

# カラマツ樹皮抽出物の接着剤としての利用（第2報）

- 熱水抽出物のメチロール化とその酸性沈殿物の性状 -

窪田 実 平 田 三 郎  
高橋 弘 行

## 1. はじめに

カラマツの樹皮には、熱水抽出されるタンニン分が10～15%、苛性ソーダ（NaOH）水溶液で抽出される樹皮フェノール酸まで含めると25～30%のフェノール性成分が含まれており、これらの成分は樹皮からの分離も容易であり、木材用接着剤の有用な天然資源となり得る。

熱水抽出物の木材用接着剤としての性状については、先に報告<sup>1)</sup>したように、同時に抽出される非タンニン分（主としてガム質によるものと考えられる）の存在で水溶液の粘度が低濃度（20%前後）でも極めて高くなること。またタンニンはホルムアルデヒド（以下Fと略記）に対する反応性が高く、単独での樹脂化は無論のこと、遊離のFを含有するフェノール樹脂（以下PF樹脂と略記）やユリア樹脂と混合することによっても短時間にゲル化し、接着剤としての利用が困難である。更に、抽出操作を工夫し、液比を高めても得られる抽出液の固形物濃度は数%のものであり、これを実用濃度（固形分40%以上）まで脱水濃縮することはコスト面でも負担が大きいものとする。

そこで、これらの欠点を取り除く方法として、低濃度の抽出液とFとをアルカリ触媒下で加熱反応せしめた（以下これをメチロール化と云う）後、反応液を中和することによってタンニン分を沈殿物（以下MTと略記）として選択的に分離し、これを再溶解して接着剤として利用する方法を検討した。

ここでは、適正なメチロール化条件の選定を目的として、抽出液のF消費量、メチロール化条件と酸性沈殿物（MT）の収量、粘性、接着性能等との関係、更にPF樹脂との混合の効果などについて検討した結果を報告する。

なお、本報告は、第30回日本木材学会（昭和55年4月、京都市）において報告した。

## 2. 試験及び結果

### 2.1 抽出液の調製

美瑛産カラマツ原木から手むきにより剥皮し、風乾後、10～20mm以下に粉碎した樹皮を原料として、重量比で絶乾樹皮1に対して10の割合で水を加え、5 l 容量のガラス製セパラブルフラスコ又は45 l 容量のステンレス製反応缶を用い、80℃、3時間の条件で処理後、残渣と抽出液をバスケット型遠心分離機で分離した。以下の実験に供した代表的な抽出液の組成を第1表に示す。

第1表 供試抽出液の組成  
(対抽出液 %)

| 固形分 (%) | タンニン <sup>a)</sup> (%) | 非タンニン (%) | 塩酸 - ホルマリン沈殿物 (%) |
|---------|------------------------|-----------|-------------------|
| 1.66    | 1.03                   | 0.63      | 1.16              |

注) a) 皮粉法により定量

### 2.2 抽出液のホルムアルデヒド消費量

メチロール化条件を選定する基礎資料を得るため、抽出液のF消費量とNaOH添加量、反応温度、反応時間などの関係について検討した。

#### 2.2.1 試験方法

所定量（0～35g、塩酸 - ホルマリン沈殿物100g基準）のNaOHを添加し、一昼夜放置した抽出液10gに12%F水溶液4mlを加え、20ml容量のガラスアンブールに入れ封管、所定温度（60～90℃）で所定時間（30～120分）反応後、残留F量及びカニツアロー反応で生成されるメタノール量をガスクロマトグラフ法<sup>2)</sup>で定量し、添加F量との差から消費F量を求め

た。

なお、ここでは、2.1項の方法で得た抽出液そのままでは抽出物濃度が低く、F消費量が定量誤差範囲内になるため、固形分濃度が2.5%になるまで減圧濃縮した抽出液を供試した。

### 2.2.2 試験結果

結果を第1図に示す。図のF消費量は供試抽出液の塩酸 - ホルマリン沈殿物100gを基準とした値である。

抽出液のF消費量は、反応温度が高いほど増加し、反応時間は60分でほぼ平衡に達する〔第1図 - (a)〕。NaOH添加率30%、反応時間60分における各温度でのF消費量は、60℃で0.57モル、75℃で0.97モル、90℃では1.22モルである。

また、F消費量は第1図 - (b)に示すとおり、NaOH添加量によって顕著に異なる。図のF消費量は、反応温度90℃、反応時間60分の場合である。NaOH無添加の場合、反応液のpHは3で、F消費量は0.2モル程度である。添加率20%では、反応液のpHが8となり、F消費量は0.5モル、添加率35%では、反応液のpHが9.6、F消費量が1.8モルに達する。このようにNaOH添加率の増大にともないF消費量が増加する。特に反応液がアルカリ性となる添加率20%以上において急激な上昇が認められた。

