

# ポリビニルアルコールを添加したレゾルシノール樹脂接着剤の耐水性

本多 琢 己

Fracture Toughness and Gluing Durability of Polyvinyl Alcohol/Phenol-Resorcinol Formaldehyde Adhesives

Takumi HONDA

**Summary :** Fracture toughness of the mode I ( $G_{IC}$ ) of Double-cantilever beams (DCB) specimens which is bonded with the phenol-resorcinol formaldehyde (PRF) adhesives which added polyvinyl alcohol was measured. The effects of a wet treatment on the  $G_{IC}$  were investigated. Tendency of change of  $G_{IC}$  differed depending upon the additional parts of polyvinyl alcohol. Namely, no changes of  $G_{IC}$  was observed on the adhesives added a small amount of polyvinyl alcohol in cold water soaking, warm water soaking and boiling, which showed good water resistivity. However, the  $G_{IC}$  values of the adhesives added on 15 parts or more of polyvinyl alcohol decreased significantly in boiling, and the water resistivity was affected. Because the effects of polyvinyl alcohol softening and partially deterioration of the gluelines affected the  $G_{IC}$ . Furthermore, the wet treatment of the adhesive containing isocyanate compound reduced  $G_{IC}$  to a modest level, and a substantial level of water resistivity could be attained

**要旨 :** ポリビニルアルコールで変性したフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤を用いて2重片持ち梁試験片を作製し、Mode I の破壊靱性( $G_{IC}$ )を測定した。この接着剤の耐水性を  $G_{IC}$  の変化から追求した。ポリビニルアルコールの添加量によって  $G_{IC}$  の傾向が異なった。すなわち、少量のポリビニルアルコールで変性した接着剤は、冷水浸漬、温水浸漬、煮沸処理において  $G_{IC}$  の著しい変化が見られず良好な耐水性を示した。しかしポリビニルアルコールが15部以上の接着剤では、煮沸処理において  $G_{IC}$  が有意に低下し、耐水性に影響が出る。ポリビニルアルコールが軟化して接着層が部分的に劣化し、 $G_{IC}$  の大きさに影響を与える。一方、イソシアネートを含む接着剤では  $G_{IC}$  の低下はあまり見られない。

## 1 緒 言

一般的に構造用集成材の製造にはフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤や水性高分子-イソシアネート系樹脂接着剤が使用されている。両者の組成や硬化のメカニズムは異なっているものの、接着強さ(せん断接着力)に関してはほぼ同程度の値が得られる。ところが、接着層や被着体の変形を考慮した破壊靱性値では両者の間に顕著な差が認められ、フェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤の方が水性高分子-イソシアネート系樹脂接着剤よりも脆い性状を示す<sup>1)2)3)4)</sup>。さらに破壊靱性測定の際に接着層の亀裂進展挙動を詳細に観察したところ以下の知見が得られている<sup>1)4)</sup>。フェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤の破壊は脆性的挙動を示す。破壊荷重に達すると急激な荷重降下が起こり、ひずみエネルギーが一挙に解放される。破壊点以降の荷重-変形曲線は鋸歯状の様相を呈する。一方、水性高分子-イソシアネート系樹脂接着剤の破壊はやや延性的挙動を示す。

破壊点以降の荷重降下が抑止されるため破壊がゆるやかに進展し、ひずみエネルギーも徐々に解放される。破壊点以降の荷重-変形曲線にはプラトーの部分が多く出現する。

このように接着系の破壊荷重がたとえ同じであっても、破壊開始時点までのエネルギー吸収量や、最終的な破壊に至るまでのプロセスは異なることがある。実際の使用条件下では応力が集中しやすい端部や接合部などの領域に於いて接着層の開口を伴いながら破壊が進むと考えられる。そのためフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤に見られる脆性的な破壊挙動は好ましくない。

これまで、フェノール樹脂やレゾルシノール樹脂をポリビニルアルコールなどの熱可塑性樹脂で変性すると破壊靱性を効率良く改良できることが報告<sup>3)2)4)</sup>されている。変性方法は、主にポリビニルアルコールを混合するタイミングによって二つに区分される。すなわちポリビニルアルコールを反応過程で混入するか、あるいは充填剤のように接着作業直前に混合するかである。後者の場合、ポリビニルアルコールが主剤中に分散した状態で存

Table 1. Test conditions.

