

合板に関する研究 (第13報)

尿素樹脂接着剤による合板のホルマリン臭と鉄さびの関係について

野 口 美 保 子⁽¹⁾

I 緒 言

尿素樹脂接着剤は、製造技術の進歩、品質の向上およびその低廉な価格のために、木材用接着剤としてもつとも多量に使用されている。その接着性能は耐水、耐老化性が石炭酸樹脂接着剤やメラミン樹脂接着剤にくらべてやや劣るとはいえ、建築内装用の合板、家具、キャビネットなどを用途とする場合はすぐれた接着剤である。しかしながら、往々にして尿素樹脂接着剤を使用した合板で内装された室内がホルマリンの刺戟臭を放つて不快な感を与えたり、キャビネットに内蔵された金属部品を腐食するなどの弊害を生じて困惑することがある。

それは一つには、尿素とホルマリンの初期縮合物である接着剤に、通常数%の未反応のホルムアルデヒドが遊離して含有されていることにもよる。

合板のホルマリン臭の減少法としては、さきに、合板に関する研究 (第7報)¹⁾ に記述したように、接着剤中の遊離ホルムアルデヒドを減少させておくことが必要であり、その方法としては、尿素：ホルムアルデヒドの低モル比配合による接着剤の使用、大豆粉、カゼイン、血粉などの蛋白質類の併用、尿素、メラミン、レゾルシンなどの添加使用などがある(第1表、第2表参照)。

いま、問題となつていところの合板のホルマリン臭と金属腐食性の関係については、単にホルムアルデヒドのために腐食されるといわれているだけで、そのほかの原因や関連性、あるいは防止対策についてなんらの解決が得られていないため、ここに2、3の実験を試みた。

本研究の遂行にあたり、小倉木材部長、堀岡前材質改良科長、中村材質改良科長、岩下材質改良研究室長はじめ研究室員の皆様から、ご支援とご助言を賜わつたことをここに厚く感謝する。

II 実 験 方 法

実験方法の細部は個々の実験の項に記述することにし、全般に採用した測定法を述べる。

1. 金属腐食の測定法

家具、調度品、機械等には種々の金属が使用される。その多くは「めつき」されていて、腐食作用を受けた場合には変色や「めつき」のはく脱を生じ、ついには白さびや赤さびを生じる。また、それらの化学変化は、めつき法や金属の種類によつて異なるが、おのおのについての適当な測定法が得られないため、もつとも一般的な鉄くぎによる腐食試験を採用し、それに肉眼的観察によるさびの発生度を表示した。

(1) 木材部材質改良科材質改良研究室員

第1表 各種尿素樹脂接着剤の遊離ホルムアルデヒドとその合板の放出ホルムアルデヒド
Relation between free formaldehyde content in urea formaldehyde resin adhesives and emitted formaldehyde from plywoods glued with the adhesives.

尿素樹脂接着剤の種別 Kinds of urea formaldehyde resin adhesive		尿素樹脂接着剤別の合板*2の放出ホルムアルデヒド*3 Emitted formaldehyde from plywood glued with various urea plywood, formaldehyde resin adhesives g/(30cm) ²	合板の放置期間*4 Exposed time of plywood (days)
記号*1 Mark	遊離ホルムアルデヒドの含量 Content free formaldehyde (%)		
A	2.47	0.118	7
B	2.66	0.080	10
C	3.63	0.063	60
D	4.20	0.428	1
E	4.67	0.327	1
F	0.60	0.086	1
G	0.26	0.022	1

Note *1. 接着剤 A～E…市販品

“ F, G…当場製 低モル比配合の尿素樹脂

Adhesive A～E……Urea formaldehyde resin on the market.

Adhesive F, G……Urea formaldehyde resin of low molar ratio (made by our laboratory)

*2. 合板 A～C…接着剤 A～C で各メーカーで製造

合板 D～G…接着剤 D～G で当場で製造

plywood A～C ……Glued with adhesives A～C in each plywood factories.

plywood D～G ……Glued by adhesives D～G in our laboratory.

*3. 合板試験片より4時間減圧のもとに放出させたホルムアルデヒド量

Amount of urea formaldehyde emitted from test piece of plywood under reduced pressure for 4 hours.

*4. 製造直後から測定するまでの時間

Time to measurement after manufacturing.

第2表 各種の添加物を混合した尿素樹脂接着剤による合板の放出ホルムアルデヒド量

Amount of emitted formaldehyde from plywood glued with urea formaldehyde resin adhesives containing various combined chemicals were added.

添加物の種別 Kinds of combined chemicals	添加率 added amount (%)	合板の放出ホルムアルデヒド量*1 Emitted formaldehyde from plywood g/(30cm) ²
無添加 Control	0	0.428～0.327
尿素 Urea	5	0.187
レゾルシン Resorcinol	5	0.249
メラミン Melamin	5	0.232
小麦粉 Wheat flour	26.6	0.292
大豆粉 Soybean flour	26.6	0.230
カゼイン Casein	16.6	0.113
カゼイン Casein	22.2	0.014
血粉 Blood albumin	26.6	0.145
ゼラチン Gelatin	18	0.027
ゼラチン Gelatin	18	0.166

Note *1 合板試験片より4時間減圧のもとに放出させたホルムアルデヒド量

Amount of formaldehyde emitted from test piece of plywood under reduced pressure for 4 hours.

