

木材接着に関する研究 (第5報)

微視的観察によるフェノールおよびメラミン樹脂接着層の耐久性について^{※1}

後藤 輝男^{※2}・篠原 悌三^{※3}・作野 友康^{※2}

Teruo GOTO^{※2}, Teizo SHINOHARA^{※3} and Tomoyasu SAKUNO^{※2}

Studies on the Wood Gluing; V

Microscopic Observation on the Durability of Phenol-and
Melamine-Resin Adhesive in Plywood-type Joint^{※1}

1. はじめに

従来木材と接着剤あるいは木材と塗料との間に形成される界面の研究は、主に物理的および機械的破壊の見地からなされて、接着層の耐久性を微視的に検討した研究は非常に少ない。

先に KITAZAWA⁽¹⁾ および貴島⁽²⁾らが木材接着層を光学顕微鏡的に、最近では原田⁽³⁾らが電子顕微鏡的に観察し興味ある知見を見出している。

また NEARN⁽⁴⁾ はフェノール樹脂接着層の界面を光学顕微鏡的に観察して木材構造への投锚効果も接着に有効であることを述べ、BOSSHARD⁽⁵⁾らは新しいテクニックで接着層を光学顕微鏡的に観察している。

一方 WARD⁽⁶⁾らは電子顕微鏡的に、WAGENFÜHR⁽⁷⁾は光学顕微鏡的に木材と塗料との界面を観察している。著者らはこれまで木材接着に関する光学顕微鏡的な研究の一つとして、常温硬化型のフェノール樹脂接着剤で接着した熱帯産木材の接着層を光学顕微鏡で観察し、接着層の物理化学的研究結果と比較検討した。

本報ではフェノールおよびメラミン樹脂接着剤を用いて各種条件で接着したブナおよびラワン合板について、強制暴露による接着耐久性を接着層の微視的観察によって検討した。同時に被着材および接着層の機械的試験を行ない、これらの結果との相関関係について検討した。

2. 実験材料および方法

2. 1 実験材料

供試合板としてブナおよびラワンのロータリー単板

(厚さ 1.5mm) を用いてるプライ等厚構成の合板 (20×30cm) を作成した。

供試接着剤として住友デュレズ株式会社製の水溶性フェノール樹脂接着剤 (粘度 8.2 Poise/20°C, 比重 1.19/20°C, pH10~11) および住友ベークライト株式会社製メラミン樹脂接着剤 (粘度 5.8 Poise/20°C, 比重 1.16/20°C) を用いた。なおフェノール樹脂接着剤には一部に充填剤としてスミテンダーを10部添加した。

合板の接着条件はいずれの接着剤を用いた場合とも次のようにした。すなわち単板含水率約5%, 塗布量 375 g/m² (両面塗布), 仮圧縮 10kg/cm² で30分, 熱圧温度 120°C, 圧縮力 10kg/cm² で10分 (ただし未充填フェノール樹脂接着剤でブナ単板を用いた場合は 130°C で4分とした) の条件で接着した。

一方被着材について、合板暴露条件と同一条件での耐久性を検討するためブナおよびラワンの木理通直、無欠点素材を用いて 0.5×0.5×10cm の曲げ試験片を作成した。

2. 2 実験方法

2. 2-1 暴露条件

各合板パネルより採取した接着力試験片 (2.5×8 cm) および検鏡用試験片 (2.5×9 cm) ならびに曲げ試験片を次の条件で強制暴露した。

(1) 煮沸—乾燥繰返し試験

a) 0 cycle; 常態

b) 1 cycle; 煮沸水中に4時間浸漬後室温水中で冷却

c) 3 cycle; 煮沸水中に4時間浸漬後 60°C で20時間乾燥の操作を2回繰返す。

続いて煮沸水中に4時間浸漬して室温水中で冷却

※1 第1回接着剤の耐久性に関するシンポジウムで発表した。(1967年8月)

第4報: 島根大学農学部研究報告 1, 121, (1967)

