

# 材質改良に関する研究（第3報）

## 木材の接着機構について（その1）

堀 岡 邦 典<sup>(1)</sup>

堀 池 清<sup>(2)</sup>

野 口 美 保 子<sup>(3)</sup>

### I 結 言

さきに発表した材質改良に関する研究，第1報 材質改良の基礎としての木材の材質について<sup>1)</sup>において述べたごとく，木材の避け得られない欠点，たとえば強度の不均一性，材質の異方性および形状の変化性等は，接着剤の異常なる進歩，たとえば石炭酸フォルマリン樹脂，尿素フォルマリン樹脂などの合成樹脂接着剤による接着の手段により改良を図りうるようになり，また材質改良に関する研究，第2報 材質改良の基礎としての木材の界面動電圧（ζ 電位）について<sup>2)</sup>のごとく，木材の吸湿性あるいは親水性についても，種々検討を加えてきた。

これら材質の欠点を改良する接着剤および接着技術の基礎となるべき接着機構に関しては，1926年に MC BAIN およびその協力者<sup>3)</sup>をはじめ BROWN<sup>4)</sup>，BROUSE<sup>5)</sup>，TRAUX<sup>6)</sup>，De BRUYNE<sup>7)</sup>，DELMONT<sup>7)</sup>，KNIGHT<sup>8)</sup>，等が相ついで研究を行つたが，木材の表面の孔に液体接着剤が浸入し，さらに硬化して，いわゆる“Key”を形成することにより生ずる接着力，すなわち機械的接着（Mechanical Adhesion）と，接着剤と木材との間の分子間引力により生ずる比接着（Specific Adhesion）のいずれが主体的に働くか，また化学結合の存在は示唆されてはいるが，強力にはたらいっているものであるかどうか，接着力および耐水性を向上するためにいかにすればよいかなどの根本的な疑問が未解決の現状である。

われわれはこれらの究明を図らなければ，接着による改良木材，たとえば合板・集成材・乾式繊維板・ランバー・コア合板・硬化積層材・その他接着による木材工業製品の飛躍的な品質改良はとうてい期し得られないと考えて研究を行つた結果，種々の新知見を得たのでここに発表するしだいである。

本研究を纏めるにあたり終始ご指導を賜りました齋藤場長，実験に協力していただいた加藤昭四郎，三津川重信，森屋和美，峰尾林太郎および榎本光次郎各技官，試験片の作製を行つた田中辰五郎氏に対して深く謝意を表するしだいである。

### II 比接着と機械的接着

接着の基礎的な研究を MC BAIN およびその協力研究者<sup>3)</sup>，BROWN<sup>4)</sup>，BROUSE<sup>5)</sup> および TRAUX<sup>6)</sup> 等は動物膠を用いて実験を行い，前者は接着作用を機械的接着と比接着の2種類にわかれ，木材のごとき空隙の多い面においては機械的な接着が主要であるといい，後者は機械的な接着よりもむしろ比接着が主として役だつていと報告し，いまだにいずれが主体をなすかについては明らかにされていない。

(1) 木材部材質改良科長・農学博士

(2) 林産化学部木材化学科材質第一研究室員

(3) 木材部材質改良科接着研究室員

接着力の生ずる原因，すなわち接着機構の説明として，木材表面の孔に液体接着剤が浸入硬化し，いわゆる“key”，を形成することにより生ずる投錨力 (Anchering force)，すなわち機械的接着 (Mechanical adhesion) と接着剤と木材の間のファンデアワールス力による比接着 (Specific adhesion) が考えられてきたが (比接着のもう一つの要素として化学結合の存在を示唆している研究<sup>9)</sup> もあるが，まだ確定的ではない)，木材のごとき多孔性の物質でもその接着力は主として比接着によるものと考えられるが，機械的接着，いわゆる投錨力が存在しないとは考えがたいので，この両者がいかなる程度に存在するかをまず検討した。

1. 木口面の接着

木口面は木材実質部分と孔隙部分が典型的な形において現われており，その割合も空隙率 ( $C=1-r_0/1.50$ )<sup>10)</sup> に比例することが考えられ，また，接着力測定時に問題となる木部破断を生ずるおそれもないので，各種の容積重の異なる樹種の木口面を尿素樹脂接着剤，石炭酸樹脂接着剤，カゼイングルーにて接着した。試験材はできうるかぎり，平滑平行にされた。接着条件は両面塗付，塗付量は片面に対し  $20g/(30\text{ cm})^2$  (透過により欠膠を生ぜしめない量)，圧縮力  $10\text{ kg/cm}^2$ ，加熱および圧縮時間は，尿素樹脂接着剤・カゼイングルーは  $30^\circ\text{C}$  において 43 時間圧縮，石炭酸樹脂接着剤は  $30^\circ\text{C}$  にて 24 時間圧縮後， $80^\circ\text{C}$  にて 2 時間加熱処理を行った。接着後  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  の剪断試験片を作り，接着力を測定した。なお，低比重材については横圧縮挫屈を生じないように添木を付して試験した。その結果は Table 1，および Fig. 1，

Table 1. 木口面接着の接着力 ( $\text{kg/cm}^2$ )  
Shear strength ( $\text{kg/cm}^2$ ) of adhesion of surface on the cross section

接着力 Adhesion strength	樹種 Species	アカガシ	ミズメ	マカバ	ミズナラ	ナ	ヤチダモ	スギ	シナノキ	トドマツ	カツラ
		Akagasi	Mizume	Makaba	Mizunara	Buna	Yatidamo	Sugi	Sinanoki	Todomatsu	Katura
石炭酸樹脂接着剤 Phenol formaldehyde resin adhesives	接着力 Shear Strength	158	140	135	108	106	105	57.7	56.4	58.4	64.3
	A の計算値 Calculated value of A	172.9	154.5	148.2	121.7	91.6	91.6	86.3	82.7	82.2	73.6
尿素樹脂接着剤 Urea formaldehyde resin adhesives	接着力 Shear strength	170	144	135	112	102	118	60.7	57.2	65.3	65.5
	A の計算値 Calculated value of A	180	162	155	127	115	115	90.0	86.5	85.8	76.9
カゼイングルー Casein glue	接着力 Shear strength	114.5	110.3	89.7	105.9	75.6	849	50.4	41.9	50.0	42.6
	A の計算値 Calculated value of A	126.7	113.4	108.8	89.3	81.4	81.4	6.33	60.8	60.3	54.1
空隙率 Percentage of vacant space		0.453	0.511	0.531	0.615	0.649	0.649	0.727	0.738	0.740	0.767

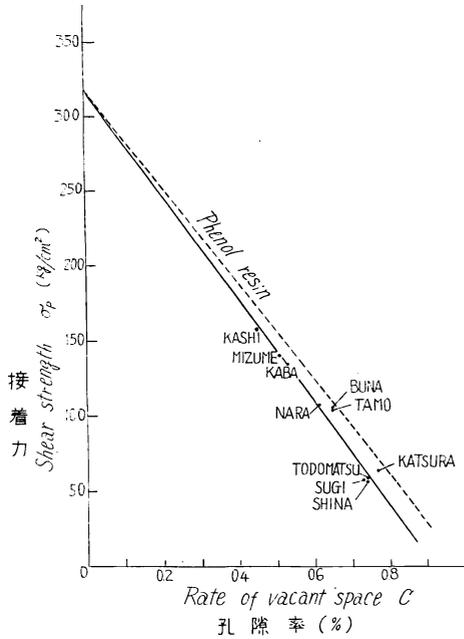


Fig. 1 孔隙率と接着力との関係 (石炭酸樹脂接着剤)

The relation between the shear strength of adhesion of cross section by phenol formaldehyde resin adhesive and the rate of vacant space

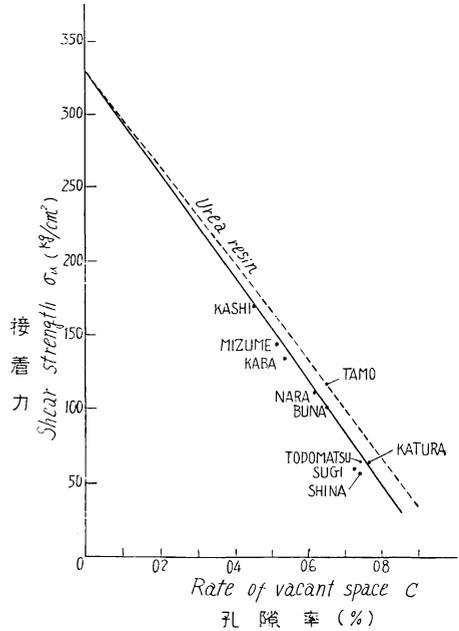


Fig. 2 孔隙率と接着力との関係 (尿素樹脂接着剤)

The relation between the shear strength of adhesion of cross section by urea formaldehyde resin adhesive and the rate of vacant space

Fig. 2, Fig. 3 に示し、接着状態を Fig. 5~Fig. 7 に示した。この結果は空隙率と接着力は直線関係にあり、その関係を最小自乗法にて計算すると (1) 式のごとくなる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{尿素樹脂接着剤} \quad \sigma_u = -355C + 330 \\ \text{石炭酸樹脂接着剤} \quad \sigma_p = -342C + 316 \\ \text{カゼイン・グルー} \quad \sigma_c = -244C + 232 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

木口面を模型化して Fig. 4 のごとく考えると、

$$\left. \begin{array}{l} \text{木口全面積} \quad S \\ \text{実質部分面積} \quad S_1 \\ \text{孔隙部分面積} \quad S_2 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{全面積の単位面積当りの接着力 (実測される接着力)} \quad A \\ \text{実質部分の単位面積当りの接着力} \quad A_1 \\ \text{孔隙部分の単位面積当りの接着力} \quad A_2 \end{array} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

$$SA = S_1 A_1 + S_2 A_2 \dots \dots \dots (4)$$

$$S = S_1 + S_2 \dots \dots \dots (5)$$

となり、空隙率Cというのは単位体積当りの実質部分の容積をmとすれば、

$$C = 1 - m$$

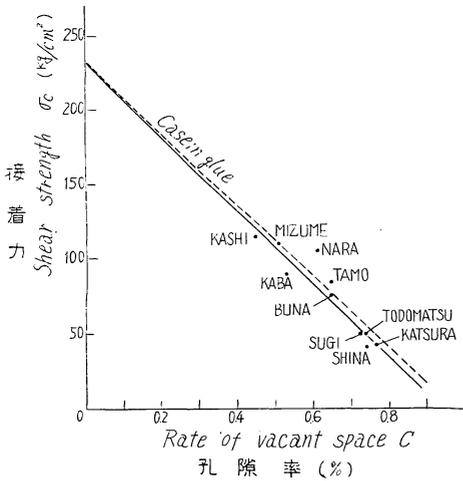


Fig. 3 孔隙率と接着力との関係(カゼイングルー)  
The relation between the shear strength of adhesion of cross section by casein glue and the rate of vacant space

式より(7)式は直ちに誘導される。

$$A = -(A_1 - A_2)C + A_1 \dots\dots\dots(7)$$

これよりAとCとは直線関係にあることがわかる。この関係より考えて、(1)式のC=0のときの接着力を考えると、

尿素樹脂接着剤	$\sigma_u' = 330 \text{ kg/cm}^2$	} \dots\dots\dots(8)
石炭酸樹脂接着剤	$\sigma_p' = 316 \text{ kg/cm}^2$	
カゼイングルー	$\sigma_c' = 232 \text{ kg/cm}^2$	

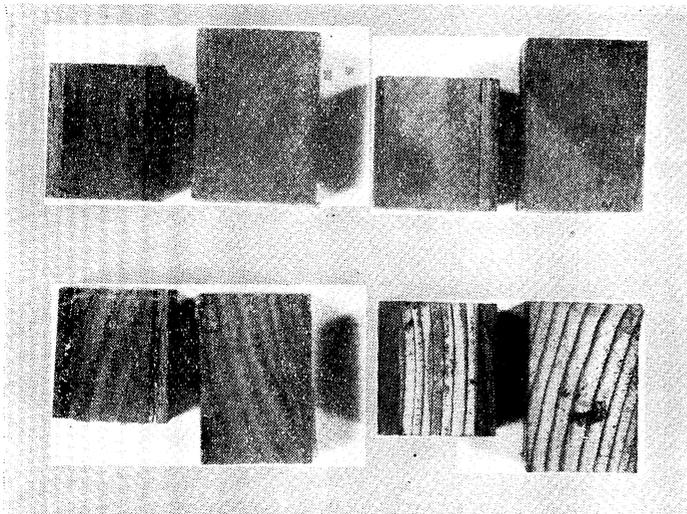


Fig. 5 木口面の接着試験片(試験終了後—ケヤキの添木を取付け  
 歪屈の影響を受けないようにした状態を示す)  
Test pieces of adhesion on the cross section (The condition  
 after the testing—It shown the condition that creep effect  
 have not, fixed with Keyaki affixed material)

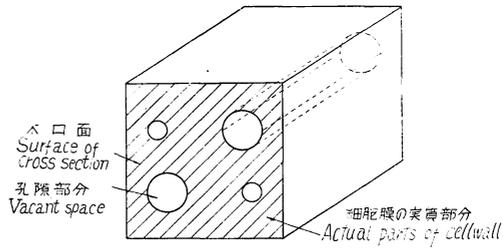


Fig. 4 木口面の模型図  
The model of cross section of wood

で定義され、木材の真比重として1.50をとると、

$$C = 1 - m = 1 - \frac{r_0}{rH} = 1 - \frac{r_0}{1.50}$$

と変形され、Fig. 4のごとき場合は、

$$C = 1 - m = 1 - \frac{S_1L}{S_1L + S_2L} = \frac{S_2}{S} \dots\dots\dots(6)$$

となる。Lは試片の厚さである。(4)、(5)、(6)

となり、(7)および(1)式がともに直線式であることより、(8)はA<sub>1</sub>であると考えられる。つぎにA<sub>2</sub>=0と仮定すると、(7)式は

$$A = A_1(1 - C) \dots\dots\dots(9)$$

となり、(9)式に(8)式の値をいれたものがFig. 1~Fig. 3における点線であり、(1)式の実験式とほぼ一致し、A<sub>2</sub>=0すなわち投錨力が零であることがわかる。このA<sub>2</sub>=0の原因として、次の項において検討することく

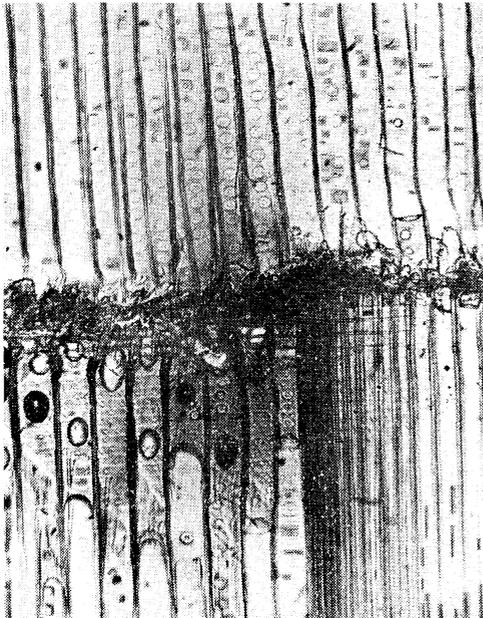


Fig. 6 スギ木口面の接着  
Adhesion of surface on the cross section  
(Sugi)

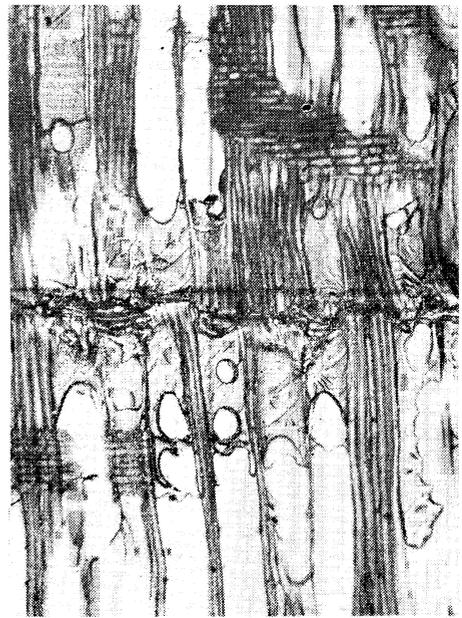


Fig. 7 ブナ木口面の接着  
Adhesion of surface on the cross section  
(Buna)

孔隙部分における接着剤の凝集力が弱いためであり、この孔隙部分に浸透した接着剤の凝集力が非常に弱くなる原因は、後章でくわしく実験を行う。

本実験の結果は、実質部分の接着力は各種の樹種において一定と仮定することにより実験と良く一致する。また、本実験のごとく常態接着力の測定の場合、破断は接着層より主として生ずる。この2つの関係より木口面の接着は、木材の強度（凝集力） $F_W$ 、木材と接着剤の比接着力  $F_V$ 、接着剤の凝集力  $F_C$  とすれば、

$$F_W > F_V > F_C \quad \text{或いは} \quad F_W > F_C > F_V$$

なる関係を生じ、接着剤の凝集力が実測される接着力を大きく支配し、 $F_V$  と  $F_C$  がどちらが大きいかを決定するのは、IV章に後記する蛍光体を接着剤に入れ接着することにより決定することができる。

接着層が剝離した場合にどこから破断しているか、すなわち木部からの破断か、接着剤と木材の界面か、あるいは接着剤の凝集力が弱いため破断か、すなわち接着の five links 説として知られている考え方は、接着機構の研究上はもちろん、接着技術の向上のためにも必要である。著者はすでにテクニカルノート<sup>11)</sup>にかかる考え方を発表し、その後 MARA<sup>12)</sup>により five links による接着機構として発表されているが、内容は全く同じである。それを図示すると Fig. 8 のとおりで、 $F_W$  は木材の凝集力、 $F_V$  は接着剤と木材との界面に作用している分子間

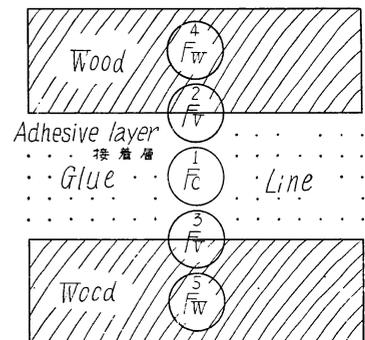


Fig. 8 Five links による接着  
Adhesion of five links

引力、 $F_r$ は接着剤の凝集力を示している。5個の環のうち最も弱い環から破断するわけであつて、その最弱環のうちさらに最も弱い部分から破壊される。この5個の環のうち、どこが破断したかという判定は、後記する螢光体による方法によりなされるのである。

## 2. 柾目面の接着

前記のごとく木口面の接着の際には、孔隙はほとんど影響なく、細胞膜の実質が接着を支配し、換言すれば可視的な孔隙に対する投錨力はほとんど効果なく、むしろ実質部分の分子間引力が決定的に支配していることを理論的にかつ実験的にも証明した。

しからば、柾目面を接着した場合でもかような結論をあてはめることができるかどうかを検討するために、次に示すような実験を行った。

すなわち、本邦産主要樹種 34 種、フィリッピン産 2 種、計 37 種のうち、代表的と思われる次の 11 種（内 10 種は木口面の接着に使用した樹種と同じである）の接着試験片の予備各 3 個から接着層を含んで

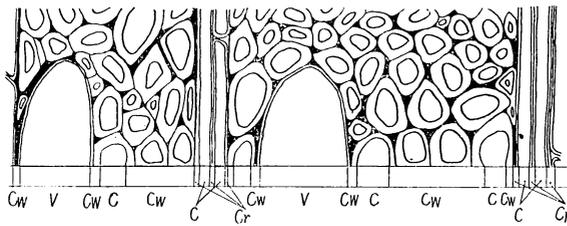


Fig. 9 細胞実質部分の接着率測定  
The measurement of adhesion percentage of actual parts of cell wall

プレパラートを作製し、これを約 500 倍の倍率に拡大して、Fig. 9のごとく  $C_{11}$  と  $C_r$  の部分のみの中の接着面の単位巾に対する比率をもつて、細胞膜実質部分の接着率  $C_A$  とした。なお、鏡査したプレパラートのうち、一例を示すと Fig. 10 および Fig. 11 のとおりである。

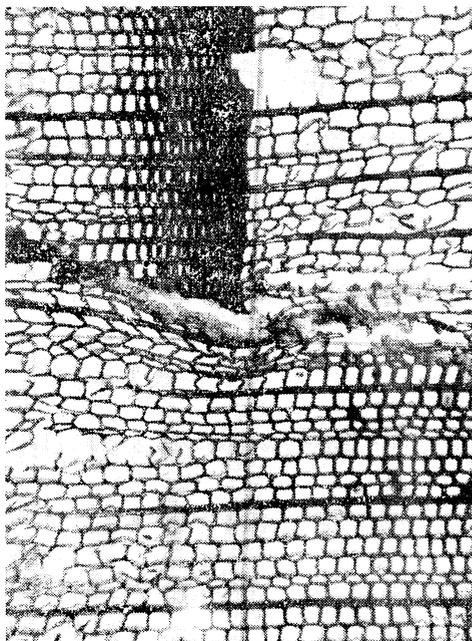


Fig. 10 スギ柾目面の接着  
Adhesion of surface on the radial section (Sugi)

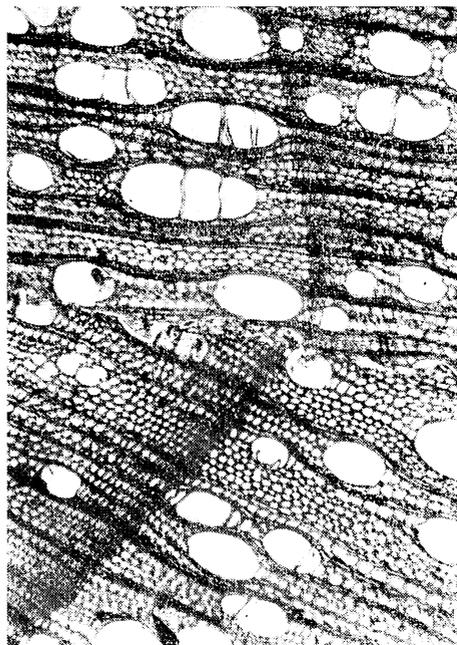


Fig. 11 カバ柾目面の接着  
Adhesion of surface on the radial section (Kaba)

この細胞膜実質部分の接着率  $C_A$  と尿素樹脂接着剤により接着された柎目面の接着力  $\sigma_{u.R}$  との関係は Fig. 12 のとおりにして  $C_A$  と  $\sigma_{u.R}$  との間には直線的な関係が見いだされ、

$$\sigma_{u.R} = 2.16 C_A \dots\dots\dots(10)$$

なる関係がある。

この関係から柎目面においても投錨力はほとんど作用しないで、主として分子間引力により接着作用が営まれていると思われる。

なお、低比重材においては  $F_{II}$  が小なるため木部破断率が大きであつて、真の接着力を示していないといえるが、 $F_{II}$  の大なるものにおいても直線的な関係があることと木口面の接着に関する結論から、柎目面における実質部分の接着力は一定であるといえる。

