

注入木材に関する研究

第10報：樹脂硬化過程と Dimensional Stability との関係

木材物理第1研究室 後藤輝男・梶田 茂

(昭和31年5月23日受理)

Teruo GOTO and Sigeru KADITA; Studies on the Impregnated Woods.

X. The Effect of the Hardening Process of Resin upon the Dimensional Stability of Phenolic Resin-Impregnated Wood.

I 緒 言

近時木材接着において接着剤の硬化過程 (hardening process, Abbindevorgang, Abbindungsprozeß) と接着力との関係については E. Bock,¹⁾ E. Plath,²⁾³⁾ W. Z. Olson,⁴⁾ V. R. Soper⁴⁾ H. W. Eickner⁵⁾ 等の諸氏が研究し報告しているが、樹脂処理木材について樹脂の硬化過程と附与せられる dimensional stability, 強度性質等との関係については樹脂処理圧縮木材について行つた R. M. Seborg,⁶⁾ A. J. Stamm⁶⁾ 氏の研究* を見るのみである。因みに積層材、硬化積層材及び乾式繊維板等の樹脂処理木材は主として石炭酸樹脂或は尿素樹脂で処理製造せられるが、用いた此等の樹脂の硬化度 (degree of cure) と材料の品質とは密接な関係にある。即ち此等の材料は通常熱圧接着せられるため、硬化温度及び硬化時間の規整が不十分な時は往々にして硬化不十分 (undercure) 或は過硬化 (overcure) の現象を起し材料の品質を低下せしめる。然るに樹脂硬化度と諸性質との関係については前述した様に未だ十分に究明されていない現状である。

よつて吾々は未縮合石炭酸樹脂を注入処理した樹脂処理材について材中における樹脂の A-, B- 及び C- 状態と dimensional stability との関係について実験した。而して実験した主な項目は次の様である。

- (i) 硬化温度と樹脂硬化度及び樹脂形成能率との関係
- (ii) 硬化温度と dimensional stability との関係
- (iii) 硬化温度—硬化時間と dimensional stability との関係

II 石炭酸樹脂の硬化過程と硬化度の測定

(A) 石炭酸樹脂の硬化過程

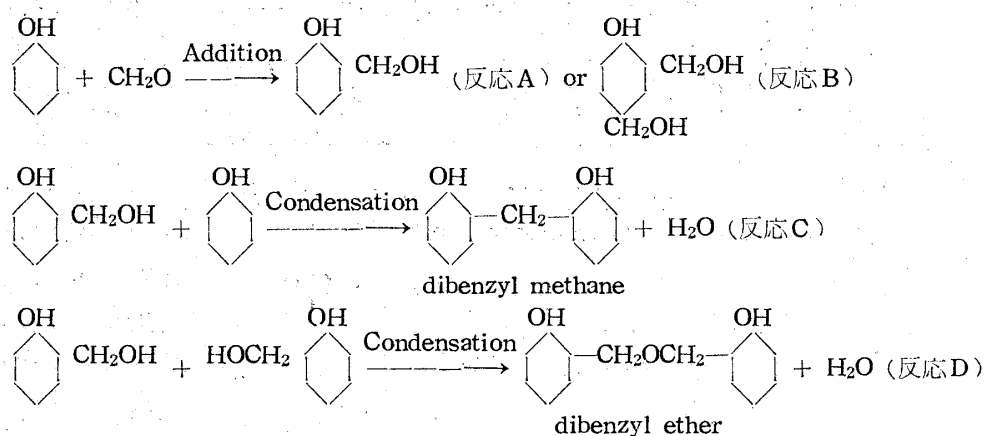
* R. M. Seborg, A. J. Stamm⁶⁾ 氏の報告は樹脂処理圧縮木材について、その材質改良の原因は樹脂処理によるものか、或は圧縮処理によるものかを確かめるために、石炭酸樹脂で処理した 1/16 吋厚みのカバ単板から製造した平行積層材 (Semicompreg) について約 100°C~210°C 迄の圧縮硬化温度と諸性質との関係について実験した結果である。

現在用いられている木材接着剤を硬化方法によつて分類すると solvent-sensitive adhesive, temperature-sensitive adhesive, reaction-sensitive adhesive に大別しうる。

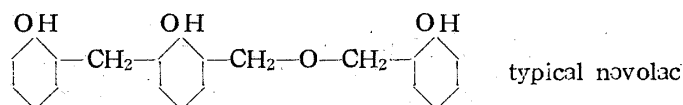
即ち此等の接着剤によつて硬化方法を異にするのである。例えば solvent-sensitive adhesive である polyvinyl acetate adhesive の場合、得られる接着力の増大は溶剤部分の減少と密接な関係にある⁷⁾。然るに石炭酸樹脂接着剤は reaction-sensitive adhesive であるため、所謂 A-, B- 及び C- 状態への移行は (i) 加熱する事によつて (ii) 触媒或は硬化剤を添加する事によつて (iii) 加熱及び硬化剤添加を併用する事によつて行われる。而して上記硬化方法は酸条件下で或はアルカリ条件下で製造せられた、それぞれの石炭酸樹脂によつて異なるので、先ず各条件下での石炭酸樹脂反応過程について簡単に記述する。

(1) 酸条件

メチロール化合物 (methylol compound) (反応A及びB) の形成は除々であるが、デフェニールメタン (diphenyl methane) (反応C) 及びジベンジールエーテル (dibenzyl ether) (反応D) へのメチロール化合物の変換は急速に行われる。即ち附加反応は起り難く、縮合反応は容易に行われる。



つまり CH_2O が Phenol に附加し、 CH_2OH 基が Phenol に縮合する 2 種の反応—附加縮合反応—を繰返してノボラック (Novolac) が生ずるのである。即ちメチロール化合物は反応混合物中に長く存在しなくて下記に示す様な樹脂の形になる。



