

尿素処理による合板のホルマリン臭の減少

峯村 仲裁 井村 純夫
*平田 三郎 佐藤 光秋

1. はじめに

ユリア樹脂接着剤を使用して合板の製造を行う場合、そのホルマリン臭減少のための簡便な方法は、製糊時にホルムアルデヒド（以下Fと略）と反応性の高い薬剤を配合することである。この薬剤としては、価格、入手のし易さ、反応性などを総合的に判断して尿素が最適であることを報告した¹⁾。しかしながら、この方法では尿素添加量の増加に伴って接着強度が低下し、とくにF放散量を1ppm以下とするような添加量では、温冷水浸漬試験の規準値に達しない。そこで、この欠点を補うため接着強度の向上を目的とする補強剤の配合を検討した。

2. 実験方法

2.1 糊液粘度の測定

B型粘度計を使用し25℃で測定した。

2.2 糊液のゲル化時間の測定

膠化速度測定器（東洋理化学工業KK製）を使用し25℃で測定した。

2.3 合板製造条件

接着剤には市販の大日本インキ化学工業KK製のHD-1015（未濃縮型、固形分47%）を使用した。単板の構成はシナノキ-ラワン-シナノキ（0.9-2.4-0.9mm）とし、40×40cmの単板にスプレッターで糊液を塗布した。塗布量は900cm²当り接着剤の樹脂固形分で10g相当量とした。閉鎖推積時間は20分、冷圧は10kg/cm²で30分、熱圧は10kg/cm²、125℃で3分とした。

2.4 仮接着力の測定

冷圧縮の開圧後30分放置した試料について写真に示す試作試験機で測定した。測定はまず合板の表板に中心まで達する2cm四方の刻み目を入れた後、これに

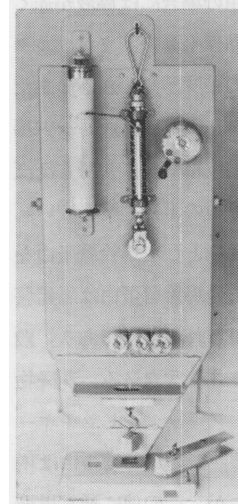


写真 仮接着力測定器

ばねはかりに接続した2cm角の木製ブロックを両面接着テープで貼り合わせる。ついでブロックを60cm/minの速度で真上に引張り上げ、はく離時の荷重を読みとって断面積4cm²で除し仮接着力の値を算出する。

2.5 接着強度の測定

日本農林規格の普通合板の温冷水浸漬試験（以下タイプと略）及び常態接着力試験（以下タイ

プと略）を適用した。

2.6 ホルムアルデヒド放散量の測定

熱圧後の合板を室温まで冷却しポリエチレン袋に入れて一晚放置し、日本木材加工技術協会の定めるデンシケータ法²⁾に従って測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 補強剤の選択

Fと反応性がありそれ自身の接着効果も期待できるものとして蛋白質に着目し、血粉、ミルクカゼイン、脱脂大豆粉、馬鈴薯蛋白について予備的な検討を行った。すなわちユリア樹脂接着剤100部に尿素粉末20部を添加溶解後、上記蛋白質を増量割として20部加え、水10部、塩安1部を配合して糊液を調製し、合板を製作して、F放散量、接着強度を測定した結果を第1表に示す。表から明らかなように脱脂大豆粉以外の糊液を使用した場合はいずれも目的とする無臭合板が得

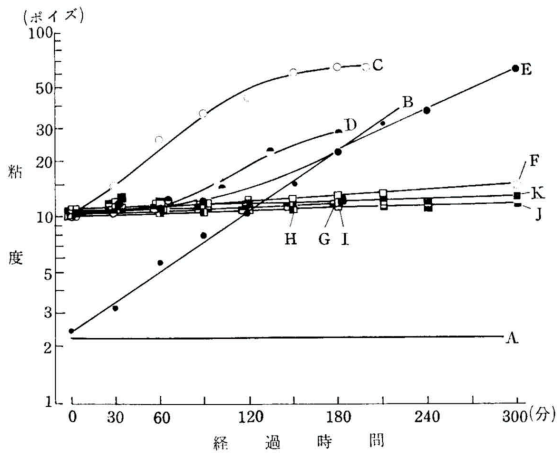
第1表 蛋白質系補強剤の選択

蛋白質	ホルムアルデヒド放散量(デシケーター法) ppm	タイプIの接着力 kg/cm ²	糊液の特徴
血粉	0.4	10.3	色,臭,高粘度
ミルクカゼイン	0.5	10.5	高粘度
脱脂大豆粉	0.8	7.2	アンモニア臭
馬鈴薯蛋白質	0.6	9.8	適度な粘性