### 3. 接着層の凝集力

優良ブナ3mm 単板にて2ply 合板を製造する際、圧縮時に接着剤の流出を防いで、種々の接着層の厚さのものを作り、接着力を測定すると Fig. 13 のごとくなり、接着層の厚さが薄くなると、接着力は増加する。このことは一般に認められていることである。Fig.13よりわかるように接着力が低い場合には接着剤層が破断する。この場合は、 $F_V > F_{II} > F_C$  または  $F_{II} > F_V > F_C$  である。接着層が薄くなり接着剤層の凝集力が高くなると、接着力も上昇し木部破断を生じ、接着力は木部の剪断強度に支配されることになる。この場合は  $F_V > F_C > F_{II}$  または  $F_C > F_V > F_{II}$  なる関係である。

つぎに、尿素樹脂接着剤および石炭酸樹脂接着剤が、木材を接着する通常の条件で硬化したときの剪断力が木材の剪断力を上廻ることは、Fig. 13 の実験において接着層の厚さがある程度以下になると、木部破断率が大きくなることからわかるが、接着剤のみを、接着条件と同じ  $30^\circ\text{C}$  で  $10 \text{ kg/cm}^2$  の圧力をかけて、種々の厚さに硬化させ、その剪断強度を測定した結果を Fig. 14 および Fig. 15 に示す。この結果よりも、薄くすると木材の剪断強度よりも大きくなることは明らかである。接着剤層が厚くなると凝集力が低下することは、欠陥部分の増加によるものと考えられ、接着操作においては欠膠を生じない範囲で接着層を薄くすることが、良好な結果を生じることがわかる。また、尿素樹脂接着剤、石炭酸樹脂接着剤などの熱硬化性樹脂は、縮合硬化するときに、水やフォルムアルデヒドを放出するので、圧力をかけた状態で硬化させないと、その凝集力は非常に弱いものとなる。この現象は木材の孔隙に浸透した接着剤が、非常に弱い圧力下で硬化するために、その凝集力が零に近くなることを説明し、熱硬化性樹脂接着剤で木材を接着した場合機械的接着力がほとんど零である理由である。

また、すでに発表したとき<sup>13)</sup>、デュラルミンとブチラルの接着の場合、接着層の厚さが接着力に影響

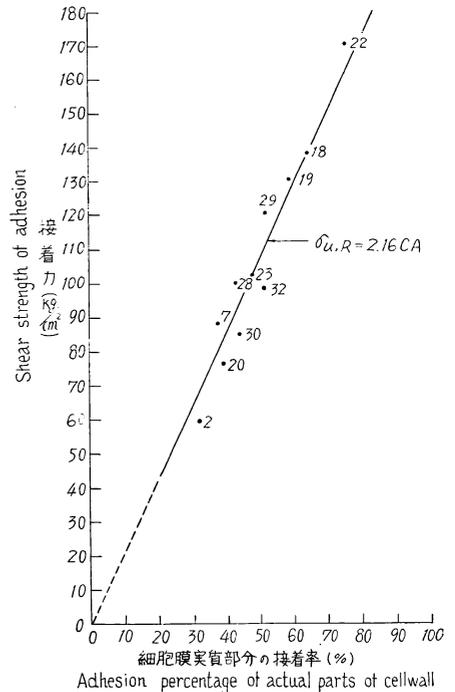


Fig. 12 尿素樹脂接着剤による柎目面の接着力 ( $\sigma_{u.R}$ ) と細胞膜実質部分の接着率 ( $C_A$ ) との関係

The relation between the shear strength of radial section ( $\sigma_{u.R}$ ) of adhesion and the adhesion percentage of actual parts of cellwall ( $C_A$ )

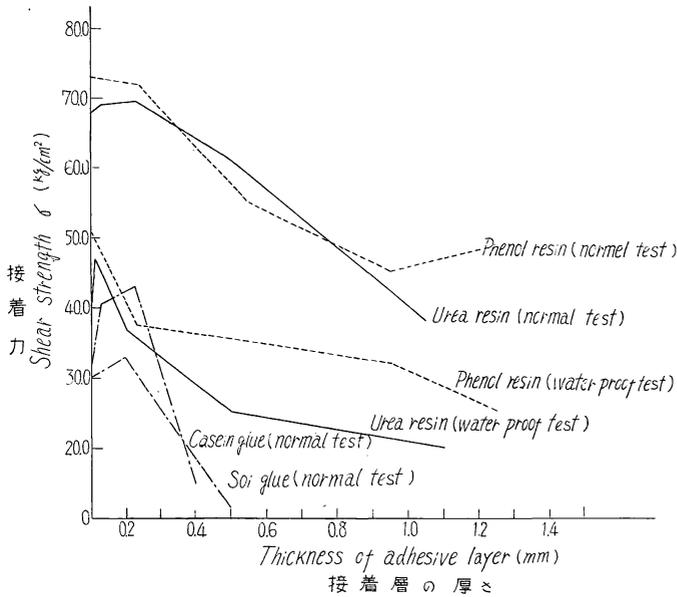


Fig. 13 接着層の厚さと接着力との関係

The relation between the shear strength of adhesion and the thickness of adhesive layer

にはさみ、圧縮温度 125~128°C において熱圧した。圧縮力を変化させた場合は 1 分半圧縮、圧縮時間を変化させた場合の圧縮力は 20 kg/in<sup>2</sup> である。

圧縮力および圧縮時間を増加すると接着力は上昇し、圧縮時間の場合には 1.5 分前後で一時的定値をとる。このことはこの一定値までの接着力の増加は接着面積の増加によるものであり、それ以後の上昇はポリエチレンの孔隙への滲透による投錨力によるものとおもわれる。この一定値 29 kg/cm<sup>2</sup> の値は、別にポ

響しないような場合は、デユラルミンの凝集力を  $F_J$  とすれば、

$$F_J > F_C \gg F_V$$

の場合であり、このような関係にあるときは、このような接着現象を生ずる。

つぎに、木材のごとき多孔性の物質は、次のような場合には、投錨力すなわち機械的接着が大きい比率を示す。すなわち、

$$F_W > F_C \gg F_V$$

の場合であり、その一例を

Fig. 16 に示す。この実験は木材とポリエチレンの薄膜をブナ単板（接着層の側を木表

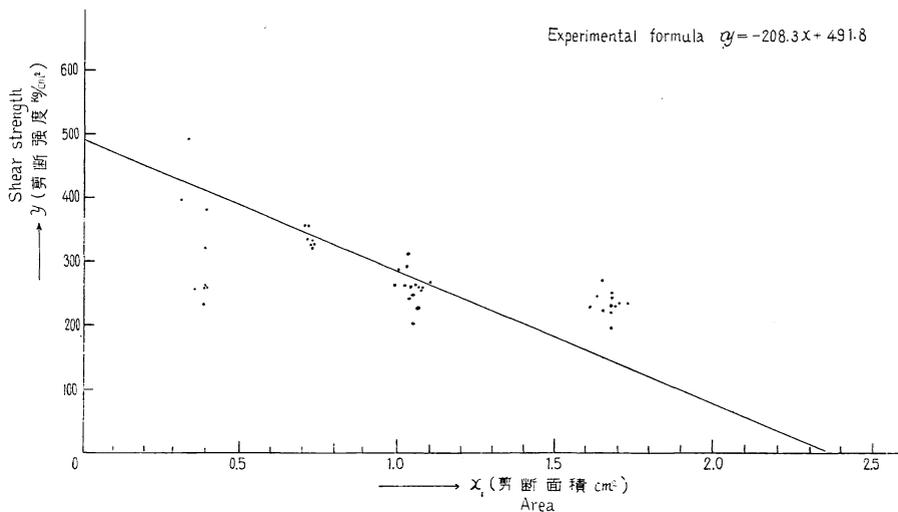


Fig. 14 石炭酸樹脂接着剤の剪断強度

The shear strength of phenol formaldehyde resin adhesive

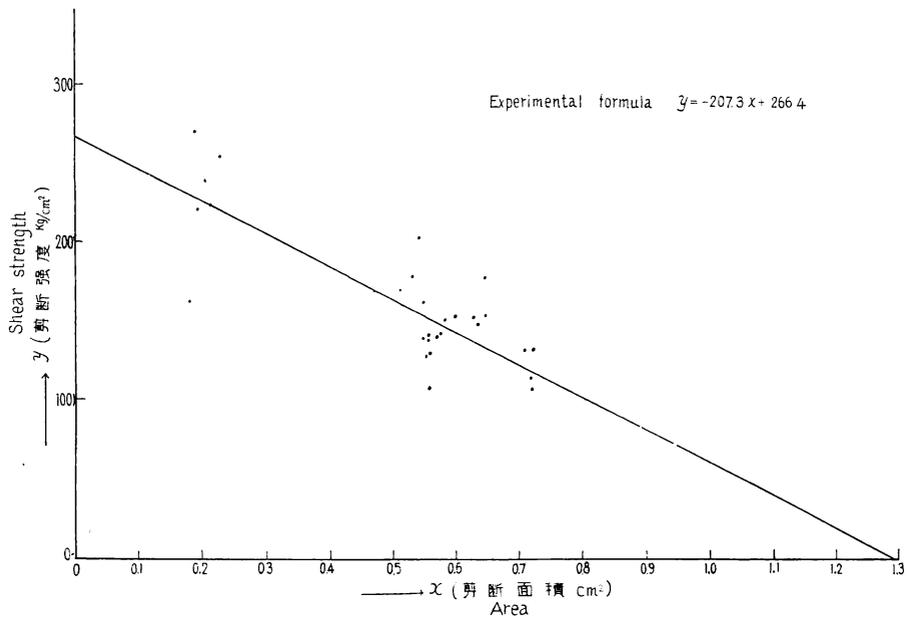


Fig. 15 尿素樹脂接着剤の剪断強度  
The shear strength of urea formaldehyde resin adhesive

ポリエチレンとセロハンとの接着を行い、その接着力により、木材とポリエチレンの比接着力と考えられることを確認した。また、圧縮力を変えた場合は少し接着力を生じていく機構が違わらしく、一定値が高くなっているが、同様なことがいえるとおもう。このように  $F_W > F_C \gg F_V$  の場合において、すなわち  $F_V$  が非常に小さくても  $F_C$  が大きければ接着できる可能性があり、木材を変質せしめない程度の温度において軟化するもの、また、溶液にできるものなどにおいては、温度の下降とともに硬化し、また、溶媒などの蒸発等により硬化するものは、いかなるものもある程度の接着力を生じさせることができることがわかる。

以上の結果より、特別の場合すなわち、 $F_C \gg F_V$  なる時を除き、一般に木材用接着剤として使用される熱硬化性樹脂接着剤

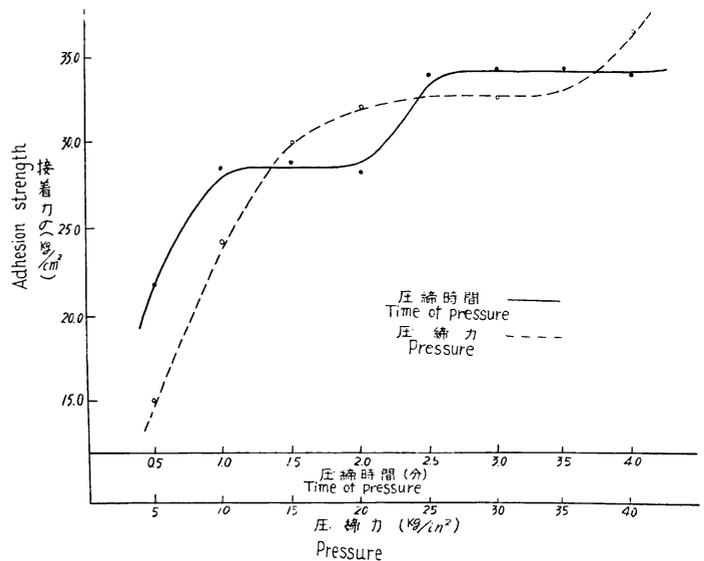


Fig. 16 ポリエチレンによるブナ単板の圧縮時間、  
圧縮力、接着力の関係  
The relation between the adhesion strength and the time of pressing, the pressure of Buna (Beech) plywood by polyethylen

の場合は比接着が投錨力，すなわち，機械的接着に比して決定的に大きく働くことが判明した。かかる実験のおよび理論的証明は従来全くみられない新知見といえることができるし，かかる結論が接着技術の大きな裏付けとなるものと思われる。

### Ⅲ 化学結合

II章の研究により，木材と尿素樹脂接着剤のような熱硬化性樹脂の接着剤との接着は，機械的接着 (Mechanical Adhesion) でなく比接着 (Specific Adhesion) であることがわかった。接着剤の凝集力 (剪断強度) も，普通合板を作る接着条件で木材の剪断強度を上廻ることを実験的にたしかめた。比接着の強さと，接着剤の凝集力，木材の強度の三者の強さのあり方で種々の破断状態が現出することがわかった。

比接着には2つの要素が考えられる。木材分子と接着剤分子間のファンデアワールス力と，化学結合である。それゆえ，まず化学結合が木材と木材用接着剤，主として尿素樹脂接着剤との間に存在するかどうかを実験的に確かめようとした。

木材と木材用接着剤との間に化学結合が存在するか否かについては定説はない。特に問題となつていのは尿素樹脂接着剤と木材との間に化学結合が存在するか否かであるが，これに関しても定説はない。しかしながら，化学結合が木材接着の要素として存在するかどうかは接着機構研究の大きな問題である。被接着材である木材と化学結合をする接着剤であると，はつきりいわれているものはない。もし化学結合を有する良い接着剤が製造されるなら，木材用接着剤でいえば耐水性，耐老化性の優秀な接着剤を製造しうる可能性を考えることができるので，化学結合と接着の問題は今後の大きな研究課題である。今日木材用に使用されている接着剤は常識的には化学結合をしていないと考えられているが，そのうちで最も化学結合を有する可能性の多いと考えているものが，使用量も非常に多い尿素樹脂接着剤である。

この尿素樹脂接着剤について研究した経過を以下報告するのであるが，なかなか複雑な問題であり，はつきりした結論に到達するまでにはいたっていない。しかしながら，今日の普通の製法で製造されたものを一般的な使用法で接着するときは，化学結合が接着の大きな要素をしめるとは思われぬが，木材のセルロースおよび接着剤の極性基間の分子間引力が大きな役割を果していることはこの研究からもたしかである。この極性基間に化学結合が存在するか，または存在しないかを判断する確かな実験的事実がないのである。

尿素とフォルムアルデヒドの初期縮合物たるメチロール尿素とパルプ ( $\alpha$  セルロース) との化学結合の可能性を考えると，メチロール基とセルロースのヒドロキシル基との間にエーテル結合が考えられる。この可能性については，高橋彰氏<sup>14)</sup>は実験的に存在の可能性を論じており，実際的な問題としてはコンパウンドの製造および成型時に問題となるとしている。また，香川毓美氏<sup>15)</sup>はデメチロール尿素にて樹脂加工するとき化学結合が考えられるとしている。

しかしながら，尿素樹脂接着剤は，デメチロール尿素的相当高分子まで縮合した，メチロール，メチレン尿素液であるので，コンパウンド，樹脂加工の場合と異なる。高橋彰氏<sup>14)</sup>は，相当高分子まで縮合したメチロール，メチレン尿素液でパルプを含浸させて製造したコンパウンドは非常に不均一な，パルプを分離した成型品を与え，この原因として含浸さず樹脂液が相当高分子のため，パルプへの滲透の悪さとデメチロール基が少なくなっているため，エーテル結合の形成が困難になつているためであるといつている。

この考えからすると、木材と尿素樹脂接着剤との化学結合の存在の可能性は少ない。しかし、一方 RUDKIN, A. W.<sup>11)</sup>は、尿素樹脂接着剤と木材の接着で木材のヒドロキシル基が接着に大きな役割をはたし、樹脂の活性基との間に化学結合が存在することを推論している。

この問題を解明するために、木材と化学結合の可能性の最も多いものは尿素樹脂接着剤であるゆえ、主として尿素樹脂接着剤について、以下3つの方法により検討を加えた。

### 1. デメチロール尿素溶液の縮合率の変化よりデメチロール尿素とセルローズおよび木粉との結合を判定する方法

まず第1の方法として、木材とデメチロール尿素とが化学結合するか、Fig. 17のごとき高橋彰氏<sup>13)</sup>と同様な実験装置および他の2つの方法で決定せんとし、あわせてパルプとデメチロール尿素との反応についても検討したいと思つた。この方法はデメチロール尿素溶液と、デメチロール溶液にパルプを含浸させたものを加熱乾燥させた場合のメチロール基の変化の割合、すなわち縮合率を比較し、その変化率の差から化学結合の可能性を論じたものである。この高橋彰氏<sup>13)</sup>の研究で問題となる点は、この縮合率の変化は化学結合によるもの

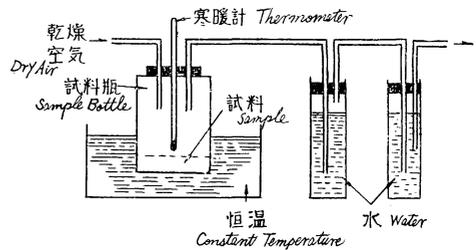


Fig. 17 高橋氏の実験装置  
TAKAHASHI'S experiment apparatus

と考えられるほかに、セルローズのメチレン化の接触作用によるものも考えることができる点である。この接触作用の存在については、高橋彰氏は否定されているが、実験的事実にもとづいているものではない。この接触作用の有無の検討および木材とデメチロール尿素とが化学結合するか否かの点を究明せんとした。

まず第1に $\alpha$ -セルローズとデメチロール尿素について行つたが、 $\alpha$ -セルローズを使用したこの実験方法では、はつきりした結果を得られなかつた。

#### 実験 I 高橋氏の実験の追試験

実験装置および方法は高橋氏の実験に準じ、Fig. 17のごとき装置を用いた。

試料壺中に約1gのデメチロール尿素またはデメチロール尿素と $\alpha$ -セルローズを精秤し、水2ccを注加した後85°Cの恒温槽中に装置し、乾燥空気を送入し加熱しつつ放出されるホルマリンおよび水を水中に捕集した。なお、デメチロール尿素はアルコールにより精製し、 $\alpha$ -セルローズはレーヨンパルプより製造し、85°Cで恒量を示すまで完全に乾燥したものを使用した。その結果はTable 2のとおりである。

#### 測定法

- 1) 完全乾燥後の試料壺中の減量を測定する。
- 2) 水中に捕集したホルムアルデヒドの量をヨード法により定量する。
- 3) 乾燥後のデメチロール尿素中の残存メチロール基をヨード法により定量する。

つぎに第2の方法を行つた。

すなわち、デメチロール尿素溶液に人絹パルプおよび人絹パルプより分離した、 $\alpha$ -セルローズおよび木粉(未処理、アルカリ処理、アルベン処理)を種々の量入れ、70°Cにおいて40分間縮合させた場合のデメチロール尿素溶液の縮合率の変化をみた。

Table 2. 実験  
The results

実験番号 No. of experiment	D. M. U. Water solution			
	0.1	0.2	0.3	0.4
D. M. U. 純度 % Purity	86.9	86.9	86.9	86.9
秤量 g Balanced weight	0.9895	1.0155	1.0247	0.9345
含量 g Contained weight	0.8599	0.8825	0.8905	0.8121
モル Mol	0.007166	0.007354	0.007420	0.006768
減量 g The loss in quantity	0.1165	0.0840	0.0675	0.0710
放出 CH <sub>2</sub> O 重量 g Free CH <sub>2</sub> O Weight	0.01672	0.03738	0.02617	0.03236
モル Mol	0.000557	0.001246	0.000872	0.001079
放出 H <sub>2</sub> O 重量 g Free H <sub>2</sub> O Weight	0.09978	0.04662	0.04133	0.03864
モル Mol	0.00554	0.002590	0.002296	0.002146
縮合率 % Percentage of condensation	38.65	17.6	15.47	15.85
全変化率 I % Total percentage of change	42.56	26.07	21.35	23.83
残 CH <sub>2</sub> OH 重量 g Rested CH <sub>2</sub> OH Weight	0.2413	0.2030	0.2230	0.1401
CH <sub>2</sub> O としてのモル Mol als CH <sub>2</sub> O	0.008044	0.006767	0.007433	0.004670
残 CH <sub>2</sub> O 率 % Percentage of rest CH <sub>2</sub> O	56.13	46.01	50.09	34.5
全変化率 II % Total percentage of chang	43.87	53.99	49.91	65.5

備考 D. M. U. : デメチロール尿素のこと。

放出 H<sub>2</sub>O : 減量より放出 CH<sub>2</sub>O の重量を減じたもの。

縮合率 : 放出 H<sub>2</sub>O モルを D. M. U. モルの2倍値で割り 100 を乗じる。

全変化率 I : 放出 CH<sub>2</sub>O モルと放出 H<sub>2</sub>O モルの和を D. M. U. モルの2倍値で割り 100 を乗じる。

残 CH<sub>2</sub>O % : 残査中のメチロール基を CH<sub>2</sub>O モルとして D. M. U. モルの2倍値で割り 100 を乗じる。

全変化率 II : 残査中の CH<sub>2</sub>O % を 100 より減じたもの

なお、そのために実験 II, III および IV を行つた。

### 実験 II

実験 III の予備試験としてデメチロール尿素の 0.5 % 水溶液を調製し、エレンマイヤーフラスコに空気冷却管を付して 70°C の恒温水槽中にて反応させ 10 分ごとに該液 10 cc を秤取してヨード法ならびにシアンカリ法で総フォルマリン量および放出フォルマリン量を定量した。結果は Table 3 のとおりである。

### 実験 III

デメチロール尿素単一溶液の場合と αセルローズ, βセルローズおよび木粉を存在させた溶液の場合との総フォルマリン量および放出フォルマリン量をヨード法およびシアンカリ法にて定量した。すなわち、あらかじめ、70°C に加熱した水でデメチロール尿素の 1 % 水溶液を調製してその 50 cc をピペットにてエレンマイヤーフラスコに 2 個ずつ秤取し、セルローズ, 木粉等を加えた後、空気冷却管を付して 70°C

I の 結 果

of experiment I

水 溶 液 of D. M. U.			D. M. U. 水溶液 + α-セルロース Water solution of D. M. U. + α cellulose		
0.5	0.6	0.7	P-1	P-2	P-3
86.9	86.9	86.9	86.9	86.9	86.9
1.0175	1.0566	1.105	1.0105	1.0500	1.0506
0.8842	0.9182	0.9603	0.8781	0.9125	0.91297
0.007368	0.007652	1.008003	0.007318	0.007604	0.007608
0.0722	0.0816	0.0865	0.1705	0.1895	0.1140
0.01455	0.02702	0.04132	0.03477	0.03438	0.02154
0.000485	0.000900	0.001377	0.001159	0.001146	0.000718
0.05765	0.06398	0.04518	0.13573	0.15512	0.09246
0.003203	0.003028	0.002510	0.007540	0.008618	0.005137
21.74	19.79	15.68	51.52	56.67	33.76
25.03	25.66	24.28	59.44	64.20	38.47
0.1374	0.1726	0.1696	0.1317	0.1317	0.1601
0.004580	0.005755	0.005656	0.004393	0.004393	0.005337
31.08	37.60	35.35	30.02	28.89	35.07
68.92	62.40	64.67	69.98	71.11	64.93

