

集成材用水性高分子-イソシアネート系接着剤の 硬化挙動と圧縮時間が接着性能に及ぼす影響

平木 健一*・作野 友康**・川田 俊成**

The Effect of the Curing Behavior and Pressing Time on Bonding Properties of Aqueous Vinyl Polymer Solution-Isocyanate Adhesives used for Glued-Laminated Timber

Kenichi HIRAKI *, Tomoyasu SAKUNO **
and Toshinari KAWADA **

Summary

Aqueous vinyl polymer solution-isocyanate adhesives (API) which are superior because of their fast bond quality development and their comparatively shorter cold pressing time have been used increasingly for glued-laminated timber manufacture. This study investigated the curing behavior and dynamic viscoelastic properties of cured adhesive films of API used for glued-laminated timber (TP-111), general woodwork-use API (PI-127) and resorcinol-formaldehyde adhesive (D-33), in which the amount of added curing agent was varied. The effect of reduced pressing time on bond quality was also investigated.

The following conclusions were obtained :

1) The curing behavior and dynamic viscoelastic properties of cured adhesive films of TP-111 were almost similar to that of PI-127. Namely, the storage rigidity (G') and loss rigidity (G'') of cured adhesive films of TP-111 and PI-127 deteriorated more rapidly at a high temperature range than at glass transition temperature. And, the effect of the amount of added curing agent on the curing behavior and dynamic viscoelastic properties of cured adhesive films of TP-111 and PI-127 was very small. On the other hand, the trend was quite different for D-33.

2) It was evident that the bond quality of TP-111 passed the standard shear strength and wood failure values of Japanese Agricultural Standard (JAS) for glued-laminated timber, even at an added curing agent amount of 5 parts to 100 parts of adhesive and pressing time of 10 minutes which were less than the standard condition. Values of this condition was almost equal to the standard condition for D-33. Also, TP-111 is superior to PI-127 in terms of fast bond quality development.

*鳥取大学大学院 農学研究科 農林環境科学専攻
Department of Forestry Science, Graduate School of Agriculture, Tottori University

**鳥取大学農学部 農林総合科学科 森林生産学講座
Department of Forestry Science, Faculty of Agriculture, Tottori University

I 緒言

近年、集成材の需要が非常に高まってきている。特に住宅建築から大構造物の建築に至るまで、木構造建築の主要部分に多量の集成材が使用されている。

これらの集成材の製造にあたっては接着剤が不可欠であり、使用される接着剤はその接着性能と耐久性が充分でなければならない。特に構造用集成材の製造には高性能の接着剤が要求される。そのため、これまで主としてこの要求に応えられる接着剤としてレゾルシノール系が使用されてきている。ところが、集成材製造の接着工程はほとんどの場合常温で行われており、この系の接着剤では長い圧縮時間が必要である。そこで最近、圧縮時間を短縮することができ、要求される接着性能を有する接着剤として水性高分子-イソシアネート系が用いられるようになってきた。この接着剤の使用によって住宅建築用管柱等の量産化が可能になった。特にこの接着剤の中でも、初期接着性能を向上させた集成材製造用のものが使用されるようになり、いっそう圧縮時間を短縮することが可能になった。この接着剤を用いた場合、どこまで圧縮時間を短縮することが可能であるかを検討することによって、さらに生産性の向上をもたらす接着工程を設定することができるものと考えられる。接着にあたっては圧縮時間が短い方がよいが、その圧縮時間中に接着剤が充分硬化して、満足できる接着力と耐久性能を有する接着層を形成することが肝要である。そして、硬化剤の添加によって硬化させるタイプの接着剤には必要最少限の硬化剤を添加する必要がある、その添加量を検討して正確に把握しなければならない。そのために、硬化剤添加後の硬化挙動と硬化後の硬化物物性を検討することが重要である。

そこで、本研究では集成材用の水性高分子-イソシアネート系接着剤について、その硬化挙動と硬化物物性に及ぼす硬化剤の添加量の影響を動的粘弾性の測定によって検討した。また、圧縮時間の短縮が接着性能に及ぼす影響について接着性能試験を行って、同系の木工用接着剤あるいはレゾルシノール系接着剤と比較検討した。それらの結果より、いかに硬化剤の添加量を必要最少限にして、圧縮時間を短縮することが可能となるかを検討し、今後の集成材製造における生産性向上のための圧縮時間の短縮化に対する指針を示した。

