

酸硬化型接着剤による木質材料の変色汚染

平林 靖 李 春生^{*1} 峯村 伸哉^{*2}

Discoloration of Wood by Modified Vinyl Acetate Adhesive

YasushiHIRABAYASHI Chunsheng LI Nobuya MINEMURA

When wood is bonded with modified vinyl acetate adhesive, the glue layer often discolors to reddish brown. The discoloration is due to the acidic hardener and excessive heating. The extent of the discoloration varies with the wood species. As there are many varieties of this adhesive, it is necessary to select a moderate type and to bond at a good heating conditions .

Key words: discoloration, modified vinyl acetate adhesive, wood
変色, 変性酢酸ビニル樹脂系接着剤, 木材

変性酢酸ビニル樹脂系接着剤を用いて接着した場合 木材の接着層が赤褐色に変色することがある。硬化剤に含まれる酸および過度の加熱が変色の原因となることが分かった。樹種によっても変色の程度は異なる。この接着剤は種類が多いので、変色しやすい樹種を接着する場合には、適正な条件での加熱が必要である。

1. はじめに

木材の変色は、木質材料の価値を低下させる要因となり、その変色防止は、木材を利用する上での大きな課題である。変色はさまざまな要因で引き起こされるが、接着剤も変色の原因となることがある。例えば、アルカリ性のフェノール樹脂で接着した合板が、建築現場で屋外に放置され雨にあたると、表面が赤褐色になることがある。これはアルカリ汚染の一種で、接着層中のアルカリ性成分が雨水に溶解し、木材成分と反応して生じた変色汚染である。

VOC 対策として製造された変性酢酸ビニル樹脂系接着剤使用の高周波接着集材材について、接着層の変色が見られた。この接着剤は酸性下で硬化するタイプであることから、酸が変色にかかわっている可

能性が推定される。そこで、変性酢酸ビニル樹脂系接着剤を用いた場合の木材変色についての試験を行った。また、接着後、中和処理を施した場合の接着性能についての検証も行ったので、その結果を合わせて報告する。

2. 実験

2.1 供試材料

接着剤には二液型の変性酢酸ビニル樹脂系接着剤を使用した。配合は、主剤 100 部に対し硬化剤を 5 部とした。なお、硬化剤の主成分はアルミニウム水溶性塩で pH は 0.2、配合後の pH は 3.0、不揮発分は 54.4%であった。

変性酢酸ビニル樹脂系接着剤に塩化アルミニウ

ム、パラトルエンスルホン酸などのような酸を配合すると、耐水性の向上することが知られている¹⁾。比較のために塩化アルミニウム $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ を用いて pH の異なる水溶液を調製し、供試した。

木材に対する変色特性を調べるために、5mm 厚のシナノキ (*Tilia japonica* Simk.) 合板と、スギ (*Cryptomeria japonica* D. Don), トドマツ (*Abies sachalinensis* Fr. Schm), カラマツ (*Larix leptolepis* Gordon), ダフリカカラマツ (*Larix gmelinii* Kuzeneva) の 10mm 厚の乾燥材を使用した。

また、接着力試験のため、0.9 と 1.6mm 厚のシナノキ単板を用いた。

2.2 変色度の測定

供試木材の表面に接着剤を $127g/m^2$ 塗布した後、テフロンシートで被覆し、ホットプレスにはさみ、 $120 \sim 160$ で 1 ~ 5 分間加熱した。加熱後、室温まで冷却し、直読式の色差計 (スガ試験機 (株) 製 SM-6) を用い、明度指数 L^* およびクロマティックネス指数 a^* , b^* の値を測定した。そして接着剤塗布前の測色値を基準にして、以下の式によって E^*ab を算出し、変色度とした。

$$E^*ab = [(L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

比較のために、接着剤塗布後加熱せずに室温の暗所で硬化した材面 (Control) についても測色し変色度を算出した。Control 材面の変色度は 10 を示しているが、これは接着剤の塗布により表面が平滑になり、明度指数 L^* の変化が大きくなったためである。

また、2.8 ~ 8.3% の塩化アルミニウム水溶液をシナ合板の表面に $63g/m^2$ 塗布して同様の条件で加熱し変色度を測定した。

2.3 接着力の測定

シナノキ単板を用い、0.9-1.6-0.9mm 厚の 3 プライ構成の合板を作製した。製造条件は、塗布量 $200g/m^2$, 圧縮圧力 0.98MPa, プレス温度 120 , プレス時間 1 ~ 5 分とした。作成した試験体は合板の日本農林規格 (JAS) に従って、1 類浸せきはく離試験および引っ張りせん断試験 (常態試験, 煮沸繰り返し試験) を行った。なお一部の試験片については酸を中和するためにアンモニア雰囲気中に 2 日間放置後、供試した。