※2 改良木材研究室

※3 付属演習林 (現在松下電工株式会社)

d) 上記c)の操作を 50cycle まで繰返す

(2) 連続煮沸試験

ブナ合板より採取した試験片を連続 1,000 時間煮沸水中に浸漬した。

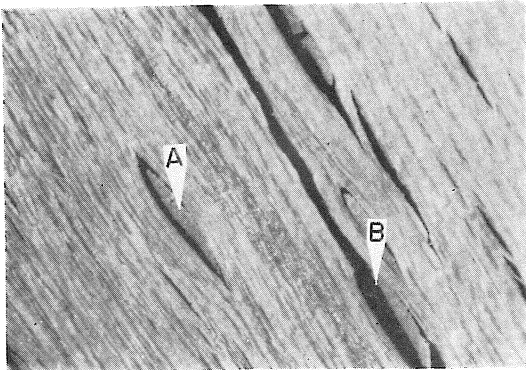
各条件に暴露した試験片について微視的観察および機械的試験を行なって接着耐久性を検討した。

2. 2-2 微視的観察

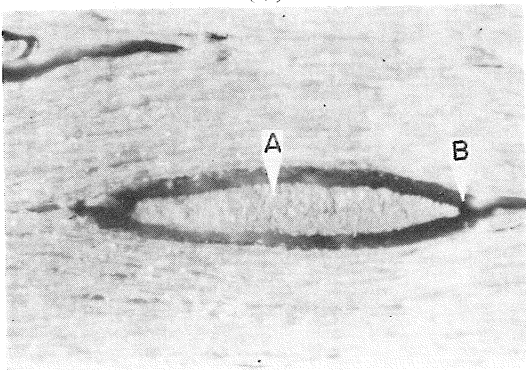
各暴露 cycle および煮沸時間毎に、まず合板の表面 (2.5×8 cm) ならびに木口面の実体顕微鏡写真を撮影した。そのネガフィルムを万能投影機で拡大し、表面における放射組織の割れ、木口面における表単板の木口割れならびに接着層はく離の長さをそれぞれキルビメーターで測定した。各部分の割れ率およびはく離率は次式によって求めた。

$$\text{放射組織の割れ率}(\%) = \frac{\text{複合放射組織外周の平均割れ長さ}}{\text{複合放射組織の平均外周長さ}} \times 100$$

$$\text{木口割れ率}(\%) = \frac{\text{表単板の木口割れ深さの合計}}{\text{木口面長さ (幅)}} \times 100$$



(1)



(2)

Tangential section

A : Compound ray, B : Surface check

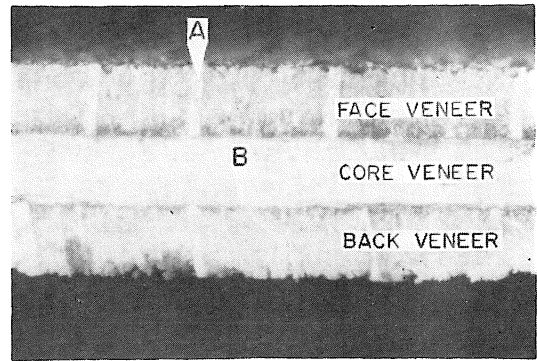
Photo. 1 Surface of beech plywood which was observed with stereoscopic microscope after boil and dry repeating cycle exposure (five times). It shows that surface check developed from boundary of compound ray.

$$\text{接着層はく離率}(\%) = \frac{\text{接着層はく離長さの合計}}{\text{全接着層長さ}} \times 100$$

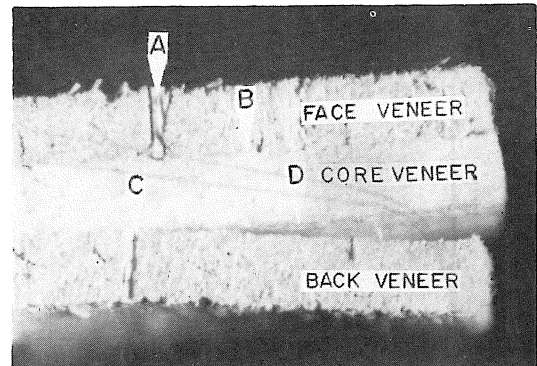
次に接着層部分より厚さ20~40μの切片を採取して、接着層の状態を光学顕微鏡によって観察した。なおこの場合、切片採取にさいして、出来るだけ接着層が外的因子の影響を受けないように注意した。すなわち試験片の煮沸軟化処理を行わず、切削面積を極めて小さくすることによってミクロトームでプレパラート切片を採取した。

