J. Japan wood Research soc

[木材学会誌 Vol. 41, No. 12, p. 1115-1121 (1995) (一般論文)]

ユリア樹脂の合成条件と化学構造（第1報）
3種類の方法で合成した樹脂の性質[*1]

顧 継友[*2]，樋口光夫[*3]，森田光博[*3]，チョンユン・シー

Synthetic Conditions and Chemical Structures of Urea-Formaldehyde Resins I.
Properties of the resins synthesized by three different procedures[*1]

Ji-you GU[*2], Mitsuo HIGUCHI[*3], Mitsuhiro MORITA[*3] and Chung-Yun HSE[*4]

The properties and chemical structures of urea-formaldehyde (UF) resins synthesized by three different procedures were investigated.

The procedures employed were: 1) methylolation under the conditions of pH 8 and a formaldehyde/urea (F/U) molar ratio of 2, followed by condensation at pH 5 and by the additional incorporation of urea, 2) condensation under the conditions of pH 4.5 and a F/U molar ratio of 2.5, followed by the additional incorporation of urea, 3) condensation under the conditions of pH 1 and a F/U molar ratio of 3, followed by the additional incorporation of urea.

Procedures 1) and 2) gave resins of similar properties; the bonding strength of the resin synthesized by Procedure 1) was slightly higher than that of the resin synthesized by Procedure 2), whereas the formaldehyde emission of the former resin was slightly higher than that of the latter resin. The bonding strength of the resin synthesized by procedure 3) was far inferior to those of the other two resins. However, this resin showed very little formaldehyde emission.

^{13}C-NMR (Carbon 13 nuclear magnetic resonance) analysis showed that branched structures increased as the pH of the condensation step lowered. In particular, methylene linkages between tertiary nitrogen atoms were formed by Procedure 3). The resin synthesized by Procedure 3) also contained urons, and had a far smaller amount of methylol group than the other two resins.

Keywords: urea resins, synthetic conditions, chemical structures, bonding strength, formaldehyde emission.

ユリア樹脂の化学構造および性質の，合成方法による差異を調べた。

ホルムアルデヒド/ユリア (F/U) モル比2，pH 8でメチロール化した後，pH 5で縮合を行う方法 (8-5-8処方)，アルカリ性下でのメチロール化段階なしにF/Uモル比2.5，pH 4.5で縮合を行う方法 (4.5-8処方) および，同じくF/Uモル比3.0，pH 1で縮合を行う方法 (1-8処方) を比較した。各処方の縮合段階終了後，中性下でユリアを後添加して最終F/Uモル比1.3の樹脂を調製した。

8-5-8処方と4.5-8処方で作られた樹脂の性質はよく似ているが，接着性能は前者がやや優れている。1-8処方で作られた樹脂は接着性能では他の二つにかなり劣るが，放散ホルムアルデヒド量

[*1] Received May 24, 1995. 本研究の一部は日本木材学会40周年記念大会（1995年4月，東京）において発表した。

[*2] 東北林業大学林産工業学院 College of Forest Products Industry, Dongbei Forestry University, Harbin 150040

[*3] 九州大学農学部 Faculty of Agiculture, Kyushu University, Fukuoka 812

[*4] USDA, Forest Service, Southern Research Station, Louisiana USA 71369-5500

は非常に少ない。縮合段階のpHが低いほど生成段階の分岐構造が多く，強酸性下での縮合ではウロンが生成し，3級窒素間でのメチレン結合も生成する。

1. 緒　　言

ユリア樹脂接着剤（UF）は安価さと取り扱い易さから木材工業において最も大量に使用されている。このUFを用いて製造された木材接着製品からの放散ホルムアルデヒドが問題となって以来、世界各国で低ホルムアルデヒド含量樹脂の開発が行われてきた。しかしながら，合成方法と生成樹脂の化学構造の関係，樹脂の硬化挙動，樹脂の化学構造と接着性能および放散ホルムアルデヒド量の関係などについては報告が少なく，体系的に整理された説明がなされていない。

