

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

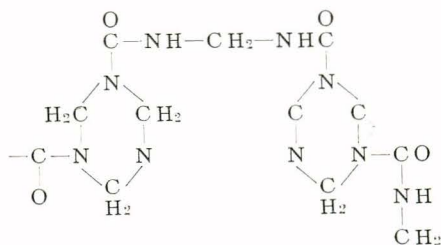
堀 岡 邦 典⁽¹⁾

野 口 美 保 子⁽²⁾

【 緒 言 】

尿素樹脂接着剤は、耐水性（特に 70°C 以上）と耐老化性においてやや難点をもっているが、その優れた接着力と接着作業の容易さと低廉な価格のために木材用接着剤として賞用され、合板・ランバー・コア合板・チップボード等の種々の改良木材の製造に大量に使用されている。しかし、ここに一つの難点、すなわち、ホルマリンの刺激臭が残存するという点、また、この接着剤による改良木材で、ラジオや時計のキャビネットを作った場合、内部の金属が侵されるのも、あるいは、ホルマリンのためではないかと思われるようなホルマリン臭に関する問題が業界からおこり、その解決法を要望されたのでわれわれの研究室ではこれを一つのテーマとして取り上げ検討することにした。

さて、尿素樹脂接着剤は尿素とホルマリンを触媒によつて適当な pH のもとにおいて反応させたところの高分子物質の初期縮合の水溶性の熱硬化性樹脂である。その最終縮合物は無色透明の硬くて脆い樹脂で、下記のような構造をもち、不溶不融であるが、この段階に至るまで接着剤は、硬化促進剤や加熱によつて三次元構造を形成する。



ホルマリン臭の原因は、尿素樹脂初期縮合物に残存するところの遊離ホルマリンならびに三次元縮合過程において生ずるところの放出ホルマリンによるものであるが、合板その他の改良木材の製造の際には、65~100°C に加熱されて、その大部分が揮散されるにかかわらず、なおも長期にわたり刺激臭をもつのは、縮合がその後も行われたり、また木材中に吸着されているものの放散によるものであらうと思われる。

これらのホルマリンは前述のように本質的に存在するもので完全に除去することは不可能であるが、遊離ホルマリンとの結合物を与えて低縮合分子の末端基を保護するか、高分子化のさいの放出ホルマリンの捕捉結合をはかつてホルマリン臭を弱体化させることを目的として行つた実験について報告する。

(1) 木材部材質改良科長兼接着研究室長・農学博士 (2) 木材部材質改良科接着研究室員

II 実験方法および結果

1. 合板中のホルマリンについて

1) 合板中のホルマリン捕集方法の確立

A. 減圧乾燥による方法

減圧乾燥器中に一定面積の合板の試験片を入れて減圧加熱のもとに合板中のホルマリンを放出させて、側管のゴム管より接続した蒸留水を入れた捕集壺中に吸収させ、その溶液につきシアンカリ法でホルムアルデヒドを定量しようとし、ホルマリン水をもつて予備試験を行つたが、この方法は乾燥器の減圧度が低く、また側管と捕集壺の距離が長すぎるためにホルマリンの大部分が乾燥器の内壁と側管に残り捕集率も再現性も悪かつたので次の方法を行つた。

B. クライゼンの減圧蒸溜による方法

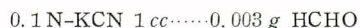
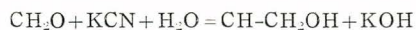
クライゼンの蒸溜フラスコに試料合板を入れ側管に接続したアダプターの先端を組管となし、蒸留水を入れた受器の三角フラスコの底部に達するようにして受器の側管をサツカーに連結し、 25mmHg 減圧に保ち、フラスコは沸騰水浴中に加熱しておく、加熱と減圧により放出される合板中のホルマリンは三角フラスコ内の水中に吸収されるので、その水溶液につきシアンカリ法でホルムアルデヒドを定量する。この方法によつて、ホルマリン水溶液について予備試験を行つたとき、90%以上の再現性を得たので各試料について実験を行つた。

