

# 木材における接着層の熱劣化に関する電子顕微鏡的観察

原 田 浩・古 川 郁 夫

## An Electron Microscopic Observation on the Thermal Deterioration of Glue Line in Wood

Hiroshi HARADA and Ikuo FURUKAWA

### 目 次

要 旨 .....	320	3. 結果と考察 .....	322
1. まえがき .....	320	引用文献 .....	323
2. 試料と方法 .....	321	Résumé.....	323

### 要 旨

木材における接着層の熱劣化について、走査型電子顕微鏡を用いて研究した。ユリア樹脂接着剤を用いて接着したカバ材のT型試験片(板目接着)を、60, 80, 100, 120°Cの各温度でそれぞれ50時間処理した後、接着力試験を行なった。接着力試験によって破断した表面にCとAuを蒸着して観察し、無処理のものと比較した。

走査型電子顕微鏡は、接着力試験によって破断した表面の観察にはきわめて有用である。しかしながら、破断が被着木材と接着剤層との界面またはその近くでおこる場合には、観察像の解釈に注意を要する。劣化処理温度が60, 80°Cでは破断は一般に接着剤層と被着木材細胞膜の界面近くで行なわれるが、80°Cでは接着剤層内での破断も現われる。ところが処理温度が100, 120°Cでは破断はともに接着剤層内で行なわれる。なお、120°C処理の破断面は100°Cのものにくらべて滑らかである。

### 1. ま え が き

接着剤を用いて加工した木材を使用するときの問題点は耐久性である。耐久性は、接着剤層と接着界面(両者を含めて接着層とよぶ)の劣化に起因することが多い。「木質材料の耐久性に関する研究」が総合研究(代表者東京農工大学教授堀岡邦典氏)としてとりあげられ、老化のメカニズムおよびそれに及ぼす諸因子の影響に関する知見を得ることを目的として、各種木質材料の老化過程が種々の方法で研究されている。この研究は総合研究の一環であって、「接着層の熱による劣化」について走査型電子顕微鏡を用いて実験した結果の一部である。すなわち熱劣化処理した木材接着試験片について接着力試験を行ない、それによって破断した表面の構造を走査型電子顕微鏡レベルで観察したものである。今までに透過型電子顕微鏡を用い、合板の接着層から超薄切片試料を作製して観察した<sup>1)2)</sup>が、超薄切片作製には包埋・切断などの操作に手間がかかる。さらに、超薄切片試料であってもまたレプリカ試料でも、透過型電子顕微鏡を用いる限り観察範

囲が著しく制限される。一方、走査型電子顕微鏡は、分解能は透過型電子顕微鏡より劣っているが、試料作製がきわめて簡単であり、またかなり広い範囲を連続的にしかも立体的に観察できるという特長をもっている。そこでこの手段を木材の接着層劣化の観察に応用することを試みた。

この研究の内容は、まず木材の接着力試験によって破断した表面の構造を走査型電子顕微鏡を用いて観察する際、どのような点に注意しなければならないか、つぎに木材接着層の熱劣化処理による変化が、接着力試験によって破断した表面構造としてどのように現われているかを記述したものである。

本研究の実施にあたり、指導と観察試料とを与えられた東京農工大学農学部教授堀岡邦典氏、とりまとめのために助言をいただいた京都府立大学農学部教授椋代純輔氏、助言と援助をいただいた本農学部林産工学科木材構造学研究室助教授佐伯浩氏、木材接着層の薄切片の光学顕微鏡観察を手伝っていただいた同研究室大学院学生藤田稔氏ならびに同研究室の諸氏に心からお礼を申しあげる。

本研究の概要は、第21回日本木材学会大会（昭和46年4月）において口頭発表した。なお本研究の一部は文部省科学研究費に負うものである。

## 2. 試料と方法

1) 試料 接着力試験片の作製、同試験片の熱劣化処理および接着力試験は、東京農工大学農学部林産学料材質改良学教室において実施された<sup>3)4)</sup>。その概要は次のとおりである。(1) 被着木材 カバ、(2) 接着剤 ユリア樹脂接着剤（樹脂 100、小麦粉 22、硬化剤 0.5）、(3) 試験片 T型試験片（20×50×厚さ 5 mm をT型に板目接着）（Fig. 1 a を参照）、(4) 熱劣化試験 熱劣化温度は 60・80・100・120°C の4種類、熱劣化時間は 0（常態）・10・20・50・150・200時間の6種類。熱によって劣化を促進させるためにオートクレーブを用い、内部に含水率12%の木粉とともに試験片をできるだけすきまが生じないようにつめ込み、試験片の水分の出入による含水率変化をなくするようにした。