UFの合成においては縮合反応段階が重要なポイントになる。ユリア（U）とホルムアルデヒド（F）をF/Uモル比2以下で酸性条件下で反応させると沈殿を生じたりして満足な接着剤を調製することは困難である。F/Uモル比2あたりでは，初めに弱アルカリ性下でメチロール化を十分に進めておけば，酸性下で縮合反応を進めて適度な縮合度の状態にもってゆくことができる。最も一般的なUF合成方法では，先ず，F/Uモル比2前後で，pH 8辺りの弱アルカリ性下でメチロール化反応を行い，次いで，pH 5辺りの弱酸性下で縮合反応を進める。適度な縮合度に達したところで中性～弱アルカリ性とし，最終目標のF/Uモル比になるようにユリアを加えてメチロール化反応を行った後pH 8辺りの弱アルカリ性として冷却する。この処方を便宜的に8-5-8処方と呼ぶことにする。

F/Uモル比を2.5程度に上げると，メチロール化段階を省略して，pH 4.5辺りの弱酸性下での反応からスタートすることができる。適度な縮合度に達したら，後は8-5-8処方と同様にして仕上げる。この処方を4.5-8処方と呼ぶことにする。

F/Uモル比を3以上とすると，pH 1辺りの強酸性下で反応をスタートさせることができる。やはり適度な縮合度に達したら前述の2つの処方と同様にユリアの後添加で仕上げる。この処方を1-8処方と呼ぶことにする。

以上に8-5-8，4.5-8および1-8処方として略述した3つがUF合成方法の典型と思われる。それぞれの処方の各段階において，F/Uモル比，pH，反応温度，ユリアの添加方法（一括添加，分割添加，分割添加の場合の量と時間間隔）などの細かなバリエーションがある。本研究では，先ず，以上の3つの方法の特徴を把握するために，それぞれの典型的な処方を選び，生成樹脂の化学構造，接着性能，および放散ホルムアルデヒド量について検討した。

2. 実　　験

2.1 試料

ユリアは工業用を用いた。その他の薬品は全て試薬特級品（和光純薬工業㈱製）を用いた。

2.2 UFの調製

2.2.1 縮合段階終了時点の樹脂の性状と化学構造を調べるための試料の調製

(a) 8-5-8処方による試料

37%（w/w）濃度のホルムアルデヒド水溶液のpHを8.6に調節して，F/Uモル比2の比率でユリアを添加した。85℃まで昇温し，30分間反応させたのち，pHを5.0に調節して60分間反応させ，pHを8.0に調節して冷却した。

(b) 4.5-8処方による試料

ホルムアルデヒドとユリアをF/Uモル比2.5の比率で混合してpHを4.5に調節した。85℃まで昇温し，90分間反応させたのち，pHを8.0に調節して冷却した。

(c) 1-8処方による試料

ホルムアルデヒド水溶液のpHを1.0に調節し，F/Uモル比3に相当する量のユリアを10回に分けて15分間かけて加えた。この間反応液の温度は70℃前後に保たれた。85℃で85分間反応させたのち，pHを8.0に調節して冷却した。

2.2.2 F/Uモル比1.3のUFの調製

最終F/Uモル比1.3のUFを，2.2.1で述べた3通りの縮合段階を経て合成した。縮合段階終了後にpHを6.5に調節してユリアを添加し，75℃で10分間保ったのちpHを8.0に調節して冷却した。