II 材料と方法

1. 供試材料

供試接着剤として水性高分子-イソシアネート系の集成材用TP-111及び一般木工用PI-127を用いた。これら接着剤の性状及び製造メーカー指定の標準使用条件について、それぞれ表1に示す。なお、これら接着剤についてはTP-111が針葉樹構造用集成材や管柱等の製造用、PI-127が木材及び木質材料同士の接着用及び合成紙、複合パネル等の接着用として一般に使用されているものである。構造用集成材製造用として一般に用いられるレゾルシノール系接着剤にはD-33を用いた。これらの接着剤はいずれも大鹿振興(株)製の市販品であり、硬化剤はそれぞれ専用のものを用いた。以後各接着剤名は略号で表す。

被着材としては集成材用(管柱用ラミナ)に調整されたオーストリア産のスプルー板目板(比重0.41)を用いた。

2. 実験方法

(1) 硬化挙動及び硬化物物性測定試験

TP-111及びPI-127の硬化剤添加量を0, 5, 10, 15, 30部(接着剤100に対する重量割合)

表1 供試接着剤の性状と標準使用条件

種類	水性高分子 - イソシアネート系		レゾルシノール系	
	TP-111 (集成材用)	PI-127 (一般木工用)	D-33	
性状	不揮発分	60%	38~42%	58~62%
	粘度(ポイズ:P)	100P (25℃)	50~90P (30℃)	3~6P (25℃)
	pH	6.4	6.2~6.6	7.5~8.2
標準 使用条件	硬化剤添加量	15~20部	15部	15部
	可使時間	1時間	2~3時間	2~2.5時間
	堆積時間	10分以内	20分以内	30分以内
	圧縮時間	30分以上	2~3時間	15~24時間

と変化させて配合した接着剤糊液をガラスブレードに含浸させたものを試料とし、TBA (Torsional Braid Analysis) 法 (3) による相対剛性率 (GR) の測定を行って、それぞれの硬化挙動を検討した。なお、TBA法はねじり振子を用いてガラス繊維の組紐 (ブレード) と試料 (接着剤) の複合体について自由減衰振動の測定を行うものであり、測定開始時の複合体の剛性に対する時間 (あるいは温度) が変化した時の複合体の剛性の比率 (相対剛性率: GR) を求めるものである。したがって、温度上昇にともなう相対剛性率の変化によって接着剤の硬化挙動を検討することができる。

また、同様の割合で硬化剤を配合した接着剤の硬化フィルムを用いて動的粘弾性 (貯蔵剛性率 (G') 及び損失剛性率 (G'')) の測定を行って、それぞれの硬化物物性を検討した。硬化フィルムは、各接着剤を型枠に流し込んだ後TP-111では60℃、76mmHgの真空下で3日間乾燥、PI-127では室温で3日間放置後、60℃、76mmHgの真空下で3日間乾燥して接着剤を硬化させて作製した。各フィルムより厚さ0.4mm、巾9mm、長さ70mmの切片を切り出して測定用試験片とした。

硬化挙動及び硬化物物性とも測定装置は、RHESCA製粘弾性測定装置RD-1100ADを用い、いずれの場合も昇温速度2℃/minで測定した。

D-33については硬化剤添加量を5, 10, 15部とし、同様に硬化挙動及び硬化物物性を検討した。接着剤硬化物フィルムは1週間室温で放置して作製した。

(2) 接着性能試験

TP-111及びPI-127の硬化剤添加量を5, 10, 15, 30部に変化させた接着剤糊液を、被着材 (巾5cm、長さ30cm、厚さ1cm、含水率7.5%) に、塗布量230g/m²で片面塗布した。直ちに、繊維方向を平行にして堆積し、圧縮圧力12kgf/cm²で常温で接着した。圧縮時間は1, 5, 10, 15, 20分に変化させた。1週間養生後、集成材の日本農林規格 (JAS) (4) に規定された常態ブロックせん断試験、浸せきはく離試験、煮沸はく離試験を行って接着性能を評価した。JASでは3mm以下のはく離長さは測定対象としないことになっているが、接着性能をより正確に把握するため試験片の両木口面に現れたすべてのはく離長さを測定した。D-33については標準使用条件 (硬化剤添加量15部、圧縮時間24時間) でのみ接着し、同様に接着性能試験を行った。

