

論文

ユリア樹脂接着剤の合成条件が合板のホルムアルデヒド放散と 接着強度に及ぼす影響

瓦田研介*¹⁾ 飯田孝彦*¹⁾ 島田勝廣*²⁾ 近江正陽*³⁾ 富永洋司*³⁾

Effects of synthesized conditions of urea resin on the formaldehyde emission
and the bond strength of plywood

Kensuke KAWARADA, Takahiko IIDA, Masahiro SHIMADA, Masaharu OHMI and Hiroshi
TOMINAGA

Abstract The mechanism of initial formaldehyde emission from plywood prepared with urea-formaldehyde resin adhesive synthesized under various conditions was investigated by chemical analysis of resin adhesive. Moreover, the relationship between synthesized conditions and bond strength properties of plywood were studied.

Within 500 hours after plywood preparation, the amount of formaldehyde emission decreased greatly over time, and there was a correlation between the coefficients of formaldehyde emission rate and the free formaldehyde in resin. Moreover, the relative intensity ratios of some chemical functional groups and bonds measured by means of ¹³C-NMR were linearly correlated with the coefficients of formaldehyde emission rate. Thus, within 500 hours after plywood preparation, it was clarified that the free formaldehyde in resin, and some chemical functional groups and bonds that could form formaldehyde in the curing reaction, principally influence formaldehyde emission from plywood. As the molar ratio of urea to formaldehyde decreased, bond strength in wet condition were decreased also.

Keyword Urea resin, Formaldehyde emission, Plywood, Bond strength, ¹³C-NMR analysis

1. はじめに

ホルムアルデヒド系樹脂接着剤やそれらを用いた木質材料から放散するホルムアルデヒドの人体に対する毒性に注目が集まり、その放散メカニズムの解明や低減化が精力的に取り組まれている。

ユリア樹脂液あるいはその硬化物の化学構造とホルムアルデヒド放散について、富田は¹³C-NMRによるユリア樹脂の化学構造解析を行い、ユリア(U)に対するホルムアルデヒド(F)のモル比(以下F/U)が小さいユリア樹脂を合成すれば樹脂液中の未反応ホルムアルデヒド(以下遊離ホルムアルデヒドと記す)の少ない樹脂が得られる

こと、また工業的には使用するユリアの一部を二次添加して使用し、低モル比とすることを報告している¹⁾。最近では塔村らが硬化ユリア樹脂の化学構造を¹³C CP/MAS NMR測定から解析し、F/U比が大きく硬化温度が低い樹脂はメチロール基やジメチレンエーテル結合など加水分解を受けやすい化学構造をより多く含んでおり、ホルムアルデヒド放散性が高いことを報告している²⁾。

一方、ユリア樹脂接着剤を用いた木質材料のホルムアルデヒド放散に関して、Fregらはユリア樹脂の化学構造とパーティクルボードのホルムアルデヒド放散性について検討し、パーティクルボードのホルムアルデヒド放散には主に2つの機構があることを示した³⁾。その一つは、接着剤中の遊離ホルムアルデヒドや硬化反応中に生じたホルムアルデヒドが、材料の表面に存在する場合はそのまま放散し、材料内部に存在する場合は木質エレメント

*¹⁾ 資源環境技術グループ

*²⁾ 労働経済局商工計画部計画課

*³⁾ 東京農工大学農学部

にいったん吸着し、時間経過とともに放散する機構である。もうひとつは硬化したUF樹脂接着剤が硬化触媒である塩化アンモニウムにより生じた酸で加水分解を受け、その際に生じたホルムアルデヒドが放散する場合である。現在では、製造直後における木質材料のホルムアルデヒド放散は、樹脂液中の遊離ホルムアルデヒドや硬化過程で発生したホルムアルデヒドであること、またその後の長期間に渡るホルムアルデヒド放散は硬化した樹脂の酸による加水分解により生じたホルムアルデヒドが主な原因と考えられている。

