

マレイン酸・グリセリン処理による 高耐水性パーティクルボードの製造

藤本 英人, 穴沢 忠, 山岸 宏一, 大宮 康則, 栗林 茂

目 次

1. 緒 言	1
2. MG 処理の化学	3
2.1 既往の研究	3
2.2 MG 処理のコンセプト	5
2.3 MG 処理の反応	6
2.4 化学結合に関する検討	8
2.4.1 実 験	8
2.4.2 結果と考察	9
3. 製造条件とボードの性能	11
3.1 MG 混合比	11
3.1.1 実 験	11
3.1.2 結果と考察	12
3.2 接着剤の検討	14
3.2.1 実 験	15
3.2.2 結果と考察	15
3.3 熱圧温度と MG 添加率	21
3.3.1 実 験	21
3.3.2 結果と考察	21
3.4 屋外暴露試験	23
3.4.1 実 験	24
3.4.2 結果と考察	24
4. 生産性向上の試み	27
4.1 触媒による反応温度低下の試み	27
4.1.1 実 験	27
4.1.2 結果と考察	28
4.2 熱処理試験	33
4.2.1 実 験	34
4.2.2 結果と考察	34

5. 寸法安定性発現のメカニズム	40
5.1 撥水性	40
5.1.1 実験	41
5.1.2 結果と考察	41
5.2 接着効果	41
5.2.1 実験	42
5.2.2 結果と考察	42
5.3 木材実質の寸法安定性	43
5.3.1 実験	43
5.3.2 結果と考察	43
5.4 変形の固定	44
5.4.1 実験	44
5.4.2 結果と考察	45
6. 実大サイズ MG 処理パーティクルボードの製造	46
6.1 実験	46
6.2 結果と考察	46
要 約	49
謝 辞	49
文 献	50
Résumé	53

Production of a Dimensionally Stable Particleboard Using Maleic Acid-Glycerol Mixtures

Hideto FUJIMOTO, Tadashi ANAZAWA, Koichi YAMAGISHI,
Yasunori OHMIYA, Shigeru KURIBAYASHI

Contents

1. Introduction	1
2. Chemistry of MG Treatment	3
2.1 Past Reports	3
2.2 Concept of MG Treatment	5
2.3 Reaction of MG Treatment	6
2.4 Elucidation of Chemical Bonding	8
2.4.1 Experiment	8
2.4.2 Results and Discussion	9
3. Manufacturing Condition and Properties of MG particleboard	11
3.1 MG Mixing Ratio	11
3.1.1 Experiment	11
3.1.2 Results and Discussion	12
3.2 Selection of Suitable Adhesive Resin for MG Particleboard	14
3.2.1 Experiment	15
3.2.2 Result and Discussion	15
3.3 Hot-pressing Temperature and MG Addition Level	21
3.3.1 Experiment	21
3.3.2 Results and Discussion	21
3.4 Outdoor Exposure Test	23
3.4.1 Experiment	24
3.4.2 Results and Discussion	24
4. Improvement of Productivity of MG Particleboard	27
4.1 Effects of Catalyst on Reaction Temperature of MG	27
4.1.1 Experiment	27
4.1.2 Results and Discussion	28
4.2 Heat Treatment	33
4.2.1 Experiment	34
4.2.2 Results and Discussion	34

5 . Mechanism of Dimensional Stability	40
5.1 Water Repellency	40
5.1.1 Experiment	41
5.1.2 Results and Discussion	41
5.2 Adhesive Effect	41
5.2.1 Experiment	42
5.2.2 Results and Discussion	42
5.3 Anti-swelling Effect on Solid Wood	43
5.3.1 Experiment	43
5.3.2 Results and Discussion	43
5.4 Fixsation Effect on Deformed Wood	44
5.4.1 Experiment	44
5.4.2 Results and Discussion	45
6 . A Large Scale Experiment	46
6.1 Experiment	46
6.2 Results and Discussion	46
Acknowledgement	49
References	50
Résumé	53

1. 緒 言

木材は人間にとってすばらしい材料である。比強度や調湿性などの科学的な観点からみても、また、安らぎ、落ち着き、あるいは暖かさなどの人間の感性に関わる観点からみてもすばらしい材料である。住宅を建てようとしている人の多くが木造、あるいは躯体は鉄筋コンクリート製でも、せめて内装には木材を多用したいと考えているのも当然と思われる。また、教育環境への木材の使用も重要視されつつあるが、これも単に機能性のみならず、児童・生徒の情緒面や生理面に木材が良い影響を与えていることの表れと思われる¹⁾。

しかしながら、地球的規模での環境意識の高まりの中で、木材を多く消費している日本への風当たりが強まっており、今後とも現在のような熱帯産大径木の大量消費が可能とも思えない。熱帯産はもとより国内産あるいはその他の外国産も含めて、大径木は消費できない時代が近づきつつある、いや既にその時代になっていると思われる。

その一方で、国内の木材資源を見てみると、人工林から出る間伐木がその用途拡大もままならぬ状態である^{2,3)}。また、未利用樹種や低質木等も大事な森林資源であり、大切に、かつ有効に利用していく必要がある。

国内の資源を有効に利用することにより、森林破壊の元凶となっている熱帯産大径木の伐採を減らすことが可能であるが、残念ながら、そのまま間伐木や低質木を現在の合板や製材に使用することは不可能である。この目的のためには繊維板やパーティクルボード等の木質ボード類が最も適していると考えられる。さらに、別の環境問題となっているゴミ問題に対しても、埋立てに問題となる建築廃材のうちの木質部分のボード類への再利用が可能であり、廃棄物の減量に大きく寄与する。これらのことから、今後ますます木質ボード類の重要性が高まると考えられる。

また、ボード類には、単に有効利用や再利用のみならず、均質な面材料として使用する上でも、メリットが多い。すなわち、ボード類は木材を繊維や削片にまで細分化した後に再構成していることから、節やアテ等の欠点が分散されるため強度や色調などが均質であることは大きな特長である。これは工業材料として、強度計算やデザインをする上でメリットとなる。また、連続式ホットプレスを備えたパーティクルボード工場では、エンドレスで製造されていることから分かります。ニーズがあれば、いかなる大面積のボードでも製造可能である。

木質ボード類は以上のようにメリットが多く、今後は積極的に利用を図る必要がある。しかしながら、木質ボード類、そのうちでも特にパーティクルボードは、耐水性、耐湿性が劣るという欠点があり、日本のような湿度の高い国では建築分野への需要拡大が図れないのが現状である。このことは財団法人日本住宅・木材技術センターが大工・工務店などを対象に行ったアンケート調査の結果からも明らかである⁴⁾。すなわち、同アンケートの中で彼らが最も多く指摘したのは、パーティクルボードの耐水性が劣るという点についてであった。

パーティクルボードの耐水性が他の木質材料に比べて大きく劣るのは何故であろうか。それはパーティクルボードを構成する木質自身が吸水により他の木質並みの膨張をした上に、熱圧により受けた大きな変形が吸水・吸湿により復元するためであると考えられている⁵⁾。この変形の復元には可逆的な成分と不可逆的な成分があるが、後者は特にスプリングバックと呼ばれ、パーティクルボードの寸法安定性を論じる上で重要なものである。

パーティクルボードには製造過程からみて、このスプリングバックは不可避であるので、耐水性が劣るのを承知の上でそれに適した部分のみに使うのがよいとする考え方もある⁴⁾。

そうした諦めにも似た意見がある一方で、この問題を解決するために世界中で精力的に多くの検討がなされてきたことも事実である。それらを分類すると以下のように大別できると

考えられる。

1) 製造因子の改善

- ・樹種の選定⁶⁾
- ・チップ形状の改善⁷⁻¹¹⁾
- ・ボードの低比重化^{12,13)}
- ・プレススケジュールの改善^{14,15)}
- ・スチーミング^{16,17)}
- ・プレス後の加熱¹⁸⁻²¹⁾
- ・接着剤の改良, 増量²²⁻²⁸⁾
- ・ワックス類の添加²⁹⁻³¹⁾

2) 薬剤処理

- ・アセチル化³²⁻³⁹⁾
- ・ホルマール化⁴⁰⁻⁴²⁾
- ・ベンジル化⁴³⁾
- ・エーテル化^{44,45)}
- ・WPC 化チップの使用⁴⁶⁻⁴⁹⁾
- ・PEG 処理^{50,51)}

3) 製造因子および化学処理の組み合わせまたはその中間的処理

- ・低比重アセチル化ボード^{35,38)}
- ・含浸用低粘度フェノール添加⁵²⁾

これらの因子の改善および処理はそれぞれ程度の差はあるものの、パーティクルボードの寸法安定化に効果的であると報告されている。その効果発現のメカニズムは四つに大別することが可能と考えられる。すなわち、チップが熱圧の過程で受けた変形にともなう残留応力の軽減、チップ間の接着力の強化、木質の親水性低下および架橋結合によるチップ変形の固定である。ボード中でチップの変形が水分非定常下でプレス前の形に復元することがスプリングバックの要因であることから、この変形の程度が小さいほど残留応力は小さいことが容易に推測される。このことから、スプリングバックの小さい、耐水性の良いパーティクルボードを製造するためには圧壊を小さくする、すなわち圧縮率を低くすれば良いことになる。圧縮率が低いということは得られたボードの比重が低いことを意味する。低比重化により寸法安定性に優れたパーティクルボードを製造する試みはかなり以前から行われているが、強度が劣るためにあまり実用的とはいえなかった。しかしながら、接着剤の改良、配向などにより目的によっては十分な強度性能が得られることが報告されており、今後の展開が期待される。また、別の試みとして、十分圧壊して、強度性能を確保した上で残留応力を軽減するために、プレス後の熱処理やスチーミングを行って効果があったとの報告がある。これはリグニンのガラス転移点以上の温度で加熱して木材を軟化することにより残留する応力を小さくし、また変形した状態でセルロースの結晶領域を増やすことにより、形状を固定化する一助にしようとするものである。この方法はコストも安く、他の処理に比べて実用的ではあるが、化学処理に比べて、効果が劣ること、得られたボードが脆くなること、色調が暗色化することなどの欠点がある。

第二のメカニズムとして接着力の強化がある。接着力の向上のためには以前から今日にいたるまで連綿として研究が続けられている。最も簡単に接着力を向上させるためには接着剤の増量が行われ、それなりの効果が認められている。しかしながら、この方法では、コスト

アップになったり、チップ表面の粘着性が高まり、マッドフォーミングを始めとするチップの取り扱いが困難となる弊害がある。その他にも接着力向上を目的として、接着剤製造条件の検討、噴霧条件、チップ上での接着剤の分布、チップ含水率、ホットプレス条件、キュアリング条件、新しい接着剤の開発等考え得るありとあらゆる因子について検討がなされている。これらの詳細については成書を参考にさせていただきたい。これらの検討の結果として初期のパーティクルボードに比べて大幅に耐水性能および強度性能が徐々に向上してきたことは事実であるが、現在のパーティクルボードを見ればわかることであるが、根本的にパーティクルボードの耐水性が改善したとは言い難い。すなわち接着力向上を目的とした手法もまた、根本的にパーティクルボードの耐水性を改善したとはいえない。

