材質改良に関する研究（第10報）
ユリア樹脂接着剤の老化性に関する研究（I）
ユリア樹脂接着剤のきれつ防止について

野口　美保子(1)

I 緒　　言

ユリア樹脂接着剤は木材工業において重要な役割をもち，その長所，短所についてもよく知られている。ユリア樹脂接着剤の使用量の大半を占めている合板は，通常熱圧接着されているが，一般にユリア樹脂接着剤は，その使用法ならびに作業性が簡便であるために，硬化剤の配合や，硬化温度の関係を軽視して接着剤の調合を行ない，接着作業を乱す傾向が多く見受けられる。すなわち，硬化剤の過剰添加や，熱圧温度の不足により，製品は往々にしてホルマリンの刺激臭があり，鉄さびなどを生じる因子となることがある。また，常温，常圧でも容易に接着できるため，木工品などは，接着層の厚みが大きくなり，そのために接着層の収縮による歪を生じて，接着力の低下を促進させている。接着層の厚みと接着性能の関係について堀岡は，ユリア樹脂接着剤により，圧締圧力を変えてカバの板目面を接着し，低圧時における接着力の低下を認めている[2]。このような接着剤の使用や作業上の欠陥と接着力低下については，これを改めることもできるが，一面，この接着剤にはつぎのような欠陥もある。すなわち，純ユリア樹脂接着剤で接着したものは，時日の経過とともに第1表に示すように接着強度が低下してゆく。とくに高温，多湿のところでこの現象がはげしい[5]。このような現象を老化といっている。物質が老化するということは，その物質が熱，光線，水分，空気，大気中の不純物などの外界の影響によるとか，または，その物質の内部における化学変化によって変質劣化する現象で退色，きれつ，崩壊，はく落などをともなうのが普通である。しかしユリア樹脂接着剤はこの本質的老化に先だって，硬化物を室内に自然に放置しておくと数日にしてきれつを生じ，崩壊する性質がある。これは，ユリア樹脂の後硬化による容積変化と歪との関係によるものであって，本質的な老化現象とは異なるが，一般にはこの現象を含めて老化と称している。ユリア樹脂接着剤にこのようなきれつの現象が生じやすいのは，以下に述べることがらから起因するものである。

一般的に，縮合系樹脂接着剤は比較的分子量が低い。ユリアをはじめ，メラミンやフェノールホルムアルデヒド縮合物は，高分子物質ではあるが，接着剤として用いられる場合には，反応過程における初期縮合物の状態で使用されていて，その分子量は，数百程度のものである。これは，接着剤の分子量が接着力と密接な関係をもつためであって，これをさらに高分子量にするときは，接着剤としての実用性を失なうからである。したがって，分子量をこの程度にとどめると，接着剤の縮合硬化の際に

第1表　ユリア樹脂接着剤の経日変化による接着強度[5]

接着剤の種類	接着後2か月	接着後8か月
	kg/cm²	kg/cm²
純ユリア樹脂	15.3	13.9
フェノール樹脂	16.8	14.8
チオユリア樹脂	17.3	15.5

(1)　木材部材質改良科材質改良研究室員

いちじるしい体積の収縮がおこりやすい。さらに硬化後も脱水や未反応ホルムアルデヒドの放出を行ない，最終縮合体中にもなお，遊離のメチロール基が残存し，親水性があるために湿気の吸収や放出がくりかえされ，耐水性に影響する。これに関連して，ユリア樹脂の可塑性を維持するところの水分が失なわれるために，硬化樹脂はますます硬度を増大するが脆弱化し，きれつを生じるにいたる。

これらの原因による老化現象は被接着物の接着層においても同様に考えられる。

往々にして，ユリア樹脂接着剤の初期接着力のみを測定し，その強大さに信頼をおいて，構造用接着剤としても使用している例をみるが，前述のごとき理由のために，長年月間の使用についてやや不安をもつものである。

しかし，ユリア樹脂接着剤の木材工業における有利性は今後とも当然重要視されるところであり，その欠点である老化性の改良は大きな課題となっている。そこで筆者は，ユリア樹脂の本質的な老化性の検討にさきだち，種々の充填剤や接着剤をユリア樹脂接着剤に添加することにより，きれつの防止を図ると同時に，耐水，耐熱性の向上や，硬脆性の緩和などを湿度などの環境条件の影響をも考慮して検討した。しかし，この実験は，ユリア樹脂接着剤の硬化剤や，共縮合によるきれつ防止，およびこれらの常温，あるいは加熱重量変化と接着強度の関係などの一連の老化試験とともに，いまだ継続中のものであり，さらに，R.I. により老化現象を追跡しているため，試験結果について総合的に考察し得ないものもあるが，一応，現在までの試験結果をとりまとめ中間報告とする。この研究の実施にあたり，種々ご助言やご支援を賜わった小倉武夫前木材部長，上村　武木材部長，堀岡邦典前材質改良科長，中村　章材質改良科長，岩下　睦材質改良研究室長ほか同研究室員の方々，ならびに試験片を作成していただいた，田中辰五郎技官らの諸氏に厚く感謝の意を表する。

II 実 験 方 法

1. 供試材料

（1） ユリア樹脂接着剤

ユリア樹脂接着剤は特記しないかぎり次の品質のものを使用し，これを純ユリア樹脂接着剤とし，充填剤および異種接着剤配合の接着剤と比較した。

ユリア樹脂接着剤の品質

pH：8.2～8.5

粘度：134 pois（20°C）

比重：1.32（20°C）

固形分率：69.8%

膠化時間：3 時間（20°C において 20% 塩化アンモン水溶液 5 部添加）

（2） 充填剤の種類と性状

元来，充填剤は合成樹脂材料のコスト低下，作業性の改善などとともに，その物理的，化学的性質の改良，耐久性の向上などを目的として配合されるものである。はじめに述べたように，ユリア樹脂接着剤は縮合型の材料で，その硬化物は非常に硬く，しかももろい。一般にこのような高分子物質に対して，充填剤を配合した場合は，容積収縮が小さくなると同時に，弾性率や抗張力が増大するといわれている[3]。充填剤の種類によって配合物の応力—歪関係や破壊強度が異なるが，その効果は大体，合成樹脂と充填剤と

