

林 産 の 部

合板に関する研究 (第3報)

尿素樹脂による耐水性合板について

堀 岡 邦 典¹⁾
菅 野 襄 作²⁾
堀 池 清³⁾

目 次

I 緒 言	115
II 尿素樹脂接着剤の種類	116
III 尿素樹脂接着剤の製造法と反応機構	117
IV 尿素樹脂接着剤の性質	120
V 接着力試験法	122
VI 合板製作条件	122
(1) 塗付量と接着力	122
(2) 単板含水率と接着力	123
(3) 圧縮圧力と接着力	123
(4) 熱圧時の温度—時間と接着力	123
(5) 冷圧時間と接着力	124
(6) 冷圧後熱圧—時間と接着力	125
(7) 硬化剤の種類と接着力	126
VII 各種尿素樹脂接着剤の接着力	126
1. 国内主要メーカーの尿素樹脂接着剤	126
2. カウリットライム (Kaurit-leim-W)	127
3. プライアミン (Plyamine P-631)	128
VIII 樹種別合板の接着力	129
IX 小麦粉および大豆粉による増量試験	130
X 尿素樹脂接着剤の耐水性向上法	132
XI 摘 要	133
参考文献	134
Résumé	135

I 緒 言

尿素樹脂接着剤による耐水性合板の本格的生産が、米国第8軍および極東空軍の要請を受けて、昭和25年7月以来行われるようになり、現在耐水性合板のほとんどがこれに属するのみならず、耐湿性合板（輸出規格において第Ⅲ類）も増量尿素樹脂接着剤によつて生産されるに

1) 木材部材質改良科長および接着研究室長
2) 木材部材質改良科合板および積層材研究室
3) 木材部材質改良科接着研究室

至っているが、その製造条件、接着剤の製造法、耐水性の向上法に関し、幾多の改善すべき点があるにもかかわらず、その系統的な研究が行われていない現状であり、一方合板工業界においても、その具体的な指針、特に増量方法および耐水性向上法についてしばしば照会を受けつつあるので、今後の合板工業の振興はもちろん、木材の高度利用をはかる上からも重要と考え、ここに研究結果を報告する次第である。

なお、本研究を行うに当り御指導賜わった斎藤木材部長に深謝するとともに、実験の一部を担当していただいた野口美保子技官および西原実技官に対し感謝の意を表するものである。

Ⅱ 尿素樹脂接着剤の種類

尿素とフォルムアルデヒドの縮合によつて生ずる合成樹脂が、新用途を開くであろうという可能性は、1920 年すでに John, J.¹⁾ によつて指摘されているが、1935 年に低廉な合成尿素が米国において生産を開始するにおよんで、尿素フォルマリン樹脂は熱硬化性接着剤としてその優秀性を發揮するに至つた。この接着剤は石炭酸系合成樹脂にみるほどの完全なる耐水性は期待できないようであるが、水溶性であり樹脂の色調が淡明な点を特長とする。現在尿素系樹脂のタイプにも各種各様のものが現われており、特にアメリカにおいて 1946 年当初に尿素メラミン系の接着剤が登場して斯界の注目を浴びるに至つた。

わが国においても尿素樹脂接着剤は 1942 年ごろより木製機その他各種の用途に供され、1950 年 6 月ごろよりⅡ類合板用接着剤として数種類のものが市販され、輸出は勿論、特需用として大量に使用されるに至つた。

尿素樹脂接着剤の状態によつて次の種類²⁾に区分することができる。

(1) 粉末状接着剤：欧米においては粉末状のものが実用にかなり供されているが、わが国においては未だ生産されていない。その理由の 1 つは湿度が大であるため固化して溶解が困難になりやすいことに基くものと思われる。米国より輸入されたものについて接着力試験を行つたが良好な成績は得られなかつたが、ドイツより輸入された Kaulit-leim の試験結果は注目に値するものがあるので詳細は置に述べる。その製造法の一例を掲げると³⁾、尿素 1 モル、フォルマリン 2 モルを加熱反応させ、65°C で減圧濃縮し、これに増量剤として製品に対し 8~10%、ライ麦粉または馬鈴薯粉を加え苛性ソーダにて中和し pH7.0 にする。これを噴霧乾燥して粉末樹脂とし、使用に際して硬化剤を混合してやや粘性が増した後塗付する。

(2) 液状接着剤：尿素とフォルマリンとを反応抑制剤および pH 調節剤とともに逆流冷却器をつけた 2 重マンツルの縮合釜に入れて攪拌しつつ加熱し、1 ないし 3 時間反応せしめた後、脱水を行い所定のレジン率に到達した時釜より排出する。従来より合成樹脂専門工場において製造した尿素樹脂を合板および木工場において使用してきたが、Ⅱ類合板の需要の増大、Ⅲ類合板用としても増量して使用するため、合板工場みずから製造を行う場合がある。

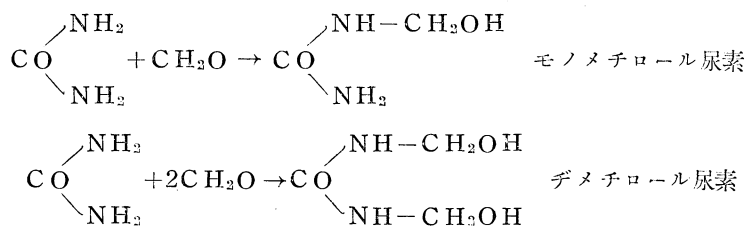
(3) フィルム状接着剤：前記(2)によつて作つた尿素樹脂をテゴフィルムを作るのと同様にサイジング処理をほどこさない紙に含浸後乾燥したもので、メラミンと共縮合のものはわが国においてもすでに合板のオーバーレイ処理用として使用されつつある。

Ⅲ 尿素樹脂接着剤の製造法と反応機構

尿素樹脂は熱硬化性樹脂の中のアミノ樹脂の一種であり、尿素とフォルムアルデヒドを反応させて製造する。尿素樹脂接着剤は尿素とホルマリンの初期縮合物と硬化した三次元網状構造樹脂の中間物であり、安定な水溶性のレジン率 60~70% の尿素樹脂中間溶液である。初期縮合物は触媒を異にすることにより変化する。触媒として酸、アルカリを使用する場合と、中性溶液の3つの場合が考えられるが、酸を触媒とした場合は初期縮合物として主として不溶性のメチレン尿素有の沈澱ができるので、接着剤製造の場合は、下記の反応機構よりもわかる通りアルカリを触媒とした場合および中性溶液の場合のみが問題になる。

(1) 初期縮合物および樹脂化反応について

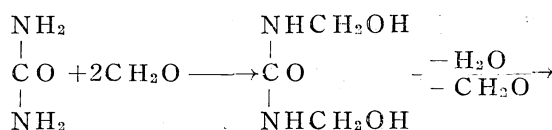
中性およびアルカリ性では次の初期縮合物が単独で分離できる。

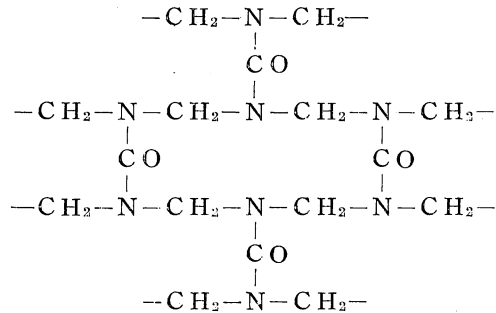


この初期反応物については、種々の研究がある⁴⁾⁵⁾。

接着剤製造の場合の触媒として苛性ソーダ、アンモニア、各種の塩類その他種々の物質が使用される。触媒の相異により反応系の pH の変化も異なり、また、ほとんど変化しない物もある。最も多く使用される苛性ソーダ、アンモニアにおいては pH は時間とともに低下し、pH が5附近に低下すると白色不溶性のメチレン尿素有の沈澱が生ずるので、必要に応じ pH を適切に調節する必要がでてくる。この pH の低下の原因については、高橋氏その他の研究がある⁶⁾⁷⁾。通常使用されている接着剤は初期縮合物が 10~20 箇縮合した鎖状重合物の溶液と考えられ、使用の際、硬化剤として塩化アンモン等が混合され、pH が下ることにより樹脂化が促進され、最終不溶状態の三次元網状構造をとり硬化、接着が完了するのである。この樹脂化機構についても多くの研究がある⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾。

