

材質改良に関する研究（第7報）

R. I. による尿素樹脂接着剤の合成と その接着性能について

堀 岡 邦 典⁽¹⁾

野 口 美 保 子⁽²⁾

森 屋 和 美⁽³⁾

大 黒 昭 夫⁽⁴⁾

I 緒 言

放射性同位元素（以下単に R. I. という）をトレーサーとして使用しうるのは

- (1) R. I. がその安定な同位元素と同じ化学的行動をとること
- (2) R. I. はその種類と位置を示す放射線を常に放射していること
- (3) 放射線の検出測定はきわめて鋭敏に行いうること

などの特長をもっているからであつて、¹⁴C でラベルされた尿素を用いて、尿素樹脂接着剤の製造を行い、尿素とホルマリンがいかにか縮合していくかという過程をペーパークロマトグラフィーより分離し⁽¹⁾⁽²⁾、あらかじめ分離した Rf のスポットをカウントすることにより、組成成分の定量を行い、さらに反応ステージごとに接着性能の試験を行い、材質改良に関する研究第3報にかかげた螢光体添加により、その接着性能を接着機構の立場から解析を試みた。

なお、尿素樹脂組成成分を合成して⁽³⁾⁽⁴⁾、その接着性能を解析した。ここにおいて、解析された結果を用いて、新たな尿素樹脂接着剤の製造法を提案するとともに、その優秀なることを明らかにした。

これらの結果から、接着性能の向上に役だたしめうるばかりでなく、さらに Dimensional stability の大なる改良木材製造の基礎をも解明したい。

なお本研究推進上、種々御配慮いただいた斎藤場長、小倉木材部長ならびに調査室雨倉朝三および安馬喜昭技官に対し衷心より感謝するとともに、本研究取りまとめに当り援助していただいた木材部材質改良科接着研究室松本庸夫技官に対し謝意を表する次第である。なお接着剤の組成成分の合成、ならびに接着試験については、當場木材部接着研究室に派遣された野田合板株式会社望月明技師の労に対し、感謝する次第である。

(1) 木材部材質改良科長兼接着研究室長・農学博士

(2)～(4) 木材部材質改良科接着研究室員

Ⅱ R.I. による尿素樹脂接着剤の合成と ^{14}C の追跡

1. 尿素樹脂接着剤の製造

尿素：ホルムアルデヒドのモル比は 1:1.8 とし、反応の温度および pH の条件は Fig. 1 のとおりである。

尿素.....180.2 gr
ホルマリン (37w%)..394.5 cc (pH 5.2 脱酸品)
20% Na·CH₃COO .. 7 cc
23% NH₄OH 2 cc

pH8.0

上記の配合にて反応を開始し、10 分後に $\text{NH}_2 > \text{CO} \text{ } 1 \text{ mc}$ を添加し、反応中 10 分ごとに試料 (S₁, S₂...S₁₃) 0.17 cc をとり、全量が 3.7 cc になるように蒸留水をもつて希釈したものをも毛細管で原点に塗付し、ブタノール：エタノール：水 = 4:2:2 の展開液で、20°C 恒温室内に静置し展開せしめた。

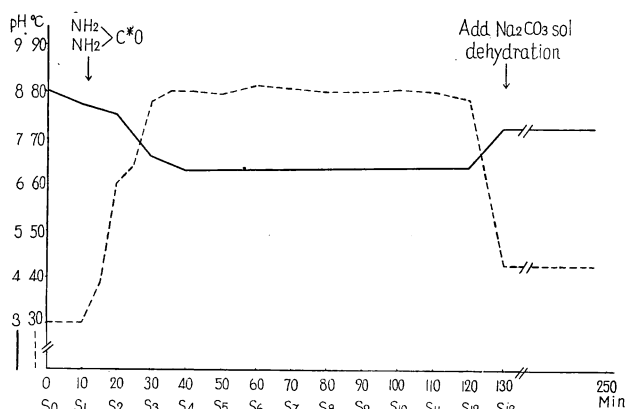
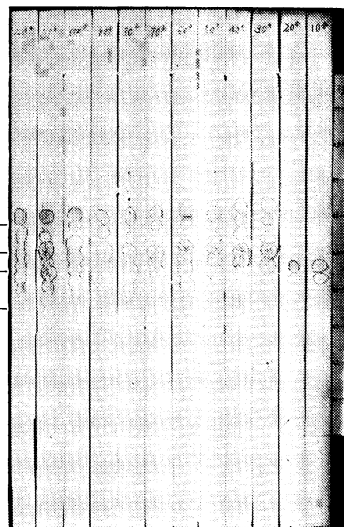


Fig. 1 ^{14}C でラベルされた尿素樹脂接着剤の製造条件
The condition of condensation of urea-resin adhesive labeled with ^{14}C

展開方法は Toyo filter paper No. 51 A, 40×40 cm の濾紙を 2 cm 幅に原点をとり、試料を塗付する。風乾後ステンレス製渦巻にまきつけ、ガラスシリンダー中に一定量の展開液を入れて一次元上昇法で展開した。

展開後冷暗所で風乾し、アンモニヤ性硝酸銀（トーレンス試薬という）で呈色し、各スポットを鉛筆で印し、20% のハイポで余分の銀粒子を洗い流し定着せしめた後、各サンプルごとの Paper-strip にした。R. f. の決定には次の 3 法を行つた。(1) 染色法, (2) Outradiography 法, (3) G.M. counter 法。

Phot. 1 は、ペーパークロマトされたものをトーレンス試薬で発色させ、陰性の尿素およびメチレンジ尿素をマークした後、20% Na₂S₂O₃ で定着し、モノメチロール尿素、デメチロール尿素、エーテル化物



Phot. 1 ^{14}C でラベルされた尿素を用いて、尿素ホルムアルデヒド樹脂を合成し、その合成過程中、10 分ごとに試料をとり、ペーパークロマトで展開し、その組成成分（モノメチロール尿素、デメチロール尿素、メチレンジ尿素等）を呈色せしめたスポットおよび Rf

In order to improve the properties of adhesion of urea formaldehyde resin adhesive, urea labeled with radioisotope ^{14}C are used as the materials of adhesive. Urea and formaldehyde are reacted the condensation with catalyst, then the urea-formaldehyde resin are made. The samples of condensation at this process are taken from this reaction at each 10 minutes, then separated by the paper-chromatography. This photograph are shown the spots and the run of flow (Rf) of the compositions (mono-methylol urea, di-methylol urea, methylen di-urea and others). According to the counting of the spots, the quantitative analysis of this reaction in all stage are conducted.

Table 1 尿素樹脂接着剤の組成分の Rf
Run of flow (Rf) of composition of urea formaldehyde resin adhesive

Sort of composition of urea formaldehyde resin adhesive	Simplified mark	Molecular weight	Run of flow (Rf)
Urea	U	60.06	0.430~0.438
Mono-methylol urea	MMU	94.08	0.460~0.469
Di-methylol urea	DMU	126.11	0.500~0.510
Methylen di-urea	MDU	88.09	0.366~0.370
Methylen di-urea derivative	MDUD		0.407~0.414
Etherized derivatives	ED		Highest spot
Mainly di-methylen urea and other			0-point

等をマークしたものである。

一般に尿素は反応開始後 40 分くらいまで存在が認められ、尿素とホルマリンが縮合して 5 分後からモノメチロール尿素が生じ、40 分くらいよりデメチロール尿素が生成し、さらにメチレンジ尿素、エーテル化物等のスポットは 40~50 分くらいから見られる。

これらの組成分を決定するには、あらかじめそれぞれの成分を合成し、従来発表された Rf と一致するかどうかを調べた。尿素樹脂組成分の Rf と分子量との関係は Table 1 に示す。

2. 尿素樹脂接着剤縮合過程におけるサンプルの Paper-strips の Count 測定

多点一次元法により展開された濾紙に、染色法によつて、それぞれの組成分のスポットにマークした後、接着剤の展開されたスポットを中心として、幅 25 mm あてに切断する。その切断された Paper-strips を Gass flow counter と連続 Chromatograph scanner により、それぞれの Spots について

