

フェノール樹脂接着剤の発泡増量

齊藤 勝 窪田 実
高橋 弘行

1. はじめに

フェノール樹脂接着剤は、その接着性能に優れることは古くから良く知られているが、現在、最も多く使用されている尿素樹脂接着剤と比べ、使用条件が厳しく高価であることから、消費量は少なく、特殊な用途の合板製造のみに用いられているのが現状である。しかし、フェノール樹脂接着剤は、最近問題となっている、いわゆる無臭合板を製造し得る接着剤であり、合板の無臭化に極め手のない現在、もう一度フェノール樹脂接着剤を見直してみる必要があると考える。

近年、硬化温度が高い、単振合水率の許容範囲が狭い、仮接着性が悪いなどの使用上の制約についてはいろいろな改良が試みられており、新しいタイプのフェノール樹脂が開発されている。しかし、価格の点では、石油成分から合成されるフェノールを主原料とするフェノール樹脂が、炭酸ガスとアンモニアから合成される尿素を主原料とする尿素系樹脂接着剤と同価格、あるいはそれ以下になる可能性は、将来とも期待が薄いものと考えられる。そこで、価格面での問題解決の一方策として発泡増量による微量塗布の可能性について検討を加えた。

2. 供試材料

2.1 接着剤

市販の合板用フェノール樹脂接着剤 (TD - 683, 大日本インキ化学工業K.K.) でその主要品質はpH 10.80, 粘度1.26ポイズ (20℃), 不揮発分49.87%である。

2.2 充填剤

当场製のご屑充填剤PSD - 3を用いた。

2.3 界面活性剤

市販の界面活性剤 (第一工業製薬K.K. および花王

石鹼K.K.) より樹脂の起泡剤として適し、かつ耐アルカリ性のもの27種 (アニオン系11種, 非イオン系16種) を選び、さらに予備試験によって比較的良好な以下の9種を選んで供試した。

1) アニオン系; モノゲンY - 500 (高級アルコール硫酸エステルソーダ塩), ネオゲンSC (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ), ハイテノール18 (特殊アニオン活性剤)

2) 非イオン系; エマルゲン210 (ポリオキシエチレンセチルエーテル), エマルゲン420 (ポリオキシエチレンオレイルエーテル), ノイゲンET143, ノイゲンXY400 (ポリオキシエチレンラウリルエーテル), ノイゲンEA126 (ポリオキシエチレンアルキルフェニールエーテル), ノイゲンEA130T (ポリオキシエチレンノニルフェニールエーテル)

3. 試験および結果

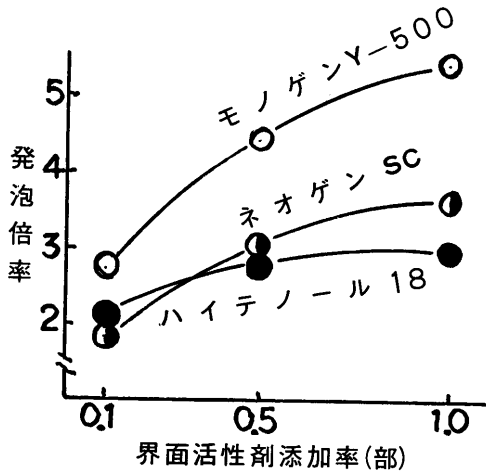
3.1 基礎試験

まず、供試界面活性剤について、その添加率や充填剤、水などの配合率を変えて実験的に発泡させ、それぞれの要因が発泡倍率や泡の安定性におよぼす影響について検討し、適当な界面活性剤の種類や製糊条件を選定する基礎資料とした。

界面活性剤添加率0.1~2.0部, 充填剤5~20部, 水の配合0~20部と変えて、ラテン方格法でそれぞれ組合せを決め試験を実施した。

発泡は、所定配合糊液約100mlをポリ容器に入れ、ポータブルミキサー (ダルトンDS - 88M, 靖和電気K.K.) で15分間かくはんすることとし、発泡倍率は次式により算出した。

$$\text{発泡倍率} = \frac{\text{発泡前の糊液 } 100\text{mlの重量}}{\text{発泡後の糊液 } 100\text{mlの重量}}$$



