

## フェノール樹脂接着剤による南洋材単板の接着性 (第1報) メダンの抽出成分がフェノール樹脂接着剤の硬化に及ぼす影響

宮崎 淳子, 古田 直之 \*<sup>1</sup>

### Bonding of Veneers from Southeast Asian Species with Phenol-formaldehyde Resins (I) Effects of Extractives from Medang (*Listea confusa*) on Curing of Phenol-formaldehyde Resins

Junko MIYAZAKI, Naoyuki FURUTA

The bond strength of plywood from Medang (*Listea confusa*), which is a Southeast Asian species, made using phenol-formaldehyde resins (PF) was examined. The dry shear strength of plywood from Medang was lower than that of plywood from the rose gum (*Eucalyptus grandis*) (a Southeast Asian wood that has a similar density to Medang in dry air). The wet shear strength after boiling did not meet the Japanese Agricultural Standard. The effects of the addition of extractives from Medang on cure development of PF were examined using torsional braid analysis. The curve of relative rigidity and  $\tan \delta$  as a function of time for PF during isothermal curing were not influenced by the addition of the methanol extractives from Medang. The  $\tan \delta$  before heating for PF mixed with the water extractives was lower than for PF. The  $\tan \delta$  of PF and PF mixed with water extractives was raised with increases in temperature and the slope of  $\tan \delta$  of PF mixed with the water extractives was lower than that of PF. The thermal softening of uncured PF resin was prevented by the addition of the water extractives.

**Key words:** Medang (*Listea confusa*), plywood, phenol-formaldehyde resins, cure, torsional braid analysis (TBA)  
メダン (*Listea confusa*), 合板, フェノール樹脂接着剤, 硬化, TBA 法

フェノール樹脂接着剤(PF)を用いたメダン合板の接着性能を調べた。メダン合板の接着強さは、同程度の気乾密度を持つ南洋材であるグランディスよりも低く、日本農林規格の特類合板の基準を満たさなかった。メダン抽出物がPFの硬化に及ぼす影響を明らかにするために、TBA法を用いてメダン抽出物を添加したPFの熱硬化過程の動的粘弾性の変化を調べた。その結果、メタノール抽出物はPFの硬化にほとんど影響しないことが示されたが、水抽出物を添加した場合、加熱前の $\tan \delta$ 値が抽出物を添加していないPFよりも低いことが示された。昇温することで $\tan \delta$ 値は増大したが、その傾きは水抽出物を添加していないPFよりも低かった。このことから、水抽出物を添加することによって未硬化PF樹脂の熱軟化が抑制されていることが示された。

#### 1. はじめに

南洋材は年輪がなく色調が薄いことから、合板の原料として多く使用されてきた。近年、南洋材を産出してきた東南アジア諸国が自国の森林資源を保全するために丸太輸出を制限するようになったことから、日本で南洋材の使用量は大幅に減少している。しかしながら、年輪がなく均質な表面は南洋材独特のもので、他樹種で代替することは難しい。最近では、環境、社会、経済の持続可能性が維持されるよ

うに管理された森林、木材、木質材料に対する国際的な森林認証制度(FSC認証)が整備されており、東南アジア諸国の現地企業と日本企業が共同してFSC認証された南洋材の製品を生産している。

現在のところ、FSC認証された森林から産出される南洋材量が少ないことから、多様な樹種を利用しなければならない。南洋材には接着不良を起ししやすい樹種が比較的多いため、難接着性材の接着にも対応していく必要がある。

南洋材の接着性については、多数の検討がなされている。カポールやクルインを接着した合板ではなく離が発生しやすく、木材と接着剤との間で層間はく離した事例が報告されている<sup>1)</sup>。通常、木材接着では接着剤が木材細胞内に浸透してから硬化し、接着剤は細胞内に打ち込んだくさびのように作用して高い接着力を発現する。このことから、木材と接着剤との間がきれいにはがれていたという原因として、ぬれ性が悪く接着剤が浸透しなかった、あるいは木材表面に抽出物の薄い層 (weak boundary layer) があり、接着剤は抽出物の層と接着した、あるいは抽出成分が接着剤に溶解し、硬化を促進したか粘度を過剰に高めて木材への浸透が妨げられたなどが推察される<sup>1)</sup>。Mizumachi ら<sup>2)</sup>は、南洋材を含む様々な樹種の木粉を PF に加え、硬化反応過程の活性化エネルギーを調べ、カポール、ゲロンガンの木粉を混合すると、PF の硬化反応に影響することを示した。カポールとイエローメランチの水/エタノール抽出成分が PF に対して強い緩衝作用を示し、抽出物が PF のゲル化時間を短縮するとの報告もある<sup>1)</sup>。また、田村ら<sup>3)</sup>は、カポール材について、接着剤を相接する被着材面に半量ずつ塗布し、接着することで通常の片面塗布よりも優れた接着強度を得ており、カポール材の接着性の悪さは、接着剤が過剰に浸透し、相接する被着材面に接着剤が転写されにくいため接着不良が発生すると述べている。カポール材の接着性を改善する他の方法として、接着剤塗布量を増やす、含水率をやや高めて接着層の脱水速度を低下させる、樹脂の分子量を調節して流動性を持たせることが有効であると述べている。

