

水性ビニルウレタン系接着剤に関する研究(第1報)

ベースポリマーの広い温度域にわたる物性と接着強度^{*1}滝 欽二^{*2}, 富田文一郎^{*3}, 水町 浩^{*3}Studies on Aqueous Vinyl Polymer
Solution-Isocyanate Adhesives I.Mechanical properties of base polymers and bond strength
over a wide temperature range^{*1}Kinji TAKI^{*2}, Bun-ichiro TOMITA^{*3}
and Hiroshi MIZUMACHI^{*3}

Two polymers, poly(vinyl alcohol) (PVA, degree of saponification=87-89 percent) and poly(styrene-co-butadiene) (SBR, St/Bu=60/40), which are used as base polymers in aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesives, were blended at various ratios, and the dynamic mechanical properties as well as the fracture characteristics of these polymer films were studied. The relationship between the mechanical properties of the polymers and the bond strength using MAKABA (*Betula Maximowiczii* Regal) as adherends was investigated over a wide range of temperatures (-100° - +210°C).

The following results were obtained:

- 1) The shear strength of the MAKABA/adhesive system maximized in the neighborhood of the glass transition temperatures (T_g) of the component polymers in the adhesive. This corresponded well with the maximum observed on the curve of the tensile strength of polymer film plotted against the temperature.
- 2) Both shear strength and cross-lap tensile strength increased with increases in the PVA content of the adhesive over a wide range of temperatures.
- 3) The values of the cross-lap tensile strength were one-third to one-fourth of the shear strength values, while the maximum value of the former appeared at somewhat higher temperatures than that of the latter.

水性ビニルウレタン系接着剤に関する研究の一環として、この系のベースポリマーである部分けん化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)の二成分混合系をとりあげ、そのフィルム粘弾性ならびに破壊強度が接着強度におよぼす影響を広い温度範囲にわたって検討した。

- (1)接着剤フィルムの破壊強度はそのポリマーがガラス転移温度(T_g)付近にあるとき極大となる。すなわち、SBRの引張強度の極大値は0°C付近に現われ、PVAでは20~30°C(ポリ酢酸ビニル(PVAc)の T_g に近い)および80~100°C(PVAの T_g に近い)付近に引張強度のピークがみられる。(2)接着強度試験によると、PVAの混合割合が多くなるほど接着強度は大きくなり、PVA単独で接着した場合の傾向に近づく。(3)引張せん断強度はそれぞれのポリマーの T_g 付近に極大を有する。とくに、PVAは吸湿性に富むポリマーであるので、その吸湿のため、接着剤相の T_g は低温側にシフトして0~10°C付近、すなわちSBRの T_g と重なり合い、いずれの組成の場合もこの温度領域に大きな極大値がみられる。(4)クロスラップ引張強度は引張せん断強度の1/3~1/4の値であるが、極大値を示す温度は約10°C高温側にシフトする。(5)木部破断は接着剤が T_g より低温側の硬いガラス状態になると徐々に発現する。反対に、 T_g 以上の温度域では接着剤の凝集力が小さくなり、木破率は0となる。

^{*1} 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。

^{*2} 静岡大学農学部 Faculty of Agriculture, Shizuoka University, Shizuoka 422

^{*3} 東京大学農学部 Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

1. 緒 言

筆者らは、従来よりイソシアネートを水系で適用するタイプで、ホルマリンを含まない水性ビニルウレタン系接着剤に関する研究を行ってきた^{1~3)}。その結果、接着剤の物性が接着強度に影響を与え、乾湿状態における接着強度がそのときの接着剤の力学的性質と相関があることがわかった。また、とくに耐水性向上には接着剤の物性、およびイソシアネートと木材の結合が作用していると推論してきた^{4,5)}。

