熱硬化性樹脂および合成ゴムの接着性
第1報. フェノール樹脂, エポキシ樹脂および合成ゴム

浅田幸作, 水野謙治, 稲垣慎二, 城　芳夫

The Adhesive Property of Thermosetting Resin and Synthetic Rubber

Kousaku ASADA, Kenji MIZUNO, Shinji INAGAKI, Yoshio TACHI

For the improvement of the adhesive strength of the synthetic adhesives the physical properties of the adhesives and adhesived materials (wood, metal, glass etc.) -i.e., the roughness of the surface of adhesived materials, the thickness and the internal stress of the adhesive's layer-, and the chemical properties of adhesives -i.e., the primary and secondary chemical combination between adhesived materials and adhesives-must be studied.

For this reason, recent years the studies about the ues of synthetic chemistry have carried out and practised many ideas (e,g. adhesives bridging between adhesived materials or binding between the adhesived materials by thermosetting reactions of some new resins).

In this report, we synthesized several phenol resins. Then we made up the adhesives of several different compositions with avobementioned phenol resins, marketing NBR (synthetic rubber), coumaron resins, epoxy resins and measured those adhesive strength of adhesived materials (wood or iron plate) and discussed about the relation between composition and strength,

1. 緒　言

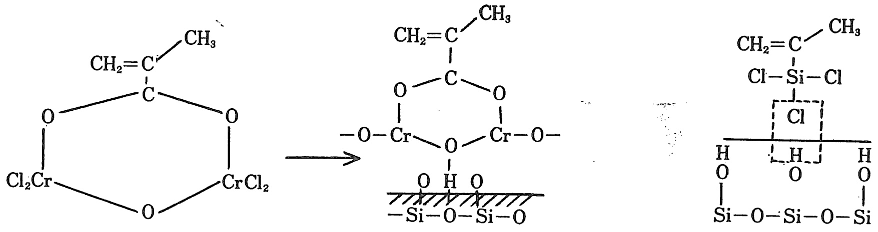
接着力を向上するための基本的な要素としては物理的な面と化学的な面とが考えられる.

1—1　化学的要素

元来接着は被着材分子と接着剤分子との間の一次結合による場合が最も接着強度を大にする. この様な一次結合に依る場合はこの結合を起さしめた化学的機作が問題である.

この様な一次結合接着を行わせるために近年新らしい合成化学の利用が研究され, 被着材表面の化学的処理の工夫と相まって接着剤を介して被着材相互を橋かけ, あるいは熱重合反応を経て一次結合的に速結せしめ接着強度並びにその安定性を飛躍的に向上しようとする試みが研究工業化される傾向である.(1)

即ちゴムと金属との接着に真鍮電鍍法や, ゴムと金属, 繊維, ガラスの接着にポリイソシアネート接着剤の使用, また, 積層接着に用いるガラス繊維の表面を塩基性クロム錯塩 (Volan) やビニルトリクロルシランに依る処理法などは樹脂とガラスを接着させるための有名な接着法として知られている.(2)



この様に, 表面処理を施した被着材はその有する不飽和エチレン基を通じて重合しうる様な不飽和ポリエチレン, またはジエン系ゴムなどを接着層として一次的接合硬化させることが出来る.

また, イソシアネートの場合は, 残存イソシアネート基—NCOの重合し易い反応性を利用して, 接着層を縮

合硬化補強する事が出来る訳である.[3]

R—NCO＋HOR′⟶R—NHCO—OR′

金属の場合は，鉄の様な水酸化金属の解離平衡定数の小さいものは，それの比較的大さい亜鉛，ニッケルなどを鍍金することに依って，強力な水酸化金属被膜を形成させて接着力を高める方法も考えられる.

1—2 物理的要素

物理的要素として考えられるものは，面のあらさ，接着層の厚さ，接着部の内部応力などが挙げられる.

