

木材の接着に関する研究

第1報 速硬化性石炭酸樹脂接着剤について

Studies on the Wood Adhesion

I. On the Rapid Hardening Phenol-formaldehyde Resin Adhesive

西 本 孝 一 ・ 小 西 行 雄

Kôichi NISHIMOTO Yukio KONISHI

(木材化学第3研究室)

緒 言

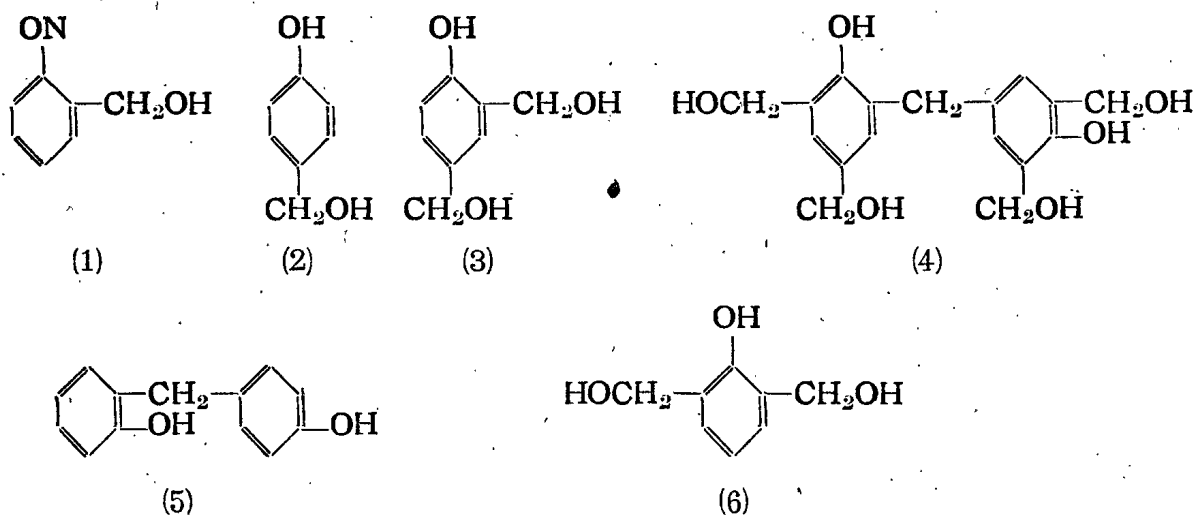
石炭酸とフォルムアルデヒドとの当量を用いて縮合させる場合に触媒の種類により生成する樹脂の性質が異なる。即ち触媒として苛性ソーダ、アンモニアの様塩な基を用いた場合には phenol-alcohol である oxybenzyl-alcohol を生成する。所が塩酸を触媒として縮合させた場合には dioxydiphenyl-methane を生成する。前者は Resol 型樹脂でこれは熱硬化性樹脂で alcohol, acetone 等の溶剤に可溶性で熱により熔融性を有する初期縮合物である。Resol を熱により更に縮合を進行させると Resitole 型樹脂を経て最終縮合物である Resit 型樹脂となる。後者は Novolak 型樹脂で、これは更にこれ以上縮合を進行することなく永久に可溶性、熔融性を持続する。即ち熱可塑性樹脂である。所で今接着剤として重要なのは Resol 型樹脂である故、これに就いて今少しく詳しく述べてみたいと思う。これも本実験の目的を述べる一端となる為である。

Resol 型樹脂の場合塩基性触媒としてアンモニアと苛性ソーダとを主に用いるが両者は分けて考えた方がよいようである。色々の事を考え合せてみると、アンモニア性樹脂*は苛性ソーダ性と Novolack 型樹脂との中間にあるが、苛性ソーダ性の方に近いという結果を与えるらしい。アンモニア性樹脂の場合はその縮合反応が複雑である故、後日にゆずり今回は苛性ソーダ性樹脂について述べ、実験もこの場合

