

水性ビニルウレタン系接着剤^{*1}の接着性(第1報)架橋密度と接着強さ^{*2}滝 欽二^{*3}, 水町 浩^{*3}, 山岸祥恭^{*3}

Bond Quality of PVA-isocyanate Reactive Resin Adhesives (I)

Relation between the cross-linking density and the adhesive strength^{*2}Kinji TAKI^{*3}, Hiroshi MIZUMACHI^{*3}
and Yoshiyasu YAMAGISHI^{*3}

A newly developed PVA-isocyanate reactive resin adhesive (Koyo Sangyo Co. KR-121) reacts rapidly at room temperature with hardner AE, which contains MDI mainly, and forms a cross-linking structure in cured state ultimately. Having no formaldehyde emission and no pH trouble, KR-121 resin would have a large versatility in bonding wood and other materials because of a good bond durability due to cross-linking formability.

Initially, the cross-linking density of cured resin films with various hardner AE concentrations was determined by viscoelastic measurements, and then relation between cross-linking density and adhesive strength and requirement of the clamping time in both wood and aluminum joint were investigated.

- 1) It was verified from viscoelastic measurements that adhesive films having a series of different cross-linking density could be obtained by curing the mixtures of KR-121 and AE with different ratios.
- 2) In the case of wood joint, no significant relation between cross-linking density and adhesive strength was found, because wood failure occurred irrespective of resin formulations.
- 3) The clamping time at room temperature was required about 50 hrs. for Apitong joint, and 1 month for aluminum joint.

最近開発された常温硬化型の水性ビニルウレタン系接着剤(光洋産業KK, KR121)を用い、架橋剤添加量と架橋密度、架橋密度と接着性および接着硬化速度について検討した。硬化した接着剤フィルムの動的粘弾性の測定から、架橋剤の添加割合によって架橋密度が異なることがわかった。架橋密度と接着強さの関係は被着体が木材の場合は少量の架橋剤添加でも木部破断を大きく生ずるため有意差は認められなかったが、アルミニウム板の接着では架橋密度の増加とともに接着力は明らかに増大する。しかし、架橋密度がある程度以上になると接着力は却って低下する傾向がみられる。水性ビニルウレタン系接着剤は完全硬化するためには水分の消失が必要で、水分吸収のある多孔質の木材どうしの接着では常温で1~2日で十分硬化するのに対し、アルミニウム板どうしの接着では最大接着力に達するまでに約1ヶ月近くかかるが、加温によって数十時間に短縮される。アルミニウム板と木材の接着では水分が木材中に浸透するため、接着力の経時変化は木材どうしの接着に近い経過をとる。

1. 緒 言

最近の公害問題は接着剤の製造面から利用分野にまで

および、廃液、廃水処理、ホルマリン臭の発生などにも多くの対策がとられている。ホルマリン臭に対する抜本対策として、ホルマリン系樹脂に代る非ホルマリン系接着剤の開発に力が注がれ、常温硬化で熱硬化性樹脂接着剤に匹敵する耐水性能を持つ新しい接着剤の出現をみている。

この研究で取り上げた水性ビニルウレタン系接着剤KR121もその一つで、ポリビニルアルコール-イソシアネ

*1 光洋産業KK 商品名

*2 Received October 31, 1977. 本報の一部は第27回日本木材学会大会(1977年4月, 京都)で発表した。

*3 静岡大学農学部木材接着学研究室 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka

ート系の接着剤であるが、 α -オレフィン系接着剤と違って接着剤液は中性に近く、主剤に架橋剤を添加することによって常温でも良好な接着性が期待できる。まだ開発されたばかりで利用研究例も少ないので一連の利用試験を計画した。本報では架橋密度と接着性および接着硬化速度について検討を加えた結果を報告する。

2. 架橋剤量と架橋密度の試験

ポリマーの粘弾性に関する報文は多い^{1)~3)}が、木材用接着剤の粘弾性の研究例は少ない。この研究で取り上げた水性ビニルウレタン系接着剤はまだ開発されて間もないため、粘弾性の研究については実例がなく、木材素材あるいは合板接着における耐久性の研究がわずかにあるだけである^{4),5)}。

