

# 木材接着に関する研究(第12報)<sup>※</sup>

フェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤の  
接着層硬化度の評価<sup>※※</sup>

往西弘次<sup>※※※</sup>・太田俊昭<sup>※※※※</sup>・上原 徹<sup>※※※※※</sup>・後藤輝男<sup>※※※※※</sup>

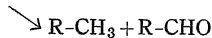
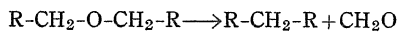
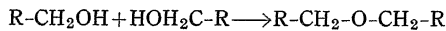
Hirotsugu ONISHI<sup>※※※</sup>, Toshiaki OTA<sup>※※※※</sup>,  
Toru UEHARA<sup>※※※※</sup> and Teruo GOTO<sup>※※※※</sup>

Studies on the Wood Gluing. XII. <sup>※</sup>  
Determination of Degree of Cure on Phenol-Resorcinol-  
Formaldehyde Resin Adhesive in Glue-Line<sup>※※</sup>

## 1. 緒 言

木材接着において、接着剤の硬化過程をより詳細に説明することは接着条件、接着操作、接着耐久性などとの関連から重要なことである。しかし、熱硬化性樹脂接着剤は硬化にもなって、A-、B-、さらにC-状態へと分子構造、物理特性などが変化するために完全な硬化度を測定することは困難である。

レゾール型のホルムアルデヒド系樹脂の硬化はつぎのような形式で進行する。したがってメチロール基の減少、すなわちメチレン結合の増加という現象になる。



この場合、反応の進行とともに反応性は異なると考えられ、硬化するためにはつぎのような反応が起っている。

- (1) 可溶性分子と可溶性分子とから可溶性分子の生成 (可溶性分子の成長反応)
- (2) 可溶性分子と可溶性分子とから不溶性分子の生成 (不溶性分子の成長反応)
- (3) 可溶性分子と不溶性分子とから不溶性分子の生成 (不溶性分子の成長反応)

このように複雑な成長反応を示す熱硬化性樹脂の硬化度測定として、物理的あるいは機械的な手法が研究され

1)~4) できた。一方、化学的方法としてメチレン結合量の測定、<sup>5)</sup>  
<sup>6)~9)</sup> ガスクロマトグラフ、<sup>10)11)</sup> 赤外分光光度計<sup>10)11)</sup>  
また熱分析装置、<sup>12)</sup> また中島によるホルムアルデヒド溶出試験からC-状態  
などの分析機器を用いた方法も報告されている。

硬化にともなう可溶性分子と不溶性分子との関係から、各種溶媒による溶解性を硬化度の指標とする方法、<sup>13)14)</sup> また中島によるホルムアルデヒド溶出試験からC-状態の硬化度測定法がある。CHOW<sup>13)14)</sup>らはフェノール-ホルムアルデヒド樹脂(PF)について、可溶性物質の紫外吸収スペクトルから硬化度を求める方法(UVスペクトル法)を報告している。さらに最近、臭化カリウム(KBr)をホルムアルデヒド系樹脂に添加し、硬化後の不溶解物質中に包埋されたKBr量を測定する方法(KBr包埋法)により、ユリアおよびユリア-メラミン-ホルムアルデヒド共縮合樹脂接着剤の硬化度測定を行なっている。<sup>15)</sup> また、部分硬化PFの残留反応性を臭素化から明らかにし、硬化度測定に応用する研究がある。<sup>16)</sup>

本研究ではフェノール-レゾルシノール-ホルムアルデヒド共縮合樹脂接着剤について、木材接着層における樹脂硬化度をより適確に評価する方法を明らかにするため、接着剤の硬化度をUVスペクトル法、KBrおよび塩化ナトリウム(NaCl)包埋法、触媒として用いているナトリウムイオン(Na)包埋法、さらに完全硬化に必要な硬化熱量から測定した。さらにその測定法を木材接着層における樹脂硬化度の測定に適用し、接着層硬化度を明らかにし、接着力との関係を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 樹脂接着剤の硬化度測定

※ 前報(第11報) 作野友康, 後藤輝男, 勝部理市, 輸入木材研究報告No.2, 11(1973).

※※ 第25回(1975年, 福岡)および第26回(1976年, 静岡)日本木材学会大会において一部を発表した。

※※※ 演習林産加工場 Division of Wood Science and Technology.

※※※※ 改良木材学研究室 Laboratory of Chemical and Physical Processing of Wood.

### 2.1.1 試料

接着剤として、水溶性フェノールレゾルシノールホルムアルデヒド共縮合樹脂 (PRF, 住友化学工業製 PR-150) を用いた。硬化剤として充てん剤を混合したパラホルムアルデヒドを用い、配合割合は重量比で主剤100部に対して硬化剤15部とした。

### 2.1.2 UVスペクトル法

ガラス板上に PRF 2g を 0.08mm 厚さに塗布し、 $33\pm 1^{\circ}\text{C}$  の熱風乾燥機中で所定時間硬化させたのち、直ちに  $5^{\circ}\text{C}$  の冷蔵庫に入れ硬化を抑制した。硬化した樹脂をガラス板からはぎ取り、ガラス板とともに 500ml の蒸留水中に入れた。なお、硬化樹脂は 20メッシュ以下に粉碎した。室温で 24時間放置し、ガラスフィルター 1 G 3 を用いて濾過した。その抽出液 1ml に蒸留水 20ml を加えた試料溶液の紫外吸収スペクトルを島津紫外可視分光光度計 (UV-200) を用いて測定した。