水性ビニルウレタン系接着剤はすでに多くの種類が市販されているが、基本的にはポリビニルアルコール(PVA)、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、スチレン-ブタジエン(SBR)ラテックスなどのエマルジョンに、架橋剤としてイソシアネート化合物を混合して使用する二液型の接着剤である。実際の市販の接着剤には上記の物質以外に、界面活性剤や可塑剤、消泡剤などを始め、10数種類もの添加物が含まれている⁶⁾。

本研究では、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基礎的研究のため、その接着剤のベースポリマーのPVA、SBRの二成分混合系をとりあげ、その配合組成が接着剤の粘弾性や接着強度におよぼす影響を検討した。とくに、接着剤の物性と接着強度を、広い温度範囲にわたって調べた。

2. 実験方法

2.1 供試剤

ポリビニルアルコール(PVA、クラレポパール、けん化度87~89%、粘度平均重合度1700~1750)15%水溶液と、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス(SBR、アサヒダウ、St/BD=60/40、重量分率、固形分約50%)を使用した。また両者の混合組成比、PVA/SBR(固形分比)を100/0、80/20、50/50、30/70、15/85、0/100とした。

2.2 動的粘弾性測定

上記配合の接着剤フィルムを作成し、その動的粘弾性を既報¹⁾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。フィルム試片は測定直前に室温で減圧乾燥した。

2.3 接着剤フィルム強度試験

作成した接着剤フィルムからJIS K-6301のダンベ

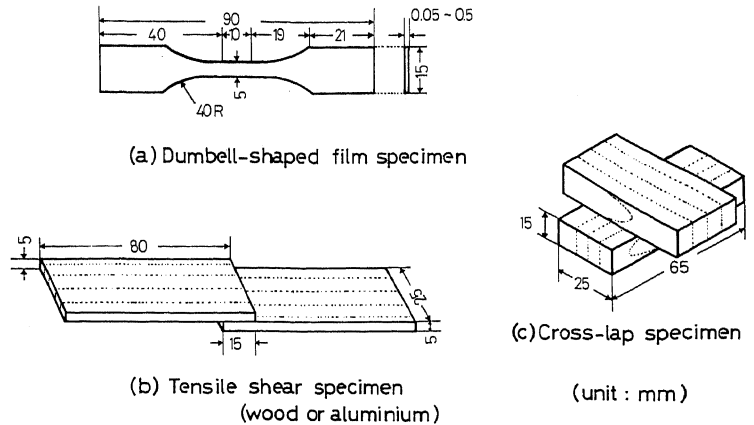


Fig. 1 Dimension of specimens.

ル型フィルム試片(Fig. 1(a))を切り取り、恒温槽を備えたテンシロン引張試験機(東洋ボールドウィン社)を使用し、-100~200℃の温度範囲でクロスヘッドスピード10mm/minで破壊した。試験前に、フィルム試片は20℃、65%RH恒温恒湿室に1週間静置した。試片数は各測定温度ごとに5片とした。なお、試験時における試料の伸びを測定し、最終引張強度は断面積補正を行って求めた。

2.4 木材接着強度試験

Fig. 1(b), 1(c)に示したようなマカバ材(*Betula Maximowiczii* Regal)の引張せん断試験体(接着面は鉋削、比重0.56~0.69、含水率8~9%)とクロスラップ試験体(接着面は#100サンディング、比重同じ、含水率約12%)を作成した。約1日圧縮後、20℃、65%RH恒温恒湿室内で約3ヶ月間養生した。テンシロン試験機を用い、各試験温度の恒温槽(2.3と同様)内に一定温度に達するまで(15分以上)静置したあと、引張試験をした。クロスヘッドスピードはフィルム試験の場合と同じ10mm/minとし、試片数は各温度条件につき5~7個とした。

2.5 アルミニウム接着強度試験

木材の接着試験では、被着体である木材が破壊を生じやすいので、被着体の破壊が生じにくいアルミニウムの接着試験を比較として試みた。アルミニウム(厚さ5×幅25×長さ80mm)をFig. 1(b)の木材の場合と同様にラップジョイントした。接着剤はPVA/SBR=50/50(固形分比)である。接着強度の温度依存性を2.4と同様にして求めた。

