

木材表面における樹脂層形成のレオロジー (2)

則 元 京*・山 田 正*

Misato NORIMOTO* and Tadashi YAMADA* : Rheology of Resin Layer on Wood Surface (2)

はじめに

木材塗装, 接着及びオーバーレイ等の木材表面に樹脂層を形成する過程で, 樹脂と被着材間の接着を強靱にし, 反り及び割れ等を減少させるためには, 接着に関与する濡れ, 樹脂の凝集, 樹脂と被着材界面における結合及びそれに伴って発生する内部応力等について, レオロジー的観点から明らかにすることが必要である。

筆者等は前報で, 樹脂硬化過程に発生する内部応力の経時変化をレオロジーにおける応力緩和装置を用いて求め, 種々の樹脂について乾燥温度及び湿度の内部応力に及ぼす影響について調べ¹⁾, また動的測定における振り自由振動法によつて樹脂硬化過程における粘弾性の経時変化を測定し, 内部応力との比較を行なつた²⁾。

本報では更に詳しく樹脂硬化過程を知るために, 内部応力, 粘弾性諸量, 誘電的性質及び赤外吸収スペクトルの変化について調べた。

実 験

木材試片として, 内部応力の測定にはヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) を, 動的粘弾性及び誘電特性の測定にはベイヒ (*Cupressus Lawsoniana* MURR.) を使用した。試片の寸法形状はそれぞれ Fig. 2, 7 及び 8 に示されている。供試樹脂には前報で用いた関西ペイント K. K. のポリウレタン樹脂¹⁾ と日本ペイント K. K. のポリウレタン樹脂 (ポリウレ P) を使用した。

内部応力の測定: 木材試片を片持梁とし試片保持具に水平に固定し, 試片の上面に樹脂を毛筆で1回塗布する。内部応力 σ は樹脂塗布後経時的に変化する自由端における撓み量 y を測定し, 式 (1) を用いて求めた。ただし, 樹脂塗布後樹脂の木材試片中への浸透は1~2細胞層に限られるので³⁾, 木材試片のヤング率 E は変化せず, また中立軸は中心にあるものと仮定する。

$$\sigma(t) = \frac{hEy(t)}{l^2} \quad (1)$$

ここに, l 及び h は試片の長さ及び厚さである。

動的粘弾性の測定: 動的粘弾性の測定には前報で用いた振り自由振動装置を用いた²⁾。樹脂

* 木材物理部門 (Division of Wood Physics)

を毛筆で試片の両面に塗布して試片を振動させた場合の周期 T と振巾 x を測定し、動的剛性率 G' と対数減衰率 λ を次式によつて求めた。

$$G' = \frac{3l}{bh^3g(b/h)} \left(\frac{4\pi^2 I}{T^2} - \frac{\pi r^4 G_p'}{2l_p} \right) \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{\ln x_1 - \ln x_{2n-1}}{n} \quad (3)$$

ここに、 l , b , h 及び $g(b/h)$ は試片の長さ、巾、厚さ及び試片の形状係数であり、 r , l_p 及び G_p' はピアノ線の半径、長さ及び剛性率である。また I は振子の慣性能率である。

IR の測定：IR 測定用分光計として日本分光製回折格子赤外分光光度計 402G 型を使用し、KBr 錠剤上に毛筆で樹脂を塗布し、経時的に IR を測定した。

誘電特性の測定：矩形 TE_{109} 共振器を使用し、摂動法によつて測定を行なつた⁴⁾。誘電率 ϵ' 、誘電損率 ϵ'' 及び誘電正切 $\tan \delta$ は次式によつて求めた。

$$\epsilon' = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\Delta f}{f} \cdot \frac{V}{\Delta V} + 1 \quad (4)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{2\alpha} \cdot \frac{V}{\Delta V} \left(\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \right) \quad (5)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (6)$$

ここに、 f 及び Δf は試料挿入前の共振周波数及び試料挿入前後の共振周波数の差であり、 Q_0 及び Q は試料挿入前後の共振器の Q 値である。また $\Delta V/V$ は占有率であり、 α は共振器のモードや試料の形状によつて定まる定数で、 TE_{10n} 共振器を用い薄板試料の場合 1 である。

