

フェノール樹脂接着剤の硬化について

中 村 史 門

1. はじめに

McBainが述べているように、良好な接着をうるための基本的条件としては、(1)接着剤が被着材の表面を濡らすこと、(2)接着剤が接着層において溶媒の蒸発、冷却あるいは化学変化などによって固化すること、(3)固化した接着剤が接着の過程において発生した内部応力を緩和するために、適当な変形性を有すること、の3条件を満足せしめると同時に、(4)接着耐久性を保有すること、すなわち接着されて一体となっている状態を永く維持し、しかも外力が加わっても接着層から破断しないこと、などが必要になってくる。これらの条件は相互に関連しあうものであるが、条件に対する機作が明確にされることは、接着理論の発展に役立つのみならず、被着材に適した接着剤および接着操作の選定にあたって大きな指針を与える基礎となる。

最近、とくに界面化学的手法による研究が木材の接着についても多くおこなわれるようになってきているが、接着の一大条件である“固化”という問題のみをとり上げてみても、いまだ未解決のまま不明確な点が非常に多く残されている。したがって、木材の接着について考究するにあたっては、接着の固化の程度、すなわちホルムアルデヒド系樹脂における接着剤の硬化度と接着条件および接着強度との関連性を把握することは大きな意義を有するといえよう。

従来、木材接着製品に対しておこなわれてきているせん断接着力試験などは、いわば間接的に接着層の凝集力、界面凝集力(分子間引力、化学的結合あるいは機械的結合)を測定する方法であるが、当然のことながら、木材自体の強度的性質を含んだものとなる。したがって、被着材である単板の品質あるいはラミナの表面状態の影響、接着剤の性質、接着操作などの多くの要因を包含したものであり、各要因の影響度を明確にすることが困難であるのは当然といえよう。

ここで接着層の凝集力を示す一指標として、樹脂接着剤の硬化度を把握できるならば、適正なる接着条件の選定、木材の抽出成分の影響など、個々の因子の役割りを明確にしうる可能性があり、これらからの結果は接着条件の緩和、アフター・キュアーの可能性を検討するにあたっての有益な資料とすることができよう。

さらに難燃処理材、防腐処理材あるいはWPCなどの特殊処理材の接着に際して、使用薬剤の硬化に与える影響を明らかにすることができれば、これらに対して適正な接着剤の選定および接着操作を検討するための重要な資料とすることも可能になる。

しかし、実際問題としてわずか数ミクロン単位の接着層から分析用試料を得ることがむずかしいために、接着層に存在する樹脂の硬化度を直接測定した例はほとんど見当たらないが、最近カナダの林産試験場において紫外線吸収スペクトル法(以下UVスペクトル法と略記する)によりフェノール樹脂接着剤の硬化度を直接測定した報告がみうけられたので、関連文献の紹介とともにUVスペクトル法に関して追試験をおこなった結果をあわせて付記し参考に供したい。

2. ホルムアルデヒド系樹脂の硬化度測定法について

ホルムアルデヒド系樹脂の硬化度については積層材料や成形材料に対する研究が進んでおり、品質管理の面においても利用されている。

樹脂の硬化度は、機械的性質、熱的性質、電気的性質、粘弾性的性質などの変化を測定する方法、あるいは樹脂の特定成分の変化を化学的に測定して硬化の状腰を判定する方法などで判定されている。

たとえば、成形品の熱時の剛性を測定する熱剛性試験法¹⁾、機械的振動法²⁾によって硬化樹脂の弾性率を測定する方法、また超音波減衰率³⁾による方法、この

方法は一部金属接着について非破壊試験法として接着強度の試験に利用されている。

また高分子の溶解性はその分子量に依存するということから、各種の溶剤に対する溶解性で硬化度を表示する方法も多数提案されている。たとえば英国規格においては、ユリア・ホルムアルデヒド樹脂成形材料の硬化度を、1%硫酸水溶液で10分間煮沸することによって判定しており、同じくフェノール・ホルムアルデヒド樹脂については、アセトンによる6時間の抽出試験が推奨されている。また、Chang⁴⁾らはフェノール樹脂積層板製造用のプリプレグ中の樹脂の硬化度を表示するために、樹脂濃度を4%に規整したアセトン抽出液25m lに蒸留水を加えて、白濁するまでに要した蒸留水のm l数をもって硬化度を示す指標としている。さらに、Reed⁵⁾らはこの方法を発展させて、同じように4%の樹脂を含んだアセトン抽出溶液の赤外線吸収スペクトルを測定し、12.2 μ および13.25 μ の波長における吸光度の差で硬化度を示している。