の結合力が支配し，結合力の弱い充填剤では，かえってそれが強度を低下させるともいわれている。半井は充填剤混入の効果を焼石膏粉を混入したユリア樹脂において容積変化および接着力変化について調べ，50% 混入により耐老化性の向上を確認している[4]。

接着剤の場合，その充填効果は成型物と異なり，被接着材料に対する結合力も妨げられてはならない。すなわち，それは，接着剤の被接着材料に対する過度の浸透を防ぎ，均一な接着層を形成すること，硬化樹脂の硬脆性を緩和して靱性を与えることにより衝撃や引っぱりによる接着層への影響を防止すること，

また，低圧接着や被接着面の粗雑さに対して接着剤の一様な膜を形成保持して接着力の低下を防ぐことなどである。

これらの関係を考慮して，この実験においては，つぎに示す 5 種類の充填剤を選び粉末あるいは液体のままでおのおの配合量を変えて添加した。

1）でん粉質系物質

ユリア樹脂の充填剤としては，レーヨンパルプ，木粉，綿繊維などがある。これらは従来から成型品に用いられていた。この実験の当初にも一度は採用したが，混合性や塗付性が不良であったため，それらの繊維素系物質と同様な反応性を有すると考えられているところのでん粉質系物質を採用した。でん粉とホルムアルデヒドは中性およびアルカリ性ではヘミアセタールと思われる不安定な化合物が生成され，酸性ではホルマールが生成されるといわれている[8]。そこで，小麦粉，デキストリン，可溶性でん粉などを採用したが，小麦粉は通常ユリア樹脂接着剤に対して，充填剤としてより増量剤として使用されており，また単独でも糊料として用いられるので異種接着剤の項に入れて検討した。i）デキストリンはでん粉とぶどう糖の中間に相当する炭水化物で，水を加えればねばったペースト状になる。その溶液はほぼ中性である。ii）可溶性でん粉は，でん粉に希薄な酸を作用させて冷水可溶性となしたもので，水を加えてもデキストリンのようなねばりはない。

この 2 者もそれぞれ糊料とすることができるが，その用途は小麦粉と多少異なり，また小麦粉にくらべてコストも高いため，充填剤として配合し検討した。

2）フルフリールアルコール

フルフリールアルコールは，分子量：98.1，比重：1.13（19°C），沸点：170°C の特有な臭をもつやや粘稠性をおびた黄褐色の液体である。これはホルムアルデヒドと結合して，メチレン架橋高分子の熱硬化性樹脂を生じる。また，ジメチロールユリアと 100°C において反応し，エーテル環を生じるため，高度の重合体となってユリア樹脂の中に均一に分散して高重合物を形成する。またフルフリールアルコールは蒸気圧がきわめて低いため高温になっても消失することがないといわれる[6]。通常のユリア樹脂接着剤には，常に遊離のホルムアルデヒドを含有し，またジメチロールユリアが接着剤の主要成分となっているため収縮性が大である。したがって接着層の厚みを薄くする必要があり，そのためには，被接着材面の平滑さと圧力が要求される。しかし，フルフリールアルコールを配合する場合は，その空隙を充填することが可能になる。このため，添加量別の収縮率や，圧締条件別に接着した合板の接着力を測定して，その効果を調べた。

＊ レーヨンパルプ，綿繊維，木粉などは小麦粉のコスト高により，ユリア樹脂接着剤にも起用されようとしているため，現在，再検討を加えている。

3) ベンジルアルコール

ベンジルアルコールは分子量：180.13，比重：1.0429 (19°C)，沸点：205.2°C の刺激臭のある無色透明の液体である。フルフリールアルコールと同様に空隙充塡性の物質として考えられるものであるが，これは，フルフリールアルコールの場合と異なり，化学結合ではなくユリア樹脂接着剤中の水分と置換して，完全に混合する溶剤の役割をするといわれる[7]。すなわち，その沸点が高いため水と異なり，樹脂の硬化後も残留して収縮を防ぎ，きれつ防止が期待されるものである。

4) ホルムアマイド

ホルムアマイドは分子量：45.04，比重：1.135，沸点：210°，無臭，無色透明のやや粘稠性のある液体で，すぐれた溶解能をもつものである。また，きわめて多種の反応性をもち，ホルムアルデヒドとは，メチロールホルムアマイドを生成するといわれている[8]。

(3) 異種接着剤

異種接着剤の配合は，充塡剤と同様に，収縮およびきれつを防止するためであるが，さらにユリア樹脂接着剤の硬脆性を緩和して，可塑性を付与する可能性のあるもの，ならびに従来から知られていて，かつコストの低いものであることを考慮した。大別して，つぎに述べるように，でん粉質系，蛋白質系，熱可塑性樹脂をそれぞれグルーの状態にして配合した。

1) でん粉質系物質としては，もっとも一般的でしかもほとんどの場合にユリア樹脂接着剤と併用されているところの小麦粉について検討した。一般に小麦粉のユリア樹脂接着剤に対する配合量は10～300部のように，きわめて広範囲にわたっているが，純ユリア樹脂接着剤よりも小麦粉配合樹脂が耐老化性ないしは耐久性においてより良い結果を得ているか否かは明確でない。