Q 値は共振曲線の半値巾 ΔF と共振周波数 F_0 から次式によつて求められる。

$$Q = \frac{F_0}{\Delta F} \quad (7)$$

また、(4)～(6) 式を用いる場合試料の厚さ h が次式を満足していないと理論的に誤差が数 % 以上になる。

$$2\pi h \sqrt{\epsilon' \mu'} / \lambda \leq 0.3 \quad (8)$$

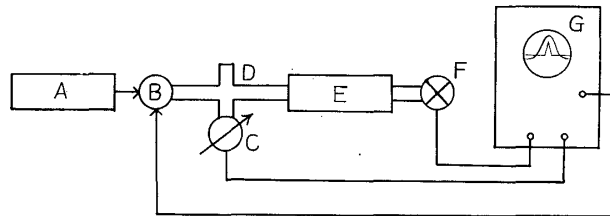


Fig. 1 The apparatus for measurement of the dielectric properties
 A : klystron source B : klystron C : frequency meter
 D : wave guide E : cavity resonator F : crystal
 G : Q indicator

ここに、 λ 及び μ' は波長及び透磁率である。Fig. 1 に測定装置の略図を示している。

動的粘弾性の測定は 20°C, 45% R. H. 及び 40, 60, 80°C, 3% R. H. で行ない、その他の測定は全て 20°C, 45% R. H. で行なつた。

結 果 と 考 察

樹脂が硬化していく過程は定性的に次のように考えることができる。樹脂が被着材に塗布された時は流動状態にあり、樹脂分子は全体かあるいは大きなセグメント単位で自由に動き得るので、樹脂の硬化にしたがつて発生する収縮応力は分子間のすべりによつて緩和される。外部から加えられた力に対する抵抗は小さく、その際の変形に消費されるエネルギーは大きい。溶剤の揮発、冷却及び化学反応等によつて樹脂の硬化が進み粘性率及び弾性率が高くなると、分子のセグメント運動は可能であるが、分子全体としての運動ができなくなりいわゆるゴム状態になるので、発生した応力は完全には緩和できず残存してくるが、樹脂の弾性率が小さいので値としては小さい。塗膜の変形に対する抵抗はかなり大きくなり、変形によつて消費されるエネルギーも大きくなる。樹脂のガラス転移温度が常温にまで低下すると分子のセグメント運動も凍結され、分子内の個々原子間あるいは原子団間の距離及び角の変化のみが可能となり、樹脂の弾性率及び粘性率は急激に上昇してガラス状態になり、したがつて発生する収縮応力は生じるはずみが小さいにもかかわらず樹脂の弾性率が非常に高いため大きく現われる。変形に対する抵抗は非常に大きく、逆に損失エネルギーは小さくなる。

Fig. 2 に温度 20°C, 湿度 45% R. H. における関西ペイントK.K. ポリウレタン樹脂塗布材の硬化過程における剛性率及び内部摩擦の経時変化を示している。構造に非常に敏感な量である $\tan \delta$ に硬化過程ではつきりした 2 つのピークが現われる。短時間側におけるピークは樹

