



## ホタテ貝殻の微粉化と合板用接着剤からのホルムアルデヒド放散量低減効果

|                    |   |
|--------------------|---|
| その他（別言語等）<br>のタイトル | Reduction of Formaldehyde Emission from Plywood Adhesive Filling a Ground Scallop Shell |
| 著者                 | 山中 真也, 眞柄 宏平, 平林 靖, 藤本 敏行, 空閑 良壽  |
| 雑誌名                | 粉体工学会誌  |
| 巻                  | 51  |
| 号                  | 6   |
| ページ                | 400-406   |
| 発行年                | 2014-06-10  |
| URL                | <a href="http://hdl.handle.net/10258/00009889">http://hdl.handle.net/10258/00009889</a> |

doi: info:doi/10.4164/sptj.51.400

ホタテ貝殻の微粉化と合板用接着剤からの  
ホルムアルデヒド放散量低減効果

Reduction of formaldehyde emission from plywood  
adhesive filling a ground scallop shell

山中 真也<sup>a\*</sup>, 眞柄 宏平<sup>b</sup>, 平林 靖<sup>c</sup>,  
藤本 敏行<sup>a</sup>, 空閑 良壽<sup>a</sup>

Shinya Yamanaka, Kohei Magara, Yasushi Hirabayashi,  
Toshiyuki Fujimoto, Yoshikazu Kuga,

a 室蘭工業大学 くらし環境系領域  
College of Environmental Technology,  
Muroran Institute of Technology  
Mizumoto-cho 27-1, Muroran 050-8585

b 室蘭工業大学 応用理化学系学科  
Department of Applied Sciences,  
Muroran Institute of Technology  
Mizumoto-cho 27-1, Muroran 050-8585

c 北海道立総合研究機構 林産試験場  
Hokkaido Research Organization,  
Forest Products Research Institute  
Nishikagura 1-10, Asahikawa 071-0198

## **Abstract**

Scallop shells are disposed more than 200,000 ton per year in Hokkaido. In our previous work [*J. Nanoparticle Res.*, **15**, 1573 (2013)], we have demonstrated that the scallop shells had potential to adsorb gaseous formaldehyde. Here we report effective uses for discarded shells as an additive of plywood adhesive because some plywood adhesives emit formaldehyde that leads to limit on its use. We produced adhesive resin filling ground shell particles with a high specific surface area to reduce formaldehyde emission from plywood. Nano-sized scallop shell particles were prepared by planetary ball milling under dry condition and subsequent water addition. The emission amount of gaseous formaldehyde from plywood was then estimated. We found that the prepared adhesive including scallop shell nanoparticles exhibited an excellent inhibiting effect on the formaldehyde emission rather than the feed shell.

**Keywords:** scallop shell particle, nanoparticles, composite resin, formaldehyde emission, functional plywood

## 1. 緒言

年間 20 万トン以上排出されるホタテ貝殻（主成分はカルサイト晶）のうち、多くは産業廃棄物として焼却や埋め立て処分されており、工業原料等への用途開発は急務となっている<sup>1)</sup>。例えば、北海道立総合研究機構工業試験場では、道路舗装材やチョークの原材料としてホタテ貝殻を用いる研究がなされ、一部は実用化されている。このほかに、生物由来の特性を利用した健康補助食品<sup>2, 3)</sup>やドラッグデリバリーシステム<sup>4)</sup>への応用も検討されており、多方面にわたって貝殻の有効利用に向けた研究開発が進められている。

我々はこれまでに、ホタテ貝殻の微細化（比表面積： $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比表面積球相当径： $\sim 50 \text{ nm}$ ）を達成する、新しい粉砕法を提案した<sup>5)</sup>。また、この高い比表面積を活かして、ホタテ貝殻粉末単独でホルムアルデヒドの吸着剤として利用する研究を進めてきた<sup>5)</sup>。1990年代からホルムアルデヒドによる健康被害が社会問題となり、現在では、当該物質に厳しい室内濃度基準値が設定されている。例えば合板において、ホルムアルデヒド放散量は合板の品質を左右する重要な因子である。すなわち、ホルムアルデヒドの放散量から、F☆☆☆☆および非ホルムアルデヒドタイプに分類され、建築基準法により居室の内装材としての使用制限が設けられている（Table 1 参照）。ホルムアルデヒドの放散源は、合板の接着に使用される接着剤樹脂である。

合板は我が国で最も多く使われている木質材料であり、建築材、家具材として利用されている。しかし、近年の新規住宅着工件数の落ち込みや、安価な外国産材の輸入により、国内の木材産業は大きく衰退している。この問題を解決するには、輸入製品に対抗し得る価格の合板を生産するか、高い付加価値を有する機能性製品を開発する必要がある。その具体的な方策の一つとして、我々は合板自体が発熱する機能性合板を開発した<sup>6, 7)</sup>。