(5) 熱劣化試験結果 接着力変化の割合を常態接着力を100としてあらわすと Fig. 1b に示すとおりである。このグラフで見ると、120°C では50時間処理で接着力比は0に近い。したがって50時間処理の試験片のみについて、常態・60・80・100・120°C 処理したものを接着力試験によって破断し、その表面を観察した。

2) 方法 接着力試験によって破断した試験片の分離表面から、約5×5

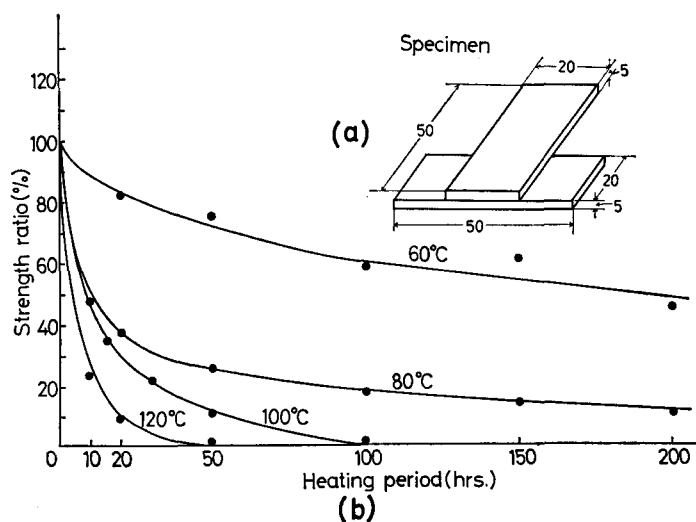


Fig. 1 a. Sketch of the T-shaped specimen of glued wood made with urea-formaldehyde resin. b. Relation between ratio of bonding strength and heating period at 60, 80, 100 and 120°C in autoclave (birch wood glued with urea-formaldehyde resin). (Horioka et al<sup>3)4)</sup>.)

×5 mm の試片を各処理温度ごとに1試験片から2～3個作った。そしてその上に常法によりカーボンと金を真空蒸着し、走査型電子顕微鏡 JSM-U3 型（日本電子 KK 製）で観察した。また光学顕微鏡レベルでのチェックのために薄切片（約1 $\mu$ 厚）をつくり観察した<sup>5)</sup>。

### 3. 結果と考察

観察結果は次の2点に注意して記述した。第一は、顕微鏡による観察は定性的なものであるから、限られた試片の範囲内でできるだけ広くかつ綿密に観察し、観察結果のなかで代表的な特徴と考えられるもののみを取り出してかかげる。第二には、被着木材試験片はカバ材でしかも板目接着である。したがって被着木材面に現われるカバ材の主要構成細胞すなわち道管要素と木部繊維の縦断面および放射柔細胞の横断面に限定して、これらの細胞と接着層との関連について代表的な電子顕微鏡写真をもつて示す。

まず被着木材の表面に現われる主要細胞を走査型電子顕微鏡で観察すると Plate 1～3 に示すとおりである。Plate 1 は道管要素の内表面と放射柔細胞の横断面を、Plate 2 および3はそれぞれ切削によってつくられた道管要素および木部繊維の膜層面を示している。つぎに接着力試験によって破断した表面とはどのような面を言うかを、その断面について光学顕微鏡写真で示すと Plate 4 に示すとおりである。以下に観察した破断表面とはここに矢印で示す面である。

