

コロナ放電処理効果におよぼす木材含水率の影響*

上原 徹**・谷川 充**・後藤 輝男**

Effect of moisture content of wood on corona treatment
Toru UEHARA, Mitsuru TANIKAWA and Teruo GOTO

Contact angle, volume of contacted liquid and infrared spectrum of corona treated Apitong (*Dipterocarpus grandiflorus* BLANCO) containing 2.5 percent of alcohol-benzene extractives were measured to investigate the effect of moisture content on corona treatment efficiency. The degree of treatment used was 0.533 kWmin/m² only.

The cosine contact angle on treated wood surface with water increased with an increase in the moisture content (MC) at discharging, and it reached a maximum. On that occasion, MC of wood at corona discharge was 12%. Same tendency was obtained with glycerin, phenol resorcinol formaldehyde resin (PRF) and urea formaldehyde resin (UF).

The volume of contacted liquids decreased with an increase in the time after the contact. Thus, the tendency of penetration was as same as that of the cosine contact angle.

The relationship between the infrared absorbance ratio (A_{1730}/A_{1500}) and MC was as same as that obtained by the cosine contact angle. Therefore wettability of wood increased with surface oxidation by corona discharge treatment.

The dry strength glued with PRF increased with an increase in MC, but wet strength glued with PRF and dry and wet strength glued with UF were not affected with MC at discharging.

1. 緒 言

難接着性木材の接着性改善のため、コロナ放電処理の有効であることが明らかにされて来た^{1),2)}。それによると、アピトン材の放電処理により、材面が酸化され、湿潤性の増加することが明らかにされている^{2),3)}。しかし、この時、含水率は全て12%の状態であったため、含水率変化の影響は考慮されていなかった。

また、一般に木材は含水率の変化にともない誘電率が変化し、その電気的性質が変化する⁴⁾。そこで本研究ではコロナ放電処理効果におよぼす木材含水率の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

アルコール・ベンゼン抽出成分 3.3% のアピトン (*Dipterocarpus grandiflorous* BLANCO) から、両面ブ

レーナー仕上げ 2.5mm 厚板を得た。この板を100×100mm に鋸断後、20℃で、相対湿度 6, 33, 60, 85 および93% で調湿し、含水率を 4, 9, 12, 17 および 21%にした。

2.2 コロナ放電処理

春日電気製高周波電源 HFSS-101 (30kHz, 34kV_{p-p}) を用い、試料送り速度 5m/min, 一次電流 4 A, 火花ギャップ 5mm, 電極幅 300mm の条件で、所定の含水率に調湿された試料³⁾について、コロナ放電処理を行った。これまでの研究で、接着性改善に最も効果のあった0.533kWmin/m² の放電処理量で処理した。放電処理後、試料を 20℃, 相対湿度60%で24時間調湿した。

2.3 湿潤性

エルマ光学製ゴニオメーター式接触角測定器 G-III を用い、液体 20 μl を試料表面に滴下した後、滴下後20分まで、繊維直交方向から接触角、液滴の高さおよび幅を測定した。さらに、液滴の長短軸比も測定した。

2.3 赤外吸収スペクトル

試料表面 40×25mm から約 5mg の木粉をマイクロト

* 本報の一部は第35回日本木材学会大会 (1985年4月東京) で発表した。

** 改良木材学研究室

ーム刃を用いて削り取った。この木粉の KBr 錠剤法による赤外吸収スペクトル（島津製作所製 IR-27G）を得た。

2.4 接着

接着剤としてフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂（住友化学製スミプライ 150E）および常温硬化型ユリア樹脂（住友ベークライト製ケゲタライム UA-104）を用いた。これらを塗布量 200g/m²、圧縮圧 10kgf/cm²、20℃、24時間の条件で、繊維平行に接着した。引張剪断試験は DIN 53254 に準じて行い、合板引張試験用チェック付小型材料試験機（東京衡機製）を用いた。

2.5 光学顕微鏡観察

フェノール・レゾルシノール共縮合樹脂の主剤の 20 μl を滴下し、浸透の経時変化を見るために、滴下後、2、5、10、20、60および120分後に105℃で乾燥させ、ホルマリン気中で処理して硬化させた。マイクロームにより厚さ 30~40μm の木口切片を得、常法に従い永久プレパラートを作成し、光学顕微鏡観察に供した。接眼マイクロメータにより木材表面の長さ 1.15mm 当たりの浸透深さを測定した。