Remarks D. M. U.: Dimethylol urea  
 Free H<sub>2</sub>O: The loss in quantity - Weight of free CH<sub>2</sub>O  
 Percentage of condensation :  $\frac{\text{Mol of free H}_2\text{O}}{2 \times \text{Mol of D. M. U.}} \times 100$   
 Total percentage of change, I:  $\frac{\text{Mol of free CH}_2\text{O} + \text{Mol of free H}_2\text{O}}{2 \times \text{Mol of D. M. U.}} \times 100$   
 Percentage of rest CH<sub>2</sub>O :  $\frac{\text{CH}_2\text{O Mol als Metylol radical in the rest chemicals}}{2 \times \text{Mol of D. M. U.}} \times 100$   
 Total percentage of change, II: 100 - (Percentage of CH<sub>2</sub>O in the rest chemicals)

恒温水槽中に装置し 40 分間 70°C にて反応後直ちに取り出し水中にて冷却後、各フラスコの内容を瀧過することなく全量について総ホルマリン量および放出ホルマリン量をヨード法ならびにシアンカリ法にて定量した。結果は Table 4 のとおりである。

実 験 IV

80cc の水をエレンマイヤーフラスコに入れて 70°C の恒温水槽中で加熱しておき、別にジメチロール尿素の 5% 溶液を調製し、その 20 cc を加熱せる水の中に注加して 40 分間 70°C で反応させる。セルロース、バルブ等は 5% 水溶液を注加後直ちに加える。反応後直ちに冷却してセルロース、バルブ等を瀧過し、瀧液についてヨード法ならびにシアンカリ法にて 1. と同様に定量した。結果は Table 5 のとおりである。

α-セルロースはレーヨンバルブより精製し、バルブはレーヨンバルブを 70°C の水で洗滌し乾燥する。木粉は篩別し 100 メツシュ以下のものを用いた。無処理木粉は篩別後乾燥したもの、アルカリ処理木

Table 3. 実 験  
The results

D.	M.	U.	Concentration : 0.5 %		
			30	60	90
反応時間 (min) Time of reaction					
Total CH <sub>2</sub> O	Weight		0.024159	0.022268	0.023419
	Mol		0.000805	0.000742	0.000781
Percentage of change			100	92.17	96.94
Free CH <sub>2</sub> O	Weight		0.000469	0.007527	0.008948
	Mol		0.000156	0.000251	0.000298
縮 合 率 Percentage of condensation			19.39	31.15	37.04

Table 4. 実 験  
The results

試料の種類 Sort of samples	0	α-cellulose 1 g			
		—	Dry	Immerced in water	Dry
Condition of cellulose					
D. M. U.	Purity	89.3	89.30	86.82	89.30
"	Weight	0.5026	0.5066	0.5170	0.4988
"	Content	0.4488	0.4525	0.4487	0.4456
"	Mol	0.003741	0.003771	0.003740	0.003713
Total CH <sub>2</sub> O	Weight	0.2293	0.2279	0.2350	0.2167
	Mol	0.007643	0.007596	0.007833	0.007223
変 化 率 % Percentage of change		102.1	100.7	104.69	97.25
Free CH <sub>2</sub> O	Weight	0.03903	0.03945	0.05259	0.04419
	Mol	0.001331	0.001315	0.001753	0.001473
縮 合 率 % Percentage of condensation		17.79	17.44	23.4	19.83

備考 総 CH<sub>2</sub>O : ヨード法にて定量せるもので残留 CH<sub>2</sub>O 基と放出 CH<sub>2</sub>O を含むもの  
 変 化 率 : 総 CH<sub>2</sub>O モルを D. M. U. モルの2倍値で割り 100 を乗じたもの  
 放出 CH<sub>2</sub>O : シアンカリ法にて定量せるもので縮合により放出した CH<sub>2</sub>O  
 縮 合 率 : 放出 CH<sub>2</sub>O モルを D. M. U. モルの2倍値で割り 100 を乗じたもの

粉は1%苛性ソーダ溶液に木粉を浸漬し、30°C 24時間放置後フェノールフタレンをもつて呈色しなくなるまで水洗した後、6日間以上風乾した。アルベン処理木粉は木粉を円筒濾紙に入れアルコール、ベンゾール等混合溶液でソックスレー脂肪抽出器で16時間処理した後、塩化カルシウムデシケータ中で減圧乾燥したものである。

II の 結 果  
of experiment II

Balanced weight 3.4980 g ··· 10 cc 0.04997 g    Content 0.04832 g    Mol 0.0004027				
120	150	180	210	240
〃	〃	〃	〃	〃
〃	〃	〃	〃	〃
0.0114087	0.011505	0.013337	0.013920	0.014630
0.000380	0.000384	0.000445	0.000464	0.000488
47.22	47.62	55.20	57.62	60.55

III の 結 果  
of experiment III

3 g	α-cellulose 5 g		β-cellulose 1g	Beech wood powder 1 g	Birch wood powder 1 g
Immerced in water	Dry	Immerced in water	Dry	Dry	Dry
86.82	89.30	86.82	86.82	86.82	86.82
0.4975	0.5057	0.5137	0.5029	0.5122	0.5067
0.4320	0.4516	0.4460	0.4366	0.4447	0.4399
0.003600	0.003763	0.003713	0.003638	0.003706	0.003666
0.2234	0.2097	0.2177	0.2293	0.2368	0.2428
0.007447	0.006990	0.007257	0.007643	0.007954	0.008059
103.43	92.87	97.72	105.04	107.32	109.95
0.02220	0.03804	0.03150	0.03933	0.02328	0.02529
0.000740	0.001268	0.00105	0.001311	0.000776	0.000843
10.28	16.84	14.14	18.02	10.47	11.49

Remarks Total CH<sub>2</sub>O : Rest CH<sub>2</sub>O + Free CH<sub>2</sub>O (analyze by Iodine-method)

$$\text{Percentage of change} : \frac{\text{Mol of total CH}_2\text{O}}{2 \times \text{Mol of D. M. U.}} \times 100$$

Free CH<sub>2</sub>O : Free CH<sub>2</sub>O with condensation (analyze by Potassium-cyanide method)

$$\text{Percentage of change} : \frac{\text{Mol of free CH}_2\text{O}}{2 \times \text{Mol of D. M. U.}} \times 100$$

さらにまた第3の方法としてデメチロール尿素溶液に上記の各種試料を入れたものを封管にし、100°Cにおいて30分間縮合させたものについてデメチロール尿素溶液の縮合率の変化を見た。

実 験 V

デメチロール尿素の1%溶液を調製し、レーヨンバルブおよびブナ木粉を加えて、1) Table 6, 30°C

Table 5. 実 験  
The results

Sort of samples	D. M. U.	D. M. U.	D. M. U.	D. M. U.
	Purity	Weight	Content	Mol
	%	g	g	
$\alpha$ . C—1 g	92.83	0.09152	0.08594	0.0007079
$\alpha$ . C—3 g	92.83	0.09152	0.08594	0.0007079
$\alpha$ . C—5 g	92.83	0.09152	0.08594	0.0007079
$\beta$ . C—1 g	91.59	0.09977	0.09138	0.0007615
$\beta$ . C—1 g	—	—	—	—
P —1 g	92.83	0.09152	0.08594	0.0007079
P —1 g	92.77	0.09014	0.08362	0.0006969
P —1 g	92.06	0.09960	0.09169	0.0007641
N—Buna (Beech) powder	92.83	0.09152	0.08594	0.0007079
N—Buna (Beech) powder	92.06	0.09960	0.09169	0.0007641
A. B—Buna (Beech) powder	92.77	0.09014	0.08362	0.0006969
A. B—Buna (Beech) powder	92.05	0.09996	0.09200	0.0007678
A. K—Buna (Beech) powder	92.77	0.09014	0.08362	0.0006969
A. K—Buna (Beech) powder	91.59	0.09977	0.09138	0.0007615
N —Sugi powder	92.83	0.09152	0.08594	0.0007079
N —Sugi powder	92.05	0.09996	0.09200	0.0007668
A. B—Sugi powder	92.77	0.09014	0.08362	0.0006969
A. B—Sugi powder	92.05	0.09996	0.09200	0.0007668
A. K—Sugi powder	92.77	0.09014	0.08362	0.0006969
A. K—Sugi powder	91.59	0.09977	0.09138	0.0007615
N —Hinoki powder	92.83	0.09152	0.08594	0.0007079
N —Hinoki powder	92.06	0.09960	0.09169	0.0007641
A. B—Hinoki powder	92.77	0.09014	0.08362	0.0006969
A. B—Hinoki powder	92.05	0.09996	0.09200	0.0007668
A. K—Hinoki powder	92.77	0.09014	0.08362	0.0006969
A. K—Hinoki powder	92.59	0.09977	0.09138	0.0007615

備 考  $\alpha$ . C… $\alpha$ -セルローズ,  $\beta$ . C… $\beta$ -セルローズ, P…人絹パルプ, N—無処理

A. B…アルコール, ベンゾール混液抽出処理せるもの, A. K…アルカリ抽出処理せるもの

Table 6. 実 験 V の 結 果  
The results of experiment V

Sort of samples	D. M. U.	D. M. U.	D. M. U.	D. M. U.
	Purity	Weight	Content	Mol
	%	g	g	
N —Beech weed powder	95.52	0.09325	0.08907	0.000742
A. B—Beech wood powder	〃	〃	〃	〃
A. K—Beech wood powder	〃	〃	〃	〃
P —1 g	〃	〃	〃	〃

IV の 結 果  
of experiment III

Percentage of change				Percentage of condensation			
Blank test		Percentage of change		Blank test		Percentage of condensation	
Mol	%	Mol	%	Mol	%	Mol	%
—	—	0.001401	98.92	0.0002954	20.86	0.0003624	25.59
—	—	0.001385	97.81	0.0002954	20.86	0.0003416	24.13
—	—	0.001397	96.72	0.0002954	20.86	0.0003416	24.13
0.001538	100.90	0.001537	100.90	0.0003416	22.43	0.0003646	23.90
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	0.001398	98.92	0.0002954	20.86	0.0003139	22.17
0.001388	99.52	0.001392	99.88	0.0002376	17.05	0.0002030	14.57
0.001527	99.54	0.001521	99.52	0.0002954	19.32	0.0001914	12.52
—	—	0.001437	101.50	0.0002954	20.86	0.0002677	18.91
0.001527	99.94	0.001525	99.82	0.0002954	19.32	0.0002261	14.79
0.001388	99.52	0.001389	99.68	0.0002376	17.05	0.0002146	15.39
0.001490	97.14	0.001358	100.20	0.0002838	18.50	0.0002838	18.50
0.001388	99.52	0.001393	99.92	0.0002376	17.76	0.0004686	33.62
0.001538	100.90	0.001531	100.50	0.0002954	20.86	0.0005725	37.50
—	—	0.001420	99.04	0.0002954	20.86	0.0002723	19.23
0.001490	97.14	0.001561	101.00	0.0002838	18.50	0.0002607	17.00
0.001388	99.52	0.001392	99.88	0.0002376	17.05	0.0002376	17.05
0.001490	97.14	0.001538	100.20	0.0002838	18.50	0.0003069	20.01
0.001388	99.52	0.001392	99.88	0.0002376	17.05	0.0007458	53.50
0.001538	100.90	0.001527	100.20	0.0003416	22.43	0.0007227	47.50
—	—	0.001409	99.55	0.0002954	20.86	0.0002446	17.27
0.001527	99.94	0.001534	100.40	0.0002954	19.32	0.0002030	13.20
0.001388	99.52	0.001390	99.76	0.0002376	17.05	0.0002030	14.57
0.001490	97.14	0.001537	100.20	0.0002838	18.50	0.0002610	14.70
0.001388	99.52	0.001388	99.59	0.0002376	17.05	0.0004340	31.13
0.001538	100.90	0.001533	100.60	0.0003416	22.43	0.0005956	39.10

Remarks  $\alpha$ . C... $\alpha$ -cellulose,  $\beta$ . C... $\beta$ -cellulose, P...Rayon pulp, N...Non treatment,  
A. B...Treatment of extraction of alcohol and benzol mixed solution.  
A. K...Treatment of extraction of alkali solution.

(ただし、加熱温度 30°C の場合)

(In this case, heat temperature is 30°C)

変 化 率 Percentage of change				縮 合 率 Percentage of condensation			
Blank test		Percentage of change		Blank test		Percentage of condensation	
Mol	%	Mol	%	Mol	%	Mol	%
0.001480	99.71	0.001477	99.51	0.0002825	19.03	0.000314	21.15
"	"	0.001487	100.18	"	"	0.000325	21.92
"	"	0.001483	99.90	"	"	0.000337	22.72
"	"	0.001487	100.17	"	"	0.000314	21.15

Table 7. 実験Ⅴの結果(ただし、加熱温度 100°C の場合)  
The results of experiment V (In this case, heat temperature is 100°C)

Sort of samples	D. M. U.	D. M. U.	D. M. U.	D. M. U.	Percentage of condensation			
	Purity	Weight	Content	Mol	Blank test		Percentage of condensation	
	%	g	g		Mol	%	Mol	%
N —Beech wood powder	87.46	0.08069	0.07057	0.000588	0.000606	51.52	0.000503	42.74
A. B—Beech wood powder	91.41	0.09823	0.08983	0.000748	—	—	0.000647	43.23
A. K—Beech wood powder	87.46	0.08069	0.07057	0.000588	0.000606	51.52	0.000626	53.28
P — 1 g	91.41	0.09823	0.08983	0.000749	—	—	0.000875	58.41

24 時間, 2) Table 7, 100°C 30 分間反応のものについてヨード, シアンカリ法にて定量した。

パルプおよび木粉は 2. の実験に使用したものと同じである。1) は共栓フラスコ内で反応させ、30°C の恒温室に放置した。2) は試料をガラスチューブに入れ先端を密閉し沸騰水中に 30 分間煮沸した後、直ちに冷却して前と同じ方法で定量した。

実験Ⅲ, ⅣおよびⅤの結果を考慮すると、その縮合率の変化には大差なく化学結合が存在すると確定するのは無理であつた。しかしながら、木材の場合、無処理材、アルベン処理、アルカリ処理の順に反応性に富んでくるのではないかと思われる傾向があつた。特に樹脂分は溶けると、デメチロール尿素の縮合反応に負の作用をする。樹脂分の溶解は 30°C においては、はなはだしかつた。この樹脂分の影響は、樹脂分の多い樹種が接着不良を生ずることの多いことを裏付けており、接着剤の硬化不良、すなわち凝集力の不良を生ずるものと思われる。樹脂分の多い木材の接着不良はこの原因ばかりでなく、Adhesion をも害されることにもよるのである。

セルローズの接触作用の有無の点も化学結合の有無の判定とともにできなかつた。

以上のようにこの方法では大胆な推論を必要とするので、筆者らはこの実験で断定を下さず、他の実験も行い、総合的に判断せんとした。また、尿素樹脂接着剤を直接使用できない点にも欠点があるからである。

2. 銅価および銅アンモニヤ溶液の粘度によるデメチロール尿素とセルローズとの結合を判定する方法

つぎは、もしパルプおよび木材が、デメチロール尿素溶液あるいは接着剤と化学結合していると仮定すれば、パルプおよび木材それ自身の性質が変化するわけである。たとえば、パルプをデメチロール尿素溶液に浸漬後、パルプの性質を示す銅価および銅アンモニヤ溶液による粘度が変化することになる。

銅価の測定は、クリツベン—ギーク法<sup>1)</sup>によつた。

デメチロール尿素溶液(1%)に人絹パルプを 2g 入れ、70°C 40 分間、および 100°C 30 分間処理したパルプを充分水洗後、銅価を測定した。

その結果を Table 8 に示す。

Table 8. 銅 価 の 測 定 Measurement of copper number

	無 処 理			70°C 40 分間処理 40 min. treatment					100°C 30 分間処理 30 min. treatment				
	パ ル プ Non treated pulp			Pulp+Water		Pulp + D. M. U.			Pulp+Water		Pulp + D. M. U.		
銅 価 Copper number	1.71	1.64	1.56	1.40	1.41	1.41	1.37	1.36	1.33	1.39	1.36	1.27	1.36

この結果も大凡同じ値を示している。この結果より化学結合は存在しないと大胆に結論できないことはない。

しかしながら、銅価の測定においてアルカリなどの薬品を使用するので、この影響が存在するかどうかという問題が残る。この問題は銅アンモニヤ溶液による粘度の測定にも同様に問題となる。この問題の検討が今後の課題である。また、この程度の反応条件では、化学結合しないのではないかという考えは常識的である。したがって、木材と尿素樹脂接着剤との間には化学結合は存在しないことになる。

また、パルプと尿素樹脂接着剤とを混合し、木材の接着の場合と同様な条件で硬化させたものを粉砕しその銅価をも測定したが銅価が∞にいたり測定不可能であつた。

つぎに銅アンモニヤ溶液の粘度測定による実験であるが、銅アンモニヤ溶液による粘度測定は J. I. S. の方法によつた。

その結果の一部を Table 9 に示す。

Table 9. パルプおよび D. M. U. 溶液処理パルプの粘度の測定  
Measurement of the viscosity of pulp and reacted pulp by D. M. U.

試料 Sort of samples	10 分後の比粘度 Specific viscosity, after 10 min.	30 分後の比粘度 Specific viscosity, after 30 min.	50 分後の比粘度 Specific viscosity, after 50 min.
未処理パルプ Non treated pulp	5.08	5.01	4.95
同上	5.04	4.96	4.90
70°C 40分温水処理パルプ Warm water treated pulp	5.09	5.11	5.04
同上	5.29	5.18	5.07
D. M. U. 70°C 40分処理パルプ Warm water treated pulp	4.53	4.42	4.35
同上	4.64	4.64	4.52
D. M. U. 100°C 封管処理パルプ After sealed (D. M. U. + pulp) heated 100°C	4.73	4.70	4.67
同上	4.78	4.72	4.69
封管 100°C 熱水処理パルプ After sealed pulp, heated 100°C	4.66	4.59	4.57
同上	4.42	4.49	4.42

この結果も大きな変化はない。傾向としては化学結合すれば比粘度が上昇するのではないかと思われたが、特に 70°C 40 分の場合には減少になる。これなどは木材樹脂の溶液への流出の影響もはいつていると思われる。

この結果は化学結合の存在を否定する材料とも考えられるが、これによつても断定することはできないと思われる。

### 3. 赤外線吸収スペクトルによるパルプ、セロハンと尿素樹脂接着剤との結合を判定する方法

セルローズのヒドロキシル基と尿素樹脂のメチロール基とが反応しエーテル結合する。また、両者の間に水素結合を生じたとしても赤外線吸収スペクトルに変動を生ずるのであろうと考え、吸収スペクトルを測定した。その結果は Fig. 18 のとおりである。この赤外線スペクトルは三井化学工業株式会社目黒研究所

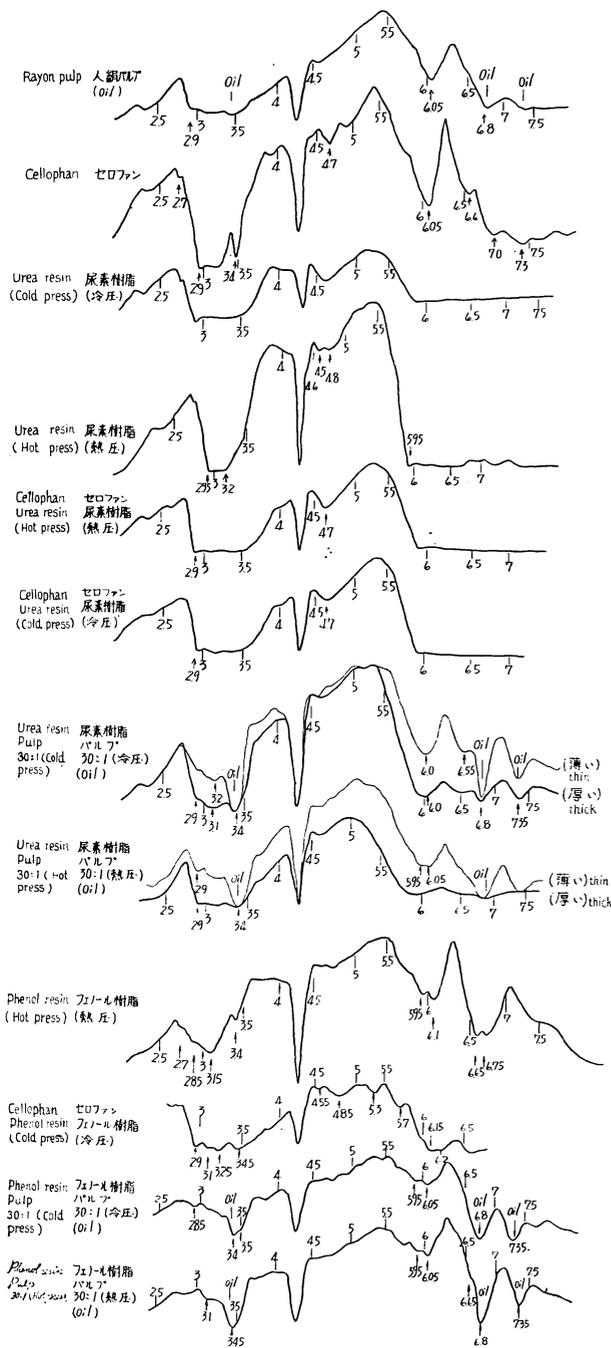


Fig. 18 赤外線吸収スペクトル  
Infra-red absorption spectrum

奥田寿および田中三四郎両氏のご好意により測定していただいたものである。試料は粉末状のものはパラフィン油で paste とした。Fig. 18 に (oil) としたものがこれである。フィルム状のものはなるべく薄い部分をつつた。尿素樹脂接着剤とパルプを 30 : 1 混合し冷圧および熱圧したものは, oil paste の濃度を2種採つた。oil paste の濃度の大きなものおよびフィルム状の厚いものは, 3  $\mu$  band および 6  $\mu$  以上はほとんど山がつぶれてしまった。パルプ, セロハン, 特に尿素樹脂, 石炭酸樹脂接着剤の吸収スペクトルは今までに発表されたものなく, 珍しいものであるが, この結果からは残念ながら著者らの目的としたエーテル結合, 水素結合の有無を検べることは難しい。特に存在するだろうと考えられる水素結合を検べるにも, OHおよびNH stretching vibration の表われる 3  $\mu$  region が, 試料の全部の中が広い band を示し, 解釈不可能にしている。この方法による検討も測定装置の精度と試料の作製法の再検討を要することになった。

以上の3方法により化学結合の有無について検当を加えたが, 今の段階では断定を下すまでにはいたつてないが, 化学結合の存在の可能性は大変少ないことだけは事実のようである。

#### Ⅳ 蛍光による接着における最弱環の判定および分子間引力の役割について

##### 1. 蛍光による分子間引力と接着層の凝集力のいずれが最弱環であるかの判定

木材の接着機構に関する研究において、接着層が剝離した場合にどこから破断したか、すなわち木部の破断か、木材と接着剤との接している箇所からか、接着剤どうしの結合力、換言すれば接着剤の凝集力が弱いために接着層が破断するかということを判別する方法が知られていなかったために、接着機構の究明を著しく困難にしていた。

Ⅱ, Ⅲ章に述べたごとく、理論的にもまた実験的にも特殊の場合を除き、分子間引力が決定的に木材の接着作用を営んでいることを明らかにしたが、見かけの接着力は必ずしも分子間引力で接着剤と木材が作用している界面における接着力を表わさないことがあり、むしろ接着剤層の凝集力および木材の凝集力を示す場合がある。このためにも分子間引力と接着剤の凝集力の関係を究明する必要がある。

蛍光体を接着剤に入れて接着し、常態接着力試験、温冷水浸漬試験、あるいは煮沸試験を行つた後に、紫外線を照射して接着破断面を観察すれば、その接着剤の層は蛍光を発するので、どこより破断しているか判断することができると確信した。