カポール材のように接着性を改善する方法があきらかな樹種もあるが、対策が不十分な樹種も多い。そこで、著者らは、フェノール樹脂を用いた種々の南洋材合板の接着性を検討した。本報告では、合板製造現場で接着不良が発生しやすいことが問題となっているメダン (*Listea confusa*) を用いた合板の接着強さを調べ、抽出物が PF の硬化に及ぼす影響を検討するために TBA 法による動的粘弾性測定を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

厚さ 3.2 mm, 寸法 300 × 300 mm のメダン単板を用いた。接着剤は PF (フェノライト PA-2096 大日本インキ化学工業 (株)) を用いた。

### 2.2 合板の製造と接着試験

単板は 20℃, 相対湿度 40% で恒量に達するまで調湿した。接着剤の配合は、主剤 270 部に対して水 5 部、炭酸カルシウム 50 部、小麦粉 25 部、重曹 9 部、タンニン 5 部とした。接着層一層あたりの塗布量は 20 g/900 cm<sup>2</sup> とした。3ply に積層し、0.98 MPa で 30 分間冷圧した後、0.98 MPa, 130℃ で 30 秒/mm 熱圧した。合板の接着強さを調べるために、常態での引張りせん断試験と合板の日本農林規格 (JAS) に従った連続煮沸試験を行った。連続煮沸試験の方法は以下のとおりである。試験片は順逆 5 片ずつ合計 10 片採取した。試験片を沸騰水中に 72 時間浸漬した後、室温水中で冷却し、濡れたままの状態で行き引張りせん断試験を行い、せん断強さ、木部破断率を求めた。

### 2.3 抽出

単板をウィレー式粉碎機で粉碎し、粒径が 355 μm 以下の木粉を採取した。気乾木粉 30g に水を 300mL 加え、25℃ で 48 時間かくはんした後、ろ別し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。このとき、ウォーターバスの温度は 40℃ とした。濃縮したろ液はメスフラスコを用いて水で 50mL に希釈した。水抽出物の収量は 1.0% であった。また、木粉 20g にメタノール (キシダ化学 試薬特級) 200mL を加え、2 時間超音波抽出を行った後、ろ別し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。このときのウォーターバスの温度は 30℃ であった。濃縮したろ液はメスフラスコを用いてメタノールで 50mL に希釈した。メタノール抽出物の収量は 4.2% であった。

### 2.4 TBA 法による動的粘弾性測定

PF30 部に対して炭酸水素ナトリウム 1 部加え、十分に混合した後、任意の濃度に調製した水抽出物、メタノール抽出物を 200 μL ずつ添加した。水抽出物、メタノール抽出物の濃度は、PF の固形分量に対する抽出物の固形分量で 0.01 ~ 0.2% になるようにした。また、PF と炭酸水素ナトリウムの混合液

に 200  $\mu$ L の水またはメタノールを加えたサンプルをコントロールとした。混合液をガラスブレードに含浸し、20°Cで一晩風乾した後に室温、五酸化ニリン上で8時間真空乾燥し、TBA測定用試料とした。

TBA測定はレスカ製RD-1100ADで行った。30°Cに設定した試験装置に試料を設置し、装置内を減圧した後、昇温速度10°C/minで130°Cまで加熱し、そのままの温度を保持した。装置内の温度が130°Cに達した時点で測定を開始し、1分ごとの相対剛性率 ( $G'/G'_0$ )、 $\tan \delta$ を調べた。なお、相対剛性率は、各時間の貯蔵弾性率( $G'$ )を40分後の  $G'(G'_0)$  で除した値である。

また、上述のとおり作成したTBA測定用サンプルを30°Cに設定した装置内に設置し、真空下、昇温速度2°C/minで180°Cまで昇温し、1分ごとの相対剛性率と  $\tan \delta$ を調べた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 メダン単板の接着強さ