放射能を測定する。その結果は Table 2 に示すとおりである。

Count percentage とは、原点に滴下させた ^{14}C を含む縮合液中に含まれる放射能を 100 として、それぞれの組成分の Spots の割合を、Count 数の総和から算出したものである。その時間的変化は Fig. 2 のとおりである。

さらに Count percentage に $\frac{\text{各組成分の分子量}}{\text{放射性炭素の原子量}}$

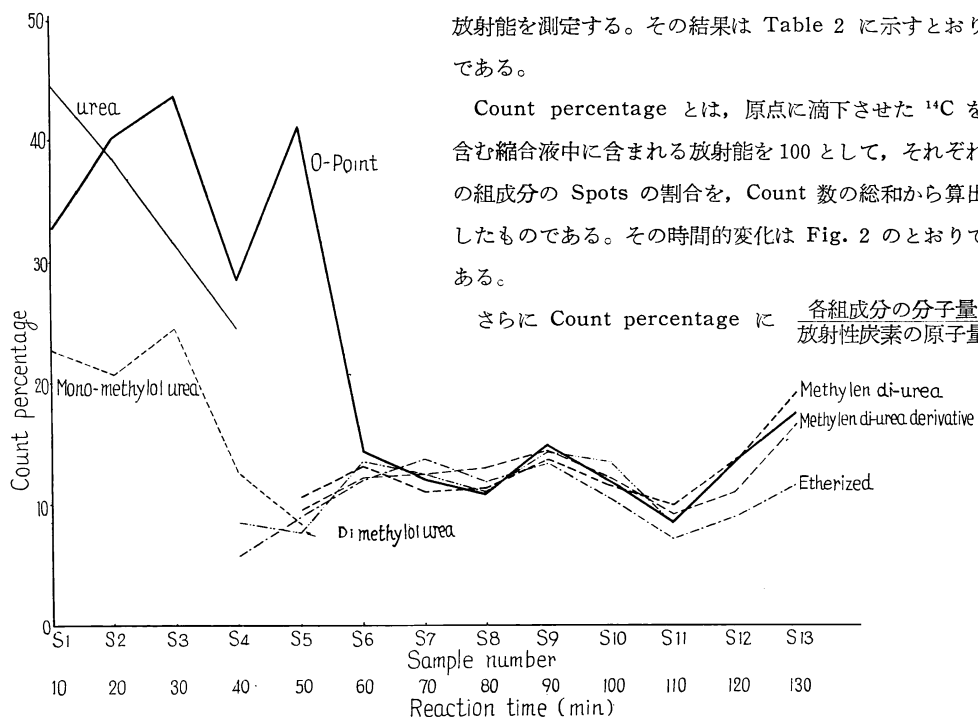


Fig. 2 縮合過程中的 ^{14}C でラベルされた尿素樹脂接着剤の主要組成分の移行状況
The moving of important composition of urea formaldehyde resin adhesive
labeled with ^{14}C in the process of condensation

Table 2 縮合過程の各サンプルの Paper-strip についての Count 測定
The count-measuring of paper-strip of samples of urea-formaldehyde resin in the process of condensation

Number of samples (period of reaction)	S ₁ (10 min)				S ₂ (20 min)				S ₃ (30 min)				S ₄ (40 min)			
Count Spot	Count number	Count percentage	Rf	U•R	Count number	Count percentage	Rf	U•R	Count number	Count percentage	Rf	U•R	Count number	Count percentage	Rf	U•R
原 点	442	32.6			357	40.2			431	43.6			663	28.3		
1	604	44.7	0.435	U	344	38.8	0.435	U	314	31.8	0.435	U	574	24.5	0.435	U
2	308	22.7	0.460	MMU	186	21.0	0.463	MMU	243	24.6	0.463	MMU	302	12.9	0.463	MMU
3													199	8.5	0.500	DMU
4													272	11.5	0.550	
5													199	8.5	0.600	
6													136	5.8	0.645	E
7																
8																
Total	1354	100			887	100			988	100			2344	100		

Number of samples (period of reaction)	S ₅ (50 min)				S ₆ (60 min)				S ₇ (70 min)			
Count Spot	Count number	Count percentage	Rf	U•R	Count number	Count percentage	Rf	U•R	Count number	Count percentage	Rf	U•R
原 点	1145	41.0			246	13.8			217	12.0		
1	283	10.1	0.367	MDU	236	13.2	0.369	MDU	211	11.7	0.369	MDU
2	259	9.3	0.410	MDUD	216	12.1	0.414	MDUD	233	12.9	0.414	MDUD
3	231	8.3	0.465	MMU	241	13.5	0.500	DMU	244	12.4	0.458	
4	221	7.9	0.500	DMU	211	11.8	0.525		211	11.6	0.495	
5	241	8.5	0.570		215	12.0	0.550		226	12.5	0.505	DMU
6	188	6.6	0.605		208	11.8	0.585		240	13.2	0.585	
7	235	8.3	0.645	E	211	11.8	0.620	E	249	13.7	0.630	E
8												
Total	2793	100			1784	100			1811	100		

Number of samples (period of reaction)		S ₈ (80 min)				S ₉ (90 min)				S ₁₀ (100 min)			
Count	Spot	Count number	Count percentage	Rf	U·R	Count number	Count percentage	Rf	U·R	Count number	Count percentage	Rf	U·R
原 点		263	11.9			311	14.9			234	12.0		
1		249	11.2	0.369	MDU	310	14.8	0.369	MDU	220	11.3	0.368	MDU
2		289	13.1	0.414	MDUD	307	14.7	0.414	MDUD	240	12.3	0.407	MDUD
3		241	10.9	0.455		305	14.5	0.455		247		0.440	
4		254	11.5	0.485		298	14.2	0.500	DMU	260	13.4	0.500	DMU
5		250	11.3	0.505	DMU	280	14.4	0.515		257	13.2	0.475	
6		232	10.5	0.515		283	14.5	0.550	E	283	14.6	0.480	
7		175	7.8	0.550						204	10.5	0.605	E
8		261	11.8	0.585	E								
Total		2214	100			2094	100			1945	100		

Number of samples (period of reaction)		S ₁₁ (110 min)				S ₁₂ (120 min)				S ₁₃ (130 min)			
Count	Spot	Count number	Count percentage	Rf	U·R	Count number	Count percentage	Rf	U·R	Count number	Count percentage	Rf	U·R
原 点		282	8.6			362	13.1			362	17.6		
1		320	9.8	0.370	MDU	385	13.9	0.340		355	17.2	0.366	MDU
2		300	9.2	0.414	MDUD	392	14.2	0.366	MDU	342	16.6	0.414	MDUD
3		988	30.2	0.473		300	10.8	0.407	MDUD	284	13.8	0.475	
4		592	18.1	0.500		294	10.5	0.450		230	11.2	0.515	
5		280	8.6	0.510	DMU	273	9.9	0.480		224	10.9	0.565	
6		270	8.3	0.585		264	9.5	0.515		262	12.7	0.615	E
7		237	7.2	0.625	E	260	9.4	0.550					
8						240	8.7	0.625	E				
Total		3269	100			2770	100			2059	100		

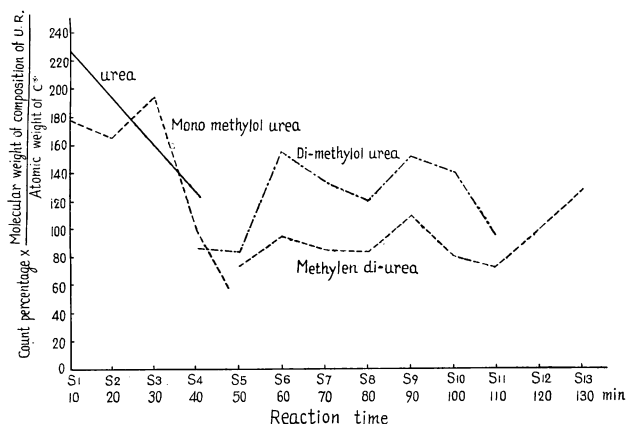


Fig. 3 縮合過程中の ^{14}C でラベルされた尿素樹脂の主要組成成分の移行状況

The moving of important composition of urea formaldehyde resin adhesive labeled with ^{14}C in the process of condensation