2.3 樹脂のキャラクタリゼーション

2.3.1 粘度測定

B-4 Cupを用いて20℃での流出時間を測定した。

2.3.2 不揮発（固形）分の測定

105℃で5時間加熱して測定した。

2.3.3 ゲル化時間の測定

内径1.6 cm，長さ15 cmの試験管に，20%濃度の塩化アンモニウム水溶液を5%添加した樹脂2 gを入れ，沸騰水浴中で加熱して測定した。

2.3.4 化学分析

遊離ホルムアルデヒドおよび縮合ホルムアルデヒ

ドの量を，塩化アンモニウム法，ヨード法およびリン酸分解法により測定した。窒素量はゲルダール法により測定した。

2.3.5 ^{13}C-NMRの測定

樹脂を凍結乾燥したのちDMSO-d_6に溶解し，JNM-GSX400(JOEL)により測定した。測定条件：樹脂濃度：30%，測定温度：30°C，Acquisition time：0.655 sec，Pulse delay time：1.845 sec，Pulse width：4.9 us，測定周波数：100.533，積算回数：1000。化学シフトの文献値[1-3]に基づいてウロン，メチレン結合，メチロール基などを判別し，ユリア残基の炭素の吸収強度と各炭素のそれの比から存在量比の概略値を算出した。

2.4 接着試験と放散ホルムアルデヒド量測定

厚さ1 mm，幅30×30 cm，含水率8.5%のホワイトメランチ単板を用いて3プライ合板を製造した。接着剤の配合は，UF100重量部に対して小麦粉20部，水18部，20%アンモニウム水溶液5部とした。接着剤塗布量：280 g/m^2，閉鎖堆積時間：60分，コールドプレス：0.98 MPaで30分，ホットプレス：115°C，0.98 MPaで3分の条件で合板を製造した。接着強さおよび放散ホルムアルデヒド量の測定はJASに従って行った。

3. 結果と考察

3.1 3種の処方で合成された樹脂の性質

3種の処方の各縮合段階が終了した時点における樹脂の性状をTable 1に，ユリアの後添加で最終F/Uモル比を1.3に調節して仕上げた樹脂の性質をTable 2に示す。

縮合段階終了時点では，F/Uモル比が異なるので当然と考えられるが，不揮発分量では8-5-8処方によるUF-1が最も多く，1-8処方によるUF-3が最も少ない。粘度は，樹脂濃度が低いにもかかわらずUF-3のそれが4.5-8処方によるUF-2のそれを僅かながら上回り，縮合の程度に差があると考えられる。最も違いが大きいのはゲル化時間で，UF-1はゲル化が速いが，UF-2のゲル化時間はUF-1のそれの約15倍であり，UF-3はゲル化しない。しかし，F/Uモル比の違いにもかかわらず，遊離ホルムアルデヒド濃度にはさほどの差がない。

ユリア後添加後の樹脂では，8-5-8処方によるUF

Table 1. Properties of the resins synthesized by the three procedures without additional incorporation of urea.

Conditions of the condensation step and resin properties	Resins		
	UF-1	UF-2	UF-3
F/U molar ratio	2.0	2.5	3.0
Reaction pH	5.0	4.5	1.0
Reaction temperature (°C)	85	85	85
Reaction time (min)	60	90	85
Viscosity (B-4 cup, sec)	14.7	12.3	12.8
Solid content (%)	46.9	43.5	37.5
Gel time (100°C, sec)	43	638	not gel
Free formaldehyde (%)	3.19	4.31	4.29

Table 2. Properties of the resins synthesized by the three procedures with additional incorporation of urea.

Conditions of the condensation step and resin properties		Resins		
		UF-A	UF-B	UF-C
F/U molar ratio		2.0	2.5	3.0
Reaction pH		5.0	4.5	1.0
Reaction temperature (°C)		85	85	85
Reaction time (min)		60	90	85
Final F/U mlar ratios		1.3	1.3	1.3
Viscosity (B-4 cup, sec)		15.1	13.2	12.8
Solid content (%)		52.1	51.1	49.7
Gel time (100°C, sec)		55	46	No gel
Free formaldehyde (%)		0.58	0.78	0.56
Bond strength/W.F.[a] (MPa/%)	Ordinary state	2.19/96	1.91/87	1.09/15
	Water-soak[b]	1.23/5	1.17/8	0.49/0
Formaldehyde emission[c] (mg/l)		6.64	4.84	0.93

[a] W.F.: wood failure, [b] At 60°C for 3 h., [c] By plywood.

