

平成9年度 農林水産省補助事業
技術開発研究推進事業
技術開発推進事業

性能標準作成事業報告書

平成10年3月

財団法人 日本住宅・木材技術センター

まえがき

接着加工され製造されている木材製品は、その用途に応じた接着耐久性を確保することが重要である。接着性能に関しては、JAS規格等に基準が定められているが、①各種規格を通じた見直しを行いより適切な基準を明らかにする必要があること、②使用する接着剤の品質を評価する方法をより充実する必要があること、③国際的な観点から見直しが必要になっていること、④開発された新しい接着剤を弾力的に使用する体制になっていないことなどの問題がある。

本事業は、こうした状況に鑑み、国際的な視点にも留意しつつ、木材用各種接着剤の品質性能を適切に評価するための試験方法及び各種木質建材の接着性能を適切に評価するための試験方法を明らかにし、JAS等公的規格の合理的な運用と接着剤で接合された木製品に対する利用者の信頼の昂揚を図り、もって消費者保護並びに木材及び接着剤の関係業界の発展に資することを目的とするものである。

本年度は、構造用集成材に使用される接着剤の試験方法とその性能評価基準を作成するための試験を実施し、試験結果について検討を行った。

事業の実施に当たっては、下記委員会を設置して試験・検討を進めてきた。多忙な中で精力的に試験・検討にご協力いただいた委員各位に深甚なる敬意を表する次第である。

接着性能評価委員会 委員名簿

(五十音順)

委員長	吉田 彌明	静岡大学農学部	教授
委員	小野 擴邦	東京大学大学院農学生命科学研究科	助教授
〃	作野 友康	鳥取大学農学部	教授
〃	滝 欽二	静岡大学農学部	教授
〃	立花 光雄	日本接着剤工業会	
〃	田村 彰	(財)日本合板検査会本部研究室	主査
〃	樋口 光夫	九州大学農学部	教授
〃	水野 泰嗣	合成樹脂工業協会	
〃	本橋 健司	建築研究所耐久性研究室	室長

平成10年3月

財団法人 日本住宅・木材技術センター
理事長 岡 勝男

目 次

1. 既往の接着性能試験法と評価法	1
1.1 JIS及びJASの接着性能試験法について	1
1.2 JIS及びJASの耐水処理法と接着性能評価試験	1
1.2.1 耐水処理条件	1
1.2.2 接着剤と接着条件及び接着力試験法	1
1.3 耐水処理による接着性能評価試験の結果	2
1.3.1 各接着剤に対する耐水処理後の接着性能比較	2
1.3.2 接着性能に及ぼすJIS処理とJAS処理の影響	2
1.4 試験・処理法の統一化について	2
2 耐熱性能	17
2.1 熱劣化	17
2.1.1 経緯及び目的	17
2.1.2 熱劣化試験方法	17
2.1.3 熱劣化試験法(案)	18
2.1.4 熱劣化試験法(案)の解説	21
3 比感温性(常温と高温における接着強さの比)による温度依存性評価	27
3.1 はじめに	27
3.2 要旨	27
3.3 結論	27
3.4 試験	27
3.4.1 試験方法	27
3.4.2 接着方法	28
3.4.3 試験規格	28
3.4.4 接着剤の調製	28
3.4.5 耐熱接着強さ測定	30
3.4.6 結果	30
3.5 考察	32
4 耐クリープ性能	52
4.1 緒言	52
4.2 実験方法	53
4.2.1 供試接着剤	53
4.2.2 接着条件	53
4.2.3 試験片	53
4.2.4 クリープ試験	53
4.3 結果及び考察	53
5 フェノール・レゾルシノール樹脂接着剤の分析方法	66
5.1 樹脂のP/Rモル比及び数平均分子量の測定方法	66
5.1.1 H^1 -NMR 吸収強度からの計算方法	66
5.1.2 H^1 -NMR 吸収強度からの計算方法の実験による検証	70
5.2 樹脂中の未反応フェノール量の測定方法	72
5.2.1 樹脂の分別	72
5.2.2 水可溶部の分析と定量	72
5.2.3 測定結果と計算	72
5.3 市販樹脂の分析結果	73

要 約

構造用集成材に使用される接着剤の試験方法とその評価基準について、次のとおり試験を実施し、その検討結果を取りまとめた。

①被着材にスギを用いて、JIS及びJASの耐水処理条件の中からそれぞれ浸せき及び煮沸処理法を選んで接着性能試験を行い比較検討した。②熱劣化試験法について、平成7年度、平成8年度の試験結果を基に規格案を策定した。③複数の試験機関で平行して耐熱接着強さ試験を実施し、大断面集成材用接着剤として必要な耐熱接着強さを求めた。④耐クリープ性能を評価する試みとして、スプリングによって荷重を負荷する試験装置を用いて、ある現実的な一定負荷時間内に応力レベル、環境温湿度の変化によって、破壊する試験変の割合がどのように変化するかを調べた。⑤市販樹脂のP/Rモル比と数平均分子量の測定方法を検討すると共に、未反応フェノール量の測定方法を検討した。

キーワード

熱劣化性、温度依存性、暴露温度、接着剤、被着剤、暴露温度、比感温性、耐熱接着強さ、常温接着強さ、クリープ性能、耐水処理条件、接着条件、木破率、剥離試験、せん断試験、浸せき処理、煮沸処理、破壊時間、P/Rモル比、数平均分子量

1. 既往の接着性能試験法と評価法

1. 1 JIS 及び JAS の接着性能試験法について

日本工業規格（JIS）と日本農林規格（JAS）の両方に規定されている接着性能評価試験法について、これまで、耐水処理条件を中心に整理してまとめてきた。そして、両規格の処理条件の関連性や違いについて検討した。（平成 7、8 年度性能標準作成事業報告書）

これらの検討結果によると、挽板の接着性能について両規格が対応しているのは常態におけるブロックせん断試験のみであり、耐水処理による接着性能についての対応はない。すなわち JIS では冷水または煮沸水によって処理した後の接着性能をブロックせん断によって評価する規格であり、JAS では耐水処理後のはく離試験によって接着性能を評価している。前年の報告（平成 8 年度性能標準作成事業報告書）ではこのことから「JIS にはく離試験を取り入れるか、JAS にせん断試験を加えるかして統一する方向で考えるべきである」ことが指摘されている。さらに、今後新しい接着剤が登場した場合などに、その接着性能を評価するためには耐水処理後に「引張りせん断」または「圧縮せん断」接着強さ試験を行う必要があることが提案されている。また、試験用の標準的な被着材としてマカンバ（広葉樹）や針葉樹材としてベイマツが用いられるが、今後は種々の被着材について評価する必要があり、被着材毎の検討をすべきである。

このような観点から新しい試みとして、被着材にスギを用いて、JIS 及び JAS の耐水処理条件の中からそれぞれ浸せき及び煮沸処理法を選んで、各処理後の引張り及びブロックせん断試験による接着性能試験を行って比較検討した。

1. 2 JIS 及び JAS の耐水処理法と接着性能評価試験

1. 2. 1 耐水処理条件

JIS K 6857（接着剤の耐水性試験方法）に規定されている処理条件の中から浸せき処理（F）及び煮沸処理（G）を、構造用集成材の JAS の中から浸せき試験（1）及び煮沸試験（1）をそれぞれ耐水処理条件として選択した。これらの耐水処理条件を表 1 に示す。同一条件で接着した試験片について各処理条件で耐水処理した後及び無処理（常態）で接着力試験を行って接着性能試験法の評価をした。

1. 2. 2 接着剤と接着条件及び接着力試験方法

被着材としては標準材として針葉樹ではベイマツがあげられているが、ここでは今後国産材の集成材化がさかんに検討されることを想定してスギを選択した。スギ桁目挽板を表 2 に示す接着剤と接着条件で接着した。すなわち供試接着剤として 2 社の水性高分子-イソシアネート系をそれぞれ 2 種類（API-1～4）と構造用集成材に標準的に用いられるレゾルシ

ノール系 (RF) 及び耐水性能の高くないユリア系 (UF) をそれぞれ 1 種類の合計 6 種類を選択した。接着条件等はそれぞれのメーカー指定標準仕様に従った。

接着力試験は JIS K 6851 (接着剤の木材引張りせん断接着強さ試験方法) 及び JIS K 6852 (接着剤の圧縮せん断接着強さ試験方法) に準拠した方法でそれぞれ行った。

1. 3 耐水処理による接着性能評価試験の結果

1. 3. 1 各接着剤に対する耐水処理後の接着性能比較

各耐水処理後の引張り及び圧縮せん断接着強さを無処理 (常態) の場合を含めて接着剤毎に比較して図 1~3 に示す。

引張りせん断と圧縮せん断の試験法による大きな違いはみられず、全体の傾向はほとんど同じである。このことから、いずれの試験法を用いても同様の評価ができることが認められた。

耐水処理方法として、JAS の試験方法ははく離率を測定するための処理方法であり、浸せきあるいは煮沸後乾燥して接着力を測定するため常態と同等あるいはそれ以上の値を示し、耐水接着力を測定するための処理方法としては好ましい処理条件とはいえない。

それに対して JIS の F、G 処理は湿潤状態で試験をするため明らかに処理効果が認められる。ただし、冷水浸せき (F) と煮沸 (G) とはほとんど同じ値となっていることから、接着性能評価の試験としては F の方法でよいと推定できる。

接着剤間の接着強さを比較してみると API-1~4 と RF-1 とはほとんど同程度の値を示しており、接着性能が同じであることが確認される。

1. 3. 2 接着性能に及ぼす JIS 処理と JAS 処理の影響

JIS と JAS の処理別に、木破率も含めた接着性能について各接着剤毎に比較して図 4~7 に示す。JIS 処理後の接着力については前述の通り API-1~4、RF-1 はほとんど差がなく、また、F、G の処理の差も少ない。しかし、木破率については JIS、JAS 処理とも処理の影響に差が認められ、煮沸処理で低い値になる接着剤があった。

冷水浸せき及び煮沸処理の影響を JIS と JAS を比較して図 8~11 に示す。前述のようにいずれも JAS 処理後の接着力と木破率は常態と同等あるいはそれより高い値を示した。JIS 処理の方が浸せき処理と煮沸処理とも接着力及び木破率の値が低下して、処理の影響が明確に表れている。

1. 4 試験・処理法の統一化について

接着性能評価試験法として耐水処理法及び試験方法を比較したがその結果より JIS 規格の耐水処理 F の冷水処理を行って、ブロックせん断試験を行うことが適当であると考えられる。集成材の JAS では耐水処理による接着性能評価はすべてはく離試験によって行うこ

とになっているが、耐水処理後のブロックせん断試験を行うことも必要ではなかろうか。

したがって、前年の報告においては「試験法としてははく離試験とブロックせん断試験を行うことがほとんどの規格で規定されており、両試験を行うことが妥当であろう。」として、試験・処理法の統一化案が提案されている。そして、はく離試験については、処理条件を提案しているが、ブロックせん断試験については提案されていない。現行の JAS ではブロックせん断については常態のみを行うことになっているが、耐水処理後の試験も行うことが必要であると思われる。

表 1 耐水処理条件

規格	JIS K 6857		集成材の JAS		
処理名	F	G	浸せき	煮沸	常態
処理条件	<p>20 ± 1℃ の水に 48 時間浸せき。 60 ± 3℃ で 8 時間 乾燥。 20 ± 1℃ の水に 16 時間浸せき。 60 ± 3℃ で 8 時間 乾燥。 20 ± 1℃ の水に 16 時間浸せき。 60 ± 3℃ で 8 時間 乾燥。 20 ± 1℃ の水に 16 時間浸せき。</p>	<p>97-100℃ の水に 4 時間浸せき。 60 ± 3℃ で 20 時 間乾燥。 97-100℃ の水に 4 時間浸せき。 流水で室温まで 冷却。</p>	<p>10-25℃ の水に 6 時間浸せき。 40 ± 3℃ で 18 時 間乾燥。</p>	<p>沸騰水に 4 時間 浸せき。 10-25℃ の水に 1 時間浸せき。 70 ± 3℃ で 18 時 間乾燥。</p>	無処理

表 2 供試接着剤及び接着条件

○接着剤

種類	水性高分子-イソシアネート系 (API)				レゾルシノール系 (RF)	ユリア系 (UF)
記号	API-1 (A)	API-2 (A)	API-3 (B)	API-4 (B)	RF-1 (A)	UF-1 (A)

接着剤メーカー：A社、B社

○接着条件

種類	API				RF	UF
記号	API-1	API-2	API-3	API-4	RF-1	UF-1
主剤：硬化剤	100 : 15					100 : 1
接着剤塗布量	250 g/m ²					
圧縮時間 (オートプレス)	40分	3時間	40分	60分	24時間	
圧縮圧力	10 kg/c m ²					
養生期間	3日間					

接着剤の配合及び接着条件等についてはメーカーの標準仕様による。

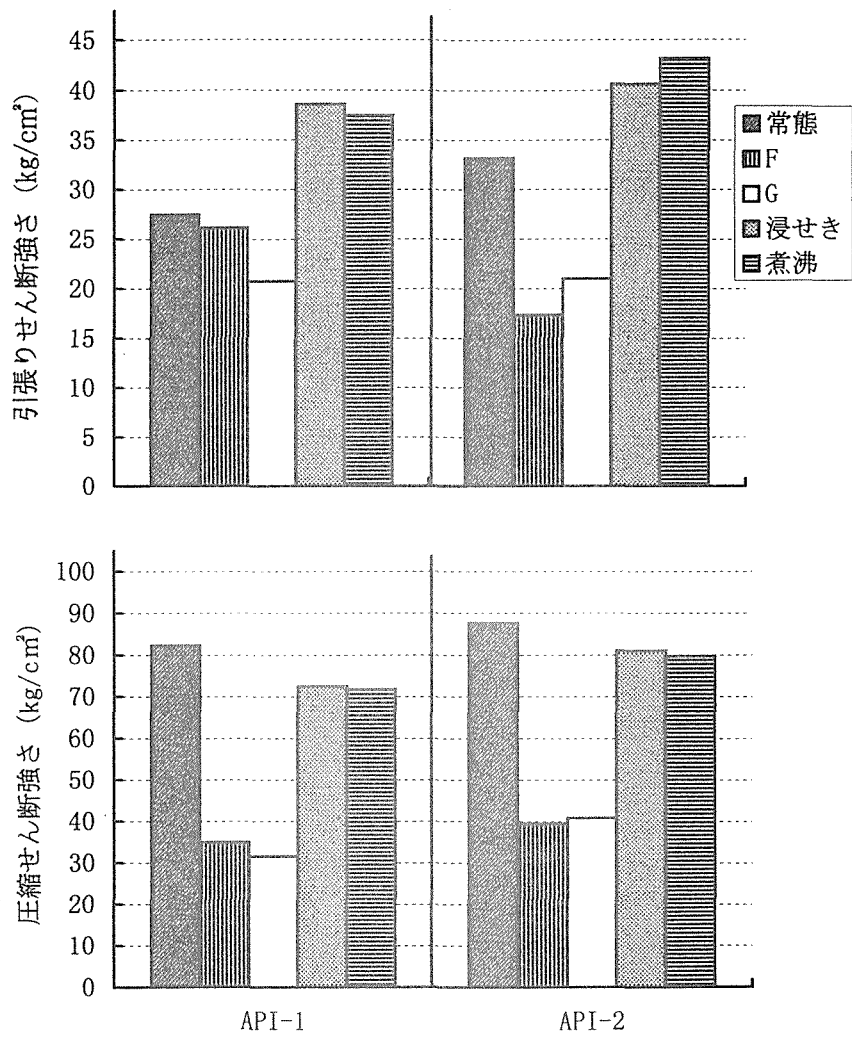


図1. 耐水処理が接着力（引張り・圧縮せん断接着強さ）に及ぼす影響（API-1、API-2）

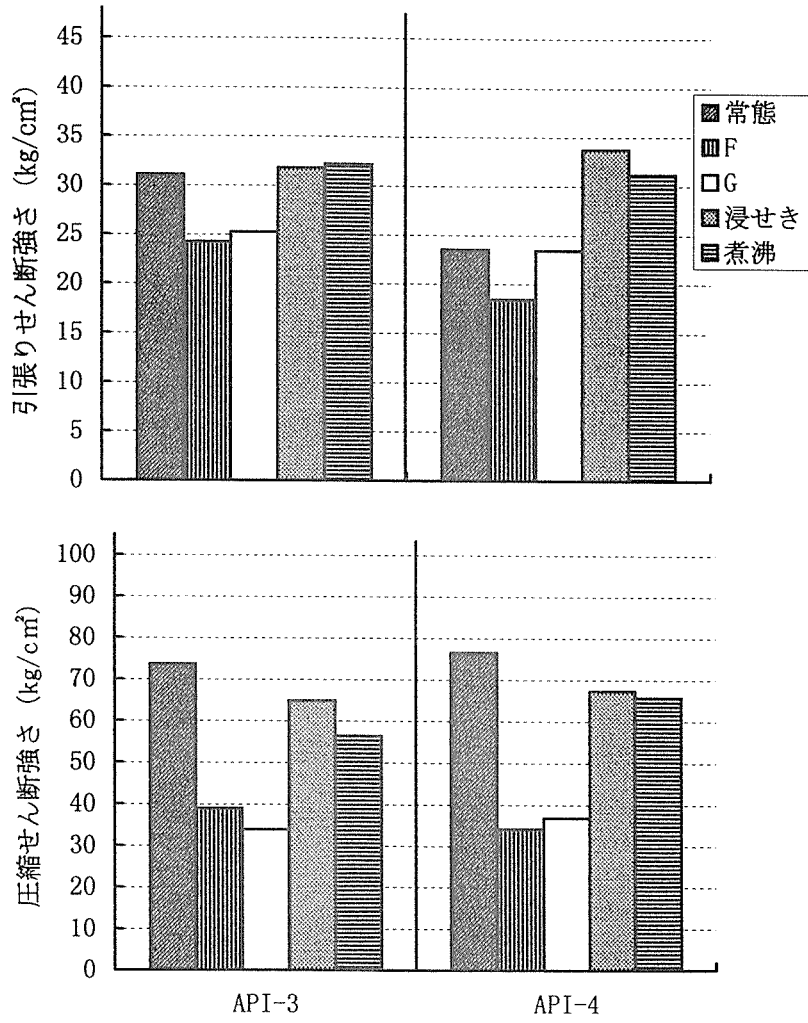


図2. 耐水処理が接着力（引張り・圧縮せん断接着強さ）に及ぼす影響（API-3、API-4）

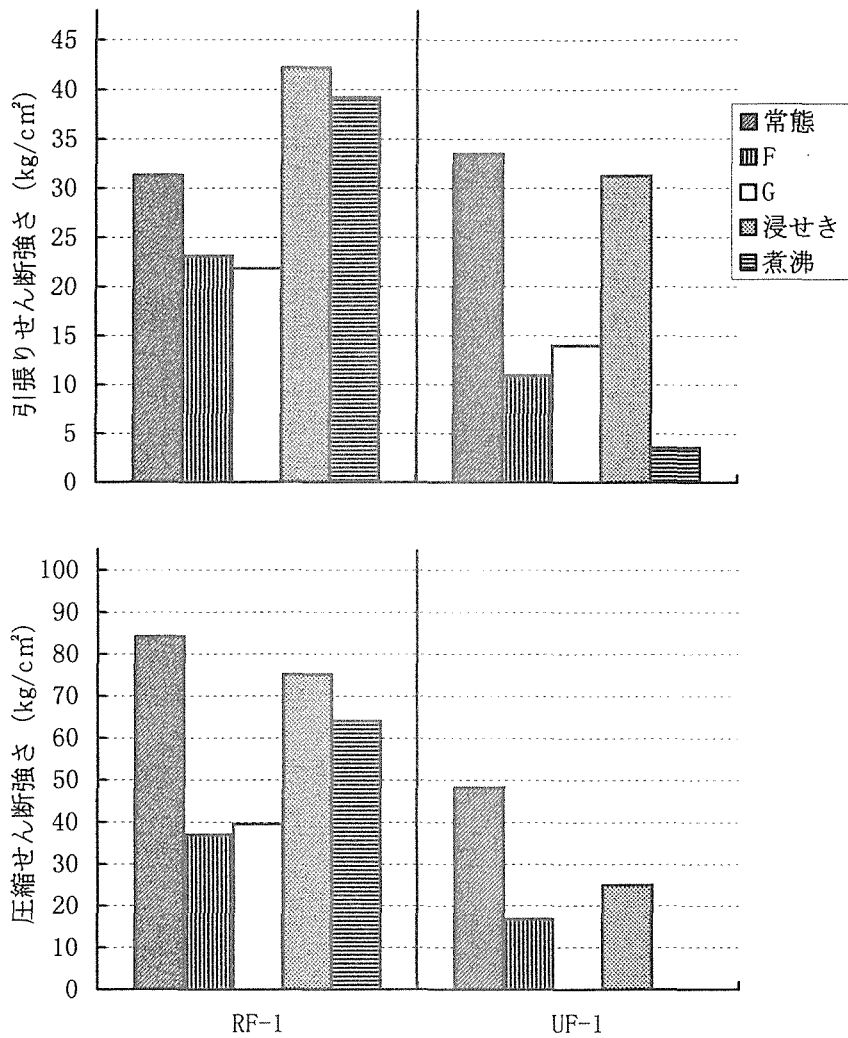


図3. 耐水処理が接着力（引張り・圧縮せん断接着強さ）に及ぼす影響（API-3、API-4）

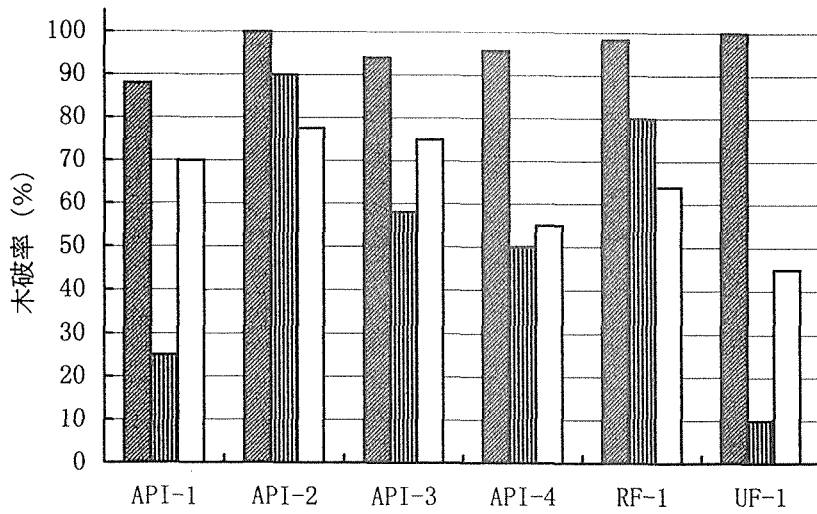
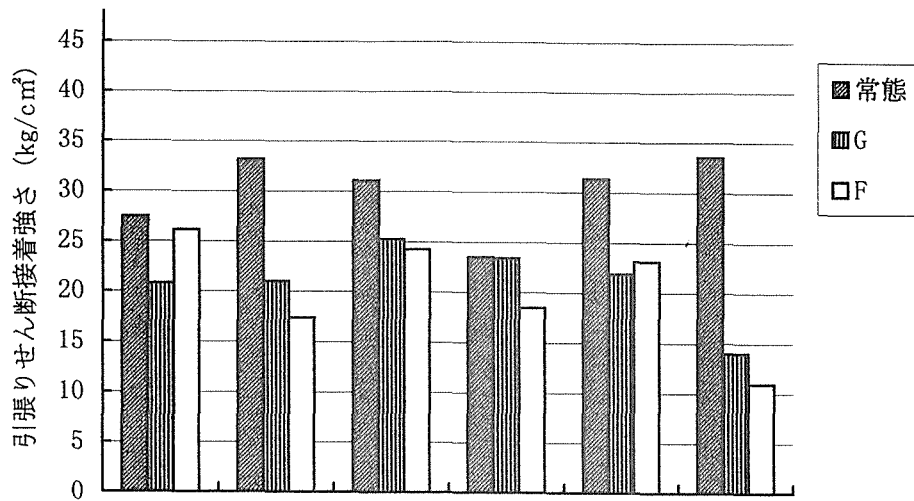