(1) 鉄腐食性試験によるさびの測定法

鉄腐食性は試験環境内と対照環境内との鉄丸くぎ（以下くぎ）の腐食による重量減少率の比較、または重量減少率から算出した鉄腐食比をもつて表わした。

(2) 試料

試料の調製は各実験の項に示す。

(3) くぎ

くぎは清浄なもので J I S A 5508（鉄丸くぎ）に規定する B.W.G. # 14, 長さ 38mm のもので、油脂や汚れを除くため石油ベンジンにて洗浄したのち、清浄な布でぬぐい乾燥して、くぎ 5 本を 1 組として 0.001g まで秤量する。

(4) 測定

後述の各試験を行なつたのち、くぎをとり、これをビーカー中のクエン酸アンモニウム溶液（10%）中に完全に浸漬し、時計皿でおおい、20分間同一条件で煮沸したのちよく水洗し、布でぬぐい、鉄さびを十分に除いて乾燥したのち、0.001g まで秤量する。

(5) 測定結果の表示

(i) 重量減少率

試験後のくぎの腐食による重量減少率は、つぎの式から算出する。

$$\text{重量減少率}(\%) = \frac{(\text{試験前のくぎの重量}(g) - \text{試験後のくぎの重量}(g))}{\text{試験前のくぎの重量}(g)} \times 100$$

(ii) 鉄腐食比は、つぎの式から算出する。

$$\text{鉄腐食比} = \frac{\text{試験環境内で処理されたくぎの重量減少率}(\%)}{\text{対照環境内で処理されたくぎの重量減少率}(\%)}$$

(iii) 肉眼的観察によるさびの発生度

さびの発生状態を次のように表示した。

表示 さびの発生状態

—……………試験前の状態を保持している。

+-……………光沢が失われた程度。

+……………小部分にさびが発生している。

++……………さびが明りように点在している。

+++……………さびが全面に発生しているものおよびそれより深くなっている。

2. 気中ホルムアルデヒドの測定法

(1) 被検空気の採取

後述の各実験に記述した試料を一定容積の器内に入れて、試料から発生した気体を含む空気 100cc を標準採気量として、水 3cc を入れた採気管に 1 分間を要して吸引通過させる。

(2) 測定

被検液に塩酸フェニルヒドラチン液（1%）0.25cc を加えて攪拌し 5 分間放置後、フェリシテン化カリ液（1%）を 0.25cc 加えてさらに攪拌し、5 分間放置後濃塩酸（35%）1 cc を加えてただちに混合し、ホルムアルデヒドによる桃赤色を 1 分以内に濃度既知の擬色系列を用いて比色する。

(3) 測定結果の表示

気中濃度の表示は p. p. m. を用いる。

1 p. p. m. = $1 m^3$ の空気中に 1 cc の Gas または Vapor を含む割合を示す。

III 実 験

1. 接着剤組成成分とさびの関係

尿素樹脂接着剤は種々の尿素-ホルムアルデヒド縮重合物質と未反応のホルムアルデヒド、水分、反応媒の混合物であり、さらにこれに硬化剤が混合されて接着作用をするため、これらの単一成分と 2, 3 の処理剤についてさびの発生を検討した。

(1) 試験方法

内径 20mm の試験管に第 3 表に示す試料を 5 g とり、コルク栓の先端にくぎ 3 本を挿入し、くぎが試験管の壁に触れぬように密栓して試料の Vapor に触れさせ、20°C に 10 日間保つ。

試験後くぎをとり実験方法 1 のように処理を行なった。

(2) 試験の結果および考察

第 3 表に示すように、尿素樹脂系の物質は全部さびを発生した。しかしその測定値は、おのおの単一成分では低く、硬化剤の添加により激増している。この事實は、尿素樹脂接着剤と硬化剤の化学反応生成物が腐食の主原因となるのではないかと考えられる。そして一方、いままで一般に腐食の主因と考えられていたところのホルマリンやパラホルムの Vapor では比較的測定値が低い、肉眼的には明りようにさびを認める。この実験で発生しているホルムアルデヒドの濃度は、一般の合板や木工品に包含されているものよりはるかに高濃度の中における現象であるため、もしそれらの製品においてさびを生じるとすれば、それは前記の化学反応生成物によるものであらうと推定される。しかしまた、合板などは通常熱硬化されており、前記の主因物質がほとんど除去されていることも考えられる。そのように仮定した場合に、なおさびを生じるとすると、それはホルムアルデヒド自体の化学的性質が、その残存量、気中濃度、あるいは製品の環境湿度により影響するものではないかと考えて、つぎの実験に推移した。

2. ホルムアルデヒドとさびの関係

A. 気中ホルムアルデヒドおよび環境湿度とさびの関係

鉄は乾燥空気中または空気を含みぬ水中では変化しない。湿気中では、鉄はすみやかに酸化する。鉄のさびの主成分は、水和した酸化鉄で決して密着する層ではないため、酸化の進行をさびで防ぐことはできない。鉄はまた、塩酸や硫酸の作用を受けやすく、水素を発生しながら容易にこれに溶解するものである。

アルミニウム、マグネシウムなどの金属も、大気中で酸化され表面に薄い酸化皮膜のさびをつくる。また、それらの水酸化物もさびとよばれるが色は白い。

一方、ホルムアルデヒドの示性式は $H-CHO$ で、1 価のアルデヒド基 $-CHO$ ($-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$) をもちアルデヒド $R-CHO$ の一般反応を呈し、還元作用をもつ。しかし、ホルムアルデヒド水溶液はある種の金属に対して腐食作用がある。これは普通の市販品の中に存在する少量のギ酸 [$H \cdot COOH$] によつておこるものであるといわれている。

すなわち、もつとも純粋なホルムアルデヒド水溶液でも酸性を呈し、その pH は 2.5~3.5 の間にあ

第3表 尿素樹脂接着剤または処理薬剤から発生するガス体中におけるさびの発生

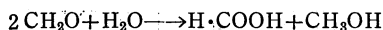
Results of nail rusting tests in cells containing urea formaldehyde resin or various kinds of chemicals.