-Aの粘度および不揮発分量が他の2つの樹脂のそれらより高い。1-8処方によるUF-Cの粘度は，縮合段階終了時点とは異なり4.5-8処方のUF-Bのそれより低く，また，不揮発分量もUF-Cが最も少ない。ゲル化速度は，縮合段階終了時点と異なりUF-Bのそれが UF-Aのそれより大きくなっているが，UF-Cは縮合段階終了時点と同様ゲル化しない。

接着強さの点では，UF-AとUF-Bがほぼ似た値を示し，前者がやや優れている。UF-Cはゲル化時間の測定実験ではゲル化しなかったが，合板試料の製作は可能で，常態接着強さも1 MPaという値を示した。しかし，木部破断率が低く，温水浸せき後の接着強さは非常に小さい。合板試料で測定した放散ホルムアルデヒド量はUF-Aが最も多く，UF-Bはそれよりやや少ないが，UF-Cは際立って少ない。

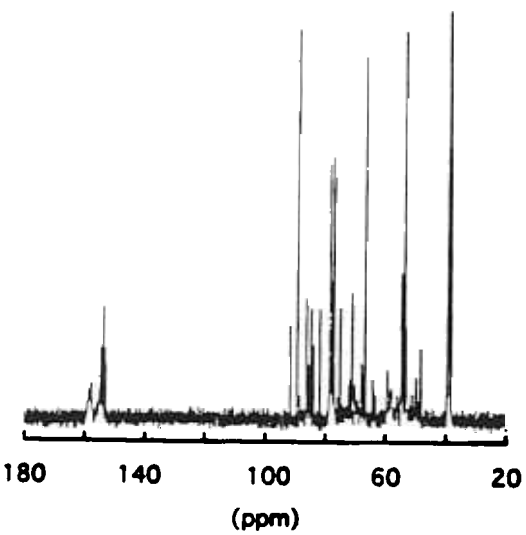

Fig. 1.　^{13}C-NMR spectrum of UF-3.

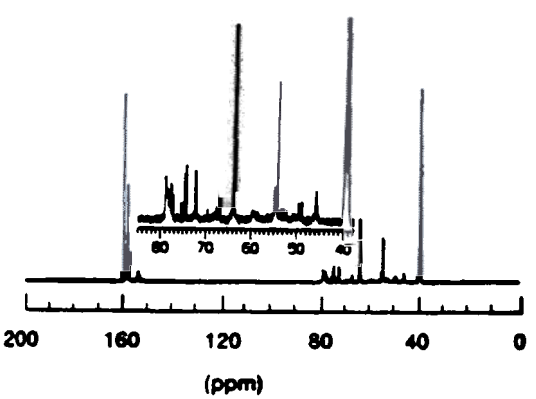

Fig. 2.　^{13}C-NMR spectrum of UF-C.

3.2　樹脂の化学構造

前述の6つの樹脂について^{13}C-NMRによる化学構造の検討を行った。^{13}C-NMRスペクトルの例をFig. 1およびFig. 2に示す。また，UF各炭素の化学シフトをTable 3に示す。

ユリア残基の炭素の共鳴シグナルについては，化学シフトの文献値を基にすると，未反応のユリアおよびメチレン結合1個を有するユリアのそれらが存在しない。F/Uモル比1.3のUFにそれらが存在しないとは考えにくく，また，モノメチロールユリアやジメチロールユリアの存在も考えられるが，これらは判別できない。このように，ユリア残基の存在状態については不明確な点があるが，153～161 ppmのシグナルは全てユリア残基炭素によるものとして以下の解析を行った。

先ず，各炭素の吸収強度の相対値から各構造の定量が可能かどうかを検討した。その検討例としてUF-Aの場合をTable 4に示す。

ユリア残基炭素の吸収強度を1とした場合の縮合ホルムアルデヒドの相対吸収強度の総和は1.38となった。この値は化学分析値（リン酸分解法による総ホルムアルデヒド量から塩化アンモニウム法による遊離ホルムアルデヒド量を差引いた値とケルダール法による窒素量から計算）1.28の1.078倍となった。他の樹脂についてのこの倍率は，UF-1で1.017，UF-2で0.990，UF-3で0.942，UF-Bで1.082，UF-Cで1.055であった。このように化学分析値との差異が10%以内に納まったので，ある程度の定量的な検討が可能であると判断した。そこで，樹脂の相互比較のために，各カルボニル炭素の吸収強度に上述の倍率を乗じた値を基準として各炭素の相対吸収強度を求め，各構造の存在量とした。その結果をTable 5に示す。