50 分くらいではデメチロール尿素やメチレンジ尿素に移行する。

(3) デメチロール尿素は 40 分ごろより生成され、漸次増加して 100 分ごろより急速に低下してメチレンジ尿素などに移行する。

(4) メチレンジ尿素は 50 分ごろより生成され 110 分ごろより急速に増加する。

(5) 原点にはデメチレン尿素が多いが、50 分ごろが最も多く、それ以後は漸次減少して、他の成分に移行する。

3. 縮合過程の尿素樹脂の接着性能

尿素樹脂縮合過程のサンプル S_4 , S_6 , S_8 , S_{10} および S_{12} を 60°C において、サツカーによる減圧下で脱水して、レジン率を 65% として、次の条件によりカバ合板を作製して、接着性能の試験を行った。

合板の構成	カバ単板 1.5 : 1.5 : 1.5 mm
単板の含水率	10.5~10.8%
接着剤の配合	尿素樹脂 100 部 硬化剤 NH_4Cl 20% 溶液 5 部、螢光体 0.3 部
塗付量	35 g/(30 cm) ²
圧縮力	15 kg/cm ²
圧縮温度および時間	95 $^\circ\text{C}$, 5 分

その合板の試験時の含水率は 11.2~11.5%, 接着性能は Fig. 4 に示すとおりである。

(1) S_4 は主成分がモノメチロール尿素およびデメチレン尿素である関係から、常態および温冷水接着力が低い。

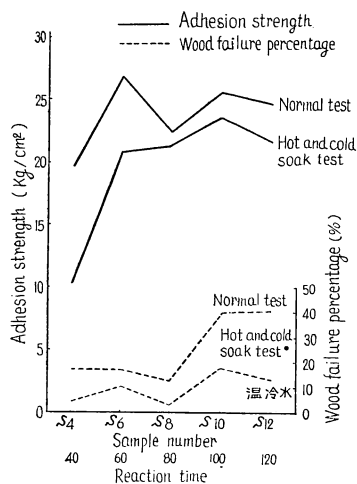


Fig. 4

縮合過程中の縮合溶液 (S_4 , S_6 , S_8 , S_{10} および S_{12}) を脱水した尿素樹脂接着剤により接着された合板の接着性能

The adhesion property of plywood glued with urea formaldehyde resin adhesive that are dehydrated each condensed solution (S_4 , S_6 , S_8 , S_{10} and S_{12}) in this process of condensation

(2) S_6 は主成分がデメチロール尿素 および デメチレン尿素である関係から常態および温冷水接着性能が急激に向上している。

(3) $S_8 \sim S_{10}$ は主成分はデメチロール尿素とメチレンデ尿素である関係から、常態接着力は若干低下するが、温冷水接着性能は向上する。

(4) S_{12} はデメチロール尿素の減少にともなつて常態接着性能は低下し、メチレンデ尿素が増加するにもかかわらず、温冷水接着性能も低下する。

(5) 木部破断率は S_{10} までは増加しているが、主としてメチレンデ尿素が増加するためである。

材質改良に関する研究第3報木材の接着機構に関する研究⁶⁾において明らかにした Fig. 5 の接着剤と木材との分子間引力 F_V の作用を演じているものは、デメチロール尿素であると考えられる。また接着層の凝集力 F_C の作用を演じているものは、メチレンデ尿素と考えられる。

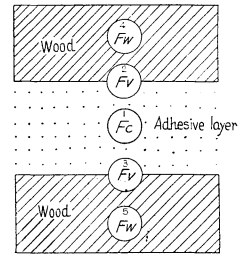


Fig. 5 木材の接着機構
The mechanism of adhesion for wood

F_C : the cohesion of adhesive layer

F_V : Van der Waal's force in the interface of the adhesive layer and wood surface

F_W : the cohesion of wood

Ⅲ 尿素樹脂組成分の合成とその接着性能

前章において、尿素樹脂接着剤の組成分のうち、接着の作用を行う主成分は、接着剤と木材との分子間引力 F_V を演ずるデメチロール尿素、接着剤の凝集力 F_C の作用を演じているメチレンデ尿素などであることを明らかにした。ここにおいて、モノメチロール尿素、デメチロール尿素およびデメチレン尿素を合成し、その接着性能について測定を行つて、上記の事項の証明を行わんとする。

1. 尿素樹脂組成分単体の合成³⁾⁴⁾

(1) モノメチロール尿素的の合成 尿素 200 g, 水酸化バリウム 4 g を 200 cc の水で溶解し、氷冷攪拌し、37% ホルマリン 270 cc を滴下し、液温を $3 \sim 6^\circ\text{C}$ とする。尿素を加えてから 10 分後、炭酸ガスを通じ析出する炭酸バリウムを濾過し、室温で蒸発乾燥する。析出結晶の融点は $110 \sim 112^\circ\text{C}$ 。

(2) デメチロール尿素的の合成 37% ホルマリン 540 cc に水酸化バリウム 8 g を溶解し、これに尿素 200 g を加える。このとき液温は 15°C に下るゆえ、加温して 25°C とすれば、その後は反応熱により温度上昇するから、 30°C を越えないように水冷し、 $28 \sim 30^\circ\text{C}$ に保つ。尿素を加えてから 15 分後に炭酸ガスを通じて中和し、炭酸バリウムを濾別後濾液を蒸発乾燥する。析出結晶の融点は $122 \sim 126^\circ\text{C}$ 。

(3) デメチレン尿素的の合成 37% ホルマリン 540 cc に尿素 200 g を溶解し、1 N HCl を添加して pH 3 とし、 50°C にて 30 分間反応させるならば、白色の沈でんを生ずる。その沈でんを濾過水洗後乾燥する。析出結晶の融点は 280°C 。

2. 尿素樹脂組成分であるモノメチロール尿素、デメチロール尿素およびデメチレン尿素的の接着

(1) デメチロール尿素、デメチレン尿素、小麦粉による接着 常態および温冷水試験ともにデメチロール尿素的の含有率が多いほど大であつた (Table 3)。

(2) モノメチロール尿素、デメチレン尿素、小麦粉による接着 モノメチロール尿素的と小麦粉のみによる接着よりも、デメチレン尿素的を添加した方が、常態および耐水接着性能が大である (Table 4)。

(3) デメチロール尿素、モノメチロール尿素、小麦粉による接着 常態接着性能といえどもデメチロ

Table 3 デメチロール尿素, デメチレン尿素配合比による接着力変化
Relation of the ratio of composition of dimethylol urea and dimethylen urea
to the adhesion strength glued with the preparation (No. 1~5)

Preparation and adhesion strength		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Ratio of composition and filler	Di-methylen urea	0	25	50	75	100
	Di-methylol urea	100	75	50	25	0
	Wheat-flour	60	60	60	60	60
	H ₂ O	140	190	240	290	340
Adhesion strength of Kaba plywood (kg/cm ²)	Normal test	Mean	27.4 (81.3%)	24.6 (46.3)	15.2 (1.25)	9.9 (0)
		Max.	30.7 (90)	31.8 (100)	17.7 (5)	12.1 (0)
		Min.	23.3 (40)	14.4 (5)	11.5 (0)	8.2 (0)
	Hot and cold soak test	Mean	5.2 (0)	1.7 (0)	0 (0)	0 (0)
		Max.	6.4 (0)	2.9 (0)	0 (0)	0 (0)
		Min.	2.5 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Adhesion strength of Lauan plywood (kg/cm ²)	Normal test	Mean	20.7 (82.5)	18.4 (98.8)	11.6 (20.63)	4.5 (1.25)
		Max.	26.4 (100)	21.4 (100)	12.4 (40)	6.2 (5)
		Min.	15.5 (60)	15.5 (90)	10.4 (5)	3.1 (0)
	Hot and cold soak test	Mean	5.0 (0)	2.7 (0)	0 (0)	0 (0)
		Max.	5.9 (0)	3.3 (0)	0 (0)	0 (0)
		Min.	4.3 (0)	2.3 (0)	0 (0)	0 (0)

Remarks: Conditions of adhesion rate of spread

Birch 1.2 mm, Lauan 1.3 mm 3 ply. 40 g/(30 cm)². presser, Birch 15 kg/cm², Lauan 10 kg/cm², cold press 20 hour, Hot press 95°C—5 min.