第三のメカニズムとして親水性の低下がある。これには物理的な手法と化学的な手法がある。すなわち物理的な手法としては、ワックス類の塗布、化学的な手法としては、アセチル化がその代表的なものであるが、水酸基の化学修飾がある。後者は、木材構成成分であるセルロースやヘミセルロース、リグニンなどがその分子中に水酸基を多く有することに起因する親水性をその水酸基をブロックすることにより低下させようとするものである。しかしながら、物理的な手法では短時間の吸水に対しては効果的であるが、長時間になると効果がほとんどないという欠点があり、化学的な手法では、短時間および長時間の浸水に対して効果が高いがコストが高く、低価格が最大のメリットのパーティクルボードには使えないものが多い。

第四のメカニズムとして、架橋によるチップ変形の固定がある。これはホルマル化に代表される方法であり、重量増加率がごくわずかでありながら非常に高い寸法安定化効果が得られるものである。しかしながら、処理施設が大掛かりになり、生産効率も悪い上にホルマリンの毒性の問題もある。

これらの四つに大別される手法はそれぞれ単独でも効果があるが、組み合わせた場合にはさらに性能は向上する。たとえばアセチル化処理されたチップを強力な接着力をもつイソシアネート系の接着剤を用いて低比重ボードを製造した場合に非常に耐水性能に優れたパーティクルボードになることが報告されている³⁵⁾。しかしながら、その場合にはそれぞれの手法の欠点も同時に、ある程度相殺される場合もあるが、併せ持つことも否めない。

耐水性パーティクルボードを製造するためには物理的な手法のみでは限界があるので化学的な手法を用いなければならないと考えられる。しかしながら、コマーシャルベースで生産することを前提として化学処理を考えた場合には解決すべき多くの問題点がある。

2. MG 処理の化学

2.1 既往の研究

新しい化学処理を開発する上で、過去に報告されているパーティクルボードの化学処理の、実生産に適用する上での問題点を分析することは重要と考える。すなわち、それらの問題点が改善可能なのか、それとも本質的なものなのかを見極めた上で、既存の化学処理の改善が良いのか、本質的なもので改善程度では解決できないのかを判断する必要があると考える。代表的な化学処理、アセチル化とホルマル化についてメリット、ディメリットを示すが、他の化学処理についてもディメリットは共通することが多い。

アセチル化：

メリット

- ・寸法安定化効果が非常に高い。
- ・着色についてはほとんど問題がない。

- ・製品の安全性が高い。

デメリット

- ・原料となる薬剤（無水酢酸）が危険物である。
- ・原理的に薬剤が過剰に必要。
- ・原料チップの状態では処理するため大幅な製造ラインの変更を必要とする。
- ・ステンレス製の巨大な反応容器を必要とする。
- ・温度の厳密なコントロールなど反応の制御が困難。
- ・副生成物として酢酸が生成する。
- ・酢酸を除くために、水洗、減圧加熱などの煩雑な操作を必要とする。
- ・製造中はもちろん、製品となっても酢酸臭が強い。
- ・以上の結果としてコストが高い。

ホルマール化：

メリット

- ・原料が安い。
- ・重量増加率がわずかでも寸法安定化効果が極めて高い。

デメリット

- ・薬剤の毒性が高い。
- ・高価な反応容器を必要とする。
- ・触媒として危険な薬剤を使用する。
- ・製品から有害なホルマリンが発散する。
- ・製品の強度が低下する。

これらのメリット、デメリットから新しく開発する化学処理が具備すべき点が明らかとなる。すなわち、

- ・寸法安定化効果が高く、持続すること。
- ・安くて入手しやすい原料を使うこと。
- ・薬剤使用量は少量で効果が高いこと。
- ・副生成物が出ないこと。
- ・反応に長時間を要しないこと。
- ・製品の安全性が高いこと。
- ・特殊な反応容器を必要としないこと。
- ・薬剤の危険性が小さく、取り扱いが容易なこと。
- ・既存の製造ラインに組込めること。
- ・色調、匂いなどが悪くならないこと。
- ・強度低下がないこと。
- ・製造過程で厳密な条件設定を必要としないこと。
- ・有機溶媒を必要としないこと。

以上の条件をすべて満たす化学処理はパーティクルボードのみならず、すべての木質材料に関して現在のところ皆無であるといってさしつかえない。

この原因はどこにあるのであろうか。最大の原因は用いる薬剤の反応性が高いことであると考えられる。すなわち、効果的であるためには、薬剤が木質と反応しなければならないが、

そのためには薬剤の反応性が高くなければならない。しかしながら、反応性が高いということは人体を構成する成分とも反応する、すなわち毒性が高いということにつながる。また、反応性を高めるために、酸クロライドなどの誘導体にした場合には反応により有害な副生成物が生じる。さらに、開放系では反応させることが不可能で、密閉容器中での厳密なコントロール下での反応となる。

2.2 MG 処理のコンセプト

過去の化学処理の欠点が主に反応性の高い薬剤を使用することに起因することは前提で述べたが、それに対して、反応性のやや低い薬剤を用いた場合にはどうであろうか。その場合には、上記の難点はほとんど解消されるが、反応条件をかなり苛酷にする必要が生じる。幸いなことにパーティクルボードではその製造過程に熱圧を含む。特に最近ではホットプレスの熱媒体として、高圧水蒸気ではなく、合成オイル系の熱媒体が使われるようになりつつある。この熱媒体を用いると400℃近い高温も可能であると報告されている⁵³⁾。もちろんこのような高温は木質材料には全く必要がない。しかし、高温でのホットプレス条件をうまく利用することにより、今までは反応性がさほど高くないために木質の化学処理には不適であると考えられていた反応について再検索することに意義が生まれてきた。

セルロースの化学修飾に関する過去の報告をみると、水酸基のエーテル化とエステル化に関するものが多い。それらのうちでエーテル化は無触媒ではプレス温度程度の反応条件では無理がある。それに対してエステル化は、無機エステルはもちろんのこと有機カルボン酸エステルも、パーティクルボード製造時の熱圧程度の条件で十分反応することを予測させる報告がいくつかある^{54,55)}。無機エステルは強酸が多く、セルロースの加水分解を生じ、強度を大幅に低下させることが多いので木材素材の化学反応には適さない。それに対し、カルボン酸によるエステル化は条件を選べばセルロースに対する傷害が小さく、また副生するのは縮合水のみであり、パーティクルボードの製造工程上最も適していると判断した。

これらの理由で化学修飾パーティクルボードの製造にはやや苛酷な条件でカルボン酸を、反応性の高い誘導体にしたたり強力な触媒を用いたりすることなく、そのまま用いてエステル化反応を起こさせるのが最も適していると考えられる。

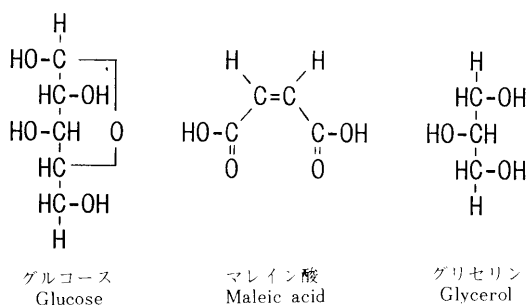
さらにその場合に、単にセルロースの化学修飾ではなく、セルロース鎖間の3次元ネットワークを形成するのがより効果的である。これはホルマール化がその重量増加率数パーセントという低処理量で非常に効果的であることからみてもわかるとおり、3次元ネットワーク形成を図ることが処理薬剤量の低減、すなわちコストの低減を図る上で得策と考えられる。

セルロース鎖間に架橋を生成する場合には官能基数が複数であることが必要、すなわちカルボン酸を用いる場合にはジカルボン酸以上の多価のカルボン酸を用いることが必須条件となるが、これは反応副産物の発生や未反応の薬剤が残留する可能性を小さくするためにも好ましいと考えられる。ここで問題になるのは多価カルボン酸の鎖長である。セルロース間の長さはラテラルオーダーセオリーによると一定していない。また、たとえ一定しているとしてもタイトに架橋しないと効果が小さいことは、膨潤状態でホルマール化した場合に寸法安定効果が小さいことから明らかである。これらのことから、一定鎖長のジカルボン酸のみで架橋した場合には十分な効果が期待できない可能性がある。これを解決するためには反応し得る官能基を有する低分子化合物と混合して用いることが良いと考えられる。カルボキシル基と反応し得る化合物としてアミノ基やエポキシ基などの反応性の高い化合物を用いた場合には臭いや毒性などの問題が生じることとともに、反応がそれらの反応性の高い化合物との間で優先的に起り、セルロースと反応する割合が減少する結果、十分な架橋密度となら

ない可能性がある。理想的にはセルロースと反応すると同時に架橋鎖が延長し、さらにその架橋鎖が3次元構造をとることが望ましい。この目的のためにはセルロースの水酸基と反応性の等しい1級および2級の水酸基を、合わせて3個以上もつ化合物が望ましい。また、反応条件が苛酷、すなわち反応温度が高いという条件を考慮すると沸点が200℃以上の化合物の中から選択することになる。その他の条件として、入手が容易、コストが安い、毒性が低い、など多くの要件を満たすものとしてグリセリンを用いるのが最も適当と考えられた⁵⁶⁾。ジカルボン酸としては同様の理由でマレイン酸を用いた⁵⁷⁾。マレイン酸を用いたもう一つの理由は水に溶けやすいという点にある。すなわちマレイン酸とグリセリンの混合物で木質を処理し、かなり苛酷な条件で反応させる方法が前章で述べた化学処理の欠点を、現時点では、可能な限り少なくした方法と考えられたのでこの方法をパーティクルボードに適用する場合の条件について検討した。なお、用いる薬剤の英語名 (Maleic acidとGlycerol) の頭文字を取ってこの処理を以下 MG 処理と略す。

2.3 MG 処理の反応

MG 処理に関わる薬剤の構造式を、セルロースを構成するグルコースも含めて、第1図に示す。



第1図 MG 処理に関する化合物
Fig. 1 Chemical substances involved in MG treatment.

マレイン酸・グリセリンの混合物をセルロースの存在下で加熱した場合の脱水縮合反応は第2図のように進行すると考えられる。

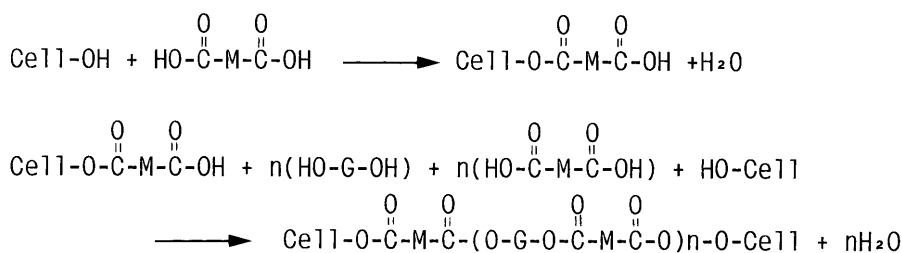
これらの反応の結果、セルロース鎖間に下記のような3次元ネットワーク構造が生じる可能性が高い。

この仮説モデルは以下の点を説明するために用いるものである。

- 1) マレイン酸はセルロースのグルコース残基ともグリセリンとも結合している。
- 2) マレイン酸とグリセリンを組み合わせることにより異なった鎖長間に架橋が可能である。
- 3) 架橋自体が3次元である。

したがって、ここではグルコース残基中のマレイン酸と結合している水酸基の位置、架橋密度、実際の架橋の長さ、リグニンやヘミセルロースとの結合、その他多くの問題点については言及しない。それらの点については今後の検討課題である。

仮説モデルに示した構造が実際に生じた場合には、架橋そのものが非常にリジッドであるのみならず、エステル交換反応⁵⁸⁾が効果的に作用することが考えられる。すなわち、カル



第2図 マレイン酸とグリセリン／セルロースとの縮合反応

Fig. 2 Condensation reaction of maleic acid with glycerol and/or cellulose.