水性ビニルウレタン系接着剤は主剤にジイソシアネート系の架橋剤を添加することによって三次元の架橋構造をとるもの^{6),7)}と考えられ、この架橋密度が接着耐久性に、また架橋剤添加量が接着硬化速度に大きな影響を与えることになる。このため、まず本項では架橋剤の添加割合と架橋密度の関係を粘弾性の解析によって明らかにしようとした。

2.1 実験方法

供試接着剤：主 剤 光洋産業KK, 水性ビニルウレタン系接着剤 KR121

架橋剤 AE

主剤はPVA水溶液、SBRラテックスおよび充填剤から成る一種のエマルジョンで、MDI(Diphenyl Methane 4,4' Diisocyanate)を主として含む非溶媒分散型の架橋剤AEを添加することにより常温で硬化する。

主剤KR121に架橋剤AEを重量比で0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 50%それぞれ添加し、テフロン板上でフィルムアプリケーション(上島製作所製)によって厚さ0.03~0.04 mmの接着剤フィルムを作成する。常温で3日間放置したのち、さらに減圧乾燥(60°C, -76 mm Hg)によって十分硬化させる。得られた接着剤フィルムを切片にして、Vibron DDV-II型(東洋ポールドウィンKK製)を用い、周波数110 Hz, 平均昇温速度1°C/minで常温から150°C以上までの間で動的粘弾性の測定を行った。

2.2 試験結果および考察

Fig. 1, Fig. 2は架橋剤AE添加量10%, 0%の場合の動的粘弾性測定結果である。図中 E' は貯蔵弾性率, E'' は損失弾性率であり、 $\tan \delta$ も併示した。Fig. 1によれば、 E' は測定温度が常温から90°C程度まではほとんど変化がみられないが、100°Cを越えると急激に低下し、 E'' が極大値を示す温度 $T(E''_{max})$, ガラス転移温度 T_g に近い-を挟んで 2×10^{10} dyne/cm²から 1×10^8 dyne

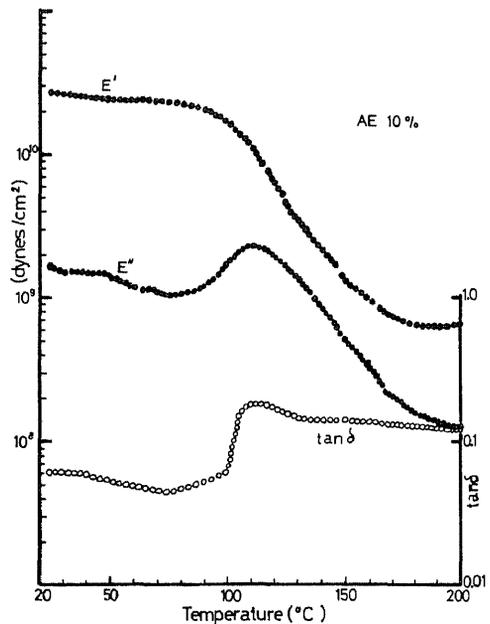


Fig. 1. Dynamic viscoelastic properties of cured resin film (AE 10% added).

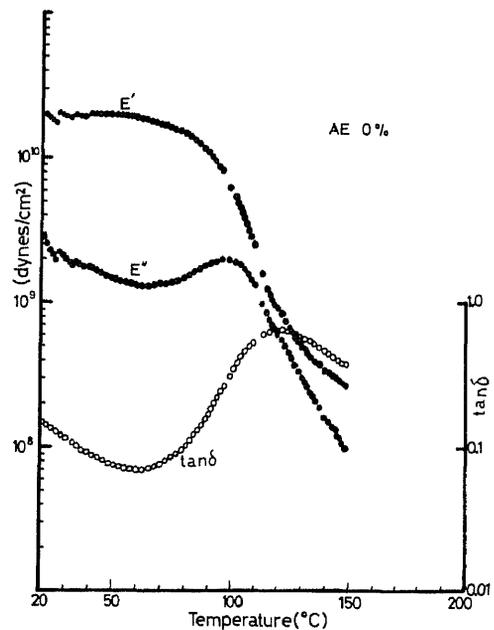


Fig. 2. Dynamic viscoelastic properties of cured resin film (AE not added).

