し、この接着剤の架橋状態などの性質について検討した結果を述べる。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試接着剤

接着剤は既報<sup>2)</sup>と同様、水性ビニルウレタン系接着剤KR-7700(光洋産業KK)で、ジイソシアネート系の架橋剤AE(同)を使用した。

### 2.2 接着剤皮膜

Table 1に示す配合割合の接着剤を十分攪拌して厚さ3mmのテフロン板上に、フィルムアプリケーション(KK上島製作所製)によって乾燥後の厚さが0.05-0.07mmになるように接着剤の皮膜を試料とした。溶解度測定用には別に厚さが約0.05mmのものを試料とした。24時間室温で放置した後、皮膜をテフロン板より剥がし、アルミホイルに各々が重ならないようにして載せ、60℃, 1mmHg以下で24時間減圧乾燥した。このフィルムを未処理フィルムとする。

Table 1 Glue condition.

Resin (wt%)	100							
hardener (wt%)	0	5	10	20	30	50	70	100
percent of hardener addition (%)	0	4.8	9.1	16.7	23.1	33.3	41.2	50

Resin: KR-7700 (Koyo Sangyo Co. Ltd.)  
hardener: AE

### 2.3 赤外線吸収スペクトル分析

接着剤皮膜の赤外線吸収スペクトルの測定にはIR-S型赤外分光光度計(日本分光工業KK)を使用した。Table 1の配合の未処理フィルムおよびこのフィルムを室温水(20℃)とNN-ジメチルホルムアミド(DMF)に48時間浸漬し、時々攪拌して取り出し再び60℃, 1mmHg以下で24時間減圧乾燥したものを処理フィルムとし、両者をIR分析した。

### 2.4 溶解度の測定

未処理フィルム試料から3cm×3cm寸法の切片を作り、水およびDMF溶液に浸漬した。浸漬温度は20℃である。各条件10枚の試片が重なり合わないよう

にフィルムを吊下げ状態に保持した。浸漬時間は24時間で、時々溶液を攪拌した。浸漬後60℃, 1mmHg以下で24時間減圧乾燥したあと秤量びんに入れ重量を測定した。溶解度(溶媒により溶出する量)は次式によって求めた。

$$\text{溶解度 (wt\%)} = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100$$

$W_1$ : 未処理フィルムの絶乾重量(g)

$W_2$ : 浸漬処理後の絶乾重量(g)

また補足実験として2cm×2cm寸法のフィルムを各3枚準備し、THFやアセトンなどの溶媒による溶解度を上記と同様にして求めた。

### 2.5 膨潤度の測定

1cm×2cm寸法の未処理フィルム切片を水およびDMFに浸漬し、膨潤させた。試料片の対角線上の膨潤前の長さ( $l_1$  cm)と膨潤後の長さ( $l_2$  cm)を読み取り顕微鏡によって測定した。

$$\text{膨潤度 (\%)} = l_2 / l_1 \times 100$$

なお、膨潤時間は4時間とし、二枚の板ガラスに濡れたままはさんで測定した。

### 2.6 収縮度の測定

膨潤度測定したフィルムを再び60℃, 1mmHg以下で十分減圧乾燥し、その長さ( $l_3$  cm)を読み取り顕微鏡で同様に測定した。収縮度は膨潤前の未処理フィルムの長さ( $l_1$  cm)を基準にして次式によって求めた。

$$\text{収縮度 (\%)} = l_3 / l_1 \times 100$$

なお、膨潤度、収縮度とも試片数は三枚とし、その平均値で表わした。

## 3. 結果および考察

### 3.1 接着剤の赤外線吸収スペクトル

水性ビニルウレタン系接着剤は主剤中のPVAと架橋剤のジイソシアネートとが反応してFig.1のような架橋構造をもつと思われる。すなわち、ウレタン結合(-CONH-)を形成して水に不溶化する。主剤はPVAのほかにSBRラテックスおよび炭酸カルシウムなどの充填物質を含んだエマルジョンである。Fig.2は架橋剤添加比を0-50%(Table 1参照)までの種々の接着剤皮膜のIRスペクトル分析をした結果を示す。波長が4000 $\text{cm}^{-1}$ から1500 $\text{cm}^{-1}$ までの吸収スペクトルを示す。この範囲の波長に現われた主な吸収に相当する吸収帯グループ名を

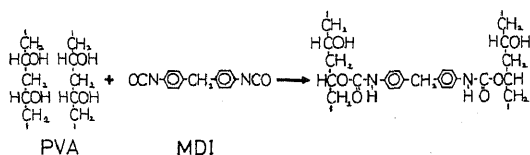


Fig. 1 Formation of cross-linkage in PVA-diisocyanate (MDI) reactive resin.