ところが、木質材料の製造直後の段階におけるホルムアルデヒド放散に関する詳細な検討や、接着耐久性との関連を調査した報告は少ない。そこで本研究では、一般に行われているユリアのいわゆる二次添加によりF/U比の異なるユリア樹脂を合成し、ユリア樹脂の化学構造とその合板の初期ホルムアルデヒド放散と接着耐久性について検討した。

2. 実験

2.1 ユリア-ホルムアルデヒド樹脂接着剤の合成

F/U=2.0の場合は、常法に準じてホルマリン（試薬特級、安定剤としてメタノールを5～10%含有）と尿素（試薬特級）の混液に28%アンモニア水を加えてpH8.6～8.8に調整し、80℃に保持して反応させた。樹脂のpHと白濁法から反応終点判定後炭酸ナトリウム10%水溶液を添加してpH7として反応を終了させた。F/U=1.8以下の場合、F/U=2.0として合成した樹脂液を70℃とし、炭酸ナトリウム10%水溶液によってpH8としてから、最終モル比が1.8, 1.6, 1.4, 1.2, 1.0となるように尿素を添加した（二次添加と記す）。70℃で1時間さらに反応させて合成を終了した。なお、ユリアを二次添加した場合、反応終了時にはpHが自然低下し、ほぼpH7であったので反応終了時にpHの調整は行わなかった。

樹脂液は、溶液¹³C-NMR分析に供し、またJIS K 6801¹⁹⁹⁵に準拠して不揮発分、水混和性、遊離ホルムアルデヒド、粘度、ゲル化時間を測定した。

2.2 合板の調製と一定温湿度下に静置した合板のホルムアルデヒド放散量測定

合成したUF樹脂接着剤を用いて黄ラワン（*Shorea philippinensis* Brandis）ロータリー単板（密度0.50g/cm³、接着時の含水率10%、厚さ1.6mm）の3プライ合板を製造した。糊液の調合割合は、ユリア樹脂100部、小麦粉10部、水15部、塩化アンモニウム（硬化剤）1部とした。一接着層当たり塗布量を200g/m²とし、熱圧温度115℃、圧縮圧力0.98MPa、圧縮時間5分の条件で約30×30cm²の合板を製造した。

製造後、室温で24時間養生を行い所定の形状（5×15cm、10枚）に切り出し、23±3℃、50±5%RHの恒温恒湿室内で直接風が当たらない場所に静置した。合板

のホルムアルデヒド放散量を一定時間ごとにデシケータ一法（アセチルアセトン法）⁴⁾で定量した。

2.3 合板の接着力試験

調製した合板の接着力を常法⁴⁾に準拠して、試験速度1mm/minで常態及び温冷水浸せき試験を行った。

2.4 ¹³C-NMR測定

¹³C-NMR測定は、合成したUF樹脂液をジメチルスルホキシド-*d*₆に溶解してEX400（日本電子社製）を用いて、パルス幅4.7マイクロ秒、パルス繰り返し時間3秒、共鳴振幅100MHzの条件で行った。シグナルの帰属と解析は文献を参考とした⁵⁾。

3. 結果及び考察

3.1 UF樹脂の性質

合成したUF樹脂の不揮発分、粘度、ゲル化時間、水混和性をTable1に、遊離ホルムアルデヒドとF/U比の関係をFig. 1に示す。F/U比が小さくなるとゲル化時間が長く（Table1）、また遊離ホルムアルデヒド量が減少していることがわかる（Fig. 1）。硬化剤に用いた塩化アンモニウムは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メチレンテトラミンを生じてUF樹脂の硬化を促進する⁶⁾。F/U比が小さいと遊離ホルムアルデヒド量も減少しているために、塩化アンモニウムとの反応によって発生する塩酸が少なくゲル化時間が長くなると考えられる。

Table 1 Properties of urea formaldehyde resin at 25°C

Molar ratio (formaldehyde/urea)	Solid content (%)	Viscosity (MPa·s)	Gel time (min.)	Miscibility with H ₂ O L ^a
1.0	52.9	72	210<	—
1.2	50.2	73	210<	—
1.4	50.3	84	210<	—
1.6	46.7	93	120<	—
1.8	45.4	113	39	—
2.0	45.8	165	17	4

^aL=ratio of water (ml) to weight of sample (g) before white precipitate becomes apparent.