られた。しかしながら血粉使用の場合には糊液が赤く着色し、特有の臭いを放ち、粘性も高い。またミルクカゼイン使用の場合にも糊液の粘度が高くなる。また血粉、ミルクカゼインともかなり価格が高い。一方馬鈴薯蛋白質を使用する場合は糊液粘度が小麦粉とほぼ同じである上、価格も脱脂大豆粉の半分程度と安い。そこで、これらのことから補強剤として馬鈴薯蛋白質を使用することとした。なお、この馬鈴薯蛋白質は馬鈴薯殿粉製造工程の副産物として得られるものであり、殿粉分離後のいも汁液に亜硫酸ガスを吹き込み、沈降物をフィルタープレスで濃縮し、フラッシュドライヤーで乾燥して製造したものである。この馬鈴薯蛋白質は増量剤の形で使用することとしたが、この他に通常現場で強度向上の目的で添加するメラミンについても試験の対象とした。メラミン粉末には充填剤としての効果が期待できないので、添加剤の形で使用することとした。なお、この時の増量剤には小麦粉を使用した。

3.2 糊液の特性

第1図に、メラミンを使用して第2表のような配合割合で調製した糊液の経時粘度変化をコントロールと



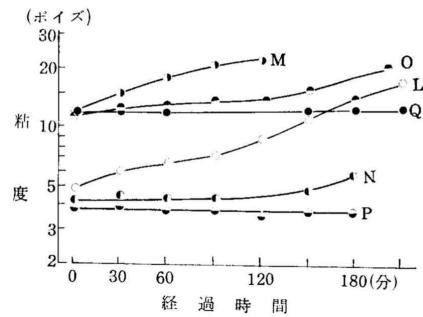
第1図 メラミン添加糊液の経時粘度変化

第2表 メラミン添加糊液の配合割合

糊液No.	配合割合										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
配合材料											
ユリア樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
尿素				10	20			10	10	20	20
メラミン						3	7	3	7	3	7
小麦粉			20	20	20	20	20	20	20	20	20
水			10	8	4	10	15	8	8	4	5
塩安	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

共に示した。配合時の粘度は塗布性を考慮し10ポイズとなるよう水の添加量で調整した。経時変化をみるとメラミン添加量の増大と共に粘度変化が小さくなり、糊液番号Fのようにわずか3部の添加で5時間後も配合直後とほぼ同じ粘度を有する。

一方第2図に、馬鈴薯蛋白質を使用し第3表のような配合割合で調製した糊液の経時粘度変化を示した。配



第2図 馬鈴薯蛋白質増量糊液の経時粘度変化

第3表 馬鈴薯蛋白質増量糊液の配合割合

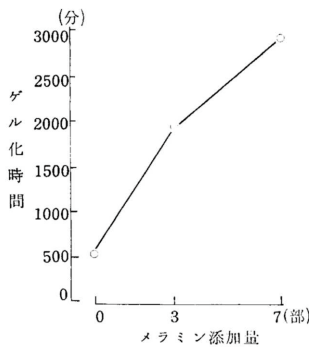
糊液No.	配合割合					
	L	M	N	O	P	Q
配合材料						
ユリア樹脂	100	100	100	100	100	100
尿素			10	10	20	20
馬鈴薯蛋白質	10	20	10	20	10	20
水		3		3		4
塩安	1	1	1	1	1	1

合時の粘度はメラミン添加の場合と同様10ポイズになるよう調整したが、馬鈴薯蛋白質10部配合の糊液では水を加えなくとも4ポイズ前後になった。経時変化をみると、尿素添加量の増大と共に粘度変化が小さくなる傾向が認められる。馬鈴薯蛋白質配合量10部と20部の配合系を比べると両者とも類似した変化を示し、尿素添加量が20部の場合、両者とも3時間後の粘度は配合時と同じ粘度となっ

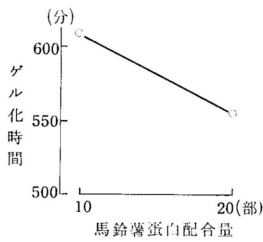
ている。

このように馬鈴薯蛋白とメラミンをそれぞれ糊液に配合した場合、粘度変化が殆んど認められないということは、これらの物質が硬化反応を進めるのに必要なホルムアルデヒドを補集してしまうためと考えられる。

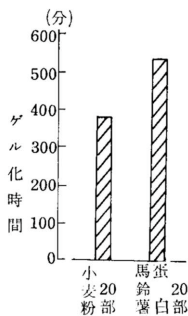
つきに、尿素を20部配合し、補強剤の量を変化させるときの糊液のゲル化時間を第3～4図に示した。メラミン添加の場合、添加量が増加すると共にゲル化時間が著しく長くなるのに対し、馬鈴薯蛋白使用の場合にはほとんど変化がなく、第5図からわかるように通



