

マツの接着性におよぼすコロナ放電処理の影響*

上原 徹**・谷川 充***・城代 進**

Effect of Corona Treatment on Gluability of Japanese Pine*

Toru UEHARA**, Mitsuru TANIKAWA*** and Susumu JODAI**

Contact angle, critical surface tension and glue-joint strength of corona treated Japanese pine (*Pinus thunbergii* Parl) containing 6.3 percent of alcohol-benzene extractives were measured.

The cosine contact angle with distilled water on the wood surface increased. But the slopes of lines obtained by plots of cosine contact angle vs. extractives content did not change by this treatment.

Critical surface tension for less extractives content specimens decreased by the corona treatment a little, but increased for much extractives content specimens. Joint strength of specimens, which contained more than 15 percent extractives content, glued with urea formaldehyde resin increased by the treatment. But, when extractives content was lower than 5 percent, the glue-joint strength did not change.

The slopes of lines obtained by plots of glue-joint strength vs. cosine contact angle increased by the treatment.

Relationship between the glue-joint strength and the critical surface tension was linear, since the critical surface tension was better than the cosine contact angle with distilled water as the surface activity parameter of corona treated specimens.

It is concluded that the surface energy of the wood skeleton which did not include extractives decreased a little and that the surface energy of extractives increased by this treatment.

1. 緒 言

コロナ放電とは、正または負の直流高電圧を加えた針や電線に沿って王冠状の発光部が認められる放電であり、グロー放電の陽極または陰極のない場合とみなされている¹⁾。このコロナ放電はポリエチレンなどの疎水性化成高分子の印刷適性や接着性の改善のための処理に応用

されてきた^{2,3)}。

木材の場合でも、表面が疎水性であるために接着不良を生じる樹種の接着性改善について検討され、これまでに、広葉樹であるアピトンおよびそれを加熱処理した材の湿潤性と接着性の改善に放電処理が有効であることが明らかにされてきた⁴⁻⁶⁾。

本研究では、針葉樹材であるクロマツの比較的抽出成分の多い材についてもコロナ放電処理が有効であるかを検討した。

* 本報の一部は第37回日本木材学会大会 (1987年4月京都) で発表された。

** 改良木材学研究室

*** 山陽木材防腐株式会社 群馬県伊勢崎市長沼町2208 〒372

2. 実験方法

2.1 試料

アルコール・ベンゼン抽出成分平均 6.3%，気乾比重平均 0.62 のクロマツ (*Pinus thunbergii* Parl) を用いた。厚さ 2.5mm の両面スーパーサーフェーサー仕上げ柾目板 (100×100mm) を調製し、20℃，相対湿度60%で調湿した。

木理通直，無欠点でその無い板を接着試験用として選別した。さらに，この板を透過光により観察し，抽出成分の存在による光透過部分の分布により次の5種類に分類した。

- I. 光透過部分の存在は認められない。
- II. 光透過部分は全体的に分布し少量である。
- III. 光透過部分は全体的に分布し多量である。
- IV-1. 光透過部分は局部的に集中しているがその量は少ない。
- IV-2. 光透過部分は局部的に集中しており，その量は多い。

残りの材を半径方向 25mm に鋸断し，無欠点材を表面張力用とし，比重により3種類に分類した。

全ての条件において6回以上試験が行えるように試験片を準備した。

2.2 コロナ放電処理

春日電気製 HFSS-101 型高周波電源 (30kHz, 34kV_{p-p}, 1kW) を用いて処理を行った。処理電極は幅 30cm のナイフエッジ型であり，接地されたシリコン被覆ロール電極 (88.2mmφ) との間隔を 5mm とした。

2.3 接触角

コロナ放電処理後，エルマ光学製ゴニオメータ式接触角測定器 G-III を用いて，液滴法による接触角を20℃，相対湿度60%で蒸留水 20μl を試験片表面に滴下し，5秒後，写真法により測定した。

表面張力の異なる液体を用いて接触角を測定し，Zissmann プロットから，放電処理された試料の臨界表面張力を求めた。45%エチレングリコール水溶液，20%および10%塩化カルシウム水溶液，および水を用いた。なお，du Nouy 法による液体の表面張力の測定において，Harkins-Jordan の補正を行った。

2.4 接着力

常温硬化型ユリア樹脂 (住友ペークライト製キゲダラ

Table 1 Extractives, specific gravity, contact angle and glue-joint strength of classified specimen for gluing.