合成したUF樹脂の¹³C-NMR分析による化学構造解析結果をTable 2に示す。各ピークの相対強度値はユリア残基に由来する160ppm付近の強度値の合計を基準に算出したものである。モル比と化学構造の関係について考察すると、F/U=2.0に対して二次添加を行ったF/U=1.8以下ではモル比の減少に伴い、全ホルムアルデヒドに対するメチロール基の比が大きくなっている（Table 2）。これは、過剰に存在するホルムアルデヒドがユリアの二次添加によりメチロール基という形で樹脂中に存在していることが推測され、二次添加したユリアが遊離ホルムアルデヒドの減少に寄与している。またF/U=1.8以上では160ppm付近の2, 3置換のユリアがほとんどを占めているが、モル比が低下すると2, 3置換のユリアが逆に減少し1置換や未反応ユリアの割合が増加する。さらにそれに対応してメチレン結合がモル比の低下とともに

Table 2 Solution ^{13}C -NMR spectroscopic intention ratios of various carbons to the total carbonyl carbon of Urea-Formaldehyde resin.

Name	Structure	ppm	Intention ratios					
			F/U molar ratios					
			2.0	1.8	1.6	1.4	1.2	1.0
Methylene								
	-NH-CH ₂ -NH-	46.9	0.20	0.14	0.07	0.03	0.05	0.08
	-N(CH ₂)-CH ₂ -N(CH ₂)	53.8	0.24	0.14	0.05	0.03	0.03	0.04
Methylol								
	-NH-CH ₂ OH	64.9	1.00	1.14	0.46	0.21	0.22	0.19
	-N(CH ₂ -)CH ₂ OH	71.4	0.30	0.13	0.03	0.03	0.02	0.03
Methyl ether								
	-NHCH ₂ OCH ₃	73.1	0.27	0.22	0.08	0.04	0.06	0.06
	-N(CH ₂ -)CH ₂ OCH ₃	79.6	0.11	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Dimethylene ether								
	-NHCH ₂ OCH ₂ -NH-	69.3	0.23	0.18	0.07	0.03	0.04	0.04
	-N(CH ₂ -)CH ₂ OCH ₂ NH-	75.6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Di, tri-sub Urea								
	-NHCONH-, =NCONH-	159.7	0.79	0.63	0.20	0.17	0.10	0.12
Mono-Sub Urea								
	-NHCONH ₂	160.8	0.21	0.37	0.54	0.37	0.32	0.29
Urea	NH ₂ CONH ₂	162.7	0.00	0.00	0.27	0.46	0.58	0.59
Total Carbonyl			1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Total Methylene			0.44	0.28	0.12	0.06	0.08	0.12
Total Methylol			1.30	1.27	0.49	0.24	0.24	0.22
Total Ether			0.23	0.18	0.07	0.03	0.04	0.04
methylol ratio ^a			0.34	0.63	0.69	0.74	0.70	0.68

^amethylol ratio: intention ratios of total methylol to whole formaldehyde in resin.

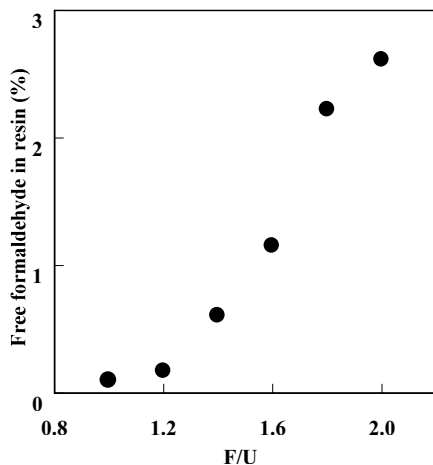


Fig. 1 Influence of molar ratio on free formaldehyde in resin.