## 2.3 酸性沈殿物 (MT) の収量

### 2.3.1 試験方法

前項の試験結果から、メチロール化条件は、反応温

度60~90℃、反応時間60分、NaOH添加率0~30%、F添加率0~1.5モル (塩酸 - ホルマリン沈殿物100g基準) の範囲とし、MTの収量との関係について検討した。

MTの収量は次のように求めた。すなわち、5lセパラブルフラスコを用いて2.1項の方法で得た抽出液100gを200ml容量のセパラブルフラスコに取り、所定量のNaOHを加えて、所定温度に達してから所定量のF (37%ホルマリン使用) を添加し、60分加温する。反応液は冷却した後、10%塩酸によってpH2.5に調整、沈殿物を1G-4フィルターで濾過し、乾燥後秤量してMT量とした。

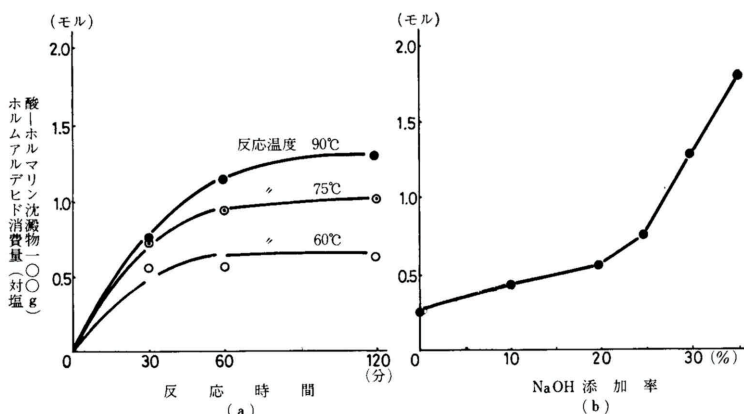
### 2.3.2 試験結果

結果を第2図に示す。図の収率は、抽出液と残渣との分離において抽出液が100%回収されたものとして、抽出に用いた樹皮量、添加水量及び反応に供した抽出液量から絶対原料樹皮当りの百分率に換算した値である。

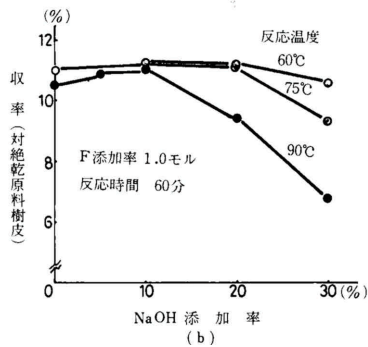
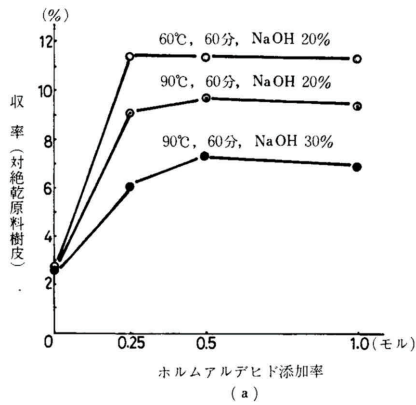
供試抽出液には、塩酸とFを加え加熱することによって沈殿物として定量される縮合性物質 (ほぼタンニンとみなされる) が1.16% (対絶対樹皮換算11.6%) 含まれる (第1表参照)。一方、供試抽出液にNaOHのみを加えて60~90℃で60分加熱した反応液から得られる酸性沈殿物量は、原料樹皮に対し約3%である〔第2図 - (a)〕。

供試抽出液にNaOHとFを添加し加熱した反応液から得られる酸性沈殿物 (MT) 量は、原料樹皮の3~11.6%の範囲でF添加率、NaOH添加率、反応温度などのメチロール化条件に応じて変る。

F添加率についてみると、第3図のとおり、0~0.5モルの範囲で収量は増加し、0.5モル以上では一定となる。また、第4図に示すように、NaOH添加率



第1図 抽出液のホルムアルデヒド消費量と反応条件の関係



第2図 酸性沈殿物 (MT) の収量とメチロール化条件の関係

が多く、かつ反応温度が高い程、MTの収量は低下する傾向が認められる。NaOH添加率が10%以下の場合、反応液のpHは7以下であり、MTの収量は塩酸-ホルマリン沈殿物量とほぼ等しく、原料樹皮当り11~12%である。NaOH添加率30%、反応温度90°の場合、最も収量が少なく6.8%である。

