

尿素樹脂接着剤の老化について

(第 一 報)

神 和 雄
富 田 明 政

Kazuo JIN and Akimasa TOMITA

On the ageing of

urea-formaldehyde resin adhesives

(1st Report)

前 言

尿素樹脂接着剤の使用上、耐水性と同時に老化性についても充分考慮すべきであり、その老化性を急速に知る試験方法については筆者等の行った方法を予報(1)に報告した。

尿素樹脂の老化を生ぜしめる原因及び老化性の改良に関しては、之迄種々の研究者により研究されているが、大略次の如くである。

(1) 尿素樹脂は、三次元樹脂に於ても吸湿、放湿が行われる為老化が促進される。それ故フェノール・メラミン等による変性は老化性の改良に役立つ。

即ち、布山氏(2)によれば尿素樹脂反応生成に関する多くの研究者の実験結果を総合すれば、最終縮合体は第1図の如き不規則同族列的な巨大分子であるべしとし、然もその最終縮合体でも尚遊離のメチロール基を残存しており、此の基の吸湿性が大いに老化に関係ありと述べている。(2)

(2) 遊離のフォルムアルデヒドは、尿素樹脂の老化を促進する一助をなす故、メラミン、レゾルシンの後添加は老化性を防止し得る様である。

遊離のフォルムアルデヒドが残存していればいる程、生成酸が多くなり、従って老化を促進することも当然考えられ、此の遊離のフォルマリンをメラミン、レゾルシン等の粉末添加により更に樹脂化すれば、老化性を改良することはうなずかれる。

(3)(4)(5)

Fig. 1 . Structural formula of urea-formaldehyde resin . (By I . Fuyama .)

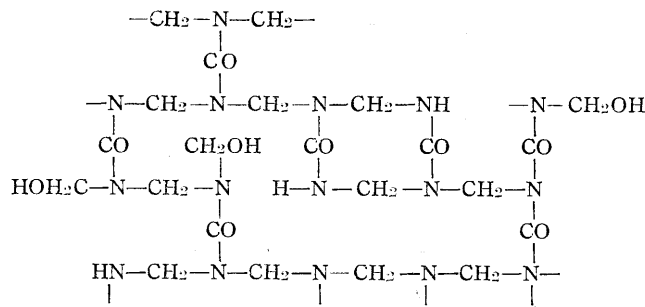


Table . 1 .
 Joint strength , moisture content in water-resistance and
 ageing test . (Melamin-Phenol-Urea-formaldehyde resin
 adhesive . PMU .)

No.		PMU-1			PMU-2			
Preparation of Adhesives		Melamin-Phenol -Urea-form -aldehyde Resin	100		Melamin-Phenol -Urea-formalde -hyde Resin	100		
		water	15		Water	15		
		NH ₄ Cl	0.5		NH ₄ Cl	0.5		
		J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %	J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %	
63°C Hot Water-resist.	Time.	0	323	50	12.6	327	50	12.8
	3Hrs.	530	100	45.2	304	80	43.2	
	5Hrs.	501	50	52.7	334	50	50.6	
	7Hrs.	464	50	59.1	357	50	60.0	
80°C Hot Water- resist.	Time.	1Hr.	486	55	55.3	344	10	56.1
	3Hrs.	318	0	63.2	259	0	65.8	
	5Hrs.	280	0	72.9	236	0	73.4	
Ageing.	Time.	0	482	100	25.2	478	100	25.3
	1Hr.	370	0	24.8	222	0	24.6	
	3Hrs.	332	0	24.7	210	0	24.2	
	5Hrs.	300	0	24.3	168	0	24.4	
	7Hrs.	265	0	24.6	93	0	24.5	
	9Hrs.	245	0	24.8	0	0	24.2	

J . S . : Joint Strength . W . E : Wood Failure .
 M . C . : Moisture Content .

(3) 尿素樹脂は、縮合過程に於てのPHの著しい低下が縮合の逆反応たる解縮合を生ずる為、その防止上からもPHを4以下にしてはならない。

言う迄もなく尿素樹脂生成反応に当っては、酸性下ほ於る反応は、

附加反応 < 縮合反応

の関係にありと云われており、然もPH4以下ではその反応速度は相当早くなる模様で、化学平衡の点で問題を生じ、即ち解縮合が生じて来ると言われる。(6)(7)

(4) 尿素・フォルムアルデヒド三次元樹脂は可撓性に劣り、亀裂発生の一助となる故大豆粉、石膏、その他充填剤の添加は老化性を改良するに役立つ。(8)(9)