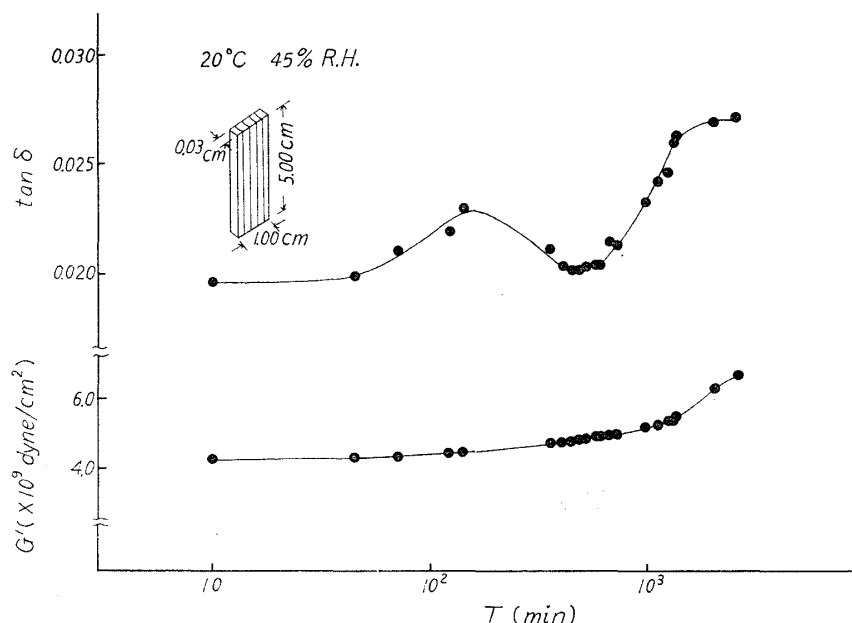


Fig. 2 The dynamic rigidity G' and the internal friction $\tan \delta$ in process of formation of the polyurethane resin layer on wood

脂の流動状態からゴム状態への転移域を表わすものと考えられ、一方長時間側におけるピークはゴム状態からガラス状態への転移域を示すものと考えられる。樹脂が流動状態からゴム状態に転移するあたりでは局部的に橋かけ構造が発達した状態にあり、構造的に不均一になりしたがって $\tan \delta$ に分散が現われる。完全にゴム状態に入り架橋が進むにつれて比較的均一になると $\tan \delta$ は減少する。また、ゴム状態からガラス状態に転移するあたりで更に密な網状構造が局部的に形成されはじめ不均一構造になり $\tan \delta$ は増大する。完全にガラス状態に入ると再び均一な構造になるので $\tan \delta$ は減少をはじめめる。動的剛性率は $\tan \delta$ の短時間側のピークあたりでほとんど変化がないが、これは樹脂が流動状態あるいはゴム状態を示す間は樹脂自体の剛

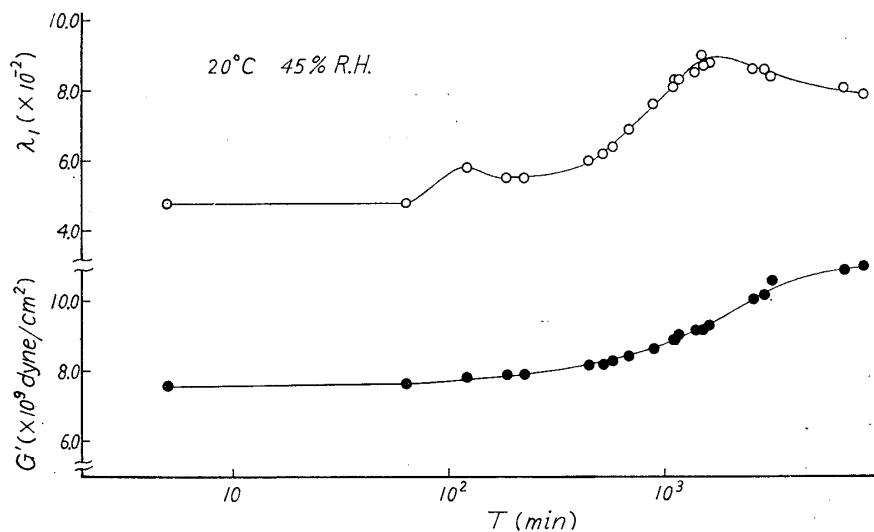


Fig. 3 The dynamic rigidity G' and the logarithmic decrement λ in process of formation of the polyurethane resin layer on wood