このような背景の中、ホタテ貝殻の十分な利用価値の証明や利用方法が提案されれば、その有効利用への道筋は大きく広がると考えられる。そこで本研究では、廃棄ホタテ貝殻を利用してホルムアルデヒド放散量が少ない合板用接着剤を開発する。粉碎により得た貝殻ナノ粒子を接着剤樹脂に充填して、ホルムアルデヒドの放散量を測定した。はじめにホタテ貝殻粉体の比表面積やその樹脂中における分散状態がホルムアルデヒド放散量に及ぼす影響を調べた。つづいて、合板を試作してホルムアルデヒド放散量を調べた。

## 2. 複合樹脂を用いた簡易実験

### 2-1. ホタテ貝殻の粉碎

ホタテ貝殻粗粉は、株式会社常呂町産業振興公社から購入した。ホタテ貝殻粗粉の粒子径は体積基準の50%径で20  $\mu\text{m}$  であり、比表面積は1.5  $\text{m}^2/\text{g}$  である。この粗粉を予め60°C

で一晩以上乾燥して使用した。乾燥原料粉 92.7 g とジルコニアボール（直径 3 mm）669 g をジルコニア製の容積 500 cm<sup>3</sup> のミルポットに充填し、遊星ボールミル装置（P-6, Fritsch）を用いて粉砕した。回転数は 400 rpm で、15 分～8 時間粉砕処理した。粉砕は各時間 2 回ずつ行った。粉砕試料に蒸留水を添加後、3500 rpm で 10 分間遠心分離を行い固液分離した。沈殿物は、60°C で 12 h 乾燥後、乳鉢を用いて解砕した。各種測定には、目開き 32 μm の篩を通過した粉体を用いた。比表面積は、比表面積測定装置（AdsotracDN-04, Nikkiso）を用いて、77K における窒素吸着量を測定し BET 多点法により求めた。各条件で 3 回ずつ粉砕して、その比表面積の平均値と標準偏差を求めた。

## 2-2. ホタテ貝殻充填接着剤の作製法

接着剤には、合板用接着剤として多用される熱硬化性のユリア樹脂（不揮発分 51%, DIC 北日本ポリマ）と、常温硬化樹脂のレゾルシノール樹脂（不揮発分 58%, DIC 北日本ポリマ）を用いた。ユリア樹脂は、尿素とホルムアルデヒドの、レゾルシノール樹脂はレゾルシノールとホルムアルデヒドの付加縮合反応によって硬化する<sup>8)</sup>。Table 2 に配合条件と硬化条件を示す。重合前のユリア樹脂、あるいはレゾルシノール樹脂と、ホタテ貝殻粉体を攪拌混練用の遊星ミル（AR-100, Thinky）を用いて 1 分間混練した。また追加の実験で 5 分間混練した試料

も調製した。なお本研究において、ホタテ貝殻粉体の質量分率は、樹脂不揮発成分とホタテ貝殻粉体の質量の和に対するホタテ貝殻の質量で表し、その値は0.456とした。混練した混合物を樹脂不揮発分が3.0 gとなるように量りとり、時計皿に移した後、所定温度で硬化させた複合樹脂試料をホルムアルデヒド放散量試験に供した。各条件で3つずつ試料を作製して、その放散量の平均値と標準偏差を求めた。

ユリア樹脂中におけるホタテ貝殻粉体の分散状態はSEM-EDS (JSM-6380A, JEOL) で評価した。硬化した複合樹脂を切り取り観察試料とした。断面におけるCaの特性X線強度を線分析により測定した。走査回数は600とし、3ラインの平均強度値と標準偏差から変動係数を求めた。

### 2-3. ホルムアルデヒド濃度の測定法

樹脂試料と蒸留水  $300 \text{ cm}^3$  を入れた結晶皿を、フランジ外径  $180 \text{ mm}$  のデシケータ内に設置した。 $20^\circ\text{C}$  に設定したインキュベータで24時間放置した後、試験体検液を共栓付き三角フラスコに回収した。

ホルムアルデヒド濃度は、JIS A 1460 に記載されている方法<sup>9)</sup>で定量した。滴定済みホルムアルデヒド標準原液を  $0.0990$ ,  $0.496$ ,  $0.993$ ,  $1.99$ ,  $3.97$ ,  $7.94$ ,  $15.9 \text{ mg/dm}^3$  となるようにそれぞれ希釈して検量線用検液を調製した。つづいて、試験体検液と検量線用検液をそれぞれ  $5 \text{ cm}^3$  ずつ、検量線用ブラン

ク液として蒸留水を  $10\text{ cm}^3$  試験管に採取した。アセチルアセトン - 酢酸アンモニウム溶液をブランク液の試験管に  $10\text{ cm}^3$ , その他の試験管に  $5\text{ cm}^3$  ずつ加えた。これらの調製液を  $65^\circ\text{C}$  に設定した恒温水槽に 10 分間置き, 発色反応させた。その後, 冷水で室温まで冷やした検液の  $415\text{ nm}$  における吸光度を紫外可視分光光度計 (UV-2400PC, Shimadzu) を用いて測定した。ホルムアルデヒド濃度は, この吸光度の値とホルムアルデヒド標準原液の希釈溶液を用いて作製した検量線の傾きから算出した。

