

木材接着に関する研究(第8報)^{※1}

ユリア樹脂接着剤のゲル化時間に及ぼす木材抽出物の影響^{※2}

往 西 弘 次^{※3}・後 藤 輝 男^{※4}

Hirotsugu ŌNISHI and Teruo GOTO^{※4}

Studies on the Wood Gluing. VIII.^{※1}

The Effects of Wood Extractives on the Gelation
Time of Urea-Formaldehyde Resin Adhesive.^{※2}

1 はじめに

ユリア樹脂接着剤(UF)は木材接着剤として最も多く使用されている接着剤であるが、この樹脂の硬化反応機構は十分に明らかにされていない。すなわち硬化温度、硬化剤あるいは充填剤の種類およびそれらの量などの組合せ条件によって最終樹脂の物性は大きく変動する。特に、木材は微酸性物質で、かつ緩衝作用を有しているために、木材接着においてその抽出成分はUFの硬化に影響を与えると考えられる。

熱硬化性樹脂のAおよびB状態における硬化速度および機構は動力学的あるいは有機化学的方法で解析されつつあるが、一般的に複雑で困難である。したがって、このような樹脂の場合には反応に伴う粘度変化を測定する方法が有効であり、かつ容易である。粘度測定法としてはガラス棒¹⁾、ゲルタイマー²⁾、落球式粘度計³⁾、フロテスター⁴⁾などによる方法がある。

本報では、UFに冷水、熱水あるいはアルコール・ベンゼン溶液による木材抽出物を添加し、ゲルタイマーによってゲル化時間を測定した。また、硬化物の圧縮強さに及ぼす木材抽出物の影響についても検討した。

2 実験方法

2.1 供試材および抽出方法

供試材はなるべく広範囲に木材pHが分布するよう

※1 前報 島根大学農学部研究報告 4 103 (1970)

※2 第7回接着研究発表会において発表(1969年6月)

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

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

に選び Table 1 に示した6樹種を用いた。

冷水抽出物は蒸留水に所定の木材削片を浸漬させ、20°Cで24時間抽出した溶液を用いた。熱水抽出物は蒸留水に所定の木材削片を加えて、2時間煮沸抽出した溶液を用いた。また、アルコール・ベンゼン溶液(アル・ベン)による抽出物は所定量の抽出液—木材削片をソックスレー抽出によって得た溶液を用いた。

2.2 ゲル化時間の測定

ゲル化時間の測定は、ゲルタイマー(東洋理化学工業 K. K. 製、硬化速度測定器)を用いて行なった。この方法によるゲル化時間は EILOART²⁾ によって理論的ゲル化時間とほとんど一致し、ゲル化時間の正確な測定法として有効であると認められている。

このゲルタイマーは一定重量のプレートが樹脂液中を1ストローク/30secの速度で上下し、プレートの抵抗によって粘度変化を測定する装置である。

この実験においては12gのプレートを用いてゲル化時間を測定した。

接着剤溶液の調製は冷水あるいは熱水抽出液10gに塩化アンモニウム1gを添加溶解させた硬化剤—抽出液系溶液をUF100gに添加して行なった。樹脂液調製後、ただちに20°C、60% R.H.の恒温恒湿実験室においてゲル化時間を測定した。

用いたUFは市販の一般木工用接着剤(住友ベークライト製UA-104)で、樹脂率70%、pH7.2、粘度14.5ポイズ(25°C)であった。

2.3 圧縮強度試験

ゲル化時間の測定溶液と同様に調製した樹脂液を直径8mmの試験管に入れ、60°Cで8時間硬化させ、その

Table 1. Species and pH used in this experiment.

Common Name	Botanical Name	pH
Hinoki (H)*	<i>Chamaecyparis obtusa</i> ENDL.	5.4
Akamatsu (S)**	<i>Pinus densiflora</i> SIEB. et ZUCC.	5.0
Kaba (H)	<i>Betula Maximowiczii</i> REGEL	5.9
Nire (S)	<i>Ulmus davidiana</i> PLANCH. var <i>japonica</i> NAKAI	7.0
Red Gum	<i>Eucalyptus calophylla</i> LINDL.	4.1
Kapur	<i>Dryobalanops aromatica</i> GAERTN. f.	4.4

*(H) Heartwood, **(S) Sapwood

まま20°Cで1週間放置後、硬化物を取り出し、インストロン型万能引張圧縮試験機で圧縮荷重を測定した。

なお、荷重-ひずみ曲線から弾性域および塑性域の面積をプランメーターを用いて求めた。

3 実験結果および考察

3.1 ゲル化時間

木材はほとんど微酸性域に属し、さらに緩衝作用を有

しているため、木材抽出物を接着剤に添加した場合、その樹脂溶液系の pH は木材 pH の影響を受けると考えられる。特に、UF は系の pH によって硬化反応は大きく変動することが認められている。