Tests	Test procedures
I Normal test	58% RH 3weeks
II Cold water soaking/dry test	58% RH 3weeks → 20°C cold water 6hrs → 40°C 18hrs dry → air dry
III Cold water soaking/dry test	58% RH 3weeks → 20°C cold water 24hrs → 60°C 24hrs dry → air dry
IV Hot water soaking/dry test	58% RH 3weeks → 60°C hot water 3hrs → 60°C 3hrs dry → air dry
V Boil and dry test	58% RH 3weeks → boiling water 5hrs → 20°C cold water 1hr → 60°C 20hrs dry → air dry
VI Boil and dry cycle test	58% RH 3weeks → boiling water 4hrs → 60°C 20hrs dry → boiling water 4hrs → 60°C 2hrs dry → air dry

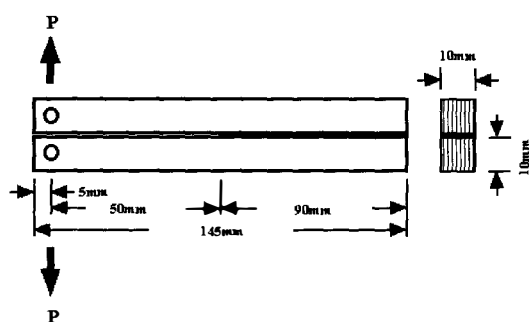


Fig. 1 Sample geometry of double-cantilever beam.

在しているため接着耐水性に不安が残る。しかし接着耐水性に関しては検討されていない。

そこで本研究では、ポリビニルアルコール添加のフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤の接着耐水性について、耐水性試験におけるモード I 破壊靱性値の変動から検討した。

## 2 実 験

### 2.1. 試験片の作製

被着体としてカラマツ材を用いた。気乾比重 0.56～0.63、平均年輪幅 1.6 mm、晩材率 30%程度であった。試験体の形状は Fig.1 のごとくで、板目面の繊維方向が荷重に対して converging になるように組み合わせ、柎目接着とした。接着層は荷重点から 50 mm～140 mm の間で、塗布量は 250 g/m<sup>2</sup>とした。被着体の両端にテフロンシートを挿入し一定の接着層厚さを得た。圧縮圧 10 kgf/cm<sup>3</sup>、室温で 24 hr 硬化させた。

### 2.2. 接着剤

以下に使用した接着剤を示す。

PRF：市販のフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤をそのまま用いた。硬化剤にパラホルムアルデヒドを 15 部、ヤシ殻を主体とした増量剤を 10 部添加した。

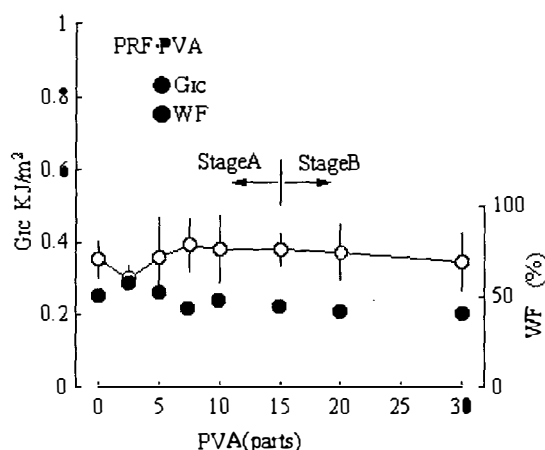


Fig. 2 Effect of amount added PVA on Fracture toughness ( $G_{IC}$ ) and wood failure (WF) of phenol-resorcinol formaldehyde resin adhesive bonds.

