

木材表面における樹脂層形成のレオロジー (3)*

則 元 京**・山 田 正**

Misato NORIMOTO** and Tadashi YAMADA** : Rheology in Process of Curing of Resin Layer on Wood (3)*

はじめに

木材表面に樹脂層を形成する過程で発生する内部応力として、塗布時における樹脂と被着材の温度差によるもの、樹脂の被着材中への浸透による膨潤によるもの、樹脂の硬化による容積収縮によるもの等が考えられる^{1,2)}。この内で樹脂の収縮によるものが付着性能、反り、割れおよび強度に大きく影響を与えるので特に重要である。樹脂の硬化収縮による内部応力は樹脂の弾性率と収縮量から近似的に求められ、したがって硬化過程における樹脂の弾性率の変化を経時的に知ることが重要である。

前報において筆者等は木材表面に樹脂層が形成されていく過程における樹脂塗布材の粘弾性諸量および内部応力の変化を示し、それに対し定性的な説明を与えた^{1,2,3,4)}。本報ではさらに別の樹脂について振り自由振動法および振動リード法によつて弾性率、剛性率および内部摩擦の経時変化を求め、温度、周波数および溶剂量の影響について調べると同時に得られた結果を現象論的に説明する。

実 験

被着材としてベイヒ (*Cupressus lawsoniana* MURR.)、およびヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) を用い、供試樹脂としてポリウレタン樹脂 (ポリウレP)、フェノール樹脂 (セメダイン108)、エポキシ樹脂 (セメダイン1500)、アミノアルキッド樹脂 (メラミック) およびニトロセルロースラッカーを用いた。振り自由振動法による測定は前報と同じ方法を用い³⁾、被着材としてベイヒを用いた。振動リード法による測定にはベイヒおよびヒノキを用い、周波数依存性の測定は被着材の長さを変えることにより行つた。測定条件は温度依存性の実験では温度 20, 60 および 80°C、関係湿度約 3% であり、その他の実験では温度 20°C、関係湿度 45% である。

結果と考察

樹脂の硬化過程における分子構造の変化を追跡する手段として電気抵抗^{5,6)}、誘電特性^{7,8)}、粘弾性諸量^{9,10,11,12)} および赤外線吸収等^{6,13)} の測定が有効と考えられている。この内で硬化過

* 第18回日本木材学会大会 (1968年4月) にて発表

** 木材物理部門 (Division of Wood Physics)

程における樹脂の弾性率変化を求める手段としては粘弾性の測定が必要である。樹脂硬化過程における粘弾性諸量に関する報告は非常に少ないが、たとえば LEWIS 等は torsional braid analysis によつて数種の樹脂について樹脂硬化の全域にわたる剛性率の変化を追跡しており^{9,10}、IMAI は不飽和ポリエステル樹脂の硬化過程を振動リード法によつて追跡し、動的弾性率および損失弾性率の変化を求めているが、JIS 等の塗料試験法の中の指触、半硬化、硬化乾燥等が粘弾性諸量変化のどの時点に対応しているかを調べた結果、両者の間に明確な関係が認められないことを報告している^{11,14}。PILLAR は曲げ自由振動法によつてレゾルシノール樹脂硬化過程における粘弾性諸量と接着強度の関係を示しており、樹脂が流動状態を示している間は強度は小さな値を示し変化がみられないが、ゴム状態に入ると強度が急激に増大し続け、ガラス転移点を越すと逆に内部応力の発生とともに減少を示し、さらに樹脂の硬化が進むにつれて高い凝集力を有する分子格子の形成とともに強度がふたたび増大することを示している¹²。また BUKHGALTER 等はポリエステル-メタクリレート重合過程における粘度の変化を求め、粘度-時間曲線の変曲点がゲル化時間に相当することを報告している⁶。

Fig. 1 に振動リード法によつてフェノール樹脂およびポリウレタン樹脂について求めた共振周波数の2乗 f^2 と内部摩擦 $\tan \delta$ の経時変化を示しており、また Fig. 2 に振り自由振動法によつてエポキシ樹脂およびニトロセルロースラッカーについて求めた周期の2乗の逆数 $1/T^2$ と $\tan \delta$ の変化を示している。