Table 4 モノメチロール尿素, デメチレン尿素配合比による接着力変化 (増量剤: 小麦粉)
Relation of the ratio of composition of mono-methylol urea and di-methylen urea
to the adhesion strength glued with the preparation (No. 6~10)

Preparation and adhesion strength		No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
Ratio of composition and filler	Di-methylen urea	0	25	50	75	100
	Mono-methylol urea	100	75	50	25	0
	wheat flour	60	60	60	60	60
	H ₂ O	140	190	240	290	340
Adhesion strength of Kaba plywood (kg/cm ²)	Normal test	Mean	13.5 (0)	16.2 (0)	9.2 (0)	7.8 (0)
		Max.	15.5 (0)	19.1 (0)	10.9 (0)	10.7 (0)
		Min.	11.2 (0)	13.0 (0)	6.2 (0)	5.4 (0)
	Hot and cold soak test	Mean	0 (0)	0.5 (0)	0 (0)	0.8 (0)
		Max.	0 (0)	0.8 (0)	0 (0)	3.4 (0)
		Min.	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
Adhesion strength of Lauan plywood (kg/cm ²)	Normal test	Mean	7.9 (0)	10.5 (6.88)	8.3 (18.8)	6.2 (6.25)
		Max.	9.6 (0)	12.1 (10)	10.4 (30)	8.1 (10)
		Min.	6.8 (0)	9.3 (5)	5.9 (10)	5.4 (0)
	Hot and cold soak test	Mean	3.5 (0)	3.3 (0)	2.2 (6.25)	0.3 (0)
		Max.	5.0 (0)	4.0 (0)	3.1 (10)	1.1 (0)
		Min.	2.8 (0)	2.8 (0)	1.6 (0)	0 (0)

Remarks: conditions of adhesion is the same of table 3.

Table 5. デメチロール尿素, モノメチロール尿素配合比による接着力変化 (増量剤:小麦粉)
Relation of the ratio of composition of mono-methylol urea and di-methylen urea to the adhesion strength glued with the preparation (No. 11~15)

Preparation and adhesion strength		No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15				
Ratio of composition and filler	{	Di-methylen urea	0	25	50	75	100			
		Mono-methylol urea	100	75	50	25	0			
		wheat flour	60	60	60	60	60			
		H ₂ O	140	140	140	140	140			
			13.5	19.3	33.8	28.9	27.4			
Adhesion strength of Kaba plywood (kg/cm ²)	{	Normal test	{	Mean	(0)	(4.38)	(14.38)	(23.75)	(81.3)	
				Max.	15.5	15.4	37.1	39.1	30.1	
				Min.	11.2	14.4	29.5	25.6	23.3	
		{	Hot and cold soak test	{	Mean	0	2.0	1.8	3.4	5.2
					Max.	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
					Min.	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
	{		Normal test	{	Mean	7.9	12.2	22.3	22.0	20.7
					Max.	(0)	(12.5)	(100)	(81.25)	(82.5)
					Min.	9.6	14.3	24.8	25.0	26.4
		{	Hot and cold soak test	{	Mean	(0)	(20)	(100)	(100)	(100)
					Max.	6.8	13.6	18.3	17.2	15.5
					Min.	(0)	(10)	(100)	(30)	(60)
Adhesion strength of Lauan plywood (kg/cm ²)	{		Normal test	{	Mean	3.5	5.2	6.5	7.4	5.0
					Max.	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
					Min.	5.0	6.2	7.1	8.4	5.9
		{	Hot and cold soak test	{	Mean	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)
					Max.	2.8	4.2	5.9	6.4	4.3
					Min.	(0)	(0)	(0)	(0)	(0)

Remarks: conditions of adhesion is the same of table 3.

Table 6. デメチロール尿素, デメチレン尿素配合比による接着力の変化 (増量剤:大豆粉)
Relation of the ratio of composition of di-methylol urea and di-methylen urea to the adhesion strength glued with the preparation (No. 16~20)

Preparation and adhesion strength		No. 16	No. 17	No. 18	No. 19	No. 20	
Ratio of composition and filler	Di-methylen urea	0	25	50	75	100	
	Di-methylol urea	100	75	50	25	0	
	Soybean flour (ext.)	30	30	30	30	30	
	H ₂ O	150	200	250	300	350	
		26.2	19.0	11.6	8.7	0	
Adhesion strength of Kaba plywood (<i>kg/cm²</i>)	Normal test	Mean	(100)	(15.88)	(0)	(0)	
		Max.	30.1	21.4	15.5	11.5	
			(100)	(70)	(0)	(0)	
		Min.	17.4	17.1	5.6	4.7	
			(100)	(10)	(0)	(0)	
		Hot and cold soak test	Mean	13.0	5.8	2.3	0
			(3.76)	(0)	(0)	(0)	(0)
	Max.		16.0	7.4	3.6		
			(10)	(0)	(0)		
	Min.		9.6	3.7	1.9		
			(0)	(0)	(0)		
	Adhesion strength of Lauan plywood (<i>kg/cm²</i>)	Normal test	Mean	15.1	10.2	7.4	3.7
			(41)	(33.88)	(23.75)	(1.25)	(0)
Max.			18.3	11.2	11.2	4.5	
			(60)	(50)	(50)	(5)	
Min.			12.7	8.4	6.8	3.1	
			(20)	(10)	(0)	(0)	
Hot and cold soak test		Mean	8.2	4.3	0	0	0
			(4.5)	(3.75)	(0)	(0)	(0)
		Max.	9.3	5.3			
			(5)	(10)			
		Min.	6.5	3.7			
			(0)	(0)			

Remarks: conditions of adhesion is the same of table 3.

Table 7. モノメチロール尿素, デメチレン尿素配合比による接着力変化 (増量剤: 大豆粉)
Relation of the ratio of composition of mono-methylol urea and di-methylen urea
to the adhesion strength glued with the preparation (No. 21~25)

Preparation and adhesion strength		No. 21	No. 22	No. 23	No. 24	No. 25
Ratio of composition and filler	Di-methylen urea	0	25	50	75	100
	Mono-methylol urea	100	75	50	25	0
	soybean flour (ext.)	30	30	30	30	30
	H ₂ O	150	200	250	300	350
		16.2	10.1	5.9	3.2	0
Adhesion strength of Kaba plywood (kg/cm ²)	Normal test	Mean	(0)	(0)	(0)	(0)
		Max.	20.5	14.9	9.6	4.8
		Min.	(0)	(0)	(0)	(0)
	Hot and cold soak test	Mean	9.6	7.4	4.3	2.5
		Max.	(0)	(0)	(0)	(0)
		Min.	7.8	2.0	0	0
		Mean	(0)	(0)	(0)	(0)
		Max.	9.6	3.3	0	0
		Min.	(0)	(0)	(0)	(0)
Adhesion strength of Lauan plywood (kg/cm ²)	Normal test	Mean	11.2	4.4	4.0	0
		Max.	(16.5)	(6.25)	(0)	(0)
		Min.	12.9	5.9	4.5	0
	Hot and cold soak test	Mean	(30)	(20)	(0)	(0)
		Max.	9.9	3.7	3.1	0
		Min.	(0)	(0)	(0)	(0)
		Mean	6.1	2.4	1.0	0
		Max.	(0)	(0)	(0)	(0)
		Min.	6.7	2.5	1.9	0

Remarks: conditions of adhesion is the same of table 3.