冷水抽出物添加量とゲル化時間との関係を Fig. 1 に示した。樹種によってゲル化時間は明らかに異なっている。すなわち、カバ、ニレ、ヒノキ、アカマツ、カプールおよびレッドガムの順にゲル化時間は短くなる。

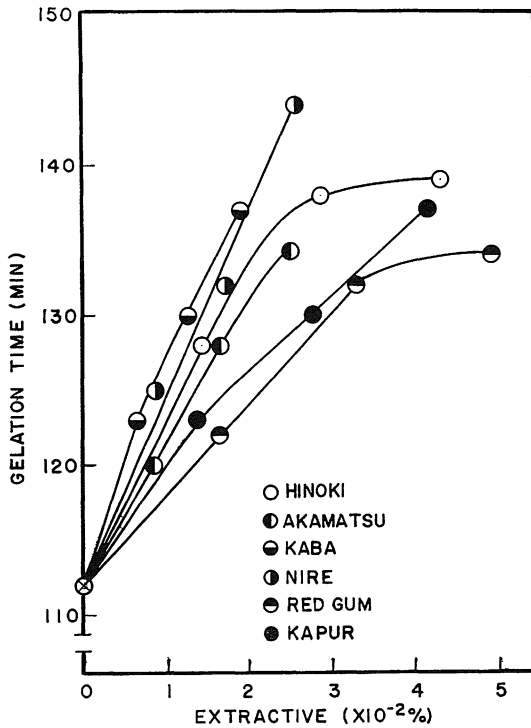


Fig. 1. Relation between gelation time and extractive concentration of cold water extractives.

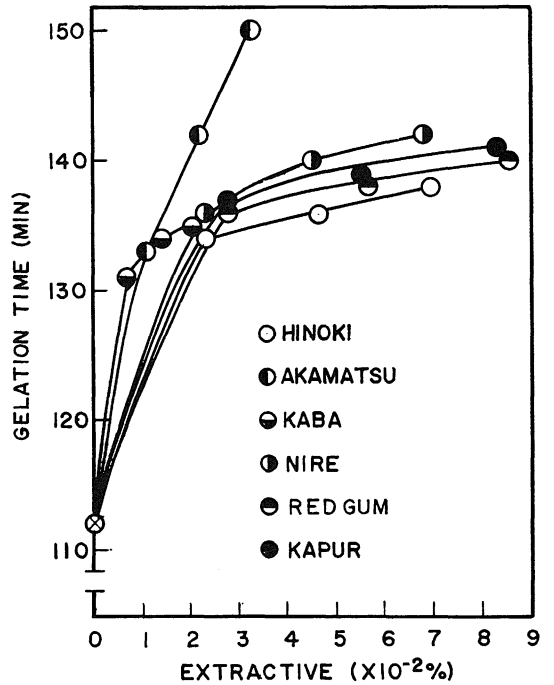


Fig. 2. Relation between gelation time and extractive concentration of boiling water extractives.

これをそれぞれの木材 pH について検討すると、ニレおよびカバの二樹種を除いて木材 pH が低い程ゲル化時間はより短くなる。けん濁ろ過法⁵⁾による木材 pH は Table 1 に示した。

すべての樹種において、冷水抽出物を添加した樹脂溶液のゲル化時間は無添加のそれよりも長くなる。さらに、それぞれの樹種について抽出物の添加量が増加すると、ゲル化時間は長くなる。

UF の硬化は系の pH に大きく影響されることから、抽出物の添加は樹脂系の pH を高くし、縮合反応あるいは三次元化反応をおくらせる効果があると考えられる。すなわち、抽出物を添加しない樹脂系の pH は 4.60 であるが、ヒノキ冷水抽出物を接着剤溶液に対し、0.014% 添加した系の pH は 4.81 になり、さらに添加量を 0.029% および 0.043% と増加すると pH はそれぞれ 4.86 および 4.88 と高くなる。これは木材の緩衝作用によって、無添加系の pH を高くするのであろう。この pH 変化はカバなどの木材についても認められる。NARAYANAM-URTI ら⁶⁾も木材の熱水抽出物が UF のゲル化時間を長くすると報告している。木材の抽出成分について検討すると、冷水によって抽出される一部の単糖類、フェノール類あるいはエステル類などが硬化を抑制すると考えられる。小野⁷⁾によると D-キシロースがフェノール樹脂の硬化に影響を及ぼすと報告している。