面のあらさは，接着剤液のぬれを促がすから微細な凹凸は効果がある様に一応は考えられるが，接着剤の厚い個所が出来ることになり，また孔隙に空気塵芥などの共雑物が沈降し易く，そのため却って強度を低下する原因を作り易いので，むしろ機械的な清浄効果を良くする様な面になる程度の粗面であることが望しい．また接着層の厚さと強度との間には，強度が極大を示す臨界値があり，それ以上の厚さに就いては，一般に次の様な関係式に従うと言われている.[4]

$F=A-B\log\ell$　F＝強度　ℓ＝厚さ　A･B＝定数

次に接着部の内部応力に就いては決して均一な応力を作る事はなく材料の性質，接着の方法，接着時の条件等によって局部的に応力の集中する事があり得るために強度はその応力に起因する影響がかなり強く表われる場合があり得る.[5]

以上述べた様に基本的には被着材と接着剤との間に一次又は二次的な化合結合力を出す様な高分子化合物の接着剤層を作る事は第一に必要な要素であると同時に物理的な面で接着剤が被着材表面を完全に潤おし，欠膠点を作らぬことと接着層の厚さは上記の様に強度が極大になる臨界値附近の厚さに薄く且つ均一にすること，及び接着部の内部応力が不均一に集中する様な条件即ち温度，時間，接着方法等を適当に選んでこれを避けること等が必要な要素となるのである.

本報では先づ，フェノール樹脂を合成し市販ニトリルゴム，エポキシ樹脂を配合した種々の配合の接着剤を作りそれ等の木材，金属に対する接着強度を測定し，その配合及び接着条件と強度との関係を検討した.

2. 実験方法

2. 1. 接着剤の合成

2.1.1. アルコール溶性フェノール接着剤

フェノール1モルとホルムアルデヒド1.5モルの混合物に触媒のアンモニアを加え PH. 8.0～9.0 に調節し，90～100°C で3～4時間加熱縮合を行う．反応混合物中から黄色粘稠油状の生成物を分取し，加温して減圧脱水した後，メタノールに溶解させて液状接着剤とした．この接着剤を AP-1 とし，フェノール1モルに対してホルムアルデヒド1.75モルおよび2.0モル添加したものも合成し，それぞれ AP-2，AP-3 と略記する.

2.1.2. 水溶性フェノール接着剤

フェノール94g，ホルムアルデヒド132g，水14.5ml の混合物に力性ソーダを加えて弱アルカリ性とし，90～100°C で1時間加熱縮合する.

2.1.3. ニトリルゴム (NBR) 系フェノール接着剤

オープンロールを用いて NBR を10分間素練し，イオウを加えて3分間混合した後，ステアリン酸，および酸化亜鉛を添加して混練する．この場合のNBRとイオウ，酸化亜鉛，ステアリン酸の配合比は NBR 100 に対してイオウ 1.5，酸化亜鉛 5，ステアリン酸 1.5 である．これを逆流冷却器のついた三ソ口フラスコに10g入れ，メチルエチルケトン68.5gを加えて50～60°Cで3時間かけて溶解させる．さらにフェノール樹脂（フェノール1モルとホルムアルデヒド1.75モルから合成）とクマロン樹脂1.5gを加えて1時間加熱溶解させて接着剤を合成した．ここでフェノール樹脂の添加量を変化させたものを4種類作り，それぞれ次のように略記する.

10g(NP-1)　15g(NP-2)　20g(NP-3)　25g(NP-4)

2.1.4. エポキシ接着剤

エポキシ樹脂はシェル石油のものを使用した．これは充填剤を入れず，また，硬化剤にも充填剤を加えない場合，接着力（引張り強度）はおよそ120～150kg/cm^2より望めないのでこれを更に向上させる目的で本実験では充填剤を使用した．充填剤として，エポキシ樹脂にはケイ砂，硬化剤にはケイ砂とフェノールを混合したものを添加した.

2. 2. 接着試験

2.2.1. アルコール溶性フェノール接着剤

この接着剤は，木材の場合，接着剤90に対して硬化剤10の割合で混合して使用した．硬化剤にはパラトルエンスルホン酸，パラフェノールスルホン酸を用いた．これをペーパーで面を清浄にした接着片に均一に薄く塗り，プレスで熱圧して接着を行う．接着条件として 25°C で10時間 1kg/cm^2 の圧力でプレスし，一度除圧し，温度を110°C にして，5，15，30 分間熱圧した．それぞれ接着した試験片を引強り試験器（島津製作所）で接着強度を測定した.

また，接着片として鉄を用いたものも熱圧温度を140，150，160，170°C と変化させ，同様に測定した.

2.2.2. 水溶性フェノール接着剤

水溶性フェノール接着剤はそのまま接着片にぬり，熱圧プレスで接着し，前と同様に測定した．熱圧温度は木の場合120°C，鉄の場合には140°C, 150°Cで実施した.

