

接着剤としての尿素-ホルムアルデヒド 反応物の組成を特徴づける2つの指標

松 木 庸 夫^①

Tsuneo MATSUMOTO: Two Parameters Characterizing
the Composition of Urea-Formaldehyde Reaction
Products as Adhesives

要 旨: ユリア樹脂接着剤の性質は、作業性や貯蔵安定性に関係する物理・化学的性質と、接着性能によって示されている。これらの性質は接着剤中に混在する多種類の尿素 (U)-ホルムアルデヒド (F) 初期反応成分の種類とその構成割合に由来するものと考えられ、この関係を求めれば接着剤の性質をより正確に把握することができる。しかし複雑なこの関係を求めることはかなり困難であるので、これに代わるものとして U-F 初期反応物の (1) 水溶部中のメチロール基量 (指標 I_{40})、(2) 水不溶部の量 (指標 II_{40}) (いずれも不揮発分に対する割合) という2つの指標を設定し、これによって U-F 初期反応物の性質を表わすことを試みた。その結果、次のことが判明した。(1) 設定した2つの指標によって U と F の初期反応の経過、貯蔵中における組成変化の状況などを知ることができる。(2) これらの指標によって、U-F 初期反応物の接着剤として適当な縮合度の範囲を表わし得るものと思われ、接着剤についてより正確な情報を与えることができる。(3) この実験の範囲内では指標 I_{40} が25% 以下で、かつ指標 II_{40} が20% 以下の試料は、よい安定性・接着性を示した。

1. 緒 言

木材用接着剤として最も広く使用されているユリア樹脂接着剤は、尿素のメチロール化合物や、それらが縮合反応して生ずる2量体、3量体、さらに縮合の進んだ多量体など、多種類の U-F 初期反応成分 (ここではユリア樹脂中間体としての、尿素 (U) とホルムアルデヒド (F) との反応物で、接着剤中に含まれている程度の縮合度までのものをさす) の混合物を主体とし、市販品は仮接着性をよくして作業能率を向上させるために、PVA (ポリビニルアルコール)、CMC (カルボキシメチルセルロース)、でん粉などの高分子物質が混合、または共縮合されたものである。主体をなす U-F 初期反応物は、合成時の反応条件、すなわち F/U のモル比、それらの濃度、反応系の pH、触媒、反応温度と時間などによってその組成が変化し、いろいろな性質をもつ接着剤となる。このことは反応条件によって接着剤中の U-F 初期反応成分の種類とそれらの構成割合が左右されるためであり、各種の成分が混在することによってその接着剤は強い接着力を発揮し、貯蔵に対しても安定性を保つ (ある期間保存しても、接着剤として使用し得ることをさす)。

これらの点に関し、硬化したユリア樹脂の凝集力が U-F 初期反応物の縮合度に影響され、適当な縮合度のとき接着強さが最高になる⁶⁾、メチロール化合物が重要な役割を果たす反面、分子量の小さい反応物のみから成る場合には硬化物がもろかったり、耐水性が悪い³⁾⁴⁾、空隙充てん性が縮合度により異なる⁵⁾、加

熱処理によって接着剤粘度を変化させた場合、粘度と接着耐久性との間に良好な相関関係がある¹⁶⁾ことなどが報告されている。

このようにユリア樹脂接着剤の性質は、それに含まれる U-F 初期反応物の組成に依存するが、この関係を正確に求めることは困難であり、一般的には接着剤中のメチロール基およびメチレン基の量で比較されている。ここでは U-F 初期反応物の組成を示すことに代え、これを単純化した 2 つの指標 (Parameter) で表現することを試み、これらの指標が尿素とホルムアルデヒドの反応時間によりどのように変化するか、反応物を貯蔵 (この場合は 65°C の加熱処理) したときの組成変化を表わし得るか、さらに接着強さとの関係などについて検討した。これらの関係が明らかになれば、U-F 初期反応物の接着剤としての性能を予知したり、ユリア樹脂製造における管理手段としても応用し得るものと考えられる。

本報をとりまとめるにあたり、適切なご助言をいただいた阿部 寛材質改良科長、柳下 正接着研究室長に、また試験片の作製を担当してくださった田中辰五郎元技官に、感謝いたします。

2. 試験方法

2.1 2 つの指標について

ユリア樹脂接着剤中にふくまれる U-F 初期反応成分は、尿素にホルムアルデヒドが付加したメチロール尿素類と、それらが縮合したメチレン尿素類 (メチロール基をふくむもの、メチレン・エーテル結合したものをふくむ) とから成るが、これらの分別定量はかなり困難である。一方、ユリア樹脂接着剤の縮合度と接着剤としての性質に関する前述の文献¹⁾³⁾⁴⁾⁶⁾¹⁶⁾によれば、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素など、低分子量のメチロール化合物の存在と、ある程度縮合を進める必要がある、という相反する条件が要求される。またモノメチロール尿素、ジメチロール尿素、メチレンジ尿素などを混合したモデル接着剤による接着実験では、ユリア樹脂接着剤本来の接着強さを示しておらず³⁾⁴⁾、また、上記のような化合物の混合によるモデル接着剤、U-F 初期反応物などを硬化させ、それらを長期間加熱劣化させた試料の温水可溶性成分の量は、モデル樹脂硬化物の方が U-F 初期反応物の硬化物より大きい¹²⁾などの現象がみられる。これらのことから、ユリア樹脂接着剤には多種類の U-F 初期反応成分が混在することが必要であると考えられ、その性質を示す場合、それらの成分の種類と構成割合を個別に表示するのが最良の方法である。しかしこれは困難なことであるので、それに代わる簡単な尺度がのぞまれる。ところで U-F 初期反応成分のうち、付加反応によって生じたメチロール尿素類は水に対する溶解度が大きく、縮合反応によってメチロール基が減少し、分子量が大きくなるとともに水に難溶または不溶となる。そこでこれらの点を利用して比較的簡単に U-F 初期反応物の性質を示す方法として、次のようなもの考えた。

U-F 初期反応成分の種類という質的なものと、それらの構成割合という量的なものを示すには、少なくとも 2 つの要素が必要であり、それらに次の 2 つをあてる。

- (1) 量的な要素として、水溶性成分と不溶性成分の量比。
- (2) 質的な要素として、水溶性成分中のメチロール基数。

この場合、(1) は水溶性または不溶性成分の一方を測定することによって他は求められる。(2) は水溶性成分中のメチロール基量を測定することによって実測できる。(1) の変化、または水溶性成分中のメチロール基量の変化、のどちらか一方によっても縮合反応の進行状態はある程度知り得るが、2 つの要素を同時に示すことによって、量的・質的な変化や差異を推定できるようになり、モル比などの異なる反