一方、不溶解物量から硬化度を求めた。

### 2.1.3 KBr 包埋法および NaCl 包埋法

KBr および NaCl を樹脂固形分に対して 10% 添加した。なお KBr は 32.08g/100ml, NaCl は 24.95g/100ml の水溶液として用いた。十分に混合した接着剤 2g をガラス板に塗布し、 $40^{\circ}\text{C}$  の熱風乾燥機中で所定時間硬化させたのち、 $-20^{\circ}\text{C}$  の冷凍庫中で 1時間放置し、後期硬化を抑制した。その後 300ml の蒸留水中に粉碎した硬化樹脂を入れ、24時間放置した。1 G 3 グラスフィルターで濾過し、濾液中の K あるいは Na 量を日立 508 型フレイム分光光度計を用いて定量し、接着剤中に包埋された KBr および NaCl 量 (KBr 保持率および NaCl 保持率) を次式より求めた。

$$\text{保持率(\%)} = \frac{\text{初期量} - \text{溶出量}}{\text{初期量}} \times 100$$

なお、KBr 包埋法については接着剤中の KBr 保持率に及ぼす硬化温度の影響を 40、60 および  $80^{\circ}\text{C}$  について検討した。

### 2.1.4 Na 包埋法

PRF を合成する場合、触媒として用いられている水酸化ナトリウムなどの Na 保持率から硬化度を測定した。すなわち、未硬化樹脂 2g に蒸留水 400ml を加え、フレイム分光法で Na 量を測定した結果、0.29% の Na を含有していた。この値を初期 Na 量として、 $40^{\circ}\text{C}$  で所定時間硬化後樹脂中の非溶出 Na 量を求めた。

### 2.1.5 硬化熱量

PRF 2g をガラス板上で、 $40^{\circ}\text{C}$  の熱風乾燥機中で所定時間硬化させたのち、 $-20^{\circ}\text{C}$  で保存した。20メッシュ以下に粉碎した部分硬化樹脂を 20mg アルミニウムセ

ルに入れ、クリンピングし、島津製 SC-20 型示差走査熱量計 (DSC) を用いて熱分析した。基準物質として活性アルミナを用い、昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $40\text{ml}/\text{min}$  の空気ふん囲気の条件で測定した。硬化熱量は DSC 曲線の吸熱ピークの積分値から求めた。

## 2.2 接着層硬化度の測定

### 2.2.1 供試材

供試材として、含水率 12% のソ連産エゾマツ (*Picea jezoensis* CARR.) 心材を用い、被着材形状は 10(R) × 110(T) × 110(L) mm の板目材とし、接着面は木裏とした。

### 2.2.2 UV スペクトル法

所定温度 ( $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) に調整した熱盤あるいは熱風乾燥機でそれぞれ 1 分間あるいは 5 分間予備加熱した木材に PRF を  $200\text{g}/\text{m}^2$  の割合で塗布し、 $10\text{kg}/\text{cm}^2$  で 1 分間  $120^{\circ}\text{C}$  で熱圧した。熱圧後、 $-20^{\circ}\text{C}$  の冷凍庫に 1 時間放置したのち、 $2\times 2\text{cm}$  の大きさに切り取り、接着層 50mg をはぎ取り蒸留水 50ml を加えて 24 時間常温で放置した。接着層をはぎ取る場合、なるべく木材が少なくなるようにした。冷水抽出後、抽出液 1ml に蒸留水 10ml を加えて UV スペクトルを測定し、検量線から硬化度を求めた。

### 2.2.3 KBr 包埋法

PRF の樹脂固形分に対して KBr を 10% 添加した接着剤を用いて、塗布量  $155\text{g}/\text{m}^2$ , 圧縮圧  $6\text{kg}/\text{cm}^2$ , プレス温度  $100^{\circ}\text{C}$ , プレス時間 1~11 分間の条件で接着した。所定時間接着後直ちに冷凍庫に入れ硬化を抑制した。木材部がなるべく少なくなるように接着層をはぎ取り、蒸留水 50ml 中に入れ、24 時間冷水抽出後 KBr 保持率を測定した。なお、同時に冷水抽出液の UV スペクトルも測定した。

接着力は日本農林規格の集成材のブロックせん断試験に基づいて測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 UV スペクトル法による硬化度測定

一般的にレゾール型フェノール樹脂の硬化過程は 3 つの段階に分けられる。まず生成される樹脂はメチロール基を含むレゾールであり、水あめ状の粘性の大きい物質で、ポリマー鎖は溶液中でフリーである。つぎに加熱によってメチロール基とフェニール核との縮合反応が起り硬化反応が進行し、部分的な橋かけ構造をもつゴム状物質となる。さらに加熱によって硬化が進み、有機溶剤に不溶、不融な網状構造となり硬化する。この際、硬化速度はメチロール基量と関連性があり、メチロール基は

縮合反応を支配する。

Fig. 1 に所定時間硬化させた PRF の冷水抽出液の UV スペクトルを示した。未硬化樹脂の UV スペクトルには 277nm 付近にフェニール基に帰属する吸収帯があり、270nm 付近にショルダーが認められる。硬化時間とともに 277nm の吸収はわずかに低波長側にシフトし、65分間の硬化後極大吸収は 275nm となった。また、硬化の進行とともに新しい極大吸収が 269nm 付近に現われた。この 275 および 269nm における吸収は