3. 結果および考察

3.1 PVA フィルムおよびSBR フィルムの動的粘弾性

Fig. 2は部分けん化PVAおよびSBRフィルムの動的粘弾性の温度特性を示す。SBRには明瞭な一つの粘弾性吸収がみられる。すなわち、10℃付近に損失弾性率 E'' のピークが存在している。一方、PVAには二つの吸収が存在する。44℃に明瞭な E'' ピークが現われ、さらに90℃付近には E'' ショルダーがみられる。この後者の吸収はPVA自体、前者は未けん化のPVAcに基づく。すなわち、使用した部分けん化PVAはPVAとPVAcの二相構造になっていることがわかる。

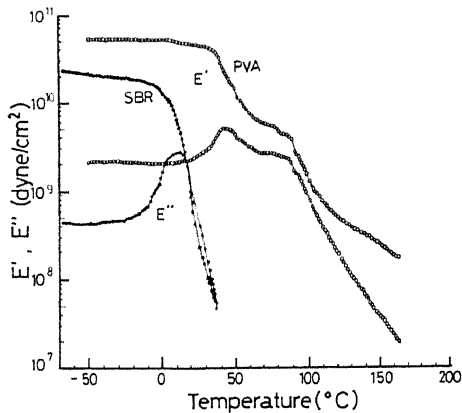


Fig. 2 Dynamic viscoelastic properties at 110 Hz of PVA film and SBR film.

乾燥したPVAのガラス転移温度(T_g)は85℃、PVAcの T_g は29℃といわれる⁷⁾。また、ポリスチレン(PSt)の T_g は100℃、1,4-*trans*ポリブタジエン(PBD)の T_g は-83℃である。共重合体の T_g の計算式⁸⁾によると、本実験に用いたSBRはSt/BD=60/40(重量分率)であるので、SBRの T_g は約-9.5℃となる。一般に損失弾性率の吸収ピーク温度[$T(E'' \text{ max})$]は T_g とは異なるが、両者は比較的近い温度域に在る。この $T(E'' \text{ max})$ は測定周波数に依存し、周波数が1ケタ大きくなれば $T(E'' \text{ max})$ は7℃高くなるといわれる。本実験では110 Hzにおける測定結果であるので、 $T(E'' \text{ max})$ はポリマーの T_g よりも約15℃高温側に現われている。したがって、使用したポリマーのそれぞれの T_g はFig. 2の E'' ピークあるいはショルダーを示す温度よりも少し低温側に存在する。

3.2 PVA フィルムおよびSBR フィルムの引張強度の温度依存性

PVAフィルムおよびSBRフィルムの最終引張破壊強度とそのときの伸長度をFig. 3, 4に示す。各温度のプ

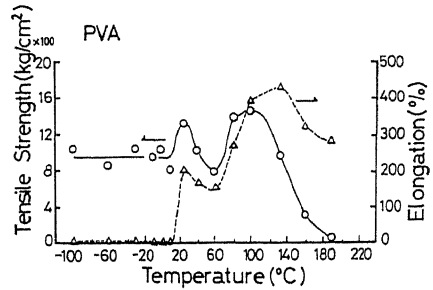


Fig. 3 Temperature dependence of ultimate tensile strength and ultimate elongation for PVA film.

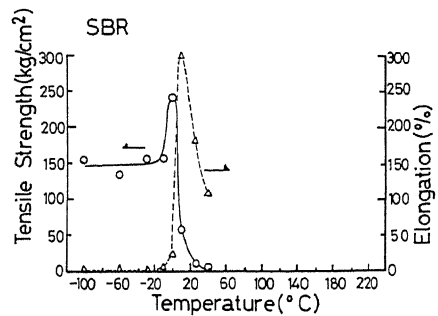


Fig. 4 Temperature dependence of ultimate tensile strength and ultimate elongation for SBR film.