2) 蛋白質系物質には植物性と動物性物質がある。

i) 植物性としてはその代表である大豆粉を用いた：大豆粉中のグルテリンやプロラミンなどは，ホルムアルデヒドにより蛋白質内にメチレン架橋を生じて分子量の増加をもたらし，反応生成物の硬化を増大させて水に対する感受性が減少するため，ユリア樹脂接着剤に配合した場合は耐水性を増強せしめうると考えられる。

ii) 動物性のものとしては，ミルクカゼイン，ゼラチン，血粉などである：これらのものは使用法の簡便なユリア樹脂接着剤の出現で一時は使用量が激減したが，ホルマリン臭がなく，かつ比較的耐水性もよいので種々調合法の改良がなされて再認識されてきた。これらの蛋白質もホルムアルデヒドによって硬化し水に不溶性の物質を生成する。ユリア樹脂接着剤に配合する場合には，カゼインは一般に高アルカリ性で溶解するため，通常の配合法ではユリア樹脂接着剤の硬化反応に支障をきたす。また，ゼラチンは水で膨潤するが溶解するには温水 (60°C) を用いなければならない。しかし，ユリアの水溶液あるいはホルムアマイドには両者とも容易に溶解する。しかもその溶液は，かなり長期間安定であって腐敗などのおそれもない。ゆえに別途調製しておき，用時に配合できるので，カゼイン，ゼラチンともユリア水溶液とホルムアマイドのそれぞれの溶液をつくって試験に供した。血粉は弱アルカリ性で溶解する性質があるため，水に溶解してユリア樹脂に配合することができる。しかし，これらの蛋白質溶液を配合したユリア樹脂接着剤は，純ユリア樹脂に比較すると可使時間が短くなるのが難点である。

3) 熱可塑性合成樹脂接着剤では，木材用接着剤として第1に使われているポリ酢酸ビニルエマルジョンを用いた。その乾燥膜は，無色透明で硬化後の接着層は可撓性であって，老化性がなく，刃物の損傷が

ないなどの長所があるが，反面耐水性，耐熱性が劣る。しかし，ユリア樹脂接着剤との併用により，両者の欠点を改善しうることが期待できる。

異種接着剤の配合

異種接着剤はそれぞれ次に示すように括弧の順に材料を混合した。

a）小麦粉配合樹脂

小麦粉	16 g
水	24 g
ユリア樹脂	60 g
20%-NH_4Cl	3 cc

b）大豆粉配合樹脂

大豆粉	16 g
水	24 g
ユリア樹脂	60 g
20%-NH_4Cl	3 cc

c）カゼイン配合樹脂

c-1)	カゼイン	10 g	
	水	20 g	
	ホルムアマイド	10 g	
	ユリア樹脂	60 g	
	20%-NH_4Cl	3 cc	

c-2)	カゼイン	12 g	
	水	18 g	
	尿素	10 g	
	ユリア樹脂	60 g	
	20%-NH_4Cl	3 cc	

d）ゼラチン配合樹脂

d-1)	ゼラチン	12 g	
	水	18 g	
	ホルムアマイド	10 g	
	ユリア樹脂	60 g	
	20%-NH_4Cl	3 cc	

d-2)	ゼラチン	12 g	
	水	18 g	
	尿素	10 g	
	ユリア樹脂	60 g	
	20%-NH_4Cl	3 cc	

e）血粉配合樹脂

血粉	16 g
水	24 g
ユリア樹脂	60 g
20%-NH_4Cl	3 cc

f）酢酸ビニール配合樹脂

酢酸ビニールエマルジョン	40 g
ユリア樹脂	60 g
20%-NH_4Cl	3 cc

2. 試験方法

（1） 収縮率の測定およびきれつ発生の表示

直径 50 mm のガラスのシャーレに，充填剤および異種接着剤を十分に混合したユリア樹脂接着剤，ならびに比較のための純ユリア樹脂接着剤にそれぞれ硬化剤を添加混合したのち，すみやかにシャーレの底面積に流れうる量の平均として 5 g を精秤して平板上に静置し，20°C において硬化させた。一定時間ごとに，硬化樹脂の直径を測定して，次式により収縮率を出し，収縮の経時変化をしらべた。

$$\text{収縮率}(\%)=\frac{\text{収縮前の硬化樹脂の直径}-\text{収縮後の硬化樹脂の直径}}{\text{収縮前の硬化樹脂の直径}}$$

測定中，きれつを生じた時を△印，さらに，顕著にひび割れまたは崩壊を生じた時を×印として表示した。

（2） 接着力試験

接着力試験はすべて日本農林規格による第 2 類合板に適用されているところの温冷水浸漬試験を採用した。

合板は，特記しないものは，すべてカバのスライスド単板（厚さ：1 mm，含水率：12%）の3プライ構成とし，接着剤を35 g/(30 cm)^{2}塗付して，圧締圧力：15 kg/cm^{2}で2時間冷圧したのち，同圧で95°C，5分間熱圧し，除圧後 20°C，関係湿度 65% の室内に1週間調湿したのち試験に供した。

1) 初期接着力：合板製造後，1週間調湿した直後の温冷水試験による接着力を初期接着力とした。

2) 屋内放置した場合の接着力経時変化：合板を調湿後，屋内に自然放置したのち温冷水接着力試験を行なった。

3) ウェザーメーターによる試験後の接着力：合板を調湿後，東洋理化工業 K.K. のウェザーメーター WE-SH-2型を用い，216 時間（乾球：40～42°C，スプレイ：120 分ごとに3分間，水量：580 cc/1分）を1年分として試験した。ばくろ試験後に試験片を作成して温冷水接着力試験を行なった。

4) 接着力保持率：接着耐久性をみるために，おのおのの初期接着力を100として，（2）および（3）の各試験後の接着力との比を接着力保持率とし，耐久接着力の比較とした。

（3） 異なる湿度条件下における合板の接着力試験

合板を調湿後，試験片となし，おのおの 20°C において，関係湿度 15，30，45，60，75，85，95%のデシケータ内に放置したのち温冷水接着力試験を行なった。