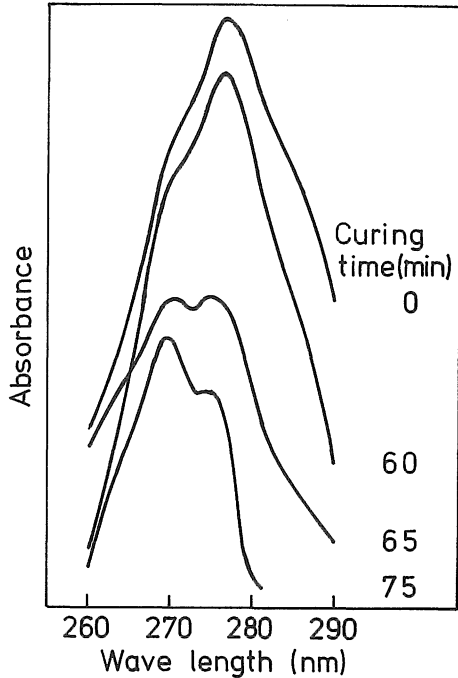


Fig. 1 Ultraviolet spectra of water soluble materials from glue cured for different periods of time at 33°C.

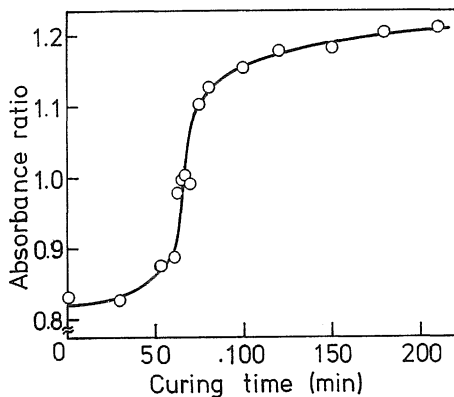


Fig. 2 Relation between absorbance ratio of 269 nm and 275 nm bands and curing time.

PRF の硬化の程度を示すものと考えられる。すなわち、269nm に吸収を与える物質は 275nm に吸収を与える物質よりも高分子化したものであろう。したがって硬化時間による冷水抽出物の変化を吸光度比 (269nm/275nm) で示すことが可能である。CHOW<sup>14)</sup>らは PF について、吸光度比 (287nm/302nm) を用いて硬化度を求めている。この極大吸収の相違は接着剤構成成分によるものとする。

Fig. 2 に吸光度比と硬化時間との関係を示した。硬化の進行とともに吸光度比は増加し、とくに60~90分間において著しい増加が認められた。一方、硬化にともなう水不溶性分子の生成量、すなわち硬化度と硬化時間との関係を Fig. 3 に示した。その結果、吸光度比と硬化時間との関係と同一傾向であり、硬化は60~90分間において急激に進むことが明らかとなった。

冷水抽出液の UV スペクトルから求められた吸光度比

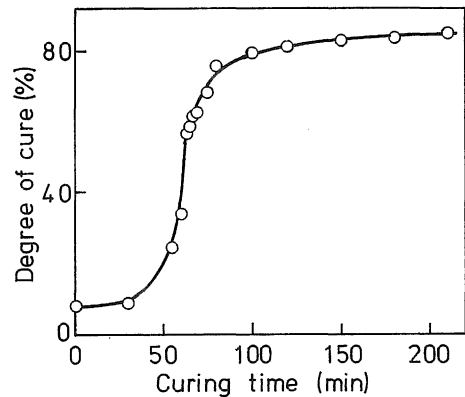


Fig. 3 Relation between degree of cure calculated from insoluble parts of cured glue and curing time.

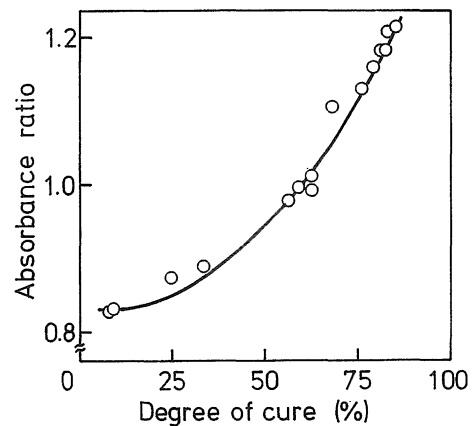


Fig. 4 Relation between absorbance ratio and degree of cure.

と冷水不溶解物量から求めた硬化度をプロットすると、Fig. 4 に示した検量線が得られた。吸光度比と硬化度とは直線関係でなく、二次曲線で表わされた。これはレゾールからレジットまでの硬化過程で抽出される成分が複雑な形をしているためであると推定される。得られた検量線について、二次回帰分析した結果つぎの実験式が与えられた。

$$y = 0.842 - 0.001139x + 0.000065x^2, s: 0.074$$

y: 吸光度比, x: 硬化度, s: 標準誤差

PRF の硬化度は冷水抽出物の吸光度比から決定できることが明らかとなったが、接着層から木材を含まない UV スペクトル測定用試料を取り出すことはきわめて困難である。もし木材抽出物中の芳香族化合物が測定に影響するならば、UV スペクトル法による吸光度比は大きな誤差を生じさせる。

