

## 論文

## エマルジョン型イソシアネートを用いたアミノ樹脂接着剤の改質

瓦田研介<sup>\*1)</sup> 飯田孝彦<sup>\*1)</sup> 大塚健治<sup>\*1)</sup> 長谷川良明<sup>\*1)</sup>

Modification of amino resin adhesives using emulsion-type isocyanate

Kensuke KAWARADA, Takahiko IIDA, Kenji OTSUKA and Akira HASEGAWA

**Abstract** In order to modify the bond properties of amino resin adhesives, especially urea-formaldehyde (UF) resin adhesive, an emulsion-type isocyanate compound (EMDI) was added to UF resin synthesized to a molar ratio of formaldehyde to urea which was 1.2 (F/U=1.2). Tensile shear strength tests concerning the plywood bonded with UF resin and/or EMDI were conducted. Moreover, mechanical properties and emission of carbonyl compounds of particleboard were estimated. The bond performance of the plywood was enhanced while increasing the EMDI in UF resin. The bond strength of plywood used in ammonium peroxodisulfate as a hardener was higher than that of the plywood used in ammonium chloride. The mechanical properties of particleboards were modified with an increase of EMDI in UF resin. The amount of formaldehyde emission from plywood and particleboard was satisfied the criteria stipulated in Japanese national standards.

**Keywords** Urea-formaldehyde resin, Emulsion-type isocyanate, Bond strength, Particleboard, Emission of carbonyl compounds

## 1. はじめに

合板やパーティクルボードなどの木質材料は、木造住宅の内装や構造用部材として使用されている。木質材料は、主にアミノ樹脂やフェノール樹脂などの熱硬化性樹脂接着剤を用いた熱圧縮加工によって製造される。近年、木質材料などから放散されるホルムアルデヒド（以下 FA とする）やアセトアルデヒド、揮発性有機化合物（VOC）などが人体に悪影響を及ぼすことが明らかとなり、法規制などの対策がとられている。たとえば、平成14年度に建築基準法が改正されて、FAを放散する建材の使用規制が導入された<sup>1)</sup>。また、厚生労働省により、室内空気汚染物質としてFAやトルエンなど13物質の室内濃度指針値が策定された<sup>2)</sup>。木質材料に使用する熱硬化性樹脂接着剤を取り巻く社会的環境がこのように大きく変化した現在、接着剤が放散する室内空気汚染物質の低減化を図ることが必要となってきた。アミノ樹脂接着剤では、合成する際に使用するFA量を減少させることで、硬化後のFA放散量の低減化を行ってきた<sup>3)</sup>。ところが、アミノ樹脂の中でも、ユリア-ホルムアルデヒド（UF）樹脂は、合成に使用したFAの量が減少すると、FA放散量は減少するが、耐水性などの接着耐久性が著しく低下することが判明している<sup>4)</sup>。

一方、イソシアネート化合物を接着剤として使用する場合は通常、アセトンやトルエンなどの有機溶剤に溶解して使用する。しかし、トルエンなどは室内空気汚染物質とされており、使用するのが難しい。そこで、環境負荷を考慮して、水に乳化させて使用するエマルジョン型のイソシアネートが開発された。

本研究では、UF樹脂に使用する硬化剤について検討すると共に、環境に与える負荷が小さいエマルジョン型イソシアネート（EMDI）をUF樹脂に添加して合板を調製し、室内空気汚染物質の低減化と耐水性の向上を図った。

また、単層パーティクルボードを調製し、EMDIの添加が、接着性能やFAなどのカルボニル化合物の放散性に及ぼす効果について調べた。

## 2. 実験方法

## 2.1 接着剤

既報<sup>4)</sup>と同様に、UF樹脂はFAとユリアのモル比F/U=1.2となるように合成した。すなわち、F/U=2.0として合成した後に、10%炭酸ナトリウム水溶液を加えてpH8として、F/U=1.2となるようにユリアを所定量添加して合成した。

エマルジョン型イソシアネートは、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを主成分とするコスモネート M-201W（三井武田ケミカル（株）製、NCO量30.5%）を用いた。