Class	Extractives (%)	Specific gravity		Cosine contact angle	Glue-joint strength (kgf/cm ²)
1	2.5	0.60	Control	0.58	46.2
			Discharged	0.66	43.9
2	4.7	0.67	Control	0.48	41.3
			Discharged	0.66	42.1
3	22.9	0.73	Control	-0.05	25.3
			Discharged	0.02	31.7
4-1	5.1	0.65	Control	0.65	41.5
			Discharged	0.68	42.6
4-2	18.1	0.83	Control	0.04	21.5
			Discharged	0.17	28.7

イム UA-104) を用い，塗布量 200g/m²，圧縮圧 10 kgf/cm²，20℃，24時間の条件で接着した。再び20℃，相対湿度60%で調湿した後，JIS K6851 に従い接着力を求めた。

3. 結果および考察

3.1 湿潤性

接着試験用試験片を透過光により観察したところ，抽出成分が存在しているために光を透過する部分があり，抽出成分の偏在が認められるもの，また全体に存在するものがあつた。

この結果，抽出成分の影響 (量および偏在) を検討するため，その分布状態により分類し，それぞれについてアルコール・ベンゼン抽出成分量，気乾比重および接触角コサイン値を求め，表1に示した。

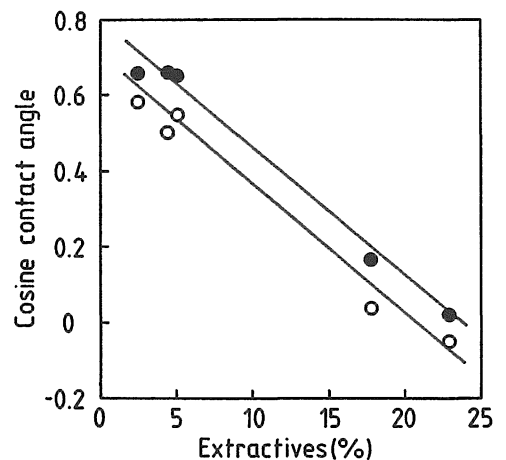


Fig. 1 Relationship between cosine contact-angle and extractives content of specimen for gluing.
Legend ○ : Control ● : Discharged

上述の抽出成分量と接触角コサイン値との関係を図1に示した。接触角コサイン値は抽出成分の増加とともに減少した。0.533kWmin/m²の放電処理でその値は全体的に約0.1程度増加したが、未放電の場合と同じ傾きであった。木材表面で水の接触角におよぼす放電処理の効果は抽出成分量に依存しなかった。抽出成分量0%に外挿した時のコサイン値の変化から、抽出成分の無い木材実質のみでも放電処理の影響を受けると考えられる。

また、抽出成分の分布状態に応じて試片を選別したが、この図の結果から、単に抽出成分量で論じれば良いことが明らかである。

3.2 臨界面面張力

臨界面面張力測定に用いた試験片を気乾比重によって3種類に分類し、それぞれの抽出成分量と臨界面面張力を求め、その関係を図2に示した。接触角と同様、未放電材では負の相関が見られた。0.533kWmin/m²の放電処理により、抽出成分の少ない部分では臨界面面張力は減少していたが、多い部分では増加していた。臨界面面張力におよぼす放電処理量の影響を図3に示した。放電処理量が増加するにつれて臨界面面張力は未放電試料の32~53dyn/cmの広がりから40~50dyn/cmに少し収束した。すなわち、抽出成分量の少ない材では放電処理により臨界面面張力は低下し、多い材では増加していた。