次のごとく考えられる。





(2) 尿素樹脂接着剤製造法

尿素樹脂接着剤の製造方法に関しては多くの特許があり、数々の製造法が知られているが、木材用接着剤としての製造法の基礎実験は皆無に近いので、製造法の基礎となる反応条件について研究を行っている。詳細は「合成樹脂接着剤に関する研究」として報告する予定である。

尿素樹脂接着剤の製造に関して問題になる主なる点は

- i) 尿素、フォルムアルデヒドのモル比
- ii) 触媒の選択および pH の調整
- iii) 反応条件（温度、時間その他）

である。

i) 尿素フォルムアルデヒドのモル比

尿素 1 モルに対しフォルムアルデヒド 2.2~1.3 モルについて、その良否を検討した。触媒としては第二磷酸ソーダ、アンモニヤを併用し、pH 試験紙にて pH 7.0 とし 90°C で反応せしめ、反応終了後炭酸ソーダにて pH 7.0 にし、50~60°C において脱水し、レジン率 65% 溶液にした。使用した尿素は東洋高压製肥料用尿素を、フォルマリンは電気化学製普通品を使用した。接着力試験は 2.2, 2.0, 1.8 モルについてはブナ 1.5 mm 単板 3 ply、塗付量 40 gr/R²、圧縮力 15 kg/cm²、冷圧 6 時間、熱圧 95°C 7 分で試験されたものであり、平均値のみを記し、() 内は木部破断率を % で示す。

(A) フォルムアルデヒド 2.2 モルの場合

反応時間 1.0, 1.5, 2.0 時間のものは保存性悪く、3.0, 4.0 時間反応させる必要がある。

接着力は 3.0 時間で常態接着力 390 lbs/in²(90)、温冷水試験 390 lbs/in²(54) のものができる。

(B) フォルムアルデヒド 2.0 モルの場合

反応時間 1.0, 1.5, 2.0 時間のものは保存性悪く 3.0, 4.0 時間反応させる必要がある。

接着力は 3.0 時間で常態接着力 396 lbs/in²(100)、温冷水試験 339 lbs/in²(74) である。

(C) フォルムアルデヒド 1.8 モルの場合

反応時間 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 時間、いずれも保存性良く、いずれも大差ない接着

力を示し、たとえば 1.5 時間では常態接着力 $367 \text{ lbs/in}^2(100)$ 、溫冷水試験 $370 \text{ lbs/in}^2(88)$ である。

フオルムアルデヒドのモル比が 1.6 モル以下になつてくると、反応の均一性が悪くなり、不溶性メチレン系の沈澱が生じやすい。この場合蟻酸の含有量の多いフオルマリンを使うと好結果を得、必要に応じ蟻酸を添加したフオルマリンを使用すると良い。この蟻酸の接着剤製造に対する影響については後報したい。また、パラホルムアルデヒドを 3 % 程度混合して使用することにより耐水性が向上することをわれわれは見出した。1.6, 1.3 モルの場合の接着力試験はカバ 1.2 mm 単板 3 ply, 含水率 13~14%, 塗付量 40 gr/R^2 , 圧縮力 15 kg/cm^2 , 冷圧 18 時間, 熱圧 100°C 5 分により行われた。

(D) フオルムアルデヒド 1.6 モルの場合

フオルマリン中の蟻酸の含有量を増し、アンモニヤにて pH 7.0 にして反応させる。一例をあげれば蟻酸の含有量を 45 mg/100 cc にしアンモニヤにて pH 7.0 にし、 90°C で 80 分反応させ反応終了後炭酸ソーダにて pH 7.0 にして脱水、レジン率 65% の溶液にしたものはパラホルムアルデヒド 3 % を混合すると常態接着力 $480 \text{ lbs/in}^2(100)$ 、溫冷水試験 $605 \text{ lbs/in}^2(90)$ である。

(E) フオルムアルデヒド 1.3 モルの場合

この配合でできたものは経済的であり、フオルマリンの臭気も少ないが、1.6 モルの時以上に反応の不均一性が目立つてくる。蟻酸の含有量を増加させること、パラホルムアルデヒドを混合すると良いことは 1.6 モルの時と同様である。反応条件も 1.6 モルの時と同様である。一例をあげるとフオルマリン中の蟻酸の含有量 65 mg/100 cc の時パラホルムアルデヒド 3 % 混合した時、常態接着力 $413 \text{ lbs/in}^2(93)$ 、溫冷水試験 $346 \text{ lbs/in}^2(32)$ である。

以上の実験により触媒として第二磷酸ソーダ、アンモニヤを使用する場合は尿素 1 モルに対してフオルムアルデヒド 2.0~1.8 モルが製造上また、経済的にも良いことを知つた。

ii) 触媒の影響

pH の調整は触媒により行われるのであり、苛性ソーダ、アンモニヤ、水酸化バリウム、ソーダ灰、炭酸カルシウム、第二・第三磷酸ソーダ、クロム酸ソーダ、醋酸ソーダ、塩化亜鉛、蟻酸等その他多数が使用できる。

これら多くの使用できる触媒を併用しても良いし、また単独でも良い。

単独で種々のモル比において使用したところ、醋酸ソーダ、磷酸ソーダ、アンモニヤ、苛性ソーダにおいては大差はなく、醋酸ソーダ、アンモニヤが製造しやすいのではないかとと思われる。

以上のほかに特に耐水性の向上、耐老化性の向上等品質の向上の問題があるが、今回の報告

第 1 表 国内の主なるメーカーの尿素樹脂接着剤

符 号	商 品 名	製 造 所 名
任意に A, B, C O の符号	キゲタライム 102	住友化工材工業株式会社
	" uA 50808	同上
	" K 12	同上
	" uA 61102	同上
	キゲタライム 104	住友化工材工業株式会社
	No. 110	東洋高压工業株式会社
		愛知化学工業株式会社
	ベークボンド uA 109	日本ベークライト株式会社
	" uA 608	同上
	ミヤレジン	宮内 グ ル ー 社
	ニツトリヤ A	大日本塗料株式会社
	" B	同上
	ミケラツク A	三池合成工業株式会社
	" B	
日 東 理 化 学 研 究 所		

においては、メラミン、血粉等を使用時に混合することにより耐水性を向上する方法に関する試験結果を報告し、接着剤それ自身の性質の改善、たとえば尿素とメラミン、フェノールとの共縮合樹脂接着剤の製造法については後日当誌上に発表予定の「合成樹脂接着剤に関する研究」において報告する。

IV 尿素樹脂接着剤の性質

わが国において市販に供されている主なる液状接着剤は第 1 表に示すとおりである。

上記の接着剤の物理化学的性質を第 2 表、符号 M の接着剤のレジンに水により変化せしめた場合の性質を第 3 表および第 1 図に示す。なお、物理化学的性質の測定計算の方法を示す次の通りである。

(1) レジン率：樹脂原液を約 20g シャーレにとり、恒温乾燥器に入れて 105°C にて原液中の揮発物を蒸発せしめ、恒量に達してから秤量し下式によりレジン率* を算出する。

$$r = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに r = 求めるレジン率, W = 樹脂原液最初の重量, W_0 = 乾燥後の重量

市販接着剤の 1 種類のみについては、(1) 式により測定したレジン率を基準として

$$B = \frac{Ar}{A+X} \quad \dots\dots\dots (2)$$

により水を添加してレジン率を変化せしめ、所定のレジン率にした。(2) 式の A は樹脂重量, B は所定のレジン率, r は原液の (1) により求めたレジン率, X は水の添加量。