3. 結果および考察

3.1 湿潤性

3.1.1 接触角

コロナ放電処理が木材表面の湿潤性に与える影響について、接触角の面から検討し、液滴滴下10秒後の処理材表面上のフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂 (PRF

)、ユリア樹脂 (UF)、グリセリンおよび蒸留水を用いた時の接触角のコサイン値と放電時の含水率の関係を Fig. 1 に示した。なお、湿潤性におよぼす木材含水率の影響を一定にするために、放電処理後に木材の含水率を12%に調湿後、接触角の測定を行った。

PRF では放電時含水率12%付近を頂点とするゆるやかな山なりの曲線となっていた。UF の傾向も良く似ているが放電時含水率9%で頂点となっていた。グリセリンおよび蒸留水ともに、放電時含水率12%を頂点とする山形を示した。

PRF の値が高く山なりの傾向がその他の液体よりも少ないのは、PRF の表面張力が他の液体より低く、湿潤性が良好であるためと思われる。

木材は多孔質であるため、真の接触角を求めることができない。それ故、接触角の測定において、液体の木材への浸透などを考慮する必要があるため、蒸留水の接触角コサイン値におよぼす滴下後の放置時間の影響について検討し、その結果を Fig. 2 に示した。

放電処理木材では放置時間とともにコサイン値が増加していた。また、非多孔質であるため浸透の生じないガラスやポリエチレンではそのような現象は認められなかった。このように放置時間とともに接触角コサイン値が増加するのは水の試料への浸透のためである。

未放電処理木材は、非極性で多孔質ではないポリエチレンと値はよく似ていた。しかも、多孔質であるにもかかわらず、浸透の影響によるコサイン値の増加があまり見られなかった。ガラスは非多孔質なのでほぼ一定値を

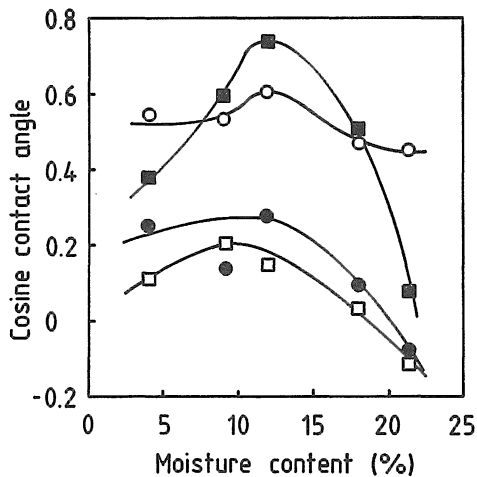


Fig. 1 Effect of moisture content at corona discharge on cosine contact angle.
Legend: ■ Water ● Glycerin ○ PRF
□ UF

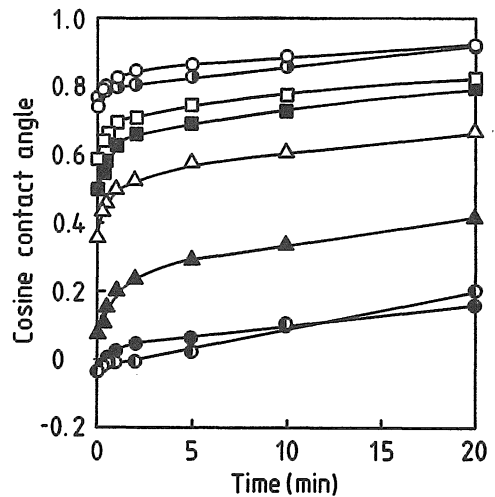


Fig. 2 Effect of time after contact on cosine contact angle with water.
Legend: ● Glass △ 4% □ 9% ○ 12%
■ 17% ▲ 21% ● PE ● Control

示すはずであるが、水の蒸発あるいは拡張濡れに基づくわずかな増加が認められた。放電処理木材では、値の増加が大きく、浸透の影響が大きく現われていた。

液滴にグリセリン、PRF および UF を用いた場合でも、放電時含水率12%で最も良い湿潤性を示した。滴下後の放置時間の増加にともない Fig. 1 とほぼ同様の傾向が現われた。