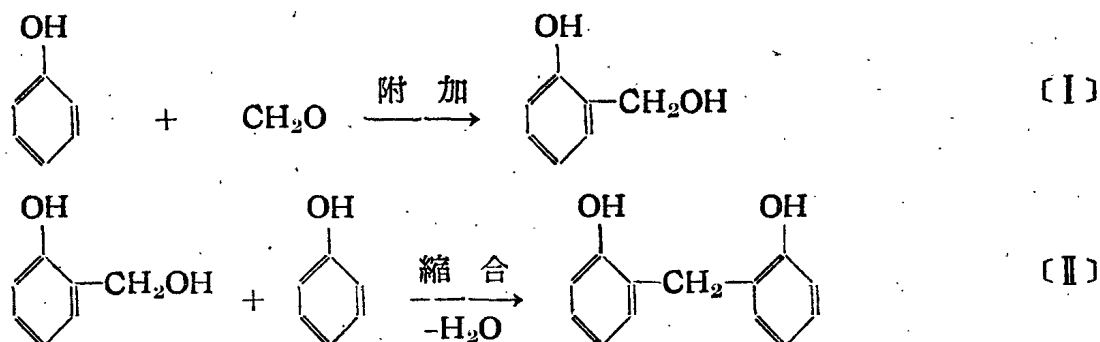
* アンモニアを触媒として縮合せる樹脂

を主として行つた。

前述せる如く苛性ソーダを触媒として反応させた場合にその経過によつて生成せる樹脂はその性質は種々であるが、その構造は Resol について詳しく研究された結果次の式の様なものゝ集りであることが明かになつてゐる。即ち一言でいへば methylol 基を多くもつ低分子量の分子を基本にした集りである。



そしてこの場合も附加と縮合との両基本反応から出来てゐるのである。即ち



しかしこの場合は附加が早く起り、縮合は起り難い。反応 (II) が起るより先に methylol 基が多く附いてきて、(3) や (6) の化合物ができる、又 (5) ができると同時に (4) もできてくるわけである。これが Resol で更に熱をかけると反応 (II) の様な縮合が Resol の分子間に起り、複雑な反応が生れてくる。かゝる段階に反応が進むと白く濁つてきてこれを乳化現象と言つてゐる。この現象は一言にして言へば樹脂が生じてそれが反応系に溶けなくなるということである。従つて乳化に関

係するものには、温度、樹脂の分子の数、樹脂の分子の大きさ、という3点が当然考えられる所である。この中温度は我々が適当に一定に決めれば良い。そこで phenol, formaldehyde, 水の3つからなる系があつて反応が始まる。反応したものは時間と共にどんどん分子の形が大きくなつていく。或る時間が過ぎ Resol を経ると樹脂の分子の数も大きさも相当なものになり、多量の水のある今までの反応系には溶けなくなつてくる。そこで樹脂が反応系の外へとび出してくる。これが乳化点となる。この反応の速さは反応条件が激しい程早いわけであるが、分子量の大きくなる速さも同様で、樹脂の出来る量と分子量が大きくなることが平行している事は容易に考えられることである。こゝで乳化開始時間（反応を開始してから乳化する迄の時間）を比較する事により触媒の作用を比べる事が出来る。

さて乳化が起り樹脂が生じた後も反応は進む。樹脂分は益々多くなりその分子量も大きくなる。初めの反応系は phenol, formaldehyde, 水の上にたつて均一な液体であつたが、反応により乳化が起ると均一でなくなり反応速度は段々小さくなつてくる。これは反応系が不均一となる為触媒の作用が全く働かず、触媒のない水の少ない樹脂分に反応する場所が移つてしまつた事に依ると考えられる。即ち我々は触媒の作用が最大限に働いていないと考える。今もしこの作用を何らかの方法により大きくするならば反応の速さは激減することなく樹脂化の進んだものが出る。そこで如何にすれば触媒の作用が強くなるか、問題となつてくる。反応系が均一である事が必要であるが前述の如く反応する場所が樹脂分に移つて触媒と分離してしまふのでこれを防ぐ事が必要となつてくる。