応物の間の比較も可能となる。そこで指標として次の2つを設定した。

指標 I 反応物の水溶部中のメチロール基量の、全不揮発分(樹脂固形分)に対する割合

指標 II 反応物中の水不溶部の全不揮発分(樹脂固形分)に対する割合

これによって、指標 I は木材と接着剤との分子間引力を働かせるために重要な役割を果たす³⁾とされているジメチロール尿素、モノメチロール尿素、メチレン・ビスメチロール尿素など、低分子量のメチロール化合物の量を間接的に示す尺度となり、指標 II は縮合反応によって分子量が比較的大きくなり、それに伴いメチロール基の減少した縮合物の量を示す尺度となるとともに、これらを組み合わせることによって前記の(1)、(2)を知ることができる。なお、U-F 初期反応成分のうち、判明しているものとその水溶度を Table 1 に示す。

このように指標を設定した場合、U-F 初期反応物の水に対する溶解性、溶解度などは温度によって異なることが予想される。そのことを示す1つの例として、中島ら¹³⁾によれば尿素とホルムアルデヒドをモ

Table 1. 文献にみられる尿素-ホルムアルデヒド初期反応成分の水溶度
Water solubility of U-F reaction compounds found in literatures

尿素 単位数 Urea unit	化合物 Compound	示 性 式 Rational formula	水溶度 Water solu- bility	文 献*** Reference	メチロー ル基量 Methylol group as CH ₂ O (%)
1	モノメチロール尿素	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	+	8) p. 11 9) p. 36	33.3
	ジメチロール尿素	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	+	8) p. 13 9) p. 36	50.0
	—	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{CH}_2^*$	-	7) p. 3~4 9) p. 30~31	
2	メチレンジ尿素	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array} > \text{CO}$	+	7) p. 46 9) p. 34, 92	0
	モノメチロール メチレンジ尿素	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{CO}$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	+	8) p. 56	18.5
	メチレン ビス メチロール尿素	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{CO}$ $\begin{array}{c} \quad \\ \text{CH}_2\text{OH} \quad \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	+	8) p. 57	31.2
	—	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH} \end{array} > \text{CO}^*$	-	7) p. 3~4 9) p. 30~31	
	—	$\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{H} \end{array} > \text{CO}^*$ $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	-	7) p. 5 9) p. 31	
3	ジメチレントリ尿素	$\text{H}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2)_2\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	+	2)	0
4	トリメチレン テトラ尿素	$\text{H}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2)_3\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	-	7) p. 10 9) p. 101~102	
6	ペンタメチレン ヘキサ尿素	$\text{H}(\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2)_5\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	-	7) p. 10 9) p. 101~102	

* 推定されている構造 Presumed
 ** + 可 溶 Soluble
 - 不溶または難溶 Insoluble or scarcely soluble
 *** その化合物に関係ある引用文献番号とその所載頁を示す。
 Number of literature cited and page (s) on which the description about the compound can be seen.

ル比 1 : 2.0 付近で反応させた初期縮合物水溶液は、それを冷却した場合、ある温度で白濁現象を呈するが、この白濁温度は固形分濃度が 3% の場合に最高であるという。このようなことから、指標は測定の際の温度、不揮発分濃度を一定にした上での値を求めることとなる。ここでは不揮発分濃度 3%, 8%, 14%, 温度 20°C, 40°C について予備的に行なった結果 (Table 4) や、中島らの結果を参考にして、水不溶部分離の際の条件は不揮発分濃度 3%, 液温 40°C の場合を指標測定の標準条件とし、このときの値を後述のごとく指標 I₄₀, 指標 II₄₀ と表わした。

2.2 試料 (U-F 初期反応物) の合成

試料として、縮合度を異にする濃縮型ユリア樹脂接着剤を次のようにして得た。

ホルマリン (関東化学, 試薬 1 級, 37%, ガラス電極 pH メーターにより pH 3.3) 1,314 g をとり、酢酸ナトリウム (特級) 5.4 g を加える (pH 6.2)。これに尿素 (関東化学, 試薬 1 級) 540 g (F/U のモル比 1.8) を溶解する (pH 6.7 となる)。さらに 28% アンモニア水 (特級) 26 ml を滴下し、pH を 8.9 ~ 9.0 とする。この混合物を四つ口フラスコに移して還流冷却器を付し、マグネティックスタラーでかきまぜながら水浴上で加温する。内温を約 20 分間で 85°C に上昇させる。この間に反応物の pH はアルカリ性から弱酸性に変化する。85°C を保持し、0.5 時間、1.5 時間および 3.5 時間経過した時点で反応物約 400 ml ずつをそれぞれ採取し、6 時間経過した時点で残余のものも反応を中止する。それぞれ冷却後、炭酸ナトリウム (特級) の 20% 溶液を滴下して中和し、反応時間を異にする 4 種類の反応物を得た。これと同様な合成工程をふたたびくりかえして 4 種類の反応物を得る。そして反応時間を同じくする反応物どうしを混合することによって反応経過の平均化をはかり、おのおの約 800 ml ずつの 4 種類の未濃縮樹脂を得た。さらにこれらの未濃縮樹脂を 35°C 前後で不揮発分濃度約 70% まで減圧濃縮し、反応時間の短いものより試料 1~試料 4 とした。試料の性質を Table 2 に示す。

Table 2. 試料とした尿素-ホルムアルデヒド初期反応物の性状
Properties of the urea-formaldehyde reaction products as the samples

試料 Sample	未濃縮反応物 Unconcentrated product				濃縮物 Concentrated product		
	85°C での 反応時間 Reaction time at 85°C (hr)*	反応終了時 の pH pH at end of reaction (pH- Meter)	中和後の pH pH after neutraliza- tion (pH- Meter)	不揮発分 Non- volatile content (105°C, 6 hr) (%)	外 観 Appearance	不揮発分 Non- volatile content (%)	粘度(25°C) Viscosity at 25°C (poise)
1	0.5	6.2 6.1	7.2	49	冷却後, 析出物多し Much precipitate after cooling	67.8	ペースト状 Paste like
2	1.5	6.1 6.0	7.2	49	冷却後, 析出物少々 A little precipitate after cooling	69.8	31** (#3, 30rpm)
3	3.5	6.1 6.0	7.2	49	白濁液 White-turbid	69.7	4.5 (#2, 30rpm)
4	6.0	6.1 6.0	7.3	49	白濁液 White-turbid	70.9	6.5 (#2, 30rpm)

* 85°C までの時間: 20 分間。Time to 85°C: 20 minutes.