Fig. 1 から明らかなように前報と同様に振動リード法で求めた場合もポリウレタン樹脂の硬化過程で $\tan \delta$ に2つのピークが観測され、長時間側のピークのあたりで f^2 は急激な上昇を示す。またフェノール樹脂では短時間側の $\tan \delta$ におけるピークは測定上観測できなかつたが、長時間側のピークあたりで $f^2 - \log t$ 曲線は変曲点をもつ。また Fig. 2 から明らかなようにエポキシ樹脂の硬化過程でもポリウレタン樹脂の場合と同様の傾向がみられる。しかしニ

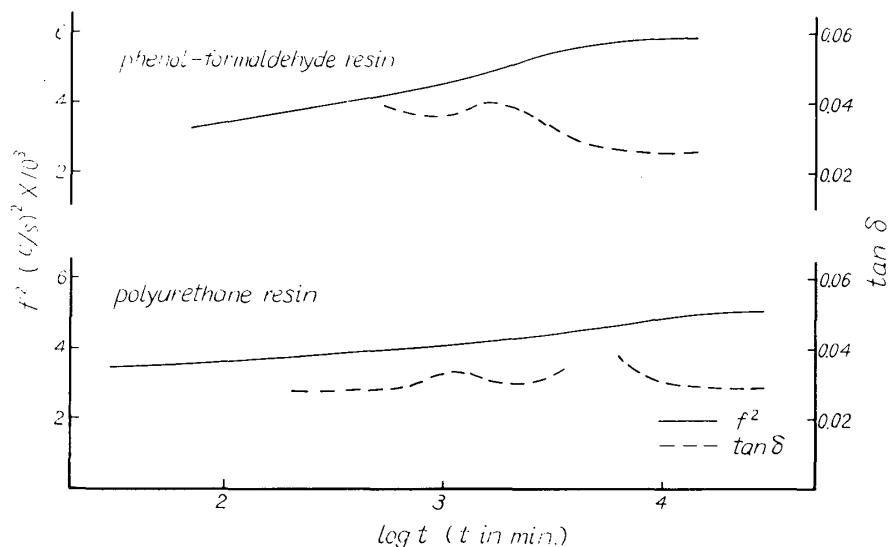


Fig. 1. The changes of frequency squared f^2 and internal friction $\tan \delta$ measured by vibrating reed method in process of curing of phenol-formaldehyde and polyurethane resin layer on wood.

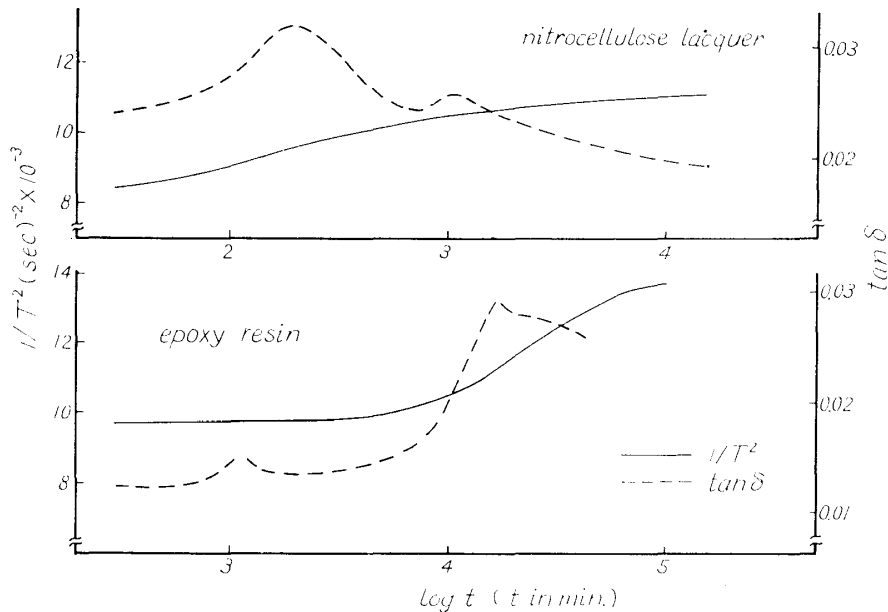


Fig. 2. The changes of reciprocal of period squared $1/T^2$ and internal friction $\tan \delta$ measured by damped free torsional vibration method in process of curing of nitrocellulose lacquer and epoxy resin layer on wood.

