

薬剤処理による合板のホルマリン臭の減少

峯村 伸哉 平田 三郎*
高橋 弘行*

1. はじめに

食器戸棚のホルマリン臭がきっかけとなり、合板の無臭化が大きくクローズアップされてきている。無臭合板を製造するためにはホルムアルデヒド発生源である接着剤を非ホルマリン系のものに置き換えればよいのであるが、価格などまた難点がある。

本報ではこうした対策の一つとして、合板又は単板をホルムアルデヒドと反応性の高い薬剤で処理する方法について検討した結果について述べる。

2. 実験方法

合板製造条件；ユリア樹脂接着剤100部，小麦粉20部，20部，塩安1部で製糊し，塗布量を30g / (30 cm)²，冷圧を10kg / cm²で1時間，熱圧を10kg / cm²，115 で4分として製造した。ユリア樹脂接着剤には大日本インキ化学工業KK製のHD - 1015 (未濃縮型) とLF - 25 (準無臭用) を使用した。また単板の構成はシナーラワン - シナ (0.9 - 2.4 - 0.9mm) とした。

ホルムアルデヒド放散量の測定法；次の2つを使用。デシケータ法：日本木材加工技術協会の定める方法¹⁾。小型デシケータ法：11.5×7.0cmの小型デシケータに水40ccを入れた径8.5cmのシャーレを置き，この上に5×10cmの試料合板1枚をのせ22 で1晩放置し，水に吸収したホルムアルデヒド量をアセチルアセトン法で測定する。

薄層クロマトグラフ；吸着剤にシリカゲル (ヤマトリプレート)，展開剤にアセトン - クロロホルム - 28 % アンモニア = 30 : 20 : 1 (v/v)²⁾，発色剤にエールリッヒ試薬を使用した。

3. 実験結果と考察

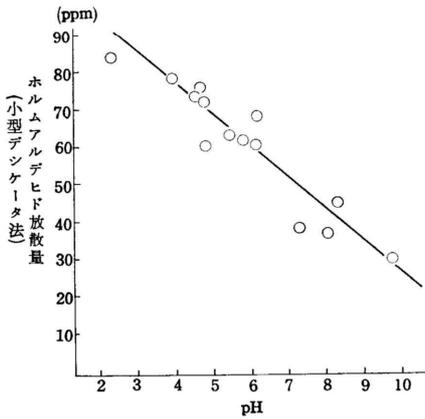
3.1 合板の薬剤処理

合板を各種薬剤の10%水溶液に1分間浸漬後，115 で5分間熱風乾燥し，重量で約1%の薬剤を添着させ小型デシケータ法でホルムアルデヒド放散量を測定した。その結果第1表に示すように重碳酸アンモン，亜硫酸アンモン，チオ硫酸アンモン，スルファミン酸アンモン，亜硫酸ソーダ，亜硫酸水素ナトリウム，ハイドロサルファイトナトリウム，メタ重亜硫酸ソーダ，亜硫酸カリ，メタ重亜硫酸カリ，尿素などに顕著な効果が認められた。

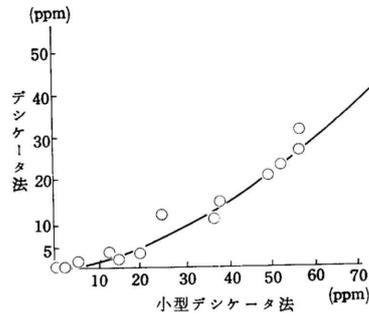
亜硫酸塩の効果はホルムアルデヒドのカルボニル基

第1表 薬剤処理合板のホルムアルデヒド放散量
(小型デシケータ法で測定。単位はppm.)

