木材接着用酢酸ビニルエマルジョン接着剤の二,三の物性と接着性能について

On the Properties and the Gluing Test of Polyvinylacetate Emulsion Adhesives.

Akio ÔKURO and Osamu NISHIZAWA

大黒　昭夫(1)
西沢　　修(2)

I　まえがき

酢酸ビニルエマルジョン接着剤は，Base となるエマルジョンに可塑剤，粘度調整剤，溶剤，充塡剤など，各種の変性剤を添加して作る。これらの変性剤が酢酸ビニルエマルジョン接着剤の物性と接着性能におよぼす影響については，すでに報文1)5)もあるが，本実験ではとくに木材接着に適する酢酸ビニルエマルジョン接着剤を検討するため，これらの変性剤を単独に Base エマルジョンに添加して樹脂の物性と，その接着性能におよぼす影響について二，三の実験をおこなったので報告する。なお，本実験に用いた Base エマルジョンは信越化学K.K.より提供をうけたものである。また，現在市販されている製品の酢酸ビニルエマルジョン接着剤について，その物性の一部と接着性能を求めたので，あわせて報告する。

本研究をおこなうにあたり，エマルジョンを提供された，信越化学K.K.，多大のご援助を賜わった同社中島　功氏，当場木材部材質改良科中村　章科長および材質改良研究室岩下　睦室長にたいし厚くお礼を申しあげる。

II　Base エマルジョンに各種変性剤を添加した場合の物性と接着性能

II—1.　Base エマルジョン

酢酸ビニルエマルジョンは信越化学K.K.においてポリビニルアルコール（PVA）を保護コロイドとして製造したもので，重合条件一定のものを試料とした。その物性と接着性能は，それぞれ Table 1 お

Table 1.　可塑剤を変えた場合の物性

可塑剤の種類＼物性		蒸発残分 (%)	粘度* (cps)	pH	皮膜の耐水性	乾燥時間 (分)
Base		50.0	4,850	3.3	B	5
DBP	10%	50.9	4,920	2.9	C	7
DMP	10%	53.0	3,950	2.9	B	12
TCP	10%	52.9	5,020	2 9	B	2
BPBG	10%	54.4	4,120	2.9	B	11