そこで、木粉 0.2~0.5g を冷水 50ml で 24 時間抽出し、その抽出液の UV スペクトルを測定した結果、280 nm 付近に極大吸収が認められ、その傾向は木粉量が多いほど著しくなった。しかし、この測定条件は接着剤の吸光度を測定する濃度の 50 倍以上であり、実際の測定濃度では木材抽出物の影響はほとんど認められなかった。さらに、PRF 0.4g に対して無処理木粉、熱処理木粉 (100°C, 5 分間) 0.35g を加え、所定時間硬化後吸光度比と硬化度を測定した。その結果は Fig. 4 に示した関係と同一であり、木材抽出物の影響は無視できることが明らかとなった。CHOW<sup>14)</sup>らは木材抽出物は吸光度にほとんど影響を及ぼさないと報告している。

### 3.2 KBr 包埋法による硬化度測定

硬化樹脂の微細構造は完全に解明されていないが、ERATH<sup>17)</sup>らは硬化 PF の電子顕微鏡観察から平均直径が

810Å で不規則な形をした塊であることを、また MEG-<sup>18)</sup>SON はスポンジ状であることを認めている。CHOW は KBr を含んだ PRF の硬化物の X 線回折から少なくとも 200Å の空隙が存在することを立証している。したがって、接着剤中に存在する KBr の溶解性は接着剤の不溶解物量すなわち、硬化度および分子量に依存すると考えられる。

硬化時間に対する KBr 保持率および硬化度を Fig. 5 に示した。KBr 保持率と硬化度とはほぼ同一傾向を示し、硬化時間とともに両者は増大し、約 60 分以上ではほぼ一定値に達した。そこで、KBr 保持率と硬化度との関係は Fig. 6 に示したように指数関数で表わされ、つぎの実験式が与えられた。

$$y = 1.758 \times 1.035^x, r: 0.991$$

y: KBr 保持率, x: 硬化度, r: 相関係数

指数関数として表わされる原因として、低い硬化度では KBr を十分に捕捉できないような部分的に橋かけ

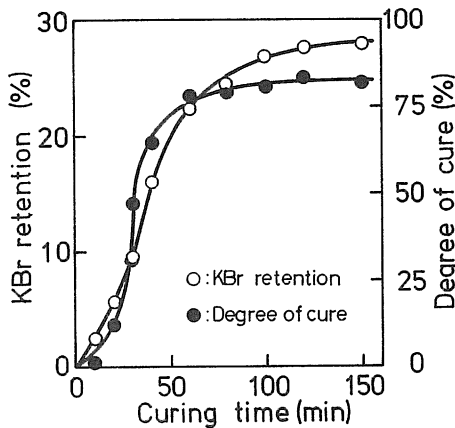


Fig. 5 Relation between potassium bromide, degree of cure and curing time at 40°C.

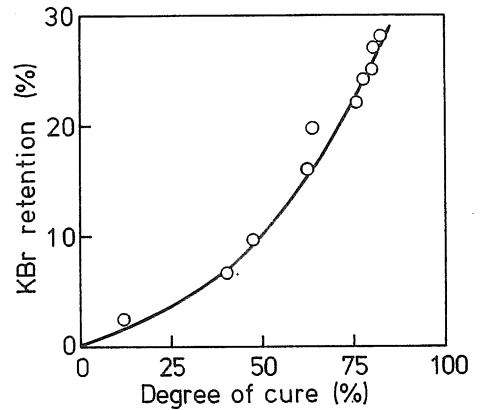


Fig. 6 Relation between potassium bromide retention and degree of cure.

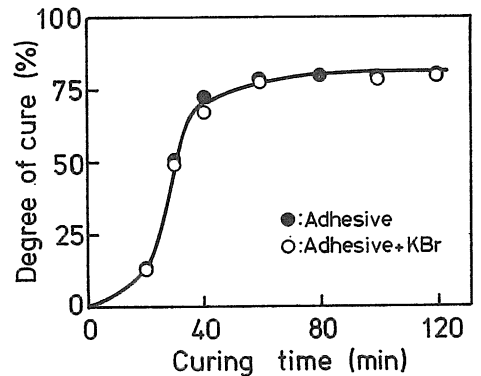


Fig. 7 Relation between degree of cure and curing time.

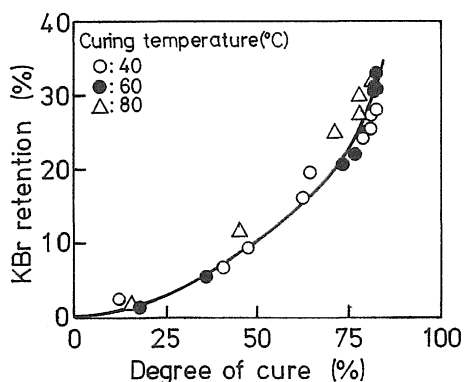


Fig. 8 Relation between potassium bromide retention and degree of cure.