2. 2-3 機械的試験

接着力試験片について J A S 規格による合板引張せん断接着力試験を行ない、接着力および木破率を求めた。同時に各試験片の破壊形状を観察した。なお煮沸-乾燥繰返し暴露および連続煮沸水中暴露による被着材の劣化状態を知る一つの指標として、素材について各暴露条件での曲げ強度の変化を調べた。すなわち曲げ試験片について中央集中荷重方式により曲げ試験を行なって曲げ強度および曲げヤング係数を求めた。



(1)



(2)

A : Compound ray, B : Glue-line, C : End check, D : Glue-line delamination

Photo. 2 Transverse surface of beech plywood which was observed with stereoscopic microscope before exposure (1), and after boil and dry repeating cycle exposure (twenty times) (2).

3. 実験結果および考察

3. 1 微視的観察

被着材の劣化状態をみるため実体顕微鏡で合板表面および木口面を観察したが、表面割れおよび木口割れはほとんど放射組織（特に複合放射組織）の周辺から生じて、次第に広がっていくことが明らかになった。その一例として表面の状態を Photo. 1 に、木口面の状態を Photo. 2 にそれぞれ示す。さらに割れを生じた部分の放射組織は暴露期間が進むと Photo. 1 (2) のような状態になり合板から離脱する。そしてこのような部分より接着層劣化が進んでいく。そこで表面の放射組織割れ率および木口割れ率と暴露期間との関係を Fig. 1 に示す。これによると7~8 cycle まで割れが急激に進行して各割れ率が急増するが、その後は暴露期間の経過とともに漸次割れ率が増加する。

一方接着層はく離と暴露期間との関係は Fig. 3 に示した。3 cycle までは接着層はく離がみられないが、その後はく離が生じ 20 cycle まで急増し、さらに暴露が進行するとく離は漸増する。

次に光学顕微鏡によって接着層内部の状態を観察した場合、暴露前の合板では Photo. 3 に示すように連続した接着層で良好な接着がなされている。ところが煮沸—乾燥—乾燥返し暴露を行なうと接着層はく離が生ずる。その現象は多くの場合、中芯単板の複合放射組織先端部の接着層でまずはく離が生じ、次第に接着層はく離が拡大する。Photo. 4 はその一例を示すが、接着層はく離 (1) から複合放射組織にそった被着材の破壊に発展する場合もみられ (2)、これは主として煮沸—乾燥—乾燥返しによる木材組織間の膨縮率の差に起因するものと考えられる。すなわち放射柔細胞とその周囲細胞の細胞構成が直角で

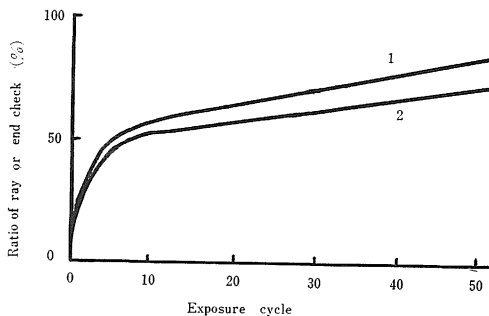
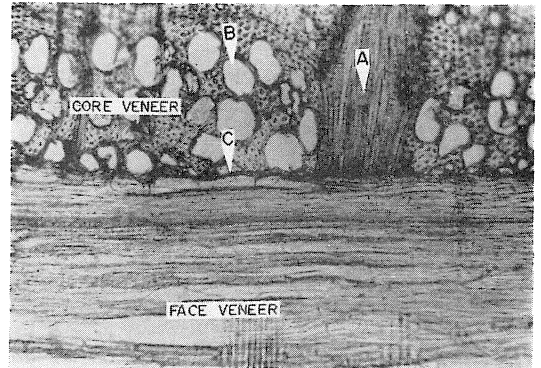


Fig. 1. Ratio of ray or end check of beech plywood that was exposed to boil and dry repeating cycle.

