

カラマツ樹皮抽出物の木材接着剤への 利用 (第5報)

- 限外ろ過法による水酸化ナトリウム抽出液の濃縮 -

駒 沢 克 己 青 山 政 和
窪 田 実

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

- Concentration of an alkaline extracted liquor by
ultrafiltration -

Katsumi KOMAZAWA
Minoru KUBOTA

Masakazu AOYAMA

Japanese larch was extracted with NaOH in a proportion of bark : water NaOH = 10 : 100 : 1 at 80 for 60 minutes. Then the alkaline - extracted liquor was reacted with formaldehyde under such conditions as temperatures ranging from 60 to 90 , reaction time from 30 to 60 minutes , and formaldehyde addition mols from 0.25 to 0.75 . The liquor thus reacted was subsequently concentrated with an ultrafiltration membrane (UK - 50 ; Toyo Roshi Co. , LTD. , HFX - 1.1.-43 - PM - 30 ; Romicon Corp.) to examine the effects of the reaction conditions on the yield of polyphenols , the viscosity and the bond quality of the concentrate . The results are summarized as follows :

(1) The pretreatment with formaldehyde was effective for increasing the yield and purity of polyphenols , especially so when the extracted liquor was reacted at a high temperature .

(2) The viscosity of the concentrate was almost independent of the reaction time and the added amount of formaldehyde. Its stability , however , was enhanced at a high reaction temperature .

(3) The concentrate of the reacted liquor had a bond quality superior to the one which a non - reacted liquor had .

カラマツ樹皮の水酸化ナトリウム抽出液を種々の条件 (温度 : 60-90 , 時間 : 30 - 60分 , HCHO添加率 : 0.25-0.75モル) でホルムアルデヒドと反応後 , 限外ろ過膜で濃縮し , 反応条件がポリフェノール成分の収率や濃縮液の粘性 , 接着性能などに及ぼす影響について検討した。その結果 ,

1) 抽出液にホルムアルデヒドを添加し , あらかじめ処理しておく , ポリフェノール成分の

損失が減少し、ポリフェノール純度の高い濃縮液の得られることが認められた。この傾向は、反応温度が高い程顕著である。

2) 反応条件が濃縮液の粘性に及ぼす影響は、反応温度にのみ認められ、反応温度が高い程経時変化の少ない安定した濃縮液が得られた。

3) 濃縮物の接着性能は、未処理液と比べ反応液の方が優れた。

1. はじめに

カラマツ樹皮にはタンニンやフェノール酸などのアルカリに可溶なポリフェノール成分が約30%含まれている¹⁾。これらのポリフェノール成分を水酸化ナトリウム(以下NaOHと略)水溶液で抽出し、その抽出物を木材用接着剤として利用するためには数%濃度の抽出物液を実用濃度(約40%)まで濃縮する工程が必要である。そこでこの濃縮工程に、エネルギー消費量の少ない限外ろ過(以下UFと略)法の適用の可能性を検討した。

UF法は、溶液中に溶存している低分子物質を透過させ、高分子物質は阻止する。いわゆる分子レベルでの選択性を持った高分子膜によるろ過方法である²⁾。したがって、濃縮と同時に精製(抽出物中の低分子炭水化物などの不純物の除去)も可能である。しかし、抽出液そのままでは含まれる比較的低分子のポリフェノール成分も膜を透過してしまうので濃縮の効率が悪い。そこで、本試験では、ポリフェノール成分のロスを少なくして収率を高めるとともにポリフェノール純度の高い濃縮物を得るための前処理として、抽出液とホルムアルデヒドとの反応処理について検討した。

なお、本報告は第33回日本木材学会大会(昭和58年3・4月、京都)において発表した。

2. 実験方法

2.1 供試原料

供試樹皮は、美瑛産、樹令33年(原料樹皮A)及び美深産、樹令25年(原料樹皮B)よりはく皮したもので、風乾後粉碎し5~60メッシュ粒分を用いた。第1表に供試原料樹皮の熱水可溶分及び1%NaOH可溶分の分析結果を示す。

2.2 供試液の調製

第1表 原料樹皮の分析結果
(絶乾原料樹皮当たりの%)