ボキシル基と水酸基の間で生じたエステルが解裂，再結合を繰り返しながら，最も近傍にある相手と最終的に結合することから，最もタイトな架橋が生成しているものと思われる。寸法の安定化には架橋がタイトであることが必要なのはホルマール化の例で見たとおりである。酸クロライドや無水物などの反応性の高いカルボン酸誘導体を用いて比較的温和な条件でエステル化する場合には，このエステル交換反応が期待できない。この点からも遊離のカルボン酸を用いてやや苛酷な条件でエステル化するメリットは大きいと考えられる。

処理に用いる MG 溶液の調整については，単にマレイン酸とグリセリンを混合して溶媒に溶かすよりもグリセリンと予備的に縮合し，分子量を大きくしておく方が良いと考えられる。これは，マレイン酸が熱圧時に脱水されて昇華しやすい無水マレイン酸⁵⁹⁾になることを防ぐためである。予備的に縮合させるためにはマレイン酸よりも反応性の高い無水マレイン酸を使用して温和な条件でグリセリンエステルを作っておくことが得策と考え，以後の試験では特に記さない限り，予備的に縮合させた物質を用いる。予備縮合の条件は以下のとおりである。

無水マレイン酸およびグリセリンを所定量秤り取り，混合する。この混合物をウォーターバスを用いて加熱し，無水マレイン酸の融点（52.8℃）以上の温度で攪拌を続ける。この時点ではお互いに完全には混ざりあわない液体の混合物であるが，無水カルボン酸とグリセリンの反応が進むと，ある時点で突然に均一な液体となる。この状態から，さらに10～30分間加熱しながら攪拌し，縮合を進める。この予備縮合物をやや冷却してから，希釈溶媒（水またはメタノール）に注ぎ所定濃度の MG 処理液とする。溶媒に希釈した状態では無水物は加水分解または加メタノール分解を受けており，原料としては無水マレイン酸を使用しているがマレイン酸・グリセリン処理と呼ぶ。

この状態で MG 処理液中にはマレイン酸とグリセリンの考え得る組み合わせのほとんどが混在しており，その分子量もモノマーから分子量数百のオリゴマーまで及ぶことが確認されている。川上等は MG 処理溶液中に分子量214, 345, 386, 476および540のものがあり，このうち540の分子量のものは4分子のマレイン酸と2分子のグリセリンが結合したものと推定されることを報告している⁵⁴⁾。

無水カルボン酸の反応性に合わせた温和なエステル化の条件ではフリーのカルボン酸はほとんど反応しないと考えられているが，オリゴマーが生じていることからこの条件でも実際には縮合反応が生じていることになる。この原因としては，第一にマレイン酸は2個のカルボキシ基が cis の立体配置をしており，もう一つのカルボキシ基が分子内でちょうど触媒作用をしやすい位置にあることがあげられる。エステル化反応は酸によって触媒されることはよく知られているが，マレイン酸の場合には分子中に触媒をも合わせて持っていることになり，この理由で他のカルボン酸がエステル反応を生じないような条件であっても，縮合

する可能性も十分ある⁵⁸⁾。第二の理由として、無水マレイン酸が過剰にあることにより、マレイン酸と無水マレイン酸の間で、混合酸無水物を生成する可能性もある。これは、セルロースのカルボン酸によるエステル化に触媒としてよく用いられる無水トリフルオロ酢酸がカルボン酸類といわゆる mixed anhydride を生成する現象⁶⁰⁾と同じ機構と考えられる。

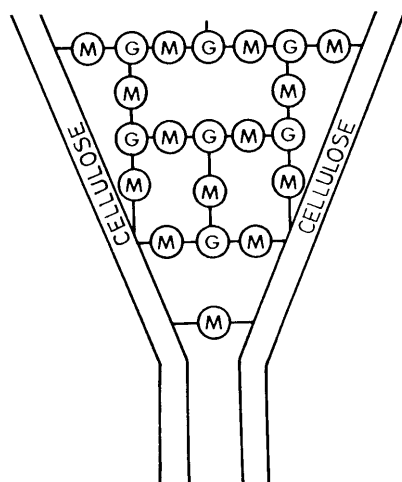
MG 溶液中に種々の構造を有する化合物が混在することは実際の生産工程上都合がよい。これは特にパーティクルボードに適用する場合に言えることであるが、MG 水溶液はできるだけ高濃度でチップに処理しなければならない。その場合に純粋なマレイン酸を用いた場合には60%以上の高濃度では結晶が析出し、噴霧する際にスプレーガンのノズルを詰める原因となる。その点、種々の分子の混合物はその心配が少なく、より実生産に適していると考えられる。

2.4 化学結合に関する検討

MG 処理は第3図の仮説モデルに示すとおり、マレイン酸のカルボキシル基とセルロースおよびグリセリンの水酸基との間のエステル結合によって3次元ネットワーク構造を形成している可能性が高い。いくつかの傍証はあるものの、実際にこのような構造となっていることを示す十分な確証は得られていない。本研究ではモデル実験として、セルロースを用いてマレイン酸との反応について検討した。なお、本研究は平成2年度依託研究として北海道大学農学部林産学科木材化学教室笹谷宜志教授の研究グループを中心に行われたものである⁶¹⁾。

2.4.1 実験

セルロースは市販のろ紙(東洋ろ紙, #2)をあらかじめ浸水した後、軽く解繊し、脱水、風乾後試料として用いた。前述のMG溶液の調製法に従い20%濃度の水溶液を調製した。なお、予備縮合は100℃を超えない温度で、均一な混合物になってから30分間加熱した。この20% MG 溶液をセルロースに対し薬剤量として15%となるように噴霧した。この試料をセバラブ



第3図 マレイン酸処理セルロースの仮説モデル
 Fig. 3 A hypothetical model of MG treated cellulose.
 Legend : M : Maleic residue
 G : Glycerol residue

ルフラスコ中で窒素気流下で加熱して反応させた。反応温度は160, 180および200℃の3水準、反応時間は1時間および2時間の2水準とした。なお、反応時間はフラスコ内部に導入した

温度計の指示が設定温度に達してからの時間とした。試料は反応終了後、アルコール/ベンゼン混合溶媒 (1:2, v/v) 抽出した後乾燥し、秤量して MG 処理による重量増加率を求めた。

また、セルロースとマレイン酸の間の直接的な結合の有無を検討するために反応系からグリセリンを除いて反応させた。この試料を以下セルロースのマレイン酸エステルと呼ぶ。

この試料は酸価およびケン化価の測定のために小型粉砕機で粉砕し、60~100メッシュのセルロース粉末とした。酸価およびケン化価はすでに報告されている方法⁶²⁾にしたがって行った。また、MG 処理セルロースおよびセルロースのマレイン酸エステルの一部は 4% 水酸化ナトリウムによるアルカリ加水分解を行い、以下の試験に供した。

これらの IR スペクトルは HITACHI #215 Grating Infrared Spectrophotometer を用いて、KBr 錠剤法により測定した。

2.4.2 結果と考察

セルロースに対し 10% の無水マレイン酸を含む MG 溶液を噴霧した後、加熱反応して得られた MG 処理セルロースの重量増加率、酸価、ケン化価およびそれらの値より算出されるモノエステル含量について **第 1 表** に示す。

第 1 表 条件を変えて処理した MG セルロースの性質

Table 1. Properties of cellulose treated with MG mixture under various conditions.

Reaction condition temp(°C)-time(h)	Weight Increase ^{a)}	Saponification value (eq/kg)	Acid value (eq/kg)	Ester content ^{b)}	Monoester content ^{c)} (%)
160-1	6.3	2.30	1.13	30.6	12.7
160-2	10.3	2.31	1.05	30.8	11.9
180-1	10.3	2.60	1.10	36.0	12.3
180-2	11.6	2.86	0.45	41.2	4.7
200-1	11.4	3.08	0.47	45.7	5.0
200-2	12.5	3.13	0.26	47.0	2.7

a) Based on original cellulose.

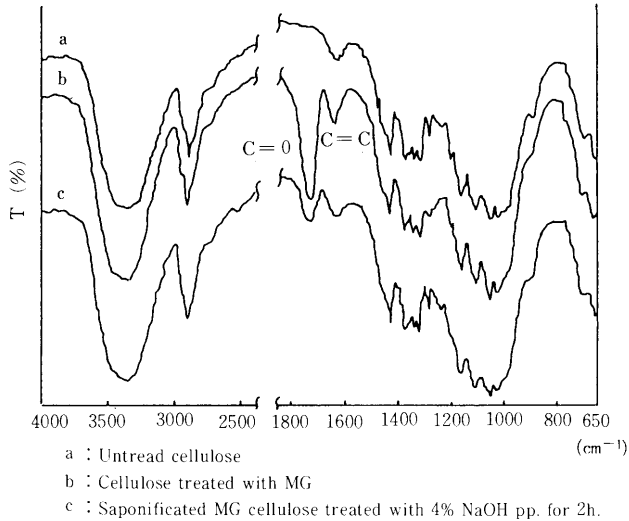
b) Sum of monoester and diester contents.

c) Carboxypropenyl content.

