

# 木材類の接着に関する研究

## 第 6 報

### アセトン—ホルマリン樹脂の接着剤への應用 (其の6)

野津龍三郎・後藤良造・香西保明

(木材化学第3研究室)

Ryūzaburō NODZU, Ryōzō GOTO and Yasuaki KōZAI : Studies on Adhesion for Woods. VI. Application of Aceto<sup>ue</sup>-formalin Resin as Adhesives. 6.

アセトン—ホルマリン樹脂を接着剤として利用する場合に、著者等はこれ迄で硬化剤として濃厚或は飽和苛性曹達水溶液を使用して来た。そしてその際の接着条件を、各方面から詳細に検討して来た。

その後著者等は、硬化剤として苛性曹達水溶液の代りに、色々の塩基性物質を使用して見たところ、濃厚苛性加里水溶液及び水酸化カルシウムが、苛性曹達水溶液とほぼ同様の役割を演ずることを知つた。苛性加里や水酸化カルシウムが、苛性曹達と同様の結果を与えることは当然のことであるが、兩者のうちから特に水酸化カルシウムをここに取りあげたのは、実用化する場合の経済的並に技術的の見知からである。

本報は水酸化カルシウムを使用して各種試験を行い、その結果を検討したものである。試験片はブナ材を、樹脂は A<sub>1</sub>—F<sub>2.5</sub>—アセトン 1 モルに対しホルマリン 2.5 モルを縮合させたもの——を用いた。これらのものの規格は、総て前諸報のもの<sup>1)</sup>と全く同一であつて、記載の値は数回の試験結果の平均値を採用した。使用した水酸化カルシウムの純度は、水酸化カルシウム (Calcium hydroxide) 83.97%, 炭酸カルシウム (Calcium carbonate) 11.60 %を含有するもので、この粒子は、80メツシュ通過のものである。

#### (1) 水酸化カルシウムの添加量と接着力との関係、

硬化剤として添加する水酸化カルシウムの量が、接着力に及ぼす影響について調べた。これには接着圧、加熱温度、加熱加圧時間をそれぞれ 18kg/cm<sup>2</sup>、90°~100°C、30分間とし、耐水試験条件及び剪断条件は、前諸報と略ぼ同様で、浸水温度 20°~23°C、浸水時間48時間、浸水引き揚げ後の試験片処理は、室温 23°~25°C で30分間放置風乾した後、剪断試験を行つた。その結果は、第 1 表の如くで、図示すれば第 1 図の如くである。表中の添加量とは、アセトン—ホルマリン樹脂 10 瓦に対する水酸化カルシウム (固体) の添加重量 (瓦) である。

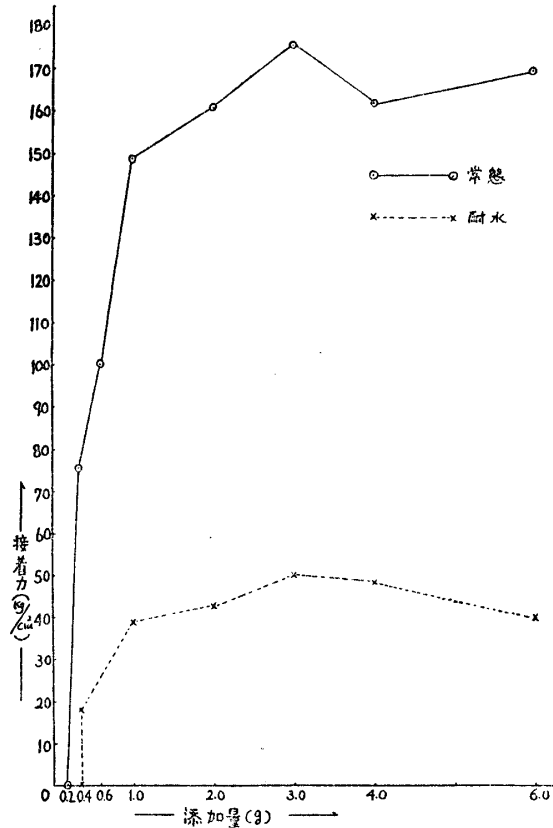
この結果によれば、3 瓦の添加で常態 170kg/cm<sup>2</sup>、耐水 50kg/cm<sup>2</sup> 前後の接着力を現わすことが認められ、濃厚苛性曹達水溶液の場合より強力であることが明かになつた。以下の実験は特別の

記載ない限り総て樹脂(A<sub>1</sub>-F<sub>2.5</sub>)10瓦に対し水酸化カルシウム3瓦の割に添加したものを使用した。

第 1 表

添加量 (g)	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
	常 態	耐 水
0.2	0	0
0.4	76	0
0.6	100	18
1.0	149	39
2.0	161	43
<b>3.0</b>	<b>176</b>	<b>50</b>
4.0	163	48
6.0	170	40