** 析出物のため高い粘度を示す。High viscosity because of precipitate.

なお、この実験での最長の反応時間 (85°C で6時間, 最終 pH 6.0~6.1) は、ユリア樹脂接着剤の製造法に関する文献値, たとえばで 80~90°C で2~3時間 (最終 pH 5.5~6.0)¹⁴⁾, 70~90°C で数時間⁹⁾などに比較して十分に長く, 一般的なユリア樹脂接着剤製造における反応時間をカバーしているものと思われる。

2.3 試料の後処理

接着剤を保存した場合, その期間中に起こると思われる U-F 初期反応物の組成変化を, 促進的に行うことによって貯蔵に対する安定性の目安とするため, 試料約 50 g を小形ビーカーにとって密栓し, 65°C で8時間および24時間加熱処理した。

2.4 水不溶部の測定

あらかじめ恒量を求めた 50 ml 容沈でん管に, 不揮発分 1.5 g に相当する量の試料 (W_1 g) をとり, 水を加えて 50 g とし, よくかきまぜる。(これにより不揮発分濃度は 3% となる。不揮発分濃度を 8% または 14% として実験するときは, はかりとる試料の量を不揮発分 4 g または 7 g 相当量とする。) これを 20°C または 40°C の水浴中に1時間保ったのち, 3,000 rpm で15分以上遠心分離する。上澄液は 200 ml 容メスフラスコに移す。沈でん管中の水不溶部は $105 \pm 1.5^\circ\text{C}$ で6時間乾燥, 放冷後秤量し, 水不溶部の試料に対する割合を算出する。

2.5 水溶部中のメチロール基の測定

2.4 によってメスフラスコに移した上澄液を 200 ml にうすめ, この液 5 ml (不揮発分濃度を 8% または 14% とした場合はそれぞれ 4 ml, 2 ml) を 300 ml 容共栓三角フラスコにとり, $1/10\text{N-I}_2$ 25 ml, N-KOH 10 ml を加える。ときどきふりまぜながら15分間放置する。その後 $6\text{N-H}_2\text{SO}_4$ 5 ml を加え, 遊離したヨードを常法により $1/10\text{N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で滴定する。これにより水溶部のメチロール基 (Mon) と遊離ホルムアルデヒド (F) の和 (CH_2O として) が次式により算出される。

$$(\text{Mon} + \text{F}) = \frac{(\text{B} - \text{T}) \times f \times 0.015 \times 200/5}{W_1} \times 100 (\%)$$

ただし, B および T: ブランクおよび試料滴定量 (ml), f : $1/10\text{N-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ の力価, W_1 : 最初にはかりとった試料の重さ (g)。なお, 200/5 は滴定検液に対する全検液の割合で, 滴定検液量が 4 ml, 2 ml の場合にはそれぞれ 200/4, 200/2 となる。

この測定値から, 次項によって求める遊離ホルムアルデヒド量を減じ, 水溶部中のメチロール基量とする。

2.6 遊離ホルムアルデヒドの測定

はかりびん (直径約 50 mm) に試料 3.5 g (W_2) をはかりとり, 水 20 ml を加えてかきまぜる。これに 15% NH_4Cl 5 ml, $1/2\text{N-NaOH}$ 5 ml を加え密栓する。ときどきふりまぜ, 30分放置後 $1/2\text{N-HCl}$ をもって自動滴定装置 (東亜電波工業 K. K. 製 pH スタット) で滴定し, pH 6.5 の点の滴定値 (T) を読みとる¹⁰⁾。遊離ホルムアルデヒド量 (F) は次式で算出される。

$$\text{F} = \frac{(\text{B} - \text{T}) \times f \times 0.0225}{W_2} \times 100 (\%)$$

ただし, B および T: ブランクおよび試料滴定量 (ml), f : $1/2\text{N-HCl}$ の力価, W_2 : はかりとった試料の量 (g)

2.7 指標 I, 指標 II の算出

指標 I は 2.5 で測定した水溶部中のメチロール基量と遊離ホルムアルデヒド量との和(M_{OH}+F) から、2.6 で測定した遊離ホルムアルデヒド量 (F) を減じ、試料の不揮発分含有率で除して、不揮発分に対する値として表示する。指標 II は 2.4 で求めた水不溶分を、試料の不揮発分含有率で除して、不揮発分に対する値として表示する。そして希釈液の不揮発分濃度が 3% で、これを遠心分離する前の放置温度が 20°C の場合を指標 I₂₀, 指標 II₂₀, 40°C の場合を指標 I₄₀, 指標 II₄₀ と表わした。なお、測定を 2 回くりかえしたときの 2 数値の差は、希釈濃度 3% の場合、0.3 以下であった。

2.8 接着力試験

尿素-ホルムアルデヒドの反応時間の違いによる初期反応物の組成変化、それに伴う指標の変化、および貯蔵安定性試験としての加熱処理などと、木材接着力との関係を、(1) 圧縮せん断試験、(2) クロスラップ試験の 2 法によって求めた。(1) は常温接着する木材用接着剤の試験によく応用され、JIS K 6801-73 (ユリア樹脂木材接着剤) にも規定されており、接着面に平行なせん断力によって破壊試験を行う。(2) は接着面に垂直に引張り荷重を加える方法で、MARRA¹⁵⁾ により基礎的な研究が行われた。一般に接着層はせん断力に対して最も強く、引張りに対していくらか弱く、剥離または割裂に対して弱いとされている。したがって木材の強度でなく、接着剤の強度を研究しようとすれば引張りまたは割裂の応力をかける方が良いと言われている¹⁷⁾。そこで試験片の作製も割裂試験に比較すれば簡単なクロスラップ試験を第 2 の方法として採用した。一般に (1) の方法は木部破断率が大きく、接着剤の真の評価が困難なことがしばしばあるが、(2) の方法は木部破断率が小さく、その破壊荷重は圧縮せん断試験値と対応して比較することはできず¹⁷⁾、その試験値は、接着剤硬化物の物性に左右される度合が (1) による試験値よりも大きいと報告されている¹⁷⁾。

2.8.1 糊液の調製

4 種類の試料およびそれらを 65°C で 8 時間および 24 時間加熱処理した、合計 12 種類の樹脂液について接着力試験を行った。糊液はこれらの樹脂液 100 部に対し NH₄Cl 1 部を添加した。この場合、Table 2 に示したごとく、試料 1 および試料 2 は粘度が大きく (冷却、濃縮によって不溶性・難溶性成分が析出しているため)、とくに試料 1 の場合にはペースト状で均一な塗付が困難であったので、糊液の不揮発分濃度が 55% (JIS K 6801-73 ユリア樹脂木材接着剤で規定している不揮発分濃度) 以下にならない限度で水を添加した。これらの混合割合を Table 3 に示す。

Table 3. 接着試験における糊液の配合
Mixing ratios of glue in gluing test

試料 Sample	不揮発分 Non-volatile content (%)	混合比 Mixing ratio			混合物中の 不揮発分 Non-volatile content in mixture (%)	ゲル化時間 Gelation time at 19~21°C (T) (hr)		
		試料 Sample (part)	NH ₄ Cl (part)	水 Water (part)		Aging time (hr)		
						0	8	24
1	67.8	100	1	22	55	32<T<48	32<T<48	32<T<48
2	69.8	100	1	12	62	13<T<24	24<T<28	24<T<28
3	69.7	100	1	5.6	65	9<T<15	10<T<16	10<T<16
4	70.9	100	1	5.6	66	9<T<15	5.3	5.0

2.8.2 被 着 材

マカンバ心材部 (気乾容積密度 0.72~0.76 g/cm³, 含水率約 12%) のまさ目または追まさ材で, 圧縮せん断試験片用には厚さ 10 mm, 幅 30 mm, 長さ 155 mm に, またクロスラップ試験片用には厚さ 13 mm, 幅 30 mm, 長さ 50 mm に仕上げた。