初期浸透の様子を詳しく検討するために、放置時間1分までの接触角コサイン値の傾向を放置時間の平方根との関係において Fig. 3 に示した。液滴の幅に変化が少なく、高さが減少したことから、直線の傾きは主として蒸留水の試料中への浸透速度を現わしている。未放電処理木材は、ポリエチレンやガラスとよく似た傾向を示し、傾きが小さく浸透の非常に少ないことが明らかである。それに比べて放電処理木材では、放電時の含水率の違いにもかかわらず直線の傾き、すなわち浸透速度が同じであった。

蒸留水に替わってグリセリンを用いた場合を Fig. 4 に示した。ガラスで、値の増加を示していた。これはガラス板上でグリセリンの拡張濡れを生じたため、液滴が横に広がり、コサイン値の増加をもたらせたと考える。

未放電材ではコサイン値の増加が小さく、多孔質ではないポリエチレンに近い傾きであり、グリセリンを用いた場合でも浸透性が低いことを示している。しかし、コロナ放電処理により、傾きが増加し、浸透性が良好になることが明らかである。

このように、木材の初期浸透性は放電処理により増加するが、放電時の含水率にあまり影響されないことが明らかとなった。すなわち、滴下後の放置時間1分までの状態においては、液体の木材への浸透がまだ少なく、木材の極性の影響が現われていないため、同じような傾きが得られたものと考えられる。

3.1.2 液滴の体積

接触角測定において、滴下後の放置時間が長くなると、液滴の高さが減少した。このように、液滴の形状が変化する原因は、先の接触角コサイン値の結果から、木材内への液体の浸透であった。そのため、液滴の木材内への浸透をより明確に把握するために、浸透が生じた後の液滴の体積を算出する方法を検討した。

先の結果から、液体の体積の減少部分が木材内に浸透したと考えてよいことから、液滴の高さ (h) と幅 ($2a$) および長短軸比 (r) を求め、形状が楕円体の一部であると仮定して体積 (V) を算出した。

$$V = \pi r \int_{t-h}^t (t^2 - x^2) dx$$

ただし、 $t = (h^2 + a^2) / 2h$

滴下後10秒後の体積の値を1として体積比を求め、Fig. 5 にその結果を示した。なお、横軸は滴下後の放置時間である。

未放電処理木材では、体積減少が少なく、放電処理によって体積減少が著しくなることが明らかである。なかでも、放電時含水率12%で減少が最も著しい。次いで、

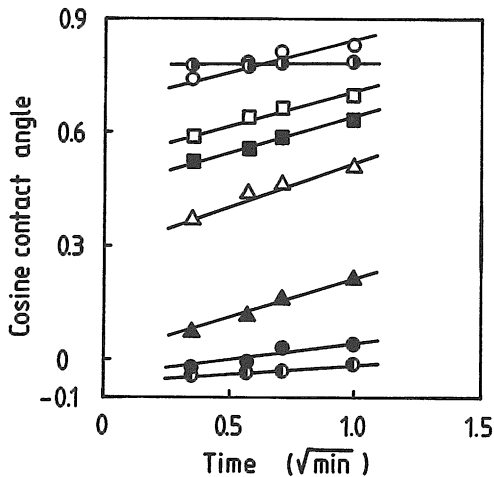


Fig. 3 Effect of time after contact on cosine contact angle with water.

Legend : ○ Glass △ 4% □ 9%
○ 12% ■ 17% ▲ 21%
● PE ● Control

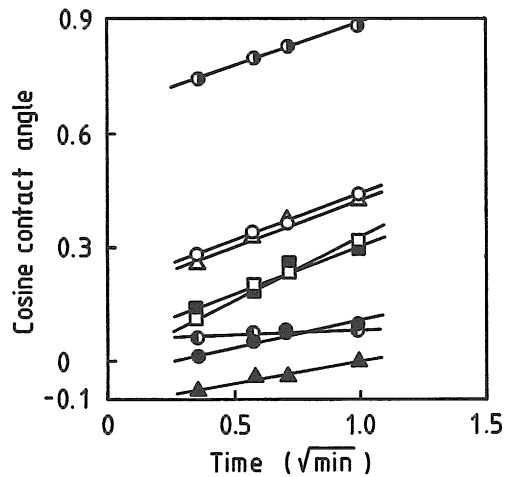


Fig. 4 Effect of time after contact on cosine contact angle with glycerin.