また、Brown⁶⁾らはフェノール樹脂プリプレグを全反射法により赤外線吸収スペクトルを測定し、フェノール樹脂のメチロール基にもとづく9.8~10 μ の波長における吸収とメレン基による12.2 μ 上の吸収との吸光度比(IRPI)をもって硬化度を表示することを提案している。

メラミン・ホルムアルデヒド系樹脂については、Wohnsiedler⁷⁾が樹脂の硬化反応過程で生成してくる縮合水を定量する方法について報告している。メラミン樹脂については中島⁸⁾の優れた研究がある。彼は樹脂の硬化の進行がメレン結合の増加、すなわちメチロール基が減少するという現象に着目し、C-Stageにおけるメラミン樹脂積層板中の残存メチロール基を、希酸でホルムアルデヒドとして溶出させて定量する方法について検討を加え、さらに、この方法によって測定した硬化度と、従来から用いられていた他種硬化度測定法、すなわち熱間かたさ転移点法、熱天秤法、示差熱分析法および硬化樹脂中のメチレン結合量の定量法などによる結果との関係をも検討し、両者間に相関関係が成り立つことをみだしてあり、このメチロール基定量による方法が硬化測定法の手段となりうるこ

とを確認している。

3. 木材用接着剤の硬化について

前述したように、木材接着製品の接着強度は界面および接着層自体の凝集力ならびに木材自体の強度を包含した数値で表示されることが多く、接着剤の硬化度と接着強度との関連性を追求する必要性は多くの研究者によって認められているが、試料採取の点のみにおいても困難を伴うなどの理由により、間接的な方法により推定するにとどまっている。しかし、とくに接着剤の硬化度と接着力の関連性を明らかにすることを意図した研究例を次に記載する。なお、カナダ林産試験場のChowら^{9)~12)}は接着層での接着剤の硬化度を直接測定することを目的として精力的な研究を進めているが、著者も破らの報告をもとにして追試験をおこなったため、UVスペクトル法による結果については詳述する。

3.1 樹脂接着剤の硬化度と接着強度に関する報告

Olsonら¹³⁾は間接的ではあるが、接着剤の硬化度と合板接着強度との関連性についての研究をおこなっている。すなわち合板製造と同一条件で硬化させた5種類の接着剤の水抽出率によ¹⁾硬化度を表示する一方、イエロー・バーチ単板を用いて各種熱圧条件で3プライ合板を製造し、さらに程々の条件のもとで36カ月暴露後、約90%の木破率を維持するために必要な最小硬化度を示したものである。その結果によると、中温硬化型フェノール樹脂接着剤(硬化剤使用)を用いた合板を260c, 65%R.H.および70, 65%R.H.の環境のもとに暴露した場合は50%、室温水中に連続暴露した場合60%、室温中に2日間浸漬後、26, 30%R.H.の条件で12日間乾燥する処理をくり返した場合には80%の硬化度を得るような熱圧条件を選定する必要があることを示しているが、暴露条件によって必要最小硬化度の異なることを示した興味ある報告の一つである。

また最近、Pillar¹⁴⁾は、木片に塗布したレゾルシノール樹脂接着剤が溶液状態からゴム状態を経てガラス状態に転移して硬化していく過程を振動法によって追跡すると同時に、ラップジョイントしたカエデ材の接

着強度を測定し、接着剤をガラス転移点まで硬化せしめた際に最大の接着強度を示すことを報告している。

上記、OlsonおよびPillarらの研究は、接着剤の硬化度のもつ意義を明らかにしようとした数少ない報告の一つであるが、残念ながら接着層における硬化度の変化を検討したものではない。

3.2 UVスペクトル法による硬化度測定法

1967年以来カナダ林産試験場のChowらは、UVスペクトル法によって合板用水溶性フェノール樹脂接着剤の接着層における硬化度を直接かつ迅速に測定する方法について研究をおこなってきている。