ロットは5試片の平均値である。Fig. 3のPVAフィルムの引張強度の温度依存性をみると、二つのピークが存在することがわかる。20~30℃付近および80~100℃付近にそのピークがみられる。この二つの引張強度のピークを示す温度は、前述のPVAフィルムの T_g と対応している。すなわち、低温側のピークはPVAc、高温側のピークはPVAの力学的特性を反映しているものと考えることができる。このフィルムは後述のように試験直前では吸水しているが、恒温槽内にフィルムをセットし、一定時間放置しているため高温部ではフィルムは乾燥状態になる。そのため、とくに高温域ではPVA自体の力学的性質が現われている。

20℃以下の温度領域ではPVAは硬いガラス状態になり、引張強度は大体同じ程度の大きさを示し、伸びはほとんど生じない。また、100℃以上になるとPVAは軟かいゴム状態になり、引張強度は急激に低下する。このとき伸長度も再び低下する。

一方、Fig. 4のSBRフィルムの引張強度の温度依存性では、引張強度のピークが0℃付近に一つだけ存在する。ただし、PVAに比較し、SBRの凝集力はかなり小さく、破壊強度は1/6~1/7である。このピークにあた

る温度はPVAの場合と同様に、SBRの T_g にほぼ一致する。伸長度の温度依存性はPVAの場合と同じように、引張強度の温度依存性と類似しているが、伸長度の極大値を示す温度は、引張強度のそれよりもやや高温側にずれる。越智ら⁸⁾は、エポキシ樹脂の破壊について類似の傾向を認めている。

無定型ポリマー、とくにエラストマーでは T_g 以上の温度域では分子鎖セグメントのミクロブラウン運動が可能となり、変形に対して十分追従できるので強度は小さくなる。また、 T_g 以下の温度域では、分子鎖セグメントは凍結されており、破断伸びは小さくて降伏点が存在せず脆性破壊する。そして T_g 付近の温度領域になると、分子運動が変形に対して適度に追従できる程度の速さになるので破壊強度は極大値を示す。

3.3 PVAおよびSBRで接着した木材接着強度の温度依存性

SBRの引張せん断強度とクロスラップ引張強度を木

破率とともにFig. 5に示す。引張せん断強度の温度依存性(Fig. 5 a)をみると、20℃以上の温度域ではSBRはゴム状態や流動状態になり、凝集力は小さくなって木部破断は全く生じなくなる。この領域では接着強度は接着剤自身の破壊強度のみに依存するのでその値は低い。この温度よりも低温になるに伴い、SBRは徐々にガラス状態になり、木部破断を少し発現しながら0℃付近まで接着強度は増大する。そして、この温度付近に極大値を有し、その後温度が低くなるにつれ、接着強度はやや減少するようである。この0℃付近の温度域はフィルム強度の極大値を示す領域と相応しており、SBRの T_g とほぼ一致している。

SBRのクロスラップ引張強度(Fig. 5 b)は-100～+20℃付近まではほとんど同程度の10～20 kg/cm²である。この数値は引張せん断強度の1/3～1/4である。20℃を越えると接着強度は急激に減少し、50℃では0であった。

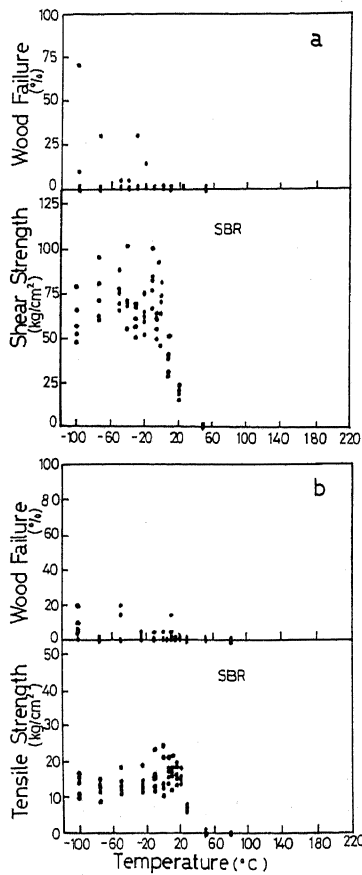


Fig. 5 Temperature dependence of bond strength and wood failure for MAKABA/SBR system: (a) shear specimens, (b) cross-lap specimens.