2.8.3 接 着 操 作

糊液約 200 g/m² 相当量を接着面の両面に分けて塗付した。圧縮せん断試験用には 1 糊液あたり 5 組を, クロスラップ試験片は 16 組準備し, 15 kg/cm² で圧縮, 治具でセットする。クロスラップ試験片の場合には, このときはみ出した糊液を除去しておく。20°C, 65% RH で一昼夜 (試料 1 の場合にはゲル化時間が 24 時間以上であったので 2 昼夜) 放置したのち解圧し, その後 2 週間, 20°C, 65% RH に放置した。

2.8.4 接 着 力 試 験

2.8.3 で接着したせん断試験用試験体から, JIS K 6801-73 に示される試験片 (試験面 25 mm×25 mm) 各 4 個, すなわち 1 糊液あたり合計 20 個の試験片をとり, 各 10 個を常態試験と温水浸漬試験 (60°C の水に 3 時間浸漬し, 冷却したのちぬれたまま試験) に供した。クロスラップ試験片は接着したもの自体が試験片 (試験面 30 mm×30 mm) であり, 各 8 個を常態試験と温水浸漬試験に供した。せん断試験時の荷重速度は約 700 kg/min, 引張り試験時のそれは約 300 kg/min である。なお, 試験片の形状を Fig. 1 に示す。

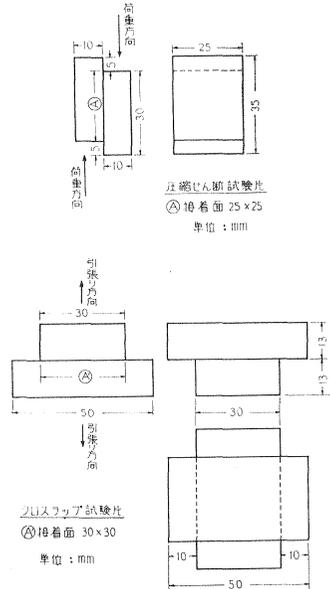


Fig. 1 接着力試験片の形状・寸法
Test specimens for adhesion strength test.

Table 4. 水溶部・水不溶部分離時の濃度および温度が測定値におよぼす影響
Effect of the concentration and temperature at water soluble and insoluble part separation on the measured values

試 料 Sample	不揮発分濃度 Concentration of non-volatile (%)	20°C		40°C	
		水溶部のメチ ロール基量 Methylol in water soluble part (%)*	水 不 溶 部 Water insoluble part (%)*	水溶部のメチ ロール基量 Methylol in water soluble part (%)*	水 不 溶 部 Water insoluble part (%)*
3	3	22.5	25.2	24.5	16.8
	8	18.2	35.1	21.1	22.9
	14	16.5	59.6	18.4	45.3
4	3	20.8	18.4	22.0	13.3
	8	19.2	23.7	20.2	19.5
	14	18.7	27.3	19.4	23.7

* 試料中の不揮発分に対する割合 Per cent based on non-volatile.

3. 試験結果と考察

3.1 指標測定時の分離条件と測定値との関係

水不溶部分分離時における不揮発分濃度および温度の影響を知る予備的な試験として、試料 3、試料 4 について測定した結果を Table 4 に示す。溶解度を利用した分別であるため、濃度と温度の影響が大きい。濃度を大きくした場合には、本来水溶性の成分でも溶解度が小さければ不溶分として測定される。そこでこれらの結果も考慮し、2.1 で述べたように指標測定時の濃度は以後 3% とした。温度の影響も大きい。遠心分離 (3,000 rpm で 15 分間) の際の空気抵抗および気温の影響によって液温が変化する。ここでは試料を規定濃度にうすめたあと、20°C または 40°C の水浴中に 1 時間保ってから遠心分離を試みた。液温によって温定値に差がある以上、遠心分離の際の空気抵抗による温度上昇、気温の影響まで考慮に入れて温度が一定に保たれることが望ましい。操作を簡単にし、遠心分離中の温度変化をなるべく少なくする意味で、分離前の液温を 40°C にすることが適当であると思われ、本報では指標 I₄₀、指標 II₄₀ を標準の値とした。

3.2 尿素とホルムアルデヒドの反応経過と指標との関係

2.2 で述べた尿素とホルムアルデヒドとの反応経過において、加熱を開始してから約 2.5 時間経過した頃、濁りの現象が見られるようになり、85°C の加温下において水に不溶または難溶な反応物が生成して

Table 5. 指標の測定結果
Results of parameters determination

試料 Sample	不揮発分 Non-volatile content (%)	後処理 (加熱処理) の時間 Aging time at 65°C (hr)	遊離ホルムアルデヒド (樹脂液に対する割合) Free formaldehyde (Per cent based on liquid resin) (%)	分離前 1 時間の放置温度 Leaving temperature for one hour before separation			
				20°C		40°C	
				指標 I ₂₀ Methylol group as CH ₂ O in water soluble part (Pm I ₂₀) (%)*	指標 II ₂₀ Water insoluble part (Pm II ₂₀) (%)*	指標 I ₄₀ Methylol group as CH ₂ O in water soluble part (Pm I ₄₀) (%)*	指標 II ₄₀ Water insoluble part (Pm II ₄₀) (%)*
1	67.8	0	0.52	32.2	16.9	34.8	6.5
		8	0.43	28.3	24.7	31.1	16.5
		24	0.48	22.2	37.0	25.9	26.5
2	69.8	0	0.69	27.1	19.2	30.0	10.7
		8	0.56	24.6	27.5	26.1	21.5
		24	0.61	21.3	34.3	23.9	26.7
3	69.7	0	0.75	22.5	25.2	24.5	16.8
		8	0.82	22.3	23.3	23.0	20.2
		24	0.93	21.0	25.9	21.7	23.2
4	70.9	0	0.85	20.8	18.4	22.0	13.3
		8	1.02	20.8	17.8	20.6	17.0
		24	1.12	19.7	19.2	20.2	18.6

* Per cent based on non-volatile.