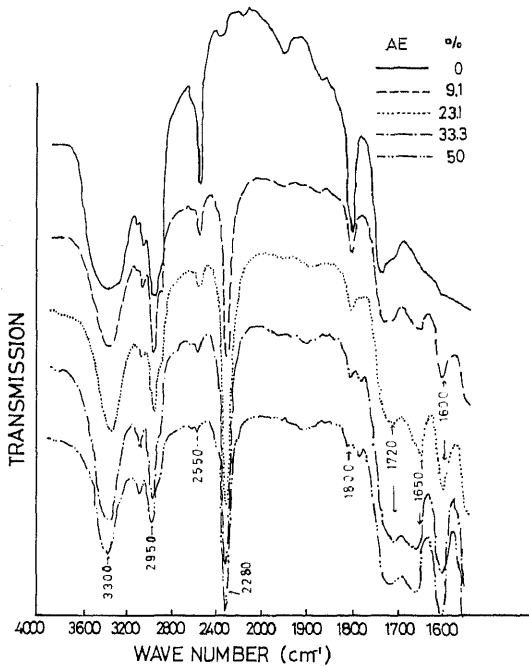


Fig. 2 IR absorption spectra of cured resin films (KR-7700 resin).

Table 2 IR absorption bands of KR-7700 resin.

Absorption Band (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
3300	polymeric —OH
2950	—CH <sub>2</sub> —
2550	Amine —NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , —NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , —NH <sup>+</sup>
2280	Isocyanate —N=C=O
1800	peroxide —O—O—
1720	urethane —O—CO—NH—
1650	urea —NH—CO—NH—
1600	phenyl nucleus

Table 2 に示す。

イソシアネート基の存在を示すと考えられる 2280 cm<sup>-1</sup> の吸収は架橋剤が無添加の場合にはみられないが、架橋剤が添加されると大きい吸収がみられるようになり、その吸収ピークの大きさは架橋剤添加比率が増すとより大きくなる。ここで主として PVA 中の CH<sub>2</sub> 基にもとづくものと考えられる 2950 cm<sup>-1</sup> バンドは架橋剤添加の有無および添加量によってほとんど変わらない大きさの吸収ピークを示すことから、このバンドを基準にして各吸収の大きさを比較してみる。

2280 cm<sup>-1</sup> のイソシアネート基の吸収は前述のように架橋剤添加比率が増大すればそれに伴い大きくなり、これは接着剤皮膜中に架橋剤 AE に含まれる MDI が未反応のまま残留していることを示す。PVA 中の OH 基とジイ

ソシアネートにより形成されるウレタン結合 (1720 cm<sup>-1</sup>) の吸収はややブロードになっており判別しにくい、架橋剤添加量が増大するとウレタン結合の吸収ピークも少し大きくなるので PVA 間の架橋結合が増加しているものと認められる。しかし、接着剤皮膜の動的粘弾性特性から求めた架橋剤添加量と架橋密度の関係<sup>1)</sup>ほど明確な差異は現われない。ウレタン結合の吸収の大きさは架橋剤添加比率が 20% 以上になるとそのピークの増加率がにぶる傾向がある。

架橋剤が無添加である主剤のみの皮膜の IR スペクトルは 2550 cm<sup>-1</sup> および 1800 cm<sup>-1</sup> に大きい吸収が存在するが、架橋剤添加量が増加するとその吸収の大きさは徐々に小さくなる。それに反して、主剤のみの場合には存在しなかった 1650 cm<sup>-1</sup> に尿素結合の存在を示す吸収が現われるようになる。