Legend : ○ Glass △ 4% □ 9% ○ 12%
■ 17% ▲ 21% ● PE ● Control

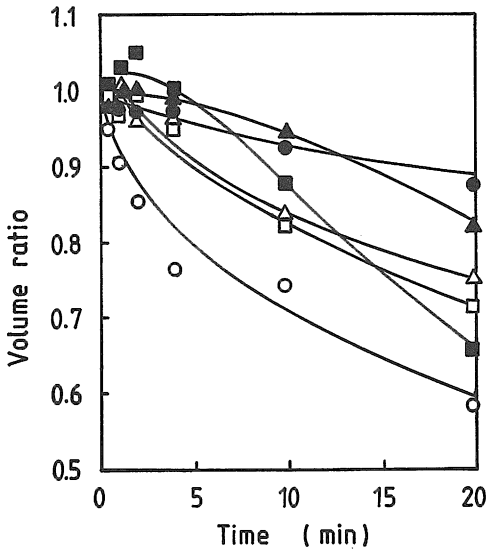


Fig. 5 Effect of time after contact on volume of water droplet.
 Legend : △ 4% □ 9% ○ 12% ■ 17%
 ▲ 21% ● Control

9, 17%が著しくなっており、接触角コサイン値の結果と非常に良く一致していた。

なお、液滴に PRF を用いた場合を Fig. 6 に示した。水の場合と傾向は良く似ていたが、全体的に変化の幅が小さくなっていった。PRF の良好な浸透性の結果、

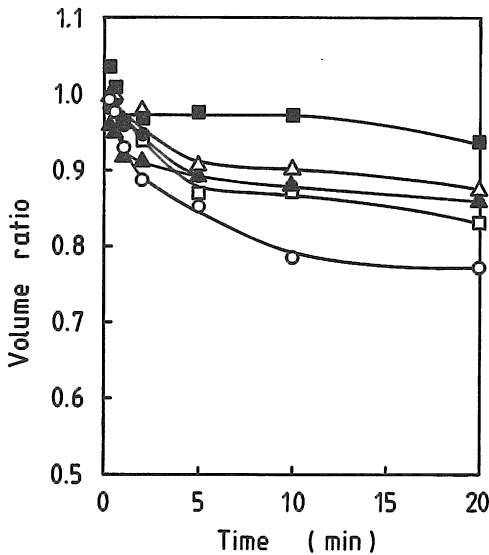


Fig. 6 Effect of time after contact on volume of PRF droplet.
 Legend : △ 4% □ 9% ○ 12% ■ 17%
 ▲ 21% ● Control

変化の幅が少なくなったものと考え。

接触角コサイン値あるいは液滴の体積減少の方法によっても、放電時の木材含水率12%で最大値を示す傾向が得られた。コロナ放電処理の場合、木材含水率の変化によって大きく影響される因子は誘電率であると考えられる。誘電率は含水率の増加とともに増加しており、不連続点が現われることもない⁴⁾。また 30kHz の高周波を用いているために誘電体損失($\tan \delta$)も生じているが、この $\tan \delta$ もまた、含水率の増加にともない増加するのみである⁵⁾。ただ、 $\tan \delta$ と含水率の関係図において含水率15%付近で極大値が得られている場合があり、この場合に該当するのかもしれない⁶⁾。

3.2 浸透深さ

これまで接触角コサイン値や液滴の体積減少から推測して来た木材への液体の浸透性について、PRF を用いた場合について実測し、その結果を Fig. 7 に示した。なお、縦軸は木材表面 1.15mm (繊維横断方向) 長さ当たりの最大浸透深さである。横軸は、未放電木材の場合は PRF 滴下時の含水率であり、放電処理木材の場合は放電時の含水率である。

未放電木材では含水率12%まで 12 μ m 付近であったが、含水率が12%を越えると、21%での 30 μ m まで、急激に増加していた。この大きな浸透は良好な接着をもたらせるのではなく、その粘度が低下して、接着剤浸透

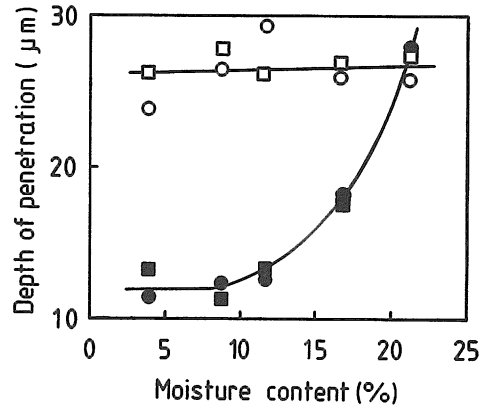


Fig. 7 Effect of moisture content at corona discharge on depth of penetration.