#### 2.4 酸性沈殿物 (MT) 再溶解液の粘性

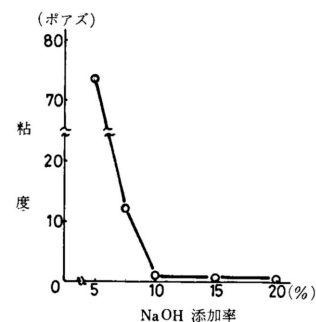
##### 2.4.1 試験方法

2.1項の方法で得た抽出液4.5kgを5l容量のセパラブルフラスコに取り、2.3.1項と同様にして種々条件でFと反応せしめた後、反応液を冷却し、10%塩酸を加えてpH2.5に調整、生成される沈殿物MTを遠心分離機 (久保田製作所製、KN-45型) によって分離した。このようにして得た沈殿物は、固形分100gに対し5~20gの割合でNaOHを加え溶解した後粘度を測定、メチロール化条件や再溶解時のNaOH添加量の影響、固形分濃度と粘度との関係などについて検討した。

なお、粘度の測定は、25°恒温室内でB型回転粘度計 (東京計器製) を用いて行った。また遠心分離によって分離される沈殿物の固形分濃度は3~7% (メチロール化条件によって異なる) 程度であるため、再溶解後、所定濃度まで減圧脱水して粘度の測定に供した。

##### 2.4.2 試験結果

第3図に、再溶解時のNaOH添加量と溶解液 (固形分濃度25%) の粘度との関係を示す。供試したMTは、反応温度90°、時間60分、NaOH30%、F0.5モルの条件でメチロール化した反応液より調製したものであり、粘度は、溶解後24時間経過した時の値である。



第3図 再溶解時のNaOH添加量と粘度の関係 (固形分濃度20%)

熱水抽出液を減圧濃縮して得た抽出物の場合、NaOHを添加すると急激に粘度が上昇する<sup>1)</sup>。しかし、MTの場合、第5図のとおりNaOH添加量の増加にもかかわらず、顕著に粘度が低下する傾向が認められる。これは、MTの分離工程で非タンニン部が除かれたためと考える。いずれにしても第5図の結果から、以下の実験における再溶解時のNaOH添加量は、固形物100gに対し10gの割合とすることとした。

種々メチロール化条件で得たMT再溶解液 (固形分濃度30%) の粘度とその経時変化を第2表に示す。

NaOH添加率が10%以下の場合、反応液のpHは7以下であり、反応中に沈殿の生成が認められる。このような条件下で得たMTは、溶解性が乏しく、再溶解不可能である。NaOH添加率が20%以上の場合、反応

第2表 メチロール化条件と再溶解液a)の粘度(25℃)経時変化

| 温度(°C) | メチロール化条件 |          |       | 粘度(ポアズ) |       |       |
|--------|----------|----------|-------|---------|-------|-------|
|        | NaOH(%)  | HCHO(モル) | 時間(分) | 0       | 3日後   | 7日後   |
| 60     | 20       | 0.5      | 60    | 1000<   |       |       |
| 75     | 20       | 0.5      | 60    | 1000<   |       |       |
| 75     | 30       | 0.5      | 60    | 63      | 480   | 1000< |
| 90     | 10       | 0.5      | 60    | 1000<   |       |       |
| 90     | 20       | 0.5      | 60    | 15.7    | 1000< |       |
| 90     | 30       | 0.5      | 60    | 5.9     | 31.2  | 121   |
| 90     | 30       | 1.0      | 60    | 3.5     | 32.8  | 137   |
| 90     | 30       | 1.5      | 60    | 5.5     | 36.6  | 300   |

注) a) 固形分濃度30%

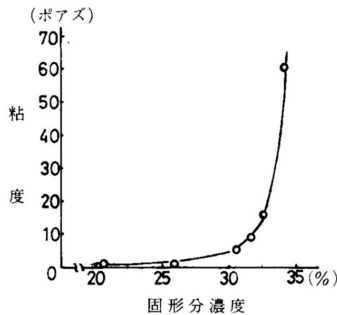
液のpHは8である。しかしこの場合も、反応温度が低く、F消費量の少ない条件下では、反応液中に残留する未反応Fによって中和工程で縮合反応が起り、不溶化あるいは溶解しても非常に粘度の高いものとなる。

第2表に示すとおり、本試験範囲内で最も低粘度のMTが得られる条件は反応温度90℃、NaOH添加率30%であり、次いで90℃、20%、75℃、30%の条件である。しかし、いずれの条件によっても再溶解後の粘度変化は大きく、貯蔵安定性に欠ける。特にF添加率が多くなるとこの傾向が顕著となる。