#### 1) 接着力試験により破断した表面の観察への走査型電子顕微鏡の適用

Plate 1～3 からよくわかるように、走査型電子顕微鏡写真の特色はすこぶる立体観に富んでいることである。そしてこのことは、ステレオ写真をとることによって一層強調することができる。接着力試験によって破断した表面を走査型電子顕微鏡を用いて観察して知りたいことは、破断が被着木材内部で生起しているのか、また被着木材と接着剤層との界面で行なわれているのか、あるいは接着剤層内で生起しているのかということである。Plate 5 は熱劣化処理をしないで接着力試験を行ない破断した表面で、木部繊維を示している。フィブリル構造や膜孔口が見えているので、一見これは被着木材の木部繊維膜のある層そのものであると考えられる。ところが詳細に観察すると、本来凹であるべき膜孔口が凸になっていることから、この像は膜自体ではなく接着剤層に刻印された木部繊維膜のレプリカであることがわかった。したがって、破断表面の観察には、現われた構造が木材自体からのものであるのかそれとも木材のレプリカからであるのかを見分けることが必要である。この判別方法に二つが考えられる。一つは木材細胞の構造上の特徴からの解釈である。その1例として Plate 6 をあげる。これは道管要素を示すが、全面にわたって膜孔口が見られる。左方の部分 (VI) は矢印で示した膜孔口が明らかにへこんでいることから道管要素膜自体であることがわかる。ところが右方の部分 (VR) はその膜孔口 ( $\Delta$ 印) が明らかに突出していることからレプリカであることがわかる。もう一つの方法は、ステレオ写真を取りステレオ観察によって確かめることである。以上のように、接着力試験によって破断した表面を走査型電子顕微鏡で観察するときには、あらわれた表面が被着木材そのものを示すのかそれともレプリカを示すのかの判断を誤まらぬよう注意が肝要である。

#### 2) 接着層の熱劣化の観察

Plate 7 および8はともに熱劣化処理をしない試験片の破断表面を示している。Plate 7 では木部繊維膜のレプリカとその上にいくつかの木部繊維膜の薄片が附着しているのが見られるから、破断は被着木材と接着剤層との界面近くで生起していると判断できる。ところが Plate 8 の放射柔細胞の横断面では、大部分細胞膜の薄片が附着しているから被着木材内での分離に近いとみられる。被着木材の表面が道管要素や木部繊維のように細胞の縦断面を現わしている場合、それぞ

れの細胞がその内表面を露出しているにもかかわらず、破断表面の構造には明瞭なちがいは認められなかった。つぎに、60°Cで50時間熱劣化処理したものでは、熱劣化処理しないものにくらべて違いがなかった。80°C処理したものになると、接着剤層と被着材面との間の界面破断のほか、Plate 9に示すような接着剤層内での破断も現われている。このような破断表面ではPlate 9に示すような増量剤の澱粉粒(矢印)がよく見られるから、増量剤の凝集部においてこのような破断が生じやすいのかもしれない。100および120°C処理のものでは明らかに接着剤層内での破断が典型的となる(Plate 10・11)。ところが100°Cではその表面はけば立っているのに120°C処理では表面では滑らかな部分が現われている。以上の観察から、熱劣化処理しないものや60°C処理のものでは、接着剤層と被着材との界面近くでの破断が代表的であるが、80°C処理のものになるとこのほかに接着剤層内での破断も現われ始め、100および120°Cでは接着剤層内での破断が代表的となる。これらの結果は、Fig. 1bに示す接着強度比のグラフと対照しておおむね妥当であろう。すなわちユリア樹脂接着剤は、熱処理によって劣化し接着力が低下することが知られているが、上述の観察結果は劣化の程度が進むに従って接着剤層の凝集力の低下を示すものと解される。なお120°C処理では破断表面に滑らかな部分が存在することは、熱劣化処理によって接着剤層内に加水分解がおこり低分子化したことに起因するのではないかと推定されるが、その解釈はなお十分でない。また熱劣化処理しない試験片で、放射線細胞が同心円状のラメラを見せながらその横断面で破断している(Plate 8)ことは、佐伯ら<sup>6)</sup>が指摘するように放射線細胞膜の構造の特徴を示唆するものであろう。

## 引用文献

- 1) HARADA, H. and OKUNO, Y.: An electron microscopic investigation on the gluing of wood. 日本木材学会誌, 11, 6, 240-244, (1965)
- 2) HARADA, H., DAVIES, G. W. and PLOMLEY, K. F.: Preliminary microscopic studies of wood structure and adhesion in plywood. Forest Products J., 18, 2, 86-90, (1968)
- 3) 堀岡邦典・富永洋司・水野泰嗣・中島崇雄: 接着層の接着耐久性, 第20回日本木材学会大会研究発表要旨, 170, (1970)
- 4) 堀岡邦典: 木質材料の接着層の耐久性に関する研究, 科学研究費研究報告集録(農学編) 170-111, (1970)
- 5) 藤田 稔: 薄切法による木材の光顕的観察法——エポキシ包埋切片の染色——, 第20回日本木材学会大会研究発表要旨, 64, (1970)
- 6) 佐伯 浩・古川郁夫・原田 浩: 木材の縦引張破断面の走査型電子顕微鏡による観察, 第21回日本木材学会大会研究発表要旨, 57, (1971)