試験項目 Items of measurment 試料 Sample	さびの発生 Appearance of rust				備考 Note
	重量減少率 Weight loss (%)	腐食比 Ratio of weight loss	肉眼的観察 Observation		
			3日後 After 3 days	10日後 After 10 days	
純水 Water	0.26	1.0	—	—	
ホルマリン Formaline	0.30	1.2	+	+	工業用 (37W%) Industrial use
パラホルム Para formaldehyde	0.26	1.0	+-	+-	工業用 "
ジメチロール尿素 Di-methylol urea	0.31	1.2	—	+	当場製 Made by our test plant
尿素樹脂接着剤 Urea formaldehyde resin adhesive	0.34	1.3	+	++	市販品 (固形分65%) On the market (65%solids)
尿素樹脂接着剤 Urea formaldehyde resin adhesive	0.36	1.4	+	++	希釈樹脂(固形分50%) Diluted resin (50% solids)
尿素・石炭酸共縮合樹脂接着剤 Urea・phenol co-condensation resin adhesive	0.38	1.5	—	+	市販品 On the market
塩化アンモニウム Ammonium chloride	0.27	1.0	—	—	試薬1級品 (20%水溶液) Reagent first class (20% aq.)
ジメチロール尿素+塩化アンモニウム Di-methylol urea+ammonium chloride	0.82	3.2	+	+++	試薬1級品 (20%水溶液) 5部添加 Reagent first class (20%aq. soln.5parts)
尿素樹脂接着剤+塩化アンモニウム Urea formaldehyde resin adhesive+ammonium chloride	1.19	4.6	+++	+++	同上 As above
尿素樹脂接着剤+スルファミン酸 Urea formaldehyde resin adhesive+sulfamic acid	0.83	3.2	++	+++	同上 As above
尿素樹脂接着剤+イミドスルホン酸ジアンモニウム Urea formaldehyde resin adhesive+di-ammonium-imid-sulfonic acid	0.91	3.5	++	+++	同上 As above
尿素・石炭酸共縮合樹脂接着剤+塩化アンモニウム Urea・phenol co-condensation resin adhesive+ammonium chloride	1.14	4.4	++	+++	同上 As above
フタル酸塗料 Phthalic acid paint	0.20	0.8	—	—	市販品 On the market
メチルエチルケトン Methyl-ethyl-keton	0.15	0.6	—	—	塗料の溶剤 Solvent of paint
ブナ - N Buna-N	0.11	0.4	—	—	市販品 On the marke

る。文献²⁾によると、この酸性は微量のギ酸の存在によるものであるとされている。そして、酸としての解離恒数は、種々の温度において下記のように測定されている。

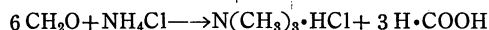
温度(°C)	解離恒数 ×10 ¹³ k	測定者 ²⁾
0	0.1	EULER
15	1.2	SAUTERY
25	1.62	WADARO
50	3.3	EULER and LOVGREN

ホルムアルデヒドを、カセイアルカリで中和したものを放置すると酸性となる。この変化は、次式の Cannizaro 反応に基づくものである。



この反応はアルカリ³⁾によつて促進されるが、酸の存在で加熱されるときにもおこる³⁾。

また、塩化アンモンとホルマリンあるいはパラホルムを加熱して行なわれるメチル化も、次式のようにホルムアルデヒドの還元作用によつておこるものである。



これらのホルムアルデヒドの化学的性質と、前記のごときさびを発生しやすい金属との関係を求めるため、まずパラホルム、尿素樹脂接着剤、塩化アンモンを別個に温度および湿度を変えて、くぎにそれらの Vapor を接触させて試験し、さらに対照として単なる湿度のみにおける試験を行ない、両者のくぎの重量減少率を比較した。

ついで、ホルムアルデヒドの気中濃度の影響を知るために、パラホルムの存在量を変えて同様の温湿度条件において試験した。

(1) 試験方法

内容 3 l の真空用デシケーターをおのおの一定の湿度に調湿しておく。第 4 表、第 5 表に記す各試料をデシケーターの目皿上におき、その上に両端開放のガラス円筒を立てる。上部にパラフィン処理をした厚板目紙におのおの 5 本のくぎを挿込み、頭部を上にして円筒内に器壁に触れぬように、下垂して密閉し、一定期間各条件下に放置する。試験後、コックから器内の空気を採気してホルムアルデヒドを測定したのち、くぎをとりだして観察し、重量減少率を測定した。

(2) 試験の結果および考察

第 4 表に示したように対照試験、すなわち単なる湿度のみでは 10 日間後においても、くぎは光沢を保持している。しかし、高湿度になるほど重量減少率が高くなっていることは、湿気がくぎの酸化を促進し、さらに長期間の試験ではさびが発生することを示している。

また、パラホルムと尿素樹脂接着剤の場合、おのおの同一量で 60~75% 以上の湿度においてさびが発生していることは、湿度の影響が大きいことを示しており、またパラホルムの方が重量減少率が大きいことは、ホルムアルデヒドの存在量が影響することを示し、さらに温度については、高湿度になるほどホルムアルデヒドの分圧が高くなり、その気中濃度も大となり、それに湿度が相乗的に作用して一層くぎに対する反応性が促進されるのではないかと考える。

さらに塩化アンモンの結晶は加熱すれば、解離してアンモニアと塩酸になり揮散するが、20°C では安定であると認められた。

第4表 温度および関係湿度の異なる気中における尿素樹脂接着剤,
パラホルム, 塩化アンモニウムによるくぎの10日後のさびの試験結果

Results of nail rusting tests in cells differing in temperature and relative humidity, and containing urea formaldehyderesin adhesives, para-formaldehyde or ammonium chloride.

Temp. 温度 (°C)	項目 Items of measurement 試料 Sample 関係湿度 R. H. (%)	重量減少率 Weight loss after 10 days(%)				肉眼的観察 Observation			
		ブランク Blank	尿素樹脂 Urea resin	パラホルム Para formal- dehyde	塩化アン モン Ammo- nium chloride	ブランク Blank	尿素樹脂 Urea resin	パラホルム Para formal- dehyde	塩化アン モン Ammo- nium chloride
20	45	0.24	0.19	0.20	0.14	—	—	—	—
	60	0.25	0.21	0.20	0.14	—	—	+	—
	75	0.29	0.23	0.42	0.16	—	—	+	—
	95	0.29	0.33	1.74	0.16	—	+	++	—
40	45	0.24	0.16	0.16		—	—	—	
	60	0.20	0.20	0.21		—	—	—	
	75	0.18	1.09	1.11		—	++	++	
	95	0.23	2.70	2.66		—	++	++	

第5表 ホルムアルデヒド存在量と湿度の異なる場合のさびおよび気中ホルムアルデヒド
Results of nail rusting test in cells differing in relative humidity and formaldehyde content in the air.