図4. JIS処理が接着力（引張りせん断接着力）及び木破率に及ぼす影響

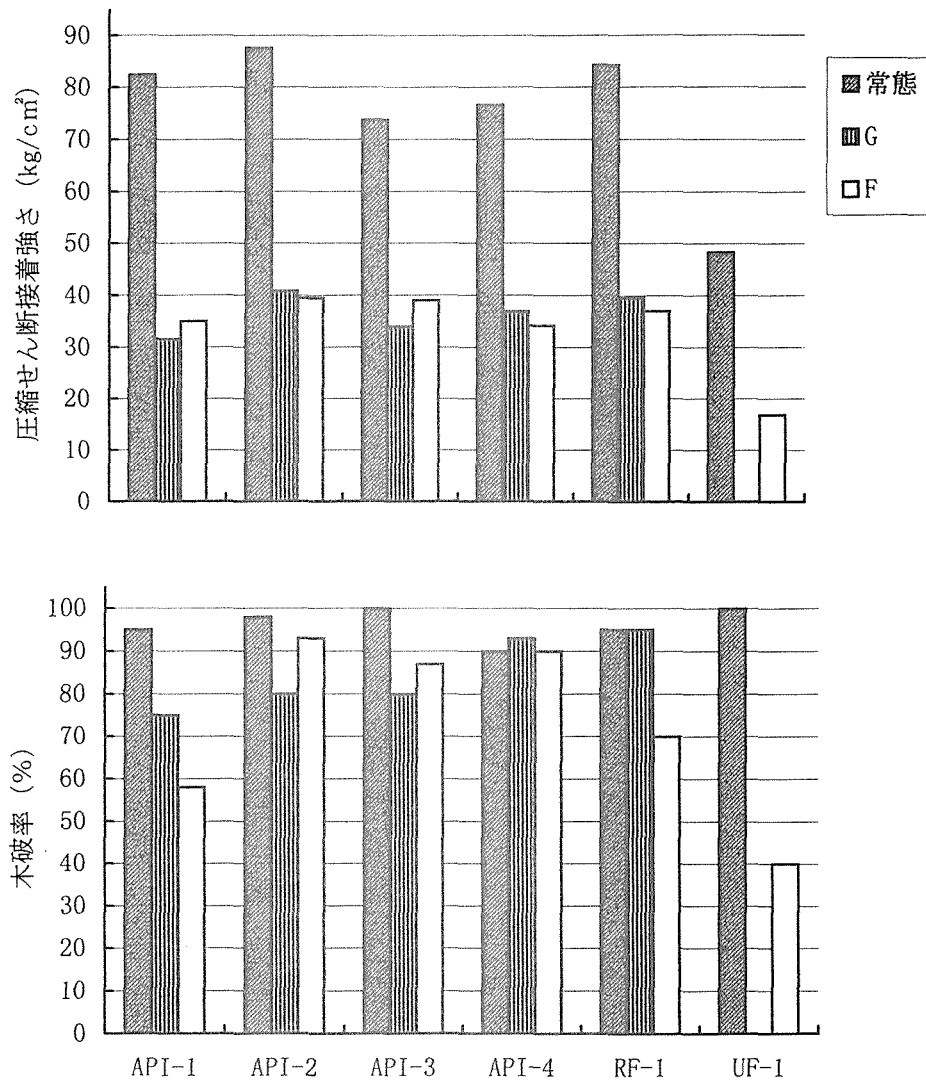


図5. JIS処理が接着力（圧縮せん断接着力）及び木破率に及ぼす影響

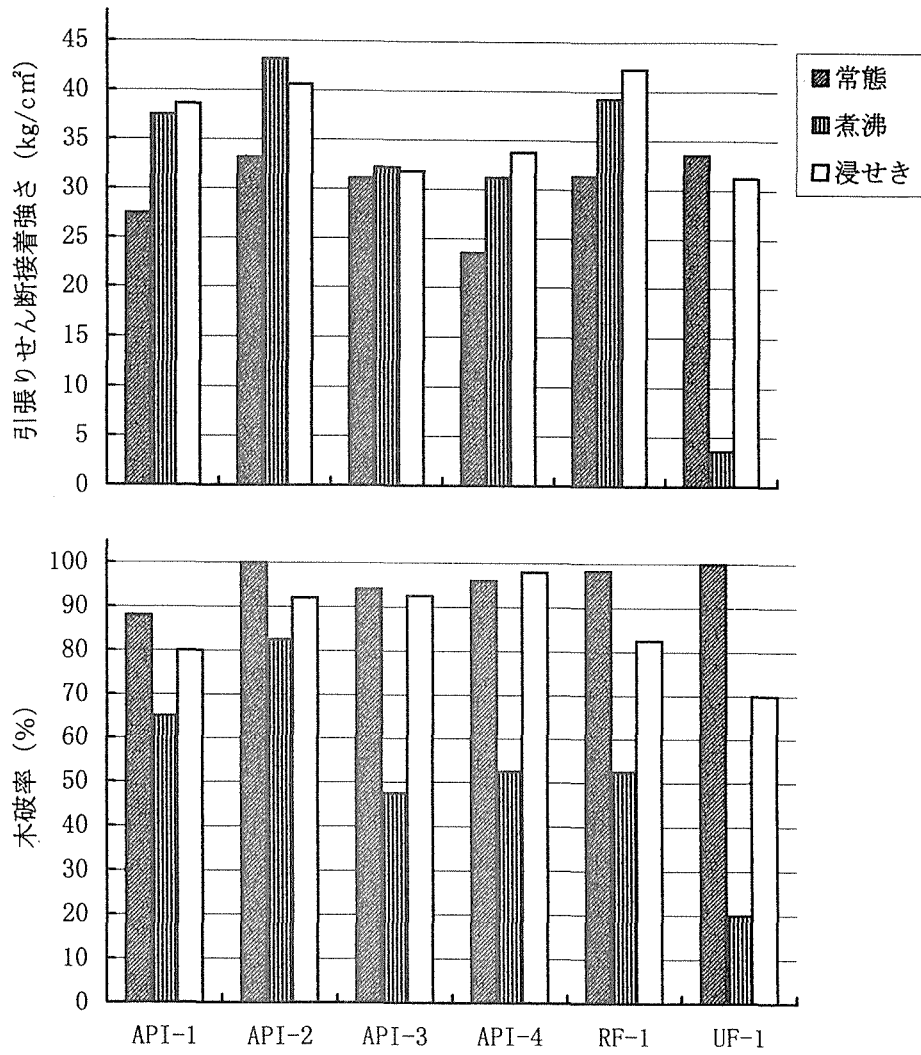


図6. JAS処理が接着力（引張りせん断接着力）及び木破率に及ぼす影響

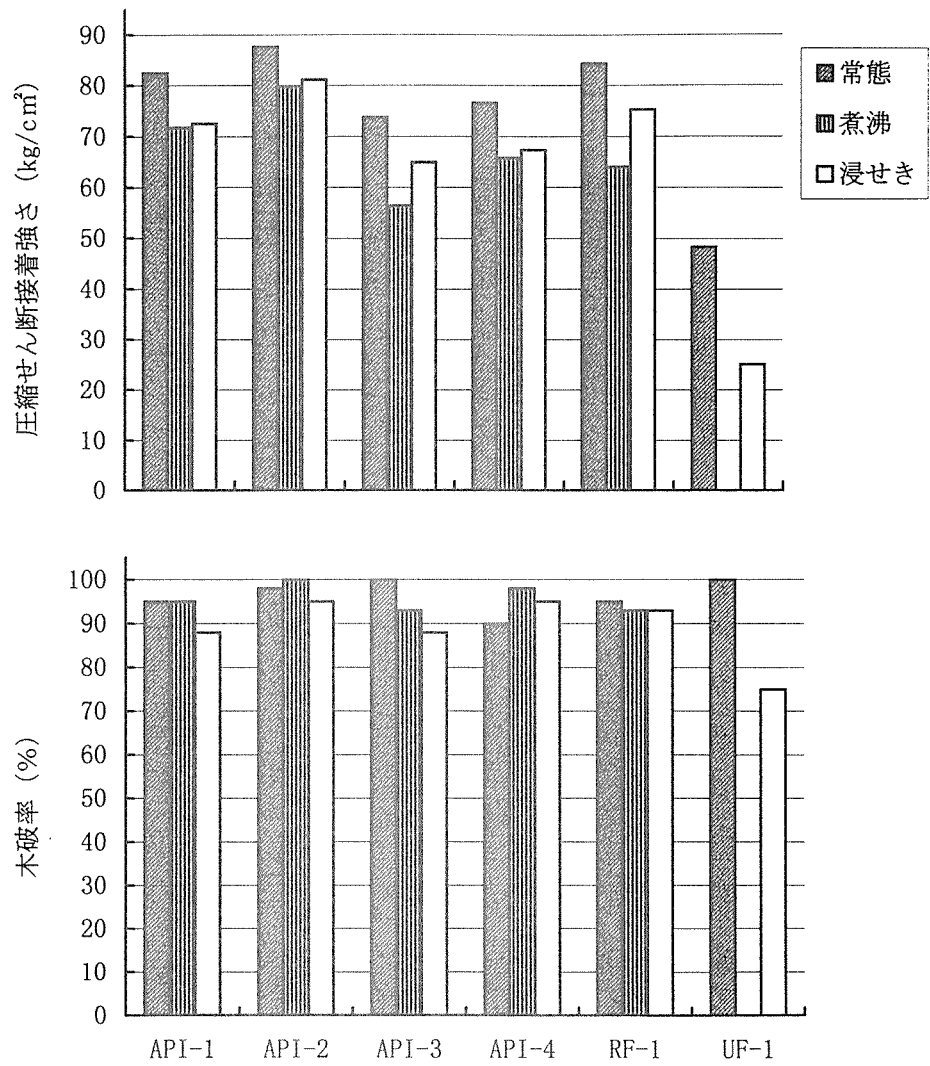


図7. JAS処理が接着力（圧縮せん断接着力）及び木破率に及ぼす影響

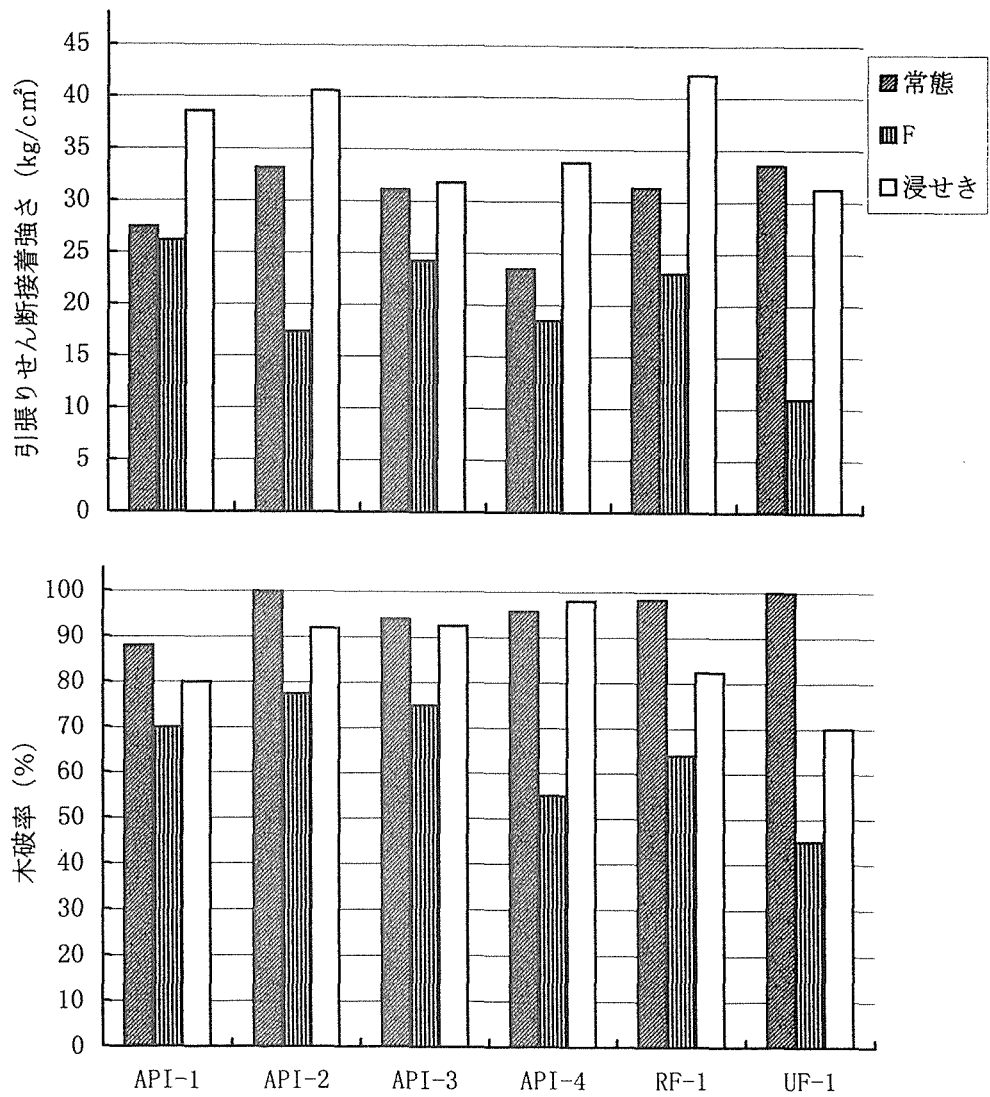


図8. 冷水処理が接着力（引張りせん断接着力）及び木破率に及ぼす影響

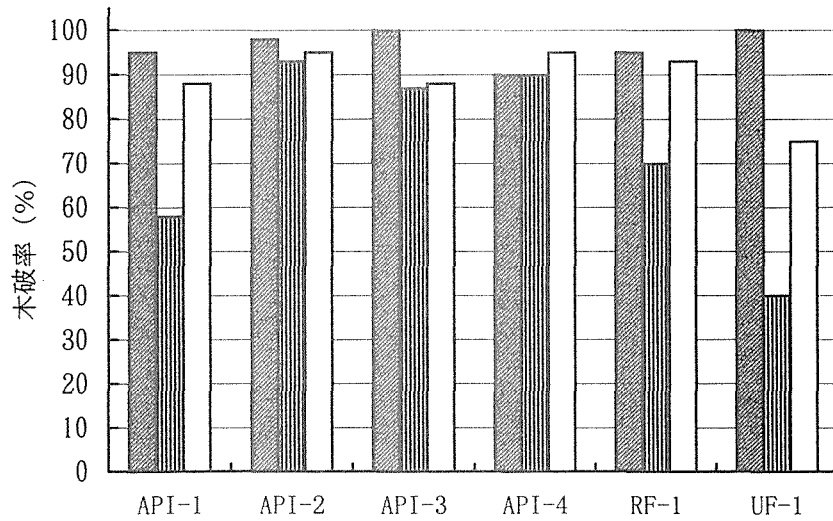
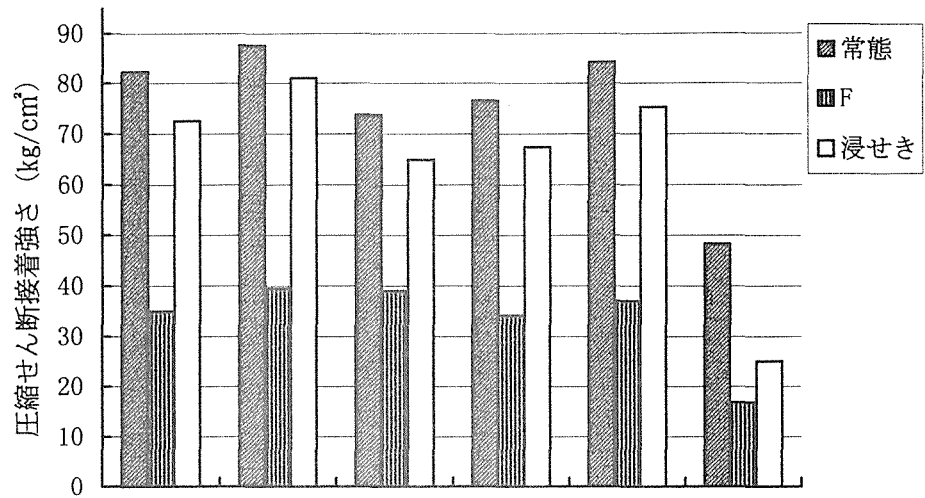


図9. 冷水処理が接着力（圧縮せん断接着強さ）及び木破率に及ぼす影響

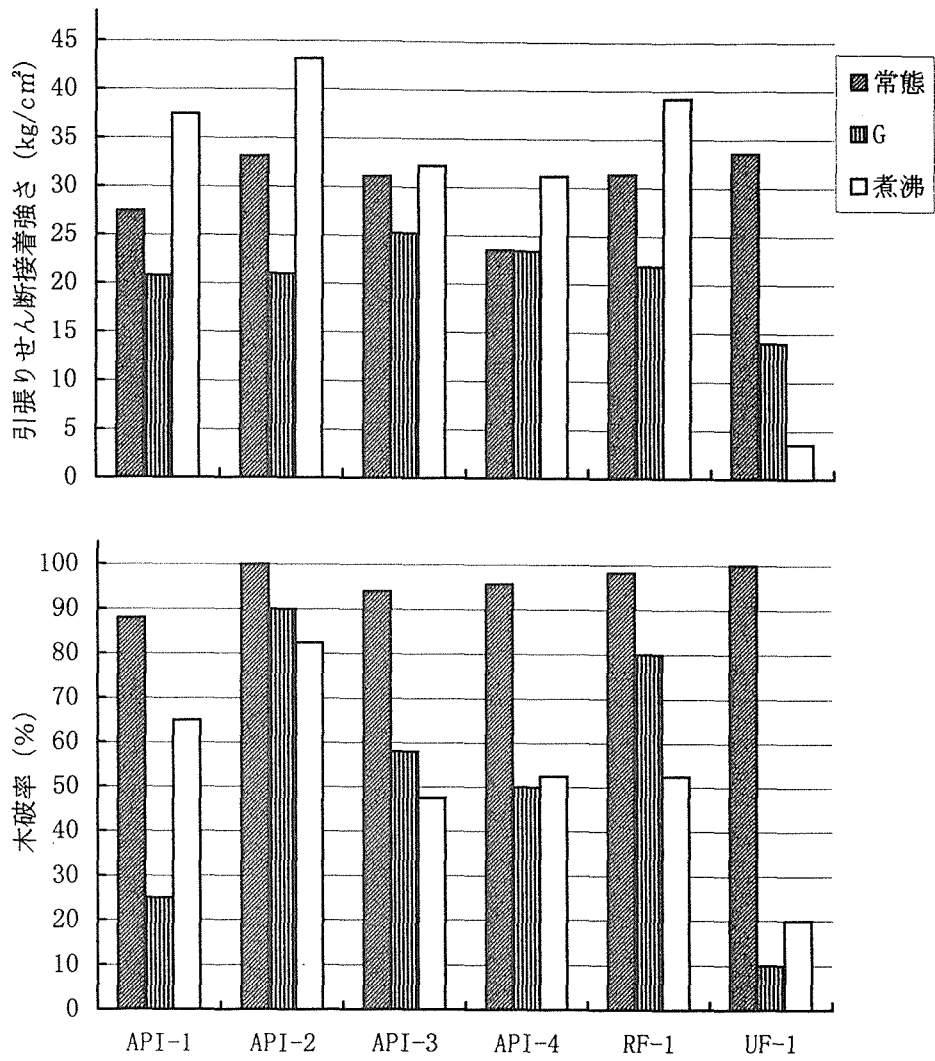


図10. 煮沸処理が接着力（引張りせん断接着力）及び木破率に及ぼす影響

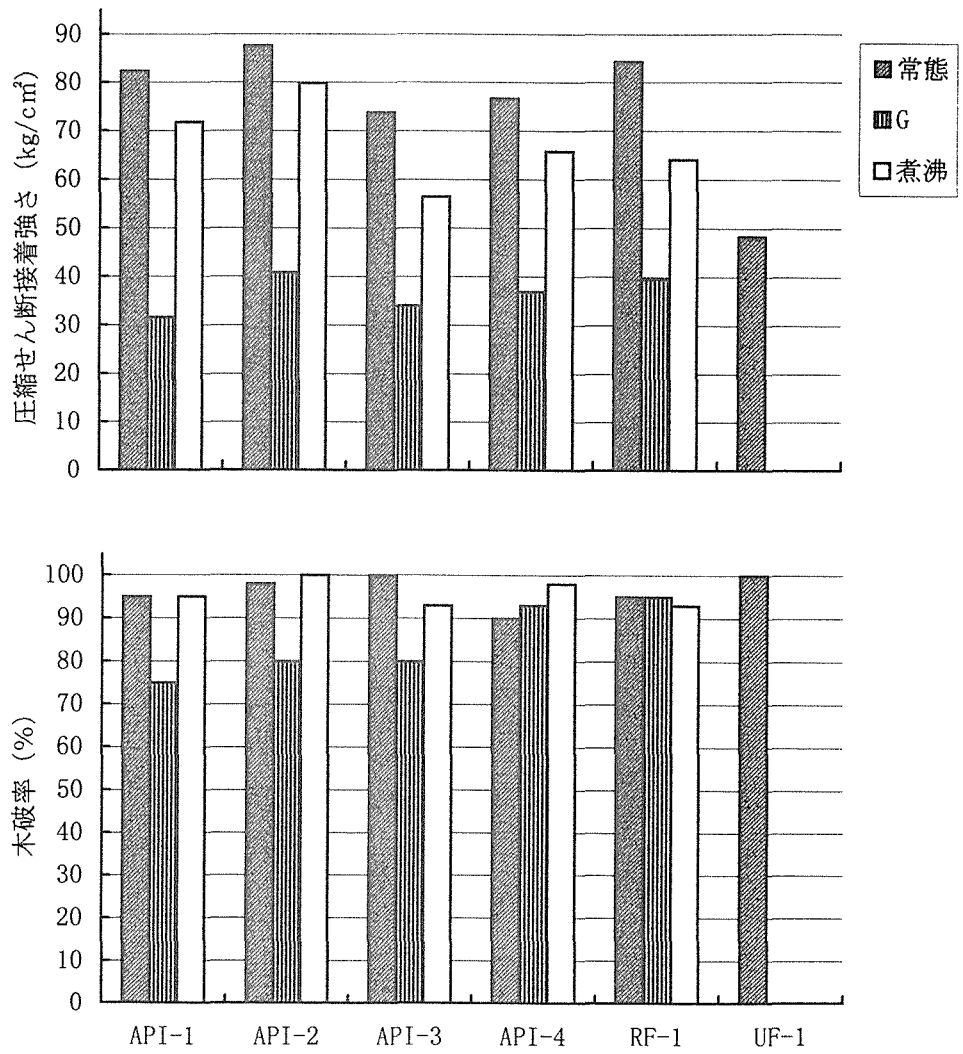


図11. 煮沸処理が接着力（圧縮せん断接着力）及び木破率に及ぼす影響

2. 耐熱性能

2. 1. 熱劣化

2. 1. 1. 経緯及び目的

接着剤性能試験方法の1つとして、熱劣化性に関する試験法を規定するために、これまで被着材としてカバ材及び米松材を用い、接着剤としてはレゾルシノール樹脂、ユリア樹脂、エポキシ樹脂、水性高分子イソシアネート樹脂、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂エマルジョンを使用し、熱劣化試験を実施してきた。

本試験は水との相互作用を除去し、熱だけの影響をみるために、絶乾状態で試験を実施することがその最も特徴とするところであり、簡便で出来るだけ短期間に測定できる方法を提案することも目的の1つである。

平成7年度は、水との相互作用を除いた場合、現在使用されている接着剤の殆どが余程の長期間でなければ劣化しないことから、短期間で判定可能とするため、試験（曝露）温度 150℃にて実施した。その結果、各接着剤は曝露日数の経過と共に接着力は低下し、3～20日で接着剤間に差が認められた。平成8年度は、実際に考えられる負荷温度に出来るだけ近い温度で実施した。但し、水分の影響を除去するために、105℃とした。30日間では何れの接着剤も明確な劣化は見られなかった。100日間では接着力の低下が生じていることが認められた。