注：* 測定条件は 23°C でB型粘度計の回転数 12 r.p.m. である。

（1） 木材部材質改良科材質改良研究室員　（2） 信越化学工業株式会社社員

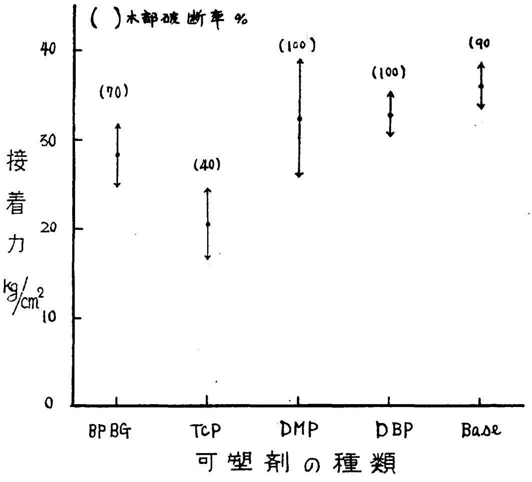

Fig. 1　可塑剤の種類別の接着性能

よび Fig. 1 の中に示したとおりである。

II—2.　**物性試験法**

蒸発残分：試料1gを精秤し，電気定温器内で105°Cで恒量として常法で求めた。

粘度：B型回転粘度計を使用し，回転数毎分12回転の一定とし 23°Cで測定した。

pH：ガラス電極 pH メーターによった。

乾燥膜の耐水性：ガラス板上に試料をうすく塗付し，23°C の恒温下で皮膜を形成させ，24時間後につぎのように判定した。

A：皮膜上に水1滴をおとし，指でこすり容易に乳化しないもの

B：同じく乳化されやすいもの

C：水をおとしたのみで乳化してくるもの

乾燥時間：カバ材に試料をできるだけうすく塗付し，23°Cの温度下で塗付面の周囲 5mm が透明になるまでに要する時間。

II—3.　**接着性能試験法**

試験板の製作条件はつぎのとおりである。

樹種：ラワン。試験板の構成：平行貼り。単板含水率：12%。単板厚：2.0mm。単板の大きさ：20 cm 角。接着剤塗付量：165 g/m^2。圧締圧力：10 kg/cm^2。圧締時間：室温下24時間。

試験片の製作条件はつぎのとおりである。

試料1点につき試験板2枚を前記条件で作り，解圧後1週間 20°C，関係湿度65%の条件においたものから，おのおの12枚，計24枚の幅 2.5cm，長さ 8.0cm，引張切込み間隔 1.3cm の試験片を作り，アムスラー型万能木材試験機で引張剪断試験をおこなった。

II—4.　**可塑剤添加の影響**

酢酸ビニルエマルジョンに可塑剤を添加する目的は，樹脂の二次転移点を低下させて皮膜の形成を容易にし，可塑性を与えることである。この実験ではつぎの4種の可塑剤をとりあげたが，いずれも酢酸ビニル樹脂に常用されているものである。

Dibutyl-Phthalate（以下 DBP と略称する）

$C_6H_4(COO\ C_4H_9)_2$　b.p. 340°C

Tricresyl Phosphate (TCP)

$(CH_3\ C_6H_4)_3\ PO_4$　b.p. 410°C

Dimethyl Phthalate (DMP)

$C_6H_4(COO\ CH_3)_2$　b.p. 282°C

Butyl Phthalyl Butyl Glycolate (BPBG)

$C_4H_9COO\ C_6H_4COO\ CH_2\ COO\ C_4H_9$　b.p. 219°C/5 mmHg

可塑剤の添加方法はいろいろあるが，本実験ではエマルジョンに混合する方法でおこなった。添加量（エマルジョンの蒸発残分にたいする割合で示される）は通常5～30%の範囲であるといわれているので本実験では10%とした。ただし DBP についてのみ，添加量を 0，10，20，30% に変化させた。求めた物性および接着性能は，それぞれ Table 1，2 ならびに Fig. 1，2 に示した。

Table 2. DBP の添加量を変えた場合の物性

DBP の添加量 ＼ 物性	蒸発残分 (%)	粘度* (cps)	pH	皮膜の耐水性	乾燥時間 (分)
** 0 %	50.0	4,850	3.3	B	5
3.5 %	50.9	4,010	2.9	B	5
** 10.0 %	50.9	4,920	2.9	C	7
15.0 %	55.7	5,150	—	B	7
** 20.0 %	56.1	6,880	2.9	B	9
** 30.0 %	57.6	14,450	—	B	10

注：* Table 1 に同じ。
** のみ接着性能試験をおこなった。

可塑剤の種類別では，Base エマルジョンに比較すると粘度は TCP，DBP がわずかに上昇し DMP，BPBG は低下した。pH はいずれも 0.4 程度低下した。皮膜の耐水性はほとんど変わらなかった。また，皮膜の乾燥は TCP がとくに早く，その他の可塑剤では Base エマルジョンより遅くなっている。TCP は耐油性や燃焼性が問題となるときに使用されているが[2]，一般的に TCP は乾燥が早すぎる。

