

合板に關する研究

第1報 常溫硬化石炭酸系樹脂に依る耐水性合板に就て

Kunisuke HORTOKA, Mitsuhiro FURUSE: Study on the plywood. Rep. No. 1
On the water-proof plywood glued with cold-setting
phenol-formaldehyde-resin

農林技官 堀 岡 邦 典
助 手 古 瀬 光 弘

目 次

I 緒 言.....	33
II 石炭酸系樹脂の種類.....	34
III 常溫硬化石炭酸系樹脂接着剤の製造法と有機酸による常溫硬化機構.....	35
IV 常溫硬化石炭酸フオルマリン樹脂接着剤の性質.....	36
V 凝固試験.....	38
VI 接着力試験法並に顯微鏡的調査.....	39
VII 単板の含水率に依る影響.....	40
VIII 最適硬化溫度及び硬化時間に就て.....	41
IX レデシ率を異にせる合板の接着力.....	46
X 樹種別合板接着力.....	48
XI 常溫硬化石炭酸フオルマリン樹脂の塗付量別接着力.....	49
XII 硬化剤添加量を異にせる加熱時間別加熱溫度別接着力.....	49
XIII 合板規格別接着力.....	51
XIV 常溫硬化石炭酸フオルマリン樹脂の増量法.....	51
XV 常溫硬化石炭酸フオルマリン樹脂の接着速度.....	54
XVI 結 言.....	57
文 献.....	58
Résumé.....	59

I 緒 言

完全なる耐水性合板は欧米に於ては大量に生産され、特に米国に於ては Douglas fir plywood 生産量の 42% 以上¹⁾ が此の種の合板であつて、高度の耐水性を要する用途に使用されているにも拘わらず、我国に於ては殆んど製造されるに至らなかつたが、近時特需用合板として漸く生産されるようになった。

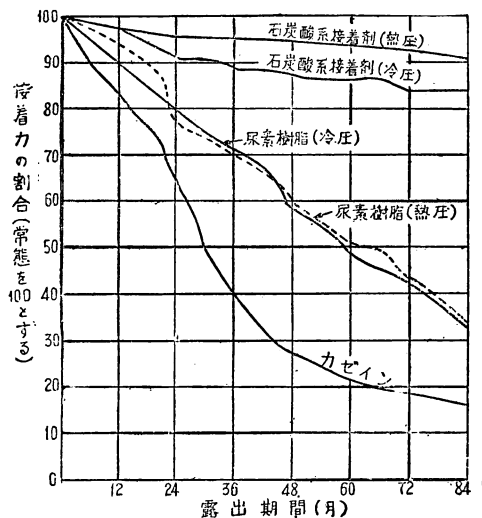
然し乍ら合板工場に於て多段式の熱プレスを用いている處は極めて僅少であり、而もそれ等の工場に於ても熱盤を使用する熱硬化石炭酸系樹脂によつて合板を製造するに足るプレス

を多数データ付けている工場は皆無と云つても過言でなく、常温硬化石炭酸系樹脂による耐水性合板の製造の基礎的研究を行うことは今後の合板工業の振興は勿論木材の高度利用を図る上からも重要であると考え茲に研究結果を発表する次第である。

尙本研究を行うに当り御指導賜りました斎藤木材部長に深謝すると共に種々示唆を与えられた木材部材質改良研究室和田三郎技官の労に対して感謝の意を表するものである。

Ⅱ 石炭酸系樹脂の種類²⁾

石炭酸系樹脂は耐水性、耐熱性並に電気絶縁性等に富んでいるために合成樹脂の代表として



第 1 図 主要接着剤の老化性³⁾

取扱われてきた。接着剤としても上記の特徴を發揮しているため耐水性を要求される箇所の接着剤には石炭酸系樹脂を使用しなければならない。それは第 1 図に示したように石炭酸系樹脂に依り接着した合板が接着力の低下の少い点からも明かである。

石炭酸系樹脂は石炭酸類とアルデヒドを酸又はアルカリの存在の下に重縮合させるとアルコール型かジアリルメタン型又は両者の混合体を経て普通云はれているベークライト A 状態(溶剤に溶解、熱に熔融)より B 状態(溶剤に不溶、熱に熔融)を経てベークライト C 状

態(溶剤に不溶、熱に不融)となり遂に三次元的な構造をもつたものとなる。

次に石炭酸系樹脂接着剤として市販されているものの種類は次の通りである。

(1) フェノール・フオルムアルデヒド

(a) 米国 Amberlite, Bakelite, Cascophen, Catabond, Durez, Durite, Lauxite, Tego 等 23 種

(b) 我国 Solidite No. 1 (三井化学), PV-310 (日本化工材), (愛知化学), (日本ベークライト), (不動化学)

(2) レゾルシノール・フェノール・フオルムアルデヒド

Amres, Bakelite, Casophen, Catabond, Durez, Durite, Perkins 等 12 種

(3) レゾルシノール・フオルムアルデヒド

Amberlite, Cascophen, Durez, Durite, Lauxite, Penacolate 等 15 種

因に (2), (3) は我国に於て未だ製造されていない。

尙、石炭酸系樹脂接着剤の状態によつて次の種類に区分することが出来る。

(1) 液状接着剤は通常熱硬化させなければ接着の目的を達しないが、アルカリ触媒の石炭酸フォルマリン樹脂接着剤にナフタリンズルホン酸又はトルオールズルホン酸を添加すると一定時間後に硬化するものがある。後者を常温硬化石炭酸フォルマリン樹脂接着剤又は酸硬化樹脂接着剤と称し、前者は熱硬化樹脂接着剤である。尚、液状接着剤の内、溶剤は普通アルコールであるが、アルカリ触媒にて適当なモル比の下に縮合せしめると水溶性となるので是を特に水溶性石炭酸系樹脂接着剤と云う。

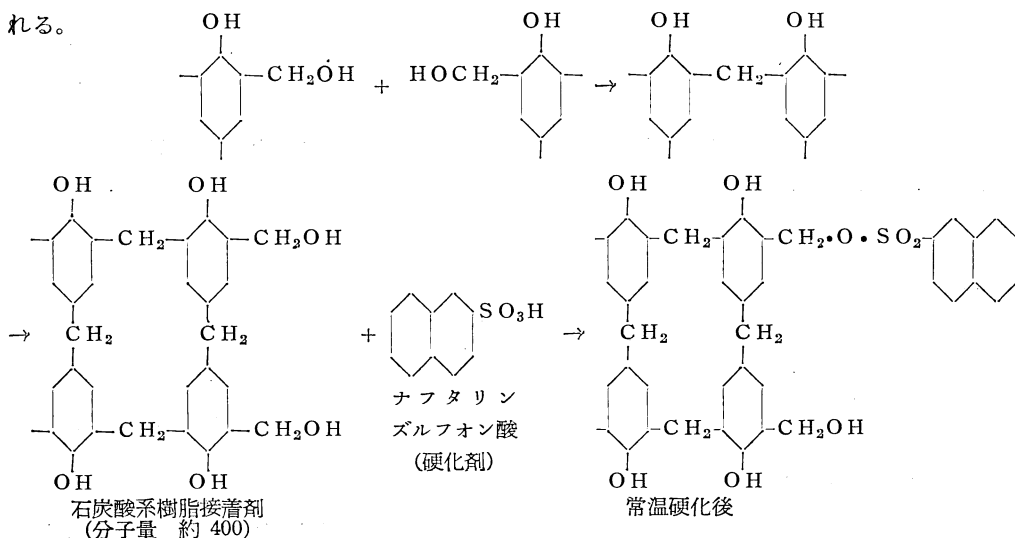
(2) フィルム状接着剤 上記 (1) によつて作つた A 状態の石炭酸系樹脂をレジン率 35~40% のアルコール溶液にしてサイズの含まれていない紙に塗付し低温にてアルコールを蒸発させると共に B 状態にしたものでテゴフィルムと通常呼ばれているものである。

(3) 粉末状接着剤 アルカリ触媒の水溶性石炭酸フォルマリン樹脂を低温にて乾燥したもので、米国より試験的に輸入されている。

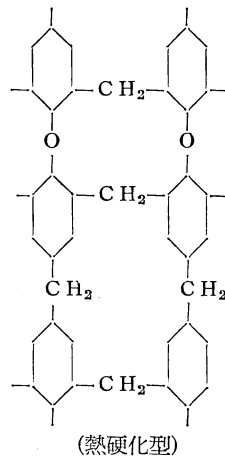
Ⅲ 常温硬化石炭酸系樹脂接着剤の製造法と有機酸による常温硬化機構

フェノール類とフォルムアルデヒド又はこれと同効ある物質、例えばパラフォルムアルデヒドとを塩基性縮合剤存在の下に 60~70°C の比較的低温度に於て 6~15 時間反応せしめた後、無機又は有機酸を以て中和し、然る後急熱して内容物を沸騰状態となるまで加熱して 1~2 時間経過の後反応混合物を 50~70°C に急冷し、水を加え沈降する流動性縮合物を分別し、温湯を以て洗滌し次に残存水分を減圧下に蒸発乾燥して製造する。こうして低縮合度のフェノール・フォルムアルデヒド初期縮合物が得られ、結合主剤として使用する。これに使用直前硬化剤を配合混和し必要に応じてメタノール等の溶剤を以て適度の粘度となした後、塗付圧縮する。