トロセルロースラッカーの場合には $\tan \delta$ に2つのピークが観測されるが、短時間側のピークでは $1/T^2 - \log t$ 曲線に急激な変化がみられるのに較べて、長時間側ではみられない。このことからポリウレタン樹脂における長時間側におけるピークとラッカーの短時間側におけるものが本質的に同一のものと考えられる。

接着過程の速度論として金丸および BRIGHT 等の理論がある¹⁵⁾。金丸は接着過程では高分子鎖のミクロブラウン運動が支配的と考え、硬化過程に発生する内部応力の緩和を考慮しても接着力は近似的に $f = A - Be^{-t/\tau}$ で示されることを報告している。ここに A および B は定数で、 τ はミクロブラウン運動にあずかるセグメントの平均的な緩和時間である¹⁶⁾。BRIGHT は金属とゴムテープの接着を一次の化学反応と考えているが¹⁵⁾、反応速度定数の逆数を τ と考えれば金丸の式と同じ形で表わされる。

ところで塗料および接着剤は分子構造が複雑なため種々の分子運動様式をもっている。これらが硬化していく過程では液状からゴム状、さらにガラス状に変化するにつれて、今まで自由であつた分子運動が凍結されていく。分子運動様式としては分子のマクロブラウン運動、分子主鎖のセグメント運動、およびその回転振動、さらに側鎖の運動、原子価角と原子間の振動等が考えられる。この分子運動の中で樹脂塗布材の弾性率および内部応力の増大には金丸が接着強度に関して主張している樹脂のゴム状態からガラス状態への転移に関係している主鎖分子セグメントのミクロブラウン運動が主に寄与しているものと考えられる。前報においてポリウレタン樹脂硬化過程の赤外吸収スペクトルの変化を調べたが、その結果によると反応にあずかるイソシアネート基を100とし時間 t においてその $X\%$ がアルコールの OH 基と反応するものと考えると $X = 100(1 - e^{-kt})$ なる関係が得られ、 X が剛性率に比例するものと考えて求めた式と振り自由振動法で得た実験値がよく対応した。このことはイソシアネート基を含む主鎖分子のセ

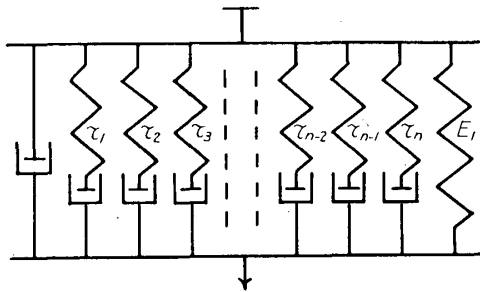


Fig. 3. The model representing the mechanical behavior in process of curing of resin.

グメント運動の緩和時間 τ が反応速度定数 k の逆数に等しいことを示している。つまりポリウレタン樹脂の硬化過程では剛性率の増大にはイソシアネート基を含む主鎖分子のセグメント運動が支配的であると考えられる。したがって樹脂硬化過程の力学模型として Fig. 3 に示すものを考える。樹脂分子のミクロブラウン運動を代表する緩和要素の緩和時間 $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_n$ の平均緩和時間を τ とすれば、樹脂硬化過程における弾性率 $E(t)$ は次式で示される。

$$E(t) = \Delta E(1 - e^{-t/\tau}) + E_1 \quad (1)$$

ここに E_1 は流動状態における樹脂の弾性率であり、 ΔE は樹脂硬化後の弾性率と E_1 の差である。ここで $E_1 \approx 0$ と考えてよい。したがって樹脂塗布材の弾性率は次式で示される。

$$E(t) = A(1 - e^{-t/\tau}) + B \quad (2)$$

ここに A は定数で B は被着材の弾性率である。いま長さ l_0 の被着材に l_0 の長さに樹脂を塗布したとき、樹脂の自由収縮をゆるしたとして硬化後に l_1 の長さに変化するものとする。長さの変化も弾性率と同様に遅延現象と考えると $(l_0 - l_1)e^{-t/\tau} = l(t)$ が時間とともに収縮する量である。もしひずみの緩和を考慮しないならばひずみの経時変化 $\epsilon(t)$ は次式で表わされる。

$$\epsilon(t) = \frac{l_0 - (l(t) + l_1)}{l_0} = \frac{l_0 - l_1}{l_0}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (3)$$