この結果を説明するモデルを仮定すると次の様になると考えられる。

コロナ放電処理されると、マツの抽出成分自身の臨界面面張力は増加するが、それ以外の構成成分の臨界面面張力は少し低下する。抽出成分の存在量と材表面を占有

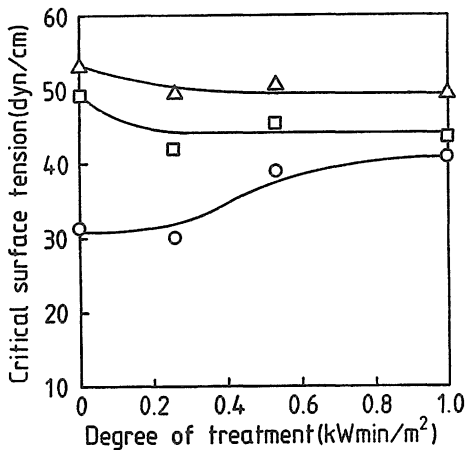


Fig. 3 Effect of corona treatment on critical surface tension of specimen for surface tension.
Legend △ : 2.4% □ : 5.8% ○ : 20.3%

する抽出成分の面積が比例する。

この仮定に従えば、図3のように放電処理の効果が抽出成分量により異なったものと考えられる。なお、臨界面面張力と接触角コサイン値での結果が異なることについては後でふれる。

3.3 接着力

これまでの知見から、抽出成分のために疎水性となったアピトン材について、0.533kWmin/m²の放電処理を行うと、接着力の最も増加することが明らかにされている。今回用いたクロマツでも放電による接着力の増加が期待されるため、放電処理材の常態接着力を抽出成分との関係において図4に示した。

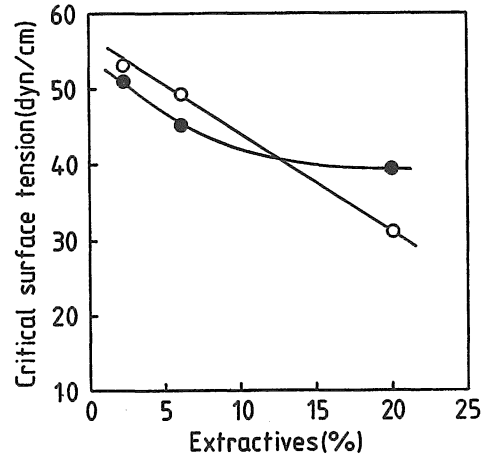


Fig. 2 Relationship between critical surface tension and extractives content of specimen for surface tension.
Legend ○ : Control ● : Discharged

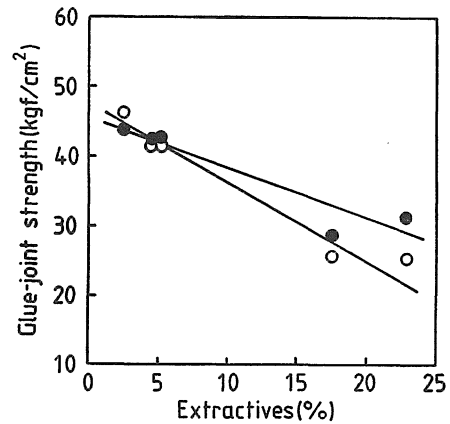


Fig. 4 Relationship between glue-joint strength and extractives content of specimen for gluing.
Legend ○ : Control ● : Discharged

抽出成分が比較的少ない5%付近では処理による接着力の増加は認められなかった。抽出成分が多くなると放電処理により、接着力は増加傾向を示した。また、抽出成分0%に外挿した場合、すなわち、抽出成分が存在しないと考えられる場合、未放電材は 47.3kgf/cm^2 、処理材は 45.5kgf/cm^2 と放電処理により接着力が低下すると考えられる。放電処理により、抽出成分を除いた材実質の接着力は表面張力の減少とともに低下し、抽出成分の存在する部分の接着力は表面張力の増加とともに増加する。この結果、先の仮定が図4においてもよく

適合していると考えられる。

また、本試料の場合には、比重の違いは抽出成分量の差異によるものと考えられるので、試験片個々の比重と接着力との関係を未放電材について図5に、放電処理材について図6に示した。未放電材では、負の相関が見られ、抽出成分量の増加とともに接着力の低下することが認められた。比重と接着力の一般的な関係は正相関であるが、本データでの比重増加は単一樹種での抽出成分量の増加によるため、負相関になったものと考えられる。一方、放電処理により、比重0.60~0.75の抽出成分の少