薬剤名	放散量	薬剤名	放散量
無処理	95.0	Na ₂ S ₂ O ₅	8.6
		Na ₂ S ₂ O ₇	76.2
NH ₄ H ₂ PO ₄	79.3	NaSCN	76.6
(NH ₄) ₂ HPO ₄	47.8	Na ₂ S	44.0
(NH ₄) ₃ PO ₄	30.8	NaSH	61.2
NH ₄ Cl	71.3	NaNO ₂	63.2
NH ₄ NO ₃	60.9	NaClO ₂	60.2
NH ₄ Br	78.8	CH ₃ COONa	74.8
(NH ₄) ₂ O · 5B ₂ O ₃	70.1	Na ₂ C ₂ O ₄	79.0
(NH ₄) ₂ CO ₃	38.5		
NH ₄ HCO ₃	8.0	K ₂ HPO ₄	82.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	64.0	KCl	99.1
NH ₄ HSO ₄	41.3	K ₂ CO ₃	69.7
(NH ₄) ₂ SO ₃	2.7	K ₂ SO ₃	5.5
NH ₄ HSO ₃	60.9	K ₂ S ₂ O ₅	14.6
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2.6		
NH ₄ SCN	57.0	MgCl ₂	31.9
NH ₄ H ₂ PO ₂	76.7	MgSO ₄	82.2
CH ₃ COONH ₄	43.0	Mg(NO ₃) ₂	82.1
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	63.8	Mg(CH ₃ COO) ₂	52.0
NH ₄ OSO ₂ NH ₂	16.2		
NH ₂ OH · HCl	86.0	ZnCl ₂	83.2
(NH ₄) ₂ MoO ₄	60.9	AlCl ₃	75.3
Na ₂ HPO ₄	79.8	CH ₃ COOH	77.5
NaCl	79.1	HOOC-COOH	78.1
Na ₂ CO ₃	56.2	(NH ₂) ₂ CO	22.3
Na ₂ SO ₃	2.9	(NH ₂) ₂ CS	54.3
NaHSO ₃	18.8	C ₆ H ₅ OH	89.0
Na ₂ S ₂ O ₃	32.1	C ₆ H ₄ (OH) ₂	67.9
Na ₂ S ₂ O ₄	20.2	C ₆ Cl ₅ OH	53.2



第1図 各種アンモニウム塩水溶液による合板処理の溶液のpHとホルムアルデヒド放散量の関係



第2図 小型デシケーター法と通常のデシケーター法との関係

と亜硫酸根が反応してビスルフィッド化合物を生成するためと思われ、アンモニウム塩については、ヘキサミンが生成するものと思われる。使用したアンモニウム塩についてその水溶液のpHと放散量の関係を見ても第1図のようになり、pHの高い溶液で処理した合板ほど放散量が少なくなる。これはヘキサミンの生成はpHの高いほど高収率に進むというPoileyの考え³⁾に一致する。第1図には亜硫酸根などさらに反応する基をもつアンモニウム塩の数値は除いてある。

測定に使用した小型デシケーター法と通常のデシケーター法との関係は第2表、第2図に示すとおりで、小型デシケーター法は試料合板に対する水の吸収面積比が大きいいため、通常のデシケーター法にくらべとくに低濃度域での検出感度が高い。取扱いも簡単なことから予備

第2表 小型デシケーター法と通常のデシケーター法の比較

試料	小型デシケーター法	デシケーター法
	5×10cm 1枚	5×15cm 10枚
デシケーターの大きさ 板の表面積	6	6
水の吸収面積 板の表面積	0.51	0.06
水の吸収面積比	9	1
ホルムアルデヒド 放散量 ppm.	10	1
	20	5

的な試験には十分役立つ方法であると思われる。

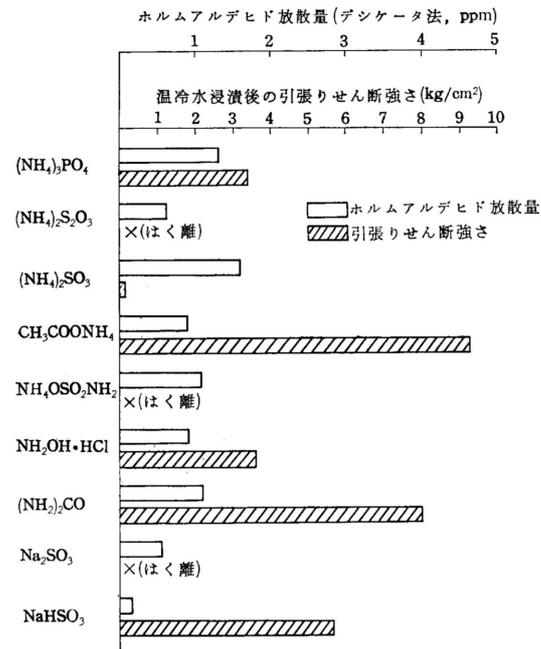
これらの合板の薬剤処理では、薬剤の種類によって処理工程での刺激性ガスの発生や処理後の材の変色といった現象がみられた。