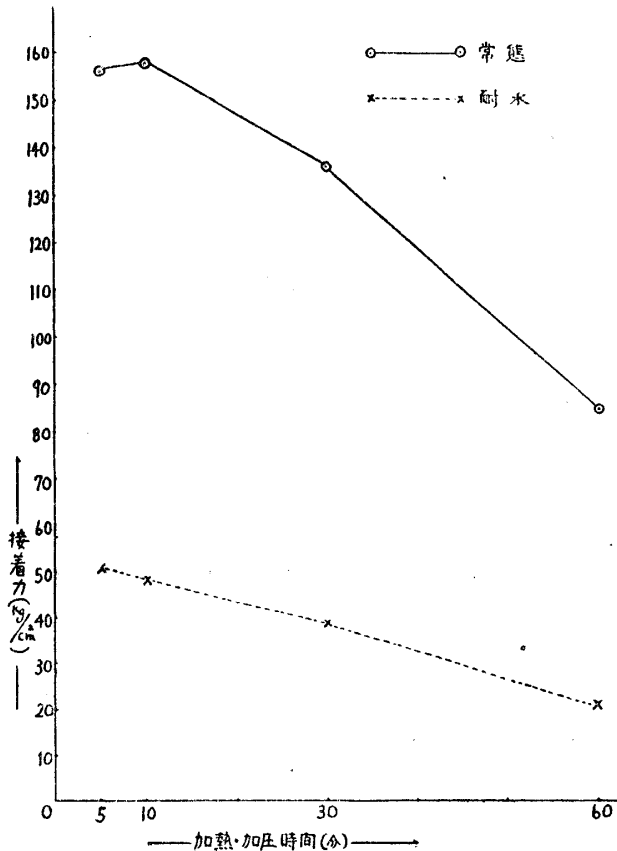
第 1 図



(2) 加熱加圧時間と接着力との関係.

アセトン-ホルマリン樹脂10瓦に対して水酸化カルシウム3瓦を添加した接着混合剤を使用して、加熱加圧時間と接着力との関係を調べて

第 2 図



みた。実験条件は、接着圧 18kg/cm<sup>2</sup>、加熱温度 110°~120°C とし、耐水試験条件、剪断条件は前項と全く同様にした。その結果は、第2表第2図の如くである。

第 2 表

加熱加圧時間 (分)	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
	常 態	耐 水
5	156	51
10	157	49
30	136	39
60	84	21

この結果によれば、加熱温度  $110^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$  では、加熱加圧時間は約  $5\sim 10$  分間程度で充分事足りることが認められた。常態接着力  $155\text{kg}/\text{cm}^2$  耐水接着力  $50\text{kg}/\text{cm}^2$  前後を示している。これ以上加熱加圧時間を延長してみても、却つてその接着力は低下するに過ぎない。

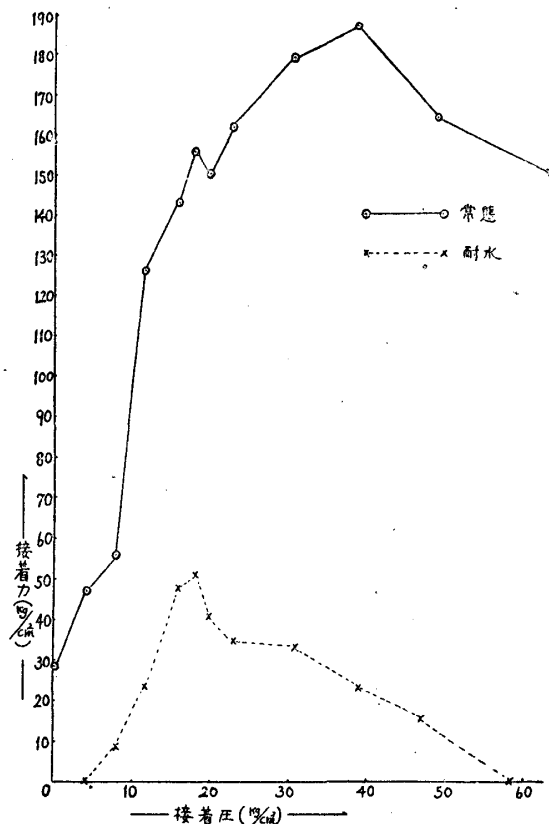
(3) 接着圧と接着力との関係。

前記と全く同一の接着並に剪断条件の下に、接着圧と接着力との関係を調べてみた。但し加熱温度は  $110^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，加熱加圧時間は5分間である。その結果は、第3表第3図の如くである。