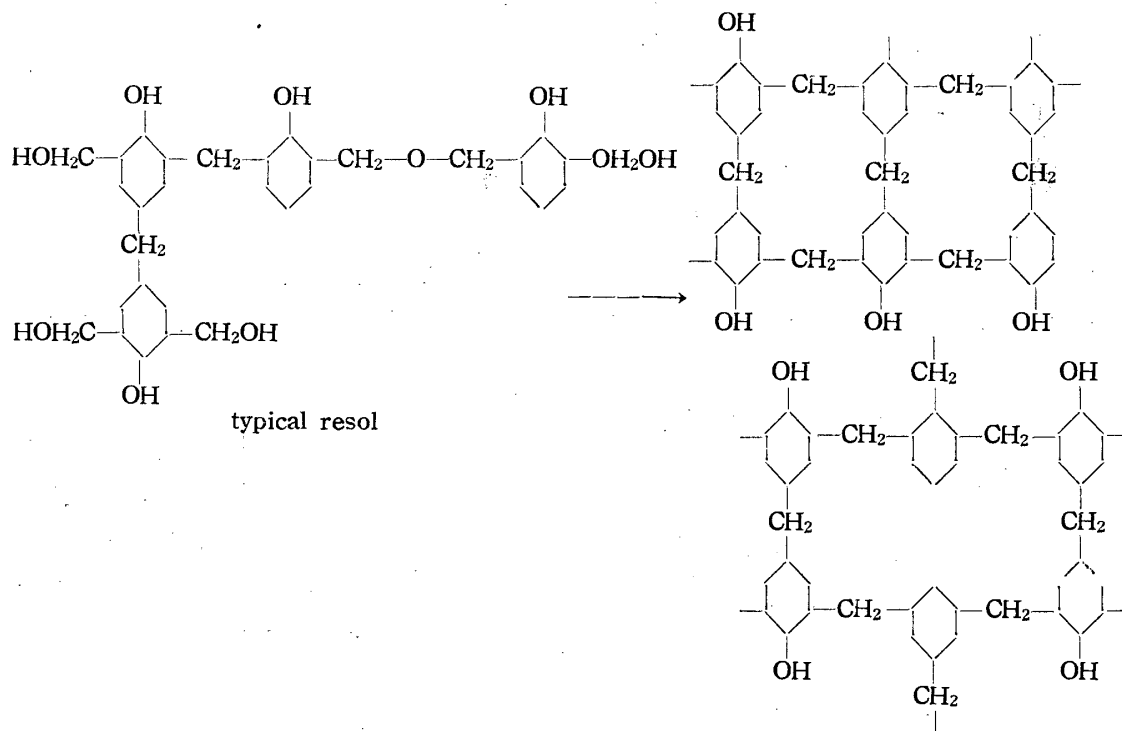
ノボラックは一般に線状分子であつてアセトン、アルコールに可溶で分子量は700~800位である。これを3次元の立体構造を有する高分子にするためには2次硬化せしめるのであるが、そのためには例えばヘキサメチレンテトラミンを添加して熱するとアムモニアを触媒とするフォルマリンの反応が行われて、ノボラック樹脂同志がフォルマリンによつて結合せられ3次元の大きい分子となる。換言すれば酸条件下で製造した石炭酸樹脂を3次元の立体構造を有する樹脂に硬化せしめるには触媒添加と加熱の併用を必要とする。

(2) アルカリ条件

メチロール化合物の形成は急速に行われるが、ジフェニールメタン系の脱水反応は比較的

除々に行われる。即ちノボラック生成の場合とは逆に附加が早く起り、縮合が起り難いのである。換言すれば mono-, di-, 及び tri-methylol compound として長く存在しようとする。この樹脂は下記に示す様に レゾール (Resol) と呼ばれ 水に可溶の状態である。レゾールを加熱するとレヂトール (Resitol) を経て最後に 3 次元の立体構造を有するレヂット (Resite) となる。即ちノボラックと異つてレゾールは加熱のみによつて 3 次元の立体構造を有する樹脂に硬化する。

本実験にて処理樹脂として用いた石炭酸樹脂は後述する様に苛性ソーダ触媒を用いて製造したレゾール型の初期反応物であるため硬化過程を温度の函数として考察する事は妥当な訳である。即ち加熱温度が高い程、又硬化に必要な加熱温度にて加熱時間が長い程、樹脂硬化度は大となる。



(B) 樹脂硬化度の測定

硬化度の測定^{8) 9) 10) 11) 12)} については最近多く研究せられ物理的及び化学的な方法があるが、樹脂の硬化度と接着力^{13) 14)} 及び dimensional stability 改良の度合が如何なる関係にあるかについては二、三の研究を見るのみである。

硬化度測定方法としては (i) ゲル化時間 (gel time) の測定—樹脂の potential reactivity の測定である gel time は実際に広く用いられるが、硬化度の決定には問題がある。(ii) アセトン抽出量 (acetone extraction) の測定—硬化度が高くなると共に、アセトン抽出量は減少する。即ちこの減少速度は樹脂硬化速度の測定となり、屢々用いられる。然し全部の樹脂についてこの方法を適用出来ない缺点がある。(iii) 遊離フェノール及びフォルマリン量の測定。(iv) 硬化度測定器 (plastometer, flow meter, setometer と呼ばれる) を使用する—N. A. de Bruyne 氏は¹³⁾ setometer を用いて尿素樹脂接着剤の硬化度を測定し、用いた接着剤

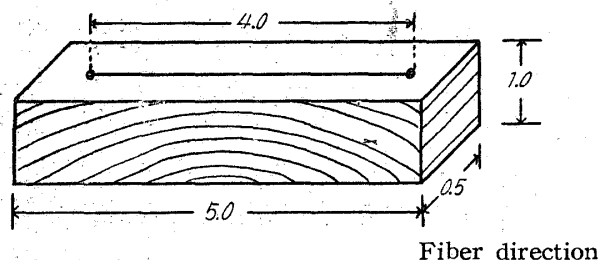
で接着した 3-ply 合板 (1/16 in. 厚みのカバ単板を使用) の接着力との関係について実験し増量剤或は充填剤等を含まない尿素樹脂接着剤については十分にその硬化度の測定に使用しうるとのべている。(v) 誘電率及び誘電体損の測定一脱水反応を供つて縮重合する合成樹脂の場合については本方法によつて硬化度を測定しうる。例へば純粋な石炭酸樹脂の誘電率“ ϵ ”は 5, 水の“ ϵ ”は 80 である。この方法は非破壊試験方法である。以上記述した方法の外に塑性挙動 (plastic behaviour) 変化の測定, ultrasonic wave 使用の方法¹⁰⁾, dynamic-mechanical measurement¹¹⁾, hot flexural strength test,⁹⁾ hardness test⁹⁾ 等の方法がある。