3.2 単板の薬剤処理

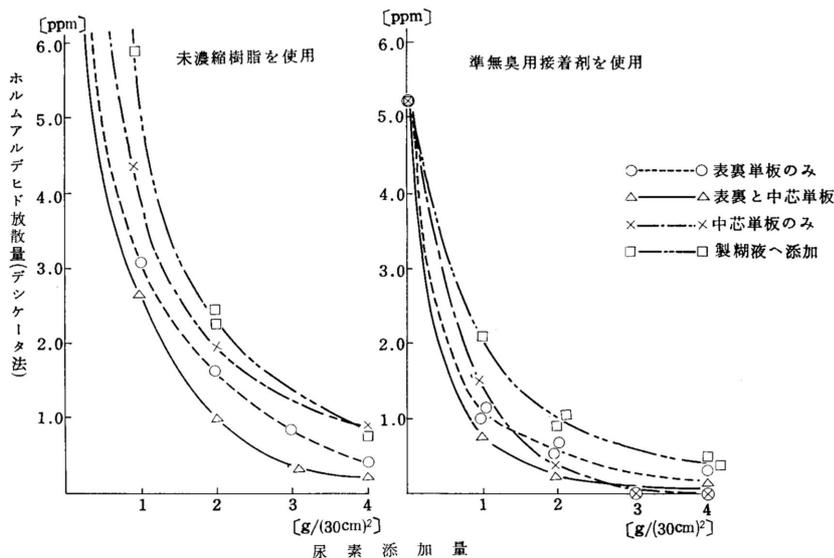
3.2.1 薬剤の選択 合板製造時にホルムアルデヒドを捕集する

目的で使用単板の薬剤による前処理の効果について検討した。

薬剤は前項の合板処理で効果の高かったものを中心に15種取り上げ、これらの5~20%水溶液に表裏単板を1分間浸漬した後、115℃で5分間熱風乾燥して含水率10%の単板を調製する。ついで未濃縮ユリア樹脂



第3図 各種薬剤による単板処理の効果



第4図 尿素添加量とホルムアルデヒド放出量の関係

を使用して合板を作製しホルムアルデヒド放出量とJAS 類による温冷水浸漬後の引張りせん断強さを測定した。

その結果、処理薬液の濃度が高いほどホルムアルデヒド放散抑制効果が高く、また薬剤の種類によって著しく効果の異なることがわかった。第3図は薬剤濃度20%処理で放散量が2ppm以下となったものを示している。図から明らかなように多くの場合薬剤処理によって合板の耐水接着力の低下がおり、はなはだしい場合は温水浸漬によってはく離した。結局、放散量が1ppm前後になり、接着強度が規格値の7kg/cm²以上となったのは酢酸アンモンと尿素による処理であった。

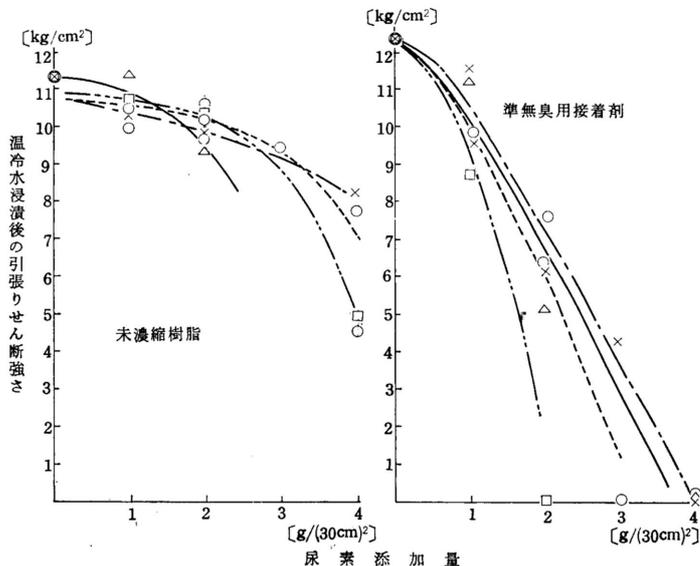
3.2.2 噴霧法による単板の尿素処理

単板を薬剤処理する場合、単板を薬液に浸漬する方法では仕上がった合板表面に薬剤が付着残存することとなり、汚染、変色の原因や塗装、オーバーレイなどの二次加工の障害となる可能性がある。そこでより実際

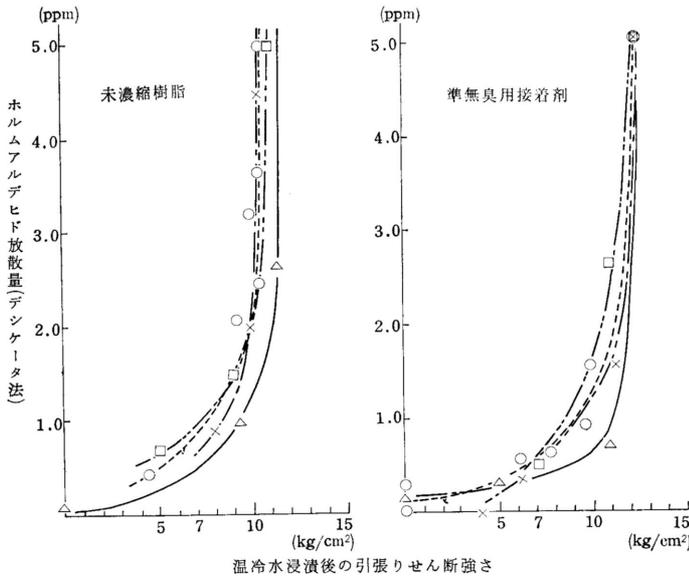
的な方法として、薬剤を表裏単板の接着層側又は中心単板の表面に添着することを考え、噴霧法と塗布法について予備的に検討した結果、前者の方が均一な添着が得られることがわかったので、この方法を使って添着量、添着場所、接着剤の種類を種々変えて実験を行