Legend : ○ Discharged, penetration time was 20 min
 □ Discharged, penetration time was 60 min
 ● Control, penetration time was 20 min
 ■ Control, penetration time was 60 min

が過大となり、欠膠接着等の悪影響をもたらせるためである。⁷⁾

放電処理木材では放電時の含水率の影響は比較的少なく25~30 μ mの浸透であった。PRF 滴下時の木材含水率が12%であったことから、未放電木材の場合の12%に比べて、浸透性が向上しており、放電処理の効果は歴然としている。しかし、放電時含水率の影響は今一つ明確ではなかった。

3.3 赤外吸収スペクトル

これまでの研究結果から、放電処理によって木材表面の酸化されることが知られているため、木材表面から削り取った木粉の赤外吸収スペクトルを得た。ベンゼン核1500 cm^{-1} に対するカルボニル 1730 cm^{-1} の吸光度比を求め、Fig. 8 に放電時含水率との関係を示した。²⁾³⁾

放電時含水率12%でカルボニルの増加は認められるが、他の含水率では放電処理による増加は認められなかった。含水率21%においては、カルボニルの吸光度比は減少していた。コロナ放電処理を含めて、非平衡プラズマ処理では、ラジカルの発生、二量体化および多量体化および出発物質の完全破壊を含む様々な反応が生じている。⁸⁾ とくに出発物質の破壊を積極的に利用したものが、

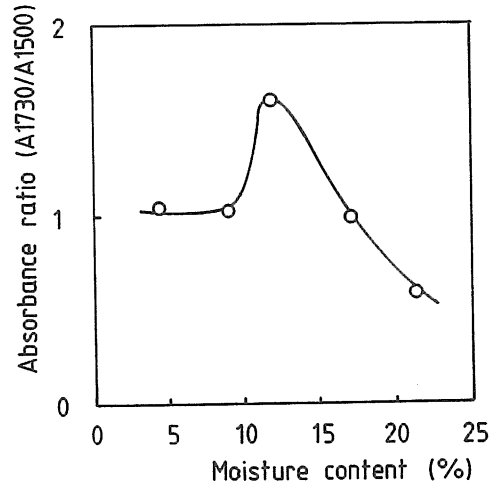


Fig. 8 Effect of moisture content at corona discharge on absorbance ratio.

プラズマドライエッチングである。⁹⁾ プラズマ処理中には様々な反応が生じているため、特定の反応だけを行うのは困難であり、またこれが欠点となっている。それ故、カルボニルが消失することも十分に考えられる。

一方、放電時含水率12%で最大値を示す傾向は、接触角コサイン値等の傾向と類似していた。このことから、カルボニルの生成が、放電処理による湿潤性の増加の一因であることが明らかである。²⁾³⁾

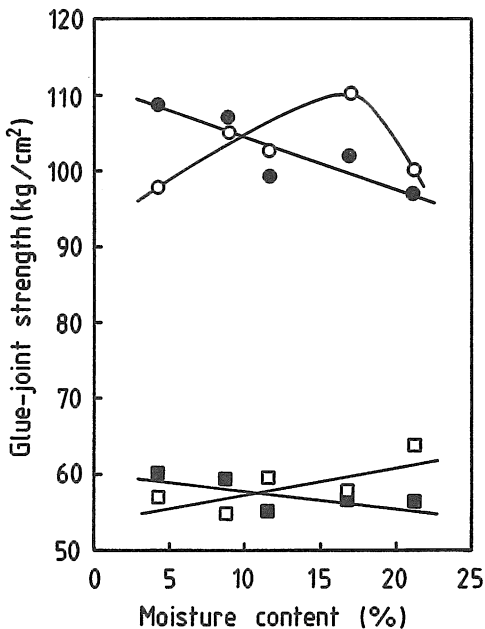


Fig. 9 Effect of moisture content at corona discharge on joint strength glued with PRF.

Legend : ○ Discharged, dry strength
 □ Discharged, wet strength
 ● Control, dry strength
 ■ Control, wet strength

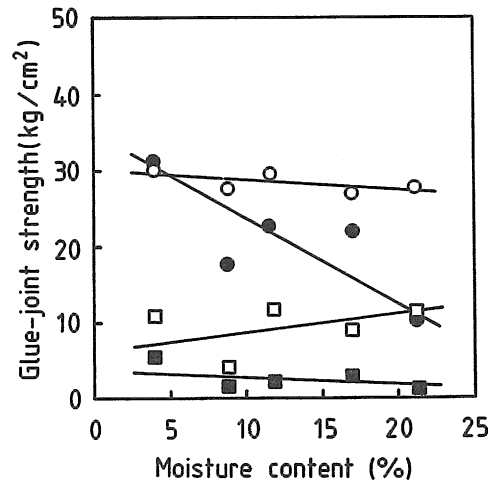


Fig. 10 Effect of moisture content at corona discharge on joint strength glued with UF.

