

〔報告〕 木質材料に用いる接着剤からの有機酸とアンモニアの放散

古田鳴 智子*・呂 俊民・佐野 千絵・稲葉 政満**

1. はじめに

収蔵展示施設における展示ケースや収蔵ラックなどで用いる合板や集成材といった木質材料から放散する有機酸は、陶磁器の白粉化¹⁾や金属の腐食²⁾を引き起こすため、展示資料に対して有害であることが知られている。合板から放散する化学物質を測定するために放散試験を実施したところ、合板に使用されている接着剤種により有機酸である酢酸やギ酸の放散速度が異なった^{3,4)}。このことから、合板に用いられる木材からだけではなく、接着剤からも種々の化学物質の放散があることが示唆された。

合板や集成材は、木材と接着剤で構成されており、木材から有機酸の放散があることはよく知られている^{5,6)}。対して接着剤は、製造業者により構成成分やその配合比が異なり、接着剤や添加剤の安全データシート（SDS）記載の情報から全てを把握することが難しいため、放散する化学物質について予測が付きづらい材料と言える。

木質材料に用いられる接着剤は、ホルムアルデヒド系接着剤と非ホルムアルデヒド系接着剤に分類することができる。合板などに用いられるユリア樹脂接着剤やフェノール樹脂接着剤はホルムアルデヒド系接着剤となり、これはホルムアルデヒドとユリアやフェノールの縮合物である。その配合比は、一般的にホルムアルデヒドがユリアやフェノールに対してやや大きい⁷⁾。そのため、接着剤の生成時に反応に関与しなかった余剰のホルムアルデヒドが木質材料内部から表面へ時間をかけて移動し、空間へ放散される⁸⁾。ホルムアルデヒドの放散に伴い、ホルムアルデヒドの反応によるギ酸の生成が推測されるが、接着剤からのギ酸の放散に対する定量的な報告は少ない。非ホルムアルデヒド系接着剤では、水性高分子-イソシアネート系接着剤などが集成材に用いられている。水性高分子-イソシアネート系接着剤はホルムアルデヒドを含まないため、ホルムアルデヒドの放散はないと予測できるが、展示資料に有害な化学物質の放散に関しては明らかではない。

木質材料に用いる接着剤から展示資料に有害な化学物質の放散があるとすれば、その放散挙動を把握し、収蔵展示施設での使用に際して注意を払う必要がある。本研究は、木質材料からの展示資料に有害な化学物質である酢酸、ギ酸、そしてアンモニアの放散量低減を目的として、構成材料である接着剤からのこれら化学物質の放散について明らかにした。また、これら化学物質の放散における経時変化から、木質材料使用時における化学物質の影響について検討をおこなった。

2. 木質材料に用いる接着剤による放散試験

2-1. 試験方法

接着剤の放散試験における試料や試験の条件は、JIS A 1902-2:2015⁹⁾に準じた。ただし、こ

*日本学術振興会 特別研究員 PD **東京藝術大学 大学院美術研究科

の試験方法では「試験開始から3日目の値を放散速度として採用する」とあるが、木質材料に用いる接着剤は常温でも硬化し、硬化後には化学物質の放散は減少する、つまり塗布時が最も放散量が大きいと考えられた。木質材料製造時に接着剤から発生した化学物質は、木質材料自体へ吸着する可能性がある。こうして材内へ留まった化学物質は、時間をかけて材表面へ移動し空気中へ放散されるため、木質材料の使用時にも化学物質を放散する可能性を有している。そこで本試験では、接着剤試料作製後直後から試験を開始し、接着剤作製時より放散される化学物質とその放散量について確認することとした。空気の捕集方法は小型チャンバー法³⁾を用い、空気捕集前の清浄空気との置換の時間は取らず、試料をチャンバーに設置後すぐに空気捕集を開始した。また、試験開始初期には試料からの化学物質の放散量が大きいと想定されたため、1回の捕集時間を2時間とし、試験開始から8時間まで連続して4回の空気捕集をおこなった。その後は24、30、72時間後に2時間の空気捕集をおこなった。なお、試験は各試料からの化学物質が検出されなくなった段階で終了とした。

試料を塗布したガラス板は、試験期間中は恒温槽内(23°C, 50%rh 設定)のチャンバーに設置した。空気捕集時以外は、チャンバー内に清浄空気を流速1.0 L/minで流し、チャンバー出口側から恒温槽外へ排出した。試験装置は、チャンバー開口部を上部にし、開口部はアクリル板にゴムパッキンをかませて締め具でふさいだ(図1)。