Table 8. デメチロール尿素, モノメチロール尿素配合比による接着力変化 (増量剤: 大豆粉)
Relation of the ratio of composition of di-methylol urea and mono-methylol urea to the adhesion strength glued with the preparation (No. 26~30)

Preparation and adhesion strength		No. 26	No. 27	No. 28	No. 29	No. 30
Ratio of composition and filler	Di-methylol urea	0	25	50	75	100
	Mono-methylol urea	100	75	50	25	0
	soybean flour (ext.)	30	30	30	30	30
	H ₂ O	150	150	150	150	150
		16.2	19.5	30.7	29.5	26.2
Adhesion strength of Kaba plywood (kg/cm ²)	Normal test	Mean	(0)	(1.5)	(10.5)	(27.75)
		Max.	20.5	23.7	35.0	33.5
		Min.	(0)	(10)	(30)	(90)
	Hot and cold soak test	Mean	9.6	16.7	28.5	26.0
		Max.	(0)	(0)	(5)	(10)
		Min.	7.8	5.8	9.7	9.0
		Mean	(0)	(0)	(0)	(3.76)
		Max.	9.6	11.3	10.2	11.2
		Min.	(0)	(0)	(0)	(10)
Adhesion strength of Lauan plywood (kg/cm ²)	Normal test	Mean	4.7	8.4	8.5	7.9
		Max.	(0)	(0)	(0)	(0)
		Min.	11.2	10.9	14.8	18.3
	Hot and cold soak test	Mean	(16.5)	(13.5)	(84.75)	(98.8)
		Max.	12.9	12.9	21.1	21.1
		Min.	(30)	(30)	(100)	(100)
		Mean	9.9	9.0	11.5	11.6
		Max.	(10)	(0)	(10)	(30)
		Min.	6.1	5.1	7.1	9.1

Remarks: conditions of adhesion is the same of table 3.

ール尿素、小麦粉の接着より大である。耐水接着性能ではカバはデメチロール尿素と小麦粉のみの場合が最高であるが、ラワンではデメチロール尿素 75 部、モノメチロール尿素 25 部、小麦粉 60 部、水 140 部の時が最高であつた（Table 5）。

(4) デメチロール尿素、デメチレン尿素、大豆粉による接着 常態および温冷水試験ともにデメチロール尿素有含有率が多いほど大であつた（Table 6）。なお Table 3 と比較すると耐水性能が向上しているのは、増量剤の差異によるものである。

(5) モノメチロール尿素、デメチレン尿素、大豆粉による接着 モノメチロール尿素有含有率が大なるほど、常態および耐水接着性能のいずれも大である（Table 7）。Table 4 と比較すると、ラワン材の場合は、増量剤に小麦粉を用いた方がよい。

(6) デメチロール尿素、デメチレン尿素、大豆粉による接着 常態および耐水接着性能のいずれもデメチロール尿素が増加するにつれて大体向上している（Table 8）。Table 5 と比較すると明らかに向上し、大豆粉の増量剤の方がよい。

上記の実験によりデメチロール尿素有役割は明らかにすることができたが、デメチレン尿素は水に対し不溶性であるため、凝集力向上の効果が無いものと思われる。メチレンジ尿素は水溶性であるため、接着層の凝集力向上の効果が有るものと思われる。

IV 尿素または尿素とホルマリンの分割添加による尿素樹脂の製造

尿素樹脂の合成過程で、尿素有分割添加による接着力の増大が、期待できると考えられる。すなわち、尿素有分割添加した場合、標準方法に比べて、メチレン化が少ないことは容易に考えられ、これまでの実験でもメチレン化物とメチロール化物の割合が、反応後、約 100 分で接着力が最大となるような割合になり、その時間で反応を中止した場合、メチレンジ尿素有生成不十分で、樹脂の安定性などの条件が悪く、なお 60 分くらいの After reaction をおこなつて、大きな接着力の低下をおこさず、安定な樹脂がつくられる。

したがつて、尿素有分割添加ではメチロール化物の多い、接着力の大きい、やや安定性の落ちる尿素樹脂ができると考えられる。

尿素樹脂の標準製法として、尿素有ホルマリンのモル比は 1:1.8、反応温度 85°C、全反応時間 150 分をとり、触媒は 20% $\text{Na} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2$ と NH_4OH を併用し、2 次添加の時期は反応開始後 60 分におこなひ、添加量は一次と等量のものに限り次の 4 つの方法について実験をおこなつた。

実験に使用した尿素有関東化学、鹿印 1 級、ホルマリンは電気化学工業用 37% W、pH 3.02 で反応終了後 10% Na_2CO_3 で pH 7 に補正し、レジン率として 60% まで脱水した。

1. 標準製法による尿素樹脂の製造

樹脂番号 1 ホルマリン 219 g に対し 20% $\text{Na} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2$ 5 cc, conc NH_4OH 4 cc で pH 7.0 となるので、これで以後の実験に使用する触媒量を決めた。ついで尿素 90 g を加え、30 分で 85°C まで温度が上昇するようにし、それ以後 120 分反応させる。

最初の 30 分間は 5 分ごと、それ以後は 15 分ごとに東亜電波製・HM 5 型ガラス電極 pH メーターを使用し pH を測定し、同時に Paper chromatography により組成の推移を観察した。

2. 2 次添加による尿素樹脂の製造

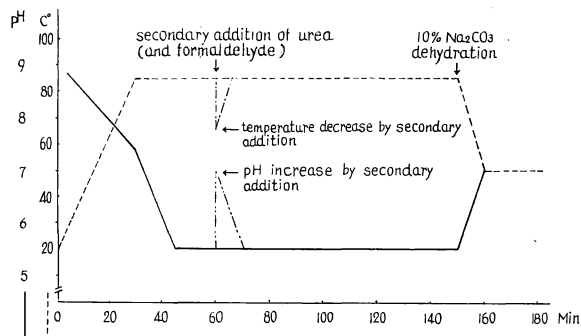


Fig. 6 2次添加による新しい尿素樹脂接着剤の製造条件
The new condition of condensation of urea-resin adhesive combined with the secondary addition of urea (and formaldehyde)

この実験では、2次添加の時間と量を前記のように限定し、尿素のみを添加する場合、尿素とホルマリンを添加する場合、さらにその際に触媒を一次に全量用いる時と2次添加の際に半量使用する場合について行い、そのほかにもいろいろ考えられるが、いずれの場合も Fig. 6 のごとく反応スケジュールにしたがい、標準反応と変りなく実験した場合、メチロール化物の割合の増加が考えられ、2次添加では pH の一時的上昇と温度降下が異なるだけ

である。

樹脂番号 2 尿素とホルマリンを半量ずつ使用し触媒のみ初期に全量加えた。すなわち、ホルマリン 109.5 g に 20% $\text{Na} \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2$ 5 cc と conc NH_4OH 4 cc および尿素 45 g を加え 85°C に温度が上つてから 30 分後、全反応時間で 60 分後に同量の尿素とホルマリンを加える。クロマトは2次添加後 30 分間は5分おきにとりそのほかは(1)と全く同様である。

樹脂番号 3 (2) と異なるところは触媒も半量ずつにした点であり、2次添加までは(1)と同じ割合である。

樹脂番号 4 ホルマリン、触媒は全量を最初から使用し尿素のみ 1/2 量を2次添加した。2次添加までは 1:3.6 モルの割合で、(3),(4)とも初期は pH の下降がゆるやかであるが2次添加の際に(2)は pH 7.0 まで上昇したが(3),(4)は NH_4OH 1 cc の使用で上昇した。

上記の条件で合成された樹脂番号 1～4 の接着剤でカバ 3 Ply 合板を作製して、接着性能試験を行った。各尿素樹脂接着剤はそれぞれレジン率として、60% 脱水して、これに硬化剤として 20% NH_4Cl 5

Table 9. 尿素樹脂接着剤の標準製造法および2次添加の新製造法の接着性能の比較
Compared with the adhesion property of the standard method (resin No. 1) and the new synthesis method by secondary addition of urea or urea and formaldehyde (resin No. 2, 3, 4) of urea formaldehyde resin adhesive

Resin No.	Normal adhesion strength (kg/cm^2) and wood failure (%)	Calculating by standard method 100	Adhesion strength (kg/cm^2) of hot and cold soak test and wood failure (%)	Calculating by standard method 100	Adhesion strength of h. c. s. t / Normal adhesion strength $\times 100$
1	18.9 (1.5)	100	11.8	100	62.4
2	21.6 (83.2)	114	21.7	183	100.3
3	24.4 (81.7)	128	18.6	157	76.1
4	24.0 (95.3)	126	18.3	155	76.4

Remarks: Adhesion conditions

Birch 1.2 mm 3 ply, moisture contents of veneer 10.5%, resin content percentage 60%, hardener 5 parts of 20% NH_4Cl solution to urea resin, rate of spread 35 g/ft², hot press 15 kg/cm^2 , 95°C, 5 min.