応力 $\sigma(t)$ は $E(t)$ と $\epsilon(t)$ の積で表わされるので式①で $E_1 \approx 0$ と考えると式①と式③より次式が成立する。

$$\sigma(t) = A_1(1 - e^{-t/\tau})^2 \quad (4)$$

また樹脂によつては $\epsilon(t)$ は樹脂の流動状態からゴム状態への変化の際にほとんど増大し、ゴム状態からガラス状態への変化の際の増加は前者の場合に較べて小さい場合が考えられるので、 $\epsilon(t) = \epsilon_0$ と考えて $\sigma(t)$ は近似的に次式のようなになる。

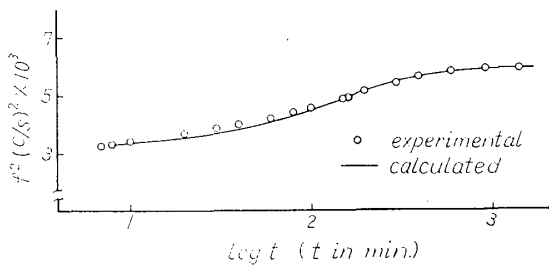


Fig. 4. The comparison between the experimental value and the value calculated from the equation ② for phenol-formaldehyde resin.

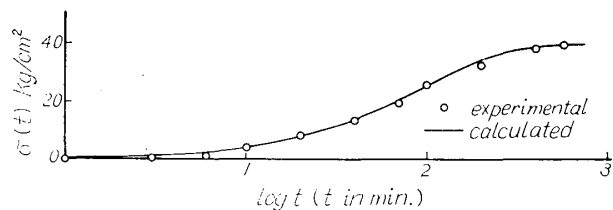


Fig. 5. The comparison between the experimental value and the value calculated from equation ⑤ for amino alkyd resin (FUKUYAMA)²³⁾.

$$\sigma(t) = A_2(1 - e^{-t/\tau}) \cdot \epsilon_0 \quad (5)$$

Fig. 4 にフェノール樹脂についての実験値と式②より求めた計算値との比較を示している。 τ の値として $\tan \delta$ にピークが現われる時間を用いた。また Fig. 5 に福山が求めたアミノアルキッド樹脂の内部応力の変化²³⁾と式⑤の比較, Fig. 6 にフェノール樹脂をアルミ板に塗布した

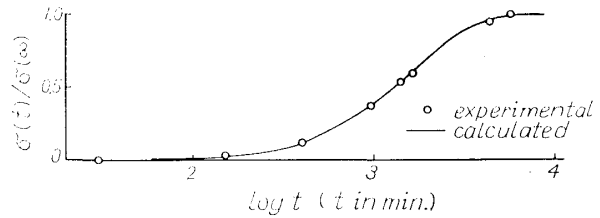


Fig. 6. The comparison between the experimental value and the value calculated from the equation ④ for phenol-formaldehyde resin.

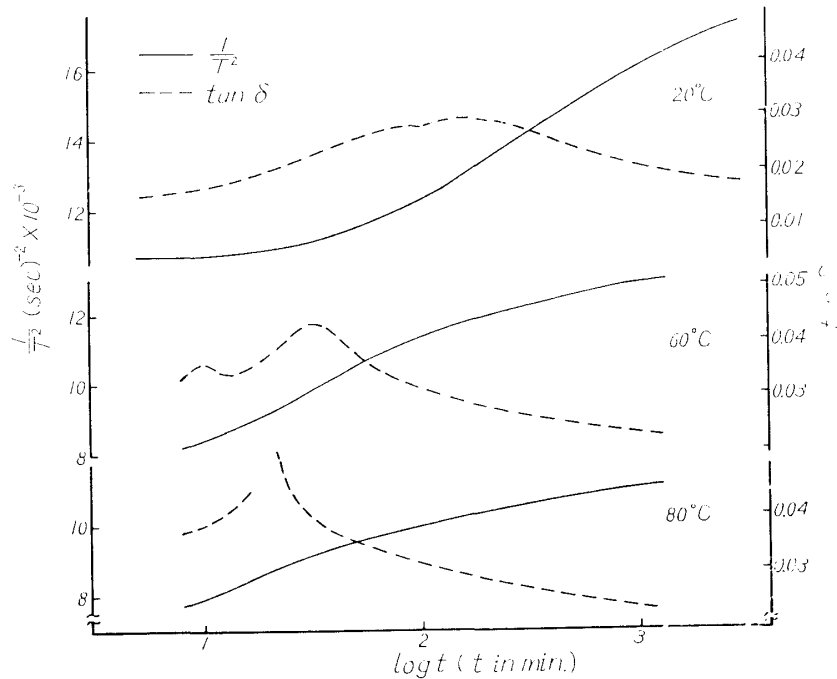


Fig. 7. The temperature dependence of the viscoelastic properties in process of curing of amino alkyd resin layer on wood.