Fig. 2 に熱水抽出物添加系とゲル化時間の関係を示し

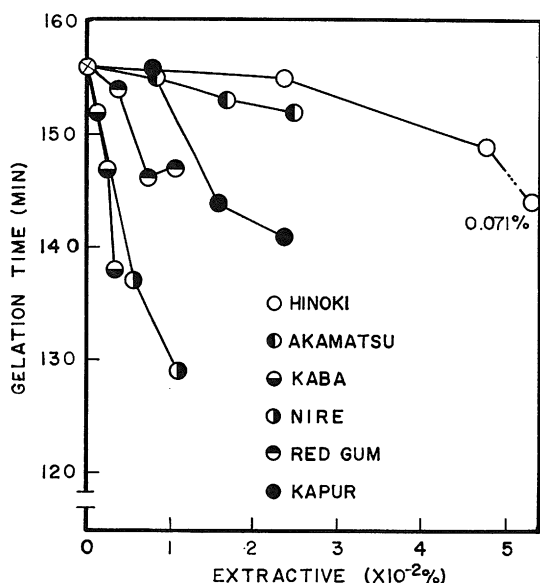


Fig. 3. Relation between gelation time and extractive concentration of alcohol-benzene extractives.

た。冷水抽出物添加系において認められたように、熱水抽出物を添加するとゲル化時間は長くなる。しかし、熱水抽出物添加系と冷水抽出物添加系のゲル化時間に及ぼす影響は抽出量の相異だけでは説明できない。たとえば、熱水抽出物添加系より冷水抽出物添加系の方がゲル化時間が長くなる木材はヒノキおよびニレであり、アカマツ、カプールおよびレッドガムでは逆現象が観察される。この理由は明らかでないが、熱水抽出による抽出成分の相異、熱による抽出物の変化あるいは熱水抽出後の溶液温度の低下による抽出物の析出などによると考えられる。一方、抽出物の添加量によるゲル化時間の変化は樹脂溶液系の pH によって関連づけられる。たとえば、ヒノキでは添加量が 0.023%, 0.047% および 0.070% と増加するにしたがって、系の pH は 4.66, 4.71 および 4.76 とそれぞれ高くなる。

なお、冷水抽出物添加系において認められた木材 pH のゲル化時間に及ぼす影響は熱水抽出物系においては認められない。

アル・ベン溶液による抽出物を添加した樹脂系の結果を Fig. 3 に示した。比較試験のために、アル・ベン溶液を基本的配合樹脂系に 4.5cc 加えた結果、ゲル化時間は著しく長くなった。これはアル・ベン溶液により、硬化剤の解離が抑制されるなどのため縮合反応がおくれ

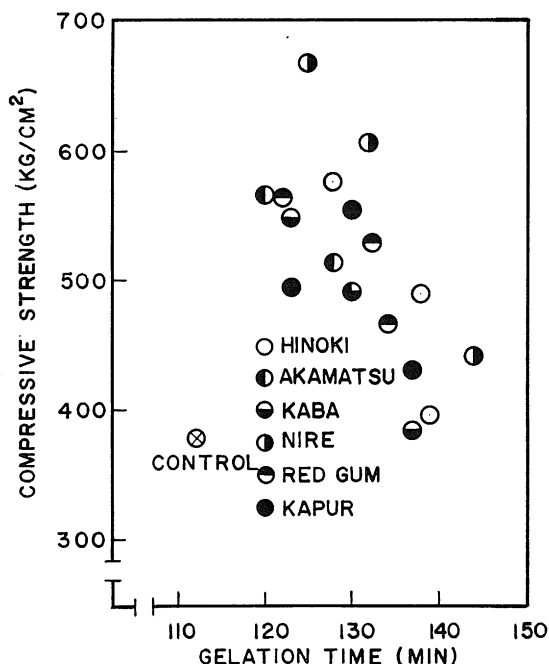


Fig. 4. Relation between compressive strength and gelation time. (Cold water extractives)

るためであろう。すなわち、系の pH は 4.60 から 4.94 に高くなることから明らかである。

アル・ベン抽出物を添加すると、ゲル化時間は短くなる傾向がある。しかし、基本配合樹脂のゲル化時間と比較すると、この実験の添加量ではゲル化にかなり長時間必要である。この現象と同様な結果は報告されている⁹⁾。これはアル・ベン溶液によって抽出される脂肪酸あるいは樹脂酸などの酸性物質の影響によるのであろう。