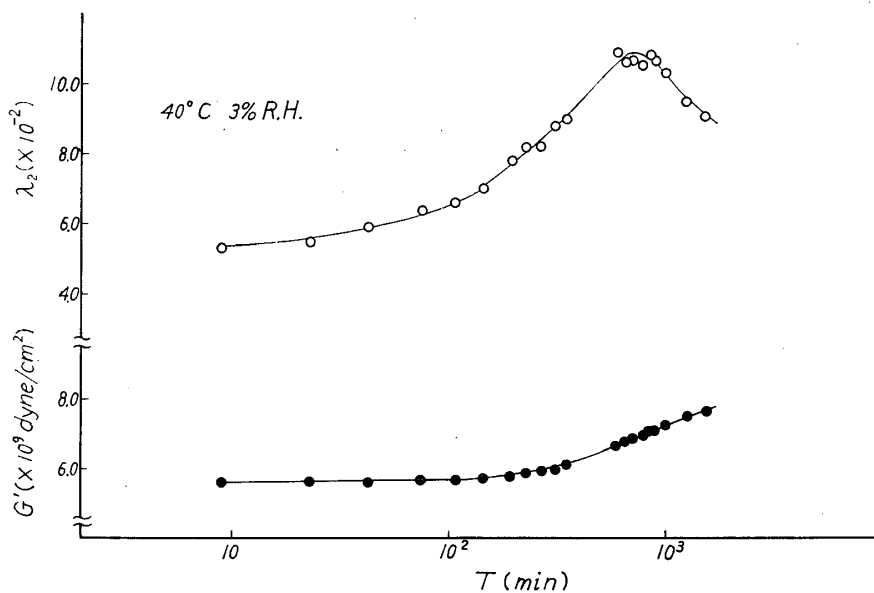


Fig. 4 The dynamic rigidity G' and the logarithmic decrement λ in process of formation of the polyurethane resin layer on wood

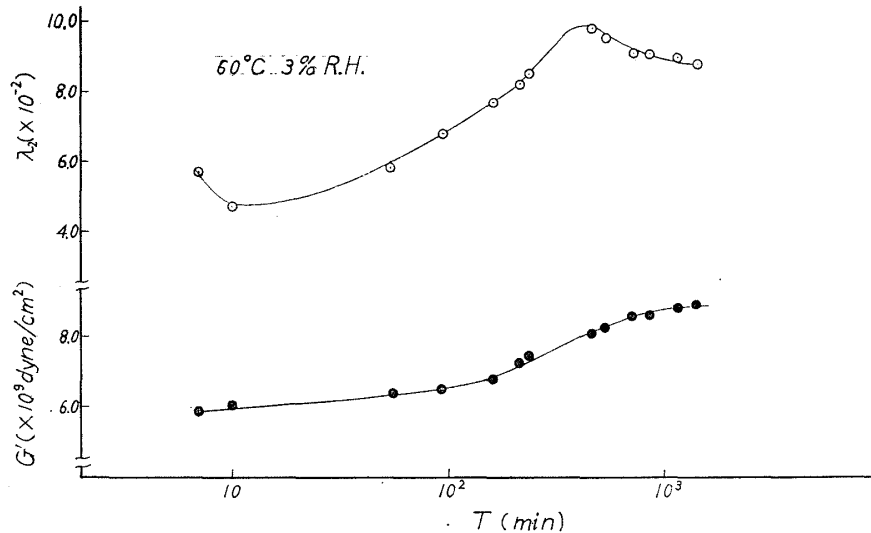


Fig. 5 The dynamic rigidity G' and the logarithmic decrement λ in process of formation of the polyurethane resin layer on wood