PRF·PVA：PRF（増量剤未添加）に対して 15% の PVA (D.P.=2,000) 水溶液を添加した。たとえば PRF に対して PVA を 7.5 部 (固形分) 添加したものを PRF·PVA<sub>7.5</sub> のように記す。

PRF·PVA·I：15% の PVA (D.P.=1,500) 水溶液をイソシアネート (トルエンで 75% に希釈) 溶液で強化 (20 部添加) し、これを PRF (増量剤未添加) に対して 20 部添加した。

### 2.3. 接着試験

DCB (2 重片持ち梁) を一条件につき 10 個作製し、引張速度 5 mm/min で荷重-開口変位曲線を記録した。破壊靱性  $G_{IC}$  は佐々木<sup>5)</sup>らの考案した式を用いて算出した。定数は高谷<sup>6)</sup>らの報告を参考にした。各耐水性試験の条件を Table.1 に示す。

## 3 結 果

### 3.1. PRF·PVA 接着剤の $G_{IC}$

既報<sup>4)</sup>ではあるが Fig.2 に PRF·PVA 接着剤の PVA

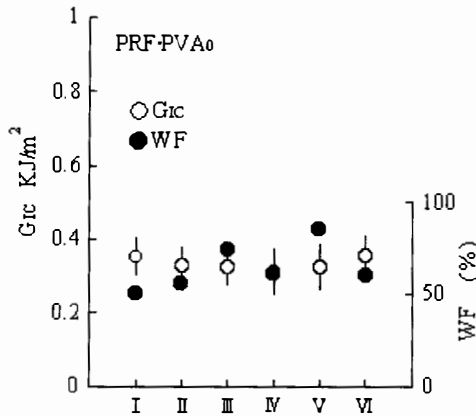


Fig. 3 Fracture toughness ( $G_{1c}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA (0 parts).

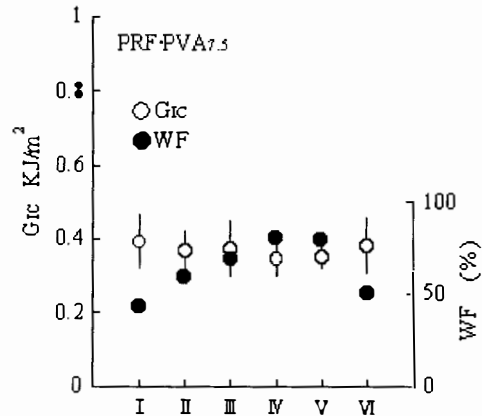


Fig. 6 Fracture toughness ( $G_{1c}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA (7.5 parts).

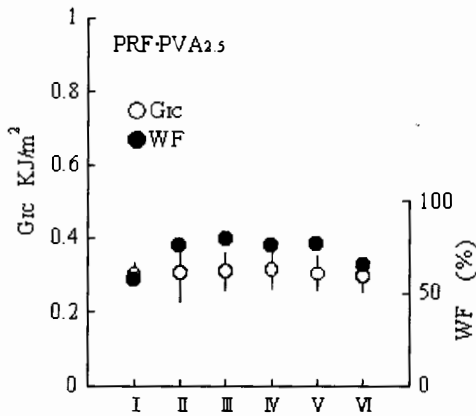


Fig. 4 Fracture toughness ( $G_{1c}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA (2.5 parts).