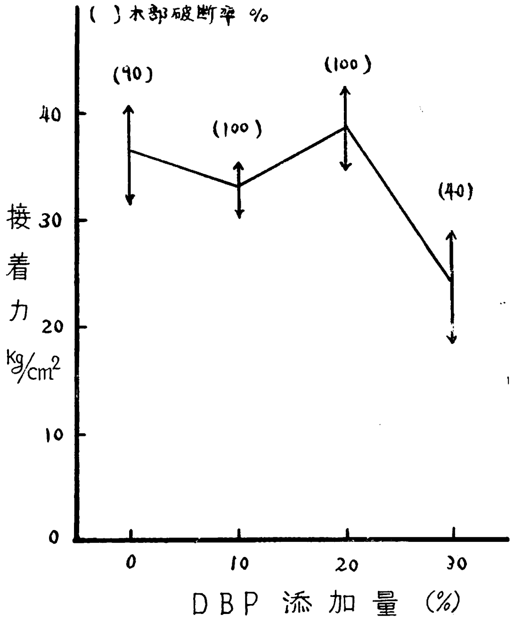

Fig. 2 可塑剤DBPの添加量による接着性能の変化

接着性能は DMP と DBP 添加の場合，Base エマルジョンとの間には差がなかった。また TCP，BPBG 添加の場合には Base エマルジョンとの間に1%水準の危険率で有意的に低下しており，TCP が最も悪いようである。DBP の添加量を変えた場合，物性では添加量に比例して蒸発残分が増加しているのは当然であるが，pH はほぼ一定であった。粘度と皮膜の乾燥時間は添加量が増加すると大になっている。皮膜の耐水性はほとんど変わらない。接着性能は DBP 添加量0～20%の間では差がなく，30%添加の場合のみが低下した。一般に可塑剤が添加されると，樹脂の凝集力が弱まり接着性能が低下するといわれており，この実験でも添加量が多くなってその傾向がみられた。これらを総合してみると，木材接着用の可塑剤として DBP の 20% 以内の添加がよいように思われる。

II—5. 粘度調整剤添加の影響

酢酸ビニルエマルジョン樹脂の粘度は，塗付作業に及ぼす影響が大きく，粘度調整は重合条件による場合もあるが，本実験では Base エマルジョンに粘度調整剤を添加しておこなった。酢酸ビニルエマルジョンの粘度で注意を要するのは，構造粘性[5] が大きいことで，このため粘度測定はB型粘度計の回転数を一定にして比較をおこなった。実験に使用した粘度調整剤はつぎのようなもので，それぞれ Base エマルジョンに単独に添加した。

Carboxy Methyl Cellulose (以下 CMC と略称する) セロゲン WSP

Methyl Cellulose (MC) メトロース 65 SH 4000

Hydroxy Ethyl Cellulose (HEC) セロエース WP 4400

Polyvinylalcohol (PVA-1) ゴーセノール GL 05 重合度 500

Polyvinylalcohol (PVA-2) ゴーセノール GH 20 重合度 2000

添加量は蒸発残分にたいし1％とし，あらかじめ水に溶解して添加した。その結果は物性について Table 3 に，接着性能について Fig. 3 にそれぞれ示した。

物性のうちで pH は CMC がわずかに上昇した。その他のものはわずかに低下し，大きな変化はなかった。皮膜の耐水性は Base エマルジョンならびに可塑剤を添加したものにくらべて向上しており，皮膜の乾燥性は Base エマルジョンよりややおちている。粘度では CMC, MC, EMC などのセルロース系は増粘効果がみられたが，PVA 系は1％添加ではむしろ粘度が低下した。しかし，これは PVA を水に溶解したためで，PVA の添加量を増した場合同様に粘度が上昇することが追実験でたしかめられた。また，可塑剤でも添加量が増加すると粘度もかなり上昇する傾向があ