本実験では前述した acetone solubility method を用い抽出量の多寡で硬化度を算出した。即ち厚さ 1.0mm のレーヨンパルプシートに未縮合石炭酸樹脂を注入処理し, 十分に風乾後, 100°, 120°, 140°, 160°C 各温度で10分間硬化処理したものを80メッシュの粉末にし, ソックスレー抽出器にて10時間 (2gr.の試料に局方アセトン 80 cc 使用, 抽出温度 60°C) 抽出し, その蒸発残渣を乾燥し, 秤量してアセトン抽出量を求めた。

Ⅲ 実験材料及び実験方法

(A) 測定材料

繊維方向の長さ 0.5 cm, 断面 5.0×1.0 cm のヒノキ (*C. obtusa* S. et Z.) 及びマカンバ (*B. nikoensis koidz*) の cross section で何れも心材を1条件につき8箇所用いた。(Fig.1)



Unit: cm.

Species		Specific gravity	Total void volume (%)
Hinoki (<i>C. obtusa</i> S. et Z.)	Heartwood	0.46~0.52~0.56	70
Birch (<i>B. nikoensis</i> Koidz)	Heartwood	0.72~0.75~0.78	58

Fig. 1 Specimen used in experiment

(C) 樹脂注入方法

ビーカー中に試片を入れ, 3時間ウィット中にて 5 mm Hg の真空度で減圧乾燥した後, 樹脂を注入し, 72時間樹脂中に浸漬せしめた。而して試片をビーカー中より取出し, 10日間風乾せしめた後, 更に真空乾燥を行い, 硬化前の樹脂処理材の含水率を 5~7% に規整した。

而して切線方向の膨潤率及び収縮率測定のために 4.0 cm 距離の標線を入れた。尙前述した様に 100°C 以上での硬化温度における樹脂硬化度測定のために厚み 1.0 mm のレーヨンパルプシートを用いた。

(B) 注入処理樹脂

Table 1 に示す様なモル比で, 触媒として苛性ソーダを添加し三ツロフラスコ中にて 93°C 以上の温度で 10 分間反応せしめ直ちに冷却せしめた未縮合石炭酸樹脂を用いた。この樹脂を蒸留水で 21% 含脂率に稀釈した。処理樹脂の諸性質は Table 1 に示す様である。

Table 1. Properties of the phenol resin* used in treatment.

Phenol to formaldehyde ratio (Mol.)	Content of sodium hydroxide per 1 mole of phenol as catalyst (gr.)	Solvent	Resin content (%)	Specific gravity	Viscosity (η) (c. p.)	Surface tension (γ_2) (dyne/cm)	γ_2/η	pH
1.0 : 1.5	6	Water	21	1.062	2.45	46.4	18.94	8.8

* Phenol resin ; Unpolymerized water-soluble phenol resin.

The phenol, formaldehyde and catalyst are mixed together and wared carefully until temperature reaches 95° to 100°C. Then the reaction product is cooled quickly to room temperature.

(D) 樹脂硬化

樹脂注入，乾燥後電気乾燥器中にて Table 2 に示すスケジュールによつて硬化処理を行つた。

Table 2. Curing-temperature and time schedule

Curing temp. (°C)	Curing time (min.)
30	10
55	10
80	10
100	10, 60, 180, 300
120	10, 30, 60, 180,
140	10, 20, 90,
160	10, 20, 40,

* Moisture content of resin-treated specimens at the time of cure are 5 to 7 percent.

* Conditioning : After removal from the oven, the cured specimens are stored in a desiccator for 10 days.

更に10日間 17~23°C の水中に浸漬した。水中浸漬後，同様に秤量，標点間距離測定を行つた。次いで風乾後 105°C の電気乾燥器中で絶乾にした。而して水中に浸漬膨潤せしめた状態と最終絶乾状態間の dimensional change を基準として antishrink efficiency (ASE) を次式によつて計算した。

$$ASE = \frac{\text{Shrinkage of untreated specimen} - \text{Shrinkage of treated specimen}}{\text{Shrinkage of untreated specimen}} \times 100 (\%)$$

120°C, 140°C 及び 160°C の硬化温度で硬化処理した場合は，高温による急激な加熱によつて試片中に割れ或は裂け等の現象をさけるため，100°C より加熱し，それぞれの所定温度で上記に示す時間，硬化処理を行つた。

(E) 実験方法

(1) 樹脂硬化度の測定は (II) (B) 項において記述した。

(2) 切線方向の Dimensional Stability :

上述した様に硬化処理した試片は乾燥デシケーター中で10日間放置してコンジショニングした後秤量及び標点間距離測定 (1/100 mm 精度の読取顕微鏡で測定) を行つた。而して試片をビーカー中にて水中に浸漬し，ウイト中にて1時間真空下に置き

IV 実験結果及び考察

(A) 硬化温度と樹脂硬化度との関係

樹脂硬化度の測定の項においてのべた方法で実験して求めたアセトン抽出量(%) (E) と硬化温度 (°C) (T) との関係は Fig. 2 に示す様に, 100°C~160°C の硬化温度範囲においては $ET^{3.97} = 3.46 \cdot 10^9$ の実験式で示される。尚 160°C で10分間硬化した場合の硬化度を 100%として各温度における硬化度を算出した値を示すと Table 3 に示す如くである。即ち 100°C 硬化温度では, 硬化度は65%で非常に低いため後述する様に樹脂形成能率は悪く dimensional stabilization は行はれない。

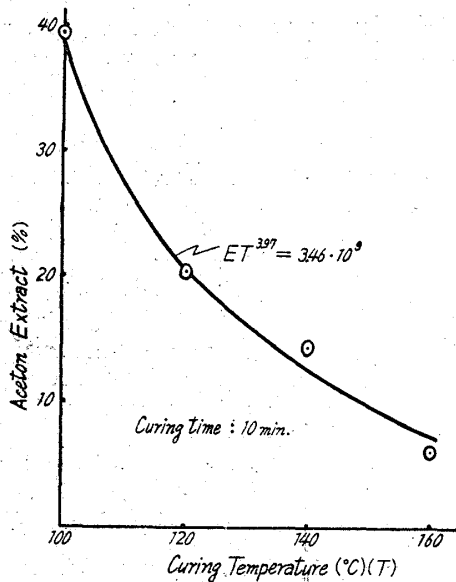


Fig. 2 : Relationship between the acetone extract of phenolic resin-impregnated rayon-pulp sheet and the curing temperature.