反応温度の上昇、または反応時間の延長は重量増加率を増加させ、したがって反応が進行して行く結果を示した。160°C 1 時間の反応での重量増加率は 6.3% であるが 2 時間に延長した場合には 10.3% まで増加する。また反応温度の上昇はさらに重量増加率を大きくし、200°C、2 時間では 12.5% に達する。添加した MG が完全に脱水縮合を生じた場合には、理論上は 13.1% と計算されることから、この反応条件で約 95% が結合していると考えられる。

各条件で調製した MG 処理セルロースの酸価およびケン化価を測定した結果、反応が進むにつれて酸価が減少し、ケン化価が増加する傾向が明らかとなった。このことは反応の進行とともに遊離のカルボキシル基が減少し、エステル化が進行することを示すものである。また、マレイン酸はジカルボン酸であるので、モノエステル型とジエステル型の双方の結合形態をとることができ、この二つの型の存在量を比較することは架橋の進行程度の日安となる。本研究では酸価を測定し、その値からモノエステル量を算出した。反応が進むにつれエステル量は増加し、一方、モノエステル量は減少していった。160°C、1 時間の反応では MG セルロースのエステル量は 30%、モノエステル量は 12.7% であったのに対し、200°C、2 時間処理ではそれぞれ 47.0%、2.7% に変化した。これは遊離のカルボキシル基が新たにエステル結合し、大部分がジエステル型に変化したものと考えられる。

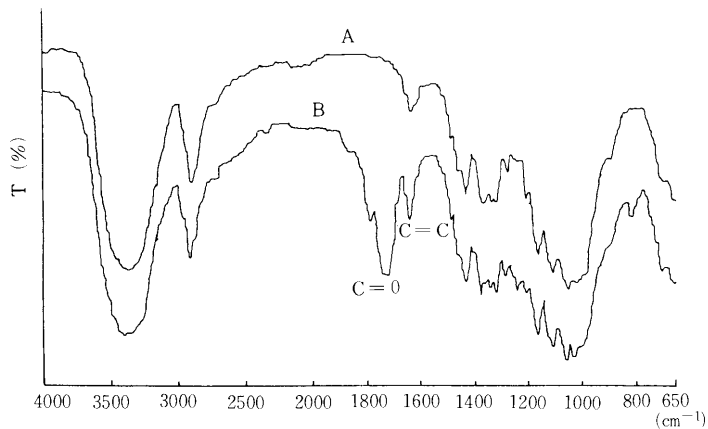
MG 処理セルロースの IR スペクトルを **第 4 図** に示した。MG 処理により 1740 cm^{-1} と 1640 cm^{-1} の吸収が観察された。これは C=O 基と C=C 基が新たに導入されたことを示唆す



第4図 無処理セルロースおよびMG処理セルロースのIRスペクトル
 Fig. 4 IR spectra of untreated and MG-treated cellulose.

るものである。ただし、そのパターンはマレイン酸そのもののIRスペクトルと比較した場合 1640cm^{-1} の吸収が小さくなっているが、これはC=Cの解裂、高分子化によるC=C伸縮運動の低下およびcis型（マレイン酸）からtrans型（フマル酸）への転化などによると考えられる⁶³⁾。アルカリ処理したサンプルでは 1740cm^{-1} の吸収が大きく減少する。これは大部分の結合が加水分解されやすい結合、おそらくエステル結合であろうことを意味する。ただし、その帯域の吸収が完全には消滅しないことから、アルカリ抵抗性の結合が、わずかではあるが、存在する可能性も残されている。

セルロースのマレイン酸エステルのIRスペクトルを第5図に示した。このスペクトルにおいてもMG処理セルロースと類似のパターンを観察できることから、マレイン酸は単独でもセルロースとエステル結合できることを示している。このことからMG処理により、木材構成成分のセルロース鎖間に架橋結合が生成する可能性が高いことが明らかとなった。



第5図 無処理セルロース(A)およびセルロースマレイン酸エステル(B)のIRスペクトル
 Fig. 5 IR spectra of untreated cellulose(A) and cellulose maleate(B).

3. 製造条件とボードの性能

MG 処理は北林産試で独自に開発したものであるため、世界的に見ても、参考となる研究がほとんど見当たらない。したがって、研究はほとんど白紙の状態から始まったといっても過言ではない。本章では MG 処理をパーティクルボードの製造に適用する際の混合比、接着剤の選択、熱圧条件、などの基礎的な事項について検討した。

3.1 MG 混合比⁶⁴⁾

MG 処理はマレイン酸とグリセリンの2種類の化合物を混合して用いていることは前述したとおりである。そこで、MG 処理パーティクルボードの製造試験の最初に、それらの最適混合比について明らかにしておく必要がある。MG の最適混合比については、他の化学反応と異なり、理論的な当量比から算出し得るものではないと考えられる。その理由として、グリセリン分子中に反応性の大きく異なる1級と2級の水酸基があること、セルロースやヘミセルロースのアルコール性水酸基とリグニンのアルコール性およびフェノール性水酸基の反応性の差、あるいはそれらの分子へのアクセシビリティの差など、多くのファクターが複雑に絡みあっていることがあげられる。したがって、本章では MG 混合比を因子として、実際にパーティクルボードを製造し、その性能について検討した。なお、本章では無水マレイン酸（マレイン酸ではなく）とグリセリンの重量比で混合比を記述する。これは、前述のとおり、真の当量関係が求めにくいという理由もあるが、実際の製造現場での取り扱いを考慮したものである。

3.1.1 実験

無水マレイン酸とグリセリンの混合比は重量比で、6:4, 7:3, 8:2, 9:1, および10:0の5水準とした。無水マレイン酸とグリセリンを所定の割合で混合した後、前述の方法で予備縮合した後、水に溶解して60%濃度の溶液とした。ただし、10:0, すなわちマレイン酸のみの溶液は、無水マレイン酸を水に溶解した後に加温し、加水分解を行った。このマレイン酸単独水溶液は溶解度の関係で60%濃度に調製することが不可能であったので、この溶液のみ50%濃度とした。

カラマツ (*Larix leptolepis* G.) 間伐木を適当な長さに切断した後、ディスクリングフレイカー、ハンマーミルを用いてウエファー状ないストランド状の削片を調製した。削片の平均的な長さは40mm、厚さは0.5mm、幅はランダムであった。この削片は乾燥し、スクリーンをとおして微粉を除いた後、含水率10%程度まで乾燥した。削片はこの状態でプラスチック製の袋に密閉して試験に供するまで保管した。削片は処理直前に送風乾燥機を用いて、含水率2~4%程度になるまで再乾燥してから供試した。

カラマツ削片に対し、ロータリーブレンダー中で MG 水溶液を噴霧し、薬剤量として10%となるように添加した後、フェノール樹脂接着剤（大日本インキ製、HD-2045）を固形分として6%となるように添加した。なお、8:2以上の混合比の MG 処理溶液は、放冷にともない結晶の析出が認められたので、条件を統一するためにすべての混合比の MG 水溶液は加温下で噴霧した。

マットフォーミングした後、210℃で15分間熱圧した。ボードのサイズは31cm×36cm×1.3cm、設定比重は0.7とした。ボード製造は1水準あたり2枚とした。

得られたボードは20℃、65% RH の恒温恒湿室中で3週間以上調湿してから試験に供した。ボードの性能試験は、特に述べない限り、JIS A 5908-1986に準拠して行ったが、浸水試験の厚さおよび重量の測定時間に関しては6, 24, 48, 72および96時間とした。吸水長さ膨張

率に関してはJISには定められていないが、長さ300mm、幅50mmの試験片を用いて行った。

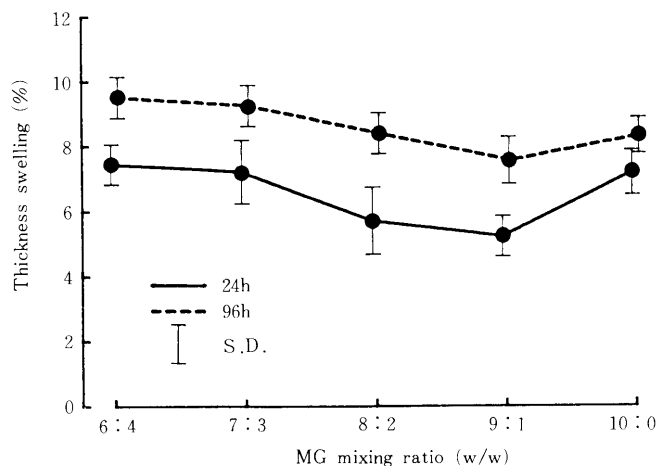
強度の残存率を測定するために、吸水試験を行った試験片を前述の恒温恒湿室中で恒量に達するまで調湿した。曲げ強さ (MOR)、曲げヤング率 (MOE) の算出には、一般的に行われているように、浸水前の厚さを用いた。

3.1.2 結果と考察

今回のボード製造試験は混合比を因子として行ったが、その混合比の範囲は6:4から10:0までとした。最低を6:4としたのは以下の理由による。すなわち、グリセリンの2級水酸基の反応性を最大限に見積もった場合、すなわち1級水酸基と同程度に反応するとした場合に、カルボキシル基と水酸基の当量関係がこの混合比ではほぼ1になるためである。この混合比以上にグリセリンを増やした場合には、木質の水酸基を考慮するまでもなく、水酸基が過剰となり、木質と反応すべきカルボキシル基が消費されてしまうと考えたからである。その場合には、MG処理された木質内にはアルコール性水酸基が多く残存し、耐湿性に悪影響を与える可能性も考えられることから、今回の試験では6:4よりもグリセリンの多い混合比での検討は行わなかった。

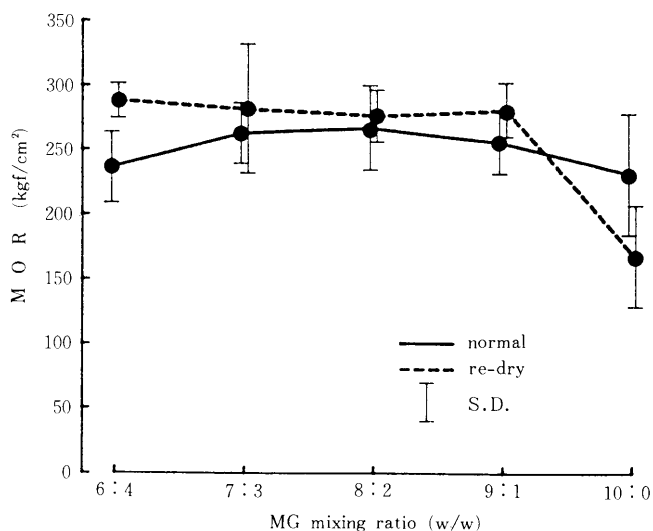
MG混合比を因子として製造したボードの24時間および96時間浸水した後の厚さ膨張率を第6図に示した。どの混合比でもMG処理パーティクルボードは優れた耐水性を示した。その値は24時間浸水時の値で5%から8%であり、また、96時間の値もすべての混合比で10%以下であり、パーティクルボードとしては非常に優れた値であった。厚さ膨張率に関しては、傾向としては8:2から9:1程度に最適混合比があるように見える。ただし、その他の混合比との差はわずかに1から2%程度のものであり、パーティクルボードとして問題視するのが適当かどうかは議論の残るところである。

強度性能について第7図にMOR、第8図にMOEをそれぞれ示す。どの混合比でもMORは250kgf/cm²前後の優れた値であり、パーティクルボードとしては十分な値であった。これは削片がウエファー状で強度的には有利なことも関係している。傾向としては、常態では8:2程度にMORのピークがあるように見受けられる。また、浸水後のMORの残存率からみ

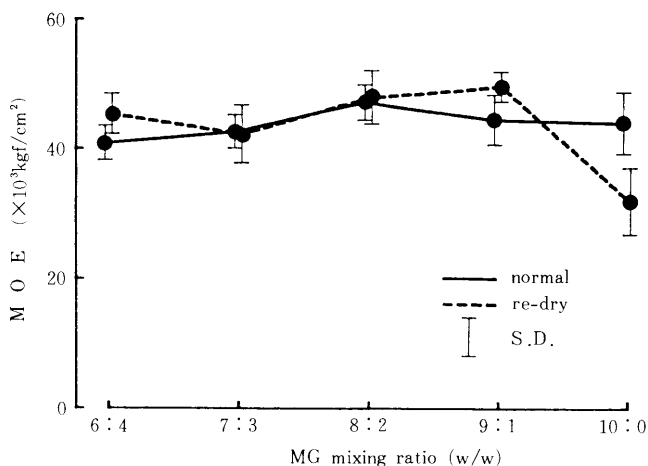


第6図 MG混合比と24時間および96時間浸水時の厚さ膨張率の関係

Fig. 6 Relationships between MG mixing ratio and thickness swelling after 24h and 96h immersion.