第1図 界面活性剤添加率と発泡倍率（アニオン系）

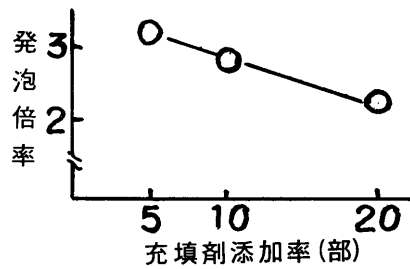
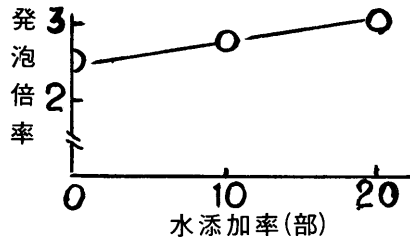
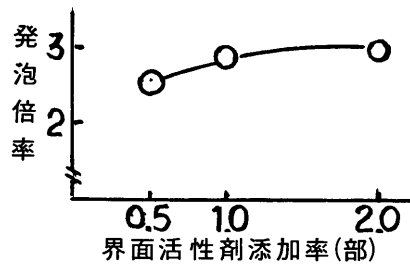
また、発泡後の糊液の安定性は、静置状態で泡の消滅状況や二層に分離する速さ、程度を観察し判定した。

アニオン系界面活性剤の場合、第1図に示すように界面活性剤の種類と添加率に有意差が認められ、3種の内ではモノゲン Y - 500が最も高い発泡倍率を示した。水や充填剤添加の影響は本試験の範囲内では認められなかった。

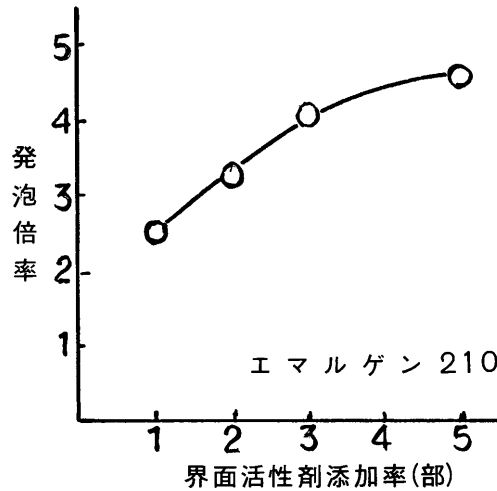
非イオン系界面活性剤の場合、供試した6種間では、発泡倍率にほとんど差が認められず、界面活性剤の添加率や水、充填剤の配合率には有意差が認められ、水の配合量が多い程発泡倍率が増加し、充填剤の配合量が多い程低下する傾向を示した（第2図）。

アニオン系と非イオン系を比べると、発泡倍率ではアニオン系の方が勝る。第3図は、非イオン系の中でも比較的発泡倍率の高いエマルゲン210についての添加量と発泡倍率との関係を示したものである。非イオン系でも添加量を多くすれば発泡倍率は高くなる。しかし、3部添加した場合でも、モノゲン Y - 500（アニオン系）の0.5部添加と同程度の発泡倍率である。

発泡後の糊液の安定性は、アニオン系の界面活性剤より非イオン系の方が良く、また、発泡倍率が高い物程安定性の悪くなる傾向が認められた。アニオン系で発泡した場合には、泡の径の大小が目立ち、不均質であるが、非イオン系の場合には、比較的均質な泡が得



第2図 製糊条件と発泡倍率（非イオン系）



第3図 界面活性剤添加率と発泡倍率

られる。また、水の添加量が多くなると、発泡倍率は増加するが、二層に分離し易くなる。逆に充填剤を添加すると倍率は下がるが二層分離しにくい傾向が認

められた。

非イオン系界面活性剤として、芳香族系（ノイゲン EA126など）と高級アルコール系（エマルゲン210など）の2種を供試したが、フェノール樹脂に対する溶解性あるいは分散性は、前者の方が良く、後者では、あらかじめ少量の温水あるいはメタノールなどで溶解した後フェノール樹脂に添加する必要がある。しかし、泡の安定性では後者の方がやすすぐれているようであった。