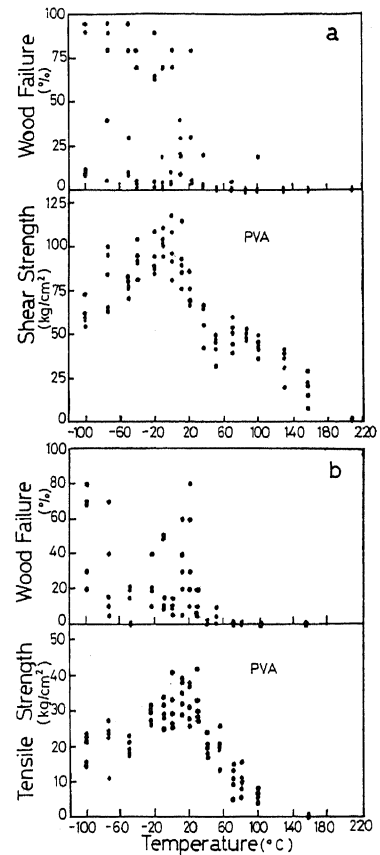


Fig. 6 Temperature dependence of bond strength and wood failure for MAKABA/PVA system: (a) shear specimens, (b) cross-lap specimens.

一方、PVAで接着した引張せん断強度の温度依存性 (Fig. 6 a) をみると、 -10°C 付近に、また、クロスラップ引張強度 (Fig. 6 b) では $0\sim 10^{\circ}\text{C}$ 付近に大きなピークが存在する。この温度域にピークが存在する理由は次のようである。試片は全乾状態にすることなく調湿状態のまま所定の試験温度の恒温槽内に一定時間放置した。すなわち、木材相や接着剤相はいくらかの水分を吸収したままである。高温域における試片は恒温槽内に静置中に徐々に乾燥するが、低温域では木材相や接着剤相は吸湿したまま接着試験を実施することになる。水は有極性の可塑剤であり、ナイロンの T_g も1%の吸水によって大きく下げられる⁹⁾。PVAも水分の影響を受けやすい。完全けん化PVAの粘弾性測定結果(138 Hz)¹⁰⁾によると、乾燥状態のPVAの $T(E'' \text{ max})$ は 75°C 、8%吸水で 15°C 、20%吸水で -8°C 、30%吸水では -20°C にシフトするという。すなわち、PVAは吸水(吸湿)によってその粘弾性は大きく変えられる。前章のフィルム試験に用いた試片(恒温恒湿室内に放置したもの)の含水率(吸水率)は約18%であった。接着試片の接着剤相もこの含水率に近いと思われる。この吸水によって接着剤相(PVA相)の T_g は下がり、とくに本実験の室温以下の試験では -10°C 付近に存在していると推察される。そして、この T_g 付近で接着強度は極大値をもつ。

一方、室温以上の温度域ではPVA相は徐々に乾燥状態となり、PVA本来の粘弾性 (T_g は 80°C 付近) が接着強度に反映し、両接着強度とも $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 域に小さな山がみられる。ただし、この温度域では接着剤の凝集力も低温域に比べて非常に小さくなっているため、接着強度の値も低い。PVAフィルムではこの温度域で破壊強度は極大となっている (Fig. 3) が、これは接着層の破壊挙動とフィルム引張破壊挙動の相違によると考えられる。 100°C 以上になるとPVAは完全にゴム状態となって接着強度は再度低下する。使用したPVAの粘弾性にはPVAc成分のそれが一部反映されていることをFig. 2で認めたが、PVAの大きな吸水性に隠れいさされたためか、そのPVAcの T_g の影響は接着強度に現われなかった。

