木材の接着性に及ぼすエポキシ樹脂の硬化剤の影響*

浜田 良三** 高谷 政広**

Effect of Hardner of Epoxy Resin on the Bonding Properties for Wood

by

Ryozo HAMADA and Masahiro TAKATANI

(Faculty of Agriculture, Kinki University, Osaka)

Using Triethyrenetetramine (TETA), *m*-Phenylenediamine (*m*-PDA) and polyamide (Versamide-140, V-140) as the hardners, three kinds of epoxy resin adhesives were prepared to examine the effect of constitution of resin-hardner systems on the bonding properties of epoxy resin adhesives for wood. The physical and mechanical properties of cured epoxy resin adhesives were affected by the kind and amount of hardners added. The bonding properties were also remarkably influenced by the mechanical properties and water absorbability of cured epoxy resin, and the excellent bonding strength and durability of adhesives having higher T_g and lower absorbing capacity were obtained when *m*-PDA hardner was used. On the contrary, in the case of TETA and V-140, the mechanical properties of adhesive films changed remarkably at 100°C and poor wood failure was observed. However, the bonding strength was retained well after boil and dry cyclic exposure.

(Received June 6, 1981)

キー・ワード：エポキシ樹脂，木材，接着

1 緒 言

エポキシ樹脂は主剤と硬化剤との組合せによって種々の特性をもつ接着剤を調製することができる。エポキシ樹脂は金属用接着剤として優れた特性が認められ、研究報告も多いが、木材接着での使用例が少く、性質も十分に解明されていない。

本研究では木材接着剤としてのエポキシ樹脂についての基礎的知見を得る目的から、主剤にビスフェノールA型エポキシ樹脂、硬化剤に脂肪族系、芳香族系およびポリアミド系の3種類のアミンを用いて、硬化剤／主剤の組合せと配合比が異なる接着剤を調製し、接着剤組成と硬化物の物性および接着強度との関係を検討することにした。

2 材料および実験方法

平均年輪幅2mmのカバヅ目心材を用い、幅2cm、長さ3cm、厚さ1cmの接着用試験片を作成した。

(1) エポキシ樹脂 下記の分子式で示されるビスフェノールA型エポキシ樹脂 (Epicote 828) を用いた。この樹脂のエポキシ当量は195、分子量は380である。

ただし、 n は0.1

(2) 硬化剤 3種類のアミン類を用いた。

トリエチレンテトラミン (TETA と略す)

分子量 146.2, アミン当量 24.4

m-フェニレンジアミン (*m*-PDA と略す)

分子量 108, アミン当量 27.0

ポリアミド (Versamid 140, V-140 と略す)

ダイマー酸と TETA との縮合物で、アミン価 375 のもの。

* 原稿受理 昭和55年12月4日

** 正会員 近畿大学農学部 東大阪市小若江

Table I. Gelation time and viscosity of epoxy resin adhesives used in the present experiments.

Hardner phr	TETA				V-140				m-PDA			
	8	10	12	15	30	50	75	100	8	10	12	15
Viscosity cp												
		58	42			225	200			106	97	
20°C												
40°C	31	8	6	5	56	65	62	50	18	13	10	8
Gel time min												
	55	50	46	42	80	60	85	85				
									45	35	30	15
40°C												
100°C

(3) 接着剤の調整 エポキシ樹脂に硬化剤を種々の配合比に混合して接着剤を調製した。Table I に接着剤処方側の主要なものを示す。

(4) 硬化物の作成 ガラス板上に厚さ約 1 mm のポリエチレンシートを貼りつけて所要寸法の型枠をつくり、接着剤を流し込んで硬化させた。硬化は TETA および V-140 を硬化剤とする樹脂では 40°C、m-PDA を硬化剤とする樹脂では 100°C の恒温器内に一昼夜放置した。硬化物の試験片寸法は、力学的試験用には幅 1 cm、長さ 8 cm、厚さ 0.1 cm の帯状シート、吸湿・吸水試験用には 5 cm × 5 cm × 0.02 cm のシートを作成した。