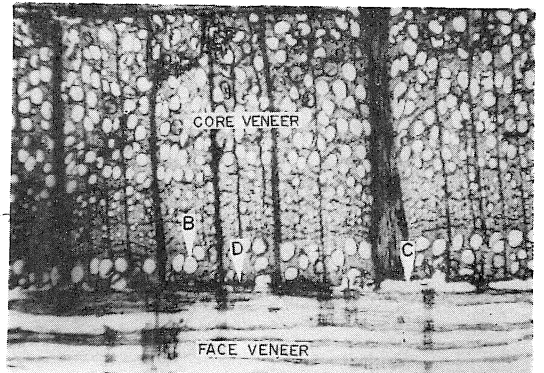
1. Ray check (%) = $\frac{\text{separated length at circumference of compound ray}}{\text{circumferential length of compound ray}} \times 100$
(Measured with compound ray in plywood surface (2.5 × 8 cm))
2. End check (%) = $\frac{\text{total length of end check occurred into surface veneer}}{\text{width directional length of surface veneer}} \times 100$

あるため、これらの膨縮率が大きく異なる。そこで煮沸—乾燥暴露によって生じた放射組織の木理と直角方向の



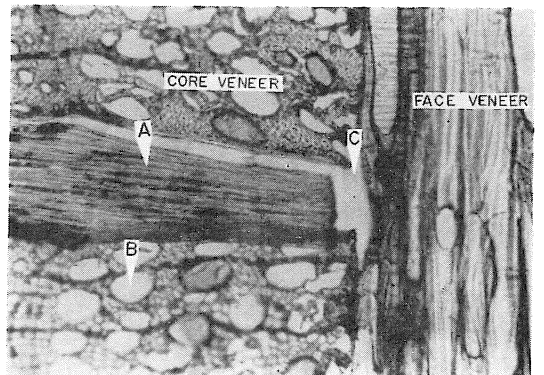
×60

A : Compound ray, B : Vessel, C : Glue-line
Photo. 3 Glue-line of beech plywood in dry condition before exposure.



(1)

×30



(2)

×60

A : Compound ray, B : Vessel, C : Glue-line delamination, D : Glue-line

Photo. 4 Glue-line of beech plywood after boil and dry repeating cycle exposure (fifteen times) (1) and (twenty times) (2). It shows that glue-line delamination occurred from end of compound ray.

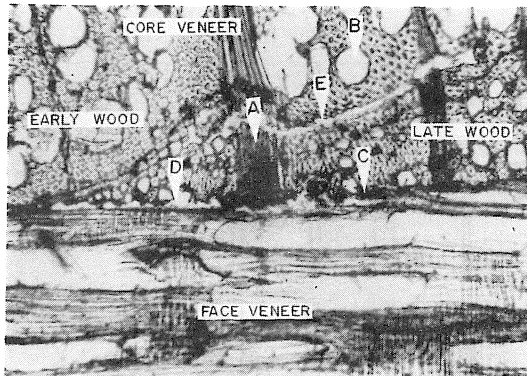
膨張は周囲細胞の接線方向の膨張より極めて少なく、放射組織先端部の接着層はく離をもたらすものとする。また中芯単板の放射組織先端部では端面接着のようになるため、他の周囲細胞に比較して接着層はく離が生じやすい。

また、ブナ合板の場合には中芯単板の年輪界付近で接着層に夏材部が接している部分から接着層はく離が生ずることが多い。そしてこの部分から春、夏材移行部によって、中芯単板が破壊している場合がある (Photo. 5)。これは夏材部細胞と春材部細胞との膨縮率の差が大きいことが一つの原因であると考えられる。

ラワン合板では中芯単板の裏割れが接着層の耐久性に大きく影響し、煮沸—乾燥繰返し暴露によって裏割れ部分から接着層はく離が生ずることが多く、これが接着力を低下させる大きな原因となる。

また、ブナ合板において放射組織先端部で接着層はく離が生じない場合、放射組織細胞が内部で切断破壊することがある (Photo. 6)。これは煮沸—乾燥繰返し暴露によって、特に接着層および放射組織付近に生じた内部応力の影響が大きいことが考えられる。