第1表に接着試験の結果を示す。常態での接着強さは0.88 N/mm<sup>2</sup>であった。これは、気乾密度が同じくらいの南洋材であるグランディスの接着強さ(約1.5 N/mm<sup>2</sup>)<sup>4)</sup>よりもかなり低い。また、木部破断率もきわめて低かった。連続煮沸試験後の接着強さは0.67 N/mm<sup>2</sup>であった。10個中8個の試験片の接着強さがJAS基準値である0.7 N/mm<sup>2</sup>に達しなかったことから、特類合板の判定では不合格であった。

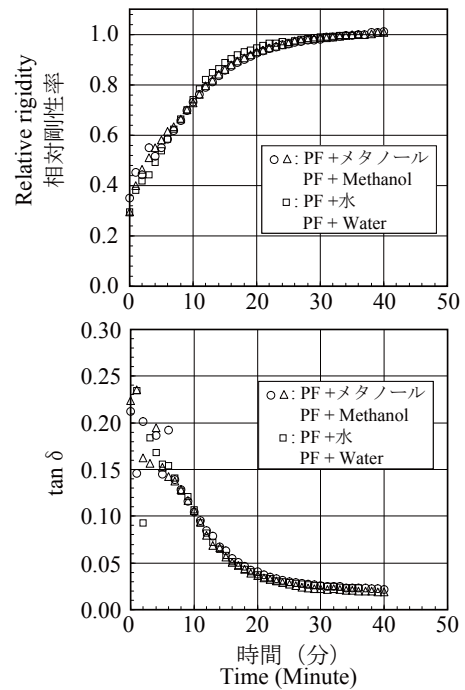
第1表 PFで接着したメダン合板の接着強さ  
Table 1. Shear strength of plywood from Medang using PF.

	接着強さ(N/mm <sup>2</sup> ) Shear strength (N/mm <sup>2</sup> )				木部破断率 (%) Wood failure (%)
	平均値 Ave.	標準偏差 S.D.	最大値 Max.	最小値 Min.	
常態接着試験 Dry shear test	0.88	0.14	1.08	0.61	7
連続煮沸試験 Wet shear test after boiling	0.67	0.15	1.00	0.42	7

#### 3.2 メダン抽出物を添加したPFの硬化過程の動的粘弾性の変化

第1図は、130°Cでの等温硬化過程におけるPFの相対剛性率、 $\tan \delta$ の経時変化を示したグラフで

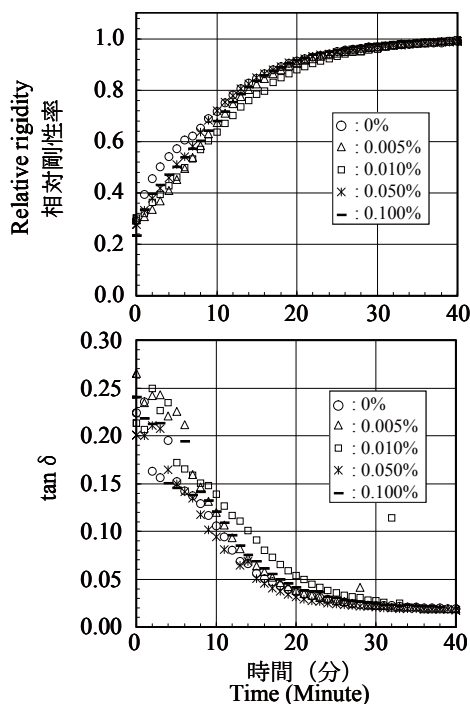
ある。時間経過とともに相対剛性率は増大、 $\tan \delta$ は減少した。これはPFの分子鎖の運動が拘束され、硬さを増していることを示しており、加熱することで架橋結合が生成され、ネットワーク構造が発達したことを示唆している。およそ20分で相対剛性率と  $\tan \delta$ がほぼ一定値に達したことから、このあたりの時間で硬化はほぼ完了したと考えられる。また、測定開始から5分くらいまでの間、 $\tan \delta$ 値はばらついた。これは、加熱によって未硬化樹脂が急激に軟化したためと考えられる。5分後以降は再現性の高いデータが得られた。



第1図 130°Cで加熱したPFの相対剛性率、 $\tan \delta$ の経時変化

Fig. 1. Changes of relative rigidity and  $\tan \delta$  as a function of time for PF under heating at 130°C

