

尿素樹脂合板のホルムアルデヒド発生機作(1)

- 合板製造時に発生するホルムアルデヒドの影響 -

窪田 実 平田 三郎
高橋 弘行

1. はじめに

尿素樹脂接着剤は、尿素とホルムアルデヒドを原料として、アルカリ触媒下で得られるメチロール尿素的初期縮合物であり、通常、酸性触媒下で加熱硬化させ最終縮合物を形成させる。この尿素樹脂接着剤を用いた製品がホルムアルデヒドを発生する原因は、初期縮合物中に残存する未反応のホルムアルデヒドや硬化反応過程で生成されるホルムアルデヒドが合板材部に残存したり、最終縮合物である硬化物中のメチロール基、ジメチレンエーテル基、メチレン基などの置換基の加水分解による脱ホルムアルデヒドなどが考えられている¹⁾²⁾。

本試験は、これら接着剤中のホルムアルデヒドが熱圧過程を経て、合板表面から大気中に放出されるに至るまでの挙動を接着剤の組成や合板製造条件などと関連させながら定量的に把握することを目的とした。

本報告では、まず、尿素樹脂を加熱硬化する際にどの程度ホルムアルデヒドが発生するのか、また、発生したホルムアルデヒドが合板からのホルムアルデヒドの放散にどの程度関与するのかなどの点について検討した結果について述べる。

なお、本報告の一部は、第8回木材学会道支部大会において報告した。

2. 試験方法及び供試材

2.1 供試接着剤

供試した樹脂は、市販の未濃縮尿素樹脂接着剤(U)及び準無臭用尿素樹脂接着剤(U_L)で、試験にはこれらに尿素(試薬特級)、小麦粉(ホタル印、中央製粉KK)、塩安(試薬1級)などを添加して使用した。

第1表に供試樹脂の組成分析値を示す。ホルムアルデヒドの結合組成は、塩化アンモニウム法、ヨウ素法、アルカリ処理ヨウ素法、酸処理ヨウ素法、リン酸分解法によって求めた樹脂中のホルムアルデヒド量から算出した³⁾。なお、置換基はすべてホルムアルデヒド量に換算して表した。また、窒素含有量はケルダール法によって定量した。

全ホルムアルデヒド量と窒素含有量から尿素とホルムアルデヒドのモル比を計算すると、樹脂Uでは1:1.75、U_Lでは1:1.38である。

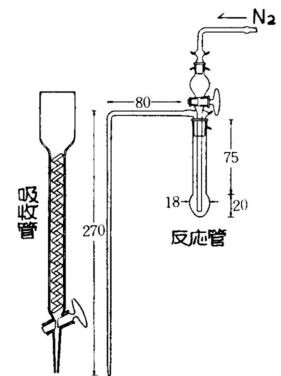
2.2 加熱硬化時に発生するホルムアルデヒドの定量法

樹脂の加熱硬化時に発生するホルムアルデヒドガスの捕集は第1図の装置によって行った。

試料60~70mgを反応管の低部壁面に出来るだけ薄

第1表 供試樹脂の組成 (mg/g)

樹脂	遊離ホルムアルデヒド	メチロール基	ジメチレンエーテル基	メトキシメチル基	メチレン基	全ホルムアルデヒド	窒素	揮発分(%)
U	8.8	106.8	9.8	16.2	94.6	236.2	125.6	45.8
U _L	2.1	59.9	13.4	37.5	96.8	209.7	141.9	46.7



第1図 加熱ガス発生装置

く付着させ、直ちに110 の油浴中に頸部まで浸漬する。80~100 に予備加熱した窒素ガスを通しながら20分間加熱、冷却後、さらに5分間冷窒素ガスで反応管を洗浄する。この間に発生するガスを吸収管に入れた純水20ccに捕集した。捕集水中のホルムアルデヒド量はホルムアルデヒドテストワコー（和光純薬K製）による比色法で定量した。

この方法によって既知濃度のホルムアルデヒド水溶液を試料として予備試験を行った結果、窒素ガス流量10ml/minで捕集率98.2%、30ml/minでは98.3%、60ml/minでは92.7%であったので、本試験では、窒素ガス流量を30ml/minとした。

2.3 単板層に残存するホルムアルデヒドの放出

0.6~3.8%濃度のホルムアルデヒド水溶液を中芯単板に30cm角当り片面8g、計16g塗布し、表裏単板を重ねて熱圧し、熱圧後の合板から放出されるホルムアルデヒドの全量を測定した。

放出量ほデシケーター法⁴⁾に準じ、31 で放出量が0（アセチルアセトン法で吸光度が0.05以下）になるまで24時間ごとに連続して測定、積算量をもって全放出量とした。