曩に筆者等の行った老化試験法に於て、今回は果して以上の多くの研究結果と一致する結論を得られるや否やについて実験を行ったのでその結果を報告する。

実験条件及び実験方法

使用単板：マカバ1.36m/m, 3ply

合板寸法：4m/m × 20cm × 20cm

接着剤種別：フェノール、メラミン、尿素共縮合樹脂接着剤(PMU)(フェノール+メラミン：約10%)

レゾルシン後添加尿素樹脂接着剤(UR)

普通尿素樹脂接着剤(U)

大豆粉充填尿素樹脂接着剤(UB)

塗布量：35g/尺²

圧縮圧力：15kg/cm²(冷熱圧共)

圧縮温度：冷圧時気温18, 熱圧110

圧縮時間：冷圧1.5時間, 熱圧5分

除圧後放置日数：5日

実験方法：予報に於る方法により、温度80にて、1、3、5、7、9時間に於る老化状態を試験し、同時に63±3及び80±2の温熱水に於る耐水試験並に含水率増加率を測定した。

試験片は全て農林省合板規格の耐水試験片と同様の試験片を用いた。

実験結果

(1) PMU .

予報に於ても既に述べたが、塩化アンモン添加量0.5%及び1%の両者共、63±3の温水耐水試験にては7時間後に於ても木部破断率が多く、接着強度は全く判定し得ず、80±2の熱水3時間にて漸くその強度の移行が見られる。老化試験法に於ては、1時間にて甚だしく接着力の低下を示し、硬化剤1%のものは9時間後に剥離するが、硬化剤0.5%添加のものは尚約50%の強度を保つ。

Table .2 . Joint strength, moisture content in water-resistance and ageing test .
(Urea-formalehyde resin adhesive added Resorcin .UR . .)

No.		UR-1			UR-2			UR-3		
Preparation of Adhesives.	Urea Resin	100			Urea Resin	100			Urea Resin	100
	Bean Powder	20			Bean Powder	20			Bean Powder	20
	water	30			Water	30			Water	30
	Rcsorcín	5			Resorcín	10			Resorcín	20
	NH ₄ Cl	1			NH ₄ Cl	1			NH ₄ Cl	1
		J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %	J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %	J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %
63°C Hot Water-resist.	Time.									
	0	320	60	13.1	322	70	12.8	315	80	13.1
	3Hrs.	558	50	45.2	418	85	44.9	408	95	46.3
	5Hrs.	480	50	53.1	407	65	52.2	413	95	50.8
	7Hrs.	457	30	60.8	323	70	63.3	413	95	60.2
80°C Hot Water- resist.	Time.									
	1Hr.	519	25	58.7	387	70	54.8	409	95	55.3
	3Hrs.	310	0	61.1	350	50	62.3	351	60	62.6
	5Hrs.	285	0	71.3	350	50	75.8	362	70	71.3
Ageing	Time.									
	0	503	60	24.6	484	100	25.6	493	100	24.6
	1Hr.	501	0	25.1	366	30	24.2	455	40	25.2
	3Hrs.	436	0	25.1	332	25	25.4	404	20	25.3
	5Hrs.	334	0	24.2	326	10	24.5	484	15	24.8
	7Hrs.	266	0	24.9	282	0	24.3	318	0	24.1
	6Hrs.	232	0	24.0	247	0	25.2	279	0	24.3

J . S . : Joint Strength W . F . : Wood Failure M . C . : Moisture Content

(2) UR

レゾルシン後添加によるURは、100 の煮沸に耐える高度の耐水性を有するものであるが(10)、然し、主体は尿素樹脂接着剤である。

耐水性試験の結果は、63±3 の温水では、大豆粉20%の増量をせるものでも7時間に於ても木部破断が甚だ多く、接着強度の判別は困難でありPMUと同様である。又80±2 の熱水にても、レゾルシン5%添加のものは3時間にて漸く強度が低下するが、10%以上添加せるものは5時間後もその強度の判定は出来ない。

老化試験に於ては、レゾルシン5%添加のものは1時間で、又10%以上添加のものは7時間に至り、木部破断が0となる程低下を示している。

Table .3 . Joint strength , moisture content in water-resistance and ageing test .
(Urea-formaldehyde resin adhesive . U .)