次に是有機酸による常温硬化機構は、熱硬化の機構とは異なり、例えば硬化剤がナフタリンズルホン酸ならばそれと石炭酸フォルマリン樹脂がエステル結合をしているものと考えられる。



上記の常溫硬化型と熱硬化型と比較する時、



前者には吸水性のある OH 基, CH₂OH 基, CH₂・O・SO₂ 基が多いことより, 常溫硬化型の接着剤を使用した合板の耐水性が熱硬化型のものより劣るものと考えられる。

Ⅳ 常溫硬化石炭酸フオルマリン樹脂接着剤の性質

その接着剤の物理化学的性質測定法は下記の通りであつて, 測定結果は第 1 表及び第 2 表に示す。

(1) レジン率 レジンを 5~10 g 時計皿にとり 105°C に於て蒸発乾涸せしめ, 試料の恒量をレジン最初の重量にて除しレジン率とした。そのレジン率を規準として,

$$B = \frac{Ar}{A+x}$$

なる関係式よりアルコールを添加してレジン率を変化せしめ, 所定のレジン率にした。因に A は樹脂量, B は所定のレジン率, r は原液のレジン率, x はアルコールの添加量である。

(2) 比重 各レジン率別に浮秤比重計を用いて比重を求めた。

(3) 粘度 ラワチェツク万能粘度計を用い, 測定溫度 25°C にて錐体の落下時間を測定し, 次式にて絶対粘度を求めた。

$$\zeta = t \cdot (\gamma_1 - \gamma_2) \cdot c$$

但し ζ = 求める粘度 (ポイズ)

t = 12 cm の距離を落下する時間 (秒)

γ_1 = 錐体の比重

γ_2 = 試料の比重

c = 錐体の恒数

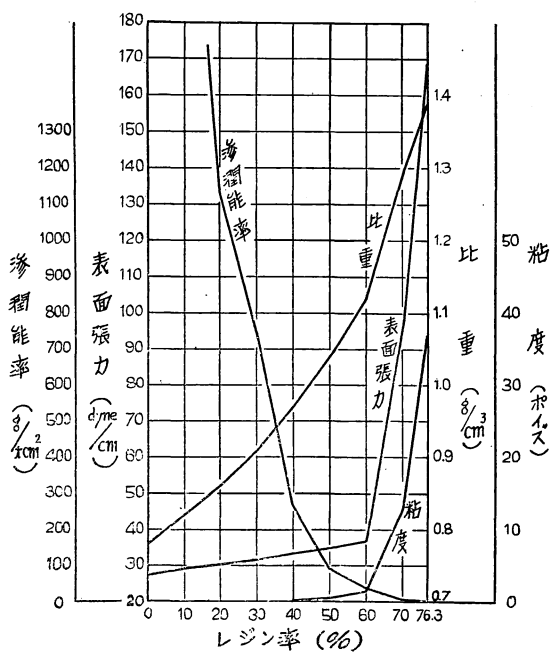
(4) 表面張力 デュヌイの表面張力計を用い, 先ず水に就て測定を行い, 指針の示度 α_w を求

め、次に検液に就て実験し α を得、 $\frac{\alpha}{a_w} = \frac{\gamma}{\gamma_w}$ なる関係式より検液の表面張力 γ を算出した。尚 γ_w は水の表面張力で水温を測定し表により γ_w を求めた。

(5) 〔滲潤能率 表面張力と比重との積を粘度で除したものである。〕

第 1 表 Solidite No. 1 の性質

レジン率 %	比 重 g/cm ³	粘 度 ポイズ	表面張力 dyne/cm	滲潤能率 g/t・cm ²
0	0.79	0.0094	27.54	2,314.5
10	0.82	0.011	28.99	2,161.1
20	0.86	0.023	30.44	1,138.1
30	0.91	0.039	31.89	744.1
40	0.97	0.12	33.36	269.7
50	1.04	0.40	34.76	90.4
60	1.12	1.21	36.96	34.2
70	1.30	12.66	97.83	10.0
76.3	1.39	37.31	168.86	6.3



第 2 図 Solidite No. 1 の性質

第 2 表 PV-310 の性質

レジン率 %	比 重 g/cm ³	粘 度 ポイズ	表面張力 dyne/cm	滲潤能率 g/tcm ²
0	0.79	0.0094	27.54	2,314.5
10	0.82	0.015	29.04	1,587.52
20	0.85	0.022	29.70	1,147.52
30	0.88	0.041	31.02	665.79
40	0.91	0.104	31.68	277.20
50	0.94	0.31	35.64	108.06
60	1.03	1.13	41.92	38.21
70	1.07	4.48	47.52	11.35
79.8	1.13	28.54	80.52	1.15

V 凝 固 試 験

結合剤に硬化剤を添加することによつて得られる常温硬化石炭酸フォルマリン樹脂接着剤の可使時間、堆積時間及び圧縮時間を判定するため、径 5.5 cm のシャーレーに資料 10 g をとり、20°C に於ては硬化剤 20%、40~100°C に於ては硬化剤 10% を加え、よくかきまぜ直ちに是を所定温度に調整した恒温器に入れ、その時から凝固し始めて試料が附着しない程度になる迄の凝固時間を測定した。その結果は第 3 及び第 4 表に示す通りである。

第 3 表 Solidite No. 1 のレジン率別温度別凝固時間

レジン率 %	温度				
	硬化剤 20%	10%	10%	10%	10%
	時間(分)	時間(分)	時間(分)	時間(分)	時間(分)
10	640	245	90	44	35
20	520	211	83	38	32
30	480	206	66	31	29
40	400	170	60	26	25
50	335	115	54	20	19
60	262	77	35	14	13
70	83	50	15	9	7
76.3	73	24	8	6	4

第 4 表 PV-310 の凝固時間

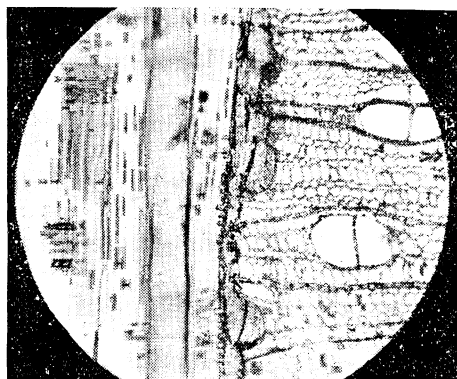
レジン率 %	温度			
	硬化剤 添加量 10%	10%	10%	10%
	分	分	分	分
10	295	93	66	47
20	223	86	55	39
30	218	67	45	31
40	182	59	32	23
50	141	48	15	14
60	112	38	12	10
70	58	16	9	6
79.8	29	9	7	3

VI 接着力試験法並に顯微鏡的調査

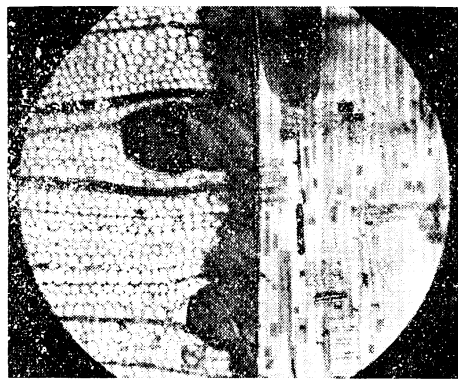
所定の熱処理後約 20 時間放置し輸出規格に基き、試験片を採取し、合板試験機にて半数を常態、半数を耐水試験に供した。是等の試験は各試料から接着面積 $\frac{1}{2}$ 平方吋 (石炭酸系樹脂では接着力が大であるため単板切れして眞の接着力を示さないため特に面積を $1'' \times \frac{1}{2}''$ とした) の試験片を常態並に沸騰水及び冷水中に各 3 時間宛浸漬させ、ぬれた儘の状態で接着力試験を行つたものである。接着力試験に於て単板切れしたものは平均値に含ましてない。尙接着剤は原液のまま使用し、レヂン率、粘度は 76.3%, 37.31 ボイズであつて硬化剤は 10% 添加し、以下特記しないものは是と同様である。上記の耐水試験は輸出合板規格 (但し接着面積 $\frac{1}{2}$ 平方吋としその接着力を 1.8 倍し測定値とした。) によるもので、外に米国潤葉樹合板規格煮沸繰返し試験、同乾湿繰返し試験、米国第八軍合板規格煮沸試験、同乾湿繰返し試験等を行つた。尙、接着力測定に供した合板試験機は東京衡機製造所製にして秤量 300 kg (660 lbs), 最小目盛 1 kg (2 lbs), 引張速度は輸出規格による毎分 600 kg 以下の制限内にて下部チャックの下降速度 70 mm/min により規格のチャックを用いて測定した。

尙 Solidite No. 1 を使用した合板の接着層顯微鏡写真は第 3 図に示す通りであつて、A 及び B とともに 3 ply 合板の接着層を示し、木口面が中板、柾目面は夫々表板及び裏板に当る。A に於ては木口面の接着層に接する面は B に於ては同じく木口面の接着層に接する面に当る。