PStを接着剤とした木材の引張せん断強度の温度依存性試験によると、接着強度の極大値は T_g 付近に存在する¹¹⁾。また、本橋ら¹²⁾はPVAcエマルジョンを使用し、同様な現象を認めている。すなわち、接着剤がゴム状態にあるときは、接着剤は延性破壊を生じるが、ゴム状態からガラス転移域になるにつれて接着剤自身の凝集力が大きくなり、それにともない接着強度も増大する。そして、 T_g 付近で接着強度は極大値を有する。また、完全にガラス状態では木材と接着剤との真の接着強度、あるいは接着剤自身の強度が木材自身の強度より大きいため、

接着試験を実施すると、被着体自身の破壊(木部破断)を生じて接着強度は木材自身の強度に近くなり、同程度の値を示すといわれる^{11, 12)}が、本実験のPVAの引張せん断試験では、強度は低温になるにつれやや減少している。

クロスラップ引張強度 (Fig. 6 b) は引張せん断強度に比較すると $1/3$ 以下であるが、ピークを示す温度は前述のSBRの接着試験と同様、やや高温側にずれる。中尾ら^{13, 14)}は、接着剤が硬いほどせん断強度は大きくなるが、はかり強度は小さくると報告している。水町ら¹⁵⁾はセロファンのはかり強度は接着剤が硬すぎても、軟らかすぎても低く、 E' が約 10^8 dyne/cm^2 のばあい極大を示すことを認めている。クロスラップ引張試験は接着面に対して垂直に引っ張るように力が働くため、引張せん断試験とはかり試験の中間的挙動を示すと推察される。よって、クロスラップ引張強度のピークを示す温度は引張せん断のそれよりも高温側(接着剤が少し軟らかくなる状態)にずれる。

以上のように、PVAあるいはSBRの接着試験では、それぞれのポリマーのガラス転移域からゴム状態では接着破壊強度はポリマーの凝集力に依存し、接着剤フィルムの力学的性質、すなわち、動的粘弾性およびフィルム破壊強度ともよく対応している。前述の本橋らは、PVAcの引張せん断接着強度がフィルム破壊強度と対応することを認めている。一方、接着剤がガラス状態にある接着試験では木部破断を生じ、とくにPVAではそれが顕著であるので、この温度領域における接着強度は木材自身の凝集力に強く依存することになり、これとフィルム強度とを直接対比させることはできない。

3.4 PVA・SBR混合系の粘弾性と接着強度の温度依存性

次に、水性ビニルウレタン系接着剤のベースポリマーであるPVAとSBRを混合した接着剤の動的粘弾性の測

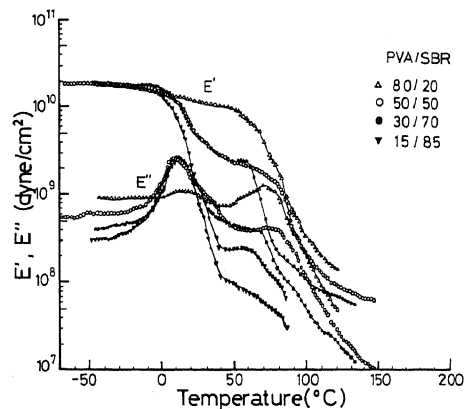


Fig. 7 Dynamic viscoelastic properties at 11 of PVA-SBR resin films.

定結果をFig. 7に示す。混合系の E'' の大きなピークが10℃付近(SBR成分の T_g)に存在し、70~80℃(PVA成分の T_g)に小さな吸収が認められる。この混合系ではPVA自身の粘弾性にみられたPVAcの吸収は認められない。すなわち、この混合系はSBRとPVAの二相構造をなしていることがわかる。そして、PVAが多ければ多いほどPVA自身の粘弾性に近く、反対にSBRが多いほどSBRのそれに近い性質を有する(Fig. 2参照)。