要するに直交構成である合板においては表板、中芯および裏板の木材構造組織が直交しているため、外圍条件によって発生する内部応力の受ける度合いが異なり、接着層はく離や組織相互間で破壊が生ずることが多い。しかし平行構成の合板（実際には製造しない）では煮沸—乾燥繰返し暴露しても接着層はく離が見られず、Photo. 7 に示すように良好な接着状態を維持する。このことは前



A : Compound ray, B : Vessel, C : Glue-line, D : Glue-line delamination E : Annual-ring boundary failure

Photo. 5 Glue-line of beech plywood after boil and dry repeating cycle exposure (twenty times). The glue-line delamination occurred from end of latewood adjacent to the glue-line and it was produced annual-ring boundary failure.

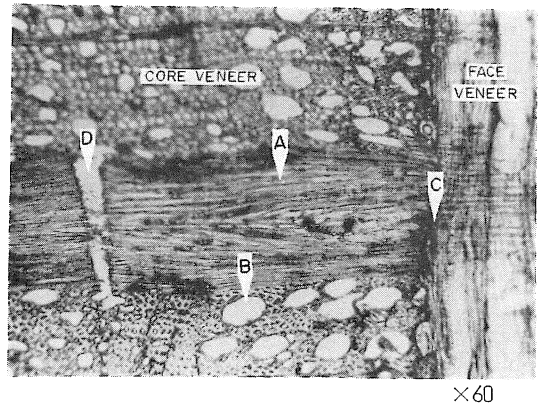
述の諸現象が生じない場合には、接着層はく離や単板内部での破壊が発生しないことを証明しているものとする。

3. 2 機械的試験

3. 2-1 接着力

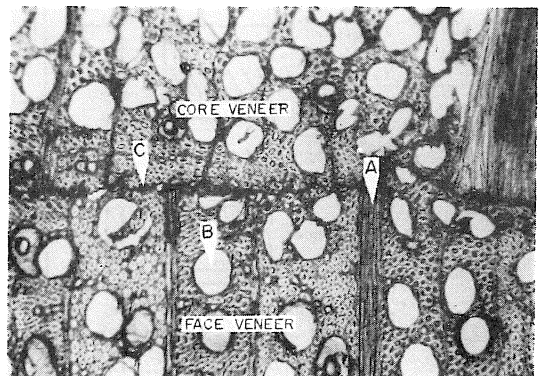
各種条件で接着した合板の接着力と煮沸—乾燥繰返し暴露の経過期間との関係を Fig. 2 に示す。

フェノール樹脂接着剤を用いた場合には、すべて暴露期間の経過とともに接着力は漸次直線的に低下する。ラワン合板では充填剤を添加しても未充填の場合と同じ挙動を示した。これに対してブナ合板では充填剤の添加によって接着力は向上し未充填の場合より高い接着力を維持した。しかしながら暴露期間の経過に伴う接着力の低下割合は両者がほぼ同じであった。



A : Compound ray, B : Vessel, C : Glue-line, D : rupture part of compound ray

Photo. 6 Rupture part of compound ray in beech plywood which was exposed to boil and dry repeating cycle (three times).



A : Compound ray, B : Vessel, C : Glue-line
Plywood (laminated construction)

Photo. 7 Glue-line of beech plywood after boil and dry repeating cycle exposure (five times). Glue-line delamination did not occur.

一方メラミン樹脂接着剤を用いた場合には3 cycle まではフェノール樹脂接着剤と同様、良好な接着性を示した。ところがその後、接着力は急激に低下し12 cycle 以降ではほとんど接着力は認められなく、フェノール樹脂接着剤の耐久性に比べて大きな差異がある。

木破率についてはフェノール樹脂接着剤の場合、Fig. 3に示すように7 cycle までは減少するが、その後増大する。これは7 cycle あたりまで暴露した場合、接着剤は十分に硬化し硬化度が上昇するため、それ以後は被着材が劣化するために引張せん断試験において木部で破壊することが多くなるものと考えられる。これに関連して接着層の破壊形態について後述する。