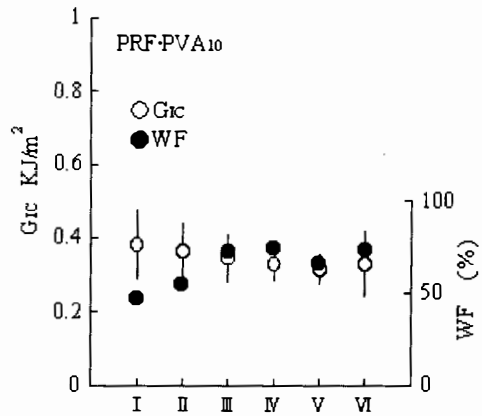


Fig. 7 Fracture toughness ( $G_{1c}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA (10 parts).

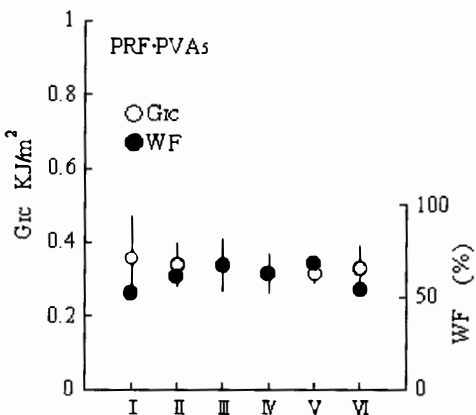


Fig. 5 Fracture toughness ( $G_{1c}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA (5 parts).

の部数に対する破壊靱性  $G_{1c}$  (○) と木破率 (●) の変化を再掲した。 $G_{1c}$  は PVA 7.5 部で最大値  $0.393 \text{ KJ/m}^2$  に達する。そこからさらに PVA の部数を増加すると  $G_{1c}$  は緩やかに減少し、PVA 30 部で  $0.345 \text{ KJ/m}^2$  とな

る。このように PRF 接着剤に対して少量の PVA の添加は  $G_{1c}$  を効率良く改良する。

### 3. 2. PRF・PVA 接着剤の耐水性試験

Fig.3-Fig.7 に PVA を 0~10 部の範囲で添加した接着剤の Table.1 に示す各処理に対する  $G_{1c}$  (○) と木破率 (●) を示す。Fig.3 は PRF・PVA<sub>0</sub> 接着剤の場合で、 $G_{1c}$  は I の処理で  $0.353 \text{ KJ/m}^2$ 、耐水処理では  $0.312 \sim 0.345 \text{ KJ/m}^2$  である。Fig.4 は PRF・PVA<sub>2.5</sub> 接着剤の場合で、 $G_{1c}$  は I の処理で  $0.303 \text{ KJ/m}^2$ 、耐水処理では  $0.299 \sim 0.316 \text{ KJ/m}^2$  である。Fig.5 は PRF・PVA<sub>5</sub> 接着剤の場合で、 $G_{1c}$  は I の処理で  $0.357 \text{ KJ/m}^2$ 、耐水処理では  $0.314 \sim 0.337 \text{ KJ/m}^2$  である。Fig.6 は PRF・PVA<sub>7.5</sub> 接着剤の場合で、 $G_{1c}$  は I の処理で  $0.393 \text{ KJ/m}^2$ 、耐水処理では  $0.346 \sim 0.381 \text{ KJ/m}^2$  である。Fig.7 は PRF・PVA<sub>10</sub> 接着剤の場合で、 $G_{1c}$  は I の処理で  $0.381 \text{ KJ/m}^2$ 、耐水処理では  $0.315 \sim 0.364 \text{ KJ/m}^2$  である。いずれの接着剤においても各処理に対して  $G_{1c}$  の変化が少

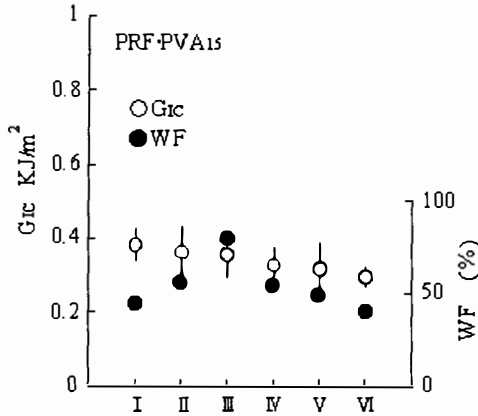


Fig. 8 Fracture toughness ( $G_{IC}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA (15 parts).