1650 cm<sup>-1</sup> バンドの吸収は空气中に放置固化した架橋剤の微粉末を混入した KBr 法によって行なった IR スペクトルにもみられる。従って、架橋剤のイソシアネートの一部が水と反応して尿素結合の形成にあずかると考えられる。また 2550 cm<sup>-1</sup> バンドはアミン類の吸収と考えられ、このアミン類は主剤のエマルジョンを安定化させるための添加物に由来するようである<sup>3)</sup> が、このアミンもイソシアネート基と反応して尿素結合をする。この両者の尿素結合に基づく吸収が 1650 cm<sup>-1</sup> に現われたと考えられるが、この結合はいわゆるポリマーの架橋形成には寄与しない。

1800 cm<sup>-1</sup> バンドの吸収はパーオキシドと考えられるが、主剤のみの皮膜の IR スペクトルでは大きい吸収がみられたが、架橋剤添加の増加とともに吸収ピークは小さくなる。このパーオキシドについてはここでは明らかでない。しかし、PVA 水溶液と架橋剤 AE を混合しても直ぐには反応を開始しないが、主剤に使用されているものと同様の SBR エマルジョンを充填剤として PVA 水溶液と混合した場合は PVA は架橋剤 AE と直ぐに反応し始める<sup>4)</sup>。従って、供試接着剤 KR-7700 の主剤中に含まれている添加物が PVA の分散作用を果し、PVA とイソシアネートの反応を容易にさせる働きをされると考えられる。

架橋剤が 20% 以上の添加率の場合はイソシアネート基の吸収 (2280 cm<sup>-1</sup>) はさらに大きくなる。すなわち、KR-7700 接着剤では架橋剤添加率が 20% 程度までは PVA との反応に大きく寄与するが、さらに添加量を増大しても接着剤皮膜中には未反応の遊離イソシアネートが残存してくるだけである。

1600 cm<sup>-1</sup> の吸収は架橋剤の増大とともに大きくなることから、この吸収は架橋剤中の主成分である MDI の

ベンゼン環およびMDIと水との反応を抑制するためのマスキング剤として使用されている芳香族溶剤, 例えばトルエン, キシレンなどのベンゼン環に基づくものであろう。なお, PVAのOH基の吸収と考えられる  $3300\text{ cm}^{-1}$  バンドについては後述する。

### 3.2 水およびNN-ジメチルホルムアミドに対する溶解性

水性ビニルウレタン系接着剤はその主成分で, 本来は水溶性であるPVAがイソシアネートと架橋結合を形成して不溶化しても, まだ水分の影響をかなり受ける。既報<sup>3)</sup>ではその接着剤フィルムを用いて吸湿性について一部報告した。架橋密度の程度によって水分の影響が異なり, 架橋密度が小さいときには吸湿量が大きいことが明らかになった。川瀬ら<sup>4)</sup>はホルマル化したPVA繊維のエチレンジアミンによる溶解性を求め架橋結合の存在について研究している。本報では極性溶媒である水とNN-ジメチルホルムアミド(DMF)を使用してその溶解度を求め, 本接着剤の架橋の程度との関係について検討した。

Fig. 3は架橋剤添加比率と溶解度の関係を  $20^\circ\text{C}$  の温度で測定した結果である。接着剤フィルムの水による溶解度は架橋剤無添加では15%以上あったものが, 架橋剤がわずか5%添加で急激に低下して2%程度まで減少し, その後は架橋剤50%添加(主剤と架橋剤が同量づつ)まで漸減の傾向にある。DMFによる溶解性では架橋剤無添加で12%程度の溶解度があり, 架橋剤を5%添加すると溶解度は4%以下になり架橋剤添加とともに減少する。しかし添加率をさらに増加すると溶解度は増大する傾向がある。

水やDMFに浸漬後の接着剤フィルムのIRスペクトルをFig. 4-Fig. 6に示す。架橋剤無添加の主剤のみの皮膜は水浸漬処理をすると  $3300\text{ cm}^{-1}$  付近のポリメリック

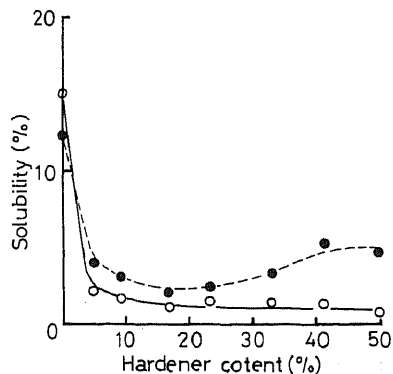


Fig. 3 Relation between hardener content and solubility of cured resin films at  $20^\circ\text{C}$ .  
○: water, ●: DMF