Weight of sample before extraction : 2gr. (80 mesh)
 Temperature of extraction : 60°C
 Time of extraction : 10 hr.
 Apparatus : Soxhlet's extractor.

Table 3. Relationship between the degree of cure and curing temperature.

Curing Temperature (°C)	Acetone extract (%)	Degree of Cure (%)
100	39.4	65
120	20.3	85
140	14.4	91
160	6.1	100

* Material : Rayon-pulp sheet treated with unpolymerized phenol formaldehyde resin.

* Weight of sample before extraction : 2 gr (80 mesh)

* Curing time : 10 min.

因みに低温硬化石炭酸樹脂接着剤—Casco-phen LT-67, Durez 12041, Resinox 230—について硬化度測定に acetone solubility method を用い, 220°Fの温度で8時間硬化処理した場合の硬化度を100%として, 各温度一時間で処理した場合の抽出量比から硬化度を算出した R. F. Bromquist 氏¹⁴⁾の研究結果は H. D. Bruce, W. Z. Olson, J. M. Black 及び A. H. Rauch 等の

諸氏の研究¹⁶⁾による同一樹脂接着剤についての硬化温度—硬化時間—接着力との関係と同様な挙動を示す事は興味のある事実である。即ち接着, 樹脂処理木材等において使用樹脂の硬化度と得られる接着力或は材質改良度合と密接な関係がある。この点については今後研究し更に明らかにする必要があると思われる。

(B) 硬化温度と含脂率との関係

Fig. 3 に示す様に所定温度で10分間硬化処理した材及びレーヨンパルプシートの含脂率 [Fig. 3 (1) の曲線] は殆ど変わらないが, 高温硬化した場合は僅に減少する。この一因は処理

樹脂中の遊離フェノールの揮散によるものである。然し硬化処理後、10日間水中浸漬せしめた後の含脂率は Fig. 3 (II) の曲線に示す様に 120°C 以下の硬化温度では材中の樹脂は相当流去され含脂率は著るしく低下する。

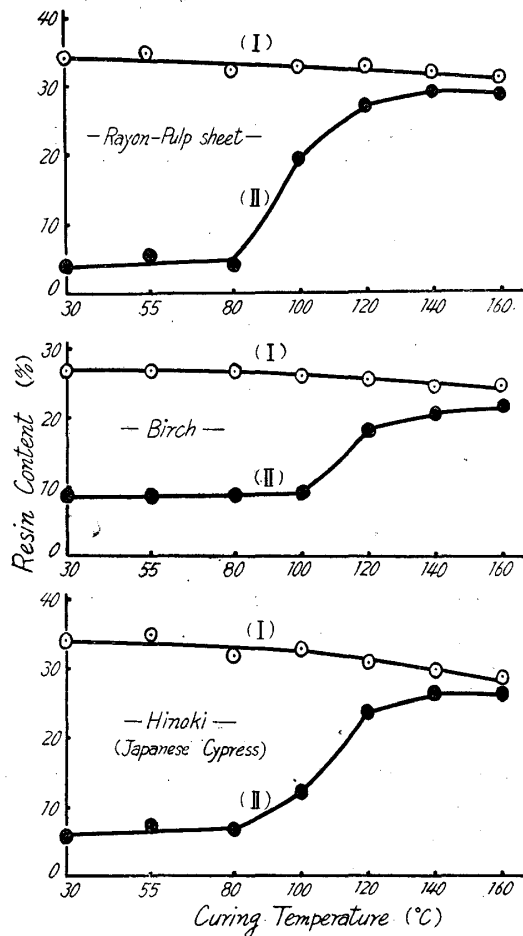


Fig. 3 Relationship between the resin content of phenolic resin-impregnated material and curing temperature

- * Curing time : 10 minutes.
- * (I) Resin content before water immersion.
- (II) Resin content after water immersion for 10 days.
- * Each value in the figure is the average of 8 specimens.

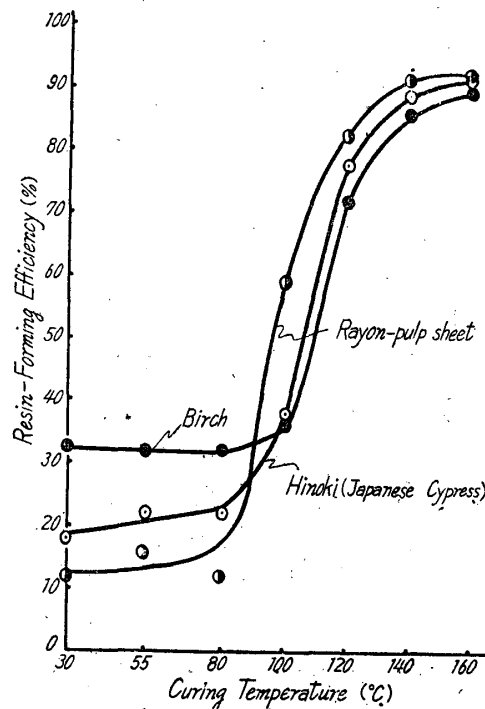


Fig. 4 : Relationship between the resin-forming efficiency of resin ingredient in phenolic resin-impregnated material and curing temperature.

- * Curing time : 10 minutes.
- * Specimen
Hinoki, Birch : see Fig. 1.
Rayon-pulp sheet : Thickness 1.0 mm, Area 2.0×6.0 cm.
- * Each value in the figure is the average of 8 specimens.