#### 2-4. 合板製造法

ユリア樹脂にホタテ貝殻粉体を充填した接着剤を用いて合板を試作したところ, 接着性が極めて低く合板を作製できなかった。そのため, 以下の合板製造実験ではレゾルシノール樹脂を接着剤に用いた。

レゾルシノール樹脂に, その不揮発分 (58%) とホタテ貝殻粉体の質量の和に対するホタテ貝殻の質量 (ホタテ貝殻粉体の質量分率) が  $0.456$  となるように添加した。Table 2 に示した配合比で硬化剤を添加した後, 攪拌機を用いて  $1200\text{ rpm}$  の攪拌速度で 10 分間混合した。得られた複合樹脂を  $320\times 320\times 2.0\text{ mm}$  の単板 (北海道産トドマツ) に  $26.8\pm 0.9\text{ g}$  塗布して, もう一枚の単板と重ね合わせた。本サンプルを温度  $60^\circ\text{C}$ , 圧縮圧力  $0.8\text{ MPa}$ , 圧縮時間 5 分でプレスして合板を

作製した。

## 2-5. 合板のホルムアルデヒド放散量および接着力の測定法

試作した合板のホルムアルデヒド放散量は、日本農林規格(JAS)に定めるデシケータ法<sup>10)</sup>に従って測定した。1枚の合板試料から長さ150 mm、幅50 mmの試験片を10片ずつ作製し、10 dm<sup>3</sup>容のデシケータ内に300 cm<sup>3</sup>の蒸留水と共に20°Cの恒温室内に24時間放置した。蒸留水に溶解したホルムアルデヒド濃度の定量には前述の方法(2-3節参照)を用いた。各条件で3枚の合板を作製して、その放散量の平均値と標準偏差を求めた。

合板接着層の接着性能試験は、JASに定められた接着力測定法<sup>10)</sup>で測定した。試料合板から長さ80 mm、幅25 mmの試験片を作製して、中央部の接着面積が25×25 mmとなるように試験片の表面から接着層まで切れ込みを入れた。オートグラフを用いて、その両端をチャックに固定してクロスヘッドスピード1 mm/minで引っ張り、破断時の最大荷重をせん断強さとして求めた。試験片は各条件で10枚作製して、それらの平均値、標準偏差、最大値、最小値を求めた。

## 3. 実験結果

### 3-1. ホタテ貝殻の粉碎特性

最近我々は遊星ボールミルを用いて、ホタテ貝殻をナノ粒子

化する新しい粉砕法を提案した<sup>5)</sup>。この方法を利用すると、粉砕により非晶質化したホタテ貝殻（炭酸カルシウム）の溶解性を利用して、一次粒子サイズに相当する比表面積の粒子を得ることができる<sup>5)</sup>。また通常、遊星ボールミルを利用した粉砕では、粉砕物はポット壁に固着するため、回収率は低い（5～6割程度）。一方本法では、粉砕後に水を添加する工程があるため、回収率が約9割まで向上するメリットもある。これまで研究で使用した遊星ボールミル（P-7, Fritsch）のポット容積は45 cm<sup>3</sup>であり、一回の粉砕操作で得られる粉体は数グラムと少ない。本研究では、粉砕したホタテ貝殻を充填して、ホルムアルデヒド放散量の少ない合板用接着剤の開発を第一の目標にしておき、まずは試験用合板を製造できる100 g程度の貝殻粉砕物を得る必要がある。そこで、はじめに装置スケールを変えても同程度の粒子特性を有する貝殻粉体が得られるかどうかを調べた。

**Fig. 1** に、500 cm<sup>3</sup> のポットを用いて粉砕したホタテ貝殻粉砕生成物の比表面積を示す。8時間粉砕して得られた試料の比表面積は44.8 m<sup>2</sup>/g、比表面積相当径（ $d_{SSA}$ ）は54.9 nmである。ここで、 $d_{SSA} = 6 / (\rho_p \times SSA)$  であり、SSAは粉体の比表面積、 $\rho_p = 2.44 \text{ g/cm}^3$  はピクノメータで測定したホタテ貝殻粉の密度である。この相当径は、X線回折測定で求めた結晶子サイズとほぼ等しいことが分かっている<sup>5)</sup>。**Fig. 2** に示す粉砕生成

物の SEM 画像より，数 10 から 100 nm 程度の粒子が凝集体を形成しており，その一次粒子径は上述の比表面積球相当径，および結晶子サイズともほぼ一致している。一般に，乾式粉碎では 1  $\mu\text{m}$  以下まで粉碎することは難しい。したがって，サブミクロンやナノサイズの粉碎生成物を得るには，粉碎助剤の添加，あるいは湿式粉碎の利用が一般的である<sup>11)</sup>。本法を利用するとシンプルな操作でナノ粒子を得ることができる。