そこで、種々の接着剤および接着条件により接着した合板についてどこから破断しているかを決定し、接着力の向上および耐水性の増強などの明確なる指針を得んとした。

(a) 測定法 一般に物質はその化学構造により紫外線中において種々の色彩でみずから発光する。この現象を蛍光 (Fluorescence) と呼ばれる。顕微鏡下あるいはそのまま物質に紫外線を照射し、可視線である蛍光を励起させ、暗視野中で検査することができる。蛍光による測定法として LEHMANN, REICHERT, HARTINGNER などの方式はウッド氏黒硝子を用いて可視線を完全に遮断し、波長 3,000 ないし 4,000Å の紫外線で検査する暗視野法 (SCHWARZGLAS 法) であり、Ch. T. KELLER の方式は青色硝子フィルターと黄色接眼フィルターを併用する青色視野法 (BLANLICHT 法) の2方法であるが、接着層を研究する方法としては可視部のはいらない暗視野法が適当していることが判明した。

測定に用いた蛍光顕微鏡装置は英弘精機製であり、紫外線はマツダ超高压水銀灯によつた。接着剤に添加する蛍光体としては水に不溶性の無機物の蛍光体が良く (水溶性の蛍光染料はこの目的には不適)、硫化亜鉛銅の蛍光体を接着剤に 0.1~2.0 % 添加したところ、きわめて良好な結果をうる見込みがたった。そこで、大日本塗料株式会社より約 20 種の蛍光体を分譲していただき、実験の結果そのうちでラジウムが含まれている商品名 P<sub>7</sub> R<sub>1</sub> なる硫化カドミウム銅 ZnCdS-Cu を、接着剤に 1 % 添加して接着した場合が良好であつた。この蛍光体は接着性能にほとんど影響をあたえず、蛍光を発する期間がきわめて長く、また、酸化還元されることが少なく、赤橙色の強い蛍光を生じ、最も筆者らの実験に適していることが判明した。Fig. 19 は昼光にて合板試験をうつしたものであるが、F<sub>V</sub> で破断したものか、F<sub>C</sub> であるか判断できないが、これを Fig. 20~Fig. 22 のように紫外線を照射すると接着層が蛍光を発して明確に判断することができる。

##### (b) 蛍光体添加による合板試作条件

(i) 単体試験 使用接着剤—イゲタタイム 104 (尿素樹脂接着剤)、使用樹脂—カバ、ロータリー単板 1.5 mm, カバライザー単板 1.4 mm, ブナ、ロータリー単板 2.2 mm, 使用蛍光体 P<sub>7</sub> R<sub>1</sub> (大日本塗料株式会社製)、添加量 尿素樹脂接着剤に対し 1 %, 冷圧の際は 30°C にて 24 時間圧縮、熱圧の際は 90°C にて 5 分間圧縮。

試験方法としては常態試験，温冷水浸漬試験，煮沸試験を行った。尿素樹脂接着剤以外に石炭酸樹脂接着剤，メラミン樹脂接着剤，カゼイングルー，大豆グルーなども行い，また，膠は螢光をみずから発する

Table 10. 尿素樹脂接着剤単体による接着力試験結果および螢光体添加により判明した  $F_V$  および  $F_C$  による破断の比率

The test result of adhesion strength of plywood glued with urea resin and the diagnosis of failure in  $F_V$  and  $F_C$  parts by the new method of fluorescent material adding

樹種および 単板の種類 Species and sort of veneer	記号 Mark	試験類別 Method of test	接着力 Adhesion strength ( $kg/in^2$ )			破断(平均) Failure (Mean) (%)		接着層よりの破断 Failure in the adhesive layer (%)	
			最大 Max.	最小 Min.	平均 Mean	木部破断 Failure in wood	接着層よりの破断 Failure in adhesive layer	$F_V$	$F_C$
カバ Birch (ロータリー) (Rotary)	A-h-1 (熱 圧) (Hot press)	常態 N. 温 H. 冷 C. 煮 B. 沸 T.	300	248	266	85	15	90	10
			252	110	205	15	85	75	25
			0	0	0	0	100	55	45
	A-c-1 (冷 圧) (Cold press)	常態 N. 温 H. 冷 C. 煮 B. 沸 T.	294	198	250	85	15	65	35
			238	132	191	40	60	35	65
			0	0	0	0	100	0	100
カバ Birch (スライサー) (Slicer)	A-h-2 (熱 圧) (Hot press)	常態 N. 温 H. 冷 C. 煮 B. 沸 T.	276	140	200	95	5	90	10
			144	83	126	40	60	40	60
			0	0	0	0	100	10	90
	A-c-2 (冷 圧) (Cold press)	常態 N. 温 H. 冷 C. 煮 B. 沸 T.	240	138	183	80	20	75	25
			108	52	84	15	85	75	25
			0	0	0	0	100	0	100
ブナ Beech (ロータリー) (Rotary)	A-h-3 (熱 圧) (Hot press)	常態 N. 温 H. 冷 C. 煮 B. 沸 T.	182	144	157	95	5	30	70
			160	120	138	90	10	10	90
			0	0	0	0	100	10	90
	A-c-3 (冷 圧) (Cold press)	常態 N. 温 H. 冷 C. 煮 B. 沸 T.	257	130	200	95	5	30	70
			232	54	147	55	45	20	80
			0	0	0	0	100	5	95
スギ Sugi (ロータリー) (Rotary)	A-h-4 (熱 圧) (Hot press)	常態 N. 温 H. 冷 C. 煮 B. 沸 T.	85	60	70	100	0	—	—
			80	60	67	98	2	95	5
			0	0	0	0	100	70	30
	A-c-4 (冷 圧) (Cold press)	常態 N. 温 H. 冷 C. 煮 B. 沸 T.	86	60	69	85	15	95	5
			72	36	57	30	70	70	30
			0	0	0	0	100	70	30

Table 11. 石炭酸樹脂接着剤単体による接着力試験結果および螢光体添加により判明した  $F_V$  および  $F_C$  による破断の比率

The test result of adhesion strength of plywood glued with urea resin and the diagnosis of failure in  $F_V$  and  $F_C$  parts by the new method of fluorescent material adding

樹種および 単板の種類 Species and sort of veneer	記 号 Mark	試験類別 Method of test	接 着 力 Adhesion strength ( $kg/in^2$ )			破 断 (平均) Failure (Mean) (%)		接着層よりの 破断 Failure in the adhesive layer (%)	
			最大	最小	平均	木部破断 Failure in wood	接着層よりの破断 Failure in adhesive layer	$F_V$	$F_C$
			Max.	Min.	Mean				
カバ Birch (ロータリー) (Rotary)	P-h (熱 圧) (Hot press)	常態	184	82	134	30	70	90	10
		N. 温	145	85	122	25	75	60	40
		H. 冷水	134	88	113	40	60	50	50
	P-c (冷 圧) (Cold press)	常態	228	162	188	30	70	85	15
		N. 温	200	126	159	30	70	90	10
		H. 冷水	200	69	130	10	90	90	10
	P-c-4 (冷圧後熱処理) (Cold press, morover heated)	常態	204	83	171	20	80	95	5
		N. 温	215	72	126	20	80	95	5
		H. 冷水	184	0	103	0	100	95	5

ので螢光体を添加することなく実験したが、ここで単に尿素樹脂接着剤についての結果を Table 10 に示し、石炭酸樹脂接着剤の結果を Table 11 に示す。

(ii) 増量および強化試験 小麦粉、大豆粉などによる増量およびメラミン、レゾルシノール、血粉などによる増強について実験した。

(c) 実験結果

螢光体を接着剤に添加することにより最も接着を支配する環は、 $F_{IV}$ 、 $F_{II}$ 、 $F_C$  のいずれであるかを判定する方法を見だし、また、接着力を向上するにはいかにすればよいかを探究した。

前記合板試作条件により尿素樹脂接着剤で作製した合板の常態、温冷水および煮沸試験の結果は Table 10 に示すとおりである。

この結果から、常態接着力試験において、 $F_C$  で破断する率が熱圧における方が冷圧におけるよりも少ないのは、接着層の凝集力が加熱により強固になったことを示し、凝集力が大であるために分子間引力の作用している部分、すなわち  $F_V$  から破断する。また、温冷水試験により破断が起るのは、冷圧では  $F_C$  の部分であり、熱圧では  $F_V$  の部分であることから、接着層の凝集力が加熱により向上していることがわかる。煮沸試験では冷圧のときはほとんど  $F_C$  の部分から破断し、熱圧の時は  $F_V$  で破断することが多くなる。このことから尿素樹脂接着剤の接着性能および耐水性を向上させるためには  $F_C$ 、換言すれば接着剤の凝集力を向上させる措置が必要であることが判明した。

試験片の一部を紫外線を照射して螢光を励起させて写真をとったカラー印画は Fig. 21 および Fig. 22 のとおりである。

Table 12. 小麦粉による増量尿素樹脂接着剤を用いた場合の接着力試験結果および螢光体添加により判明した  $F_V$  および  $F_C$  による破断の比率

The test result of adhesion strength of plywood glued with urea resin adhesive extended by wheat flour and the diagnosis of failure in  $F_V$  and  $F_C$  parts by the new method of fluorescent material adding

樹種および 単板の種類 Species and sort of veneer	記 号 Mark	試験類別 Method of test	接 着 力 Adhesion strength ( $kg/in^2$ )			破 断 (平均) Failure (Mean) (%)		接着層よりの 破断 Failure in the adhesive layer (%)	
			最大 Max.	最小 Min.	平均 Mean	木部破断 Failure in wood	接着層よりの破断 Failure in adhesive layer	$F_V$	$F_C$
カバ Birch (ロータリー) (Rotary)	小—h—1 (熱 圧) (Hot press)	常態 N. 温 冷 水 H. C. B. T. 煮 沸 B. T.	142	60	123	95	5	40	60
			62	35	48	10	90	15	85
			0	0	0	0	100	25	75
	小—c—1 (冷 圧) (Cold press)	常態 N. 温 冷 水 H. C. B. T. 煮 沸 B. T.	194	130	155	85	15	90	10
			142	60	106	10	90	30	70
			0	0	0	0	100	5	95
	小—h—2 (熱 圧) (Hot press)	常態 N. 温 冷 水 H. C. B. T. 煮 沸 B. T.	200	117	164	85	15	80	20
			56	0	27	0	100	10	90
			0	0	0	0	100	20	80
	小—c—2 (冷 圧) (Cold press)	常態 N. 温 冷 水 H. C. B. T. 煮 沸 B. T.	144	120	132	10	90	85	15
			78	0	43	0	100	10	90
			0	0	0	0	100	0	100
小—h—3 (熱 圧) (Hot press)	常態 N. 温 冷 水 H. C. B. T. 煮 沸 B. T.	117	70	87	10	90	95	5	
		0	0	0	0	100	10	90	
		0	0	0	0	100	25	75	
小—c—3 (冷 圧) (Cold press)	常態 N. 温 冷 水 H. C. B. T. 煮 沸 B. T.	68	35	54	0	100	90	10	
		0	0	0	0	100	5	95	
		0	0	0	0	100	0	100	

つぎに螢光体を添加した石炭酸樹脂接着剤 (Solidite No. 1) にて接着を行つた結果を Table 11 に示した。その接着条件は「合板に関する研究 第 1 報<sup>17)</sup>」により発表したものを用い、カバ合板を製作し、常態、温冷水および煮沸試験を各 20 個の試験片につき合板試験機により測定し、試験片に紫外線を照射し、 $F_V$  または  $F_C$  にて破断した部分の比率を調査した。その一部を紫外線を照射して螢光を励起させて写真をとつたカラー印画は Fig. 20 のとおりである。

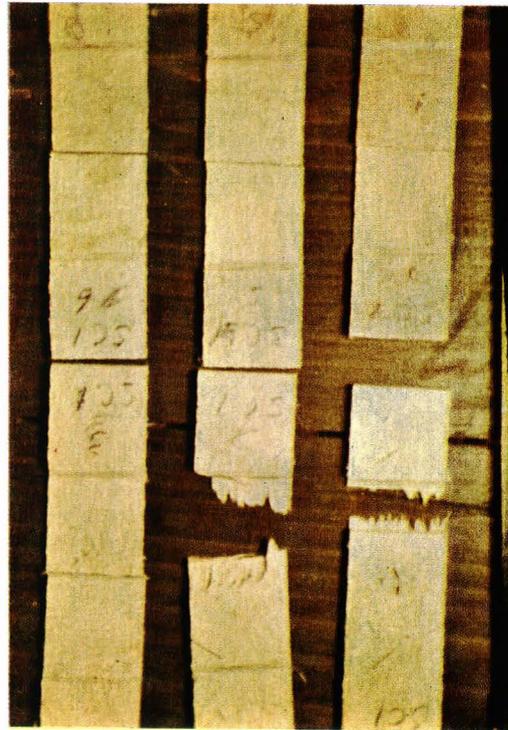
その結果を考察すると、接着層よりの破断は、木材と接着剤との界面における分子間引力  $F_V$  の方が低く、接着剤層の凝集力  $F_C$  はその分子間引力より強いこと  $F_C > F_V$  なることを示している。これは尿素樹脂接着剤の場合と全く逆で、石炭酸樹脂接着剤による接着の向上は、この結果から、石炭酸樹脂接着剤の木材への親和性をより良くし、接着性能を向上せしめるべきであることが判明した。

Fig. 19 昼光下における合板接着力試験片

螢光体  $P_7R_1$  を尿素樹脂に添加したものは無色であるので、接着力試験後の試験片を見ても  $F_W$  が最弱環であるために生じた木部破断は判るが、 $F_V$ 、 $F_C$  のいずれが最弱環であるために接着層から破断したかを昼光下では明らかにすることができない。

The plywood shear test specimen of adhesion in the natural light.

The mechanism of adhesion consist five links ( $F_W$ ,  $F_V$ ,  $F_C$ ,  $F_V$  and  $F_W$ ). But the failure of  $F_C$  and  $F_V$  parts impossible to measure. This photograph shown the failure plane which the fluorescent material mixed the adhesive.



冷 圧  
(Cold press)

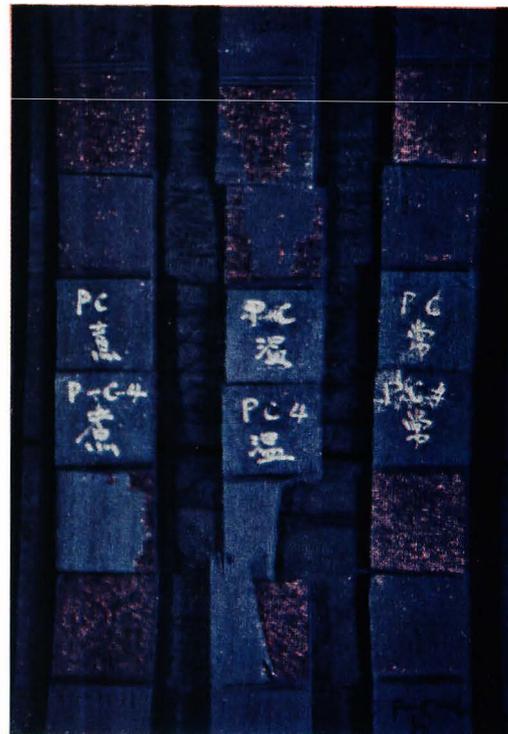
冷 圧  
(Cold press)

Fig. 20 紫外線によるカバロータリー合板接着力試験片

螢光体  $P_7R_1$  を石炭酸樹脂単体に 1% 添加して接着したカバ合板の試験片を常態、温冷水、煮沸の各試験を行つたものに紫外線を照射して検査すると、いずれの場合にも、接着層から破断したものは  $F_V$  が最弱環であることを示している。 $F_C$  は尿素樹脂に比して大であることは別の実験から明らかにした。

The plywood shear test specimen of adhesion, the ultraviolet rays shoot (Kaba rotaly veneer).

The mechanism of adhesion consist five links ( $F_W$ ,  $F_V$ ,  $F_C$ ,  $F_V$  and  $F_W$ ). But the failure of  $F_C$  and  $F_V$  parts impossible to measure, by normal method we found the new method that the ultraviolet rays shoot the failure plane which the fluorescent material ( $P_7R_1$ ) mixed the adbuire phenol formaldehyde resin adhesive. From the result, to improve the adhesion strength and water proof property, the vandeel Waal's force of phenol formaldehyde resin adhesive must be strong.



冷 圧  
(Cold press)

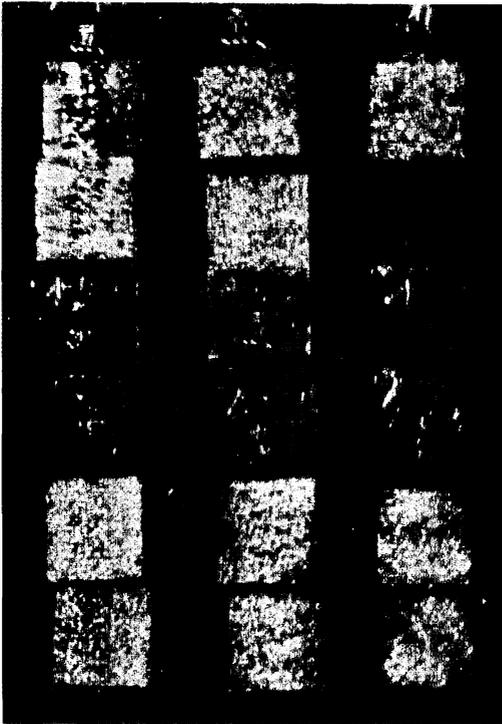
冷圧後加熱  
(Cold press  
moreover  
heated)

煮沸試験  
Boil test

温冷水試験  
Hot and cold  
bath test

常態試験  
Normal test

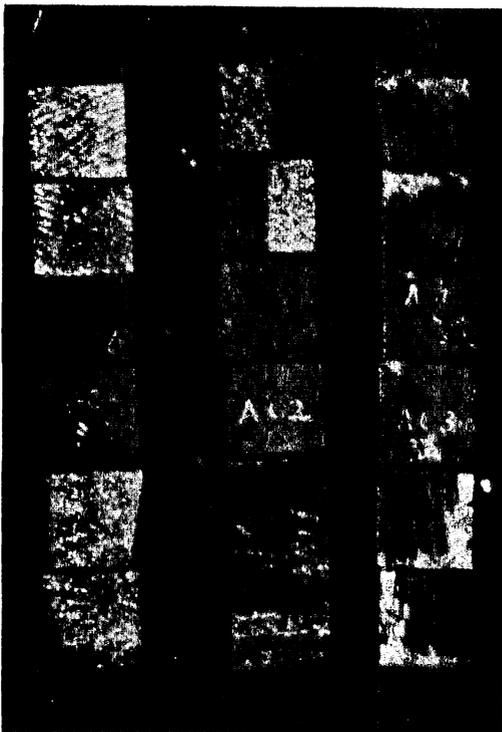
熱 圧  
(Hot press)



冷 圧  
(Cold press)

煮沸試験 Boiling test

熱 圧  
(Hot press)



冷 圧  
(Cold press)

温冷水試験 Hot and cold bath test

Fig. 21 紫外線下におけるブナ合板接着力試験片

蛍光体  $P_7R_1$  を尿素樹脂単体に 1% 添加して、接着した合板の試験片を煮沸試験して剝離したものを、紫外線を照射して検査すると、大部分は  $F_C$  が弱いことを示すが、一部に  $F_R$  が最弱環の場合があり、尿素樹脂の高度の耐水性をもたらすためには  $F_C$  および  $F_R$  の向上が必要であることを示す。

The plywood shear test specimen of adhesion the ultraviolet rays shoot (Buna—Beech rotary veneer).

The mechanism of adhesion consist five links ( $F_W$ ,  $F_R$ ,  $F_C$ ,  $F_V$  and  $F_H$ ). But the failure of  $F_C$  and  $F_R$  parts impossible to measure by normal method, we found the new method that the ultraviolet rays shoot the failure plane which the fluorescent material ( $P_7R_1$ ) mixed the phenol formaldehyde resin adhesive. From the result, to improve the adhesion strength and water-proof property, the cohesion of urea resin adhesive must be strong.

Fig. 22 紫外線下におけるカバスライサー合板接着力試験片

蛍光体  $P_7R_1$  を尿素樹脂単体に 1% 添加して、硬化剤 (塩化アンモン) 20% 溶液を尿素樹脂に 5 部混和したものを、塗付量  $40 \text{ g}/(30\text{cm})^2$ 、圧縮力  $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、熱圧の際は  $90^\circ\text{C}$  にて 5 分間、冷圧の際は  $30^\circ\text{C}$  にて 24 時間圧縮して作った合板を、温冷水試験した試験片に紫外線を照射すると、接着層は蛍光を發して  $F_C$  が最弱環であることが判つた。

The plywood shear test specimen of adhesion the ultraviolet rays short (Kaba—Birch sliced veneer).

The mechanism of adhesion consist five links ( $F_W$ ,  $F_R$ ,  $F_C$ ,  $F_V$  and  $F_H$ ). But the failure of  $F_C$  and  $F_R$  parts impossible to measure by normal method, we found the new method that the ultra violet rays shoot the failure plane which the fluorescent material ( $P_7R_1$ ) mixed the urea formaldehyde resin adhesive. From the result, to improve the adhesion strength and water-proof property the cohesion of urea resin adhesive must be strong and the effects of hot press of plywood glued with urea resin adhesive is the forcing of cohesion.