部を加えて、Table 9 に示したような条件で、合板を作り、常態および温冷水接着力試験を行った。

Table 8 にその結果がかかげてあるが、レジン率 60% の尿素樹脂単体であるので、接着力はやや低いが、標準の製造法に比して 2 次添加の製造法は次のごとくすぐれている。

(1) 2 次添加の新製造法は常態接着力で 14~28% 高い。

(2) 温冷水接着力は 55~83% もすぐれている。

(3) 標準樹脂の温冷水接着力は常態接着力に比して 60% 程度であるのに対し、樹脂番号 2 の 2 次添加法による接着剤は、温冷水接着力と常態接着力がほぼ等しいことは注目に値する点である。2 次添加による樹脂番号 3 および 4 のいずれにおいても、接着力の比は 76% にして、標準樹脂に比して 15% くらいすぐれている。

以上の結果から 2 次添加による接着剤の新製造法、いいかえると分子間引力の働きに寄与するデメチロール尿素と、接着剤の凝集力の働きに寄与するメチレンジ尿素有含有率を考慮した新製造法は、接着性能の向上に役だつものと思われる。ひいては改良木材、たとえば合板、ランバーコア合板、集成材およびパーティクルボード等の品質向上に寄与するものと思われる。

V 考察および摘要

^{14}C でラベルされた尿素樹脂接着剤を合成する過程において、縮合溶液を採取し、それをペーパークロマトにより分離して、組成成分をトーレンス試薬で呈色せしめた後、 R_f により組成成分の確認を行った。ペーパークロマトで組成成分の展開したフィルターペーパーを切断して、各組成成分のスポットのカウントをガスフローカウンターと連続クロマトスキヤナーにより測定することによつて、ペーパークロマトにより確認された組成成分の定量を行った。さらに合成過程において採取した縮合溶液をレジン率 65% に減圧脱水し、その濃縮溶液を用いて、カバ 3 ply 合板を作製し、その接着性能の試験を行った (Fig. 4)。

その結果から次の事項が推定される。

(1) 接着剤と木材との分子間引力 F_r の作用を演じているものは主としてデメチロール尿素である。

(2) 接着層の凝集力 F_c の作用を演じているものは主としてメチレンジ尿素である。

この 2 つの新知見の裏づけになるのは Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 の実験結果によるものである。

しかし組成成分の R_f とカウント測定に用いた縮合溶液のレジン率が約 40% 程度であるため、カバ合板の試作に用いた接着剤は縮合溶液を減圧濃縮して、レジン率を 60% にした関係から、濃縮の間に若干縮合がすすむことは事実であつて、将来さらに濃縮過程における組成成分の変化を追試する予定であるが、その縮合の進行度はわずかであると思われ、上記の推定した知見を修正するほど、進行が行われるとは考えられない。

次に上記の新知見を証明する目的をもつて、モノメチロール尿素、デメチロール尿素、デメチレン尿素有それぞれ合成した。

合成された 3 組成成分のうち 2 成分を組み合わせ、小麦粉および大豆粉で増量して、粘度を 6~7 poise/20°C になるように水を添加して、接着剤を調製し、合板を試作した。その接着性能を測定した結果は、Table 3~8 に示すとおりであつて、次の知見を得た。

(1) デメチロール尿素は接着剤と木材との間の分子間引力を働かすために主要な役割を果しているが、接着層の凝集力の向上には若干の効果があるが、その程度は低い。

(2) モノメチロール尿素はデメチロール尿素ほどではないが、分子間引力を働かすために、重要な役割を果している。

(3) デメチレン尿素は分子間引力および凝集力のいずれの役割も果していないばかりか、むしろ接着性能を低下せしめている。

ここにおいて、デメチレン尿素はなるべく少なく、デメチロール尿素およびメチレンジ尿素が多く、常態および耐水性のいずれにおいても、すぐれた接着性能を有する接着剤を製造するために、Fig. 6 に示すような 2 次添加による新しい製造法を考案した。

その特長は次のとおりである。

- (1) 2 次添加の製造法は常態接着力が 14~28% すぐれている。
- (2) 温冷水接着力は 55~83% もすぐれ、耐水性能を有している。
- (3) 常態接着力と耐水接着力がほぼ等しく、2 類合板用接着剤として、適切なものである。

以上の結果から 2 次添加による接着剤の新製造法、いいかえると分子間引力の働きに寄与するデメチロール尿素と接着剤の凝集力の働きに寄与するメチレンジ尿素の含有率を考慮した新製造法は、放射性同位元素の利用により導き出されたもので、接着性能の向上に役だつものと思われる。ひいては改良木材、たとえば合板、ランバーコア合板、集成材およびパーティクルボード等の品質の向上に寄与するものと思われる。

文 献

- 1) 小枝幾久雄：メラミンとホルムアルデヒドとの縮合物に関する研究，(第 1 報，第 2 報)，日本化学会誌，75，(1954) p. 571, 574.
- 2) 浜田政忠：尿素，メラミン樹脂の縮合反応に関する研究，(第 1 報)，工業化学雑誌，58，(1955) p. 286
- 3) 門脇博明：ホルムアルデヒドー尿素縮合物に関する研究，(第 3 報)，大阪工業試験所報告，13，6，(1932)
- 4) 門脇博明：同上 (第 4 報)，大阪工業試験所報告，14，6，(1933)
- 5) GUEST, G. H., M. A., Ph. D.: Radioisotopes Industrial Applications, (1950)
- 6) 堀岡邦典・堀池 清・野口美保子：材質改良に関する研究，(第 3 報)，林業試験場研究報告，89，(1956)

Research for the Improvement of Wood (Rep. No. 7)
The synthesis and its property of adhesion of urea formaldehyde resin
adhesive made from radioisotope urea

Kunisuke HORIOKA⁽¹⁾, Mihoko NOGUCHI⁽²⁾, Kazumi MORIYA⁽³⁾ and Akio ŌGURO⁽⁴⁾

I Introduction

The reason why radioisotope are used for the tracer are stated as follows:

- (1) The chemical reaction of radioisotope is the same as the stable isotope.
- (2) The radioisotope continuously emits the radiation indicating the sorts and orientations.

- (3) The detection and measurment of radioisotope can be done easily and exactly.

Therefore, in order to improve the properties of adhesion of urea formaldehyde resin adhesive, urea labeled with radioisotope ^{14}C are used as the materials of adhesive. Urea (containing ^{14}C rabeled urea) and formaldehyde are reacted for the condensation with catalyst, then the urea-formaldehyde resin is made.

The samples (small amount urea resin adhesive) of condensation at this process are taken from this reaction, then separated by paper-chromatography⁽¹⁾⁽²⁾. According to the counting of the run of flow of spots, the compositions of the urea-formaldehyde resin adhesive are measured (quantitative analysis). Moreover, the examination of adhesion property is conducted in these plywoods glued with samples of urea resin adhesive picked up at each stage of condensation. Then, the result of property of adhesion is analysed from the standpoint of mechanism of adhesion.

In addition, the main compositions of urea resin adhesive are synthesized⁽³⁾⁽⁴⁾, the properties of adhesion on each composition are tested and analysed. In this case, according to the results of analysis, new synthetic method of urea-formaldehyde resin adhesive is suggested, with a proof that it has a very excellent property of adhesion.