2. 1. 2. 熱劣化試験方法

平成7年度、8年度の試験結果を基に本年度は規格案を策定した。規格案としてはA法（曝露温度105℃）とB法（曝露温度150℃）を提案した。A法では実際に負荷される温度に近いが先に述べたように平成8年度の105℃試験結果では、各接着剤間の熱に対する差は認められなかった。B法では平成7年度の試験結果によれば接着剤間で差異が認められる。しかし実用的な温度からかけ離れている。

以上のように各々、一長一短があり、現時点でA法、B法どちらが良いか解釈のわかれるところであるため、両方を併記することとした。試験方法の設定理由や、判定基準に対する考え方などについては規格(案)の解説に記載した。

2. 1. 3. 熱劣化試験法(案)

(1) 試験片の材料

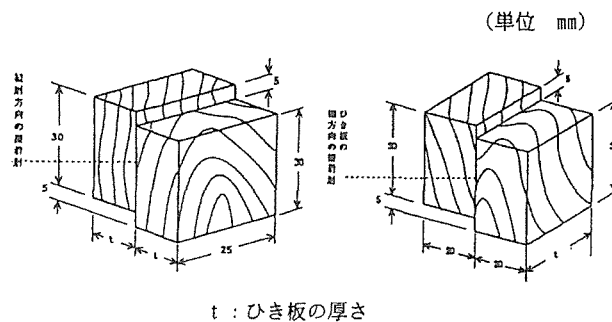
厚さ $10\text{ mm} \pm 0.5$ 、幅 $80 \pm 5\text{ mm}$ 、長さ(繊維方向) $300 \pm 5\text{ mm}$ の含水率 $4 \sim 15\%$ の範囲に乾燥した容積密度 $600 \sim 800\text{ kg/m}^3$ のカバの柾目または容積密度 $400 \sim 600\text{ kg/m}^3$ 米松の柾目を用いる。接着しようとする平面は平滑に仕上げ、反り、狂いのないものを用いる。

カバ材どうし3組または米松どうしを3組接着する。

接着作業条件は供試接着剤の製造業者が指定する条件による。除圧後の養生は7日間とする。養生温度は $20 \sim 25^\circ\text{C}$ とするが製造業者の指定する養生温度を用いてもよい。

(2) 試験片の作成

養生後、図に示すブロック試験片を接着体1組につき幅方向に2列、繊維方向に8列、計16片作成する。



(3) 試験機

試験片の破壊時の荷重が試験機の容量の $15\% \sim 85\%$ に当たる試験機と試験片のせん断面と荷重軸が平行するように設計されたせん断装置を用いる。

(4) 恒温送風乾燥器

$105^\circ\text{C} \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C} \pm 1.5^\circ\text{C}$ に長期間保持できるもの

(5) 試験の方法(A法)

ア. 常態試験

各接着体(接着体数3)から4片ずつ、計12片につき、(3)の試験機および装置を用いて荷重速度毎分約 10000 N (1020 kgf)を標準として試験片を破断させる。

イ. 加熱処理絶乾時試験

各接着体(接着体数3)から4片ずつ、計12片を $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ の循環式熱風乾燥器中に置き、24時間加熱後取り出し、シリカゲルを入れた温度 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ のデシケーター中に24時間放置後、アと同様にブロックせん断試験を行う。同様に10日及び30日間加熱処理を行ったものについてもせん断試験を行う。せん断強さを求める際に、接着面積は常態の接着面積を用いるものとする。

ウ. 試験の適合基準

常態試験にあっては、カバ材で 10.0 N/mm^2 以上 $\{102\text{ kgf/cm}^2\}$ 以上、米松材で 7.0 N/mm^2 $\{71\text{ kgf/cm}^2\}$ であること。

加熱処理絶乾試験にあつては下表の数値以上であること。

	カバ	米松
$\frac{b_1}{a_0} \times 100$	90%以上	90%以上
$\frac{b_{10}}{b_1} \times 100$	90%以上	90%以上
$\frac{b_{30}}{b_{10}} \times 100$	90%以上	90%以上

a_0 : 常態のせん断強さの平均値

b_1 : 105℃, 加熱1日後のせん断強さの平均値

b_{10} : 105℃, 加熱10日後のせん断強さの平均値

b_{30} : 105℃, 加熱30日後のせん断強さの平均値

(6)試験の方法 (B法)

ア. 常態試験

各接着体(接着体数3)から3片ずつ, 計12片につき, (3)の試験機および装置を用いて荷重速度毎分約10000N(1020kgf)を標準として試験片を破断させる。

イ. 絶乾時試験

各接着体(接着体数3)から3片ずつ, 計12片を105℃±2℃の循環式熱風乾燥器中に置き, 24時間加熱後取り出し, シリカゲルを入れた温度20~25℃のデシケーター中に24時間放置後、アと同様、ブロックせん断試験を行う。

ウ. 加熱処理絶乾時試験

各接着体(接着体数4)から3片ずつ, 計12片を150℃±2℃の循環式熱風乾燥器中に置き, 24時間加熱後取り出し, シリカゲルを入れた温度20~25℃のデシケーター中に24時間放置後、アと同様、ブロックせん断試験を行う。同様に5日、10日及び20日間加熱処理を行ったものについてもせん断試験を行う。せん断強さを求める際に、接着面積は常態の接着面積を用いるものとする。

エ. 試験の適合基準

常態試験にあつては、カバ材で10.0N/mm²以上{102kgf/cm²以上}, 米松材で7.0N/mm²{71kgf/cm²}であること。

絶乾時試験にあつては、せん断強さの平均値が常態せん断強さの平均値の90%以上であること
絶乾時試験にあつては下表の数値以上であること。

加熱処理絶乾試験にあつては下表の数値以上であること。

	カバ	米松
$\frac{c_1}{b_1} \times 100$	90%以上	90%以上
$\frac{c_5}{b_1} \times 100$	70%以上	70%以上
$\frac{c_{20}}{b_1} \times 100$	50%以上	60%以上

b_1 : 105℃, 加熱1日後のせん断強さの平均値

c_1 : 150℃, 加熱1日後のせん断強さの平均値

c_5 : 150℃, 加熱10日後のせん断強さの平均値

c_{20} : 150℃, 加熱20日後のせん断強さの平均値

各値が上表の値よりも 0 ~ 5 低い場合は測定データより下式の B_R と K を決定し、その式に $t_1, 5, 20$ を代入し、各 S_R ($c_1/b_1 \times 100$ 、 $c_5/b_1 \times 100$ 、 $c_{20}/b_1 \times 100$) を算出し、下表以上であればよい。

$$S_{Rt} = B_R - K \log t$$

S_{Rt} : せん断強さの初期 (b_1) に対する加熱処理 t 日後のせん断強さ残存率

B_R : 計算上の初期残存率

K : 劣化定数

t : 加熱日数

	カバ	米松
$\frac{c_1}{b_1} \times 100$	85%以上	85%以上
$\frac{c_5}{b_1} \times 100$	65%以上	65%以上
$\frac{c_{20}}{b_1} \times 100$	45%以上	55%以上

2. 1. 4. 熱劣化試験法(案)の解説

本規格は接着剤性能を評価するための試験法の一つとして規定されたものである。特に、開発された新しい接着剤の評価を考慮した場合、必要な試験項目とみられる。従って、ある程度長期間にわたる試験であってもよいと考えられるが、それでも1ヶ月以内で結果が得られることを目標とした。接着剤の耐熱性能としては温度依存性と熱劣化性とに分けて考えることができる。前者は短時間的、後者は長時間的な性能とも言えなくはない。例えば、火災時における耐熱性能としては温度依存性が、耐用年数を考える場合は熱劣化性がその推定指標として重要である。接着剤の劣化は一般に熱単独では少なく、水との相互作用により激しくなる。ASTM (D 4 5 0 2) には、熱と水との相互作用による劣化をみる試験方法があるが、試験の前後の調湿に長期間を要する。従って、ここでは水との相互作用は従来の60℃や煮沸試験などにより評価することとし、本法では水の影響を除き、熱のみによる劣化試験を行うこととした。

A法は曝露温度を105℃としたが、これは次の理由による。熱劣化性は実用的には直射日光、床暖房器具などを考慮すると、80℃ぐらいが試験温度として適切であるとみられる。しかし、本法では水の影響を除外し、熱のみの影響を評価すること、及び試験片を常温で絶乾にする手順などを省き簡略化したいことなどから、曝露温度105℃とした。

B法は試験期間をできるだけ短縮する意図で設定した。判定基準は、木材用接着剤としては強度や耐久性の点で信頼され、実績のあるレゾルシノールを基準として、これと同等以上の性能を有するものを合格とすることとした。A法における判定基準は実施したレゾルシノールの試験結果をもとに設定した。しかし、試験結果(表1)からもわかるように曝露温度105℃で水分の影響のないところでは、各接着剤は何れもレゾルシノールと差がないことがわかる。従って、実際に曝露される温度を考えるなら、何れの接着剤も(水の影響を除けば)合格とみてよい。B法にあっては、図1、図2に示すように、各接着剤とも曝露日数の増加につれ劣化していくとみられる。また、各接着剤間に差が認められる。レゾルシノールを基準にして設定したのが、B法における合格判定基準表である。ここではいくつかの接着剤は不合格となる。但し、次の点で疑問が残る。150℃という温度に長期間さらされることはまずない。より実際に近いA法の温度による傾向とは全く異なる。150℃という温度は木材の劣化も激しいため接着剤の劣化と判断しにくい。しかし、図3に示されるような関係があるとみられる。本試験結果も、接着力及び木部破断率と曝露との関係をもてみると、曝露日数20日までの接着力低下速度と50日における結果とは異なってくる。また、表2に示されるように木部破断率が曝露日数と共に低下する傾向がみられるが、50日では木部破断率が高くなっている。従って、20日曝露までの結果なら、劣化の判定に使用できると考えられる。また、この結果は規格に示したが劣化式によく近似する。

以上、各々、一長一短があり、熱劣化をどのようにとらえるのかにより、A法に重点を置くか、B法に重点を置くかは異なる。例えば、全く水の影響を除外し純粋に熱のみによる劣化性に重点を置くならA法となる。また、実際には水の影響が全くない環境というのは、よほど特殊な環境でなければ存在しないと考えられる。従って、手法により熱劣化性を判定する場合、60℃試験や煮沸繰り返し試験を合わせて判定することが必要である。B法での結果は水分の影響もある場合の結果(図4-2、図4-3)にやや似ている。従って、直射日光の当たる場所や床暖房における熱劣化性から耐用年数を考えるなら、B法の方が適法であるといえる。

A法、B法共に試験片の密度は重要で曝露時間ごとの各グループの平均密度に差がでないように作成したブロック試験片の各密度を測定し、グループ分けすることが重要である。

(表1、2は平成8年度報告、表3、図1、図2は平成7年度報告より抜粋)

表1. 各種接着剤の熱処理によるブロック(圧縮)せん断強さ試験結果

被着剤	接着剤	常態	105℃				
			1日	7日	10日	30日	100日
カバ	RF	297(77)	267(84)	250(93)	247(80)	279(64)	189(14)
	UF	267(47)	259(21)	228(34)	228(28)	243(14)	160(10)
	E	272(81)	241(41)	260(33)	253(57)	241(39)	189(21)
	Iv	273(74)	262(70)	254(94)	255(77)	260(94)	218(97)
	V	309(39)	308(51)	294(63)	300(64)	268(59)	258(79)
	A	208(0)	155(2)	182(1)	188(0)	166(1)	189(14)
ベイマツ	RF	155(76)	139(80)	122(79)	128(89)	125(91)	102(93)
	UF	154(69)	127(77)	121(74)	127(37)	127(65)	105(83)
	E	158(99)	173(77)	151(97)	149(91)	169(66)	101(100)
	Iv	168(76)	149(96)	167(90)	164(100)	164(84)	116(99)
	V	174(86)	182(80)	147(77)	149(59)	154(96)	113(97)
	A	177(43)	167(81)	161(93)	167(91)	182(100)	128(93)

上表のせん断強さは各7片の平均値である。単位 kgf/cm²、()内は木部破断率 %

RF : レゾルシノール樹脂接着剤

Iv : 水性高分子イソシアネート樹脂接着剤

UF : ユリア樹脂接着剤

V : 酢酸ビニル樹脂接着剤

E : エポキシ樹脂接着剤

A : アクリル樹脂接着剤

表2. 105℃熱処理における各接着剤のブロックせん断強さ残存率

	カバ材			ベイマツ材		
	$b_1/a_0 \times 100$	$b_1/a_0 \times 100$	$b_1/a_0 \times 100$	$b_1/a_0 \times 100$	$b_1/a_0 \times 100$	$b_1/a_0 \times 100$
RF	90	93	113*2	90	92	98
UF	97	88	93	82*1	100*1	100
E	89*1	105*1	95	109	89	113*2
Iv	96	97	102	88*1	111*1	100
V	100	97	89	105	82	103
A	75*1	121	88	94	100	108*2

単位 (%)

RF : レゾルシノール樹脂接着剤

a_0 : 常態のせん断平均値

UF : ユリア樹脂接着剤

b_1 : 1日加熱処理後のせん断強さ

E : エポキシ樹脂接着剤

b_{10} : 10日加熱処理後のせん断強さ

Iv : 水性高分子イソシアネート樹脂接着剤

b_{30} : 30日加熱処理後のせん断強さ

V : 酢酸ビニル樹脂接着剤

A : アクリル樹脂接着剤

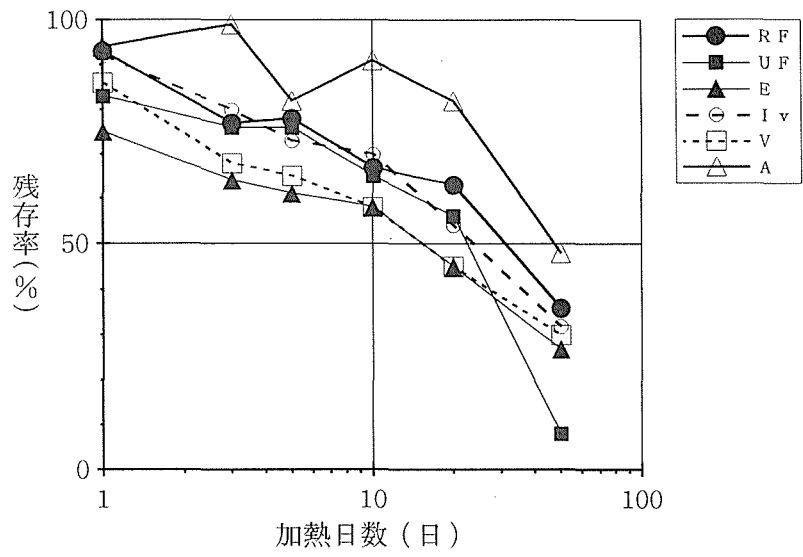


図1 加熱処理日数と圧縮せん断接着強さ残存率の関係/カバ

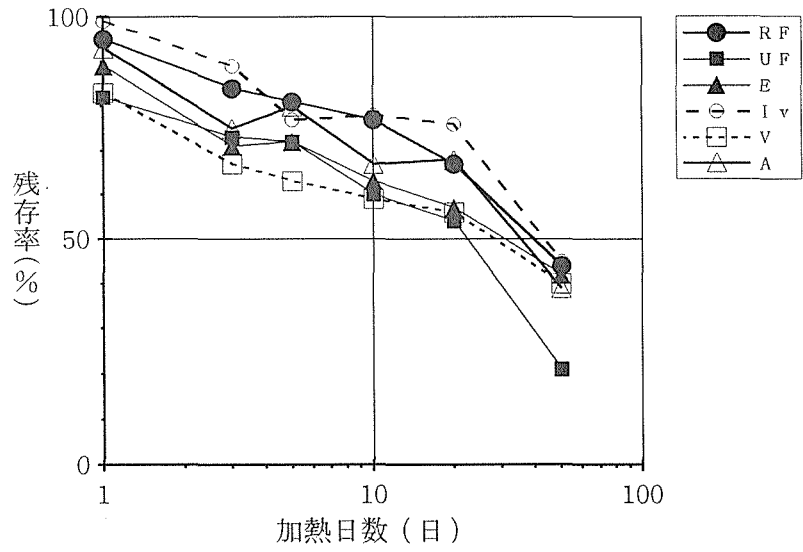


図2 加熱処理日数と圧縮せん断接着強さ残存率の関係/米松

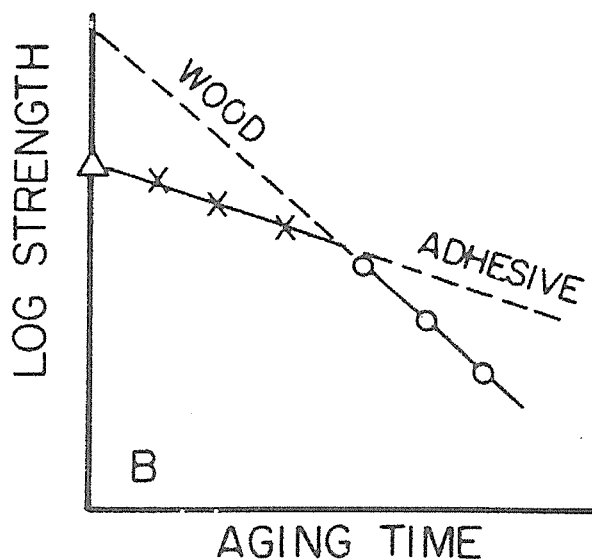


図3. 劣化の変化(ASTM, D4502)

表3. 各種接着剤の熱処理によるブロックせん断(圧縮)せん断強さ試験結果

被着材	接着剤	常態	150℃						
			1日	1日	3日	5日	10日	20日	50日
カハ	RF	222(96)	219(76)	204(84)	169(57)	170(77)	147(98)	137(97)	78(99)
	UF	213(94)	211(34)	176(31)	161(12)	160(41)	138(26)	118(13)	16(0)
	E	222(65)	238(75)	178(71)	153(90)	146(86)	137(92)	107(84)	65(99)
	Iv	203(69)	210(70)	193(91)	168(97)	154(98)	148(88)	114(97)	67(92)
	V	245(44)	265(59)	228(67)	179(64)	171(87)	154(87)	119(98)	80(100)
	A	154(0)	166(6)	156(4)	165(51)	136(42)	151(89)	136(48)	76(100)
	RF	119(100)	123(89)	117(100)	103(90)	100(91)	95(99)	82(99)	54(100)
	UF	121(100)	114(79)	94(85)	83(62)	82(90)	68(72)	62(33)	24(8)
	E	125(100)	133(86)	118(91)	95(85)	90(100)	84(95)	76(92)	56(100)
	Iv	129(96)	121(90)	120(91)	108(100)	93(100)	94(96)	94(93)	62(100)
	V	128(100)	134(79)	111(92)	90(90)	85(89)	79(67)	75(71)	53(90)
	A	122(26)	138(100)	129(95)	104(98)	111(100)	92(74)	94(74)	54(100)

上表のせん断強さは各10片の平均値である。 単位 kgf/cm² ()内は木部破断率 %

RF : レゾルシノール樹脂接着剤

Iv : 水性高分子イソシアネート樹脂接着剤

UF : ユリア樹脂接着剤

V : 酢酸ビニル樹脂接着剤

E : エポキシ樹脂接着剤

A : アクリル樹脂接着剤

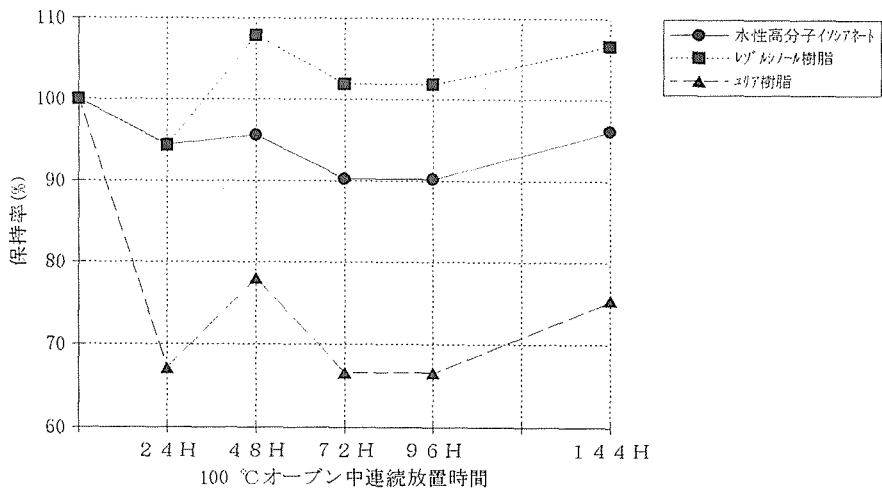


図4-1. 熱劣化試験

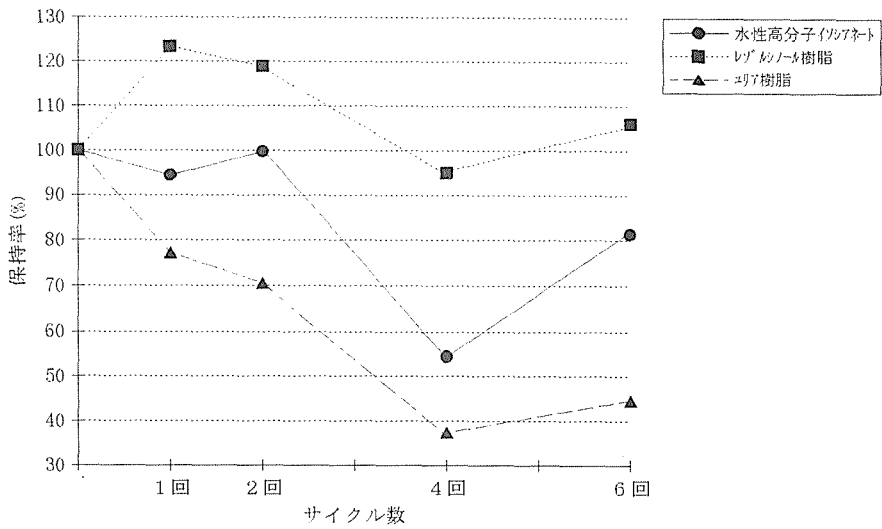


図4-2. 乾湿繰り返し試験

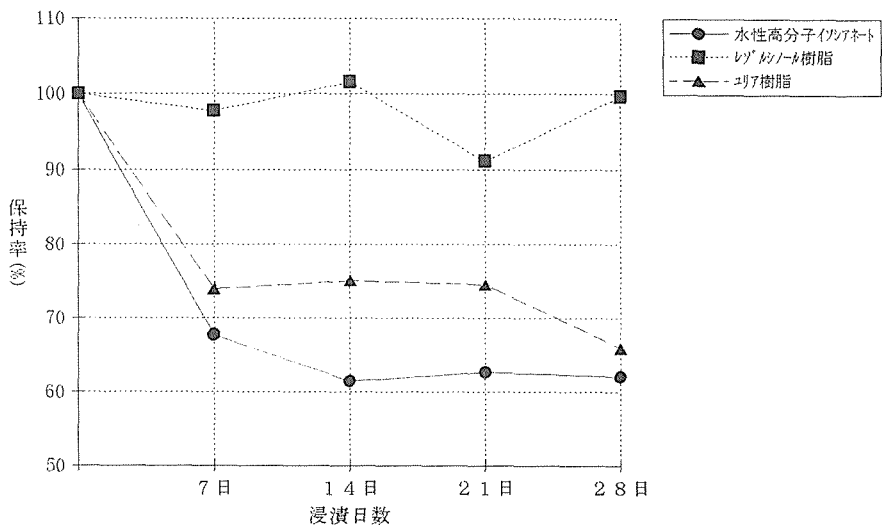


図4-3. 水中浸漬試験

接着条件 被着材：4 mm ラワン単板 冷 圧：8 k g / c m² 1 時間
 構成：平行接着 養 生：7 日
 塗付量：24 g / 900 c m²

糊液配合

水性高分子イソシアネート		レゾルシノール樹脂		エリテ樹脂	
主剤（水性高分子）	100	レゾルシノール樹脂	100	エリテ樹脂	100
硬化剤（イソシアネート）	10	パラホルムアルデヒド	15	塩化アンモニウム	0.5
		ヤシ粉	5	小麦粉	15