Ⅲ 実験結果および考察

（1）充填剤添加の効果について

1) デキストリンおよび可溶性でん粉

デキストリンは粉末のままで添加すると，ユリア樹脂接着剤中の水分によりペースト状になって，いちじるしく粘度が増大したため，(1：1) 水溶液として添加した。

可溶性でん粉は，粉末で添加してもそれほど粘性とはならないが，添加量の増大とともに濃度が増大した。

収縮率は第2表に示すごとく，両者とも純ユリア樹脂接着剤にくらべて大差がなかった。むしろ，デキストリン添加樹脂は純ユリア樹脂接着剤よりも収縮率が大であったが，これは，水の添加による影響であると考えられる。

きれつの発生は，両者とも，添加量の増大とともにおそくなった。

2者のうち，きれつの発生を抑えうる点では，可溶性でん粉の方が良好であった（第2表）。それゆえ，可溶性でん粉の添加量を変えて配合ユリア樹脂接着剤を調製し，冷圧および熱圧接着による接着力を測定したところ，きれつ防止の効果とは反対に，添加量の増大とともに耐久接着力はいちじるしく低下した（第3表）。また，熱圧接着による接着力の向上も得られなかった。

この事実は，はじめに記述したところの充填剤添加の与える逆効果であり，化学結合の可能性がきわめて薄い。

ゆえに，きれつ防止のために，軽卒に充填剤を添加することの危険性を示しているとともに，無きれつ接着剤が，必ずしも接着力を向上させるものでないと考えられる。

2) フルフリールアルコール

フルフリールアルコールを単に添加量を変えてその収縮率を測定したところ，7.5～10 部の添加によって効果が認められ（第2表），また，硬化した樹脂は非常に強靱であった。10 部の添加量は，使用したユ

第 2 表　各種充填剤配合によるユリア樹脂収縮割合

充填剤		収縮率の経時変化（%）								
種類	添加量	10 日	20 日	30 日	2 月	3 月	6 月	1 年	2 年	3 年
無添加	0	2.9	5.0	6.8	×					
フルフリールアルコール	1 部	2.7	5.4	7.2	×					
	2.5	2.1	5.2	7.1	×					
	5.0	2.1	5.5	7.3	9.7	×				
	7.5	1.8	1.8	5.4	8.7	9.4	10.1		10.6	11.9
	10.0	1.6	4.3	6.1	9.0	9.0	9.6		10.2	11.0
ベンジルアルコール	1	3.4	5.3	7.6	×					
	2.5	2.7	4.5	6.7	×					
	5.0	2.5	4.0	5.9	×					
	7.5	2.0	3.4	5.0	9.4	×				
	10.0	0.9	0.9	4.3	8.1	×				
ホルムアマイド	1	2.5	5.4	8.0	×					
	2.5	2.5	5.5	7.6	△	×				
	5.0	3.2	6.4	8.8	11.8	12.3	×			
	7.5	3.0	5.9	8.4	10.2	12.7	12.9	13.4	13.5	14.2
	10.0	3.4	6.8	10.6	12.4	12.9	12.7	13.4	13.5	14.3
デキストリン	10	3.4	4.8	7.9	11.6	11.7	12.2	12.5	×	
	20	4.0	5.6	8.3	13.2	13.9	14.5	15.1	16.1△	16.1△
	30	3.2	4.5	7.1	13.3	14.5	15.6	15.9	16.1△	16.1△
	40	3.7	5.5	8.6	15.1	15.7	16.2	16.8	17.0△	17.0△
	50	3.0	4.4	8.4	15.8	16.4	16.7	16.9	17.2△	17.2△
可溶性でん粉	10	2.9	3.6	6.4	9.8	11.7△	10.4△	11.0△	11.2△	×
	20	5.0	6.2	8.9	9.7	9.8	10.0	10.5	10.7	11.6△
	30	4.9	5.6	7.0	8.8	8.8	8.8	9.5	9.5	10.0
	40	3.6	4.3	5.5	7.3	7.3	7.3	7.9	8.0	8.1
	50	2.7	3.2	4.8	5.8	5.8	5.7	6.5	6.8	6.8

注：△ きれつ発生，　× 破壊

第 3 表　可溶性でん粉配合ユリア樹脂接着剤の接着力

圧締条件	添加量		初期接着力		ウェザーメーター（1 年）			屋内（4 年後）		
			常態	温冷水	温冷水		接着力保持率	温冷水		接着力保持率
	部		kg/cm²（%）	kg/cm²（%）	kg/cm²	（%）	（%）	kg/cm²	（%）	（%）
冷圧	10	max.	45.6(100)	24.5(100)				15.2	(60)	62.0
		min.	13.4(100)	12.6 (55)				8.0	(0)	63.5
		mean	25.0(100)	19.8 (98)				12.2	(30)	61.6
	20	max.	34.8(100)	22.1 (75)				10.6	(0)	47.9
		min.	17.3 (30)	15.2 (10)				5.0	(0)	32.8
		mean	24.5 (88)	18.7 (40)				8.4	(0)	44.9
	30	max.	35.2(100)	21.4 (80)				9.8	(0)	45.8
		min.	22.1 (5)	14.2 (0)				5.1	(0)	35.9
		mean	27.2 (60)	18.2 (28)				7.3	(0)	40.1
熱圧	10	max.	27.5(100)	19.2 (65)	6.7	(0)	34.9	14.1	(10)	73.5
		min.	19.8 (50)	12.8 (0)	2.2	(0)	17.1	9.4	(0)	73.4
		mean	24.0 (90)	14.9 (25)	4.8	(0)	32.2	11.6	(3)	77.8
	20	max.	41.0(100)	12.0 (25)	5.4	(0)	45.0	7.5	(0)	62.5
		min.	17.6 (50)	5.9 (0)	0	(0)	0	2.2	(0)	37.3
		mean	26.7 (70)	8.8 (4)	3.9	(0)	44.3	5.0	(0)	56.8
	30	max.	35.6(100)	22.9 (70)	12.5	(0)	54.5	6.6	(0)	28.8
		min.	18.2 (5)	9.1 (0)	1.1	(0)	12.1	1.8	(0)	19.8
		mean	26.9 (40)	15.5 (14)	6.6	(0)	42.6	3.8	(0)	24.5