### 3-2. ホタテ貝殻粉体が樹脂からの放散量

本法で得られた貝殻ナノ粒子を合板用接着剤に充填して，その樹脂から放散されるホルムアルデヒド濃度を定量した。**Fig. 3** に，ユリア樹脂 (**Fig. 3a**)，あるいはレゾルシノール樹脂 (**Fig. 3b**) から放散したホルムアルデヒド濃度を示す。比較のため測定した樹脂のみの放散量は，ユリア樹脂で 1.7  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ，レゾルシノール樹脂で 6.9  $\text{mg}/\text{dm}^3$  となった。これは，前述の内装材として使用できる面積が制限される値であり，レゾルシノール樹脂の場合，内装材として使用できない数値となっている (**Table 1** 参照)。

ホタテ貝殻粉体を加えると，ホルムアルデヒド放散濃度は明らかに低くなっている。また，比表面積の大きなホタテ貝殻粉末を樹脂に充填することで，ホルムアルデヒド放散量をさらに低減できる。なお，レゾルシノール樹脂を用いた場合，測定値にばらつ

きが見られる。レゾルシノール樹脂のみで 3 回試験を行った結果、標準偏差は  $3.1 \text{ mg/dm}^3$  (変動係数は 0.45) であり、ユリア樹脂のそれ ( $0.02 \text{ mg/dm}^3$ , 変動係数は 0.01) と比較してばらつきは大きい。これは樹脂の硬化機構に起因すると考えられる。レゾルシノール樹脂は常温硬化型樹脂<sup>8)</sup> に分類され、その硬化速度は温度に極めて敏感である。本研究での複合樹脂作製方法(2-2 参照)を鑑みると、攪拌混練用の遊星ミルを用いて粉体と樹脂を混合する過程、あるいは乾燥器内のわずかな温度分布が硬化速度に影響を与える。その結果デシケータに複合樹脂を投入した時点で、樹脂内部に残留するホルムアルデヒドが条件ごとに異なると考えられる。事実、攪拌混練用の遊星ミルでの攪拌時間を 1 分から 5 分に伸ばすと粘性が高くなり、明らかに硬化が進行していた。

ここで、ホタテ貝殻粉体の比表面積とホルムアルデヒド放散量との間には線形関係が見られない(Fig. 3)。ホルムアルデヒド蒸気が貝殻表面に吸着することで、その放散を抑制すると考えると、比表面積に比例して放散量は低下するはずである。そこでこの原因を検討するため、複合樹脂中におけるホタテ貝殻粉体の分散状態を、SEM-EDS による Ca 強度分布測定から評価した。8 時間粉碎したホタテ貝殻粉体を充填したユリア樹脂断面の線分析結果の一例を Fig. 4 に示す。3 ラインのデータから求めた Ca 強度の変動係数は 0.99 と大きく、これは貝殻粉体の混合状態が不十分であることを示唆している。一方

混練時間を5分に伸ばすと、変動係数は0.36と小さくなった。図からも明らかのように、Ca強度は1分間混練した複合樹脂よりも均一に分布している。さらに、この複合樹脂のホルムアルデヒド放散量は、 $0.75 \text{ mg/dm}^3$ であり、1分間混練した試料( $0.96 \text{ mg/dm}^3$ )と比較して小さい。したがって、ホルムアルデヒドの放散量は、複合樹脂中におけるホタテ貝殻の分散状態に大きく影響を受ける。

### 3-3. ホタテ貝殻充填接着剤を用いた合板の試作

合板のJASでは、合板の耐水性能に応じて耐水処理を施して、せん断力試験を行う必要がある。本研究では、まず耐水性能の区分の指標を得るため、耐水処理を施さず接着性を評価した。なお、本研究で用いたトドマツなどの針葉樹の場合、合板のせん断接着強さの下限は0.7 MPaと規定されている。本研究において、ホタテ貝殻粉体を充填した接着剤を用いて作製した合板のせん断強さは、 $1.9 \pm 0.3 \text{ MPa}$ （最小値は1.1 MPa, 最大値は2.6 MPa）であり、規定値0.7 MPaよりも3倍程度大きい。したがって、ホタテ貝殻粉体を接着剤樹脂に質量分率0.456の割合で充填しても、十分な接着力をもつ。また、いずれの合板も耐水処理を施しても規定値を上回る可能性が高いと判断した。

比表面積の異なるホタテ貝殻粉体を用いて合板を作製した。Fig. 5に比表面積と合板のホルムアルデヒド

放散量の関係を示す。ホルムアルデヒドの放散は、ホタテ貝殻充填接着剤を用いた合板の方が、樹脂のみと比較して抑制されている。この傾向は Fig. 3 に示した複合樹脂の放散量に関する比表面積依存性と一致している。また、各試験における標準偏差は大きく、これもレゾルシノール樹脂を用いた基礎実験（3-2 節）から示唆される結果である。