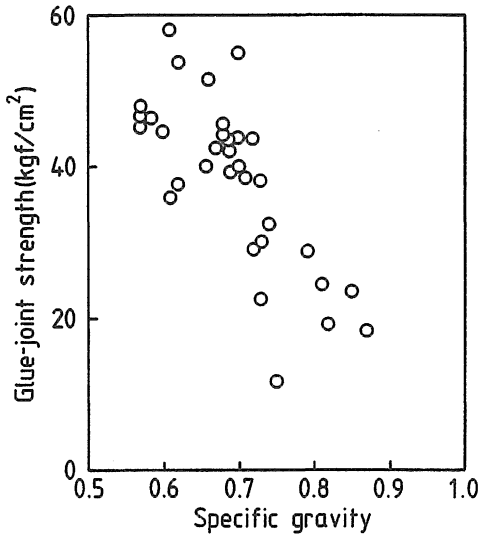


Fig. 5 Relationship between glue-joint strength and specific gravity of non-treated specimen.

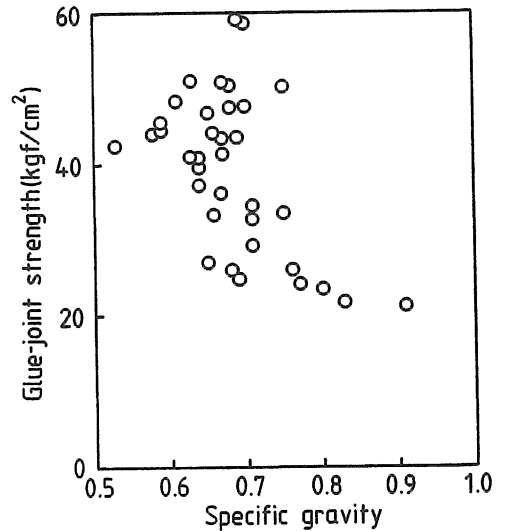


Fig. 6 Relationship between glue-joint strength and specific gravity of corona-treated specimen.

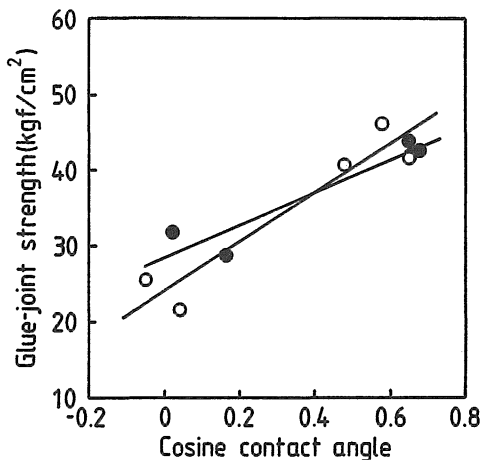


Fig. 7 Relationship between glue-joint strength and cosine contact angle of specimen for gluing.
Legend ○ : Control ● : Discharged

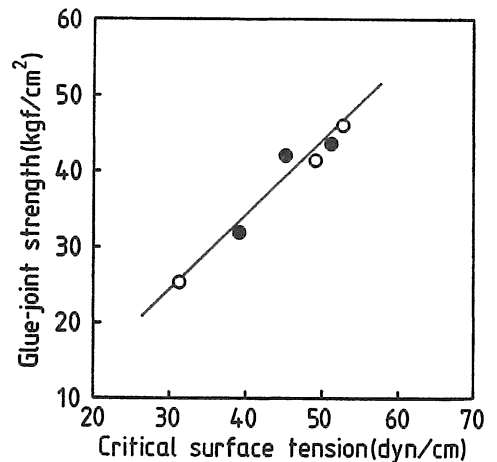


Fig. 8 Relationship between glue-joint strength and critical surface tension of specimen for gluing.
Legend ○ : Control ● : Discharged