2.2.3. NBR系フェノール接着剤

NBR系フェノール接着剤は接着片に均一に塗布し，溶剤を揮散させた後，前と同様に熱圧し測定した．

2.2.4. エポキシ接着剤

エポキシ樹脂（主剤）2に対して硬化剤1の割合で混合し，接着片に塗布してゲル化後55°C，1*kg*/*cm*²の圧力で5時間熱圧する．これを常温で24時間放置したものを普通の接着剤とする．その後，熱冷加熱（普通の接着の後5°Cと75°Cのふん囲気に15分間ずつ交互に20回入れる）と冷凍加熱（−20°Cと70°C）を行う．このように処理した接着片をアムスラー式引張り試験機（前川製作所）で接着強度を測定した．

主剤と硬化剤は種々の組み合せで配合した．以下にその種類を列記しておく．

主剤Ⅰ　エポン828（エポキシ当量250）80％＋ケイ砂20％

〃 Ⅱ　エポン828（エポキシ当量280）90％＋ケイ砂10％

硬化剤

a　ポリアミド（アミン価390）45％＋ポリアミン（アミン価370）44％＋ケイ砂10％＋フェノール1％

b　ポリアミド（アミン価330）89％＋ケイ砂10％＋フェノール1％

c　チオコール89％＋ケイ砂10％＋フェノール1％

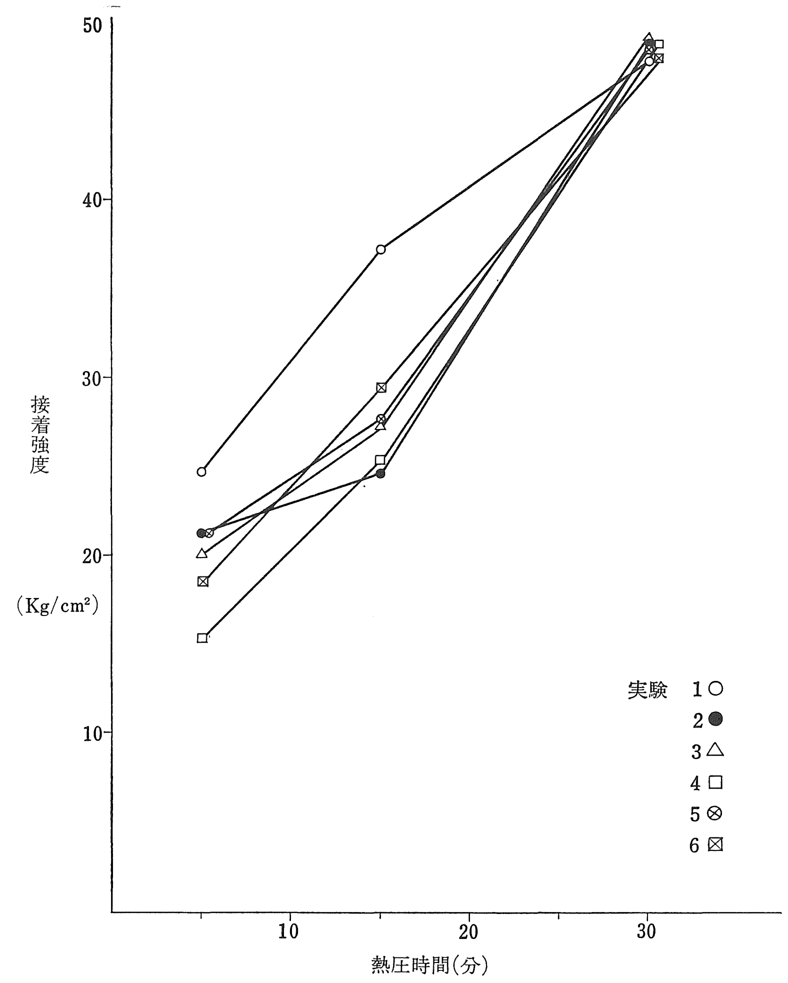
d　ポリアミド（アミン価320）89％＋ケイ砂10％＋フェノール1％

e　ポリアミン（アミン価370）89％＋ケイ砂10％＋フェノール1％

3. 結　果

3.1 アルコール溶性フェノール接着剤

3種のアルコール溶性フェノール接着剤と硬化剤としてのパラトルエンスルホン酸，パラフェノールスルホン酸を組み合わせて木材を接着し，接着強度を測定した結果を表1にまた接着強度と熱圧時間との関係を図1に示