夫々の写真に於ても中央に縦に走る層が石炭酸フォルマリン樹脂の接着層である。B に於て接着層にある斜めの痕跡は切片作製の際ミクロトームの刃によつて生じたものである。接着層より木口面内に突出している随円形の部分は石炭酸フォルマリン樹脂が圧縮力のために導管内に浸入したもので、又接着層附近の髓線及び木繊維内にも石炭酸フォルマリン樹脂が浸入している。



A × 100



B × 100

備考 接着条件 塗付量: 40 g/尺², 圧縮圧力: 15 kg/cm², 圧縮時間: 24 時間,
圧縮解除後 60°C 8 時間熱処理, カバ 1.5mm 単板使用

第 3 図 石炭酸フォルマリン樹脂を接着剤として使用した合板の顯微鏡写真

圧縮力と接着層との関係は目下研究中であつて近く発表する見込である。

Ⅶ 単板の含水率に依る影響

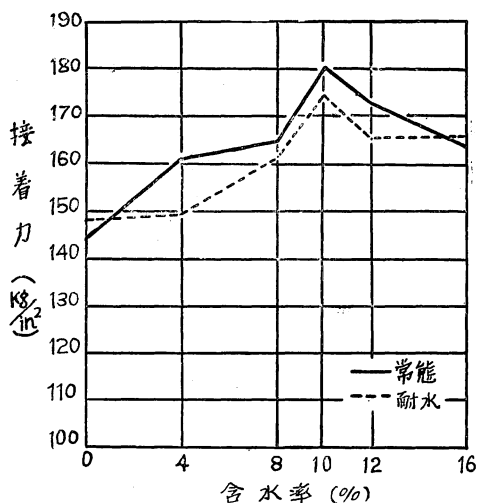
単板の含水率は面の粗さ、接着剤の物理化学的性質と共に影響する処甚大である。

Solidite No. 1 に依る単板の含水率に及ぼす接着力の影響を研究するため、所定の温度と関係温度の恒温恒湿槽中に放置して所定の含水率としたカバ単板を用い、塗付量 40g/尺²、圧縮圧力 20 kg/cm²、圧縮時間 24 時間、圧縮解放後 40°C にて 20 時間処理して得た合板の常態及び沸騰水による耐水試験を行つた。その結果は8~12%の間に於て接着力が大となり、特に10%に於て最大を示した。Delmont. John⁴⁾ の結果と概ね一致している。

第 5 表 単板の含水率に依る影響

含水率	0%	4%	8%	10%	12%	16%
接 着 力 kg/in ²	140 156	170 148	128 198	185 180	176 176	140 186
	162 180	116 178	208 180(切斷)	163 155	198 160(切斷)	156 172
	114 152	184 150	180(切斷) 142	170 164	162 186	176 174
	140 112	180 164	152 176	190 185	180 152	192 138
最高	152 140 160	166 108 150	172 140	194 192	162 148	160 160
	162 180	184 176	204 198	194 192	198 186	192 196
	114 112	116 108	128 140	163 155	162 148	140 138
平均	144.6 148.0	161.0 148.8	165.0 161.4	180.4 175.2	173.6 165.6	164.8 166.0

註 太字は耐水試験結果を示す (以下同じ)



第 4 図 単板の含水率による影響

Ⅷ 最適硬化温度及び硬化時間に就て

常温硬化石炭酸フオルマリン樹脂を使用して完全耐水性の合板を製造する方法として、

(1) 常温冷圧法 常温にて冷圧したまま接着剤が硬化する方法であつて、気温が 20°C 以上の場合には 3~5 日間で硬化するが 20°C 以下の場合には圧縮したまま 1 週間放置するも標準接着力の 50~60% の接着力しか得られない。

(2) 中温圧縮法 常温にて冷圧したまま約 20°C 前後の保温室にて 24 時間放置して接着剤を略硬化させた後(常温が 20°C 以上の場合は 16~24 時間圧縮して接着剤を略硬化させた後)圧縮を解除して適当なる硬化温度にて最適の時間加熱する方法であつて、此の方法ならば(1)の方法よりも短時間に製品を作ることが出来る。

(3) 熱盤圧縮法 接着剤を塗付した中心に表及び裏板を重ね合せ、或は中心の上下に接合紙(Tego-film)をはさんで多段式の熱プレスにより加熱圧縮する方法である。

以上の方法の中(1)の方法は気温により圧縮時間が常に不同であり、 20°C 以下になつた際には圧縮時間に長時間を要し、而も接着力の低い製品しか得られない欠点がある為、量産を行う合板工場の製造基準としては到底実施することは出来ない。又(3)の方法は我国合板製造工場の Cold-press 及び Hot-press を調査すると第6表に示す様に Hot-press は極めて少いために常温硬化石炭酸系樹脂により合板を量的に製造するには(2)の方法しか採用されないと考えられるのである。尙(2)と(3)の方法を併用することも考えられるが熱プレスを十分に整備した工場しか行い得ない。又最近温板加熱法により製造を試みているが、加熱条件は(2)と略同様である。

第 6 表 合板製造工場の Cold-press 及び Hot-press

都道府県	工場数	Cold-press			Hot-press		
		3×6尺	4×8尺	計	3×6尺	4×8尺	計
北海道	22	13	12	25	11	2	13
青森	1	—	1	1	—	—	—
岩手	4	1	3	4	—	—	—
秋田	2	2	—	2	—	—	—
山形	3	2	1	3	—	—	—
福島	3	—	3	3	1	—	1
栃木	2	1	1	2	1	—	1
群馬	1	1	—	1	—	—	—
東京	18	8	9	17	1	1	2
神奈川	—	—	—	—	—	—	—
新潟	1	1	—	1	—	—	—
富山	1	—	1	1	1	—	1
福井	3	1	1	2	—	—	—
長野	2	—	—	—	—	—	—

第 6 表 (続)

都道府県	工場数	Cold-press			Hot-press		
		3×6尺	4×8尺	計	3×6尺	4×8尺	計
岐阜	1	1	—	1	—	—	—
静岡	17	2	15	17	3	—	3
愛知	28	12	22	34	3	4	7
滋賀	1	1	1	2	—	—	—
大阪	12	5	7	12	—	—	—
兵庫	2	—	1	1	—	—	—
鳥取	3	3	1	4	—	—	—
島根	3	3	—	3	—	—	—
広島	—	—	1	1	—	—	—
徳島	1	—	1	1	—	—	—
香川	—	—	—	—	—	—	—
福岡	1	1	—	1	—	—	—
熊本	1	1	—	1	—	—	—
大分	1	—	1	1	—	—	—
宮崎	1	1	—	1	—	—	—
鹿児島	1	1	—	1	—	—	—
合計	136	61	82	143	21	7	28
平均 (一工場 当り)		0.4485	0.6029	1.0514	0.1544	0.0514	0.2058

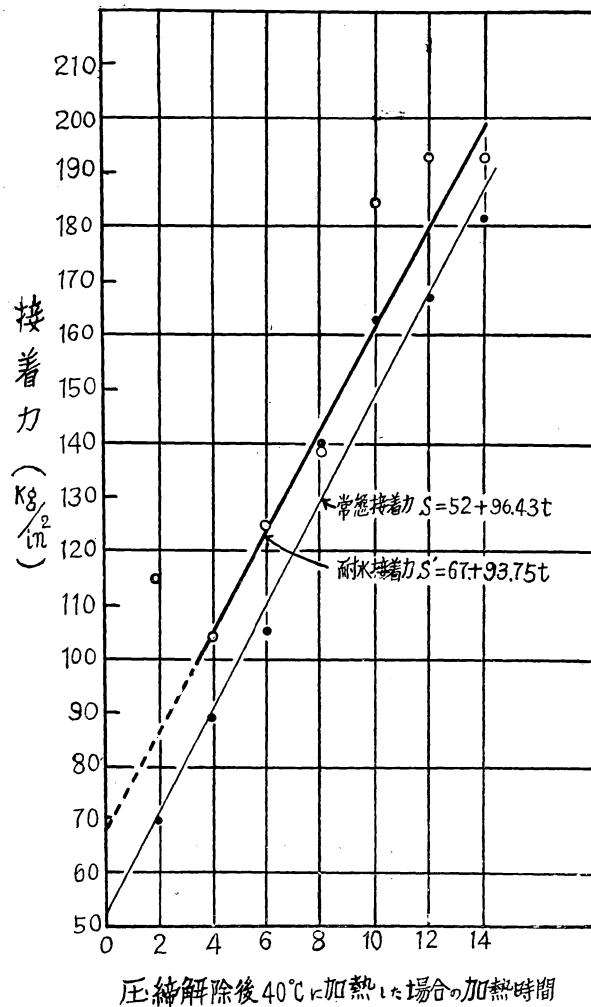
備考 本表は日本合板工業会に於ける昭和 25 年 8 月 15 日現在の調査である。

次に使用したカバ単板の気乾比重及び全乾比重は夫々 0.73 及び 0.66 にして含水率は 11.2% であった。Solidite No.1 を使用し、接着条件は塗付量 40 g/尺², 圧縮圧力 20kg/cm²,