いることを示している。この時点より前に採取した試料1および試料2は、冷却によって水に不溶または難溶性反応物の析出をみた。とくに試料1はその量が多かった。このため、濃縮後の試料1はペースト状となり、試料2も試料3, 4などより高い粘度を示した。しかし不揮発分濃度が3%になるよううすめて測定した水不溶部の量 (Table 5 の指標 II) では、試料1は他のどの試料よりも少なく、この析出物は溶解度が小さく、分子量も小さい反応物であると思われる。

2.4, 2.5, 2.6の測定値から、2.7によって算出した指標 I, 指標 II を Table 5 に示す (この表における遊離ホルムアルデヒドは、減圧濃縮した試料についての値であり、未反応ホルムアルデヒド量とは異なる)。反応時間によってこれらの指標がどのように変化するかを Fig. 2 に示す。指標 I は反応時間の経過とともに減少し、縮合反応の進行を示している。一方、指標 II は反応時間の経過とともに試料1ないし試料3の間では予想されたように増加しているが、試料4では試料3より小さくなっている。もしこの試料よりもさらに反応を進めた場合には、縮合反応の進行とともにメチロール基の減少、分子量の増加のため、指標 II が大きくなることは必至 (たとえばゲル化の状態を考えた場合) であり、この試料4でみられる指標 II の一時的な低下は VALE ら¹⁸⁾の言う pendant methylol group (線状分子のイミノ基にホルムアルデヒドが付加したもの)の生成のごとき反応と関係があるのではないかと考えられるが、なお検討すべき問題である。VALE らは、尿素とホルムアルデヒドを F/U のモル比 2.0 またはそれ以上の割合で、弱酸性のもとで反応させたときの経過として、(1) 反応時間が短いときは冷却すると不定形の沈でんを生じ、(2) 反応を続けると室温に冷却しても縮合物は水溶性のままの状態となり (pendant methylol group の生成を推定)、(3) さらに加熱すると許水量 (water tolerance) は減少し、粘度が増加する、と言っている。試料1, 試料2はこの(1)の段階に相当するものと考えられる。また試料3, 試料4は(2)に類似した状態と考えられ、この点で試料1, 試料2とは異なっている。

3.3 加熱処理による指標の変化

65°C の加熱処理を8時間または24時間行った各試料の指標を Table 5 にあわせて示し、加熱時間と指標 I₄₀, 指標 II₄₀ との関係を図 3 に示した。この加熱処理によって指標 I は減少し、指標 II は増加していることから、縮合反応が進行していることを知ることができる。とくに反応時間の短い試料ほど変化が大きく、試料1~試料4の加熱処理各24時間のものを比較すると、指標 II では、その多少の関係が

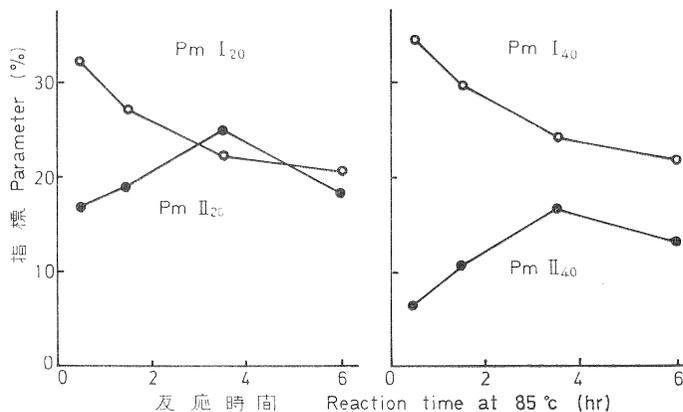


Fig. 2 反応時間と指標の関係
Relation between reaction time and parameters.

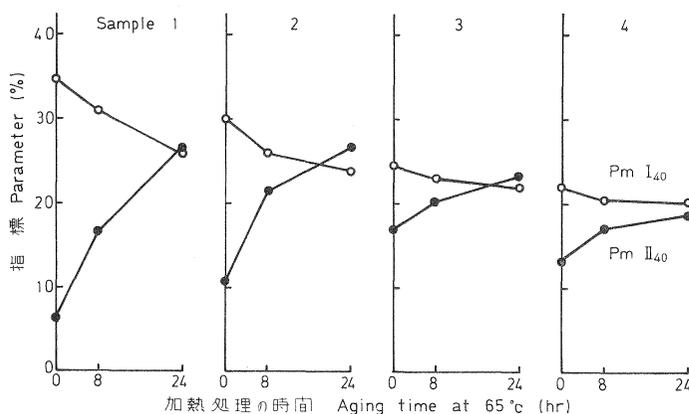


Fig. 3 加熱処理と指標 I₄₀, 指標 II₄₀ の関係
Relation between aging time and Pm I₄₀, Pm II₄₀.

Table 6. 指標から計算した水溶性成分中のメチロール基量
Methylol group in water soluble component calculated from the parameters

試料 Sample	水溶性成分中のメチロール基量 Methylol group as CH ₂ O in water soluble component (Pm I) × 100 / (100 - Pm II) (%)	
	20°C	40°C
1 ₀ *	38.7	37.2
1 ₈	37.6	37.2
1 ₂₄	35.2	35.2
2 ₀	33.5	33.6
2 ₈	33.9	33.2
2 ₂₄	32.4	32.6
3 ₀	30.1	29.4
3 ₈	29.1	28.8
3 ₂₄	28.3	28.3
4 ₀	25.5	25.4
4 ₈	25.3	24.8
4 ₂₄	24.4	24.8

* 添字は 65°C における加熱処理時間を示す
Suffix shows the time of aging at 65°C in hour.

加熱前の試料と逆になっている傾向さえあり、この試験の範囲内では反応時間の短いものほど変化しやすいことを示している。

指標 I, 指標 II から、次式によって水溶性成分中のメチロール基量を算出すると Table 6 のごとくなる。

$$\text{水溶性成分中のメチロール基量} = \frac{\text{指標 I}}{100 - \text{指標 II}} \times 100 (\%)$$

すなわち、この値は反応時間が長くなれば指標の変化だけでなく、水溶性成分中のメチロール基量も確実に小さくなってゆくこと、換言すれば水溶性成分もその質が変化していることを示している。ちなみに水溶性の初期反応成分について、そのメチロール基量 (CH₂O として) を算出すると、Table 1 の第 6 欄のごとくなる。これらの数値と、Table 6 の数値を比較してみると、試料 1 の水溶性成分はモノメチロール尿素、ジメチロール尿素など、尿素単位数 1 個のものが主たるものであり、試料 2, 3, 4 と反応が進むにしたがって尿素単位数 2 またはそれ以上

上のものが増加してゆくことをうかがい知ることができる。一方弱酸性における反応を短時間で打ち切り、中和・濃縮後加熱処理すると、試料 1 にみられるように指標 I の減少と指標 II の増加が顕著ではあるが、水溶性成分のメチロール基含有量の変化は小さい。このことは合成過程中的弱酸性での反応と、短時間の反応物を中和・濃縮 (この過程で未反応のホルムアルデヒドの大部分が除去される) したあとの加