2.4 尿素樹脂合板からのホルムアルデヒドの放出

供試接着剤を用いて製造した合板について、2.3項と同様に31 デシケーター法によって全放出量を測定した。また、同一条件で製造した合板について常法どおり22 , デシケーター法による放散量も測定した。

上記試験に使用した単板は、いずれも中芯ラワン（厚さ2.4mm）、表裏単板シナ（0.9mm）で、含水率10~12%に調整したものである。

また、全放出量の測定に31 を用いたのは、積算値が22 で測定した値とほぼ等しく、かつ、放水量が0になるまでに要する日数が22 の約1/2と短かくてすむためである。

3. 結果及び考察

3.1 加熱硬化時に発生するホルムアルデヒド量

第2表に測定結果を示す。発生量は、配合剤を除いた樹脂1g当りのmg数である。

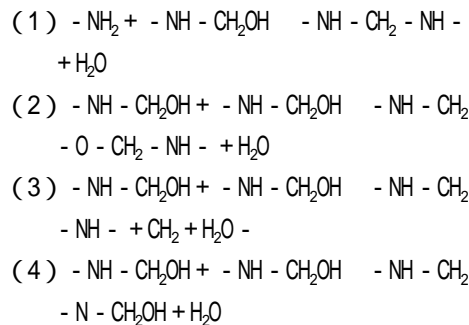
第2表 加熱硬化時に発生するホルムアルデヒド

樹脂	配合剤添加率		ホルムアルデヒド発生量 (mg/g)
	塩安 (部)	尿素 (部)	
U	0	0	8.75
U	1	0	3.47
U	1	5	1.81
U	1	10	1.50
U	1	20	0.70
U _L	0	0	1.32
U _L	1	0	0.72

塩安無添加の場合、樹脂_Lでは供試樹脂中の遊離ホルムアルデヒド量よりも若干低めの値を示したが、樹脂_Uでは等しい値を示す。また、塩安や尿素を配合すると発生量の低下することが認められる。

硬化剤として添加される塩安は、次式のように樹脂中の遊離ホルムアルデヒドと反応して塩酸とヘキサミンを生成する。従って塩安1gは0.84gのホルムアルデヒドを消費することとなり、理論的には樹脂_U100部に塩安1部を配合すれば遊離ホルムアルデヒドをほとんど消費することとなる。

尿素樹脂の硬化反応機構は、次式に示すように第1級あるいは第2級アミンの活性水素とメチロール基、あるいはメチロール基同志の脱水縮合反応が考えられている。これらの反応のうちホルムアルデヒドを発生するのは(3)式である。(2)式で生成されるジメチレンエーテル結合がメチレン化する際にもホルムアルデヒドを発生する。



吉見⁵⁾等の報告によれば、モノメチロール尿素は(1)式の反応が主体となって樹脂化し、ジメチロール尿素では(1),(3),(4)式が同時に起り、ジメチロール尿素とモノメチロール尿素の混合物では(1)式が主体で(3),(4)

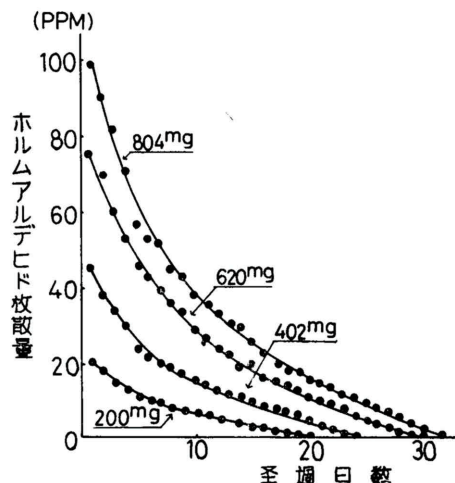
式の反応が僅かに付随して樹脂化すると述べており、実際の尿素樹脂においても、アミノ基とメチロール基の比率に応じて(1)式~(4)式の反応が同時に起って硬化するものと考えられる。しかし本試験に供試した樹脂Uの場合、ホルムアルデヒド発生量の実測値は3.47Mg/g(塩安1部添加)であり、(3)式による反応は僅かなものと考えられる。

また、尿素を配合したり、低モル比の樹脂では、メチロール基に対する第1級あるいは第2級アミン相当の活性水素の割合が多くなるので、さらに(3)式の起る確率は低くなるものと考えられる。