(5) 硬化物の力学的試験 接着剤硬化物の力学的性質を、動力学試験と引張試験とによって測定した。動力学試験にはレスカ社ねじり自由減衰型粘弾性測定装置を用いてねじり振子法による減衰振動から得られる減衰曲線より、下式を用いて剛性率 G および対数減衰率 α_r を求めた。帯状試験片の作成が困難な試験ではガラスブレードを用いて TBA 法により相対剛性率 G_r を測定した。

$$G = \frac{1}{q} K (\text{dyne/cm}^2) \quad (1)$$

ただし、 q は試料の形状因子
 K は試料の剛性係数

$$\alpha_r = \ln \frac{\theta_0}{\theta_1} = \ln \frac{\theta_1}{\theta_2} = \dots = \frac{1}{n} \ln \frac{\theta_0}{\theta_n} \quad (2)$$

ただし、 θ は振幅

$$G_r = \frac{1}{p^2} \quad (3)$$

ただし、 p は各測定点における周期 (sec)

また、引張試験では、動力学試験と同形状の試験片を用いて TCM/500 型万能引張試験機 (新興通信工業

(株)) により荷重速度 0.1 cm/min で、引張強度とヤング率をもとめた。

(6) 硬化物の吸湿・吸水試験 硬化物 (シート) を絶乾にしたのち、40°C の飽湿デシケター内での平衡吸湿率、および 24 時間水中浸せき (30°C、70°C、100°C) 後の吸水率を測定した。

(7) 接着試験 カバヅ目心材の接着部分の両端に接着剤を塗布 (片面での塗布量 0.1 g/2 cm × 2 cm) し、両端をクランプ締め (圧締力約 2 kg) してクロスラップ型試験片を作成した。接着条件は TETA および V-140 使用の場合は 40°C、m-PDA の場合は 100°C でそれぞれ 24 時間接着し、除圧後 2～3 日間室温 (20°C) で放置した。

接着強度の測定はクロスラップ型接着試験法により、荷重速度 0.1 cm/min の引張試験条件で、常態および煮沸繰返し (煮沸 4 hr—60°C 乾燥 20 hr—煮沸 4 hr—冷水浸せき) 処理後の破壊強度をもとめた。

3 実験結果と考察

3・1 供試接着剤の粘度と硬化性

Table I に本実験に供した接着剤の組成、粘度およびゲル化時間を示した。各樹脂とも、粘度の温度依存

Fig. 1. Change of relative dynamic modulus of rigidity (G_r) of epoxy resins with curing time.

性が大きく、硬化剤添加量が増加すると粘度が低下（V-140を除く）し、ゲル化時間が短縮された。

Fig. 1 は硬化剤を化学当量比に混合して調製（ただし、V-140 では 100 phr）された 3 種類の接着剤の硬化挙動を、TBA 法による相対剛性率の時間的変化で示した。TETA 系の樹脂では 3~4 hr、V-140 系の樹脂では 5~7 hr で常温硬化（40℃）し、*m*-PDA 系の樹脂では 100℃での硬化に 3~4 hr を要した。

Table I および Fig. 1 の結果より、エポキシ樹脂接着剤では、樹脂組成によっては A 状態（液体）の時間が長く、木材組織への過多浸透を起して、グルーラインの形成に種々その影響を与えることが考えられる。

なお、古野らはエポキシ接着剤による木材接着層を蛍光顕微鏡を用いて観察し、レゾルシノール系接着剤に比較して木材組織内への浸透が大きいことを報告し

ている。

3・2 接着剤組成が硬化物の物性に与える影響

硬化剤の種類と配合比が異なる十数種類の接着剤から硬化物シートをつくり、動力学的性質、力学的性質（引張）、吸湿・吸水性および加熱・吸水による力学的性質の変化、などを試験した。