試験条件

乾湿繰り返し試験 60 °C 温水中に 3 日浸せき後、60 °C 4 日乾燥を 1 回とする。室温で試験
 熱劣化試験 100 °C オープン中に連続放置し、室温にして試験。
 水中浸漬試験 水中（15 ~ 20 °C）に連続浸漬し、そのまま試験。

3 比感温性（常温と高温における接着強さの比）による温度依存性評価

3. 1 はじめに

前回の報告で、大断面集成材用接着剤を検討するにあたっては、火災の際の熱で接着層が軟化し構造破壊をもたらす現象を考慮しなくてはならないとの認識から、火災の際を想定した加熱下における接着強さの挙動を報告し、大断面集成材用接着剤として必要な耐熱接着強さは、高温に於ける接着強さのみならず、常温接着強さを分母とする耐熱接着強さ維持率も重要な点であることを報告した。

本報告では、複数の試験機関で並行して耐熱接着強さ試験を実施し、本試験法が試験機関間の有意差が少ないことを確認した上で、大断面集成材用接着剤として必要な耐熱接着強さを求めた。

3. 2 要旨

前報で報告のように、火災の際、必要とされる強度維持時間を加熱を受けてから30分、その温度は200℃とし、試験は200℃30分後の耐熱接着強さを求めた。

また、第1報で得られた知見（熱可塑性接着剤の耐熱接着強さは80℃前後で急激にダウンする）から、105℃（耐熱劣化試験との共通設定温度）での耐熱接着強さ及びその維持率をも試験した。

この結果、23℃、105℃、200℃の3点の温度でのデータから、現在、大断面集成材用接着剤として使用されているレゾルシノール系接着剤と同等と判定するに必要な耐熱接着強さ及び維持率を求めた。

なお、使用した接着剤は、前報で耐熱接着強さが比較的良好であった接着剤（レゾルシノール系接着剤、尿素系接着剤、水性ビニルウレタン系接着剤、1液湿気硬化ウレタン系接着剤）を選んだ。

3. 3 結論

- 1) 使用環境Ⅰ（大断面集成材用接着剤）として必要な耐熱接着強さ200は200℃30分後の圧縮せん断接着強さが7 N/mm²以上であること。
また、常温接着強さとの比で求める維持率200は50%以上とする。
- 2) 使用環境Ⅱ（中、小断面集成材用接着剤）として必要な耐熱接着強さ105は105℃30分後の圧縮せん断接着強さ105が6 N/mm²以上であること。
また、常温接着強さとの比で求める維持率105は50%以上とする。

3. 4 試験

3. 4. 1 試験方法

試験の一般条件は J I S K 6 8 4 8 の 3. 1（試験室の状態）による。

室温 23 ± 2℃、相対湿度 50 ± 5%

(1) 接着剤の状態調節

接着剤の状態調節は J I S K 6 8 4 8 の 3. 2（接着剤の状態調節）による。

(2) 接着剤の取扱い

接着剤の取扱いは J I S K 6 8 4 8 の 4（接着剤の取扱い方）による。

(3) 試験値の丸め方

試験値の丸め方は J I S K 6 8 4 8 の 3. 3（試験値の丸め方）による。

3. 4. 2 接着方法

試験材はカバ柾目 25*30*10mm 含水率 7-10% 表面かんながけを使用。
接着剤は製造業者の指示に従う。(4. 4 表4参照)

接着に必要な養生時間は

23℃ 50%RHで 閉鎖堆積時間 30分
圧縮時間 約1MPa 24時間
解圧放置時間 144時間(6日間)

試験前 105℃ 24時間

3. 4. 3 試験規格

JIS K6852 圧縮せん断接着強さ試験方法に準じる。

3. 4. 4 接着剤の調製 表1

項目	①レゾリッチ	②レゾ・ミドル	③ユリア
粘度	2-4 Pa·s 25℃	0.2-0.4 Pa/s 25℃	1.2 Pa/s 25℃
不揮発分	57 %以上	56-60 % 135℃1hr.	71 %
PH	8-9	8.5-9.0	7.4
比重		1.12-1.16	
ゲル化時間	100-160分 25℃	12-18分 40℃	25分 25℃
配合	リッチ 100部 硬化剤 30部 添加剤 0部	RFミドル 100部 硬化剤 15部 添加剤 10部	ユリア 100部 小麦粉 15部 20%塩アン溶液 5部
可使時間	10-20分	10-15分	10分
被着材含水率	10±3 %	10±3 %	10±3 %
塗布量	150 g / m ² 両面塗布	150 g / m ² 両面塗布	100 g / m ² 両面塗布
閉鎖堆積時間	10-20分	10-15分	10-15分
圧縮時間	30-35℃ 24時間 1MPa	30-35℃ 24時間 1MPa	23℃ 24時間 1MPa
解圧後	30-35℃ 7日	30-35℃ 7日	23℃ 72時間

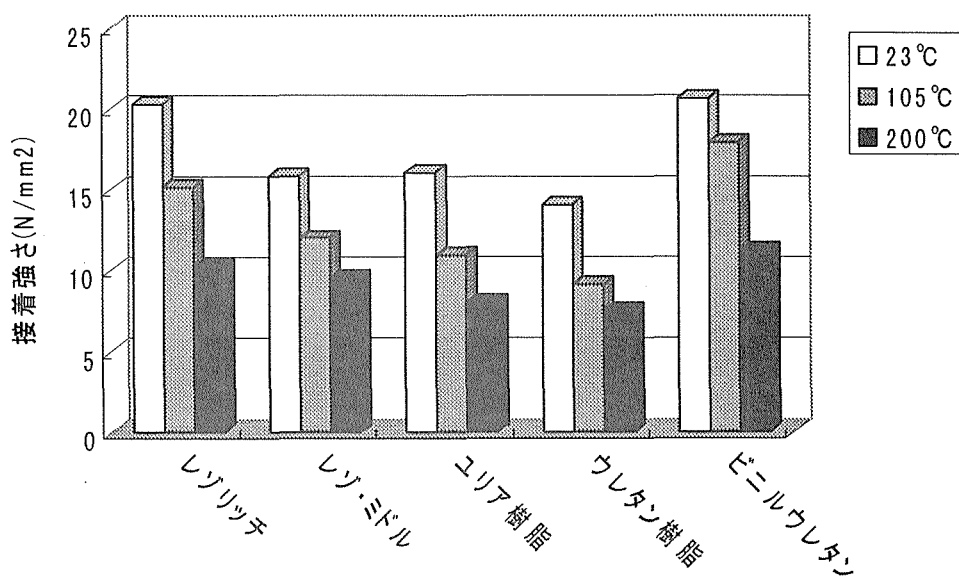
	④1液湿気硬化型ウレタン	⑤水性ビニルウレタン
配合	ウレタンプレポリマー 100部	主剤(水性ビニル樹脂乳濁液) 100部 硬化剤(イソシアネート系) 15部
被着材含水	10±3 %	10±3 %
塗布量	100 g / m ² 両面塗布	100 g / m ² 両面塗布
閉鎖堆積時間	0-10分	0-10分
圧縮時間	23℃ 24時間 1MPa	23℃ 24時間 1MPa
解圧後	23℃ 7日	23℃ 7日

接着剤は、試験各社が手持ちのものを使用し、各社が手持ちでないものは 合成樹脂工業協会提供のレゾルシノールミドル・リッチ、ユリアを使用した。

表2 (平均値) 常温接着強さ、耐熱接着強さ及び維持率 () 内は材破率

	エポキシ	エポキシ・モドール	ウリア樹脂	ウレタン樹脂	ビニルウレタン
A : 常温接着強さ N/mm ²	21.3(74)	18.4(60)	17.3(50)	15.9(54)	22.5(88)
B : 耐熱105接着強さ N/mm ²	17.5(76)	14.0(63)	12.2(62)	10.9(43)	19.8(92)
維持率105(B/A*100 %)	78	77	69	63	88
C : 耐熱200接着強さ N/mm ²	11.7(91)	11.1(78)	9.1(38)	9.1(22)	12.4(63)
維持率200(C/A*100 %)	52	45	49	53	56

グラフ1 表2のグラフ化 (平均値) 常温接着強さ、耐熱接着強さ



3. 4. 5 耐熱接着強さ測定

(1) 測定

23℃ 50%試験室にて JIS K6848 に準じて 圧縮せん断強度を求め、実測接着面積で除し 接着強さを求めた。

1) 常温強度23測定

23℃ 50%試験室にて測定

2) 耐熱強度105測定

負荷温度は 試験前日より105℃24時間養生し、十分に木材中の湿気水分を除去したのち、さらに同温度チャンバー中に30分置き、その後、室温下の試験機内にすばやく移し、強度試験に供する。

3) 耐熱強度200測定

負荷温度は 試験前日より105℃24時間養生し、十分に木材中の湿気水分を除去したのち、200℃チャンバー中に30分置き、その後、室温下の試験機内にすばやく移し、強度試験に供する。

室温下の試験機内でも、試験に要する時間が60秒以内であれば、木材の保温性のため、所定の温度が保持されることは前報で報告した。

試験機器：最大荷重5トンタイプ。ヘッドスピード 3mm/min.

(2) 記録

接着が破壊した最大荷重及び破断面の表面状態（材破率）記録した。

試験個数 1接着剤、1設定温度につき10個

3. 4. 6 結果

1) データの取り扱い

データは各10個のデータから上下1個ずつのデータを排除し 残りの8個のデータを結果に取り込んだ。

2) 結果の表示（表4～66、グラフ3～27）

①常温接着強さ：最大、最小、平均、標準偏差、変動係数、破壊状態

②耐熱105接着強さ：最大、最小、平均、標準偏差、変動係数、破壊状態

③耐熱200接着強さ：最大、最小、平均、標準偏差、変動係数、破壊状態

④維持率（%） （耐熱接着強さ／常温接着強さ）＊100

グラフ2 表2のグラフ化 平均維持率

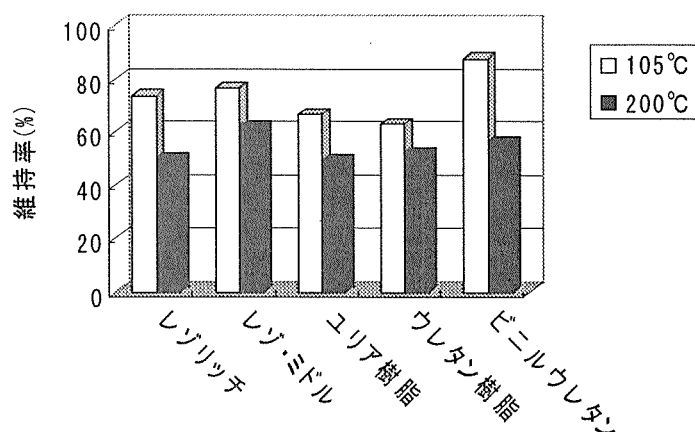


表3 各社の常温接着強さ、耐熱接着強さ及び維持率 () 内は材破率

	社	シゾリッチ	シゾ・ミドル	エリア樹脂	ウレタン樹脂	ビニルウレタン
A : 常温接着強さ N/mm ²	A	20.7(71)		17.9(65)		
	B	22.0(40)	22.6(69)	15.7(8)		
	C		15.0(61)	12.6(21)	12.3(2)	
	D	26.1(86)		21.3(73)		26.8(79)
	E	20.7(99)	17.7(50)	19.2(79)	19.5(99)	18.2(98)
B : 耐熱105接着強さ N/mm ²	A	15.6(78)		10.6(35)		
	B	16.1(44)	14.6(58)	8.7(1)		
	C		11.8(64)	8.9(20)	4.7(0)	
	D	22.2(100)		20.3(100)		22.8(100)
	E	15.9(84)	15.6(68)	12.4(91)	17.1(86)	16.8(83)
維持率100 B/A*100 %	A	75		59		
	B	73	65	55		
	C		79	71	38	
	D	85		95		85
	E	77	88	65	88	92
C : 耐熱200接着強さ N/mm ²	A	7.8(100)		9.8(51)		
	B	9.6(68))	9.0(74)	4.6(1)		
	C		11.0(77)	6.5(31)	3.9(0)	
	D	17.0(94)		13.5(15)		13.9(55)
	E	12.4(100)	13.3(84)	11.0(89)	14.2(44)	11.0(71)
維持率200 B/A*100 %	A	38		55		
	B	44	55	29		
	C		29	52	32	
	D	65		53		52
	E	60	52	57	73	60

データ空欄は試験なし。 詳細なデータは 表3～14を参照。

3. 5 考察

今回の試験は、参加各社がそれぞれの接着剤、試験材、試験者、試験機で行った結果であるので、当然ながら各社間のばらつきがみられる。表2の平均値は この点を考慮しつつみなくてはならない。

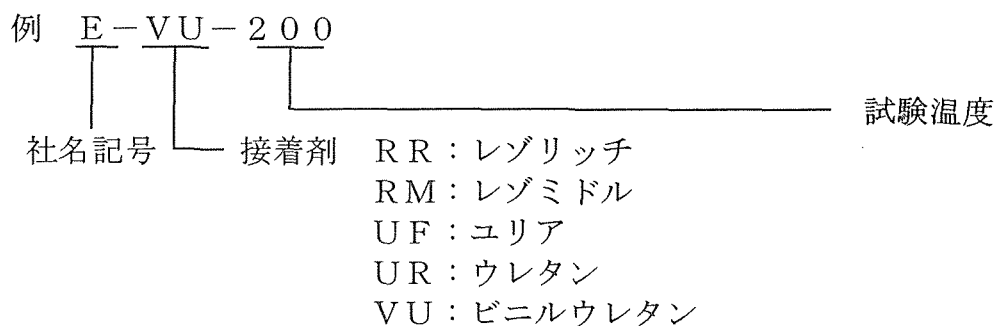
しかしながら、各試験に於ける変動係数はよい値で落ち着いており、同一社に於ける個々の平均値間の比較は 接着剤の差と見なすことができる。

現在、使用環境Ⅰ（大断面集成材用接着剤）に使用されているレゾルシノール系接着剤と使用環境Ⅱ（中、小断面集成材用接着剤）に使用されているユリア、ビニルウレタン系接着剤とは、耐熱200接着強さにおいて差がみられ、使用環境Ⅰに合格する条件は、その境界である、耐熱200接着強さで7 N/mm²以上、維持率は50%以上である。

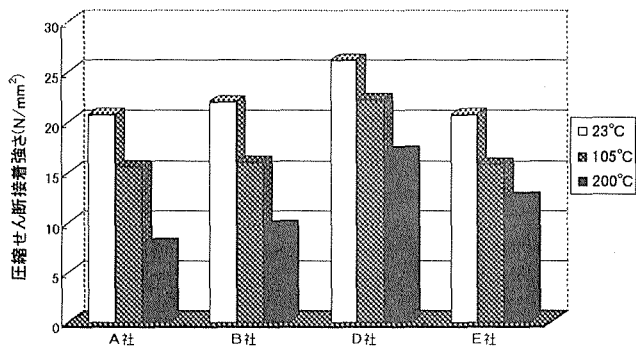
一方、使用環境Ⅱに必要な耐熱105接着強さは 6 N/mm²以上、維持率は50%以上である。

以上

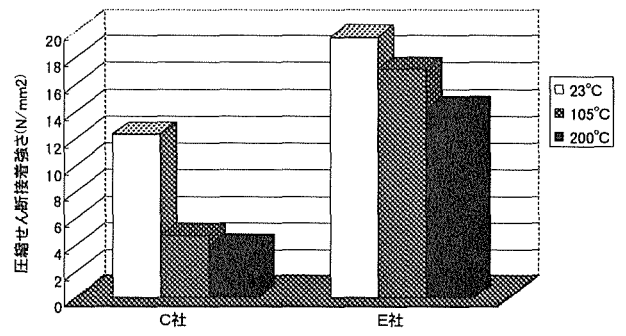
以下に示す詳細データの「表題記号」説明



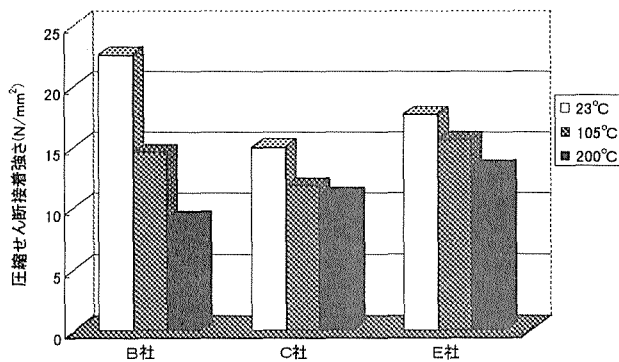
グラフ3 リリッパ各社測定値（接着強さ）



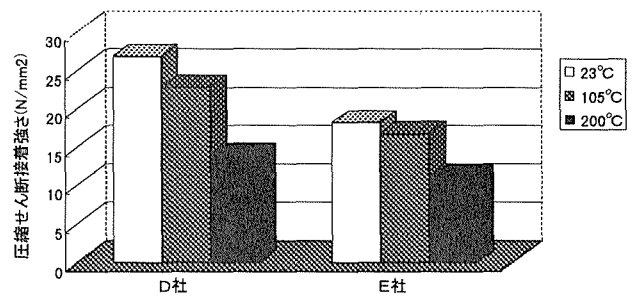
グラフ6 ウレタン各社測定値（接着強さ）



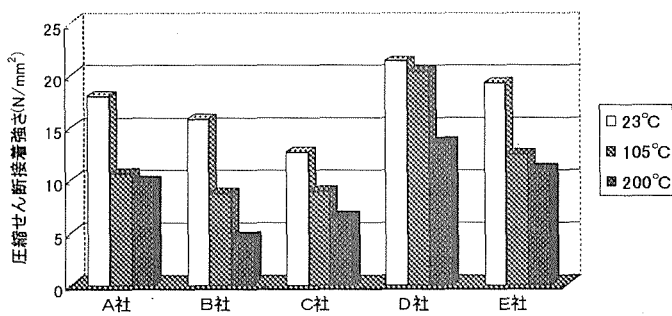
グラフ4 リミドル各社測定値（接着強さ）



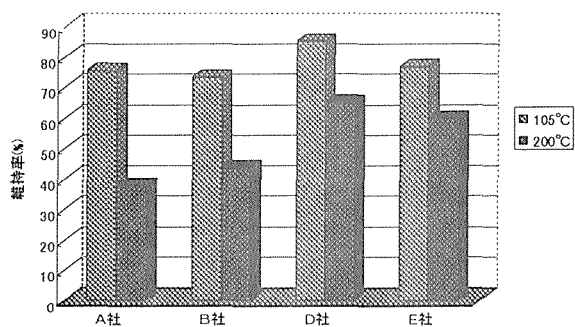
グラフ7 ビニルウレタン各社測定値（接着強さ）



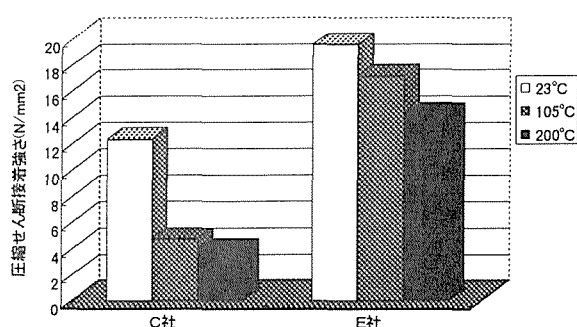
グラフ5 ユリア樹脂各社測定値（接着強さ）



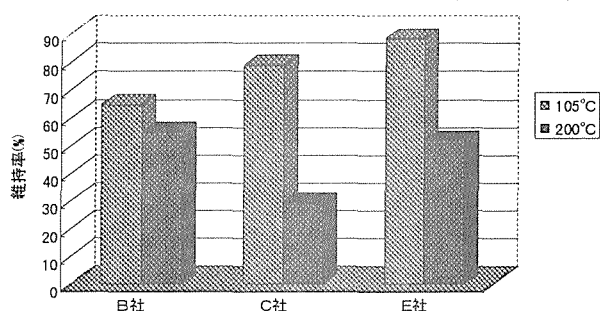
グラフ 8 リゾリチ各社測定値（維持率）



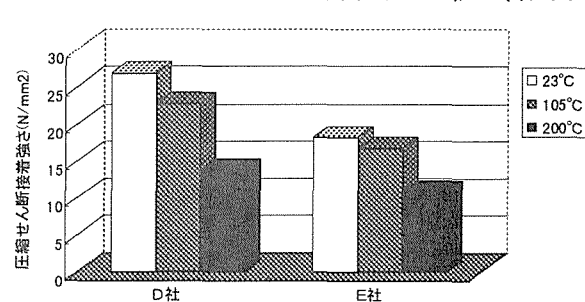
グラフ 11 ウレタン各社測定値（維持率）



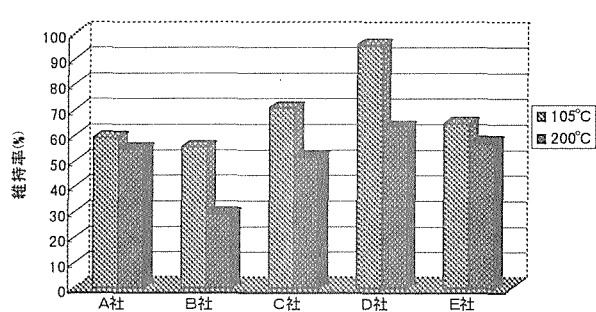
グラフ 9 リゾミド各社測定値（維持率）



グラフ 12 ビニルウレタン各社測定値（維持率）



グラフ 10 ユリア各社測定値（維持率）



以下に示す各社別、接着剤別、試験温度別データ表の表題の見方

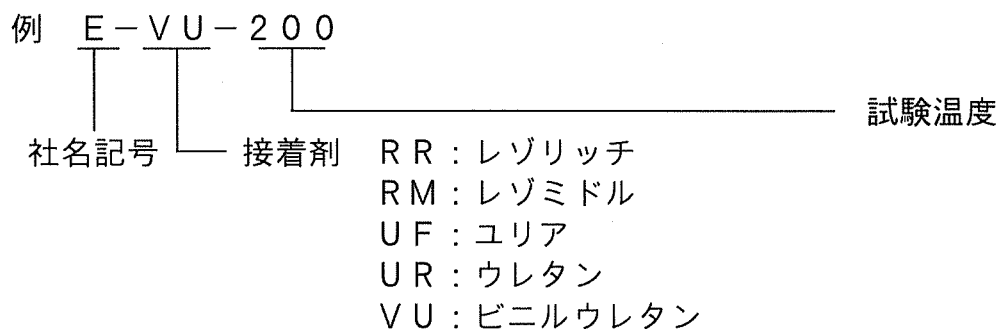


表 4～5 1 各社別、接着剤別、試験温度別データ表

A-RR23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	22.4	40
2	23.5	70
3	24.3	30
4	24.8	100
5	25.5	100
6	26.5	100
7	29.6	30
8	30.1	100
平均値	20.7	71
最大値	30.1	
最小値	20.7	
標準偏差	3.5	
変動係数	16.9	

A-UF23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	16.3	80
2	19.1	50
3	19.5	100
4	22.4	10
5	23.1	30
6	24.8	70
7	26.4	90
8	27.6	90
平均値	17.9	65
最大値	27.6	
最小値	16.3	
標準偏差	4.3	
変動係数	24.2	

A-RR105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	11.3	100
2	11.8	70
3	14.0	100
4	14.8	100
5	15.7	80
6	16.7	20
7	19.1	50
8	21.1	100
平均値	15.6	78
最大値	21.1	
最小値	11.3	
標準偏差	3.6	
変動係数	23.0	