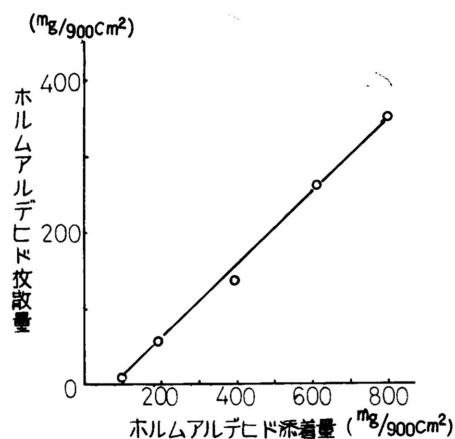
3.2 単板層に残存するホルムアルデヒド

第2図に、ホルムアルデヒドを30cm角当り200~800mg添着し、115℃、3分、10kg/cm²の条件で熱圧した合板のホルムアルデヒド放散量測定結果を示す。また、第3図に、ホルムアルデヒド添着量に対して第2図の結果から算出される全ホルムアルデヒド放散量をプロットして示す。

図から明らかなように、ホルムアルデヒド添着量が多くなるに従い熱圧後の合板材部に残留して放散されるホルムアルデヒド量の多くなることが認められる。最小二乗法によって添着量(x)に対する全放散量(y)の回帰式を求めると、 $y = 0.49x - 45$ となる。添着量が90mg/(30×30)cm²以下の場合、放散量は0となり、単板層に残存するホルムアルデヒドは合板か



第2図 ホルムアルデヒド水溶液を塗布した合板の放散経過



第3図 ホルムアルデヒド添着量と放散量の関係

らのホルムアルデヒドの放散に関与しない。このような関係は、単板樹種を変えた場合にも認められている⁶⁾。

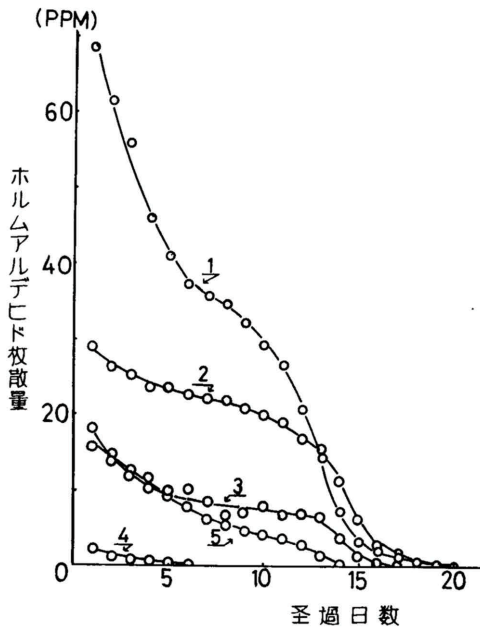
第4図は、供試樹脂100部に小麦粉20部、水20部、塩安1部及び第3表のように尿素を配合した糊液を用い、塗布量30g/(30×30)cm²、10kg/cm²、115℃、3分の条件で製造した合板のホルムアルデヒド放散量測定結果である。また、第3表には、第4図の結果から算出される全ホルムアルデヒド放散量並びに常法に従って22℃デシケーター法で測定した放散量を示す。

尿素樹脂合板の放散経過は、ホルムアルデヒド水溶液だけを塗布して熱圧した合板の放散経過(第2図)と異なり、変曲点を持つのが特徴的である。

また、第3表に示すように、常法のデシケーター法で求めた放散量の少ない合板ほど放散される全量も少ないことが認められる。デシケーター法による放散量1.2ppmの無臭相当の合板から放散される全量は、30cm角当り2.6mg、準無臭相当の合板では30mg、33.4ppmの合板では186mgのホルムアルデヒドが放散される。

第2表及び第3図の結果から各合板から放散されるホルムアルデヒドについて考察すれば次のようになる。

すなわち、各糊液を熱圧する際に発生するホルムアルデヒド量は、第2表の結果から、30cm角当り糊液



第4図 尿素樹脂合板の放散経過

第3表 尿素樹脂合板のホルムアルデヒド放散量

糊液 No.	樹脂	尿素配合率量 (部)	全ホルムアルデヒド放散量 (mg/900cm ²)	ホルムアルデヒド放散量 (デシケーター法, ppm)
1	U	0	186.0	33.4
2	U	5	115.0	22.0
3	U	10	53.2	8.5
4	U	20	2.6	1.2
5	UL	0	30.2	7.7

No.1では74mg, No.2では37mg, No.3では30mg, No.4では13mg, No.5では15mgとなる。これらの値はいずれも90mg以下なので、第3図に示したように、合板からの放散には関係しない発生量である。また、糊液No.1の場合、遊離ホルムアルデヒド(0.88%)が全部材部に吸着されたとしても、30cm角当り188.6mgであり、このうち熱圧後の合板に残留する量は第3図から47.4mgとなるので、遊離ホルムアルデヒドに由来するホルマリン放散量は全放散量186mgの約25%程度である。