際に生じる応力の変化と式④の比較を示している。

Fig. 7 に振り自由振動法によつて求めたアミノアルキッド樹脂の $1/T^2$ および $\tan \delta$ の温度依存性を示している。樹脂の硬化過程で $\tan \delta$ に2つのピークが現われ、 $1/T^2$ は長時間側における $\tan \delta$ のピークの位置で急激に増大している。前報で示したように短時間側のピークは樹脂の流動状態からゴム状態への構造変化に関係するものと考えられ、長時間側のピークは主鎖分子セグメントの平均的な緩和時間に対応するもので、このような低周波数の測定では樹脂のゴム状態からガラス状態への変化に関連があるものと考えられる。温度が上昇すると $1/T^2 - \log t$ 曲線の変曲点および長時間側の $\tan \delta$ のピークの位置は短時間側に移動する。

一般に分子がある状態 A からポテンシャルの山 C を越えて状態 B へ移る確率はボルツマン因子 $e^{-U/RT}$ で表わされ、また分子が A→C 状態に滞在する時間 τ はこの確率に逆比例するので次式が成立する。

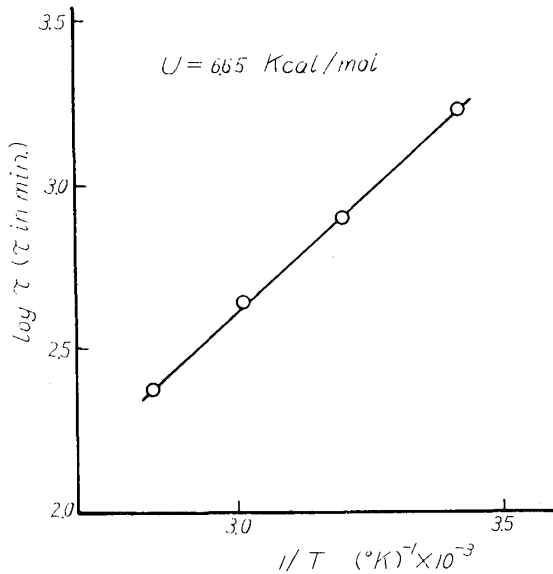


Fig. 8. $\log \tau$ vs. $1/T$ for polyurethane resin.

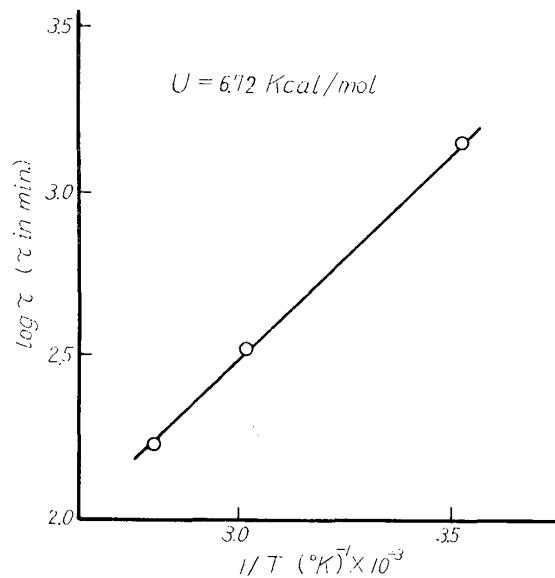


Fig. 9. $\log \tau$ vs. $1/T$ for amino alkyd resin.

$$\tau \propto e^{U/RT}$$

あるいは

$$\ln \tau = \ln A + \frac{U}{RT} \quad (6)$$

ここに R は気体定数, T は絶対温度, U はモル当りの活性化エネルギー, A は定数である。したがって緩和時間の対数を絶対温度の逆数について目盛った直線の勾配より活性化エネルギーが求められる。