A-UF105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	6.4	0
2	6.9	60
3	6.9	30
4	11.0	0
5	11.2	90
6	13.8	0
7	14.0	100
8	14.3	0
平均値	10.6	35
最大値	14.3	
最小値	6.4	
標準偏差	3.4	
変動係数	31.7	

A-RR200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	5.2	100
2	5.8	100
3	7.1	100
4	7.3	100
5	8.0	100
6	8.4	100
7	10.0	100
8	10.3	100
平均値	7.8	100
最大値	10.3	
最小値	5.2	
標準偏差	1.9	
変動係数	24.4	

A-UF200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	5.1	30
2	5.6	40
3	5.9	70
4	8.1	10
5	11.9	50
6	13.8	80
7	13.8	80
8	14.0	50
平均値	9.8	51
最大値	14.0	
最小値	5.1	
標準偏差	3.9	
変動係数	39.8	

B-RR23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	20.9	20
2	21.2	20
3	21.6	30
4	21.7	20
5	21.9	60
6	22.3	90
7	23.1	0
8	23.3	80
平均値	22.0	40
最大値	23.3	
最小値	20.9	
標準偏差	0.9	
変動係数	4.1	

B-RM23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	18.0	50
2	20.0	50
3	22.3	100
4	22.9	90
5	23.2	100
6	23.8	90
7	24.2	50
8	26.1	20
平均値	22.6	69
最大値	26.1	
最小値	18.0	
標準偏差	2.8	
変動係数	12.4	

B-RR105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	14.5	10
2	15.0	10
3	15.3	60
4	15.5	10
5	16.1	90
6	16.8	80
7	17.7	10
8	17.7	80
平均値	16.1	44
最大値	17.7	
最小値	14.5	
標準偏差	1.2	
変動係数	7.7	

B-RM105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	8.8	30
2	9.3	70
3	10.2	10
4	10.8	70
5	15.2	100
6	19.2	50
7	20.2	80
8	23.0	50
平均値	14.6	58
最大値	23.0	
最小値	8.8	
標準偏差	5.7	
変動係数	38.9	

B-RR200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	8.3	100
2	8.3	80
3	8.4	100
4	9.3	40
5	9.7	100
6	9.9	90
7	11.0	10
8	11.5	20
平均値	9.6	68
最大値	11.5	
最小値	8.3	
標準偏差	1.3	
変動係数	13.2	

B-RM200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	5.4	100
2	5.7	60
3	6.5	50
4	7.6	80
5	9.9	70
6	11.6	60
7	12.0	70
8	12.9	100
平均値	9.0	74
最大値	12.9	
最小値	5.4	
標準偏差	3.0	
変動係数	33.9	

B-UF23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	12.8	0
2	13.2	0
3	14.1	0
4	15.1	20
5	16.3	0
6	16.3	0
7	18.7	10
8	19.2	30
平均値	15.7	8
最大値	19.2	
最小値	12.8	
標準偏差	2.5	
変動係数	15.6	

B-UF105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	5.5	10
2	7.0	0
3	7.0	0
4	7.7	0
5	8.8	0
6	9.1	0
7	9.3	0
8	15.0	0
平均値	8.7	1
最大値	15.0	
最小値	5.5	
標準偏差	3.3	
変動係数	37.6	

B-UF200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	2.3	0
2	3.2	0
3	3.5	0
4	4.2	0
5	4.8	0
6	5.7	0
7	5.9	10
8	7.4	0
平均値	4.6	1
最大値	7.4	
最小値	2.3	
標準偏差	1.8	
変動係数	39.0	

C-RM23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	11.3	70
2	13.1	70
3	13.7	80
4	13.7	85
5	15.1	50
6	16.7	65
7	18.1	60
8	18.3	10
平均値	15.0	61
最大値	18.3	
最小値	11.3	
標準偏差	2.6	
変動係数	17.5	

C-UF23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	10.6	5
2	11.0	10
3	12.5	25
4	12.6	60
5	12.7	15
6	13.7	25
7	14.0	5
8	14.0	20
平均値	12.6	21
最大値	14.0	
最小値	10.6	
標準偏差	1.3	
変動係数	10.5	

C-RM105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	9.6	60
2	10.1	20
3	11.2	65
4	12.3	85
5	12.5	75
6	12.6	65
7	12.9	60
8	13.5	80
平均値	11.8	64
最大値	13.5	
最小値	9.6	
標準偏差	1.5	
変動係数	12.3	

C-UF105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	5.9	20
2	8.4	5
3	8.8	15
4	9.1	30
5	9.3	25
6	9.4	50
7	10.0	10
8	10.1	5
平均値	8.9	20
最大値	10.1	
最小値	5.9	
標準偏差	1.5	
変動係数	16.9	

C-RM200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	8.4	85
2	8.6	95
3	8.8	80
4	11.8	90
5	12.5	90
6	12.5	35
7	12.6	50
8	12.7	90
平均値	11.0	77
最大値	12.7	
最小値	8.4	
標準偏差	1.9	
変動係数	17.6	

C-UF200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	4.3	20
2	6.2	5
3	6.3	15
4	6.7	25
5	6.7	40
6	6.7	80
7	7.4	30
8	7.6	30
平均値	6.5	31
最大値	7.6	
最小値	4.3	
標準偏差	1.1	
変動係数	17.6	

C-UR23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	10.2	0
2	10.5	10
3	10.8	0
4	12.1	5
5	12.5	0
6	13.7	0
7	14.1	0
8	14.5	0
平均値	12.3	2
最大値	14.5	
最小値	10.2	
標準偏差	1.7	
変動係数	13.9	

C-UR105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	4.1	0
2	4.4	0
3	4.4	0
4	4.6	0
5	4.9	0
6	4.9	0
7	5.0	0
8	5.1	0
平均値	4.7	0
最大値	5.1	
最小値	4.1	
標準偏差	0.4	
変動係数	8.0	

C-UR200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	2.4	0
2	3.0	0
3	3.1	0
4	3.9	0
5	4.0	0
6	4.5	0
7	4.9	0
8	5.0	0
平均値	3.9	0
最大値	5.0	
最小値	2.4	
標準偏差	1.0	
変動係数	25.6	

D-RR23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	22.9	100
2	25.1	20
3	25.3	100
4	25.5	100
5	26.7	100
6	26.9	100
7	27.5	90
8	28.6	80
平均値	26.1	86
最大値	28.6	
最小値	22.9	
標準偏差	1.9	
変動係数	7.5	

D-UF23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	17.1	80
2	20.1	40
3	20.7	70
4	21.1	90
5	21.4	100
6	21.5	80
7	22.6	70
8	25.5	50
平均値	21.3	73
最大値	25.5	
最小値	17.1	
標準偏差	2.7	
変動係数	12.8	

D-RR105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	19.0	100
2	21.3	100
3	21.4	100
4	22.0	100
5	22.1	100
6	23.0	100
7	23.7	100
8	25.4	100
平均値	22.2	100
最大値	25.4	
最小値	19.0	
標準偏差	2.1	
変動係数	9.6	

D-UF105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	16.3	100
2	17.6	100
3	19.6	100
4	19.9	100
5	20.6	100
6	22.5	100
7	22.7	100
8	23.1	100
平均値	20.3	100
最大値	23.1	
最小値	16.3	
標準偏差	2.6	
変動係数	12.7	

D-RR200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	13.9	100
2	14.7	100
3	14.9	100
4	15.2	90
5	15.6	90
6	19.6	100
7	19.7	70
8	22.3	100
平均値	17.0	94
最大値	22.3	
最小値	13.9	
標準偏差	3.2	
変動係数	19.0	

D-UF200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	11.6	30
2	12.6	10
3	13.1	10
4	13.3	20
5	13.5	10
6	14.2	10
7	14.5	10
8	15.2	20
平均値	13.5	15
最大値	15.2	
最小値	11.6	
標準偏差	1.2	
変動係数	9.2	

D-VU23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	24.7	30
2	25.0	90
3	25.1	100
4	26.5	100
5	27.4	100
6	28.3	100
7	28.3	10
8	29.3	100
平均値	26.8	79
最大値	29.3	
最小値	24.7	
標準偏差	1.8	
変動係数	6.7	

D-VU105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	18.6	100
2	21.0	100
3	22.2	100
4	22.4	100
5	23.1	100
6	24.4	100
7	24.9	100
8	25.4	100
平均値	22.8	100
最大値	25.4	
最小値	18.6	
標準偏差	2.4	
変動係数	10.7	

D-VU200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	9.0	10
2	11.2	20
3	12.0	50
4	13.4	40
5	14.2	70
6	15.6	60
7	16.0	100
8	19.6	90
平均値	13.9	55
最大値	19.6	
最小値	9.0	
標準偏差	3.6	
変動係数	26.1	

E-RR23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	13.3	100
2	17.1	90
3	20.1	100
4	20.4	100
5	21.3	100
6	21.6	100
7	25.4	100
8	26.7	100
平均値	20.7	99
最大値	26.7	
最小値	13.3	
標準偏差	4.7	
変動係数	22.4	

E-RM23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	13.3	100
2	14.7	0
3	14.9	50
4	18.0	100
5	19.0	90
6	19.6	0
7	20.2	50
8	21.5	10
平均値	17.7	50
最大値	21.5	
最小値	13.3	
標準偏差	3.1	
変動係数	17.5	

E-RR105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	9.6	100
2	12.9	0
3	13.2	100
4	14.4	70
5	14.9	100
6	18.7	100
7	19.9	100
8	23.7	100
平均値	15.9	84
最大値	23.7	
最小値	9.6	
標準偏差	4.9	
変動係数	31.1	

E-RM105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	13.0	80
2	13.2	100
3	14.0	100
4	14.6	40
5	16.3	100
6	17.4	20
7	18.0	10
8	18.7	90
平均値	15.6	68
最大値	18.7	
最小値	13.0	
標準偏差	2.3	
変動係数	14.5	

E-RR200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	11.0	100
2	11.1	100
3	12.1	100
4	12.4	100
5	12.5	100
6	13.2	100
7	13.5	100
8	13.5	100
平均値	12.4	100
最大値	13.5	
最小値	11.0	
標準偏差	1.0	
変動係数	8.0	

E-RM200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	11.0	10
2	11.1	100
3	13.0	100
4	13.3	100
5	14.1	90
6	14.3	80
7	14.4	100
8	15.4	90
平均値	13.3	84
最大値	15.4	
最小値	11.0	
標準偏差	1.6	
変動係数	12.3	

E-UF23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	14.4	30
2	16.6	0
3	17.2	100
4	19.1	100
5	19.3	100
6	22.1	100
7	22.3	100
8	22.8	100
平均値	19.2	79
最大値	22.8	
最小値	14.4	
標準偏差	3.2	
変動係数	16.5	

E-UR23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	14.4	100
2	15.4	100
3	15.5	100
4	17.2	100
5	22.3	100
6	23.5	100
7	23.8	90
8	24.0	100
平均値	19.5	99
最大値	24.0	
最小値	14.4	
標準偏差	4.2	
変動係数	21.3	

E-UF105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	9.4	100
2	11.0	100
3	11.3	100
4	11.8	50
5	12.2	100
6	13.0	100
7	14.0	100
8	16.3	80
平均値	12.4	91
最大値	16.3	
最小値	9.4	
標準偏差	2.3	
変動係数	18.9	

E-UR105

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	12.1	80
2	16.0	50
3	16.0	100
4	17.4	60
5	17.4	100
6	17.7	100
7	18.3	100
8	21.6	100
平均値	17.1	86
最大値	21.6	
最小値	12.1	
標準偏差	3.1	
変動係数	18.2	

E-UF200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	8.9	50
2	9.6	70
3	10.3	100
4	10.8	100
5	11.3	100
6	11.9	100
7	12.4	90
8	12.7	100
平均値	11.0	89
最大値	12.7	
最小値	8.9	
標準偏差	1.4	
変動係数	12.7	

E-UR200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	10.2	30
2	12.7	20
3	13.6	30
4	13.6	40
5	14.9	5
6	14.9	100
7	15.7	100
8	17.9	30
平均値	14.2	44
最大値	17.9	
最小値	10.2	
標準偏差	2.6	
変動係数	18.0	

E-VU23

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	16.9	100
2	16.9	100
3	17.7	100
4	18.0	80
5	18.0	100
6	18.2	100
7	19.9	100
8	20.1	100
平均値	18.2	98
最大値	20.1	
最小値	16.9	
標準偏差	1.2	
変動係数	6.7	

E-VU105

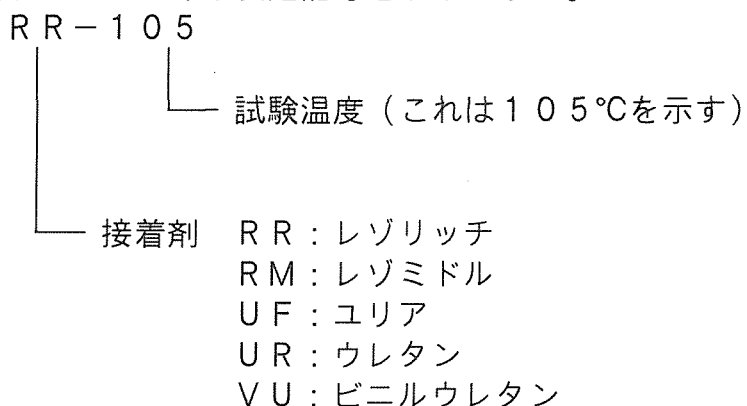
n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	9.9	100
2	10.3	100
3	13.2	50
4	16.0	100
5	19.9	70
6	21.3	100
7	21.5	50
8	22.1	90
平均値	16.8	83
最大値	22.1	
最小値	9.9	
標準偏差	5.1	
変動係数	30.4	

E-VU200

n	接着強さ(N/mm ²)	材破率(%)
1	6.9	0
2	6.9	90
3	7.2	60
4	12.4	100
5	12.9	100
6	13.5	90
7	14.0	30
8	14.0	100
平均値	11.0	71
最大値	14.0	
最小値	6.9	
標準偏差	3.2	
変動係数	29.2	

以下に示すデータ及びその散布図は、同一試験に於ける各社のデータのばらつき及び各社間の大小を示すものである。

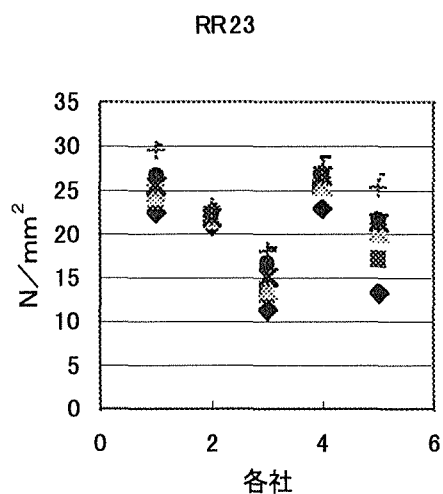
表及びグラフにある表題記号を以下に示す。



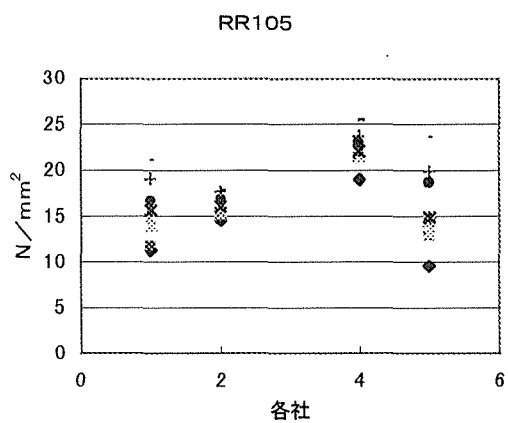
表中、最上段の1, 2, 3, 4, 5はおのこの社を表し、その下の8ケのデータが試験した10ケのデータから上下2ケのデータをカットして残った8ケのデータである。

グラフは 横軸に各社を配し、縦軸にデータをプロットした。

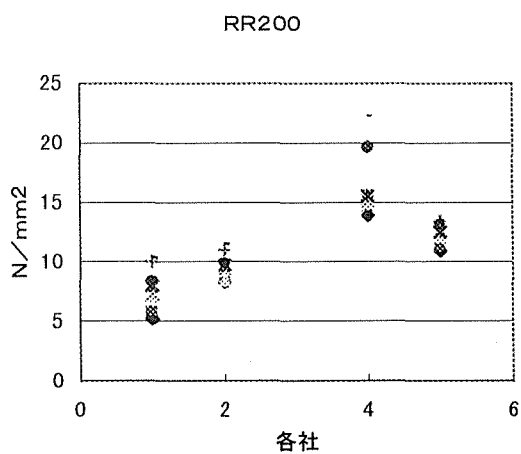
RR23				
1	2	3	4	5
22.4	20.9	11.3	22.9	13.3
23.5	21.2	13.1	25.1	17.1
24.3	21.6	13.7	25.3	20.1
24.8	21.7	13.7	25.5	20.4
25.5	21.9	15.1	26.7	21.3
26.5	22.3	16.7	26.9	21.6
29.6	23.1	18.1	27.5	25.4
30.1	23.3	18.3	28.6	26.7



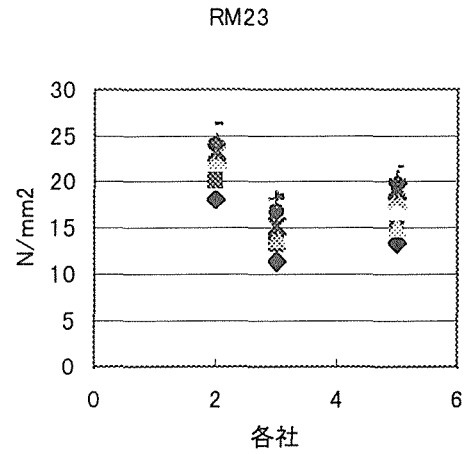
RR105				
1	2	3	4	5
11.3	14.5		19	9.6
11.8	15		21.3	12.9
14	15.3		21.4	13.2
14.8	15.5		22	14.4
15.7	16.1		22.1	14.9
16.7	16.8		23	18.7
19.1	17.7		23.7	19.9
21.1	17.7		25.4	23.7



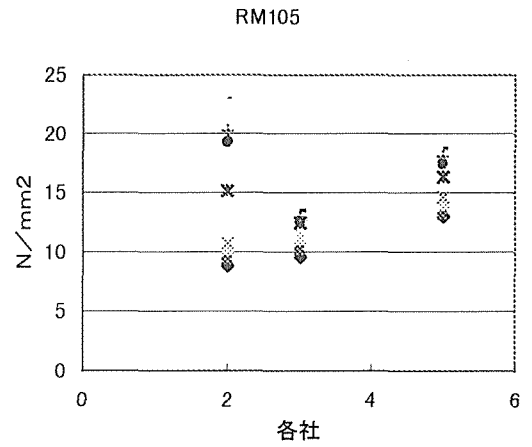
RR200				
1	2	3	4	5
5.2	8.3		13.9	11.0
5.8	8.3		14.7	11.1
7.1	8.4		14.9	12.1
7.3	9.3		15.2	12.4
8	9.7		15.6	12.5
8.4	9.9		19.6	13.2
10	11		19.7	13.5
10.3	11.5		22.3	13.5



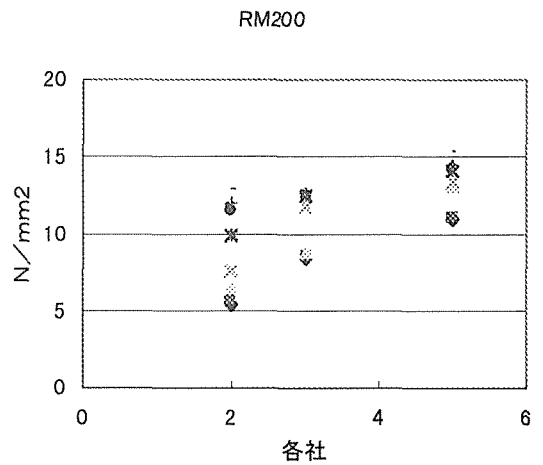
RM23				
1	2	3	4	5
	18	11.3		13.3
	20	13.1		14.7
	22.3	13.7		14.9
	22.9	13.7		18.0
	23.2	15.1		19.0
	23.8	16.7		19.6
	24.2	18.1		20.2
	26.1	18.3		21.5



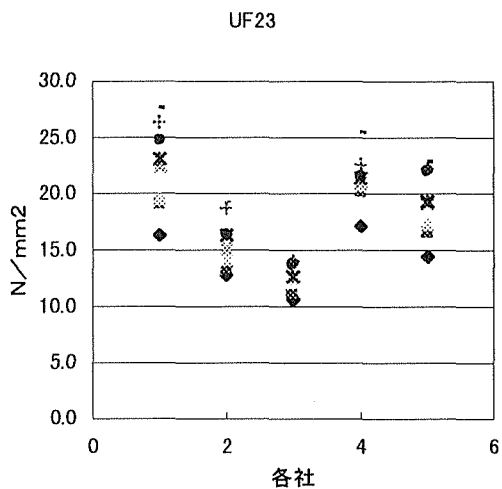
RM105				
1	2	3	4	5
	8.8	9.6		13.0
	9.3	10.1		13.2
	10.2	11.2		14.0
	10.8	12.3		14.6
	15.2	12.5		16.3
	19.2	12.6		17.4
	20.2	12.9		18.0
	23	13.5		18.7



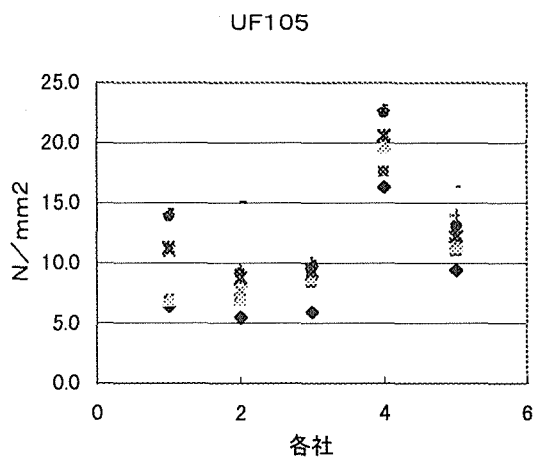
RM200				
1	2	3	4	5
	5.4	8.4		11.0
	5.7	8.6		11.1
	6.5	8.8		13.0
	7.6	11.8		13.3
	9.9	12.5		14.1
	11.6	12.5		14.3
	12	12.6		14.4
	12.9	12.7		15.4



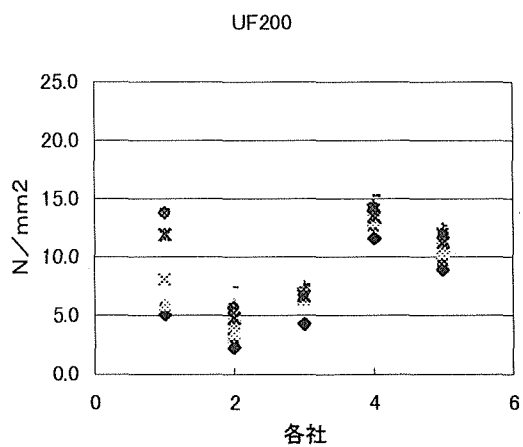
UF23				
1	2	3	4	5
16.3	12.8	10.6	17.1	14.4
19.1	13.2	11	20.1	16.6
19.5	14.1	12.5	20.7	17.2
22.4	15.1	12.6	21.1	19.1
23.1	16.3	12.7	21.4	19.3
24.8	16.3	13.7	21.5	22.1
26.4	18.7	14	22.6	22.3
27.6	19.2	14	25.5	22.8



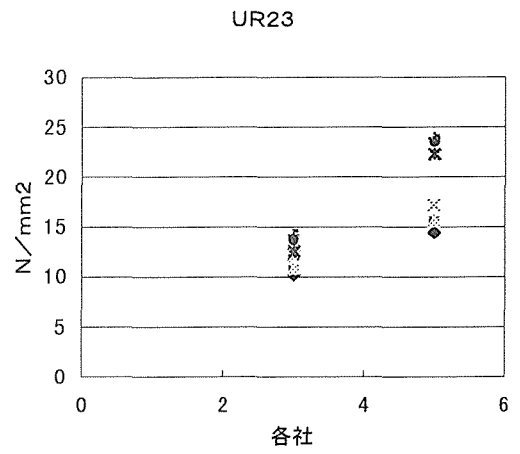
UF105				
1	2	3	4	5
6.4	5.5	5.9	16.3	9.4
6.9	7.0	8.4	17.6	11.0
6.9	7.0	8.8	19.6	11.3
11.0	7.7	9.1	19.9	11.8
11.2	8.8	9.3	20.6	12.2
13.8	9.1	9.4	22.5	13.0
14.0	9.3	10	22.7	14.0
14.3	15.0	10.1	23.1	16.3