(2) 比重：各接着剤、各レジン率別に浮秤比重計を用いて測定した。

(3) 粘度：ラフチエツク万能粘度計を用い、測定温度 25°C にて錐体の落下時間を測定し、次式にて絶対粘度を求めた。

$$\eta = t(r_1 - r_2) \cdot C \quad \dots\dots\dots (3)$$

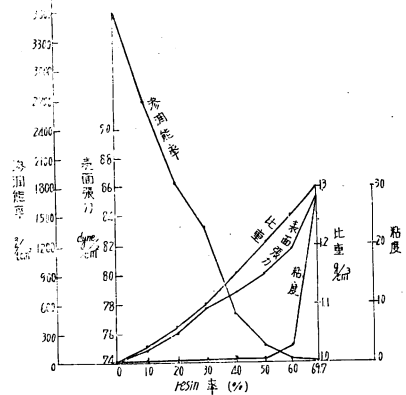
* 充填物が既に原液に含まれていることが洩米には多いが、その際には Gabriel, A. E. & Cohodas, L. E; Analysis for filler content of urea-formaldehyde glues, No. 1333, F. P. L. により分析しなければ真のレジン率を求めることができない。

第2表 各種尿素樹脂接着剤の性質

	レジン率 %	粘度 ポイズ	比重	表面張力 dyne/cm	滲潤能率	凝固時間 (分)
A	68.0	15.62	1.298	64.68	5.37	15.5°C 87 21.5°C 63
B	67.0	7.72	1.238	64.68	10.79	15.5°C 166 21.5°C 119
C	68.5	13.46	1.292	64.72	6.21	15.5°C 197 20°C 155
D	66.5	9.44	1.291	70.88	9.69	15.5°C 68 18°C 65 21.5°C 53
E	68.5	12.78	1.299	68.29	6.94	15.5°C 166
F	67.0	3.57	1.284	71.80	25.82	15.5°C 91 30°C 34
G	65.5	4.29	1.276	71.80	21.36	21.5°C 56 30°C 24
H	74.0	30.89	1.318	70.54	3.01	
I	67.0	4.29	1.260	63.94	18.78	19°C 129
J	67.0	4.35	1.258	64.57	18.67	19°C 121
K	76.5	145.10	1.324	70.85	0.65	29.5°C 31
L	64.0	4.00	1.265	62.86	19.88	29.5°C 34
M	66.0	15.71	1.298	72.66	6.00	29.5°C 32
N	66.8	17.96	1.318	74.39	5.45	
O	72.2	20.1	1.297	91.01	5.87	21°C 59 31°C 20

 第3表 尿素フォルマリン樹脂の性質
(キゲタライム)

レジン率 %	比重	粘度 ポイズ	表面張力 dyne/cm	滲潤能率 g/t cm ²
0.0	1.00	0.021	74.22	3534
10.0	1.03	0.029	75.15	2669
20.0	1.06	0.043	76.08	1875
30.0	1.10	0.061	77.93	1405
40.0	1.15	0.18	78.86	503.8
50.0	1.20	0.54	79.79	177.3
60.0	1.25	2.76	81.64	36.97
69.7	1.30	28.00	85.35	3.96



第1図 尿素フォルマリン樹脂の性質

ただし η = 求める粘度 (ポイズ), t = 溶液中 12 cm の距離を錐体が落下する時間 (秒),

γ_1 = 錐体の比重, γ_2 = 試料の比重, C = 錐体の形状による恒数

(A) 表面張力: デュヌイの表面張力計を用いてます水について測定を行い, 指針の示度 α_w を求め, 次に検液について測定し α を求め

$$\frac{\alpha}{\alpha_w} = \frac{\gamma}{\gamma_w}$$

なる関係式より検液の表面張力 γ を算出した。

(5) 滲潤能率: 表面張力と比重の積を粘度で除して算出した。

(6) 凝固時間: 凝固時間とは樹脂原液に所定量の硬化剤を添加し攪拌混合した後にこれが容器中にて凝固するまでの時間のことで, 接着剤の可使時間, 堆積時間および圧縮時間を判定する基礎データとして重要な要素なので, 以下の方法により各試料ごとにそれぞれ凝固時間を測定した。すなわち, シヤーレに樹脂原液約 10 g をとり硬化剤 (塩化アンモン 20% 溶液) を原液に対して 5% 重量添加し, 攪拌棒にてよく攪拌してから恒温中に放置し, 試料が凝固して附着しなくなるまでの時間を測定した。

V 接着力試験法

所定の冷圧、熱圧による接着後 26°C~28°C、関係温度 70% の保温室に 3~4 日間置き、しかる後に輸出規格に基き試験片を採取し、常態および耐水試験を行つた。

なお、接着力測定に供した合板試験機は、東京衡機製作所製にして、秤量 300kg(660lbs)、最小目盛 1 kg (2 lbs)、引張速度は輸出規格による毎分 600 kg 以下の制限内にて、下部チャックの下降速度 70 mm/min により規格のチャックを用いて測定した。

VI 合板製作条件

所定の接着剤を使用して製作せられた合板の接着力は、その製作過程に包含される各種要素の相関連した複雑な総合的条件によつて左右されるものと推測される。

しかして、合板製作条件の検討に際して考慮すべきこれら要素の中で、接着剤の塗付量、単板含水率、圧縮圧力、硬化温度、硬化時間、硬化剤の種類等は、特に重要な項目と考えられ、これらはいずれも、その 1 つに極端な条件を賦与すると、それだけで、その接着力に支配的な影響が表われるべき性質のものである。したがつて、以下これらの項目のそれぞれについてのおの幾つかの条件を選定賦与し、これがその接着力に及ぼす影響を試験して、各最適条件の検討にまで研究を発展せしめたのであるが、ここに注意すべきは、1 要素の検討に際しては、その他のすべての要素を同一条件に規整しなければならぬ点である。したがつてここでは内外文献の指示¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾と予備的試験の結果に基いて、各要素、各条件の暫定的標準を第 4 表のようにとり、1 要素の検討に際しては、同要素中の条件だけを変化せしめて、その他の要素についての条件はすべて同表に示す一定条件採用のもとに試験合板の調製を行つたのである。

なお、ここに使用せる接着剤は、前記 14 種類のうち、M 接着剤である。

(1) 塗付量と接着力

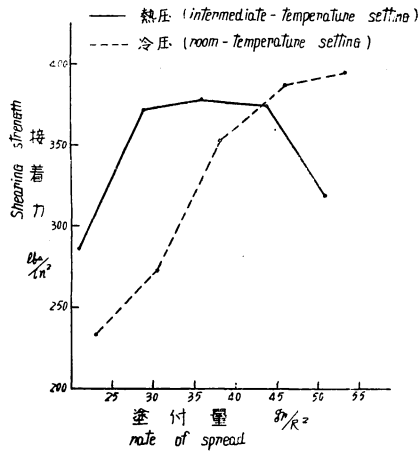
接着剤の塗付量を 20~55 g/尺² に変化せしめ、単板樹種のブナ、ラワンについてそれぞれ冷圧および熱圧にて合板を試作し、合板輸出規格 Type II 合板の試験法を採用してそれぞれ接着力を測定し、塗付量と接着力の関係を検討した。合板製造条件は第 4 表によつた。

塗付量別各試作合板ごとに試験片 10 コの平均値を算出してその結果を第 2 図、第 3 図に示した。同図によるとブナでは 30~45 g/尺²、ラワンでは 25~50 g/尺² において高度の接着力

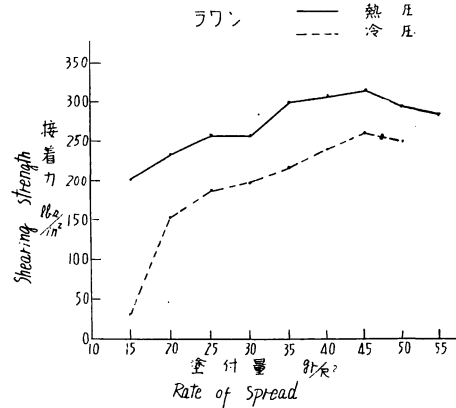
第 4 表

塗付量 gr/尺 ²	単板 含水率 %	圧縮圧力 (kg/cm ²)		堆積時間		接着剤硬化条件				硬化剤		単板厚	
		ブナ	ラワン	熱 圧	冷 圧	熱 温度 (°C)	熱 時間 (分)	冷 温度 (°C)	冷 時間 (時)	種 類	添加量	ブナ (mm)	ラワン (mm)
40	12~14	15	8	塗付後 直ちに 圧縮	20分	80	5	30	16~24	塩化ア ンモン 20%溶 液	樹脂液 に対し て 5% 重量	1.5	1.25