パラホルムの重量 Weight of paraform (g)	試験項目 Items of measurement 試験日数 Period (days) 20°C の関係湿度 Relative hu- midity in 20°C (%)	重量減少率 Weight loss (%)			肉眼的観察 Observation			気中ホルムアルデヒドの濃度 Formaldehyde content in the air (p. p. m.)		
		10	30	60	10	30	60	10	30	60
0.5	45	0.18	0.11		—	—		100	100	
	60	0.12	0.17		—	—		75~100	75~100	
	75	0.59	0.37		+	+		100<	100<	
0.1	45		0.22	0.27	—	—	—	5		7~10
	60		0.24	0.11	—	—	—	15		5
	75	0.17	0.27		—	+		5	10	
0.01	45		0.14	0.18	—	—	—	20		20
	60		0.17	0.14	—	—	—	20		10
	75	0.16	0.25		—	+		20	10	
	95	0.42	1.28		+	+		20	5	

第5表は前表の結果により、気中ホルムアルデヒド濃度がさびに影響すると推定して、デシケーター内に遊離ホルムアルデヒドの発生源としてパラホルムの存在量を変えて20°Cにて同様の測定を行なった結果である。推定したように、発生源としてのホルムアルデヒドの存在量が多いほど気中濃度、重量減少率ともに多くなっている。しかし、気中濃度と湿度の関係では、湿度の方がはるかに影響が大きいことが認められた。

ホルムアルデヒドの刺激感度は約 1 p.p.m. であり、その忍限量は約 5 p.p.m. である。10 p.p.m. に至れば、目鼻を刺激して作業困難となる。

実際に合板製造工場内においてさえも、20 p.p.m. 以上の場所は少ない。また、合板などでは熱硬化反応の際に大部分揮散するため、表示の測定値のごとき高濃度になることは考えられない。それにもかかわらず、被接着物においてさびを発生する事実は、湿度のほかに実験 1 において認めたように化学反応生成物の影響があると考ええる。しかし、その事実の確認にさき立つて、実際に接着剤を使用する場合に、その接着剤中に遊離する未反応ホルムアルデヒドから硬化時に発生するホルムアルデヒドを推定するためにつぎの実験を行なった結果、第 1 次的に発散するホルムアルデヒドはきわめて少ないことが推察される。

B. 接着剤中の遊離ホルムアルデヒドと気化ホルムアルデヒドの関係

(a) 尿素樹脂接着剤中の遊離ホルムアルデヒドの測定

(1) 試料の調製

接着剤（ユーロイド #120）1 g を 1 l のメスフラスコにとり、水で定量にする。

(2) 測定および測定値

(i) により調製した試料 0.25 cc を比色管にとり水で 3 cc とし、実験法 2 により測定した比色値は、25 p.p.m. であった。

(3) 接着剤中の遊離ホルムアルデヒド重量の算出

比色用擬色液の標準採気量は 100 cc である。ゆえに試料 0.25 cc 中のホルムアルデヒド含有量は、次式により算出される。

$$25(\text{p.p.m.}) \times \frac{30.03(\text{g})}{22.4(\text{l})} \times \frac{100(\text{cc})}{1000000(\text{cc})} = 0.00335(\text{mg}) \cdots \text{試料 } 0.25 \text{ cc 中のホルムアルデヒドの重量}$$

試料の濃度は 1 g/1000 cc であるために、接着剤 1 g 中の遊離ホルムアルデヒドの重量は次式により求める。

$$\frac{0.00335(\text{mg}) \times 1000(\text{cc})}{0.25(\text{cc})} = 13.4(\text{mg}) \cdots \cdots \text{接着剤 } 1 \text{ g 中の遊離ホルムアルデヒドの重量}$$

(b) 尿素樹脂接着剤からの気化ホルムアルデヒドの測定

(1) 試料および測定法

尿素樹脂接着剤（前出）100 g と 20% 塩化アンモン水溶液 5 g を混合し、その 1 g を 100 cc の注射筒に入れて 20°C において 30 分間放置したのち、その空気 25 cc を比色管の水 3 cc に通過させて (a) と同様に測定した。

(2) 測定値およびホルムアルデヒドの重量の算出

7 p.p.m.（実測採気量は 25 cc である。）

(3) 濃度の算出

実際 p.p.m. は次式により算出する。

$$7(\text{p.p.m.}) \times \frac{100(\text{cc})}{25(\text{cc})} = 28(\text{p.p.m.}) \cdots \cdots \text{実際 p.p.m.}$$

放出された容器の全容積は 100 cc であるため、試料 1 g の放出したホルムアルデヒドの重量は次式により算出される。

$$28(\text{p.p.m.}) \times \frac{30.03(\text{g})}{22.4(\text{l})} \times \frac{100(\text{cc})}{1000000(\text{cc})} = 3.75(\gamma) = 0.00375 \text{ mg} \approx 0.0038 \text{ mg} \cdots \cdots \text{試料 } 1 \text{ g からの放}$$

出ホルムアルデヒドの重量

(c) ホルムアルデヒドの気化率の算出

(a) および (b) の測定値から、尿素樹脂接着剤を塩化アンモン硬化剤で常温硬化するとき、30分後までに放出した気化ホルムアルデヒドの原接着剤の遊離ホルムアルデヒドに対する比は

$$\frac{0.0038(\text{mg}) \times 100}{13.4(\text{mg})} = 0.027(\%)$$

である。

この数値は尿素樹脂硬化の方法の1例であるため、中温、高温などの硬化温度および硬化時間、あるいは硬化剤の種類によつて異なることはもちろんである。

3. ホルムアルデヒド—塩化アンモニウム系によるさび

A. 硬化剤を混合したホルマリンとさびの関係

実験1において認めるように、くぎの重量減少率は硬化剤混合の場合に非常に多い。

尿素樹脂接着剤の硬化反応は、さきに材質改良に関する研究(第8報)⁴⁾にも記述されたように、種々の硬化剤と接着剤中のホルムアルデヒドとの化学反応および硬化剤の加水分解から生ずる遊離酸が主体となつて接着剤のpHを酸性にして硬化させるものであるから、これらのさびに対する影響を知るためにつぎのように実験した。