Ⅲ 結果と考察

1. 硬化剤添加量が硬化挙動及び硬化物物性に及ぼす影響

(1) 硬化挙動

各接着剤の硬化挙動を図1に示す。いずれの接着剤ともGRは、はじめの短時間（20～30分間）は流動のため低下し、その後、昇温時間の経過とともに高くなって硬化が進んでいくことを示しており、硬化がほぼ終了し、ピークに達した後は低下する。昇温時間の経過にともなうGRの変化すなわち硬化挙動は接着剤の種類と硬化剤の添加量によって異なっているが、ピークに達するまでのGRの変化についてその差異を硬化剤添加量の影響と関連して考察すると、以下のようである。

D-33は熱硬化性樹脂ではあるが常温で接着できるため構造用集成材製造用に使用される標準的接着剤であり、GRの上昇は早い時間に始まるがその速度は比較的緩やかである。そして、ピークに達する時間は65～70分で、温度は158～168℃となり、この樹脂の標準的硬化終了温度に匹敵する。しかし、ピーク値は硬化剤添加量が標準量の15部とそれ以下とでは大きな差があり、硬化剤添加量の影響が大きいことを示している。

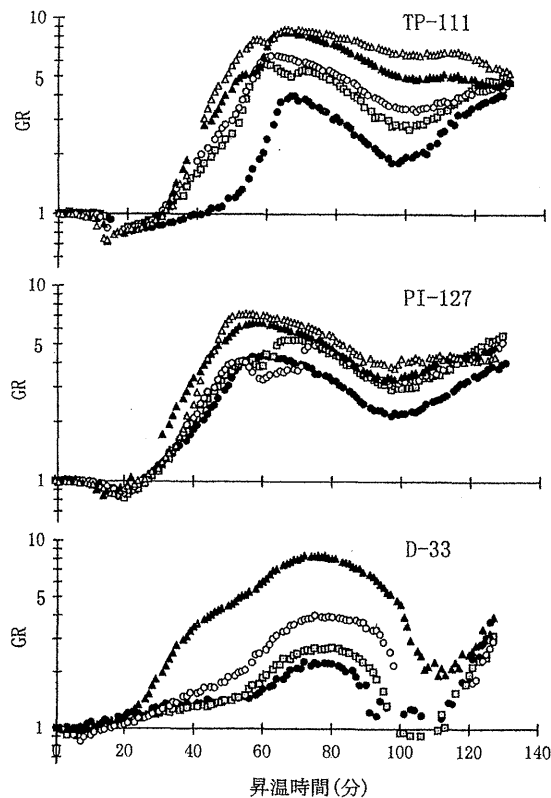


図1. 硬化剤添加量の異なる接着剤の
相対剛性率 (GR) の変化

●0部 □5部 ○10部 ▲15部 △30部

これに対して、TP-111、PI-127はともにGRの上昇開始がD-33に比べて若干遅れるものの、上昇速度は非常に速く、ピーク値に達する時間も50~60分と短くて128~147℃の温度で硬化が終了している。このことからこの系の接着剤がレゾルシノール系接着剤に比べて硬化が速く、初期接着性能に優れていることが推定でき、この接着剤の特性が確認できた。標準の硬化剤添加量15部の場合、ピーク値はTP-111では8.532でD-33の8.395とほぼ同じであるが、PI-127では6.440とやや低い。硬化剤添加量を標準の倍量30部としてもその挙動はほぼ同様であった。添加量を5部と最も少なくしても10部とほぼ同じ挙動を示し、ピーク値は標準添加量の場合より若干低下した。TP-111は硬化剤無添加の場合、GRの上昇開始時間がPI-127より遅く、ピーク値も低いが、硬化剤を添加することによって急速に上昇し、ピーク値も高くなることから反応速度の速い接着剤であることが確認できた。したがって、このような性質からTP-111を使用することによってPI-127に比べて硬化剤添加量を少なくし、一層圧縮時間を短縮して接着することが可能であると考えられる。