第 3 表

接着圧 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	接着力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	
	常 態	耐 水
0	28	0
4	47	0
8	56	9
12	126	24
16	143	48
18	156	51
20	150	41
23	160	35
31	179	33
39	187	23
47	164	16
58	150	0

第 3 図

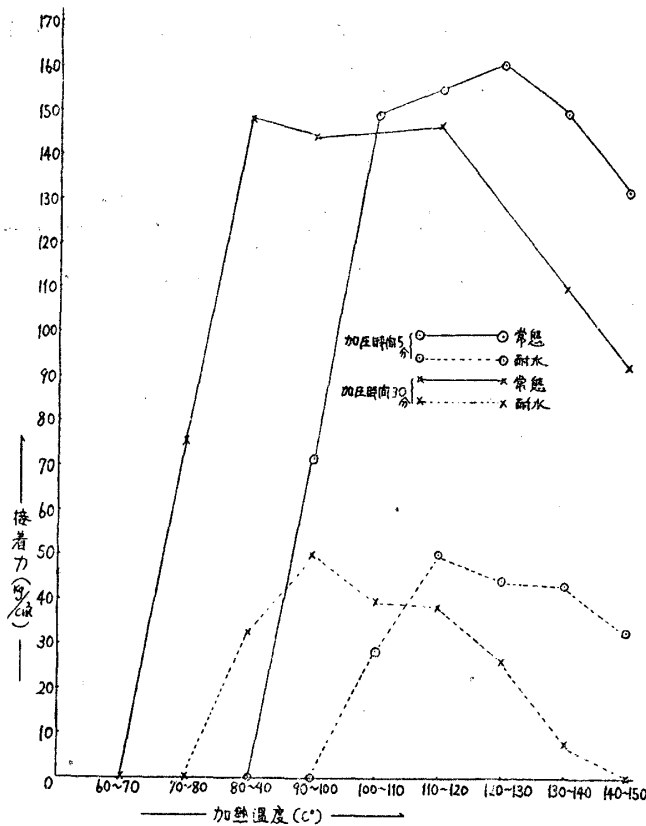


この結果によれば、常態では  $39\text{kg}/\text{cm}^2$ ，耐水では  $18\text{kg}/\text{cm}^2$  の接着圧が最強度を示すことが認められ、ほぼ苛性曹達水溶液の場合に類似しているが、常態接着力は苛性曹達の場合よりも強力であり、耐水接着力は少々劣っている。しかしこの実験結果からみると、常態耐水ともに平均しての最適の接着圧は、 $18\text{kg}/\text{cm}^2$  附近であろう。この  $18\text{kg}/\text{cm}^2$  なる接着圧は、苛性曹達水溶液を使用する場合の耐水性最大の接着圧とよく一致している。

(4) 加熱温度と接着力との関係。

加熱温度を  $60^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$  の間に種々変化させて、各温度に於ける接着力を調べてみた。接着圧は、 $18\text{kg}/\text{cm}^2$  を用い、加熱加圧時間を5分間と30分間とに区別して行つた。耐水試験条件及び剪断条件は共に前記のものと全く同一にした。その結果は、第4表第4図の如くである。

第 4 図



第 4 表

加熱温度 (C°)	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )			
	加圧時間 5分		加圧時間 30分	
	常態	耐水	常態	耐水
60~70	0	0	0	0
70~80	0	0	76	0
80~90	0	0	149	33
90~100	72	0	145	50
100~110	150	29	—	40
110~120	156	51	148	39
120~130	162	45	—	27
130~140	151	44	111	9
140~150	133	33	93	0

この結果によれば、加圧時間5分の場合には、加熱温度は100°~140°Cの間で常態接着力 150kg/cm<sup>2</sup> 前後を、耐水接着力 45kg/cm<sup>2</sup> 前後を示すが、100°C 以下になると接着力が殆んど皆無に近くなる。加圧時間30分の場合には、加熱温度は 80°~120°C 間で、加圧時間5分の場合とほぼ同一の接着力を示すが、120°C 以上になると、接着力が低下する傾向にある。従つて、加圧時間5分では 120°C 附近、30分では 100°C 附近の加熱温度で接着させることが望ましい。更に加圧することなく、試験片の滑動を防止する範囲の極く僅少な加重——低圧——での接着では、加熱温度が 50°~60°C で放置時間が2時間程度が良好である。その結果は第5表の如くである。

第 5 表

接着条件		接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
加熱温度 (C°)	加圧時間 (分, 時, 日)	常態	耐水
100~110	10分	36	0
80~90	20分	90	24
50~60	2時	145	45
20~30	3日	97	0