なOH基の吸収が消失する。それに比べ, DMF処理したフィルムではこの範囲のバンドには明確な吸収の差はないが, エステル類( $1735\text{ cm}^{-1}$ バンド付近)などが溶出されている。主剤のみの皮膜では水浸漬によってPVAが溶出するためポリメリックOH基はほとんどなくなり, この基に相当する吸収が水浸漬によって消滅し, これが前述の溶解度の数値が架橋剤無添加では15%と非常に大きくなった主な原因と思われる。

一方, 架橋剤をわずかに5部添加したフィルムでは水浸漬処理後でもこの  $3300\text{ cm}^{-1}$  の吸収にはほとんど変化がなく (Fig. 5), PVAがイソシアネートと架橋結合を生

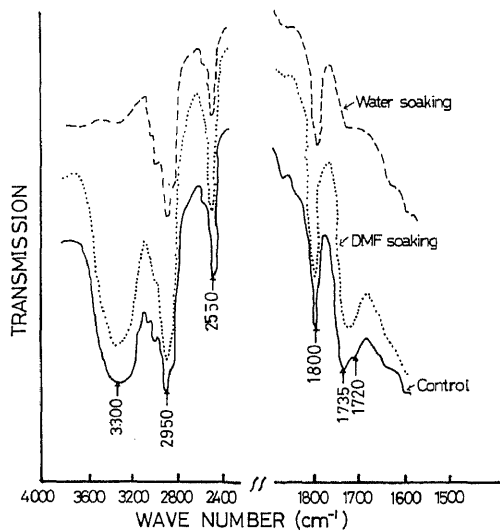


Fig. 4 IR absorption spectra of cured resin films (AE not added) after soaking.

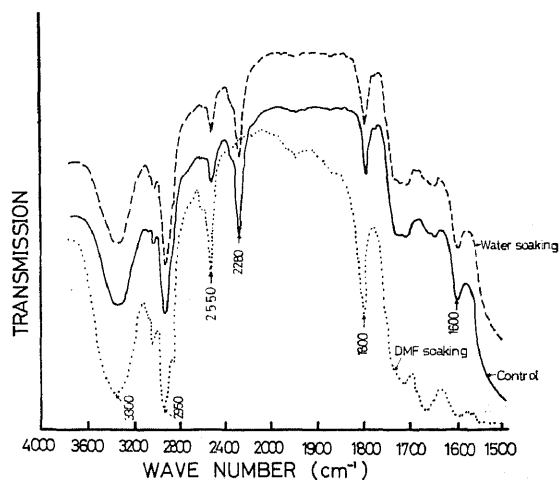


Fig. 5 IR absorption spectra of cured resin films (AE 4.8% added) after soaking.

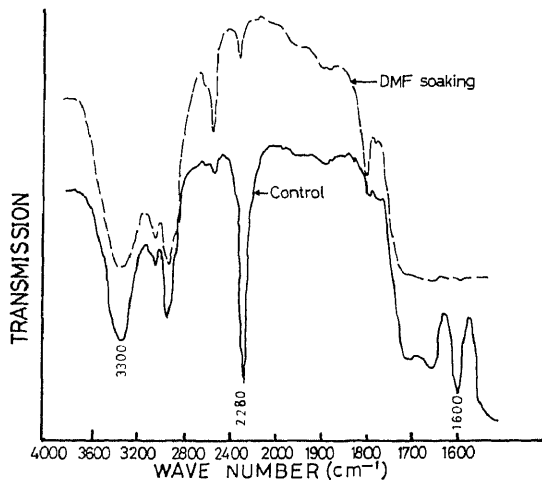


Fig. 6 IR absorption spectra of cured resin films (AE 33.3% added) after soaking.