強酸性下で縮合を行う1-8処方ではウロンが多く生成し，縮合段階終了時点の樹脂UF-3では，その量は全ユリア残基の58%に達している。また，2級窒素間のメチレン結合は見られず，2級窒素と3級窒素の間のメチレン結合および3級窒素間のメチレン結合が対ユリア残基モル比でそれぞれ0.88および0.25と，分岐構造が極めて多い。これに対して，pH 5で縮合を行う8-5-8処方では分岐構造は少なく，縮合段階終了時点の樹脂UF-1では2級窒素間のメチレン結合が対ユリア残基モル比で0.14，2級窒素と3級窒素間のメチレン結合は0.36で，3級窒素間のメチレン結合は見られない。pH 4.5で縮合を行う4.5-8処方では2級窒素と3級窒素間のメチレン結

Table 3. ^{13}C-NMR Chemical shifts of UF.[1-8]

	Structures	UF-1	UF-2	UF-3	UF-A	UF-B	UF-C
Urea residues	$H_2N\underline{C}ONH_2$						
	$H_2N\underline{C}ONH(CH_2-)$						
	$(CH_2-)HN\underline{C}ONH(CH_2-)$				160.6	160.7	160.6
	$HOCH_2NH\underline{C}ON(CH_2OH)_2$	159.3			159.4	159.5	159.4
Uron	$HN-\underline{C}O-NH$						
	CH_2-O-CH_2	157.5	157.4	157.2	157.7	157.7	157.6
	$HOCH_2N-\underline{C}O-NCH_2OH$						
	CH_2-O-CH_2			155.1			153.9
	$CH_3OCH_2N-\underline{C}O-NCH_2OCH_3$						
	CH_2-O-CH_2			156.2			
Methylene structure	$-NH\underline{C}H_2NH-$	46.4	46.3		46.3	46.3	46.3
	$-N(CH_2-)\underline{C}H_2NH-$	54.5	54.6	54.7	54.5	54.5	54.5
	$-N(CH_2-)\underline{C}H_2N(CH_2-)-$			59.4			59.4
Methylol group	$-NH\underline{C}H_2OH$	64.3	64.4	64.4	64.0	64.4	63.9
	$-N(CH_2-)\underline{C}H_2OH$	72.1	72.2	72.1	72.2	72.1	72.1
Dimethylene ether group and hemiformal form of methylol group	$-NH\underline{C}H_2O\underline{C}H_2NH-$	69.4	69.6	69.4	69.4	69.6	69.4
	$-NH\underline{C}H_2O\underline{C}H_2OH$	69.4	69.6	69.4	69.4	69.6	69.4
	$-N(CH_2-)\underline{C}H_2OCH_2NH-$	77.6	77.7	77.5	77.6	77.7	77.7
	$-N(CH_2-)\underline{C}H_2OCH_2OH$	77.6	77.7	77.5	77.6	77.7	77.7
Methyl ether of methylol group	$-NH\underline{C}H_2OCH_3$	73.4	73.4			73.4	
	$-N(CH_2-)\underline{C}H_2OCH_3$			78.9			78.9

Table 4. Quantitative analysis of UF-A resin by ^{13}C-NMR spectroscopy.[a]

Structure	Absorption peak (ppm)	Absorption intensity	Relative intensity	Relative amount corrected[b]
Urea residues	157.7-160.6	1.476	1.00	1.00
$-NH\underline{C}H_2NH-$	46.3	0.400	0.27	0.25
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2NH-$	54.5	0.372	0.25	0.23
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2N(CH_2-)-$	(59.4)	0	0	0
Total methylene group		0.772	0.52	0.48
$-NH\underline{C}H_2OH$	64.0	1.000	0.68	0.63
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2OH$	72.2	0.209	0.14	0.13
Total methylol group		1.209	0.82	0.76
Dimethylene ether group and/or hemiformal group	69.4	0.062	0.04	0.04
Methyl ether of methylol group	(78.4)	0	0	0
Total			1.38	1.28
Combined formaldehyde (by chemical analysis)[c]			1.28	