以上一連の実験結果から、複合樹脂のみを用いたホルムアルデヒド放散量に関する基礎実験は、樹脂中での粉体の分散状態や、合板のホルムアルデヒド放散量を簡易的に予測・評価する手法として有効であることが分かった。しかし合板の製造条件は、貝殻粉体の分散方法、複合樹脂の塗布方法、あるいは木質材料表面の性状など、複合樹脂のみを用いた基礎実験の条件とは異なる点も多い。そのため、基礎実験と合板接着層における複合樹脂内の貝殻粉体の分散状態は、必ずしも 1 対 1 の関係にはならないものと推測される。また、ホタテ貝殻をユリア樹脂に充填した場合、接着性が悪化して合板用接着剤として使用できなかった。そのため、十分な接着力を維持できる貝殻粉体の充填量、および樹脂中における分散性向上について検討することで、可能な限り低充填で放散量を抑制できる樹脂を作製する必要がある。

#### 4. 結言

廃棄ホタテ貝殻を有効利用するため、我々の提案する粉砕法でナノ粒子化して、それを合板用接着剤に充填した複合樹脂を作製した。この複合樹脂を用いるとホルムアルデヒド放散量の少ない合板を作製できた。本研究では、複合樹脂を用いた基礎実験と合板実験により、以下のことを明らかにした。

- (1) 提案する粉砕法を利用して、ホタテ貝殻を粉砕すると粒子径数 10~100 nm 程度のナノ粒子が得られた。この値は、これまでの研究で示されていた結晶子サイズや比表面積球相当径<sup>5)</sup>とおおむね一致した。
- (2) 複合樹脂のホルムアルデヒド放散量を小さく抑えるためには、比表面積の大きな貝殻粒子を用いた方が望ましい。また、その放散量は、複合樹脂中における貝殻粉体の分散状態に影響を受けることが SEM-EDS の線分析から分かった。
- (3) 上記 2 点に基づき、合板を作製して、接着性能、およびホルムアルデヒド放散量を測定した。その結果、比表面積が最も大きな貝殻粉体を用いた場合、合板のホルムアルデヒド放散量は  $8.0 \text{ mg/dm}^3$  となり、樹脂のみ ( $13.8 \text{ mg/dm}^3$ ) と比較して、42%抑制できた。しかし、この値は Table 1 に示した使用制限値よりも大きいため、内装材としては使用できない。樹脂中における粉体の分散性は放散量に大きな影響を与えるため、本粉砕法により作製した粉体の高い比表

面積が十分に活かされていないと考えられる。

- (4) ホルムアルデヒド放散特性の比表面積依存性は、基礎実験から予測される結果とほぼ一致した。しかし、貝殻粉体と樹脂の混合方法、複合樹脂の塗りむらなど基礎実験とは異なる点もあり、今後検討する必要がある。

以上の結果より、複合樹脂を用いたホルムアルデヒド放散量に関する基礎実験は、合板の放散特性を評価する実験として有効である。

#### **【謝辞】**

本研究の一部は、JSPS 科学研究費 24710074(代表：山中真也)、25420797(代表：空閑良壽)、および粉体工学情報センター研究助成の支援を受けた。また本研究を遂行するにあたり、北海道立総合研究機構 林産試験場 鈴木昌樹氏にはデシケータ法についてご助言いただいた。本研究で使用したユリア樹脂、レゾルシノール樹脂は DIC 北日本ポリマに提供いただいた。ここに記して謝意を表する。

## 参考文献

- 1) Sakaguchi, M. and K. Takahashi eds.: *Nou · suisanshigen no yuukouriyō to zero emission* (in Japanese), pp.119-135, Kouseisha kouseikaku (2011)
- 2) Liu, Y. C., K. Uchiyama, N. Natsui and Y. Hasegawa: "*In vitro* activities of the components from scallop shells", *Fish. Sci.* **68**, 1330-1336 (2002)
- 3) Liu, Y. C. and Y. Hasegawa: "Reducing effect of feeding powdered scallop shell on the body fat mass of rats", *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **70**, 86-92 (2006)
- 4) Jeong, M. S., J. S. Park, S. H. Song and S. B. Jang: "Characterization and antibacterial nanoparticles from the scallop, *Patinopecten yessoensis*", *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **71**, 2242-2247 (2007)
- 5) Yamanaka, S., A. Suzuma, T. Fujimoto and Y. Kuga: "Production of scallop shell nanoparticles by mechanical grinding as a formaldehyde adsorbent", *J. Nanoparticle Res.*, **15**, 1573 (2013)
- 6) Hirabayashi Y., T. Nishino, Y. Fujiwara, T. Fujimoto and Y. Kuga: "Production of Flaky Graphite Particles by the Exfoliation Method and their Application to Electrical Conductive Composite Films", *J. Soc.*