3.2 装置試験

発泡糊液をグルースプレッターで連続的に単板に塗布する一連の操作を考えた場合、短時間に適当な発泡状態が得られ、プレッター内で少なくとも2時間以上安定した発泡状態を保ち、最終的にJASに合格する接着力を示すことが必要条件である。

ここでは、前項の試験結果から、安定性に欠けるが、最も高い発泡倍率を示したアニオン系のモノゲン Y-500（第一工業製薬K.K.製）と発泡倍率はやや低い、安定性の良い非イオン系のエマルゲン210（花王石鹼K.K.製）の2種の界面活性剤を供試し、試験用のグルーミキサーおよびグルースプレッターによる製糊試験と塗布試験を行い、あわせて、微量塗布が仮接着性や接着力などにおよぼす影響について検討した。

3.2.1 製糊

十分な発泡糊液を得るためには、用いる界面活性剤の種類もさることながら糊液を調製する際のグルーミキサーの構造も重要であり、出来るだけ短時間で所定の発泡糊液の調製出来る装置が望ましい。

本試験で用いた混合機を写真1、写真2に示す。第4図は、混合機別にかくはん時間と発泡倍率の関係を示したものである。用いた混合機は、いずれも特に発泡製糊用の装置ではないが、万能かくはん機では、写真1のような2本のかくはん翼が、空気をかき込むようなかくはんをするので、発泡製糊が可能であり、モノゲン Y-500、エマルゲン210ともに、30分間でほぼ倍率が平衡に達している。一方、試験用グルーミキサー（写真2）は、固一液の混合だけを目的としたかく



写真1 万能かくはん機



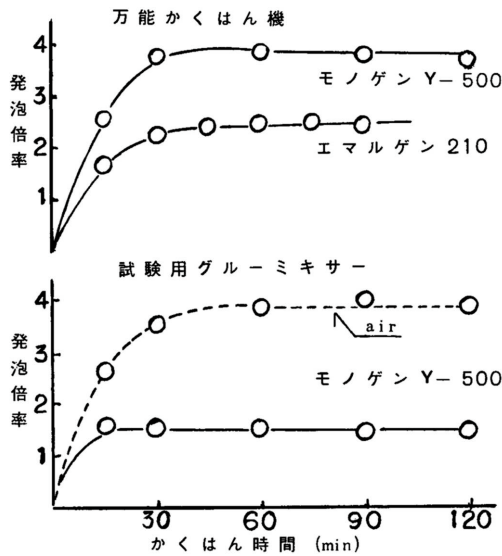
写真2 試験用グルーミキサー

はん機構の装置であるため、このままではほとんど発泡しない。しかし、コンプレッサーで空気を送り込んでかくはんすると（第4図の点線）万能かくはん機の場合と同様、30分間で基礎試験とほぼ同程度の発泡倍率が得られた。