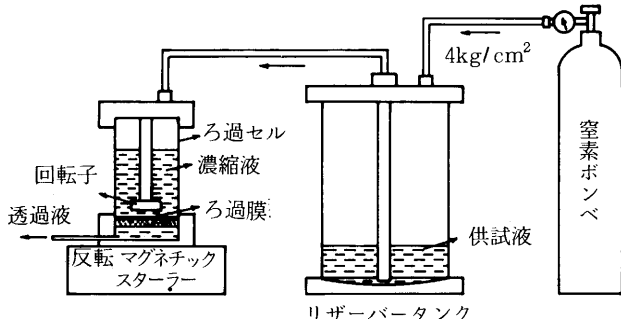
成分の種類	樹皮A	樹皮B
熱水可溶分	28.6	13.3
熱水可溶 ポリフェノール	20.5	10.0
1%NaOH可溶分	52.9	52.0
1%NaOH可溶 ポリフェノール	32.6	34.9

第2表 供試した抽出液の組成
(対抽出液%)

原料樹皮	全固形分	ポリフェノール	NaOH
A	4.96	3.06	0.93
B	4.46	2.86	0.84

抽出には5l容量のセパラブルフラスコを用い、原料樹皮10に対しNaOH1,水100の割合(重量比)で混合し、スターラー(東京理化,DL-RT型)でかくはん(100r.p.m)しながら80℃で60分処理後、冷却させ東洋ろ紙No.2で吸引ろ過し、残さと抽出液を分離した。次いで、得られた抽出液約300gを、1l容量のセパラブルフラスコに採り、マグネチックスターラーでかくはんしながら所定温度(60~90℃)に加温後、所定量の37%ホルマリン(ポリフェノール100gに対しHCHOとして0.25~0.75モル)を添加し、所定時間(30~90分)反応させた。なお反応中は空気の混入を避けるためN₂ガスを通気させた。また反応処理液及び比較のために用いた未処理液はガラス繊維ろ紙(GC-50,0.5μm)並びにメンブランフィルター(TM-2,0.45μm)でろ過後UF試験に供した。第2表に供試液の化学組成を示す。

2.3 UF試験



第1図 実験用限外ろ過装置

UF試験は第1図に示す実験用ろ過装置(東洋科学KK製, UHP-43型, 有効膜面積 11.5cm^2)を用いた。またろ過膜には分画分子量 1×10^4 (UK-10), 5×10^4 (UK-50), 20×10^4 (UK-200)の3種を供した。

ろ過は室温下で N_2 ガスにより $4\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧を加えて行い、濃度分極層を防止するため反転マグネチックスターラーにより一定時間ごとに正、逆に回転子をかくはんしながら濃縮液量が供試液量(100~150g)の2分の1(2倍濃縮)あるいは(3倍濃縮)になるまで濃縮した。

2.4 濃縮液及び透過液の分析

UF試験によって得られた濃縮液及び透過液について全固形分量(105°Cで16時間乾燥後の残量), NaOH濃度(炎光分析法による測定濃度), ポリフェノール量(Hcl-HCHO沈澱物量)を前報³⁾と同様にして定量し, ポリフェノール純度(全固形分量からNaOH量を差し引いた有機固形分量に対するポリフェノール量の割合), 各成分の残存率(供試液中の各成分量に対する濃縮液中のそれぞれの成分量の比)などを算出した。また有機固形分量からポリフェノール量を差し引いた値をその他の成分量とした。

濃縮液の粘度は, オストワルド精度計を用い25°Cで測定した。

2.5 接着力試験

接着力試験に供した濃縮液は, ホローファイバー型カートリッジ(ロミコン社製, HF1.1-43-PM-30, 分画分子量 3×10^4 , 有効膜面積 0.1cm^2)を用いて2倍に濃縮したものをを用いた。ろ過装置は月島機械