じて水に不溶化し、ポリメリックなOH基がそのまま残存していることを示す。

DMFでは架橋剤添加比率が20%を越えるようになると溶解度が増加する傾向をもつ(Fig.3)。この理由はFig.6に示したIRスペクトルで、2280 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基および1600 cm<sup>-1</sup>のベンゼン環の吸収が小さくなるか又はほとんど消失していることから、イソシアネートすなわち未反応のまま残留しているMDIが溶媒のDMFにより主として溶出され、そのほかIRスペクトルでは存在が認められるエステル類などの成分も溶解されて溶解度が増大したものと考えられる。このようにDMFによる接着剤の溶解度はある程度の架橋剤添加量(添加率20%程度)までは橋架けの程度と関係があり、架橋密度が増大すれば溶解度は減少する。しかし、未反応のMDIなどが接着剤中に残留しているばあいにはその成分もDMFにより溶出されるので架橋結合の程度を判定する方法としては適当でない。

3.3 その他の溶媒に対する溶解性

Table 3は水とDMF以外の各種の溶媒に対する接着剤皮膜の溶解度を示す。いずれの溶媒を用いても主剤の

Table 3 Solubility of cured resin films in various solvents.

Solvent	Hardener(wt%)					
	0	5	10	20	30	50
Tetra hydro fran	20.2	4.1	1.8	0.7	0	0
Methyl-Ethyl Ketone	22.0	—	5.5	3.4	0	0
Acetone	20.3	—	3.8	4.4	2.9	3.6
Methyl alcohol	15.7	—	8.6	9.0	5.8	7.5

Solubility : percent

みの皮膜ではかなり溶解するが、架橋剤添加量との関係はバラツキが大きく明確な傾向はない。またPVAを溶解するエチレンジアミンを使用して本接着剤の溶解性もあわせて検討したが、架橋剤を添加したばあいの接着剤はほとんど溶解はみられず、また主剤のみの皮膜では主剤中のPVAを溶解するが、測定が困難で溶解度は秤量出来なかった。

3.4 膨潤性

PVAは水溶性であるので水分の影響を大きく受け、これらについてはPVAの結晶化度と膨潤度<sup>6)</sup>、ホルマール化PVAのエチレンジアミン中の膨潤性<sup>7)</sup>、などの報告がみられる。PVAとイソシアネートの橋架けの程度と膨潤性について水およびDMFによる膨潤度を求めた結果をFig.7に示す。各溶液から取り出して濡れたまま二枚のガラス板にはさんで測定した。

水による膨潤性は架橋剤無添加では10%程度膨潤しているものが、架橋剤添加量の増加とともに大きく減少し、架橋剤20%添加以上では膨潤度はわずかにみられるだけであるが、前述の架橋剤添加量と溶解度の関係よりも数値の差は小さいが、架橋と膨潤性の関係は明確であり、架橋の増加とともに膨潤度が減少する。

温度の影響は接着剤フィルム強度のばあいと同様<sup>2)</sup>ほとんど差はみられない。DMFの場合は水浸漬のばあいより大きな膨潤性を示すとともに水の場合とは多少異なった傾向を示す。すなわち、架橋剤添加量にかかわらず10%以上も膨潤する。DMF分子を吸込み膨潤するが、とくに架橋剤が多いところでは再び膨潤度が増加する傾向があることから、イソシアネートなどが溶出されたあとにDMF分子がさらに吸着して膨潤すると思われる。テトラヒドロフラン(THF)による膨潤性はDMFと水によるばあいの中間の傾向を示した。

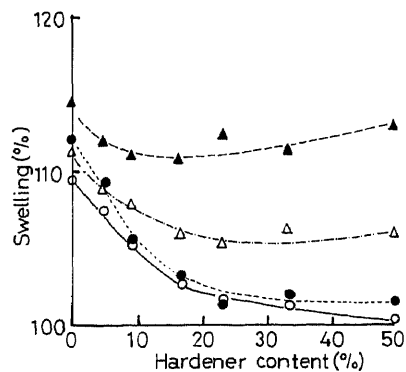


Fig. 7 Relation between hardener content and swelling of cured resin films (at 20°C). ○ : water (100°C), ● : water, △ : THF, ▲ : DMF

### 3.5 収縮性

接着剤の膨潤性や収縮性は接着剤が浸漬処理や乾燥される際の応力の発生にいくらかの影響を与える可能性がある。前節で膨潤した皮膜を水分や溶媒を完全に飛ばし乾燥後の収縮度を測定した。結果を Fig.8 に示す。