(2) 硬化物物性

各接着剤硬化物の温度上昇にともなうG'及びG''の変化を、硬化剤添加量別に図2に示す。

D-33で標準硬化剤添加量15部の場合、この温度範囲ではその物性がほとんど変化しないことを示している。これに対して10部添加の場合にはG'が若干低下していき、5部の添加ではG''とともに大きく低下した。これらのことから、15部添加で完全硬化したこの接着剤の硬化物は高温に対して非常に安定していることを明確に示している。

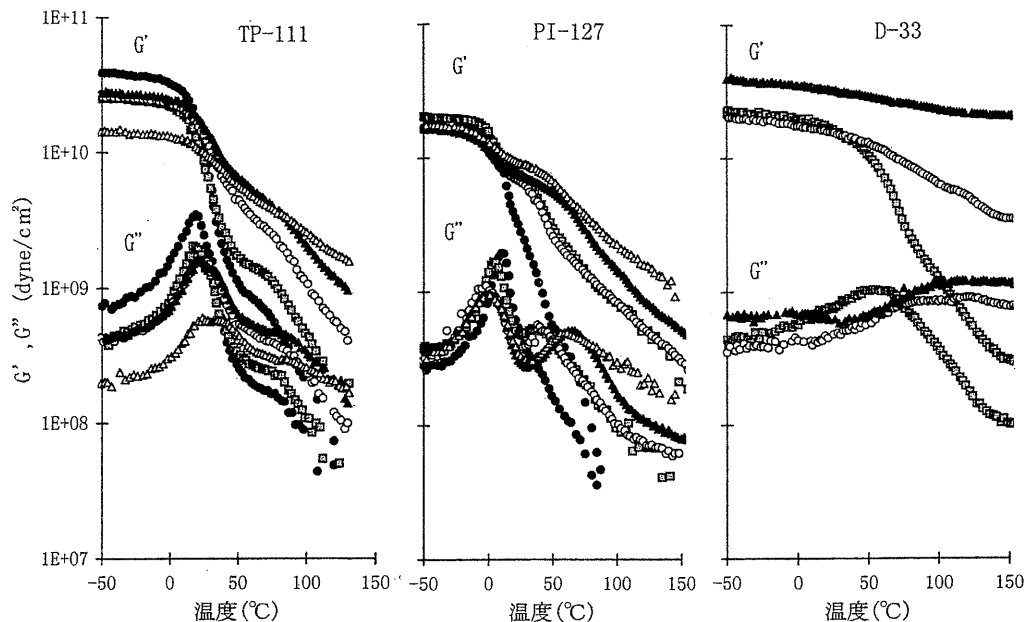


図2. 硬化剤添加量の異なる接着剤硬化物フィルムの貯蔵剛性率 (G') 及び損失剛性率 (G'') の温度上昇にともなう変化

●0部 □5部 ○10部 ▲15部 △30部

これに対してTP-111とPI-127ではいずれの硬化剤添加量の場合ともほぼ同じ挙動で、D-33とかなり異なっていた。すなわち、PI-127では10℃、TP-111では20℃付近でG'の大きなピーク（第1のピーク）が見られ、この温度がそれぞれのガラス転移温度と思われる。このようなG'のピークは主剤中の成分に由来して現れるものであると推定される。これ以上の温度においてはG'及びG''が温度の上昇とともに大きく低下した。このような傾向は、水性高分子を主成分とするこの系の接着剤の特性であって、硬化後も高温では軟化し、熱に弱いことを示している（2, 8）。しかし、硬化剤の添加量が多くなるほど低下割合は小さくなる傾向が認められ、TP-111では第1のピークが高温側にシフトした。このG'のピークの高温側へのシフトは主剤中のこのピークを示す成分と硬化剤中のイソシアネートとの架橋結合反応の状態によって生じたものである（9）。それに対してPI-127の第1のピークは低温側にシフトしたが、これは硬化剤中の油状成分によるこのピークを示す主剤成分の可塑化が生じたことなどが考えられる（6, 9）。