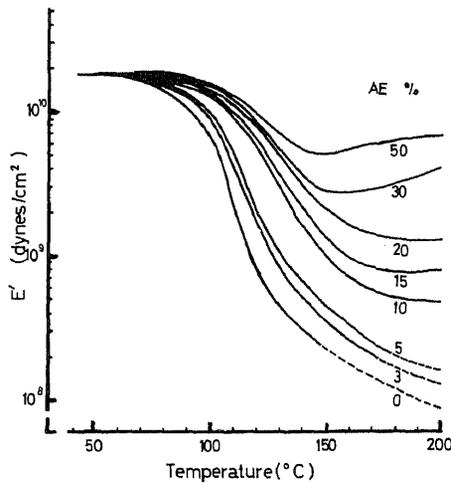


Fig. 3. Dynamic viscoelastic properties of cured resin films with various formulations.

/cm²にまで低下する。しかし温度が180°Cを越えるとE'はわずかながら上昇する傾向が見られる。Fig. 3に各架橋剤添加量に対応するE'変化の一括図を示したが、架橋剤が10%以上になるとこの傾向は一層はっきりし、このことは一般の架橋ポリマーの粘弾性的特徴と一致する。Fig. 2は架橋剤を添加しない場合の結果で、E', E''の挙動は架橋剤添加の場合とあまり変わらないが、E''の吸収ピーク温度T(E''_{max})は約95°Cにあり、Fig. 1の架橋剤10%添加の場合より約15°Cほど低温側にある。架橋剤の添加によってT(E''_{max})は順次高温側にシフトするが、添加量が多くなるにつれ一定の値に近づく。Fig. 4に各架橋剤添加量のE''の吸収ピーク温度T(E''_{max})を示す。

Fig. 3の一括図で架橋剤添加量5%までにみられる破線部分は実測不能なため200°Cまで外挿して表示したも

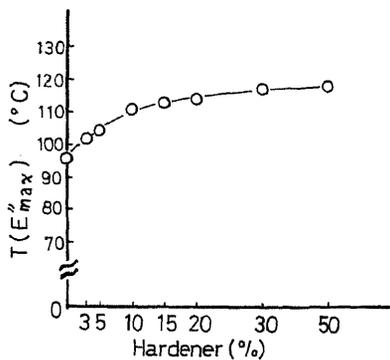


Fig. 4. Temperature of viscoelastic absorption peak of cured resin films as a function of hardener concentration.

のである。5%以下0%までの架橋剤添加によって得た接着剤フィルムを、便宜的に各種の溶剤で溶解試験を実施してみたがほとんど不溶で、架橋剤添加量0%でもこの接着剤フィルムは何らかの架橋構造をもつものと推測される。

Fig. 3全体を通じて、低い温度領域におけるE'については架橋剤添加量の影響はあまりみられないが、各配合のT_g付近95~120°C以上の、いわゆるゴム状態におけるE'は大差のあることが明らかに認められる。

一般にゴム弾性理論では、弾性率は架橋密度に比例するという下記の関係式が認められている⁸⁾。

$$\sigma_x = kT\nu_e(\alpha_x - \alpha_x^{-2}) \quad (1)$$

$$E = (\partial\sigma_x/\partial\alpha_x)_{\alpha_x=1} = 3kT\nu_e \quad (2)$$

ここで、 σ_x : 引張応力 T : 絶対温度

ν_e : 架橋密度 α_x : 伸長比

E : 弾性率 k : ボルツマン定数

(2)式はTがある一定温度のときは $3kT = \text{const.}$ となるから、ゴム弾性率Eは架橋密度 ν_e に比例することがわかる。この実験に使用した水性ビニルウレタン系接着剤フィルムは、Fig. 3で示したとおり、ゴム弾性領域内でのE'は架橋剤添加量、すなわち架橋密度の増加とともに増大しているから、これらの接着剤は架橋密度の異なる一連のものであるとみることが出来る。

3. 架橋密度と接着強さの関係

水性ビニルウレタン系接着剤KR121では、架橋剤の添加量によって架橋密度の異なることがわかったので、次に実際に木材試片を接着して架橋密度と接着性との関係について検討した。

接着剤フィルム作成の場合と同様に、架橋剤添加量を0, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 50%と変え、エゾマツ、ベイツガ、レッドメランチ、テラリン、マラスの5樹種について、2枚合わせ接着試片の常態引張せん断試験を実施した。圧縮後は治具に入れたまま20°C、RH65%で5日間保持し、解圧したあと60°Cで3~4日間養生して十分硬化させた。