以上の結果、本試験に供試した樹脂では、未反応遊離ホルムアルデヒドや硬化過程で発生するホルムアルデヒドが合板からの放散にほとんど関与せず、大部分が硬化物に起因するホルムアルデヒドによることが推

第4表 ホルムアルデヒドを添加した尿素樹脂合板のホルムアルデヒド放散量

糊液 No.	尿素配合率 (部)	ホルムアルデヒド添加量 (g/樹脂100g)	ホルムアルデヒド放散量 (デシケーター法) (ppm)
3	10	0.48	6.2
	10	0.85	7.3
	10	1.70	8.6
4	20	0.48	1.2
	20	0.85	1.2
	20	1.70	2.0

定される。このことは、次の試験結果からも裏づけられる。

第4表は、糊液No.3, 糊液No.4にそれぞれホルムアルデヒドを樹脂100g当り0.48~1.7g添加して製造した合板のホルムアルデヒド放散量測定結果である。製造条件は第4図の場合と同一である。

表から明らかなように、樹脂Uの遊離ホルムアルデヒド量より多い1.7g添加した場合にも合板からの放散量にほとんど影響しておらず、それぞれ糊液No.3 糊液No.4とほぼ等しい値を示す。従って、尿素を配合することによって放散量が低下するのは、遊離ホルムアルデヒド量を減らす効果よりも硬化物からのホルムアルデヒドの放散を低下させる効果によるものと考えられる。また、表には示さなかったが、尿素を20部配分してホルムアルデヒドを添加した合板の耐水強度は増加する傾向を示した。

4.まとめ

尿素樹脂合板のホルムアルデヒド発生機作を明らかにするため、市販の合板用尿素樹脂接着剤とシナ(表裏単板, 0.9mm厚), ラワン(中芯単板, 24mm厚)単板を供試材として、合板材部に吸着されて放散源となるホルムアルデヒドの挙動について検討した。

合板材部に残留するホルムアルデヒドは、接着剤を塗布して熱圧縮するまでの過程で材部に吸着される遊離ホルムアルデヒドに由来するのではないかと考えられる。そこで、まず樹脂を加熱硬化する際に発生するホルムアルデヒド量を定量した。供試樹脂では、遊離ホルムアルデヒドは硬化剤として添加する塩安によ

で消費され、110 で20分間加熱した場合の発生量は、遊離ホルムアルデヒド量より少なく、樹脂1g当り3.5mg程度であった。

次に、ホルムアルデヒド水溶液を接着剤の代りに塗布して熱圧（115 ，3分，10kg/cm²）した合板の放散量を測定した結果、30cm角当りのホルムアルデヒド添着量 x mgと全放散量 y mgの間に $y = 0.49x - 45$ の関係が認められた。この関係式から、増量率1.4倍、塗布量30gとして、硬化時に発生するホルムアルデヒドが合板材部に残留する量を算出すると、樹脂中の遊離ホルムアルデヒドが全部単板に吸着されたとしても30cm角当り47mgとなる。一方、供試樹脂で製造した合板の放散量の実測値は186mgであった。このことは、合板からの放散量のほとんど全部が硬化物に起因するものであることを示す。

また、製糊時に尿素を配合したり、F/Uのモル比を低めて合成した樹脂では、放散量が低下する。この場合、準無臭相当（5ppm）の合板では、30cm角当りの全放散量が約30mg、無臭相当（1ppm）の合板では2～3mgであることを認めた。

以上、本試験に供試した尿素樹脂程度の遊離ホルムアルデヒド量では、合板からの放散にほとんど関与し

ない事が認められた。しかし、遊離ホルムアルデヒドが合板材部に残留して放散される量は、単板構成や熱圧温度によって顕著に異なるので⁶⁾、条件によってはかなり影響する場合もある。更に、材部に残留したものの以外は、プレス時に大気中に放散され、作業環境を汚染することとなるので、未反応遊離ホルムアルデヒド量を出来るだけ少なくすることが望ましいのは当然である。

なお、硬化物の脱ホルムアルデヒドについては、次報において詳述する。

文 献

- 1) 田中淳郎；木材工業，26，253（1971）
- 2) 黄慶雲；接着協会誌，12，160（1976）
- 3) 神原周，藤原鎮男編；高分子分析ハンドブック，p.875，朝倉書店
- 4) 日本木材加工技術協会；木材工業，27，517（1972）
- 5) 吉見直喜ほか；工業化学雑誌，65，1131（1962）
- 6) 窪田実ほか；木材学会北海道支部講演集，第8号

- 林産化学部 化学利用科 -
（原稿受理 昭52.3.22）