図—1 アルコール溶性フエノール接着剤による木材の接着

表 1. アルコール溶性フェノール接着剤による木材の接着

実験番号	接着剤	硬化剤	接着強度 kg/cm²		
			熱圧時間5分	熱圧時間15分	熱圧時間30分
1	AP-1	パラトルエンスルホン酸	24.7	37.1	47.7
2	AP-1	パラフェノールスルホン酸	21.2	24.6	48.6
3	AP-2	パラトルエンスルホン酸	20.1	27.3	48.7
4	AP-2	パラフェノールスルホン酸	15.3	25.3	48.6
5	AP-3	パラトルエンスルホン酸	21.2	27.5	48.5
6	AP-3	パラフェノールスルホン酸	18.4	29.4	47.8

した．この際の熱圧温度は110°Cで一定とした．測定はすべて5回繰り返し，その平均値を採用した．

また，熱圧温度を150，160，170°Cの3種類とし，熱圧時間15分と30分で鉄材を接着した結果を表2にまとめて示す． この場合熱圧時間15分以下，および熱圧温度150°C以下では接着強度が極めて弱く測定不可能であった．

表 2. アルコール溶性フェノール接着剤による鉄材の接着

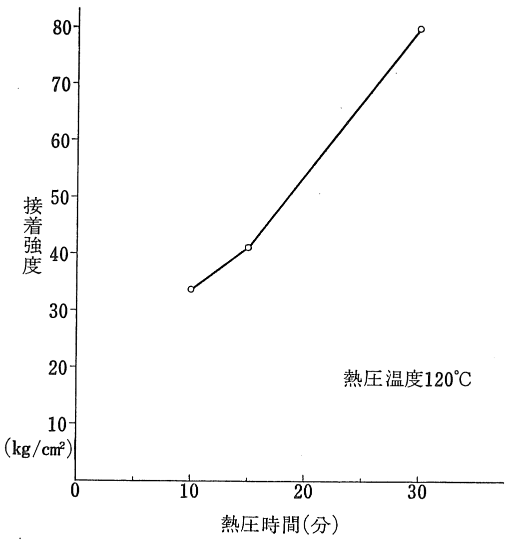
実験番号	接着剤	硬化剤	熱圧温度（°C）	接着強度 kg/cm²	
				熱圧時間15分	熱圧時間30分
7	AP-1	パラトルエンスルホン酸	150	5.4	7.1
			160	10.3	18.1
			170	12.4	18.8
8	AP-1	ポラフェノールスルホン酸	150	4.0	7.5
			160	7.1	21.1
			170	8.8	18.1
9	AP-2	パラトルエンスルホン酸	150	3.9	6.5
			160	6.6	19.8
			170	6.3	20.5
10	AP-2	パラフェノールスルホン酸	150	3.6	5.6
			160	5.5	19.5
			170	7.0	18.0
11	AP-3	パラトルエンスルホン酸	150	2.5	6.8
			160	5.1	19.1
			170	7.7	13.1
12	AP-3	パラフェノールスルホン酸	150	3.4	6.4
			160	5.3	17.9
			170	8.1	17.2

3. 2 水溶性フェノール接着剤

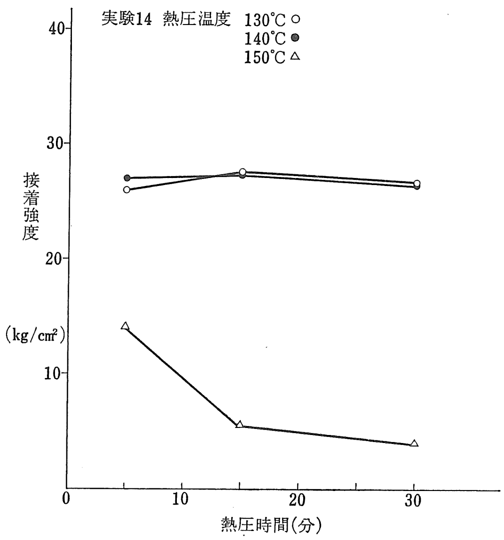
アルコール溶性の場合と同様に木材および鉄材を水溶性フェノール接着剤を用いて接着した結果を表3に示した．また，接着強度と熱圧時間との関係を図2，図3に示す．