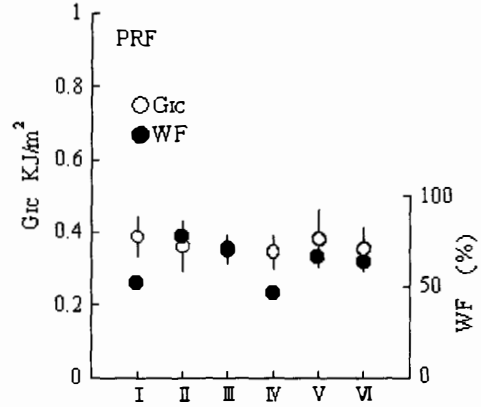


Fig. 11 Fracture toughness ( $G_{IC}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde resin adhesive.

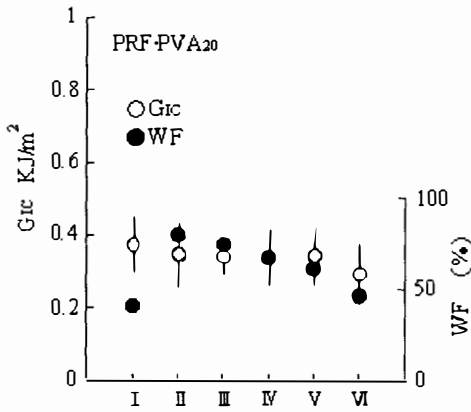


Fig. 9 Fracture toughness ( $G_{IC}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA (20 parts).

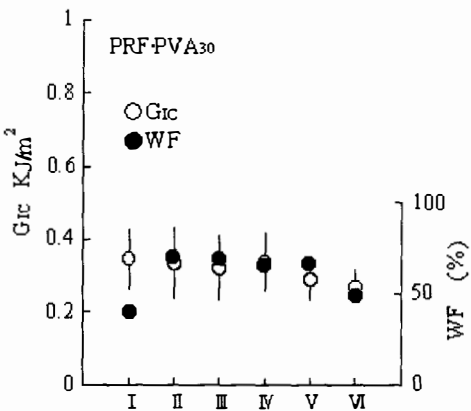


Fig. 10 Fracture toughness ( $G_{IC}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA (30 parts).

なく、処理 I に対して有意な差を生じない。

Fig.8 に PVA を 15 部添加した接着剤の Table.1 に示す各処理に対する  $G_{IC}$  (○) と木破率 (●) を示す。I の処理に対して V、VI の処理で  $G_{IC}$  の間に有意な差

( $P < 0.05$ ) が認められ、VI の処理で最小の  $0.293 \text{ KJ/m}^2$  となる。Fig.9 に PVA を 20 部添加した接着剤の Table.1 に示す各処理に対する  $G_{IC}$  (○) と木破率 (●) を示す。I の処理に対して VI の処理で有意な差 ( $P < 0.05$ ) が認められ、 $G_{IC}$  は最小の  $0.291 \text{ KJ/m}^2$  となる。Fig.10 に PVA を 30 部添加した接着剤の Table.1 に示す各処理に対する  $G_{IC}$  (○) と木破率 (●) を示す。I の処理に対して V、VI の処理で有意な差 ( $P < 0.05$ ) が認められ、 $G_{IC}$  は VI の処理で最小の  $0.270 \text{ KJ/m}^2$  となり、I の処理と比べて 20% 以上の減少である。