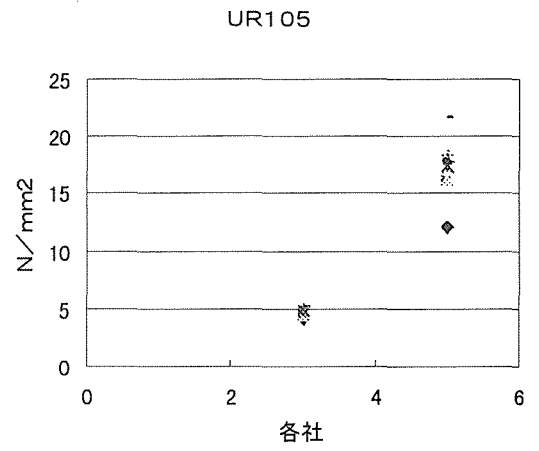
UF200				
1	2	3	4	5
5.1	2.3	4.3	11.6	8.9
5.6	3.2	6.2	12.6	9.6
5.9	3.5	6.3	13.1	10.3
8.1	4.2	6.7	13.3	10.8
11.9	4.8	6.7	13.5	11.3
13.8	5.7	6.7	14.2	11.9
13.8	5.9	7.4	14.5	12.4
14.0	7.4	7.6	15.2	12.7



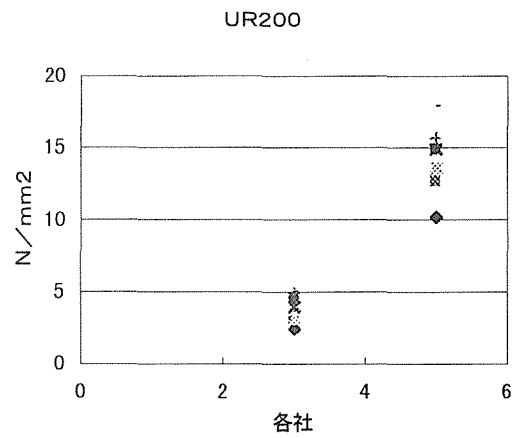
UR23				
1	2	3	4	5
		10.2		14.4
		10.5		15.4
		10.8		15.5
		12.1		17.2
		12.5		22.3
		13.7		23.5
		14.1		23.8
		14.5		24.0



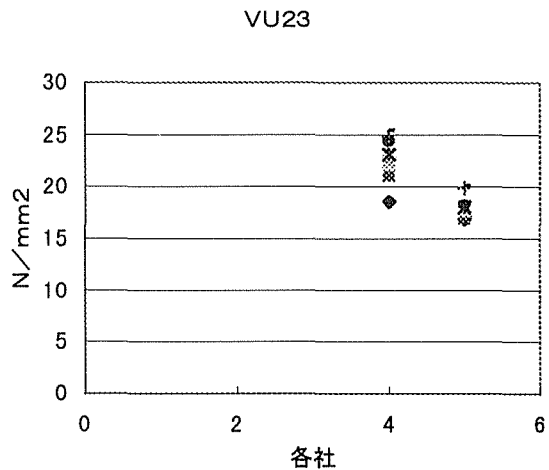
UR105				
1	2	3	4	5
		4.1		12.1
		4.4		16
		4.4		16
		4.6		17.4
		4.9		17.4
		4.9		17.7
		5		18.3
		5.1		21.6



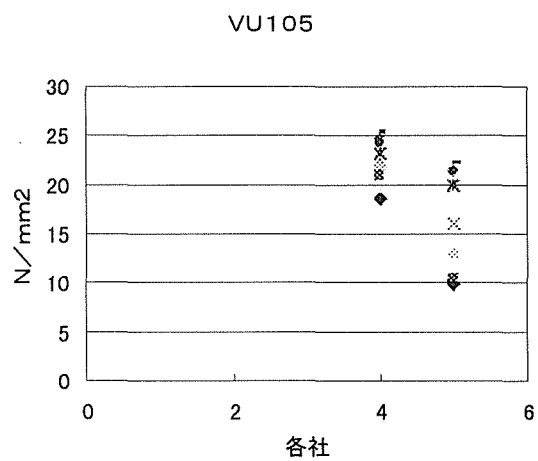
UR200				
1	2	3	4	5
		2.4		10.2
		3		12.7
		3.1		13.6
		3.9		13.6
		4		14.9
		4.5		14.9
		4.9		15.7
		5		17.9



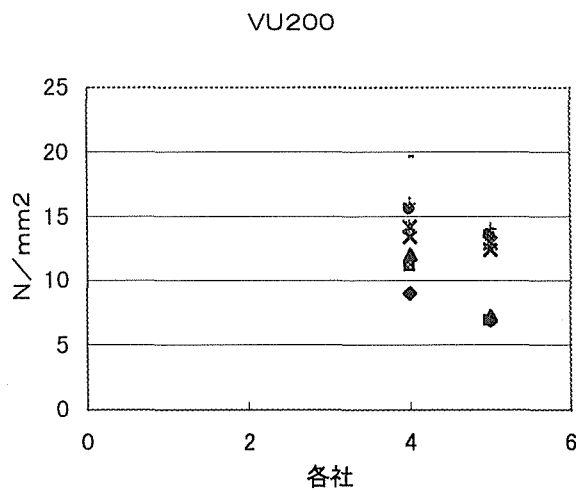
VU23				
1	2	3	4	5
			18.6	16.9
			21.0	16.9
			22.2	17.7
			22.4	18.0
			23.1	18.0
			24.4	18.2
			24.9	19.9
			25.4	20.1



VU105				
1	2	3	4	5
			18.6	9.9
			21.0	10.3
			22.2	13.2
			22.4	16.0
			23.1	19.9
			24.4	21.3
			24.9	21.5
			25.4	22.1



VU200				
1	2	3	4	5
			9.0	6.9
			11.2	6.9
			12.0	7.2
			13.4	12.4
			14.2	12.9
			15.6	13.5
			16.0	14.0
			19.6	14.0



4 耐クープ性能

4.1 緒言

接着剤のクリープ性能に関する試験法は試験のための規格試験は、J I SあるいはA S T Mに規定されているが（平成6年度報告参照）、規格試験としての実験の実用性、得られる特性値とその評価の難易等から、ASTM D4680-92「静的圧縮せん断による接着剤のクリープ試験法及び破壊時間測定試験法（木材／木材）：Creep and Time to Failure of Adhesives in Static Shear by Compression Loading (Wood-to-Wood)」の破壊時間測定法をわが国の状況に合わせて修正する方法が適当と判断し、試験に着手した（平成7年度報告参照）。

この試験法の特徴は、広い応力範囲で幾つかの応力レベルをとり、破壊時間との関係を求めることにあるが、応力レベルが低くなるとどうしても破壊が長時間に及んでしまう。例えば、図1に示すように使用した接着剤の中で最も破壊時間が短いと予想される酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤においてさえ、応力レベル10%では、1,000時間（約42日）もの試験時間を要し、標準試験法としては現実的ではないと考えられた。

そこで、スプリングによって荷重を負荷する試験装置はそのままに、ある現実的な一定負荷時間（720時間）内に応力レベル、環境温湿度の変化によって、破壊する試験片の割合がどのように変化するのかを調べ、その変化の差によって耐クープ性能を評価できないかを試みた。

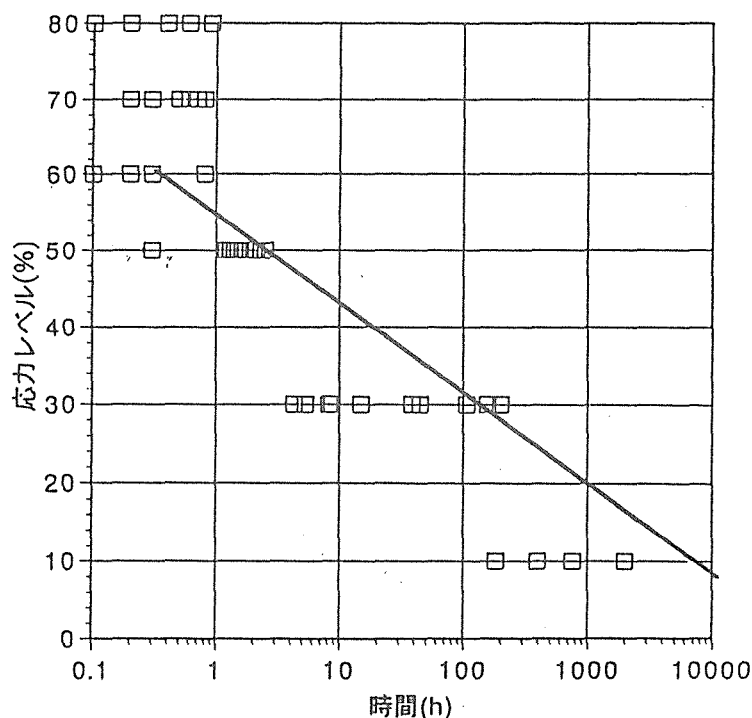


図1. 破壊時間—応力レベル図（PVA c）

4.2 実験方法

4.2.1 供試接着剤

レゾルシノール樹脂接着剤 (RF) : フェノライト6000

水性高分子イソシアネート接着剤 : KR7800/AJ-1

(架橋剤3、5、10、15部)

酢酸ビニル樹脂エマルジョン接着剤 (PVAc) : コニシCH-18

変性酢酸ビニル樹脂硬化型エマルジョン接着剤 (M-PVAc)

マルチボンド900、マルチボンド940RL (測定中)

4.2.2 接着条件

塗布量 : 250~300g/m²

閉鎖堆積時間 : 30min

圧縮 : 15kgf/cm²、24hr

養生 : 20°C、65%RH、1 week

4.2.3 試験片

被着材にマカンバ (12×22×1・, MC12%) の板材を用い、2枚合わせの試験体を常法により作製し、JISのいす型ブロックせん断試験片を作製した。試験片個数は1条件10片とした。

4.2.4 クリープ試験

・負荷方法と試験装置

クリープ試験装置には、ブロックせん断型治具 (ASTM D4680) (図2) を用い、万能試験機により所定の荷重を負荷し、スプリングを介してその荷重を維持した。

・応力レベル

常態ブロックせん断試験の平均接着強さの80~50%とした。

なお、応力レベルを求めるために1接着剤につき原則的に20片の試験片を20°C、65%RHで調湿後、常態せん断試験を行った。

・荷重期間

720時間とし、その間にクリープ破壊する試験片の数をカウントし、同時に破壊時間、木破率を記録した。

・温湿度条件

20°C、65%RH

4.3 結果及び考察

試験結果を表1~7に示した。これらには、各応力レベル下での個々の試験片の破壊個数と木破率を示した。また、付表1-1、2には応力レベルを決めるために実施した常態ブロックせん断試験の結果を参考のために示した。なお、常態ブロックせん断試験の結果、接着不良と思われる試験片を含んだ2枚合わせの試験体はすべて取り除き試験を行った。

RF (表1) についてみると、応力レベル95、90%の時にクリープ破壊した試験片が認められるが、これらは、かなり高い木破率を示しており、被着材の強度

のばらつきによるものと思われる。また、付表1-1の標準偏差もこのことを裏付けている。応力レベル80、70%では720時間の負荷時間内でクリープ破壊する試験片はなく、即ち耐クリープ性に優れた実績を持つRFには全くクリープ破壊が生じないことを示している。

API/架橋剤15部(表2)についてみると、応力レベル80~50%のそれぞれで720時間の負荷時間内でクリープ破壊する試験片は認められなかった。

PVAc(表3)についてみると、30%という低い応力レベルでも全試験片がクリープ破壊を生じており、耐クリープ性に欠ける接着剤では30%という極めて低い応力レベルでも短期間の内にクリープ破壊が生じることを示している。

M-PVAc(表4)についてみると、クリープ破壊した試験片は、応力レベル80%で6片、70%で4片、60%で3片、50%で1片である。応力レベル70%以下でクリープ破壊した試験片についても、その木破率は全てゼロであり、接着剤の凝集力がクリープに耐えられないことを示している。

次にAPIの架橋剤添加量を変えて比較を行った。APIは、熱可塑性の水性ベースポリマーに架橋剤を添加して架橋構造を形成させたハイブリッドの接着剤であり架橋剤の添加量によって架橋密度が変わるため興味ある結果を示すと考えられる。一般に、構造用として用いられるものについては15部以上の架橋剤添加量が推奨されている。

API/架橋剤10部(表5)についてみると、応力レベル80、70、60%でクリープ破壊した試験片が認められる。応力レベル80%でクリープ破壊した試験片は、かなり高い木破率を示していることから付表1-2を見てもわかるように、被着材強度のばらつきによるものと思われる。しかし、応力レベル70、60%でクリープ破壊した試験片は、各1片であるが、これらは木破率がゼロであり明らかに接着層でクリープ破壊したものである。

API/架橋剤5部(表6)についてみると、まず、API/架橋剤15部では全く破壊の認められなかった応力レベル80、70%において大半の試験片がクリープ破壊を生じており、応力レベル50%についても10片のうち3片が破壊しており、そのいずれも木破率はゼロである。これらは明らかに接着層でクリープ破壊したものであり、この程度の架橋剤添加では耐クリープ性に欠けることを示している。

API/架橋剤3部(表7)についてみると、この傾向はさらに明確になり応力レベル50%でも1片を除き破壊しており、破壊時間も最長のもので約80時間である。

このように、耐クリープに優れた実績を持つRF、耐クリープ性に欠けるPVAc及びM-PVAc、さらには架橋剤の添加量によって耐クリープ性が変化するAPIをこの方法はその耐クリープ性に応じてよく区分けしている。しかも、比較的短期の720時間(1月)の荷重期間で可能である。今回の試験雰囲気は20℃、65%RHの標準状態であるが、より高い雰囲気温度あるいは雰囲気湿度を採用すればさらに容易に耐クリープ性を評価できるものと思われる。

図3~9にこれらの状況を図示した。このような観点から架橋剤15部、5部及び3部のAPI、PVAcをみるとそれぞれのクリープに対する抵抗性が現れて

おり、架橋剤15部のAPIでは、RFと同様に720時間以内に破壊する試験片がなく、他の3つのものについてみると、720時間以内に試験片10片中10片または9片破壊する応力レベルは、PVAcでは30%、架橋剤3部のAPIでは70%、架橋剤5部のAPIでは80%と比較的明確に差が生じている。ここで、注目すべきは極めて耐クリープ性に優れたRFの場合でも、90%以上の応力レベルでは、被着材強度のばらつきにより負荷後すぐに破壊するものが生じるため、試験としてはこれ以下の適当な応力レベルを取る必要があり、そのレベルとしては80%程度が適当のように考えられる(図3)。

図10、11は、スプリング負荷法の荷重保持性能を見たものである。すなわち、RFとAPI/架橋剤3部の試験片に破壊荷重の80%の応力を負荷した時の経過である。RFについて見ると(図10)、最初の5時間で荷重が1000kgf/cm²から約980kgf/cm²に低下し、その後約150時間にわたり約950kgf/cm²まで低下した。しかし、その後はその値を保持している。応力レベルに換算すると設定レベルの80%から75%と約5%の低下である。この程度の応力緩和は・を維持している。応力レベルに換算すると80%から約75%に低下したが、応力緩和は5%と誤差の範囲内とみてよからう。

API/架橋剤3部については(図11)、試験後約24分までほとんど荷重に変化が見られず、その後、急激な荷重の減少が認められる。試験後24分付近での急激な荷重の減少は、試験片のクリープ破壊によるもので、試験中の応力緩和はほとんど見られない。これは、クリープ破壊する時間が短いため応力緩和がほとんどおこらなかったと考えられる。

以上の結果より、このジグによる方法はスプリングを用いることによってデッド荷重では実現不可能な荷重レベルを設定でき、720時間といった従来よりかなり短期間の荷重期間でも負荷応力を適当に選ぶことによって耐クリープ性の判断が可能であることが示唆された。また、今回の実験では環境条件として20℃/65%RHの標準条件のみおこなったが、さらに厳しい過酷な温湿度条件を設定すれば、これらの挙動はさらに明確に現れてくることから短期間で容易な試験法として十分検討に値するものと考えられる。

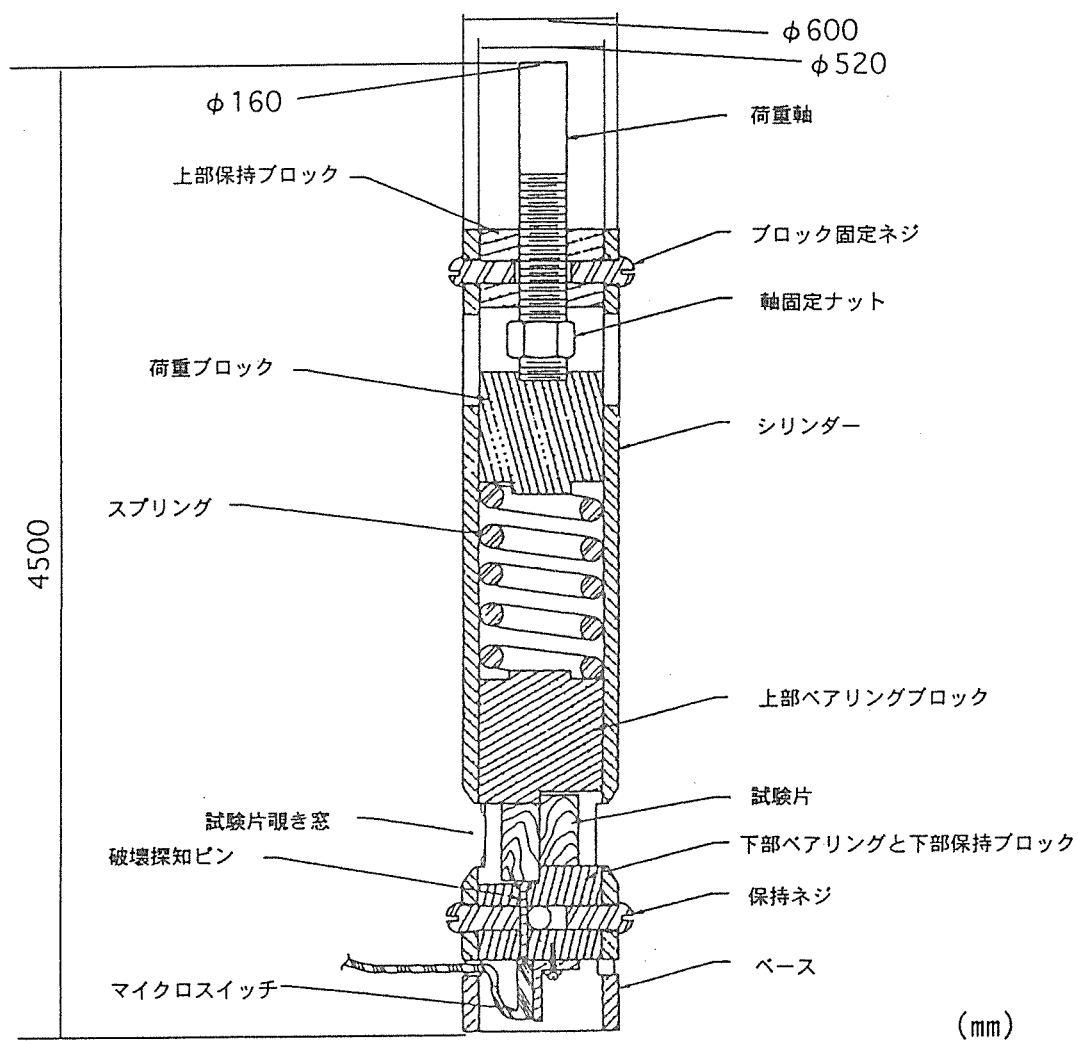


図 2. スプリング式クリープ試験ジグ (ASTM D4680)

表1. 720時間クリープ試験結果 (RF)

NO.	応力レベル95%		応力レベル90%		応力レベル80%		応力レベル70%	
	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率
1	5.8	90	0	80	破壊せず		破壊せず	
2	595.5	70	破壊せず		破壊せず		破壊せず	
3	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
4	0.2	30	破壊せず		破壊せず		破壊せず	
5	破壊せず		2.0	70	破壊せず		破壊せず	
6	破壊せず		30.1	80	破壊せず		破壊せず	
7	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
8	373.3	80	破壊せず		破壊せず		破壊せず	
9	29.2	30	破壊せず		破壊せず		破壊せず	
10	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	

*単位は破壊時間：時間、木破率：%

表2. 720時間クリープ試験結果 (API/15部)

NO.	応力レベル80%		応力レベル70%		応力レベル60%		応力レベル50%	
	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率
1	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
2	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
3	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
4	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
5	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
6	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
7	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
8	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
9	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
10	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	

*単位は破壊時間：時間、木破率：%

表3. 720時間クリープ試験結果 (PVAc)

NO.	応力レベル70%		応力レベル50%		応力レベル30%		応力レベル10%	
	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率
1	0.7	0	2.1	0	156.5	0	181.7	0
2	0.6	0	0.3	0	105.5	0	破壊せず	
3	0.8	0	1.5	0	8.2	0	破壊せず	
4	0.2	0	2.5	20	44.5	0	破壊せず	
5	0.2	0	1.2	0	4.3	0	破壊せず	
6	0.3	10	2.0	10	8.7	5	破壊せず	
7	0.5	5	1.3	10	14.8	0	破壊せず	
8	0.5	5	1.7	10	38.4	0	破壊せず	
9	0.2	0	1.4	0	5.3	0	破壊せず	
10	0.3	5	1.4	0	200.3	0	394.8	0

*単位は破壊時間：時間、木破率：%

表4. 720時間クリープ試験結果 (M-PVAc/マルチ900)

NO.	応力レベル80%		応力レベル70%		応力レベル60%		応力レベル50%	
	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率
1	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
2	283.3	30	破壊せず		破壊せず		破壊せず	
3	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
4	0.3	0	148.8	0	破壊せず		244.8	0
5	88.8	0	591.8	0	569.2	0	破壊せず	
6	2.8	20	617.1	0	破壊せず		破壊せず	
7	293.3	0	破壊せず		破壊せず		破壊せず	
8	破壊せず		破壊せず		100.4	0	破壊せず	
9	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
10	2.8	0	677.3	0	633.3	0	破壊せず	

*単位は破壊時間：時間、木破率：%

表5. 720時間クリーブ試験結果 (A P I / 10部)

NO.	応力レベル80%		応力レベル70%		応力レベル60%		応力レベル50%	
	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率
1	89.8	30	破壊せず		434.0	0	破壊せず	
2	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
3	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
4	572.3	90	471.9	0	破壊せず		破壊せず	
5	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
6	60.7	100	破壊せず		破壊せず		破壊せず	
7	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
8	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
9	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	
10	破壊せず		破壊せず		破壊せず		破壊せず	

*単位は破壊時間：時間、木破率：%

表6. 720時間クリーブ試験結果 (A P I / 5部)

