

- 研究要旨 -

# カラマツ樹皮抽出物の木材接着剤への 利用 (第3報)

- メチロール化液の酸性化条件 -

斉藤 勝 窪田 実  
高橋 弘 行

## The Utilization of Larch Bark Extracts for Wood Adhesives ( )

- Conditions of acidifying methylolated extract liquors -

Masaru SAITO Minoru KUBOTA  
Hiroyuki TAKAHASHI

Studies were made on acidifying conditions such as pH, pH adjustment temperature and heating time, so as effectively to separate methylolated polyphenol from the reaction mixtures of hot-water and alkalin extract liquors of larch bark with formaldehyde. The results showed that acidification at a high temperature improved the filtration property of the precipitate (methylolated polyphenol) to a remarkable degree, but that the higher the temperature was, the more viscous the more viscous the precipitate was.

カラマツ樹皮を原料とした熱水抽出液, およびアルカリ抽出液とホルムアルデヒドとの反応液から, る過が容易で且つ品質的にも良好な沈澱物を得るための酸性化条件 (pH, pH 調整温度, 加温時間等) について検討した。室温でpH を調整した場合と比べ, 加温下で調整すると沈澱物のろ過性は顕著に改善される。しかし, 得られる沈澱物の粘度は高くなる傾向が認められた。沈澱物のろ過性と粘性に及ぼす影響の両者から判断して, pH 2.5, 調整温度 90, 加温時間10分以内が適正な酸性化条件であった。

### 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>において, カラマツ樹皮の熱水抽出液とホルムアルデヒドを種々の条件で反応せしめ, その反応液から得られる酸性沈澱物の接着剤としての性状について検討した結果, 適正な条件で得られた反応液の酸性沈澱物は, 適量のフェノール樹脂と混合することによって耐水性の木材用接着剤として利用し得ることを報

告した。そこで本報では, 反応液からろ過が容易で且つ品質的にも良好な沈澱物を得るための酸性化条件, 即ち, 最終pH, pH 調整温度, 加温時間等を熱水抽出液およびアルカリ抽出液を原料として検討した。

なお, 本報告は日本木材学会北海道支部大会 (昭和56年11月, 札幌市) において発表したものの要旨であり, 詳細は同講演集に投稿した。

[林産月刊 1982年5月]

1. 試験方法

カラマツ樹皮 (美瑛産原木から剥皮し粉碎した 5~60メッシュ粒分) を原料として熱水抽出液およびアルカリ抽出液を調製し、これに所定量 (熱水抽出液の場合、塩酸-ホルマリン沈澱物 100g に対し 0.5モルのホルムアルデヒドと 30g の水酸化ナトリウムを添加、アルカリ抽出液では0.25モルのホルムアルデヒドを添加) の 37%ホルマリンを加え、90 で1時間反応後、10%濃度の塩酸を添加し、最終pH3.0~2.2、pH 調整温度25~90、加温時間 3~60分の範囲で種々のスラリーを調製し、ろ過試験に供した。

ろ過は加減圧ろ過脱水試験装置 (宮本理研工業 KK 製) を用いて行ない、操作圧 4kg/cm<sup>2</sup> の定圧ろ過とした。ろ過試験によって求めたる液量とろ過時間の関係に基づき Ruth の恒圧ろ過方程式によってケーキの比抵抗を算出し、ろ過の難易を判定する指標とした。

なお、供試した熱水抽出液は、液比 1:10 で、80、3 時間処理後、残渣をろ別し調製。またアルカリ抽出液は、液比 1:10 とし、絶乾樹皮に対し 10% (重量) の水酸化ナトリウムを加え 50 で1時間処理後、残渣をろ別し調製した。第1表 に試験に供した代表的な抽出物の組成を示す。

また、ろ過試験と同様にして得たスラリーから沈澱物を遠心分離し冷凍乾燥後、これに所定量の水酸化ナトリウムと水を加え再溶解し、25 において粘度を測定した。再溶解時の水酸化ナトリウム添加量は、熱水抽出液から得た沈澱物 (以下 MT と略記) の場合、固形物に対し 10%、アルカリ抽出液の場合 (以下 MP と略記) 15% とした。

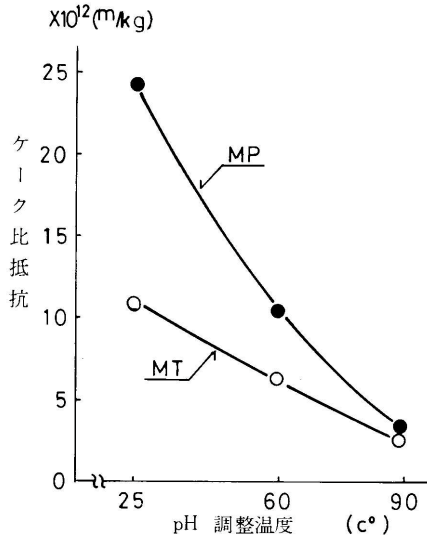
2. 試験結果および考察

(1) 第1図に MT および MP の比抵抗と pH 調整温度との関係を示す。図から明らかなように、pH 調整

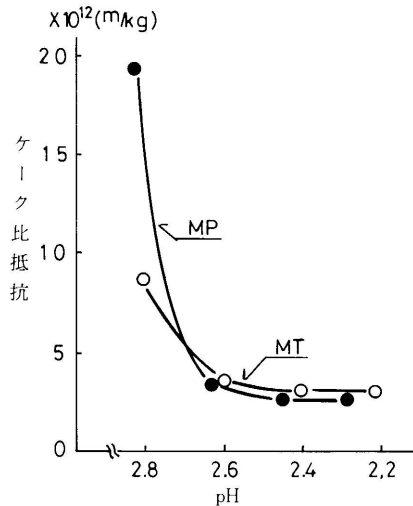
第1表 供試抽出液の組成 (対抽出液 %)