注：（ ）内は木部破断率

リア樹脂接着剤中の遊離ホルムアルデヒドの平均量にほぼ対応するものであり，フルフリールアルコールが，ホルムアルデヒドと結合していることを示すと考えられる。フルフリールアルコールは，ジメチロールユリアとも反応すると考えられるため，接着力試験においては，対応量の2倍を添加したものについても行なった。その場合，フルフリールアルコールの空隙充塡性の効果をも知るために，カバ単板は1.4 mm厚みのロータリー単板を用い，冷圧および熱圧で接着して接着力を測定した。その結果，純ユリア樹脂にくらべ，明らかに高い接着力を示し，また，添加量の間では20部の方がより高い接着力を示した。このことは，さきに述べたようにフルフリールアルコールがさらに，ジメチロール基などと反応していることを示していると考えられる（第4表）。

さらに20部添加樹脂により，スライスド単板を，温度および圧締圧力を変えて接着したが，温度の影響については，接着力はほとんど差を生じなかったが，木部破断率は90°C以下ではやや減少しており，100°C以上においてホルムアルデヒドとの結合が行なわれやすいことを示している。

また圧締圧力の影響は，この接着剤の場合ほとんどなく，圧締圧力5 kg/cm² でもそれ以上の圧力にくらべ，十分な接着力を示しており，フルフリールアルコールの空隙充塡性の効果が認められる（第5表）。

第4表　フルフリールアルコール配合ユリア樹脂接着剤の接着力の経時変化

添加量	圧締条件			接着力（温冷水）					
	圧力 kg/cm²	温度 °C	時間	初期接着力			ウェザーメーター（1年）		
					kg/cm²	木部破断率	kg/cm²	木部破断率	接着力保持率
部						(%)		(%)	(%)
0	15	100	5分	max.	17.4	(3)	8.6	(0)	
				min.	0	(0)	2.4	(0)	
				mean	10.7	(0)	4.9	(0)	
10	10	100	5分	max.	34.7	(95)	24.8	(5)	71.5
				min.	26.7	(15)	14.3	(0)	53.5
				mean	30.7	(40)	20.3	(2)	66.2
	15	100	5分	max.	34.1	(95)	29.0	(50)	85.0
				min.	24.3	(20)	13.6	(1)	55.9
				mean	29.9	(60)	20.8	(20)	69.5
	15	20	24時間	max.	36.1	(75)	28.5	(17)	78.9
				min.	24.2	(1)	19.4	(1)	80.0
				mean	30.0	(30)	24.3	(3)	81.0
20	10	100	5分	max.	28.7	(100)	33.3	(70)	100
				min.	30.6	(10)	20.8	(10)	67.9
				mean	35.0	(70)	26.7	(15)	76.2
	15	100	5分	max.	41.6	(80)	32.0	(40)	76.9
				min.	30.9	(20)	22.4	(10)	72.5
				mean	37.4	(60)	28.5	(15)	76.2
	15	20	24時間	max.	32.8	(90)	28.6	(75)	87.2
				min.	24.3	(20)	19.8	(1)	80.8
				mean	27.5	(50)	25.0	(25)	90.9

注：使用した単板はカバのロータリーで厚さ 1.4 mm である。

第 5 表　フルフリールアルコール配合ユリア樹脂の圧締条件別接着力

圧締条件				接着力（温冷水）			
				ウェザーメーター（1 年後）		屋内（4 年後）	
温度 °C	圧力 kg/cm²	時間		kg/cm²	木部破断率 (%)	kg/cm²	木部破断率 (%)
20	15	24時間	max.	22.8	(100)	29.8	(100)
			min.	16.0	(100)	19.7	(50)
			mean	21.1	(100)	24.3	(80)
90	15	5 分	max.	23.8	(100)	28.4	(100)
			min.	17.6	(100)	23.0	(50)
			mean	20.2	(100)	26.2	(90)
100	5	5 分	max.	25.7	(100)	28.4	(100)
			min.	19.8	(100)	23.0	(100)
			mean	22.7	(100)	25.1	(100)
	10	5 分	max.	23.2	(100)	29.3	(100)
			min.	12.8	(100)	18.6	(100)
			mean	18.4	(100)	23.5	(100)
	15	5 分	max.	25.6	(100)	27.5	(100)
			min.	13.9	(100)	18.7	(100)
			mean	20.8	(100)	22.7	(100)
110	15	5 分	max.	25.6	(100)	29.8	(100)
			min.	14.4	(100)	22.4	(100)
			mean	21.5	(100)	26.6	(100)

それゆえ，圧締圧力の規正をゆるやかにしうる利点を有するが，ユリア樹脂が無色であるという長所は失われる。すなわち，褐色を呈し，また，コストが高いことが欠点である。

3)　ベンジルアルコール

ベンジルアルコールは，きれつ防止の効果が得られなかった（第 2 表）。これは，ユリア樹脂接着剤の水分を除去することなく添加混合した場合には，硬化時の縮合反応による脱水量は，添加しない接着剤と等しく，ベンジルアルコールは，単に共存しているのみであろうと考えられる。また，硬化物の硬脆性も純ユリア樹脂接着剤の硬化物とくらべて大差がなかった。

4)　ホルムアマイド

これは常温における老化防止剤として有効であるといわれている[1]が，収縮率はかなり大であった。しかし，7.5 部以上の添加物はきれつを生じないうえ，ユリア樹脂特有の硬脆性がなくなり，靱性のある淡桃色の硬化物が得られた。しかし，この配合樹脂は，接着力の予備試験において，単板への浸透が大であったので，薄板合板などの製造には適しないと考えられる。

（2）　異種接着剤の配合効果について

1)　でん粉系物質配合ユリア樹脂接着剤

小麦粉配合樹脂の収縮率は第 6，7 表に示すように大であったが，きれつはかなり防止できる。しかし，その接着力の経時変化は，他の異種接着剤配合のものよりもはげしく低下する。これは前述の可溶性