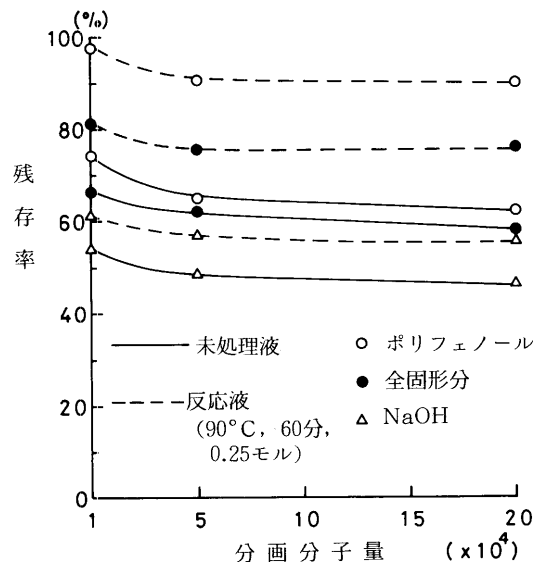
KK製, HFX-UF型である。

濃縮液は中和後スプレードライヤー(ヤマト科学KK製, ミンスプレ-DL-21型)で粉末とし, これをフェノール樹脂に固形分比5:5~7:3の割合で混合し, JIS K 6802にもとづいて合板による接着力試験を行った。合板の製造条件は次の通りである。すなわち, 単板構成: ラワンロータリー単板, 2.5mm等厚3プライ, 塗布量: $30\text{g}/(30\text{cm})^2$, 冷圧: $10\text{kg}/\text{cm}^2$, 15分, 熱圧: $10\text{kg}/\text{cm}^2$, 135°C, 7分。なお混合したフェノール樹脂は, モル比でフェノール:HCHO:NaOH 1:2:0.3の条件で合成したものである。

3. 結果及び考察

3.1 限外ろ過に及ぼす反応条件の影響

ポリフェノール類をより多く得るのに最適なUF膜を決めるため, 未処理液と, 90°C, 60分, HCHO添加率0.25モルの条件で処理した反応液と前記の3種類の膜(分画分子量 1×10^4 , 5×10^4 , 20×10^4)を用いて3倍に濃縮し, 供試液中の各成分がUF膜を透過する量及び透過速度などを調べた。その結果を第2図に示



第2図 各成分の残存率と限外ろ過膜の分画分子量との関係(原料樹皮Aの抽出液を3倍に濃縮)

す。図の縦軸の残存率は、供試液中の全固形分やポリフェノール、NaOH等が膜を透過せずに濃縮液中に残った割合を示す。分画分子量 1×10^4 の膜の場合、未処理液のポリフェノールの残存率は74%であり、26%が透過した。一方、反応液のポリフェノールの残存率は、未処理と比べ顕著に高く98%である。分画分子量 5×10^4 、 20×10^4 の場合、全固形分、ポリフェノール、NaOH等の残存率は反応液、未処理液ともに 1×10^4 の膜と比べわずかに低くなっているものの、大きな差は認められなかった。また、透過速度については、未処理液の場合、膜の分画分子量による差はなかったが、反応液は顕著に異なり、100gの透過液を得るために要する時間は 1×10^4 の膜で6時間、 5×10^4 で4.8時間、 20×10^4 で4時間であった。以上のように、本実験により膜間での各成分の残存率に大きな差が認められなかったため、以下の実験には、比較的短い時間で濃縮できる 5×10^4 の膜を用いることとした。

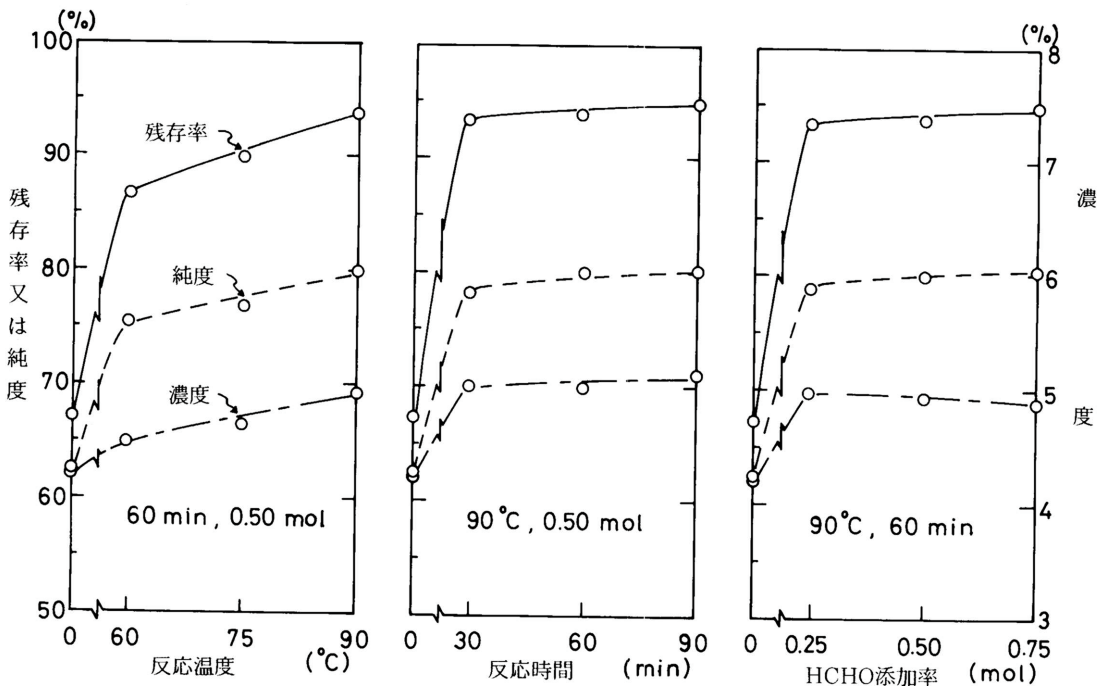
第2図から抽出液にHCHOを加えて加温処理することはポリフェノールの残存率を高め、UF法の前処