Table 7. 接着強さ試験結果
Results of adhesion strength test

試料 Sample	試験方法 Method of test		圧縮せん断試験*3 Compression shear test*3				クロスラップ試験*3 Cross-lap tension test*3				
	試験の種類 Kind of test		常態試験 Normal test*1		耐温水試験 Hot soak test*2		常態試験 Normal test*1		耐温水試験 Hot soak test*2		
	番号 Number	加熱処理時間 Aging time at 65°C (hr)	指標 Pm (%)		強さ Strength (kg/cm ²)	木破率 W. F. (%)	強さ Strength (kg/cm ²)	木破率 W. F. (%)	強さ Strength (kg/cm ²)	木破率 W. F. (%)	強さ Strength (kg/cm ²)
I ₄₀			II ₄₀								
1	0	34.8	6.5	36 (0~48)	0	64 (0~107)	24 (0~90)	0	0	0	0
	8	31.1	16.5	47 (30~77)	0	79 (0~114)	23 (0~100)	0	0	0	0
	24	25.9	26.5	36 (19~53)	0	64 (0~106)	16 (0~100)	0	0	0	0
2	0	30.0	10.7	99 (59~195)	2 (0~20)	87 (66~96)	31 (0~90)	3.4 (2.0~5.0)	0	29.6 (20.2~31.1)	1 (0~5)
	8	26.1	21.5	112 (70~162)	1 (0~5)	92 (59~104)	66 (10~100)	5.3 (3.4~6.8)	0	27.8 (20.0~30.4)	5 (0~20)
	24	23.9	26.7	143 (56~198)	10 (0~70)	93 (77~102)	52 (0~100)	3.9 (2.8~5.2)	0	23.4 (12.9~31.9)	18 (0~100)
3	0	24.5	16.8	166 (124~186)	31 (0~100)	94 (80~115)	42 (0~100)	13.9 (9.0~19.2)	4 (0~20)	29.8 (26.4~34.2)	13 (0~30)
	8	23.0	20.2	164 (72~203)	71 (5~100)	98 (82~115)	77 (50~100)	14.3 (9.8~21.7)	0 (0~5)	29.5 (23.9~33.1)	46 (0~100)
	24	21.7	23.2	185 (106~213)	38 (50~100)	108 (94~120)	44 (10~100)	11.7 (8.3~14.8)	4 (0~15)	26.0 (19.1~30.6)	23 (0~50)
4	0	22.0	13.3	203 (176~238)	62 (0~100)	109 (83~133)	58 (0~100)	14.5 (9.3~18.2)	4 (0~30)	29.1 (20.0~34.2)	35 (0~95)
	8	20.6	17.0	188 (160~232)	73 (5~100)	111 (98~125)	81 (10~100)	13.5 (11.7~14.2)	9 (0~50)	31.7 (25.1~41.8)	28 (0~90)
	24	20.2	18.6	194 (179~219)	97 (70~100)	105 (83~114)	100 (100~100)	12.9 (7.2~15.2)	2 (0~10)	30.5 (23.3~33.7)	12 (0~30)

*1 Tested dry after conditioning at 20°C, 65% RH.

*2 Tested wet after three hours' soak at 60°C.

*3 平均 (最小~最大) Average (Minimum~Maximum) (Number of specimen : 10 pieces for compression shear test and 8 pieces for cross-lap tension test)

熱による縮合反応とは、かなり異なるものであることを示している。

3.4 反応時間および加熱処理と接着強さの関係

試験結果を Table 7 に示す。

まず反応時間と圧縮せん断接着強さの関係についてみると、反応時間 0.5 時間の試料 1 は常態、耐温水両試験とも測定し得る接着強さを示さない試験片（最小値が 0 を示す試験結果）もみられる。試料 2 はある程度の接着強さを示してはいるが、ユリア樹脂本来の強さは示していない。そしてこの実験の範囲内では反応時間とともに常態接着強さは大きくなっている。糊液の不揮発分濃度に差はある（Table 3 参照）が、これらの接着強さの差は接着剤自身の性質の差によるものと思われる。耐温水接着強さは試料 1 以外では常態接着強さより小さいが、木部破断率は常態の場合より大きいことから、湿潤状態における被着材自身の強さが乾燥時と比較して小さいことによるものと思われる。

クロスラップ試験においても試料 1 は接着不良を起こした。試料 1 の糊液をシャーレに入れて硬化させたものは白色でもろく、試料 3、試料 4 の硬化物の白色度が小さく、大きな亀裂が少数発生したにとどまるものと比較して明らかに異なる様相を呈した。このことは 3.2 でのべたように、反応時間が短く、pendant methylol group のような基の生成が少ない反応物は、硬化反応の際に十分な橋かけ反応が行われず、硬化した樹脂の物性に欠点があるためと考えられる。このことと、クロスラップ試験における直交接着（接着面の木理が直交する接着）は、平行接着より接着強さが小さいことや、接着剤に由来する水分が拡散する際の被着材の収縮異方性などと相まって、試料 1 はクロスラップ接着で接着不良を起こしたものと思われる。

クロスラップ試験（試料 1 以外の）による耐温水接着強さは、常態接着強さより大きい値を示している。この原因については、木部破断率が小さいこと、この試験法による接着強さが接着剤硬化物の物性に影響される度合いが大きい¹⁴⁾ことなどを考慮すると、接着剤層の物性におよぼす熱や水の影響について別途検討する必要がある。また、このことは試料 1 の圧縮せん断強さにおいて、耐温水強さが常態強さよりも大きいという現象の原因解明にもつながるように思われる。

加熱処理の接着強さへの影響は、試料 2、試料 3 の常態せん断強さが向上しており、Rice¹⁶⁾の結果と同様に加熱による縮合反応がよい影響を与えているように見える（クロスラップ接着強さは低下している傾向にあるが、木部破断率はむしろ大きくなっているので、これを加熱処理の影響とは言い難い）。しかし反応時間の短い試料 1 の場合には加熱処理のよい効果はみられず、試料 2 についてもクロスラップ強さに対しては良い効果はみられない。このように合成時の反応がある程度以上進められていないと加熱処理によって起こる変化も接着性の向上にはつながらない。試料 4 は加熱処理による影響は少なく、安定性のよい接着剤ということができよう。一般に接着剤の加熱処理は、貯蔵安定性、保存性の試験として行われるものである（JIS K 6801-73 ユリア樹脂木材接着剤では、 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ で加熱し、ゲル化するまでの時間が 10 時間以上と規定されている）が、試料 3、試料 4 程度の縮合度のものは、ここで行った加熱処理（ 65°C で 8 または 24 時間）程度では良い影響こそあれ、悪い影響はみられず、中性で保存されればかなり長期にわたって接着剤として使用し得ることが判明した。

3.5 接着強さと指標の関係

各試料およびそれらを加熱処理したものの、指標 I_{40} と接着強さとの関係を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。指標 I は縮合反応の進行に伴って小さくなる性質のものであるが、圧縮せん断強さはこの実験の範

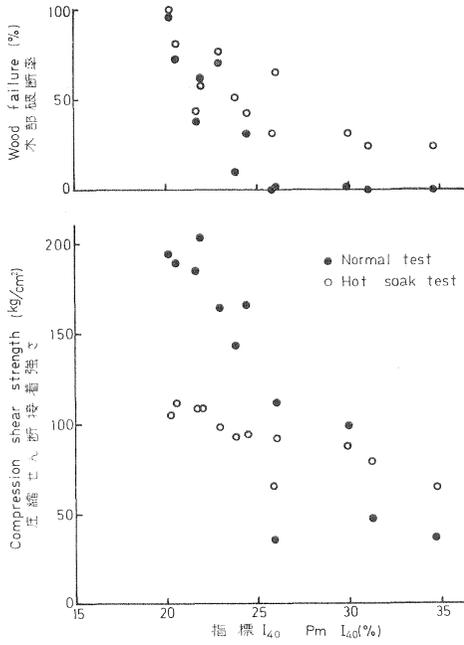


Fig. 4 指標 I_{40} と圧縮せん断接着強さの関係
Pm I_{40} vs. compression shear strength.