第 7 表 温度別時間別接着力 40°C

時間	2 時間	4 時間	6 時間	8 時間	10時間	12時間	14時間	20時間
接	52	96	120	128	175	190	210	210
	130	88	110	160	188	212	194	212
	66	106	90	148	200(切断)	156	194	210
	90	112	112	104	190	154(切断)	178(切断)	198
着	74	98	76	128	162	164	152	230
	138	108	140	140	200(切断)	200	174	166
	42	110	96	144	141	145	154	196
	122	110	138	156	198	188	198	136
力	122	84	124	132	151	164	186	230
	94	—	118	134	160	178	174	180
	70	42	120	132	185	182	198	198
	—	—	—	—	200(切断)	234(切断)	220	210
kg/in ²	122	110	124	148	185	190	210	230
	138	112	138	160	198	212	220	212
最高	42	42	76	128	141	145	152	198
	90	88	110	104	160	178	174	136
最小	70.6	89.4	105.0	139.6	162.8	166.7	182.3	213.3
	114.8	104.0	123.6	138.8	184.0	194.5	192.0	187.1
平均								

約 20°C にて圧縮時間 24 時間, その後圧縮解除して更に 40, 60, 80 乃至 100°C にて 15 分乃至 20 時間加熱処理して最適硬化温度並に硬化時間の探索を行った。その結果は第 7~10 表に示す通りであつて 40°C ならば 12~20 時間, 60°C に於ては 5~8 時間, 80°C に於ては 1~2 時間, 100°C に於ては 15 分が最適であると思われる。



第 5 図 熱処理温度 40°C に於ける加熱時間との接着力との関係

第 8 表 溫度別時間別接着力 60°C

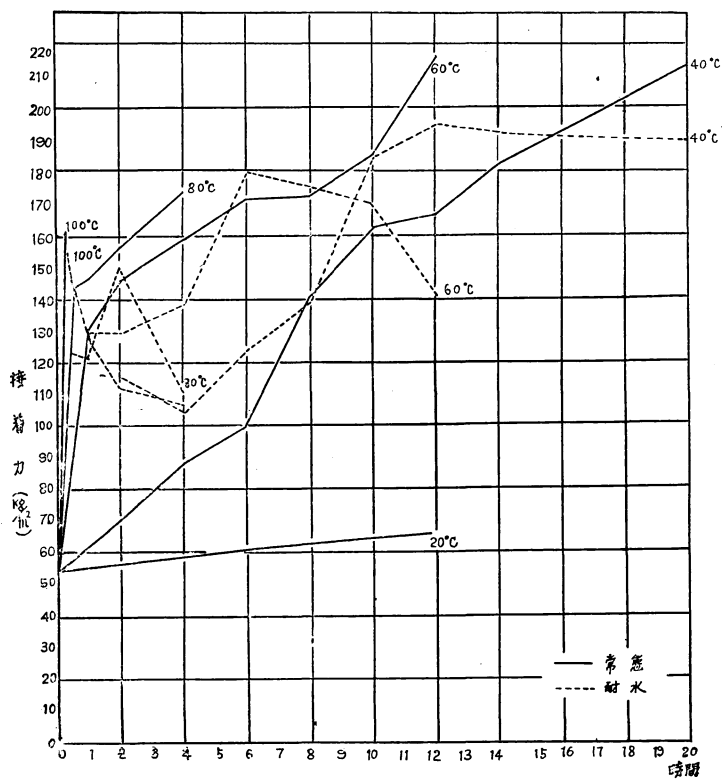
時間	1 時間	2 時間	4 時間	6 時間	8 時間	10時間	12時間
接着力 kg/in ²	140 128	183 130	156 138	178 166	178(切斷) 138	202 184	201 152(切斷)
	130 154	146 100(切斷)	166 120	164 153	177 163	175 180	232 144(切斷)
	126 122	128 164	170 154	162 214	190(切斷) 154	183 162	224(切斷) 118(切斷)
	122 116	124 120	138 134	154 198	155 148(切斷)	202 184	208(切斷) 140
	160 128	132 102	142 152	172 162	177 212	183 170	— 150(切斷)
	106 —	176 —	180 126	200 180	179 138(切斷)	195 168	— 154(切斷)
最高	160 154	186 164	180 154	200 214	179 212	202 184	232 140
最小	106 116	124 102	138 120	154 153	155 154	175 162	201 140
平均	130.6 129.2	145.4 129.0	158.6 137.4	171.7 179.7	172.0 175.0	190.0 169.6	216.5 140.0

第 9 表 溫度別時間別接着力 80°C

時間	30分	1 時間	2 時間	4 時間
接着力 kg/in ²	140 158	114 144	146 128	186 80
	180 138	144 88	164 144	172 88
	134 100	156 102	178 172	188 104
	140 124	116 154	142 156	138 132
	142 90	162 114	148 —	165 142
	— —	180 120	158 —	196 —
最高	180 158	180 154	178 172	196 142
最小	134 90	114 88	142 128	138 80
平均	143.2 122.0	145.6 120.4	156.0 149.6	174.1 109.2

第 10 表 温度別時間別接着力 100°C

時間	15分	30分	1 時間	2 時間	4 時間
接 着 力	138	162	122	106	110
	132	186	134	118	110
	198	148	124	104	84
	182	144	143	104	128
kg/in ²	160	160	144	128	120
	154	120	84	88	98
	150	178	156	86	154
	128	134	150	90	98
最高	158	136	120	182	128
	174	136	118	142	92
	—	118	156	—	—
	—	—	—	124	—
最小	198	178	156	182	154
	182	186	150	142	128
平均	138	118	120	86	84
	123	120	84	83	92
平均	160.8	150.0	137.0	121.2	119.2
	154.0	144.0	126.4	111.0	106.0



第 6 図 加熱温度別並に加熱時間別接着力

以上の結果より約 20°C の室温に於て 24 時間圧縮した後処理すべき最適硬化温度と時間との間には $\log t_{(m)} = \frac{A}{T} - B$ なる関係のあることが判り、A 及び B を常法により求めた処、 $\log t_{(m)} = \frac{3333.14}{T} - 7.5610$ なる関係が加熱温度 30~90°C の範囲に於ては略当はまる。

因に t は加熱時間 (分)、T は加熱温度 (絶対温度) を示す。

第 11 表 t と T との関係

温度 (°C)	T	$\frac{1}{T}$	$\frac{A}{T}$	$\log t$	t (分)
20	293	0.003413	11.3760	3.7150	5,190
30	303	0.003300	10.9994	3.4384	2,742
40	313	0.003195	10.6527	3.0917	1,235
50	323	0.003096	10.3194	2.7534	573
60	333	0.003003	10.0094	2.4484	281
70	343	0.002915	9.7161	2.1551	143
80	353	0.002833	9.4428	1.8818	76
90	363	0.002755	9.1828	1.6219	42
100	373	0.002681	8.9361	1.3751	23.7
110	383	0.002611	8.7028	1.1418	13.8

上式により得られた硬化時間加熱する条件に於ては、加熱温度と耐水接着力との間には、

$$\text{耐水接着力 (lbs/in}^2\text{)} \quad S' = 973.06 - 1.76 T$$

なる関係が T の 303~363° の範囲に於てあることが判る。

又、常温硬化石炭酸系樹脂の特性により 40°C (T=313°), t が 2~14 時間の範囲に於ては、

$$\text{常態接着力 (lbs/in}^2\text{)} \quad S = 52 + 9.643 t_{(h)}$$

$$\text{耐水接着力 (lbs/in}^2\text{)} \quad S' = 67 + 9.375 t_{(h)}$$

なる関係があり、此の範囲に於ては耐水接着力が常態接着力より大となる理由として、

- (1) 耐水試験の際沸騰水中に於て 3 時間加熱するため硬化が進行する。
- (2) 煮沸することにより木材との結合及び樹脂の配列が変化する。

等が考えられ、硬化時間が更に進むと常態接着力が耐水接着力よりも大となるので、硬化を完結せしめる時間は 16~20 時間と推定され、更に夫以上長時間となると樹脂自体が脆化し耐水接着力が低下するものと考えられる。

Ⅸ レジン率を異にせる合板の接着力

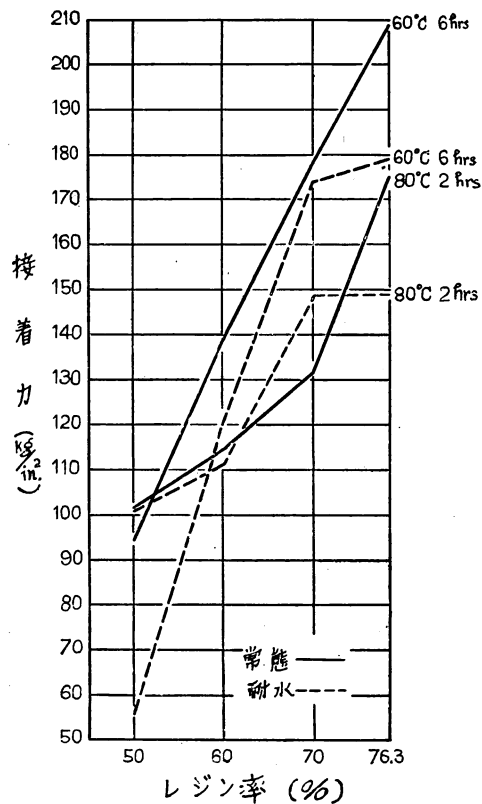
レジン率 76.3, 70, 60, 50, 40 及び 30% の各接着剤を使用し接着条件を塗付量 40g/尺², 圧縮圧力 20 kg/cm², 圧縮時間 24 時間, 圧縮解除後 60°C 6 時間, 80°C 2 時間夫々熱処理