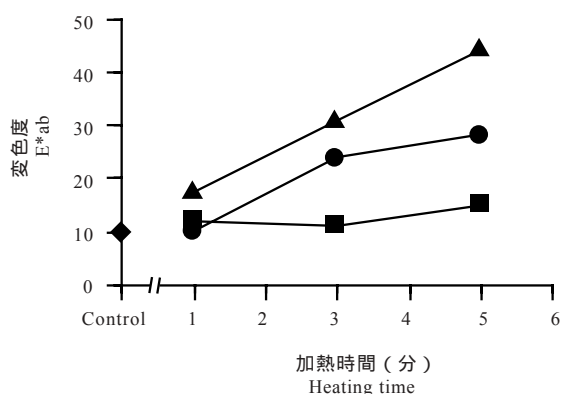
3. 試験結果

3.1 変色度

第 1 図に、接着剤をシナノキ合板の表面に塗布し、各種条件で加熱した後の変色度を示した。接着剤を塗布した直後の材面は、水分が多く粘着性があり測色できないため、塗布前の材色を基準にした。

比較のために、接着剤塗布後加熱せずに室温の暗所で硬化した材面 (Control) についても測色し変色度を算出した。Control 材面の変色度は 10 を示しているが、これは接着剤の塗布により表面が平滑になり、明度指数 L^* の変化が大きくなったためである。

加熱による変色をみると、図から明らかなように、加熱時の温度が低く時間も短かければ、未加熱材面

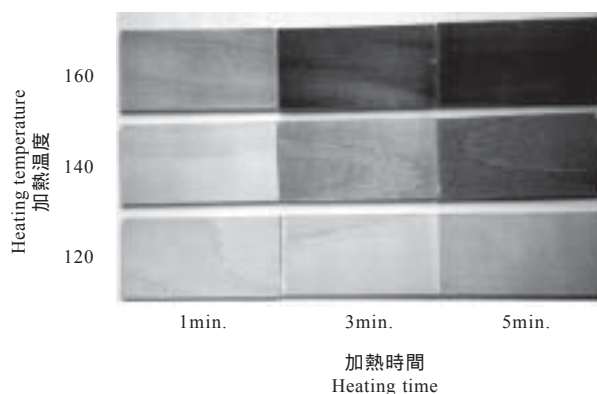


第 1 図 シナノキに対する変性酢酸ビニル樹脂系接着剤の加熱変色

凡例) △: 加熱温度 120, ●: 加熱温度 140, ■: 加熱温度 160, ○: Control (室温で硬化)

Fig. 1. Discoloration of basswood (*Tilia japonica*) coated with modified vinyl acetate adhesive at heating.

Legend) △: Heating temperature 120, ●: Heating temperature 140, ■: Heating temperature 160, ○: Control (It has cured at room temperature.)



第 2 図 シナノキに対する変性酢酸ビニル樹脂系接着剤の加熱変色

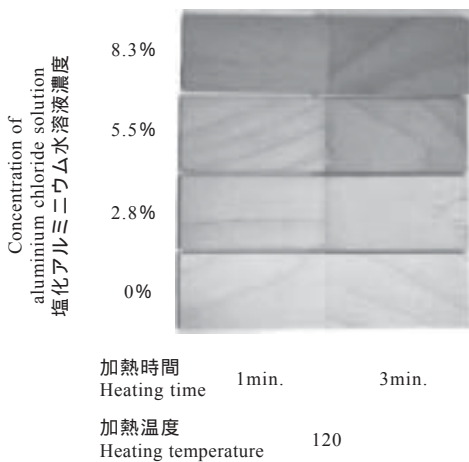
Fig. 2. Discoloration of basswood (*T. japonica*) coated with modified vinyl acetate adhesive at heating.

第1表 供試塩化アルミニウム水溶液の濃度とpH
Table 1. Concentration and pH of the tested aluminium chloride solution.