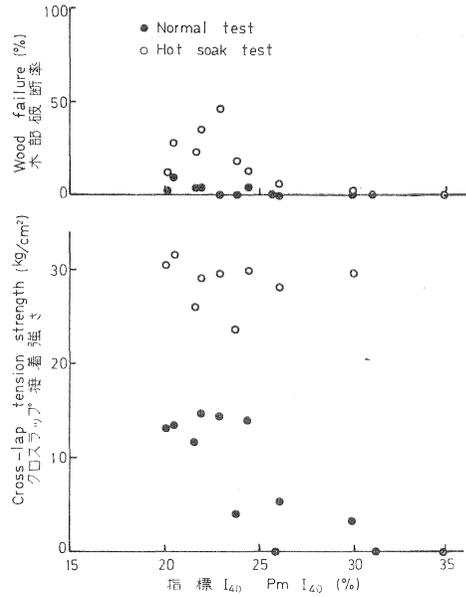


Fig. 5 指標 I_{40} とクロスラップ接着強さの関係
Pm I_{40} vs. cross-lap tension strength.

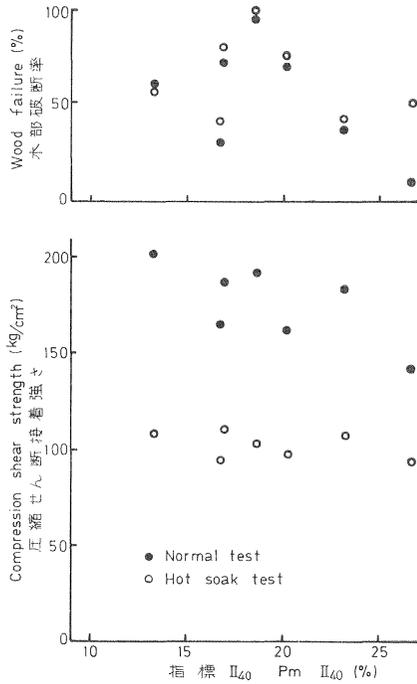


Fig. 6 指標 II_{40} と圧縮せん断接着強さの関係 (指標 I_{40} が 25% 以下のものについてプロット)
Pm II_{40} vs. compression shear strength
(Plotted for the values with the Pm I_{40} less than 25%).

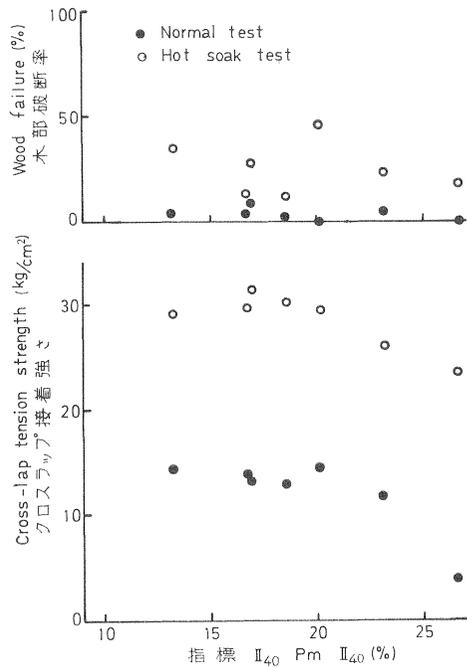


Fig. 7 指標 II_{40} とクロスラップ接着強さの関係 (指標 I_{40} が 25% 以下のものについてプロット)
Pm II_{40} vs. cross-lap tension strength
(Plotted for the values with the Pm I_{40} less than 25%).

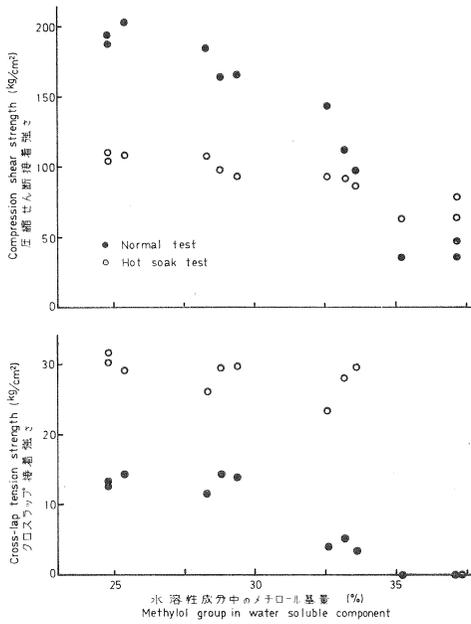


Fig. 8 水溶性成分中のメチロール基量と接着強さの関係
Methylol group in water soluble component vs. adhesion strengths.

ことが観察され、これらの指標の性質（縮合反応の進行に伴い、一般的には指標 I が減少し指標 II が増加する）から考えて最適の縮合度合が存在することがわかる。それを指標値として表現しようとする場合、この値は F/U のモル比やその他の反応条件によっても異なることが予想されるが、条件を同じくする一連の反応物の間では、これらの指標によって示すことができるものと思われる。また、貯蔵に対する安定性についても、これらの指標の変化によって推定することができる。

ところで指標 I₄₀、指標 II₄₀ の値から 3.3 に示した式を用いて算出した水溶性成分中のメチロール基量 (Table 6) と接着強さの関係プロットすると Fig. 8 のごとくなり、接着強さとの間には 1 つの傾向が認められる。しかしこの値は量的な要素をふくまない、質的な要素でしかないので、広い範囲にわたって応用するには不十分である。しかしながら、モル比などを異にする反応物についても検討が加えられれば、限られた縮合度合の範囲内でさらに単純化された指標となり得る可能性がある。

4. 摘 要

ユリア樹脂接着剤の性質が、その中に存在する U-F 初期反応成分の種類と構成割合に左右されるところから、比較的簡単な分析によって測定できる 2 つの指標、すなわち指標 I₄₀、指標 II₄₀ を設定し、これによって U-F 初期反応物の性質を表示することを試みた。指標 I₄₀ としては試料の不揮発分濃度が 3% になるようにすすめ、40°C に保ったときの水溶部中のメチロール基の量を、指標 II₄₀ としてはその際の水不溶部の量をとった（いずれも全不揮発分に対する割合）。そしてこれらの指標と尿素-ホルムアルデヒドの反応時間、反応物の貯蔵安定性試験としての加熱処理（65°C にて 8 時間または 24 時間加熱）、接

圈内では指標 I₄₀ が小さいほど大きい傾向を示しており (Fig. 4)、クロスラップ強さも同様な傾向がみられる (Fig. 5)。これらのことから、ジメチロール尿素、モノメチロール尿素などのメチロール化合物が重要な役割を果たす³⁾とは言っても、ある程度まで反応を進める必要があることがわかる。その程度は本報の条件下では指標 I₄₀ が 25% 以下程度とみることができる。