接着力試験の結果、架橋剤0%の場合でも各樹種ともかなりの接着力を示し、3~5%の架橋剤添加量ではほぼ最大の接着力に達し、同時に木破率も100%に近い高い数値をとるため、架橋密度と接着力の間に有意差を認めがたい。しかし、接着力に有意差はなくても、架橋剤添加量が10%程度までは徐々に木破率が增大して100%近くに達する傾向が認められ、木破率でみるならば、架橋密度がある程度になるまでは架橋密度が接着性に影響しているといえる。

3.1 アルミニウムの接着

木材試片の接着では架橋密度と接着力との関係につき有意な比較が困難であったので、強さの大きいアルミニウム板の接着を行った。

3.1.1 実験方法

市販のアルミニウム板：0.9mmおよび3.0mm厚

寸法 幅 25mm,

長さ 80mm

接着剤の配合：架橋剤添加量 0, (5), 10, 20, 30%
アルミニウム板の接着ではあとのこ目を入れることを避けるため接着面積が25mm×10mmとなるようラップジョイントした。接着剤塗付量は両面塗付で20g/(30cm)², 圧縮圧は約3kg/cm²とした。

アルミニウム板は接着剤の水分の透過性が無いことから、硬化に長時間を要することを予測し、圧縮治具に入れて60℃のテルモスタット内で十分硬化するよう配慮した。

3.2 試験結果および考察

アルミニウムのラップジョイントによる引張試験結果をFig.5に示す。図中の横軸は架橋剤添加量でなく、次のような考え方をいれて架橋密度を基準にした。

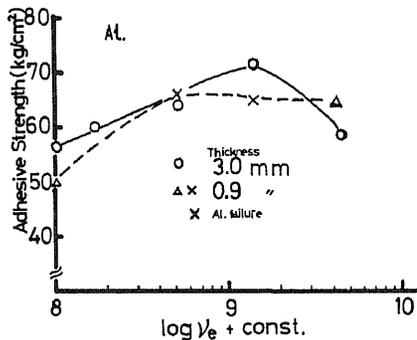


Fig. 5. Relation between cross-linking density (ν_e) of adhesive and lap-joint strength for Aluminium.

Fig. 3の図で温度が200℃のところにおける各架橋剤の添加量の際の貯蔵弾性率 E' と架橋密度の関係は(ここで $E = E'$) (2) 式より

$$E'_{(200^\circ\text{C})} = (3k + 473)\nu_e \quad (3)$$

$$\log E'_{(200^\circ\text{C})} = \log \nu_e + \text{const.} \quad (4)$$

となる。ここで E' の値は Fig. 3の架橋剤が0%のとき $1 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$ (この値は外挿したもの), 10%で $5.4 \times 10^8 \text{ dyne/cm}^2$, 20%で $1.4 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$, 30%で $4.4 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ となる。この値を Fig. 4の横軸にとり、またその同じ架橋剤添加量の際のアルミニウム板のラップジョイントした試片の接着強さの値をプロットしたものが Fig. 5である。図中 0.9mm厚アルミニ

ウム板の×印は接着層の破断ではなく、アルミニウム板が破断したことを示す。薄アルミニウム板の場合をみると、架橋密度の低いところでは架橋密度とともに接着力は増大しているが、その後はアルミニウム板の破断が主になるため一定値をとる(木材の接着ではこのアルミニウム板が破断したと同じようにすぐに木部破断を生じ、接着力に対する架橋密度の検討が困難であった)。これに対し、強さの大きい厚アルミニウム板では(架橋密度) $\times \text{const.}$ の値が約 10^9 dyne/cm^2 付近で接着力は極大値をとり、架橋密度がこれ以上になると接着強さは低下する。

以上のようにアルミニウム板の接着の試験の結果、ある架橋密度のところまでは接着力は架橋密度とともに増大するが、それ以上の架橋密度の場合は接着強さは却って低下する傾向のあることが明らかになった。

4. 架橋剤添加量と接着硬化速度

水性ビニルウレタン系接着剤は完全に硬化するためには接着剤中の水分がある程度消失することが必要であり、また接着剤を塗付して被着材を合わせたあとの接着硬化速度は、実際の接着作業において加圧保持時間を決定する重要な要素となる。この接着硬化速度を検討するため、木材、アルミニウム板および木材とアルミニウム板どうしの接着を行い、架橋剤添加量を変えた場合の接着力の経時変化を求めた。

