(昭和43年9月2日 受理)

長 尾 留 美 香*

要 旨 トランス-ポリクロロブレン (ネオプレンWHV)を用い、ラワン材を被接着系として、接着力試験条件の変化が、接着力に及ぼす影響を知るために、実験を行なった。

その結果、トランス-ポリクロロブレン-ラワン材接着系の接着に関して、その接着力に著しい影響を及ぼす試験条件とそうでないものとを区別し、各試験条件の一定値を定めることができた。

1. 序

接着という現象は、それを成立させる条件の数が、非常に多く、定量の方法も煩雑なために、広範囲にデータを集めて、接着物質の接着力を比較することは、ほとんどの場合に、不可能である。この困難は、接着物質の種類によって、接着条件を変えないと、接着自体が不可能になることにもよるが、同じ種類の接着物質の接着力を、異なる条件のもとで比較するという、狭い範囲の比較においては、接着力試験条件自体が、接着力に与える影響が明確でないために、比較が不可能である場合が多い。

本実験では、重ね合わせ法による接着力試験条件を、15種類にしぼり、その中の定性および定量が可能な条件を、可能な範囲で変化させ、それらが、接着力に与える影響を知ることが目的とした。

2. 実 験

2.1 試験

実験に供された接着剤固体原料は、トランス-ポリクロロブレンである。これは、E. I. du Pont 社で合成されたネオプレン WHV (以下 WHV) で、素練りはもちろん橋かけその他の操作を一切加えない状態で使用した。実用上では、最も有利な条件で用いられることが必要なので、原料の組成や構造がかけられるが、本実験の場合には、接着剤の組成をかねて接着力を比較するのではなく、接着力試験条件が接着力に及ぼす影響を知ることが目的であるから、接着力試験条件をできるだけ単純化すべきであり、したがって接着剤の組成もできるだけ単純

にすべきである。X線回折粉末図形をみると、WHVは常温で、AD, AC よりは低く、W. WRT よりは高い、中程度の結晶化度をもつネオプレンであることがわかる。結晶化度は、トランス-1, 4 結合の純度の関数であると考えられる。WHV のムーニー粘度は 100°C で 110 である。これを常温で溶解して、全量約 100 g の溶液を作り、接着剤として使用した。表 1 に、設定した15種の接着力試験条件の内容を説明する。

各概要を説明すると、次のようである。

A: まず、A₁ の溶液を作り、接着剤試料を調整する。

B: 接着剤試料を、被接着系である 1 対のラワン材テストピースの被接着面に塗布する。

C: 溶媒蒸発のための時間をおいたのち、2 個のテストピースの被接着面を、圧力をかけてはり合わせる。

D: 接着された 1 対のテストピースの接着面を装置にかけて破壊し、破壊力-時間曲線の最大値を、そのまま接着力とした。

以上、A~D の操作は、常温、常圧、常湿下で行なわれたものである。

被接着系は、ラワン材を、直方体に切って、被接着面をなめらかにしたテストピースで、図 1 の左に示されるようである。図 1 の右に示すように、テストピース 2 個と接着剤固体とで、1 つの接着系を構成する。接着面積は、テストピースの 25×15 mm² の面に、木目に沿った 1 辺が 20mm の長さをもつ、20×15mm² の長方形とした。残りの 5×15mm² の余白は、接着の際に、互いに重ならないようにし (lap joint)、破壊力を 木目に平行にかける。このとき、接着系の一方のテストピースは、装置の支持台に固定され、支持台からはみでた他方のテストピースの接着面に垂直な面に、接着面に平行に破壊力をかける。