理として効果的であることが認められた。そこで、さらに、反応条件がUFに及ぼす影響について詳細に検討した。結果を第3、4図に示す。

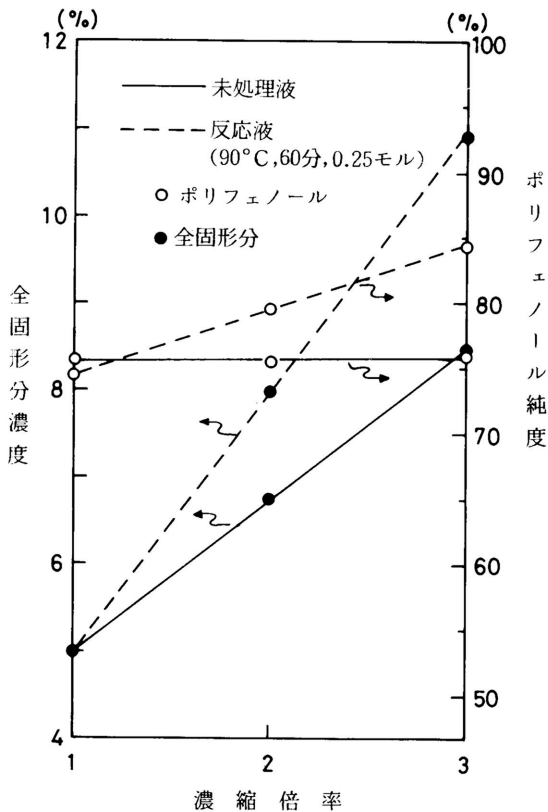
第3図は原料樹皮Aの抽出液を種々の条件でHCHOと反応後、 5×10^4 の膜を用いて2倍に濃縮した時の反応条件とポリフェノールの残存率、濃度及び純度との関係を示す。図中横軸の各反応条件の原点(0)は、比較のため未処理液を直接同じ 5×10^4 の膜を用いて2倍に濃縮した場合の値を示す。

反応時間60分、HCHO添加率0.50モルと一定にし、反応温度を変えた場合の残存率、濃度及び純度は温度の高い程増加した。しかし、反応時間及びHCHO添加率を変えた場合の影響はほとんど認められなかった。したがって、適正な反応条件としては、温度90℃、時間30~60分、HCHO添加率0.25~0.50モル程度である。未処理液を直接濃縮した液と比べ、残存率はもちろん濃度及び純度とも、反応による効果が大きくあらわれることが分かる。

第4図は未処理並びに反応液(90℃、60分、HCHO



第3図 反応条件とポリフェノールの残存率、純度、濃度との関係 (原料樹皮Aの抽出液を用い、UK-50で2倍に濃縮)



第4図 濃縮倍率と濃縮液のポリフェノール純度及び全固形分濃度との関係 (原料樹皮Aの抽出液をUK-50で濃縮)

