

劑 着 接

(增補版)

日本學術振興會編

劑 着 接

(增 補 版)

編 會 興 振 學 術 日 本

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

版 社 會 株 式 書 圖 業 產

接 着 劑 (増補版)

© 1957

昭和26年5月20日 初 版
昭和32年3月15日 増補再版
昭和34年6月20日 増補3刷

編 集 者

日 本 学 術 振 興 会
(代表 新 谷 武 衡)

発 行 者

光 森 勇 雄

東京都千代田区神田旅籠町3ノ6

発 行 所

産 業 図 書 株 式 会 社

東京都千代田区神田旅籠町3ノ6

電 話 東 京 (29) 7821 番 (代表)

振 替 口 座 東 京 27724 番

印 刷 所

新日本印刷株式会社

(平 尾 秀 吉)

東京都新宿区市ヶ谷本村町27

(中
尾
製
本)

Printed in Japan.

定 価 750 円

増補再版について

本書初版は接着剤としての動植物資源の探究，成分の利用加工研究並びに實用研究等各部門について，各委員が主として擔當した事項をとりあげ，それを中心として解説を加えた論文を編集したものであつた。

従つてその内容は研究報告書の形になつており，接着剤の全般に亙るものではなかつたにもかかわらず，斯界においては大いに好評を博したのであつた。

よつて再版に當つては，更に「木材接着剤用ビスコース」及び「最近 10 年間の接着剤」の 2 章を追加して内容の充實を期し，以て關係方面の要望にこたえんとするものである。

なお，この機會に初版の編輯について御盡力下さつた故増野實委員の勞を追憶感謝すると共に，今回の増補のために御執筆下さつた 中塚友一郎，並びに中島顯三兩委員に對し深謝する次第である。

昭和 32 年 3 月

日本學術振興會

結合剤研究委員會

序

結合剤は木材工業、器具類の製作、製紙、染織、貼着及びその他各種の製作資材として甚だ重要であるから、これが増産及び資源の活用は極めて緊要である。

然るに動植物資源による結合剤の研究は従来これを使用する部面での研究に偏し、而かもその研究は未だ足りない所が多いように思われる。殊に主要成分として蛋白質又は澱粉を利用する関係から、資材として食糧を用いるものが多く、その他の各種資源の活用増産に関する部面の研究は甚だ少い。そのために需要に對して供給の足りない状況になっているのは遺憾である。

よつて動植物資源の活用に関する研究を主とし、併せて結合剤の品質向上の研究を促進することが必要である。この目的を達成するには動植物資源の探究、成分の利用加工研究並びに結合剤としての實用研究等各部門の協力綜合によらなければならない。

この趣旨を以て昭和 19 年 4 月日本學術振興會の第 5、第 7、第 12 常置委員會に結合剤研究第 25 特別委員會が設置されたのである。

物と物とをつけるものは「のり」である。木材と木材とを貼り合せるもの、革に革を貼り附けるもの、紙を貼り合せるもの、繊維と繊維とをつけるもの、織物に染料をつけるもの、薬品を植物につけるもの等數えあげると數限りないほど「のり」を必要とするものがある。

若し「のり」が無いならばどんなにものが無駄になるか、又よい「のり」があればどんなに物が活用されるかを考えると、「のり」の研究は我々の生活に極めて重要なことがわかる。

「のり」は使用目的によつて成分や性質がちがひ、その名稱には糊、接着剤、膠着剤、接合剤、貼着剤又はそれ等の原料などがある。この研究委員會ではこれ等を包含する意味で混雜をさけるために、結合剤という新語を使用

したのである。しかし今日では接着剤という術語がひろい意味で一般に用いられるようになったから、本書の題名にはこれを掲げたのである。

この委員会に於ては目標を動植物資源の活用による結合剤の増産及びその品質向上に関する研究におき、設置以来5ヶ年間にわたり、そのときどきの切迫した状況に應じて適切な問題を取りあげてそれについて全委員が協力して研究を進めたのである。これをまとめると次の通りになる。