† 本報を「トランスポリクロロブレンのラワン材に対する接着力試験 (第 1 報)」とする。

* 東京工業大学 高分子工学科

表 1 重ね合わせ法接着力試験のために設定された試験条件

概 要	条 件	単 位	用 語	内 容
A 被接着剤と系	A_1	—	固体原料	接着剤の固体原料の種類 (1 種以上)
	A_2	—	液体原料	接着剤の液体原料の種類 (1 種以上)
	A_3	g/100 g	溶液濃度	A_2 100 g に対する A_1 の重量 (A_1 が混合物のときは, g/g/100 g, A_2 が混合物のときは, g/xg (100-x)g と記述)
	A_4	—	被接着系	被接着系の種類 (2 種以下)
	B_1	—	塗布法	接着剤を, A_4 の被接着面に塗布する方法 (指塗り, スプレー塗りなど)
B 塗布	B_2	g/cm ²	塗布量	単位接着面積当りに塗布する接着剤の量 (本実験では, 定量を行わず, 一定適量を, 目分量で塗布した)
	B_3	cm ²	接着面積	接着面積 (=被接着面積の半分) およびその形
	B_4	—	塗布情況	片面塗布 (被接着面の片側だけに接着剤を塗布) および両面塗布 (被接着面全体に接着剤を塗布) の区別
	B_5	個	試験回数	同一条件のもとに繰り返される試験の回数 (使用されたテストピースの対の数)
	B_5	個	試験回数	同一条件のもとに繰り返される試験の回数 (使用されたテストピースの対の数)
C 接着操作	C_1	min	溶媒蒸発時間	塗布された接着剤中の A_2 が蒸発するために必要な 時間
	C_2	mm/min	圧力負荷速度	接着面にかかる圧力の速度
	C_3	kg/cm ²	圧力	単位接着面積当りにかける圧力
	C_4	min	圧力負荷時間	接着面に圧力をかけておく時間
D 破壊	D_1	min	接着後経過時間	接着操作終了後から破壊までの放置時間
	D_2	mm/min	破壊力負荷速度	接着面にかかる破壊力の速度
	D_3	kg/cm ²	接着力	単位接着面積当りの破壊に要した力 (破壊力—時間曲線またはその微分曲線の最大値, 本実験では後者をとった)

図 1. 被接着系として用いられたラワン材テストピースおよびその重ね合わせ接着系 (単位: mm)

接着系の破壊は, 接着界面でおこることはまずなく, 接着剤の固体内でおこるか被接着系内でおこる。前者の場合には, 接着剤固体の cohesive force (凝集力) を測定しているようにみえるが, 接着剤固体の薄層が, 被接着系に接着している上で測定される cohesive force は, 純粋な cohesive force ではあり得ないので, 本論文では, 破壊が接着剤固体内で cohesive に行なわれていても,

その破壊力を, adhesive force (接着力) と呼ぶことにする。

2.3 装置

接着力測定装置には, 島津製作所^(株)製造の, 万能試験機 RS 型を用いた。この装置は, 負荷速度を, 1~260 mm/min の範囲で変えることができ, 0.1~2000kg の力を負荷または測定することができる。

3. 結果と考察

3.1 接着操作 (C) および破壊 (D) に関する試験条件の決定

表2に、実験条件および実験結果の範囲を示した。図2～9に、実験1～7の結果を示す。

図2は、他の条件を固定し、条件 D_2 (破壊力負荷速度) を変数に取った場合の接着力である (実験1)。接着力は、条件 D_2 が小さい範囲では、 D_2 に比例するが、 D_2 の増大に伴って、最大値を示し、次に減少する。接着力が最大値を示す D_2 の領域は、広いので、この区間で、

実験が最もやりやすい D_2 の値をとり、矢印のように、58mm/min とした。

図3、4は、実験2の結果である。実験1で、条件 D の値を決めたので、これを用い、条件 D_1 (接着後経過時間) を変数に取った。 D_1 を対数で目盛ったのが、図3、 D_1 の小さい範囲を、真数で目盛ったのが、図4である。 D_1 の一定値を決めるためには、接着力が最大値を示す D_1 を採択するのが望ましいが、その領域では、 D_1 の値が大きすぎて、実験が困難になるので、矢印の位置に $D_1=60$ min と決めた。