3.2.2 塗布

供試界面活性剤（モノゲン Y-500、エマルゲン 210）で発泡したフェノール樹脂のプレッター内での安定性について検討した。

試験には、試験用小型プレッター（塗布有効巾

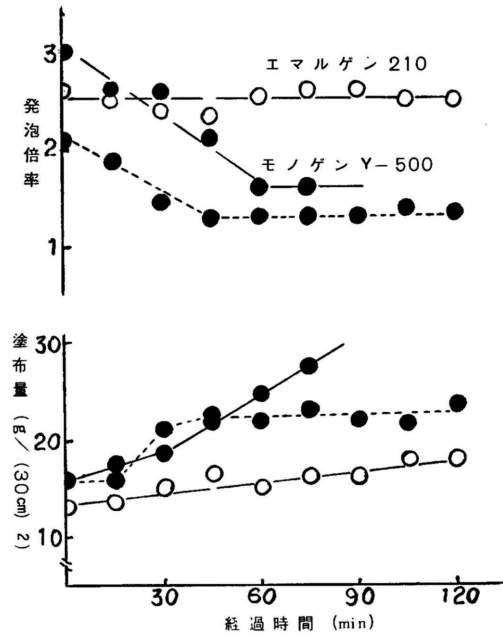


第4図 かくはん時間と発泡倍率

400mm、塗布ロール；ニトリルゴム，24山/in，深さ0.25mm，送り速度；12.5~50m/min)を用い，これに，所定発泡糊液1kgを入れ，塗布開始時に，塗布量が $15g / (30cm)^2$ 以下になるようロール間隔を調整，途中で糊液の補給することなく経時的に発泡倍率と塗布量を測定した。なお，塗布量測定には， $30 \times 30cm$ ，厚さ2.4mmのラワン・ロータリー単板を使用。また，糊液の調製は万能かくはん機を用い，フェノール樹脂100部に対し，充填剤10部，水10部，界面活性剤は発泡倍率が3倍程度になるようモノゲンY-500で0.5部，エマルゲン210では1.0部添加して調製した。

測定結果を第5図に示す。実験室的にも安定性の悪かったモノゲンY-500で発泡した糊液は，時間の経過と共に発泡倍率が低下し，塗布量が増加した。図中，点線で示したのは，同一配合比で製糊時にかくはん時間を短かくし，発泡倍率を約2倍に押えてスプレッターに入れた場合であるが，この場合も発泡倍率を3倍にした場合と同様の傾向を示し，スプレッター内では，発泡が起らず，一方的に消泡してゆくようである。

一方，エマルゲン210で発泡した糊液では，発泡倍率の変化はほとんど認められず，塗布量の変化も僅か



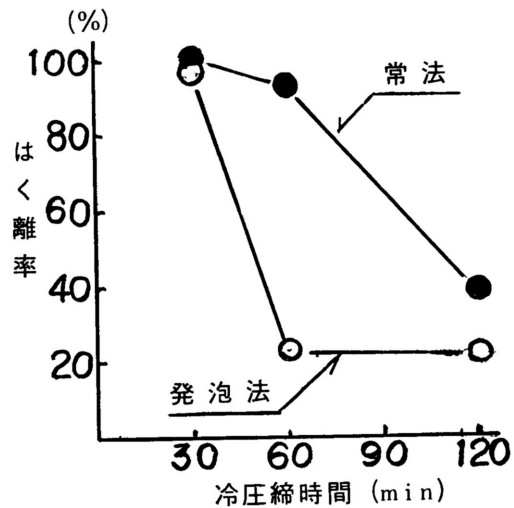
第5図 スプレッター内での発泡倍率，塗布量の経時変化

であった。

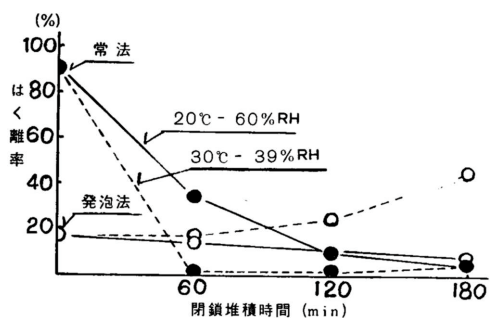
3.2.3 仮接着

現在，合板の製造には，接着剤を塗布，堆積（閉鎖堆積）後，冷圧を経て熱圧する方法が一般に採られており，冷圧締後の仮接着の良し悪しが，合板の生産能率を左右する重要な因子となっている。

仮接着性に影響する要因にはいろいろあるが，ここ



第6図 冷圧締時間と仮接着



第7図 閉鎖堆積時間と仮接着

では、閉鎖堆積時のふいん気温度、および冷圧時間を取り上げ、常法と発泡法とを比較検討した。

供試した発泡糊液は、エマルゲン210を用いたもので、配合比は前項(3.2.2)と同様である。

常法による糊液は、フェノール樹脂100部に対し充填剤10部配合。塗布量は、発泡法で14g/(30cm)²、常法では26g/(30cm)²、塗布は試験用グレースプレッターによった。用いた単板は、中心ラワン(2.4mm厚)、表裏シナ(0.9mm厚)のロータリー単板(30×30cm)で、含水率はいずれも7~8%である。