第3図 メラミン添加糊液のゲル化時間 (尿素添加量20部)



第4図 馬鈴薯蛋白増量糊液のゲル化時間 (尿素添加量20部)



第5図 小麦粉および馬鈴薯蛋白増量糊液のゲル化時間 (尿素添加量0)

常の小麦粉使用の場合に比べても若干ゲル化時間が長くなる程度である。

3.3 仮接着力

補強剤及び尿素の添加量を種々変化させた糊液を使用し合板を製造する時の、冷圧縮後の仮接着力と側面の付着率の測定結果を第6～7図に示した。第6図から明らかなように、メラミン添加糊液ではメラミン及

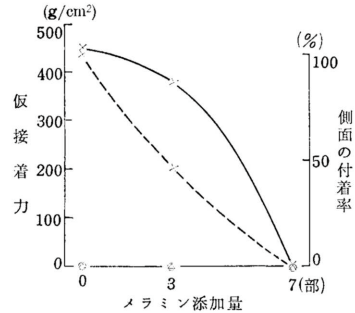
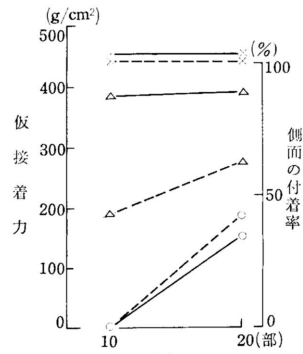


表6図 メラミン添加糊液の仮接着力および側面の付着率

× 尿素添加量 0部
 △ " 10部
 ○ " 20部
 — 仮接着力
 - - - 側面の付着率



第7図 馬鈴薯蛋白増量糊液の仮接着力および側面の付着率

び尿素の添加に伴い仮接着力が急激に低下し、メラミン添加量3部、尿素添加量10部の糊液では仮接着力が0となり側面も全面にわたって離れる。一方、馬鈴薯蛋白使用の場合には尿素添加量の増加と共に接着力の低下する傾向のあるものの、その度合はメラミン添加の場合より緩やかで、馬鈴薯蛋白配合量20部、尿素添加量20部の場合でも150g/cm²と通常的小麦粉使用の場合の35%近くあり、側面付着率も40%を示す。なお、馬鈴薯蛋白配合量の増大に伴って仮接着力は増

加する傾向があり、尿素添加量の多いほどその度合が顕著になる。

メラミン添加の場合に著しい仮接着力の低下がみられたので、仮接着力の向上を目的としてポリビニルアルコールの添加を検討した結果、ユリア樹脂100部に対し3~5部添加することで仮接着力 $300\text{g}/\text{cm}^2$ 、側面付着率100%のものが得られることがわかった。そこで以後のメラミン添加糊液の調製時にはこのポリビニルアルコールも配合した。なお、この程度のポリビニルアルコールを添加しても、配合時の糊液粘度がやや増加する程度で、経時粘度の変化やタイプ 接着力に対する障害は認められなかった。

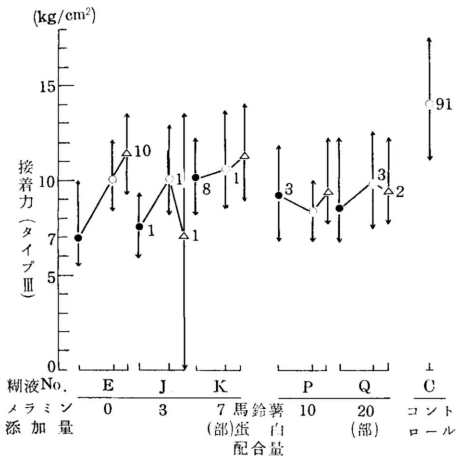
3.4 単板含水率と接着強度

含水率を0, 7, 13%に調整した単板を使用して合

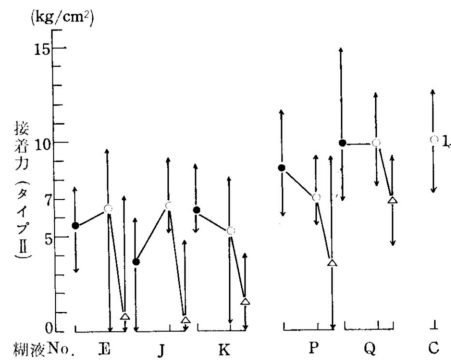
板を製造するときの、タイプ 及びタイプ の接着力を第8図及び第9図に示した。第8図にはタイプ の接着力を、第9図にはタイプ の接着力を補強剤の添加量別にコントロールと比較して示してある。この場合の尿素の添加量は20%とした。図から明らかなように含水率13%の単板を使用する場合は、低含水率の単板を使用する場合に比べ、タイプ では明瞭な傾向がでてないもののタイプ ではいずれの糊液とも大巾に低下している。ここには示さなかったが接着層の温度の測定結果で、含水率の高い単板を用いるほど温度の上昇が遅いことが明らかとなり、したがって樹脂の硬化もそれだけ不十分となるので、これが含水率13%の単板を使用した場合の強度の低い原因と考えられる。