### 3. 3. PRF 接着剤の耐水性試験

Fig.11 に PRF 接着剤の Table.1 に示す各処理に対する  $G_{IC}$  (○) と木破率 (●) を示す。通常、この接着剤の配合のように充填剤を含んだ形で集成材に使用される。 $G_{IC}$  は I で  $0.388 \text{ KJ/m}^2$ 、また各処理に対しても  $0.349 \sim 0.381 \text{ KJ/m}^2$  が得られ、処理による変動は比較的少ない。しかし VI の処理では有意差が認められる ( $P < 0.05$ )。

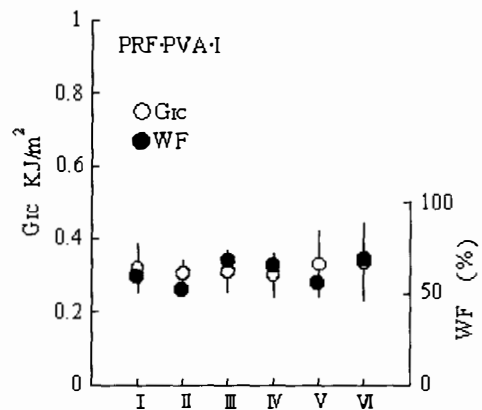


Fig. 12 Fracture toughness ( $G_{IC}$ ) and wood failure (WF) of DCB bonded with phenol-resorcinol formaldehyde/PVA/Isocyanate.

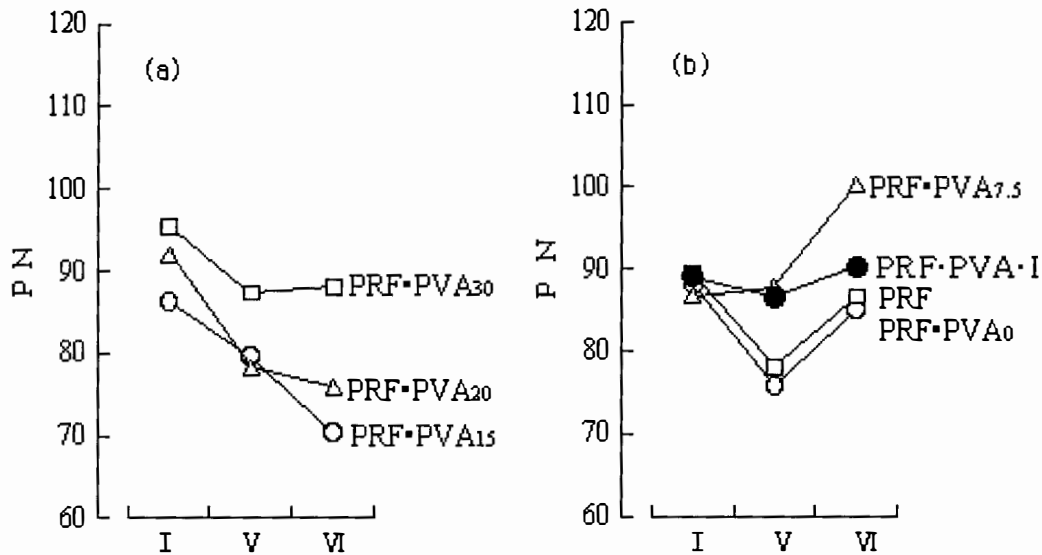


Fig. 13 Fracture load (P) of DCB bonded with various adhesives in test I, V, VI.

### 3. 4. PRF·PVA·I 接着剤の耐水性試験

Fig.12 に PRF·PVA·I 接着剤の Table.1 に示す各処理に対する  $G_{IC}$  (○) と木破率 (●) を示す。 $G_{IC}$  は I の処理で  $0.319 \text{ KJ/m}^2$  であり、先の PRF·PVA 接着剤や PRF 接着剤のそれと比べても 10% ほど低い。I に対して有意な差が認められる処理は無く、各処理に対して安定な  $G_{IC}$  を示す。