抽出液	固形分 (%)	塩酸-ホルマリン沈澱物 (%)	灰分 (%)
熱水	1.68	1.24	0.04
アルカリ	3.87	2.46	0.85

〔林産誌月報 1982年5月〕



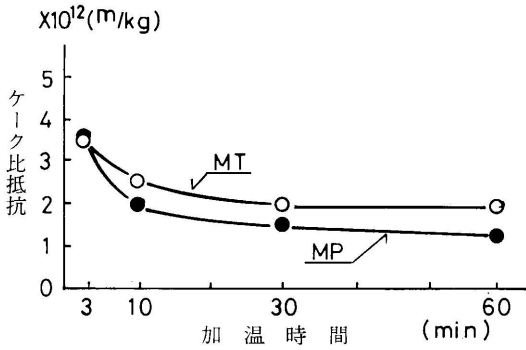
第1図 pH 調整温度とケーキ比抵抗の関係 (最終 pH 2.5, 加温時間10分)



第2図 最終 pH とケーキ比抵抗の関係 (pH 調整温度90, 加温時間10分)

温度が高い程比抵抗が低下し、加温処理によって沈澱物のろ過性が顕著に改善されることが認められる。フィルタープレスによるろ過において、一定量のケーキが形成されるに要する時間は比抵抗に比例するといわれており<sup>2)</sup>、90 で調製した MT は 25 の約 1/5、MP では約 1/8 の時間でろ過されることになる。

(2) 第2図は、最終 pH (25 における pH) が沈澱物のろ過性に及ぼす影響について検討した結果であ



第3図 加温時間とケーキ比抵抗の関係  
(最終pH 2.5, pH 調整温度90 )

る。MT, MPともに pH 2.6以上では急激に比抵抗が増大し, pH 3.0以上ではろ過が不能であった。ろ過が容易な沈澱物を得るためには pH 2.6 以下に調整する必要のあることが認められる。

(3) 加温時間と比抵抗の関係を 第3図 に示す。加温時間が30分までは比抵抗の低下する傾向が認められる。しかし pH や pH 調整温度とくらべその影響は小さく, 90 で pH を調整すれば 3 分間程度の短時間でも低い比抵抗値を示し, pH の調整時間を含めて10~15分以内で十分と考えられる。

(4) 第 2 表・第 3 表は, 酸性化条件が沈澱物の粘性に及ぼす影響について検討した結果を示す。pH調整時の温度が 25 の場合とくらべ 90 では MP, MTともにその 再溶解液の粘度が顕著に高くなる事が認められる(第2表)。pH 調整時の加温処理は, 再溶解液の初期粘度のみならず経時変化にも影響を与え, 加温時間が良くなる程 経時変化が 大きくなる 傾向を示す(第3表)。このように沈澱物の品質面から見ると pH 調整温度は低い程, また加温時間は短かい程この

第2表 pH 調整温度と沈澱物再溶解液の粘度

pH 調整温度 (°C)	沈 澱 物	固 形 分 (%)	粘 度 (poise)
25	MT	31.3	5.9
	MP	26.4	56.0
90	MT	31.9	120.0
	MP	26.7	287.0

注) 最終 pH 2.5, 加温時間10分

第3表 加温時間とMP再溶解液の粘度経時変化  
(単位 poise)

加温時間 (min)	経 過 日 数			
	0	5 日	10日	15日
3	1.0	3.0	7.4	21.5
10	1.4	4.0	14.6	42.2
30	1.7	5.2	18.0	88.1
60	1.9	12.8	49.4	481.0

注) pH 調整温度90 , 最終 pH 2.5, 固形分21%

ましいことが認められた。

以上の結果, 沈澱物のろ過性と粘性に及ぼす影響の両者から判断して, pH 調整温度 90 , 最終 pH 2.5 , 加温時間はできるだけ短かく10分以内が適正な酸性化条件と考える。

## 文 献

- 1) 窪田, 平田, 高橋: 林産試月報, 346, 1 (1980)
- 2) 白戸紋平, 平出哲夫監訳: "固液分離技術", 技報堂出版 (1979)

- 林産化学部 化学利用科 -  
(原稿受理 昭57.4.13)

## 林産試験場月報

1982年5月号 (第364号)

(略号 林産試月報)

編集人 北海道立林産試験場編集委員会

昭和57年5月20日発行

発行人 北海道立林産試験場

印刷所 植平印刷株式会社

郵便番号 070 旭川市 緑町 12 丁目

郵便番号 070 旭川市 9 条通 7 丁目

電話 0166-51-1171番(代)

電話 0166-26-0161番(代)

[林産試月報 1982年5月]