These results herein reported will not only make possible the improvement of property of adhesion, but will develop the manufacturing of improved wood of dimensional stability.

II Synthesis of urea formaldehyde resin adhesive and the tracing of radioisotope ^{14}C

1. Manufacturing of urea formaldehyde resin adhesive

The mol ratio of urea: formaldehyde is 1: 1.8, the temperature and pH of condensate reaction are shown in Fig. 1.

Urea	180.2 g	} pH 8.0
Formalin (containing 37 w% formaldehyde)	394.5 cc (pH 5.2)	
20% $\text{Na}\cdot\text{CH}_3\text{COO}$	7 cc	
23% NH_4OH	2 cc	

The reaction is begun by the above-mentioned preparation, radioisotope of $\text{NH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 1 milli-curie are added after 10 minutes. Samples ($\text{S}_1, \text{S}_2, \text{S}_3, \dots, \text{S}_{13}$) of volume 0.17 cc of urea formaldehyde resin adhesive are picked up each 10 minutes for the reaction from flask. Then, the distilled water of volume 0.20 cc is added to each sample. The diluted solution, one drop of capillary is coated on the zero-point. As discussed previously, most developing solvents in partition chromatography are two-phase systems or mixtures of miscible organic solvents. The chemical nature of the solutes to be chromatographed usually suggests the class of solvents or mixtures to be used.

⁽¹⁾ Chief of Wood Improvement Section, and chief of Glue and Glued Materials room.

⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ Members of Glue and Glued Materials room.

Therefore, the developing solvents of the ratio of buthanol: ethanol: water is 4: 2: 2, and the solvents are developed in constant room temperature at 20°C, and kept still for 17 hours.

The method of development is the ascending chromatography. The ascending technique of paper chromatography, used by SCHÖNBEIN, GOPPELSROEDER et al., has many advantages over the descending technique, e. g., consistency of results, simplicity of apparatus, and the ease with which a large number of analysis may be made. The apparatus consists of an airtight chamber of suitable size and a container for the solvent placed at the bottom of the chamber. One objection to the ascending method is that the upward flow of solvent is slower than the downward flow, as in descending chromatography, resulting in inconsistent movement of the solute after the solvent front has traveled more than 25 cm. The filter paper used is Toyo Filter Paper No. 51 A, and the coated point of dilute urea formaldehyde resin is located at the point of 2 cm upward of the lower edge of the filter paper 40×40 cm. After coating the solution, the filter paper is dried for 1 hour. Then, the paper sheet is fastened to the swirl made by the stainless steel, the solvent trough is placed at the bottom of the chamber, and the lower edge of the paper is immersed into the solvent.

After being developed, the paper sheet is dried in the cold and dark room, then the silver nitrate solution containing ammonia (Tollen's reagent) is sprayed, and coloured partly.

The coloured spots are marked by a pencil, and the excess of silver particles are washed by 20% solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, and the paper strips of each sample of urea formaldehyde resin adhesive in the condensate process are prepared.

The method of determination of the run of flow (Rf) is shown in the following three methods:

- (1) Dyeing method (mentioned in the above).
- (2) Autoradiography method.
- (3) Geiger count method.

Phot. 1 shows the filter papers that are dyed with the spots of mono-methylol urea, di-methylol urea, methylen di-urea and others by the silver nitrate solution containing ammonia (Tollen's reagent). Then, according to the counting of the spots, the quantitative analysis of this reaction in all stages are conducted.

Moreover, to determine the composition of urea resin solution, each composition is synthesized preliminarily; the Rf of the composition that has been measured previously is the same as that of this experiment. The relation of the Rf of compositions of urea resin adhesive to these molecular weights are shown in Table 1.

2. Count measuring of paper-strips of samples in condensation process of urea formaldehyde resin adhesive

The filter paper developed by the method of many spotting and one dimension development has each composition marked by the dyeing method and is cut off in 25 mm widths. The radioactivity of the cut-off paper strips is measured on each spot by the gass-flow counter, and continuous chromatography scanner Table 2 shows the result.

Count percentage is that when the radioactivity in the condensate solution containing radioisotope ^{14}C dropped on the zero-point is 100, the ratio of each spot is calculated from the total of count number. Fig. 2 shows the trend of the moving of composition. In addition, count percentage $\times \frac{\text{molecular weight of compositions of U. R. A.}}{\text{Atomic weight of C}^*}$, the moving

of compositions is known in terms of time.

Plotting the result of this calculation, the conclusion is shown in Fig. 3. According to the fact that radioisotope is included, it is possible to make quantitative measurement by counting, and the moving to other compositions becomes possible.

- (1) Urea descends lineally in 40 minutes after reaction begins.
- (2) Mono-methylol urea increases up to about 30 minutes and then, decreases rapidly and moves to di-methylol urea or methylen di-urea in 50 minutes.

(3) Di-methylol is formed after 40 minutes and increases gradually, and decreases rapidly after 100 minutes and moves to methylen di-urea.

(4) Methylen di-urea is formed in 50 minutes and increases rapidly in 110 minutes.

(5) Di-methylen urea contained in zero point increases up to about 50 minutes and then decreases, moves to others.

3. The adhesion property of urea formaldehyde resin adhesive in the process of condensation.

S₄, S₆, S₈ and S₁₀ are dehydrated under the low pressure by sucker at 60°C and the resin content is 65%. The Kaba (birch) plywood is manufactured under the following condition and the adhesion property test conducted.

Construction of plywood: Kaba veneer, 1.5; 1.5; 1.5 mm, 3 ply.

Moisture content of veneer: 10.5~10.8%

Preparation of adhesive: Urea resin 100 parts, hardener solution of NH₄Cl 20% 5 parts, fluorescent 0.3 parts.

Spreading rate: 35 g/ft²

Pressure: 15 kg/cm²

Temperature and period of pressing: 95°C, 5 min at testing.

Moisture content of this plywood is 11.2~11.5% and the adhesive property is shown in Fig. 4.

(1) Because the main composition of S₄ comprises mono-methylol urea and di-methylen urea, the adhesion property of normal, and hot and cold soak test is low.

(2) Because the main composition of S₆ has di-methylol urea and di-methylen urea, the adhesion property of normal, and hot and cold soak test increases rapidly.

(3) Because the main composition of S₈~S₁₀ consists of di-methylol urea and methylen di-urea, normal adhesion property is somewhat low and adhesion property of hot and cold bath soak test increases.

(4) Despite the fact that normal adhesion property of S₁₂ decreases in parallel with the decreases of di-methylol urea and methylen di-urea increases, adhesion property of hot and cold soak test decreases.

(5) Wood failure percentage increases up to S₁₀ which is due to the increase of methylen di-urea. As discussed in "Research for the improvement of wood, Rep. No. 3 on the mechanism adhesive of adhesion for wood", it is considered that Van der Waal's force between adhesive and lumber is di-methylol urea, and cohesion F_C of adhesive is derived from di-methylen urea and methylen di-urea.

III The synthesis and adhesion property of the composition of urea resin adhesive

In this chapter, we intend to discuss the adhesion property of mono-methylol urea, di-methylol urea and prove the above-mentioned items.

1. Synthesis of urea resin components^{3), 4)}

(1) Synthesis of monomethylol urea. 200 g urea and 4 g barium hydroxide are dissolved in 200 cc water, and to this mixture 270 cc 37% formalin is added drop by drop with stirring and ice cooling, during which time the temperature of the solution must be kept at 3~6°C. After 10 minutes when urea is added, carbon dioxide gas is led into the solution, then the precipitated barium carbonate is separated by suction filtration from the solution. Monomethylol urea is precipitated from the filtrate when it is concentrated in room temperature. The prepared monomethylol urea crystal melts at 110~112°C.

(2) Synthesis of di-methylol urea. 8 g barium hydroxide is dissolved in 540 cc 37% formalin, and to this mixture 200 g urea is added; at that time the temperature of the solution is ascended to 25°C by heating, then controled at 28~30°C. After 15 minutes when urea is added, the solution is neutralized by carbon dioxide gas, the precipitated barium carbonate is separated by filtration from the solution. Di-methylol urea is precipitated from the filtrate when it is concentrated in room temperature. The prepared

dimethylol urea crystal melts at 122~126°C.