通常、木材用接着剤は樹脂分濃度が40%以上で使用される。そこで最も低粘度のMTが得られる90℃ - 30% - 0.5モルの条件で調製したMTについて、固形分濃度と粘度との関係について調べた。結果は第4図に示すとおり30%を越えると急激に粘度が上昇する。

### 2.5 酸性沈殿物(MT)の接着強さ

#### 2.5.1 試験方法



第4図 再溶解液の固形分濃度と粘度の関係 (メチロール化条件, 90℃ 60分, 0.5モル, 30%)

5. 1項と同様にして、反応温度90℃、NaOH添加率20%及び30%、F添加率0.5、1.0、1.5モルの条件で調製した反応液よりMTを分離し、再溶解(NaOH 10%添加)後30%濃度まで減圧濃縮し、30×30cm角の3プライ合板を作成、JISK-6815「フェノール樹脂接着剤の合板引張せん断接着強さ試験法」に準じて接着力を測定した。

なお、合板の製造条件は次のとおりである。

製糊条件; MT溶解液100部: クルミ殻粉10部

塗布量; 26g / (30×30) cm<sup>2</sup>

単板構成; 表裏単板, ラワンロータリー単板

0.9mm厚

中心単板, ラワンロータリー単板

2.4mm厚

冷 圧; 10kg / cm<sup>2</sup>, 15分

熱 圧; 10kg / cm<sup>2</sup>, 135℃, 4分

#### 2.5.2 試験結果

結果は第3表に示すとおりメチロール化条件によって得られるMTの接着力に違いのあることが認められる。すなわち、NaOH添加率は20%より30%の方が、またF添加率は多いほど高い接着力を示している。しかし、いずれの条件によってもMT単独では耐水性に欠け、十分な接着力が得られない。

### 2.6 粘性および接着性能に及ぼすフェノール樹脂添加の影響

#### 2.6.1 試験方法

前項までの試験結果、熱水抽出物(抽出液をそのまま濃縮)と比べかなり改善されたとはいえ、十分な接着力が得られない、再溶解後の粘度変化が大きい、濃度も30%が限界である、などの理由からMT単独では

第3表 酸性沈殿物(MT)の接着力

| メチロール化条件 |       |         |          | 引張せん断強度               |          |
|----------|-------|---------|----------|-----------------------|----------|
| 温度(°C)   | 時間(分) | NaOH(%) | HCHO(モル) | 常態試験                  |          |
|          |       |         |          | (kg/cm <sup>2</sup> ) | 木破(%)    |
| 90       | 60    | 20      | 0.5      | 4.2 (0)               | 0        |
| 90       | 60    | 20      | 1.0      | 5.4 (7)               | 0        |
| 90       | 60    | 20      | 1.5      | 8.3 (22)              | 1.9 (0)  |
| 90       | 60    | 30      | 0.5      | 7.3 (11)              | 0        |
| 90       | 60    | 30      | 1.0      | 8.3 (28)              | 2.1 (0)  |
| 90       | 60    | 30      | 1.5      | 9.5 (30)              | 5.6 (32) |



第4表 供試フェノール樹脂の性状

| 樹脂No.   | フェノール：ホルムアルデヒド：NaOH<br>(モル比) | 不揮発分<br>(%) | 粘 度<br>(ポアズ) | pH    |
|---------|------------------------------|-------------|--------------|-------|
| PR-1510 | 1：1.5：0.33                   | 47.6        | 1.15         | 10.38 |
| PR-1502 | 1：1.5：0.27                   | 45.5        | 0.19         | 9.82  |

第5表 酸性沈殿物 (MT) a) フェノール樹脂混合液の  
粘度 (25 ) 経時変化

| PF樹脂    | 混 合 比<br>MT：PF樹脂 | 粘 度 (ポアズ) |      |      |      |
|---------|------------------|-----------|------|------|------|
|         |                  | 0         | 5日後  | 15日後 | 30日後 |
| PR-1510 | 8：2              | 6.7       | 34.0 | 90.0 | —    |
|         | 7：3              | 5.5       | 12.2 | 40.0 | 65.0 |
|         | 5：5              | 3.0       | 5.0  | 13.2 | 31.5 |
| PR-1502 | 8：2              | 2.2       | 4.5  | 14.5 | 50.3 |
|         | 7：3              | 1.0       | 1.7  | 2.5  | 7.0  |
|         | 5：5              | 0.7       | 0.7  | 1.0  | 2.5  |