## Résumé

Scanning electron microscopy was employed to examine the effects of thermal deterioration of the glue line in wood. The T-shaped glued specimens of birch wood were made with ureaformaldehyde resin extended with wheat flour. The specimens were first heat-treated for 50hrs. at selected temperatures such as 60, 80, 100 and 120°C, and shear-tested for determining the bond strength of the glue line of the specimens (Fig. 1). Fracture surfaces of the shear-tested specimens were coated with C and Au, and the characteristics of the surfaces of the specimens were examined using the JSM U-3 scanning electron microscope.

It was found that the scanning electron microscope provides useful information about the characteristics of fracture surfaces of glued wood specimens. However, in the case of

examination of the regions where the fracture of the specimens occurred close to the interface of wood surface and glue line, consideration should be paid to the differentiation of the wood structure from its replica on the fracture surfaces (Plates 5 and 6). The effect of treatment temperature on the appearance of the fracture surfaces was observed at 60, 80, 100 and 120°C under scanning electron microscopy (Cf. Plates 5, 6 and 7). Fracture surfaces exposed at 60 and 80°C reveal mainly the interface between wood substance and glue line (Plates 8 and 9). On the contrary, the surfaces produced at 100 and 120°C are the fracture surfaces within the glue layer (Plates 10 and 11). Furthermore the treatment at 120°C produces smoother surfaces. It was indicated from the observations that thermal deterioration of the glue line made with urea-formaldehyde resin in wood progresses with increasing temperature of treatment.

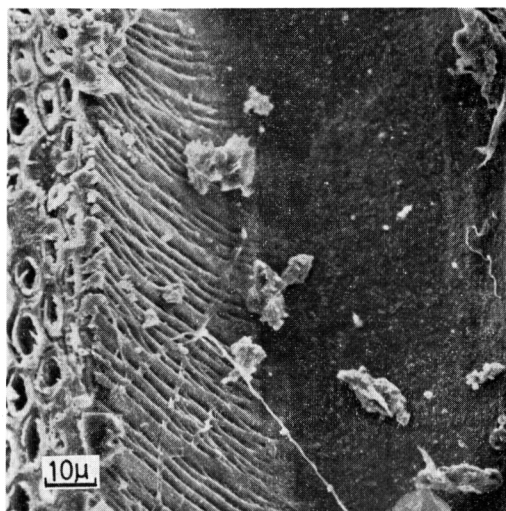


Plate 1. Scanning electron micrograph of tangential surface of birch wood freshly cut for gluing, showing the inner surface of a vessel element and a transverse section of ray parenchyma cells. Note: (1) the major axis in Plates 1~3, 5~7, and 9~11 is vertical. (2) the direction of magnification is shown by the inset scale symbol ( $\leftarrow$ ).

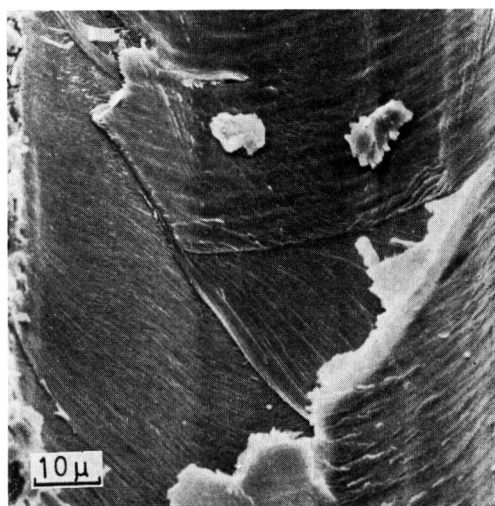


Plate 2. Micrograph of the same surface as shown in Plate 1, showing the excised wall of a vessel element.