ブナ (Buna)



第2図 塗付量と接着力との関係

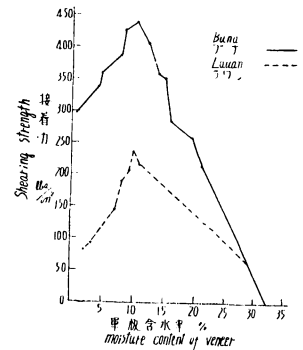


第3図 塗付量と接着力との関係

を示したが、上記は実験室的データーであるので工場の現場操作においては、ブナ 30 g/尺²、ラワン 25 g/尺² は塗付量僅少にすぎて接着不良を生ずる危険性がある。

(2) 単板含水率と接着力

接着時の単板含水率は合板の接着力を左右する重要要素と考えられるので、最適含水率を検討するために、第4表の合板製作条件およびⅤ.の試験方法を採用し、単板含水率を 0～27% の範囲に変化せしめて単板含水率別各試作合板ごとに試験片 10 コの平均値を算出してその結果を第4図に示した。



第4図

単板含水率と接着力との関係

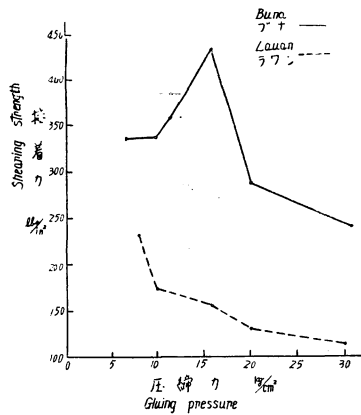
すなわち、ブナでは単板含水率 10% において最高接着力、同 4～15% の範囲において高度の接着力を示し、ラワンで 10% において最高接着力、同 5～20% の範囲において高度の接着力を示した。

(3) 圧縮圧力と接着力

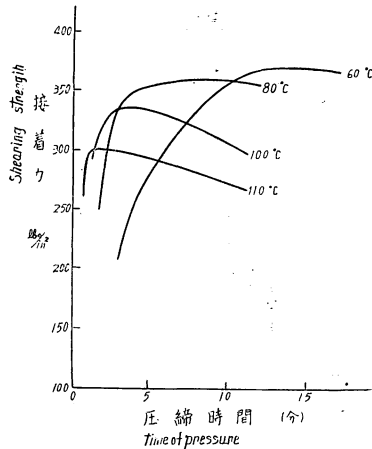
接着層を介して相接する単板面を相互に密着せしめ、しかも部分的欠膠を生ぜしめず高度の接着力を発揮せしめるためには圧縮圧力を規整する必要がある。したがって、以下合板製造時の圧縮圧力を 5～30 kg/cm² の範囲で変化せしめ、第4表の合板製造条件およびⅤ.の試験方法を採用して圧縮圧力別各条件ごとに試験片 10 コの平均値を算出し試験結果を図示すると第5図の通りである。

すなわち、ブナにおいては 16 kg/cm²、ラワンにおいては 8 kg/cm² で、それぞれ最高接着力を示した。

(4) 熱圧時の温度—時間と接着力



第 5 図 圧縮力と接着力との関係



第 6 図

加熱温度、圧縮時間と接着力との関係
関係を求めた。

すなわち、熱盤温度として 60°C, 80°C, 100°C, 110°C の 4 種類をとり、各温度ごとに加熱時間を変化せしめ、第 4 表の合板製作条件および V. の試験法を採用して試験した結果を第 6 図に示した。

(5) 冷圧時間と接着力

合板製造の場合、一定時間冷圧（室温）し、除圧後そのまま放置しておくとき接着力は変化する。

冷圧時間を 2 時間～24 時間の範囲で変化せしめ、除圧後、0, 24, 48 時間後に接着力を測定した。試験された合板は第 4 表の製造条件により作成し、V. の試験法により接着力を測定され室温 25°C における結果を第 7, 8 図に示す。

合板製造においては使用する接着剤および室温により異なるが、一定時間冷圧すれば良く、

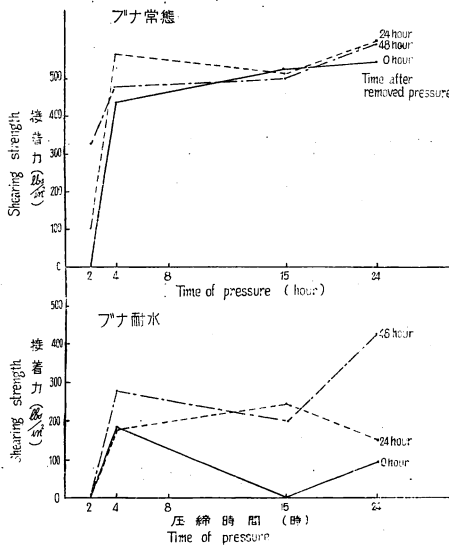
一般に接着剤をその硬化温度によつて分類すると以下の 4 種類となる。

分 類	最適硬化温度
高 温 硬 化	100°C 以上
中 間 温 硬 化	室温 (20～25°C) ～100°C
室 温 (常 温) 硬 化	室温 (20～25°C)
冷 温 硬 化	室温以下にて 0°C 以下の場合も含まれる。

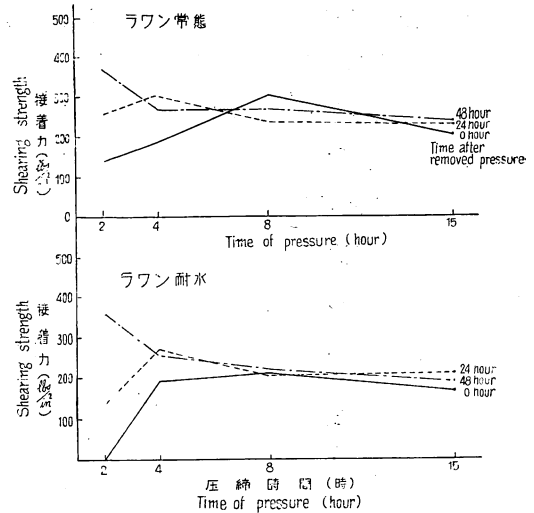
もち論上記は単に接着剤の硬化性を論ずるための便宜的分類であつて、あるクラスに属する接着剤が例外なく同クラスに規定する温度の範囲で硬化するという意味ではなく、1 つの接着剤で 2 つ以上の range を兼ねたものもあり、また 1 つの range 内の狭い範囲にしか適合しない接着剤もある。

尿素樹脂接着剤についてこの分類を適用すると、同接着剤は常温硬化および中間温硬化の範囲に最適硬化温度があり、工場および実験室の尿素樹脂接着操作において通常「冷圧」といわれている硬化条件は上記分類の常温硬化に相当し、「熱圧」は中間温硬化に相当する。