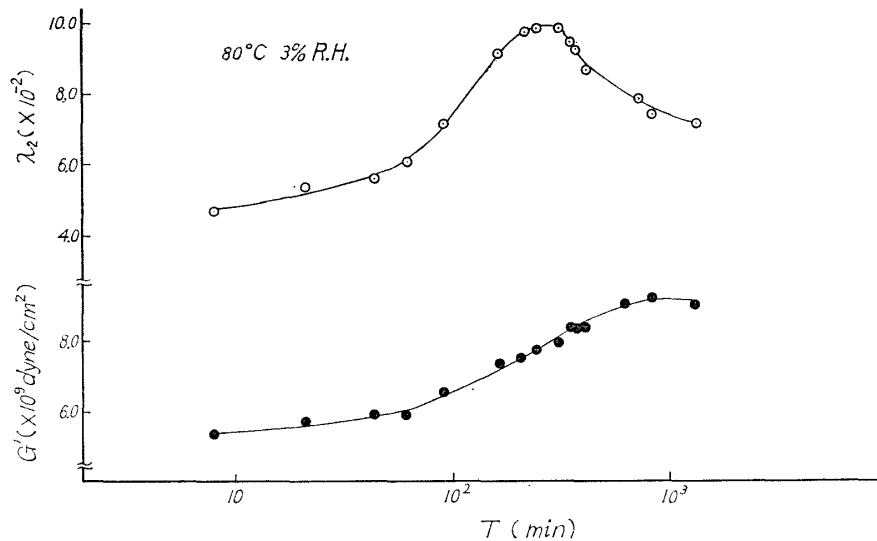


Fig. 6 The dynamic rigidity G' and the logarithmic decrement λ in process of formation of the polyurethane resin layer on wood

性率が小さく、したがって被着材の剛性率に支配されるためと考えられる。一方長時間側における $\tan \delta$ のピーク近辺で剛性率が急激に上昇するが、これはゴム状態からガラス状態への転移域で樹脂の剛性率が被着材のそれに近くなるため、したがって $\tan \delta$ と G' の間に対応が明確に現われるものと思われる。Fig. 3 に温度 20°C、湿度 45% R. H. における日本ペイント K.K. ポリウレタン樹脂 (ポリウレ P) 塗布材の硬化過程における動的剛性率及び対数減衰率の経時変化を、Fig. 4~6 に温度 40, 60 及び 80°C、湿度約 3% R. H. におけるその一例を示している。温度 20°C では Fig. 2 の結果と同様対数減衰率 λ_1 に 2 つのピークが現われる。温度 60 及び 80°C では短時間側における対数減衰率のピークが現われていないが、これは温度上昇とともにこのピークが更に短時間側に移動したものと思われる。温度 40°C ではこの短時間

側における対数減衰率のピークが現われるものとそうでないものが存在する。対数減衰率の長時間側におけるピークは温度上昇とともに短時間側に移動を示し、温度上昇とともに樹脂の硬化が速くなることを示している。温度 40°C 以上の測定では外気の遮断のためにパラフィンを使用している、対数減衰率 λ_2 の値にはパラフィンによるものが加わっている。動的剛性率は温度の上昇とともに上昇が速くなり、いずれも長時間側における対数減衰率のピークのあたりで変曲点をもつ。

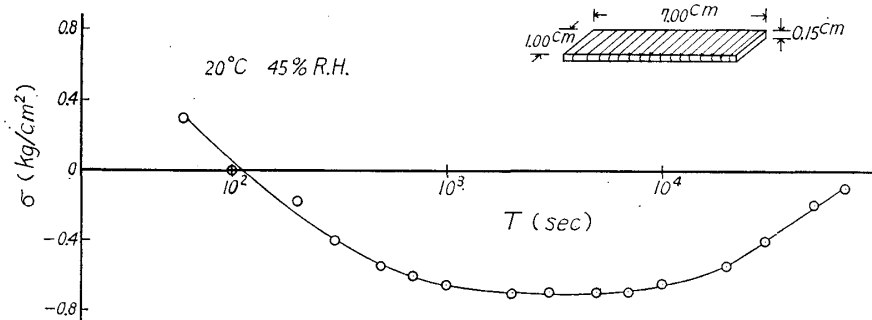


Fig. 7 The internal stress arising during formation of polyurethane resin layer on wood

Fig. 7 に日本ペイントK.K. ポリウレタン樹脂硬化過程における内部応力の経時変化を示している。ここに、応力につけた正の記号は被着材が樹脂塗布面側に反つた場合を示しており、負は逆の場合を表わしている。樹脂塗布後正の応力が現われるが、これは樹脂のチキソトロピー的性質によるものと考えられる。続いて応力は負へと変化するが、これは樹脂の被着材中への浸透による被着材のごく表層における不均一な膨潤によるものと考えられる。ひき続いて溶剤の揮発と重合によつて硬化が進み樹脂の容積が収縮するにつれて内部応力は増加を続ける。Fig. 3 と Fig. 7 を比較すれば内部応力と動的剛性率の間により対応がみられる。