0.50モル)の固形分濃度及びポリフェノール純度と濃縮倍率との関係を示す。濃縮倍率が高くなると未処理液、反応液ともに濃縮液の固形分濃度は増加する。しかし、同一濃縮倍率で比較すると反応液の方がより高い濃度の濃縮液となる。また、ポリフェノール純度をみると、未処理液では3倍に濃縮した液も濃縮しない液も同じ値になっている。一方、反応液では濃縮倍率の増加に伴ってポリフェノール純度は増加する傾向が認められる。これは抽出液中に含まれている低分子のフェノール性成分がHCHOと反応して高分子化し、膜で阻止されるため、純度、固形分濃度ともに高い濃縮液になるものと考えられる。

樹皮の抽出成分量は産地、樹令、伐採時期などさまざまな要因で変動するのが一般的である。カラマツ樹皮の熱水及びアルカリに可溶性成分について見て

第3表 樹皮A, Bの抽出液をUK-50 (分画分子量 5×10^4) を用いて3倍に濃縮した時の各成分残存率

成分	樹皮 A		樹皮 B	
	未処理液 (%)	反応液 ^{a)} (%)	未処理液 (%)	反応液 ^{a)} (%)
全固形分	58.8	73.4	70.6	79.9
ポリフェノール	67.7	90.1	80.4	95.4
NaOH	50.2	56.3	55.1	56.8
その他	39.4	38.4	50.8	46.6

^{a)} 反応条件は90°C, 60分, 0.5モル

も、かなり個体差があり、特に熱水可溶分の変動が大きい¹⁾。そこで、アルカリ可溶分量はほぼ等しく、熱水可溶分量が顕著に異なる原料A, B (第1表参照)の抽出液を用いて、UK-50 (分画分子量 5×10^4) によるUF試験を行った。結果を第3表に示す。

熱水可溶分の多い原料Aでは、3倍濃縮時の抽出物の残存率は、未処理液の場合ポリフェノールが67.7%、ポリフェノール以外の抽出物が39.4%であり、原料Bの80.4%、50.8%と比べかなり低く、原料A, Bの抽出液を未処理のままUF膜で濃縮するとポリフェノールの収率(残存率)に約13%の差が生じることが分かる。しかしHCHOと反応後は、ポリフェノール残存率が90~95%に増加するとともに原料間の差も小さくなるのが認められる。このように、原料間のポリフェノールの分子量分布の違いに基づく収量のバラツキはHCHOとの反応処理によって緩和されることが期待される。

3.2 UF濃縮液の粘度に及ぼす反応条件の影響

原料Aの抽出液を第3図と同様の条件でHCHOとし、これを密閉容器に入れ、25の恒温室に放置し、経時的に粘度変化を測定した。結果を第4表に示す。

HCHOとの反応後の濃縮液は経時的に粘度が上昇する傾向が認められ、特に反応温度が低い程この傾向が顕著であり、反応温度60の場合、14日間で初期粘度(2.5cP)の約5倍(11.8cP)となった。反応温度が高い90の場合には比較的経時変化が少なく、また反応時間(30~90分)やHCHO添加率(0.25~0.75モル)の影響もほとんど認められず、いずれも14日間で初期粘度の2倍程度の上昇率であった。これら

第4表 濃縮液の粘度の経時変化

反応条件			a) 濃縮液 固形分 (%)	b) 粘 度 (cP)		
温度 (°C)	時間 (分)	HCHO (モル)		0日後	7日後	14日後
60	60	0.50	8.49	2.5	6.5	11.8
75	60	0.50	8.51	2.6	5.4	7.7
90	60	0.50	8.84	2.8	4.6	5.7
90	30	0.50	8.47	2.7	4.4	6.8
90	60	0.50	8.84	2.8	4.6	5.7
90	90	0.50	8.63	2.9	4.7	6.2
90	60	0.25	8.43	2.7	3.7	4.6
90	60	0.50	8.84	2.8	4.6	5.7
90	60	0.75	8.99	2.9	4.4	6.1