◎ 結合剤として植物資源の探求及び利用研究

粘質物をふくむ植物の探究及びその利用

こんにやく、ぎぼし、あまどころ、なるこゆり及び杉の葉の利用

どんぐり及びとちの實澱粉の利用

うるしの利用

ルーピン、ひま油粕及び醸造粕蛋白の利用

アルギン酸の製造

こんぶ、わかめ及びあをさの成分利用

◎ 結合剤として動物資源の探究及び利用研究

粘液生産動物の探究及び利用

牛血液及び鯨血液の利用

鯨白子及び蠶蛹の蛋白利用

水産廢物の蛋白利用

◎ 木材接着剤の研究

牛乳カゼイン製造法の改良

接着剤用大豆蛋白製造法の改良

大豆蛋白接着剤製造法の改良

尿素樹脂接着剤の増強法

ビスコース接着剤の製造法

魚蛋白接着剤の製造法

◎ 煙草製造用糊の研究

こんにやくまんなん，アルギン酸ソーダ，大豆蛋白及びデキストリンの利用

◎ 紡織用糊の研究

アルギン酸ソーダの利用

◎ 農業用展着剤の研究

アルギン酸石灰の利用

亜硫酸パルプ製造廢液の利用

これ等の研究事項の中には今日から見ると既に事情が變つたために重要でなくなつたものがあるかも知れないが，しかしこの中には研究或は實用のための文獻として今後参考になるものがあると思う。それでこれまでに研究した問題の中から各委員が主として擔當した事項をとりあげ，それを中心として解説を加えた論文を編集して出版することにした。

この機會に本委員會の研究を進める上に委員，研究囑託，又はその他の關係で御協力下された磯村豐氏，服部千治氏，萩原正作氏，宮久力松氏，大槻虎男氏，大鹿守義氏，王允是氏，大西董氏，金井眞澄氏，吉田哲氏，高橋公氏，高荷昭重氏，宇野昌一氏，工藤健兒氏，前野正久氏，前田陽吉氏，福田稔氏，小西實太郎氏，寺本四郎氏，青山虎彦氏，荒井浩氏，宮澤鶴吉氏，正田英一氏，島田勝吉氏，平山晋一氏（イロハ順）の各位に對して深く感謝の意を表する。又本委員會の研究運営については東洋紡績株式會社の寄附援助並びに文部省科學試験研究費補助のあつたことを記して謝意を表する次第である。

日本學術振興會結合劑研究第 25 特別委員會

委員長 佐々木 林 治 郎

委員 (昭和 23 年現在イロハ順)

大藏省專賣局技官	仁尾正義
東京大學教授 理學博士	岡田要
東京大學教授 理學博士	小倉謙
北海道大學教授 農學博士	小幡彌太郎
東京大學教授 理學博士	川村實平
東京大學教授 工學博士	高橋武雄
合同酒精株式會社 農學博士	中島顯三
東京大學教授 工學博士	増野實
日本油脂株式會社研究所	遠藤清藏
東京大學教授 農學博士	佐々木林治郎
東京大學教授 農學博士	右田伸彦

目 次

結 論	増 野 實	1
第 1 節 接着剤の分類並びに種類		2
第 2 節 耐水性接着剤		4
第 3 節 にかわ及びゼラチン		5
第 4 節 通常型の血清アルブミン接着剤		11
第 5 節 耐水性カゼイン接着剤		12
第 6 節 耐水性でないカゼイン接着剤		14
第 7 節 澱粉質接着剤		16
第 8 節 アラビアゴム糊及び海藻粘液質		21
第 9 節 アルギン酸ソーダ溶液糊		22
第 10 節 繊維素誘導體接着剤		22
第 11 節 乾燥接着法によるアルブミン接着剤		23
第 12 節 硬質ゴムを接着剤として利用する研究		23
第 13 節 天然樹脂接着剤		23
第 14 節 接着剤の試験法		24
第 1 章 牛乳カゼインの製造法	佐々木 林治郎	36
第 2 章 接着剤用牛乳カゼイン製造法に関する研究		
	佐々木林治郎・津郷友吉・中西武雄	47
第 1 節 研究の目的		47
第 2 節 研究の要領		47
第 3 節 実験成績		48
第 4 節 結 論		53
第 3 章 カゼインの容量的簡易定量法	佐々木 林治郎	61
第 4 章 牛乳利用の乳製食糧品製造法の研究	佐々木林治郎・津郷友吉	63