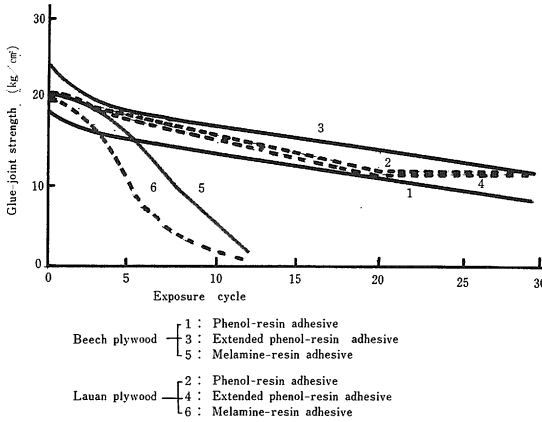


Fig. 2. Durability of plywood glued with phenol-resin and melamine-resin adhesive that was exposed to boil and dry repeating cycle.

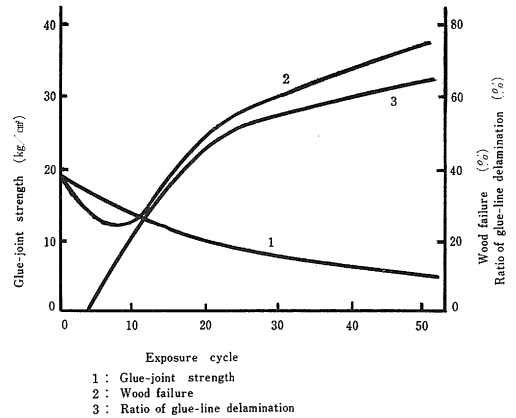


Fig. 3. Durability of beech plywood glued with phenol-resin adhesive that was exposed to boil and dry repeating cycle.

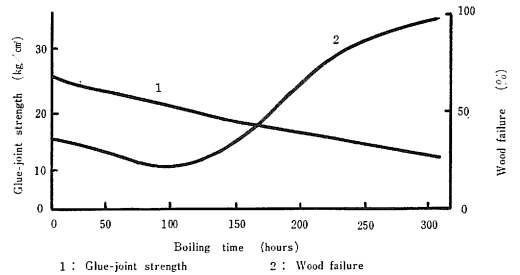


Fig. 4. Durability of beech plywood glued with phenol-resin adhesive that was exposed to continuous boiling.

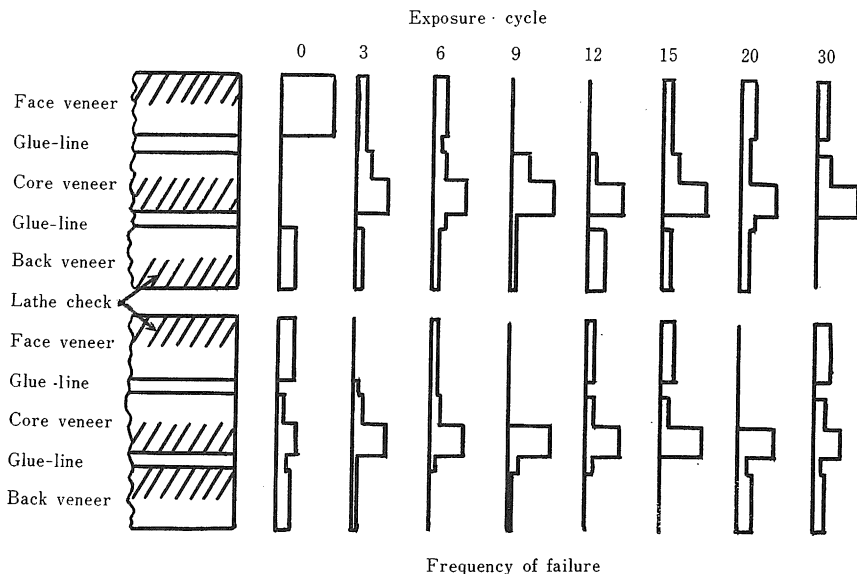


Fig. 5. Frequency of glue-line failure and wood failure of beech plywood glued with phenol-resin adhesive after boil and dry repeating cycle exposure.