## 4 考 察

PRF·PVA·I 接着剤の破壊靱性試験において、荷重が限界に達した以降の荷重-変形曲線の形状は、PVA を含まぬ時に鋭利であったのが、15 部以上で鈍化する。また、PVA が 15 部以上の接着剤において、 $G_{IC}$  が I の処理に対して有意な差を生ずる処理が出現する。PRF·PVA·I 接着剤の  $G_{IC}$  はいずれの部数においても変動が大きいこと、また各部数間をさらに細分化した上で調べてみる必要もあるが、今回の実験結果から PRF·PVA 接着剤の特性は、PVA がおよそ 15 部前後で変化すると言える。そこで便宜上、Fig.2 に示したように PVA の部数によって 15 部以下をステージ A、15 部以上をステージ B に区分した。ステージ B に属する PRF·PVA<sub>15</sub>、PRF·PVA<sub>20</sub>、PRF·PVA<sub>30</sub> 接着剤においては、I の  $G_{IC}$  に対して V、VI の処理で有意差を生ずる。Fig.13 に I、V、VI の処理について各接着剤の限界荷重を示す。図の(a)はステージ B の場合で、図の(b)はステージ A のうち PVA が 0 部、7.5 部の接着剤、PRF 接着剤及び

PRF·PVA·I 接着剤の場合である。(a)グループでは I に対して V、VI の処理で P が大きく減少している。耐水処理によって被着体の膨潤・収縮率に比例する応力が接着層に発生する。ここで処理中の R 方向の最大膨潤率は、V 及び VI の処理で約 2.6% であり、その他の処理の 0.7%~1.7% に比べて大きい。このことから  $G_{IC}$  や P の減少は被着材のみでなく接着層の変化の影響を受けていると考えられる。また V 及び VI の処理中の最大含水率は 60%~80% にも達する。PVA は吸湿性に富むため、PVA の部数が多くなると接着層の軟化の影響が顕著になってくると考えられる。一方、(b)グループでは V の処理で P が減少するものの  $G_{IC}$  に有意差を生じるほどではない。接着層の変化は比較的少ないと考えられる。このグループでは変形量の増加が P の減少を相殺しているのかもしれない。

PRF·PVA·I 接着剤は V の処理でも P がほとんど減少しない。イソシアネートによる補強効果は明白である。PVA とイソシアネートが反応し架橋構造を形成することで接着層が耐水化され、また、接着層の凝集力が増大して被着体界面付近の結合が強化されたと考えられる。この構成による接着剤では、混合比などを上手に選択すれば、PVA による  $G_{IC}$  の増加とイソシアネートによる耐水性の強化が期待できる。

## 5 結 言

フェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤を少量のポリビニルアルコールで変性すると、耐水性に影響

することなく  $G_{IC}$  が改良できることが分かった。

しかしポリビニールアルコールを 15 部以上含む接着剤においては、ポリビニールアルコールの軟化の影響が認められ、 $G_{IC}$  は処理後の乾燥でも回復しない。そのため湿潤状態の試片で測定した場合、ポリビニールアルコールの軟化および木材の剛性低下の相互作用が  $G_{IC}$  の大きさに影響を与えることが予想される。今後は、 $G_{IC}$  の変化を湿潤状態の試片でも検討する必要がある。また、イソシアネートを含む接着剤での補強が必要である。

## 文 献

- 1) 鈴木正治, A. P. Schniewind : 木材学会誌, 30, 60-67 (1984).
- 2) 鈴木正治, 岩切俊一 : 同上, 32, 242-248 (1986).
- 3) 本多琢己 : 第 43 回日本木材学会大会研究発表要旨集, p 287 (1993).
- 4) 本多琢己 : 山梨県森林総合研究所研究報告, 21, 17-22 (2000).
- 5) 佐々木光, P. F. Walsh : 材料, 26, 453-459 (1977).
- 6) 高谷政広, 浜田良三, 佐々木光 : 木材学会誌, 30, 124-138 (1984).