したもので接着力を測定した。レジン率 40% 以下は接着不良多く熱処理中に於て自然剝離するか、又はテストピース採取中に剝離した。

尚ブナ滑脱試験片を用いてレジン率別の接着力を測定した。

第 12 表 レジン率を異にせる合板接着力

温度時間 レジン率 %	80°C 2 時間				60°C 6 時間			
	76.3	70	60	50	76.3	70	60	50
接 着 力 kg/in ²	132	122	126	130	202	244(切断)	132	86
	132	130	106	128	184	186	138	60
	184	120	110	108	162	214	186	90
	134	164	124	70	198	153	128	46
	180	138	116	82	214	138	128	108
	170	140	114	92	164	184	108	48
	196	134	118	72	230	174	132	112
	144	144	114	122	176	172	108	60
	142	140	112	140	252	204	116	98
	133	152	94	118	176	—	—	92
最 高	164	134	106	80	190	166	—	72
	176	162	103	98	—	—	—	52
最 小	196	140	126	140	252	214	186	112
	176	164	124	128	198	188	138	92
平 均	142	120	106	80	162	138	116	72
	132	130	94	70	164	156	108	46
平 均	174.6	131.4	114.6	102.0	208.4	179.2	138.8	94.4
	149.0	148.6	112.2	101.2	179.2	174.6	120.0	56.0



第 7 図 レジン率を異にせる合板接着力

第13表 レジン率を異にせる滑脱試験片による接着力

レジン率 %	82	75	70	60	50
接着力	75(10.)	73.8 (20)	82.5(60)	75(40)	48(0)
	63.7(100)	75(100)	53.5(80)	52(50)	47.3(0)
kg/cm ²	78.5 (90)	76.5 (50)	64.5(60)	58.5(70)	53.8(0)
平均	72.3 (97)	75.1 (57)	66.8(67)	61.8(53)	47.5(0)

備考 材種：ブナ 圧縮力：8~10 kg/cm² 圧縮時間：24時間

処理温度及び時間：60°C 6時間 () 内は木部破断率(%)を示す

X 樹種別合板接着力

主要樹種別合板の接着力を研究するため、次に示すような比重及び含水率の単板を使用した。

樹種	気乾比重	全乾比重	含水率 (%)
マカバ	0.73	0.66	11.20
ブナ	0.61	0.55	11.33
ナラ	0.63	0.57	11.60
タモ	0.55	0.50	10.26
セン	0.44	0.40	8.92
シナ	0.55	0.49	10.62
ラワン(赤)	0.60	0.53	12.55

尚 Solidite No. 1 を使用し接着条件は塗付量 40g/尺²,圧縮圧力 20kg/cm², 圧縮時間 24時間(平均室温 20°C),

圧縮解除後 40°C にて 20時間熱処理を行つた合板接着

力は第14表の通りであり、ナラ単板は健全なものが得

られなかつたため或程度フケたものを用い、ブナ単板は

表面の粗悪なものを用いた為に接着力は稍低い値を示した。

第14表 樹種別合板接着力

樹種	ラワン	シナ	セン	タモ	ナラ	ブナ	カバ
接着力	130	146	160	216	206	164	206
	108	152	170	180	136	172	212
	112	156	164	190	178	166	230
	124	150	170	144	148	132(切新)	188
	114	100	194	184	164	190(切新)	182
	120	140	154	144	148	160	198
	104	182	228	196	162	180	208
	124	146	160	184	120	156(切新)	136
	120	160	184(切新)	132	174	—	232
	108	126	150	170	144	142(切新)	180
	108	124	168(切新)	122	170	—	214
	110	136	156(切新)	163	116	136	174(切新)
kg/in ²	100	182	176	132	180	—	202
	130	144	168	144	114	118	208
	110	114	200	152	—	—	236
	124	138	144	148	124	150	210
	114	126	166	146	—	—	212
	130	124	149(切新)	166	142	106	180
	116	—	—	162	—	—	—
	—	—	—	—	140	—	—
	100	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—
	130	182	228	216	206	180	236
	130	152	170	184	148	172	212
最高	100	100	160	122	162	164	182
	108	124	144	144	120	106	136
平均	111.6	145.6	184.0	163.2	176.3	170.0	213.6
	119.8	139.5	173.7	160.9	133.2	140.3	187.1

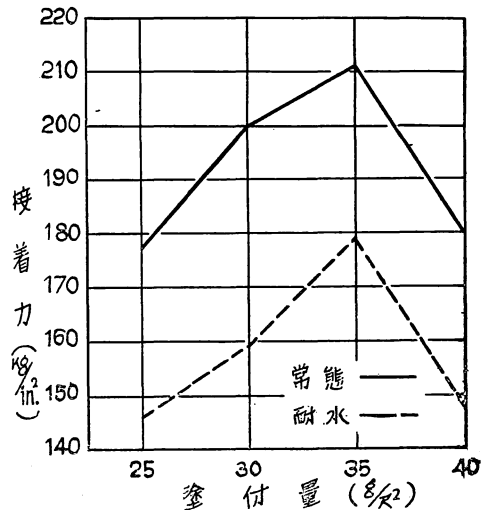
第 15 表 塗付量別接着力

塗付量	25 g/尺 ²	30 g/尺 ²	35 g/尺 ²	40 g/尺 ²
接 着 力 kg/in ²	180	176	207	190
	148	174	178	122
	152	216	220	166
	156	176	166	184
	170	196	222	174
	100	132	182	138
	194	195	184	190
	120	140	178	170
	186	200	210	190
	206	172	168	142
	—	—	222	175
	—	160	200	128
最高	174	216	222	190
	206	176	200	184
最小	152	176	184	166
	100	132	166	122
平均	176.4	199.6	210.8	180.9
	146.0	159.0	178.7	147.3

Ⅺ 常温硬化石炭酸フオルマリン樹脂の

塗付量別接着力

Solidite No. 1 の塗付量を 25, 30, 35 及び 40 g/尺² と変化せしめて圧縮圧力 20 kg/cm², 圧縮時間 24 時間, 圧縮解除後 60°C 8 時間熱処理を行つた合板の接着力は第 15 表に示す通りであつて, 常態及び耐水接着力の何れも 35 g/尺² が最高であるが, 研究室に於ては単板の面の粗さが平滑なるものを選んだ関係より塗付量 35 g/尺² の接着力が最高であるも合板工場に於ては Starved joint を生ぜしめない為と堆積時間が長いため 40 g/尺² の方が安全であろう。



第 8 図 塗付量別接着力

Ⅻ 硬化剤添加量を異にせる加熱時間別, 加熱温度別接着力

接着剤は Solidite No. 1 を原液のまま用い。硬化剤を 5, 10, 20 及び 30% 添加し, 塗付量 40 g/尺², 圧縮圧力 20 kg/cm², 圧縮時間 24 時間を一定として, 除圧後の処理温度及び時間を硬化剤添加量別に合板の接着力を測定した結果の一部を示すと第 16 表の通りであつて, 除圧後の加熱温度及び加熱時間が小であれば, 硬化剤の添加量が大なる程, 常態接着力は大であるが, 耐水接着力は小さく, 又常態と耐水接着力の差は大であつて, 硬化剤が悪影響を及ぼしている。除圧後の加熱温度 30, 40, 60, 80°C の何れに於ても硬化剤の添加量は 10% が適

第16表 硬化剤添加量を異にせる合板接着力

処理温度 及び時間 硬化剤 添加量	40°C 10 時間				40°C 20 時間				60°C 8 時間				80°C 2 時間			
	5 %	10%	20%	20%	5 %	10%	20%	30%	5 %	10%	20%	30%	5 %	10%	20%	30%
接 着 力 kg/in ²	112 0	152 132	152 138	164 96	110 126	210 212	190 160	200 88	96 72	198 190	192 154	164 128	158 86	204 142	192 174	176 130
	116 0	164 190	190 154	156 112	106 140	210 198	180 174	180 88	61 0	190 162	186 160	170 128	158 100	210 186	210 162	190 126
	100 0	166 144	182 175	148 94	118 174	230 166	180 170	196 120	88 0	180 162	200 162	190 120	162 174	206 164	196 174	224 108
	110 0	150 186	214 140	176 82	106 100	196 136	190 174	142 124	58 0	184 190	230 154	164 100	166 185	204 184	214 166	228 128
	100 0	140 200	174 156	160 104	96 —	230 180	— —	196 100	88 0	214 176	190 176	194 116	170 112	— 184	232 176	— 120
	100 0	136 136	192 146	150 94	136 —	198 210	— —	174 —	64 0	184 —	194 152	186 126	174 —	— —	— 170	— —
最 高	116 0	166 200	214 175	176 112	136 174	230 212	190 174	200 124	96 72	214 190	230 176	196 128	174 185	210 186	232 176	228 130
最 小	100 0	136 132	152 138	148 82	96 100	198 136	180 160	142 88	58 0	180 162	186 152	164 100	158 86	204 142	192 162	176 108
平 均	106.3 0	151.5 164.7	184.0 152.0	159.0 97.2	112.0 135.0	213.3 187.1	185.0 169.5	181.3 104.0	75.8 13.7	193.3 176.0	198.7 143.0	178.0 119.7	164.7 131.4	206.0 172.0	208.8 170.3	204.5 120.4

