

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：80122

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23780189

研究課題名（和文）アカエゾマツバークを硬化促進剤とした低温硬化型フェノール樹脂接着剤の開発

研究課題名（英文）Development of lower temperature cure phenol-formaldehyde resin modified with bark flour of *picea glehnii* as a cure accelerator

研究代表者

宮崎 淳子（MIYAZAKI JUNKO）

地方独立行政法人 北海道立総合研究機構・森林研究本部 林産試験場 性能部・研究主任

研究者番号：50446340

研究成果の概要（和文）：アカエゾマツバークを硬化促進剤として添加することで、従来よりも低い熱圧温度で接着可能なフェノール樹脂接着剤（PF）の開発を試みた。種々の方法で PF を合成し、バークを添加することで硬化が促進されるかどうかを調べた。硬化が促進された PF を用いて接着試験を行った結果、いずれもバーク添加によって接着強さが増加した。ある配合で合成した PF は、熱圧温度が 100℃でもバーク添加によって接着強さが増加し、良好な接着性能を示したが、他は 100℃ではバーク添加の効果は認められなかった。これらの PF はメチレン結合数に違いが認められた。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is the development of phenol-formaldehyde (PF) resin capable of lower pressing temperature. The bark flour of *picea glehnii* (Sakhalin spruce) was added as a cure accelerator. Several PF resins were synthesized by different procedures. The effect of the addition of the bark flour on curing process of the PF resins was examined. The bond strength of the PF resins, which showed that cure was accelerated by the addition of the bark flour, was increased by the addition of the bark flour. However, for one of the PF resins, the shear strength of laminated wood pressed at 100°C was increased by the addition of the bark flour, while the bond strength of laminated wood bonded with the other PF resins and pressed at 100°C was not increased. The amount of methylene bridges was different among the chemical structures of these PF resins.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,400,000	720,000	3,120,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：フェノール樹脂・樹皮・アカエゾマツ・木材接着・熱圧温度

1. 研究開始当初の背景

フェノール樹脂接着剤（以下、PF）は構造用合板などに用いられている。強度性能に対する信頼性は高いが、硬化させる際に高温で圧縮する必要があるため、パンクと呼ばれる接着不良が発生することが問題になってい

る。パンクとは、熱圧時に単板および接着剤中の水が気化してふくれが生じ、接着が妨げられる現象である。現状では、単板の含水率がほぼ 0%になるまで乾燥し、パンクを防いでいるが、過剰な乾燥によって製品の品質に影響することが問題である。熱圧温度を下げ

ることができれば、これらの問題は解決されるのではないかと考えられる。

PF の硬化を促進する作用がある物質として縮合型タンニンが知られており、これを多量に含むアカシアマンギウムの樹皮を粉末にして PF に添加すると、熱圧温度が 100℃でも十分に高い接着強さを持つ合板が製造できたことが報告されている。

申請者らのこれまでの検討から、PF に樹皮粉末を加えると粘度が増大するため、塗布に問題が生じることが分かった。そこで、アカエゾマツ樹皮を用いた場合、接着剤粘度を適当に保ち、熱圧温度を下げるのが可能であることが分かった。

ただし、数種類の市販 PF に樹皮粉末を添加して合板を製造した結果、いくつかは低い熱圧温度でも良好な接着強さが得られたが、このような効果を発現しない PF もあることが分かった。

これらのことから、アカエゾマツ樹皮の粉末（アカエゾパーク）を PF の硬化促進剤として用いて熱圧温度を下げるのが期待できるが、促進作用を受ける PF の組成を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究の目的は、アカエゾパークを硬化促進剤として利用した低温硬化型 PF を開発することである。そのために、さまざまな条件で PF を合成し、化学構造を調べるとともに、アカエゾパークを加えたときの硬化挙動を調べ、硬化促進作用の有無を検討し、従来よりも低い熱圧温度での接着を試みる。

3. 研究の方法

(1) PF の合成と構造解析

① PF の合成

フェノール：ホルムアルデヒド：水酸化ナトリウムを配合比（モル比）1：1.5～2.3：0.1～0.5 で混合し、80℃のオイルバス中で還流しながら 1～4 時間加熱して、PF を合成した（以下、1 段法）。また、フェノール：ホルムアルデヒド：水酸化ナトリウムの配合比を 1：1.6～2.4：0.2 とし、80℃のオイルバスで還流しながら 1～2 時間加熱した後、同量の水酸化ナトリウムを添加してさらに 2～3 時間加熱し、PF を合成した。（以下、S2 段法）。さらに、ホルムアルデヒドを 2 回に分けて加える方法（以下、F2 段法）を用いて PF を合成した。

② PF の構造解析

①で合成した PF について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で分子量分布を調べた。また、逆ゲート付きデカップ