(5) 水の添加量と接着力との関係。

水酸化カルシウムは、これを固体のままに樹脂に添加し、よく混和して後使用するのである。従つて、これに水を少しでも加えてやれば、混和が一層容易に行われ実用上頗る便宜である。しかし前報の苛性曹達の試験結果によれば、水の添加は接着力に大きな影響を及ぼすから、この場合も水の添加量と接着力との関係を十分に検討する必要がある。樹脂10瓦

に対して水酸化カルシウム3瓦を加え、これに対する水の添加瓦数を規準にして実験を行つた。接着条件、耐水試験条件、剪断条件等は前記と同様で、接着圧 18kg/cm<sup>2</sup>、加熱温度 110°~120°C

加熱加圧時間5分間である。その結果は第6表第5図の如くである。

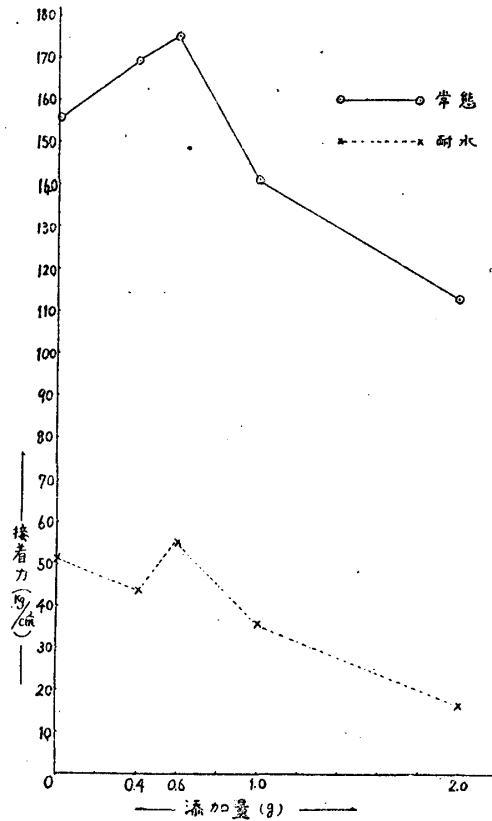
第 6 表

水の添加量 (g)	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
	常 態	耐 水
0	156	51
0.4	169	44
<b>0.6</b>	<b>175</b>	<b>55</b>
1.0	141	36
2.0	113	17

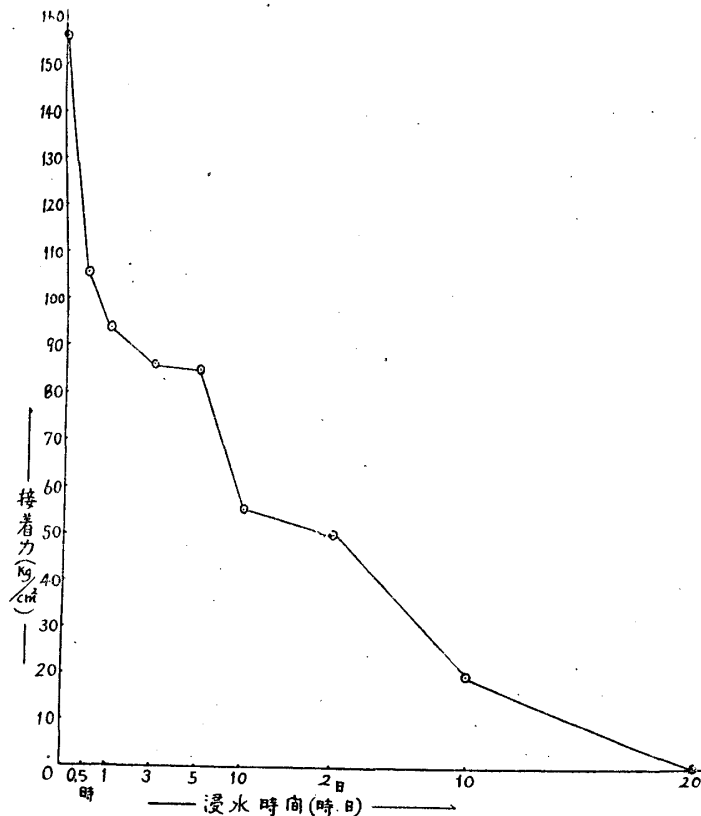
この結果によれば、水を添加するにつれて接着力は増加し、0.6gを添加した際に常態耐水共に最高の値を示す。それ以上に水を添加すれば、接着力は却つて低下する。

(6) 耐水性に於ける浸水時間と接着力との関係。  
 接着圧 18kg/cm<sup>2</sup>，加熱温度 110°~120°C，加

第 5 図



第 6 図



熱加圧時間5分間，浸水温度 20°~23°C，  
 浸水後試験片を引き揚げ，室温 (23°~  
 25°C) で30分間放置風乾して後に剪断試  
 験を行つた。その結果は，第7表第6図  
 の如くである。

第 7 表

浸水時間 (分, 時, 日)	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )
0	156
30分	105
1時	94
3"	86
5"	85
10"	56
2日	51
10"	20
20"	0

この結果によれば、前報の苛性曹達の場合とは異なり、浸水時間と共にその接着力は逐次低下し、特に2日間以後は急速に減少し、20日間後には最早接着力を失つてしまうことが認められる。

(7) 加熱水に於ける耐久性.

