

P-5 北海道産人工林材を活用した単板集成材の開発 (2)

接着剤混入型木材保存剤を混合したフェノール樹脂の硬化挙動

(北林産試) ○宮崎淳子、古田直之、宮内輝久、大橋義徳

1. はじめに

演者らは、北海道産人工林材であるカラマツ、トドマツを土台など高い耐久性が求められる箇所に利用することを目的として、新しい構造材「単板集成材 (LVG)」の開発を行っている。防腐・防蟻性能を付与するための保存処理としては、接着剤混入法を採用している。接着剤混入法は、一般的な加圧注入処理に比べると簡便で、特別な処理装置を導入する必要がないことから、従来の工場設備でも保存処理材の製造できるという利点があるが、接着剤に保存剤を混合するため、接着剤の硬化に影響する可能性があることがわかっており、製造条件を確立する際にはこのことを十分に考慮する必要がある。そこで本研究では、接着剤混入法を利用して保存処理 LVL を製造する際の最適な接着条件を確立するために、木材保存剤を添加したフェノール樹脂接着剤の加熱硬化過程の動的粘弾性の変化を調べ、木材保存剤がフェノール樹脂の力学的な硬化の進展にどのような影響を及ぼしているのかを検討した。

2. 実験方法

2-1. 試料

接着剤は市販のフェノール樹脂 D (DIC 北日本ポリマ (株))、M (北海道三井化学 (株)) を用い、触媒は炭酸水素ナトリウム (関東化学 特級) を用いた。木材保存剤は、市販品 A、B を用いた。また、これらの保存剤に含まれる有効成分であるイミダクロプリド (関東化学 残留農薬試験用)、シプロコナゾール、テブコナゾール、トリアジメホン (いずれも Dr Ehrenstorfer GmbH 残留農薬試験用)、溶剤として使用されているベンジルアルコール (関東化学 鹿特級) を用いた。

フェノール樹脂 100 部に対して炭酸水素ナトリウム 3 部を加え、十分に混合した後、保存剤、または保存剤に含まれる成分または溶剤を加え、十分に混合した。この混合液にガラス繊維の組みひもを浸し、減圧下で脱気した後、常圧で 1 時間浸漬した。ひもを取り出し、余分な混合液を除いた後、まっすぐに張り、3 時間風乾した後、室温、酸化リン(V) 上で 20 時間真空乾燥した。サンプルの直径は 1mm、長さは 55mm であった。

2-2 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は DMS6100 (SII ナノテクノロジー(株)) を用い、フィルムずりモードで測定した。スパンは 20mm であった。窒素気流下で室温から昇温速度 20°C/min で加熱し、任意の温度 (90~120°C) で保持した。2 時間加熱後、20°C/min で 180°C まで昇温して、20 分間保持し、樹脂を完全に硬化させた。測定は昇温と同時に開始し、周波数は 1Hz で、30 秒ごとに測定し、 G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ を得た。また、180°C で 20 分間加熱した硬化物の G' (G'_{∞}) を基準として G'/G'_{∞} を算出した。測定は 1 条件あたり 3 回繰り返した。

3. 結果と考察

図 1 は、保存剤を添加していないフェノール樹脂について、種々の温度で加熱したときの加熱硬化過程の G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の変化および測定中の温度履歴を示す。なお、ここではフェノール樹脂 D の結果のみを示すが、フェノール樹脂 M についても同様の傾向が示された。

温度の上昇に伴い G' 、 G'' は減少し、 $\tan \delta$ は増大した。これは加熱によって未硬化のフェノール樹脂が軟化していることを示唆する。次に、 G' 、 G'' は増大に転じ、硬化が進んでいることが示された。 G' が増大し

はじめた時間を力学的な観点からの硬化が開始された時間とする。 G' 、 G'' ははじめ緩やかに増大し、その後急激に増大した。 G' 、 G'' の傾きの変化に対応して $\tan \delta$ にはショルダーピークが現れた。フェノール樹脂の加熱硬化過程では、はじめに熱による軟化と硬化が同時に進行することが知られている。 G' の傾きが大きくなったのは、樹脂の硬化がより顕著になったことを示唆する。その後、 G' は一定値に達し、 G'' は極大を示した。 G'' は、分子鎖の熱運動によって生じる摩擦によるエネルギーの損失の程度をあらわす。 G'' が増大した領域では、フェノール樹脂の分子量が増大し、網目状高分子が形成されているものの、その架橋密度は分子鎖がフレキシビリティを有する程度であることを示唆する。 G'' が減少した領域では、分子運動によるエネルギー損失が減少したことが示されており、架橋結合がさらに形成されて分子鎖の拘束が進んだことが示唆された。フェノール樹脂の硬化過程における動的粘弾性について、同様の変化が報告されている³⁾。