50℃以上の高温域における第2のピークがPI-127では明確に現れ、硬化剤添加量が多くなるほど高温側にシフトした。それに対してTP-111では明確なピークがみられずショルダーとなっており、硬化剤添加によるシフトはみられなかった。以上のように、硬化剤を添加することでTP-111は第1のピーク、PI-127は第2のピークがそれぞれ高温側にシフトする挙動を示し、同じ系の接着剤においても、イソシアネート基の架橋結合する成分が異なっていることが推定できる。D-33は硬化剤添加量が5部では60℃付近にG'のピークが見られるが、硬化剤添加量を10部以上にすると明確なピークは見られずほとんど値の変化はなく、高温に対して安定した性質を示すことが確認された。

一般に、接着力は接着剤のガラス転移温度において極大を示すことが報告されており（5）、TP-111は20℃付近でPI-127では10℃付近で最大の接着力を示すことが推定される。また、D-33では硬化剤添加量を10部以上添加すれば、いずれの温度範囲でも安定した接着力を示すことが推定される。

2. 硬化剤添加量と圧縮時間が接着性能に及ぼす影響

(1) 常態接着性能

TP-111及びPI-127で硬化剤添加量を変化させて接着した場合の、常態ブロックせん断試験における接着力（せん断強さ）及び木破率の平均値と圧縮時間の関係を図3及び4に示す。TP-111はいずれの添加量でも、5分の圧縮で集成材JASの基準値（せん断強さ：6MPa、木破率：65%）以上を示し、これ以上の圧縮時間では接着力及び木破率はほぼ安定した値となった。これに対し、PI-127は5分の圧縮では基準値に至らず、基準値以上の接着力を得るためにはいずれの添加量においても15分以上の圧縮が必要であることが分かった。また、いずれの接着剤においても硬化剤を30部添加した場合には、標準の添加量に比べてやや不安定な接着力を示した。これは接着剤の硬化が速くなりすぎたため、接着剤が木材に浸透して十分な接着層が形成される前に硬化した部分が生じたことが原因の一つと考えられる。

硬化剤を5部添加し、圧縮時間を5分と10分にした場合と標準条件（表1参照）で接着した場合の接着力及び木破率を、D-33によって標準条件で接着した場合とともに図5に示した。硬化剤添加量5部、圧縮時間10分で接着しても、TP-111、PI-127ともに標準条件の場合と同等の接着性能を示し、D-33と比べても同等以上の接着性能を示すことが明らかになった。しかし、圧縮時間をさらに短く（5分）するとPI-127の接着力及び木破率は10分間圧縮した場合の1/2

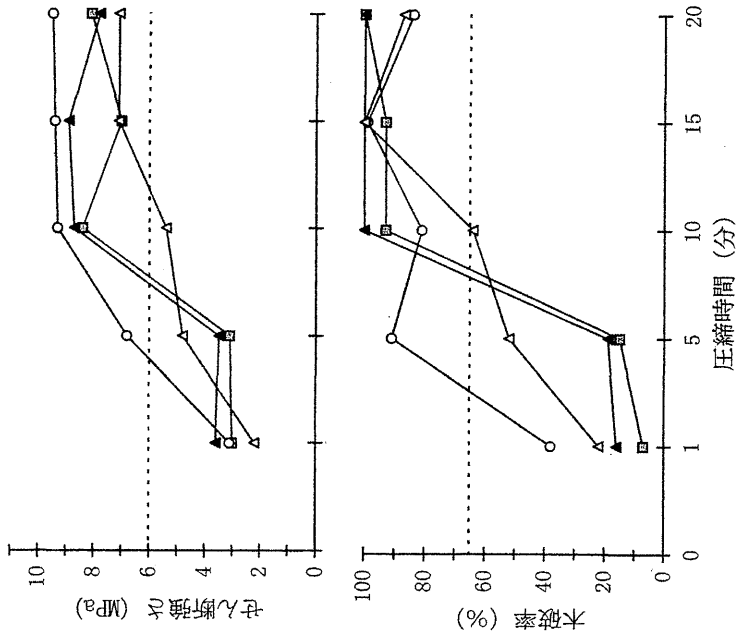


図4. 圧縮時間と硬化剤添加量がせん断強さ及び木破率に及ぼす影響 (PI-127)