Fig. 8 に温度 20°C、湿度 45% R. H. における日本ペイントK.K. ポリウレタン樹脂塗布材の誘電率 ϵ' 、誘電損率 ϵ'' 及び誘電正切 $\tan \delta$ の経時変化を示している。測定周波数は約 10^{10}

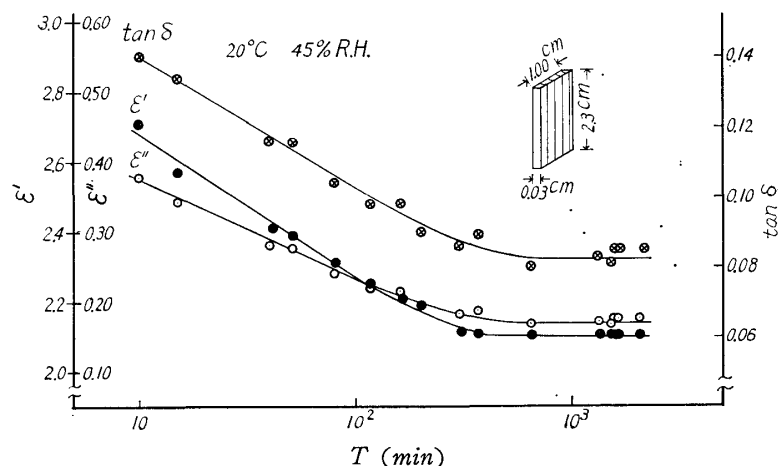
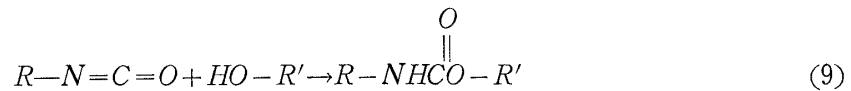


Fig. 8 The dielectric constant ϵ' , the dielectric loss ϵ'' and the loss tangent $\tan \delta$ in process of formation of the polyurethane resin layer on wood

Hz である。重合による極性基の減少とともに ϵ' , ϵ'' 及び $\tan \delta$ は急激に減少し, また, 樹脂が流動状態からゴム状態に移るにつれてそれらの減少は緩慢になり, ガラス状態に入るとほとんど変化しない。つまり分子の網状構造の形成とともに極性基の電場方向への回転はさまたげられる。

更に樹脂硬化過程を詳しくみるために, 樹脂硬化過程における IR の変化について考える。ポリウレタン樹脂は次に示すように, 主にイソシアネートとアルコールが付加重合によつてウレタン結合を繰返して高分子化する熱硬化性の樹脂である。



樹脂が硬化するにしたがつてイソシアネート基及び OH 基が減少するので, IR によつてこれらの基の吸収帯の変化を時間的に追求すれば樹脂の硬化状態がわかる。Fig. 9 に樹脂塗布後 4 分, 24 時間及び 8 日における $2000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 領域での IR の変化を示している。Fig. 9 から明らかなように 2270 cm^{-1} におけるイソシアネート基の吸収が時間とともに減少していることがわかる。そこでポリウレタン樹脂硬化反応 (9) でイソシアネート基に注目する。反応にあずかるイソシアネート基の量を 100% とし, 時間 t においてその $X\%$ が OH 基と反応するものとする。IR の結果から温度 20°C , 湿度 45% R. H. の下で $\log(100-X)$ を時間 t について目盛つてみると Fig. 10 に示すように約 30 時間の間で直線が得られる。したがつてこの時間範囲ではイソシアネートとアルコールの反応は一次反応と考えられるので次式が成立する。

$$\ln \frac{100-X}{100} = -kt \quad \text{あるいは} \\ X = 100(1 - e^{-kt})$$

IR の結果から k は 0.031 である。一方樹脂硬化過程における時間 t での樹脂塗布材の剛性率を $G'(t)$ とし, 樹脂塗布時のそれを G_0' とすれば次式が成立する。