試験で得た捕集液は、イオンクロマトグラフ(DIONEX ICS-5000)にて定性および定量分析をおこなった。対象化学物質は酢酸、ギ酸、アンモニアとした。分析条件を表1に示す。

捕集液内の化学物質濃度は、吸引空気量で除して空気中の化学物質濃度に換算し、式1を用いて化学物質放散速度とした。試験前に空のチャンバーを測定し、得られた化学物質濃度をバックグラウンド濃度として用いた。

$$EF = (C - C_0) \frac{Q}{S} \quad (\text{式1})$$

ここで、 EF : 化学物質放散速度 ($\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$)、 C : 化学物質濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 C_0 : バックグラウンド濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 S : 試料表面積 (m^2)、 Q : チャンバーへの供給清浄空気流量 (m^3/h)。

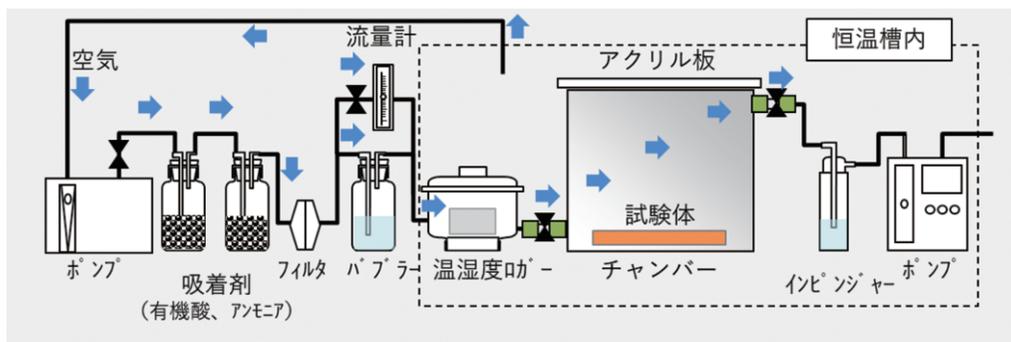


図1 放散試験装置

表1 イオンクロマトグラフ分析条件

	anion	cation
分離カラム	IonPac [®] AS20 (4 mm×250 mm)	IonPac [®] CS12A (4 mm×250 mm)
カラム温度	30°C	
溶離液	水酸化カリウム	メタンスルホン酸
グラジエント	0.005 mol/L (0-5.0 min) 0.005-0.030 mol/L (5.0-15 min) 0.030-0.040 mol/L (15-23 min)	0.020 mol/L
サプレッサー	ASRS [®]	CSRS [®]
流量	1.0 mL/min	
試料導入量	25 μ L	
検出器	電気伝導度検出器	

2-2. 試料

試料とした接着剤は、フェノール樹脂接着剤は異なる製造会社によるものを2種(以下, PF1, PF2とする), メラミン・ユリア共縮合樹脂接着剤(以下, MUF とする), ユリア樹脂接着剤(以下, UF とする), 非ホルムアルデヒド系接着剤である水性高分子-イソシアネート系接着剤(以下, API とする), それぞれ1種を用意した。全ての接着剤試料は, 実際の合板や集成材に用いられている製品である。MUF においては, 主剤のみの試料(以下, MUF 主剤とする)による試験をおこない, 硬化剤や添加剤による化学物質放散への影響を確認した。試料は1種の接着剤に対して2点作製し, 試験に供した。試料とした主剤と硬化剤, および添加剤の重量配合比を表2に示す。硬化剤などその配合比は提供元の処方に従った。主剤と硬化剤などは配合比にあわせて必要量を測りとり, 攪拌器で10分程度攪拌後, ガラス板0.0225 m²(0.150 m×0.150 m)に6.8 g (300±15 g/m²)となるように塗布した(試料負荷率:0.6 m²/m³)。塗布後は, すみやかに試験装置のチャンバー内に設置した。なお, 試験終了後の試料は, すべて表面が硬化していることを確認した。