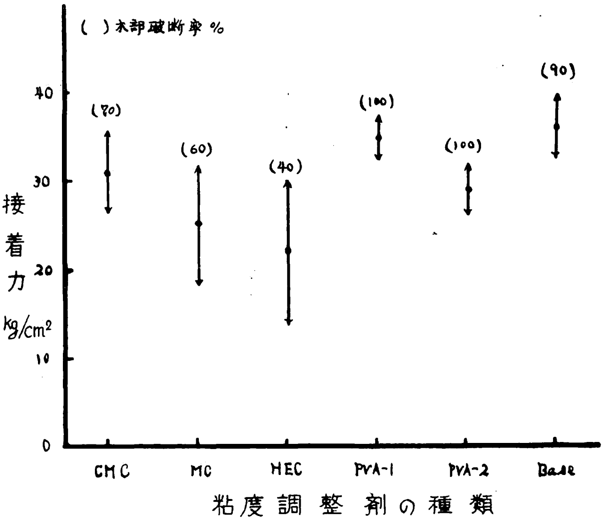

Fig. 3 粘度調整剤の種類別の接着性能

Table 3. 粘度調整剤を変えた場合の物性

粘度調整剤の種類 ＼ 物性	蒸発残分 (%)	粘度* (cps)	pH	皮膜の耐水性	乾燥時間 (分)
Base	50.0	4,850	3.3	B	5
CMC	49.0	6,260	3.4	A	6
MC	51.0	5,810	2.9	A	7
HEC	49.1	5,000	3.2	A	7
PVA-1	50.9	4,270	3.0	A	6
PVA-2	50.3	3,520	2.9	A	5

注：* Table 1 に同じ。

る。

接着性能では Base エマルジョンにくらべて PVA-1, CMC が差がなく，PVA-2, MC, HEC が低下の傾向を示した。木部破断率は PVA 系の方がよく，重合度の低い PVA-1 の方がよいように思われた。

II—6. 溶剤および充塡剤添加の影響

可塑剤，粘度調整剤のほかに Base エマルジョンには皮膜の乾燥性を早くし，透明性をよくするため溶剤が添加され，また増量によるコストの低下をはかり，皮膜の凝集力を高め，塗付時の欠膠をなくするため，充塡剤が用いられる。本実験ではこれらがエマルジョンに添加された場合について物性のみの変化を求めた。溶剤ではキシレン，酢酸ブチル，プロピレングリコール，セロソルブをそれぞれ2％，充塡剤ではカオリン，タルク，炭酸カルシウムを20％添加した。結果は Table 4 に示した。

Table 4. 溶剤および充塡剤を変えた場合の物性

添加物の種類 ＼ 物性		蒸発残分 (％)	粘度* (cps)	pH	皮膜の耐水性	乾燥時間 (分)
溶剤	キシレン	50.0	3,510	—	B	3
	酢酸ブチル	51.0	1,010	—	A	6
	プロピレングリコール	52.0	2,000	—	B	3
	セロソルブ	50.0	1,710	—	A	5
充塡剤	カオリン	54.7	2,920	—	A	6
	タルク	54.7	3,380	—	A	5
	炭カル	54.4	4,880	—	A	5

注：* Table 1 に同じ。

溶剤については，キシレンとプロピレングリコールが皮膜の乾燥時間を早くし，酢酸ブチル，セロソルブは Base エマルジョンと同じでその効果はなかった。しかし，皮膜の耐水性では酢酸ブチルとセロソルブが良い結果を示し他のものは変化がなかった。粘度はいずれの溶剤でも低下したが，とくに酢酸ブチルがその傾向が大きい。

充塡剤では炭酸カルシウムを除き他のものは粘度の低下がみられ，皮膜の耐水性はいずれも Base エマルジョンより良くなっているが，皮膜の乾燥時間は変化がなかった。充塡効果の場合なるべく物性におよぼす影響がない炭カルがよいと思われる。

III 市販品の物性と接着性能

1962年度版の接着便覧[8]によると，木工用接着剤として酢酸ビニルエマルジョン樹脂を発売しているメーカーは27社におよび，1社平均3種類，たとえば夏季用，冬季用，ユリア樹脂混和用などとして使用目的に応じて製造している。

われわれはその中から同一の時期に任意に国内4社，14点，外国製品2点を選び物性の一部と接着性能を測定し一応の水準を求めてみた。選んだ製品はいずれも木工用で常温接着用で，尿素やモノマーなどと共重合していない酢酸ビニルエマルジョンのみと称されているものばかりである。