4.1 実験方法

供試樹種：アビトン(気乾比重0.75), アサム(気乾比重0.59), 長さ80mm, 幅25mm, 厚さ2.5mm

供試アルミニウム板：0.9mm厚(市販アルミニウム板) 長さ80mm, 幅25mm

いずれも接着面積が25mm×10mmになるようラップジョイントし、接着剤塗付量は両面塗付で30g/(30cm)², 圧縮圧力はアルミニウム板どうしの場合3kg/cm², 木材どうしおよび木材とアルミニウム板の場合8kg/cm²とし、治具で加圧を保持したまま、恒温恒湿室あるいは恒温器内に静置し、一定時間毎に2~3組づつ取り出して引張試験を行った。

4.2 試験結果および考察

Fig. 6はアビトン材の常温圧縮における接着力の経時変化を示す。これによれば架橋剤0%は全体を通じ接着力の立上がりやゆるやかで、約1000時間経過後でも接着力は45kg/cm²程度で低い。試験時の破断はすべて接着層の凝集破壊で木破率も0%である。硬化接着剤フィルム粘弾性測定では、架橋剤0%でも架橋構造の存在が認められたが、架橋密度の低いことから高い接着力

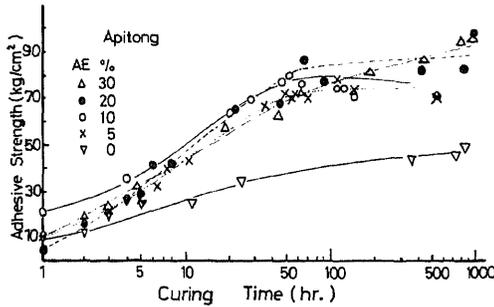


Fig. 6. Lap-joint strength versus curing time at 20°C for Apitong.

は期待できない。

架橋剤添加量が5%以上では初期の接着力の立上がりが急になり、添加量の多少にかかわらず約50時間ではほぼ70~80kg/cm²に達する。架橋剤添加量と接着力の初期の立上がりの大小には多少変動はあるが、最終的には添加量の多い方がやや高い数値を示す。なお、アピトン材は比重が高いため接着力が最高(約90kg/cm²)の場合でも、木破率は平均10%と低いが、架橋剤5%では約50時間経過後、それ以上の添加量では約20時間経過後から木破率の発生がみられ、したがって、架橋剤添加量が本試験の範囲ならば、常温硬化で約50時間の圧縮保持を行えば十分な接着力が期待できる⁷⁾。

Fig.7はアサム材を用い、架橋剤量10%、40°Cの恒温器内で加圧保持したときの接着力の経時変化を示す。アサムは比重0.59で、アピトンよりも水分の吸収性に富み、接着剤中の水分が木材中に浸透するから常温でもアピトンより接着力の立上がりは大きいと考えられるが、40°Cの加温養生では20時間で最大接着力に達し、加温処理が架橋反応を促進して接着硬化速度の向上に効果的であることがわかる。

Fig.8はアルミニウム板接着時での接着力の経時変化

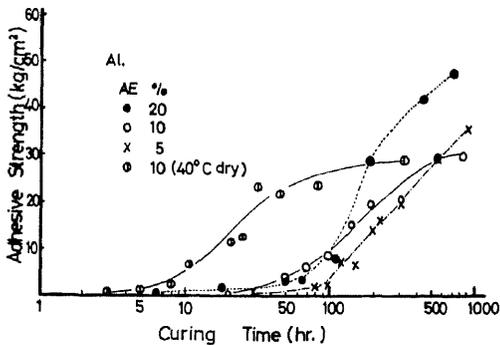


Fig. 8. Lap-joint strength versus curing time at 20°C for Aluminium.

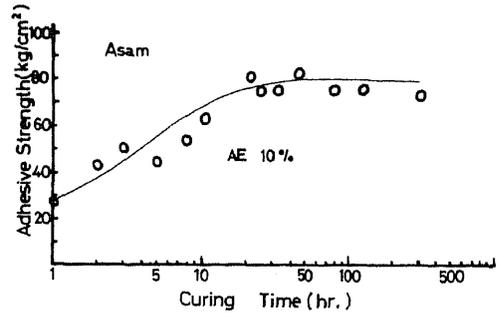


Fig. 7. Lap-joint strength versus curing time at 40°C for Asam.