したがつて、以下熱圧という用語を中間温硬化の意味に解釈して熱圧時の温度——時間と接着力との



第7図 冷圧時間と除圧後の接着力の変化

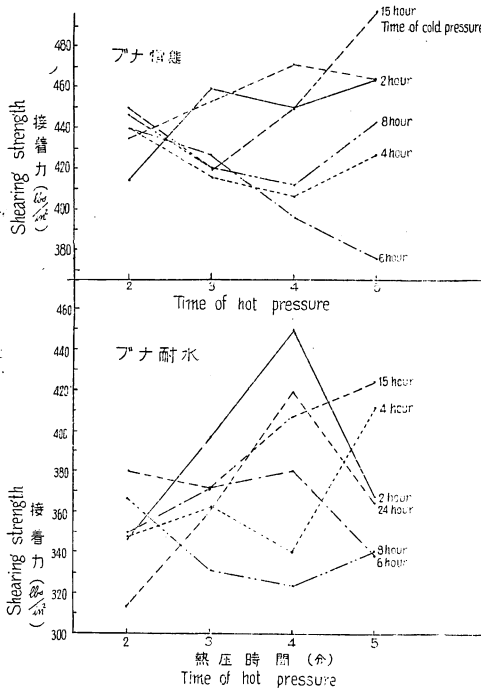


第8図 冷圧時間と除圧後の接着力の変化

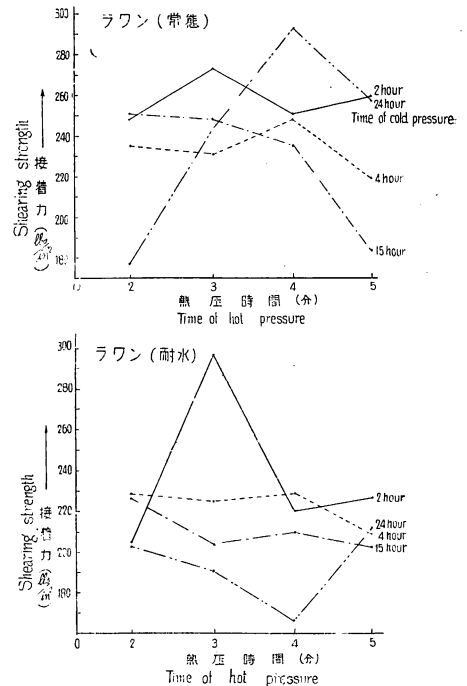
作業能率より考え、ある時間以上長くする必要がないことがわかる。

(6) 冷圧後熱圧——時間と接着力

合板製造において作業操作の都合により冷圧(室温)を数時間行い、しかる後熱圧を行うことが多い。このような場合の冷圧時間および熱圧時間と接着力との関係を求めた。合板製造時



第9図 冷圧時間と熱圧時間と接着力との関係



第10図 冷圧時間と熱圧時間と接着力との関係

の冷圧時間を 2 時間～24 時間の範囲で変化せしめ、熱圧 (80°C) 時間を 2 分～5 分の範囲で変化せしめた。第 4 表の合板製造条件にて製造し、Ⅶの試験法にて接着力を測定した。その結果は第 9 図、第 10 図の通りである。規則的な関係はないが、作業能率より考え、ホットプレスの時間を冷圧時間との関連において決定する必要がある、特に増量して使用する場合は冷圧後熱圧するのが作業上やりやすいので良く行われるが、特に注意する必要がある。

(7) 硬化剤の種類と接着力

第 4 表に示す処法の硬化剤をそれぞれ調製し、樹脂液に対して各 5 % 重量添加し、第 4 表の熱圧条件を採用してブナ単板にて合板を試作し硬化剤の種類別各試作合板ごとに試験片 10 コの平均値を算出してその結果を第 5 表に示した。

第 5 表 硬化剤と接着力

	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %
A	345	86
B	340	79
C	368	94
D	374	64

A: $\begin{cases} \text{NH}_4\text{Cl} & 9 \\ \text{AlCl}_3 & 6 \\ \text{H}_2\text{O} & 85 \end{cases}$ B: 3N-HCl

C: $\begin{cases} \text{NH}_4\text{Cl} & 20 \\ \text{HCl} & 2 \\ \text{H}_2\text{O} & 78 \end{cases}$ D: $\begin{cases} \text{NH}_4\text{Cl} & 20 \\ \text{H}_2\text{O} & 80 \end{cases}$

ただし、これらの試験結果は、特定の条件下において行われた実験室的データーであつて、特に B および C 硬化剤を使用する場合可使時間、堆積時間が著しく短縮され、工場での操作はとても不可能である。また、これら接着力試験も、合板製作後 1～2 日の間に行われたものであるから、長期経過後の接着力弱化現象に関しては不明で、B、C のような比較的強酸性のものを使用した場合には、尿素樹脂の亀裂性木部の酸による弱化が進行して接着力に対し好ましからざる影響が予想されるが、今回の試験の範囲ではこれらの点を究明するまでに至らなかつた。

Ⅶ 各種尿素樹脂接着剤の接着力

1. 国内主要メーカーの尿素樹脂接着剤

第 1 表に示す 14 種類の接着剤を試料とし、単板樹種としてブナ、ラワン、シナを用い、第

第 6 表 各種尿素樹脂接着剤の接着力 (熱圧)

	ブナ		ラワン		シナ	
	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %
A	364	64	214	37	199	83
B	344	57	208	20	232	67
C	380	84	230	16	173	37
D	316	27	207	12	188	42
E	327	95	227	15	235	60
F	299	39	111	20	186	52
G	273	18	189	13	227	39
H	400	76	247	19	199	22
I	285	43	244	9	160	2
J	—	—	243	9	151	0
K	391	87	312	97	—	—
L	360	37	222	99	—	—
M	326	100	254	93	—	—
N	397	32	300	70	—	—

ただし、シナ単板厚 1.4 mm

第 7 表 各種尿素樹脂接着剤の接着力 (冷圧)

	ブナ		ラワン		シナ	
	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %
A	275	8	155	0	179	6
B	274	15	252	7	134	1
C	295	4	243	5	215	35
D	263	6	152	0	169	4
E	251	4	150	1	191	2
F	231	10	129	16	155	1
G	218	7	121	13	139	17
H	343	61	241	51	273	69
I	196	17	191	12	130	0
J	228	10	171	22	125	0
K	307	93	250	100	—	—
L	254	53	256	94	—	—
M	395	81	221	96	—	—
N	367	27	269	38	—	—

4表の条件にて合板を試作しⅤ.の試験法を採用して接着力を測定し、接着剤別各試作合板ごとに試験片 10 コの平均値を算出してその結果を第6表および第7表に示した。

2. カウリットライム (Kaurit-leim W)

カウリットライム W は独乙製の粉末状水溶性尿素系樹脂接着剤で使用時にカウリットライム 2部 (重量), 水 1部 (重量) の割合で溶液を作る。溶解した膠溶液は冷所にて約2カ月は安全に貯蔵できるが、それ以上経過すると漸次濃稠となり使い難くなる。

次にカウリットライムの特徴を列記する。すなわち、木材に含有せられたる湿気については、特に制限を受けず、たとえば木材の含水率 8~12% では同様に接着することができる。極めて薄く溶液を塗らなくては良い結果が出ず、したがって貴重材の接着に合板の表面に滲み出る憂いがない。

耐水性および防黴性が大であるから湿気を含んだ壁等に利用しても耐久力は害されることはない。

膠膜はいつまでも顕微鏡的多孔性であり、空気および湿気を通過せしめる性質を失わない。加工する鋸、刃物の損傷が他の接着剤の場合より非常に少ない。

以上のごとき利点を有している。

次にカウリットライムの諸性質を第8表および第9表に示す。

カウリットライム (粉末) の含水率は 7.63% である。

第 8 表 カウリットライム水溶液の性質				第 9 表 凝 固 時 間			
粘 度	ポイズ	161.86	18°C	配合 { カウリット ライム溶液 硬 化 剤 塩化アンモン 10% 溶液	100	100	100
比 重		1.226	"		10	10	10
表面張力	dyne/cm	118.12	"		21 分	55 分	58 分
滲潤能率		0.89	"	凝固時間 30°C			

(1) 塗付量と接着力

カウリットライム 2部と水 1部の溶液の塗付量を 15~40 g/尺² に変化せしめ、単板樹種カバについて熱圧にて合板を試作し、合板輸出規格 Type II の試験法を採用してそれぞれ接着力を測定し、塗付量と接着力の関係を検討した。合板製造条件の摘要を次に示した。

接着剤：カウリットライム 2部重量

水 1部重量

硬化剤：高温硬化剤 A (粉末) を樹脂溶液に対し 20% 重量添加

単板厚：カバ 1.5 mm

単板含水率：13~14%

熱圧条件：温度 95°C, 圧縮力 15 kg/cm² にて 12 分間圧縮

塗付量別各試作合板ごとに試験片 10 コの平均値を算出してその結果を第 10 表に示した。

第 10 表によると塗付量 30~40 g/尺² において高度の接着力を示している。

第 10 表 塗付量別接着力

塗 付 量 g/尺 ²	常 態 試 験		温 冷 水 試 験	
	接 着 力 lbs/in ²	木部破断率 %	接 着 力 lbs/in ²	木部破断率 %
15	297	1.4	0	0
20	376	38	0	0
25	352	5	218	0
30	420	56	344	5
35	444	8	240	11.2
40	451	85	299	14