Fig. 2 は TETA で硬化させた硬化物の動力学的性質を示す。各樹脂とも常温では 10^{10} dyne/cm² 付近の剛性率 G であるが、70℃以上に加熱すると G が急激に低下し、 α_T が急上昇した。エポキシ樹脂では減衰率曲線のピーク位置の温度がガラス転移点 (T_g) と見なし得るとされており、また新保らはゴム状態の高温域での剛性率の平坦部の値 (E_r) がポリマーの架橋密度と相関する、ことを述べている。したがって、TETA を硬化剤とする接着剤では、硬化剤を当量比 (13.5phr) よりやや多く配合すると、架橋密度が大きくなり、 T_g の高いポリマーが得られることになる。

Fig. 2. Relation between dynamic mechanical properties (G , α_T) of epoxy resin cured with TETA and temperature.

Fig. 4. Relation between dynamic mechanical properties (G , α_T) of epoxy resin cured with *m*-PDA and temperature.

Fig. 3. Relation between dynamic mechanical properties (G , α_T) of epoxy resin cured with V-140 and temperature.

Fig. 5. Relation between amount of hardener and tensile properties (E_t , σ_t) of cured epoxy resin at 25°C.

Fig. 3 は V-140 を硬化剤とする接着剤について、同様の動力学的試験を行った結果を示す。この組成は接着剤では硬化剤が架橋効果のほかにフレキシビライザーの役割をするから、硬化剤添加量による影響が複雑であり、本実験での試験条件では添加量 75 phr の接着剤が最も高い T_g と E_r を示した。

Fig. 4 は m -PDA で硬化させた接着剤についての動力学的試験の結果を示す。供試した 3 種類の接着剤のうちでは T_g が最も高く、耐熱性に優れることがわかる。

Fig. 5 は各種接着剤の力学的性質を常温 (25℃) での引張強度 σ_t および引張弾性率 E_t で示した。TETA および m -PDA を硬化剤と樹脂では硬化剤を当量 (13.5 および 15.0 phr) またはやや過剰に添加した樹脂の σ_t が大きく、 E_t では添加量による影響が小さかった。これに対して、V-140 を硬化剤とする樹脂では、添加量 50 phr で σ_t が最大となり、 E_t は添加量と逆比例関係を示した。

Fig. 6 は各種接着剤の力学的性質の高温 (100℃) での値を示した。TETA および V-140 を硬化物とする接着剤の強度 (E_t , σ_t) の低下が顕著なのに比べて、 m -PDA 系の接着剤は常温時の力学的性質を維持して熱安定性に優れること、およびアミン硬化物 (m -PDA, TETA) では硬化剤を当量または当量よりやや多く添加したものが耐熱性に優れることがわかる。

Table II は硬化剤配合比の異なる各種接着剤 (硬化

Fig. 6. Relation between amount of hardner and tensile properties (E_t , σ_t) of cured epoxy resin at 100°C.

Table II. Water and moisture absorption of cured epoxy resin films.

	Amount of hardner phr	Moisture absorption (%) 40°C RH 100%	Water absorption	
			30°C 24 hr	100°C 4 hr
TETA	13.5	2.94	3.26	3.76
V-140	100.0	2.74	2.68	3.14
m -PDA	15.0	1.68	1.90	3.06

物) の吸湿・吸水性を示す。TETA, V-140, m -PDA の順に吸水率が大きく、前者ほどより親水性であることがわかる。

Fig. 7 は 3 種類の硬化物について、煮沸 4 hr-60℃乾燥 20 hr の促進試験を繰返して、力学的性質の変化を試験した結果を示す。ただし、グラフ中での control は試験前での値、wet は煮沸 4 hr 後冷水中に浸せきして湿潤状態で測定した値、dry は 60℃で 20 hr 乾燥後 25℃にもどして測定した値である。各樹脂とも湿潤時に強度が僅かに低下するけれども乾燥後はもとの強度に復元することがわかる。

3・3 接着剤組成と接着強度との関係

Fig. 8 は TETA, V-140, および m -PDA を硬化剤とする 3 種類の接着剤の常態での接着強度に及ぼす硬化剤添加量の影響を示す。各接着剤とも樹脂の凝集力が木材強度を上回るために、大部分が木部破断率 100%を示した。Fig. 9 は Fig. 8 と同じ組成の接着剤について煮沸繰返し処理後の接着強度を示した。各接着剤とも、硬化剤の種類と配合比によって接着強度が影響されるが、3 種類の硬化剤のうちで最も優れた耐煮沸接着性を示したのは m -PDA を用いた場合で、

Fig. 7. Change of tensile properties (E_t , σ_t) of cured epoxy resin film after boil and dry treatment.