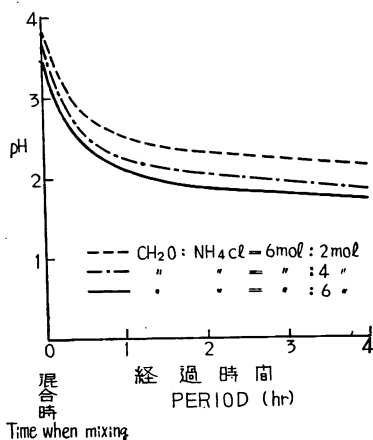
(1) 試料

i) ホルマリン……市販のホルマリン(約37%)を、水で1:10に希釈して用いた。

ii) 硬化剤……試薬1級品の塩化アンモニウム $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ 、スルファミン酸アンモニウム $[\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2]$ 、イミドスルホン酸ジアンモニウム $[\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{NH}_4 \\ \text{SO}_3\text{NH}_4 \end{smallmatrix}]$ をおのおの20%水溶液として用いた。

(2) 試験方法

配合比は塩化アンモニウムについては、ホルムアルデヒドに対し6:6, 6:4, 6:2 mol比としたが、



第1図 ホルマリン：塩化アンモンの
mol比別混合液のpH
pH change of mixtures of
formaline and ammonium
chloride differing in mix-
ing ratio.

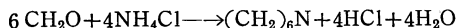
他はおのおの5%添加した。混合試料の各5gを試験管に入れて実験1と同様にして測定した。

なお、塩化アンモニウムについてはmol比によるさびに対する反応性を見るために、各混合液のpHの変化を調べた(第1図)。

(3) 試験の結果および考察

第6表に示すように硬化剤の種類では、塩化アンモン溶液によるものがつとも大量のさびを生じ、しかも添加量に比例して多くなっている。

塩化アンモニウムは、次式のように反応して塩酸(HCl)を発生する。



塩酸は揮散しやすいものであるから、硬化のさいに水分とともに大部分揮散するが、なお接着物に残存する場合、鉄はもつとも塩酸に侵されやすいため可及的に除去しなければな

第 6 表 硬化剤の配合量とさびの発生度

Results of nail rusting tests in cells containning hardness with the different mixing ratio.

硬化剤 (20% 水溶液) Hardner (20%aq.)	測定事項 ホルムアルデヒド硬化剤のモル比 Molar rati ⁿ formaldehyde and hardner	Items of measur- ment 重量減少率 Weight loss (%)	肉眼的観察 Observation	配合液の pH (20°C) pH of mixed solution	
				5 分後 after 5 days min	3 日後 after 3 days
NH ₄ Cl	6 : 2	0.86	+++	3.4	1.83
NH ₄ Cl	6 : 4	0.99	+++	3.1	1.65
NH ₄ Cl	6 : 6	1.45	+++	2.9	1.53
NH ₄ SO ₃ NH ₂	6 : 2	0.27	+++		
NH ₄ SO ₃ NH ₄	6 : 1	0.33	+++	2.85	1.1

らない。

それゆゑ、硬化時間の短縮のためや、粗雑な配合で必要以上の塩化アンモニウムを添加することは注意しなければならない。

B. 硬化反応における理論生成塩酸量に対する気化塩酸量の測定

塩化アンモニウム硬化剤の添加によるさびが大であることは前記のとおりであるが、実際に硬化する場合に反応式の理論発生量の塩酸のうち、どの程度が揮散するかを知り、添加量やさびの防止に対する示唆をうる目的で次のように測定した。

(1) 試験方法

内容 450cc の吸引びんおよび 100cc の注射筒に、おのおのホルムアルデヒド 0.06 mol と塩化アンモニウムを 20% 水溶液で 0.04 mol を混合する。密栓して 20°C で 20 時間および 90°C で 30 分間放置後器内の塩酸ガスを測定した。

(2) 塩酸ガスの測定

水 3cc を吸引管に入れて、100cc/30 秒以上の速度で被検空気を通じてその量を記しておく。試験に硝酸第 1 水銀液 0.5cc を加えて攪拌し、さらにローダニン液 1cc を加えて混合し、ただちに個々の呈色度を比色する。

(3) 測定値

番号	被検空気の総量(cc)	発生条件 (°C) (時間)	比色値(p. p. m.)	実測採気量(cc)
No. 1	450	20 20	2	50
No. 2	100	20 20	8~10	50
No. 3	450	90 0.5	5	50

(4) 濃度の算出

比色標準液の標準採気量は 500cc である。実測採気量は 50cc であるため、No. 1, No. 2 の被検濃度はそれぞれ計算により 20 p. p. m. および 85~100 p. p. m. である。これより塩酸の重量は、次式によつて求める。

$$X \text{ mg/m}^3 = V \text{ p. p. m.} \times \frac{M(g)}{22.4(l)}$$

M: 塩酸の分子量

ゆえに, No. 1 および No. 2 のそれぞれの塩酸ガスの重量は, 32.6 mg/m^3 および 149.5 mg/m^3 である。空気の全容積は 450 cc および 100 cc であるため, 試料から発生した塩酸ガスの総重量は次式により,

$$\text{No. 1} \quad 32.6(\text{mg}) \times \frac{450(\text{cc})}{1000000(\text{cc})} = 0.0146(\text{mg})$$

$$\text{No. 2} \quad 149.5(\text{mg}) \times \frac{100(\text{cc})}{1000000(\text{cc})} = 0.0149(\text{mg})$$

となる。塩酸の理論生成量は,

ホルムアルデヒド: 塩化アンモニウム $= 0.06 \text{ mol} : 0.04 \text{ mol} \xrightarrow{\text{HCl}} 0.04 \text{ mol} = 1.46 \text{ g}$ であるとすれば, 測定により気中塩酸量は $0.0146 \sim 0.0149 \text{ mg} \approx 0.015 \text{ mg}$ であり, 塩酸の気化率は次式で算出できる。

$$\text{塩酸気化率}(\%) \cdots \cdots \frac{0.015(\text{mg}) \times 100}{1460(\text{mg})} \approx 0.001(\%)$$

同様にして, No. 3 の 90°C , 30 分後の塩酸気化率は 20°C , 20 時間後の約 2.5 倍である。

塩酸ガスの 1 成分系を測定する場合と異なり, 遊離ホルムアルデヒドの濃度により呈色の精度も異なると思われるが, 気中ホルムアルデヒドの測定温度と同じ温度では, 塩酸ガスの濃度は, ホルムアルデヒドにくらべ, はるかに少ないと判断する。