を示す。架橋剤添加量の多少にかかわらず、常温では接着力の発現が木材どうしの場合より非常に遅く、50時間経過後あたりから徐々に接着力が増大し(アピトンでは同時時間経過でほぼ最大接着力になる)、100時間を経過するといずれも急激な上昇をみるようになる。アルミニウム板の接着における接着力の立上がりが遅いのは、接着層に水分がかなりの期間残存するからで、接着端面から水分がある程度逸散するに従い接着力が急激に発現するものと考えられる。Fig.8には架橋剤添加量10%、40°Cの加温処理での結果も併示したが、加温による水分の逸散と架橋反応促進とによって約10時間経過後から急激な接着力の上昇がみられるが、Fig.7のアサムの場合と比較すると初期の接着力の立上がりはかなり遅れていることが認められる。

Fig.9はアルミニウム板とアサムの接着での接着力の経時変化を示す。架橋剤0%はアピトンの場合と同様接着力の立上がりが遅れるばかりでなく、最終接着力も非常に低いが、架橋剤5%以上ではアピトンの場合と同様の接着力の立上がりを示し、アサムの水分吸収性が接着力の発現に寄与しているのが認められる。アサムはアピトンより水分の吸収性に富むから、アサムどうしならア

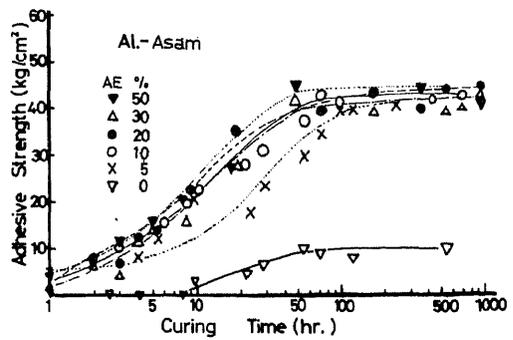


Fig. 9. Lap-joint strength versus curing time at 20°C for Aluminium-Asam.

ピトンの場合より急激な接着力の発現をみるはずであるが、一方がアルミニウム板のため、ほぼアピトンと同程度の接着力の経時変化をたどる。

5. 結 論

水性ビニルウレタン系接着剤（光洋産業 KK, KR121）を用い、架橋密度と接着性について検討した結果次のようなことがわかった。

1) 架橋剤（AE）の添加量を変えることにより架橋密度の異なる一連の接着剤が得られる。

2) 被着体が木材の場合は、架橋密度と接着強さの関係には有意差は認められなかったが、木破率は架橋密度の増加とともに増大した。

3) アルミニウム板の接着では、架橋密度の増加とともに接着強さは増大するが、ある程度以上の架橋密度になると却って低下する傾向がみられた。

4) 常温で木材を接着した場合は 50 時間で接着力は最大となる。

5) アルミニウム板の接着では、常温では最大接着強さに達するのに約 1 ヶ月かかるが、加温することによって数十時間に短縮できる。

6) アルミニウム板と木材の接着では、接着剤の水分

が木材に浸透するため、接着力の経時変化は木材どうしの接着に近い経過をたどる。

謝 辞

本実験にあたり供試接着剤を提供いただいた光洋産業 KK ならびに接着剤の用法について助言いただいた同社の桜田誠一氏に深謝する。

文 献

- 1) たとえば J. E. Ferry: 高分子の粘弾性, 東京化学同人 (昭. 41)
- 2) L. E. Nielsen: 高分子の力学的性質, 化学同人 (昭. 45)
- 3) 高分子学会編: レオロジーハンドブック, 丸善 (昭. 40)
- 4) 蒲生, 片岡: 第 26 回日本木材学会大会要旨 p. 8 (1976)
- 5) 蒲生, 古長, 近藤, 第 27 回日本木材学会大会要旨 p. 138 (1977)
- 6) 特許公報, 昭 51-30576, 昭 51-30577
- 7) 藤本: 木材工業, 32, 335 (1977)
- 8) F. Bueche: ポリマーの物性, 朝倉書店 (昭. 45)