試験片は1回につき合板1枚から $2\text{cm} \times 8\text{cm}$ の面積のもの9枚を用いた。

2) フォルムアルデヒドの定量法

フォルムアルデヒドの定量には、塩酸ヒドロキシルアミン法、亜硫酸ソーダ法、シアンカリ法、ヨード法等が一般に用いられるほか、クロマトロブ酸による重量分析法や比色定量法があるが、この実験には操作はやや手数を要するが、測定値の誤差が少なく、反応が鋭敏であり、また他の接着剤試験との関連もあつてシアンカリ法を採用することにした。

この定量法はシアン化カリとフォルムアルデヒドを反応させるもので、試料溶液に 0.1N -シアン化カリ溶液の一定量を加え、 0.1N -硝酸酸性硝酸銀溶液の一定量を入れた 100cc のメスフラスコ中に注加し、蒸留水をもつて 100cc とし、生ずるシアン化銀の白色沈澱をガラスフィルターで濾去し、濾液の一定量について 0.1N -ロダンアンモン溶液で過剰の硝酸銀を鉄明ばん溶液を指示薬として滴定する。



3) 接着力試験

尿素フォルムアルデヒド樹脂接着剤で接着された合板は、日本輸出規格および日本農林規格の2類合板に属し、接着力は温冷水浸漬試験に合格するものでなくてはならないので実験試料の合板の接着力試験はすべて次に述べる試験を行つた。

温冷水浸漬試験

この試験は各試料から採つた巾 1in 、長さ $3\frac{1}{4}\text{in}$ の接着面（切れ込みの間）の巾、長さ各 1in をもつ試験片5個を $63^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ の温水中に3時間浸漬したのち、これを取り出して室温の水中にさめるまで浸漬しておき、まだぬれたままの状態に接着力試験を行う。試験片の接着力はカバ材の3枚合わせ同一樹種の場合

台は、輸出規格で平均 100 kg/in^2 、農林規格で平均 15 kg/cm^2 以上でなければならない。

4) 台板のホルマリンの測定

A 輸出用2類台板について

3 メーカーの製品について測定した結果を第1表に示す。

第1表 メーカー別台板の経過時間別放出ホルムアルデヒド量

Table 1. Emitted formaldehyde gas after various period of various maker's plywood

メーカー Maker	台板製造後の経過時間 Period after made this plywood	4 時間の放出ホルムアル デヒド量 Emitted formaldehyde gas for 4 hrs	尿素樹脂接着剤中の遊離ホルムアルデ ヒド Free formaldehyde in used urea resin adhesive
a	7 days	0.1182 g/900 cm ²	2.47 %
	1.5 years	0.1086	
	2.0 years	0.0959	
b	10 days	0.0799	2.66
	90 days	0.0731	
c	60 days	0.0633	3.63
	180 days	0.0615	

これらの台板はメーカーによつておのおの尿素樹脂接着剤の品質を異にし、増量剤、増量率、塗付量および接着条件等すべて異なっているが放出ホルムアルデヒド測定の参考として測定を行った。

B 尿素樹脂接着剤単体を用いた台板

i 接着剤

a キゲタライム 104 (住友ベークライト製)

b 当研究室において製造 尿素：ホルムアルデヒド，1：1.6 モル比

c 当研究室において製造 尿素：ホルムアルデヒド，1：1.3 モル比

ii 台板製造条件

接着剤配合：

尿素樹脂接着剤 100 部

20%塩化アンモン水溶液 5 部

塗付量：40 g/尺²

樹種および構成：カバ（ロータリー）

1.4 mm 厚，3 プライ

圧縮条件：15 kg/cm²，常温，2 時間冷圧後，

15 kg/cm²，95°C，10 分間熱圧，

市販の尿素樹脂接着剤は尿素とホルムアルデヒドのモル比は 1：1.8～2.0 であつて、ホルムアルデヒドは尿素に対し全部結合するべきであるが、接着剤は、その初期縮合物であるために通常数%の遊離ホルムアルデヒドを含有している。この含有量も最少限にとどめるためには、ホルムアルデヒドが尿素より不足状態におかれねばならないことから、当研究室で製造した低モル比尿素樹脂接着剤をもつて台板を製造し市販の尿素樹脂接着剤による台板と比較した。この測定結果を第2表に示す。