少なくなっている。これは二次添加したユリアへのホルムアルデヒドの付加反応が、縮合反応よりも優勢であった結果と考えられる。一方樹脂中の未反応ユリアの存在は、硬化過程で発生するホルムアルデヒドを捕捉し、ホルムアルデヒド放散量低減に寄与することも考えられる。

3.2 ホルムアルデヒド放散量の経時変化

製造直後から一定の温湿度下 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, $50 \pm 5\% \text{RH}$) に保持した合板のホルムアルデヒド放散量の経時変化を調べた結果をFig. 3に示す。F/U比にかかわらず製造直後から約500時間までのあいだに放散量が急激に減少し、その後徐々に減っている。そこで、Fregら³⁾が提唱した接着剤中の遊離ホルムアルデヒドや樹脂の硬化反応中に生じたホルムアルデヒドが主要因と思われる

合板の初期放散段階を製造直後から500時間まで、次式を用いて解析した。

$$Y = -a \log t + b \quad (1)$$

ここでY: 製造直後からt時間後のアセチルアセトン法で測定したホルムアルデヒド放散量 (mg/l), t: 静置時間 (時間), a: ホルムアルデヒド放散速度係数, b: 製造直後の放散量。

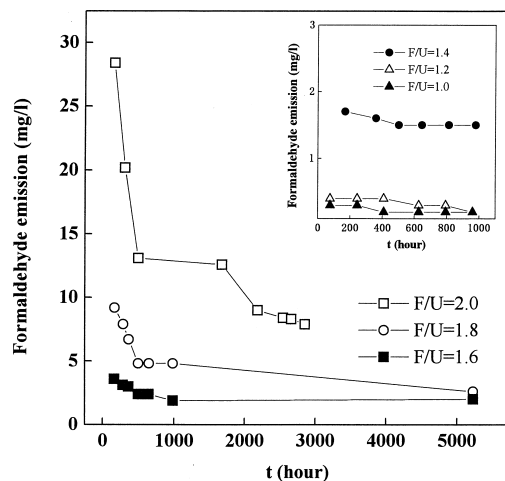


Fig. 3 Changes over time in formaldehyde emission from plywood.

その解析結果の一例をFig. 4に示す。F/U比が2.0, 1.8, 1.6, 1.4で、相関係数はそれぞれ0.99, 0.97, 0.97, 0.79であった。周囲の温湿度が一定の環境下での気体拡散では、ホルムアルデヒド濃度が無視できるほど小さい大気と、ホルムアルデヒドを含有する合板との間に濃度勾配が生じる。ここで、合板の表層部に吸着したホルムアル

デヒドや合板内部に含まれるホルムアルデヒドが多いほど、大気との濃度勾配は大きくなる。さらに、濃度勾配の大きさにしたがって放散速度が大きくなることも考えられる。そこで、ホルムアルデヒド放散速度係数 a と遊離ホルムアルデヒド量との関係をFig. 5に示す。遊離ホルムアルデヒド量が増加するほど放散速度が大きい。さらに、合板の製造後に放散するホルムアルデヒドには、上述の樹脂中の遊離ホルムアルデヒドに加えて、樹脂の硬化に伴ってメチロール基やジメチレンエーテル結合などから発生するホルムアルデヒドがある。そこで、ホルムアルデヒド放散速度係数と $^{13}\text{C-NMR}$ から求められた化学構造ごとの相対強度との相関性をTable 3に示す。UF樹脂の硬化過程でホルムアルデヒドを発生する可能性があるメチロール基やメチレンエーテル結合などは合板製造後から500時間までのホルムアルデヒド放散速度係数に対して大きな影響を与えていることがわかる。このことは、製造直後から500時間までは樹脂中に含まれ

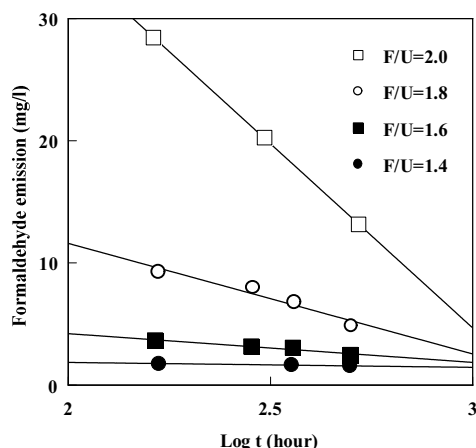


Fig. 4 Relationship between logarithm of time and formaldehyde emission within 500 hours after plywood preparation.