(C) 硬化温度と樹脂形成能率 (Resin-forming efficiency : RFE) との関係

Fig. 3 の (I) 及び (II) の曲線即ち樹脂硬化後の含脂率 (I) と樹脂硬化及び10日間水中浸漬後の含脂率 (II) とから次式によつて計算して求めた RFE と硬化温度との関係は Fig. 4 に示す如くである。

$$RFE = \left[1 - \left(\frac{a-b}{a} \right) \right] \times 100 (\%)$$

a : Resin content before water immersion. (%)

b : Resin content after water immersion for 10 days. (%)

即ち 100°C 迄の硬化温度では樹脂は未だ A-状態にあり、水中浸漬する事によつて処理樹脂は水に溶けて流去され材中に残有する樹脂形成成分は非常に少なくなる。然し紙、繊維板等の樹脂処理において認められている様に、樹脂分は、完全に流去されなくて、いくらかは retention される。

100°~140°C 範囲の硬化温度では、樹脂は A-状態から B-状態へ移行し、水によつて流去される樹脂形成成分は少なくなり、RFE は急激に上昇する。

140°C~160°C の硬化温度で樹脂は C-状態 即ち不溶不融の状態となり、3次元の網状構造を形成するため、RFE はヒノキ、カバ材共約90%になる。

尙 100°C 以下の低温硬化温度でヒノキ材はカバ材よりも RFE が低いのは樹種の差異によるもので、接着の場合においても接着剤の硬化速度に及ぼす樹種の影響は認められている。^{*16)}

(D) 硬化温度と Antishrink efficiency (ASE) との関係

(1) 硬化温度と収縮率との関係

Fig. 5に示す様に硬化温度と収縮率との間には明瞭な関係がある。100°C 以下の硬化温度即ち材中樹脂が A-状態の樹脂状態では収縮率は減少しないのみならず反つて無処理材よりも大となるため ASE の項で記述する様に ASE 値は負数となる。100°~140°C 範囲の硬化温度即ち A-状態から B-状態への移行状態では収縮率は急激に減少する。140°C~160°C 範囲の硬化温度即ち材中樹脂が C-状態になると収縮率は非常に減少し後述する様に高い ASE 値をうる。尙図に見る様にヒノキ、カバ材共同様な挙動を示す。

(2) 硬化温度と ASE との関係

前述の収縮率から計算して求めた ASE 値は Fig. 5 に示す如くである。即ち材中樹脂が A-状態の樹脂状態では ASE 値は負数となり、dimensional stability の改良は全く

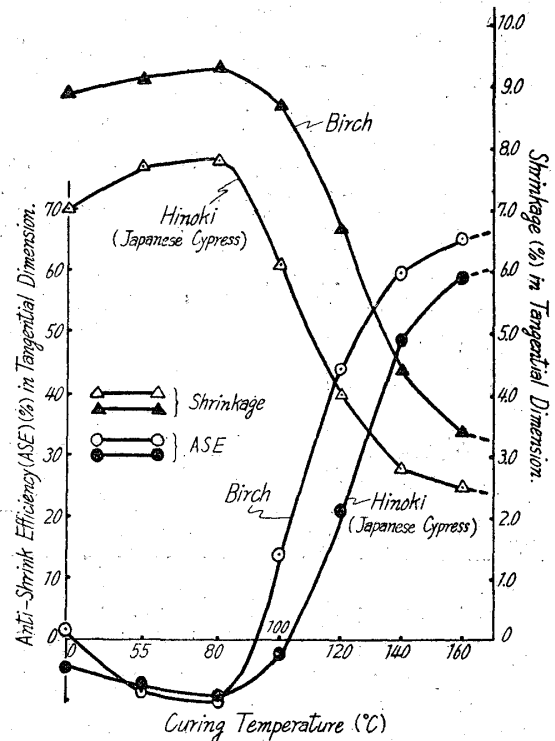


Fig. 5 Relationship between the ASE of phenolic resin-impregnated wood and curing temperature.

* Curing time : 10 minutes

* Each value in the figure is the average of 8 specimens.

* RF-resin adhesive を用いた場合は birch, maple, sweetgum, noble fir, Western hemlock 等は略々同じ速度にて硬化するが、Douglas-fir及び white oak 等は徐々に硬化する。MF-resin adhesive を用いた場合は birch, sweetgum は同じ速度にて硬化するが、Douglas-fir は急速に硬化する。intermediate temperature setting PF-resin adhesive を用いた場合は各樹種間の差異は殆どない。

行はれない。これが原因は次の様な理由によるものである。即ちヒノキ及びカバ材を上記条件で樹脂注入処理する事によつてヒノキ材では4.8%，カバ材では6.9%膨潤する。然るに無処理材を10日間水中浸漬してもヒノキ材では3.1%，カバ材では4.8%膨潤するのみで，樹脂注入処理による膨潤率の方が大である。而して前述した様に 100°C 以下の硬化温度では樹脂は未だA-状態水中浸漬する事によつて殆ど流去され樹脂処理材の dimensional stability 附与の主原因である bulking effect が全く作用しないため収縮率が無処理材より大となるからである。100°C~140°C 範囲の硬化温度では，硬化温度の上昇と共に収縮率は非常に減少し，ASE 値は急激に上昇する。140°C~160°C の硬化温度では前述した様に処理樹脂がC-状態となると bulking effect が大いに作用し，高い ASE 値をうる。即ち dimensional stability は非常に改良される。

100°C~160°C 範囲の硬化温度において樹脂硬化度 (Table 3 参照) とASE との関係を考察するに硬化度が約95%前後になると ASE 値は略々最高となる。因みに“cure”という化学的意味は完全硬化換言すれば硬化度 100%を意味するのであるがプラスチック或は合板工業—合成樹脂接着剤で接着の場合—においてこの“cure”という言葉は“optimum cure”即ち最良の性質を与えるに十分な硬化度を意味し，各性質によつて要求される硬化度は異なるのである。此に関して R. F. Blomquist 氏¹⁴⁾ も木材接着の場合に接着剤が如何程硬化してをればよいかと謂う事は，強度及び耐久性に関する要求度によつて異なるが，合板，積層材等では恐らく 100%硬化している必要はないと思はれるとのべている。

硬化温度と10日間水中浸漬後の含水率との関係は Fig. 6 に示す様に収縮率及び ASE の場合と同様 100°C 以上の硬化温度において含水率は減少する。

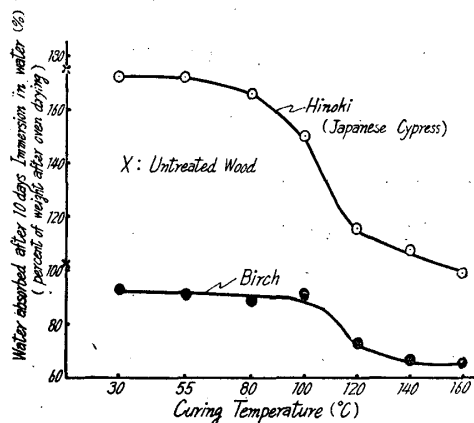


Fig. 6 : Relationship between the water absorbed after 10 days immersion in water and curing temperature.