構造をもつ硬化物であると考えられる。これは不溶解物の臭素化から高い硬化度でも未反応メチロール基が残存している事実からも理解できる現象である。<sup>16)</sup>

つぎに硬化反応に及ぼす KBr 添加の影響を Fig. 7 に示した。明らかなように KBr 添加は PRF の硬化に対してほとんど影響を与えなかった。

また、硬化温度による KBr 保持率の差異を検討した。Fig. 8 に各硬化温度における KBr 保持率と硬化度との関係を示した。両者の関係は硬化温度にかかわらず一定関係で表わすことができ、温度依存性は認められなかった。CHOW<sup>15)</sup>によると、PRF で接着した合板接着層での KBr 保持率はアミノ樹脂接着剤のそれよりも少ないので、この方法による硬化度決定には問題があることを指摘している。しかし、本実験では KBr 保持率は30%以上であり、量的問題は考えられない。指数回帰式はつぎのとおりであり、40°C のそれとほぼ一致した。

$$y = 1.269 \times 1.040^x, r: 0.977$$

y: KBr 保持率, x: 硬化度, r: 相関係数

以上の結果より、同一条件の接着剤であれば KBr 保持率を測定することによって検量線から硬化度を求めることが可能である。

### 3.3 NaCl および Na 包埋法による硬化度測定

KBr を PRF に添加し、その保持率から硬化度を測定することができた。そこで、KBr と同族のアルカリ金属ハロゲン化物である NaCl を添加した系についても検討した。得られた結果を Fig. 9 に示した。なお、接着剤中に含まれている Na も NaCl 保持率として表わした。両者の関係は KBr 保持率と同一傾向を示し、NaCl 保持率を測定することにより樹脂硬化度が決定できることが明らかとなった。実験値から得られた回帰曲

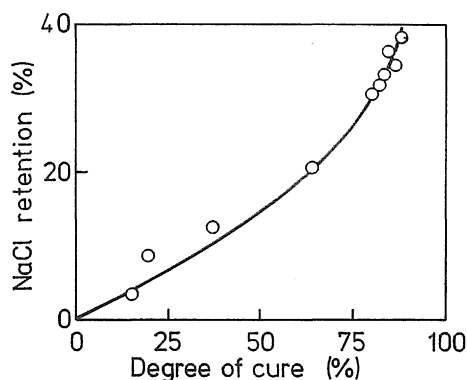


Fig. 9 Relation between sodium chloride retention and degree of cure.

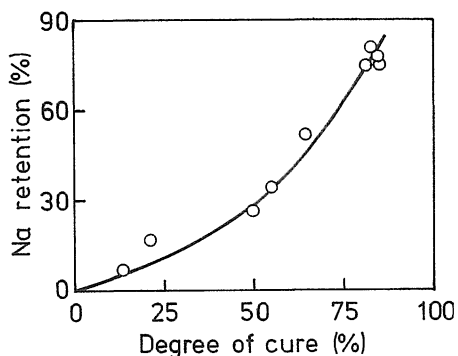


Fig. 10 Relation between sodium ion retention and degree of cure.

線式はつぎのようである。

$$y = 3.667 \times 1.027^x, r: 0.963$$

y: NaCl 保持率, x: 硬化度, r: 相関係数

これらのことから、KBr および NaCl の硬化樹脂内での包埋量は硬化度の指標となり、他のアルカリ金属ハロゲン化物も包埋剤として用いることができると考えられる。

一般に PRF はフェノール、レゾルシンとホルムアルデヒドとを水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどを触媒として合成される。その結果、Na は接着剤中にフェノレートあるいはイオンの形で存在する。<sup>20)</sup> 硬化の進行とともに Na が硬化物のなかに包埋されると考えることができ、それを硬化度の指標として用いることが可能であると推定できる。

40°C で所定時間硬化した部分硬化樹脂に包埋された Na 保持率と硬化度との関係を Fig. 10 に示した。図より明らかなように指数関数で表わされ、つぎの実験式が得られた。

$$y=3.856 \times 1.038^x, r: 0.936$$

y: Na 保持率, x: 硬化度, r: 相関係数

また、接着剤中に含まれていた Na の80%が60分間硬化後（硬化度 85%）において保持され、KBr あるいは NaCl 包埋法よりも保持率が著しく高いことが特徴的であった。

### 3.4 硬化熱量による硬化度測定

樹脂の硬化に関する熱分析については数多くの研究がおこなわれているが、主として硬化反応の解析などであり、樹脂硬化度に関する研究は少ない。

所定時間硬化させた部分硬化 PRF の DSC 曲線を Fig. 11 に示した。90~160°C 付近に吸熱ピークがみられ、硬化時間の増加とともにピーク面積は小さくなり、同時にピーク温度は高温側へシフトした。サリゲニンのメチレン化反応は発熱反応であるが、縮合にともなう生成水さらに接着剤中に含まれている水の蒸発にもとづく吸熱のため、PRF の硬化反応はみかけ上吸熱反応として取り扱うことができる。CHOW は PF の硬化において、122~135°C および 145~170°C に吸熱ピークを認めている。したがって、この吸熱ピーク面積は硬化度と密接な関連性をもつと考えられる。

そこで、硬化度と硬化に必要な熱量、すなわち硬化熱量との関係を Fig. 12 に示した。得られた関数は二次関数であり、つぎの実験式が成立する。

$$y=-0.008x^2-0.30x+105.2$$

y: 硬化熱量, x: 硬化度

すなわち、硬化が部分的に進んだ PRF を完全に硬化させるための熱量は二次関数的に減少することを示し、この関係を硬化度決定の指標として用いることが可能である。しかし、DSC 測定用試料として用いる量は数十 mg であるため、必ずしも硬化物全体の硬化度と一致しないことがある。そこで、硬化物からより多くの試料を採取し、測定点を多くする必要があると考えられる。