リング法を用いた ^{13}C -NMR スペクトルを測定し、フェノール核あたりの官能基量、架橋結合量を調べた。

(2) アカエゾパークの添加した PF の硬化挙動の検討

(1)で合成した PF にアカエゾパークを加え、示差走査熱分析計（DSC）を用いて硬化反応に伴う発熱量を測定した。また、動的粘弾性測定（DMA）を行い、硬化過程の力学的性質の変化を調べた。

(3) 接着性能試験

被着材として、寸法 400 (L) × 100 (R) × 5 (T) mm のトドマツ柁目板、追柁板を用意した。(1)で合成した PF に添加剤として小麦粉、炭酸カルシウム、アカエゾパークを加え、さらに触媒として炭酸水素ナトリウムを加えて十分に混合した。これを塗布し、30 分間冷圧した後、100～120℃で 300 秒間熱圧した。養生後、圧縮せん断接着強さ試験片を作成し、常態および減圧加圧処理後、湿潤状態で圧縮せん断接着試験を行った。比較として、アカエゾパークを添加しない PF を用い、同様の方法で接着性能試験を行った。

4. 研究成果

(1) PF の合成と構造解析

図 1 は、1 段法、S2 段法、F2 段法で合成した PF の GPC クロマトグラムを示す。1 段法、F2 段法に比べて S2 段法では、より高い分子量の化合物が含まれており、より広い分子量分布をもつことが示された。また、フェノールとホルムアルデヒドの配合比を変え、S2 段法で PF を合成した場合、ホルムアルデヒドの配合量が多いほど、より高い分子量の化合物が生成され、高分子量化合物が多く生成されていることが示唆された。これらの結果は、既往の報告と同様であった。

図 2 に S2 段法を用い、ホルムアルデヒド配合比を P/F=1/1.6～2.4 として合成した PF について、 ^{13}C -NMR スペクトルを測定し、定量分析を行った結果を示す。フェノール核あたりのメチロール基量はホルムアルデヒドの配合比が増えるに従い増大した。P/F=1/2.0 で、フェノール核あたりのメチロール基量は約 1 になり、ホルムアルデヒド配合比をそれ以上増やしても変化しなかった。 α, p' -メチレン結合は、ホルムアルデヒド比が増大するに従って増加した。他方、 p, p' -メチレン結合はホルムアルデヒド比が変化してもほとんど変化しなかった。

(2) アカエゾパークを添加することによる PF の硬化への影響

DSC を用いて、PF および PF100 部に対して

アカエゾバークを2部添加したものの硬化反応に伴う発熱量を測定した。図3は、S2段法で合成したPFについて、アカエゾバークを添加した場合と添加しない場合のDSC曲線を比較した図である。P/F比=1/2.0、2.2、2.3ではそれぞれ2つのピークが重なっている様子が確認された。初めに現れるピークは、アカエゾバークを添加すると低温側にシフトした。ピークのシフト量は、ホルムアルデヒド配合比が増えるに従い大きくなること示された。この結果から、これらの方法で合成したPFは、アカエゾバークを添加することによって硬化が促進されると推察された。

これらのPFについて、DMAを用いて硬化過程の動的粘弾性の変化を調べた。その結果、アカエゾバークを添加しても硬化が促進されている様子は見受けられなかった。

(3) アカエゾバークを添加したPFの接着性能

DSCの結果、アカエゾバークを添加したときに硬化促進作用が認められたPFについて、接着試験を行った。図4に減圧加圧処理後、湿潤状態で圧縮せん断試験を行った結果を示す。概して、アカエゾバークを添加するとせん断強さが増加する傾向が認められた。P/F比=1/2.2では、熱圧温度を100℃にまで下げた場合においてもせん断強さが顕著に増加し、110℃で熱圧した場合とほぼ同等のせん断強さを示した。1/2.0では熱圧温度が100℃では樹皮添加の有無に関わらず、熱圧後にはく離れた。1/2.3については、熱圧温度が100℃では、樹皮を添加してもせん断強さは増加せず、値は低かった。