- 5部
- 10部
- ▲— 15部
- JAS基準値

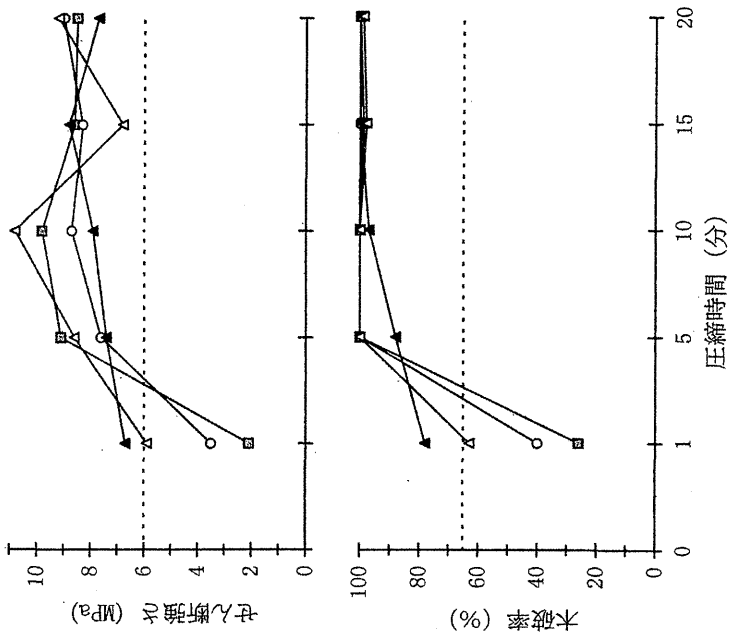
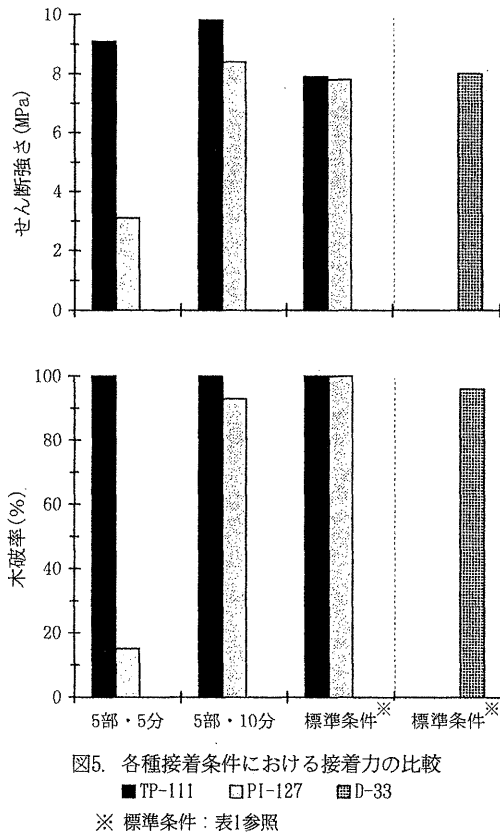


図3. 圧縮時間と硬化剤添加量がせん断強さ及び木破率に及ぼす影響 (TP-111)

- 5部
- 10部
- ▲— 15部
- JAS基準値

以下に低下した。これらの結果より、TP-111はPI-127に比べても短時間の圧縮で接着力が高く、初期接着性能が非常に優れていることが分かった。



接着剤は、その主剤となるポリビニルアルコールのような水性高分子の水酸基にイソシアネート基が反応して分子間架橋を生じ、そのために優れた耐水接着性能を発揮すると考えられている

(1)。架橋により水性高分子は不溶化するが、硬化後の残存する親水性の水酸基が水に対する接着層の膨潤の原因となる。従って、架橋密度と残存水酸基量により耐水化の程度が定まると考えられるため、耐水接着性能に優れた接着剤といえども硬化剤添加量が少ないと耐水性が劣り、接着耐久性に影響を及ぼしているものと考えられる (7)。