第2表 各種尿素樹脂接着剤別合板の放出ホルムアルデヒド

Table 2. Emitted formaldehyde gas at various urea formaldehyde resin adhesives

接 着 剤 の 種 類 Sort of adhesives	放出ホルムアルデヒド Emitted formaldehyde gas for 4 hrs	接着剤中の遊離ホルムアルデヒド Free formaldehyde in used urea resin adhesive	接 着 力 Adhesion strength
キゲタライム 104 Igetalime 104	$\frac{\text{g}}{900\text{cm}^2}$ 0.4276	% 4.2	$\frac{\text{kg}}{\text{in}^2}$ 134
1:1.6 モル比尿素樹脂 Our urea resin adhesive mol ratio 1:1.6	0.0856	0.597	163
1:1.3 モル比尿素樹脂 Our urea resin adhesive mol ratio 1:1.3	0.0222	0.256	169

市販尿素樹脂接着剤および当研究室製の低モル比尿素樹脂接着剤はそれぞれシアンカリ法で遊離ホルムアルデヒドを定量した。ホルマリン臭の大部分が遊離ホルムアルデヒドに起因するものとすれば、低モル比尿素樹脂は非常に有効なわけである。実験の結果放出量は格段に少なかった。また、嗅覚試験においても非常に弱く感じられた。

C フォルムアルデヒドの結合剤を添加した尿素樹脂接着剤による合板

i 接着剤：キゲタライム 104

ii 結合剤および添加量

a 尿素を接着剤に対し重量で 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 % 添加した。

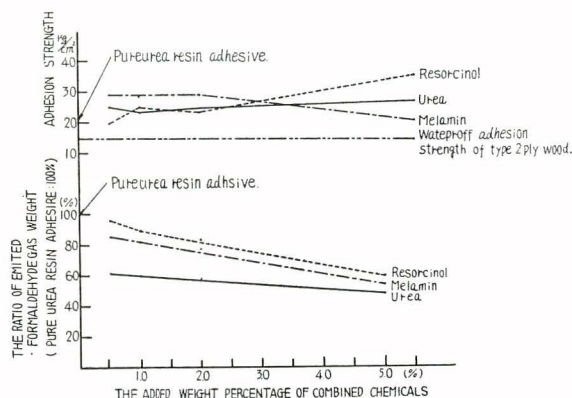
b レゾルシンを接着剤に対し a と等量添加した。

c メラミンを接着剤に対し a と等量添加した。

iii 合板製造条件

Bに同じ。

フォルムアルデヒドと結合する物質は多いが尿素樹脂接着剤の接着性能を低下することなく、接着作業を複雑化せずにしかも低廉な物質は多くはない。結合剤はいずれもフォルムアルデヒドと縮合する物質を選んだが、既製接着剤中の遊離ホルムアルデヒドに対し過剰に存在する場合に最も初期の付加反応により生ずる効果を求めようとしてそれぞれ前記の添加量によって実験を行つた。これらの測定結果を第3表および第1図に示した。



第1図 結合剤添加別放出ホルムアルデヒド量

Fig. 1. Emitted formaldehyde gas of plywood glued with various combined chemicals added urea resin adhesive

第3表 結合剤添加量別尿素樹脂接着剤による合板の放出ホルムアルデヒドと接着力
 Table 3. Emitted formaldehyde gas and adhesion strength of plywood glued with various combined chemical added urea resin adhesive

結合剤 Combined chemicals	結合剤添加量 The weight percentage of combined chemicals for adhesive	4時間の放出ホルムアルデヒド Emitted formaldehyde gas for 4 hrs	接着力 Adhesion strength
Non	0 %	0.4276 $\text{g}/900\text{cm}^2$	134 kg/in^2
Urea	0.5	0.2648	158
	1.0	0.2573	148
	2.0	0.2493	157
	5.0	0.1865	171
Resorcinol	0.5	0.4103	126
	1.0	0.3832	155
	2.0	0.3534	148
	5.0	0.2492	227
Melamin	0.5	0.3649	182
	1.0	0.2598	177
	2.0	0.3333	183
	5.0	0.2322	154