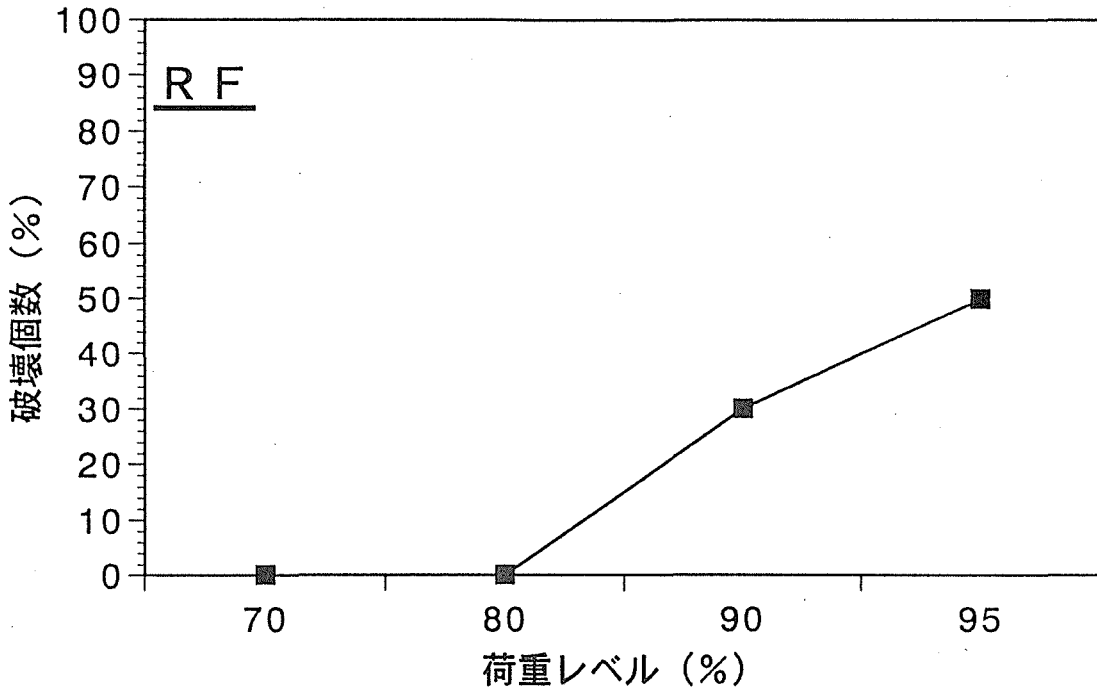
NO.	応力レベル90%		応力レベル80%		応力レベル70%		応力レベル50%	
	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率
1	14.5	20	0.1	30	10.5	0	97.0	0
2	57.2	30	49.0	0	77.6	0	破壊せず	
3	27.7	50	43.8	30	5.8	10	破壊せず	
4	0.3	50	339.1	10	44.4	10	8.9	0
5	7.8	30	8.0	10	198.0	0	7.8	0
6	破壊せず		42.2	0	破壊せず		破壊せず	
7	81.3	50	破壊せず		破壊せず		破壊せず	
8	618.5	10	18.4	0	56.3	0	破壊せず	
9	0.5	10	341.1	0	14.1	10	破壊せず	
10	破壊せず		1.1	30	3.2	0	破壊せず	

*単位は破壊時間：時間、木破率：%

表7. 720時間クリーブ試験結果 (A P I / 3部)

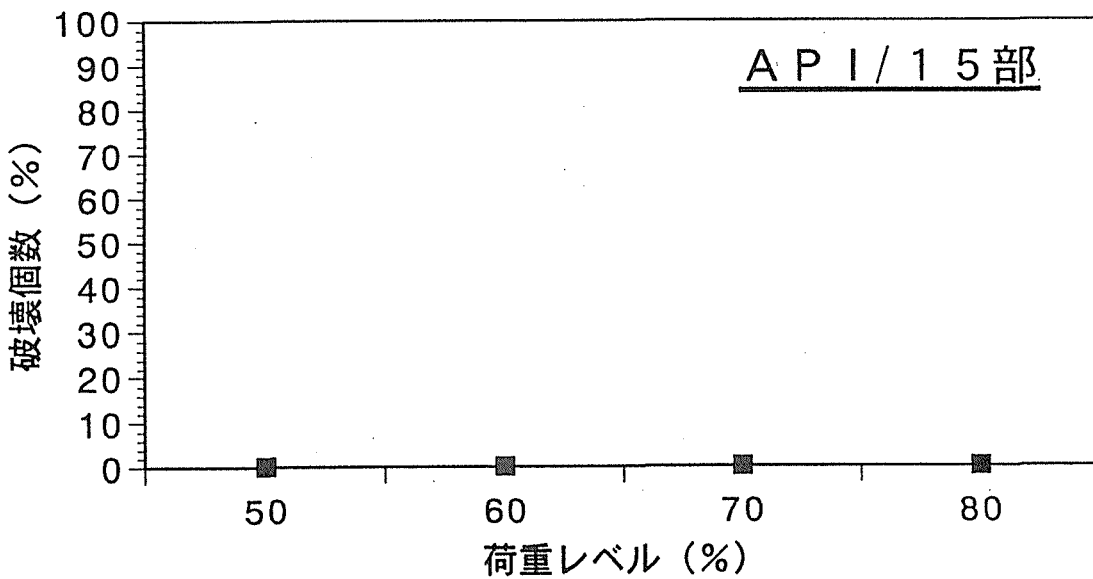
NO.	応力レベル90%		応力レベル80%		応力レベル70%		応力レベル50%	
	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率	破壊時間	木破率
1	0.7	0	0	10	3.1	0	8.0	10
2	0	10	0	10	3.0	10	5.8	0
3	0	0	0	0	6.9	0	1.1	10
4	0	30	0	0	0	0	3.2	0
5	0	10	0	10	2.8	0	13.0	20
6	0	30	0	0	1.8	30	破壊せず	
7	0	10	59.1	0	0.8	10	2.9	10
8	0.1	40	0.2	30	0.4	50	0	30
9	0	20	3.8	40	3.5	0	1.6	30
10	0.3	10	4.1	0	7.4	0	79.8	0

*単位は破壊時間：時間、木破率：%



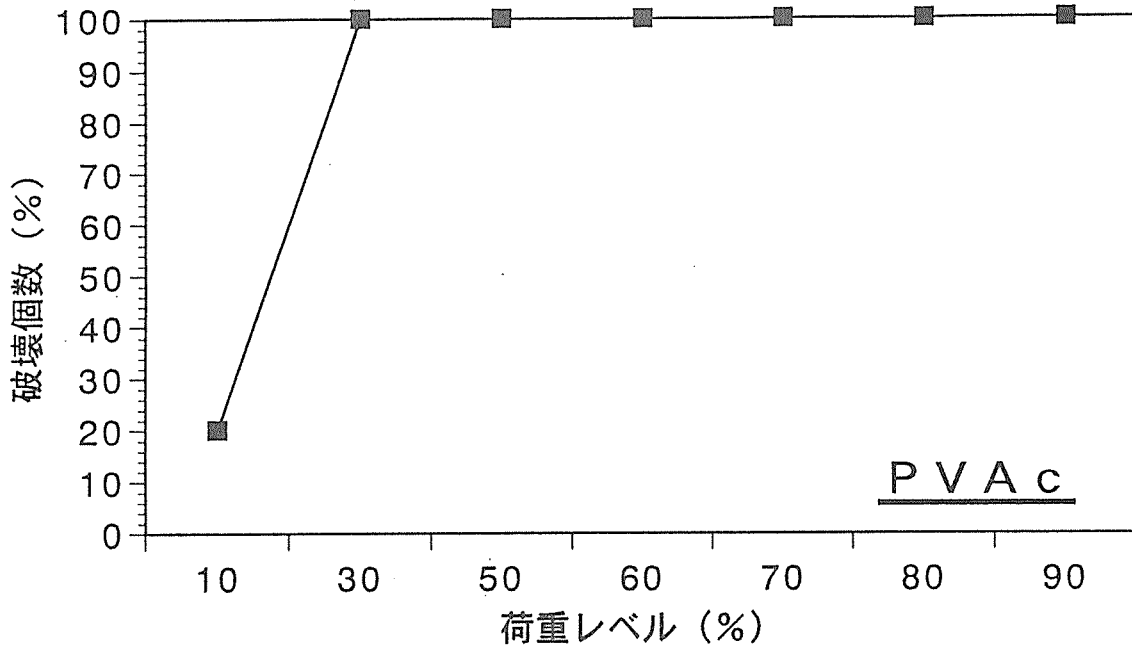
* 荷重レベル：平均破壊荷重に対する比

図 3. 720時間クリープ試験における破壊試験片個数 (R F)



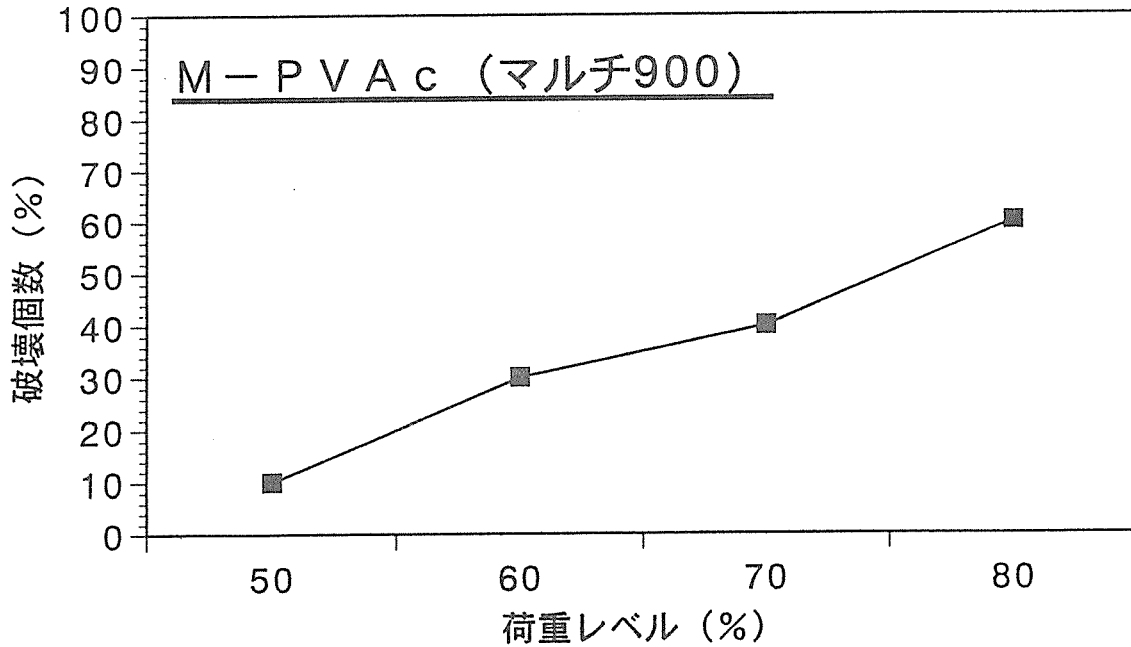
* 荷重レベル：平均破壊荷重に対する比

図 4. 720時間クリープ試験における破壊試験片個数 (A P I / 15部)



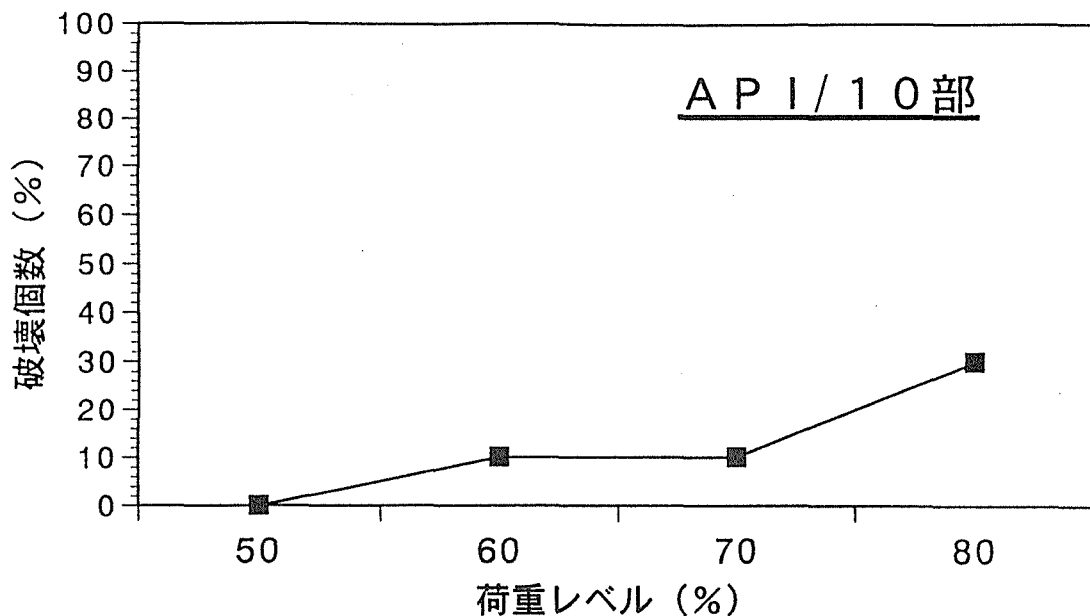
* 荷重レベル：平均破壊荷重に対する比

図5. 720時間クリープ試験における破壊試験片個数 (PVAc)



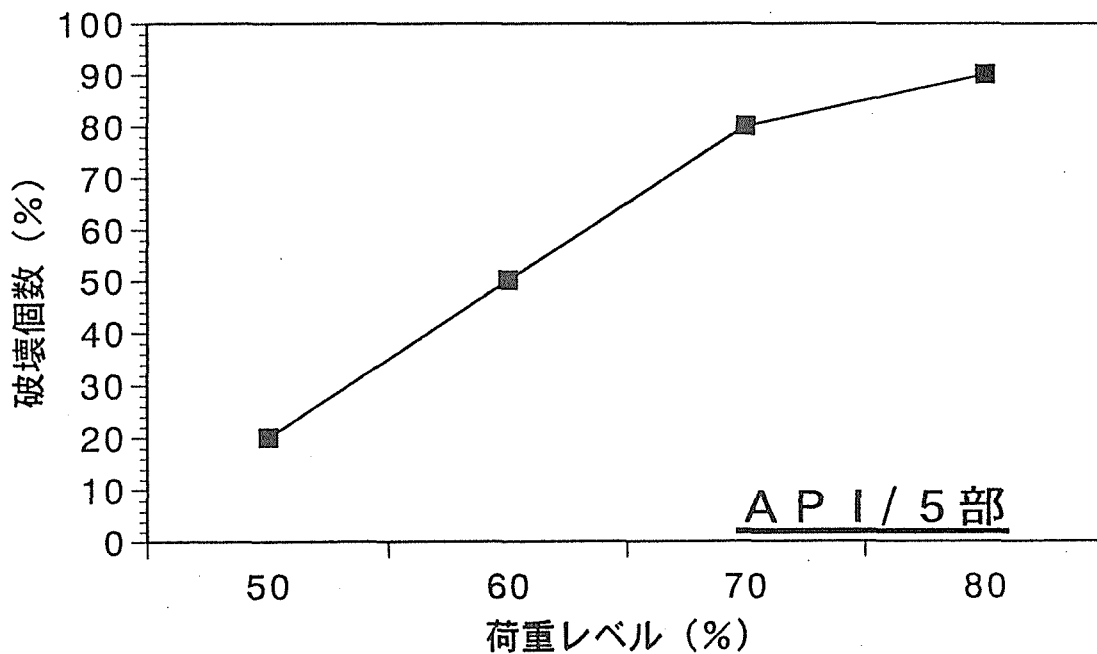
* 荷重レベル：平均破壊荷重に対する比

図6. 720時間クリープ試験における破壊試験片個数
(M-PVAc/マルチボンド900)



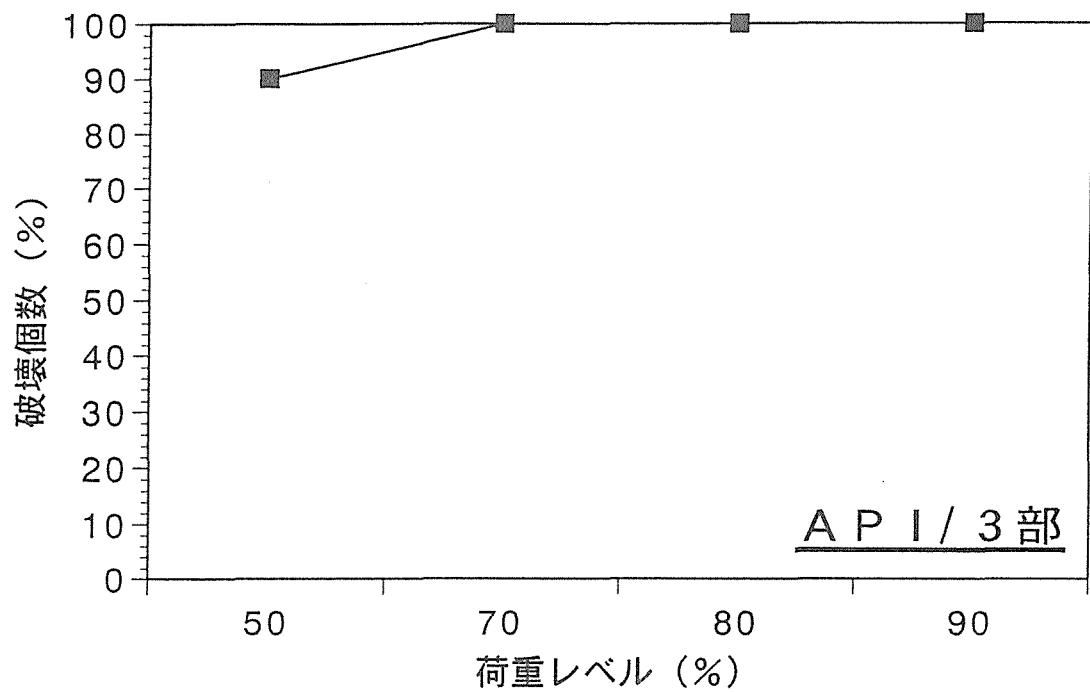
* 荷重レベル：平均荷重に対する比

図7. 720時間クリープ試験における破壊試験片個数 (API/10部)



* 荷重レベル：平均破壊荷重に対する比

図8. 720時間クリープ試験における破壊試験片個数 (API/5部)



* 荷重レベル：平均破壊荷重に対する比

図9. 720時間クリープ試験における破壊試験片個数 (API/3部)

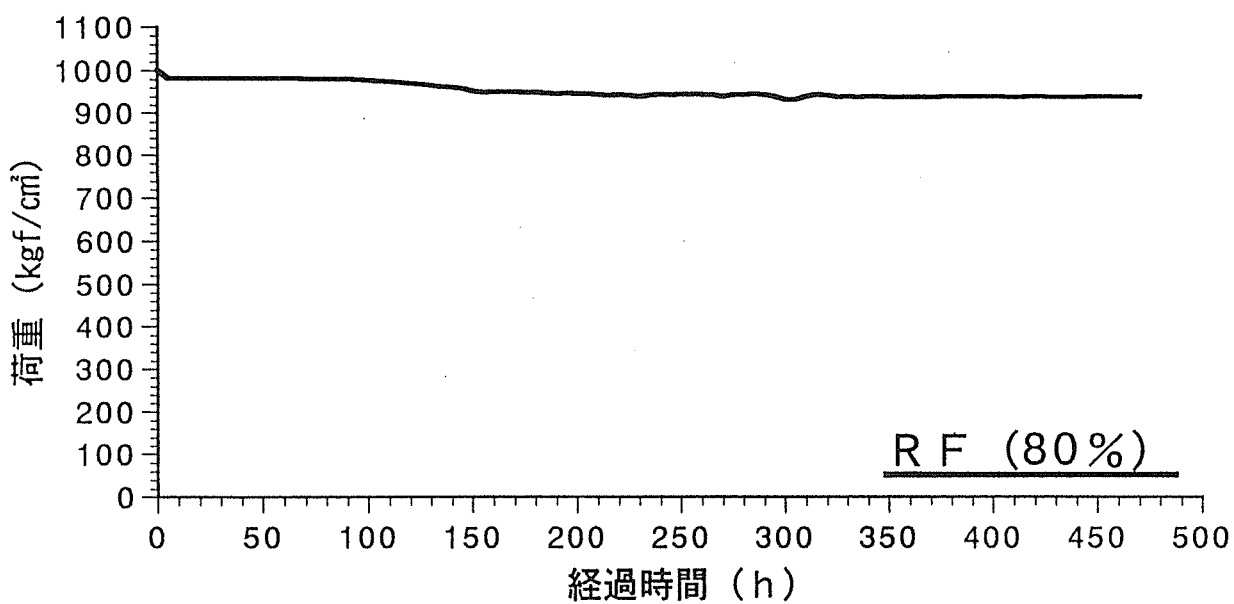


図10. RF (応力レベル80%) における応力緩和

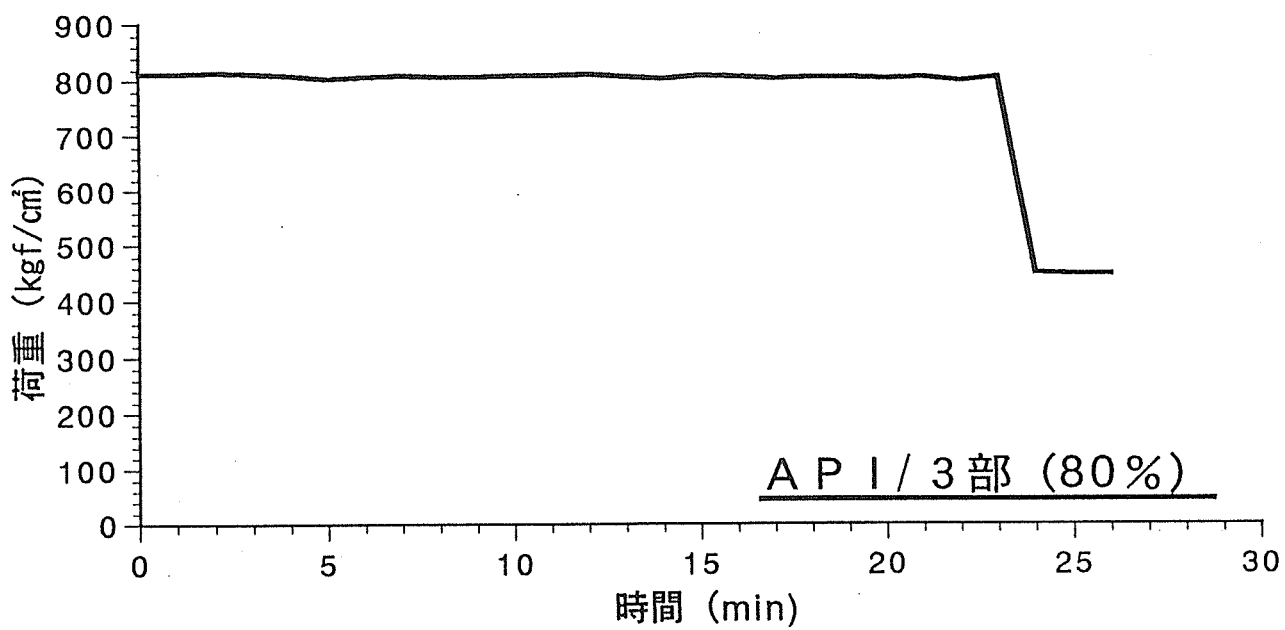


図11. API/架橋剤3部 (応力レベル80%) における応力緩和

付表1-1.常態ブロックせん断試験結果

接着剤 NO.	RF		API (15部)		PVAc		M-PVAc (マルチ900)			
	比重	接着強さ kgf/cm ²	木破率 %	比重	接着強さ kgf/cm ²	木破率 %	比重	接着強さ kgf/cm ²	木破率 %	
1	0.71	198.4	100	0.73	185.6	50	0.76	227.2	185.6	100
2	0.67	169.6	100	0.72	176.0	90	0.76	185.6	192.0	100
3	0.82	240.0	50	0.74	158.4	90	0.72	190.4	177.6	100
4	0.79	217.6	100	0.77	172.8	100	0.81	172.8	177.6	100
5	0.78	204.8	50	0.72	169.6	100	0.72	214.4	176.0	100
6	0.67	198.8	20	0.73	155.2	90	0.71	228.8	172.8	100
7	0.75	222.4	90	0.69	155.2	100	*0.77	*121.6	169.6	100
8	0.73	224.0	40	0.71	164.8	90	*0.67	*124.8	188.8	100
9	0.73	136.0	90	0.74	176.0	100	*0.79	*64	160.0	100
10	0.75	176.0	50	0.76	174.4	100	*0.79	*99.2	169.6	100
11	0.80	195.2	20	0.68	164.8	100	0.77	244.5	155.2	100
12	0.80	219.2	80	0.71	145.6	100	0.68	198.7	177.6	100
13	0.73	206.4	10	0.78	153.6	50	0.73	188.8	177.6	100
14	0.73	193.6	100	0.76	153.6	100	0.77	217.6	192.0	100
15	0.77	216.0	100	0.76	155.2	100	0.74	177.6	184.0	100
16	0.77	200.0	100	0.71	153.6	80	0.58	190.4	174.4	100
17	0.83	264.0	80	0.72	158.4	80	0.76	233.6	168.0	100
18	0.83	246.4	10	0.73	169.6	100	0.75	203.2	190.4	100
19	0.80	211.2	90	0.73	145.6	70	0.80	201.6	180.8	100
20	0.77	208.0	0	0.75	163.2	80	0.75	201.6	190.4	100
21							0.78	185.6		
22							0.73	201.6		
23							0.72	222.4		
24							0.80	228.8		
25							0.69	192.0		
26							0.67	219.2		
27							0.80	230.4		
28							0.76	164.8		
29							0.66	225.6		
30							0.76	169.6		
平均	0.76	207.4	64	0.73	162.6	89	0.75	190.9	178.0	100
標準偏差	0.046	27.8	36	0.03	10.9	16	0.03	41.79	10.4	0
平均**							0.74	204.5		
標準偏差							0.052	22.1		