Fig. 8. Relation between bond strength and amount of hardner added to epoxy resin.

とくに硬化剤を当量またはやや過剰を配合した接着剤では木部破断率90%以上の高い値を示した。これに対して、TETAを硬化剤とする接着剤では全般に木部破断率が低く、またV-140を用いた接着剤も硬化剤添加量30 phrの配合を除けば木部破断率が小であった。

Fig. 9. Relation between wet bond strength after boil and dry treatment and amount of hardener added to epoxy resins.

Fig. 10 は3種類の硬化剤の適正配合比を前述の諸実験の結果から選び、煮沸4hr・60℃乾燥20hrの乾湿処理を1サイクルとする促進処理によって耐候性を試験した結果を示す。ただし、各接着剤の配合比は、TETAおよびm-PDAでは15 phr、V-140では75 phrとした。各接着剤とも煮沸・乾燥処理による接着力低下が少く、この実験結果はFig. 7に示した樹脂硬化物に対する促進劣化処理の結果と同傾向であった。

Fig. 10. Change of bond strength in cycle of boil and dry treatment.

3・4 考察

本研究では、ビスフェノール型エポキシ樹脂の木材への接着性に及ぼす硬化剤の影響について、検討することを目的とした。接着剤の性質を、硬化物の物性と接着強度(引張試験)とによって評価した結果、常態での接着試験では各樹脂とも木部破断率がほぼ100%であったが、煮沸繰返し後の接着強度は硬化剤の種類

と配合比によって影響された。したがって、ここでは接着劣化の因子を水と熱とに絞って考えることとし、接着剤の熱的性質および対水性が煮沸・乾燥繰返し後の接着強度(以下、耐候接着強度と略す)に与える影響について考察したい。

Fig. 11に、本研究に用いた各種接着剤について、 T_g と耐候性接着強度との関係を示した。同系の硬化剤の間では T_g の低い接着剤ほど低い接着強度を示す傾向が見られるが、硬化剤の種類によっては、V-140のように T_g が低くても良好な接着強度を示すものも認められる。したがって、本研究での実験結果からは T_g と耐候性接着強度との関係を明らかにすることができないが、接着強度に及ぼす T_g の影響については新保、水町らの報告があり、例えば新保らは金属-エポキシ樹脂系での接着力が T_g 付近で急激に変化することを示し、接着剤が熱に影響されないためには試験温度より約50℃高い T_g をもつことが望ましいとしている。エポキシ樹脂の接着層が高温(100℃)に熱軟化させる現象はFig. 6で示した高温での力学的性質の変化からも知ることができ、 T_g が高いm-PDA系接着剤(T_g : 150℃以上)では加熱時においても力学的性質の変係が小さいのに対し、TETAおよびV-140を硬化剤とする接着剤では凝集力(σ_c)および弾性率(E_c)の低下が顕著である。

Fig. 11. Relation between wet bond strength and T_g of cured epoxy resin.

これらの実験結果に基づいて接着剤の熱的性質が耐候接着強度に及ぼす影響をまとめると次のように解釈することができよう。すなわち、 T_g の低い接着剤では、煮沸または乾燥時に熱軟化されて凝集力の低下がおこる。しかし、エポキシ樹脂では、接着層が一時的に熱軟化されても冷却後はもとの物性が復元される性質を有すること(Fig. 7参照)および熱軟化された接着層ではひずみ緩和によるプラス面の効果も働くこと、などの理由により、 T_g の比較的低い接着剤であっても、常温に冷却された状態では良好な接着強度を保持するのであろう。

つぎに接着層に及ぼす水の影響について考察すると、Table IIに示したように、供試されたエポキシ樹脂は1~3%程度の吸水性をもつが、硬化剤の種類によ

Fig. 12. Relation between water absorption and retention of bond strength and tensile properties of epoxy resin.