った。薬剤には、前項の試験結果をもとに価格、入手の容易さ、安定性などを考慮に入れ尿素を使用することとした。

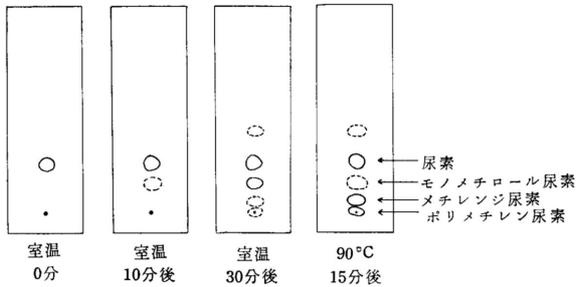
尿素添着量を30cm角合板当り1~4gとし、添着場所を表裏単板のみ、中心単板のみ、表裏と中心単板の3つにわけ、未濃縮と準無臭用の各接着剤で合板を作製するときのホルムアルデヒド放散量を第4図に示し



第5図 尿素添加量と接着強度との関係



第6図 ホルムアルデヒド放散量と接着強度の関係



尿素：ホルムアルデヒド=5：1（モル比）

第7図 尿素とホルムアルデヒドの反応生成物のTLC

た。図には比較のために尿素を単板添着せず糊液に配合して塗布した場合の数値についてものせた。図から明らかなように添着量が増すに従って放散量は減少する。未濃縮樹脂を使用した場合1gの添着で5ppm以下になり、4gで1ppm以下に減少する。準無臭用を使用した場合は2gの添着で1ppm以下になる。

第5図にはJAS 類による温冷水浸漬後の引張りせん断強さと添着量との関係を示した。図から明らかなように添着量と強度は負の相関にあり、強度低下の度合は準無臭用の方が大きい。

第6図には放散量と接着強度との関係を示した。放散量と耐水接着力は利害相反する関係にあり、放散量が2ppm程度まで減少すると強度低下が起り、1ppm以下になると急激に低下する。

以上の結果は、十分な接着力を保つだけの樹脂の硬化が進行するためには、ある程度のホルムアルデヒド

の存在が必要であることを示しており、尿素の添着のみで、接着強度を低下させずに放散量を5ppm以下のいわゆる準無臭の範囲に抑えることは可能だが、さらに1ppm以下の無臭にすることはきわめて困難であることを示している。

なお添着場所による放散量の差についてはあまり顕著ではないが、中心と表裏単板、表裏単板のみ、中心単板のみの順に効果が大きい。また尿素の添加法として単板噴霧と糊液配合とをくらべてみると大差はないようである。

3.2.3 ホルムアルデヒドと尿素の反応

過剰量の尿素をホルムアルデヒドに溶解し無触媒下に放置して反応生成物を薄層クロマトグラフで追跡した。その結果、第7図に示すように混合後すぐモノメチロール尿素が生成し時間の経過と共にメチレンジ尿素、ポリメチレン尿素に変化していくことがわかった。展開溶媒を変えてもジメチロール尿素に一致するスポットは得られなかった。尿素はアミンとして反応することも考えられるが、ここでは、そのような反応は生じていないと思われる。

4. まとめ

ユリア樹脂接着剤を使用した合板のホルムアルデヒド放散量を抑制する目的で、単板及び合板の各種薬剤による処理を検討した結果、接着強度、材質、二次加工の適用性など種々の面を考慮し、尿素水溶液を単板の接着面に噴霧処理する方法が良いと認められた。

ただ尿素はホルムアルデヒドときわめて反応しやすく、一方樹脂の硬化にはある程度のホルムアルデヒドが必要であることから、尿素処理のみで物性のすぐれた無臭合板を製造することはきわめて難しいことが明らかとなった。

本報文は第24回日本木材学会（昭和49年4月）で発表したものである。

文献

- 1) 日本木材加工技術協会：木材工業，27巻，p.517（1972）
- 2) 大熊誠一ほか：分析化学，22巻，p.1075（1973）
- 3) 井本稔ほか：“ホルムアルデヒド”（朝倉書店）p.351

- 接着科 化学利用科 -
（原稿受理 昭49.11.25）