表 3. 水溶性フェノール接着剤による接着

実験番号	被着剤	熱圧温度(°C)	接着強度 kg/cm²		
			熱圧時間5分	熱圧時間15分	熱圧時間30分
13	木材	120	33.6	41.4	80.0
14	鉄材	130	26.0	27.6	26.8
	〃	140	27.0	27.4	26.0
	〃	150	14.0	5.6	4.0



図―2　水溶性フエノール接着剤による木材の接着



図―3　水溶性フエノール接着剤による鉄材の接着

3.3 NBR系フェノール接着剤

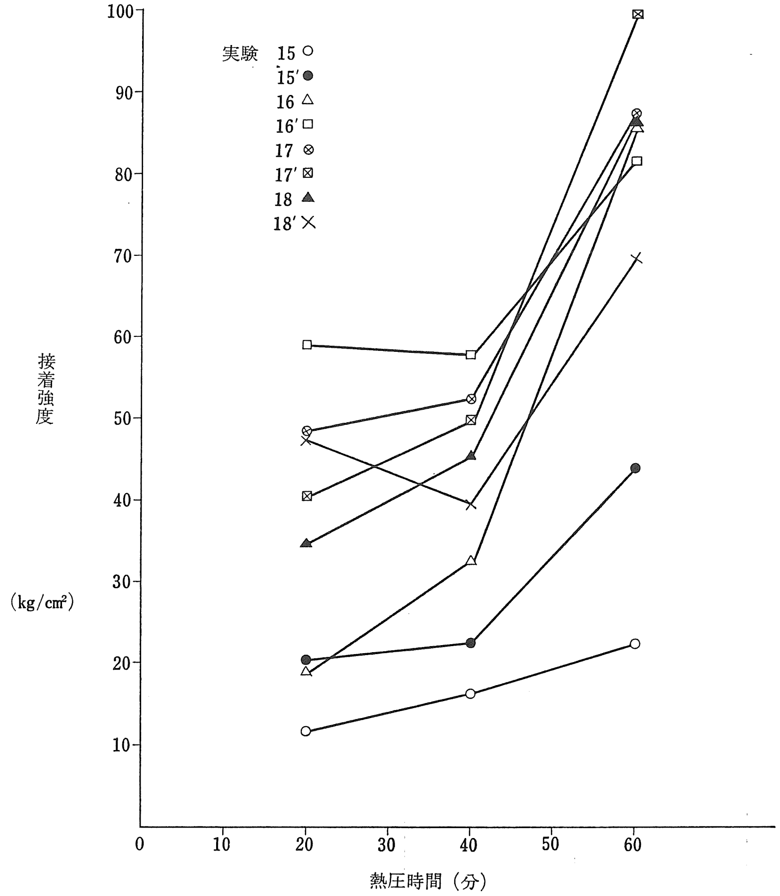
実験の所で述べた4種のNBR系フェノール接着剤を用いて鉄材を熱圧温度150と170°C，熱圧時間20，40，および60分で接着した場合の強度測定結果を表4に示し，熱圧時間と接着強度との関係を図4に示した．

表 4. NBR系接着剤による鉄材の接着

実験番号	接着剤	熱圧温度(°C)	接着強度 kg/cm²		
			熱圧時間20分	熱圧時間40分	熱圧時間60分
15	NP-1	150	11.7	16.6	22.3
15′	NP-1	170	20.4	22.5	44.0
16	NP-2	150	19.0	32.5	85.5
16′	NP-2	170	59.0	57.8	81.2
17	NP-3	150	48.5	52.5	87.0
17′	NP-3	170	40.5	49.7	99.4
18	NP-4	150	34.8	45.5	85.8
18′	NP-4	170	47.3	39.3	69.6

表 5. エポキシ接着剤による鉄材の着着

実験番号	主剤(2量)	硬化剤(1量)	普通強度(kg/cm²)	冷熱処理強度(kg/cm²)	冷凍処理強度(kg/cm²)
19	I	a	156.3	124.7	118.2
20	I	b	203.0	143.6	160.2
21	I	c	241.5	255.0	250.1
22	I	d	197.3	194.4	188.0
23	I	e	183.5	181.7	186.9
24	II	a	146.5	129.1	121.2
25	II	b	227.5	212.0	155.2
26	II	c	196.0	160.6	151.1
27	II	d	141.3	130.1	126.9
28	II	e	189.2	157.3	196.1