第 6 表　異種接着剤配合ユリア樹脂接着剤の収縮率

接着剤		収縮率の経時変化(%)								
種類	添加量	10 日	20 日	1 月	2 月	3 月	6 月	1 年	2 年	3 年
小麦粉	10 部	3.6	5.4	7 2	12.6	13.7	×			
	20	1.8	3.6	5.6	12.5	15.0	15.0	15.9	15.9	×
	30	4.3	5.0	7.5	14.3	16.8	18.5	19.2	19.2	△
	40	4.0	4.7	7.0	15.9	17.8	19.8	19.8	19.8	20.3
	50			6.8	15.0	20.2	22.9	23.7	23.8	24.0
カゼイン I*	20			10.4	14.6	15.7		15.7		
	40			15.1	20.5	21.4		17.5		
	50			8.2	15.5	17.2		16.5		
	60			12.6	18.0	20.6		17.2		
	80			9.8	16.0	17.6		18.7		
カゼイン II**	20				12.6	14.9		17.5		
	40			7.2	10.8	14.1		21.3		
	50			8.5	14.1	19.4		21.7		
	60			8.4	11.3	15.7		20.7		
	80			4.6	9.8	14.3		18.1		
酢酸ビニルエマルジョン	10	3.4	4.6	5.0	11.3	13.7	14.6		14.7	14.8
	20	3.7	4.5	6.6	11.0	12.9	13.5		13.9	14.0
	30	4.2	4.5	4.9	9.8	11.4	12.1		13.0	13.0
	40	3.3	4.2	4.5	6.7	9.4	11.3		11.6	11.8
	50			2.0	3.9	6.4	9.3		9.9	10.7

注：△ きれつ発生，× 破壊

* カゼインI　ホルムアマイドに溶解したもの。

** カゼインII　尿素水溶液に溶解したもの。

でん粉と同様に，ユリア樹脂接着剤と充填剤である小麦粉の結合力が弱いためであると考えられる。

2)　蛋白質系物質配合ユリア樹脂接着剤

大豆粉は小麦粉についでよくユリア樹脂接着剤に併用されている。本実験の収縮率では，小麦粉の場合と大差がなく，きれつも防止できる（第7表）。接着力では小麦粉の場合のようなはげしい低下がない。

カゼイン，ゼラチン，血粉などの動物性蛋白質の充填剤の場合は，収縮率に対してあまり効果がなかった。これは溶解のための水分の影響であろうと考えられる。反面，きれつに対しては有効であった。接着力の低下はでん粉系物質配合のものよりはるかに少ない。とくに，ゼラチン，および血粉配合樹脂はよい結果が得られた（第7表）。

3)　ポリ酢酸ビニルエマルジョン配合樹脂接着剤

第 6，7 表に示すように収縮率はでん粉系，および蛋白質系の物質配合にくらべて少ない。ユリア樹脂はポリ酢酸ビニルエマルジョン中に，均一によく分散して使用法も容易であり，その硬化物は可塑性がありきれつを生じない。しかし，接着力はその初期強度にくらべて経年による低下がはげしく，とくに木部破断率の減少は大きい。

（3）　異なる湿度条件下における接着力

第 7 表　異種接着剤配合ユリア樹脂の収縮率と接着力の関係

接着剤の種類	収縮率（%）					接着力（温冷水）					
						初期		ウェザーメーター（1 年後）		屋内（6 年後）	
	1 月	3 月	6 月	12月	30月		kg/cm²（%）*	kg/cm²（%）	接着力保持率	kg/cm²（%）	接着力保持率
純ユリア樹脂	10.0	×				max.	38.9（100）	30.2（100）	（%）	31.2（100）	（%）
						min.	22.2（70）	22.0（0）		14.7（80）	
						mean	30.1（95）	26.6（13）	88.4	25.4（95）	84.3
小麦粉	8.6	15.4	15.8	16.2	16.6	max.	32.6（100）	21.8（0）		17.9（30）	
						min.	19.0（0）	12.6（0）		13.8（30）	
						mean	25.1（25）	16.9（0）	67.3	15.4（30）	61.4
大豆粉	6.2	16.9	16.9	16.3	17.2	max.	30.4（100）	28.4（100）		25.4（100）	
						min.	20.4（0）	18.8（0）		18.7（30）	
						mean	25.1（10）	23.5（20）	93.6	21.8（85）	86.9
カゼインⅠ**	11.4	18.5	18.3	17.8	18.9	max.	40.0（100）	40.0（100）		30.7（100）	
						min.	23.9（40）	17.0（100）		21.0（90）	
						mean	28.5（80）	28.6（100）	100	25.4（95）	89.1
カゼインⅡ***	8.0	15.4				max.	38.1（100）	33.2（100）		30.9（100）	
						min.	27.2（100）	26.2（100）		24.0（100）	
						mean	32.8（100）	29.4（100）	89.6	27.5（100）	83.8
血粉	9.4	14.1	17.4	17.4	17.2	max.	31.8（100）	38.0（100）		32.0（100）	
						min.	17.9（90）	19.0（100）		18.7（50）	
						mean	25.2（95）	29.8（100）	100＜	27.3（90）	100
ゼラチンⅡ***	8.6	14.2	16.1	16.6	17.6	max.	32.2（100）	30.0（100）		32.0（100）	
						min.	17.6（10）	20.0（0）		20.0（80）	
						mean	24.5（50）	27.9（45）	100＜	25.9（90）	100
ゼラチンⅠ**	6.6	14.4	15.2	15.0	17.3	max.	38.6（100）	42.6（100）			
						min.	17.9（10）	21.8（100）			
						mean	28.0（80）	33.4（100）	100＜		
酢酸ビニルエマルジョン	3.7	8.5	10.7	13.7	13.7	max.	33.6（100）	28.4（50）		19.2（100）	
						min.	21.4（10）	15.0（0）		16.0（20）	
						mean	25.9（45）	21.9（10）	84.9	17.5（70）	67.8