第 11 表

温度および 時 間	常 態 試 験		温 冷 水 試 験	
	接 着 力 lbs/in ²	木部破断率 %	接 着 力 lbs/in ²	木部破断率 %
95°C 12分	392	40	387	27
120°C 4分	480	85	372	15
140°C 2分	460	94	440	51
160°C 1分	471	75	455	1

第 12 表

配 合	カウリットライ ム溶液 小麦粉		水 高温用 硬化剤 A (粉末)	
	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %	接着力 lbs/in ²	木部破断率 %
	100	100	100	100
	30	50	100	100
	30	50	100	100
	20	20	20	20
常 態 試 験	312	6	256	2.5
温 冷 水 試 験	131	0	110	0

示した。

塗付量は 30g/尺² にて他の接着条件および試験法は (1) の場合と同様である。

3. プライアミン (Plyamine)

プライアミン P—631 は液状尿素樹脂接着剤にして、米国において耐水性の点を家具や合板業界で高く評価されており、ベニヤのエツジグルーイング、ベニヤ表面のボードパツチ、扉の

第 13 表 Plyamin P—631 の性質

色(ガードナー法)	3
不揮発分 %	62.5%
揮発分	水
粘度 (ポイズ)	9.2181
比 重	1.26
pH	7.4
硬化時間	25°C 50分

チヅルパツチ、ベニヤ表面のスリヴァパツチ、芯板のブラグパツチ等に使用され、高温の場所で貯蔵しても安定性がある。適当に硬化剤を使用すれば、熱処理すればもち論常温でも短時間で硬化する。また安定性が大きいので合板作業中の堆積時間の範囲を広くすることができる。

第 13 表にプライアミン P—631 の性質を示す。

尿素樹脂接着剤プライアミン P—631 を試料とし単板樹種

(2) 熱圧時の温度—時

間と接着力

熱盤温度および圧縮時間をそれぞれ 95°C にて 12 分、120°C にて 4 分、140°C にて 2 分、160°C にて 1 分の 4 種類をとり、各試作合板ごとに試験片 10 コの平均値を算出してその結果を第 11 表に示した。ただし、塗付量 30 g/尺² である。

なお、接着条件は (1) の場合と同様である。

第 11 表の結果より 95°C ~160°C の範囲においては温度は接着力に大なる影響を与えるとは思われない。

(3) 小麦粉による増量

カウリットライム溶液を小麦粉にて増量して接着力を測定し、その結果を第 12 表に

としてカバを用い、熱圧および

第 14 表 熱 圧

び冷圧にて合板を試作し、輸出合板規格 Type II の試験法を採用して接着力を測定し、各試作合板ごとに試験片 10 コの平均値を算出してその結果を第 14 表および第 15 表に示した。

配 合	ブライアミン P-631	100	100	100	100	100
	小麦粉 (140 メッシュ)	25	50	70	100	150
	水	20	50	80	100	150
	硬化剤 TB6-10	10	10	10	10	10
接着力試験	常態 { 接着力 lbs/in ² }	321	381	356	365	337
	木部破断率 %	49	27	40	57	30
	温冷 { 接着力 lbs/in ² }	151	147	123	147	0
	水 { 木部破断率 % }	0	0	0	0	0

単板厚：カバ 1.2 mm

第 15 表 冷 圧

塗付量：

熱圧の場合 35 g/尺²

冷圧の場合 40 g/尺²

単板含水率：13~14%

圧縮圧力：15 kg/cm²

熱圧条件：堆積時間なし，120°C，3.5 分

冷圧条件：堆積時間 10 分，クランプにて所定の圧力に圧縮し，27°C にて 30 時間放置

以上の結果よりブライアミン P-631 は輸出合板規格 Type II としては国内製品に

配 合	ブライアミン P-631	100	100	100	100	100
	小麦粉	0	10	25	25	50
	水	0	15	20	30	60
	硬化剤 (各々 25% 溶液)	5	8	10	12	14
接着力試験	常態 { 接着力 lbs/in ² }	361	372	348	348	260
	木部破断率 %	49	66	15	38	—
	温冷 { 接着力 lbs/in ² }	249	154	184	185	156
	水 { 木部破断率 % }	1.4	0	0	0	0
配 合	ブライアミン P-631	100	100	100	100	100
	小麦粉	50	70	100	150	150
	水	60	80	120	150	150
	硬化剤 (各々 25% 溶液)	4	8	11	15	15
接着力試験	常態 { 接着力 lbs/in ² }	295	275	218	231	231
	木部破断率 %	5	1.6	3	1.6	1.6
	温冷 { 接着力 lbs/in ² }	112	0	0	0	0
	水 { 木部破断率 % }	0	0	0	0	0

比してやや劣るように思われる。ブライアミン P-631 は米国広葉樹並びに米松合板商業規格 Type II に適合するように製造された尿素樹脂接着剤で、わが国においては輸出合板規格 Type III に相当する。小麦粉で増量を行つても、耐水性等充分 Type III に適するものと思われる。

なお、ブライアミン P-631 は貯藏時において非常に安定であり、また、合板作業中の堆積時間の範囲が広い等の特徴を有している。

VII 樹種別合板の接着力

単板樹種と接着力との関係を検討するためにカバ、ブナ、ナラ、タモ、セン、カツラ、シナ、ラワン、マツの各単板を試料とし、D 接着剤を用い第 4 表に準ずる合板試作方法および V

第 16 表 樹種別合板の接着力

		A		B		C	
		接着力 lbs/in ²	木 部 破断率 %	接着力 lbs/in ²	木 部 破断率 %	接着力 lbs/in ²	木 部 破断率 %
カ	バ	262	7	333	57	463	94
ブ	ナ	263	6	316	27	317	38
ナ	ラ	330	58	294	59	362	64
タ	モ	177	19	221	96	265	65
セ	ン	234	31	308	55	334	75
カ	ツ	218	55	270	79	310	81
シ	ナ	169	4	188	42	233	25
ラ	ワ	152	0	207	12	299	97
マ	ツ	—	—	154	0	239	55

備考 A キゲタライム 102 接着剤使用冷圧 (室温) 22 時間

B キゲタライム 102 接着剤使用熱圧 80°C, 5 分

C キゲタライム 104 接着剤使用冷圧 (30°C), 20 時間

硬化剤はすべて塩化アンモン 20% 溶液 5% 添加

なつたが、最近尿素樹脂の増量が容易であるためいたずらに極度の増量を行つて、しかも尿素樹脂合板と称し、いかにも耐水性があるかのごとく需要者に印象を与え、実質はⅣ類またはⅤ類に相当する場合が多い。このままでは合板の品質の表示に混乱をきたし、将来に禍根をもたすため増量に限界を設けるべきだとの提案がされているほどである。しかし著者は尿素樹脂合板と称するのはⅡ類およびⅢ類合板に止め、Ⅳ類およびⅤ類合板にはかかる呼称を行わないようにすべきであり、増量に限界を設けるべきではなく、また、できるものとは思われない。

尿素樹脂に増量した場合の合板接着力は増量剤の種類、樹種、製作条件特に圧縮条件により著しく異なり、今までに幾多の研究がなされており¹²⁾¹⁵⁾¹⁶⁾、筆者も研究を行つてきた¹⁷⁾。