Table 13. 大豆粉による増量尿素樹脂接着剤を用いた場合の接着力試験結果および螢光体添加により判明した  $F_V$  および  $F_C$  による破断の比率  
The test result of adhesion strength of plywood glue with urea resin adhesive extended by soybean powder and the diagnosis of failure in  $F_V$  and  $F_C$  parts by the new method of fluorescent material adding

樹種および 単板の種類 Species and sort of veneer	記 号 Mark	試験類別 Method of test	接 着 力 Adhesive strength ( $kg/in^2$ )			破 断 (平均) Failure (Mean) (%)		接着層よりの 破断 Failure in the adhesive layer (%)	
			最大	最小	平均	木部破断 Failure in wood	接着層よりの 破断 Failure in adhesive layer	$F_V$	$F_C$
			Max.	Min.	Mean				
カバ Birch (ロータリー) (Rotary)	S-h-1 (熱 圧) (Hot press)	常 温 煮 B. 冷 水 沸 T. 態 C. B.	178	135	153	40	60	80	20
			80	54	69	0	100	20	80
			—	—	—	—	—	—	—
	S-c-1 (冷 圧) (Cold press)	常 温 煮 B. 冷 水 沸 T. 態 C. B.	203	136	161	40	60	80	20
			65	42	54	0	100	5	95
			0	0	0	0	100	5	95
	S-h-2 (熱 圧) (Hot press)	常 温 煮 B. 冷 水 沸 T. 態 C. B.	140	95	119	0	100	90	10
			0	0	0	0	100	15	85
			—	—	—	—	—	—	—
	S-c-2 (冷 圧) (Cold press)	常 温 煮 B. 冷 水 沸 T. 態 C. B.	124	83	101	0	100	45	55
			55	22	40	0	100	5	95
			30	0	10	0	100	5	95
S-h-3 (熱 圧) (Hot press)	常 温 煮 B. 冷 水 沸 T. 態 C. B.	111	86	99	0	100	60	40	
		0	0	0	0	100	10	90	
		—	—	—	—	—	—	—	
S-c-3 (冷 圧) (Cold press)	常 温 煮 B. 冷 水 沸 T. 態 C. B.	130	40	104	0	100	90	10	
		55	0	9	0	100	20	80	
		27	0	6	0	100	5	95	

つぎに増量尿素樹脂接着剤により接着したものについても単体試験と同じように行つた。小麦粉および大豆粉による増量方法、また増量による接着性能の低下に関する研究<sup>18)19)</sup>は、すでに発表したから省略するが、そのうち数種の配合について螢光体を添加して行つた結果は Table 12, Table 13 に示した。

増量の配合は次のとおりである。

(a) 小麦粉にて増量した場合

(i) 小-h-1 および 小-c-1

Urea resin adhesives 100 部

NH<sub>4</sub>Cl 20% Solution 9 "

	Wheat flour		35	〃
	Water		53	〃
(ii)	小—h—2 および 小—c—2			
	Urea resin adhesives		100	部
	NH <sub>4</sub> Cl 20 % Solution		21	〃
	Wheat flour		130	〃
	Water		195	〃
(iii)	小—h—3 および 小—c—3			
	Urea resin adhesives		100	部
	NH <sub>4</sub> Cl 20 % Solution		50	〃
	Wheat flour		530	〃
	Water		795	〃
(b)	大豆粉にて増量した場合			
(i)	S—h—1 および S—c—1			
	Urea resin adhesives		100	部
	NH <sub>4</sub> Cl 20 % Solution		12	〃
	HCl 10 % Solution		4	〃
	Soybean flour (Benzol ext.)		35	〃
	Water		105	〃
(ii)	S—h—2 および S—c—2			
	Urea resin adhesives		100	部
	HCl 10 % Solution		25	〃
	Soybean flour (Benzol ext.)		100	〃
	Water		275	〃
(iii)	S—h—3 および S—c—3			
	Urea resin adhesives		100	部
	HCl 10 % Solution		50	〃
	Soybean flour (Benzol ext.)		500	〃
	Water		1,450	〃
(c)	接着条件			

塗付量 40 g/(30 cm)<sup>2</sup> 圧縮力 10 kg/cm<sup>2</sup>

圧縮力および圧縮時の温度

熱圧の場合 (h) 90°Cにて5分間, 冷圧の場合 (c) 30°Cにて24時間

試験片の一部を紫外線を照射して蛍光を励起させた測定結果から考察すると、接着層よりの破断のうち、常態接着においては少量の増量程度においては  $F_c < F_r$  が大であるが、漸次大巾に増量していくと逆に  $F_c > F_r$  となつて、接着剤の接着性が増量物により妨げられ  $F_r$  が低下していくものと考えられる。II 章において研究したごとく木口面および柃目面のいずれにおいても投錨力は接着性においては

とんど影響を及ぼさない。主として分子間引力が接着性を支配しているということを結論したが、ここでは材面は一定にしておいて、接着剤に小麦粉、大豆粉を添加していくと  $F_r$  が低下することは、やはり  $F_r$  が主体をなしていることを裏書きするものではなからうか。

つぎに、温冷水試験および煮沸試験を行うと増量していくほど  $F_c$  より破断される比率が大となり、増量による耐水性の低下は、接着剤の凝集力を低下させるためであることがわかる。

また、熱圧と冷圧とを比較すると、熱圧により  $F_c$  が増強され、 $F_r$  により破断するものが多くなる傾向が明らかに認められる。

以上の結果を総合すると、増量すると単体のものより  $F_c$  は低下し、尿素樹脂接着剤の欠点である  $F_c$  が  $F_r$  より低いことがより助長され、接着性の向上、特に耐水性の向上を図るためには、 $F_c$  を向上させる措置をとるべきであるという主旨をより一層強調しなければならないほど、 $F_c$  をますます低下せしめている。また、大幅に増量すると常態の  $F_r$  すらも低下する。

さらに、尿素樹脂接着剤にメラミンを添加することによりその耐水性を著しく向上せしめ、また木部破断率も向上せしめうることは研究され<sup>19)</sup>、広く業界に使用されているから、前記と同様に尿素樹脂接着剤にメラミンあるいは血粉を添加し、さらに螢光体を混じて接着した結果は Table 14 および Table 15 に示し、その成績から  $F_c$  はかなり向上しているが、さらに増強せしめる必要があることが判明した。

その配合ならびに接着条件は次に示す。

(a) メラミン添加の場合

(i) M—h—1 および M—c—1

Urea resin adhesives	100 部
Melamin	2 "
NH <sub>4</sub> Cl 20 % solution	5 "

(ii) M—h—2 および M—c—2

Urea resin adhesives	100 部
Melamin	5 "
NH <sub>4</sub> Cl 20 %	5 "

(iii) M—h—3 および M—c—3

Urea resin adhesives	100 部
Melamin	10 "
NH <sub>4</sub> Cl 20 % solution	5 "

(iv) M—h—4 および M—c—4

Urea resin adhesives	100 部
Melamin	20 "
NH <sub>4</sub> Cl 20 % solution	5 "

(b) 血粉添加の場合

(i) B—h—1 および B—c—1

Urea resin adhesives	100 "
Blood albumin	5 "

Table 14.メラミンを添加せる尿素樹脂接着剤による接着力試験結果および螢光体添加より判明した $F_V$  および  $F_C$  による破断の比率

The test result of adhesion strength of plywood with urea resin adhesive adding with melamin and the diagnosis of failure in  $F_V$  and  $F_C$  parts by the new method of fluorescent material adding

樹種および 単板の種類  Species and sort of veneer	記 号  Mark	試験類別  Method of test		接 着 力 Adhesive strength ( $kg/in^2$ )			破 断 (平均) Failure (Mean) (%)		接着層よりの 破断 Failure in the adhesive layer (%)	
				最大	最小	平均	木部破断 Failure in wood	接着層よりの破断 Failure in adhesive layer	$F_V$	$F_C$
				Max.	Min.	Mean				
カ バ Birch (ロータリー) (Rotary)	M-h-1 (熱 圧) (Hot press)	常 温 煮 B.	態 水 沸 T.	220	110	172	100	0	—	—
				298	147	218	95	5	90	10
				0	0	0	0	100	75	25
	M-c-1 (冷 圧) (Cold press)	常 温 煮 B.	態 水 沸 T.	238	140	219	98	2	90	10
				209	180	193	70	30	75	25
				0	0	0	0	100	25	75
	M-h-2 (熱 圧) (Hot press)	常 温 煮 B.	態 水 沸 T.	284	104	212	95	5	90	10
				248	130	177	98	2	10	90
				0	0	0	0	100	50	50
	M-c-2 (冷 圧) (Cold press)	常 温 煮 B.	態 水 沸 T.	347	180	262	80	20	30	70
				246	150	192	45	55	25	75
				0	0	0	0	100	10	90
M-h-3 (熱 圧) (Hot press)	常 温 煮 B.	態 水 沸 T.	308	224	271	85	15	80	20	
			—	—	—	—	—	—	—	
			0	0	0	0	100	40	60	
M-c-3 (冷 圧) (Cold press)	常 温 煮 B.	態 水 沸 T.	306	180	243	93	7	55	45	
			240	187	212	40	60	90	10	
			0	0	0	0	100	75	25	
M-h-4 (熱 圧) (Hot press)	常 温 煮 B.	態 水 沸 T.	320	214	263	98	2	60	40	
			270	197	188	50	50	75	25	
			0	0	0	0	100	90	10	
M-c-4 (冷 圧) (Cold press)	常 温 煮 B.	態 水 沸 T.	297	235	262	65	35	65	35	
			260	180	244	40	60	55	45	
			88	66	82	0	100	75	25	

Table 15. 血粉を添加せる尿素樹脂接着剤による接着力試験結果および蛍光体添加により判名した  $F_V$  および  $F_C$  による破断の比率

The test result of adhesion strength of plywood glued with urea resin adhesive adding with blood powder and the diagnosis of failure in  $F_V$  and  $F_C$  parts by the new method of fluorescent material adding

樹種および 単板の種類  Species and sort of veneer	記 号  Mark	試験類別  Method of test	接 着 力 Adhesion strength ( $kg/in^2$ )			破 断 (平均) Failure (Mean) (%)		接着層よりの 破断 Failure in the adhesive layer (%)	
			最大	最小	平均	木部破断 Failure in wood	接着層よりの破断 Failure in adhesive layer	$F_V$	$F_C$
			Max.	Min.	Mean				
カ バ Birch (ロータリー) (Rotary)	B—h—1 (熱 圧) (Hot press)	常 態	275	172	227	100	0	—	—
		N. 温 冷	269	167	211	60	40	30	70
		H. 煮 沸	0	0	0	0	100	0	100
	B—c—1 (冷 圧) (Cold press)	常 態	257	182	221	100	0	—	—
		N. 温 冷	198	123	159	90	10	50	50
		H. 煮 沸	0	0	0	0	100	60	40
	B—h—2 (熱 圧) (Hot press)	常 態	244	153	195	100	0	—	—
		N. 温 冷	250	172	216	70	30	60	40
		H. 煮 沸	0	0	0	0	100	75	25
	B—c—2 (冷 圧) (Cold press)	常 態	250	120	186	80	20	80	20
		N. 温 冷	188	115	144	55	45	85	15
		H. 煮 沸	0	0	0	0	100	80	20
B—h—3 (熱 圧) (Hot press)	常 態	302	172	240	98	2	30	70	
	N. 温 冷	256	189	229	75	25	10	90	
	H. 煮 沸	0	0	0	0	100	85	15	
B—c—3 (冷 圧) (Cold press)	常 態	243	123	194	70	30	75	25	
	N. 温 冷	182	110	147	30	70	80	20	
	H. 煮 沸	47	0	24	0	100	95	5	

- $NH_4Cl$  20 % solution 5 部
- (ii) B—h—2 および B—c—2  
Urea resin adhesives 100 部  
Blood albumin 10 “  
 $NH_4Cl$  20 % solution 5 “
- (iii) B—h—3 および B—c—3  
Urea resin adhesives 100 部  
Blood albumin 20 “

$\text{NH}_4\text{Cl}$  20 % solution 5 "

(c) 接着条件

塗付量  $40 \text{ g}/(30 \text{ cm})^2$  圧縮力  $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$

圧縮時間および圧縮時の温度

熱圧の場合 (h)  $90^\circ\text{C}$  にて 5 分間冷圧の場合 (c)  $30^\circ\text{C}$  にて 24 時間

2. 被接着材面のアセチル化による分子間引力への影響

以上の研究により、木材を尿素樹脂接着剤すなわち、熱硬化性樹脂接着剤により接着した場合には、接着は主として比接着（主なる要素は分子間引力である）により行われることがわかり、また、接着層がどこより破断したかも螢光体を使用することにより、明確に判断することができることがわかった。この分子間引力が木材と尿素樹脂接着剤との接着にいかなる役割をはたしているかの 1 例として、木材をアセチル化した時の接着状態の変化を測定した。木材をアセチル化し尿素樹脂接着剤で接着すると接着力が低下することは知られている<sup>9)</sup>。この RUDKIN の報告では、この接着力の変化から、化学結合の存在を推定しているが、この考えには無理があると思われる。

筆者らはこの変化は、木材がアセチル化されることにより接着剤との分子間引力が変化し、接着力に変化が生じたと考える方が無理がない考え方と思う。また、その報告中で Adhesion で破断したか、Cohesion で破断したかを測定しているが、どのような方法で測定したかを記していない。この点を RUDKIN に問い合わせたところ、破断面を肉眼で見て判断するとのことであつた。そのようなことでは正確な測定はできるとは思われぬ。ここにおいても、螢光体を使用することにより明確に破断状態を判定することができる。

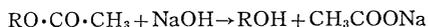
杉の心材、柀目面  $2.5 \times 8.5 \times 0.5 \text{ cm}$  の試片を作り、種々の度合にアセチル化し、その試片を尿素樹脂接着剤（キゲタライム 104）に螢光体 ( $\text{P}_7$ ,  $\text{R}_i$ ) を 1% 入れ、無処理の試片と接着し、接着力等を測定した結果を Table 16 に示す。このアセチル化処理の詳細は Table 16 の備考に掲げるが、その大要を記すと、試片の記号はその処理された種類と順番を示している。たとえば、N P H はまず N 処理を行い、のち P 処理、H 処理の順に 3 処理を行つた試片であることを示す。N 処理とは 20 分間  $\text{NaOH}$  25% 溶液に浸し、40 分間流水中で洗滌する。P 処理は木材をピリジンに浸し、木材中の水をピリジンと置きかえるため繰り返し浸漬し、そしてピリジンと無水醋酸とベンゼン混合溶液（約 3 : 2 : 1）中に浸し、25 時間攪拌し、後 5 週間  $40^\circ\text{C}$  におかれた。A 処理は無水醋酸とベンゼン混合溶液（約 1 : 1.6）の中に浸し 25 時間攪拌し、後 5 週間  $40^\circ\text{C}$  におかれた。

H 処理は 5%  $\text{NaOH}$  溶液中に 2 時間浸す。後リトマスが中性になるまで冷流水中で洗滌され、そして数分間熱流水中で洗滌された。

この P 処理および A 処理においては、木材の OH 基は次のごとくアセチル化される。



また、H 処理においては次の反応によつて OH 基に回復される。



つぎに Table 16 に記したごとく、各試験片のアセチル基の定量を行つた。

その測定法はシオルガー法<sup>20)</sup>により行つた。その操作は試料 2 g を 250 cc 容エレンマイヤーフラスコ

Table 16. 接着力試験結果, 接着層破断状態およびアセチル基定量結果

The results of adhesion strength test, the state of failure of adhesive layer and the results of quantitative analysis of acetyl radical of one side treated adherent surface

処 理 種 別 Group of treatment	平均状態 接着力 Mean adhesion strength in normal state kg/cm <sup>2</sup>	破 断 の 種 類 Sort of failure						処理試験材 面のアセチル 化度 (絶乾重量に 対する) Acetylation of treated adherent surface (for oven dry weight) %
		木 部 破 断 Wood failure		接 着 面 の 破 断 Failure of adhesion surface		接 着 層 の 破 断 Glue failure (Failure of adhesives)		
		処 理 面 の 破 断 Slip of treated side %	無 処 理 面 の 破 断 Slip of untreatd side %	処 理 面 の 破 断 Slip of treated side %	無 処 理 面 の 破 断 Slip of untreated side %	接 着 層 の 破 断 Glue failure (Failure of adhesives) %	接 着 層 の 破 断 Glue failure (Failure of adhesives) %	
NPH	25.4	32	21	12	14	21	6.3, 6.2	
NAH	27.4	10	9	15	17	49	2.0, 2.2	
PH	28.2	21	19	11	13	36	6.7, 6.9	
AH	29.8	29	14	10	14	23	2.2, 2.2	
H	31.9	17	24	11	10	38	1.6, 1.8	
C	32.5	—	76	—	12	12	1.7, 1.6	
NA	31.7	42	44	6	6	2	6.8, 6.5	
A	26.9	55	17	16	5	7	5.4, 5.4	
P	21.3	4	2	83	5	6	10.0, 9.3	
NP	25.3	55	12	25	3	5	7.8, 6.4	

備 考

処理の概要 Summary of treatments.

- NPH: マーセル化してピリジンと無水醋酸処理をし加水分解した。  
Mercerization, and treated with pyridine and acetic anhydride, then hydrolysis.
- NAH: マーセル化して無水醋酸とベンゼン処理をし加水分解した。  
Mercerization, and treated acetic anhydride and benzene, then hydrolysis.
- PH: NPH に同じ, ただし, マーセル化しない。  
Equally NPH, but omitting mercerization.
- AH: NAH に同じ, ただし, マーセル化しない。  
Equally NAH, but omitting mercerization.
- H: 加水分解  
Hydrolysis
- C: 白試験, 化学処理しない。  
Controls, no chemical treatment.
- NA: マーセル化して無水醋酸とベンゼン処理。  
Mercerization, and treated with acetic anhydride and benzene.
- A: 無水醋酸とベンゼン処理。  
Treated with acetic anhydride and benzene.
- P: ピリジンと無水醋酸処理。  
Treated with pyridine and acetic anhydride.
- NP: マーセル化してピリジンと無水醋酸処理。  
Mercerization, and treated with pyridin and acetic anhydride.

に採り、2.5 %の硫酸 100 cc を加え、逆流冷却器を付して 3 時間緩く煮沸し、放冷後冷却器の内壁を少量の蒸溜水を用いて洗滌する。

フラスコの内容物は 250cc 容メスフラスコに移し、炭酸を含まざる蒸溜水を加えて標線まで稀釈する。ついで本液の 200 cc を、少量の軽石を入れた 750 cc 容蒸溜フラスコに採り、85°C に蒸溜加熱する。フラスコ内の液量が約 20 cc となれば、滴下漏斗から炭酸を含まざる蒸溜水を蒸溜の進行をともなつて、100 cc の蒸溜水を加えて溜出液 100 cc をうるまで蒸溜し、さらに蒸溜水 100 cc を加えて溜出液 100 cc を捕集する。しかして溜出液中の醋酸フェノールフタレインを指示薬として N/20 水酸化ナトリウム溶液を用いて滴定し、醋酸量を求める。

$$1 \text{ cc N/20 NaOH} = 0.0030 \text{ g CH}_3\text{COOH}$$

により計算され、百分率を示してある。

実験の結果はピリジンと無水醋酸でアセチル化は可能であつた。ベンゼンを使用した目的は、ピリジンを使用するより、より少なくアセチル化をするためであつた。アセチル化処理前のマーセル化は木材のアセチル化をより行われやすくするために行われたが、その効果は表われていない。一般に接着力試験の結果は大きな差がないが、やはり C (無処理材のみ)、H およびアセチル化の度合いが低いものが接着力が高く出ている。木材の強度がアセチル処理により低下することも考えられるが、それ以上に木材と接着剤間の比接着を弱くしていることがわかり、特に試片 P の場合にははつきりこのことがいえると思う。今まで相当高い木部破断率を示していたものが、木部破断が非常に少なくなり、Adhesion から破断、それも処理材の面より破断する比率が非常に高くなつたことは、比接着の役割を明らかに示しているものである。また、この試片 P をアルカリ処理を行つた試片 PH は、試片 H 等と同様な性状を示し、H 処理すなわちアルカリ処理することにより、OH 基が回復したことを示している。この点より木材の OH 基の比接着における役割の大きなことは明らかであり、この傾向は試片 P および PH において最もはなはだしい。しかし、他の試片においても試片 P におけるほどはなはだしくはないが、いくぶんその傾向がみられる。これはアセチル化を 10 % 以上行うことにより、この傾向がはつきり表われると考えられるので、今後アセチル化度のより高い試片を作ることおよびカバなどの広葉樹についても、この実験を行いつつある。

## V 接着操作に關与する諸因子について

接着性を第 1 次的に支配するものは接着剤分子と木材分子間のファンデアワールス力である。それゆゑ実際に木材と木材を接着剤で接着する作業を考えると、接着剤としてはその接着条件により硬化した接着剤の凝集力が木材の剪断強度を上廻り、木材分子とのファンデアワールス力が大きなものがよく、つぎに木材の面をできるかぎり平滑にして接着することがまず大切である。つぎにどのような性質の接着剤を使用するかを決定する。たとえば耐水性などを考慮に入れて、尿素樹脂接着剤か石炭酸樹脂接着剤かを決定する。接着剤の種類が決定されると、その接着剤の化学構造により比接着は決まる。そして、つぎにその樹脂液の性質、たとえばどの程度の粘度、表面張力、接触角をもつものが接着剤として良好であるかを決定せねばならない。また、接着作業完了後の接着層の PH が老化性に影響をもつことも知られている<sup>21)</sup>ので、このような点も考慮して接着しなくてはならない。これらの諸因子が接着性を第 1 次的に支配するのではないが、接着操作にはいろいろの影響を与えるので、各因子について検討を加えた。

### 1. 粘度について

まず注意しなくてはならない点は、接着剤の製造条件を一定にし、脱水程度の異なるものを作ると各種の粘度のものが作れる。しかし、これらはレジン率の異なるものである。また、レジン率を一定にして、各種の粘度のものを作ろうとすると、反応条件を異にせざるを得ない。このように物質の流れにくさを表わす物理的性質である粘度のみの変化が接着に影響してくることはない。しかし、反応条件を一定にすれば、尿素樹脂接着剤ではどの程度脱水すれば良いか、また石炭酸樹脂接着剤（アルコール可溶性のもの）においては、どの程度の粘度までアルコールを入れれば良いかということは問題である。このことは、接着剤の単板への塗付しやすさ、塗付量、保存性、可使時間などに影響するので、その最適粘度が考えられるわけである。その適正粘度は塗付しやすさをも考え、尿素樹脂接着剤においては 15~20 ポイス、石炭酸樹脂接着剤においては 10~15 ポイスが良いと考えられ、市販の接着剤の主なるものは、およそこのくらいの粘度をもっている。

レジン率を一定にし、反応条件を異にして粘度を種々に変えたものについて、接着力を測定したデータを Table 17 に示す。この場合にも 17 ポイスの粘度のものが接着力が良くなっている。

つぎに、同一反応条件のもので脱水率の異なるものについて、同一量塗付した場合を、Table 18「A」に示し、20 ポイスの粘度の物を 40 g/(30cm)<sup>2</sup> 塗付したときを標準にし、これと同一量のレジン塗付した場合を Table 18「B」に示した。

この両者の結果からみても、物質の流れにくさを表わす粘度が接着力を支配していないことがわかり、接着剤の反応条件の差の方が大きく影響することがわかる。同一レジン率の接着剤で、粘度の異なる接着剤を作ると、その接着剤はそれぞれ分子構造が異なり、この異なり方の差によつて粘度の差が生じ、接着力にはこの粘度の差が影響するのではなく、粘度の差を生ずる原因、すなわち分子構造の差が、比接着の差としてあらわれ、接着力に影響するのである。

Table 17. 尿素樹脂接着剤の粘度と接着力および木部破断率との関係 (レジン率一定の場合)

The relation with the viscosity of urea formaldehyde resin and the shear strength and wood failure (the resin content is constant)

材種 Sort of wood	樹種 Species	接着剤粘度 (ポイス) Viscosity of adhesives	Sugi			Buna			Makaba		
			17.31	10.52	4.85	17.31	10.52	4.85	17.31	10.52	4.85
心材 Heart wood	接着力 (kg/in <sup>2</sup> ) Shear strength	Max.	97.5	100.9	100.2	170.3	156.8	127.1	212.6	185.4	146.5
		Min.	81.8	87.5	78.1	130.4	94.0	98.0	172.9	177.1	122.3
		Mean	87.0	95.2	88.1	156.9	131.9	110.8	184.9	180.2	146.5
	木部破断率 (%) Wood failure	Max.	100	100	100	100	95	70	100	70	70
		Min.	100	100	100	60	60	10	60	40	30
		Mean	100	100	100	90	81.3	38	89	56	50
辺材 Sap wood	接着力 (kg/in <sup>2</sup> ) Shear strength	Max.	92.5	103.2	95.0	177.4	177.0	122.3	208.2	183.6	159.4
		Min.	78.9	70.1	89.3	125.2	121.4	99.0	151.4	137.1	122.0
		Mean	88.0	87.6	92.5	160.2	150.8	108.0	187.7	168.0	143.2
	木部破断率 (%) Wood failure	Max.	100	100	100	100	100	60	100	100	90
		Min.	100	100	100	100	80	20	70	50	30
		Mean	100	100	100	100	95	32	97	78	68

Table 18. 尿素樹脂接着剤の粘度と接着力および木部破断率との関係  
(製造条件一定で脱水率の異なる場合)

The relation with the viscosity of urea formaldehyde resin adhesives and the shear strength and wood failure  
(The condition of manufacturing of urea formaldehyde resin adhesive is constant, the resin content is different)

試料 No.	粘 度 Vis- cosity (ポイズ) (Pois)	レジン率 Percent- age of resin (%)	塗 付 量 The weight of spreading (g/(30cm) <sup>2</sup> )	常態接着力 ( ) 内木部破断率 Normal adhesion strength(kg/in <sup>2</sup> ) (Wood failure %)			温冷水接着力 ( ) 内木部破断率 Adhesion strength of hot and cold bath test (kg/in <sup>2</sup> ) (Wood failure %)		
				最 大 Max.	最 小 Min.	平 均 Mean	最 大 Max.	最 小 Min.	平 均 Mean
				1	72.4	62.3	A. 40.0 B. 36.7	150 (80) 200(100)	40 (0) 136 (30)
2	44.9	60.8	A. 40.0 B. 38.8	140 (50) 179 (90)	79 (0) 140 (0)	115 (36) 151 (38)	145 (60) 115 (60)	22 (0) 65 (0)	104 (6) 83 (10)
3	30.9	59.5	A. 40.0 B. 39.5	164(100) 176 (90)	60 (0) 93 (5)	121 (60) 159 (51)	145 (60) 113 (80)	35 (0) 82 (0)	98 (10) 97 (14)
4	21.4	58.7	A. 40.0 B. 40.2	178(100) 196(100)	125 (30) 115 (30)	158 (74) 158 (86)	125 (10) 175 (70)	20 (0) 80 (0)	81 (4) 119 (31)
5	14.1	56.2	A. 40.0 B. 41.8	155(100) 210 (40)	20 (0) 145 (10)	117 (51) 170 (20)	140 (90) 158 (30)	60 (40) 53 (0)	100 (64) 104 (12)
6	12.6	55.9	A. 40.0 B. 42.2	192 (90) 143 (60)	75 (0) 61 (5)	142 (25) 110 (18)	111 (5) 135 (10)	23 (0) 63 (0)	57 (1) 88 (8)
7	7.9	54.4	A. 40.0 B. 43.3	135(100) 150 (90)	40 (5) 95 (20)	109 (52) 115 (60)	120 (80) 100 (60)	23 (0) 30 (0)	89 (40) 74 (0)
8	2.0	49.9	A. 40.0 B. 47.1	200(100) 165(100)	70 (0) 98 (5)	161 (51) 140 (65)	100 (10) 143 (20)	20 (0) 40 (0)	61 (1) 104 (4)

注： ブナ，ロータリー単板，1.5 mm，冷圧 24 時間， 3 ply 合板

Remarks: 3 ply plywood of Buna (Beech) rotary veneer, cold press 24 hours.