温水並に加熱水中に於ける耐久性を試験してみた。接着条件並に剪断条件は前記のものと全く同一である。接着圧 18kg/cm<sup>2</sup>, 加熱温度 110°~120°C, 加熱加圧時間 5 分間。その結果は第 8 表の

第 8 表

試 験 条 件			接 着 力 (kg/cm <sup>2</sup> )
水 温 (C°)	浸漬時間 (時)	浸漬引き揚げ後 の風乾時間(時)	
常 態	—	—	156
10~15	48	0.5	51
50	4	0.5	33
50	8	0.5	20
50	4	<b>48.0</b>	<b>57</b>
98	4	0.5	32

如くである。

この結果によれば温水及び加熱水中に於ける耐久性は、常態に於ける接着力の約 $\frac{1}{4}$ に低下しているが、浸漬後引き揚げからの風乾は接着力を回復させる傾向が認められる。尙第 5 報に記載せる苛性曹達使用の場合と比較すれば、相当の低調さが窺われる。

(8) 各種溶液中に於ける耐久性.

接着、耐液、剪断の各々の試験条件は前記のものと同一である。しかし浸漬の際の溶液の温度は 13°~15°C, 浸漬時間 48 時間, 引き揚げ後室温 (13°~15°C) で 30 分間風乾して後剪断試験を行つた。試験結果は、第 9 表の如くである。

第 9 表

溶 液 種 別	接 着 力 (kg/cm <sup>2</sup> )
1%NaOH水溶液	18
1%HCl "	100
5%HCl "	77
10%C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH "	15

この結果によればアルカリ性溶液及び有機溶媒中では、水中に於けるよりも耐久性が低く、酸性溶液中では可成の耐久力が保持される。しかし第 5 報の苛性曹達の場合と比較すれば、耐久力に可成の開きが窺われる。

(9) 曝風雨試験に於ける耐久性.

曝風雨試験、特に野外に於ける試験を行つた。野外気温は約 10°~20°C であつた。接着条件及び剪断試験は、全く前記と同じである。即ち接着圧 18kg/cm<sup>2</sup>,

加熱温度 110°~120°C 加熱加圧時間 5 分間。その結果は、第 10 表の第 7 図の如くである。

第 10 表

野 外 放 置 日 数	接 着 力 (kg/cm <sup>2</sup> )
0	156
10	126
20	81
30	41
60	20

この結果によれば、放置日数が経過するにつれて、接着力は著しく低下して来る。この点、苛性曹達を使用した場合の方が耐久力が大である<sup>5)</sup>。特に低圧で行つたものは、野外、軒下、室内に 60 日間放置して置けば、接着力は殆んど皆無になる。この際面白いことは、低圧の場合には、寧ろ常温接着の方が、加温接着よりも幾分好ましい結果をもたらす。その結果は、第 11 表

の如くである。

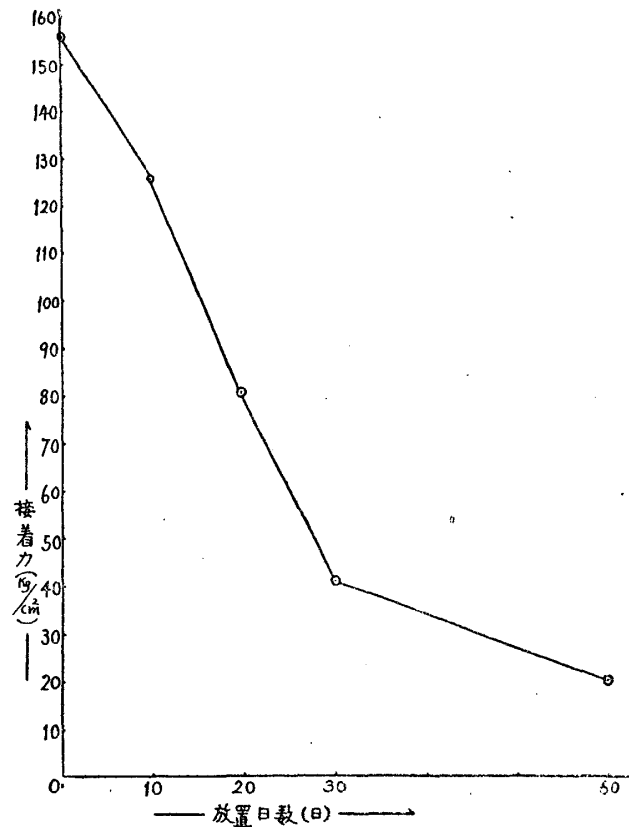
第 7 図

第 11 表

接着条件		接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )		
加熱時間	温度 (C°)	野外	軒下	室内
5分	100~110	0	0	20
3日	10~15	0	61	80

(10) 添加剤と接着力との関係.