—Phenolic resin-impregnated wood—

* Curing time : 10 minutes.

* Each value in the figure is the average of 8 specimens.

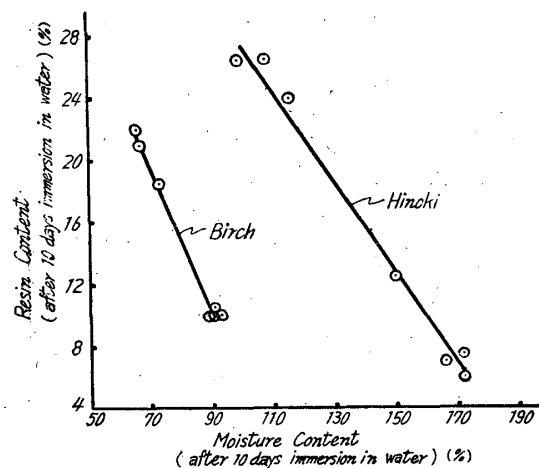


Fig. 7 ; Relationship between the resin content and moisture content.

—Phenolic resin-impregnated wood—

* Each value in the figure is the average of 8 Specimens.

尙10日間水中浸漬後の含脂率と含水率との関係は Fig. 7 に示す様に、直線関係があり、含脂率の減少と共に含水率は増大する。

要するに木材を樹脂処理した場合、硬化温度と dimensional stabilization とは密接な関係があつて、処理樹脂が最適硬化していない場合は stabilization は殆ど行はれないから硬化温度一時間には注意する必要がある。

R. M. Seborg, A. J. Stamm 両氏⁶⁾ が1/16 in. (1.6 mm) 厚みの birch veneer を石炭酸樹脂 (Bakelite Resinoid XR 5995 : 含脂率50%) で処理し、17枚積層して 1000 lb/in² (70 kg/cm²) の圧締力で圧締接着して作った積層材所謂 “Semicompreg” (含脂率30%) について硬化温度と諸性質との関係を研究し報告しているがその結果によると未縮合石炭酸樹脂注入処理材について行つた本実験結果と同一の結果である。即ち

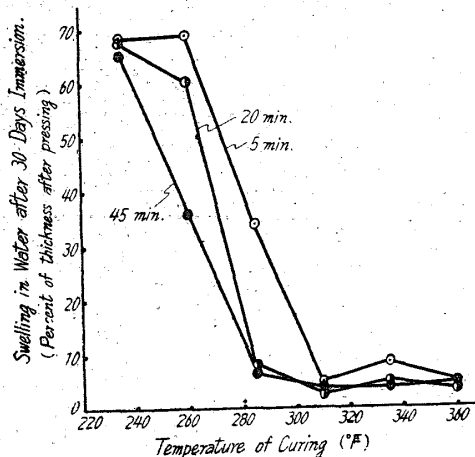


Fig. 8 ; Relationship between the combined swelling and springback of laminated, resin treated, compressed birch in the direction of compression when immersed in water, and the temperature of time of cure.

Times represent the period that the center of the wood is held at the designated temperature.

Resin : Bakelite Resinoid XR5995 (50% aqueous solution)

Veneer : Birch veneer (1/16 in. thickness)

Pressure : 1000 lb/in² (70kg/cm²)

Panel : 17 parallel laminated

Resin content : 30%

(R. M. Seborg and A. J. Stamm) (1945)

(i) 235° F (113°C) の温度で硬化した試片は、無処理試片と同様な moisture sorption, swelling, springback を示す。(ii) 260°F (127°C) の硬化温度では 45分間硬化した場合のみ、water sorption, swelling の僅かの減少が認められる。(iii) 285°F (141°C) の硬化温度では 5 分間の短時間硬化の場合を除いて water sorption, swelling は非常に減少する。即ち高温硬化石炭酸樹脂を加熱のみによつて最適硬化せしめるには 140°C 以上の硬化温度を必要とする。

(E) 硬化温度—硬化時間と樹脂形成能率 (RFE) との関係

Fig. 9 に示す様に 100°C 硬化温度の場合では、硬化時間が長くなると共に含脂率は徐々に上昇するが、85%以上の RFE は長時間硬化しても得られない。120°C の硬化温度の場合では硬化時間が長くなると共に含脂率は相当速に上昇し、1 時間硬化する事によつて略々最高の RFE を得る。140°C~160°C 範囲の硬化温度では20分間硬化する事によつて RFE は最高に達する。即ち 100°C~160°C 迄の硬化温度範囲では、温度の上昇と共に硬化時間は非常に短縮され樹脂形成状態は良好となる。

(F) 硬化温度—硬化時間と ASE との関係

Fig. 10 に示す様に、100°C の硬化温度では 1 時間の硬化時間迄、硬化時間が長くなると共に ASE 値は上昇するが、1 時間以上長く硬化しても ASE 値は全く上昇しない。120°C の

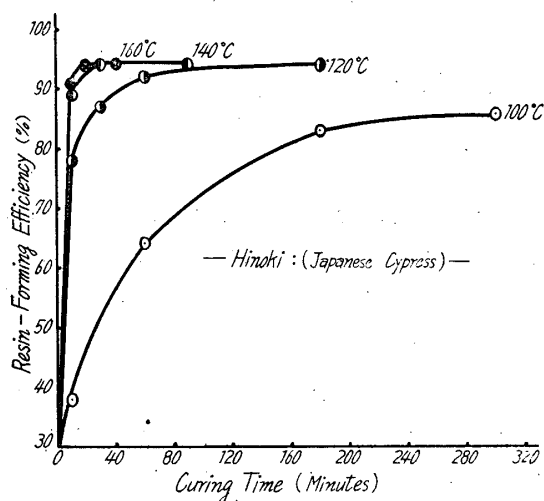


Fig. 9 : Relationship between the resin-forming efficiency of resin ingredient in phenolic resin-impregnated wood, and the temperature and time of cure.