(3) Synthesis of dimethylene urea. 200 g urea is dissolved in 540 cc 37% formalin, pH of the solution is adjusted to 3.0 by 1 normal hydrochloric acid. After about 30 minutes when the reaction begins at 50°C, the solution precipitates a white compound. This precipitate, namely dimethylene urea, is separated by filtration from the solution, washed with water and dried. The prepared dimethylene urea melts at 280°C.

2, Adhesion test with urea resin components such as monomethylol urea, dimethylol urea or dimethylene urea

(1) Adhesion test with dimethylol urea, dimethylene urea and wheat flour. In both the normal test and hot and cold soak test, the more dimethylol urea an adhesive contains, the higher adhesion strength it has (see Table 3).

(2) Adhesion test with monomethylol urea, dimethylene urea and wheat flour. The adhesive containing monomethylol urea, dimethylene urea and wheat flour has higher normal and waterproof adhesion strength than that containing only monomethylol urea and wheat flour (see Table 4).

(3) Adhesion test with dimethylol urea, monomethylol urea and wheat flour. In normal test, the adhesive containing dimethylol urea, monomethylol urea and wheat flour has higher adhesion strength than that containing only dimethylol urea and wheat flour. In waterproof adhesion strength, the adhesive containing dimethylol urea and wheat flour has maximum strength for the birch wood, but the adhesive containing 75 parts dimethylol urea, 25 parts monomethylol urea, 60 parts wheat flour and 140 parts water has maximum strength for the lauan wood (see Table 5).

(4) Adhesion test with dimethylol urea, dimethylene urea and soya-bean flour. In both the normal test and hot and cold soak test, the more dimethylol urea an adhesive contains, the higher adhesion strength it has (see Table 6).

When results in Table 6 are compared with those in Table 3, the former shows higher waterproof adhesion strength than the latter. This fact is owing to different extender.

(5) Adhesion test with monomethylol urea, dimethylene urea and soya-bean flour. The more monomethylol urea an adhesive contains, the higher normal and waterproof adhesion strength it has (see Table 7). The wheat flour is better than the soya-bean flour as an extender for lauan wood (see Table 4 and 7).

(6) Adhesion test with dimethylol urea, dimethylene urea and soya-bean flour. Both the normal and waterproof adhesion strength tend to increase with content of dimethylol urea (see Table 8). The soya-bean flour is better than the wheat flour as extender (see Table 5 and 8).

The above mentioned experiments made clear the role of dimethylol urea, and it is surmised that the dimethylene urea is not useful for improvement of cohesion strength of an adhesive by reason of its insolubility in water, but the methylene di-urea is useful by reason of its solubility in water.

IV New preparation of urea formaldehyde resin adhesive by secondary addition of urea or urea and formaldehyde

In synthetic process of urea resin, a possibility to raise up adhesion strength of resin is attained by secondary addition of urea to the reacting solution. When this method with secondary addition of urea is compared with the standard method, it is surmised that the former product has less methylenation than the latter. According to our past studies, after 100 minutes reaction begins, the ratio of methylene and methylol component becomes the ratio indicating the maximum adhesion strength, but the product at this time is too little in methylene di-urea component to show ample stability, therefore it is reacted still more about 60 minutes as after-reaction, then, the product shows good stability and also no significant lowering in adhesion strength.

From such a standpoint, it is surmised that a urea resin which has much methylol component, high adhesion strength and a little low stability can be prepared by secondary addition of urea.

Synthetic method of urea resin

In this report, terms of the standard synthetic method of urea resin are as follows. Molecular ratio of urea and formaldehyde is 1: 1.8; reaction temperature is 85°C; total reaction time is 150 minutes; catalysts are 20% Na·CH₃COO aqueous solution and conc-NH₄OH solution. In a modified method, comprising secondary addition of chemicals, secondary addition is done after 60 minutes when reaction begins, and amounts of secondary additional chemicals are half of the total. In all cases, when reaction is finished, the product is neutralized to pH 7.0 by 10% Na₂CO₃ aqueous solution and dehydrated to about 60% resin content under diminished pressure.

Chemicals used are as follows: Urea is manufactured by Kanto Chemicals Co. Ltd., and is deer mark, extra pure; formalin is manufactured by Electric Chemical Ind. Co. Ltd., industrial use, and contains 37 weight % formaldehyde, pH 3.02.

1. Preparation of urea resin by a standard method

Resin No. 1

219 g formalin is mixed with 5 cc 20% Na·CH₃COO aqueous solution and 4 cc conc-NH₄OH solution (at that time pH becomes 7.0, therefore in the following cases these amounts of catalysts are adopted) in flask with three necks and 90 g urea is added to this mixture. The mixture is heated to 85°C (thermo-elevating time is 30 minutes), and kept at this temperature for 120 minutes (therefore, the total reaction time is 150 minutes).

Every fifth minute in first 30 minutes, namely thermo-elevating period, every fifteenth minute in the following period, pH of reaction product is measured by glass electrode pH meter made by Toa-denpa Ind. Co. Type HM-5 and sample for paper chromatography is spotted on filter paper.

2. Preparation of urea resin by secondary addition of chemicals

In these methods, time and amounts of chemicals of secondary addition are set as above, and the following cases are examined,

- (1) Urea and formalin are secondarily added.
- (2) Urea, formalin and catalysts are secondarily added.
- (3) Urea is secondarily added.

The reaction schedule is shown in Fig. 1. These modified methods differ in temporary descent of temperature and temporary ascent of pH at adding time, and in more methylol component of product from the standard method.

Resin No. 2

In this case, urea and formalin are secondarily added. 109.5 g formalin is mixed with 5 cc 20% Na·CH₃COO, 4 cc conc-NH₄OH and 45 g urea. After 30 minutes when the mixture becomes 85°C, in other words, after 60 minutes when reaction begins, 109.5 g formalin and 45 g urea are secondarily added. Others are similar to the case of the standard method except the fact that sample for paper chromatography is spotted every fifth minute for 30 minutes after secondary addition.

Resin No. 3

In this case, urea, formalin and catalysts are secondarily added. The period from the beginning of reaction to the secondary addition, ratio of chemicals is similar to the case of the standard method.

Resin No. 4

In this case, urea is secondarily added. The period from the beginning of reaction to the secondary addition, molecular ratio of urea and formaldehyde is 1: 3.8.

In cases of Resin No. 3 and 4, pH descent in the first period is slow, but it needs 1 cc conc-NH₄OH more to ascend pH to 7.0 at the time of secondary addition, although more NH₄OH is unnecessary in case of Resin No. 2.

The test of adhesion strength on the above four urea resin adhesive was conducted by manufacturing the birch 3 ply plywood.

Because each urea resin adhesive is dehydrated to 60% as resin percentage, the hardener of 5 parts of 20% NH₄Cl solution is added to it, and the test pieces of plywood under the condition of Table 4 and the normal, hot and cold soak test was conducted.

The result of Table 1 indicates that since it is urea resin adhesive only of resin percentage of 60%, the adhesion strength is a little lower than the usual, but in normal adhesion strength, the resin adhesive of secondary addition of urea is 14~28% more, particularly in adhesion strength of hot and cold soak test where it is 55~83% more than the standard and in normal adhesion strength and adhesion strength of cold and hot soak, No. 2 of resin adhesive shows an almost equal value of normal test and hot and cold soak test, and while resin adhesive made by standard method shows 62%, those of No. 3 and 4 show 76%, good enough to indicate more adhesion strength of 15%.

The above result indicates that the new manufacturing of resin adhesive of secondary addition, i. e., the new manufacturing method, taking consideration of di-methylol urea which contributes to the action of Van der Waal's force and methylen di-urea which contributes to the cohesion of resin adhesive, seem to be helpful for improvement of property of adhesion and accordingly, it may contribute to the improvement of quality in wood such as plywood, lumber core plywood, laminated wood and particle board.