a) UK-50(分画分子 5×10^4)を用い2倍に濃縮

b) 25°Cで測定

の結果から、HCHOとの反応温度は90 が適当と判断される。

3.3 接着力試験

UF濃縮物とフェノール樹脂混合物の煮沸くり返しによる合板接着力試験結果を第5図に示す。

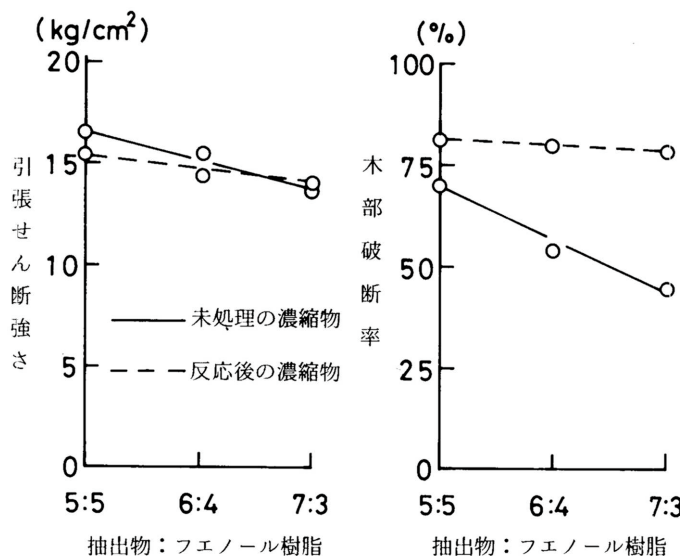
UF濃縮物は、抽出液に0.50モルのHCHOを添加し90 - 60分処理後、ホローファイバー型UF膜(ロミコン社製, PM-30)で2倍に濃縮し、スプレード

ライヤーで粉末として供試した。また、図には比較のため未処理の抽出液をそのままスプレードライヤーで粉末としたコントロールの試験結果を併せて示した。

UF濃縮物及び抽出液をそのまま粉末化したコントロールとフェノール樹脂との混合物を用いて作製した合板の引張りせん断強さはいずれもほぼ等しい。抽出物の混合割合が5割から7割に増加すると強さが若干低下する傾向が認められるものの、いずれも煮沸くり返し強さが 15 kg/cm^2 前後であり、JASの1類合板規格をクリアする。しかし、木部破断率で比較すると、UF濃縮物では抽出物の混合比が増加しても76%と一定であるのに対しコントロールでは74%から48%に低下しており、UF濃縮物は抽出液をそのまま粉末化した場合よりも接着性能に優れることが認められた。

4, まとめ

カラマツ樹皮を原料としたアルカリ抽出液を限外ろ過膜で濃縮する際に、できるだけタンニンやフェノール酸などのポリフェノール成分の損失を少なくするための前処理として、抽出物とHCHOとの反応処理について検討した。得られた結果をまとめると以下の通りである。



第5図 煮沸くり返しによる合板接着力試験結果

(1) 未処理の抽出液(抽出条件; 樹皮; 水; NaOH=10:100:1, 80, 60分処理)を分画分子量 5×10^4 (UK-50)の限外ろ過膜を用いて3倍に濃縮した場合のポリフェノール成分の残存率(収率)は、68~80%であった。この値は原料樹皮の熱水可溶分量によって異なる。これに対し、反応液(HCHO添加率0.5モル, 90, 60分処理)ではポリフェノールの残存率が90~95%となり前処理の効果が認められた。

(2) ポリフェノール成分の残存率に及ぼす前処理条件の影響は、60~90の範囲で反応温度にのみ認められた。すなわち、反応温度が高い程残存率が高くなる傾向が認められ、反応時間(30~60

分), HCHO添加率(0.25~0.75モル)の影響は認められなかった。

(3) 前処理条件が限外ろ過濃縮液の粘性に及ぼす影響も, 反応温度にのみ顕著に認められ, 反応温度が高い程経時変化の少ない安定した濃縮液が得られた。

(4) 限外ろ過濃縮物にフェノール樹脂接着剤を3~5割混合して作製した合板は, JAS I類に合格し, 未処理の濃縮物を使用する場合と比べ木部破断率が高く, 接着性能に優れることが認められた。

文 献

- 1) 窪田実, 高橋弘行: 林産試月報, 382, 8 (1983)
- 2) 萩原文二, 橋本光一: 膜による分離法, 講談社, (1974)
- 3) 窪田実, 平田三郎: 林産試月報, 346, 1 (1980)

- 林産化学部 化学利用科 -
(原稿受理 昭59.7.23)

林産試験場月報

1985年2月号(第397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60年2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)