No.		U-1			U-2			U-3			
Preparation of Adhesives.		Urea Resin	100		Urea Resin	100		Urea Resin	100		
		Water	15		Water	15		Water	15		
		NH ₄ Cl	0.5		NH ₄ Cl	2		NH ₄ Cl	5		
		J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %	J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %	J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %	
63°C Hot Water-resist.	Time.	0	292	40	13.6	286	30	12.5	308	20	13.6
		3Hrs.	467	65	46.0	279	0	45.3	264	0	48.2
		5Hrs.	432	25	49.6	249	0	51.2	209	0	53.1
		7Hrs.	378	0	56.2	257	0	58.3	190	0	58.6
80°C Hot Water-resist.	Time.	1Hr.	391	40	54.9	235	0	56.6	183	0	55.2
		3Hrs.	255	0	60.1	283	0	65.3	94	0	66.7
		5Hrs.	238	0	73.2	141	0	75.8	0	0	74.8
Ageing	Time.	0	494	100	25.0	469	100	24.2	490	100	25.6
		1Hr.	328	0	24.2	170	0	25.3	110	0	24.3
		3Hrs.	250	0	24.8	124	0	24.8	95	0	25.1
		5Hrs.	234	0	25.2	92	0	24.5	81	0	24.2
		7Hrs.	129	0	24.6	37	0	25.6	21	0	24.0
		9Hrs.	0	0	24.8	0	0	24.2	0	0	24.8

J . S . : Joint Strength W . F . : Wood Failure M . C . : Moisture Content .

(3) U

Uは最も老化し易いと考えられるが、塩化アンモン0.5%添加のものは耐水試験

63±3 には7時間後に漸く強度の移行が判定し得るが、他は耐水性も甚だ低下している。老化試験に於ては、1時間後にも甚しい低下が見られる。

(4) UB

UBの耐水強度は当然考えられることであるが、実験結果でも、63±3 にてて甚しく接着力は低下を示し、80±2 の熱水では3時間後には完全に剥離してう。

老化試験に於ては、1時間にて甚だ低下を示しているが、耐水性試験80±2 の場合程急激ではない。

Table . 4 . Joint strength , moisture content
in water-resistance test and
ageing test .
(Urea-formaldehyde resin
adhesive added bean powder .)

No.		UB-1			
Preparation of Adhesives.		Urea Resin	100		
		Bean Powder	20		
		Water	30		
		NH ₄ Cl	2		
		J.S. lb/in ²	W.F. %	M.C. %	
63°C Hot Water-resist.	Time.	0	268	30	13.7
	3Hrs.	234	0	43.1	
	5Hrs.	190	0	50.2	
	7Hrs.	183	0	57.6	
80°C Hot Water- resist.	Time.	1Hr.	195	0	56.1
	3Hrs.	0	0	64.3	
	5Hrs.	0	0	71.4	
Ageing.	Time.	0	475	100	25.3
		1Hr.	210	0	25.1
		3Hrs.	164	0	24.3
		5Hrs.	134	0	24.6
		7Hrs.	45	0	24.1
		9Hrs.	0	0	25.3

J . S . : Joint Strength .
W . F . : Wood Failure .
M . C . : Moisture Content .

考 察

以上の実験結果を総合して見ると、

(1) 第2図に於て明かな如く、接着強度は時間の経過と共に低下し、その低下度合は

$$U > UB > PMU > UR$$

の関係にあり、即ち、変性及び強化は老化性を改良することを明かに示している。

(2) 第3図に見られる如く、耐水試験に於ては

$$UB > U$$

なる関係にあるが、老化試験では

$$UB < U$$

の関係にあり、充填効果が示されている。

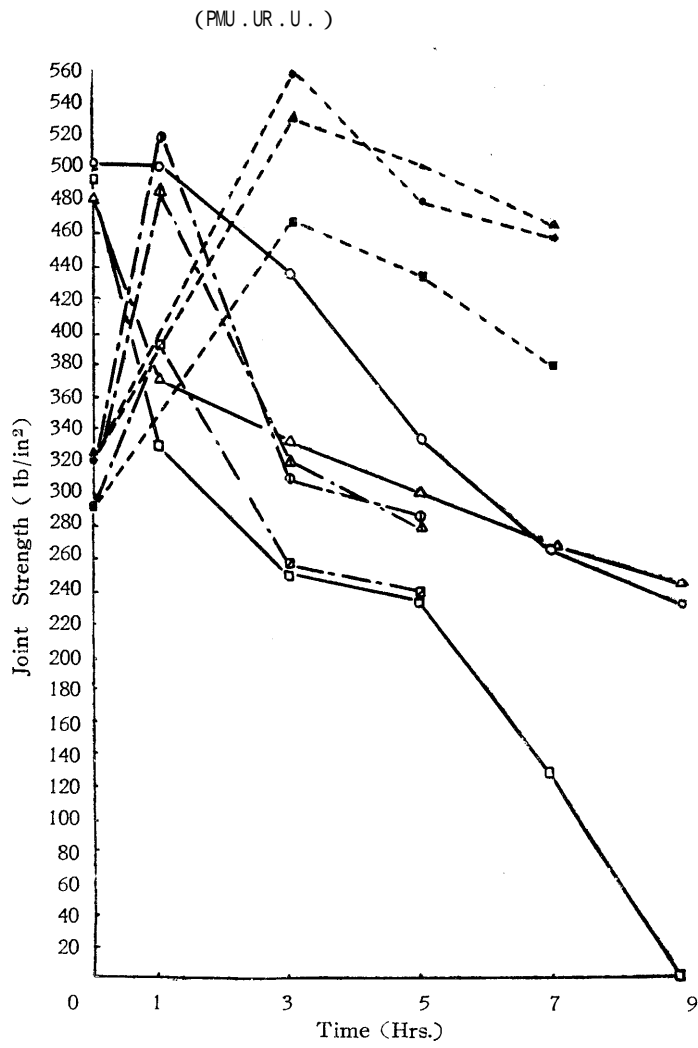
(3) 第4図はUに於る老化試験の実験に当り、PHの関係について調べた結果であるが硬化剤添加によるPHの変化と老化とは甚だ関係性があると見て差支えなく、PHの低下に従って老化性は悪くなっていることを示している。