それ故我々はこの反応を乳化状態で行うならば反応系が均一な液体と迄はいかなくとも少くとも樹脂の出来る反応が触媒の作用の及ぶ場所で行われ、樹脂化の促進されたる樹脂を得る目的を達成し易いと考えたのである。乳化状態を安定ならしめ触媒の存在する水の部分と分離せる樹脂を乳化せしめて反応を進め、乳化状態が不安定になる迄出来るだけ長く適当なる乳化剤で安定せしめんとして以下種々実験を行つたのである。

従来木材接着剤として用いられる合成樹脂中 phenol 系樹脂はその主たるもので

ある。本樹脂はその性能も優れているが、硬化するに比較的高い温度 ($140^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$) を必要とする事は考慮の余地を残している。勿論常温にて硬化するものも製法如何に依つては作り得るが、性能の低下は免れない。そこで樹脂化を促進せる樹脂を接着剤として利用するならば硬化が迅速に進む為、より低温又はより短かい時間で接着し得るだろうと考えた。これも本実験の1つの目的である。

実 験 之 部

以上の目的を以て実験を始めたのであるが、先ず第1に安定なる乳化状態を得るに適当な乳化剤を決定しなければならない。次で乳化剤の添加量の決定、加熱時間を変化せしめ生成せる樹脂の分子量・含脂率・粘度・硬化時間・木材に対する接着力を測定し、以て乳化状態で反応を継続せしものとしからざるものとの性質を比較し、樹脂化反応の進行の有様を調べた。以下順を追つて実験方法及びその結果を述べる。

phenol と formaldehyde との縮合反応条件は次の如くで、この条件は本実験に於ては変更せざるものとした。即ち phenol と formaldehyde との混合割合はモル比を1対1とし、触媒としては 30% NaOH を用い、その容量は使用 phenol の容量の 1/10 だけ加え、それ等の合計容量の 1/10 の水を更に加えた。反応温度は 93°C とした。

1. 乳化剤の決定

以上の条件に更に各種の乳化剤を夫々適当量添加し、乳化状態を安定ならしめ反応を行い乳化状態が不安定になる迄の時間を測定し、この時間の長きものを適当な乳化剤と断定した。測定に用いた乳化剤は Table 1 の如きものでその添加量は反応系全重量に対する%である。

Table 1 に示す如く polyvinylalcohol を乳化剤として反応せしものゝ乳化安定時間が長く、以下これを乳化剤として実験に用いた。

Table 1

Emulsifying Agent	Adding Weight (%)	Emulsifying Time (min.)
Palmitic acid	1	130
Oleic acid	1	115
Stearic acid	1	105
〃	1	100
〃	3	130
Polyvinylalcohol	1	140
〃	3	155
〃	5	175
〃	10	145
Emasol No. 1 (a)	1	115
〃 No. 3 (b)	1	120
Revanol (c)	1	110
Ethyl cellulose	0.5	8 ^(d)
— (e)	—	30

註 (a)(b)(c) : 花王石鹼株式会社製乳化剤

(d) : 8分にてゲル化する。

(e) : 乳化剤を添加せざるもの。

2. 樹脂の調製方法

上述の如く乳化剤として Polyvinylalcohol (以下 P.V.A. と略す) が適当と決定したので、これを用いた。添加量は全反応系重量の 1%, 5% とした。縮合反応条件は前述の如くで、加熱時間の影響の大なるを考え加熱時間は 30 分, 1 時間, 2 時間, 3 時間とした。比較対照の為, 他の反応条件は全く同じで乳化剤を添加せざる所謂普通の phenol-formaldehyde resin も調製した (以下これ等普通の樹脂を便宜上 No.1, 2, 3, 4, と称略する)。

乳化剤を 1%, 5% 添加せるものは反応中絶えず激しく攪拌し, 所要時間加熱後生成せる樹脂は直ちに多量の ethanol 中に滴下し樹脂分のみ溶解し, P.V.A. を沈