混合組成を変えた接着剤で接着した引張せん断強度の温度依存性をFig. 8に示す。PVA/SBRが15/85の場合を除き、いずれの組成のばあいも0℃付近に接着強度の極大値が存在している。SBR成分が多い15/85でははっきりした極大値がみられない。また、全体にSBR成分が多くなるほど接着強度は低くなる。

いずれの組成の場合も、0℃以上の温度域では強度は急激に低下し、とくにSBR成分が多いほどその傾向は明瞭である。前述したようにSBRの T_g は0℃付近である。また、前節と同様、試験片はわずかな吸湿状態(気乾)であるので、PVAの T_g は吸湿によって低温域にシフトしており、このPVAの T_g も0℃付近に存在していると考えられる。この両者のポリマーのガラス転移域が重なり合い、その粘弾性が接着強度に反映し、上述のように0℃付近に接着強度の極大値が存在する。また、この混合系の場合の木部破断はPVAが多くなるほど、前節のPVA自身の接着試験と同程度生じるようになる。また、接着剤がガラス状態のときは木部破断が発現しやすい。

Fig. 9に混合系のクロスラップ引張強度の温度依存性

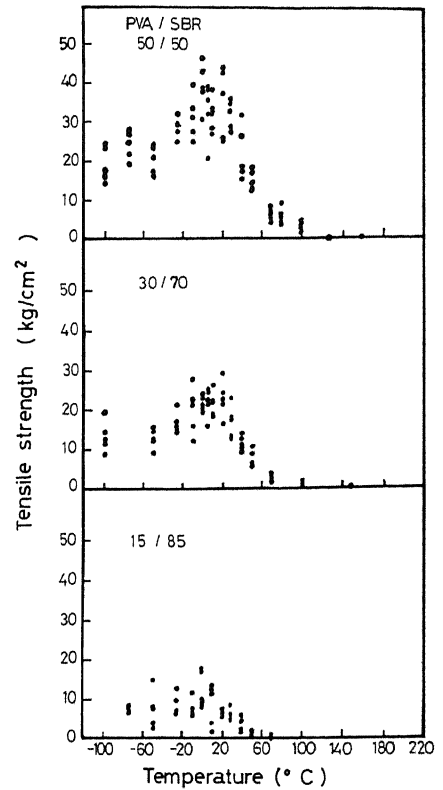


Fig. 9 Temperature dependence of cross-lap tensile strength of MAKABA/PVA-SBR system at various ratios.

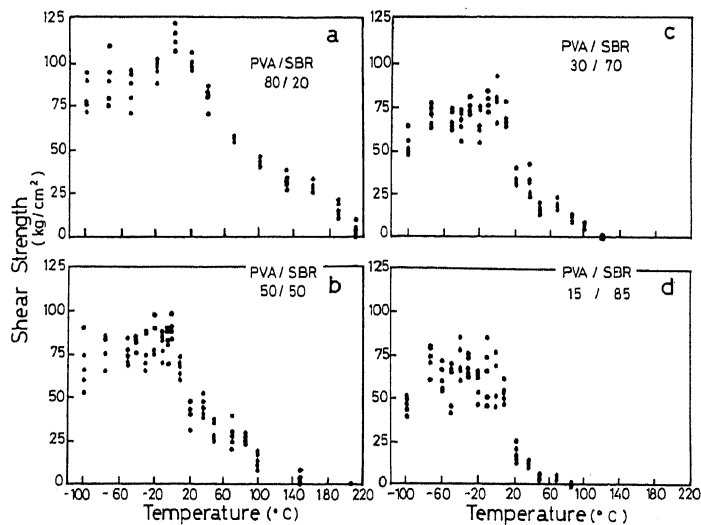


Fig. 8 Temperature dependence of shear strength for MAKABA/PVA-SBR system at various blend ratios.