Fig. 8 に前報で求めたポリウレタン樹脂の温度依存性より計算した $\log \tau$ と $1/T$ の関係を示している。この直線の勾配より凝集構造形成のための活性化エネルギーは 6.65 kcal/mol である。また Fig. 9 に Fig. 7 より求めたアミノアルキッド樹脂の $\log \tau - 1/T$ の関係を示しており、活性化エネルギーは 6.72 kcal/mol である。金丸等は接着による活性化エネルギーとして 11~5 kcal/mol の値を報

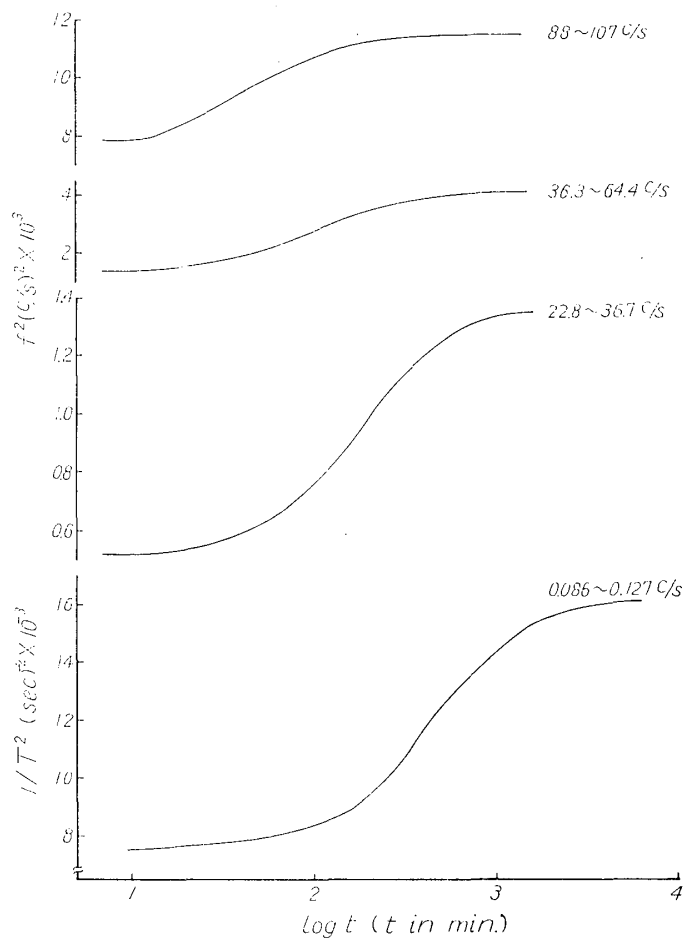


Fig. 10. The frequency dependence of the elastic property for phenol-formaldehyde resin.

告しており、接着反応に関与する鎖状高分子の熱運動単位として、ミクロブラウン運動を行なう鎖員1個ないし少数のセグメントを考えると合理的な値であると述べている^{16,17,18,19)}。

Fig. 10 にフェノール樹脂の弾性率および剛性率の経時変化の測定周波数依存性を示している。図から明らかなように測定周波数が大きくなると曲線は短時間側に移動する。この現象は他の樹脂についても得られている。

DELMONTE はエポキシ樹脂硬化過程における誘電率 ϵ' および $\tan \delta$ の変化を周波数 $6 \times 10^4 \sim 10^6$ cps で測定し、周波数によつて $\tan \delta$ に現われる分散の位置が変化し、周波数の増大とともに短時間側に移動することを示し、ゲル化の時間と 10^4 cps の測定の $\tan \delta$ のピーク時間が一致することを報告している⁷⁾。HARAN 等はエポキシ樹脂の硬化過程における ϵ' および $\tan \delta$ を種々の温度で周波数 $3.3 \times 10^2 \sim 10^7$ cps の範囲において測定し、 $\tan \delta$ は全ての硬化条件で性格の似た極小および極大をもつ曲線を示し、この極小および極大を示す時間が周波数によつて変化する事実はそれが物質によつて定まる定数ではなく、ゲル化時間と直接には関係づけられないことを述べている。