澱物として濾過，分離し，後減圧蒸溜にて ethanol を出来るだけ除去回収し，更に減圧にて充分に ethanol 及び残存水分等を飛ばした（以下これ等を No. 5 ~12 と略称する）。

〔註〕 乳化剤の添加量による樹脂の性質を比較する為に P. V. A. を 1%，3%，5% 添加して反応を行つて見たが 5% の場合に本実験の目的に最も近き樹脂の生成をみた。然し本文中それを詳細に述べる事はいたずらに混雑をまねくのでたゞ 5% 添加の場合が最良なる事実のみを述べておく。

3. 樹脂の性質

以上の如くにして調製せる各樹脂の分子量，溶剤に対する溶解度，相対粘度，硬化速度を測定し比較検討した。

(1) 分子量

精製した樹脂は溶媒として氷醋酸を用い，氷点降下法にて分子量を測定した。この結果は Fig. 1. 及び Table 2 にあげたが，これ等の値は夫々 5 回測定せるものの平均値である。

Fig. 1.

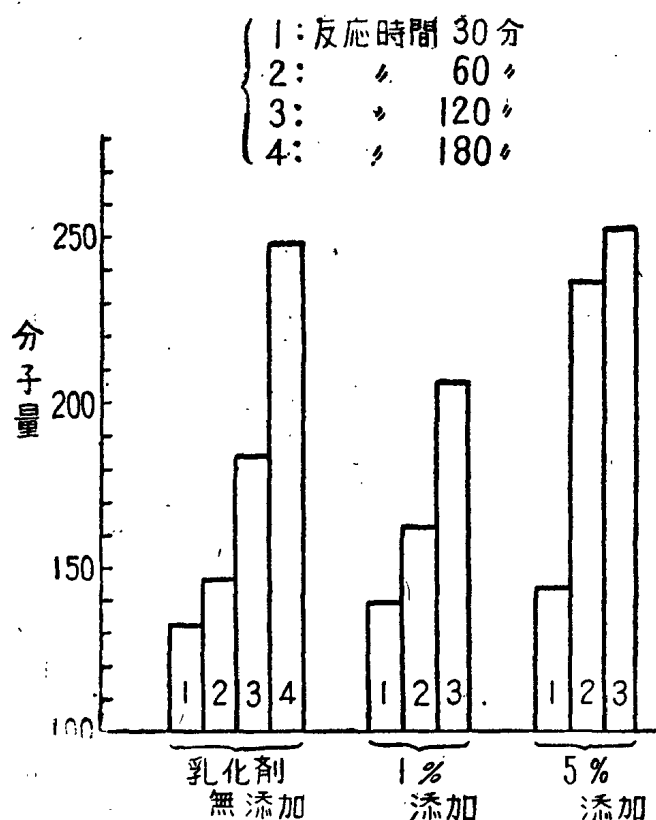


Table 2

No	Molecular Weight	Specific Viscosity	Curing Time (min.)		
			50°C	80°C	100°C
1	132	1.085	720	210	65
2	146	1.102	680	180	60
3	184	1.129	610	140	40
4	248	1.173	560	120	25
5	139	1.100	700	200	65
6	162	1.124	660	160	60
7	206	1.141	630	140	35
8	—	—	570	120	20
9	143	1.111	710	200	60
10	236	1.162	630	140	40
11	252	1.188	550	100	30
12	—	—	500	80	15

(2) 溶 解 度

溶剤不溶の傾向の現れた 3 時間加熱反応したものは分子量，相対粘度を測定する代りに ethanol，氷醋酸への溶解度を測定した。これは Table 3 にあげてある。

Table 3 Solubility

No	with Ethanol (%)	with Glacial acetic acid (%)
4	99.5	71.2
8	97.8	50.6
12	16.1	0.0