加熱温度が低くなると、 G' の増大は緩やかになり、 G' 、 $\tan \delta$ が一定値に達するまでの時間は長くなった。また、 G'' の極大ピークは長時間側にシフトした。これらのことから、温度が低いほど十分な硬化には長い時間を要することが示された。

図2は保存剤AあるいはBを加えたフェノール樹脂をそれぞれ110°Cで加熱したときの G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化を示す。 G' の増大の傾きに注目すると、保存剤を添加したフェノール樹脂では、保存剤を添加していないものよりも緩やかに増大し、保存剤を添加した場合の方が一定値に到達するまで長時間を要した。また、保存剤を添加することによって G'' のピークは長時間側にシフトした。このことから、保存剤を添加することによってフェノール樹脂の硬化は遅延されることが示された。 $\tan \delta$ 曲線に現れる1番目、2番目のピークの時間は保存剤の添加の有無にかかわらず、ほぼ同じであったが、3番目に現れるピークあるいはショルダーピークは長時間側にシフトした。このことから、保存剤を添加することによって、フェノール樹脂の分子の三次元網目構造が緻密になる過程が遅延されたと考えられる。

保存剤AおよびBに含まれる有効成分をそれぞれフェノール樹脂に加え、等温硬化過程の動的粘弾性を調べた結果、有効成分を添加したフェノール樹脂の加熱硬化過程の G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の変化は、添加していないフェノール樹脂のそれらとほとんど同じであった。このことから、保存剤に含まれる有効成分はフェノール樹脂の硬化を遅延しないことが示された。

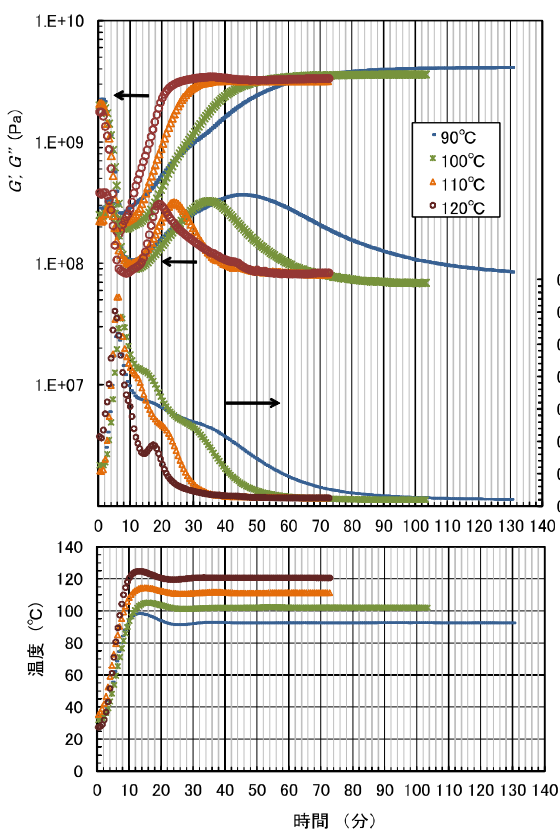


図1 種々の温度で加熱したフェノール樹脂における硬化過程の G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化および測定中の温度

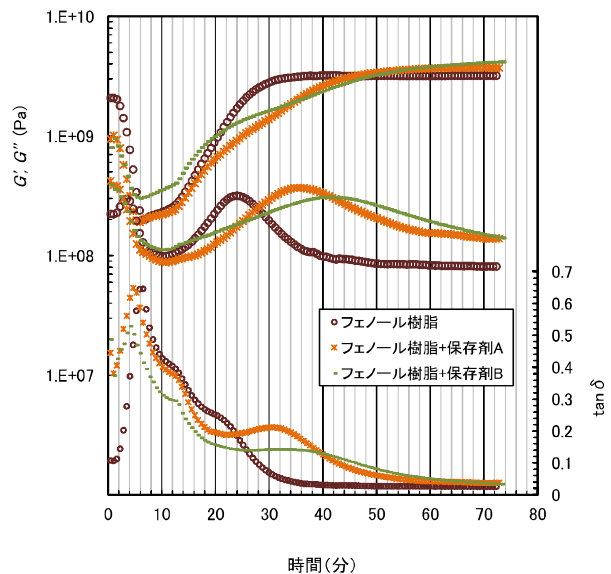


図2 木材保存剤を添加したフェノール樹脂を110°Cで加熱したときの G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化