3.5 単板含水率とホルムアルデヒド放散量の関係

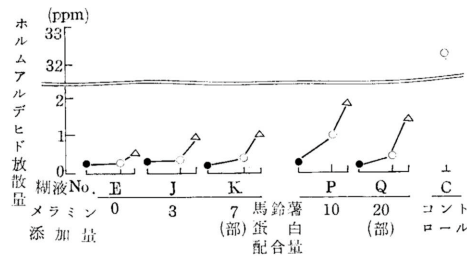
第10図に種々の含水率の単板を使用して製造した合板のF放散量を示した。含水率の高い単板を使用したものほどF放散量が高くなっているが、この原因は前項と同様硬化の不十分なためと思われる。なお測定前の合板の含水率は4~10%の範囲にあった。



第8図 単板含水率と常態接着力(タイプⅢ)との関係
● 単板含水率 0%
○ 〃 〃 7% } 第9・10図も同じ
△ 〃 〃 13% }
数字は木破率を示す。



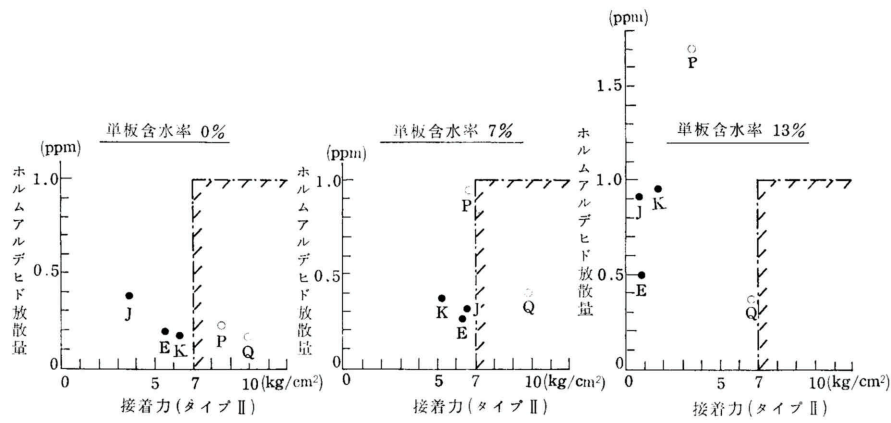
第9図 単板含水率と温冷水浸漬後の接着力(タイプⅡ)との関係



第10図 単板含水率とホルムアルデヒド放散量との関係

3.6 接着強度とホルムアルデヒド放散量との関係

タイプ の接着力とF放散量との関係を単板含水率別に第11図に示した。斜線で囲った部分は接着力が規格の規準値である $7\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上となりF放散量が1ppm以下となる範囲を示している。図から明らかなように、この範囲に入るのは馬鈴薯蛋白の糊液を使用して低含水率の単板で合板を製造する場合であり、メラミン添加糊液を使用する場合はこの範囲に入ってこな



第11図 温冷水浸漬後の接着力(タイプⅡ)とホルムアルデヒド放散量の関係
 馬鈴薯蛋白配合系 メラミン配合系
 記号は糊液No.

い。

馬鈴薯蛋白もメラミンもいずれもホルムアルデヒドと反応することは、経時粘度の測定結果から容易に推定できるが、メラミンの場合は低分子であるため、無臭合板の製造のような極端にホルムアルデヒドが少ない条件下ではメチロール化が十分進まず、網状構造の生成に寄与しないものと思われる。このことが、タイプⅡの接着力の低下、冷圧締後のはく離といった形となって現われると考えられる。

4. まとめ

ユリア樹脂接着剤を用いて無臭合板の製造を行おうとする場合、尿素を添加するのが最も簡便な方法であるが、接着力が大巾に低下する。この低下を防ぐ目的

で、補強剤としてメラミンと馬鈴薯蛋白の添加を検討した結果、糊液配合時にユリア樹脂100部に対し、馬鈴薯蛋白を20部配合し、尿素を20部添加して、含水率7%以下の単板で合板を製造すれば、タイプⅡの接着力の規準に合格し、F放散量が1ppm以下となる合板の得られることがわかった。

文献

- 1) 峯村伸哉ほか：本誌，1975年1月号，13頁
- 2) 日本木材加工技術協会：木材工業，27巻，517頁（1972）

- 木材部 接着科 -
 - 林産化学部 化学利用科 -
 (原稿受理50.8.15)