注：× 破壊，　* 木部破断率，　** ホルムアマイドに溶解，　*** 尿素水溶液に溶解

前述の試験結果より得られた良好な配合樹脂について，20°C における異なる湿度中に試験片を保存して接着力の経時変化をしらべた。その結果は，Fig 1，2 に示すとおりである。すなわち，純ユリア樹脂接着剤は，関係湿度 65%（20°C）において，いずれも木材の平衡含水率と関係するごとく，他の湿度内に保存したものよりも接着力，および木部破断率の変化率が少ない。しかし，より低湿度内におけるもののうち，とくに関係湿度 15%（20°C）中におけるものは後硬化が促進されるためか，2 年経過後には接着力，木部破断率が高くあらわれた。しかし，3 年経過後にはやや木部破断率が低下した。また，関係湿度 65%（20°C）より高湿度内におけるものは，接着力の低下よりも木部破断率がいちじるしく減少して，2 年経過後にもすでにその傾向があらわれ，とくに関係湿度 95%（20°C）内のものにはげしい低下

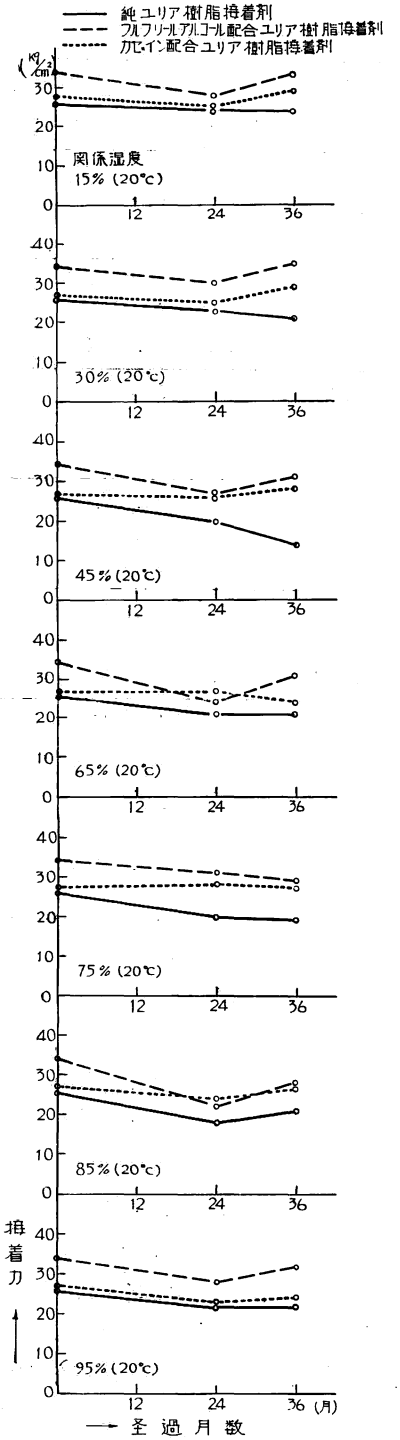
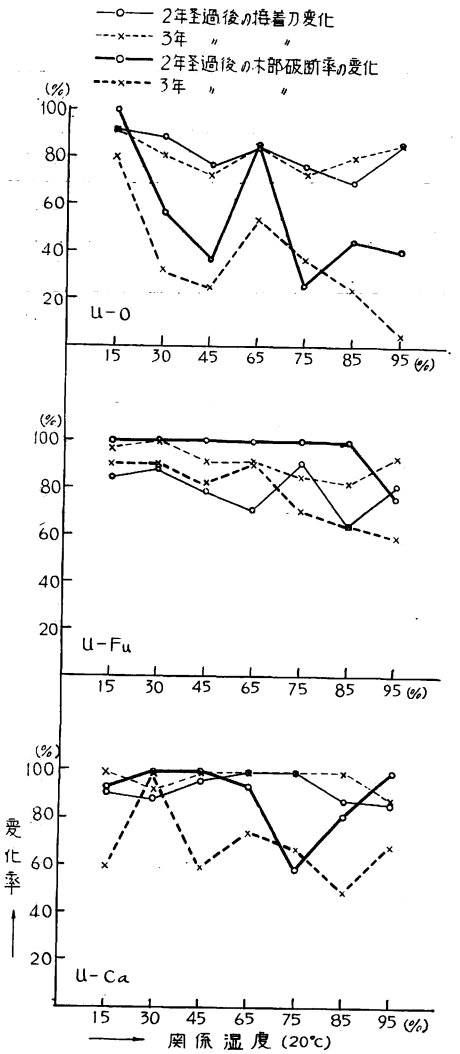


Fig. 1　異なる湿度条件下における接着力の経時変化

があらわれた。これは，水分が被接着材を通して接着層との界面を侵しているためであると考えられる。

初期接着力測定時において，木部破断率が高いのは，強固な接着層と材質に浸透した接着剤の硬化により，木材の特質である可塑性が失なわれて強硬になるため，その外側における材質の弱い部



註：1) 変化率
初期強度を100とした場合の接着力および木部破断率

Fig. 2　異なる湿度条件下における接着力と木部破断率の関係

分から破断するためであろうと考えられる。

フルフリールアルコール充填樹脂の場合も，傾向としては純ユリア樹脂の場合と同様であるが，2 年後にはまだ木部破断率が高い。3 年後になって木部破断率への影響が目だってきているが，接着力としてはかえって高い数値を示している。

カゼイン配合樹脂は湿度に対して，前 2 者に比較して安定した状態を示している。しかし 95% (20°C) 湿度内における試験片は全体に「かび」の発生がはなはだしく，この影響を無視することはできない。

全般に，3 年間における高湿度と低湿度内においた試験片の接着力では極端な差異は見られないが，木部破断率には高湿度が影響を与えているきざしが見えている。純ユリア樹脂接着剤においてそれが顕著にあらわれている。