\*1) 資源環境科学グループ

## 2.2 合板の調製と評価方法

木材単板はイエローラワン (*Shorea sp.*, 密度  $0.5\text{g/cm}^3$ , 含水率 10%, 厚さ 1.6mm) を使用した。糊液の配合比率は, UF 樹脂 100 部に対して, 小麦粉 (赤花) を 10 部, EMDI を 10 部 (質量比) とした。UF 樹脂の硬化剤として塩化アンモニウム (AC) 及び過硫酸アンモニウム (AP) を 1 部添加した。1 接着層当たりの塗布量を  $200\text{g/m}^2$  として, ゴムローラーを用いて心単板に塗布した。単板を 3 層直交で積層し, 圧縮圧力  $0.98\text{MPa}$ , 圧縮温度  $140^\circ\text{C}$ , 圧縮時間 5 分の条件で, ホットプレスを用いて,  $30 \times 30\text{cm}$  の合板を調製した。合板の接着力及び FA 放散量は「合板の日本農林規格 (JAS)」<sup>5)</sup> に準拠して評価した。合板の接着力は, 引張りせん断試験から求めた。常態試験では, 試験片をそのまま, 温冷水浸せき試験では, 試験片を  $60^\circ\text{C}$  の温水中に 3 時間浸せき後, 常温の水中に浸せきさせぬれたままの状態で行った。引張りせん断試験には, 材料試験機 (Autograph AG-10TD, (株) 島津製作所製) を用いて, クロスヘッドスピードを  $1\text{mm/min}$  として試験を行った。

## 2.3 UF 樹脂の pH 及びゲル化時間測定

硬化剤を加えた後の UF 樹脂の pH の経時変化とゲル化時間を測定した。UF 樹脂 100 部に対して, AC の場合 1 部, AP の場合は 1, 0.5, 0.3 部添加して  $25^\circ\text{C}$  の恒温水槽中に設置して温度制御した。pH は pH 計を用いて測定した。また, ゲル化時間は JIS K 6807<sup>1999</sup> 「ホルムアルデヒド系樹脂木材用液状接着剤の一般試験方法」を参考にして行った。

## 2.4 パーティクルボードの調製と評価方法

建築廃材から製造したチップを原料とし, 目標密度を  $0.5\text{g/cm}^3$  と設定した。含脂率は, 原料チップの全乾質量に対して, UF 樹脂 10%, UF 樹脂 8%+EMDI2%, UF 樹脂 6%+EMDI4%とし, スプレーガンによりチップに塗布した。また, 硬化剤は AP を UF 樹脂 100 部に対してあらかじめ 0.3 部添加した。圧縮圧力  $1.96\text{MPa}$ , 圧縮温度  $150^\circ\text{C}$ , 圧縮時間 10 分の条件で  $30 \times 30 \times 1\text{cm}$  のパーティクルボードを調製した。パーティクルボードの評価は, JIS A 5908<sup>2003</sup> 「パーティクルボード」に準拠して, 曲げ強さ, はく離強さ, FA 放散量試験から判断した。

## 2.5 アセトアルデヒド放散速度測定

JIS A 1901<sup>2003</sup> 「建築材料の揮発性有機化合物 (VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定法-小型チャンパー法」に準拠して, 表 1 に示す条件でカルボニル化合物について放散速度を求めた。高速液体クロマトグラフは, Agilent1100 シリーズ (横河アナリティカルシステムズ (株) 製) を用いた。小形チャンパー (ADPAC System, (有) アドテック製) の試験条件は, 温度  $28 \pm 1^\circ\text{C}$ , 湿度  $50 \pm 5\% \text{RH}$ , 換気回数 0.5 回/時間, チャンパー容積 20L, 試料負荷率  $2.2\text{m}^2/\text{m}^3$  とした。

表 1 アセトアルデヒドの分析条件

捕集管	DNPH-Silica ショート (Waters製)
流量	167ml/min
吸引量	10L
HPLC (高速液体クロマトグラフ)	
カラム	Hypersil ODS
移動相	水 / アセトニトリル (グラジェント)
カラム温度	25
検出波長	360nm

## 3. 結果及び考察

### 3.1 EMDI 添加した UF 樹脂接着剤の性能

EMDI を添加した UF 樹脂を用いて調製した合板の接着耐久性について図 1 に示す。UF + AC の場合, 温冷水浸せき試験ではほとんど接着強さを示さず, 部分的にはく離する試験片もあった。これに EMDI を 10 部添加すると, 接着強さが向上した。一方, UF + AP では, UF + AC に比べて温冷水浸せき試験で引張りせん断強さが向上した。これに, EMDI を添加すると, 温冷水浸せき試験での引張りせん断強さは,  $0.83\text{MPa}$  となり JAS の普通合板 2 類の規格値 ( $0.7\text{MPa}$  以上)<sup>5)</sup> を満足した。これらの結果から, 硬化剤の種類によって, EMDI を添加した際の接着耐久性の向上効果に違いがあることが判明し, AC よりも AP のほうがより効果的であることがわかった。