$$G'(t) = G_0' + G_1'(t) \quad (11)$$

ここで, $G_1'(t)$ は OH 基と反応したイソシアネート基の濃度 X に比例して増加するものと仮定すると次式が成立する。

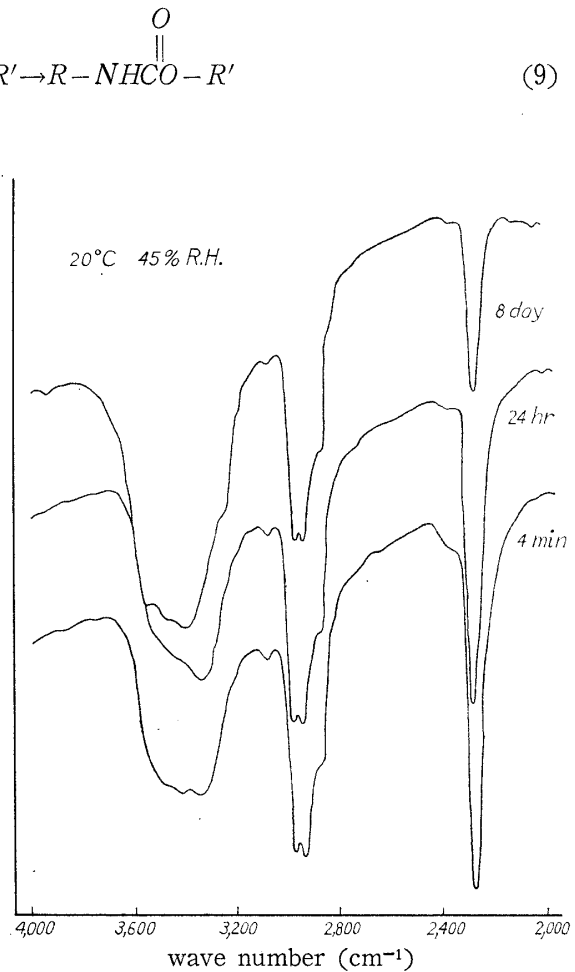


Fig. 9 The infrared spectra of NCO groups of the polyurethane resin

(10)

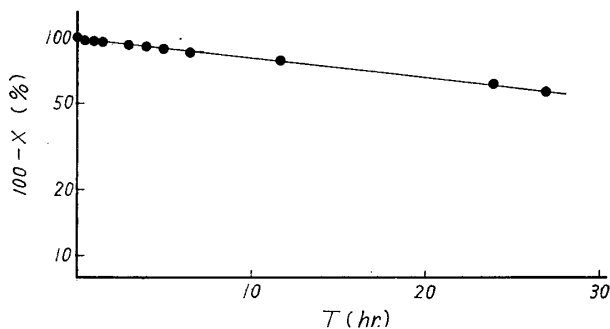


Fig. 10 100-X vs. time

$$G_1'(t) = KX \quad (12)$$

この式に式 (10) を代入すれば次式が成立する。

$$G'(t) = G_0' + 100K(1 - e^{-kt}) \quad (13)$$

ここに、 G_0' 及び K は実験結果よりそれぞれ $7.57 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 及び $3.42 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ である。

$t=1/k$ は特別な時間を表わし、この時間を中心に G' が最も著しく増加する。 $k=0.031$ であるから $t=1/k \div 32$ 時間となり、Fig. 3 から明らかなように $\tan \delta$ の長時間側におけるピークの位置に一致する。つまり $t=1/k$ はゴム状態からガラス状態への転移の時間を示している。Fig. 11 に温度 20°C 、湿度 45% R. H. における実測値と計算値の比較を示している。Fig. 11 から明らかなように実測値と計算値はかなりよく一致しているが、計算値の方が若干高い値を示している。この原因の一つとして樹脂と被着材界面に発生している内部応力等の効果が考えられる。