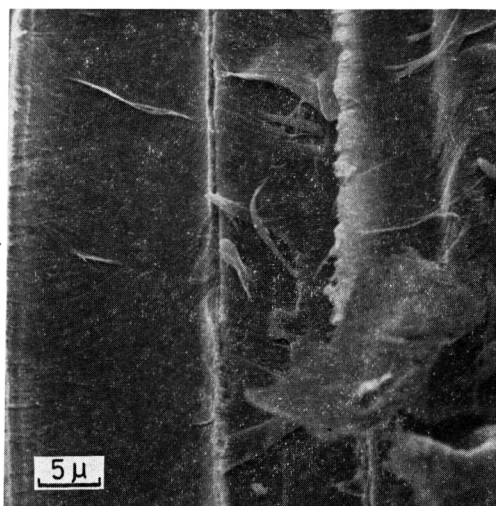


Plate 3. Micrograph of the same surface as shown in Plate 1, showing the excised wall of wood fibers.

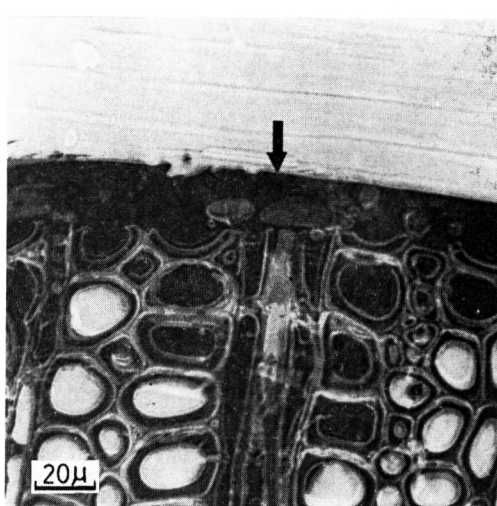


Plate 4. Light micrograph of birch wood glued with urea-formaldehyde resin, showing a sectional view of glue line fractured by shear test after heat treatment (60°C, 50 hrs.). Note the fractured surface indicated by the arrow.

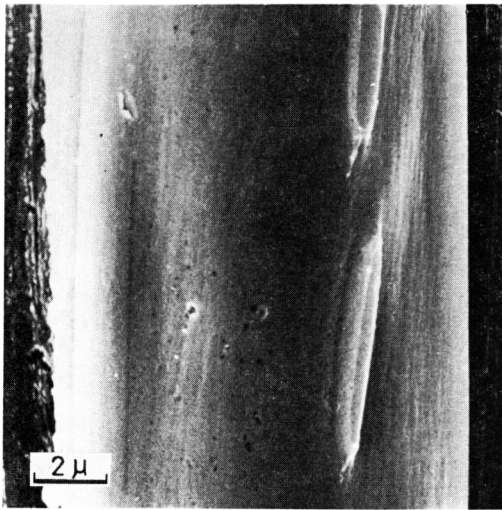


Plate 5. Scanning electron micrograph of the fracture surface of the T-shaped specimen without heat treatment, showing the replica of the secondary wall of wood fiber.

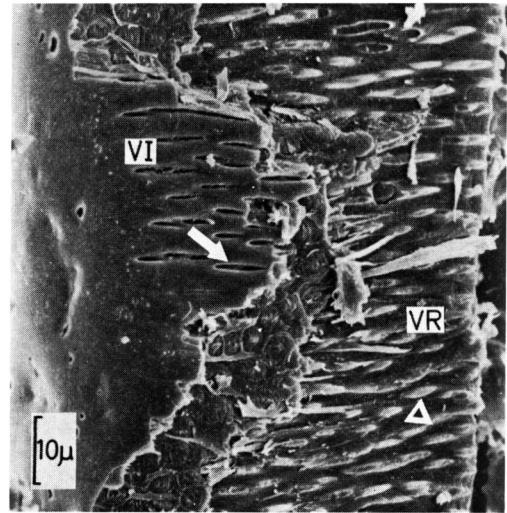


Plate 6. Micrograph of the same surface as shown in Plate 5, showing the inner surface of a vessel wall (VI) and the replica of that made by glue (VR). Note the pit aperture of a vessel (an arrow) and the replica of the pit aperture (open triangle).