熱分析は接着層における樹脂硬化度を決定する以外に、木材接着における最適硬化温度の測定、木材成分に

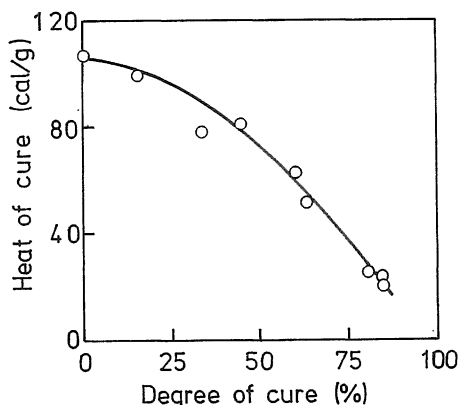


Fig. 12 Relation between heat of quantity required to cure partially cured glue and degree of cure.

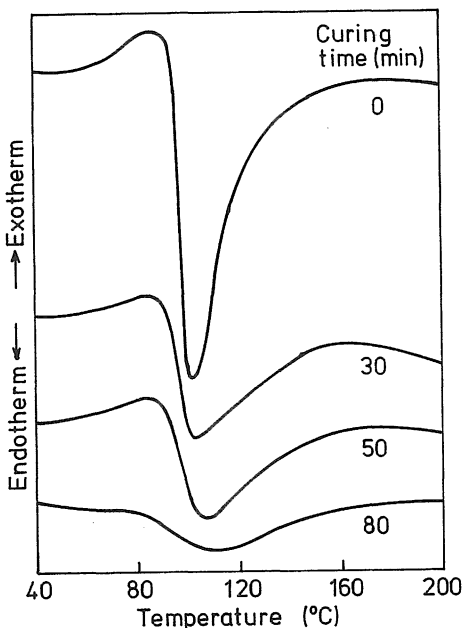


Fig. 11 Differential scanning calorimetric curves of glue cured for different periods of time at 40°C.

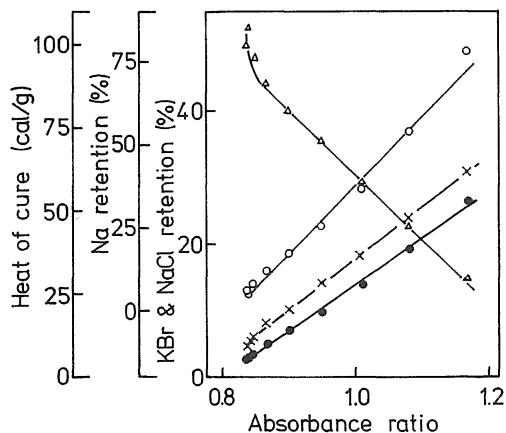


Fig. 13 Comparison of absorbance ratio and potassium bromide retention, sodium chloride retention, sodium ion retention and heat of cure.

● : KBr retention, × : NaCl retention, ○ : Na retention, △ : Heat of cure

による硬化阻害<sup>24)25)</sup>などを検討する方法にも有効である。

### 3.5 硬化度測定法の比較

UVスペクトル法、KBr, NaCl および Na 包埋法さらに硬化熱量による PRF の硬化度測定法を比較検討した。それぞれの測定法について得られた実験式を用いて、一定硬化度における吸光度比、KBr, NaCl および Na 保持率、さらに硬化熱量を計算し、吸光度比との関係を Fig. 13 に示した。その結果、硬化度の低い場合における硬化熱量を除いて、それぞれの関係は直線関係で表わされた。これは PRF の硬化度がいずれの測定法を用いても同じ値として評価できることを示している。しかし、実用的には硬化にともなう変化量が大きい測定法を用いる方が誤差を最小限にすることができる。各測定

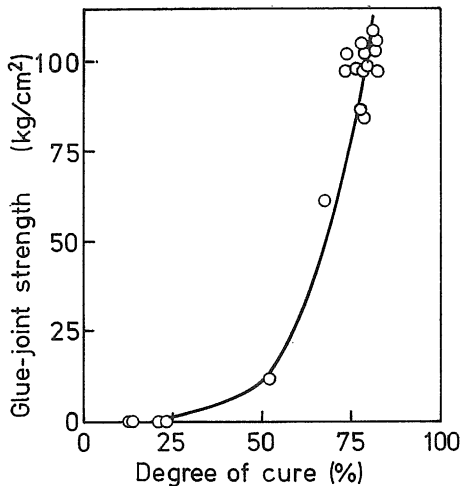


Fig. 14 Relation between glue-joint strength and degree of cure of resin in a glue-line determined by absorbance ratio.

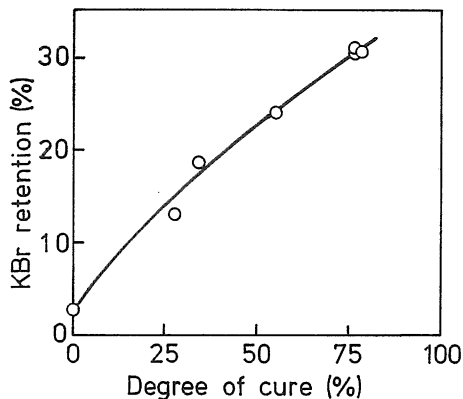


Fig. 15 Relation between potassium bromide retention and degree of cure of resin in a glue-line.