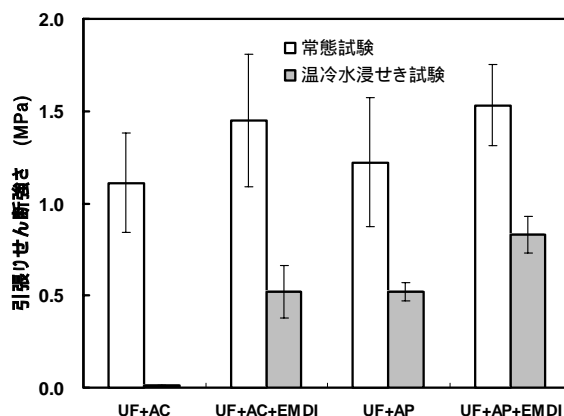


図 1 合板の接着耐久性

注 UF: ユリア樹脂, AC: 塩化アンモニウム, AP: 過硫酸アンモニウム, EMDI: エマルジョン型イソシアネート

### 3.2 硬化剤が UF 樹脂の硬化挙動に及ぼす影響

合板の接着力試験結果から, 硬化剤によって接着力に違いが生じることが判明した。そこで, 硬化剤が UF 樹脂の pH 変化に及ぼす影響について調べた結果を図 2 に示す。AC を 1 部加えた場合, pH は最初の 10 分間で若干低下したがその後はほぼ一定であった。AC を UF 樹脂に加えた場合の酸の発生機構は, UF 樹脂に含まれる遊離 FA と AC が反応して, へ

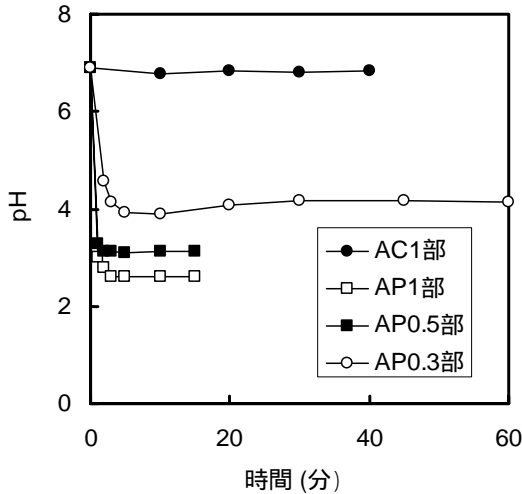


図2 硬化剤がUF樹脂のpH変化に及ぼす影響(25 )

キサメチレンテトラミンと塩酸を生じる経路1と、加熱で遊離塩酸を生成する経路2の二つがある。糊液のpHが低下すると、UF樹脂中のメチロール化したユリアは、縮合反応を起こし硬化する<sup>9)</sup>。ところが、既往の研究から、本研究で用いたF/U=1.2のUF樹脂には遊離FA量が少ないことが判明している<sup>4)</sup>。したがって、F/U=1.2のような遊離FA量の少ないUF樹脂では、ACの添加で経路1の反応が起こらずpH低下が少ないことがわかった。一方、APの場合、添加量の増加に伴いpHが低下した。APを1部加えるとUF樹脂のpHは急激に低下して、17分後にゲル化した。APを0.5部加えた場合には64分後にゲル化した。これらの結果から、APをUF樹脂に添加すると、樹脂のpHが低下して硬化を促進する効果が高いことが明らかとなった。また、APの添加量によってpHの低下挙動が異なるため、ポットライフ等を考慮した上で、適切な添加量を選択する必要があることがわかった。さらに、Pizziらは、UF樹脂と有機溶剤可溶性のポリメリックMDIと

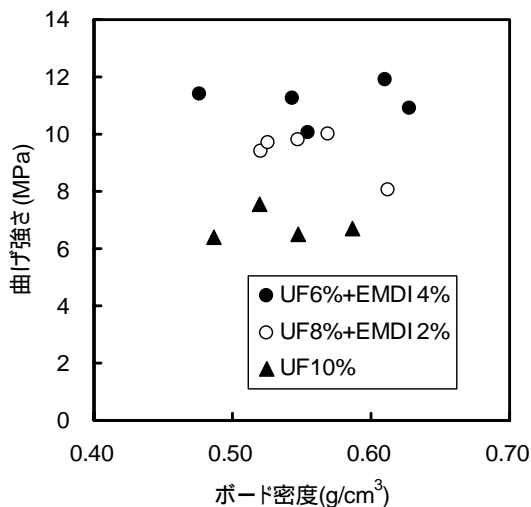


図3 パーティクルボードの曲げ強さ

の反応について研究し、酸性条件ではUF樹脂とMDIとの反応が促進されることを明らかにしている<sup>7)</sup>。したがって、本研究におけるAPによるpH低下は、UF樹脂の硬化促進に加えて、添加したEMDIとUF樹脂との反応にも影響を及ぼしていることが考えられる。