図―4　NBR系フエノール接着剤による鉄材の接着

3. 4.　エポキシ接着剤

エポキシ接着主剤と硬化剤を種々の組合せにして鉄材を接着した場合に普通接着と冷熱処理をしたもの，および冷凍処理したものとの接着強度を比較して表5に示した．この際主剤と硬化剤の双方に充填剤としてケイ砂が添加してあるが，ケイ砂を添加しない場合の普通着着強度はⅠとaが7：3の時134*kg/cm*²，3：2の時170*kg/cm*²，1：1の場合には167*kg/cm*²であった．

4.　結果の考察

アルコール溶性フェノール接着剤は木の場合は接着が良い．その理由は木の木目に接着剤が浸透しぬれを良くするためであるとともに木の熱膨張係数とこの接着剤の熱膨張係数があまり違わないため接着層内部に応力の残留が少ないためであろうと考えられる．また接着剤が木の中に浸透するため接着層が比較的均一になるためだとも思われる．熱圧時間に比例して強度が増加していることは樹脂の硬化時間が必要であることを示している．

鉄の場合に接着力が小さいのは，鉄表面のぬれが少ないため接着剤を被着材面に均一に引きにくいこと，および鉄の熱膨張係数と接着剤の熱膨張係数の差が大きいため，層中に内部応力が集中して力を減退するためであろう．また熱圧プレスから取り出す時室温に急に下がるため，接着剤の溶剤が接着層から揮散せずに残ることも影響すると思われる．また接着剤が収縮して接着層中に内部応力を残し強さが減退することも理由となる．しかし熱圧時間に比例して強度が上昇する点は木材と同様に認められ，樹脂の硬化時間が必要であることを示している．また強度の少ない理由として，接着剤自身が硬化した時この接着層自体がかたいため，接着層中の部分的不均一の影響が強く表われることも考えられる．ゆえにこの接着剤の硬化層が均一に出来る様な作り方を検討する必要がある．

水溶性フェノール接着剤は，木片に強く鉄片に弱いがこれもアルコール溶性フェノール接着剤と同様な理由のためと思われる．

NBR系フェノール接着剤は，弾性体としてNBRを入れたためにその粘弾性に依って膨張，収縮に対する融通

性が出来，金属と同様の熱膨張係数にもなり得るため非常に良い接着強度を示す．またこの接着剤は熱圧初期から接着力が強力になるのは，自身の強度に依るものであろう．また．フェノール樹脂量の多いもの，熱圧温度の高いもの程強さは向上する傾向が見受けられる．

エポキシ接着剤に充填剤を入れると，NBR系フェノール接着剤と同様に非常に良い接着性が出てくる．充填剤を入れない場合の強度に比べて1.5〜1.8倍の接着強度が得られる．また熱冷や冷凍加熱の行程を加へても接着力はほとんどかわらないがむしろ低下するものがある．またエポキシ接着剤の硬化剤として強度の優れている順位は主剤Ⅰでは，チオコール＞ポリアミド89%＞ポリアミン89%＞ポリアミド45%＋ポリアミン44%．主剤Ⅱでは，ポリアミド89%＞チオコール＞ポリアミン＞ポリアミド49%となる．

5. 総　括

結局金属を接着剤により接合する場合は，熱硬化性合成樹脂接着剤に弾性体を加えたものが，化学的二次結合力が大きい事が認められ，また耐熱，耐湿，電気的性質もあるので金属の接着に適している．また接着力は物理的には固体表面の処理，固体と接着剤との親和性（ぬれ），接着剤の凝集力，被着体と接着剤の弾性，膨張率の差等の影響が大きい．したがって，木材の接着にはぬれの大きいアルコール溶性フェノール樹脂，または水溶性フェノール樹脂が適しており，金属の接着には通常温度の広い範囲に内部凝集力，粘弾性，界面親和力の大きいNBR系フェノール接着剤，エポキシ接着剤が適していると思われる．

参 考 文 献

(1) 高分子工学講座(9)接着と積層 p. 4，p. 11 高分子学会編
(2) 接着技術便覧 p. 682 接着技術便覧編集委員会編
(3) 金丸競，接着及び接着剤 p. 60 誠文堂出版
(4) 高分子工学講座(9)接着と積層 p. 52 高分子学会編
(5) 高分子工学講座(9)接着と積層 p. 75 高分子学会編