以下同様にして、実験3～6を行なった。その結果、

表2 実験条件および実験結果の範囲

条件 単位 実験	A_1	A_2	A_3 g/100g	B_1	B_2 個	C_1 min	C_2 mm/min	C_3 kg/cm ²	C_4 min	D_1 min	D_2 mm/min	変 数		$D_{3min} \sim D_{3max}$	
												範 囲	単 位	kg/cm ²	
1	WHV		15	両面	6	15	17	10	瞬間	60	変数	1～260	mm/min	0.9	2.3
2	"	"	"	"	8	"	"	"	"	変数	58	0～60×24×30	min	1.4	7.4
3	"	"	"	"	5～8	"	"	"	変数	60	"	瞬間～60	"	1.6	3.6
4	"	"	"	"	3～9	"	"	変数	瞬間	"	"	0.1～52.9	kg/cm ²	0.4	5.1
5	"	"	"	"	3～6	"	変数	10	"	"	"	1～260	mm/min	1.5	2.5
6	"	"	"	"	5～12	変数	27	"	"	"	"	2～120	min	0.1	3.6
7	"	"	"	片面	5～12	変数	"	"	"	"	"	0～90	"	0.0	0.3
8-1	WHV	変数	15	両面	17～24	30	27	10	瞬間	60	58	5 (環状化合物)	種	0.8	3.9
8-2	"	変数	10	"	24～36	"	"	"	"	"	"	7 (塩素誘導体)	"	0.4	4.3
8-2-1	"	CH ₂ Cl ₂	"	"	12～13	変数	"	"	"	"	"	0～60	min	0.6	4.2
8-2-2	"	CHCl ₃	変数	"	15～24	30	"	"	"	"	"	2～10	g/100g	0.4	3.0
8-2-3	"	CH ₂ Cl	変数	"	16～24	"	"	"	"	"	"	2～10	"	0.6	3.5
9-1	WHV		10 / 40/60	両面	7～8	変数	"	"	"	60	"	0～60	min	3.3	5.0
9-2	"	"	"	"	7～8	30	"	"	"	変数	"	0～180	"	3.5	4.9
9-3	"	"	変数	"	8	"	"	"	"	60	"	10 / 100/0～10 / 0/100	g / g/g	3.5	4.5
10-1	WHV		10 / 80/20	両面	7～8	変数	"	"	"	60	"	0～60	min	2.6	3.7
10-2	"	"	"	"	8	30	"	"	"	変数	"	0～180	"	3.0	3.7
10-3	"	"	変数	"	8～16	"	"	"	"	60	"	10 / 100/0～10 / 0/100	g / g/g	0.0	4.2
11-1	WHV	CH ₂ Cl ₂ / n-ヘキサン	10 / 80/20	両面	8	変数	"	"	"	60	"	0～60	min	4.0	4.4
11-2	"	"	"	"	8	30	"	"	"	変数	"	0～180	"	3.1	4.2
11-3	"	"	変数	"	8～31	"	"	"	"	60	"	10 / 100/0～10 / 0/100	g / g/g	0.0	4.1
12-1	WHV		15 / 50/50	両面	3～4	変数	"	"	"	60	"	0～60	min	0.5	2.6
12-2	"	"	"	"	3～4	30	"	"	"	変数	"	0～180	"	0.6	1.4
12-3	"	"	変数	"	4～10	"	"	"	"	60	"	15 / 100/0～15 / 0/100	g / g/g	0.7	2.8
13-1	WHV	酢酸エチル /	15 / 50/50	両面	3～4	変数	"	"	"	60	"	0～60	min	1.4	2.6
13-2	"	"	"	"	3～4	30	"	"	"	変数	"	0～180	"	1.4	2.8
13-3	"	"	変数	"	4～10	"	"	"	"	60	"	15 / 100/0～15 / 0/100	g / g/g	0.0	2.4
14	1)	WHV	工業用トルエン	15	両面	5	30	"	"	60	"			3.6	
	2)	"	"	20	"	5	"	"	"	"	"			2.9	
	3)	国産M-120	"	15	"	5	"	"	"	"	"			3.5	
	4)	"	"	20	"	5	"	"	"	"	"			4.3	
	5)	WHV	工業用ジクロルメタン	8	"	8	"	"	"	"	"			3.6	
	6)	"	"	10	"	8	"	"	"	"	"			4.5	
	7)	国産M-120	工業用トルエン/工業用ジクロルメタン	8 / 97/3	"	5	"	"	"	"	"			4.0	
	8)	"	"	10 / 96/4	"	5	"	"	"	"	"			4.0	

A_1 : ラワン/ラワン, B_1 : 指塗り, B_2 : 目分量で一定適量, および B_3 : $2 \times 1.5 \text{ cm}^2$.