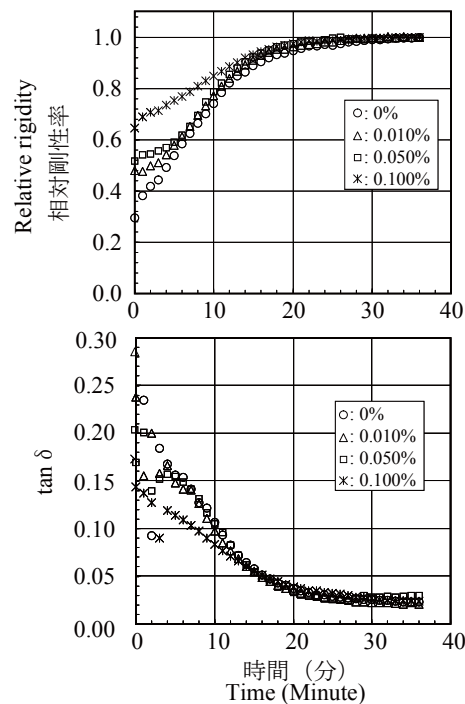
第2図は、種々の濃度のメタノール抽出物を添加し、130°Cで加熱したPFの相対剛性率と  $\tan \delta$ の経時変化を示す。メタノール抽出物を添加したPFの相対剛性率は抽出物を添加していないPFよりもわずかに低かったものの、曲線の形状はほぼ同じであった。また、 $\tan \delta$ は0.010%添加した場合にPFのみと比較してわずかに高い値を示し、レベルオフ時間がやや長時間側にシフトしたが、 $\tan \delta$ についてもメタノール抽出物を添加したPFとコントロー



第2図 メダンのメタノール抽出物を添加したPFにおける130°Cでの相対剛性率,  $\tan \delta$  の経時変化 Fig. 2. Changes of relative rigidity and  $\tan \delta$  as a function of time for PF mixed with the methanol extractives from Medang under heating at 130°C

ルとの間に大きな違いはなく、両者の熱硬化過程における力学的性質の経時変化にほとんど違いはないと考えられる。

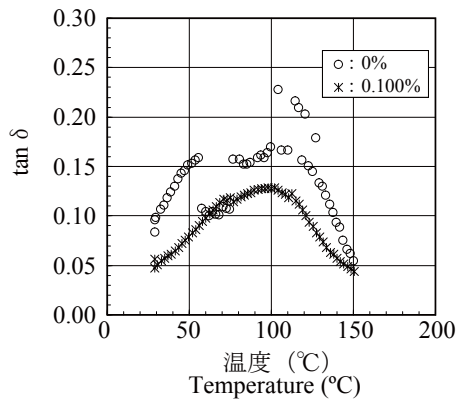
第3図はPFに種々の濃度の水抽出物を添加し、130°Cで硬化させたときの相対剛性率と $\tan \delta$ の経時変化を示す。水抽出物を添加した場合、0分での相対剛性率はコントロールよりも高く、水抽出物の添加量の増大に伴い、相対剛性率は増大した。水抽出物の添加量が0.010, 0.050%の場合、5分までの $\tan \delta$ 値はばらつきが大きく、水抽出物の添加による効果は明確ではなかった。添加量が0.1%では、0分の時点(30°Cから昇温し、130°Cに到達した時点)で $\tan \delta$ 値がコントロールよりも低かった。時間経過とともに $\tan \delta$ 値は減少したが、その変化はコントロールよりも緩やかであった。レベルオフ時間は、コントロールとほぼ同じ約20分であり、レベルオフ時の $\tan \delta$ 値もコントロールとほぼ同じであった。これらの結果は、水抽出物を添加した場合、0分時点でPF分子鎖はコントロールと比較してより拘束されていると考えられる。ここでは、10°C/



第3図 メダンの水抽出物を添加したPFにおける130°Cでの相対剛性率,  $\tan \delta$  の経時変化 Fig. 3. Changes of relative rigidity and  $\tan \delta$  as a function of time for PF mixed with the water extractives from Medang under heating at 130°C

minで30°Cから130°Cまで昇温して硬化させている。水抽出物を添加したPFで0分の時点での相対剛性率と $\tan \delta$ に違いが認められたことから、130°Cに達する前の粘弾性挙動を明らかにする必要がある。10°C/minでの昇温では急激な粘度低下のために $\tan \delta$ 値が安定しなかったことから、昇温速度を2°C/minに下げて、30°Cから150°Cまで加熱したときの $\tan \delta$ の変化を調べた。