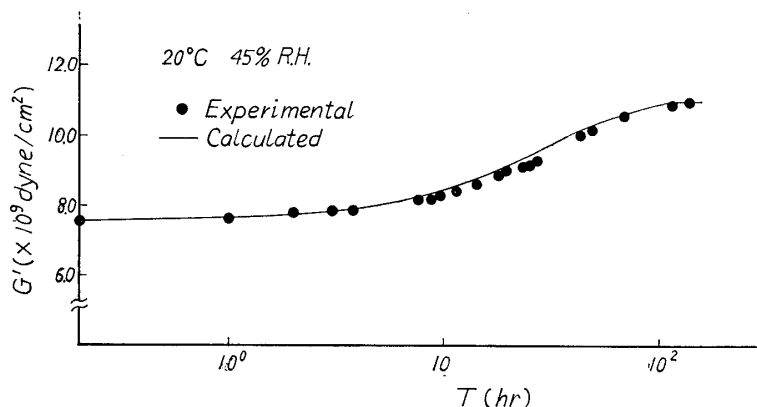


Fig. 11 The dynamic rigidity G' in process of formation of the resin layer on wood

要 約

木材表面成層過程における力学現象を明らかにするために、ポリウレタン樹脂硬化過程における内部応力、樹脂塗布材の動的粘弾性諸量及び誘電特性の経時変化を測定し、また、別に赤外吸収スペクトルの測定により樹脂の硬化状態を調べ、相互の関係を比較した。結果を要約すると次のとおりである。

(1) 樹脂塗布材の内部摩擦 $\tan \delta$ は硬化過程で2つのピークを有し、短時間側におけるピークは樹脂の流動状態からゴム状態への転移を、長時間側におけるピークはゴム状態からガラス状態への転移を示すものと思われる。動的剛性率 G' は長時間側における $\tan \delta$ の山のあたりで変曲点を有する。また、温度の上昇とともに対数減衰率のピークの位置は短時間側へと移

動する。

(2) 樹脂塗布材の誘電率 ϵ' , 誘電損率 ϵ'' 及び誘電正切 $\tan \delta$ は樹脂の硬化とともに減少し, ゴム状態からガラス状態になるとほとんど変化しない。

(3) アルコールと反応にあずかるイソシアネート基の濃度が樹脂の剛性率の上昇に比例するものと仮定すれば, 式 (13) が成立し, 実測値との間によい一致が得られる。

Summary

In this paper the changes of internal stresses, dynamic viscoelasticity and dielectric properties in process of curing of polyurethane resin layer on wood were investigated and the following results were obtained.

(1) When the resin was applied to a surface of the wood specimen, the specimen concaved on coated side. This seemed to be resulted from the thixotropic property of the resin. Then the specimen became convex on coated side because of swelling of wood due to penetration of the resin into wood. As the resin set, the deflection of the specimen decreased. From the deflection the internal stresses σ were able to calculated by use of the equation (1). The development of the stresses was shown in Fig. 7.

(2) The dynamic properties of wood coated with the resin were measured by the method of damped free torsional vibration. The modulus of dynamic rigidity G' and the internal friction $\tan \delta$ were calculated from equations (2) and (3). In the experiment at 20°C and 45% R. H. $\tan \delta$ had two peaks as shown in Figs. (2) and (3). It seemed that the peak in the short time region represented the transition from the liquid state to the rubbery state and the one in the long time region from the rubbery state to the glassy state. These two peaks shifted to the shorter time region with the increase of temperature as shown in Figs. (3)-(6). G' had the inflection point about the peak of $\tan \delta$ in the long time region.

(3) The dielectric properties of wood coated with the resin were measured at about 10^{10} Hz with the aid of the apparatus as shown in Fig. 1. The results were shown in Fig. 8. As the resin set, the dielectric constant ϵ' , the dielectric loss ϵ'' and the loss tangent $\tan \delta$ decreased with the decrease of the polar groups and the formation of network structure. In the glassy state the values became constant.

(4) From the results of the infrared absorption measurement the following theoretical equation of the modulus of dynamic rigidity $G'(t)$ was introduced.

$$G'(t) = 7.57 \times 10^9 + 3.42 \times 10^9 (1 - e^{-0.031t}) \quad (\text{dyne/cm}^2)$$

The values calculated from this equation agreed considerably with the experimental values as shown in Fig. 11.

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) 林 昭三, 木材工業, **19**, 108 (1964)
- 4) 小笠原幸直, 鈴木道也, ミリ波, 日刊工業新聞社, 142 (1961)