以上の実験において，接着強度を合板の引張強度試験のみにより判断したことは問題を残すと考えられるが，総括して充填剤および異種接着剤には単なるユリア樹脂液中の懸濁質としてきれつ防止効果をするものと，化学結合を生じて効果を発揮するものがある。両者を比較した場合，フルフリールアルコールや蛋白質のように化学結合をするものは，きれつ防止および接着力に関して有効である。でん粉系物質およびポリ酢酸ビニルエマルジョンは，一般に知られているほどに接着力に対しては有効でなく，単純な配合では化学結合を生じ得ないと考えられる。

摘　　要

ユリア樹脂接着剤の収縮およびきれつを防止し，接着耐久性をうるために，各種充填剤および異種接着剤を混合し，同一条件下における収縮率変化と接着力の測定を行ない。さらに，異なる湿度条件下にバクロした合板の接着力の経時変化を検討した。

得られた結果を要約すると，大要つぎのとおりである。

（1） 小麦粉および大豆粉などは単にきれつ防止を目的とする場合には十分効果があり，初期接着力も強い。しかし，長期間には屋内放置でも接着力が低下し，小麦粉はもっとも低下がはげしい。

（2） カゼイン，ゼラチン，血粉などの動物性蛋白質は配合の関係上，樹脂含水率が高くなるため収縮が大きいが，きれつを生じない。

その接着耐久性は，でん粉質系物質にくらべてすぐれていた。

（3） フルフリールアルコール配合ユリア樹脂接着剤は収縮が少なく，接着耐久性もすぐれていた。そして空隙充填性があるため，接着時の圧締条件をゆるやかにしうる。しかし，配合樹脂は褐色になり，また現在はコストが高い。

（4） ベンジルアルコールは，単に添加しただけではユリア樹脂接着剤中の水分との置換が行なわれないためか，きれつ防止や空隙充填性の効果は期待できなかった。

（5） ポリ酢酸ビニルエマルジョンの配合は作業性がよく，きれつもなく，可塑性も与えられたが，小麦粉の場合と同様に接着耐久性が悪かった。

（6） 湿度の影響は現在の段階において，低湿度では後硬化の状態を示しているが，高湿度では接着力試験において木部破断率に影響があらわれて，低下の傾向を示している。

（7） ユリア樹脂接着剤の収縮およびきれつ防止のために，充填剤や異種接着剤を配合した場合，収縮率が少なくても必ずしも接着耐久性が良いとは限らない。また初期接着力のみを信頼して接着耐久性を推

測することはできない。

（8） 以上の結果から，現段階においては，少なくとも，蛋白質やフルフリールアルコールはユリア樹脂接着剤中のホルムアルデヒドとの反応性が認められ，かつ，きれつ防止ならびに接着耐久性に対しての効果を期待しうると考えられる。

文　　献

1） Husmann, E. and E. Lindemann: Die Stärk, 6, pp. 141～8, (1954); C. A. 48 14182 (1954).
2） 堀岡邦典：材質改良に関する研究（第4報）接着層の形成について，林試研報，89，(1956).
3） 井上幸彦・ほか4名：充テン剤，高分子誌，**7**，71，pp. 49～56，pp. 71～74，(1958).
4） 半井勇三：木材の接着と接着剤，森北，pp. 85～88，(1961).
5） Rhodes, P. H.: Modern plastics, Aug., (1947).
6） 渡辺治夫：樹脂加工誌，**5**，51，(1956).
7） 同　上：同　上
8） Wolker, J. Frederic: Formaldehyde, Reinhold. pub. Corp., (1953).

Research for the Improvement of Wood (Report No. 10).

Studies on durability of urea resin adhesive (I).

On prevention of crack of urea resin adhesive.

Mihoko Noguchi

(Résumé)

For the purpose of prevention of shrinkage and crack, and improvement of bonding durability of urea resin adhesive, these studies were undertaken to investigate the effect of additives to the urea resin adhesive on shrinkage of adhesive, gluing strength, and the long term change of bonding strength of plywood under various humidity conditions.

The results obtained in this study are summarized as follows:

(1) Addition of wheat and soybean flour to the urea resin adhesive is effective only for the prevention of crack, and better for initial gluing strength. Over a long term, however, the bonding strength of the adhesive mixed with additives, especially wheat flour, decreases even in indoor exposures.

(2) The adhesives mixed with animal protein such as casein, gelatin and blocd albumin powder shrink remarkably on account of high water content in the urea resin by additional water in mixing the additives to the adhesive, but no crack occurs. The bonding durabilities are superior to those of starch matter.

(3) The urea resin adhesive mixed with furfuryl alcohol appears to cause little shrinkage and is also excellent in bonding durability. Since it posseses a gap-filling property, pressing condition can be loose. But the colour of resin mixed with furfuryl alcohol is brown and the cost of furfuryl alcohol is expensive at present.

(4) Since benzyl alcohol, in the case of simple mixture with urea resin, is not substituted to water within the urea resin, the effectiveness in crack prevention and gap-filling on the properties

of adhesive can not be expected.

(5) When poly vinylacetate emulsion is mixed with urea resin adhesive, the mixed resin is easy to use during gluing process and shows no crack. It posseses plasticity, but no bonding durability like wheat flour under exposed condition.

(6) Aging test of the adhesive has being continued for three years, at the present stage, and the bonding strength appears in the condition of after-cure at low humidity: but the effect of high humidity on the bonding durability has appeared slightly.

(7) When urea resin adhesive is mixed with extender or other adhesives for prevention of shrinkage and crack, even if the shrinkage of adhesive is very slight, the bonding durability is not always better. Moreover, relying on only initial gluing strength, it is impossible to assume the bonding durability.

(8) In short, at the present stage, it is at least recognized that protein and furfuryl alcohol react with formaldehyde within urea resin, and it seems that prevention of crack and improvement of bonding durability can be expected.