法の特徴はつぎのようである。

UVスペクトル法：測定法は容易であり、しかも吸光度比として表わすため試料濃度に制限を受けない。しかし、接着剤構成成分によっては特定吸収が明確でない場合がある。<sup>26)</sup>

KBr, NaCl および Na 包埋法：保持されたアルカリ金属の定量は容易であるが、初期濃度を正確に定量する必要がある。また木材接着層に適用する場合、木材内に吸収・浸透あるいは接着層からはみ出しなどにより、接着剤中のアルカリ金属の初期濃度が変化するという問題がある。

硬化熱量法：硬化試料をそのまま測定に利用できる利点はあるが、硬化熱量は主として残存する水に大きく影響される欠点がある。そのため、木材接着層について適用することは困難であると考えられる。今後、水分の蒸散に影響されない硬化反応ピークを検討する必要がある。

### 3.6 木材接着層における樹脂硬化度の測定

接着層硬化度は木材接着において重要な因子であることはこれまでからよく知られている。これまでに、PF接着層について繰返し試験によるはく離率および木破率との関連から硬化度が研究されている。<sup>27)28)</sup>

100~200°C で予備加熱し、接着した接着層の硬化度をUVスペクトル法によって求め、接着力との関係を Fig. 14 に示した。硬化度が50%以下では接着力はほとんど認められなかったが、それ以上では接着力は急激に立ち上がり、約70%以上の硬化度であればほとんど同じ接着力であった。すなわち、接着層硬化度が約70%に達するまで圧縮することにより十分な接着力が得られることを示している。

つぎに、接着層における KBr 保持率とUVスペクトル法により求めた硬化度から検量線を作成し、Fig. 15

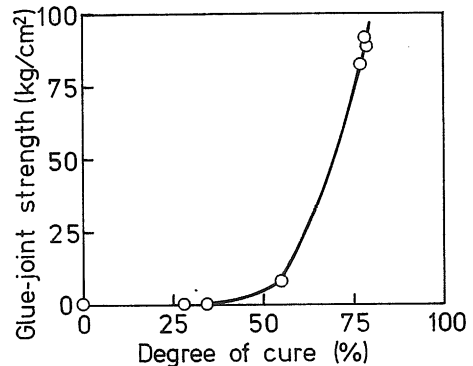


Fig. 16 Relation between glue-joint strength and degree of cure of resin in a glue-line determined by potassium bromide retention.

に示した。その結果、ガラス板上で求めた検量線 (Fig. 6) とかなり相違することが明らかとなった。この現象を KBr の木材への吸着および KBr 水溶液の浸透性から検討した結果、木材への KBr 吸着は認められず、また水の方が先行浸透することが解った。このことより、ガラス板上での PRF の硬化では水の蒸発であるのに対して、木材接着層では水分が先行浸透し、さらに KBr は吸着されないため、接着剤中の KBr 濃度は増加し、結晶化しやすくなるので硬化にともなう包埋量はガラス板上のそれよりも多くなると考えられる。

Fig. 15 の検量線を用いて測定した接着層硬化度と接着力との関係を Fig. 16 に示した。この場合も約50%以下の硬化度ではほとんど接着力は得られず、十分な接着力を与えるためには約70%以上の硬化度が必要であることを示している。この結果はUVスペクトル法とよく一致した。CHOW<sup>13)</sup>らも PF での木材接着において、常態および湿潤時の木破率と湿潤接着力は硬化度65%で急激に立ち上がり、十分な接着力を得るにはそれ以上の硬化度が必要であることを明らかにしている。

以上より、接着層における接着剤の硬化度を適当な方法によって測定すれば接着力を評価できる。

#### 4. 結 論

木材接着層の樹脂硬化度を評価する目的で、UVスペクトル法、KBr、NaCl および Na 包埋法、硬化熱量法を用いて、PRF の硬化度を測定した。さらに、接着層の硬化度をUVスペクトル法および KBr 包埋法によって測定し接着力との関係を明らかにした。得られた結果はつぎのようである。

(1) 硬化時間による接着剤の冷水抽出物のUVスペクトルの吸光度比 (269nm/275nm) と硬化による水不溶性分子の生成量との関係は二次関数で表わすことができ、吸光度比から硬化度を推定することが可能である。また、木材抽出成分は吸光度比に影響を及ぼさない。

(2) 硬化時間に対して、KBr ならびに NaCl 保持率と硬化度とは同一傾向を示し、両者の関係は指数関数であり、これを検量線として用いることにより硬化度を決定することができる。

(3) PRF 中に触媒として含まれている Na の硬化にともなう保持率と硬化度とは指数関係で示され、これを検量線として用いることができる。

(4) 硬化度の増大とともに DSC により測定される硬化に必要な熱量は二次関数的に減少するので、硬化熱量から接着層硬化度の測定が可能となる。さらに硬化温度、硬化阻害なども同時に測定できる。

(5) 接着層における PRF の硬化度はUVスペクトルの吸光度比および KBr 保持率から測定でき、接着力の指標として接着層硬化度を用いることができる。また十分な接着力を得るためには70%以上の硬化度が必要であることが明らかとなった。