注) a) メチロール化条件, 90°C, 60分, 0.5モル, 30%

實際上接着剤として使用不可能である。そこでPF樹脂を混合した場合の効果について検討した。

供試したMTは, 2.4.1項と同様にして90 , 60分, F0.5モル, NaOH30%の条件で処理した抽出液より調製した。

また, PF樹脂には, 第4表に示すモル比でNaOHを触媒として合成した縮合度 (粘度) の異なる2種類を供試した。

MT溶解液とPF樹脂は, 固形分比で8：2, 7：3, 5：5となるように混合した後, 固形分濃度が40%になるよう減圧濃縮し粘度および接着力の測定に供

した。測定方法や合板の製造条件は2.4.1項および2.5.1項で述べた方法と同様である。

### 2.6.2 試験結果

MT - PF樹脂混合液の粘度経時変化を第5表に示す。

ここで供試したMT再溶解液の35%濃度における粘度は150ポアズである。これに1.15ポアズのPF樹脂 (PR1510) を2割混合し40%濃度まで濃縮しても6.7ポアズと顕著に粘度が低下する。低縮合度のPF樹脂 (PR1502) を混合した場合には更に低く2.2ポアズとなる。PF樹脂の混合比を増すと更に粘度は低下し, 安定性も向上する。特に低縮合度のPF樹脂を加えた場合に良好であり, PF樹脂の混合率が3割以上であれば実用上支障のない貯蔵安定性をもつ接着剤が得られる。

接着力についても第6表に示すとおりPF樹脂を混合することによって顕著に改善される。低縮合度のPF樹脂を混合した場合でも, 混合率が2割ではやや低い, 3割以上あれば十分な強度が得られる。しかし, 高縮合度のPF樹脂を混合した場合と比べ, 低縮合度の場合やや強度が低く, 特に木部破断率の低いことに難点がある。この点については, 混合するPF樹脂の合成条件 (モル比, 縮合度など) について更に詳細な検討が必要と考える。

第6表 酸性沈殿物 (MT) a) フェノール樹脂混合液の接着力

| PF樹脂    | 混 合 比<br>MT：PF樹脂 | 引張せん断強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) |                        |
|---------|------------------|-------------------------------|------------------------|
|         |                  | 常 態 試 験<br>(最大～平均～最小)         | 煮沸くり返し試験<br>(最大～平均～最小) |
| PR-1510 | 8：2              | 9.5～12.5～14.6<br>(38)         | 3.5～9.7～13.1<br>(44)   |
|         | 7：3              | 12.4～15.3～17.4<br>(80)        | 9.0～12.3～15.4<br>(92)  |
|         | 5：5              | 9.7～14.5～17.3<br>(72)         | 10.6～13.8～17.3<br>(86) |
| PR-1502 | 8：2              | 8.3～11.3～13.9<br>(64)         | 4.4～11.6～7.6<br>(68)   |
|         | 7：3              | 10.3～13.1～15.3<br>(25)        | 7.7～11.5～14.4<br>(57)  |
|         | 5：5              | 10.8～12.7～14.0<br>(38)        | 8.1～12.5～14.7<br>(50)  |

注) ( )内は平均木部破断率(%)

a) メチロール化条件, 90°C, 60分, 0.5モル, 30%

### 3. おわりに

カラマツ樹皮を原料とした熱水抽出液のメチロール化条件 (反応温度60～90 , 時間60分, NaOH添加率0～30%, ホルムアルデヒド漆加率0～1.6モル) と反応液を中和することによって得られる沈殿物 (MT) の粘性や接着性能との関係について検討した結果, 適正なメチロール化条件は, 反応温度90 , NaOH添加率30%, ホルムアルデヒド添加率0.5モルであることを認めた。しかし, この条件で得られる

MTでも、NaOHを加えて再溶解した場合の粘度経時変化は大きく、接着性能も十分ではないのでMT単独で接着剤として用いるのは不適當である。これらの問題点は、フェノール樹脂を3割以上混用することにより解決される。とりわけ、低縮合度のフェノール樹脂を混合すると粘度安定性は向上し、実用上支障ないものとなる。

以上のとおり、メチロール化法によってカラマツ樹皮に含まれるタンニン分を接着剤として利用出来る見通しがついたので、より高濃度の沈殿物を得るための

中和条件や分離方法、さらには樹皮フェノール酸を含めたアルカリ抽出液での可能性などについて検討し、次報以下で報告したい。

#### 文 献

- 1) 窪田 実ほか2名：水材学会道支部講演集，第11号，24（1979）
- 2) 阿部 勲，窪田 実：林産試験場研究報告，第50号（1967）

- 林産化学部 化学利用科 -  
(原稿受理 昭和55.10.11)