当であることが耐水接着力の点より云える。

尙低温にて接着する際に硬化剤を多く用いて硬化を促進せしめると接着層の pH の低下により接着力特に耐水接着力, 老化性, 合板の各種強度が低下する。

XIII 合板規格別接着力

カバ 1.5 mm 単板 3 ply, 接着剤は Solidite No. 1, 硬化剤 10% 添加, 塗付量 40 g/尺², 圧縮圧力 20 kg/cm², 圧縮時間 24 時間, 圧縮解除後 40°C にて 14 時間加熱して作製し, 更に研究室内に約 10 ヶ月放置した合板より輸出合板規格の試験片を採取した。夫等を各種の合板規格により, 常態, 耐水及び乾湿繰返し試験を行つた結果は第 17 表に示す如く余り変化がなく, 是はそれだけ老化性の少いことを証するものであろう。

第 17 表 各種規格別接着力

試験法 接着力	I	II	III	IV	V	VI
lbs/in ²	292 (50)	366 (30)	322 (30)	296(10)	260(10)	306 (5)
	368 (70)	344 (20)	308 (70)	300 (5)	338(40)	344 (60)
	340(100)	300 (30)	264 (10)	250(40)	298(10)	338(100)
	300 (50)	286(100)	360 (40)	364(30)	380(30)	376 (5)
	366 (30)	378 (20)	220 (5)	296(30)	264(25)	326(100)
	310 (70)	296 (10)	312 (50)	352(70)	340(10)	290 (5)
	—	270 (30)	318(100)	274(80)	—	—
最小接着力 lbs/in ²	292	270	220	250	260	256
最小木部 破断率%	30	10	5	5	10	5
平均接着力 lbs/in ²	329.8	305.7	300.6	304.6	313.3	318.3
平均木部 破断率%	61.4	34.3	43.9	37.9	20.8	45.2

備考 () 内は木部破断率 (%)

I : 常態接着力試験

II : 輸出合板規格第 1 類による耐水試験 3 時間煮沸 3 時間常温の水に浸漬

III : 米国潤葉樹合板規格煮沸繰返し試験 4 時間煮沸, 145(±)°F にて 20 時間乾燥 4 時間煮沸後冷水浸漬

IV : 米国潤葉樹合板規格乾湿繰返し試験 48 時間冷水浸漬, 145(±5)°F にて 8 時間乾燥, 16 時間冷水浸漬, 8 時間 145(±5)°F にて乾燥, 16 時間冷水浸漬

V : 米第八軍合板規格煮沸試験 4 時間煮沸後冷水浸漬

VI : 米第八軍合板規格乾湿繰返し試験 48 時間冷水浸漬, 145(±5)°F にて 8 時間乾燥, 16 時間冷水浸漬, 145(±5)°F にて 8 時間乾燥, 更に 16 時間の冷水浸漬と 145(±5)°F にて 8 時間乾燥を行い, 16 時間冷水浸漬

XIV 常温硬化石炭酸フォルマリン樹脂の増量法

石炭酸フォルマリン樹脂接着剤の増量剤として米国に於て一般に使用されるものは⁶⁾, 小麦粉, ライ麦粉, タピオカ澱粉, クルミ穀粉及び血液アルブミン (乾燥粉末) であつて, 我国で

はレヂン率を若干低下するためにアルコールを添加する程度で増量は行われていない。しかし石炭酸系接着剤は高価であり、資源的にも需給が逼迫している合成石炭酸の節約のため可能な限り増量すべきである。

アルコール添加による増量の結果に就ては第 12 表及び第 7 図に示し、珪藻土及び小麦粉による増量に就ては第 18, 19 表に明らかなように小麦粉による増量よりも珪藻土の方が優秀であるが、鋸断に当つて鋸歯の磨耗甚しく特殊鋼製丸鋸を使用しなければならない欠点がある。

(1) 藻珪土を増量した場合の接着条件

100 mesh の篩を通過した珪藻土を用い、増量した接着剤を 45 g/尺² 塗付し、圧縮圧力 15 kg/cm²、圧縮時間 24 時間、圧縮解除後 40°C に於て 24 時間熱処理、風乾 36 時間及び 6 日間後の接着力を測定した。

(2) 小麦粉を増量した場合の接着条件

100 mesh の篩を通過した小麦粉を使用し第 18 表の配合による接着剤を塗付量 40 g/尺²、圧縮力 20 kg/cm²、圧縮時間 24 時間、圧縮解除後 60°C 8 時間熱処理して更に 24 時間放置後接着力を測定した。

第 18 表 小麦粉を増量剤とせる合板接着力

配合	Solidite No. 1	100	Solidite No. 1	100	Solidite No. 1	100
	アルコール	60	アルコール	40	アルコール	20
	小麦粉	60	小麦粉	40	小麦粉	20
接 着 力 kg/in ²	150 (切断)	60	120	98	178 (切断)	114
	150	60	146	104	176 (切断)	122
	118	66	150	108	180 (切断)	120
	114	64	122	116	196	128
	124	54	142	114	184 (切断)	140
	156	82	164 (切断)	104	170	—
最高	156	82	150	116	196	140
最小	114	54	120	98	170	114
平均	132.4	64.3	136.0	107.3	183.0	124.8

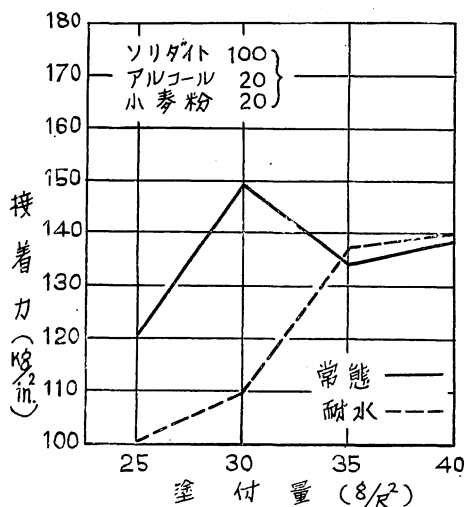
第 19 表 硅藻土を増量剤とせる合板接着力

配 合	Solidite No. 1 100 アルコール 0		Solidite No. 1 100 アルコール 20		Solidite No. 1 100 アルコール 40		Solidite No. 1 100 アルコール 60		Solidite No. 1 100 アルコール 90	
	硅藻土 0 硬化剤 10		硅藻土 20 硬化剤 12		硅藻土 40 硬化剤 14		硅藻土 66 硬化剤 16		硅藻土 85 硬化剤 19	
放置時間	36 時間	6 日間	36 時間	6 日間	36 時間	6 日間	36 時間	6 日間	36 時間	6 日間
接 着 力 kg/in ²	224 168	198 150	142 128	158 120	80 84	128 96	76 74	80 76	42 22	32 40
	192 156	218 184	114 124	138 150	64 74	108 110	58 52	80 80	36 54	72 52
	180 188	198 160	154 164	170 145	70 80	116 136	64 62	60 78	34 0	82 36
	174 178	206 152	110 120	158 140	96 96	112 106	40 58	98 64	36 0	94 48
	200 188	236 155	164 140	136 150	74 80	124 110	38 58	76 106	56 0	50 38
	200 190	202 170	140 130	186 128	72 82	78 126	56 54	80 60	32 0	74 —
最 高	224 190	236 184	164 164	186 150	96 96	128 136	76 74	98 106	56 54	94 52
最 小	174 156	198 150	110 120	136 120	64 74	78 96	38 52	60 60	32 0	32 36
平 均	193.3 181.3	210 162.0	120.7 134.3	158 139.0	76.0 82.7	111 114.0	55.4 59.7	78 77.0	34.3 12.7	64 43.0

第 20 表 小麦粉増量による塗付量別接着力

塗付量	25 g/尺 ²	30 g/尺 ²	35 g/尺 ²	40 g/尺 ²
接 着 力 kg/in ²	150(切断) 124	158 88	176 144	154 110
	130 126	172 120	138 136	142 132
	108 74	142 118	114 133	114 158
	118(切断) 98	144 106	142 132	140 146
	130 90	120 115	124 140	140 154
	116 —	164 —	110 —	— 138
	— —	143 —	— —	— —
最 高	130 126	172 120	176 144	154 158
最 小	108 74	120 88	110 132	114 110
平 均	121.0 100.4	149.0 109.4	134.0 137.0	138.0 139.7