ここにおいても再三述べたように, さびに対する影響は大量のホルムアルデヒドよりも, 少量の塩酸による方が大きいことを示している。また, イミドスルホン酸ジアンモニウムは, その混合物の pH は塩化アンモニウムにくらべて低下するのに反し, くぎの重量減少率が少ないことは, 生成する遊離酸の気化性が影響すると考えられる。

4. 合板の風乾処理とさびの関係

前記の各実験において, 尿素樹脂接着剤による合板の金属腐食性の原因は, くぎを対象とした場合, 1) ホルマリン中のギ酸, 2) 硬化剤添加による遊離酸の増大, 3) 環境湿度の相乗作用であることが推察されたが, これらはすべて接着剤やホルマリンについて行なつたものであり, くぎに対する反応はかなり苛酷なものであると考えられる。しかし, 反応生成物やホルマリン臭が少なくとも, 環境湿度のみは同様に与えられるものであるから, 合板について湿度の影響を調査した。

(1) 試料の調製

i) 接着剤……尿素樹脂接着剤(ユーロイド #-120) 100 部に, 硬化剤(20% 塩化アンモニウム水溶液) 5 部を混合した。

ii) 合板…… $25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$, 厚さ 1 mm , 含水率 12% のブナ単板に接着剤を $30 \text{ g}/(30 \text{ cm})^2$ の割合で塗付し 10 kg/cm^2 の圧力で 20°C において 20 時間圧縮した。

iii) くぎ……前出 II-1-(3) の処理をする。

(2) 試験方法

合板は第 7 表に示した湿度条件においたのち 4 片に分割し, おのおのくぎ 5 本を 1 組として合板の各 1 片にパラフィン紙を介してセロテープで留めつけて, $30 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ のポリエチレン袋に各湿度の空気とともに封入して一定期間ごとに袋内のホルムアルデヒドを前出 II の 2 の測定法にしたがつて測定したのち, くぎをとり出して重量を測定する。

第7表 合板の風乾処理条件

Condition of treatment for plywood in nail rusting tests.

Number	処理方法 Treatment	風 乾 湿 度 Relative humidities in which plywoods were conditioned for 72 hours at 20°C immediatly af- ter finishing of cold pressing (%)	封 入 湿 度 Relative humidities in the air with which plywoods were en- closed by polyethylene bags (%)
N-1		non conditioning	45
N-2		"	65
N-3		"	85
N-4		"	95
AL-1		45	45
AL-2		65	45
AL-3		85	45
AH-1		45	95
AH-2		65	95
AH-3		85	95

第8表 合板の風乾処理とさびおよびホルムアルデヒド

Results of nail rusting tests in the polyethylene bags containig plywoods treated as in table.

処理方法 Condition of treatment for plywood	測定項目 Items of measurment 処理日数 Period (days)	重 量 減 少 率 Weight loss (%)			肉 眼 的 観 察 Observation			気中ホルムアルデ ヒドの濃度 Formaldehyde content in the air (p. p. m.)		
		W	20	30	10	20	30	10	20	30
N-1		0.35	0.41		+	+		10	50	
N-2		0.67	1.37		+	++		25	50	
N-3		0.80	1.84		+	++		50	60	
N-4		1.10	1.63		++	++		50	30	
AL-1			0.24	0.27	-	-	-	6	6	6
AL-2			0.19	0.19	-	-	-	6	6	7
AL-3			0.19	0.16	-	+-	+-	30	50	50
AH-1			0.40	0.90	-	+	++	6	20	60
AH-2			0.42	1.17	+-	++	++	20	20	60
AH-3		0.70	1.74		+	++		40	40	50

(3) 試験の結果および考察

第8表に示すように、同一条件で製造された合板が風乾処理の有無および湿度によつて、気中ホルムアルデヒド濃度およびくぎの重量減少率を異にする。

すなわち、無風乾処理の場合は乾燥空気とともに封入しても、原合板の湿分のために袋内の湿度を高めてさびを誘発する。また、風乾処理をした場合も、ポリエチレンに封入する場合の空気中の湿度が高い場合は、さびが発生してくる。これに対し気中ホルムアルデヒド量は、風乾処理をした場合には湿度に比例的であり、無風乾処理のものは、初期には湿度に比例的であるが、長期には逆比例的になつてくる。

これらのことは合板に含有される湿分やホルムアルデヒドは、一定条件で製造されたものではほぼ一定量であり、そのために製造後に適切な処理をされないものは、後に実害の生じるおそれがあることを示していると考ええる。さらに厳密には、接着剤の後硬化による脱水や脱ホルムアルデヒドは、硬化条件によって異なり、当然加熱硬化温度の高いほど少ない⁵⁾。そのために低温硬化による接着、特に硬化剤の過剰添加による合板の製造は後に使用状態によつて実害を生じやすいと考えられる。

5. さびの防止対策について

前述の各実験により、くぎのさび発生 of 支配的因子は、湿気を含む空気、接着剤の放出するホルムアルデヒド硬化剤混合による化学反応生成物などであり、これらが相乗的に金属に作用することが認められた。そのため、さびの防止にはまず接着剤および硬化剤の選択と使用法に注意し、さらに風乾処理を施すことなどの対策をしなければならない。

しかし、それらのことをなし得ず、また行なつた場合にもなおホルムアルデヒド臭やさびを発生する場合の対策として、つぎのような実験をこころみた。

(1) 試料

- i) 合板……厚さ 12mm (5ply) のシナ材の市販品
- ii) 処理試薬 a) エアクリン (飽和液)
- b) アンモニア水 (1:10)

(2) 試験方法

同一条件で製造された合板で (30cm)³ の正方形の箱をつくり、一面だけ開閉用の蓋としておく。さびおよびホルムアルデヒド臭の防止処理として、1つはエアクリンを、他の1つはアンモニア水を箱の内壁に均一にスプレーしておく。さらに比較のために、薬剤を処理しないものとの合計3つの箱を20°Cの関係湿度45%、65%、85%の恒温恒湿室内におく。

箱の内部には、おのおのくぎ5本を1組としてガラス円筒内につり下げて中央に静置する。蓋をして20日間放置したのち、箱内の気中ホルムアルデヒドの測定を行ない、くぎの重量減少率を測定した。