表2 試料の重量配合比

主剤、硬化剤、添加剤	フェノール樹脂 (PF1)	フェノール樹脂 (PF2)	メラミン・ユリア樹脂 (MUF)	メラミン・ユリア樹脂主剤 (MUF 主剤)	ユリア樹脂 (UF)	イソシアネート系 (API)
主剤 (各樹脂)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
小麦粉	12.5	9.0	18.8	—	20.0	—
塩化アンモニウム	—	—	0.8	—	1.0	—
尿素	—	—	6.0	—	—	—
炭酸ナトリウム	4.5	—	—	—	—	—
炭酸カルシウム	15.6	19.6	—	—	—	—
炭酸水素ナトリウム	—	2.9	—	—	—	—
タンニン	2.0	—	—	—	—	—
水	10.0	8.6	8.0	—	15.0	—
イソシアネート化合物	—	—	—	—	—	15.0

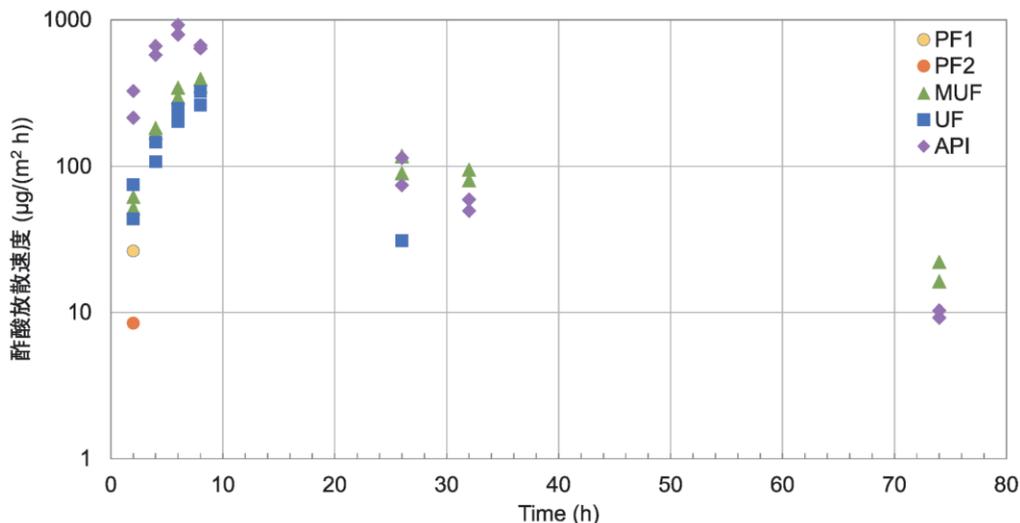


図2 接着剤からの酢酸放散速度
 ※ MUF 主剤は2時間後より不検出のため、表記していない。

3. 結果と考察

3-1. 接着剤からの酢酸の放散

フェノール樹脂接着剤である PF1, PF2は、試験開始直後の2時間後には酢酸の放散を確認したが、4時間後には酢酸濃度がバックグラウンド濃度を下回ったため、不検出とした(図2)。メラミン・ユリア共縮合樹脂接着剤の MUF は、酢酸放散速度が時間とともに上昇し、8時間後の395 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ を最大値として26時間後から放散速度は減少したが、74時間後まで検出された。ユリア樹脂接着剤の UF では、MUF と同様に酢酸放散速度は8時間後の324 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ を最大として26時間後からは減少し、32時間後では不検出となった。MUF の主剤のみである MUF 主剤では、2時間後から酢酸は不検出であった。水性高分子-イソシアネート系接着剤である API は、6時間後に酢酸放散速度が最大で922 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ となり、他の試料と比較して非常に大きい値を示した。8時間後から API の酢酸放散速度は減少したが、74時間後まで放散を確認した。

MUF と UF において酢酸が生成される機構は明確ではないが、MUF 主剤では酢酸が不検出であったことを踏まえると、酢酸は硬化剤などの添加により硬化の過程で遊離した成分から生成していると考えられる。API からの酢酸の生成は、API の SDS 記載の構成成分では詳細な情報がなく発生メカニズムが不明であったが、一般的に水性高分子-イソシアネート系接着剤の主剤である有機高分子化合物には、ポリビニルアルコールと酢酸ビニル系やエチレン酢酸ビニル系の水性高分子エマルジョンが用いられるため¹⁰⁾、これらから酢酸が遊離したと考えられる。