物性の試験項目は粘度，pH，蒸発残分で測定条件は前と同じである。測定結果は Table 5 に示した。

Table 5. 市販品の物性

物性 / 製品記号		蒸発残分 (%)	粘　度* (cps)	pH
国産品	A	44.0	4,250	5.5
	B	45.5	> 50,000	5.4
	C	45.5	>100,000	4.3
	D	50.1	22,900	3.6
	E	39.0	42,000	3.5
	F	40.0	48,000	—
	G	39.0	45,200	3.0
	H	52.5	25,900	4.8
	I	44.5	19,500	4.6
	J	36.0	43,000	7.2
	K	47.0	7,750	3.4
	L	—	—	3.4
	M	50.0	32,100	4.5
	N	45.0	33,750	4.1
外国製品	O	54.0	1,110	4.0
	P	—	4,500	3.6

注：* Table 1 に同じ。

接着性能はつぎのようにして測定した。

試験合板の製造条件はつぎのとおりである。

樹種：カバ。合板の構成：3プライ。単板厚：2.0mm。単板の大きさ：30cm 角。単板含水率：12%。 接着剤塗付量 ：330 g/m^2。圧締圧力：15 kg/cm^2。圧締時間：室温下24時間。

合板は1試料につき2枚作り，解圧後1週間20°C，関係湿度65%の条件下に放置し試験片を作った。試験片の製作条件と引張剪断試験方法は前と同様である。試験片の半数は常態接着性能で，半数は 20°C の水に1時間浸水し，ただちに引張剪断試験をおこない，耐水接着性能として求めた。試験結果は Fig. 4に示したとおりである。

物性では蒸発残分が最少36%から最大54%にわたり平均45%であった。この場合の蒸発残分は各種の変性剤が添加されている値なのでエマルジョン濃度は30～40%であろうと推定される。粘度は1万 cps 以下のものから10万 cps 以上のものまでと幅が広いが， 5万 cps 前後の製品が多いことから逆に木工用の場合，塗付作業の点からこの粘度が望まれているものと思われる。pH については1点の