第 1 節 研究の目的	63
第 2 節 研究の要領	63
第 3 節 実験成績	64
第 4 節 結 論	70
第 5 章 接着剤としての大豆蛋白	増 野 實 73
第 1 節 概 説	73
第 2 節 大蛋白接着剤改良の研究	74
第 3 節 牛乳カゼイン接着剤の接着力	74
第 4 節 各種脱脂大豆中の大豆蛋白接着剤の接着力	76
第 5 節 大豆蛋白質の性状改良	96
第 6 章 接着剤用大豆蛋白標準製造法	99
第 7 章 大豆蛋白接着剤規格	102
第 8 章 接着剤用大豆蛋白の化學的性質について	佐々木 林治郎 104
第 9 章 接着の原理と接着剤工業及び合板工業の特質	中 島 顯 三 110
第 1 節 接 着 の 原 理	110
第 2 節 接着工業及び合板工業の特質	119
第 10 章 玉蜀黍接着剤	中 島 顯 三 125
第 1 節 緒 言	125
第 2 節 試験方法及び材料	126
第 3 節 試 験 結 果	127
第 4 節 測定機の相違による接着力測定値の差異	130
第 5 節 玉蜀黍接着剤の工場試験	131
第 6 節 要約及び考察	132
第 11 章 ビスコース接着剤	中 島 顯 三 133
第 1 節 ビスコースグルーの由來	133
第 2 節 ビスコースの製造法概説	133

第 3 節	ビスコースの製造及び使用条件と接着性能との関係	134
第 4 節	ビスコース接着剤の得失	151
第 12 章	接着剤としての林産資源	川村實平 153
第 1 節	ドングリ及びトチ澱粉接着剤	中塚友一郎 153
第 2 節	パルプ廢液	廣瀬敬之 159
第 3 節	纖維素接着剤	中塚友一郎 163
第 4 節	漆	宮澤鶴吉 165
第 13 章	木材接着剤としての獸血粉	川村實平・坂口宏司 169
第 14 章	蛋白系接着剤の新資源	小幡彌太郎 175
第 1 節	緒論	175
第 2 節	蛋白系新資源	175
第 15 章	血液の利用	佐々木 林治郎 192
第 16 章	アルギン酸の糊性について	高橋武雄 198
第 1 節	粘性	199
第 2 節	毛管上昇性	202
第 3 節	電解質添加の影響	205
第 4 節	滲透壓	208
第 5 節	擴散恒數	210
第 6 節	電気泳動性	212
第 7 節	澱粉との作用	214
第 8 節	コロイド的保護作用	216
第 9 節	アルコールによる脱水	218
第 10 節	接着性	220
第 17 章	和紙製造用糊料	右田伸彦 224
第 18 章	農藥用展着剤	遠藤清藏 238
第 19 章	煙草糊	仁尾正養 249

第 20 章	接着材料としての植物資源	小 倉 謙	266
第 21 章	接着剤としての蒟蒻マンナン	大 槻 虎 男	271
第 1 節	市販蒟蒻粉の諸性質		272
第 2 節	發 徴 試 験		287
第 3 節	蒟蒻マンナン誘導體の糊料としての應用		289
第 22 章	合成樹脂接着剤の概説	増 野 實	292
第 1 節	石炭酸・フォルムアルデヒド樹脂接着剤		292
第 2 節	尿素樹脂接着剤		300
第 3 節	メラミン樹脂接着剤		304
第 4 節	醋酸ヴィニル樹脂接着剤		305
第 5 節	鹽化ヴィニル樹脂接着剤		306
第 6 節	鹽化ヴィニル・醋酸ヴィニル共重合體樹脂接着剤		306
第 7 節	ヴィニル・エーテル樹脂接着剤		306
第 8 節	ヴィニル・アルコール樹脂接着剤		307
第 9 節	ポリヴィニル・アセタール樹脂接着剤		307
第 10 節	アクリル樹脂接着剤		308
第 11 節	メタアクリル樹脂接着剤		308
第 12 節	ポリウレタン接着剤		309
第 13 節	アルキッド樹脂接着剤		310
第 14 節	スチロール樹脂接着剤		310
第 15 節	クマロン樹脂接着剤		311
第 16 節	フルフラール樹脂接着剤		312
第 17 節	エステル・ゴム接着剤		312
第 18 節	リグニン樹脂接着剤		313
第 19 節	合成樹脂と蛋白との併合による接着剤		314
第 20 節	高分子有機材料の接着機構		319