以上のように粘度そのものは、接着性を支配しないが、実際の接着操作においては、手軽に測定できる数値で、この粘度より保存性の良否の判定、その他の測定ができ、接着剤の粘度は接着においてはたえず注意する必要がある。

## 2. 表面張力について

表面張力についても接着性を左右する因子でないことは確かである。しかし、濡れとの関連において考えると、接着作業に影響を与える因子である。接着剤に表面活性剤を少量添加すると表面張力  $\gamma_2$  は大きく低下する。この  $\gamma_2$  の低下の影響は後述する湿潤性の項において詳述するが、その低下は濡れやすくなる。接着力と表面張力との関係を求めるため、尿素樹脂接着剤に日本油脂株式会社製表面活性剤「ノニオン L-4」を入れて、各種の表面張力の物を作り、接着した結果を Table 19 に示す。

この結果は表面張力が低下しても添加量が約 0.5% までは接着力は変化しない。しかし、1~3% 加えると、表面張力は 0.5% 添加のときと変化がないのに接着力は低下してくる。このように表面張力は接着力には特に影響を与えない。表面活性剤の多量の添加は接着に悪影響を与えるため、接着力は低下してくる。

接着作業、特に接着剤の塗付においては、「濡れやすさ」ということは必要であり、この点では表面張力

Table 19. 尿素樹脂接着剤の表面張力と接着力および木部破断率との関係  
The relation between the surface tension of urea formaldehyde resin adhesives and adhesion strength ( $kg/in^2$ ) and wood failure (%)

		A	B	C	D	E	F
添 加 率 Adding percentage of surface activator (%) 表 面 張 力 Surface tension dyne/cm		—	0.01	0.05	0.1	1.0	3.0
		58.3	59.2	50.0	35.6	34.1	34.4
接 着 力 Adhesion strength ( $kg/in^2$ )	Max.	176 (100) 192 (100)	187 (100) 180 (100)	243 (100) 190 (95)	205 (100) 168 (95)	133 (40) 104 (5)	185 (5) 87 (0)
	Min.	118 (70) 135 (60)	133 (40) 107 (5)	129 (10) 102 (0)	122 (5) 100 (0)	79 (0) 30 (0)	68 (0) 29 (0)
	Mean	149 (94) 154 (98)	163 (89) 143 (53)	175 (64) 152 (28)	162 (82) 128 (36)	110 (5) 67 (1)	102 (2) 51 (0)

注： ( ) 木部破断率，太字 温冷水試験結果，ブナ 1.5 mm 単板，3 ply 合板，冷圧，塗付量 40 g/(30 cm)<sup>2</sup>

Remarks: The numeral in ( ) show the wood failure %, Gothic numeral is the results of hot and cold bath test, the tested sample of 3 plywood is made by the rotary veneer (thickness 1.5 mm) of Buna (Beech) veneer, cold press, the weight of spreading 40 g/(30 cm)<sup>2</sup>.

は大切な因子と考えられる。木材を尿素樹脂接着剤などの熱硬化性樹脂接着剤で接着する時は、接着剤液が木材に滲透する必要がないことは、前章で述べたところである。しかし、作業目的により接着剤を滲透せしめる必要のある時も、この表面張力および接触角は大きな因子となってくる。

毛細管内浸透速度に関して WASHBURN<sup>22)</sup>は次の式を誘導した。

$$x^2 = \frac{\gamma_2 \cos \theta}{2\eta} \cdot rt, \quad \frac{dx}{dt} = \frac{\gamma_2 \cos \theta}{2\eta} \cdot \frac{r}{x} \dots \dots \dots (11)$$

(ここに、r は毛細管半径、x は t 時間に液面の移動する距離、η は粘度である)

この式によると、滲透速度は液の  $\gamma_2/\eta$  に比例することがわかる。固体面の濡れやすさは  $\gamma_2$  の低下によつて向上せしめうるわけであるが、浸透速度は、 $\gamma_2$  を低下せしめると、浸透速度も低下することになり、ある時間内の浸透は悪くなる。“濡れ” との関連において  $\gamma_2$  の値をいかにするかを考えてゆかねばならない。

### 3. 湿潤性について

木材を強固に接着せしむるためには、接着剤分子と被接着材たる木材分子間の結合、すなわち接着が強固であるとともに、接着剤自身における分子相互の結合、すなわち、凝集が強固である場合に最も強固な接着が行われることは前節において述べたとおりである。このように接着剤により固体面を互に緊密強固に接着せしめるためには、接着剤は、熔融、あるいは溶解状態において使用し、接着剤は、塗付圧縮後、熱重合、冷却または、乾燥などにより、接着剤は固固定着し、接着は完了する。

接着する場合には、まず液体である接着剤が被接着面たる固体面における湿潤性によつて、その液体が固体面に拡がることまづ接着のための前提条件でなければならない。一般に接着剤液を固体面に塗付する場合は、自然的に行われる“濡れ”にまつことはほとんどなく、スプレツダー、筥などによる塗付、吹

き付け等適宜外力下に行われる。しかしながら、いわゆる“濡れやすさ”と、“塗付しやすさ”とは関係がある。木材のごとき、多孔質のものにおいては（接着剤液の浸透が接着性に支配的な意義をもつ場合にも、もたない場合においても）湿润性の良いことは接着作業をやりやすくし、緊密な接着層を形成しやすいと考えられる。

今、固体面に液滴をもたらし、単位固、液界面を自然に形成せしめた場合を考えると、この界面が形成されるだけ空気に接していた単位の固体および液体面がそれぞれ失われるのであるから、この場合の遊離エネルギーの低下、すなわち湿润に当り、系によつて自然になされる仕事  $W_A$  は、固体、および液の表面張力を  $\gamma_1, \gamma_2$ , 固体、液、界面の界面張力を  $\gamma_{1.2}$  とすると明らかに

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{1.2} \dots\dots\dots(11)$$

である。

$W_A$  は、液面に接した固体面を  $1\text{ cm}^2$  切り離すに要す仕事であり、接着の仕事 (Work of adhesion) と呼ばれている。一般に固体を液中に全部浸入し、その面を液面で完全に潤す場合は、固体がその表面を失うだけ固、液面を増大するが、液体の表面積には変化がない。 $\gamma_2$  はこれに関与しない。この場合になされる仕事  $W_T$  は、

$$W_T = \gamma_1 - \gamma_{1.2} \dots\dots\dots(12)$$

であり、 $W_T$  は湿润の仕事 (Work of wetting) と呼ばれている。液面がこれと平行に浸した固体平面の4周から拡がるような場合には固、気、界面が失われ、固、液、界面の獲得せる面だけ、新に液表面 (液気、界面) が増大するから、この際になされる仕事  $W_{SP}$  は

$$W_{SP} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{1.2} \dots\dots\dots(13)$$

で示され、 $W_{SP}$  は、拡張の仕事 (Work of spreading) と呼ばれる。また、一般に Fig. 23 のごとく固体と液体の小滴がなす、いわゆる、接触角 (Contact angle) を測定すると、上記の3種の各仕事に共通な項  $\gamma_1 - \gamma_{1.2}$  は

$$\gamma_1 - \gamma_{1.2} = \gamma_2 \cos \theta \dots\dots\dots(14)$$

であるから、(12) (13) (14) 式はそれぞれ

$$W_T = \gamma_2 \cos \theta \dots\dots\dots(15)$$

( $\theta > 90^\circ$  で正)

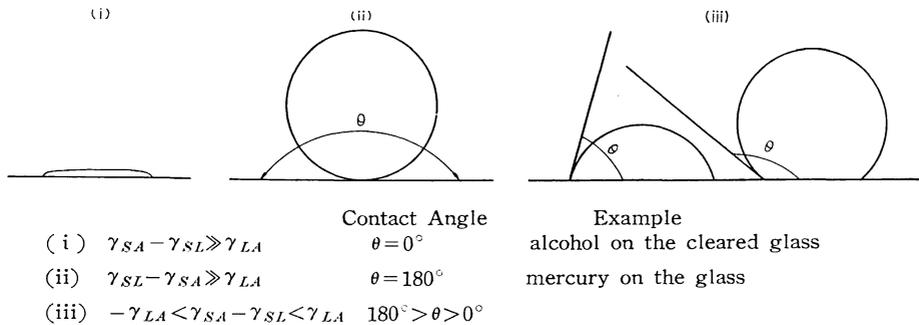


Fig. 23 接 触 角  
Contact angle

$$W_A = \gamma_2 (\cos \theta + 1) \dots\dots\dots (16)$$

(常に  $\geq 0$   $\theta = 180^\circ$  で 0)

$$W_{SP} = \gamma_2 (\cos \theta - 1) \dots\dots\dots (17)$$

(常に  $\leq 0$   $\theta = 0^\circ$  で 0)

かくのごときその湿潤に当り、系によつてなされる各仕事は、接着性を左右するときことは普通には考えられないが、接着作業、特に、接着剤の塗付においては、相当支配的な意義をもつ。また、多孔質組織に接着剤液を浸透せしめる必要のある時は、重要な問題となつてくる。

また、液体の小滴が固体上に置かれた場合には、その系は Fig. 23 のごとき3つの場合が考えられる (この場合には、重力は無視している)。

そして、液体が固体を濡らすか、濡らさないか、またどの程度濡らしやすいかは、固体—液体—気体の系の中の接触角  $\theta$  を知ればよい、このような場合には  $W_{SP}$  が支配的な意義をもち、 $W_{SP}$  は常に負値をとるから湿潤性が大きく、 $W_{SP}$  の絶体値が小なるためには、 $\gamma_2$  が小なるか、 $\cos \theta$  が正で大きく、すなわち 1 に近いこと ( $\theta$  少なること) が望ましい。

接触角の測定法

液体に対する固体の接触角の測定法は多くある<sup>23~30)</sup>。しかしわれわれは、木材と接着剤という条件を考え、simple なそして正しい方法として、滴形法 (Drop size method) にて小さな滴を用いて (重力の影響の無視できる場合) 測定した。

界面張力は面積に、重力は体積に比例するから、液体が充分小さくなると界面張力に比して重力の影響は開却できるはずである。表面張力のみ働くとするれば、滴の自由面は球面をなすから、滴の形から接触角を計算するには幾何学的手段のみでことが足りる。

Fig. 24 のごとく固体平面上の液滴を形成させている、滴の高さ ( $h$ ) と底の長さ ( $2r$ ) とすると、接触角は次式で表わされる。

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \dots\dots\dots (19)$$

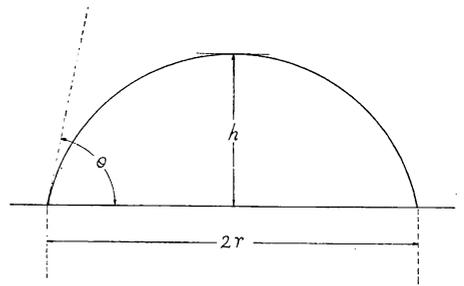


Fig. 24 (19) 式による接触角の測定法  
The method of contact angles by formula (19)

すなわち、適宜な手段で滴の高さと底部の幅とを測ればよいわけである。そのため、われわれは、2つの方法にて測定を行つた。

第1の方法として木材表面に接着剤液の小滴を作り、それを中間輪をつけた写真機ライカにて撮影し、そのネガを顕微鏡にて50倍に引き延ばした印画を作りその写真の小滴の像の高さ ( $h$ ) と底の長さ ( $2r$ ) をキヤリバーにより測定して

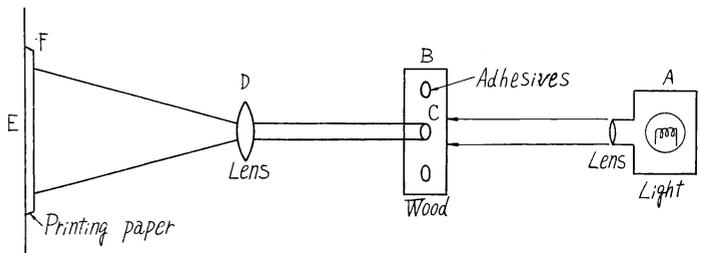


Fig. 25 直接投影法  
Direct projection method

Table 20. 各種接着剤の接触角  
Contact angles of various adhesives

(i) 写真撮影による方法

Measuring method by taking photograph

(a) 春材 Spring wood

測定時 Lapse, after drop		12分後 After 12 mins				ゲル化 After gelation			
試料番号 No. of sample		1		2		1		2	
試料 Sort of sample									
キゲタライム Igetalime No. 104	104	36°	23'	33°	23'	26°	53'	28°	43'
同上 do No. 102	102	39	51	36	0	31	31	38	12
ベークボンド Bakebond No. 608	608	25	52	23	5	23	58	23	16
同上 do No. 610	610	34	39	35	56	28	26	31	7
ユーロイド U-Loid No. 22	22	29	3	32	31	21	18	30	58
同上 do. No. 120	120	32	57	33	58	28	46	28	37
メラミン樹脂 Melamin resin		40	50	40	23	56	32	36	57
ソリダイト Solidite		76	50	70	40	71	11	72	7
三井漆 Mitsui urushi		77	5	80	45	79	2	79	2
ベークボンド PA 511 Bakebond PA 511		31	53	31	50	30	17	31	53
プライオーヘン Plyophen		44	45	47	1	---		---	

(b) 秋材 Summer wood

測定時 Lapse, after drop		12分後 After 12 mins				ゲル化 After gelation			
試料番号 No. of sample		1		2		1		2	
試料 Sort of sample									
キゲタライム Igetalime No. 104	104	36°	32'	40°	38'	30°	58'	34°	51'
同上 do No. 102	102	42	46	50	11	35	35	44	0
ベークボンド Bakebond No. 608	608	---		---		---		---	
同上 do No. 610	610	33	47	27	10	28	42	28	45
ユーロイド U-Loid No. 22	22	25	5	25	9	26	54	28	33
同上 do No. 120	120	33	5	19	39	41	49	34	44
メラミン樹脂 Melamin resin		46	8	---		37	5	30	34
ソリダイト Solidite		49	22	83	18	95	11	95	11
三井漆 Mitsui urushi		73	4	75	26	77	15	76	40
ベークボンド PA 511 Bakebond PA 511		41	11	40	29	39	6	40	29
プライオーヘン P 398 Plyophen P 398		80	27	73	57	---		---	

(ii) 直接投影法 Method of direct magnification

(a) 春材 Spring wood

測定時 Lapse, after drop		12分後 After 12 mins				ゲル化 After gelation			
試料番号 No. of sample		1		2		1		2	
試料 Sort of sample		1		2		1		2	
キゲタライム Igetalime No. 104	104	30°	41'	34°	30'	20°	24'	27°	3'
同上 do No. 104	104	31	20	45	11	26	13	38	12
ベークボンド Bakebond No. 608	608	26	31	27	15	17	43	21	51
ユーロイド U-Loid No. 22	22	33	26	28	51	27	33	22	46
同上 do No. 120	120	45	14	52	29	36	34	26	45
三井漆 Mitsui urushi		81	28	77	4	80	32	74	50
ベークボンド PA 511 Bakebond PA 511		84	60	65	14	—	—	—	—
プライオーヘン P 398 Plyophen P 398		49	44	61	10	—	—	—	—

(b) 秋材 Summer wood

測定時 Lapse, after drop		12分後 After 12 mins				ゲル化 After gelation			
試料番号 No. of sample		1		2		1		2	
試料 Sort of sample		1		2		1		2	
キゲタライム Igetalime No. 104	104	39°	57'	41°	0'	—	—	—	—
同上 do No. 102	102	24	25	40	59	36°	31'	41°	45'
ベークボンド Bakebond No. 608	608	31	25	32	53	25	26	32	11
ユーロイド U-Loid No. 22	22	39	29	41	3	32	15	31	53
同上 do No. 120	120	59	52	57	41	—	—	—	—
三井漆 Mitsui urushi		57	13	74	34	87	23	72	19
ベークボンド PA 511 Bakebond PA 511		61	43	61	43	—	—	—	—
プライオーヘン P 398 Plyophen P 398		37	15	47	4	—	—	—	—

接触角を測定した。

第2の方法としては、同じく木材表面に接着剤液の小滴を作り、ライカのレンズ、エルマー 50mm, F 3.5 にて、Fig. 25 のごとくして直接印画紙に拡大像を作った。

木材試片B上に接着剤の液滴Cをつくり、これに光源Aより光を当て、レンズDにより印画紙E上に拡大像Fを作る。この方より滴の大きさは著しく拡大され、hおよび2γの測定が楽に行われた。

測定は木材の表面に接着剤の液滴を作ってから 12 分後およびゲル化後の 2 回測定した。

試料

試料として、春材、秋材面がはつきりであるアメリカ産テラダ松を用い、その春材面および秋材面を表面にした試片を作った。

接着剤としては、尿素樹脂接着剤として住友化工材株式会社製 ゲタライム 102 および 104、日本ペークライト株式会社製ベークボンド 608 および 610、東洋高圧株式会社製ユーロイド 22 および 120、メラミン尿素共縮合樹脂接着剤として住友化工材株式会社製メラミン樹脂接着剤、石炭酸樹脂接着剤としては、三井化学工業株式会社製ソリダイト、古川芳夫商店製三井漆、日本ライヒホルド化学工業株式会社製ブライオーヘン P 398 である。

結果および考察

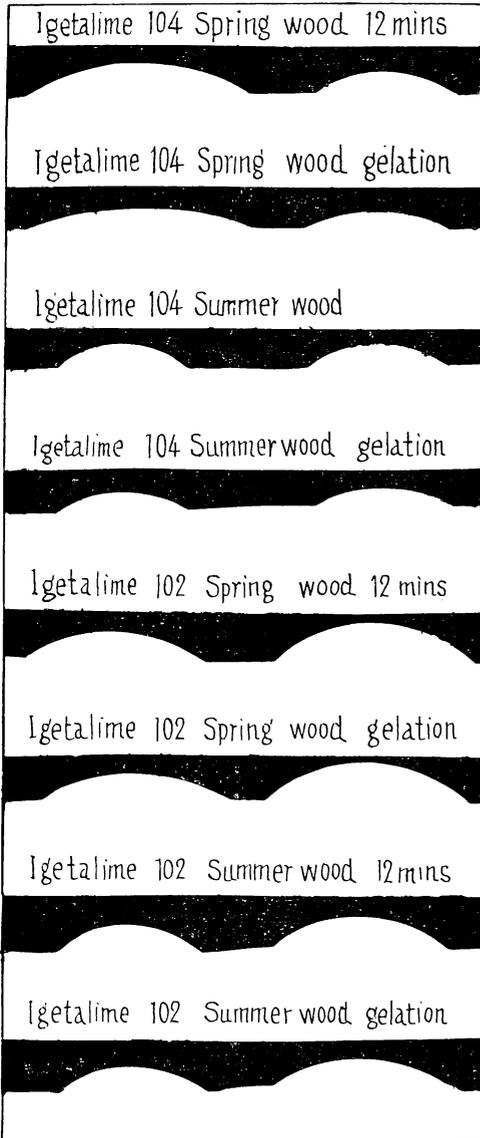


Fig. 26 直接投影法による接着剤小液滴のテーダ松材上の形態  
The form on taeda pine of a drop of adhesives liquid by method of direct magnification

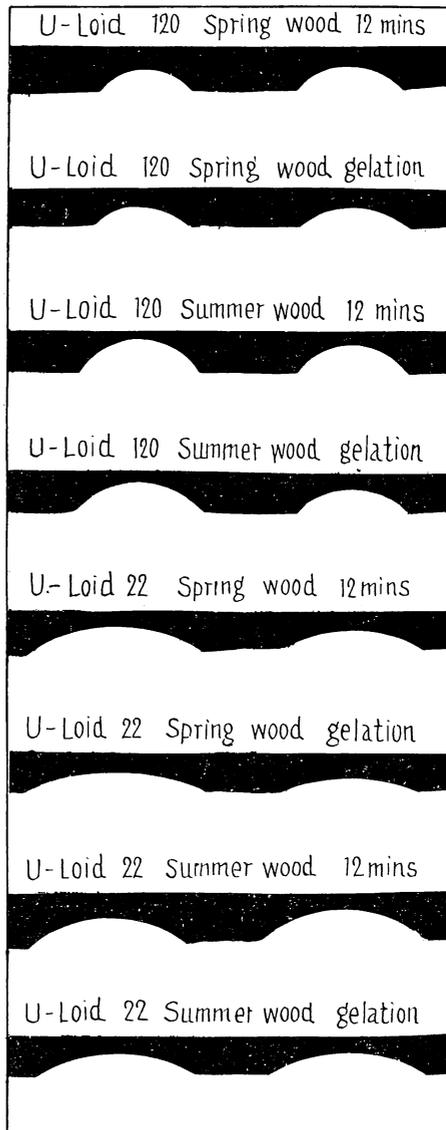


Fig. 27 直接投影法による接着剤小液滴のテーダ松上の形態  
The form on the taepa pine of a drop of adhesives liquid by the method of direct magnification