[a] The other resins also were analyzed in the same manner as this example. [b] Calculated on the basis of the absorption intensity of urea carbonyl carbon multiplied by (1.38)/(1.28). [c] (total formaldehyde -free formaldehyde)/(nitrogen/2). Total formaldehyde and free formaldehyde were determined by the acid hydrolysis method (acid hydrolysis-steam distillation-idometry) and the ammonium chloride method, respectively. Nitrogen was determined by a Kjeldahl method.

合が8-5-8処方より増え，分岐構造が多くなるが，3級窒素間のメチレン結合は見られない。このように，縮合段階のpHが低くなるほど分岐構造が多くなる。特に強酸性下での縮合では，メチレン基の総量がユリア残基量を上回ることから，ウロンの他に環構造の樹脂が生成していると考えられる。

メチロール基については，1-8処方による樹脂以外では2級窒素に結合したものが多いが，縮合段階終了時点では4.5-8処方の樹脂UF-2のメチロール基量は対ユリア残基モル比で1.11と最も多く，次いで

Table 5. Chemical structures of the six resins determined by ^{13}C-NMR spectroscopy.[a]

Resins	UF-1	UF-2	UF-3	UF-4	UF-B	UF-C
Combined formaldehyde	1.77	2.12	2.56	1.28	1.26	1.27
$-NH\underline{C}H_2NH-$	0.19	0.11	0	0.25	0.24	0.13
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2NH-$	0.36	0.45	0.88	0.23	0.22	0.25
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2N(CH_2-)-$	0	0	0.25	0	0	0.12
Total methylene group	0.55	0.56	1.13	0.48	0.46	0.50
$-NH\underline{C}H_2OH$	0.58	0.86	0.13	0.63	0.53	0.48
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2OH$	0.21	0.25	0.26	0.13	0.16	0.10
Total methylol group	0.79	1.11	0.39	0.76	0.69	0.58
Dimethylene ether group and/or hemiformal form of methylol group	0.28	0.39	0.16	0.04	0.07	0.01
Methyl ether of methylol group	0.15	0.06	0.88	0	0.04	0.18

[a] Expressed in terms of the molar ratios to urea.

Table 6. Changes in chemical structure by the additional incorporation of urea.[a]

Resins	UF-A	UF-B	UF-C
$-NH\underline{C}H_2NH-$	+0.12	+0.14	+0.10
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2NH-$	0	−0.01	−0.10
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2N(CH_2-)-$	0	0	+0.01
Total methylene structure	+0.12	+0.13	+0.01
$-NH\underline{C}H_2OH$	+0.19	+0.06	+0.33
$-N(CH_2-)\underline{C}H_2OH$	0	+0.02	−0.01
Total methylol group	+0.19	+0.08	+0.32
Dimethylene ether group and hemiformal of methylol group	−0.11	−0.11	−0.05
Methyl ether of methylol group	−0.08	+0.01	−0.15
Free formaldehyde[b]	−0.09	−0.10	−0.12

[a] Expressed in terms of the molar ratios to total formaldehyde. [b] By ammonium chloride method.

8-5-8処方のUF-1の0.79，そして1-8処方のUF-3では0.39と非常に少ない。

ジメチレンエーテル結合あるいはメチロール基にホルムアルデヒドが結合したヘミホルマールは^{13}C-NMRではいずれか判別できないが，いずれの処方でも結合段階終了時点ではかなりの量が存在する。その量はUF-2で最も多く，UF-3で最も少ない。メチロール基のメチルエーテルはUF-3で特に多く，UF-1およびUF-2にも見られる。しかし，これらの構造はユリア後添加後には少なくなっている。