3.2 圧縮強度

UF は硬化に際して収縮するとか、硬化後残留応力によるクラック発生などの性質を有している。これは残留応力の緩和程度によるものと考えられる。しかし、樹脂の組成や分子の形状、あるいは系の pH 変化などの状態によって縮合反応の進行はかなり変化する。阪口⁴⁾はメチレン結合量とクラック発生との関連性を推察している。

そこで、硬化物の圧縮強さに及ぼすゲル化時間の影響を検討した。Fig. 4 にゲル化時間と圧縮強さの関係を冷水物添加系について示した。ゲル化時間の増加とともに圧縮強さは低下する。また、樹種間においても大きな差異は認められず、同一傾向で低下する。

さらに、Fig. 5 に熱水抽出物添加系のゲル化時間と圧縮強さとの関係を示した。この結果も冷水抽出物添加

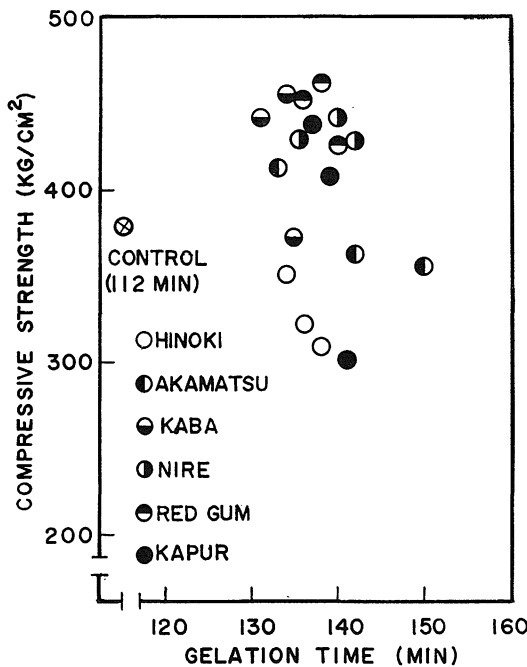


Fig. 5. Relation between compressive strength and gelation time. (Boiling water extractives)

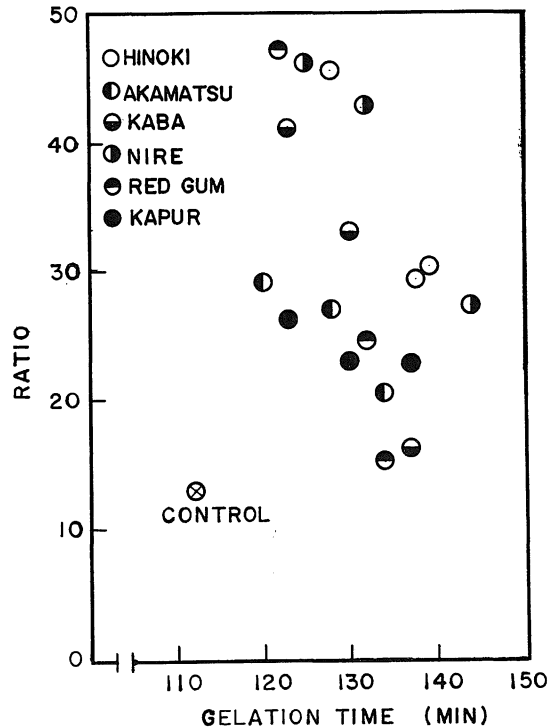


Fig. 6. Relation between ratio of plastic region to elastic region and gelation time. (Cold water extractives)

系とほとんど同様な傾向でゲル化時間の増加とともに圧縮強さは低下する。また、抽出物添加系の圧縮強さと無添加系のそれと比較すると、ほとんどの場合添加系の圧縮強さの方が高い。一般にゲル化時間が長い程、硬化物の内部残留応力は緩和されると考えられる。しかし、抽出物添加によってゲル化時間は長くなるけれども、圧縮強さは高くならない。破壊形態を検討すると、抽出物の添加量が少ない硬化物ほど圧縮荷重方向にはほぼ平行に割れ破壊するが、一方添加量が多くなると硬化物は横方向にふくれるタイコ型になり破壊する。このことから、添加量が少ない場合はガラス状の硬化物で、密で均一な網目構造を有していると考えられ、添加量が増加するとともにゲル化時間を長くし、不均一で粗な架橋構造の硬化物を与えると考えられる。NARAYANAMURTI ら⁹⁾は UF 硬化物の圧縮強さおよび剛性率に及ぼす抽出物添加量の影響を検討している。