3-2. 接着剤からのギ酸の放散

PF1, PF2ともに2時間後にギ酸を確認したが、PF1は8時間後、PF2では6時間後に不検出となった(図3)。MUF と UF からは、26時間後まで時間の経過とともに大きくなるギ酸を確認した。とくに UF からのギ酸の放散速度は、26時間後には最大で167 $\mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ となった。

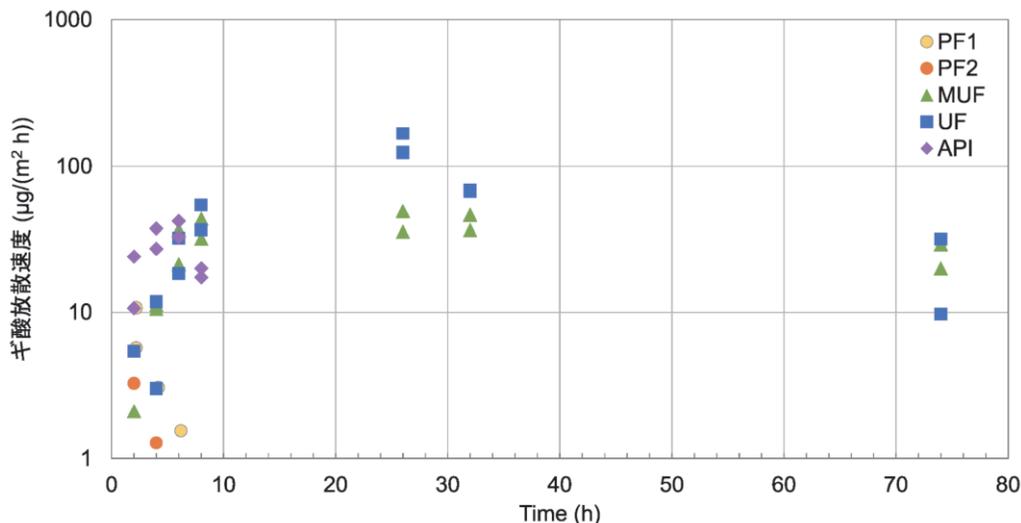


図3 接着剤からのギ酸放散速度
 ※ MUF 主剤は2時間後より不検出のため、表記していない。

MUF と UF からは、74時間後までギ酸を検出した。MUF 主剤では、2時間後からギ酸は不検出であった。API では、6時間後には MUF や UF と同程度のギ酸の放散速度を示したが、8時間後には酢酸と同様に放散速度が減少を始め、26時間後には不検出となった。

ギ酸は、ホルムアルデヒドの酸化により生成する。また、ホルムアルデヒドは接着剤生成時のアルカリ性水溶液条件下の反応においてもギ酸の生成が報告されており(式2)^{11,12,13)}、これらの反応により生成したギ酸が接着剤試料から放散したと考えられる。試料におけるギ酸放散量の違いは、PF1, PF2と MUF や UF では、ギ酸の生成要因であるホルムアルデヒドの配合比が異なっていた可能性がある。各試料のホルムアルデヒド配合比は明確でないが、ホルムアルデヒドの割合が大きいくほど、反応に使用されず遊離するホルムアルデヒドも多くなるため、ギ酸の生成に影響を及ぼすと考えられる。非ホルムアルデヒド系接着剤である水性高分子-イソシアネート系接着剤からのギ酸の生成要因は不明である。PF1, PF2と API では、26時間後までにはギ酸が不検出となり、これらの試料ではギ酸の放散が短期的であることを確認した。



3-3. 接着剤からのアンモニアの放散

PF1では8時間後まで、PF2では26時間後まで $1 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 以上のアンモニアを確認した(図4)。MUF は、2時間後に1試料で $2342 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ と非常に大きいアンモニア放散速度を示したが、4時間後から減少し74時間後には1試料が $3 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 、1試料では不検出となった。UF では、アンモニア放散速度が4時間後の $1025 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ を最大として、74時間後には平均 $17 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ となった。MUF 主剤は、2時間後からアンモニアは不検出であった。API は試験開始時からアンモニアの放散が小さく、26時間後には1試料で $3 \mu\text{g}/(\text{m}^2\text{h})$ 、1試料で不検出となった。