- Powder Technol., Japan*, **47**, 684-691 (2010)
- 7) Hirabayashi, Y., S. Nakahira, S. Yamanaka, T. Fujimoto and Y. Kuga: "Characterization of conductivity of graphite-phenolic resin composite and its application to heating plywood", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **49**, 164-170 (2012))
- 8) Miyairi H. ed.: Settyaku·kaitaigijutsusouran-sigen·kankyo·Energy (in Japanese), pp. 117-127, NGT (2011)
- 9) JIS A 1460: 2001 Building boards. Determination of formaldehyde emission—desiccator method, Japanese Standards Association, Japan (2001)
- 10) Japan Agricultural Standard for plywood, Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan (2008)
- 11) The Association of Powder Process Industry and Engineering, Japan: Funsai gijutsu to eco·recycle (in Japanese), pp.14-30, NGT (2010)

Figures

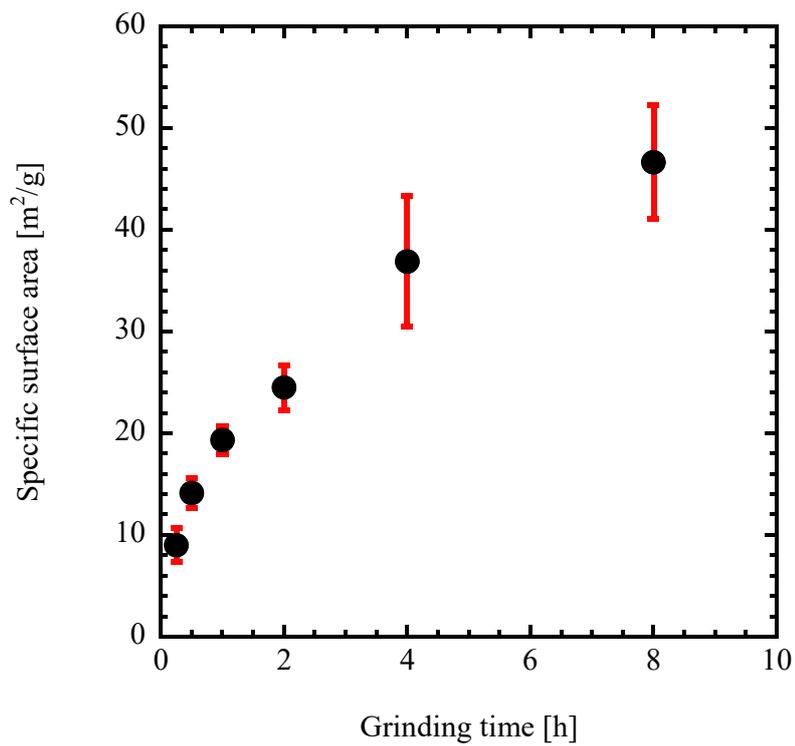


Fig. 1 Specific surface area of ground products obtained using 500 cm<sup>3</sup> pot.

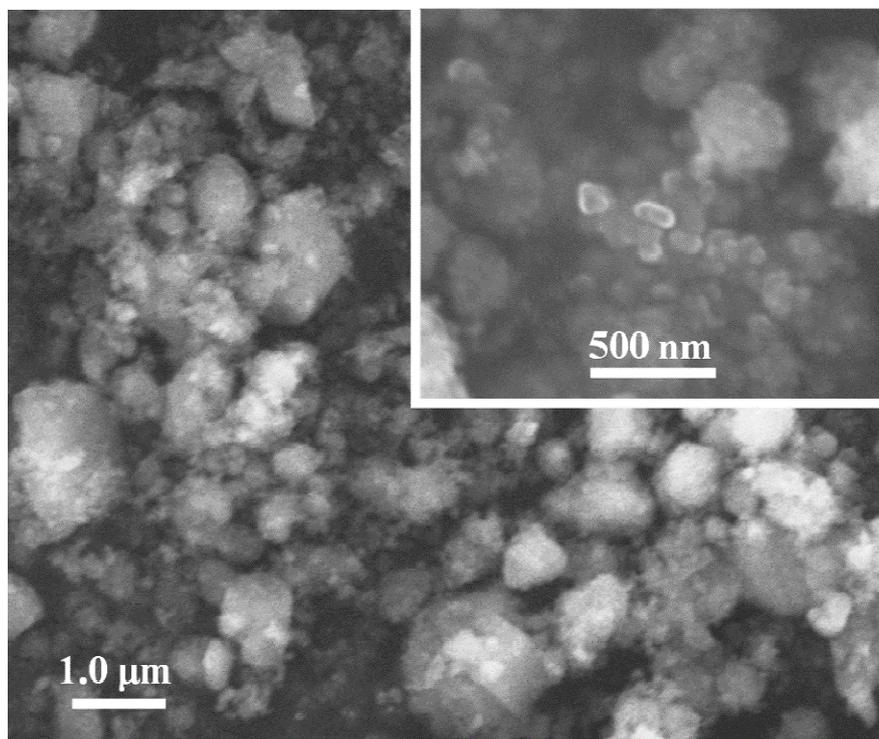


Fig. 2 SEM image of the ground product for a grinding time of 8 h. Top-right is a magnified image.