(3) 結果および考察

第9表に示すように、各同一湿度の中においてはエアクリンが効果があり、アンモニア水も無処理にくらべれば有効である。しかし、各関係湿度間での比較では明らかに85%ではさびを生じており、この薬剤では湿気の影響を阻止することはできない。

また被接着物に対してさびの防止を目的とする場合、薬剤での後処理は、単なるホルムアルデヒド臭の防止と異なり、温度、湿度によりけつして分解してはならない。かつ、オーバーレイや塗装に対して悪影響のない物質を選択しなければならないうえ、工程における手数が増加し、かつ、価格の点においてもかなり困難であることが予測される。

そこで、ふたたび各実験において得られた結果を検討して、つぎのように考察する。

ある含水率一定の単板を同一の尿素樹脂接着剤および同一の硬化剤を用いて接着する場合、その配合比、塗分量、堆積時間および圧力、温度、時間などの接着条件がすべて一定であれば、接着のさいに発生するホルムアルデヒドや水分は同一量であり、したがつて木質部に残存するものもほぼ同一量であるはずのものである。その場合、最適の条件を与えて硬化した尿素樹脂剤が、後硬化や老化によつて生じる脱水や脱ホルムアルデヒドの量はきわめて少ないものである。それゆえ、さびに影響するものは、木質部に吸着

第9表 薬剤で後処理をした合板のさびと気中ホルムアルデヒド濃度
Formaldehyde content in the bags containnig plywoods treateds with some chemicals and results of nail rusting test in the bags.

供試合板の処理前の状態 Pre-treatment of plywoods tested		合板の後処理（薬剤）合板のさびとホルムアルデヒド Formaldehyde content in the bags containing plywoods treated with some chemicals and results of nail rusting tests.			
放置した室内の 関係湿度 (20°C) Relative hu- midities in which plywood were condi- tioned	7日間放置後の 気中ホルムアル デヒド Formaldehyd content in the air after 7 days p. p. m.	処 理 薬 剤 Chemicals for treatment	重量減少率 Weight loss (%)	肉眼的観察 Observation	気中ホルムアル デヒド濃度 Formaldehyde content in the air p. p. m.
45	5	Non-treating	0.12	—	5
		Airclean	0.09	—	3
		Ammonium	0.12	—	3
65	15	Non-treating	0.18	—	7
		Airclean	0.13	—	5~7
		Ammonium	0.17	—	5~7
85	20	Non-treating	1.42	+	25
		Airclean	0.92	+	3
		Ammonium	0.98	+	7~10
95	20	Non-treating	2.25	+	10

して含有されたものであるとすれば、それらは時日の経過とともに減少する性質のものであり、また乾燥により、それらの放出を促進することもできる。そしてさびを発生する多くの場合は、硬化剤の過剰添加による硬化時間の短縮をはかった場合や接着剤の塗付量の過多、熱圧温度、熱圧時間の不足のための硬化不足および製造後に早期に使用したり梱包したりすることなどが原因である。

それゆえ、さびの発生を防止するためには結合剤の添加や薬剤による後処理などにさきだち、製造工程における必要にして十分な条件を保持することが肝要であると考える。

IV 摘 要

尿素樹脂接着剤を使用した合板や木工品が、それに内蔵または付属する金属を腐食することがあり、その原因は一般にホルムアルデヒドにあるとされているが、他の原因や関連性あるいは防止対策について解明されていないため、2, 3の実験を試みて検討した。

1. 実験方法

金属に対する腐食性を知るために、JIS A5508 に規定する B. W. G. # 14, 長さ 38mm の鉄丸くぎを被試験体として、各種の試験環境において発生したさびを肉眼的観察の表示と、さびによるくぎの重量減少率または腐食化をもつてあらわし、同時にその試験環境における接着剤や合板などの試料から放出するホルムアルデヒドの気中濃度を測定して、さびの成因を調査した。

2. 実験結果および考察

1) 尿素樹脂接着剤中の各組成分とさびの関係においては、各組成分のすべてにさびを生じたが、その測

定値は各単一成分系では少なく、尿素樹脂接着剤—硬化剤、またはホルムアルデヒド—硬化剤の二成分系では激増することから、さびに関係するものはホルムアルデヒドよりも硬化剤との化学反応生成物の方に多いと推察される(第3表)。

2) ホルムアルデヒド単一成分では、各関係湿度間において、ホルムアルデヒドの存在量が同一量の場合は関係湿度に比例的に、同一湿度内ではホルムアルデヒドの存在量に比例的にさびによるくぎの重量減少率が多くなり、また湿度とホルムアルデヒド含有量の各さびに対する影響では湿度の方が大であることが判明した(第4表、第5表)。

3) さらに、尿素樹脂接着剤の硬化時に気化するところのホルムアルデヒドは 20°C 、30分後においては、その接着剤の含有する遊離ホルムアルデヒドの約 0.03% であり、原接着剤の遊離ホルムアルデヒドの含有量を知ればその放出量が推定できる。

4) ホルムアルデヒド—硬化剤の二成分系とさびの関係では、塩化アンモニウム硬化剤による場合がもつともさびが多く、しかも添加量に比例して多くなっている。これは硬化反応において生ずる遊離酸の増加と、その気化性に関係があると考えられる(第6表)。

5) ホルムアルデヒド—塩化アンモニウムの化学反応により生ずる塩酸の理論量に対し気化する塩酸は、 20°C において約 0.001% であり、ホルムアルデヒドにくらべて少ないが、さびに関しては影響度が高いことが判明した。

6) 各実験において、くぎのさびにはいずれも環境の湿度が多分に関係している。そのため、被接着物に含有されている種々の物質を除いても、環境の状態が悪い場合はさびるおそれがある。

7) ゆえに、合板に対する環境の影響を知るため、風乾処理と無風乾処理の合板を各環境湿度におき、さびおよびホルムアルデヒドを測定した結果、風乾処理をほどこしたものは、特に高湿度におかれなければさびるおそれはない。しかし、無風乾処理のものは、低湿度においてもさびを生じ、また気中ホルムアルデヒドの濃度も高い(第7表、第8表)。