図 2

図 3

図 4

図 5

図 2～9 試験条件, B_4 , $C_1 \sim C_4$, D_1 および D_2 のおのおのと接着力の関係

6つの条件, $C_1 \sim C_4$, D_1 および D_2 の一定値を表 3 のように決定した。

表 3 または図 9 に示したように, 実験 7 は, B_4 を片面塗布とした場合で, この際に得られる接着力は, B_4 を両面塗布にした場合に得られる接着力の約 1/10 である。

3.2 条件 A_2 (液体原料) の効果

3.2.1 単一液体 実験 8～13 は, 条件 A_2 が接着力に及ぼす影響を調べたものである。このうち, 各 1 種類の A_2 を用いた測定を, 実験 8 で行ない, 図 10, 11 にその結果を示した。 A_2 として, 実験 8-1 では, 環状化合物を, 実験 8-2 では, 塩素誘導体を用いた。後者は, 実験 8-2-1～8-2-3 で, 予備実験を行ない, 条件 A_3 (溶液濃度) と C_1 (溶媒蒸発時間) とを決めた。

図 6

図 7

図 8

図 9

図 11 (実験 8-2-2, 8-2-3) からわかるように, 接着操作が可能で, しかもあるていどの接着力を示

表 3 接着操作および破壊に関する試験条件の決定

条件	単位	決定値	決定値 $\times$ $100/D_{3max}$	$D_{3min} \sim$ D_{3max}	実験
B_4	—	両面塗布			
C_1	min	30	60%	0.1 3.6 kg/cm²	6
C_2	mm/min	27	100	1.5 2.5	5
C_3	kg/cm²	10	40	0.4 5.1	4
C_4	min	瞬間	50	1.6 3.6	3
D_1	min	60	30	1.4 7.4	2
D_2	mm/min	58	100	0.9 2.3	1
B_4	—	片面塗布			
C_1	min	5	100	0.1 0.3	7

C_2, C_3, C_4, D_1 および D_2 の決定値は, B_4 = 両面塗布の決定値をそのまま用いた。

図10, 試験条件 A_2 と接着力との関係

図11 試験条件 A_8 と接着力との関係

すのは、条件 A_3 のごく狭い範囲においてである。

図10(実験8-1, 8-2)では, テトラヒドロフラン, ベンゼンおよび1,1-ジクロル-2,2-ジクロルエタンを除く塩素誘導体を溶媒にすると, 大きな接着力が得られることがわかる。ただし, このことは, 各溶媒の沸点が異なるのに, 条件 C_1 (溶媒蒸発時間)を一定にし, 各溶媒の比重やWHVに対する溶解力が異なるのに, 条件 A_3 (溶液濃度)に一定値(ただし2種類)しか与えないというような限定された状況のもとでいえることである。また逆にいえば, 条件 A_3 を1つの値(ただし, 重量単位を用いた値)に統一できなかったために, 実験8-1の結果と8-2のそれとは, 比較ができないということにもなる。したがって, 別の統一条件のもとに, 実験を行なえば, 別の結果が得られるであろうと推定される。

3.2.2 混合液体 実験9～13は、条件A₂（液体原料）を各2種類づつ選択し、それらを混合した場合に、混合比が接着力に与える影響を調べたものである。実験8をもとにして、実験9～13に、それぞれ次のようなA₂の組み合わせの条件を与えた。すなわち、大きな接着力を与える環状化合物と大きな接着力を与える塩素誘導体との混合、大きな接着力を与える環状化合物と非溶媒との混合、大きな接着力を与える塩素誘導体と非溶媒との混合、小さな接着力を与える環状化合物と貧溶媒（メチルエチルケトン）との混合、および貧溶媒同志（酢酸エチル、メチルエチルケトン）の混合である。（非溶媒とは、固体を溶解しないもの、貧溶媒とは、常温で、固体