* 接着不良と見られる試験片

** 接着不良と見られる試験片を除いて平均した値

付表1-2. 常態ブロックせん断試験結果

接着剤 N.O.	API (10部)			API (5部)			API (3部)		
	比重	接着強さ kgf/cm ²	木破率 %	比重	接着強さ kgf/cm ²	木破率 %	比重	接着強さ kgf/cm ²	木破率 %
1	0.73	195.2	100	*0.71	*65.6	*40	0.76	220.8	50
2	0.75	192.0	100	*0.74	*36	*10	0.77	156.8	70
3	0.70	153.6	40	0.85	272.0	100	0.77	233.6	50
4	0.73	169.6	30	0.83	257.6	100	0.79	169.6	0
5	0.79	230.4	80	0.69	179.2	100	0.76	124.8	50
6	0.80	185.6	20	0.71	185.6	100	0.76	209.6	10
7	0.71	188.8	50	0.78	147.2	70	*0.79	*121.6	*30
8	0.70	211.2	100	0.78	252.8	100	*0.85	*102.4	*0
9	0.69	176.0	100	*0.86	*49.6	*0	0.74	153.6	20
10	0.71	153.6	100	*0.84	*30.4	*10	0.75	116.8	10
11	0.71	169.6	100	0.69	225.6	100	0.77	172.8	50
12	0.70	182.4	100	0.70	227.2	100	0.74	169.6	50
13	0.72	166.4	90	0.75	209.6	20	*0.76	*102.4	*30
14	0.74	196.8	90	0.74	160.0	100	*0.77	*83.2	*10
15	0.69	204.8	90	0.76	265.6	100	0.80	184.0	20
16	0.69	206.4	80	0.77	240.0	100	0.78	233.6	70
17	0.80	208.0	70	0.72	195.2	70	0.83	172.8	50
18	0.77	187.2	80	0.72	256.0	80	0.75	230.4	80
19	0.78	211.2	100	0.80	262.4	60	0.70	198.4	80
20	0.80	216.0	90	0.72	163.2	50	0.69	225.6	80
平均	0.74	190.2	81	0.76	184.0	71	0.77	169.1	41
標準偏差	0.04	21.1	25	0.05	80.6	36	0.04	48.3	27
平均**				0.75	218.7	84	0.76	185.8	46
標準偏差				0.05	42.0	24	0.03	37.7	27

* 接着不良と見られる試験片

** 接着不良と見られる試験片を除いて平均した値

5 フェノール・レゾルシノール樹脂接着剤の分析方法

【報告の要約】

フェノール・レゾルシノール樹脂には様々な組成のものがあり得るが、ユーザーはフェノール（P）：レゾルシノール（R）の比率さえも知らずに使用している。この報告では市販樹脂のP/Rモル比と数平均分子量、および未反応フェノールの測定方法について検討した結果を報告する。P/Rモル比および数平均分子量の測定では、アセチル化樹脂の H^1 -NMR吸収強度から計算する方法がほぼ正確な結果を与える。未反応のフェノールは微酸性水に可溶の部分をHPLCによって分析することにより測定できる。接着耐久性試験で優れた値を示した市販樹脂（P/Rモル比0.65）の分析結果では、全フェノール量の58%が遊離（未反応）の形で検出され、改善の余地があることが分かった。（キーワード：P/Rモル比、数平均分子量、未反応フェノール量、未反応レゾルシノール量）

【はじめに】

フェノール・レゾルシノール・ホルムアルデヒド樹脂（以後PRFと略称）は接着耐久性に関する信頼を獲得し、構造用接着剤として標準となる位置を占めている。しかし、このPRFには様々な組成のものが存在し得るが、その組成についての規格は定められていない。これはPRFの組成と接着性能の間の関係についての明確な知見が乏しいためである。今後この組成と接着性能の間の関係および合成法と生成樹脂の組成の間の関係についての研究が望まれるが、それはさておき、現状ではユーザーはメーカーから購入した樹脂のP/Rモル比すら知ることなく使用している。そこで、市販樹脂のP/Rモル比と数平均分子量の測定方法を検討することにした。また、PRFは未反応フェノールを含有するが、このフェノールはPRFの硬化条件下では硬化反応に入れず遊離の形で樹脂中に残存すると考えられる。未反応フェノールは無駄になるばかりでなく、毒性物質であるので存在量が少ないことが望ましい。そこでこの未反応フェノール量の測定方法も検討した。なお、未反応レゾルシノールは樹脂の硬化反応に入るので問題はないが、未反応フェノール量の測定において共存物質となるので併せて検討した。

5.1 樹脂のP/Rモル比および数平均分子量の測定方法

5.1.1 H^1 -NMR吸収強度からの計算方法

R. Anderson らの H^1 -NMR吸収強度からPRF樹脂のP：R：Fモル比を計算する方法¹⁾およびJ. C. Woodbrey らの H^1 -NMR吸収強度からフェノール樹脂の数平均分子量等を計算する方法²⁾を基に、実験操作に関わる補正を取り入れた計算式を誘導した。

(1) アセチル化樹脂の H^1 -NMR 吸収強度からのモル比の計算

樹脂をアセチル化して H^1 -NMR 吸収強度を測定することにより P / R モル比および数平均分子量を計算することが可能であるが、アセチル化時に乾燥樹脂を用いる必要がある。この樹脂の乾燥において揮発する成分（未反応フェノール等）がある。したがって、その補正を行う必要があるが、それについては後述するとして、先ずアセチル化された樹脂についてのモル比を求める計算式を示す。ここで、以下の記号を定義する。

A_1 : Ar-H (芳香核水素) の H^1 -NMR 吸収強度

A_2 : Ar-CH₂OCH₂OAc の H^1 -NMR 吸収強度

A_3 : Ar-CH₂OAc の H^1 -NMR 吸収強度

A_4 : Ar-CH₂OCH₂OAc および (Ar-CH₂)₂O の H^1 -NMR 吸収強度の和

A_5 : Ar-CH₂-Ar の H^1 -NMR 吸収強度

A_6 : Ar-OAc (アセチル基水素) の H^1 -NMR 吸収強度

A_7 : Ar-CH₂OAc および Ar-CH₂OCH₂OAc の H^1 -NMR 吸収強度の和

いま、1モルのレゾルシノールに対して x モルのフェノールと y モルのホルムアルデヒドを用いて樹脂を合成するとすると、次の式が成立する。

$$\frac{\text{反応前の原料 (P,R,F) 中の水素量}}{\text{アセチル樹脂中の Ar-OAc のアセチル基水素量}} = \frac{A_1 + A_2 + 3(A_3 + A_4)/2 + 2A_5 + A_6/3}{A_6}$$

$$\frac{6 + 6x + 2y}{6 + 3x} = \text{---} \quad (1)$$

$$\frac{\text{樹脂中のホルムアルデヒド由来水素量}}{\text{反応前の原料中の芳香核水素量}} = \frac{A_2 + A_3 + A_4 + A_5}{A_1 + (A_3 + A_4)/2 + A_5}$$

$$\frac{2y}{4 + 5x} = \text{---} \quad (2)$$

したがって、アセチル化樹脂の H^1 -NMR スペクトルから $A_1 \sim A_6$ を求めて方程式を解けば x および y が求められる。すなわち、アセチル化された樹脂についての p : R : F の比率が求められる。なお、各水素のケミカルシフトは表 1 に示すとおりであるが、Ar-OAc と Ar-CH₂OAc および Ar-CH₂OCH₂OAc のケミカルシフトは近接してオーバーラップするので A_6 は直接には求められない。しかし、Ar-CH₂OCH₂OAc が存在しない試料については $A_6 = (\text{Ar-OAc と Ar-CH}_2\text{OAc に相当する部分の積分吸収強度}) - 3(A_2 + A_3)/2$ として求めることができる。

表 1. アセチル化樹脂の各水素のケミカルシフト

Ar- <u>H</u>	7.40-6.58
Ar-CH ₂ O <u>CH</u> ₂ OAc	5.28-5.17
Ar- <u>CH</u> ₂ OAc	5.10-4.90
Ar- <u>CH</u> ₂ OCH ₂ OAc および (Ar- <u>CH</u> ₂) ₂ O	4.63-4.48, 4.55-4.27
Ar- <u>CH</u> ₂ -Ar	4.03-3.40
Ar-O <u>Ac</u>	2.33-2.25, 2.18-2.13
Ar-CH ₂ O <u>Ac</u> および Ar-CH ₂ OCH ₂ O <u>Ac</u>	2.07-1.80

次に、アセチル化の前段階である乾燥過程で揮発する成分についての補正を考える。

乾燥には凍結乾燥などいろいろあるが、揮発する成分を簡便に捕集するにはロータリーエバポレータを用いるのがベストである。但し、冷却凝縮に完全を期する必要がある。ロータリーエバポレータで捕集した凝縮水中にはフェノールとホルムアルデヒドが存在する可能性があるが、フェノールは HPLC あるいはより簡便に紫外線分光光度計を用いて定量することができる。ホルムアルデヒドはアセチルアセトン法（比色法）あるいはヒドロキシルアミン法によって定量できる。実際には遊離のホルムアルデヒドやヘミホルマール等揮発の可能性があるホルムアルデヒドを含む P R F はほとんどないので、凝縮水にはフェノールのみが含まれる。

いま、十分に乾燥された樹脂の重量を W g、定量されたフェノール量を C モルとする。

W g の樹脂が B モルのレゾルシノールと xB モルのフェノールおよび yB モルのホルムアルデヒドから形成されたとする。計算のために次の量を定義すると、

R_{HMAc} : 芳香核 1 個当たりの -CH₂ OAc 基の数

R_{MB} : 芳香核 1 個当たりの -CH₂- (メチレン橋かけ) の数

以下の式が成立する。

$$R_{HMAc} = \frac{3A_3(2+x)}{2A_6(1+x)} \quad (3)$$

$$R_{MB} = \frac{3A_5(2+x)}{2A_6(1+x)} \quad (4)$$

$$B = \frac{W}{110 + 94x + 30R_{HMAc}(1+x) + 12R_{MB}(1+x)} \quad (5)$$

R : P : F = B : xB : yB であるから、乾燥時に逃げたフェノール（凝縮水中のフェノール）の量 C モルを補正する式として、

$$R : P : F = B : (xB + C) : yB \quad (6)$$

が得られる。したがって、(5)式により B を計算し、先に得られた x および y の値を用いて(6)式により計算すれば補正されたモル比が得られる。

(2) アセチル化樹脂の H¹-NMR 吸収強度からの数平均分子量の計算

アセチル化された樹脂の数平均分子量を計算するために次の量を定義する。

R_A : 芳香核 1 個当たりの芳香核水素の数

R_{AM} : 芳香核 1 個当たりのメチロール基の数

R_{EB} : 芳香核 1 個当たりのジベンジルエーテル橋かけの数

R_{MB} : 芳香核 1 個当たりのメチレン橋かけの数

n : 樹脂 1 分子当たりの芳香核数

M_{nAc} : アセチル化樹脂の数平均分子量

これらとアセチル化樹脂の H¹-NMR 吸収強度の間には以下の関係が成立する。

$$R_A = \frac{3A_1(2+x)}{A_6(1+x)} \quad (7)$$

$$R_{AM} = \frac{3A_3(2+x)}{2A_6(1+x)} \quad (8)$$

$$R_{EB} = \frac{3(A_4 - A_2)(2+x)}{4A_6(1+x)} \quad (9)$$

$$R_{MB} = \frac{3A_5(2+x)}{2A_6(1+x)} \quad (10)$$

$$n = \frac{1/(1 - R_{EB} - R_{MB})}{190 + 131x} \quad (11)$$

$$M_{nAc} = n \left(\frac{190 + 131x}{1+x} + R_A + 73R_{AM} + 44R_{EB} + 14R_{MB} \right) \quad (12)$$

但し、樹脂中にはヘミホルマール構造は無いとしている。

H¹-NMR 吸収強度から (7) ~ (9) 式の値を求め、(11) と (12) 式の計算を行えばアセチル化樹脂の数平均分子量が求められる。

次に、アセチル化の前段階の乾燥過程で揮発したフェノール（エバポレータの凝縮水中に移行したフェノール）の量を補正すると、z を乾燥樹脂中のフェノールとレゾルシノールの合計モル数に対する揮発フェノールモル数の比（揮発 P モル数 / 乾燥樹脂中 P モ

ル数 + 乾燥樹脂中Rモル数)) として以下の式が成立する。

$$R'_A = \frac{3A_1(2+x) + 5zA_6(1+x)}{A_6(1+x)(1+z)} \quad (13)$$

$$R'_{AM} = \frac{3A_3(2+x)}{2A_6(1+x)(1+z)} \quad (14)$$

$$R'_{EB} = \frac{3(A_4 - A_2)(2+x)}{4A_6(1+x)(1+z)} \quad (15)$$

$$R'_{MB} = \frac{3A_5(2+x)}{2A_6(1+x)(1+z)} \quad (16)$$

$$n' = \frac{1}{(1 - R'_{EB} - R'_{MB})} \quad (17)$$

$$M'_{nAc} = n' \left(\frac{190 + 131[x + z(1+x)]}{(1+x)(1+z)} + R'_A + 73R'_{AM} + 44R'_{EB} + 14R'_{MB} \right) \quad (18)$$

したがって、これらの計算を行えば補正された数平均分子量が求められる。なお、これはアセチル化樹脂としての平均分子量であるが、アセチル化前の樹脂の数平均分子量を計算するには次式を用いる。

$$M'_{nOH} = n' \left(\frac{106 + 89[x + z(1+x)]}{(1+x)(1+z)} + R_A + 31R_{AM} + 44R_{EB} + 14R'_{MB} \right) \quad (19)$$

5. 1. 2 H¹-NMR 吸収強度からの計算方法の実験による検証

P : R : F の仕込みモル比の分かっている P R F 樹脂 (実験室で合成した樹脂) を用いて H¹-NMR 吸収強度からの計算方法を検証した。

(1) 樹脂の合成

フェノール 0.67 モル、ホルムアルデヒド 1.33 モル (37%ホルムアルデヒド水溶液を使用)、水酸化ナトリウム 0.065 モル (30%水溶液を使用) をフラスコに仕込み、常温から 1 時間かけて 95℃まで昇温し、95℃で 30 分間反応を行った。冷却後レゾルシノール 1.0 モルを加え、30℃で 24 時間反応させた。これを分析に供した。

(2) 樹脂の乾燥

(1) で合成した樹脂 30 g を重量を測定したエバポレータ用 300 ml なす型フラスコにとり、水流ポンプで減圧下、水浴温度 40℃、環流冷却水温度 0℃のロータリーエバポレー

夕で濃縮乾燥した。約 15 時間の乾燥で恒量となったので、これより乾燥樹脂の重量 (20.45 g) を求めた。エバポレータの凝縮水を一定量に fill up し、一部をとって HPLC、UV 分光光度計およびアセチルアセトン法により分析した。ホルムアルデヒドは検出されなかったが、未反応フェノールが検出され、UV 吸光度により定量された (凝縮水全体中に 0.00425 mol)。

(3) 乾燥樹脂のアセチル化

(2) で得られた乾燥樹脂を水冷しながら無水酢酸 100 g に溶解し、ピリジン 30 g を加えて 5℃ で 1.5 時間かきまぜながら反応させた。その後 25℃ で 12 時間保って反応を完結させた。反応液を少量づつ冷水 (500 ml) に注いで残留無水酢酸を分解するとともに、酢酸やピリジンなどの水可溶物を分離した。冷水、希薄塩酸水溶液 (ピリジンの除去)、炭酸水素ナトリウム水溶液 (酸の除去)、水 (炭酸塩の除去) による可溶物の抽出を行ったのち、アセチル化樹脂を減圧乾燥した。

(4) アセチル化樹脂の H^1 -NMR 測定

アセチル化樹脂 100 mg を 1 ml の $CDCl_3$ に溶解し、内部標準物質としてテトラメチルシランを加え、JEOL-GSX 400 spectrometer により測定した。

(5) 凝固点降下法によるアセチル化樹脂の数平均分子量測定

H^1 -NMR からの計算結果と比較するために、フェノールを溶媒として凝固点降下法によるアセチル化樹脂の数平均分子量測定を行った。フェノール 40 g にアセチル化樹脂 1.5 g を溶解し、定法により融解温度 (凝固温度) を測定した。フェノールについてのモル凝固点降下度は 7.1 (K/mol) である。

(6) H^1 -NMR 測定結果および計算結果

アセチル化樹脂の H^1 -NMR スペクトルは次のようなものであった。7.4 ~ 6.7 ppm に Ar-H の吸収 (積分値 4.496)、4.0 ~ 3.5 ppm に Ar-CH₂-Ar の吸収 (積分値 2.033)、2.3 ~ 1.7 ppm に Ar-OAc の吸収 (積分値 7.231) が存在し、メチロール、ヘミホルマール及びジベンジルエーテル構造に基づく吸収は存在しなかった。上記の吸収の積分強度から計算した結果を表 2 に示す。

表 2. H^1 -NMR 吸収強度から計算された P : R : F モル比とアセチル化樹脂の数平均分子量

アセチル化樹脂の P : R : F モル比	0.62 : 1.0 : 1.11
乾燥時揮発フェノールを補正したモル比	0.66 : 1.0 : 1.11
(合成時仕込みモル比	0.67 : 1.0 : 1.33)
アセチル化樹脂の数平均分子量	571
(凝固点降下法による測定値	565 ~ 576)

表 2 に見られるように、乾燥時に揮発するフェノール量を補正すれば、 H^1 -NMR 吸収強度を用いて樹脂の P : R : F モル比がかなり正確に測定できる。ただし、ホルムアルデ

ヒド量についてはかなりのズレがある。この原因については目下のところ判然としない。数平均分子量については、アセチル化物についての計算値は凝固点降下法による測定値とよく一致していると言える。

5.2 樹脂中の未反応フェノール量の測定方法

PRF中の未反応のフェノールはHPLCにより簡単に定量できそうであるが、実際には、溶剤が限られ、成分の分離をよくするためには複数溶媒によるグラジエント系を採用する必要がある。また、全樹脂を流すとグラジエント系ではカラムの目詰まりを起こすなど、不都合なことが多い。そこで、PRFは大量の微酸性水に投入すると高分子量部分は沈殿し、未反応フェノールは水で抽出可能である点に着目し、分別して定量することを考えた。

5.2.1 樹脂の分別

樹脂 30 g を水 400 ml にかきまぜながら投入し、酢酸で pH を 5~6 とした。十分かきまぜた後静置し、水溶液部と沈殿部を分けた。沈殿部には再び水 400 ml を加えてかきまぜ、静置後水溶液部と沈殿部を分けた。この操作を、水相にフェノールが検出されなくなるまで繰り返した。水相を集めて 2 l に fill up した。

5.2.2 水可溶部の分析と定量

2.1 で得られた水可溶部の一部をとって、HPLC および LC-MS で分析した。カラムには ODS カラムを、移動相溶媒としてはメタノール・水のグラジエント系（メタノール/水 30/70 から 70/30 へ）を用いた。水相に含まれていたのは、フェノールとレゾルシノールが大部分で、他にいくらかの未確認物質があったが、カラムの目詰まり等の不都合は生じなかった。フェノールとレゾルシノールで HPLC の検量線を作成し、定量を行った。

5.2.3 測定結果と計算

30 g の樹脂に 0.02774 mol の未反応フェノールと 0.03128 mol のレゾルシノールが含まれていることが分かった。これらが仕込みフェノールおよびレゾルシノールに対して何%に相当するかを次のようにして計算した。

前述 (1.2.2) のようにこの樹脂 30 g の乾燥重量は 20.45 g である。この中に存在するフェノール核とレゾルシノール核の量を求めるには、アセチル化物の H^1 -NMR 吸収強度のデータを用いて、(1) および (2) 式から得られる方程式を解いて x (この樹脂では 0.62) を求め、その x を用いて (3) および (4) 式の計算をし、(5) 式の W に 20.45 という値入れて B の値を求める。この B がレゾルシノール核の量 (mol) であり、 xB がフェノール核の量である。この樹脂では B は 0.1078559 となり、 xB は 0.0668706 となった。これに樹脂乾燥時に揮発したフェノール量を補正するとレゾルシノール量は 0.1078559、フェノール量は 0.071118489 (mol) となった。したがって、この樹脂の未反応フェノールは全フェノール核の 36% ($100 \times 0.02774/0.071118489$)、レゾルシノールは全レゾルシノール核の 29% ($100 \times 0.03128/0.1078559$) という事になった。

5.3 市販樹脂の分析結果

前回の接着性能試験に用いたメーカー製樹脂のうちから、優秀な接着性能を示した1樹脂を分析した。その結果を表3に示す。

表3. 市販樹脂の分析結果

P : R : Fモル比	0.65 : 1.0 : 1.06
芳香核1個当たりのメチロール基数	0.09
芳香核1個当たりのメチレン結合数	0.55
数平均分子量	251
未反応フェノール量 (対全フェノール%)	58
未反応レゾルシノール (対全レゾルシノール%)	13

前述の実験室製の樹脂ではメチロール基は検出されなかったが、この樹脂には表3のような量が測定された。これは意外なことであったが、この樹脂は加熱処理により粘度（冷却後）が上昇したのでメチロール基が残存していたと考えられる。なお、他のP R F樹脂の中には保存中にゲル化したものもあるので、多くのP R F樹脂にはメチロール基が残存していると思われる。

未反応フェノール量は非常に多く、全フェノールの58%にのぼる。一方未反応レゾルシノール量は比較的少ない。合成時にフェノールのメチロール化が十分でなく、未反応のホルムアルデヒドがかなり多く存在する状態でレゾルシノールが加えられて作られたものと推定される。このように未反応のフェノールを多く含んでいても優れた接着耐久性を示すので、接着性能の面では問題はないが、未反応フェノールはP R F樹脂の硬化条件下では縮合反応に寄与せず、未反応のまま残留するので無駄である。また、毒性物質でもあるので、できるだけ少ないほうがよい。すなわち、改善の余地がある。

【まとめ】

P R F樹脂のP : Rモル比と数平均分子量の測定には、アセチル化樹脂の H^1 -NMR吸収強度から計算する方法が、アセチル化の前段階の乾燥時に揮発するフェノール量を補正すれば、良好な結果を与えることが分かった。また、未反応フェノール量の測定は樹脂の微酸性水可溶部のHPLC分析で行える。市販樹脂には多くの未反応フェノールが含まれており、改善の余地がある。

【文献】

- 1) Anderson, R.; Haines, A. H.; Stark, B. P.: *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 26, p. 171-176 (1972).
- 2) Woodbrey, J. C.; Higginbottom, H. P.; Culbertson, H. M.: *J. Polym. Sci.* 3, 1079-1106 (1965).