この結果よりみれば、ホルムアルデヒド放出量は結合剤の添加量が大なるほど減少しているが、あまり多量に添加することはホルムアルデヒドとの反応機構や反応速度の関係から低分子物を多く生成するため、高分子化縮合過程においてホルムアルデヒドを放出するおそれもあるので添加量は尿素樹脂接着剤中の遊離ホルムアルデヒドに対応する量ぐらいが適当と考える。特にメラミンは溶解度の点からも多すぎるのは、かえって接着力への悪影響も考えられる。

D 増量尿素樹脂接着剤による合板

i 接着剤

ユーロイド 120 (東洋高压製)

ii 増量剤および添加量

ユーロイド 120 100 部に対し、

- a ミルクカゼイン 22.2 部および 16.6 部、水 25.9 部および 33 部
- b 小麦粉 (日清製粉扇印) 26.6 部、水 39.9 部
- c 大豆粉 (東洋高压) 26.6 部、水 39.9 部
- d 血粉 (日本蛋白) 26.6 部、水 39.9 部
- e ゼラチン (オリエンタル工業) 18 部、水 0
- f 酢酸ヴァニル樹脂 (小西商店) 32 部

をそれぞれ添加した。

iii 合板製造条件

接着剤配合:

ユーロイド 120 60 部

増量グルー 40 部

20%塩化アンモン水溶液 3 部

塗付量 : 35g/尺²

樹種および構成 : カバ (スライズ) 0.9mm 厚 3 プライ

圧縮条件 : Bに同じ

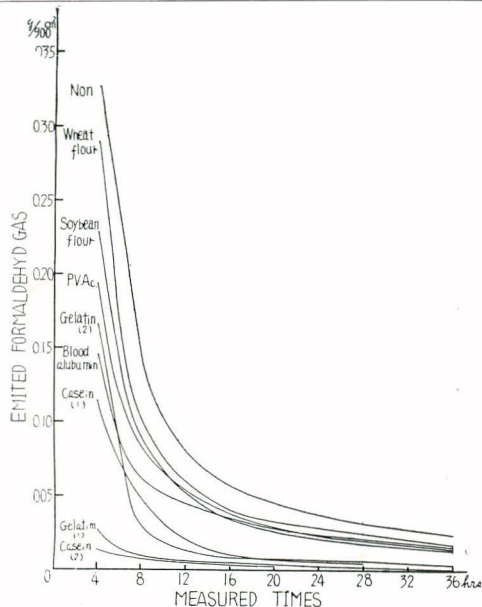
一般に尿素樹脂接着剤は種々の増量を行つて使用されているが、これらの増量剤とホルムアルデヒドの結合の関係を求めるために上記の配合を行つた。増量剤はおのおの別にグルーに調製したのち、尿素樹脂接着剤に配合した。

これらの測定結果を第4表および第2図に示す。

第4表 増量剤別尿素樹脂接着剤による合板の放出ホルムアルデヒドと接着力

Table 4. Emitted formaldehyde gas of plywood glued with various extenders added urea formaldehyde resin adhesive.

増 量 剤 Extender	増 量 割 合 Ratio of extending	4 時間の放出ホルムアルデヒド Emitted formaldehyde gas for 4 hrs	接 着 力 Adhesion strength
Non	0 %	0.3270 g/900cm ²	188 kg/in ²
Casein	16.6	0.1128	178
Casein	22.2	0.0144	205
Wheat flour	26.6	0.2919	157
Soybean flour	26.6	0.2296	157
Blood albumin	26.6	0.1451	157
Gelatin	18.0	0.0268	153
Gelatin	18.0	0.1660	175
Vinylacetate	32.0	0.1934	162



第2図 増量剤別放出ホルムアルデヒド量

Fig. 2 Emitted formaldehyde gas of plywood glued with various extenders added urea resin adhesive