そこで指標 I₄₀ が 25% 以下の試料群について指標 II₄₀ と接着強さとの関係をプロットすると Fig. 6 および Fig. 7 となる。指標 II は縮合反応の進行に伴って一般的には大きくなる（一時的に低下する過程が認められるが）性質のものであるが、この実験の限りでは指標 II₄₀ が 20% 以下の範囲で圧縮せん断強さ、クロスラップ強さとも高い値を示した (Fig. 6, 7)。

このように指標 I₄₀、指標 II₄₀ の組合せと接着強さとの間にはある程度の傾向がみられる。そしてよい接着強さを示すための指標範囲の存在する

着強さとの関係などを求め、次のことが判明した。

1. 設定した2つの指標によって尿素とホルムアルデヒドの初期縮合反応の度合、U-F初期反応物の貯蔵中における組成変化の状況などを知ることができる。
2. これらの指標によって尿素-ホルムアルデヒド初期反応物の、接着剤として適当な縮合度合の範囲を表わし得ると思われる。そして同一系列(モル比, 触媒の種類などを同じくするもの)についてのデータが集積されるならば、品質管理の手段としても応用し得るものと考えられる。
3. この実験条件の範囲内で、指標 I_{40} が25%以下で、かつ指標 II_{40} が20%以下の試料は、よい安定性・接着性を示した。

文 献

- 1) 後藤輝男・川村 緑・作野友康：集成材の耐久性—木材の空隙充填性接着剤，木材研究，31，59～74，(1963)
- 2) 浜田政忠：ペーパークロマトグラフィーによる尿素樹脂中間体の分別，工化，58，286～290，(1955)
- 3) 堀岡邦典・野口美保子・森屋和美・大黒昭夫：材質改良に関する研究(7)，R. I.による尿素樹脂接着剤の合成とその接着性能，林試研報，113，1～20，(1959)
- 4) 堀岡邦典・大黒昭夫：尿素樹脂接着剤の組成分とその接着性能，第9回木材学会要旨，112～114，(1960)
- 5) 井木 稔・垣内 弘・黄 慶雲(編)：ホルムアルデヒド，朝倉書店，p. 560，(1965)
- 6) 井上正男・川合道治・伊藤 元：尿素樹脂に関する研究，木材工業，11，85～89，(1956)
- 7) 門脇博明：ホルムアルデヒド—尿素縮合物に関する研究(3)，メチレン二尿素およびメチレン生成状態について，大工試報，第13回，第6号，1～97，(1932)
- 8) ———：同上(4)，メチロール尿素およびメチロール生成状態について，大工試報，第14回，第6号，1～82，(1933)
- 9) 垣内 弘：尿素樹脂，高分子刊行会，182 pp.，(1961)
- 10) 松本庸夫：塩化アンモニウム法によるユリア樹脂接着剤中の遊離ホルムアルデヒドの定量(記録式自動滴定装置の応用)，試試研報，212，179～185，(1968)
- 11) ———：クロスラップ法による接着力試験，同上，232，97～108，(1970)
- 12) ———：ユリア樹脂接着剤に関する研究—初期縮合物組成と耐乾熱性についての一実験，第20回木材学会要旨，p. 174，(1970)
- 13) 中島三喜男・経遠敏郎：尿素樹脂の白濁点に関する二、三の知見，工化，67，1301～1303，(1964)
- 14) 半井勇三：木材の接着と接着剤，森北出版，p. 69，(1961)
- 15) MARRA A. A. : A new method for testing wood adhesives (1), (2), (3), For. Prod. J., 5, 301～306, 385～388, (1955), 6, 142～148, (1956)
- 16) RICE J. T. : The effect of urea-formaldehyde resin viscosity on plywood bond durability, For. Prod. J., 15, 107～112, (1965)
- 17) STANGER A. G. and R. F. BLOMQUIST : A comparison of block shear, cross-lap tension, and glueline cleavage methods of testing glued joints, For. Prod. J., 15, 468～474, (1965)
- 18) VALE C. P. and W. G. K. TAYLOR : Aminoplastics, London Illiffe Books Ltd., 31～35 pp., (1964)

Two Parameters Characterizing the Composition of Urea-Formaldehyde Reaction Products as Adhesives

Tsuneo MATSUMOTO⁽¹⁾

Summary

Urea-formaldehyde adhesive is a mixture of many kinds of urea-formaldehyde reaction compound (such as monomethylolurea, dimethylolurea, methylenediurea and other diurea, triurea compounds and so on) and polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose or starch as a component to increase the tackiness of the liquid. The properties of the adhesive depend on the kinds and relative amounts of urea-formaldehyde reaction compounds in the adhesive, but they are not easily determined.

In this report, two parameters, namely Pm I₄₀ and Pm II₄₀, were determined as a set of measures to express the properties of urea-formaldehyde reaction products, instead of determining the composition of urea-formaldehyde reaction compound in the products. And relations between the parameters and reaction time, storage stability and adhesion strength were discussed.

Two parameters are as follows.

Pm I₄₀: Percentage of methylol group in water soluble part in the sample, based on non-volatile matter (resin solid measured by drying for 6 hours at 105°C). Water soluble and insoluble part are separated by the following process; the sample is diluted so as to become 3% of non-volatile content, and the liquid is kept one hour at 40°C, and then separated centrifugally for 15 minutes or longer at about 3,000 rpm. The sum of methylol group and free formaldehyde in the clear liquid (M_{OH} + F) is determined by iodometry. On the other hand, free formaldehyde (F) in the sample (U-F reaction product) is determined by ammonium chloride method. The methylol group in water soluble part is calculated by subtraction of (F) from (M_{OH} + F).

Pm II₄₀: Percentage of water insoluble part in the sample, based on non-volatile matter. Water insoluble part is determined by drying (for 6 hours at 105°C) and weighing of the precipitate which is centrifugally separated in the process of measuring the Pm I₄₀.

Urea-formaldehyde reaction products as samples (Table 2, Sample 1-4) were synthesized by the following conditions; Molar ratio: F/U=1.8 (urea 540 g, formaline 1,314 g), initial pH (by pH meter): 9.0, time to 85°C: 20 minutes, reaction time at 85°C: 0.5, 1.5, 3.5 and 6.0 hours. About a quarter reactant was sampled at each reaction time. One more batch was repeated, and two samples with the same reaction time from two batches were mixed and neutralized. Then the mixtures were concentrated to about 70% non-volatile content by vacuum concentration.

Results obtained are as follows:

1. Combination of Pm I₄₀ and Pm II₄₀ can be a set of measures of the extent of condensation in an initial stage of urea-formaldehyde reaction, and of the component change in a storage period.

Received August 5, 1976

(1) Wood Technology Division

2. The adequate range of the extent of condensation as an adhesive seems to be expressed by ranges of the parameters. And the parameters are likely applied to a means of quality control in production of urea-formaldehyde resin.

3. Within the conditions of this report, samples with the $Pm I_{40}$ less than 25% and the $Pm II_{40}$ less than 20% showed good stability for storage and good gluing property.