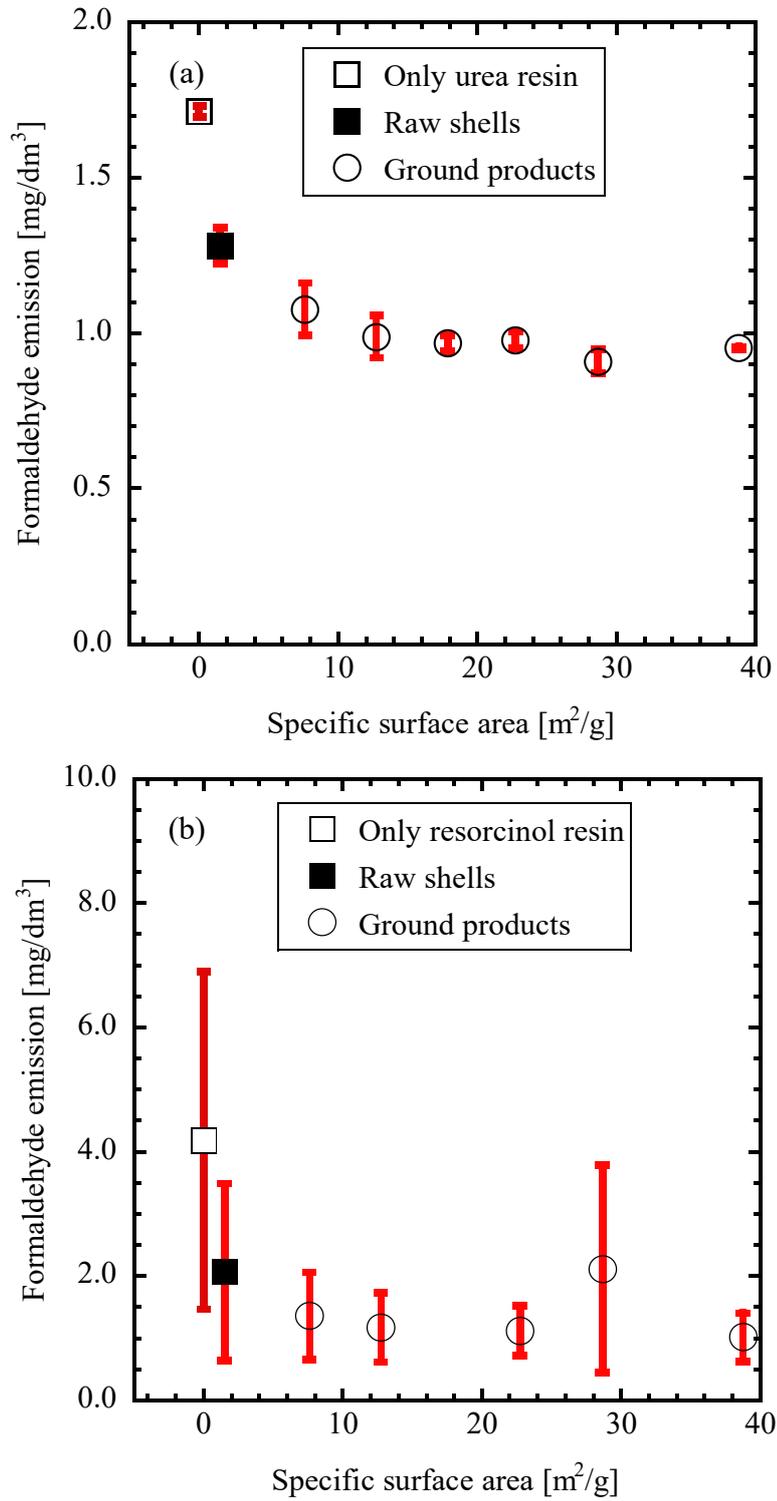


Fig. 3 Formaldehyde emission from composite adhesive (a); urea resin, and (b); resorcinol resin. Mixing time was 1 min.