備考 配合: Solidite No. 1 100, アルコール 20, 小麦粉 20

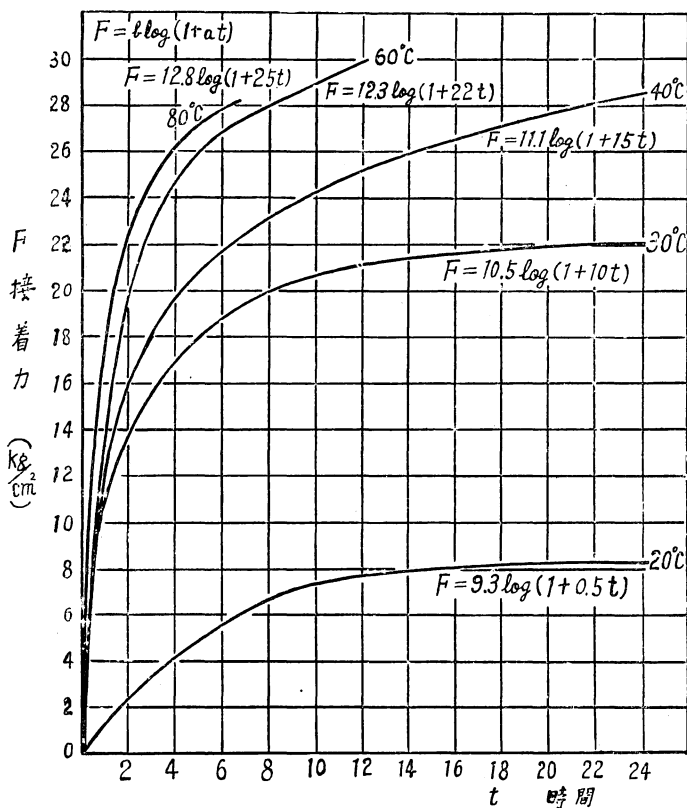


第 9 図 小麦粉増量による塗付量別接着力

を求めて、加熱時間を決定した。

XV 常温硬化石炭酸フオルマリン樹脂の 接着速度

カバ単板に Solidite No. 1 に硬化剤を添加した接着剤を 40 g/尺² 塗付し、圧縮圧力 20 kg/cm² にて木製加熱板と共に圧縮処理を行つた後、20, 30, 60 及び 80°C の各温度の恒温器中に入れ、所定時間経過後圧縮板より取外し、試験片を作製し常態接着力試験を行つた結果は第 10 図に示す通りである。木製圧縮板に挿入して加熱した場合の合板内部温度は、J. D. Maclean の測定結果⁶⁾ により伝導時間を



第 10 図 各温度に於ける接着力の時間的变化

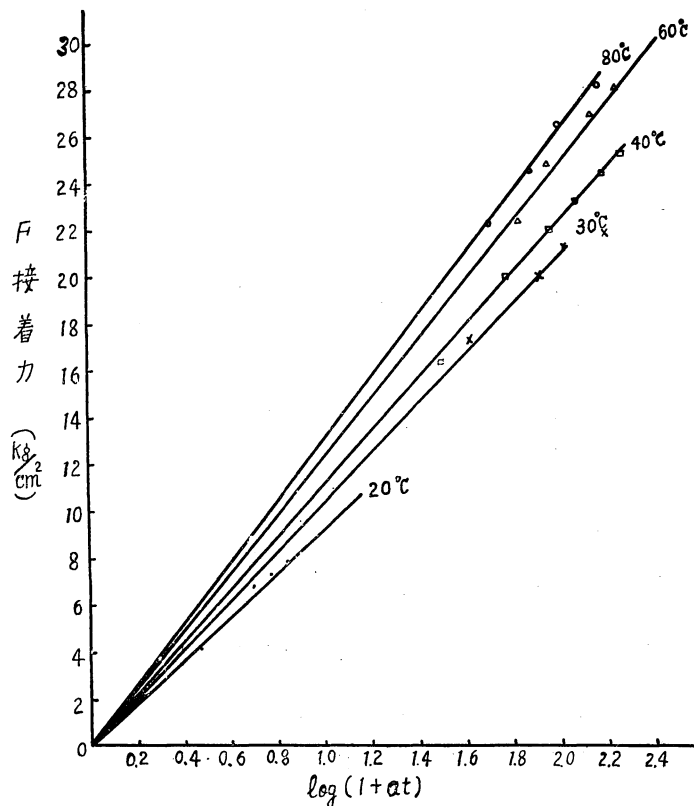
各温度に於ける接着力 F (kg/cm²) と時間 t (hr) との関係は次式によつて表わされる。

$$F = b \log(1 + at)$$

因に a, b は実験的恒数であつて, F を $\log(1+at)$ に対して点綴すると第 11 図に示す如く原点を通過する直線が得られる。

第 21 表 F と $\log(1+at)$ との関係

温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	$F \text{ kg/cm}^2$	$\log(1+at)$
20	7.8	0.8451
	7.3	0.7782
	6.8	0.6990
	5.6	0.6021
	4.2	0.4771
30	21.6	2.2060
	21.1	2.0828
	19.9	1.9085
	17.0	1.6128
	10.8	1.0414
40	25.0	2.2577
	24.1	2.1790
	23.0	2.0828
	21.8	1.9590
	19.8	1.7853
60	16.0	1.4914
	29.8	2.4233
	27.8	2.2480
	26.6	2.1239
	24.5	1.9494
80	22.0	1.8261
	27.8	2.1790
	26.1	2.0043
	24.2	1.8808
	22.0	1.7076

第 11 図 $\log(1+at)$ と接着力との関係

“Trial 及び Error” の方法で作図的に求められた恒数 a 及び b の値は第 22 表に示す通りである。

第 22 表 温度毎に於ける a 及び b の値

絶対温度 (T)	a	b	a · b	a·b/a ₃₁₃ ·b ₃₁₃
293	0.5	9.3	4.65	0.0297
303	10	10.5	105.0	0.671
313	15	11.1	156.5	1.000
333	22	12.3	270.6	1.729
353	25	12.8	320.0	2.045

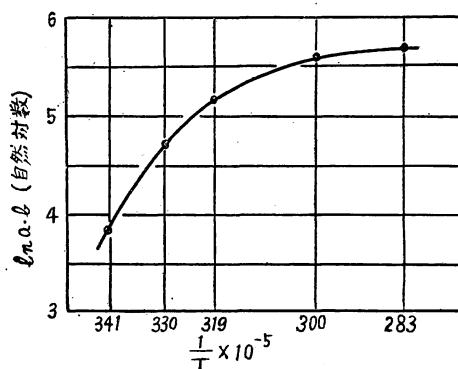
以上の結果から、

$$\left(\frac{dF}{dt}\right)_{t=0} = \left(\frac{ab}{1+at}\right)_{t=0} = a \cdot b$$

の値は接着剤分子が面の場を求めて落付く速さを表わすものと見られるが、その自然対数を $\ln a \cdot b$ 接着の際の絶対温度の逆数 $\frac{1}{T}$ に対し点綴してみると第 12 図の如く曲線となり直線関係は得られなかつた。

第 23 表 $\frac{1}{T} \times 10^{-5}$ と $\log a \cdot b$ の値

絶対温度 (T)	$\frac{1}{T} \times 10^{-5}$	$\log a \cdot b$	$\ln a \cdot b$
293	341	1.6628	3.829
303	330	2.0212	4.654
313	319	2.2372	5.152
333	300	2.4288	5.593
353	283	2.5051	5.768



第 12 図 $\frac{1}{T} \times 10^{-5}$ と $\log a \cdot b$ との関係

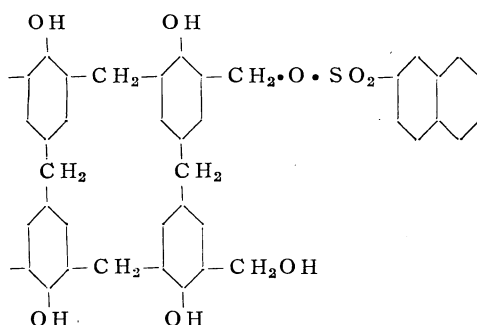
単純な線状高分子物に於ける接着反応は、

$$w = ke^{-\frac{A}{T}}$$

なる式を満足すると考えられるが Solidite No. 1 の如き常温硬化石炭酸フォルマリン樹脂に於ては上述の結果からその接着反応は $w = ke^{-\frac{A}{T}}$ なる式を満足しない。第 12 図の如き曲線の性質から推して反応中重縮合、脱水等の反応が併起し、そのために Maxwell の分配則には従わないものと推論される。

XVI 結 言

常溫硬化石炭酸フオルマリン樹脂に硬化剤 (ナフタリンズルホン酸) を添加した場合の硬化樹脂は、



の結合式を示すものと思われ、熱硬化型のものより吸水性のある OH 基, CH_2OH 基, HSO_3 基が多いことより常溫硬化型の接着剤を使用した合板の耐水性が熱硬化型のものより劣るものと考えられ、それだけに加熱温度並に硬化剤添加量の最適の条件に於て使用しなければならない制約をこうむるが、此の点に関し解明されていないため茲に研究した次第である。