増補

第 23 章 木材接着剤用ビスコース.....中 塚 友 一 郎..	323
1. 原料パルプ.....	323
2. マーセル化.....	324
3. アルカリセルロースの老成..	328
4. 硫 化.....	331
5. ビスコースの組成.....	333
6. ビスコースの熟成.....	334
7. 接 着.....	346
8. あとがき.....	348
第 24 章 最近 10 年間の接着剤.....中 島 顯 三..	349
第 1 節 蛋白系接着剤.....	351
第 2 節 尿素樹脂接着剤.....	353
第 3 節 發泡接着剤.....	370
第 4 節 メラミン樹脂接着剤.....	383
第 5 節 珪素樹脂接着剤.....	389
第 6 節 合板の規格.....	390
第 7 節 異種材接着剤.....	391
第 8 節 同種材接着剤.....	395
索 引.....	397

結 論

増 野 實

接着剤或はグルーは古くから知られている。牛乳の凝固物を既に古代エジプト王國時代にエジプト人は紙草製紙とか木を接着するのに用いていた。木を合せて接着する技術は紀元前 1500 年に造られた彫刻にはつきりと現われている。昔の建築家はギリシャ人、ローマ人が精細な合せ板の家具を珍重したことを述べている。

グルーを大きく分類すると動物性カゼイン、植物性カゼイン、大豆グルー、血清アルブミン及び合成樹脂等となる。これ等はそれぞれ價格、利用價值、使用の場合、持続性等の點に特徴がある。それ故にその内の一つがすべての點に於て他より優つていゝとはいえない。

最近アメリカに於て使用せられてゐる合板用接着剤¹⁾の種類は次のようなものである。即ち動物性グルー、澱粉グルー、カゼイングルー、大豆グルー、血清アルブミングルー、石炭酸・フォルムアルデヒド樹脂接着剤、レゾルシノール・フォルムアルデヒド樹脂接着剤、レゾルシノール・石炭酸・フォルムアルデヒド樹脂接着剤、レゾルシノール・フルフラール樹脂接着剤、フルフラール樹脂接着剤、尿素・フォルムアルデヒド樹脂接着剤、尿素・フルフラール・フォルムアルデヒド樹脂接着剤、メラミン・フォルムアルデヒド樹脂接着剤、尿素・レゾルシノール樹脂接着剤、尿素・メラミン樹脂接着剤等がある。

接着剤の種類をその性狀より分類し以下概説する。

1) J. S. Hadgins and J. H. Zeller: Ind. and Eng. Chem., 1948, 1011~1018.

第 1 節 接着剤の分類並びに種類

接着剤を分類するには、その「のり状」を呈する状態によることが便宜である。接着剤を實際に使用する場合にはその性状が大切であつて、接着剤を製造した材料如何によるものでないという見方である。従つて接着剤の物理的性質に基く分類の考え方の方が、造られた原料による考え方よりも合理的である。

第 1 項 親水ゾルを冷却するとゲル化する接着剤

この種に屬する代表的のものは獸皮にかわ及び骨にかわである。これ等は冷水によつて膨潤し、温めると熔融する。溫度が降下すると再びゲル化する。そのとき生ずるゼリーの力は乾燥するに従つて増加する。

第 2 項 親水ゾル或は樹脂を加熱するときゲル化する接着剤

通常のアльブミン (Albumin) 接着剤は大抵 100°C 附近に加熱するとゼラチン化する。他の型のアルブミンは第 3 項に屬する。加温壓搾樹脂接着剤は最後に不溶性、不熔融性樹脂を形成する。この縮合反應を完成するには加熱する必要がある。

第 3 項 溫度の變化によつてゲル化せず、溶液状態に於て或はゾル状態に於て徐々に起る化學反應の結果ゲル化する接着剤

耐水性カゼイン接着剤はこの種類に屬する。カゼイン (Casein) を最初カゼイン・ソーダ (Casein-soda) とし、水酸化カルシウムを含んだ溶液に溶解する。次にカゼイン・ソーダとカルシウムとの反應によつてカゼイン・カルシウム鹽が生成する。この反應を利用する條件ではゲルの状態に於てのみ安定であるので徐々にゼリーを形成する。この種類に屬する動物性接着剤並びに血清接着剤は反應によりフォルムアルデヒドを遊離する化合物を加えて製造することができる。かくして生成するフォルムアルデヒドが蛋白質と結合して膠化化合物を造るのである。