連続煮沸暴露した場合、フェノール樹脂接着剤で接着した合板では Fig.4 に示すように接着力、木破率ともに煮沸—乾燥繰返し暴露の場合とほぼ同じ傾向を示した。すなわち接着力は直線的に漸次低下し、木破率は100 時間まで減少しその後は増大した。

3. 2-2 破壊形態

接着力試験における接着層の破壊形態を観察し接着力との関係を検討した。ブナ合板について各暴露期間における破壊形態およびその頻度を、フェノール樹脂接着剤で接着した場合は Fig. 5 に、メラミン樹脂接着剤で接着した場合は Fig. 6 にそれぞれ示した。これによるとフェノール樹脂接着剤を用いた場合、接着層での破壊はわずかで暴露期間が経過しても変らない。そのため破壊は中芯単板の裏割れ部分から生じて、これが暴露期間の経過とともに増大する。従ってこの場合は木破率が増大

する。ところがメラミン樹脂接着剤を用いた場合には接着層破壊が多く、暴露期間の経過とともにこの傾向が顕著になり、他の部分での破壊はごくわずかになる。

なお接着層で破壊し、肉眼的にはほとんど木部破断がみられない場合でも、実体顕微鏡によって観察すればその接着層にかなりの木材部分が付着していることが明らかになった。そこで木破率の判定方法について考慮しなければならない点が多いと考える。

常態接着力試験における接着層の破壊形態について、⁽⁹⁾ LENEY が実体顕微鏡観察によって裏割れの影響などを検討しているが、この場合にも木破率の判定について同様のことを述べている。

3. 3-2 被着材の曲げ強度

被着材として用いたブナおよびラワン材の、暴露期間と曲げ強度および曲げヤング係数との関係を、煮沸—乾燥繰返し暴露の場合は Fig.7 に、連続煮沸暴露の場合は Fig.8 にそれぞれ示した。材の曲げ強さは暴露初期の煮沸処理によって急激に低下し、その後は暴露期間の経過につれて漸次低下する。このような被着材の劣化は見掛けの接着力の低下をもたらす一因である。接着層部分の凝集力が木材のそれより高い場合には木破率の増大をもたらすことになる。本実験におけるフェノール樹脂接着剤を用いた場合にはこの現象が特に明らかであった。

4. 結 論

フェノールおよびメラミン樹脂接着剤で接着した、ブナおよびラワン合板の接着耐久性を徹底的な観察によって検討した。さらに機械的な接着耐久性試験結果との相関関係についても検討した。その結果次の結論を得た。

1) 被着材の劣化（木口割れ、表面割れなど）は放射組織（特に複合放射組織）の周辺から生ずる。これが接着層はく離などの接着層劣化の原因となる。

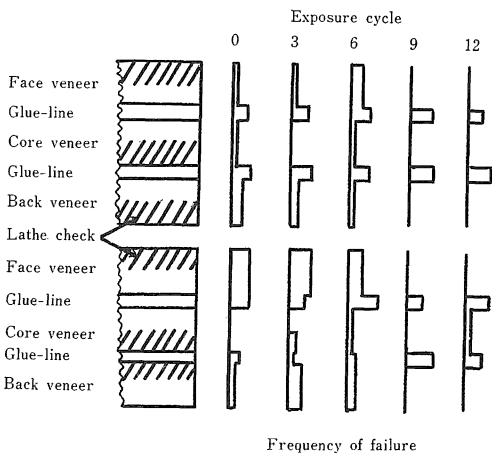


Fig. 6. Frequency of glue-line failure and wood failure of beech plywood glued with melamineresin adhesive after boil and dry repeating cycle exposure.

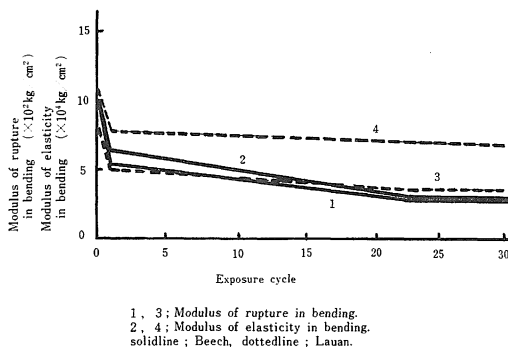


Fig. 7. Bending properties of beech and lauan wood after boil and dry repeating cycle exposure.