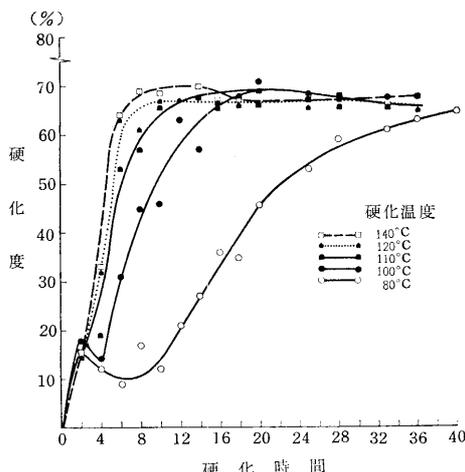
すなわち、硬化樹脂の冷水抽出量より硬化度を測定する一方、冷水抽出物のUVスペクトルを測定し、特性波長である287m μ と302m μ 上の吸収極大の吸光度比と冷水抽出率とが直線関係にあることを見出して、小試料による樹脂の硬化度が測定可能であるものと報告している。

さらに、彼らは樹脂の硬化度におよぼす硬化温度および時間の影響について検討したのち、各種熱圧条件で製造したフェノール樹脂合板の接着層から分析用試料を採取して、UVスペクトル法によって測定した硬化度と合板の引張せん断接着強度との関係について検討を加え、接着層における樹脂の硬化に対し硬化温度の影響が非常に大きいこと、また十分なる接着強度を得るためには最低65%の硬化度が供試樹脂接着剤の場合に必要なことなどを明らかにしている。

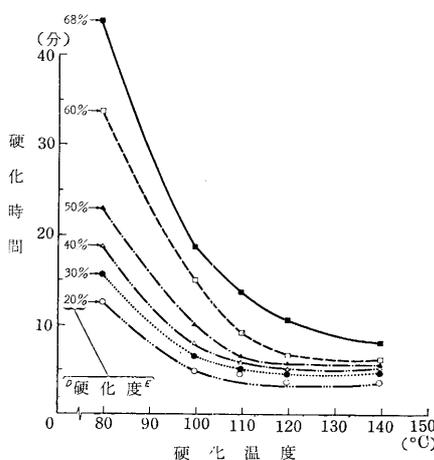
たとえば、各種熱圧条件で製造した合板の接着層における樹脂の硬化度は第1図に示すとおりであり、これらの結果より、所定硬化度に達するに必要な温度、時間の関係を求めている。(第2図参照)

また硬化度と接着強度との関係についても検討を加えており、UVスペクトル法によって測定した硬化度と、ダグラス・ファー3プライ合板の接着力および木破率との関係について第3図のような結果をえている。なお、接着力はカナダ規格(CSA 0-121)にもとづいて、常態および冷水浸漬引張りせん断試験により測定している。

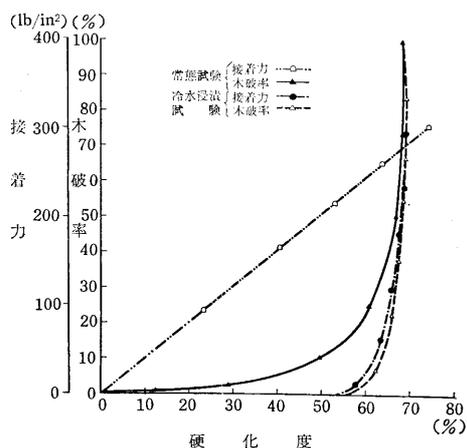
ChowらによるUVスペクトルによる硬化度測定法の基本的な考え方としては、まず硬化度を樹脂の冷水