### 3.3 パーティクルボードの機械的強度特性

硬化剤としてAPを用いて調製したパーティクルボードの曲げ試験結果を図3に示す。UF樹脂10%にくらべて、EMDIの添加量が増加すると、曲げ強さも向上した。JIS A 5908<sup>2003</sup>「パーティクルボード」では、曲げ強さによる区分があり、8MPa以上の曲げ強さが必要である。したがって、EMDIを添加することにより、JIS規格を満足する性能を得られることがわかった。また、EMDIの添加量のはく離強さに及ぼす影響について調べた結果を図4に示す。はく離強さも曲げ強さと同様に、EMDIの添加量が増えると、はく離強さも向上することが判明した。

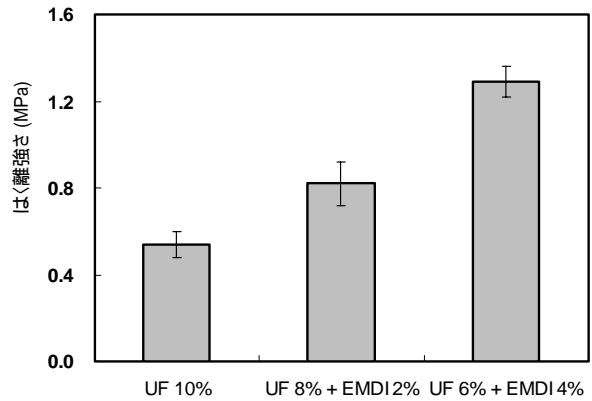


図4 パーティクルボードのはく離強さ

### 3.4 合板及びパーティクルボードのホルムアルデヒド放散性

デシケター法(アセチルアセトン法)によって測定した合板及びパーティクルボードのFA放散量を表2に示す。JIS及びJAS規格では、FA放散量試験は20℃の環境下に24時間置いた後の放散量を定量するが、夏季の室内温度を考慮して、

表2 合板とパーティクルボードのホルムアルデヒド放散量

材 料	接着剤の構成	ホルムアルデヒド放散量(mg/L)	
		測定温度20	測定温度30
合板	UF+AC	0.20	—
合板	UF+AC + EMDI	0.17	0.34
合板	UF+A.P	0.15	0.31
合板	UF+AP + EMDI	0.14	0.23
パーティクルボード	UF 10%	0.13	0.39
パーティクルボード	UF 8% + EMDI 2%	0.12	0.36
パーティクルボード	UF 6% + EMDI 4%	—	—

30 で測定した結果も表2にまとめた。合板を20 で測定した場合、UF+ACとUF+APでは、UF+APのほうがFA放散量は少ない。また、UF+AP+EMDIのときが最もFA放散量が少なくなったが、測定温度が20 の場合は、すべての材料で最も厳しいFA放散量区分<sup>5)</sup>であるF (0.3mg/L以下)を満足した。一方、測定温度30 では、測定温度20 の1.6~3.0倍に増加した。合板に比べてパーティクルボードのほうが温度変化に対して、FA放散量が増加する傾向を示した。

### 3.5 合板及びパーティクルボードのアセトアルデヒド放散速度

調製した合板及びパーティクルボードのアセトアルデヒド放散速度測定結果を図5に示す。UF+APの場合、試料を小形チャンパー内に設置してから1日目は、放散速度は大きいですが、7日目になると減少した。UF+AP+EMDIも同様に小形チャンパー内に設置してから時間が経過すると、放散速度は減少した。一方、パーティクルボードでは、1日目の放散速度に比べて、3日目に増加する傾向がある。