って TETA, V-140, *m*-PDA の順に前者ほど親水性が大きい。Fig. 12 は吸水率が異なる 9 種類の接着剤について、煮沸-乾燥処理後の強度保存率の比較を示した。各接着剤は組成が異なる異種のものであり、吸水性以外の因子の影響も考慮されねばならないが、吸水率の小さい接着剤ほど煮沸後の接着強度と力学的性質の保持率が高い傾向を示した。なお、垣内はエポキシ樹脂の吸水性は脂肪族アミン、芳香族アミン、酸無水物の順に前者ほど大きい、吸水による膨潤は可逆的であり、吸水率 1% 程度では力学的性質への影響が少いとした。しかし本研究のような煮沸-乾燥による劣化処理では、水の影響は熱との相乗的効果によって作用するから、今後はこの見地からの検討が必要であろう。

以上のように、本研究ではエポキシ樹脂接着剤の性能を煮沸-乾燥繰返し後の引張接着力によって評価した。その結果、 T_g が高く吸水率の小さい *m*-PDA 系接着剤が、諸実験の結果において最も良好な結果を示したのは当然のことであろう。しかし、 T_g が低くて凝集力および弾性率がやや小さい V-140 系接着剤においても、煮沸-乾燥処理後の力学的性質および接着強度の変化が可逆的であり、優れた耐候性をもつことを認めた。したがって、劣化因子の選び方によっては本研究での傾向とは異なる結果が得られるであろう。

4 結 論

TETA, V-140 および *m*-PDA の 3 種類のアミン

類を硬化剤とする各種エポキシ樹脂を調製し、接着剤組成と樹脂の物性および接着性との関係を検討して大要次の結果を得た。

(1) 硬化剤を化学当量比 (または重量比) に混合して調製した各種接着剤の粘度と硬化形態から、エポキシ樹脂接着剤では低粘度での期間がやや長く、木材組織内へ過多浸透しやすい性質をもつものと推定した。(2) 各種樹脂硬化物の動力学的試験、引張試験および吸湿吸水試験の結果から、*m*-PDA で硬化させた樹脂が最も T_g が高く、高温での力学的性質の変化が小さく、吸水性が小さい性質を示した。硬化物の熱的性質と力学的性質は硬化剤添加量によっても影響され、一般的に化学当量よりやや過剰の硬化剤を添加した樹脂が、架橋密度と T_g が高く、引張強度が大であった。(3) 硬化剤の種類と添加量を変化させて調製した各種接着剤の接着試験結果から、*m*-PDA を硬化剤とする樹脂が最も優れた耐候接着強度を示すことを認めた。TETA および V-140 を硬化剤とする接着剤は、煮沸試験での木破率が小さいが、乾湿繰返し処理による促進試験での劣化が小さく、*m*-PDA で硬化させた樹脂と同程度の耐候性を示した。(4) 組成が異なる各種接着剤を用いて硬化物の物性と接着強度との関係を検討した結果、 T_g が高く吸水率の小さい *m*-PDA 系の接着剤が最も優れた耐候接着強度を示した。しかし、熱軟化性の大きい V-140 および TETA 系接着剤も、煮沸-乾燥繰返し処理による強度変化が可逆的であり、良好な耐候性を示した。

参 考 文 献

- 1) 古野 毅, 後藤輝男, 木材学会誌, **21**, 289 (1975).
- 2) 新保正樹, 岩越真佐夫, 越智光一, 日本接着協会誌, **10**, 161 (1974).
- 3) 越智光一, 岩越真佐夫, 新保正樹, 日本接着協会誌, **10**, 266 (1974).
- 4) 水町 浩, 第 1 回木材接着研究会要旨集, 5 (1980).
- 5) 垣内 弘, エポキシ樹脂, p. 296 (1970) 昭晃堂