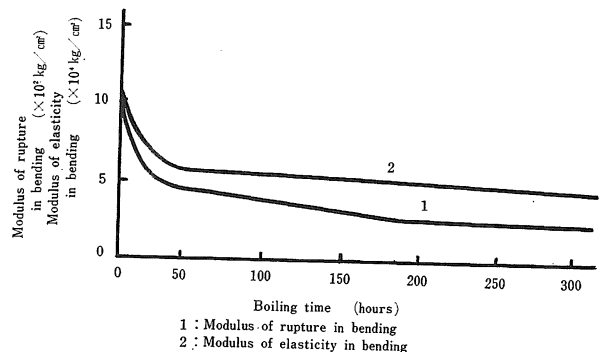


Fig. 8. Bending properties of beech wood after continuous boiling exposure.

2) 接着層はく離は中芯単板の放射組織先端部に接した接着層から生ずることが多い。これは放射組織と周囲細胞の膨縮率差に起因するものと考ええる。その他中芯単板の年輪界付近の夏材部が接着層に接している部分および裏割れ部分から接着層はく離が生ずることも多い。

3) 煮沸—乾燥繰返し試験において、フェノール樹脂接着剤を用いて接着した合板では暴露期間の経過とともに接着力は直線的に漸減する。しかしこれは主として被着材の劣化によるものである。一方メラミン樹脂接着剤で接着した合板では接着力が急減し、12cycle 以後は接着力を維持しなかった。これは主として接着層の劣化によるものである。

4) 接着力試験における破壊形態を観察すると、フェノール樹脂接着剤で接着した場合には中芯単板の裏割れ部分から破壊することが多かった。

一方メラミン樹脂接着剤で接着した場合には接着層破壊が多かった。

5. おわりに

本実験にあたって供試接着剤を御提供いただいた住友

デュレズ株式会社ならびに住友ベークライト株式会社に対し厚く感謝の意を表します。

参 考 文 献

1. KITAZAWA, G. : Technical Publication No. 66, 1946, The New York State College of Forestry at Syracuse University, Syracuse 10, New York, 17~34.
2. 貴島恒夫・林昭三 : 木材研究 31, 87~103, 1963
3. 原田浩・奥野好夫 : 木材学会誌 11, 240~244, 1965
4. NEARN, W. T. : Official Digest 37, 720~733, 1965
5. BOSSHARD, H. H. and FUTO, I. P. : Holz als Roh u. Werks. 21, 225~228, 1963
6. WARD, R. J., COTE, Jr. W. A. and DAY, A. C. : Official Digest 36, 1091~1098, 1964
7. WAGENFÜHR, R. : Holztechnologie 5, 196~197, 1964
8. 篠原悌三・後藤輝男・作野友康 : 島根農科大学研究報告 15, 61~67, 1967
9. LENEY, L. and MOIR, R. H. : For. Pro. J. 18, 33~39, 1968

Summary

Beech and lauan plywood glued with phenol-resin adhesive or melamine-resin adhesive were exposed to boil and dry repeating cycle and to continuous boiling. Glue-joint durability of these plywoods was studied by means of the microscopic observation of glue-line and tension shear test.

The following conclusion may be drawn from the experiments.

1) Surface check and end check of plywoods occurred from the boundary of compound ray. These caused the delamination of glue-line of plywood.

2) Delamination of glue-line occurred from the end of compound ray and the latewood adjacent to the glue-line, and also from the lathe check of veneer.

3) The glue-joint strength of plywood glued with phenol-resin adhesive gradually decreased as the exposure to boil and dry repeating cycle proceeded. This phenomenon was caused mainly due to the deterioration of adherend.

4) The glue-joint strength of plywood glued with melamine-resin adhesive decreased rapidly toward twelve cycles, and then it was no longer observed. The deterioration of adhesive was chiefly responsible to this phenomenon.