高分子の劣化に関して久保内氏(11)は、主として空気中の酸素に依る酸化反応に基づくものであり、その他、オゾン、水等による化学反応に基づくものもあら、即ち之等が分子構造中の主鎖を切断し、或いは主鎖間の架橋を生じ、又側鎖の変化を起すことに基づき、又之等の反応は温度の上昇によって促進されるとされており、之等の関係は筆者等の老化試験装置の容器中に相当のフォルムアルデヒド臭を感じ、長時間のもの程強臭を感じたこともその一端を示すものと考えられる。

筆者等の行った試験方法は上記の因子について良く考慮されており、今回の試験結果を総合すれば、老化に関しての多くの研究結果と良く一致していることにより、老化試験方法としての効果を充分認め得るものとする。

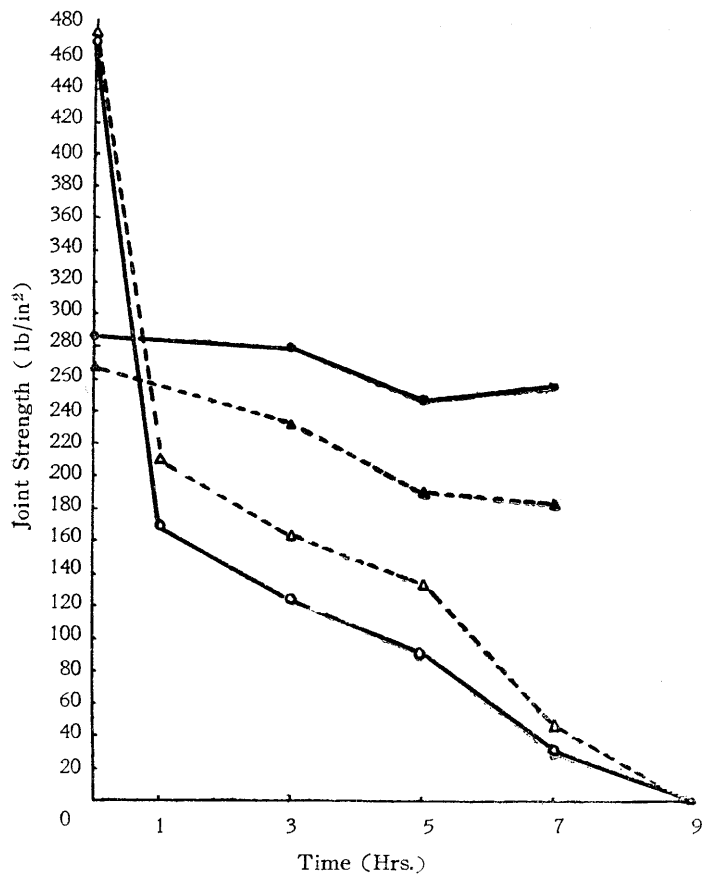
今後、マカバ以外の樹種に於る状態及び自然老化試験結果との相関性を把握し、如何にして尿素樹脂接着剤の老化を防止するかについて考究するつもりである。

Fig. 2. Relation of joint strength and elapsed times in water-resistance test and ageing test .



- — UR Ageing.
- — UR 63°C Hot Water-resistance.
- ⊙ — UR 80°C Hot Water-resistance.
- △ — PMU Ageing.
- ▲ — PMU 63°C Hot Water-resistance.
- ⊠ — PMU 80°C Hot Water-resistance.
- — U Ageing.
- — U 63°C Hot Water-resistance.
- ⊞ — U 80°C Hot Water-resistance.