接着混合剤へ添加剤を加えると、接着力に如何なる影響が現われるかを試験した。接着条件耐水試験条件並に剪断条件は前記と同様で接着圧 18kg/cm<sup>2</sup> 加熱温度加熱時間はそれぞれ 18kg/cm<sup>2</sup>, 110°~120°C, 5分間, 浸水温度並に浸漬時間は 15°~18°C, 48時間, 浸水引き揚げ後の剪断試験は室温 (16°~20°C)



で約30分間放置風乾したものである。添加剤の混入は、総て樹脂に対する重量%を用い、添加剤の粒子は 80 メッシュ通過のものである。苛性曹達の場合で最も効果的とされた木粉と、最も効果の少ないと云うより寧ろ有害な樹脂との両極端を選んで、実験を行つた。

a) 木粉の添加.

試験結果は、第12表第8図の如くである。

この試験結果では、1%附近の添加が最適で、それ以上の添加は逐次接着力を低下することが窺われる。

b) 松脂の添加.

試験結果は、第13表第9図の如くである。添加と共に接着力が著しく減少を来たすことは、苛性曹達の場合と同様である。

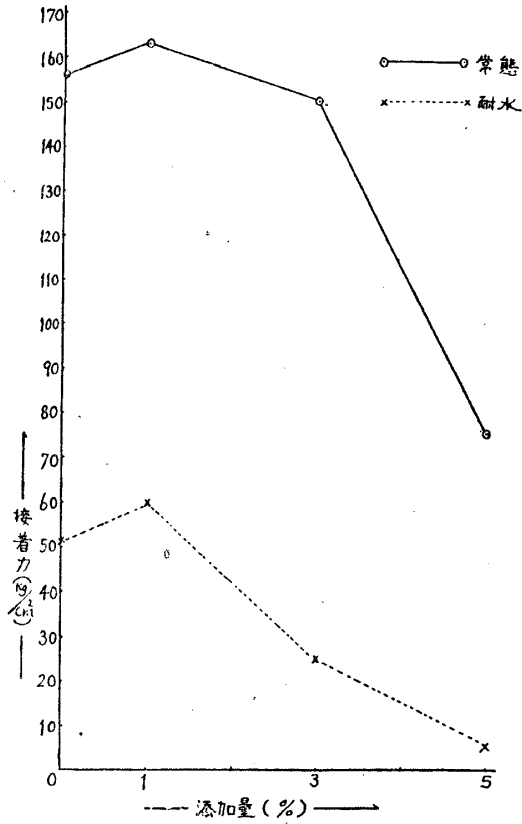
第 12 表

添加量 (%)	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
	常 態	耐 水
0	156	51
1	163	60
3	151	25
5	76	5

(11) 接着材面の前処理が接着力に及ぼす影響.

試験片上に接着混合剤を塗布し、室温 (16°~20°C) に放置——放置時間を種々変える——後残存している試験片上の混合剤を軽く拭いとつて、更に新しく接着混合剤を塗布し、その接着力を試験した。その際の室温放置時間と接着力の強弱とを比較してみると、第14表第10図の如くである。尚接着条件剪断条件は前記と同様——接着圧 18kg/cm<sup>2</sup>, 加熱温度 110°~120°C, 加熱加圧時間 5分間——である。