尿素樹脂接着剤の増量剤で最も普通で使用されているものを大別すると澱粉質系のものと蛋白質系のものになる。植物性のものでは小麦粉と大豆粉がそれぞれの代表的なものである。ホルムアルデヒドは蛋白質と化学結合して不溶性物質を与えるので種々の動物性蛋白質についても尿素樹脂接着剤との混合を検討して測定した結果いずれも良好な結果を得た。酢酸ヴァイニルは遊離ホルムアルデヒドによるフォルマル化による効果を期待したが触媒の添加なくして反応させることはややむずかしいようである。しかし、これらを増量剤として使用する場合は、尿素樹脂接着剤の欠点である耐水性あるいは耐老化性をも向上しうること考えられる。

2. 結合剤添加尿素樹脂接着剤による合板のホルムアルデヒド放出量と時間の関係

- i 接着剤 キゲタライム 104
- ii 結合剤および添加量

結合剤は1の4)-cと同種類とし、添加量はキゲタライム 104 の遊離フォルムアルデヒドを定量してモル数に対応する量を算出して添加した。

- a 尿素を 1:2 モル比にて添加
- b レゾルシンを 1:3 モル比にて添加
- c メラミンを 1:6 モル比にて添加

iii 合板製造条件

1の4)-Cに同じ

iv 測定時間

4時間ごとに48時間測定

これらの測定結果は第3図のようになった。

尿素およびメラミンでは付加反応のために初期の放出量は少ないが、やはり高分子化の際の脱フォルマリンが多く、そのためにレゾルシン添加の場合よりもその減衰曲線は緩くなっている。合板への吸着フォルムアルデヒドの放出および接着剤中の低分子の脱フォルムアルはこの放出方法では10~12時間にほとんど行われるものであるが、これらの方法は合板に対して苛烈な試験であり、常態に放置された合板が必ずしもこれほど早くフォルムアルデヒドを放出するものではない。

3. 大気中へ放散するフォルムアルデヒドの測定

尿素樹脂接着剤および結合剤添加の尿素樹脂接着剤を用いた合板を減圧、加熱等の苛酷な条件によらず、普通の室内に使用されるに近い状態で揮散するフォルムアルデヒドを測定と嗅覚試験により求め結合剤添加尿素樹脂接着剤の効果を判断するため次のように実験を行つた。

1) フォルムアルデヒドを放出させた状態

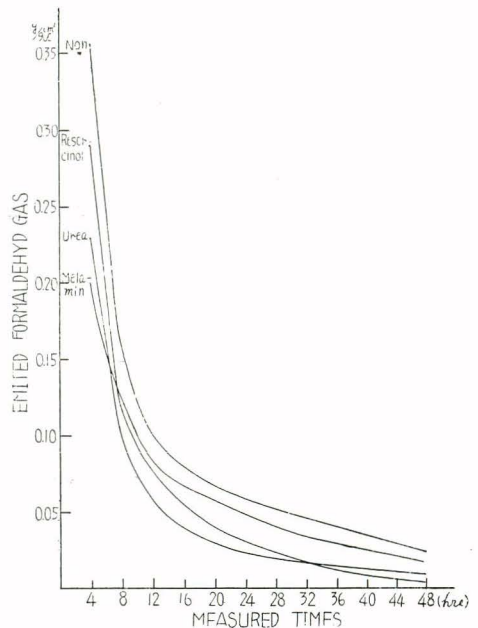
内容 0.1 m^3 の気密箱内に合板製造条件にしたがつて熱圧解板した $25 \times 25\text{ cm}$ の合板6枚ずつを直ちに静置して密閉し 30°C の恒温室に置く。