ない試験片では平均強度が低下した (図6)。しかし、比重 0.8 以上の抽出成分の多い放電処理試験片では接着力が向上し 20kgf/cm^2 以下の値は存在しなかった。これは、抽出成分の多い部分では放電処理による湿潤性改善の結果接着力が増加し、少ない部分では湿潤性のわずかな減少に加えて材の表面劣化が強く影響したものと考えられ、図4での仮定を支持する結果であると考えられる。

そこで湿潤性と接着力の関係について検討し、結果を図7に示した。未放電材では接触角コサイン値が増加すると同時に接着力も増加した。放電処理材の場合も同様であるが、傾きは小さくなっていた。接触角コサイン値が小さく、試料がぬれにくい場合、接着力は放電処理により増加した。しかし、接触角コサイン値が大きいのでは接着力が減少していた。湿潤性改善の結果、接着力が増加するならば、コロナ放電処理の有無にかかわらず同一の直線上にプロットが乗らなければならない。この結果、湿潤性の指標として接触角コサイン値は適当ではないと考えられる。

本研究で求めた臨界面張力と接着力との関係について図8に示した。未放電、放電材を問わず直線になり、高い相関を示した。この結果、被着体表面の湿潤性を良く表現できるものは単なる接触角よりも多くの液体での接触角から算出した Zissmann の臨界面張力である。

以上のことから、抽出成分の少ない材については、放電処理により、接着力は一定か減少し、臨界面張力は低下したが、接触角コサイン値は増加した。抽出成分の多いものについては、放電処理により、接着力と臨界面張力は増加し、接触角コサイン値も増加した。

抽出成分を含まない細胞壁実質 (以下、壁実質と略) と抽出成分は、放電処理によりそれぞれ異なる変化をすると仮定すると、壁実質では、水による接触角コサイン値は増加するものの、接着力および臨界面張力は低下し、抽出成分では接触角コサイン値は増加し、接着力、臨界面張力とも増加することが考えられる。

木材表面での材と抽出成分の存在形態について、壁実質が抽出成分に覆われた部分と、壁実質部分そのものが表面に存在する部分があると考えられる。その抽出成分が木材表面において占有する面積が抽出成分量にほぼ比例していたと考えられると、抽出成分量と放電処理について、湿潤性と接着力の挙動が説明できる。

抽出成分そのものに対する放電処理の影響を検討するために、マツ抽出成分のキャストフィルムの成型を試みたが、糖類であろうと思われる物質に阻害されフィルム調製は困難であった。

抽出成分が放電処理によって変化したとする報告がなされていることから、今後、マツの抽出成分のキャストフィルムの作成方法を検討し、このような関係を確認することが必要であろう。

4. ま と め

針葉樹であるクロマツにコロナ放電処理を行い、これまで広葉樹で得られてきたような接着性改善が、抽出成分の多く含まれている材について認められた。抽出成分の少ない材 (約5%未満) では臨界面張力が少し低下していた。抽出成分を含まない木材実質部の表面極性はごくわずかに低下し、抽出成分の表面張力が増加したと考えられた。

放電の有無に関係なく接着力—臨界面張力の関係は直線となり、蒸留水による接触角コサイン値よりも、臨界面張力の方が接着性の指標として適していた。

引 用 文 献

- 1) 穂積啓一郎編：低温プラズマ化学 南江堂 東京 1976, P.13
- 2) ROSSMANN, K. : J. Polym. Sci. **19** : 141-144, 1956.
- 3) KIM, C. Y. and GORING, D. A. I. : Pulp and Paper Magazine of Canada **72**(11) : T363-T366, 1971.
- 4) 上原 徹・伊藤 隆・後藤輝男：日本接着協会誌 **20**(8) : 333-339, 1984.
- 5) 上原 徹・城代 進：日本接着協会誌 **23**(8) : 303-310, 1987.
- 6) 上原 徹・城代 進：日本木材学会誌 **33**(10) : 777-784, 1987.
- 7) HARKINS, W. D and JORDAN, H. F. : J. Am. Chem. Soc. **52** : 1751-1772, 1930.
- 8) 浜田良三：新訂基礎木材工学 杉原彦一他著、フタバ書店 東大阪 1979, P.324
- 9) 坂田 功：日本木材学会第10回木材の化学加工シンポジウム講演要旨集, 1980, P.29-34