#### 文 献

1. EILOART, T. M. B.: *Adhesives Age* **6**(5): 34-37, 1963.
2. DRUMM, M. F., DODGE, C. W. H. and NIELSEN, L. E.: *Ind. Eng. Chem.* **48**: 76-81, 1956.
3. MARSILALL, D. I.: *Ind. Eng. Chem.* **45**: 2748-2752, 1953.
4. PILLAR, W. O.: *For. Prod. J.* **16**(6): 29-37, 1966.
5. WOHNSIEDLER, H. P.: *Ind. Eng. Chem.* **45**: 2307-2311, 1953.
6. WHITE, R. H. and RUST, T. F.: *J. Appl. Polymer Sci.* **9**: 777-784, 1965.
7. PEYSER, P. and BASCOM, W. D.: *J. Appl. Polymer Sci.* **21**: 2359-2373, 1977.
8. CHOW, S.: *Holzforchung* **26**: 229-232, 1972.
9. 阿部 勲: *日本接着協会誌* **13**: 130-139, 1977.
10. REED, C. E. and FAVERO, G. D.: *Mod. Plastics* **40**: 102-104, 106, 1963.
11. 吉見直義・山尾正義: *工化* **66**: 1601-1604, 1963.
12. 中島三喜男: *高分子化学* **21**: 529-538, 1964.
13. CHOW, S-Z. and HANCOCK, W. V.: *Information Report VP-X-25*, 1967.
14. CHOW, S-Z. and HANCOCK, W. V.: *For. Prod. J.* **19**(4): 21-29, 1969.
15. CHOW, S-Z. and TROUGHTON, G. E.: *For. Prod. J.* **25**(8): 54-57, 1975.
16. CHOW, S.: *Wood Science* **6**: 143-145, 1973.
17. ERATH, E. H. and ROBINSON, M.: *J. Polymer Sci.*, **C 1963**(3): 65-76.
18. MEGSON, N. J. L.: *Phenolic Resin Chemistry*, Butterworth Science, London, 1958, p. 233.
19. CHOW, S-Z.: *J. Appl. Polymer Sci.* **18**: 2785-2796, 1974.
20. 村山新一: *フェノール樹脂*, 日刊工業, 東京, 1970, p. 2.
21. 阿部 勲・堤 和生・吉村 貢: *木材誌* **20**: 277-283, 1974.
22. COMER, S.: *Adhesives Age* **11**(1): 25-27,



1968. ence 7 : 256-260, 1975.
23. CHOW, S. and STEINER, P. : *Holzforschung* 29 : 4-10, 1975. 26. 中村史門：林産試験場月報 No.219 : 11-16, 1970.
24. MIZUMACHI, H. : *Wood Science* 6 : 14-18, 1973. 27. SELBO, M. L. : *For. Prod. J.* 8 : 145-149, 1958.
25. MIZUMACHI, H. and MORITA, H. : *Wood Science* 7 : 118-123, 1955. 28. NORTHCOTT, P. L. : *For. Prod. J.* 5 : 118-123, 1955.

### Summary

Some analytical methods for determining the degree of cure of phenol-resorcinol formaldehyde resin adhesive in a glue-line were investigated. The degree of cure of resin was evaluated by the ultraviolet absorption of water extractable materials from partially cured glue, the retention of potassium bromide or sodium chloride embedded in cured glue, the retention of sodium ion involving as a catalyst and the heat of cure determined by means of differential scanning calorimetry. Furthermore, the relation between the degree of cure of resin in a glue-line calculated by ultraviolet spectrophotometric and potassium bromide embedding methods and glue-joint strength was elucidated.

The results obtained are as follows :

(1) The undercured resin has a major peak at 275 nm with a minor peak at 269 nm in ultraviolet spectra. The relation between the water insoluble materials and absorbance ratio at 269 nm and 275 nm bands is a curve of second degree. The effect of wood extractives on absorbance ratio is negligible.

The amount of potassium bromide and sodium chloride embedded in glue increase exponentially with increase of water insoluble materials in partially cured glue. The effect of curing temperature on potassium bromide retention is negligible. Further, sodium ion used as a catalyst at the synthesis of resin is embedded in cured glue and the amount of that can be applicable to the indication of curing.

The heat of cure decreases with increase of degree of cure, and the differential scanning calorimetric curves give the informations on curing reaction and the optimum curing temperature for wood-adhesive bonding.

The each analytical method can be used to determine the degree of cure of resin in a glue-line, and the equations below are found as a calibration curve.

For absorbance ratio(Y) :

$$Y=0.842-0.001139 X+0.000065 X^2$$

For potassium bromide retention(Y) :

$$Y=1.758 \times 1.035^x \text{ (curing temperature ; } 40^\circ\text{C)}$$

For sodium chloride retention(Y) :

$$Y=3.667 \times 1.027^x$$

For sodium ion retention(Y) :

$$Y=3.856 \times 1.038^x$$

And for heat of cure(Y) :

$$Y=-0.008 X^2 -0.30 X+105.2$$

Where ; Y=variables corresponding to each analytical method

X=degree of cure

(2) The degree of cure of resin in a glue-line of wood bonding is determined by the absorbance ratio of water soluble materials from cured glue and the amount of potassium bromide embedded in cured glue. The both methods can be available for the index of bond quality. The ultraviolet spectrophotometric method is used without knowing the original sample weight, but on the potassium bromide embedding method the initial concentration of potassium bromide in glue is a dominant factor.

It has become apparent that the sufficient bond quality is obtained at more than 70 percent degree of cure.