Legend : ○ Discharged, dry strength
 □ Discharged, wet strength
 ● Control, dry strength
 ■ Control, wet strength

3.4 接着力

これまでの結果、含水率12%のアピトン材について、²⁾³⁾コロナ放電処理量と接着力の関係は最大値を示した。同じ木材について、放電時の含水率が接着力に及ぼす影響を、PRF を用いた場合について Fig. 9 に示した。

未放電の場合、常態接着力は接着時の木材含水率の増加と共に減少していた。湿潤接着力もよく似た傾向であるが傾きはかなり小さくなった。木材中の水による接着剤の希釈の結果、接着剤の凝集力が低下したためであると考えられる。含水率が20%を越えても、常態接着力で100kgf/cm² 付近、湿潤接着力で 55kgf/cm² の値であり、PRF 接着剤が高含水率木材の接着に利用可能であることを示している。

放電処理木材の場合、常態接着力は放電時含水率17%で最大となった。湿潤接着力ではわずかに増加するのみであった。

接着剤にユリア樹脂 (UF) を用いた場合を、Fig. 10 に示した。未放電木材では、PRF の場合と同様の傾向であり、接着時含水率の増加にともない接着力は減少した。

一方、放電処理木材の場合、値が極端に低いため放電時含水率の影響は認められない。また、PRF, UF どちらの場合も、木破率と放電時含水率の関係は認められなかった。

湿潤性および赤外吸収スペクトルで認められてきた傾向が、接着力の場合に認められない原因として、接着に影響する因子が多すぎるためであると考えられる。木材接着に関する因子は、数多く存在するが、本研究では、¹⁰⁾接着剤についての因子と接着操作 (塗布、圧縮など) を一定とした。それでも、まだ、含水率の他に影響する因子がまだ多く存在するため、接着力からは明確な傾向が得られなかったものとする。なお、接着力と接触角²⁾³⁾コサイン値や赤外吸光度比の関係は既報と同じであり、今回だけが特異なデータではなかった。

4. ま と め

木材に対するコロナ放電処理の効果におよぼす木材含

含水率の影響について検討するため、様々の含水率に調湿したアピトン柁目板を用い、一定量のコロナ放電処理を行った。

接触角コサイン値、木材への液滴浸透量、およびベンゼン核に対するカルボニルの赤外吸光度比は含水率12%で最大となり、これまでの結果と同様²⁾³⁾、放電処理にともなう酸化により湿潤性が向上した。

PRF による常態接着力は含水率 17%付近で最大となったが、PRF 湿潤接着力および UF による接着力ではほとんど差異が認められなかった。接着力には、木材含水率よりもその他の因子の影響が大であった。

本研究のためにアピトンを鉦断調製していただいた島根県林業技術センター林産科の方々に感謝申し上げます。

引用文献

1. KIM, C. Y. and GORING, D. A. I. : Pulp and Paper Magazine of Canada, **72**(11), 93-96 (1971).
2. 上原 徹・伊藤 隆・後藤輝男：日本接着協会誌, **20**(8), 333-339(1984).
3. 上原 徹・後藤輝男・田中克房：第33回日本木材学会大会研究発表要旨集, p. 152(1983).
4. 北原覺一：木材物理, 森北出版, 東京, 1967, p. 68.
5. 北原覺一：木材物理, 森北出版, 東京, 1967, p. 69.
6. 上村 武：農林省林業試験場研究報告, No.119, 95-172(1960).
7. 後藤輝男：木材工学, 梶田 茂編, 養賢堂, 東京, 1961, p. 474.
8. 穂積啓一郎編：低温プラズマ化学, 南江堂, 東京, 1976, p. 18.
9. 阿部東彦：超 LSI 時代のプラズマ化学, 「電子材料」編集部編, 工業調査会, 東京, 1983, p. 75.
10. 後藤輝男：木材工学, 梶田 茂編, 養賢堂, 東京, 1961, p. 471.