2) フォルムアルデヒド捕集方法

気密箱内の合板から放散したフォルムアルデヒドを含む空気 200 cc を第4図の器具を用いて 3 cc の蒸留水に通過させてフォルムアルデヒドを水に溶解する。

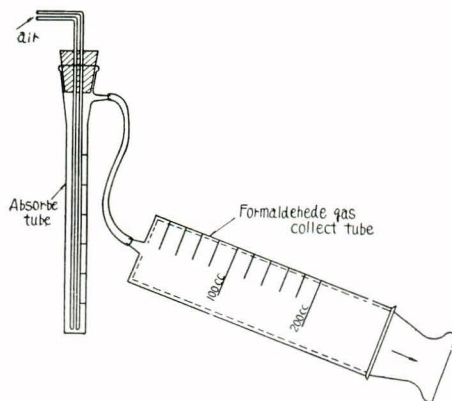
3) フォルムアルデヒド定量法

第4図の器具によつて捕集された 3 cc のフォルムアルデヒド水溶液に、フェニルヒドラチン塩酸塩溶液 (1 g/dl) 0.25 cc , フェロシアンカリ水溶液 (1 g/dl) 0.25 cc , 濃塩酸 1 cc を5分間隔に加えてるとフォルムアルデヒド含有量によつてそれぞれの濃度に呈色する。光電比色計を用いて透過率によりフォルムアルデヒド



第3図 結合剤添加別放出フォルムアルデヒド量

Fig. 3 Emitted formaldehyde gas of plywood glued with various combined chemicals added urea resin adhesive



第 4 図 フォルマリンガス捕集器具

Fig. 4. Formaldehyde gas collect and absorb vessel

を測定し空気中の含有量を求める。

4) 試料

i 接着剤

当研究室製 No. 1006, 遊離フォルムアルデヒド含有量 2.66%

ii 結合剤および添加量

尿素およびメラミンを実験 2 の添加量と等しく加えた。

iii 合板製造条件

実験 1 の 4)-C と同じ条件

これらの実験結果を第 5 表に示す。

結合剤として尿素を添加した場合は実験 2 におけると同様に製造初期はその効果をあらわしているが後期

第 5 表 添加結合剤別の尿素樹脂接着剤による合板の放出フォルムアルデヒド

Table 5. Emitted formaldehyde gas of plywood glued with various combined chemicals added urea formaldehyde resin adhesive

合板製造名の経過日数 Period after made this plywood	密 閉 状 態 Period in closed chamber	結 合 剤 Combined chemicals		
		無 添 加 Non	尿 素 urea	レゾルシノール Resorcinol
1 days	1 days 15°C	4.9 ppm	3.0 ppm	4.0 ppm
5 "	4 " 30°C	8.5	5.5	10.5
10 "	5 " 30°C	11.0	11.0	11.0
12 "	2 " 30°C	11.5	6.0	3.0

に至りレゾルシンの場合よりその減衰のおそくなる徴候があらわれている。このことは合板等長期に使用されるものについてはレゾルシン添加の方がその目的にかなうものであると考えられる。

4. 合板製造時のフォルムアルデヒドの挙動について

尿素樹脂接着剤による合板その他の改良木材の接着は一般に冷圧および熱圧によつて樹脂を硬化させるが、この際に接着剤から前述のようにかなりのフォルムアルデヒドを放出する。この放出量と合板のフォルムアルデヒド吸着の関係をj知るために次のような実験を行つた。

1) 試料

i 接着剤

当研究室製 No. 1006

ii 結合剤および添加量

実験 3 の 4) に同じ

iii 試料の調製

結合剤を添加した接着剤に 20% 塩化アンモン水溶液を 5 部加えて混合し、ガラス板の片面およびカバ単板にそれぞれ塗付量 40 g/尺² を塗付し、単板は直ちに 3 プライとする。

2) フォルムアルデヒド放出方法

1) の試料をナス型フラスコに入れ硝子管を付したゴム栓で密閉し硝子管にはピンチコックを付けておく、
15°C 2 時間静置、15°C 2 時間静置後 90°C 10 分加熱、および 15°C 24 時間のものについて測定する。

3) フォルムアルデヒド捕集方法

実験の 3 の 2) の方法による。

4) フォルムアルデヒド定量法

実験 3 の 3) の方法による。

この測定結果を第 6 表に示す。

第 6 表 添加結合剤別の放出フォルムアルデヒド

Table 6. Emitted formaldehyde gas of various combined chemicals added urea formaldehyde resin adhesive and plywood glued with this

結合剤 Combined chemicals 放出状態 Emitted condition	Non		Urea		Resorcinol	
	被接 着材 料 Spreaded on the glass sheet	Plywood	Spreaded on the glass sheet	Plywood	Spreaded on the glass sheet	Plywood
15°C 2hrs	mg/900 cm ² 3.6	mg/900cm ² 0.06	mg/900 cm ² 0.32	mg/900cm ² 0.08	mg/900 cm ² 1.4	mg/900cm ² 0.06
15°C 24hrs	5.1	0.17	7.6	0.15	8.4	0.07
15°C 2hrs and 90°C 10min.	7.9	1.4	4.7	1.25	3.0	1.0