* Each value in the figure is the average of 8 specimens.

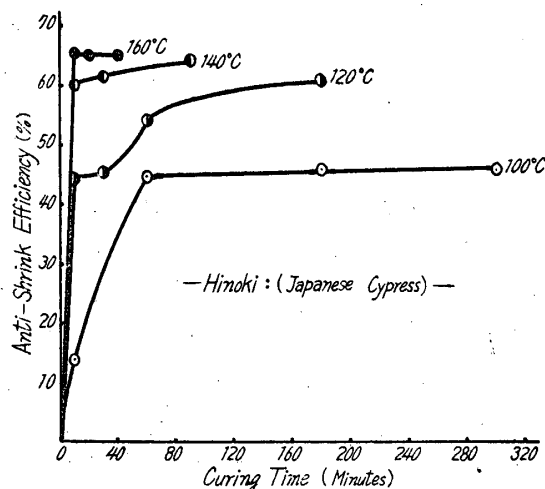


Fig. 10 : Relationship between the anti-shrink efficiency of phenolic resin-impregnated wood, and the temperature and time of cure.

* Each value in the figure is the average of 8 specimens.

硬化温度の場合、10分間硬化によつて44%の ASE 値をうるが、61%の ASE 値をうるには3時間の硬化時間を必要とする。

140°C の硬化温度の場合、30分間硬化で略々最高の ASE 値をうる。160°C の硬化温度では、最高の ASE 値をうるのに10分間の硬化時間で十分である。

上述の事項から判明する様に、硬化温度が高い程、短い硬化時間で速に dimensional stability が附与せられる。

V 要 約

未縮合石炭酸樹脂を注入処理したヒノキ、カバ両材について樹脂硬化過程と樹脂形成能率及び antishrink efficiency について実験した結果を要約すると次の様である。

- (1) 処理木材中の樹脂が A-状態 (硬化温度 100°C 迄) にある時は樹脂形成能率が非常に低く、無処理材より収縮率が大となる。
- (2) 処理木材中の樹脂が B-状態 (硬化温度 100°C~140°C) になると共に樹脂形成能率及び ASE 値は急激に上昇する。
- (3) 処理木材中の樹脂が C-状態 (硬化温度 140°C~160°C) になると樹脂形成能率及び ASE 値は最高となる。
- (4) 最高の樹脂形成能率及び ASE 値をうるのに、硬化温度 (120°C~160°C) が高くなると共に硬化時間は短くなる。
- (5) 100°C の硬化温度では、硬化時間が長くなつても、最高の樹脂形成能率及び ASE 値は得られない。

要するに未縮合石炭酸樹脂処理材を最適硬化せしめるには 140°C~160°C の硬化温度を必要とする。

Résumé

The purpose of this study has been to ascertain the effect of "hardening process" (Abbindevorgang) upon the dimensional stability of the unpolymerized phenolic resin-impregnated wood. Its results offer a guide in determining the optimum curing temperature of the unpolymerized phenolic resin-impregnated wood.

The resin treatment presented in this report was conducted by using unpolymerized water-soluble phenol formaldehyde resin which was diluted to 21 per cent resin-forming solids content with water. The properties of the treating resin solution are shown in Table 1.

The method of resin treatment was conducted as follows ;

Specimens (Fig. 1) were piled in a beaker which was placed in a vacuum desiccator and evacuated for 3 hours with a vacuum pump to remove entrapped air. Following this, the specimens were allowed to stand in the treating resin solution for 72 hours to permit diffusion into the cell-wall structure of the wood. When taken out, the treated specimens were wiped on filter paper for about 5 minutes to remove surplus solution.

They were then weighed and the tangential dimension measured with a comparator.

After air drying for 10 days and vacuum drying, the treated specimens were cured in accordance with the curing-temperature and time schedule as shown in Table 2.

The cured specimens, after being weighed and measured, were placed in a vacuum desiccator partly filled with water, and then were sucked for 1 hour with a vacuum pump. The cured specimens were next placed in distilled water and allowed to soak for 10 days. After removed, they were again weighed and measured, then air-dried for 24 hours and oven-dried at 105°C.

All the values of anti-shrink efficiency (ASE) were calculated on the basis of the dimensional change from the leached swollen condition to the final oven-dry condition.

$$ASE = \frac{\text{Shrinkage of untreated specimen} - \text{Shrinkage of treated specimen}}{\text{Shrinkage of untreated specimen}} \times 100(\%)$$

The values of resin-forming efficiency (RFE) were also, calculated by the following formula ;

$$RFE = \left[1 - \left(\frac{a-b}{a} \right) \right] \times 100(\%)$$

where, a : resin content before water immersion.

b : resin content after water immersion for 10 days.

The detailed results of these tests are presented in Table 3, 4, and 5 and Fig. 1 to 9.

The results of experiments obtained are summarized as follows :

(1) The relationship between the acetone extract (E) of rayon-pulp sheet treated with an unpolymerized phenol formaldehyde resin and the curing temperature (T) are represented by the equation :

$$ET^{3.94} = 3.46 \cdot 10^9 \quad (\text{Fig. 2, Table 3})$$

(2) When the resin in phenolic resin-impregnated wood is in an "A-Stage" (curing temperature : until 100°C), the resin-forming efficiency is appreciably low, and is not improved the dimensional stability of resin impregnated wood as shown in Fig. 4 and 5.

Table 4. Relationship between the anti-shrink efficiency (ASE) of phenolic resin-impregnated wood and the curing temperature.