第1図 合板の接着層での接着剤の硬化度

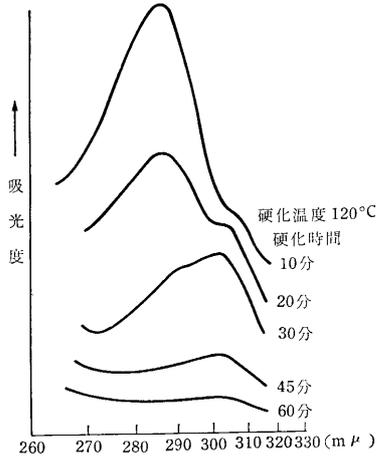


第2図 硬化条件と硬化度との関係



第3図 硬化度と合板接着力との関係

抽出率で表示すること、および冷水抽出物の特性吸光度比が抽出率と直線関係にあることをもとにしている。すなわち、熱硬化性樹脂の分子量は熱硬化反応によって巨大化されること、および高分子物の溶剤に対する溶解性はその分子量に依存すること、また芳香族化合物のベンゼン核が非結合電子や電子をもつ基によって置換されると、ベンゼン核の260m μ 附近にお



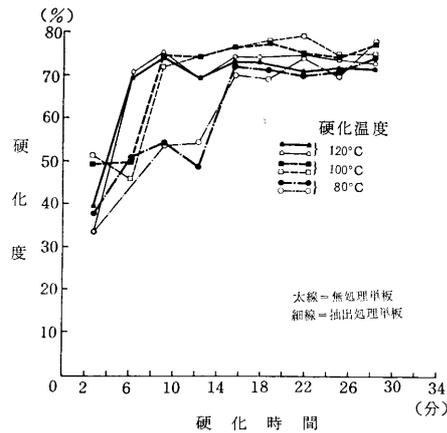
第4図 硬化樹脂抽出物のUVスペクトル

るUV吸収、すなわち、B-バンドが長波長側へ移動し、吸収強度が大きくなることに着目しているものである。

したがって、第4図に示されるような硬化樹脂の冷水抽出物のUVスペクトルにおいて、302m μ に吸収を示す物質は287m μ 上に吸収を示すものより高分子化したもの、すなわち硬化度の高いものと仮定し、また両波長の吸光度比と冷水抽出率とが直線関係にあることを見出し、UVスペクトル法によって樹脂の硬化度を推定しているものである。

また、木材中に含まれる冷水抽出可能な芳香族化合物は、当然紫外線部において吸収を示すものと考えられるが、熱水抽出処理単板から製造した合板と無処理単板を用いた合板について、UVスペクトル法により硬化度を測定し、比較検討した結果(第5図参照)、木材中に含まれている抽出成分の影響は無視しうることを見出している。

その後、彼らはこのUVスペクトル法にもとづいてフェノール樹脂のセルロース物質の存在下における硬



第5図 抽出処理単板および無処理単板より製造した合板の接着剤の硬化度

第1表 各試料の硬化反応時における活性化エネルギー

項目	速度係数 (min ⁻¹)			活性化エネルギー (Kcal/mol)
	100°C	120°C	140°C	
樹脂のみ	0.031	0.081	0.133	11.2
樹脂-綿セルロース	0.020	0.031	0.057	7.8
樹脂-木材	0.031	0.054	0.074	6.7
樹脂-セルビオース	0.030	0.054	0.063	5.8
樹脂-グルコース	0.032	0.052	0.068	5.8

注) *: 硬化温度

化の動力的研究⁵⁾をおこない、その活性化エネルギーを求めて(第1表参照)、木材-樹脂の結合に要するエネルギーが樹脂-樹脂の結合に要するエネルギーの約半分であることを見出し、木材接着において樹脂接着剤の硬化をより完全ならしめるためには、樹脂接着剤自体の硬化に要するより高いエネルギーを必要とすることなど、木材接着における興味ある問題を提示している。

4. UVスペクトル法に関する-考察

前節に記載したChowらの報告にもとづいて二、三の追試験をおこなった。

4.1 試験方法

供試樹脂としては市販の合板用水溶性フェノール樹脂接着剤を用いた。不揮発分約70%まで減圧下で脱水濃縮した樹脂をグルー・アプリケーションによって5×5cmのガラス板上に約0.05mmの均一な厚さに塗布し、110℃に保った熱風乾燥器中で、それぞれ0, 1, 3, 5, 10, 30および60分間加熱硬化せしめた。所定

時間加熱した樹脂はガラス板のまま直ちに -20 の冷凍器中で冷却し、硬化の進行を阻止した。冷却後硬化樹脂をガラス板からそぎ取り、200メッシュ以下まで微粉碎して五酸化リンを入れた減圧デシケーター中に保存、試験に供した。