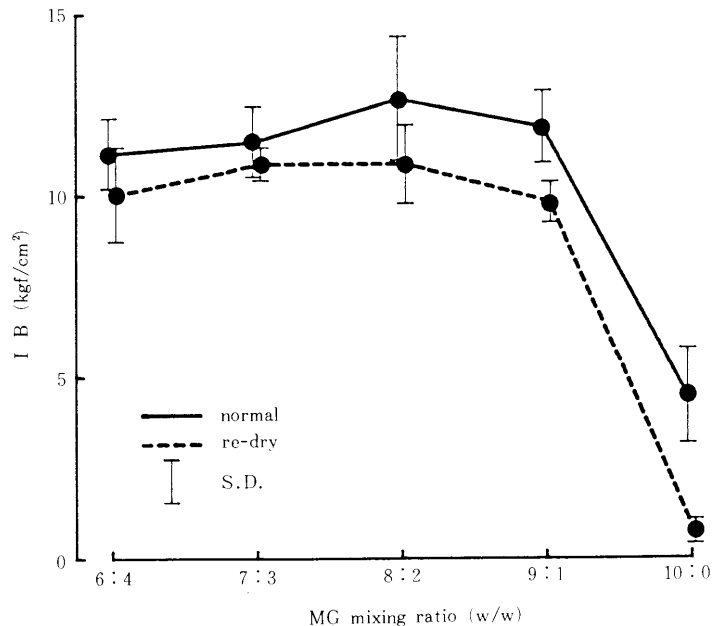


第7図 MG 混合比と常態および96時間浸水後の MOR の関係
 Fig. 7 Relationships between MG mixing ratio and MOR before and after 96h immersion.



第8図 MG 混合比と常態および96時間浸水後の MOE の関係
 Fig. 8 Relationships between MG mixing ratio and MOE before and after 96h immersion.

でも、8:2 から 9:1 程度が最適混合比と思われる。なお、浸水後の残存率について、6:4 程度の混合比でも残存率が高くみえるが、これは不可逆的なスプリングバックによる厚さ膨脹に起因するものであり、実際には低下していると考えられる。MOE についても常態で 8:2 程度、また、浸水後の残存 MOE は 9:1 程度が最も良い性能となった。特に興味深いのは 10:0 の混合比、すなわち、マレイン酸のみを添加した場合には、常態での強度は他の混合比に比べて遜色の無い値であるが、浸水後には大きく低下する点である。同様の傾向ははく離強さ (IB) にも認められる (第 9 図)。IB は常態でも他の混合比に比べて 10:0 の場合に大きく低下する。さらにこの混合比では吸水後にはほとんど強度が失われてしまった。この原因として、pH の低下による木材の劣化やフェノール樹脂の硬化不良などの可能性があるが、9:1 の混合比の MG を添加した場合に比べて pH がそれほど大きく異なるとは考えられない。他



第9図 MG混合比と常態および96時間浸水後のIBの関係
 Fig. 9 Relationships between MG mixing ratio and IB before and after 96h immersion.

の可能性としては、マレイン酸が全く縮合されない常態で添加されたために、プレス中に分子内で脱水し、昇華性の無水物が生じ、高含水率削片を用いた場合の様にパーティクルボード中に微細な蒸気溜まりを形成したことも考えられる。いずれにしても、強度、耐水性が他の混合比の方が優れていることや、噴霧中に結晶が析出することなど好ましくない点が多いため、この件に関してはこれ以上の検討を行っていない。

処理されたパーティクルボードの性能からみたMG最適混合比は、それほど厳密に考える必要は無いが、6:4から9:1の範囲内で、マレイン酸の混合割合が多い側にあると判断された。

一方生産性からみた場合は、MG混合比が8:2以上のマレイン酸過多の状態では、結晶が析出するために好ましくない。製造現場で結晶の析出によるスプレーガンのノズル詰まりが生じた場合には製造されるパーティクルボードが欠陥商品となるが、この事態は絶対に避けなければならない。このことから考えると最適MG混合比は7:3から8:2の間にあると考えられる。したがって、以後の実験では3:1(75:25)の混合比で行うこととする。

以上の結論はあくまでもカラマツを用いた場合の結果から導かれたものであり、樹種が異なる場合には、グリセリンと同様に1級および2級の水酸基をもつヘミセルロースの含有率が異なるために最適混合比が異なる可能性もある。他の樹種についての最適混合比は今後の検討課題である。

3.2 接着剤の検討

MG処理は木質との間で化学的に反応していると考えられているが、一般に化学修飾木材は接着性が劣ることが多い。したがって、MG処理に最適な接着剤について検討することは重要なことと考えられる。

現在、パーティクルボードの製造には接着剤として、尿素樹脂、尿素-メラミン樹脂およびフェノール樹脂が一般に用いられている。イソシアネート系の接着剤も実験室的にはよく

用いられているが、パーティクルボードの工場での生産にはほとんど用いられていない。これらの接着剤のうちで、尿素系の接着剤は耐水性が劣るため、耐水性の改善を第一の目標とする MG 処理には適しない。イソシアネート系の接着剤は価格が高いこと、毒性が問題⁶⁵⁾になっていること、コール板からの離型が悪く、作業工程上問題があることなどの理由で、今回の検討から除外した。したがって、今回の検討の範囲はフェノール性接着剤のみに限り、その性状(粉末、水溶液およびメタノール溶液)およびタイプ(レゾールおよびノボラック)を因子として試験を行った。また、パーティクルボード製造用の粉末フェノール樹脂接着剤は日本では製造していないので、カナダからの輸入品を用いて試験を行った。日本では他の用途には粉末フェノール樹脂接着剤を製造しているのを、これをパーティクルボード製造用に転用可能かどうか検討するために、砥石製造用や摩擦材製造用などの用途のものも加えて試験を行った。

3.2.1 実験

マレイン酸とグリセリンは工業用を精製することなく、そのまま用いた。MG 処理液は前述の方法で調製した。パーティクルボード製造条件も前述のとおりであるが、MG 添加率はすべて10%一定とし、接着剤の添加率は絶乾木質量に対し、固形分として3%または6%の2水準とした。コントロールとしての無処理パーティクルボードは一般的にパーティクルボードの製造に用いられているレゾール水溶液タイプの接着剤を用いて製造した。

供試した樹脂は8種類で、そのうちレゾールが6種類、ノボラックが2種類であった。これらの樹脂は(株)大日本インキおよび(株)大鹿振興より提供されたものである。

試験に先立ち、MG 処理パーティクルボードの熱圧条件(210℃, 15分)でもすべての供試樹脂が硬化し、十分な接着力を有することを確認した。

浸水試験および強度試験についても前述の方法で行った。

3.2.2 結果と考察

MG 処理はパーティクルボードの製造工程の熱圧中に反応が進むことが大きな特長である。したがって、MG 処理は添加するフェノール樹脂接着剤などにより影響を受ける可能性も否定できない。また、逆に、接着剤の硬化速度も MG 処理により影響を受ける可能性もある。本章では、接着剤を因子として、実際にパーティクルボードを製造することにより、MG 処理に適した接着剤を選択することを試みた。

まず、接着剤の硬化速度に対する MG の影響についてみてみると、以下のとおりである。

MG 処理に用いる化合物はマレイン酸とグリセリンである。グリセリンは中性であり、フェノール樹脂の硬化反応に影響するとは考えられないが、問題なのはマレイン酸である。フェノール樹脂は pH によって硬化速度が大きく異なることが知られている⁶⁶⁾。一般的にパーティクルボード製造用として水溶液で入手可能なものは水酸化ナトリウムを含み、強アルカリ性である。この状態では硬化速度は非常に早いものが多い。しかしながら、この樹脂を MG 処理溶液と併用した場合にはカルボン酸の1種であるマレイン酸により、中和されて pH が下がることから、硬化速度が低下する可能性がある。

また、フェノール樹脂は二重結合と反応することが報告されていることから⁶⁷⁾、マレイン酸の二重結合とフェノール樹脂のメチロールまたはフェノール性水酸基との間に反応が生じている可能性もある。

次に MG の反応に対するフェノール樹脂の影響については、水溶性フェノール樹脂接着剤に含まれている水酸化ナトリウムとカルボン酸が塩を作ることが考えられる。エステル化

の触媒としてナトリウム塩が有効なことはすでに報告⁶⁸⁾されているが、この塩もまた、MG処理の主な反応であるエステル化の触媒として作用する可能性が大きい。

したがって、本章では、前述の欠点および利点を有するレゾールタイプとともに、pHがもともと低くて、ナトリウム塩を生じないノボラックタイプのフェノール樹脂およびメタノール溶性のフェノール樹脂を選択の範囲に入れて実験を行った。また、水はMG処理にとってエステル化反応の進行にも、パーティクルボードの製造時のいわゆる「バンク」にも好ましくないと考えられるので、水をほとんど含まない粉末フェノール樹脂を検討の範囲に入れた。

粉末フェノール樹脂接着剤をパーティクルボード製造時に用いる場合は、キャリアーとしてパラフィンエマルジョンなどを添加するのが一般的⁶⁹⁾であるが、本試験においてはMG処理液がその役目を果たすため、それらの前処理を行う必要がなかった。

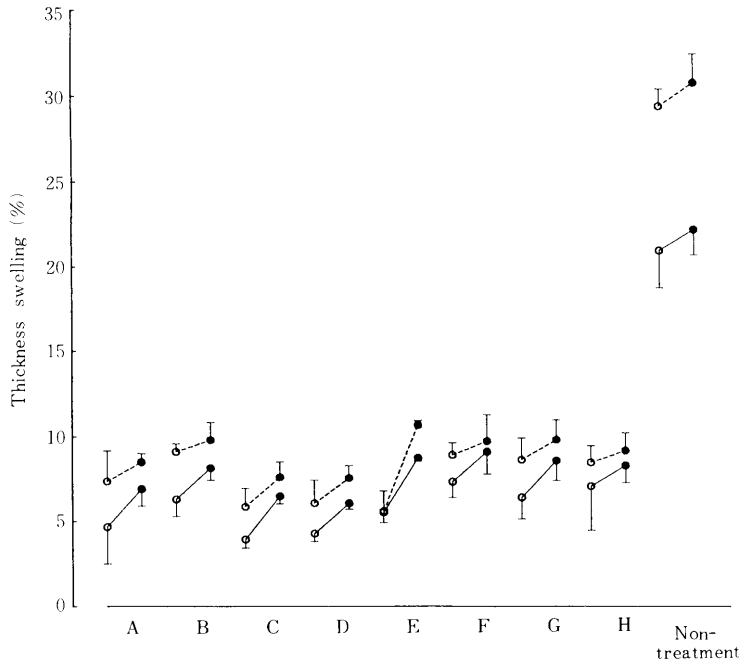
本試験に供試した樹脂の性状、タイプおよび用途は以下のとおりである。

略号	タイプ	性状	主な用途
A	レゾール	水溶液	パーティクルボード製造用
B	レゾール	メタノール溶液	塗装用
C	レゾール	粉末	パーティクルボード製造用
D	レゾール	粉末	パーティクルボード製造用
E	レゾール	粉末	砥石製造用
F	レゾール	粉末	摩擦材製造用
G	ノボラック	粉末	摩擦材製造用
H	ノボラック	粉末	耐火材製造用