—Curing time : 10 minutes—

Species	Curing temperature (°C)	Resin content before immersion in water (%)	After 10 days immersion in water		Shrinkage (%)	Resin forming efficiency (%)	ASE (%)
			Resin content (%)	Moisture content (%)			
Hinoki : (Japanese Cypress) (C. obtusa S. et Z.)	30	34.0	6.0	172	7.0	18.0	1.5
	55	35.0	7.5	172	7.7	22.0	-8.5
	80	32.0	7.0	166	7.8	22.0	-10.0
	100	33.0	12.5	150	6.1	38.0	14.0
	120	31.0	24.0	116	4.0	77.5	44.0
	140	30.0	26.5	108	2.8	88.5	60.0
	160	29.0	26.5	99	2.5	91.0	65.0
Birch (B. nikoensis koidz)	30	27.0	9.0	93	8.9	32.5	-4.5
	55	27.0	9.0	91	9.1	32.0	-7.0
	80	27.0	9.0	89	9.3	32.0	-9.5
	100	26.5	9.5	91	8.7	36.0	-2.5
	120	26.0	18.5	73	6.7	72.0	21.0
	140	25.0	21.0	67	4.4	85.5	49.0
	160	25.0	22.0	66	3.4	89.0	59.0

* Each value in the table is the average of 8 specimens.

Table 5. Relationship between the anti-shrink efficiency (ASE) of phenolic resin-impregnated wood and the temperature and time of cure.

Species	Curing temperature (°C)	Curing time (min.)	Resin content before immersion in water (%)	Resin content after 10 days immersion in water (%)	Resin forming efficiency (%)	ASE (%)
Hinoki (Japanese Cypress) (<i>C. obtusa</i> S. et Z.)	100	10	33.0	12.5	38.0	14.0
		60	32.0	20.0	64.0	45.0
		180	34.0	28.0	83.0	46.0
		300	35.0	30.0	86.0	46.0
	120	10	31.0	24.0	77.5	44.0
		30	35.0	30.5	87.0	45.0
		60	36.0	32.5	92.0	54.0
		180	36.0	33.5	94.0	61.0
	140	10	30.0	26.5	88.5	60.0
		30	35.0	33.0	94.0	61.5
		90	35.0	34.0	94.0	64.0
	160	10	29.0	26.5	91.0	65.0
		20	35.0	33.0	94.0	65.0
		40	35.0	34.0	94.0	65.0

* Each value in the table is the average of 8 specimens.

(3) The resin-forming efficiency and antishrink efficiency of the phenolic-resin impregnated wood are materially increased by converting to a "B-Stage" (curing temperature : 100°~140°C) the resin in treated wood as shown in Fig. 4 and 5.

(4) The maximum resin-forming efficiency and the best antishrink efficiency of the phenolic resin-impregnated wood are gained by converting to a "C-Stage" (curing temperature : 140°~160°C) the resin in treated wood as shown in Fig. 4 and 5.

(5) In the curing temperature range from 100°C to 120°C, the maximum resin-forming efficiency and the best antishrink efficiency of the phenolic resin-impregnated wood are not gained even in long curing time as shown in Fig. 9 and 10.

From these results, it may be concluded that the resin-forming efficiency and antishrink efficiency are highly dependent on whether the resin-forming constituents in the wood have been converted to a resin of a "C-Stage".

On the other hand, when the resin-forming constituents in the resin-treated wood are converted to a resin of a "C-Stage" they gave high dimensional stability.

文 献

- (1) E. Bock ; Der Abbindungsprozeß bei der Holzverleimung. Holz als Roh u. Werks. 10 Heft 7 s. 284 (1952)
- (2) E. Plath ; Der Abbindevorgang von Kunstharzleimen im Temperaturbereich um 100°C. Holz als Roh u. Werks. 10. Heft 11 s. 411 (1952)
- (3) E. Plath ; Studien über Phenolharzleime. Erste Mitteilung. Hitze und Säurehärtung. Holz als Roh u. Werks. 11. Heft 10 s. 392 (1953)
- (4) W. Z. Olson, H. D. Bruce and V. R. Soper ; Rate of development of joint strength by four resin glues on eight species of wood. F. P. L. Report No. 1547 (1946)
- (5) H. W. Eickner ; Rate of setting of cold-setting, urea-resin glue joints. F. P. L. Report No. R 1422 (1950)
- (6) R. M. Seborg and A. J. Stamm ; Effect of resin treatment and compression upon the properties of wood. F. P. L. Report No. 1383 (1945)
- (7) J. Delmonte ; The Technology of Adhesives. New York p. 115 (1949)
- (8) R. Houwink ; Elastomers and Plastomers II. New York p. 10 (1949)
- (9) E. Parr ; Degree of cure in thermosetting resins. Ind. & Eng. Chem. 48. No. 1. p. 72 (1956)
- (10) A. G. H. Dietz, E. A. Hauser, F. J. McGarry, and G. A. Sofer ; Ultrasonic waves as a measure of cure. Ind. & Eng. Chem. 48. No. 1. p. 75 (1956)
- (11) M. F. Drumm, C. W. H. Dodge, and L. E. Nielsen ; Cross linking of a phenol-formaldehyde novolac-determination by dynamic-mechanical measurements. Ind. & Eng. Chem. 48. No. 1. p. 76 (1956)
- (12) D. I. Marshall ; Viscosity changes in thermosetting resins. Ind. & Eng. Chem. 45. No. 12 p.2748 (1953)
- (13) N. A. de Bruyne ; An instrument for determining the setting time of hot-press adhesive. British Plastics. p. 156 (1952)
- (14) R. F. Blomquist ; Determination of degree of cure of low-temperature phenolic-resin glues by solubility methods. F. P. L. Report No. 1396 (1943)
- (15) 大島敬治；クレゾールフォルムアルデヒド縮合物に関する研究（第6報）アルカリを触媒とせる樹脂化の反応速度と耐水性に就て。工業化学雑誌 45. p. 405 (1942)
- (16) H. D. Bruce, W. Z. Olson, J. M. Black and A. H. Rauch ; Development of joint strength in birch plywood glued with phenol —, resorcinol, and melamine-resin glues cured at several temperatures. F. P. L. Report No. 1531 (1952)