第4項 溶剤を蒸發して膠化する接着剤

(a) 溶剤として水を使用する接着剤 耐水性でないカゼイン接着剤、植物性接着剤(澱粉糊)、液狀接着剤、アルギン酸・ソーダ液接着剤、アラビアゴム糊、トラガントゴム糊、珪酸ソーダ、ラテックス糊等は水中に分散し、或は溶解しており、乾燥すると膠化するものである。

(b) 水以外の溶剤を使用する接着剤 硝酸纖維素、醋酸纖維素接着剤は水でない他の溶剤、即ちアルコール、アセトン、エステルなどで造られ、溶剤が蒸發してゼリーを後に残すものである。又ゴムをベンゾールその他の有機溶剤に溶解したゴム糊などがある。

第5項 溶剤を使用せずに膠化する接着剤

乾燥接着法によつて使用するカゼイン、アルブミン、樹脂接着剤はこの種類に屬する。適當な溶剤中に於ける接着剤を接着する一つの面或は両面に塗布し溶剤を蒸發させる。或は薄葉紙を接着剤と一緒に合せて両面間に挿入する。或は粒狀接着剤を両面間に散布しておき、両面を合せて溫壓で壓搾して接着剤を熔融する。合成樹脂接着剤の場合には縮合重合反應を完成させる。従來は外部より熱を與えて壓着したものであるが、最近は高周波により接着剤の内部より加熱して壓着する方法が行われて來ている。

膠化の方法による分類法を考えてみる場合に、その接着剤は普通一般の通り一つ以上多くの因子によつて膠化作用は影響を受けるものである。例えば高級にかわのゾル狀態からゲル狀態への變化は或る程度蒸發、或は木材の吸收による水分の消失によつて影響を受けるが、これを使用する場合に考えねばならぬ重要な因子は溫度の影響である。それでこれは第1項に屬し、第4項(a)には屬しない。しかしこれを適當に處理するとその同一にかわは水分の消失によつて膠化する液狀接着剤に變化して第4項(a)に屬することになる。フォルムアルデヒド化合物を添加して接着剤を造ることができる。この場合この接着剤の膠化は最初化學反應に基くが、又溫度と蒸發との両方

の影響についても留意すべきである。かくの如き接着剤は第3項に属する。

以上の考え方による分類の種類は判然とした限界線で分けることはできないが、膠化の起る幾多の因子があり、その内の有力なる影響は接着剤を實際工業上に使用する場合にその用途を左右するものである。

第2節 耐水性接着剤

木工方面に使用せられる大抵の接着剤は木材の剪断力よりも強い。そして適當に接着剤を使用した場合にはよく接着する。接着剤が合理的に接着し乾燥されている場合には接着した木材に充分強い剪断力を與えると主として木部に割目を生じ接着剤の面からは離れない。しかし接着部が濕氣を吸収すると木質も接着剤も弱くなる。普通の動物性接着剤、植物性接着剤、カゼイン接着剤の或る種のは濕氣を吸収して木部よりも著しく弱くなり、その接着部が膨脹して生ずる力で遂に剝離する。特に合板の接着の場合には著しい。動物性耐水接着剤、カゼイン接着剤或は血清アルブミン接着剤は木材より遙かに弱くなるが、それでもかなりの力が残っており、接着を保持しており、その乾燥した場合の接着面の力に對して 25 % 以上の割合を保っている。

水の影響を受けない材料は少いから水に安全であるという言葉は餘程注意して使用すべきである。以前はカゼイン接着剤の多くはその製造者より水に安全な接着剤と指定されて販賣されたが、絶対に水に安全であるとはいわれない。

耐水性は接着剤ゼリーの吸収した水の量が問題でなく、水を吸収してゼリーを弱める程度が問題である。

耐水性の乏しい動物性接着剤は濕つた大氣中に於て強アルカリ性の耐水性が大なるカゼイン接着剤より濕氣を吸収することが少い。動物性接着剤のゼリーの張力強度は濕氣含有量 13 % に於て 20,000 lb/in² であるが、濕氣含有量 24 % に於て 8,000 lb/in² に、30 % に於て 500 lb/in² に低下する。