図12 混合された A_2 と接着力との関係

に變形を与える程度に作用し、高温で強力にかくはんして、はじめて固体を分散または溶解させることのできるような溶媒であるという意味で用いた。しかし、両者ともに、厳密な定量にしたがって区別をしたわけではない）各実験を行なうさいには、準備実験として、条件 A_2 の一定混合比のもとで、条件 C_1 （溶媒蒸発時間）および D_2 （接着後経過時間）を変数として接着力を測定し、 $C_1=30\text{min}$ および $D_1=60\text{min}$ が、5つのすべての実験に適することを確かめた。図12に、接着力を、 A_2 の混合比の関数として示す。これからわかるように、混合によって生じる特別な効果は存在せず、各溶媒は、その存在割合に応じて、接着力に寄与しているにすぎない。概して、良溶媒を用いれば、大きな接着力が得られ（実験9—3）、良溶媒に、40または20%（重量）以下の非溶媒を加えても、良溶媒の効果はそこなわれない（実験10—3および11—3）、（良溶媒とは、常温で、軽くかくはんすることにより、固体を難く溶解することのできる溶媒の意味に用いた。厳密な定量にしたがって表現しているわけではない）

3.3 粘度との関係

最後に、条件 $A_1 \sim A_3$ を適当に変えて、種々な粘度を

もつ溶液を調整し、粘度と接着力との関係を調べた（実験14）その結果を、図13に示す。

粘度は、リオン株式会社製作の回転粘度計（B型）を

図13 接着力と溶液の粘度との関係

用いて測定した。図13によると、接着力の変化する範囲は、約 1.5 kg/cm^2 であるのに、粘度は、これと全く無関係に、オーダーを異にして変わる。つまり、粘度と接着力に、一般的な関係はない。

図13の試料1)および6)は、ほぼ同じ粘度を示す。前者は、実験8—1の条件、 A_2 = トルエンの試料に、後者は、実験8—2の A_2 = ジクロルメタンの試料に対応する。実験8—1および8—2は、トルエンおよびジクロルメタンを A_2 としたときに、最も塗布の行ないやす

い A_3 (溶液濃度) を見つけてきめたものであるから、条件 A_3 の単位を、重量ではなく、粘度にしたほうが、 A_3 に普遍性を与えることができそうである。

4. 結 論

接着操作および破壊に関する試験条件、($C_1 \sim C_4$, D_1 , および D_2) のうち、最も接着力に強く影響するのは、 D_1 (接着後経過時間) であり、次が C_3 (圧力) である。条件 B_4 (塗布情況) の違いは、接着力にオーダーの違いを与える (図9)。

条件 A_2 (液体原料) を混合して用いても、特殊な効果は生じない。良溶媒 (常温で軽くかくはんすることにより固体を溶解する溶媒) を用いれば、大きな接着力えられる (図12)。

接着剤を調整するときには、条件 A_3 (溶液濃度) を広い範囲で変えることはできない。接着操作が不可能になるからである。接着操作を可能にする A_3 の範囲は狭くその中で最も大きな接着力を与える A_3 の範囲は、さらに狭い (図11)。

接着力は、接着剤溶液の粘度とは無関係である。接着力が3から 4.5 kg/cm^2 まで変化するとき、粘度はオーダーで変化し、しかも接着力の増加に対し全くランダムに変化するからである (図13)。

条件 A_3 (溶液濃度) の単位として、粘度を用いれば、重量を用いるよりも、 A_3 を普遍化できる可能性がある。

THE ADHESIVE FORCE OF TRANS-POLYCHLOROPRENES TO PLYWOOD MATERIAL

I. THE INFLUENCE OF THE ADHESIVE FORCE TEST CONDITIONS ON THE RESULTANT ADHESIVE FORCE

R. Nagao (Department of Polymer Engineering, Tokyo Institute of Technology)

The influence of the adhesive force test conditions on the resultant adhesive force was measured using a trans-polychloroprene as an adhesive and a plywood as an adherent.

It was clarified from the experiments which adhesive force test conditions could influence strongly the adhesive force. After this, the constant values necessary as the test conditions of the adhesive force in making generally a test of the adhesive force were determined.

☆

☆

☆