MUF と UF にみられたアンモニアの非常に大きい放散は、硬化剤である塩化アンモニウム

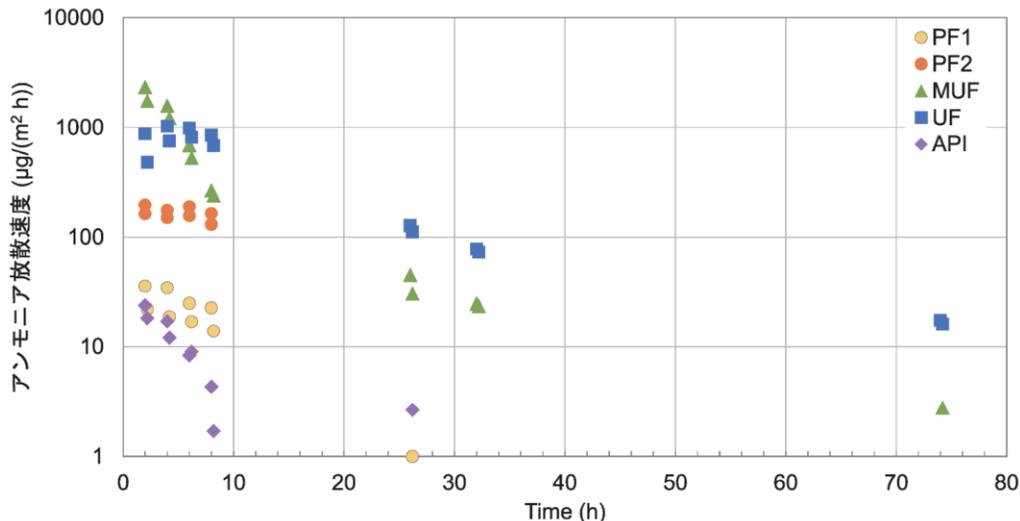


図4 接着剤からのアンモニア放散速度
 ※ MUF 主剤は2時間後より不検出のため、表記していない。

の分解によると考えられる(式3)。MUFは試料作製時に添加剤として尿素を加えているため、UFよりアンモニア放散量が大きくなった。APIでは、他の試料よりも早い段階でアンモニア放散速度の減少が始まった。この傾向は酢酸、ギ酸でも見られ、水性高分子-イソシアネート系接着剤の乾燥時間が他の試料よりも短いためと考えられる。PF1、PF2とAPIでは、26時間後までにほとんどの試料でアンモニアが不検出となり、ギ酸と同様にこれらの試料ではアンモニアの放散が短期的であることがわかった。



3-4. 木質材料使用時における接着剤からの有機酸やアンモニアの影響

本研究で用いた接着剤は、硬化時の反応により有機酸やアンモニアを放散するが、硬化反応終了後は放散が小さくなるため、木質材料から放散するそれら化学物質の主たる放散源とはなりにくい。しかし、硬化時に発生した化学物質は、接着剤や木材内へ吸着し残留する可能性が大きい。また、ホルムアルデヒド系接着剤は、含有するホルムアルデヒドがギ酸の放散に影響を及ぼす。ユリア樹脂接着剤においては、硬化後も加水分解によりホルムアルデヒドを放散することが確認されており¹⁴⁾、その反応物としてギ酸を生じることが推測できる。これらの点から、有機酸やアンモニアの放散が大きい接着剤、そしてホルムアルデヒド含有量が大きい接着剤を用いた木質材料は、製造時だけではなく使用時にも、接着剤を由来としたそれら化学物質の放散が生じる危険性を有していると言える。

4. まとめ

本研究は、木質材料から放散される展示資料に対して有害である有機酸やアンモニアの放散量の低減を最終的な目的としている。その基礎的な情報として、木質材料の構成材料である接着剤における、それら化学物質の放散について明らかにした。

本試験で用いたフェノール樹脂接着剤からは、酢酸、ギ酸、アンモニアは不検出、あるいは接着剤作製直後からの数時間における放散であった。メラミン・ユリア共縮合樹脂接着剤、ユリア樹脂接着剤は、ギ酸と非常に大きいアンモニアの放散を確認した。水性高分子-イソシアネート系接着剤からは、他の試料とした接着剤よりも大きい酢酸の放散、そしてギ酸の放散も確認した。

接着剤から放散した有機酸やアンモニアは、接着剤や木材内へ残留し、木質材料使用時にも放散する可能性がある。こうした危険性を回避し、有機酸やアンモニアの放散量を低減するためには、それら化学物質の放散が小さい接着剤、本研究においてはフェノール樹脂接着剤、を用いた木質材料の製作、選定が必要である。ただし、接着剤は最初に述べたように、製造業者によって構成成分や配合が異なるため、使用する木質材料の安全性を確認するためにも、可能な限り使用前に放散する化学物質の測定を促すものである。