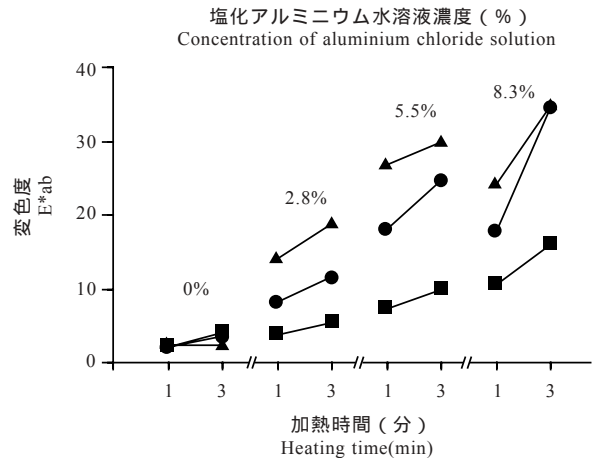
%(w/w)	2.8	5.5	8.3
pH	3.0	2.7	2.4

の変色度と同じであるが、加熱温度が高くなり、加熱時間も長くなると、変色が大きくなる。変色の方向は、a* (緑方向 < 0 < 赤方向), b* (青方向 < 0 < 黄方向) が共に大きくなる方向、すなわち茶褐色の方向であった (第2図)。

接着剤の硬化剤は強酸性であり、所定量の硬化剤配合後のpHは3.0である。そこで硬化剤を塩化アルミニウムと想定して、第1表に示すようにpHが2.4~3.0となる3種類の塩化アルミニウム水溶液を調製し、上記試験で塗布した接着剤量の揮発分にほぼ相当する量をシナノキ合板の表面に塗布し、加熱して色の变化をみた。なお変色度は、塩化アルミニウム溶液を塗布する前の材色を基準にして算出した。結果を第3, 4図に示したが、pHが低く、加熱時間が長く、加熱温度が高いほど変色が大きくなることわかる。変色の方向を把握するために塗布量を変えて傾向を確かめたところ、塩化アルミニウムの塗布量が少なく、加熱温度が低い場合は赤色方向であった。しかし塗布量が多く、加熱温度が高く、加熱時間が長くなるに従い、黒色方向に変わり、熱に



第3図 塩化アルミニウム溶液を添着したシナノキの加熱変色
Fig. 3. Discoloration of basswood (*T. japonica*) coated with aluminium chloride solution at heating.



第4図 塩化アルミニウム溶液を添着したシナノキの加熱変色

凡例) : 加熱温度 120 , : 加熱温度 140 , : 加熱温度 160
Fig. 4. Discoloration of basswood (*T. japonica*) coated with aluminium chloride solution at heating.
Legend) : 120 , : Heating temperature 140 , : Heating temperature 160 .

よる分解が進んでいると推定された。

このことから酸硬化剤を使用する変性酢酸ビニル樹脂系接着剤の加熱接着では、酸が変色を引き起こす原因になり得ることがわかる。pH3.0は供試接着剤のpHと同じであるが、使用時に硬化剤を多く入れた場合はpHがさらに低下することになり、加熱時に変色する可能性が増す。したがって硬化剤の配合量は最少限度にしなければならないといえる。

つぎに4種類の樹種について接着剤塗布による変色試験を行った。結果を第2表および第5図に示した。変色度は、接着剤を塗布する前の材色を基準とした。Control材面の変色度を樹種別に比較すると、カラマツは変色度20.5となっており、これ以外の樹種が変色度10前後であるのに比較して際立って高い。この材面の色をみると黄変していた。カラマツに多く含まれる抽出成分の一つにタキシホリンがあるが、この水溶液を酸性にしてみると黄変したことから、黄変の原因の一つは、このような抽出成分に起因すると推定される。

つぎに加熱に伴う変色をみると、いずれの樹種も加熱時間が長いと変色が大きくなっている。120 - 1分の加熱と比較すると、カラマツとスギの変化が大きく、トドマツが小さい。供試接着剤のみを容器に入れて加熱すると茶褐色になることから、加熱変色には、接着剤自身が酸による縮重合などで着色物

第2表 樹種別の変性酢酸ビニル樹脂系接着剤の加熱変色

Table 2. Discoloration of various woods coated with modified vinyl acetate adhesive at heating.