Table 3 Chemical structure correlation to coefficient of formaldehyde emission rate.

Chemical structure	Correlation for Coefficient of Formaldehyde Emission Rate (a)
Methylol	0.831*
Methyl ether	0.978**
Dimethylene ether	0.913*

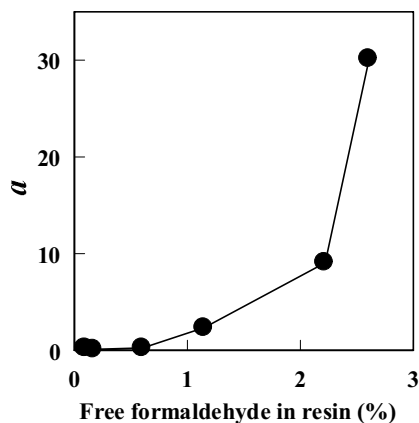


Fig. 5 Relationship between coefficient of formaldehyde emission rate (a) and free formaldehyde in resin.

ている遊離ホルムアルデヒドや硬化反応中に生じたホルムアルデヒドが、大気との濃度勾配に従って放散する機構が主な要因であることを示唆している。

3.3 合成条件と接着耐久性

接着剤のモル比が接着力に及ぼす影響をFig. 6に示す。常態接着力はF/U=1.6で最大を示し、モル比が小さくなるほど低下している。理論上はモル比が大きいほど、縮合度も高く樹脂の機械的強度も大きいことが知られているが⁷⁾、Table 1に示すようにモル比が大きいとゲル化時間がとても短い。このため、接着操作の際に欠膠などの接着不良を起こし、それが高モル比での接着力の低下につながったと思われる。また接着耐久性は温冷水浸せき試験 (Fig. 6のwet condition) で評価することが多い。F/U=2.2~1.6ではほぼ同じ傾向を示しているが、F/U=1.4以下では接着力が低下していき、F/U=1.0では接着できず、接着力や耐水性を向上させる適切な添加剤を使用する必要があることがわかった。

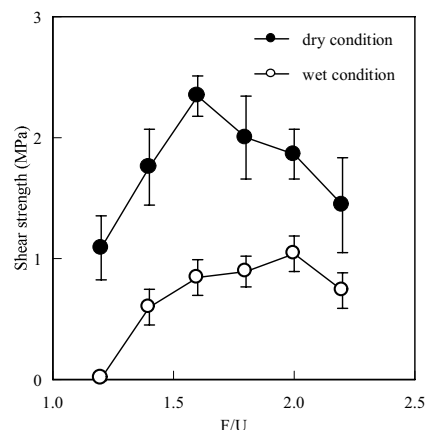


Fig. 6 Influence of molar ratio on shear strength of plywood.

謝辞

$^{13}\text{C-NMR}$ 測定に関して材料技術グループ有機材料研究室の金子真理奈氏、上野博志氏に謝意を表します。

参考文献

- 1) 富田文一郎：木材工業，35(5)，193-199 (1980).
 - 2) 塔村真一郎，井上明生，郭 莉：木材学会誌，44(6)，433-440 (1998).
 - 3) E. E. Freg, A. Pizzi, D. C. Levendis: J. Appl. Polym. Sci., 50, 907-915 (1993).
 - 4) 普通合板の日本農林規格 (1997).
 - 5) Bunichiro Tomita, Shiro Hatono: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edi. 16, 2509-2525 (1978).
 - 6) 富田文一郎，樋口光夫：木材の接着・接着剤，産調出版，102-123 (1996).
 - 7) J.M. Dinwodie: Holzforschung, 31, 50-55 (1977).
- (原稿受付 平成12年7月17日)