実験結果を Table 20 に示す。測定結果の例としてその写真を Fig. 26~Fig. 35 に示す。Table 20 にみるごとく、尿素樹脂接着剤は石炭酸樹脂接着剤にくらべて接触角は小さい。この点より石炭酸樹脂接着剤の方が塗付しにくいことがわかる。石炭酸樹脂接着剤のなかでプライオーヘン P 398 の接触角が他の石炭酸樹脂接着剤より少ないのは、この接着剤が水溶性石炭酸樹脂接着剤であることによる。

木材用接着剤としては濡れやすい方が良く、この点より接着剤の媒体は水の場合が良いことがいえる。

尿素樹脂接着剤などがこれに属する。水を媒体に使用することは経済的にも有利であるし、いわゆる界面活性剤の適量の添加により  $\gamma_s$  を低下せしめることもできる便利もある。もちろん接着層に水をもちこみたくないという、特殊な条件のときは別である。ここで接

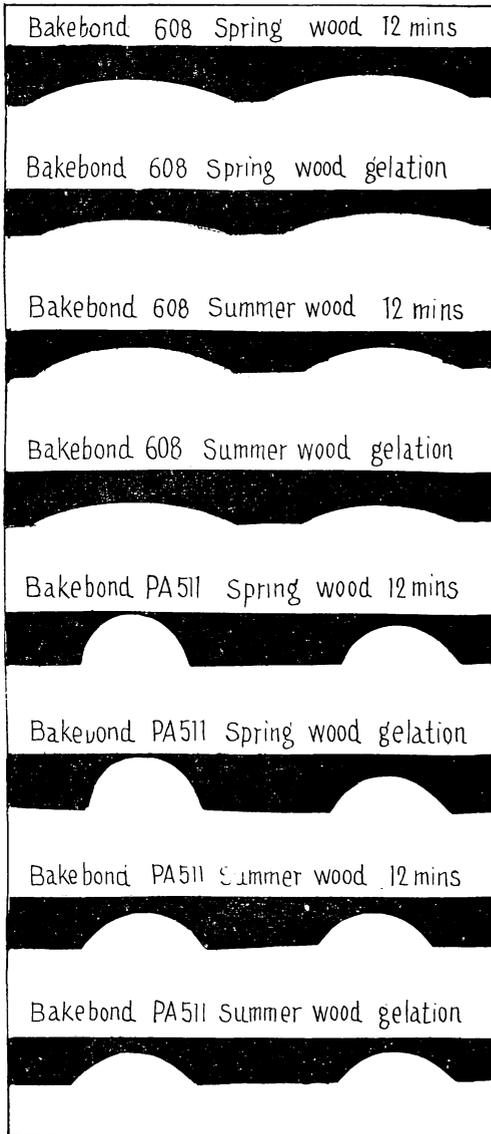


Fig. 28 直接投影法による接着剤小液滴の  
テード松上の形態  
The form on the taeda pine of a drop of  
adhesives liquid by the method of direct  
magnification

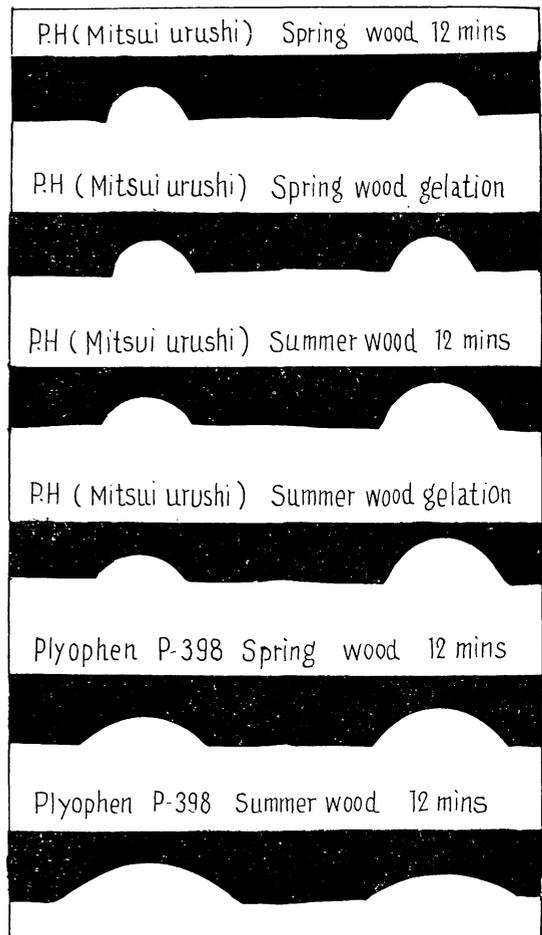


Fig. 29 直接投影法による接着剤小液滴の  
テード松材上の形態  
The form on the taeda pine of a drop of  
adhesives liquid by the method of direct  
magnification

着剤に界面活性剤を入れ「濡れやすさ」を向上することはできるが、界面活性剤の添加は接着性を向上させることはなく、本章 2. において述べたごとくその量が多すぎると接着剤と木材の分子間引力は低下し、結合がかえって緩和される場合もあるからその添加には注意を要するわけである。

春材と秋材との差をみたいと思つたが、この程度の測定精度ではその差を考えることは無理である。木

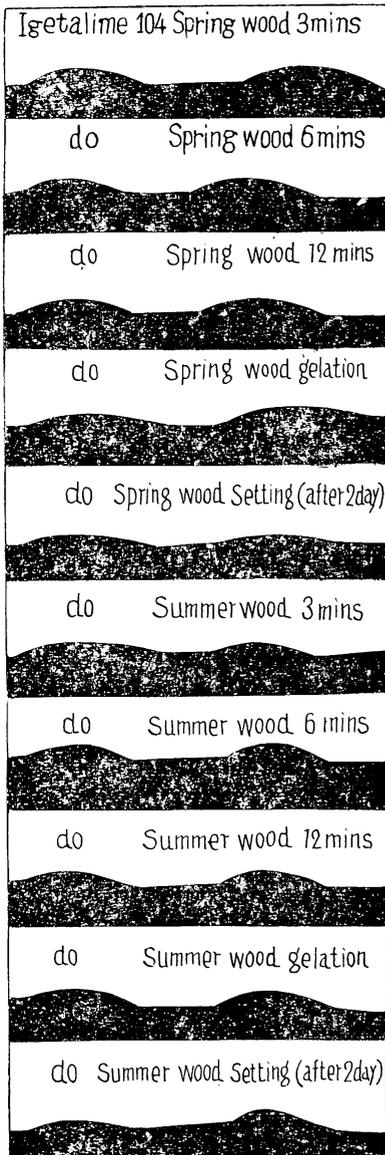


Fig. 30 写真撮影法による接着剤小液滴の  
テーダ松材上の形態

The form on the taeda pine of a drop of adhesives liquid by the photographic method

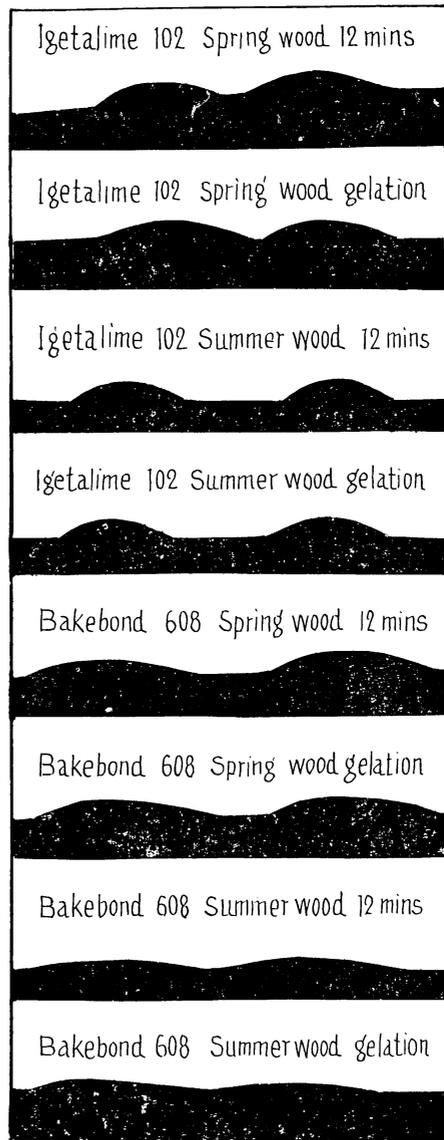


Fig. 31 写真撮影法による接着剤小液滴の  
テーダ松材上の形態

The form on the taeda pine of drop of adhesives liquid by the photographic method

材のごとき多孔質のものに対しては、より良い測定法が考案されなければ、これ以上深い考察を行うことは無理であると思われる。

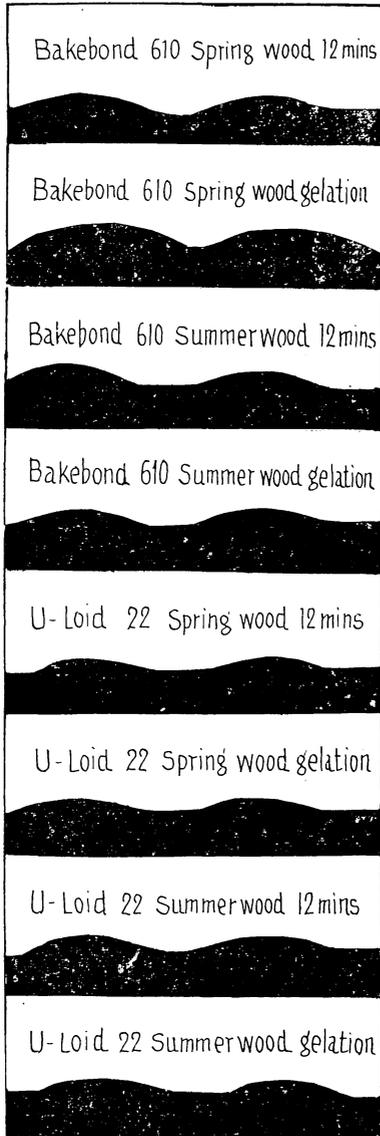


Fig. 32 写真撮影法による接着剤小液滴の  
テータ松材上の形態

The form on the taeda pine of a drop of adhesives liquid by the photographic method

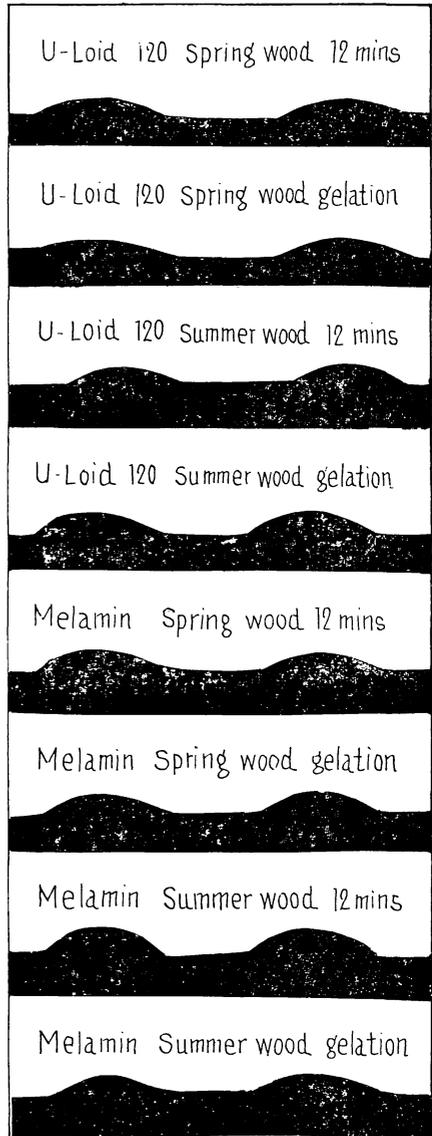


Fig. 33 写真撮影法による接着剤小液滴の  
テータ松材上の形態

The form on the taeda pine of a drop of adhesives liquid by the photographic method

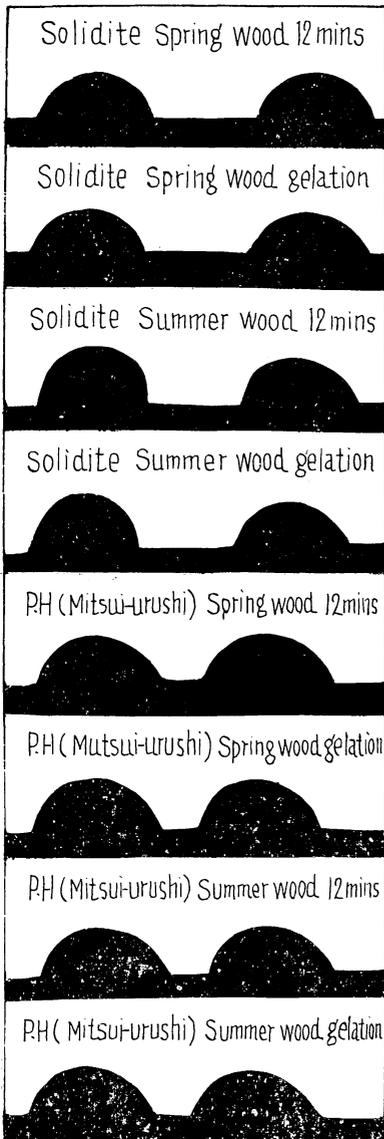


Fig. 34 写真撮影法による接着剤小液滴の  
テータ松材上の形態

The form on the taeda pine of a drop  
of adhesives liquid by the photographic  
method

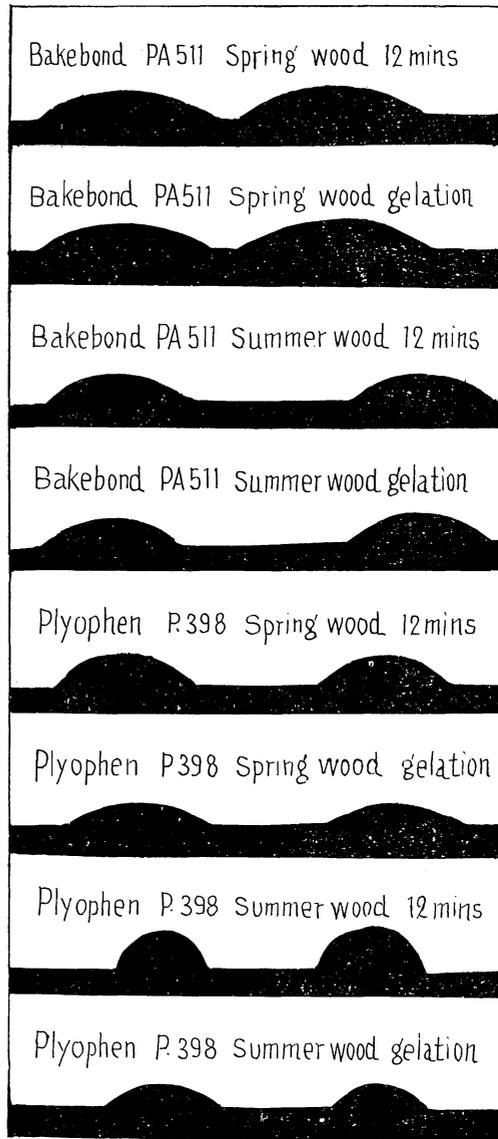


Fig. 35 写真撮影法による接着剤小液滴の  
テータ松材上の形態

The form on the taeda pine of a drop  
of adhesives liquid by the photographic  
method

## Ⅵ 摘 要

### 1. 比接着と機械的接着

接着力の生ずる原因，すなわち接着機構として，木材表面の孔に液体接着剤が浸入，硬化していわゆる“key”を形成することにより生ずる投錨力（anchoring force），すなわち機械的接着（Mechanical adhesion）と，接着剤と木材との間の分子間引力による比接着（Specific adhesion）が考えられてきた。Mc BARN と共同研究者<sup>3)</sup>は機械的接着を主張したが，かれらの結論は比接着を主として考える他の研究者から論駁された。

木材のごとき多孔性の物質でもその接着力は主として比接着によるものと考えerことは妥当であるが，機械的接着が存在しないとは考え難いので，その両者がいかなる程度存在するかをまず検討した。

a) 木口面の接着 木口面は木材実質部分と孔隙部分が典型的な形において表われており，その割合も空隙率（ $C=1-r_0/1.50$ ）に比例し，また，接着力測定時に問題となる木部破断を生ずるおそれもないので，各種の容積重の異なる樹種の木口面を尿素樹脂接着剤，石炭酸樹脂接着剤およびカゼイングルーにて接着し，接着力を測定した。

その結果は Table 1 および Fig. 1~Fig. 3 のごとく空隙率と接着力とは直線関係にあり，その関係は次式のごとくとなった。

$$\left. \begin{array}{l} \text{尿素樹脂接着剤} \dots\dots\dots \sigma_u = -355C + 330 \\ \text{石炭酸樹脂接着剤} \dots\dots\dots \sigma_p = -342C + 316 \\ \text{カゼイングルー} \dots\dots\dots \sigma_c = -244C + 232 \end{array} \right\}$$

木口面をモデル化して Fig. 4 のごとく考えると，

$$\left. \begin{array}{l} \text{木口全面積} \dots\dots\dots S \\ \text{実質部分面積} \dots\dots\dots S_1 \\ \text{孔隙部分面積} \dots\dots\dots S_2 \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{全面積の単位面積当りの接着力} \dots\dots\dots A \\ \text{実質部分の単位面積当りの接着力} \dots\dots\dots A_1 \\ \text{孔隙部分の単位面積当りの接着力（投錨力）} A_2 \end{array} \right\}$$

とすると，

$$SA = S_1A_1 + S_2A_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

となり，空隙率Cというのは単位体積当りの実質部分の容積を m とすれば， $C=1-m$  で定義され，Fig. 4 のごとき場合には，

$$C = 1 - m = 1 - \frac{S_1L}{S_1L + S_2L} = \frac{S_2}{S}$$

となる。ここでLは試片の厚さである。

前3式より，次式は直ちに誘導される。

$$A = -(A_1 - A_2)C + A_1$$

当式よりAとCとは直線関係にあることがわかる。この関係より， $C=0$ の時の接着力，すなわち $A_1$ は

尿素樹脂接着剤.....	$\sigma'_{u.} = 330 \text{ kg/cm}^2$
石炭酸樹脂接着剤.....	$\sigma'_{p.} = 316 \text{ kg/cm}^2$
カゼイングルー.....	$\sigma'_{c.} = 232 \text{ kg/cm}^2$

となる。つぎに  $A_2=0$  と仮定すると、

$$A = A_1(1 - C)$$

となり、この式と実験値とはよく一致し、 $A_2=0$  すなわち、投錨力はほとんど作用していないことが理論的にも、また実験的にも証明された。

本実験の結果は実質部分の接着力は各種の樹種において一定と仮定することにより、実験とよく一致する。

b) 柁目面の接着 柁目面の接着においても、Fig. 9 のごとく  $C_{IV}$  と  $C_r$  の部分のみの中の接着面の単位巾に対する比率を、細胞膜実質部分の接着率  $C_A$  とすると、尿素樹脂接着剤により接着された接着力  $\sigma_{u.R}$  との関係は Fig. 12 のとおりであり、 $C_A$  と  $\sigma_{u.R}$  との間には直線的な関係がある。

$$\sigma_{u.R} = 2.16 C_A$$

この関係から、柁目面においても、機械的接着はほとんど作用していないことがわかった。

c) 接着層の凝集力 接着層を Fig. 8 のごとく考え、 $F_{IV}$  を木材の凝集力、 $F_V$  を接着剤と木材との界面に作用している分子間引力、 $F_C$  は接着剤の凝集力とすると、接着層が剝離する場合は、この三者の最も弱い最弱環より破壊され、三者の強弱により各種の破断状態が生ずるのである。

接着現象には、接着剤の凝集力も大きな役割をし、尿素樹脂接着剤、石炭酸樹脂接着剤は、接着層の厚さが薄くなればなるほど凝集力が増加し、接着力が上昇することがわかった (Fig. 13)。

つぎに尿素樹脂接着剤および石炭酸樹脂接着剤は、木材を通常接着する条件で、ある程度薄くすると、その剪断強度が木材剪断強度を上廻ることもわかった (Fig. 14, Fig. 15)。このように熱硬化性樹脂接着剤で接着する場合は、欠膠を生じない範囲で接着層を薄くすることが良好な結果を生じることがわかる。また、木材の孔隙に滲透した接着剤は、非常に弱い圧力下で硬化するため、その凝集力が零に近くなることがわかり、機械的接着が零に近くなることを説明することができる。

また、 $F_{IV} > F_C \gg F_V$  なるような物質で接着する場合、たとえばポリエチレンで接着する場合には、投錨力すなわち機械的接着が役割をはたすことがわかった。

以上の結果より特別の場合、すなわち  $F_C \gg F_V$  なるものを除き、一般に木材用接着剤として使用される熱硬化性樹脂接着剤の場合は、比接着が機械的接着に比して決定的に大きく働くことがわかった。

## 2. 化学結合

木材を尿素樹脂接着剤のような熱硬化性樹脂接着剤で接着するときは、その接着は主として比接着で行われることがわかった。比接着には2つの要素が考えられる。木材分子と接着剤分子間のファンデアワールス力と、化学結合である。それゆえ、化学結合が木材と、主として尿素樹脂接着剤との間に存在するかを実験的に次の3方法により確かめた。

a) ゼメチロール尿素溶液の縮合率の変化より、ゼメチロール尿素とセルローズおよび木粉との結合を判定する。

b) 銅価および銅アンモニヤ溶液の粘度によるゼメチロール尿素とセルローズとの結合を判定する。

c) 赤外線吸収スペクトルによるバルブ、セロハンと尿素樹脂接着剤との結合を判定する。

以上3方法により化学結合の有無について検討を加えたが、今日の研究の段階では、化学結合は存在しないと断定を下すには、まだいくぶんの疑問を残すが、化学結合の存在の可能性の少ないことだけは事実のようである。

このように尿素樹脂接着剤などの熱硬化性樹脂接着剤においては、その接着は比接着により行われ、その主なる要素としては、ファンデアワールス力のみを考えてゆけば良いことがわかった。

### 3. 蛍光による接着における最弱環の判定および分子間引力の役割について

a) 蛍光による分子間引力と接着層の凝集力のいずれが最弱環であるかの判定 木材と接着剤間のファンデアワールス力の役割を明確に知るためにも、また、木材の接着機構に関する研究において、接着層が剝離した場合にどこから破断したか、すなわち木部の破断か、木材と接着剤との接している箇所からか、接着剤分子同志の結合、すなわち接着層の凝集力が弱いために破断したのか、ということを判別する方法が従来知られていなかったために、接着機構の究明を著しく困難にしていた。しかるに筆者らは水に不溶性の無機物の蛍光体を接着剤に混ぜて接着し、常態接着力試験、温冷水浸漬試験、あるいは煮沸試験を行った後に、暗室にて破断面に紫外線を照射して接着試験片を観察すると、その接着剤の層は蛍光を発するので、どこより破断しているかを判別できることをみだした。