これらのPFの化学構造を比較すると、メチロール基量には大きな違いはなく、メチレン結合量に違いが認められた。

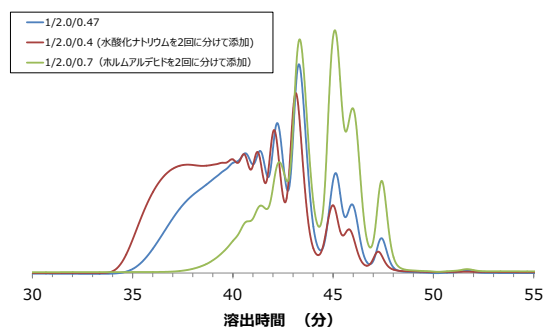


図1 種々の方法で合成したフェノール樹脂のクロマトグラムの比較

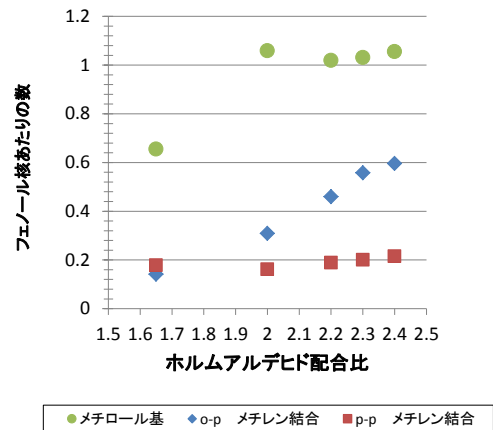


図2 ホルムアルデヒド配合比に対するメチロール基数、メチレン結合数の変化

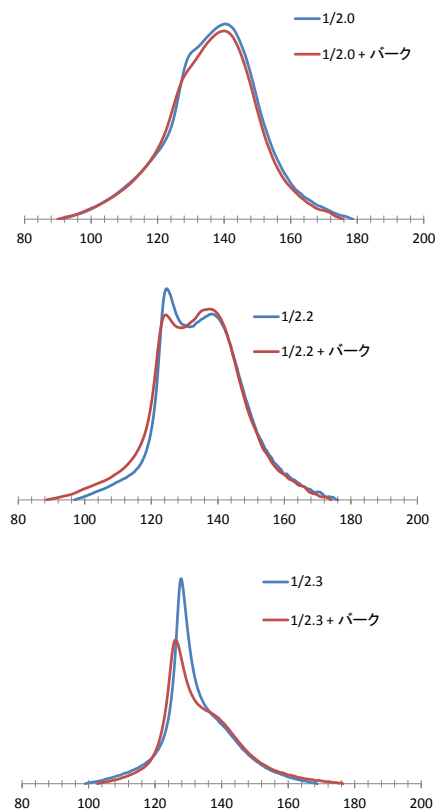


図3 PFのDSC曲線におけるアカエゾマツバークの添加による変化

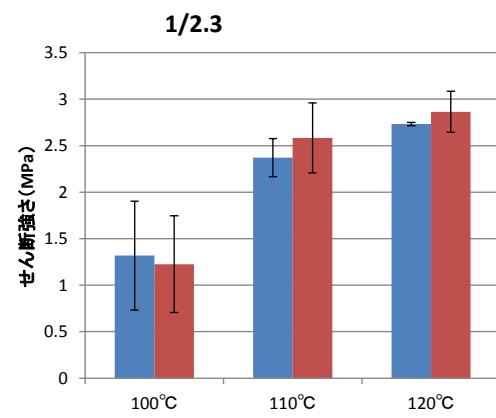
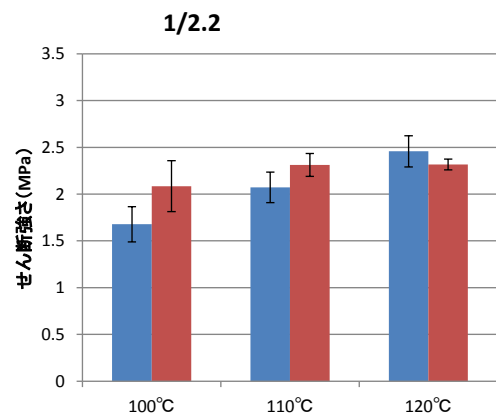
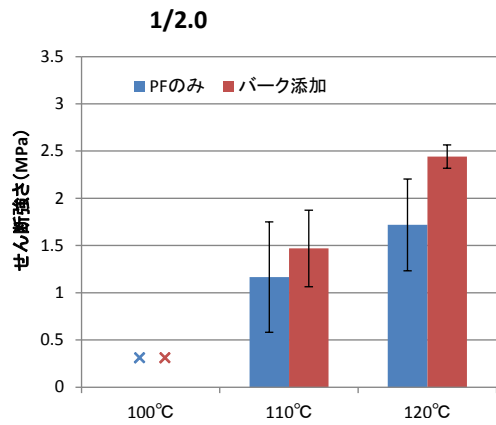


図 4 ホルムアルデヒドの配合比が異なるPF にアカエゾマツバークを添加したときの接着強さの比較
(減圧加圧処理後、湿潤状態で測定)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 淳子 (MIYAZAKI JUNKO)

地方独立行政法人 北海道立総合研究機構・森林研究本部 林産試験場 性能部・

研究主任

研究者番号：5 0 4 4 6 3 4 0