水浸漬後の収縮度は架橋剤無添加では3%以上あったが、架橋剤を添加すると減少し、とくに室温水処理したフィルムはほとんど収縮がみられない。DMFによる収縮性は膨潤性の場合と同様、水と異なった傾向を示し、架橋剤添加比率が増加するとともに増大し、数%以上収縮する。これは未反応のMDIを含めた接着剤中の成分がDMFによって溶解され消失(Fig.6)するため、皮膜に空隙などが新たに生じ、乾燥によって収縮度が增大するものと思われる。THFによる収縮度ははっきりした傾向はみられず、全体に小さい。

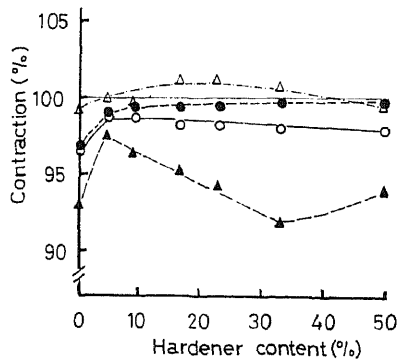


Fig. 8 Relation between hardener content and contraction of cured resin films (at 20°C).  
○: water (100°C), ●: water, △: THF,  
▲: DMF

## 4. 結 論

水性ビニルウレタン系接着剤(光洋産業KK, KR-7700)フィルムの水およびNN-ジメチルホルムアミド(DMF)による溶解性(重量減少)や膨潤性を調べ、また接着剤の赤外線吸収スペクトルによつて架橋剤(AE)添加による架橋結合の程度を検討し、次の結果を得た。

1) 主剤のみの皮膜ではウレタン結合に基づく1720 cm<sup>-1</sup>の吸収は認められないが、MDIを含む架橋剤の添加により主剤中のPVAとジイソシアネートとのウレ

タン結合形成による1720 cm<sup>-1</sup>の吸収が認められ、その吸収は架橋剤添加量が増すにつれてやや大きくなる。

2) 架橋剤中のMDIのイソシアネート基による2280 cm<sup>-1</sup>の吸収は架橋剤添加量が増すとともに大きくなり、フィルム中に未反応のイソシアネートが多く残留することを示す。このことはDMF溶出後2280 cm<sup>-1</sup>の吸収がほとんど消失することにより確かめられる。

3) 水による溶解度(溶出する量)は架橋剤無添加の場合には15%もあるが、架橋剤添加量がわずか5%で急激に小さくなり、その後は架橋剤量とともに漸減する。

4) DMFによる溶解度は架橋剤添加とともに減少するが、20%添加率以上になると増大する傾向がある。これは接着剤フィルム中に未反応のまま多量に残留している架橋剤がDMFにより溶出されることに因る。

5) 水による接着剤フィルムの膨潤度は架橋剤添加とともに指数関数的に減少する。しかし、DMFによる膨潤性は水の場合と異なり、膨潤度は架橋剤添加量とともにわずかに減少するが、添加率が20%以上になると逆に増大する。

## 謝 辞

本研究をすすめるにあたり供試接着剤を提供していただいた光洋産業KK, 御助言をいただいた同社の桜田誠一殿, 静岡大学農学部木材化学研究室の寺谷文之教授, 同甲斐勇二助教授および実験の援助をお願いした当研究室の増田威久技官に謝意を表します。なお、本研究の一部は昭和53年度文部省科研費(奨励A)の援助によるものである。

## 文 献

- 1) 滝 欽二, 水町 浩, 山岸祥恭: 木材誌, **24**, 4, 237(1978)
- 2) 滝 欽二, 水町 浩, 山岸祥恭: 木材誌, **25**, 3, 217(1979)
- 3) 私信: 光洋産業KK
- 4) 滝 欽二: 未発表
- 5) 川瀬裕司, 森本 脩, 望月隆二: 工化, **74**, 5, 1014(1971)
- 6) 豊島賢太郎: ポパール, 高分子刊工会(昭52)
- 7) 川瀬裕司: 工化, **74**, 6, 127(1972)