5. 謝辞

本研究の実施にあたり、北海道立総合研究機構 森林研究本部林産試験場 鈴木昌樹氏および平林靖氏、株式会社岡村製作所 林良典氏に試料をご提供いただきました。本研究は、JSPS 科研費（特別研究員奨励費 JP16J05622）の助成によるものです。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Tennent, Norman H., Baird, Thomas.: The deterioration of Mollusca collections: identification of shell efflorescence. *Studies in Conservation*. 30(2), 73-85 (1985)
- 2) Grzywacz, Cecily M.: The effects of gaseous pollutants on objects. *Monitoring for Gaseous Pollutants in Museum Environments*. Getty Publications, 11-14 (2006)
- 3) 古田嶋智子、呂俊民、佐野千絵：展示収蔵環境で用いられる内装材料の放散ガス試験法、*保存科学*、51、271-279 (2011)
- 4) 古田嶋智子、呂俊民、林良典、佐野千絵：展示収蔵施設に用いられる木質材料の放散ガス試験、*保存科学*、52、197-205 (2012)
- 5) たとえば、Arni, P. C., Cochrane, G. C., Gray, J. D.: The emission of corrosive vapours by wood. II. The analysis of the vapours emitted by certain freshly felled hardwoods and softwoods by gas chromatography and spectrophotometry. *Journal of Applied Chemistry*. 15(10), 463-468 (1965)
- 6) たとえば、Risholm-Sundman, M., Lundgren, M., Vestin, E., Herder, P.: Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood. *Holz als Roh-und Werkstoff*. 56(2), 125-129 (1998)
- 7) 作野友康、高谷政広、梅村研二、藤井一郎：木材接着の科学、海青社、48-52 (2010)
- 8) 室内環境学会編：室内環境学概論、東京電機大学出版局、24 (2010)
- 9) JIS A 1902-2：2015 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量測定におけるサンプル採取、試験片作製及び試験条件—第2部：接着剤
- 10) 藤井一郎：水性高分子-イソシアネート系接着剤、*日本接着学会誌*、40(7)、309-313 (2004)
- 11) 塔村真一郎：木材用フェノール樹脂接着剤、ネットワークポリマー、31(5)、240-247 (2010)
- 12) 塔村真一郎：ホルムアルデヒド系接着剤の化学構造、*木材工業*、65(8)、344-349 (2010)

- 13) 野口美保子：合板に関する研究(第13報) 尿素樹脂接着剤による合板のホルマリン臭と鉄さびの関係について、林業試験場研究報告、150、105-122 (1963)
- 14) 塔村真一郎、井上明生、郭莉：硬化ユリア樹脂の化学構造とホルムアルデヒド放散性の関係、木材学会誌、44(6)、433-440 (1998)

キーワード：接着剤 (adhesive)；木質材料 (wood material)；酢酸 (acetic acid)；ギ酸 (formic acid)；アンモニア (ammonia)

Organic Acid and Ammonia Emissions from Adhesives for Wood Materials

Tomoko KOTAJIMA*, Toshitami RO, Chie SANO, Masamitsu INABA**

Organic acid emission from wood materials, such as plywood, poses a major challenge in museums because it may cause adverse effects on artifacts. It has been observed that emissions of acetic acid, formic acid and ammonia from plywood vary according to adhesives used. This suggests that they may be emitted from the adhesives. To investigate their emissions from adhesives used on wood materials, emission test was conducted by the chamber method. Major adhesives for wood materials, urea resin (UF), meramine-urea resin (MUF), phenol resin (PF1, PF2) and aqueous polymer-isocyanate (API) were used as test samples.

It was found that formic acid and ammonia emissions from MUF and UF were greater than from PF1, PF2 and API. Acetic acid emission from API was greater than from other adhesives. These emissions were caused by components of each adhesive and curing reaction but had little influence after curing. However, choosing adhesives with smaller emission is preferable because wood materials using adhesives that emit a large amount of chemicals on curing have the risk of chemicals remaining and leading to further gradual emission.

*Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science

**Tokyo University of the Arts, Graduate School of Fine Arts