ガラス面塗付の場合放出量は接着剤の硬化の際の放出フォルムアルデヒドの全量とすれば、単板の場合は同一条件を与えられているが、その放出量は非常に少量である。このことは硬化時の放出フォルムアルデヒドの大部分が木材に吸着されることを示していると思われる。

また、放出条件よりみれば尿素を添加した場合には 15°C、2 時間の場合は無添加の場合に比してはるかに少量であるにもかかわらず加熱したときには相当量を放出している。これは尿素とフォルムアルデヒドが付加反応を速やかにおこすが、加熱等の条件によりただちに縮合を開始することを示している。また一方、レゾルシンは冷時の付加反応はおそいが加熱によりフォルムアルデヒドとただちに結合することが明らかに認められる。

Ⅲ 結 言

以上の各実験の結果、合板のホルマリン臭を低下減少させるためには、次の処理をすることが適切であることが判明した。

1. 低モル比尿素樹脂接着剤は、遊離フォルムアルデヒドが少なく、また合板の放出フォルムアルデヒドが少ない。
2. フォルムアルデヒド結合剤添加の場合は、尿素は付加反応がはやいが後の縮合機構でフォルムアルデヒドを放出するため、レゾルシンノール添加に比較して後期の放出量の減衰はおそくなるが各結合剤はいずれも

放出フォルムアルデヒドの減少に寄与する。

3. 増量剤を添加する場合、ことに蛋白系の物質は蛋白質含有量の多いほど遊離フォルムアルデヒドと化学結合するため効果が大きい。
4. 接着時の放出フォルムアルデヒドは単板に相当量吸着されるから結合剤あるいは増量剤の添加は通常モル比の尿素樹脂接着剤には必要である。
5. 結合剤添加尿素樹脂接着剤による合板等を、常態で密閉した場合の放出フォルムアルデヒドは総量の5ppmを越えるが無添加の接着剤の合板に比較して減少がはやすい。
6. 合板製造後の乾燥および換気処理は、吸着フォルムアルデヒドの減少に必要である。

なお尿素樹脂接着剤で接着した合板のホルマリン臭は、尿素樹脂接着剤自体の老化機構と関係があるために、ホルマリン臭の減少はひいては耐老化性の向上になると考え、現在老化防止の問題と関連して研究を続行しつつある。

Studies on the plywood (Rep. No .7)

On the Formaldehyde Gas emitted at Curing and Using of Plywood glued with Ureaformaldehyde Resin Adhesive

Kunisuke HORIOKA and Mihoko NOGUCHI

(Résumé)

The most distinguishing properties of urea formaldehyde resin adhesive are good adhesion ability at normal stage and rapid curing. Therefore, this adhesive is being used for manufacturing plywood and other improved wood. It is made by the polymerization of urea and formaldehyde with catalysts obtained from various polymerized chemicals (such as mono-methylolurea, dimethylenurea, dimethlenurea and others) and free formaldehyde.

The plywood glued with this adhesive emits some formaldehyde gas that is contained in the veneer or glue lines. This drawback hinders the usage such as for machine cases, interior walls and furniture.

In order to reduce the emitted formaldehyde gas, the following treatments are effective.

- (1) Low mol ratio urea formaldehyde resin adhesive must be used (see Table 2).
- (2) The chemicals combined with the free formaldehyde must be added in the adhesive (see Table 3, Fig. 1, Table 5 and 6).
- (3) As the extender, the protein (soybean powder, blood albumin) must be used (see Table 4, Fig. 2).

The quantitative methods of emitted formaldehyde are shown in the following.

- (1) The plywood testpieces put in the claisen flask, at 35°C in 25mmHg low pressure.
- (2) The emitted formaldehyde gas soluble in water.
- (3) The quantitative analysis method of formaldehyde is potassium-cyanide method.