これらの結果から、耐久性能の面から見ても、TP-111はPI-127に比べて圧縮時間を短くして接着した場合でも耐久接着性能が優れており、硬化剤の添加量、圧縮時間も標準 (15部, 30分間) より減少させても基準接着性能を維持することが可能であると考えられる。TP-111の場合にJASに規定する基準値以上の接着性能を発揮する最少硬化剤添加量と最短圧縮時間は表2に示すようになる。すなわち標準より硬化剤添加量を10部減少させ、圧縮時間を20分短縮しても、接着力は標準の場合より高い値を示し、安定した接着性能を示すことが認められた。

(2) 耐久接着性能

耐久接着性能を検討するための浸せき及び煮沸はく離試験の結果を図6, 7に示す。TP-111の浸せきはく離試験では1分の圧縮時間ではJASの基準値 (浸せき: 10%, 煮沸: 5%) に不適合なはく離が見られたが、5分以上の圧縮ではほとんど見られなくなった。煮沸はく離試験では浸せきはく離試験に比べて1分間の圧縮でははく離の程度が大きく、5分の圧縮でも硬化剤添加量5部の場合にはく離が見られた。PI-127ではいずれのはく離試験においても5分の圧縮でもはく離が大きく見られた。さらに浸せきはく離試験においては10分の圧縮でも硬化剤添加量5部においてJASの基準値に不適合なはく離が見られた。このようなはく離が生ずる場合は常態接着力が基準値に達していても、耐久接着性能が不十分であることを表している。すなわち、硬化剤添加量が少ない場合には硬化が不充分であったり、不均一であったりすることが多く、硬化した接着剤層が高温に暴露された場合などには劣化が大きくなる。