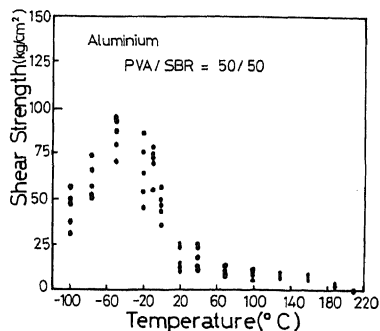


Fig. 10 Temperature dependence of shear strength for aluminium/PVA-SBR system at blend ratio of 50/50.

を示す。クロスラップ引張強度は前節で述べたように、この混合系のばあいも引張せん断強度の1/3~1/4となる。また、強度の極大値を示す温度はクロスラップ引張試験の方が約10°C高温側にずれる。このような現象は前節のPVAあるいはSBR単独で接着した場合と同様である。

Fig. 10は木材の接着試験との比較のために、被着体をアルミニウムとした場合の引張せん断強度の温度依存性を示す。PVA/SBRは50/50である。引張せん断強度の数値は木材の場合と同程度を示すが、強度の極大値を示す温度は木材のばあいよりも低温側にあり、-40°C付近に認められる。試験条件は木材のばあいと同様で、恒温恒湿室内に調湿後、試片を恒温槽付の引張試験機で引張した。アルミニウム試片では接着相の吸水が木材の場合に比べて大きいと考えられ、接着剤相のPVAは可塑化されて T_g がさらに低温側にシフトし、その粘弾性が接着強度に反映している。

また、極大値を示す温度よりも低温域では、木材の引張せん断の数値よりもアルミニウムの場合の方が大きく低下している。この温度領域では、木材接着のばあいは木材層に入り込んだ接着剤のアンカーリングのため、引張試験を実施すると木部破断を生じる。しかしアルミニウム接着では接着剤のアンカー効果は極めて小さいので、接着強度は木材の場合に比べ低い値になる。すなわち、

金属の接着せん断強度は接着剤の弾性率が硬くなりすぎると低下する¹⁶⁾。

木材の接着の場合でも、接着剤が完全にガラス状態に在る温度域では、低温になるにしたがい、クロスラップ引張強度は低下するという報告^{11,12)}があるが、本実験においては、とくにPVAが多い系において同様なことが認められる。

文 献

- 1) 滝 欽二, 水町 浩, 山岸祥恭: 木材誌, **24**, 237~242 (1978)
- 2) 滝 欽二, 水町 浩, 山岸祥恭: 木材誌, **25**, 216~224 (1979)
- 3) 滝 欽二, 八木繁和, 山岸祥恭: 木材誌, **26**, 81~86 (1980)
- 4) 滝 欽二, 山岸祥恭, 広部健一郎, 望月 武: 木材工業, **35**, 405~410 (1980)
- 5) 山岸祥恭, 滝 欽二, 寺山隆司, 大下 隆: 木材工業, **36**, 272~277 (1981)
- 6) 日本特許公開, 昭51-30576, 昭51-30577
- 7) Nielsen, L. E. (小野木重治訳): "高分子の力学的性質" 化学同人, p. 18~19 (1970)
- 8) 越智光一, 佐々木勝美, 新保正樹: 日本接着協会誌, **13**, 410~415 (1977)
- 9) Woodward, A. E. et al.: *J. Colloid Science*, **12**, 363~377 (1957)
- 10) Takayanagi, M.: Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., No. 23, 41~96 (1963)
- 11) 水町 浩, 富田文一郎, 今井文英: 第30回日本木材学会大会要旨集, p. 191 (1980)
- 12) 本橋健司, 水町 浩, 富田文一郎: 第30回日本木材学会大会要旨集, p. 189 (1980)
- 13) 畑 敏雄, 中尾一宗: 日本接着協会誌, **6**, 430~436 (1970)
- 14) 中尾一宗ほか: 日本接着協会誌, **4**, 213~223 (1968)
- 15) 水町 浩, 築地光雄, 小西 豊, 辻田晃男: 日本接着協会誌, **12**, 378~385 (1976)
- 16) Mizumachi, H., Hatano, Y., Yamagishi, Y.: *Holzforschung*, **34**, 169~173 (1980)