Fig. 6 に塑性域/弾性域とゲル化時間との関係を示した。ゲル化時間の増加とともにその割合は減少する。この減少は弾性域の増大よりも塑性域の減少によるためであると、荷重-ひずみ曲線の面積から認められた。な

お、圧縮弾性係数は、ゲル化時間の増加と一定の傾向で増減しない。

以上のように、接着剤—硬化剤—抽出物系の硬化において相互作用による化学的あるいは物理的挙動が硬化反応および硬化物の性質に影響を及ぼすと考えられる。このような観点から、木材接着層の硬化を考えるならば、接着剤塗布からゲル化までに木材表面から抽出される抽出成分がゲル化速度に影響を及ぼし、さらに硬化した接着層に影響を及ぼすであろうと考える。木材の接着性に及ぼす抽出物の影響を前抽出木材について接着試験をおこない検討した報告は多く見られる⁸⁾⁻¹³⁾。

4 おわりに

木材抽出成分は接着剤などの硬化反応に影響を及ぼすと考えられている。特に、UF のように接着剤溶液の pH に硬化速度が依存する場合には木材抽出成分の影響は大きい。

本報では、UF-塩化アンモニウム水溶液系に冷水、熱水あるいはアル・ベン抽出物を添加し、ゲル化時間をゲルタイマーを用いて測定検討した。さらに、硬化物の圧縮強さとゲル化時間との関係を調べた。得られた結果の概要はつぎのようである。

1) ゲル化時間は冷水および熱水による木材抽出物の添加量の増加とともに長くなる。冷水抽出物添加系においては、木材 pH とゲル化時間とは一定の関係が認められ、木材 pH が低いほどゲル化時間は短い。アル・ベン抽出物添加系では、添加量の増加とともにゲル化時間は短くなるが、接着剤のみのゲル化時間よりはかなり長時間必要である。

2) 圧縮強さはゲル化時間の増加とともに低下し、その低下傾向は冷水および熱水抽出物添加系ともほとんど同様である。また、塑性域/弾性域はゲル化時間の増加とともに減少する。

引用文献

1. JIS K6801—1966.
2. EILOART, T. M. B.: *Adhesive Age* **6** (5): 34—37, 1963.
3. SULLIVAN, J. D. and HARRISON, W. L.: *For. Prod. J.* **15**: 480—484, 1965.
4. 阪口宏司: *材料* **17**: 332—334, 1968.
5. 後藤輝男・往西弘次: *島根農大研報* **15-A**: 68—74, 1967.
6. NARAYANAMURTI, D., GUPTA, R. C. and VERMA, G. M.: *Holzforchung und Holzverwertung* **14**: 85—88, 1962.
7. 小野昌孝・大内丈夫・熊谷八百三・長沢長八郎: 第8回接着研究発表会講演要旨集: 77—78, 1970 (東京).
8. THOMAS, R. J.: *For. Prod. J.* **9**: 266—271, 1959.
9. PERRY, D. A. and CHOONG, E. T.: *LSU Wood Util. Note No.* 13: 1968.
10. CHEN, Chia-Ming: *For. Prod. J.* **20** (1): 36—41, 1970.
11. 阪口宏司・中塚友一郎: *木材工業* **24** (272): 17—19, 1969.
12. 今村博之・高橋利夫・安江保尼・柳下正・唐沢仁志・川村二郎: *林試研報* **232**: 65—96, 1970.
13. 阪口宏司: *木材工業* **26** (291): 16—20, 1971.

Summary

It has been suggested that wood extractives have effects on the curing reaction of adhesive. The pH and buffer action of wood may affect the gelation of urea-formaldehyde resin adhesive (UF) because the rate of curing of this resin is closely dependent on hydrogen-ion concentration.

In this paper, the influence of the wood extractives with cold water, boiling water or alcohol-benzene on the gelation time of UF and the compressive strength of setting material are investigated. The gelation time was measured by using the gel timer which indicated the resistance to movement of disc through the gelating liquid. The disc is oscillated up and down in the gel with its plant horizontal.

The results of this experiment are as follows:

1) The gelation time of UF to which wood extractives were added increases with the increased amount of wood extractives with cold and boiling water. On the cold water extractives, a certain relation is observed between the gelation time and the pH of wood, that is, the gelation time decreases in connection with the decreasing of hydrogen-ion concentration of each wood. Although the extractives with alcohol-benzene also has a decreasing effect on gelation time, it needs longer than the gelation time of UF only.

2) The compressive strength and the ratio of plastic region to elastic region of set gel decrease with the increasing gelation time.