測定周波数によつて樹脂硬化過程における弾性率曲線が変化することは次のように考えられる。測定周波数が低い場合、Fig. 3 に示すミクロブラウン運動にあずかる緩和要素の中で $E(t)$ の増大にはかなり長い緩和時間をもつものまで寄与するが、周波数の高い場合緩和時間の短いものしか寄与できない。したがつて測定周波数の増大とともに曲線は短時間側に移動する。

Fig. 11 にフェノール樹脂にアルコール系溶剤を加えた場合の粘弾性諸量の変化を示している。図から明らかなように溶剂量が増すにつれて $f^2 - \log t$ 曲線は短時間側に移動し、 $\tan \delta$ に現われるピークの位置は短時間側に移動している。

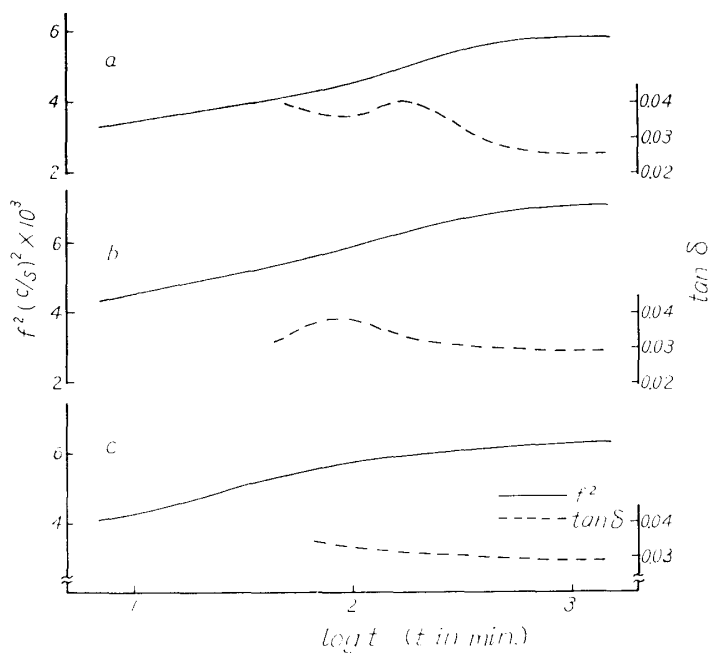


Fig. 11. $f^2, \tan \delta - \log t$ curve for phenol-formaldehyde resin. The ratio of the amount of solvent to that of resin: a, 0; b, 0.4; c, 1.0.

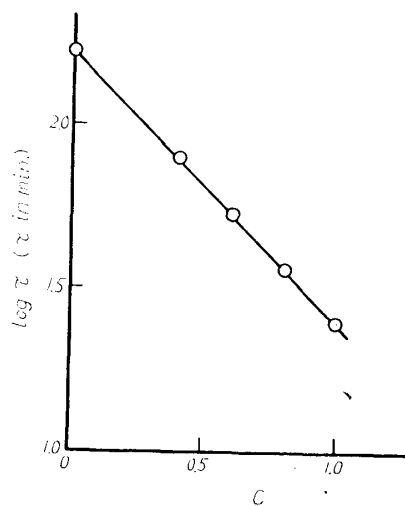


Fig. 12. $\log \tau$ vs. the ratio of the amount of solvent to that of resin C.

溶剤とは高分子全体の緩和時間を観測時間よりはるかに短かくするものであると述べられており^{20,21)}、ポリ-n-ブチルメタクリレートのジエチルフタレート溶液では緩和時間に比例する単量体摩擦係数と濃度は指数関数関係にあることが示されている²¹⁾。しかしFUJITA等によればポリ酢酸ビニルおよびポリアクリル酸メチルに希釈剤としてメチルアルコールを入れた場合、応力緩和実験で求めたシフトファクターの対数と体積分率は直線関係にないことを報告している²²⁾。

Fig. 12 に Fig. 11 の $f^2 - \log t$ 曲線における変曲点の現われる時間 τ の対数と樹脂重量に対する溶剂量で表わした濃度 C の関係を示している。図から明らかなように両者の間に直線関係が得られ、したがって次の実験式が成立する。

$$\tau = Ae^{-BC} \quad (7)$$

ここに A, B は定数である。

要 約

木材表面に樹脂を塗布した材の粘弾性諸量の経時的变化を振動リード法および振り自由振動法によつて測定し、乾燥温度、測定周波数および溶剂量の影響を調べた。得られた結果は次のように要約される。