第4図は、水抽出物を0.1%添加したPF、およびコントロールを2°C/minで昇温したときの $\tan \delta$ の温度による変化を示す。コントロールでは、温度上昇に伴い60°Cあたりまで $\tan \delta$ 値が急激に増大した。60°C以上では測定値にばらつきがあったが、ほぼフラットに変化し、100°Cあたりで急激に低下した。PFの硬化過程では、未硬化PF樹脂が熱軟化するとともに架橋結合の形成による分子運動の抑制が起こっていると考えられる<sup>5)</sup>。30~60°Cあたりまでは $\tan \delta$ が増大していることから、加熱による軟化が優勢であると考えられる。60~100°Cでは $\tan \delta$ はばらつきがあるもののほぼフラットに推移



第4図 メダンの水抽出物を添加したPFの $\tan \delta$ の温度依存性

Fig. 4. Temperature dependence of  $\tan \delta$  of PF mixed with the water extractives from Medang.

していると考えられ、加熱による軟化と架橋結合の形成のバランスが保たれている状態であると考えられる。さらに、100°C以上で $\tan \delta$ は急激に低下した。これは、架橋結合の形成が樹脂の軟化よりも優勢な状態と考えられる。水抽出物を添加した場合、30°Cでの $\tan \delta$ 値はコントロールより低かった。温度上昇に伴い $\tan \delta$ 値は大きく増大したが、その傾きはコントロールよりも緩やかであった。約80°Cで $\tan \delta$ 値はほぼ一定値に達し、100°C以上で急激に減少した。150°Cでの $\tan \delta$ 値はコントロールとほぼ同じであった。この結果から、PFに水抽出物を添加した場合、水抽出物を添加していない場合よりも加熱前の未硬化樹脂の分子運動性が拘束されるとともに、加熱による軟化も抑制されていると考えられる。

PFを用いた合板製造における熱圧工程では、はじめにPFの粘度が低下することで単板に浸透する。さらに加熱が続けられると、細胞内部に浸透した樹脂が硬化し、樹脂は単板に打ち込んだくさびのようになり（アンカー効果）<sup>6)</sup>、高い接着強さが得られると言われている。メダンの水抽出物がPFに混入した場合、未硬化PF樹脂の熱軟化が妨げられると考えられる。その結果、単板内部への浸透が妨げられるため、有効なアンカーが形成されにくく、接着強さが低下したと推察される。

#### 4. おわりに

本研究では、メダン単板の接着性を低下させる原

因を明らかにするために、PFを用いたメダン単板の接着試験を行うとともに、メダン抽出物を添加したPFについて熱硬化過程の動的粘弾性の変化を調べ、PFの硬化に対するメダン抽出物の影響を検討した。

PFを用いて接着したメダン合板の常態接着強さは低かった。連続煮沸試験後の接着強さも低く、特類合板の判定では不合格であった。

メダンの抽出物を添加したPFの硬化過程の動的粘弾性の変化をTBAによって調べた結果、メタノール抽出物は、PFの硬化にほとんど影響ないことが示された。その結果、メタノール抽出物はPFの硬化にほとんど影響しないことが示されたが、水抽出物を添加した場合、加熱前の $\tan \delta$ 値が抽出物を添加していないPFよりも低いことが示された。昇温することで $\tan \delta$ 値は増大したが、その傾きは水抽出物を添加していないPFよりも低かったことから、水抽出物を添加することによって未硬化PF樹脂の熱軟化が抑制されたと考えられた。

#### 謝 辞

本研究にあたり、北日本ディック（株）より単板および接着剤を提供していただいた。ここに深く謝意を表す。

#### 文 献

- 1) Christiansen, A. W.: Wood Fiber Sci. 23(1), 69-84 (1991).
- 2) Mizumachi, H. Morita, H.: Wood Sci. 7(3), 256-260 (1975).
- 3) 田村靖夫, 山田忠和, 長谷川行正, 嶋崎善夫: 木材工業 38(3), 126-132 (1983).
- 4) 宮崎淳子, 古田直之: 日本木材学会北海道支部講演集 39, 札幌, 2007, pp. 45-47.
- 5) Wang, J. Laborie, M.-P. G., Wolcott, M. P.: Thermochim. Acta, 491, 58-62 (2009).
- 6) 佐伯浩, 後藤輝男, 作野友康: 木材学会誌 21(5), 283-288 (1975).

—性能部 居住環境グループ—

—\*1: 技術部 生産技術グループ—

(原稿受理: 10.11.1)