尿素樹脂接着剤、石炭酸樹脂接着剤および尿素樹脂接着剤を小麦粉、大豆粉により増量した場合、メラミン、レゾルシノール、血粉などで増強した場合について、蛍光体をいれた接着剤にて合板を作り、各種接着力試験後の破断状態について観察し、最弱環部を明確に知り、接着力の増強についての明確な指針をえた。

b) 被接着材面のアセチル化による分子間引力への影響 以上の研究により木材を尿素樹脂接着剤により接着した場合には、接着は主として比接着（主なる要素はファンデアワールス力）により行われることがわかった。このファンデアワールス力が木材と尿素樹脂接着剤との接着にいかなる役割をはたしているかの一例として、木材を各種の割合にアセチル化したときの接着状態の変化を測定した。

実験の結果は、アセチル化の割合が高くなると、接着力は低下し、未処理材で相当高い木部破断率を示していたものが非常に少なくなり、また Table 16 に示すごとく、Adhesion からの破断も、処理材面より破断する率が非常に高くなった。このことは明らかに比接着の役割の大きなことを示し、この処理材面をアルカリ処理することにより、ふたたび OH 基を回復すると、ふたたび未処理材と同じような破断状態を示すようになる。

### 4. 接着操作に関する諸因子について

前章までの研究により、接着性を第1次的に支配するものは、接着剤分子と木材分子間のファンデアワールス力であることがわかった。

実際に木材を接着する場合に、接着剤としては、その接着条件で硬化した接着剤の凝集力が木材の剪断強度を上廻るものであり、木材分子とのファンデアワールス力の大きなものが良い。接着作業において大切なことはまず木材の表面をできるかぎり平滑にすることである。つぎにいかなる性質の接着剤を使用するか、たとえば耐水性等を考慮にいれて尿素樹脂か石炭酸樹脂かを決定する。接着剤の種類が決定されると、その接着剤の化学構造により比接着が決まる。そして、その樹脂液の物理的性質、たとえばどの程度の粘度、表面張力、接触角等は、接着性を1次的には支配しないが、第2次的な要素として接着操作にはいろいろと影響を与えるので、各因子について検討を加えた。

a) 粘度について 液体の洗れにくさを表わす物理的性質である粘度そのものは、接着性を支配しないが、接着操作には影響をあたえる。レジン率を一定にして、各種の粘度の樹脂液を作ると、その接着性は、粘度を異にする原因である、分子構造の差により、接着性の異なりが生じてくる。

b) 表面張力について 表面張力は接着操作において、接着剤を塗付するときに影響を与え、表面張力が低下すると“濡れ”やすくなる。しかるに、尿素樹脂接着剤などの熱硬化性樹脂接着剤で木材を接着するときは、本研究で明らかなごとく、接着剤を木材に滲透せしめる必要はないが、強化積層材などのごとく、樹脂液を滲透せしめる必要のあるときは、表面張力を低下させると、浸透速度が低下するから注意を要する。

c) 湿潤性について 接着する場合には、まず液体である接着剤を被接着面なる固体面に塗付しなくてはならない。“濡れやすさ”と“塗付しやすさ”とは関係がある。この濡れやすさは  $W_{ST}$  すなわち拡張仕事 (Wark of spreading)

$$W_{ST} = \gamma_2 (\cos \theta - 1)$$

$$\gamma_2 \dots \dots \dots \text{接着剤の表面張力} \quad \theta \dots \dots \dots \text{接触角}$$

が小なる場合、すなわち表面張力  $\gamma_2$  が小なるか、接着剤の接触角  $\theta$  が小さければ濡れやすいことがわかる。

木材と接着剤の接触角を滴形法と直接投影法により測定した。木材が多孔性のため正確な測定は困難であるが、その結果は各種の接着剤により、多少異なり尿素樹脂接着剤が  $25^\circ \sim 35^\circ$ 、メラミン樹脂接着剤が  $40^\circ \sim 50^\circ$ 、アルコール可溶性石炭酸樹脂接着剤が  $70^\circ \sim 80^\circ$ 、水溶性石炭酸樹脂接着剤が  $50^\circ \sim 60^\circ$  であつた。

この結果より、木材用接着剤としては、濡れやすいという点よりみると、水を媒体としているものが良いことがわかる。水を接着層にもちこむということは、木材の接着という点からは好ましくないが、塗付しやすさという点と、経済的な点からは有利である。

## 文 献

- 1) 堀岡邦典：材質改良に関する研究第 1 報，林業試験場報告，70 (1954)
- 2) 堀岡邦典・堀池清・加藤昭四郎：材質改良に関する研究第 2 報，林業試験場報告，70 (1954)
- 3) Mc BAIN, J. W. and HOPKINS, D. G.: J. Phys. Chem., 30, (1926) p. 114  
Mc BAIN, J. W., et al., Reports 1, 2 and 3 adhesive Res. Commission (1922, 1926, 1932)
- 4) BROWN, F. L. and BROUSE, D.: Ind. Eng. Chem., 21, (1929) p. 80  
BROWN, F. L.: Ind. Eng. Chem., 23, (1931) p. 290
- 5) TRUX, T. R.: The gluing of wood, U. S. Dep. of Agr. Dep. Bul. 1500 (1929)
- 6) De BRUYNE, N. A.: Aircraft Engineer, 18, (1939) p. 51
- 7) DELMONT, J.: The Technology of Adhesives (1949)
- 8) KRIGHT, R. A. G.: Adhesives for wood (1952)
- 9) RUDKIN, A. W.: Australian J. of Applied Science, 1, (1950) p. 270
- 10) KOLLMAN Franz: Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe, Erster band, (1951) p. 332
- 11) 堀岡邦典：テクニカルノート，43，日本加工技術協会発行 (1949)
- 12) BROWN, H. P.: Text Book of wood technology, 2 (1952)

- 13) 堀岡邦典・和田三郎：第 61 回日本林学会大会講演集，（1952）p. 236
- 14) 高橋 彰：高分子化学，9，（1952）p. 173
- 15) 香川毓美：最近の樹脂加工（1953）
- 16) 右田伸彦：パルプ及製紙工業実験法，（1952）p. 435
- 17) 堀岡邦典・古瀬光弘：合板に関する研究第 1 報，林業試験場研究報告 51，（1951）
- 18) 堀岡邦典：木材工業，7，（1952）p. 545
- 19) 堀岡邦典・菅野襄作・堀池清：林業試験場研究報告，76，（1954）
- 20) 右田伸彦：パルプ及製紙工業実験法，（1952）p. 162
- 21) KLTNE, G. M., REINHART, F. W., RINKER R. C. and DELOLLIS, N. T.: U. S. Bureau of Standard Research Paper, R. P. (1946) p. 1748
- 22) WASHBURN, F. W.: Phy. Rev., 17, (1921) p. 276
- 23) MACK, G. L.: J. Phys. Chem., 40, (1936) p. 159
- 24) MACK, G. L. and LEE, D. A.: Ibid., p. 169
- 25) ADAM: The Physics & Chemistry of Surfaces, (1930) p. 300
- 26) BATELL, F. L. and HATCH: J. Phys. Chem., 39, (1935) p. 11
- 27) BIKERMAN, J. J.: Trans. Farad. Soc., 36, (1940) p. 412
- 28) KNEEN, E. and BENTON, W. W.: J. Phys. Chem., 41, (1937) p. 1195
- 29) LANGMUIR, I. and SCHAEFER, V. J.: J. Ame. Chem. Soc., 59, (1937) p. 2400
- 30) BARTELL, F. B. and MERRILL, E. J.: 36, (1932) p. 1178

**Researches for the Improvement of Wood (Rep. No. 3)****Study on the mechanism of adhesion (Part I)**

Kunisuke HORTOKA, Kiyoshi HORIIKE and Mihoko NOGUCHI,

## Résumé

**I. Introduction**

As already touched upon in my first report<sup>1)</sup>, wood as construction material has some inherent drawbacks, for instance, inequality of strength, anisotropic property, unstability of dimension etc. We are able to improve wood utilization by adhesion through the remarkable progress in manufacture of adhesives, in other words, improvement in quality of such adhesives of synthetic resin as phenol formaldehyde resin, urea formaldehyde resin etc. And further, by absorption of water vapour or hydrophilicity of wood as described in the second report<sup>2)</sup>.

In regard to the mechanism of adhesion which has to form the foundation of adhesion technology and adhesives which offset the drawbacks of wood properties, studies were made in 1926 and subsequently by McBATN and his coworkers<sup>3)</sup>, BROWN<sup>4)</sup>, TRAUX<sup>5)</sup>, BROUSE<sup>5)</sup>, De BRUYNE<sup>6)</sup> and DELMONT<sup>7)</sup>. But which of the mechanical adhesion due to the penetration of the liquid glue into the pores on the surface of the adherend, where it solidifies to form tendrils that "key" the wood surfaces together, and the specific adhesion caused by a specific interaction between the two substances forming the adhesives and adherend works mainly, has not been cleared up. And these fundamental questions: whether the presence of chemical bonding is working powerfully or not; what to do in order to improve adhesion strength and waterproof ability, have not yet been definitely answered.

My view is that if we do not investigate these problems, we cannot expect to achieve progress in the improvement of wood by adhesion, for instance, plywood, laminated wood, hard board by drying process, lumber core plywood, resin impregnated high density laminated wood, and other products of the wood industry by adhesion process. As a result of taking up our research with this point in mind, we were able to get a variety of new knowledge, which I decided to make public, and of adding the results of my study of the forming, curing and nature of glue-line, of physical-chemical elements affecting the adhesion, of the method of measuring adhesion strength, of the wood properties affecting adhesion, of the properties of waterproof and aging of main adhesives, and so on. I should indeed feel grateful if this investigation proved helpful to those endeavouring to advance the technology of adhesion.

In concluding this introduction I feel it my duty to express my sincere thanks to Mr. Y. SATO, Director of the Government Forest Experiment Station, who was good enough to lend me from time to time a helping hand, especially in guiding me in my studies, and also five technicians, Mr. S. KATO, Mr. N. MITUKAWA, Mr. K. MORIYA, Mr. R. MINEO and Mr. M. ENOMOTO and Mr. T. TANAKA who assisted me in the preparation of the required test pieces.

**II. Van der Waal's force (specific adhesion) and anchoring force**

The present investigators after making various tests have found that there are two factors that play an important part in the adhesion of wood. These are: (1) the anchoring force or mechanical adhesion which is caused by the penetration of the liquid glue into the pores,

or surface of the adherend, where the liquid gets solidified so as to form tendrils that “key” the wood surfaces together; (2) the specific adhesion caused by a specific interaction working between the two substances constituting the adhesives and the adherend.

A further investigation has revealed that there is a third factor which takes on the nature of the specific adhesion, and may be termed the chemical bonding; but the final account as regards its real nature is reserved here since our examination is still in course of progress.

Mr. MC BAIN and other scholars around him maintain that the adhesion of wood is all due to the power of mechanical adhesion possessed by each wood. This theory of his, however, has eventually given rise to an endless discussion among scholars who maintain that the adhesion of wood is all due to the power of specific adhesion possessed by wood. It is quite in order to conclude that, even for porous substances such as wood, the specific adhesion is largely responsible for the adhesion of wood, but at the same time, it is undoubtable that the mechanical adhesion has also its own part to play in wood adhesion. In fact the mechanical adhesion, or anchoring force plays an important part in adhesion of wood, I think. The only question left for discussion is, therefore, the comparative strength played by each, to which our study has been directed.

Under the foregoing presumption, I have effected my tests upon the adhesion of surfaces of the edge-grain of wood treated with acetylation and tried to ascertain the theoretical resistance of the chemical bonding.

#### 1. Adhesion of the cross section (refer to Table 1 and Fig. 1~8)

The cross section of wood is the very face where a typical combination of the actual cross section of cell-walls and their vacant spaces can be observed with a proportion of area occupied by each as represented by the formula,  $C=1-r_0/1.50$  (4). After ascertaining that there was no fear of a wood failure, which not infrequently affects a test on adhesion, I have conducted three kinds of adhesion tests on the cross section respectively upon various species of wood with different specific gravities. These included; (1) Adhesion by applying urea formaldehyde adhesives; (2) Adhesion by applying phenol formaldehyde adhesives; (3) Adhesion by applying casein glue. The test pieces were made as clean and smooth as possible, and the adhesive was spread on the surfaces of the cross section of either wood to be joined. As much as 20 grams of adhesive per foot square was applied on each section so as to avoid any possible starved joints which often occur owing to the permeation of the chemical. The jointed pieces were compressed and heated. In the case of a cross section treated with either urea formaldehyde adhesive or casein glue, it was heated under a temperature of 30°C and compressed for 48 hours, while in the case of a section treated with phenol formaldehyde adhesive, heat applied was 30°C and compression was for 24 hours. After finishing this they were further dried under the temperature of 80°C for 2 hours before a test.

On finishing these procedures we prepared out of the jointed woods test-pieces each with a sectional area of 2×2 cm. (Fig. 5) and conducted various adhesion tests upon them. In the actual test, to each of those fragile test-pieces with a low density were attached an affixed wood so as to avoid a possible yield of traverse compression or failure of wood.

The result of tests shows, as illustrated in Fig. 1~Fig. 3, that the relation between rate of vacant space and adhesion strength can be denoted by a straight line. When calculated by the Least Square method, the relation may be expressed in formula (1) as follows:

$$\left. \begin{aligned} \text{In the case of Urea formaldehyde adhesives, } & n = -355C + 330 \\ \text{In the case of phenol formaldehyde adhesives, } & p = -342C + 316 \\ \text{In the case of Casein glue } & c = -244C + 232 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

Fig. 1~3 are shown relation between total area of vacant spaces of cell-walls and the adhesion strength.

Fig. 4 is shown a model of the cross section of wood showing a typical combination of its cellwalls and vacant spaces of cell-walls.

Now, let each letter stand as follows:

$$\left. \begin{aligned} \text{Total area of the cross section } & \dots\dots\dots S \\ \text{Actual area of the cross section of cell-walls } & \dots\dots S_1 \\ \text{Area of the vacant spaces } & \dots\dots\dots S_2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(2)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Adhesion strength per unit of the total area} \\ \text{(actually measured one)} & \dots\dots\dots A \\ \text{Adhesion strength per unit area of actual} \\ \text{area of the cross section of cell-walls } & \dots\dots A_1 \\ \text{Adhesion strength per unit area of vacant} \\ \text{spaces of cell-walls or anchoring force } & \dots\dots A_2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(3)$$

Then we know that,

$$SA = S_1A_1 + S_2A_2 \dots\dots\dots(4)$$

$$S = S_1 + S_2 \dots\dots\dots(5)$$

Again, let us suppose that C stands for the total area of vacant spaces of cell-walls and m for actual volume of cross section per unit; then we can easily get,

$$C = 1 - m.$$

If, therefore, we put the actual value of specific gravity of wood at 1.50 we can replace it as follows:

$$C = 1 - m = 1 - r_0/1.50 = 1 - r_0/r_H$$

In the case of Fig. 2 we can further change the formula as follows:

$$C = 1 - m = 1 - S_1L/S_1L + S_2L = S_2/S$$

And from formulas, (4) (5) (6) we can easily obtain the following conversion:

$$A = -(A_1 - A_2)C + A_1$$

And it is from this conversion formula that the relation between (A) and (C) can be expressed in a straight line. Again, from it we can understand that the adhesive strength can be expressed in the formula (8) in the case of C=0 (as referred to in formula (1)):

$$\left. \begin{aligned} \text{Urea formaldehyde adhesives } & \sigma'_u = 330kg/cm^2 \\ \text{Phenol formaldehyde adhesives } & \sigma'_p = 316kg/cm^2 \\ \text{Casein glues } & \sigma'_c = 232kg/cm^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(8)$$

In the case of A<sub>2</sub>=0, formula (7) may be replaced by formula (9) as follows:

$$A = A_0(1 - C) \dots\dots\dots(9)$$

And if the value of (9) is replaced by that of (8) it represents the straight line marked by dots in Fig. 1~Fig. 3, and testifies that it conforms to the experimental formula,

$$A \approx 0.$$

In the present test we have started work under the presumption that all the species of wood possess an equal amount of adhesion strength at the actual area of cross section, and the actual experiment has shown that this presumption has held true. The experiment has also proven that at an examination of normal adhesive strength, a wood failure takes place, almost always, at the interfacial surface, the adherend surface and the adhesive layer.

After all is said, we may conclude that adhesion of the cross section is largely influenced

by three factors, viz. the strength of wood, the cohesion of wood,  $F_W$ , the specific adhesion strength working between wood and adhesives,  $F_V$ , and cohesion of adhesives,  $F_C$ , the relation of three forces is shown in the following:

$$F_W > F_V > F_C \text{ or } F_W > F_C > F_V$$

Which may be converted as follows:

$$F_V > F_W > F_C \text{ or } F_C > F_W > F_V$$

This means that the actual strength of adhesion is governed by the actual strength of cohesion of adhesion or van der Waal's force.

## 2. Adhesion of the radial section (refer to Fig. 9~12)

The relation between the adhesion percentage of actual parts of cell-wall  $C_A$  (refer to Fig. 9) and the shear strength of adhesion of the surface of radial section ( $\sigma_{n.R}$ ) is almost straight (refer to Fig. 12).

$$\sigma_{n.R} = 2.16 C_A$$

Therefore, also in the surface of radial section, the mechanical adhesion scarcely acts at all.

## 3. Cohesion of adhesive layer (glue-line) (refer to Fig. 13~16)

The mechanism of adhesion consists of five links,  $F_W$  (the cohesion of wood),  $F_V$  (Van der Waal's force specific adhesion between the wood and adhesives),  $F_C$  (the cohesion of adhesive layer),  $F_V$  and  $F_W$ . On the failure of adhesion, the weakest link exist within the five links is destroyed. In this case, the cohesion of adhesives plays the chief part.

### III. Chemical bonding

There is no settled opinion about the existence of chemical bonding between wood and adhesives of wood. The existence of chemical bonding between urea-formaldehyde resin adhesives and wood is particularly in question, and in regard to this problem there is also no settled opinion. But a big problem in the investigation of the mechanism of adhesion concerns whether chemical bonding exists as an element of wood adhesion or not.

As to the method of this study, I assumed three possibilities existed, namely:

1. the decision of the bonding with dimethylurea and cellulose or wood flour by the dimethylol basis (refer to Table 2~7 and Fig. 17).
2. the decision of the bonding with dimethylurea and cellulose by the cupper number and the viscosity of cuprammonia solution (refer to Table 8~9).
3. the decision of the bonding with dimethylurea and cellulose by the infra-red ray absorption spectrum (refer to Fig. 18).

But in any of the three, we can scarcely conclude that chemical bonding is the chief influence working in the adhesion of wood. Even if the existence is actually present, it seems to me that only a slight reaction is working there.

### IV. The decision of the weakest link of adhesion of adhesion by ultra-violet rays and the role of van der Waal's force

1. The decision as to Van der Waal's force or cohesion of glue line is the weakest link

On the failure of glue line, as in Fig. 8, within the three kinds of forces—the cohesion of wood  $F_W$ , Van der Waal's force  $F_V$  (specific adhesion) in the interface of the glue line and wood surface, the cohesion of glue line  $F_C$ —by the weakest force, the place which causes the failure of glue line is decided.

(1) in the case of  $F_C > F_V > F_W$  or  $F_V > F_C > F_W$ , the failure of wood arises.

(2) in the case of  $F_C > F_W > F_V$  or  $F_W > F_C > F_V$ , the failure in the interface of the

glue line and wood surface arises.

(3) in the case of  $F_V > F_W > F_C$  or  $F_W > F_V > F_C$ , the failure of glue line arises.

If the cohesion of wood is shown with  $\sigma_T$  or  $\sigma_S$  as in the first report, and if the cohesion of glue line produces the sheet of adhesives and is shown by the shearing strength, the thinner it becomes the more shearing strength it gets. Therefore, adding the compression pressure in order to make a uniform and thin glue line, the conditions of adhesion must be prescribed.

When  $F_W$  is the weakest and wood failure is being worked, it is easy to judge. But when either of  $F_V$  or  $F_C$  is the weakest, there has been no way to judge which power of them is the weakest. I applied inorganic fluorescence chemicals to the glue line, and made plywood. Measuring the glue line of test pieces, I exposed it to ultra-violet rays. Then I could clearly determine whether the failure is caused from the interface of the glue line and wood surface, or the glue line as in Fig. 19 to Fig. 22. By this method, using urea resin adhesives, we manufactured plywood for trial and performed various kinds of tests. The results showed that on the normal adhesion strength test, almost all failures are wood failure, and  $F_W$  shows that it is the weakest value. On hot and cold bath test and boiling test, the failure of glue line usually arises, and  $F_C$  shows that it is the weakest value.

From these effects, it is clear that to facilitate the adhesion ability of urea resin, the elevation of  $F_C$  is needed. Consequently, we added melamine powder and blood-albumine to bring about the elevation of  $F_C$ , and by increasing in volume of extending urea resin adhesives (refer to Table 10~15 and Fig. 19~22).

2. Influence on van der Waal's force caused by the acetylation of the surface of adherent

The result of adhesion of Sugi wood which was acetylated to several degrees, using urea resin to which fluorescence chemicals was added, is shown in Table 16. According to the table it is clear that Van der Waal's force is playing an effective role in the action of adhesion.

## V. Several factors affecting adhesion

Cohesion of adhesives and Van der Waal's force (specific adhesion) between adhesives and adherend of wood dominate adhesion ability. On the actual adhesion operations other than primary influence as Van der Waal's force, there are many factors of adhesives which give a secondary influence. So we investigated these problems.

(1) Viscosity

Viscosity of adhesives alone does not dominate adhesion ability, but it arises as synthetic results of the conditions of manufacture, resin content, and so on. On urea resin adhesives, 15—20 pois (resin content 65—70%) and on phenol resin adhesives, 10—15 pois (resin content 70%) will be satisfactory. Viscosity has always to be regarded in the operation as a measurable numerical value (refer to Table 17~18).

(2) Surface tension (refer to Table 19)

When 0.5% of surface active chemicals is added to adhesives, surface tension goes down, but adhesion strength does not change. But if we add 1—3% of it, adhesion strength too, will become lower. Thus it does not control adhesion strength, but it must be considered in connection with "wetting" what proportion of surface tension of adhesives will be suitable. When surface tension  $r_2$  is low, it becomes moist, and permeation velocity will go down. Therefore, depending upon the object, suitable surface tension of adhesives must be decided.

(3) Wetness (refer to Table 20 and Fig. 23~35)

In the case of adhesion, according to wetness on solid surface of adherend surface, to over-spread liquid adhesives on solid surface is the premised condition for adhesion. The so-called wet ability works to make easy the spread of adhesives. In order to make wetness swell, the absolute value of Work of Spreading ( $W_{sp}$ ) has to become small. For this reason, it is desirable that either surface tension  $\sigma_2$  be small or  $\cos \theta$  be positive and approximates to 1.

We measured contact angle of wood and urea resin adhesives, phenol resin adhesives by the drop-size method. As to method, it was performed by photographing and direct magnification. The result of measuring contact angle of various commercial adhesives, approximately, was  $30^\circ$ — $50^\circ$  on urea resin adhesives,  $70^\circ$ — $80^\circ$  on alcohol soluble phenol resin adhesives, and  $50^\circ$  on water soluble phenol resin adhesives.

So it was made clear that urea resin adhesives are more useful than phenol resin adhesives, and water is more suitable for solvent of adhesive in the case of wood.

#### **VI. Summary**

#### **VII. Literature cited**