一般に水性高分子-イソシアネート系接

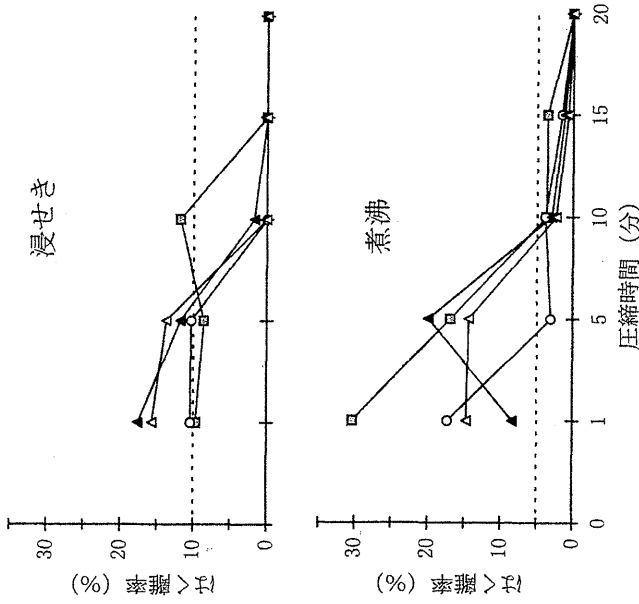


図7. 圧縮時間と硬化剤添加量がはく離率に及ぼす影響 (PI-127)
 □—5部 ○—10部 ▲—15部
 ◆—30部 JAS基準値

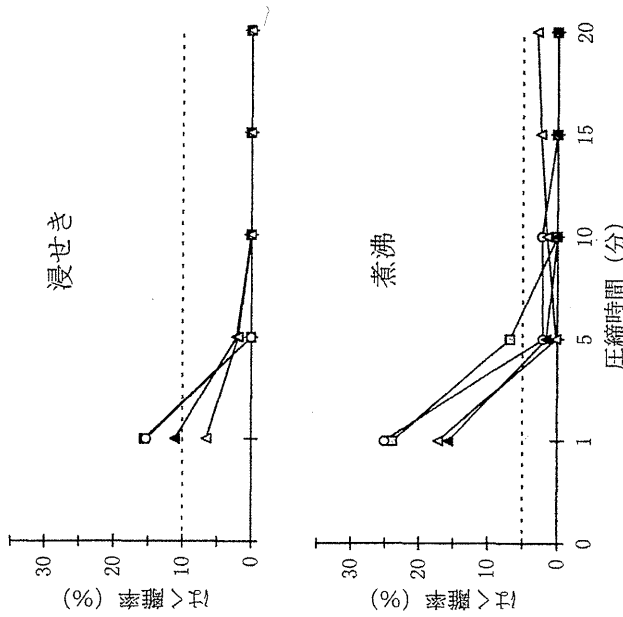


図6. 圧縮時間と硬化剤添加量がはく離率に及ぼす影響 (TP-111)
 □—5部 ○—10部 ▲—15部
 ◆—30部 JAS基準値

表2 TP-111の標準使用方法と硬化剤最少添加量及び最短圧縮時間における接着力の比較

	硬化剤添加量	圧縮時間	接着力
標準	15部	30分	7.9MPa
短縮	5部	10分	9.8MPa
差	10部	20分	

IV 結 論

集成材用の水性高分子-イソシアネート系接着剤 (TP-111) について、その硬化特性、硬化物物性と接着性能を同系の一般木工用 (PI-127) 及びレゾルシノール系接着剤 (D-33) と比較検討した。特に、硬化剤添加量及び圧縮時間を標準条件より減少あるいは短縮した場合の影響について検討し、次のような結論が得られた。

1) 水性高分子-イソシアネート系接着剤はレゾルシノール系に比べて相対剛性率 (GR) が最大値に達する速度が速く、硬化が速い接着剤である。そして、硬化剤の添加量による影響はD-33よりTP-111の方が少なく、さらにPI-127では一層少なかった。

2) 硬化物物性はD-33の標準条件の場合には高温域においてもほとんど変化しなかったが、TP-111, PI-127はいずれの硬化剤添加量においても貯蔵剛性率 (G') 及び損失剛性率 (G'') がともにガラス転移温度以上で急激に低下し、耐熱性に乏しいことを示した。しかし、その低下割合は硬化剤添加量が多くなるほど少なかった。また、TP-111とPI-127の G'' の低温域のピークの現れる温度は硬化剤添加量によってTP-111は高温側に、PI-127は低温側に若干シフトした。

3) 常態接着性能についてはTP-111では圧縮時間5分以上で全ての硬化剤添加量でJASの基準値以上の接着力、木破率を示し、添加量による差はほとんど認められなかった。しかし、PI-127では基準値以上の接着力、木破率を發揮するためには15分以上の圧縮時間が必要であり、硬化剤添加量による差も大きかった。

また、耐久接着性能については、TP-111では全ての硬化剤添加量で10分以上の圧縮時間の場合に浸せき及び煮沸はく離がJAS基準値以上であったが、PI-127では15分以上の場合に限られた。

4) TP-111を用いた場合、標準条件より硬化剤添加量を10部減少し、圧縮時間を20分短縮して接着した場合でもJAS基準値以上の接着性能が得られるため、この条件によって効率的な集成材製造が可能で生産性を向上させることが明らかになった。

謝 辞

本研究の一部は銘建工業 (株) との共同研究の成果を含む。本研究にあたり、被着材を提供して戴きご協力戴きました銘建工業株式会社、供試接着剤を提供して戴きました大鹿振興株式会社に深謝いたします。

引用文献

- (I) 井上大成・田村靖夫・桑子延照 (1982) 水性高分子イソシアネート系接着剤の最近の動

- 向. 木材工業47:302-305.
- (2) 前田豊・秦野恭典・上杉三郎 (1994) 水性高分子-イソシアネート系接着剤の粘弾性と高温下における接着特性. 木材工業49:413-417.
 - (3) 中村茂夫 (1985) Torsional Braid Analysis (TBA) の熱硬化性樹脂への応用. 熱硬化性樹脂6:26-38.
 - (4) 日本合板検査会 (財) (1996) 集成材の日本農林規格. 27pp.
 - (5) 滝欽二 (1987) 水性高分子-イソシアネート系接着剤 (I). 日本接着協会誌23:13-18.
 - (6) 滝欽二・倉知直人 (1988) 集成材用水性高分子-イソシアネート系接着剤 (APIレジン) の物性と接着性. 木材工業43:19-23.
 - (7) 富田文一郎 (1982) イソシアネート系接着剤. 木材工業37:16-17.
 - (8) 上杉三郎 (1996) 集成材の火災安全性. 木材工業51:50-54.
 - (9) 山田雅章・滝欽二 (1988) 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24:1-7.