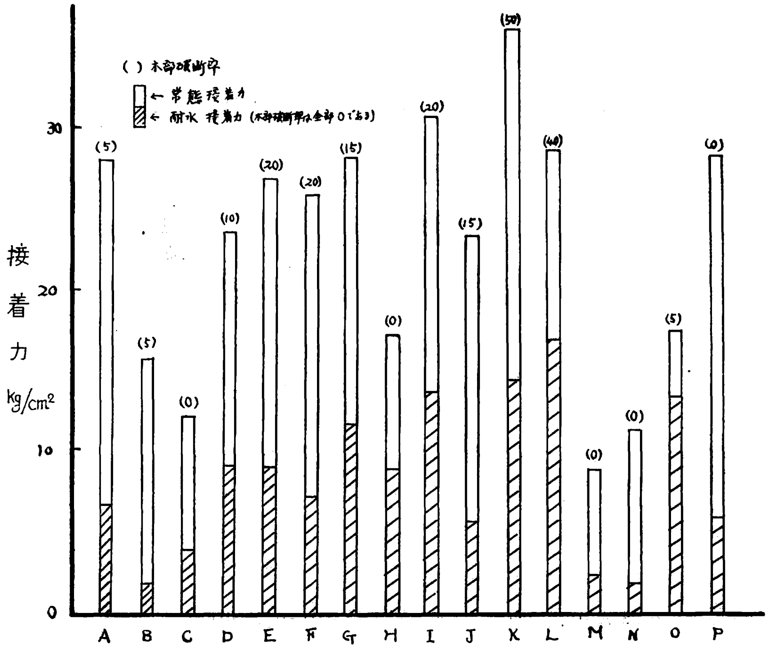

Fig. 4 市販品の接着性能

み微アルカリ性を示したものがあっただけで3.0～5.5の範囲のものが多かった。

本実験でわれわれが用いた Base エマルジョンに変性剤を添加した物性とこころみに比較してみると，Base エマルジョン自身の重合条件による粘度，接着性能もかなり違うことが確かめられているが，この Base エマルジョンの場合は pH，蒸発残分についてはほぼ平均の値を示しているが，粘度について相当増粘を要すると思われる。ユリア樹脂などの pH が木材接着用の場合ほぼ中性のものが望まれているので酢酸ビニルエマルジョンの場合も，たとえばアンモニアなどで中性に近づけることも考慮を要するものと考える。

接着性能では試験方法として確定したものが近々制定されようとしているが，この実験では合板の引張剪断試験によった。その結果，製品間および各社間にかなりの差があった。常態接着力では 9.0 kg/cm² から 36.2 kg/cm²，平均 22.7 kg/cm² を示し，耐水接着力では 2.0 kg/cm² から 17.0 kg/cm²，平均 8.4 kg/cm² で，両者の比例関係はみられず，また物性との関連もみとめられなかった。これまでの実験でも明らかなように，Base エマルジョンに変性剤を添加した場合，接着力は低下する傾向があり，接着力の差は変性剤の添加量よりもむしろ Base エマルジョンの接着力によるもので，添加剤は皮膜の形成条件，塗付作業性などの点に寄与していると考えられる。つぎに木部破断率でみると，試料16点中2点のみが50%であり，その他は0～20%の範囲で一般に凝集性が弱い傾向を示している。

Fig. 2 の可塑剤の添加量を増していった場合も可塑剤添加による接着層の凝集力の低下が，木部破断率に現われ，同時に接着力の低下ともなっている。耐水試験の場合は木部破断は全く出ない。

Ⅳ 摘　　　要

酢酸ビニルエマルジョンを木材接着用として使用条件に合致させるため，種々の添加剤について物性と接着性能の面より，若干の実験をおこなった。

可塑剤では DBP が添加量20%以内の場合良好とみられ，TCP は塗付後の皮膜の乾燥が早すぎる欠点を有する。この種の接着剤は塗付時の温度条件が可塑剤と密接な関係があり（このことは製品でも夏季用と冬季用と分類している），可塑剤が樹脂の二次転移温度に及ぼす影響を検討しなければならないが，適当な実験設備がなかったのでこの点は今後にまちたい。

粘度調整剤として CMC などのセルロース系と PVA 系について検討したが，増粘性は CMC がよく，接着性能の点では PVA 系がよい傾向を示した。

溶剤ではキシレンとプロピレングリコールが皮膜の乾燥性を高めたが，反面耐水性は酢酸ブチル，セロソルブにおとった。

充塡剤では皮膜の耐水性を向上させ，粘度変化の少ない炭酸カルシウムが適当と思われた。

市販品の製品では各社，各製品間に接着性能にかなりの差がみられたが，これは Base エマルジョン自身の性能によるものと思われ，粘度は5万 cps に集中し，樹脂の pH はユリア樹脂などにくらべて低く，考慮を要する点である。木部破断率もユリア樹脂の場合より低い傾向を示すので，樹脂の凝集力を高めることも性能向上に役だつものと考える。

文　　献

1）小坂仁尋：木材の接着に関する研究 第3報，酢酸ビニルエマルジョン中の可塑剤の影響について，接着，7，3，pp．61～64，（1963）
2）沖津俊直：酢酸ビニルエマルジョン接着剤，接着，7，9，pp．53～58，（1963）
3）接着研究会編：接着便覧，高分子化学刊行会，pp．373～559，（1962）
4）渡辺市郎：酢酸ビニル樹脂，日刊工業新聞社，pp．111～115，（1961）
5）藪内　正：エマルジョン接着剤，接着，7，2，pp．38～43，（1963）