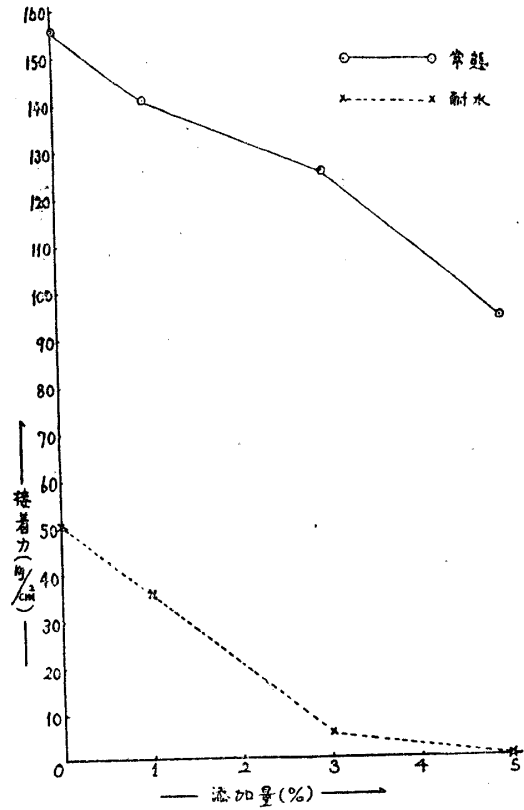
第 8 图



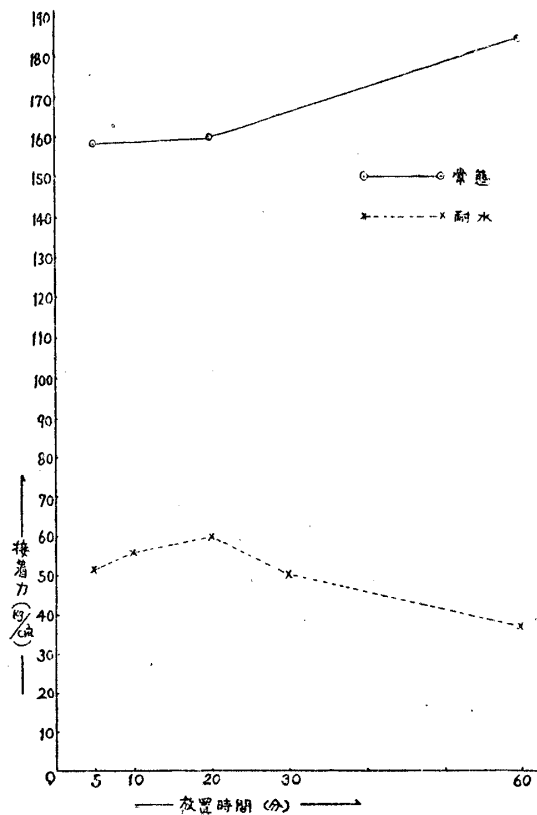
第 13 表

添加量 (%)	接着力 (kg/cm²)	
	常態	耐水
0	156	51
1	141	36
3	127	5
5	96	0

第 9 图



第 10 图



第 14 表

放置時間 (分)	接着力 (kg/cm²)	
	常態	耐水
5	158	52
10	—	56
20	160	60
30	—	50
60	185	37



この結果によれば、常態接着力は放置時間と共に上昇し、耐水接着力は20分前後の放置が最大の接着力を示し、以後漸次減少する傾向にある。

又接着面を平滑に仕上げた場合と、接着面に條溝をつけた場合とに於ける充填剤——木粉——の効果を試験した。接着条件は接着圧  $18\text{kg/cm}^2$  並に低圧、加熱温度  $100^\circ\sim 110^\circ\text{C}$ 、加熱加圧時間5分間。この場合の充填剤の粒子は80メッシュ通過のもので、これを樹脂に対して重量%によつて添加した。尚耐水条件は浸水温度  $18^\circ\sim 20^\circ\text{C}$ 、浸水時間48時間、浸水引き揚げ後30分間風乾後剪断試験を行つた。その結果は、第15表の如くである。

上記の試験結果によれば、接着面に條溝をつけても接着力を低下するに止まる。しかしその際の本粉添加は、幾分効果を現わすことが認められる。

第 15 表

充填剤木粉の 添加量 (%)		接 着 力 ( $\text{kg/cm}^2$ )		
		接着面を平滑に仕上げた場合 (接着圧 $18\text{kg/cm}^2$ )	接着面に條溝を附した場合 低 圧	接 着 圧 $18\text{kg/cm}^2$
混 入 せ ない 時	常態	156	0	98
	耐水	51	0	18
5 %	常態	76	0	149
	耐水	5	0	28

(12) 接着混合剤の可使時間。

著者等は第2報に於て、苛性曹達を用いた場合の接着混合剤の可使時間が、保存温度によつ

て大きな影響のあることを報告して置いた。ここでは、水酸化カルシウムを用いた場合の接着混合剤の可使時間を検討してみよう。保存温度を  $5^\circ\text{C}$  から  $80^\circ\text{C}$  に至る迄で種々変化させ、その時の接着力が、常態に於て  $100\text{kg/cm}^2$  以上、耐水に於て  $30\text{kg/cm}^2$  以上、を示す間の時間を以て可使

時間とした。その結果は、第16表の如くである。

第 16 表

温度 ( $^\circ\text{C}$ )	可使時間(分.時.間)
5	5日以上
20	15時以内
30	3 "
40	1 "
50	28分以内
60	7 "
70	4 "
80	0