研究の結果を要約すると次の通りである。

- (1) 常溫硬化石炭酸フオルマリン樹脂として Solidite No. 1 及び PV 310 に就いて、レジン率、比重、粘度、表面張力及び滲潤能率を測定し、接着剤の物理化学的性質を明かにした (第 1, 2 表及び第 2 図参照)。
- (2) 接着条件の基礎資料として凝固時間を レジン率及び温度別に測定した (第 3, 4 表参照)。
- (3) 単板の含水率に依る影響を測定した結果 10% に於て常態並に耐水接着力共に最高を示した (第 5 表及び第 4 図参照)。
- (4) 約 20°C に於て 24 時間圧縮した後に処理す可き最適硬化温度と時間との間には、

$$\log t_{(m)} = \frac{3333.14}{T} - 7.5610$$

なる関係があり、上式により得られた硬化時間加熱する条件に於ては、加熱温度と耐水接着力との間には、

$$\text{耐水接着力 (lbs/in}^2\text{)} \quad S' = 973.06 - 1.76 T$$

なる関係が T (絶対温度 $303 \sim 363^\circ$) の範囲に於てある。

又常溫硬化石炭酸系樹脂の特性により 40°C ($T = 313^\circ$)、 $t_{(h)}$ が $2 \sim 14$ 時間の範囲に於ては、

$$\text{常態接着力 (lbs/in}^2\text{)} \quad S = 52 + 9.643 t_{(h)}$$

$$\text{耐水接着力 (lbs/in}^2\text{)} \quad S' = 67 + 9.375 t_{(h)}$$

なる関係がある (第 7~10 表及び第 5, 6 図参照)。

(5) レジン率を異にせる合板の接着力は原液 (レジン率 76.3%) と 70% とは差異は少ないが、60% 以下では接着力が低い (第 12, 13 表及び第 7 図参照)。

(6) 樹種別接着力は第 14 表に示す通りである。

(7) 塗付量は 35 g/尺^2 が適当であるが、単板の面が平滑でないときは 40 g/尺^2 とすべきで

ある(第15表及び第9図参照)。

(8) 加熱温度 30, 40, 60 及び 80°C の何れに於ても硬化剤の添加量は 10% が適当である(第16表参照)。

(9) 各種合板規格別の接着力は余り大差なく乾湿繰返し試験よりも煮沸試験の結果の方が若干低い(第17表参照)。

(10) 増量法として硅藻土及び小麦粉を用いたが、前者の方が良く、Solidite No. 1 100部にに対しアルコール 20 部、硅藻土 20 部迄増量可能である(第18~20表及び第9図参照)。

(11) Solidite No. 1 を使用して木製加熱板により熱圧した場合の接着速度は、

$$\left. \begin{array}{ll} 20^{\circ}\text{C} & F = 9.3 \log(1+0.5t) \\ 30^{\circ}\text{C} & F = 10.5 \log(1+10t) \\ 40^{\circ}\text{C} & F = 11.1 \log(1+15t) \\ 60^{\circ}\text{C} & F = 12.3 \log(1+22t) \\ 80^{\circ}\text{C} & F = 12.8 \log(1+25t) \end{array} \right\} \text{なる関係より}$$

$F = b \log(1+at)$ の $a \cdot b$ が接着速度を示すものとすれば、

絶対温度(T)	接着速度	接着比速度
293	4.65	0.0297
303	105.0	0.671
313	156.5	1.000
333	270.6	1.729
353	320.0	2.045

となり、20°C に於ては 40°C の接着速度の $1/30$ 以下であつて工業的に生産するためには余りに速度が遅すぎることが此の点よりも窺うことが出来る。それ故に 40~80°C に於ける中温硬化の意義が裏付けられる。

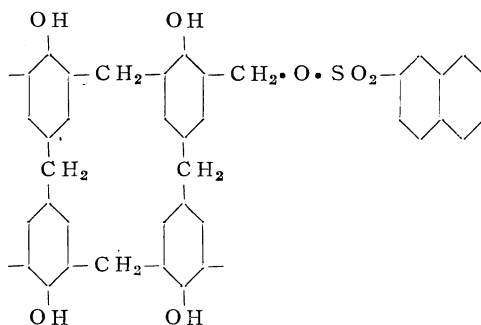
又 $\frac{1}{T}$ と $\ln a \cdot b$ との関係が直線とならないことより、線状高分子物の接着反応に当はまる $w = ke^{-\frac{A}{T}}$ なる Maxwell の分配則には石炭酸系樹脂硬化過程に於ける重縮合及び脱水等のため該当し得ないことが判る(第21~23表及び第10~12図参照)。

引用文献

- 1) Nineteenth annual plywood review: The timberman (1950)
- 2) 堀岡邦典: テクニカルノート (木材の接着) No. 85, No. 86
- 3) Delmonte, John: The technology of adhesives p. 384 (1947)
- 4) Delmonte, John: The technology of adhesives p. 358 (1947)
- 5) Perry, Thomas D.: Modern plywood p. 83 (1948)
- 6) J. D. Maclean: The rate of temperature change in wood panels heated between hot plates No. R 1299 Forest product laboratory (1942)
- 7) 金丸競, 和田三郎, 中村高義: 工業化学雑誌 51 巻 3 号 (1948)

Résumé

Adding β -naphthalene sulfonic acid, cold setting phenol formaldehyde resin perhaps solidifies as follows;



This product is rather lyophilic than the thermosetting resin, because lyophilic radicals such as $-\text{OH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{HSO}_3$ etc., are more remained unchangeably than the latter. So on application of cold setting resin, adding amount of hardener and effect of temperature are important factors. Upon this point we researched the optimum conditions. (As cold setting resin we used commercial name "Solidite No. 1" and "Pv 310")

Results of studies are as follows;

(1) We examined resin content, specific gravity, surface tension and efficiency of permeability (see table 1, 2 and figure 2).

(2) After adding the hardener, the times of coagulation was determined on each resin content and temperature. (see table 3, 4).

(3) Water-content of veneer is also a important factor, and the best adhesion was obtained at ten percent. watercontent. (see table 5 and figure 4).

(4) Relations between the optimum temperatures and hours treated after cold pressing for 24 hrs at 20°C , are shown as following formula.

$$\log t_{(m)} = \frac{3333.14}{T} - 7.5610$$

In the adhesive conditions calculated by above formula, the relation between heating temperatures (between 303—363 in absolute unit) and adhesive strength in boiling test are shown as following formula.

$$\text{Adhesive strength in boiling test (lbs/in}^2\text{)} \quad S' = 973.06 - 1.76 T$$

Additional, in the period of heating for 2—14 hrs. at 40°C , relation between the time of heating (t) and normal adhesive strength or adhesive strength in boiling test are shown in following formula. This is characterized by the cold-setting phenolic resin adhesiv.

$$\text{Normal adhesive strength (lbs/in}^2\text{)} \quad S = 52 + 9.643 t_{(h)}$$

$$\text{Adhesive strength in boiling test (lbs/in}^2\text{)} \quad S = 67 + 9.375 t_{(h)}$$

(see table 7—10 and figure 5, 6)

(5) As for resin contents, from 76 percent. to 70 percent. adhesive strength is almost constant, but below 60 percent. adhesive strength decreases (see table 12, 13 and figure 7).

(6) Table 14 explains adhesive strength dependence by species of wood.

(7) The volume of spreading is optimum at 35 g/foot², but if the surface is rough, 40 g/foot² is better (see table 15 and figure 8).

(8) Ten percent. of hardener for raw resin is most desirable at 30°C, and also 40°C, 60°C, 80°C of heating temperatures (see table 16).

(9) Adhesive strength in each plywood standard test did not show a remarkable difference, but boiling test showed somewhat lower result than cyclic wet and dry test (see table 17).

(10) For extender diatomaceous earth and wheat powder were tested, and the former gave better result. For 100 parts of "Solidite No. 1", 20 parts of alcohol plus 20 parts of clay are maximum amount of extender (see table 18—20 and figure 9).

(11) Concerned to adhesion velocity, empirical formula was reported between linear polymer and metal surface (e. g. between polyvinyl acetal resin and duralmin).

The formula as follows

$$F = b \log (1 + at)$$

Where F: adhesion force, a and b; parameter; t: hours under warming. We attempted to apply this formula to "Solidite No. 1".

The results are shown as following formulas.

$$\text{at } 20^{\circ}\text{C} \dots \dots F = 9.3 \log (1 + 0.5 t)$$

$$\text{at } 30^{\circ}\text{C} \dots \dots F = 10.5 \log (1 + 10 t)$$

$$\text{at } 40^{\circ}\text{C} \dots \dots F = 11.1 \log (1 + 15 t)$$

$$\text{at } 60^{\circ}\text{C} \dots \dots F = 12.3 \log (1 + 22 t)$$

$$\text{at } 80^{\circ}\text{C} \dots \dots F = 12.8 \log (1 + 25 t)$$

From these formulas

$$\frac{dF}{dt} = \frac{a \cdot b}{1 + at}$$

$$\text{at } t = 0$$

$$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{t=0} = a \cdot b$$

$\left(\frac{dF}{dt} \right)_{t=0}$ expresses the initial velocity of adhesion in our case (see table 21—23 and figure 10—12).

Absolute temperature (T)	Initial velocity of adhesion (Va)	Va/V ₍₃₁₃₎
293	4.65	0.0297
303	105.0	0.671
313	156.5	1.000
333	270.6	1.729
353	320.0	2.045

At 20°C initial velocity of adhesion is remarkably small, so industrial operation must employ higher temperature than 30°C. In chain polymers a linear relation between $\frac{1}{T}$ and $\ln a \cdot b$ was obtained, but in our case geometrical analysis showed a curve. So to be sure we think that condensation and dehydration in process were occurred.