合板製造条件が複雑なため、増量率を一率に規定することは困難であるが、主として小麦粉および大豆粉による増量について述べる。

使用した尿素樹脂はキゲタライム 104 接着剤で、接着条件は次の通りである。

単板厚：カバ、ラワンともに 1.4 mm

単板含水率：カバ 11.2%，ラワン 11.0%

塗付量：45 g/尺²

圧縮：熱 圧 90°C にて 5 分

冷 圧 28~30°C にて 24 時間

圧縮力 カバ 15 kg/cm²，ラワン 10 kg/cm²

試験時の合板含水率：10~12%

試験方法は第Ⅱ類合板規格常態および温冷水浸漬試験である。その結果を第 17 表、第 18 表に示した。

の試験法を採用して接着力を測定し、単板樹種別各試作合板ごとに試験片 10' コの平均値を算出して、その結果を第 16 表に示した。

Ⅱ 小麦粉および大豆粉による増量試験

木材工業特に合板、ランバコア合板、曲面合板その他に尿素フォルムアルデヒド樹脂を大量に使用されるように

第 17 表 小麦粉により増量した合板の接着力および木部破断率

		W ₁	W ₂	W ₃	W ₄	W ₅	W ₆	W ₇	W ₈	W ₉	W ₁₀	W ₁₁	W ₁₂
配合	尿素樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	硬化剤	5	6	7	9	14	21	36	50	50	50	50	50
増量率	小麦粉	—	7	17.5	35	70	130	260	400	530	660	800	800
	水	—	11	26	53	105	195	390	600	795	950	1200	1600
増量率	乾燥接着層中の小麦粉の比率	0	10	25	50	100	171	371	521	757	943	1143	1439
	増量するもの、尿素樹脂に対する比率	—	18	435	83	175	325	650	1000	1325	1610	2000	2400
倍	率	1.05	1.24	1.50	1.97	2.89	4.46	7.86	11.50	14.75	17.60	21.50	25.50
	カバ	508-85	475-76	450-60	430-38	424-30	393-24	346-16	294-6	280-5	271-6	264-4	253-4
熱圧	常態耐水	445-69	424-57	319-38	228-25	136-11	70-0	52-0	20-0	0-0	0-0	0-0	0-0
	lbs/in ² -%	330-98	316-95	292-87	286-63	273-46	260-38	252-28	236-20	195-12	175-8	146-8	135-6
冷圧	常態耐水	306-92	295-74	246-49	192-35	141-26	94-18	60-5	32-0	0-0	0-0	0-0	0-0
	lbs/in ² -%	390-62	358-43	325-32	306-24	288-10	264-0	228-0	210-0	202-0	144-0	118-0	110-0
熱圧	常態耐水	385-36	308-28	237-15	187-6	110-4	40-0	0-0	0-0	0-0	0-0	0-0	0-0
	lbs/in ² -%	280-94	262-84	258-60	250-36	236-42	224-15	177-8	158-6	142-6	78-0	60-0	55-0
冷圧	常態耐水	264-82	258-64	226-21	174-7	124-8	40-0	0-0	0-0	0-0	0-0	0-0	0-0
	lbs/in ² -%												

第 18 表 大豆粉により増量した合板の接着力および木部破断率

		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀	S ₁₁
配合	尿素樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	硬化剤 NH ₄ Cl 20%	5	7	9	12	—	18	25	50	50	50	50
増量率	大豆粉	—	1	2	4	—	25	50	50	50	50	50
	水	—	10	20	35	70	100	200	300	400	500	600
増量率	乾燥接着層中の大豆粉の比率	0	14.3	28.6	50	100	143	286	429	571	714	857
	増量するもの、尿素樹脂に対する比率	—	40	80	140	262	375	750	1150	1550	1950	2340
倍	率	1.05	1.47	1.89	2.52	3.80	5.00	9.00	13.00	17.00	21.00	25.40
	カバ	508-85	463-62	433-58	406-52	365-40	334-44	316-21	242-15	187-7	150-6	110-4
熱圧	常態耐水	445-69	301-38	251-28	230-17	202-14	173-10	154-5	82-0	77-0	62-0	49-0
	lbs/in ² -%	330-98	283-90	256-68	250-40	242-16	249-18	218-10	171-4	143-0	128-0	121-0
冷圧	常態耐水	306-92	268-65	235-36	180-25	176-0	168-0	132-0	57-0	33-0	20-0	20-0
	lbs/in ² -%	390-62	365-46	340-40	318-20	306-10	279-5	240-5	162-0	168-0	126-0	119-0
熱圧	常態耐水	385-36	240-12	184-0	172-0	155-0	132-0	103-0	79-0	70-0	0-0	0-0
	lbs/in ² -%	280-94	243-82	238-62	230-36	224-10	183-5	136-0	110-0	92-0	79-0	72-0
冷圧	常態耐水	264-82	238-56	200-38	183-30	124-5	78-0	0-0	0-0	0-0	0-0	0-0
	lbs/in ² -%											

以上の結果により明らかなごとく大豆粉による増量結果は、小麦粉による増量結果より温冷水試験による耐水性はやや大であり、また、小麦粉の水和度が 1~1.5 であるのに対し、大豆粉は 2~3 なる特長をもっているため、直ちにいずれを推奨すべきかは断定しがたい。

増量の限界を求める方法としてⅡ類については勿論温冷水試験、Ⅲ類については水浸 4 時間後関係湿度 57% (28~30°C) において硫酸 40% 溶液のデシケーター内の湿度に 20 時間の繰り返しを 4 回行つた後の接着力試験結果および剥離の有無、Ⅳ類については関係湿度 100% のデシケーター中に 24 時間放置し、次いで関係湿度 0% (同温度において硫酸 80% 溶液の

第 19 表

	II 類	III 類	IV 類
小麦粉増量 { 熱圧 W ₃ ~W ₄ 冷圧 W ₂ ~W ₃	W ₃ ~W ₄ W ₂ ~W ₃	W ₆ ~W ₇ W ₅ ~W ₆	W ₉ ~W ₁₀ W ₈ ~W ₉
大豆粉増量 { 熱圧 S ₃ ~S ₄ 冷圧 S ₃ ~S ₄	S ₃ ~S ₄ S ₃ ~S ₄	S ₆ ~S ₇ S ₅ ~S ₆	S ₈ ~S ₉ S ₆ ~S ₇

デシケーター内の湿度) に 24 時間の繰り返しを 4 回行つて接着力の低下率が 20% 以内として判定する時に、第 19 表に示した増量の限界が得られた。

X 尿素樹脂接着剤の耐水性向上法

(1) 血粉との混和による耐水性向上法

尿素樹脂を血粉にて増量した場合、その耐水性は向上せられ煮沸試験にも耐え得るようになる。単板樹種としてカバ、シナを用い、尿素樹脂に血粉を増量した接着剤と血粉と尿素およびホルマリンとの混合接着剤を試料とし、各試験合板ごとに試験片 10 コの平均値を算出して第 20 表および第 21 表に示した。

単板厚：カバ、シナともに 1.2 mm

単板含水率：カバ 10~13%，シナ 8~10%

塗付量：45 g/尺²

圧縮圧力：カバ 15 kg/cm²，シナ 10 kg/cm²

冷圧条件：クランプにて所定圧力に圧縮し 30°C にて 24 時間放置

熱圧条件：90°C，3 分

なお、試験方法は合板輸出規格 Type II の常態および温冷水試験と Type I の煮沸試験である。

(2) メラミンとの混和による耐水性向上法

尿素樹脂接着剤にメラミンを混和して耐水性を向上させることは今までにも行われてきた¹³⁾。

また、メラミン樹脂接着剤を混合することも研究されている¹⁷⁾。

尿素樹脂としてキゲタライムにメラミンを添加し、これを接着剤として合板を試作し各試作

第 20 表 カバ

配	血	素	樹	脂	100	100	100	0
合	中	性	性	粉	0	25	25	100
冷	硬	化	剤	20%塩化アンモン	0	0	25	300
圧	溶	液			0	0	0	3
熱	常	態			0	0	0	4
熱	温	冷	水		3	5	5	0
熱	接	着	力	lbs/in ²	502	343	453	220
熱	木	部	破	断	99	93	100	56
熱	接	着	力	lbs/in ²	257	296	317	218
熱	木	部	破	断	67	30	48	61
熱	接	着	力	lbs/in ²	0	97	130	208
熱	木	部	破	断	0	6	3	38
熱	接	着	力	lbs/in ²	433	385	385	372
熱	木	部	破	断	100	100	87	93
熱	接	着	力	lbs/in ²	372	284	64	260
熱	木	部	破	断	79	53	4	65
熱	接	着	力	lbs/in ²	0	88	90	249
熱	木	部	破	断	0	4	5	74