この結果によれば、苛性曹達の場合よりも余程長い可使時間を有している。即ち  $5^\circ\text{C}$  で5日間、 $20^\circ\text{C}$  で15時間、 $30^\circ\text{C}$  で2時間、 $80^\circ\text{C}$  で使用に堪えなくなるのであるが、苛性曹達の場合では、 $5^\circ\text{C}$  で19時間、 $20^\circ\text{C}$  で2時間、 $30^\circ\text{C}$  で18分間、 $60^\circ\text{C}$  で既に使用出来なくなる。この点水酸化カルシウムは実用上頗る有効である。

(13) 苛性曹達水溶液と水酸化カルシウムとを混合した場合の接着強度

接着条件、耐水試験条件は総て前記と同様で、接着圧  $18\text{kg/cm}^2$  加熱温度  $110^\circ\sim 120^\circ\text{C}$ 、加熱加圧時間5分間である。使用した苛性曹達は30%水溶液で、水酸化カルシウムは前諸試験と同様固体のまま用い、尚苛性曹達水溶液並に水酸化カルシウムの使用量は、樹脂 10g に対して重量(g)を用いた。その結果は、第17表に示すが如くである。

この結果によれば、苛性曹達水溶液と水酸化カルシウムとを併用した場合には、各々単独に使用

した場合よりも、常態耐水共に高度の接着力を生ずることが認められる。

第 17 表

(4) 塗 布 量

水酸化カルシウムを使用する際の接着混合剤の塗布量は苛性曹達の場合と同様、 $A_1-F_{2.5}$  樹脂 1g で約  $50\sim 55\text{cm}^2$  を接着させることが出来る。

以上の諸実験結果を総括してみると次のことが結論される。

苛性曹達水溶液 (g)	水酸化カルシウム (g)	接 着 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	
		常 態	耐 水
5	0	130	66
3	1.0	216	79
2	1.5	214	82
2	1.0	200	84
1	2.0	228	80
1	1.5	198	69
0	0.3	156	51

i) 水酸化カルシウムを苛性曹達の代りに使用しても、充分その目的を達することが出来る。特に、水酸化カルシウムは、固体のまま使用出来る点が便利である。この際の接着条件は、次の如きものが望ましい。

- a) 添加する水酸化カルシウムは樹脂 10g に対して 3~5g.
- b) 接着圧は  $18\text{kg/cm}^2$ .
- c) 加熱温度は  $100^\circ\sim 130^\circ\text{C}$ .
- d) 加熱加圧時間は 5 分間.

ii) 更に接着力を増強するためには、80~120 メッシュの木粉を 1% 使用するか、或は 30% 苛性曹達水溶液を併用するかすればよい。

iii) 常態接着力は一般に苛性曹達の場合よりも強いが、これに反して耐水性が幾分劣る。

iv) 可使時間が苛性曹達の場合よりも余程長い—— $5^\circ\text{C}$  では 5 日間以上——この点は実用化に頗る有効である。

終りに臨み、この研究に多大の御援助を賜つた木材研究所長梶田教授並に工学部繊維化学教室藤野教授に、深甚の謝意を表す。尙本研究の費用の一部は、文部省科学研究費に依つた。記して深謝の意を表わす。

## Résumé

Calcium hydroxide (solid) may also be used, as a hardening reagent, in substitution for 30% sodium hydroxide solution. Resin and solid calcium hydroxide are thoroughly stirred together under cooling until well mixed. One satisfactory adhesive mixture is as follows :

Resin	10gr.
Caclium hydroxide	3~5gr.

The working life of this adhesive mixture is about 5 days at 5°C. The following conditions are preferable for application of this mixture.

- i) Specific pressure applied,  
about 18kg/cm<sup>2</sup>. (Adhesive strength, about 150kg/cm<sup>2</sup>)
- ii) Pressing time and temperature,  
about 5 min. at 100°~130°C.
- iii) Amount of spread,  
50~55cm<sup>2</sup> per 1gr.

Especially, the application of wood flour, as a exteender, is more valuable, but screen scale of wood flour and its amount added are

- i) Meshes to the inch 80 (Tyler),
- ii) 1% (Weight).

## 文 献

- |         |   |       |       |
|---------|---|-------|-------|
| 1) 木材研究 | 4 | 50~65 | (昭25) |
| 2) 同 上  | 4 | 56.62 | (昭25) |
| 3) 同 上  | 9 | 15~17 | (昭27) |
| 4) 同 上  | 4 | 63    | (昭25) |
| 5) 同 上  | 9 | 18~19 | (昭27) |
| 6) 同 上  | 4 | 57    | (昭25) |
| 7) 同 上  | 4 | 59    | (昭25) |