それぞれの樹脂を用いて製造したMG処理パーティクルボードの厚さ膨張率を**第10図**に、吸水率を**第11図**に、また、長さ方向膨張率を**第12図**に示した。厚さ膨張率はMG処理したグループと、無処理とで大きく異なり、供試した8種類のどの樹脂を用いても大きく改善された。24時間浸水時の厚さ膨張率はフェノール樹脂の添加率が3%の場合で比べると、無処理パーティクルボードでは29.4%に対し、6~9%と非常に優れた値であった。このように、わずかに3%の接着剤添加率でも、JISで規定しているパーティクルボードの厚さ膨張率(12%)を十分にクリアーできることは注目に値する。また、これらの値は96時間まで浸水を延長しても1~2%増加するだけであり、長時間の浸水に対しても十分な性能と考えられる。吸水率についても大幅に改善され、24時間浸水時には無処理ボードの1/3~1/2程度に、96時間浸水時にはほぼ半減した。また、長さ膨張率についても同様にMG処理したグループと無処理ボードとの間には大きな差があり、MG処理が耐水性向上に極めて有効であることが明らかとなった。

フェノール樹脂添加率を6%に増加して製造したパーティクルボードについても同様に、MG処理したグループと無処理ボードの耐水性には大きな差があった。24時間浸水時の厚さ膨張率は1/5~1/3に、吸水率は1/3~1/2となった。この厚さ膨張率は素材の値に匹敵するもので、パーティクルボードとしては極めて優れた値である。

次に強度性能についてMORおよびMOEを、**第13図**および**第14図**に示した。また、接着力の目安となるハク離強さ(IB)を**第15図**に示した。フェノール樹脂を3%使用して製造したボードについて比べると、コントロールボードの強度はMG処理した他のすべてのボードに比べてやや劣っていた。特にIBではMG処理ボードの値が非常に高くなっており、MG

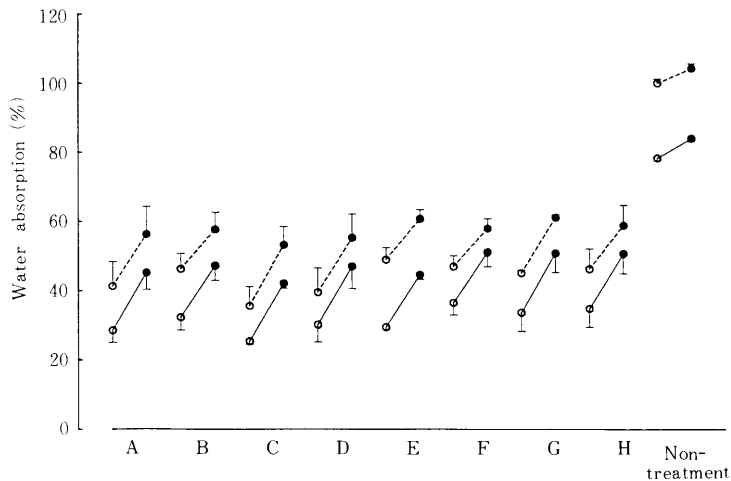


第10図 種々のフェノール樹脂接着剤を3%または6%用いて製造したMG処理パーティクルボードの24時間および96時間浸水後の厚さ膨張率

Fig. 10 Thickness swelling of MG treated particleboards manufactured with various phenol-formaldehyde resins at 3% or 6% addition levels.

Legend : — 6% phenol-formaldehyde resin
 3% phenol-formaldehyde resin
 24h immersion : ○ 96h immersion

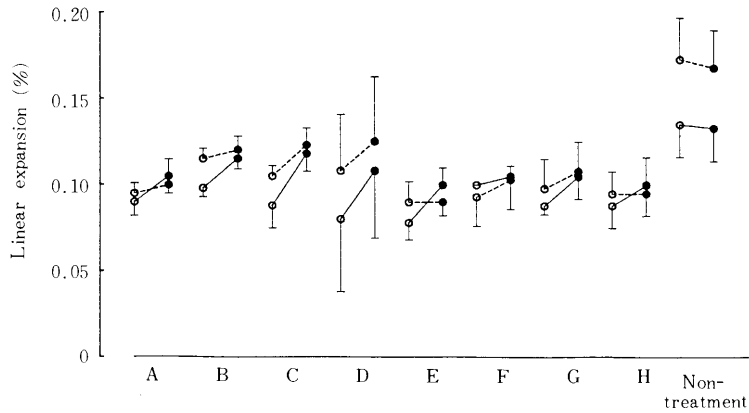
The range of the mean values show standard deviations(S.D.)



第11図 種々のフェノール樹脂接着剤を3%または6%用いて製造したMG処理パーティクルボードの24時間および96時間浸水後の吸水率

Fig. 11 Water absorption of MG treated particleboards manufactured with various phenol-formaldehyde resins at 3% or 6% addition levels.

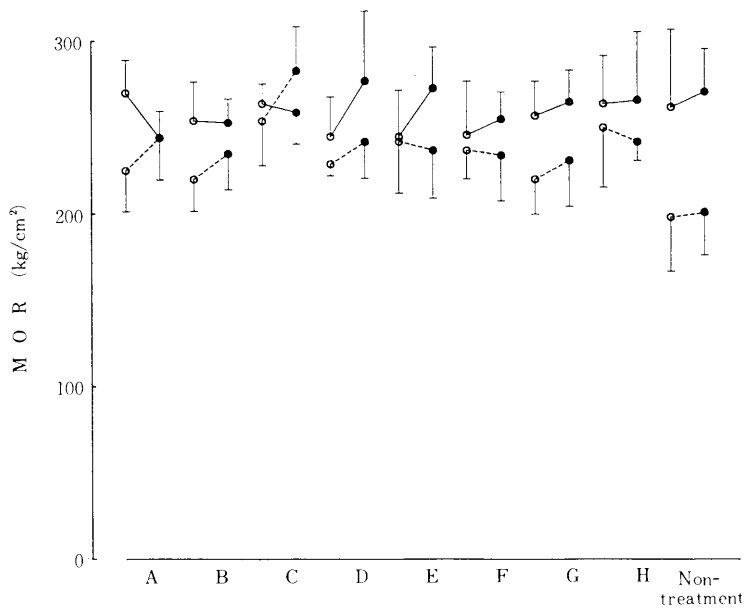
Legend : See Fig 11.



第12図 種々のフェノール樹脂接着剤を3%または6%用いて製造したMG処理パーティクルボードの24時間および96時間浸水後の長さ膨張率

Fig. 12 Linear expansion of MG treated particleboards manufactured with various phenol-formaldehyde resins at 3% or 6% addition levels.

Legend : See Fig. 10.



第13図 種々のフェノール樹脂接着剤を3%または6%用いて製造したMG処理パーティクルボードの常態および96時間浸水後のMOR

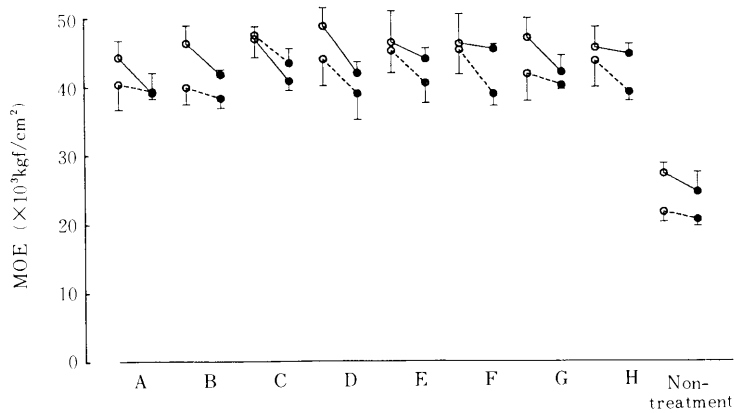
Fig. 13 MORs of MG treated particleboards manufactured with various phenol-formaldehyde resins at 3% or 6% addition levels.

Legend : --- 6% phenol-formaldehyde resin

----- 3% phenol-formaldehyde resin

before immersion : ○ after immersion : ●

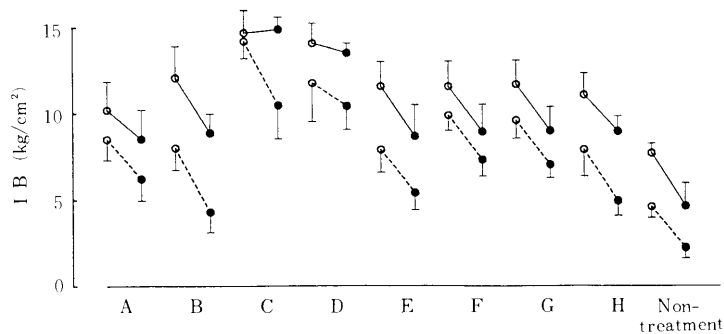
The range of the mean values show standard deviations (S.D.)



第14図 種々のフェノール樹脂接着剤を3%または6%用いて製造したMG処理パーティクルボードの常態および96時間浸水後のMOE

Fig. 14 MOEs of MG treated particleboards manufactured with various phenol-formaldehyde resins at 3% or 6% addition levels before and after 96h immersion.

Legend : See Fig. 13.



第15図 種々のフェノール樹脂接着剤を3%または6%用いて製造したMG処理パーティクルボードの常態および96時間浸水後のIB

Fig. 15 IBs of MG treated particleboards manufactured with various phenol-formaldehyde resins at 3% or 6% addition levels before and after 96h immersion.

Legend : See Fig. 13.