Table 6にユリア後添加による各構造の増減を示した。ここでは数値を仕込みホルムアルデヒド量(総ホルムアルデヒド量)に対する比率で表している。

ユリア後添加工程でも若干のメチレン結合の生成が起こっていると判断される。UF-AおよびUF-Cではメチロール基の増加量は遊離ホルムアルデヒドの減少量をかなり大きく上回っている。メチレン結合の生成で消費されるメチロール基量を加えるとその差はさらに大きくなる。したがって，このメチロール基の増加は，遊離ホルムアルデヒドによるメチロール化の他に，メチロール基に付いたヘミホルマールの脱ホルムアルデヒドおよびメチルエーテル化メチロール基の脱メチル化が関与していると考えられる。

3.3 樹脂の化学構造と接着性能および放散ホルムアルデヒド量の関係

最も一般的な合成法である。8-5-8処方では分岐構造の比較的少ない樹脂が得られ，そのメチロール基量も多い。4.5-8処方と8-5-8処方にはほとんど差がない。強酸性下での結合を行う1-8処方では分岐および環構造が多く，メチロール基量が少ない。ユリア後添加後では，ジメチレンエーテル結合あるいはメチロール基に付いたヘミホルマールおよびメチロール基のメチルエーテルはいずれの処方でも少なくな

っており，また，遊離ホルムアルデヒド量の差異も小さい。

一方，接着強さは，8-5-8処方の樹脂が4.5-8処方の樹脂よりやや優れ，1-8処方の樹脂は前2者にかなり劣る。しかし，放散ホルムアルデヒド量では，1-8処方の樹脂が際立って少ない。

以上のことから，硬化前の樹脂の分岐構造および環構造は接着強さにマイナスに働くと考えられる。遊離ホルムアルデヒドおよびジメチレンエーテル結合あるいはヘミアセタールの量と放散ホルムアルデヒド量の間には相関関係が見られない。樹脂の硬化の過程で生じる遊離ホルムアルデヒドの量が関係していると考えられるので，メチロール基の少ない1-8処方の樹脂の放散ホルムアルデヒド量が少ないのは当然とも考えられる。しかし，硬化の進行の程度も関係するので，硬化過程を詳細に調べる必要がある。

4. 結　　論

ユリア樹脂合成方法として典型的な3つの処方をとりあげ，それぞれの特徴を把握するために生成樹脂の性状，接着強さ，放散ホルムアルデヒド量，および化学構造を調べた。

最も一般的な，弱アルカリ性下でメチロール化を行った後pH 5辺りで縮合を進める処方（8-5-8処方）では，分岐構造の少ない樹脂が得られ，その接着性能は比較的高い。しかし，放散ホルムアルデヒド量は多い。弱アルカリ性下でのメチロール化段階を省略してpH 4.5辺りで反応を進める処方（4.5-8処方）では，8-5-8処方と大差ない樹脂が得られるが，その接着性能は幾分劣る。しかし，放散ホルムアルデヒド量は8-5-8処方によるものよりやや少ない。強酸性下で反応を進める処方（1-8処方）では，ウロンとともに分岐構造や環構造が多く生成する。接着性能は前2者にくらべ大きく劣るが，放散ホルムアルデヒド量は際立って少ない。この1-8処方による樹脂はメチレン結合の量が多く，縮合の程度は進んでいるが，ゲル化速度が非常に小さく，接着操作時における硬化の進行が遅いことが推定される。

放散ホルムアルデヒド量については，硬化前の樹脂中の遊離ホルムアルデヒド，ジメチレンエーテル結合およびヘミホルマールの量との相関は見られない。接着操作時の硬化の進行状態が関係すると考えられるので，硬化過程の検討が必要である。

文　　献

1) Tomita, B.; Hatono, S.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 16, 2509-2525 (1978).
2) Maciel, G. E.; Szeverenyi, N. M.; Early, T. A.; Myers, G. E.: *Macromolecules*, 16, 598-604 (1983).
3) Pizzi, A.; Lipschitz, L.; Valenzuela, J.: *Holzforschung*, 48, 254-261 (1994).