① 樹脂硬化過程における弾性率の増大に支配的と考えられる主鎖分子セグメントのミクロブラウン運動の平均的な緩和時間を τ とすれば、弾性率 $E(t)$ および内部応力 $\sigma(t)$ は式①、②、④および⑤で与えられる。

② 平均的な緩和時間の対数 $\ln \tau$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の直線の勾配より求めた活性化エネルギーは、ポリウレタン樹脂で 6.65 kcal/mol, アミノアルキッド樹脂で 6.72 kcal/mol である。

③ 硬化過程における弾性率 $E(t)$ および内部摩擦 $\tan \delta$ の変化曲線は測定周波数が高くなれば短時間側に移動する。

④ 溶剂量が増加すると平均的な緩和時間は短くなり、緩和時間 τ と濃度 C の関係は式⑦で与えられる。

Summary

In this paper the changes of viscoelastic properties in process of curing of resin layer on wood were measured by damped free torsional vibration method and vibrating reed method and the effects of temperature, frequency and amount of solvent on these properties were investigated. And the following results were obtained.

(1) The modulus of elasticity $E(t)$ and the internal stress $\sigma(t)$ during curing of resin are expressed by the form

$$E(t) = A(1 - e^{-t/\tau})$$

and

$$\sigma(t) = B(1 - e^{-t/\tau})^2$$

or

$$\sigma(t) = C(1 - e^{-t/\tau}),$$

where A , B and C are constants and τ is the average relaxation time of the rotational motion of segments along the main chain of polymer.

(2) The apparent activation energies calculated from the slope of $\log \tau - 1/T$ curves are 6.65 and 6.72 kcal/mol for polyurethane resin and amino alkyd resin respectively.

(3) The curves of the viscoelastic properties during curing of resin layer on wood shift to the shorter time region with increasing frequency used.

(4) The relation between relaxation time τ and amount of solvent C for phenol-formaldehyde resin is expressed by the form

$$\tau = Ae^{-BC},$$

where A and B are constants.

文 献

- 1) 則元 京, 山田 正, 木材工業, **20**, 16 (1965).
- 2) 則元 京, 高原省吾, 山田 正, 木材研究, No. 36, 23 (1965).
- 3) 則元 京, 山田 正, 木材研究, No. 40, 18 (1967).
- 4) 則元 京, 第12回木研公開講演要旨, 1 (1966).
- 5) WARFIELD, R. W. and M. C. PETREE, J. Polymer Sci., **37**, 305 (1959).
- 6) BUKHGALTER, V. I. et al., Polymer Sci. U. S. S. R., **6**, 139 (1964).
- 7) DELMONTE, J., J. Appl. Polymer Sci., **2**, 108 (1959).
- 8) HARAN, E. N., H. GRINGRAS, and D. KATZ, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 3505 (1965).
- 9) LEWIS, A. F. and J. K. GILLHAM, J. Appl. Polymer Sci., **6**, 422 (1962).
- 10) GILLHAM, J. K. and A. F. LEWIS, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 2293 (1963).
- 11) IMAI, T., J. Appl. Polymer Sci., **11**, 575 (1967).
- 12) PILLAR, W. O., Forest Prod. J., **16**, 29 (1966).
- 13) 佐倉武久, 赤外吸収スペクトル第11集, 94, 南江堂 (1960).
- 14) 今井丈夫, 大川敏夫, 色材, **39**, 384 (1966).
- 15) 畑 敏雄, 応用物理, **36**, 1025 (1967).
- 16) KANAMARU, K., Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, **192**, 51 (1963).
- 17) 金丸 競, 和田三郎, 中村孝義, 工化, **51**, 106 (1947).
- 18) 金丸 競, 中村孝義, 工化, **51**, 109 (1947).
- 19) 金丸 競, 森義輔, 工化, **53**, 30 (1949).
- 20) 井本立也, 概説レオロジー下, 139, 東京化学同人 (1963).
- 21) FERRY, J. D., Viscoelastic Properties of Polymers, 356, New York-London, John Wiley & Sons (1961).
- 22) FUJITA, H. and A. KISHIMOTO, J. Polymer Sci., **28**, 547 (1958).
- 23) 福山万治郎, 京府大学術報告, No. 18, 78 (1966).