Fig.3. Relation of joint strength and elapsed times in water-resistance test and ageing test . (u . uB .)

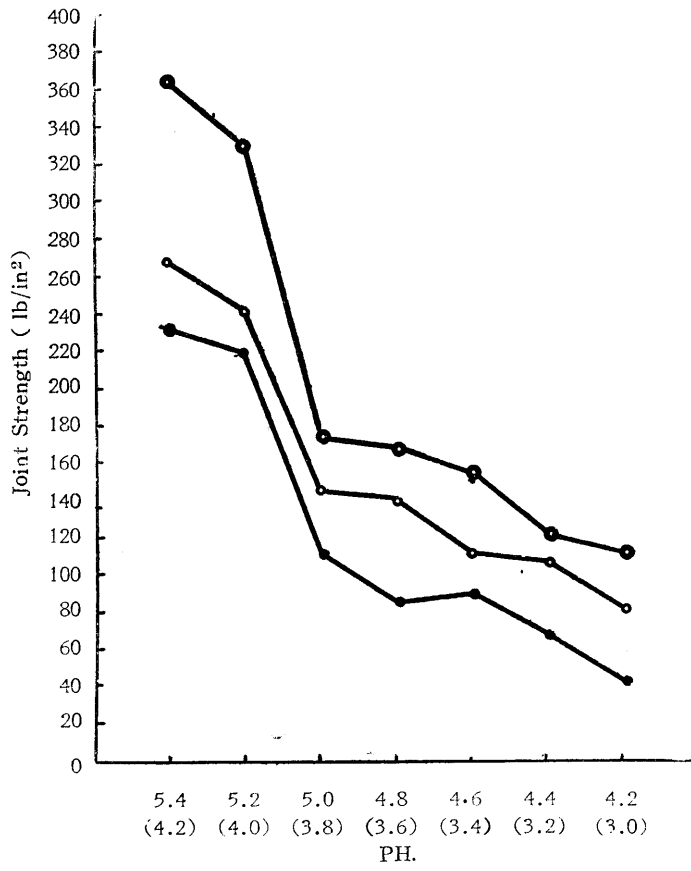


Adhesire no added Bean Powder , (U) : Ageing .
 Adhesire no added Bean Pander . (U) : Water-resistance .
 Adhesire added Bean Powder . (UB) : Ageing .
 Adhesire added Bean Powder . (UE) : Water-resistance .

Fig. 4 . Relation of joint strength and PH in ageing test .

(u.)

() : When the resin was harden



○ Ageing Test 1Hr .
○ Ageing Test 3Hrs .
○ Ageing Test 5Hrs .

文 献

- (1) 日本林学会札幌支部：日本林学会札幌支部講演集
- (2) (8) 布山五雄 : 尿素樹脂工業 (合成樹脂工業叢書)
- (3) : Synthetic Resin
- (4) J.DELMONTE : The technology of adhesives.
- (5) (10) 後藤輝男 : 増強剤について (合板テクニカルシリーズ)
- (6) 吉井敏夫 : 尿素樹脂接着剤について
- (7) U.S. Dept. of Commerce National Bureau of Standards Research Paper,
(R.P. 1748. ³⁷, 1946.)
- (9) 半井勇三 : 木材接着剤
- (11) 久保内良彦 : 高分子の劣化 (高分子No.9, Vol. 2)

R e s u m e

We reported to one method of the ageing test for urea-formaldehyde resin adhesives at our preliminary report.

In this time, we investigated to the effect of our method in 4 kinds of urea-formaldehyde resin adhesives. 4 kinds of urea-formaldehyde resin adhesives are melamin-phenol-urea-formaldehyde resin adhesive (content of melamin and phenol are about 10%) (PMU), urea-formaldehyde resin adhesive added resorcin (UR), urea-formaldehyde resin adhesive added bean powder (UB) and urea-formaldehyde resin adhesive (U).

The results obtained are as follows:

1. As showing Fig. 2, the ageing tendency of 4 urea-formaldehyde resin adhesives are
 $U > UB > PMU > UR$.
2. As showing Fig. 3, UB is tendency to age in comparison with U, but UB is worse than U at water-resistance.
3. We think that the ageing of urea-formaldehyde resin adhesives has a close connection with PH of them. As showing Fig. 4, joint strength decrease with decline of PH of urea-formaldehyde resin adhesive.

By above-mentioned results, we confirmed to the effect of our method for the ageing test of urea-formaldehyde resin adhesives.