第 21 表 シナ

配	血	素	樹	脂	100	100	100	0
合	中	性	性	粉	0	25	25	100
冷	硬	化	剤	20%塩化アンモン	0	0	25	300
圧	溶	液			0	0	0	3
熱	常	態			0	0	0	4
熱	温	冷	水		3	5	5	0
熱	接	着	力	lbs/in ²	233	249	279	84
熱	木	部	破	断	25	53	36	2
熱	接	着	力	lbs/in ²	151	75	112	67
熱	木	部	破	断	22	5	15	2
熱	接	着	力	lbs/in ²	0	20	76	45
熱	木	部	破	断	0	0	3	4
熱	接	着	力	lbs/in ²	235	254	277	284
熱	木	部	破	断	23	66	35	82
熱	接	着	力	lbs/in ²	113	246	90	223
熱	木	部	破	断	71	67	2	49
熱	接	着	力	lbs/in ²	11	86	103	189
熱	木	部	破	断	0	4	6	44

合板ごとに 10 コの試験片の接着力を測定し、その平均値を算出してその結果を第 22 表に示した。

第 22 表

配 合	尿 素 樹 脂	100	100	100	100	100
	メ ラ ミ ン	0	5	10	15	20
硬 化 剤	20% 塩 化	5	5	5	5	5
	ア ン モ ン 溶 液					
常 態 接 着 力	lbs/in ²	473	447	477	381	385
	木 部 破 断 率 %	32	85	62	35	59
温 冷 水 接 着 力	lbs/in ²	277	488	484	480	414
	木 部 破 断 率 %	0	62	55	72	90
煮 沸 接 着 力	lbs/in ²	20	352	361	431	418
	木 部 破 断 率 %	0	23	12	18	95

単板樹種：カバ 単板厚：1.5 mm

塗付量：40 g/尺² 圧縮圧力：15 kg/cm²

熱圧条件：クランプにて所定圧力に圧縮

し、室温にて 24 時間放置後 80°C に

て 5 分間加熱

試験法：合板輸出規格 Type II の常態および温冷水試験と Type I の煮沸試験を行つた。

煮沸試験の成績極めて良好にして、その原因はメラミンと尿素樹脂中のフォルムアルデヒドとの結合およびメラミンと尿素樹脂との結合が考えられる。メラミンを 5% 添加すると温冷水試験の成績が急に向上する点より Type II 合板製造の際にも応用できるものと思われる。

摘 要

尿素樹脂を接着剤とする耐水性合板の生産が、本邦においてもようやく本格的軌道にのつてきたので、その工業生産に必要とされる製造技術上の指標を得るために、合板用接着剤としての尿素樹脂の特性を究明することを目的として 2, 3 の研究を行つた。その概要を列記すると次の通りである。

1. 尿素樹脂生成の反応機構と同樹脂接着剤の製造法を、内外各種文献によつて調査しかつ検討を加えた。

2. 合板用尿素樹脂接着剤の基本的諸性質を検討するために、国内同接着剤メーカーの市販品 15 種類を試料とし、それぞれレジン率、粘度、比重、表面張力、滲潤能率、凝固時間等の物理、化学的性質を試験した。

上記諸性質のうちレジン率、比重、表面張力については、各接着剤の間に大差は認められなかつたが、粘度と凝固時間は製品ごとにかなり性質を異にするので、爾後の研究においては、これらの性質が合板製造時の作業性とその接着性に及ぼす影響を検討した。

3. 合板用尿素樹脂接着剤の使用上の諸性質を検討するために塗付量、単板含水率、圧縮圧力、硬化温度、硬化時間並びに硬化剤の種類と合板接着力との関係を究明し、それぞれ合板製作上の最適条件を決定した。

4. 本邦における同系接着剤市販品の接着性能を検討するために、上記接着剤にカウリットライムとプライアミンを追加し、それぞれ各接着力を試験した。

5. 合板を構成する単板樹種と接着力との関係を検討するために、単板樹種としてカバ、ブナ、ナラ、タモ、セン、カツラ、シナ、ラワン、マツを使用してそれぞれ各接着力を試験した。

上記樹種のうちカバ、ブナ、ナラは高度の接着力を有シタモ、セン、カツラがこれにつぎ、ラワン、シナ、マツの接着力は低いことが認められた。

6. 尿素樹脂接着剤の増量性能を検討するために、増量剤として小麦粉および大豆粉を使用して、それぞれの増量法を試験し、併せて輸出合板規格（農林省・通商産業省 告示第 2 号 26.8.20）において規定するⅠ類、Ⅱ類、Ⅲ類、Ⅳ類にそれぞれ合格し得る増量の限界を検討した。

7. 血粉およびメラミンを混和することによる耐水性の向上の度合を測定した。

参 考 文 献

- 1) John, J.; U. S. Patent 1, 355, 834 (October 19, 1920)
- 2) 堀岡邦典; テクニカルノート, No. 90 (木材接着 17)
- 3) 合成樹脂便覧, 76 頁
- 4) Dixon; J. Chem. Soc., 113, 238 (1918)
- 5) 門脇博明; 大阪工業試験所報告 第 11 回 第 6 号 (昭和 8)
- 6) 高橋彰; 高分子化学, 7, 115 (昭和 25)
- 7) 垣内弘; 尿素樹脂, 67~70 頁
- 8) 高橋彰; 高分子化学, 9, 56 (昭和 27)
- 9) Marvel, Elliot, Boethner, Yuska; J. Am. Chem. Soc., 68, 1981, (1946)
- 10) Hodgins, Hovey; Ind. Eng. Chem., 30, 10—21, (1938). 31, 673, (1937)
- 11) 門脇博明; 大阪工業試験所報告, 第 17 回, 第 3 号 (昭和 11)
- 12) Delmonte, John; The technology of adhesives, (1947).
- 13) John M. Black, W. Z. Olson; Pub. For. Pro. Lab. U.S. A., No. 1339, (1945)
- 14) 堀岡邦典; テクニカルノート (木材接着)
- 15) Brouse, Don; Pub. For. Pro. Lab. U. S. A., No. 21294, (1942)
- 16) F. F. Wangaard; Pub. For. Pro. Lab. U. S. A., No. 1530 (1946)
- 17) Sylvia M. Lecher; Pub. For. Pro. Lab. U. S. A., No. 1549 (1946)

Kunisuke HORIOKA, Minosaku SUGANO and Kiyoshi HORIIKE:

Studies on plywood. No. 3.

On the water-proof plywood glued with urea-formaldehyde-resin.

Résumé

High water resistant plywood has been recently under active production in our country and this class of plywood is now chiefly glued with urea resin adhesives. According to this situation, we studied on several properties of this adhesive from the experimental point of view, in order to offer necessary information and make the technical basis firm for plywood manufacturing industry. Summary of this study is as follows:

1. Reaction mechanism and preparing method of urea resin adhesive were investigated and discussed, consulting home and foreign reference books.

2. In order to investigate fundamental properties of urea resin adhesives, fifteen kinds of adhesives manufactured and marketed in our country were picked up and physical or chemical properties i. e. resin content, viscosity, specific gravity, permeability and pot life were tested.

In the tests of resin content, specific gravity and surface tension, little different properties were found among these samples, but viscosity and pot life considerably varied. Consequently, effects of these properties upon the plywood preparing technique and its gluing strength had to be investigated in the following experiments.

3. In order to study the use-characteristics of this adhesive, the gluing strength affected by each of technical factors for plywood preparation was tested. As these factors, rate of spread, moisture content of veneers, gluing pressure, curing temperature, curing time and kind of hardner were considered and each of them was tested, while the optimum use-conditions were determined.

4. In order to investigate gluing properties of the adhesives marketed in our country, Kaurit Leim and Plyamine were added to the adhesives mentioned above and each gluing strength was tested.

5. In order to investigate the effect of wood species constructing plywood on the gluing strength, Kaba, Buna, Nara, Tamo, Sen, Katsura, Shina, Lauan and Matsu were picked up as wood species of veneers, and the gluing strength of plywood bonded together of each species was tested. In the tests of Kaba, Buna and Nara, higher gluing strength was found; Tamo, Sen and Katsura intermediate; Lauan, Matsu and Shina lower.

6. In order to investigate extending properties of this adhesive, wheat flour and soy bean powder were chosen as the extenders, and extending technique was studied, while extending limitation to satisfy the requirements for Type 2, Type 3

and Type 4 classified by our plywood specification was determined.

7. In order to investigate properties of high water resistant plywood panels with urea resin adhesives containing various proportions of melamine and powder of blood, and was determined the joints strengths of the boiled specimens by the standard plywood shear tests.