がパーティクル間の接着力の向上に効果的であると判断された。この理由としては、MG自身が硬化して接着力を有することが考えられるが、その他にも、特に粉末フェノール樹脂については、MGがキャリアーとして効果的に作用していることが考えられる。

また、強度性能の浸水後の残存率もパーティクルボードの耐水性を評価する上での重要な要素であるが、これについてもMG処理パーティクルボードはどのフェノール樹脂を使用した場合においても非常に優れた値であった。MORおよびMOEについても、一見無処理ボードが良い値を示しているように見受けられるが、これは不可逆的なスプリングバックによる測定時の厚さ膨潤の影響が大きいためであり、実質的にはスプリングバックのほとんど無いMGボードの方が大幅に優れていた。はく離強さに関してはさらに明らかな差が認められ、3%添加率ではコントロールボードの49.1%に対してMG処理ボードは、バラツキはあるものの、すべてまさっていた。この傾向は6%添加率でも認められ、MG処理したボードでは浸水により接着力がほとんど低下しないものもあった。

以上述べたとおり、MG 処理と無処理では耐水性能に大きな差があることが明らかとなったが、本試験の目的である樹脂間の差はどの様に考えるべきであろうか。レゾールとノボラックを比較してみると、以下の様な結果となった。まず、樹脂添加率 3% の場合の、A～F の吸水厚さ膨張率は 5.9% から 9.6% の範囲にある。一方のノボラックは、G と H であるが、8.5% から 8.6% である。また、樹脂添加率 6% では A～F が 3.9% から 7.3% の範囲にあるのに対して、G と H は 6.4% から 7.1% である。この結果からみて、MG 処理パーティクルボード用の接着剤としてレゾールとノボラックの間にはほとんど差がないと思われる。

次に、液体と粉末ではどうであろうか。A が水溶液、B がメタノール溶液であるが C～H の粉末フェノール樹脂を使用したものに比べて特に優れているとは認められなかった。

最後に、フェノール樹脂の本来の用途別に比較した場合はどうであろうか。この点に関してはやや差があると思われる。すなわち、A、C および D の樹脂はパーティクルボード製造用であり、3% 添加率では 24 時間の厚さ膨張率は 5～7% であり、他の用途のフェノール樹脂を添加した場合の 8～9% に比べ、有意に優れた値であった。また、6% 添加率でも同様に、パーティクルボード製造用樹脂の 3～4% に対し、他の用途用では 5～7% であった。

MG 処理パーティクルボードの製造にノボラックタイプを用いてもレゾールタイプを用いても得られたボードの耐水性に大きな差が無いというのは、意外な結果であったが、これについては以下のように考えられる。まず第一に、今回採用した条件として、熱圧温度が高く、プレス時間がやや長いことがあげられる。一般的にパーティクルボード製造工場ではフェノール樹脂を使用する場合には、熱圧温度は 180℃ 程度、プレス時間は製品厚さ 1 mm あたり 30 秒といわれている⁷⁰⁾。このような条件は生産性をにらんだぎりぎりの条件であり、さらにプレス時間を短縮するために現在でもフェノール樹脂の改良が続けられている。ところが、今回採用した条件は、フェノール樹脂よりはるかに苛酷な反応条件を必要とする MG に合わせて温度と時間を設定しているために、pH が低下することによるフェノール樹脂の反応性の低下を問題としなかったためと思われる。また、MG もそれ自体で加熱により脱水縮合を生じて硬化し、接着剤としての硬化を示すことも関係していると思われる。

粉末と液体で大きな差が無かった点については、今回の試験では原料チップの乾燥が十分であったためと考えられる。しかしながら、一般的には粉末の方が MG 処理に適していると考えられる。なぜならば、現在、MG 処理には無処理ボード製造時より含水率の低い削片を使用しているが、粉末を用いた場合には水分がないだけに、削片の乾燥コストを低下できると考えられるためである。すなわち、MG 処理は水溶液での噴霧を行っているために、マットに持込まれる水が多くなってしまっているのが現状であるので、熱圧直後のいわゆる「バンク」を防ぐためには無処理パーティクルボードの製造時より含水率の低いチップを用いる必要がある。ここで、粉末フェノール樹脂を使用することを前提とした場合には、チップの含水率が数パーセント高くてもよいことになり、チップの乾燥時間、乾燥温度の低下が可能であると思われる。一般に木質の乾燥は、絶乾に近くなるほど含水率を 1% 下げることから、削片の含水率が数パーセント高くてもよいということはコストの削減につながると考えられる。

今回の試験で差が認められたのはフェノール樹脂の本来の用途で分類した場合である。すなわち、パーティクルボード製造を目的として製造されたフェノール樹脂は粉末か液体かを問わずに優れた性能となった点である。パーティクルボード製造用樹脂を用いて製造されたパーティクルボードの厚さ膨張率は前述のとおり優れていた。この理由は、液体の場合には粘度が適当であったこと、粉末の場合には粒度分布が適当であったことなどから、接着剤のチップ表面での分布がよかったためと考えられる。また、粉末フェノールについては、加熱

時の溶融や流動が熱圧条件に合うように設計されていたことも重要な理由と考えられる。

フェノール樹脂を選択する際の別の観点からの基準として、作業性があげられる。これは小規模の実験では問題視する必要はないが、生産現場では非常に重要な点である。この点に関しては粉末と液体の間には大きな差は認められなかった。しかしながら、レゾールタイプとノボラックタイプの間には大きな差があった。それはノボラックタイプは水不溶性であり、このタイプの樹脂を用いた場合には使用した機器類の水による洗浄が困難であり、作業性はかなり劣ると判断した。

以上の結果を総合すると、MG 処理パーティクルボードの製造に最も適したフェノール樹脂接着剤は、パーティクルボード製造用に製造されたレゾールタイプの粉末フェノール樹脂であると判断された。しかしながら、どのフェノール樹脂を用いても、十分な耐水性能を有する MG 処理パーティクルボードが製造でき、それらの間にはわずかの差しかないことも明らかとなった。このわずかの差を問題とするかどうかは、入手の容易さ、製品の用途、樹脂コスト、作業性などの因子とともに総合的に判断するべきであろう。

3.3 熱圧温度と MG 添加率⁷⁾

パーティクルボードの耐水性を改善する試みとして、プレス後の熱処理が効果的であることは既に述べた^{18) 21)}。したがって、ホットプレス温度を高温にすることにより、MG 処理パーティクルボードについても、吸水時の厚さ膨張率が低下することは十分予測可能である。

一般に化学処理木材は製造コスト中に占める薬剤コストの割合が大きい。MG 処理パーティクルボードは比較的安価な薬剤を用いているといえども例外ではなく、この薬剤コストをいかに低減するかが現在、MG 処理を実用化する上での課題となっている。この意味から、高温でプレスした場合、どの程度薬剤コストを下げられるかを検討することは重要と考えられる。

本研究では MG 添加率およびホットプレス温度を因子としてパーティクルボードの製造試験を行い、耐水性に及ぼす影響について検討を加えた。

3.3.1 実験

原料となるカラマツ削片および MG 処理溶液は前述の方法で調製した。

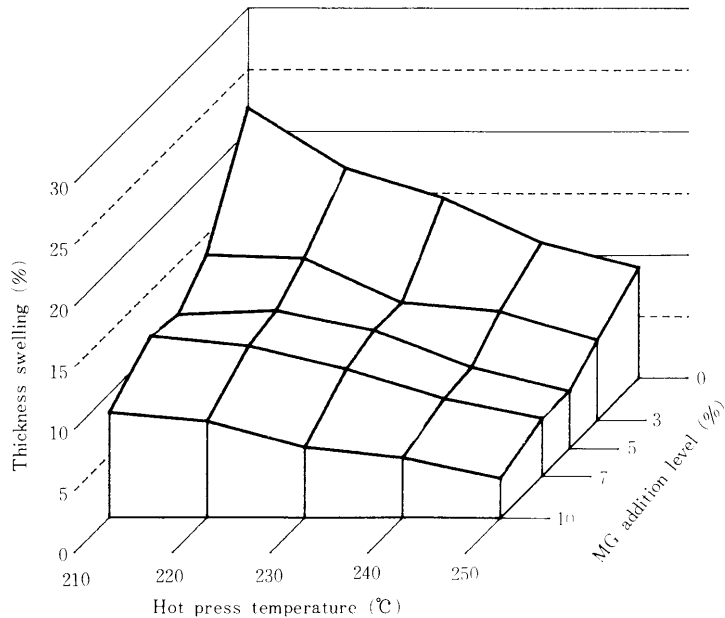
MG 処理の水準数は 0 (コントロール)、3、5、7 および 10% の 5 水準とした。また、ホットプレス温度は 210、220、230、240 および 250℃ の 5 水準とした。接着剤として粉末フェノール樹脂 (ライヒホールド製、BD-019) を用いた。コントロールを製造する際にはキャリアーとして、MG 水溶液の代わりに流動パラフィン を 5% 噴霧した。接着剤添加率は 6%、熱圧時間は 15 分とした。ボード寸法および設定比重は前述のとおりである。

測定項目等についても前述のとおりである。

3.3.2 結果と考察

各プレス温度および MG 添加率を因子として製造したパーティクルボードの 24 時間浸水後の厚さ膨張率について **第16図** に示した。コントロールを含むすべての MG 添加率でプレス温度の上昇とともに厚さ膨張率は改善されている。無処理ボードでもプレス温度を 250℃ まで上げた場合には厚さ膨張率は温度の上昇とともに改善され、250℃ では 210℃ でプレスした場合に比較して、ほぼ半減した。この傾向は前述のとおり、熱処理による寸法安定化効果から予想されたとおりである。

プレス温度の上昇とともに厚さ膨張率が低下する傾向は MG 処理パーティクルボードで



第16図 24時間浸水時のパーティクルボードの厚さ膨張率
Fig. 16 Thickness swelling of particleboards after 24h immersion.

も認められ、3%添加率で13.4から6.5%に、5%添加率で10.8から4.6%に、7%添加率では11.3から4.7%に、さらに10%添加率では8.5から3.2%まで低下した。また吸水率および厚さ膨張の速度もMG添加率の増加およびホットプレス温度の上昇とともに低下した。

当然のことながら、最高温度と最高MG添加率を組み合わせた場合に最高の寸法安定性が得られ、MG添加率10%で250℃でプレスした場合の厚さ膨張率は24時間で3.2%、96時間浸水した場合でも5.1%であった。

また、浸水試験の厚さ膨張率、吸水率および長さ膨張率の経時変化について、下記の式に対し、ダンピングガウス-ニュートン法による非線形最小二乗法による解析を試みた⁷²⁾。

$$P = P_0 \times (1 - e^{-kt})$$

ここで、P：時間tにおける厚さ膨張率または吸水率

P₀：最大厚さ膨張率 (TS_{max}) または最大吸水率 (WA_{max})

k：速度定数

t：浸水時間

単位はPおよびP₀が%、kが時間の逆数 (hour⁻¹)、tが時間 (hour) である。また、kの逆数として、τ値が算出されるが、この値は最大厚さ膨張率または最大吸水率の約63% (≡ 1 - e⁻¹) に達するまでの時間を表すものである。

得られたパラメータを第2表に示す。MG処理により、厚さ膨張率の絶対値のみならず、膨張の速度も遅くなることが明らかとなった。

MG添加率10%で250℃でプレスしたボードの無限大時間浸水時の値も5.2%とパーティクルボードとしては非常に優れた値となった。この値は木材素材の放射方向または接線方向の膨張率に匹敵するが、パーティクルボードの場合は他の2方向の膨張率が非常に小さいことを考慮すると、木材素材の体積膨張率を大きく下回ることになる。

第2表 ダンピングガウスニュートン法により算出された厚さ膨張率に関するパラメータ
 Table 2. Parameters of thickness swelling obtained by damping Gauss-Newton method.