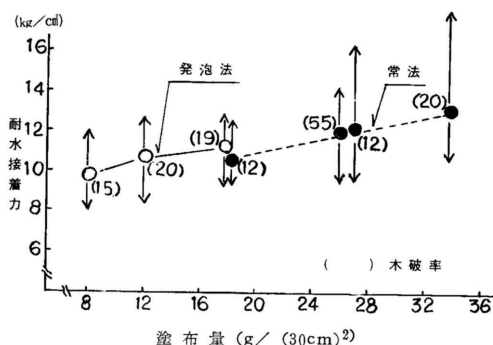
接着剤塗布後、直ちに所定時間冷圧縮(10kg/cm²)し冷圧開放30分経過後ははくり率の測定結果を第6図に示す。また、接着剤を塗布し、直ちに20, 60%RHおよび30, 39%RHの恒温室で所定時間閉鎖堆積後、10kg/cm²で60分冷圧、冷圧開放30分経過後ははくり率を第7図に示す。なお、はくり率は冷圧開放30分後の試料の四辺のはくり線長を、四辺の全長で除して求めたものである。

第6図によれば、発泡法は常法より短かい冷圧時間でははくり率が低下しており、塗布直後の仮接着性は、塗布量の多い常法より塗布量の少ない発泡法の方が良いことが認められる。また、第7図によれば、ある程度の閉鎖堆積時間を置くと、常法では仮接着性が良くなる。特に、堆積時の環境温度が高いと、この傾向は顕著である。一方発泡法では、堆積時間2時間程度までははくり率に変化が無いが、堆積時の温度が高い場合、長時間堆積すると仮接着性の悪化する傾向が認められ、塗布量が少なくなると前硬化し易くなるも

のと考えられる。

3.2.4 接着力

第8図に塗布量と耐水接着力との関係を示す。合板の製造条件は、10kg/cm²、135, 4分であり、製糊条件、単板構成は、3.2.3項と同様である。塗布量は、用いる糊液(塗布量18g/(30cm)²以上は常法、以下はエマルゲン210で発泡した糊液)と、スプレッターロールの間隔を変えることによって調節した。接着力は、JAS1類普通合板規格に準じて測定した。



第8図 塗布量と耐水接着力

第1表 閉鎖堆積時間と耐水接着力 (kg/cm²)

製糊法 堆積条件 堆積時間(hr)	製糊法			
	発泡法		常法	
	20°C 60%RH	30°C 39%RH	20°C 60%RH	30°C 39%RH
0	11.85 (24)	10.01 (8)	13.59 (68)	10.60 (15)
1	10.17 (19)	11.00 (27)	12.93 (95)	11.37 (47)
2	11.62 (27)	9.93 (8)	13.08 (41)	12.36 (72)
3	10.73 (18)	9.68 (7)	13.02 (53)	12.22 (38)
4	10.35 (22)	9.62 (14)	13.76 (48)	12.76 (63)
5	12.59 (47)	10.41 (23)	12.09 (38)	13.28 (52)

注 () 木破率

図から明らかなように、塗布量が少なくなると耐水接着力が若干低下する傾向が認められた。

第1表に閉鎖堆積時間、堆積時の温度を変えた場合の発泡法と常法の合板の強度を示した。供試した合板は3.2.3項の仮接着性の試験を行った際、同時に一部熱圧したものである。発泡法の場合、30で2時間以上堆積すると仮接着性が悪化し、前硬化の起ってい

ることが推定されたが、接着力には5時間堆積してもほとんど影響が認められない。しかし、堆積時の温度が20 の場合より30 の方が若干接着力は低めであった。

3.3 工場試験

前項までの試験結果に基づき、当場合板工場において発泡増量法による実大規模の合板製造試験を実施した。供試単板は、92×182cm、厚さ0.9mmのシナ（表裏）、及び、2.4mm厚さのラワン（中芯）単板である。また、供試糊液は、配合比をフェノール樹脂100部に対し、充填剤10部、水10部、界面活性剤にはエマルゲン210を用い、添加量はスプレッターに併置されているグルーミキサーの効率を考慮して3.5部とやや多目にした。目標発泡倍率は3.5倍、塗布量13g/(30cm)²を予定した。