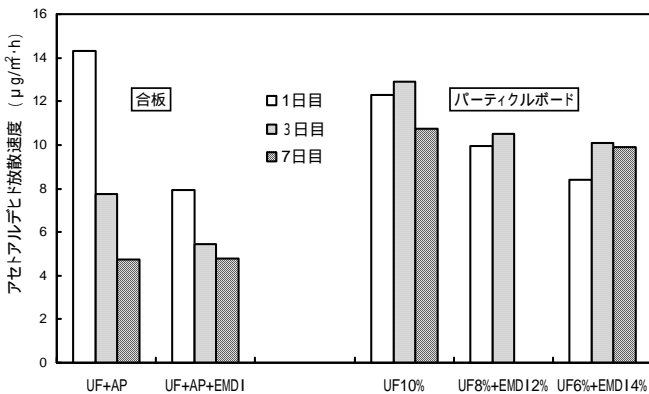


図5 合板及びパーティクルボードのアセトアルデヒド放散速度

JIS A 6921<sup>2001</sup>「壁紙」附属書2「室内空間モデルにおける気中濃度増分値の算出」では、小形チャンパー法で求めた室内空気汚染物質の放散速度を用いて、室内空間モデルにおける気中濃度増分値を、(1)式を用いて予測することができるとしている。

$$C = (EF_a \times A_R) / (n_R \times V_R) \quad (1)$$

ここで、 $C$ は、表面積 $A_R$ ( $m^2$ )の建築材料を用いたときの気中濃度増分値( $\mu g/m^3$ )、 $EF_a$ は放散速度( $\mu g/m^2 \cdot h$ )、 $n_R$ は室内空間モデル内の換気回数(0.5回/h)、 $V_R$ は室内空間モデルの体積( $m^3$ )をそれぞれ示す。

JIS A 6921<sup>2001</sup>では、モデル空間(壁 $24m^3$ 、床 $7m^3$ 、天井 $7m^3$ )が示されている。そこで、小形チャンパーで求めた7日目の放散速度(パーティクルボードUF8%+EMDI2%は3日目)と、合板及びパーティクルボードをこのモデル空間の壁材料として用いたと仮定し $C$ を算出した結果、合板の場合は13

$\mu g/m^3$ 、パーティクルボードの場合は、 $28 \sim 30 \mu g/m^3$ と予測された。これらの値は、厚生労働省が定めたアセトアルデヒドの室内濃度指針値 $48 \mu g/m^3$ (平成16年現在<sup>7)</sup>以下であり、アセトアルデヒドによる室内空気汚染の可能性が低いことが推測された。

### 4. まとめ

ホルムアルデヒド放散量を低減させたアミノ樹脂は接着耐久性に劣る場合があり、特にユリア-ホルムアルデヒド樹脂接着剤では耐水性が著しく低下する。そこで、最近開発されたエマルジョン型イソシアネートを添加してユリア樹脂の改質を試みた。また、硬化剤が接着強度に及ぼす影響についても調べた。その結果以下のことが判明した。

- (1)ホルムアルデヒド低含有ユリア樹脂( $F/U=1.2$ )にイソシアネートを添加すると、接着強度が向上した。
- (2)上記のユリア樹脂に過硫酸アンモニウムを加えた場合、塩化アンモニウムに比べて接着耐久性が向上した。また、イソシアネートを添加した樹脂でも同様に接着耐久性が向上した。過硫酸アンモニウムの添加は、ポットライフ等を考慮して、添加量を調整する必要がある。
- (3)パーティクルボードを調製して曲げ強さ及びはく離強さを調べた結果、EMDIを添加すると機械的強度が増加した。
- (4)今回調製した合板及びパーティクルボードのホルムアルデヒド放散量は少ないことがわかった。また、アセトアルデヒド放散速度を小形チャンパーから求め、モデル空間での濃度予測値を算出したところ、室内濃度指針値以下であることがわかった。

### 参考文献

- 1) 建築基準法, 改正平成14年7月12日法律85号(2002).
- 2) 厚生労働省:室内空気汚染に係るガイドラインについて - 室内濃度に関する指針値 -, (2002).
- 3) S. Tohmura, A. Inoue, S. H. Sahari: Journal of Wood Science, 47, 451-457(2001).
- 4) 瓦田研介, 飯田孝彦, 島田勝広, 近江正陽, 富永洋司: 東京都立産業技術研究所研究報告, 3, 87-90(2000).
- 5) 日本農林規格協会: 普通合板の日本農林規格, 平成15年2月27日農林水産省告示第233号(2003).
- 6) (社)日本木材加工技術協会編: 木材の接着・接着剤, 産調出版(1996).
- 7) C. Simon, B. George, A. Pizzi: Holzforschung, 56, 327-334(2002).

(原稿受付 平成16年8月5日)