試料約250mgに25mlの蒸留水を加え25分で2時間、激しく攪拌しながら抽出処理をおこなった後、1G4のガラス・フィルターで濾別し、抽出残さより抽出率を求めた。また濾液はpH測定後、UVスペクトル測定用試料とした。なお、硬化時間、10、30、60分の硬化樹脂についてはさらに熱水抽出率を測定した。UVスペクトルの測定に際しては、構造の相異によ

ってフェノール性水酸基の解離するpHが異なること、および吸収極大値を示す波長がpHによって移動することなどの理由により、pH6、10および14の緩衝液を用いて試料溶液を稀釈し、濃度調整をおこなった。なお測定には日立製作所製124型ダブルビーム分光光度計を使用した。

4.2 結果ならびに考察

冷水抽出 熱水抽出およびpH測定の結果を第2表に示す。

抽出の結果からみると、110分で5分間まで加熱した場合、見かけ上樹脂の硬化はほとんど進んでおらず、ほぼ100%近く冷水によって抽出されてきてい

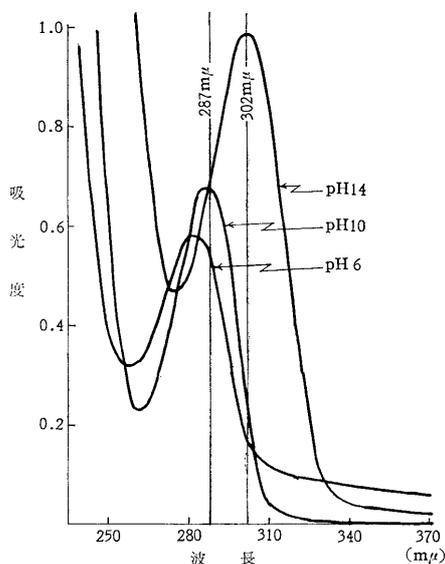
第2表 冷水抽出、熱水抽出および冷水抽出液の測定結果

項目	硬化時間(分)	0	1	3	5	10	30	60
冷水抽出率 (%)		99.43	99.27	99.64	99.15	48.52	10.53	9.17
冷水抽出液のpH (25°C)		—	10.2	—	10.1	9.9	9.9	—
熱水抽出率 (%)		—	—	—	—	77.60	18.63	16.73

ただし、抽出率はKarl-Fischer法により測定した試料水分を補正した値である

第3表 吸収極大の波長

硬化時間(分)	0	1	3	5	10	30	60
pH 6	281.5	281.5	281.5	281.5	281.5	279.3	277.0
pH 10	284.8	285.3	285.3	285.3	285.3	286.0	283.0
pH 14	302.5	302.5	302.5	301.0	301.0	300.3	300.3



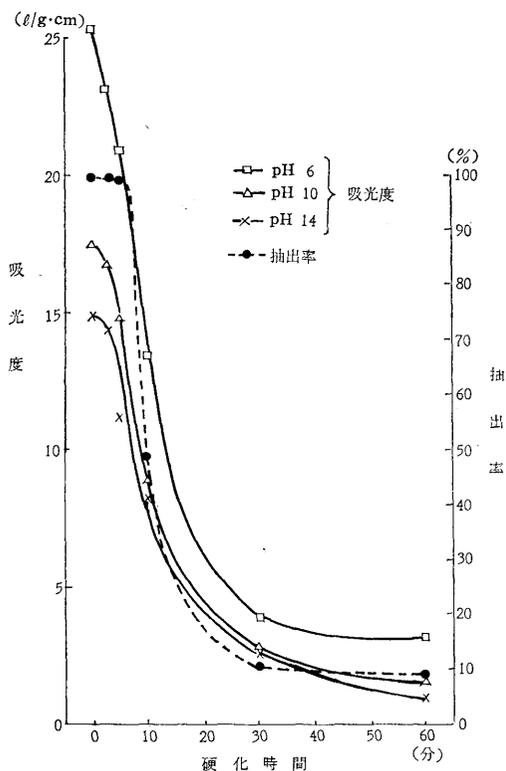
第6図 溶液のpHとクロマトグラム

る。30分以上加熱した場合はかなり硬化が進行しているが、熱水抽出の結果からみるとまだ完全に硬化したとはいえないようである。また、樹脂製造時に触媒として用いられる苛性ソーダなどの塩類も当然抽出されてくるものと考えられるが、本試験においては抽出率に対する補正はおこなっていない。なお、抽出率の差異に対して、抽出液のpHの差異が僅少であることから、各試料とも同程度の塩類が抽出されてきているのではないかと推定される。