(3) 相 対 粘 度

分子量の増加の傾向の裏付けとして粘度測定を行つた。約 2 % 濃度に樹脂を ethanol に溶かし、Ostwald 粘度計を用いて 20°C の恒温槽中にて測定した。この結果は Table 2 にある。

(4) 硬化速度

測定方法としては普通の deck glass を多数用意しておきそれに樹脂を 1 滴附着せしめ所定の温度にした恒温器に入れ時間を小刻みにして deck glass を取り出し、水中に浸して 1 晩放置後に於ても不透明白濁せざるものを以て完全硬化したと見做し、その加熱時間を硬化時間とした。各樹脂共含脂率は 65% 前後に整理したので、含脂率の影響は一応取り除いたものと考えられる。この結果は Table 2 にあげた。なおこの場合硬化加熱温度は 50, 80, 100°C とした。

4. 接着力の測定

乳化状態にて反応せしめた樹脂はしからざるものと上述の如く諸性質を異にしているが、木材接着剤として使用する場合に如何程の効果があるかを知るために接着力を測定した。勿論我々の目的としているのは圧縮温度を低めても又は圧縮時間を短縮せしめても普通の生成方法の樹脂と同等の接着力を示す事で、本実験もこの点を主に行つた。

接着試験方法は日本合板輸出規格 1 類に規定してある方法に準拠して行つた。

1.05mm 厚さのマカンバ (Birch ; *Betula Maximowicziana* Regel) (含水率 ; 6~8%) ロータリ単板を用いて次の条件にて 3-ply 直交合板パネルを作り、4 日間室内に放置後、日本合板輸出規格に規定してある合板試験片を各パネルにつき 12 枚取り、6 枚を常態接着力試験に、残りを煮沸水浸漬後の試験に供した。

合板パネル製造条件は次の如くした。即ち

塗 布 量 : 220 g/m²

圧縮温度 : 110°, 130°, 150°C

圧 縮 力 : 15 kg/cm²

かくして得られた結果は Table 4, 5, 6 にある。

Table 4. Adhesive Strength (kg/cm²) at 110°C Press-temp.

Resin No.	Press Periods 8 min		Press Periods 15 min	
	Dry Test	Wett Test	Dry Test	Wett Test
1	15.1	—	15.3	—
2	13.0	—	15.1	—
3	16.3	—	15.8	—
4	15.4	—	16.5	—
5	13.0	—	13.9	—
6	14.8	—	15.9	—
7	17.0	—	17.5	—
8	16.4	—	18.9	—
9	13.1	—	14.0	—
10	—	—	15.5	—
11	13.6	—	15.3	—
12	13.4	—	15.1	—

Table 5. Adhesive Strength (kg/cm²) at 130°C Press-temp.

Resin No.	Press Periods 8 min.		Press Periods 15 min.	
	Dry Test	Wet Test	Dry Test	Wet Test
1	18.1	—	19.4	16.4
2	20.5	15.3	20.9	—
3	22.9	18.9	24.1	16.5
4	23.6	19.5	26.3	20.1
5	16.1	—	17.3	15.0
6	19.3	—	20.9	18.8
7	21.7	19.0	23.3	18.7
8	24.3	20.3	28.4	20.6
9	15.5	—	15.1	—
10	16.1	—	18.3	—
11	19.2	—	21.6	—
12	19.1	—	20.1	1.31

Table 6. Adhesive Strength (kg/cm²) at 150°C Press-temp.

Resin No.	Press Periods 8 min.		Press Periods 15 min.	
	Dry Test	Wet Test	Dry Test	Wet Test
1	27.9	25.2	23.3	21.4
2	31.6	30.1	28.1	22.6
3	34.3	29.5	29.6	22.1
4	33.6	32.9	34.6	35.1
5	20.5	21.1	21.1	21.5
6	24.9	23.5	24.8	19.4
7	27.4	21.5	31.1	20.5
8	35.6	24.1	30.4	23.4
9	21.3	—	25.1	16.1
10	19.1	—	20.3	—
11	20.3	—	19.3	15.3
12	25.6	15.1	21.4	14.3