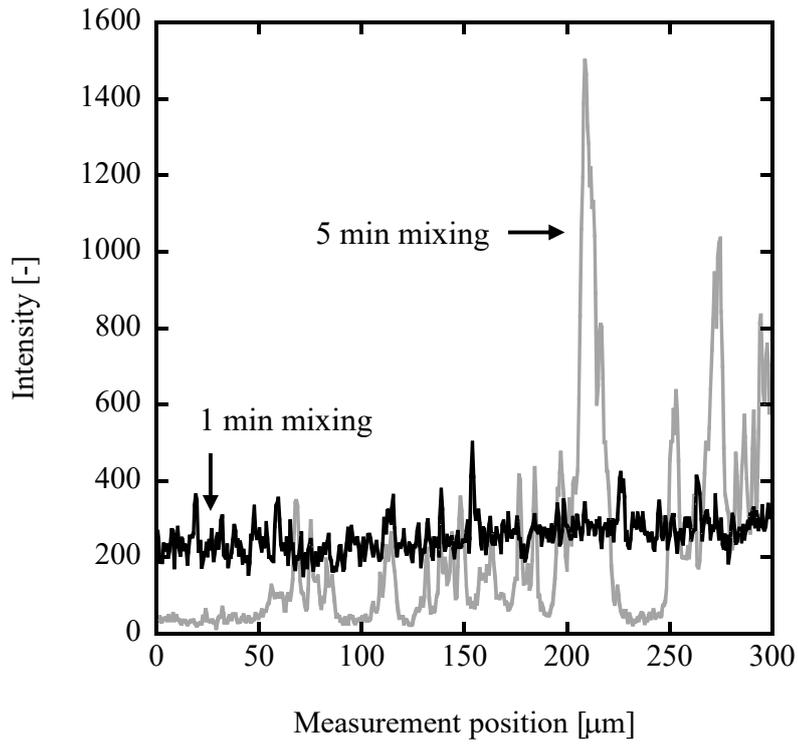


Fig. 4 Effect of mixing time on Ca intensity distribution in the urea composite resin filling ground product for a grinding time of 8h.

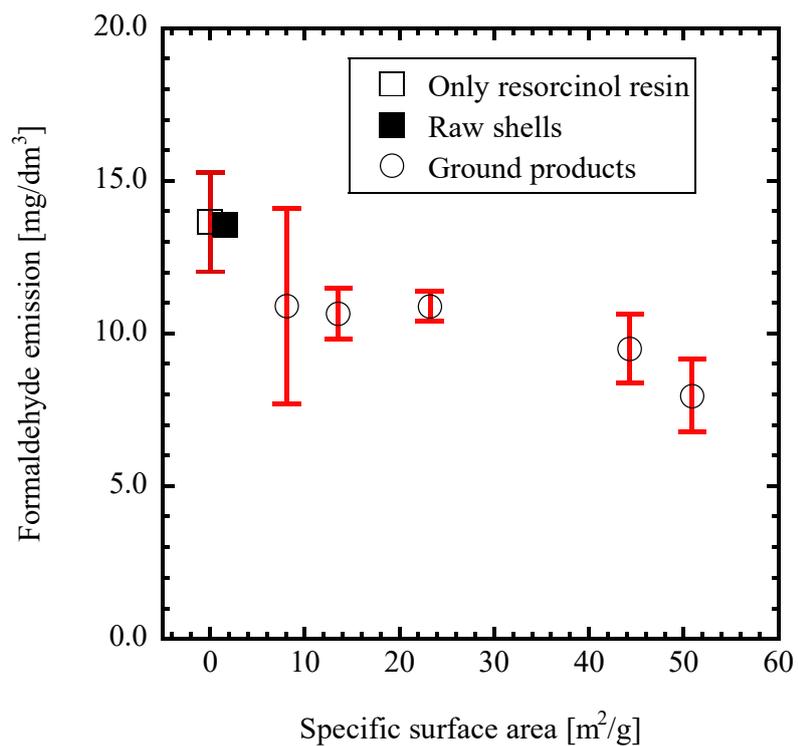


Fig. 5 Formaldehyde emission from plywood using ground scallop shell particles with several specific surface area.

Table

Table 1 Plywood classification according to the amount of formaldehyde emission

| Class | Formaldehyde emission<br>[mg/dm <sup>3</sup> ] | Limitation<br>(as interior material) |
|-------|--|--------------------------------------|
| F☆☆☆☆ | ≤ 0.3  | Without limit                        |
| F☆☆☆  | ≤ 0.5  | ca. 2 times that of floor area       |
| F☆☆   | ≤ 1.5  | ca. 0.3 times that of floor area     |
| F☆    | ≥ 5.0  | Non-usable                           |

**Table 2** Composition and curing condition for composite plywood adhesive

|                                       | Urea resin | Resorcinol resin |
|---------------------------------------|------------|------------------|
| Non-volatile content of resin [mass%] | 44.4       | 47.6             |
| Scallop shell [mass%]                 | 37.3       | 40.0             |
| Curing agent* [mass%]                 | 0.9        | 12.4             |
| Water [mass%]                         | 17.4       | –                |
| Total [%]                             | 100.0      | 100.0            |
| Curing temp. [°C]                     | 105        | 90               |
| Curing time [h]                       | 1          | 0.5              |

\*Curing agent was ammonium chloride for urea resin, and paraformaldehyde (TD-473, DIC Kitanihon Polymer Co., Ltd) for resorcinol resin.