Plate 7. Micrograph of the same surface as shown in Plate 5, showing the replica of wood fibers on which fragments of fiber wall (arrows) were adhered.

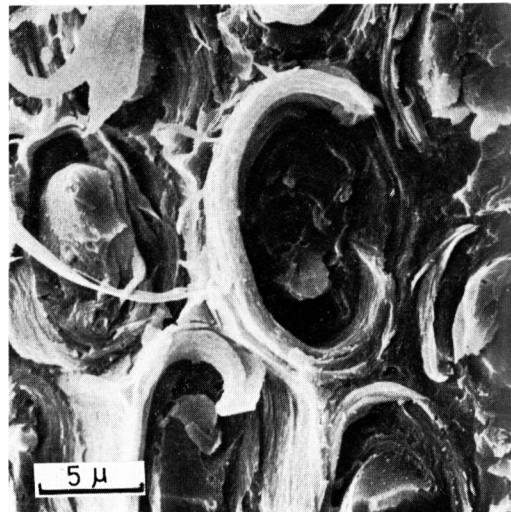


Plate 8. Micrograph of the same surface as shown in Plate 5, showing a transverse section of ray parenchyma cells.

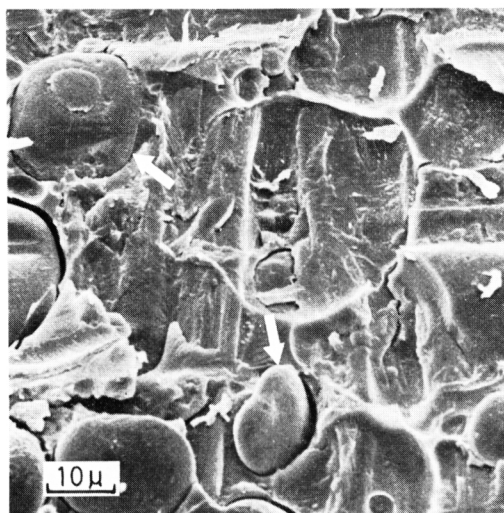


Plate 9. Micrograph of similar surface to that shown in Plate 5 in which wood specimens were heated for 50 hrs. at 80°C, showing the fracture surface within the glue layer. Starch grains are indicated by the arrows.

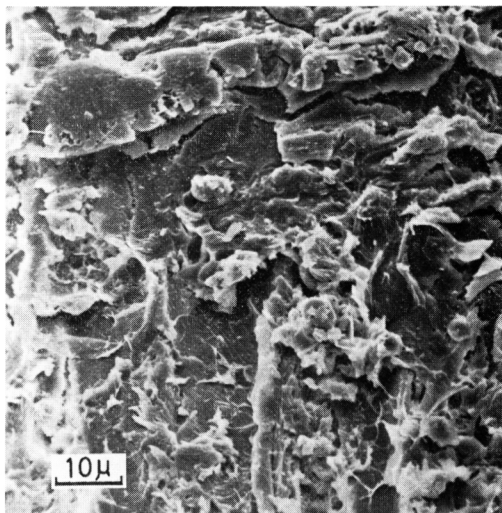


Plate 10. Micrograph of similar surface to that shown in Plate 5 in which wood specimens were heated for 50 hrs. at 100°C, showing the fluffy appearance of the fracture surface of glue layer.

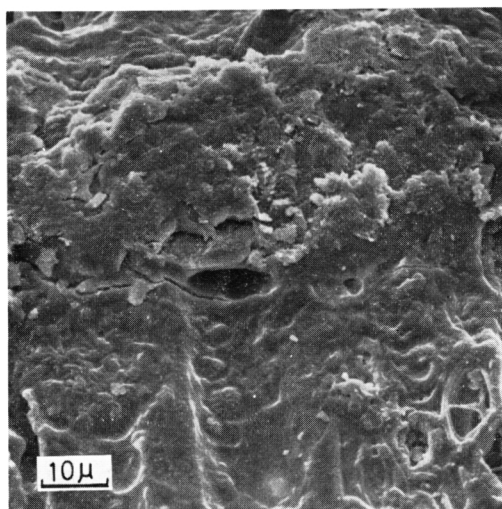


Plate 11. Micrograph of similar surface to that shown in Plate 5 in which wood specimens were heated for 50 hrs. at 100°C, showing the smoother appearance of the fracture surface of glue layer.