UVスペクトルの測定結果の一例を第6図に示す。

ここで、予想したとおり溶液のpHの違いによって、吸収極大の波長は異なってきており、各硬化樹脂の抽出物とも同様の結果を示している。(第3表参照)したがって、UVスペクトルを測定する際には、検液のpHを正確に規整する必要がある。

さらに、ここで問題になるのは、追試験においてはChowらが案出した硬化度測定法の基準波長である302nmの吸収極大が認められなかったことである。こ



第7図 硬化時間と吸光度および抽出率との関係

の点を確認するため、通常の測定におけるよりも高濃度の試料および高感度での測定方法によって再検討したが、同様の結果がえられた。

したがって、少なくとも本追試験に用いた樹脂の硬化度を Chow らのUVスペクトル法によって測定することは不可能であった。

つぎに、各種の硬化樹脂の冷水抽出物について測定した、各pHにおけるB-バンドのグラム吸光度および抽出率と硬化時間との関係を第7図に示す。

この測定結果によって、同一抽出率を示す硬化初期段階においても、樹脂の性状が変化していること、および各pHにおける冷水抽出物の吸光度も異なっているため、抽出樹脂分の化学的構造および分子量の不均一性が推定される。

なお、前述したように、硬化の初期段階あるいは後期において、抽出率がほぼ一定値を示しており、抽出率のみで硬化を判定する手法は簡便ではあるが、当然のことながら抽出物の内容変化は判然としない。

したがって、抽出物の内容変化を追求していくためには、吸収スペクトル法による硬化度測定法を検討していく方が有利ではないかと思われる。

5. あとがき

以上、主としてフェノール樹脂接着剤の硬化度測定法について紹介してきたが、木材用樹脂接着剤の接着層における硬化度を直接、かつ迅速に測定しようとする際には、当然木材質の影響を十分考慮する必要がある。この点、Chow らの試験結果によるとUVスペクトル法においては、試料中に含まれる木材質の影響は無視しようとされるため、硬化度測定法としてはUVスペクトル法は非常に有益な方法といえる。しかしながら、追試験においては、302mμの吸収極大を認めることができず、追試験に供した樹脂接着剤の硬化度を測定する際にUVスペクトル法を適用することは不可能であった。

今後、木材用樹脂接着剤の硬化度を直接測定する必要性が増してくるものと考えられるが、著者らも、各種の分析方法、たとえば分光光度法、クロマトグラム法、熱分析法、化学分析などによって、接着層における樹脂接着剤の硬化度を直接、かつ迅速に測定する方法について検討していく考えである。

文 献

- 1) H. Dannenberg, W. R. Jr. Harp; Anal. Chem., 28, 8
- 2) L.E. Nielsen, M.F. Prumm, C.W. Dodge; Ind. Eng. Chem., 48, 1, (1956)
- 3) G.A. Sofer, A.G. Diety, F.A. Hauser; Ind. Eng. Chem., 45, 12 (1953)
- 4) J.C.H. Chang; Modern Plastics 38, 4, (1961)
- 5) C.E. Reed, G.D. Faverot; Modern Plastics 40, 4, (1963)
- 6) G. Brown, C.A. Murray; Plastics Technology September (1965)
- 7) H.P. Wohnsiedler; Ind. Eng. Chem., 45, 10, (1953)
- 8) 中島三喜男; 高分子化学 第21巻第233号(1964)
- 9) S.Z. Chow, W.V. Hancock; For. Prods. Lab. Vancouver, Can., Information Report VP-X-25 (1967)
- 10) 同上 VP-X-27 (1967)
- 11) 同上 VP-X-28 (1967)
- 12) 同上 VP-X-29 (1968)
- 13) J.W. Olson, J.M. Black; F.P.L. Report No. 1537
- 14) W.O. Pillar; For. Prods. J., 16, 1 (1966)
- 15) S.Z. Chow; Wood Science 1, 4, (1969)