図3は保存剤の溶剤として用いられているベンジルアルコールを添加したフェノール樹脂を110℃で加熱したときの G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の変化を示す。ベンジルアルコールを加えることによって G' が一定値に到達するまでの時間は遅延され、 G'' の極大は長時間側にシフトした。これらの変化は図2に示した保存剤を加えた場合の変化と類似していた。また、ベンジルアルコールを加えたときの $\tan \delta$ 曲線の変化についても、保存剤を加えた場合と類似していた。これらの結果から、ベンジルアルコールがフェノール樹脂の硬化遅延の一因であると考えられる。

図4は、ベンジルアルコールの添加量を変えたときの G'/G'_∞ が0.5に到達する時間の変化を示す。なお、力学的硬化開始時間を0分としている。ベンジルアルコールの添加量が増加すると、 G'/G'_∞ が0.5に到達する時間はより長くなったことから、ベンジルアルコールの添加量は硬化遅延と関係することが示唆された。また、ベンジルアルコールの添加による硬化遅延は、硬化温度が低いほど顕著に表れることが示された。ベンジルアルコールの沸点は205℃でフェノール樹脂を硬化させるための加熱温度よりも高い。加熱温度が低いとベンジルアルコールは揮発しにくく、フェノール樹脂中により多く残存すると考えられる。このことがフェノール樹脂の力学的な硬化の進展を遅延させたものと考えられる。

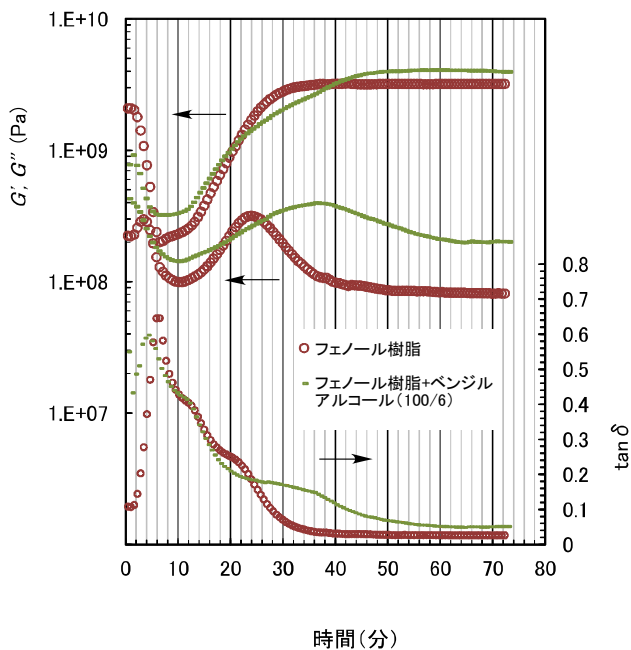


図3 ベンジルアルコールを添加したフェノール樹脂を110℃で加熱したときの G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ の経時変化

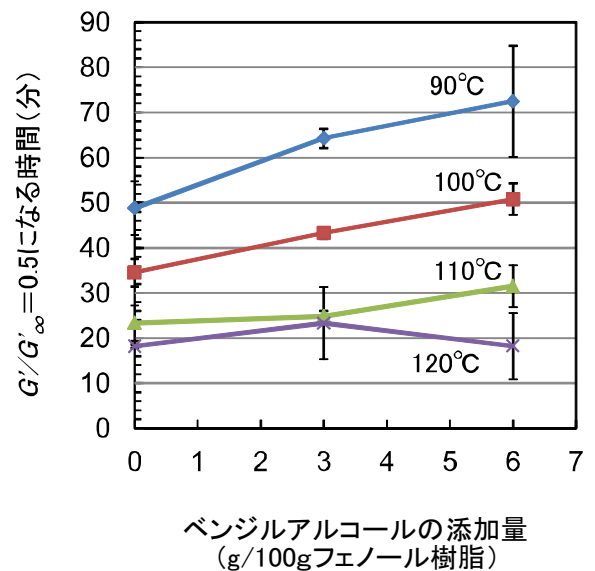


図4 ベンジルアルコールの添加量に対する $G'/G'_\infty=0.5$ に到達する時間

謝辞 本研究は農林水産省 新たな農林水産政策を推進する実用技術開発事業（課題名「北海道産人工林材を活用した低コストで高性能な単板集成材の開発と実用化」(H22-24)）により行った。本研究で使用した接着剤はDIC北日本ポリマ（株）、北海道三井化学（株）から提供していただいた。ここに深く謝意を表す。

文献

- 1) 宮崎淳子、平林靖、古田直之、井上明生、宮本康太、塔村真一郎：森林総合研究所交付金プロジェクト研究成果集 32, 11-25 (2011).
- 2) Markovic, S. Dunjic, B. Zlantic, A. Djonlagic, J.: J. Appl. Poly. Sci. 81, 1902-1913 (2001)