樹種 Species	変色度 ΔE^*_{ab}		
	常温 Room temperature	120	
		1分 1min.	3分 3min.
スギ <i>Cryptomeria japonica</i>	9.1	16.5	19.9
トドマツ <i>Abies sachalinensis</i>	10.4	7.8	12.5
カラマツ <i>Larix leptolepis</i>	20.5	18.7	24.5
ダフリカカラマツ <i>Larix gmelinii</i>	12.7	12.3	17.3

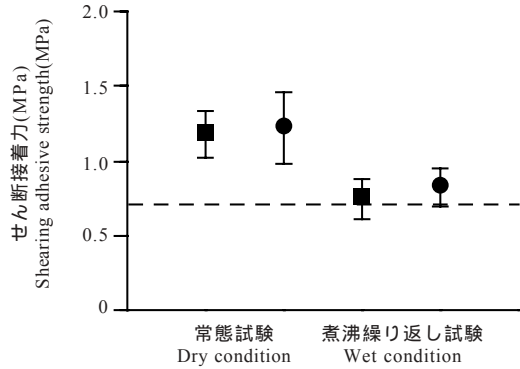
注) 変色度は、接着剤塗布前の材色を基準とした。
Legend) The discoloration values were based on each wood color before the adhesive was spread.



第5図 樹種別の変性酢酸ビニル樹脂系接着剤の加熱変色

Fig. 5. Discoloration of various woods coated with modified vinyl acetate adhesive at heating.

質を生成することが大きくかかわっていると考えられる。このほかに木材成分が酸で縮重合して着色することや、さらには木材成分と接着剤成分とが反応して着色物質を生成することなどのかわりも考えられる。カラマツやスギには、多くのフェノール性抽出成分の存在が知られており²⁾、加熱時の両樹種の変色には、木材成分の着色が大きくかかわっていると推測される。加熱は水分を蒸散させ酸の濃度を高めることにつながる。酸による木材の変色は



第6図 合板の日本農林規格による接着力試験

凡例) アンモニア処理の有無: \blacksquare :有, \bullet :無
線は標準偏差を示す
点線はシナ合板接着力試験基準値(0.7MPa)

Fig. 6. Adhesive strength of plywood by JAS method.

Legend) Preliminary leaving of test piece in ammonium gas: \blacksquare : treated, \bullet : Untreated
Bars show the standard deviation.
Dotted line shows Standard value of shearing adhesive strength for *Tilia* sp. (0.7MPa).

pH1.5で急激に進行する³⁾とされており、加熱時間が長くなるとそれだけ変色につながる反応も進むと考えられる。変色しやすい材の接着では、加熱を最少限度に抑えなければならないといえる。

3.2 接着力

シナノキ単板を使用した合板作製では、製造時にパンクのような障害は認められなかった。合板のJASに規定される1類浸せきはく離試験を行った結果、120で3分加熱した試験片は、接着層のはく離が認められず、所定の基準に合格した。また、引っ張りせん断試験も常態試験、煮沸繰り返し試験とも、所定の基準に合格した(第6図)。

なお、製造後の合板接着層の酸性を中和すればさらに接着性能が向上する可能性もあると考え、試験片をアンモニア雰囲気中に2日間放置してから試験を行ったところ、アンモニア雰囲気中に放置しなかったものと比べて、常態試験、耐水試験ともせん断接着強さの平均値が僅かに高くなる傾向が認められた。このことから、接着性能を向上するための中和処理方法について検討することも今後の課題であると考えられた。

4. まとめ

酸硬化型の変性酢酸ビニル樹脂系接着剤が加熱条件、硬化剤の酸、樹種が変色に及ぼす影響を知るた

めの試験を行った。実験では加熱温度を明確に把握するためにホットプレスを使用した。この接着剤は、配合する硬化剤の量が多すぎたり、加熱温度が高かったり、加熱時間が長かったりすると変色が生ずるために、高周波装置による接着においても同様の変色が生ずるものと考えられた。また樹種によって変色の程度は異なることや、加熱しなくても変色する樹種のあることもわかった。

酸硬化型の変性酢酸ビニル系接着剤は、樹種、使用条件等を考慮し、適正な接着剤を選択し、必要な接着力が得られる最少限度の条件で加熱することが重要であるといえる。

文 献

- 1) 山口章三郎：“接着・粘着の事典”，朝倉書店，p. 80(1986)
- 2) 今村博之ほか：“木材利用の化学”，共立出版株式会社，p. 381-390(1983)
- 3) 武南勝美：木材学会誌，11(2)，41-46(1965)

- 技術部 合板科 -

- * 1:中国林業科学研究院木材工業研究所 -

- * 2:前 JICA 専門家 -

(原稿受理：04.12.28)