発泡倍率及び塗布量の実測値並びにそれぞれの経時変化を第2表に示す。また、第3表には気泡粒子径分布の経時変化を示したが、これは経時的に採取した試料の顕微鏡写真から島津顕微鏡用粒度分布解析装置（SF-10型）によって印画紙上に現像された気泡粒子の投影図約200個について粒子径を測定し算出したものである。

第2表 発泡倍率と塗布量の経時変化

経過時間 (min)	0	5	15	25	35
発泡倍率	3.47	2.53	2.20	2.16	1.82
塗布量(g/(30cm) ²)	—	13.05	13.95	14.62	15.30

第3表 気泡粒子径分布の経時変化

粒径 (mm)	経過時間 (min)				
	0	5	15	25	35
~0.054	76.0	52.7	74.4	87.8	96.2
0.054~0.127	18.5	32.8	23.3	9.6	3.8
0.127~0.162	4.5	10.8	1.5	2.6	
0.162~0.193	0.5	2.2	0.8		
0.193~0.219	0.5	1.5			

試験用グレースプレッターで塗布した際には、エマルゲン210で発泡した糊液の安定性はかなり良いものであった（第5図）。しかし、第2表に示すように実大規模の装置では、35分間で発泡倍率が3.47倍から1.82倍に低下し、塗布量も経時的に増加している。これは、試験用スプレッターの塗布ロールの周速が、単板送り速度で12.5m/minであるのに対し、実装置では70~100m/minと速いため、実装置では短時間に気泡

が破壊されたものと考えられる。このことは、第3表の気泡粒子径分布の経時変化からも裏づけられる。5分経過後に観察された気泡径は0.219mm以下で、0.054mm以上が47%を占めたが、時間の経過とともに径の大きな気泡は減少し、35分後には0.127mm以下で0.054mm以上は4%となった。このように、製糊時に生成される小粒径の気泡はスプレッター内でも安定であるが、粒径の大きなものは破壊され易く、発泡倍率低下の原因になったものと思われる。

当試験による合板の接着力は、常態で平均値15.1kg/cm²（最大値18.9kg/cm²、最小値10.8kg/cm²）、木破率55%、煮沸繰返しでは平均値13.5kg/cm²（最大値16.40kg/cm²、最小値8.5kg/cm²）、木破率55.0%と、常、耐水共に一応JAS1類に合格する接着力が得られた。なお、合板製造条件は、塗布量13~15g/(30cm)²、冷圧締10kg/cm²、60min、熱圧締14、10kg/cm²、4minで行った。

また、フェノール樹脂接着剤の欠点である仕込単板の仮接着性、シミダシによる表面汚染の問題があるが、塗布量を少なくした発泡法では解圧後の仮接着は良好で作業に支障を与えることなく、また、シミダシはほとんど認められなかった。

4.まとめ

以上、フェノール樹脂接着剤の発泡増量法について検討した結果、供試した市販のアニオン系界面活性剤と非イオン系界面活性剤を比較すると、発泡倍率ではアニオン系が勝るが、発泡した糊液の安定性の点では、非イオン系が優れることが認められた。

しかし、供試界面活性剤の中で起泡剤として最も良好であった非イオン系のポリオキシエチレンセチルエーテル（エマルゲン210）を用いた場合でも、実大規模のグレースプレッター内では、製糊時に生成される0.1mm以上の径の大きな気泡が破壊され、短時間に発泡倍率が低下した。塗布ロールの周速が速い実装置で安定した微量塗布を可能にするためには、気泡径の小さい、均質な発泡状態の得られる製糊方法の開発、あるいは気泡の機械的強度を高める適当な安定剤の併用などが必要と考えられた。

- 林産化学部 化学利用科 -
(原稿受理 昭51・7・15)