8) 接着した完成品に対するさびの防止処理としてエアクリンやアンモニア水を製品にスプレーして製品中のホルムアルデヒドを捕捉してさびを防ぐ方法も、鉄くぎのさびに対しては効果があつたが、薬剤の分解や揮発性などの点からその選択がむずかしく、また工程の増加や価格などの点を考慮すると困難である(第9表)。

9) ゆえに、さびの防止対策は接着剤の使用法を適切に行ない、接着の工程における必要にして十分な条件を確実に保持することが肝要であると考ええる。

文 献

- 1) 堀岡邦典・野口美保子：合板に関する研究(第7報)、尿素樹脂接着剤を用いた合板のホルマリン臭について、林試研報、98、(1957) p. 117~126.
- 2) WALKER, J. Frederic : Formaldehyde, Reinhold Publishing Corporation, (1953) p. 86.
- 3) _____ : _____ p. 164.
- 4) 堀岡邦典・野口美保子・斉藤 実：材質改良に関する研究(第8報)、尿素樹脂接着剤の潜伏性硬化剤について、林試研報、113、(1959) p. 21~36.
- 5) 野口美保子：未発表。

Studies on Plywood (Rep. No. 13).

The influence of formaldehyde emitted from plywood glued with
urea formaldehyde resin adhesive on rust of metal.

Mihoko NOGUCHI

(Résumé)

I Introduction

Metal goods contained in a plywood cabinet which has been glued urea formaldehyde resin adhesive often become corroded. It is generally known that this can be traced to formaldehyde in the urea formaldehyde resin, but there are many unsolved problems concerning other factors, their relations, and the methods for prevention.

The author has therefore studied these unsolved problems by carrying out the following experiments.

II Experimental

1. Testing method for corrosion of iron.

Metal specimens used were some nails 38 mm long regulated by JIS A 5508 (R.W.G.#14). The nails were contained in closed vessels having various humidities. The state of the corrosion being generated on the test nails was observed at the same regular intervals, and the weight loss of test nails was measured. On the other hand, the quantity of formaldehyde in the air was estimated, then, after making appropriate observations, the author computed the results in the manner shown in the following paragraph.

1) Percentage of weight loss in test nail (%)

$$= \frac{\text{Original weight before testing} - \text{Final weight after testing}}{\text{Original weight before testing}}$$

2) Ratio of corrosion (observed on the nails after testing)

$$= \frac{\text{Weight loss percentage under testing condition}}{\text{Weight loss percentage under basic condition}} \times 100$$

3) Results of observation.

- The condition of the nail before testing remains unchanged.
- + — The lustre of nail is lost.
- + The rust is generated in a small part of the nail.
- ++ Dotted rust can be clearly seen.
- +++ The nail is completely covered with rust.

2. Estimation of quantity of formaldehyde in the air (Colorimetry).

At first the air loaded with formaldehyde was passed at a rate of 100 ml per min through a midget absorber tube containing 3 ml of water. Then 0.25 ml of 1%-phenylhydrazin was added to the solution and left for 5 min. Next, 0.25 ml of 1%-kalium ferricyanate was added to the same solution. And after 5 min, 1 ml of 35%-hydrogen chloric acid was added, then the solution turned rosy. The colours of this solution were compared with that of standard solutions which were previously prepared in the same way, and which contained a known quantity of formaldehyde.

III Results of experiments

(1) In order to diminish formaldehyde emitted from plywood, it is definitely effective to add combined chemicals or abbuminous substances to urea formaldehyde resin (Table 1, 2).

(2) If each component of urea formaldehyde exists separately in the definite condition, the amount of nail rust is rather little. However, it is markedly increased in the case of mixing the resin and hardner (Table 3).

(3) When the corrosion of nail is tested by such a condition that urea formaldehyde and paraformaldehyde exist respectively in the same quantity at 20°C in temperature and 45~95% in relative humidity, the nails become rusty in both cases at move than 60~75% humidity. Consequently, it is clear that the corrosion of nail is affected by not only formaldehyde, but also humidity. Moreover, the fact that the weight loss of nail by corrosion in the case of paraformaldehyde is move than that of urea formaldehyde, seems to be affected by quantity of formaldehyde. In the case of changing the quantity of paraformaldehyde at the definite circumstance, the weight loss of nail increases in proportion to the quantity. And the rust of nail is move affected by humidity than quantity of formaldehyde (Table 4, 5). Besides, formaldehyde isolated by hardening reaction in 30 *min* at 20° C is about 0.027% of free formaldehyde in urea formaldehyde.

(4) The influence of ammonium chloride on the rust of nail is greatest among several hardness, and this tendency increases arth increase of quantity in ammonium chloride. Hydrochloric acid gas vaporised from hydrochloric acid, which is generated in reaction of formaldehyde with ammonium chloride, is 0.001% of hydrochloric acid for 20 hours at 20°C.

(5) In the case of containing the nails and plywoods, which were made under similar condition, in an air tight vessel at differerent relative humidities for some specific number of minutes, the corrosion of nail is insignificant at low humidity, whereas it is significant at high humidity. If the test nails are put into a plywood cabinet just fabricated, the corrosion of nail and the quantity of formaldehyde emitted increases. This is because of the fact that humidity is increased by moisture in the plywoods in spite of low humidity in initial air condition (Table 7, 8).

(6) In order to diminish the corrosion of nail and the formaldehyde gas emitted, it is effective to spray some chemicals over the plywoods (Table 9). However, these methods are not always practicable because of its process and cost.

IV Conclusion

Hitherto it has been generally known that the corrosion of metal goods can be traced to the effects of formaldehyde, whereas in this experiment it can be recognized that, if the nail is used as test metal, the corrosion is not affected by quantity of formaldehyde, but affected by combined chemicals of formaldehyde with hardner and humidity in which plywood cabinet is tested.

As moisture and formaldehyde in the plywood which was fabricated under similar conditions, are generally volatilized with the lapse of time, a plywood cabinet in which metal goods are contained should be desiccated in order to elimivate formaldehyde immediately. In short, to prevent the corrosion of metal in the plywood cabinet, it is desirable to possess completely a knowledge of all relevant condition by studying precisely how to

use resin adhesive, how hardening occurs and how to desiccate the plywood in manufacturing the cabinet.