考 察

以上の如くして得られた結果について考察することとする。

先ず乳化剤であるが、P.V.A. は乳化剤としての働きは決して事新しきものでなくその性能は一般にも注目されていたものである。これが本実験に適応した事もあるが偶然とは思われない。

乳化状態を安定せしめて縮合せる樹脂は、分子量、硬化速度に於てその性質の特性を發揮した。即ち、分子量は各条件の樹脂共に反応時間が長くなるにつれて増大はしているが、乳化剤の添加量 5% のものがその傾向著しく、乳化時間*が長い事が樹脂促進の 1 手段である事を示すものと考えられる。分子量測定は 5 回行いその平均値を求めてそれを分子量とした。

一般に熱硬化性樹脂の分子量は 155~229 位のもので大して大きくない。本実験

* 乳化開始より乳化状態の不安定になる迄の時間

に於てもこの事はあてはまるのである。反応時間 30分～2 時間のものはその諸性質より考えて未反応の phenol, para- 並びに orso-oxybenzyl alcohol hexamethylentetramine 等の存在が想像される。

硬化速度を測定した結果を見ても明らかに乳化剤を添加せし場合の樹脂が速かに硬化している。この傾向は反応時の長き場合に於て顕著で、更に硬化温度の低い程特異性が現われているが如く思われる。

反応時間 3 時間の場合に於て氷醋酸に溶解し難くなり分子量等測定不能であつたので、その溶解度を測定したのであるが、Table 3 に示す如く明白に差が生じたのである。特に乳化剤 5 % 添加の場合にその差が著しい。無添加の場合には ethanol 氷醋酸にも先ず溶けている。この場合に於ても更に熱を加えるならば不溶性になるのであり、添加の場合には 3 時間の加熱で既に不溶性の樹脂になつており、しかもこの状態に至る迄は分子量が大きくならないという事実よりその特異点が分ると言えよう。

phenol 樹脂生成の機構に関して oligomer を作る初期反応とこれを硬化せしめる硬化反応とに如何なる関係があるかは未だ明確にされておらず、問題として残されている。筆者等は上述の特異点等より考えて両反応には密接なる関係があり、しかも触媒の作用の影響が大きく結び付いて来ている様に思われ、両反応を全く別種の反応とする考え方は余り安全では無さそうである。

最後に期待をかけた接着力について、あるが、余り良き結果は正直な所、得られなかつた。特にその湿潤時試験に於ては乳化剤の多い程不良の傾向が著しかつた。これは乳化剤たる P.V.A. の耐水性悪き事より精製樹脂中に P.V.A. が少量ではあるが残存した為であろうと考えられる。その為 P.V.A. を残存したまま試験した所全部温水浸漬時に剝離した。然しながら 1 % 添加した場合には殆ど遜色は認められず、かえつて 110°, 130°C の低温接着の場合には良好なる結果をおさめた。5 % の場合は一既に悪く、その原因が何にあるかは不明である。たゞ熱硬化性樹脂の場合にもその接着力と分子量との間には密なしかも数学的關係がある様に思われるがこれは将来に残された興味ある問題である。

要 約

phenol と formaldehyde とを乳化状態にて縮合反応せしめた場合、明らかに樹脂化は促進される。乳化剤として polyvinylalcohol を用い、その添加量に応じて分子量、比粘度、硬化速度は大きくなる。木材に対する接着力は必ずしも良好にはならないが、乳化剤 1% 添加の場合は低温接着に於てその特異性を發揮した。乳化剤の添加量は樹脂の諸性質を左右する力を有し、木材接着剤として用いる場合には 1% 前後の添加量が適当と考える。

本研究の目的の一部たる樹脂化促進速硬化性樹脂の生成は達成し得たが、更にその一部たる木材接着剤としての利用には未だ不満の点多き故、今後更に研究を進めたく思う。最後に接着試験に協力された伊地知節三君に感謝の意を表する。