MG (%)	Hot-press temp. (°C)	Parameters			
		TSmax	k	ss	1/k
0	210	22.3	0.468	0.342	2.14
0	220	17.4	0.436	0.255	2.29
0	230	15.0	0.392	0.255	2.55
0	240	11.3	0.331	0.241	3.02
0	250	9.3	0.254	0.142	3.94
3	210	13.8	0.411	0.183	2.43
3	220	13.5	0.374	0.218	2.67
3	230	9.8	0.362	0.127	2.76
3	240	9.2	0.203	0.215	4.93
3	250	7.2	0.125	0.193	8.00
5	210	11.2	0.344	0.155	2.91
5	220	11.5	0.299	0.279	3.34
5	230	9.1	0.228	0.266	4.39
5	240	7.3	0.107	0.145	9.35
5	250	6.2	0.060	0.063	16.67
7	210	11.8	0.244	0.413	4.10
7	220	11.1	0.227	0.390	4.41
7	230	9.2	0.178	0.236	5.62
7	240	7.1	0.106	0.191	9.43
7	250	6.2	0.061	0.031	16.39
10	210	9.5	0.124	0.418	8.07
10	220	8.8	0.110	0.351	9.09
10	230	7.1	0.072	0.058	13.89
10	240	6.3	0.065	0.153	15.39
10	250	5.2	0.041	0.001	24.39

また、木材素材に匹敵する程の寸法安定性を要求しない場合でも、高温でホットプレスするメリットは大きい。例えば、厚さ膨張率10%以下のパーティクルボードを製造する場合には210℃でプレスする場合には10%のMG添加率を要するのに対し、230℃でプレスする場合には3%の添加率で足りることが明らかとなった。これはわずかのエネルギーコストの上昇により大幅な薬剤コストの低減が可能であることを意味する。

この様にプレス温度を上げることはパーティクルボードの耐水性向上に有効と思われるが、プレス温度を250℃以上に上げることは強度性能の面から好ましくないことは既に明らかになっており、この程度のプレス温度が上限と考えられる。

3.4 屋外暴露試験

MG処理はパーティクルボードに耐水・耐湿性を付与し、耐候性を高め、苛酷な環境下で用いることができるようになることを目的として開発された処理技術である。それらの性能は浸水試験等の促進試験である程度のことは評価できるが、実際の耐候性との間にはどの程度の相関があるかは不明である。特に新しい化学処理については、参考となる報告が見当たらないため、実際に長時間苛酷な環境に暴露してみることが重要と考える。本節ではMG処理パーティクルボードを日本各地の林産関係の試験場およびその他の研究施設11か所で1年間屋外に暴露した結果について述べる。なお、本試験は林野庁大型プロジェクト研究「国産針葉樹材の高付加価値化技術の開発」の一環として、1988年～1989年にかけて行われたも

のである。

3.4.1 実験

MG 処理溶液は工業用の試薬を用いて、前述の方法で予備縮合した後、水で希釈して60%濃度とした。原料として、前述のカラマツ間伐材より調製したフレーク（長さ40mm、厚さ0.5mm、幅ランダム）を4～5%程度の含水率となるように乾燥して用いた。MG 添加率は10%とし、接着剤としてライヒホルド社製の粉末フェノール樹脂、BD-019を6%添加した。このフレークはシェンク社製のフォーミングマシン、Laborstreumaschine TYP II LS/100, を用いてマッドフォーミングした後、180℃で15分間熱圧した。ボードサイズは90×180cm、厚さは1.3cm、設定比重は0.7とした。

試験片のサイズは15×30cmとし、屋外に設置した暴露台の南面および北面に垂直にそれぞれ4枚ずつ、計8枚を暴露した。表面処理および木口のシールは行わずに、そのまま暴露した。

暴露用試験片と同一のボードから切出された試験片の一部は、20℃、65%の恒温恒湿室で3週間以上調湿してから常態での厚さおよびはく離強さを求め、この値を基準値とした。

暴露は富山県林業技術センターの作成したマニュアルに基づいて実施された。MG 処理パーティクルボードの暴露試験に参加したのは以下の試験研究施設である。

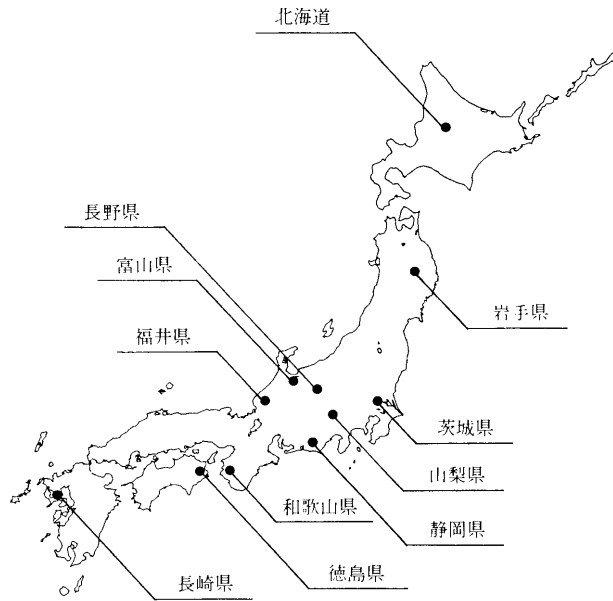
機関名	所在地
森林総合研究所	茨城県稲敷郡茨崎町
北海道立林産試験場	北海道旭川市
岩手県林業試験場	岩手県岩手郡滝沢村
福井県総合グリーンセンター	福井県坂井郡丸岡町
山梨県林業技術センター	山梨県甲府市
長野県林業総合センター	長野県塩尻市
富山県林業技術センター	富山県射水郡小杉町
静岡県林業技術センター	静岡県浜北市
和歌山県林業センター	和歌山県西牟婁郡上富田町
徳島県林業総合技術センター	徳島県徳島市
長崎県総合農林試験場	長崎県諫早市

1年間の暴露終了後、各試験片は北海道立林産試験場に返送され、前述の条件下で調湿した後、厚さおよびIBを測定し、不可逆的なスプリングバックおよびIBの残存率を求めた。IBの測定には各試験片の中央附近から4枚ずつ切り出した。

3.4.2 結果と考察

屋外暴露試験を実施した国内試験研究機関の所在地を第17図に示す。

暴露試験に供したMG 処理パーティクルボードの常態での強度および浸水時の厚さ膨張率および吸水率を第3表に示す。北林産試の構内で暴露したボードの推定含水率とその時点での厚さ膨張率について3か月おきに測定した結果を第4表に示す。ただし、この含水率は、暴露試験終了後に絶乾法で求めた値をもとに推定したものであり、また、調湿等を一切していないため、測定直前までの天候の影響を大きく受けているものである。厚さ膨張率は暴露開始後9か月まで増え続けており、その時点ではほぼ10%まで膨張した。この値は同一ボード



第17図 MG 処理パーティクルボード屋外暴露試験実施研究機関所在地
 Fig. 17 The location of research institutes where outdoor exposure test of MG particleboard was conducted.

第3表 屋外暴露用MG 処理パーティクルボードの耐水性能および常態強度
 Table 3. Initial properties of MG particleboard prepared for outdoor exposure test.

Water resistant properties	
Thickness swelling	: 8.6% (24h immersion)
	: 9.2% (96h immersion)
Water absorption	: 54.5% (24h immersion)
	: 67.8% (96h immersion)

Strength properties	
MOR	: 226 kgf/cm ²
MOE	: 32.4 × 10 ³ kgf/cm ²
IB	: 6.5 kgf/cm ²

第4表 MG パーティクルボードの旭川における屋外暴露試験中の含水率および寸法変化
 Table 4. Dimensional and moisture changes during outdoor-exposure test conducted in Asahikawa.

	Location	Period (month)				
		0	3	6	9	12
Thickness swelling (%)	South	—	0.6	7.0	10.0	8.0
	North	—	2.5	6.9	9.3	8.2
MC (%)	South	7.8	8.6	17.1	36.8	16.2
	North	8.7	14.7	14.6	27.4	17.8

Note : MC : moisture content

から切り出した試験片を用いて行った促進試験（浸水試験）の際に得られた厚さ膨張率の値、すなわち96時間で9.2%、とほぼ等しい。促進試験で得られた値をもとに行った非線形最小二乗法による解析の結果でも、96時間値がほぼ最大値（無限大時間浸水時の値）であることが明らかとなっているが、本試験の結果もその解析結果が妥当であることを示唆している。

1年間の暴露を終えた試験片は恒温恒湿室中で調湿した。この時点でMG処理パーティクルボードは厚さが復元し、不可逆的なスプリングバックは1.5%であった。この値は、ほとんど無視し得るものであり、パーティクルボードとしては非常に優れたものである。

各試験研究機関で暴露したMGパーティクルボードの、調湿した後のIB残存率を第5表に示す。結果として、各研究機関の間にも、南面および北面の間にも有意な差は認められなかったが、これはデータのバラツキのためと考えられる。しかしながら、全データの平均ではIBの残存率が83.5%であり、かなり優れた値となった。

第5表 12か月屋外暴露終了後のIBの残存率
Table 5. Retention of IB after 12 months outdoor exposure.

Location		IB (kgf/cm ²)	Retention (%)
Hokkaido	North	6.42	98.8
	South	7.22	111.1
Iwate	North	5.47	84.2
	South	6.42	109.6
Toyama	North	4.90	75.4
	South	6.13	94.3
Fukui	North	4.28	65.5
	South	5.53	85.1
Yamanashi	North	5.36	82.5
	South	5.08	78.2
Nagano	North	5.35	82.3
	South	3.91	60.2
Shizuoka	North	5.23	80.5
	South	7.26	116.9
Ibaraki	North	4.76	73.2
	South	6.86	105.5
Wakayama	North	4.40	67.7
	South	5.51	84.8
Tokushima	North	3.75	57.7
	South	5.10	78.5
Nagasaki	North	5.49	84.5
	South	5.02	77.2

一方で、屋外で暴露した場合の問題点もいくつか発見された。まず第1に木口面で一部の試験片に割れが認められたことである。寒い地方では木口面から進入した水の凍結による物理的な破壊も考えられるが、温暖な静岡でも割れが観察されたことから、他の原因を考える必要がある。これについては、現時点では、原料として用いたカラマツは薬液の浸透性が著しく劣るので、MG処理液がチップの内部まで十分に浸透していなかったことが原因と考えられる。すなわち、木口面では切削により無処理のチップ表面が露出し、その部分での吸脱湿により、MG処理により脆くなったチップ表面と接着層との間のはく離を引き起こしたと考えられる。このことは、木口の割れが暴露の比較的初期に生じ、その後、割れが内部まで浸透せずに十分な接着力を有していることから推測される。しかしながら、この現象につ

いての真の原因は今後の検討課題である。また、この値は、木口シーンを施すことによりかなり改善されると考えられることから、実際の使用では特に問題とはならない可能性もある。

その他に問題とされるのは鉄汚染と表面荒さの増大であるが、これは原料として用いたカラマツ自身が鉄汚染を受けやすいことと大型削片を用いたためと考えられ、MG 処理に本質的なものとは考えられない。

以上のことから、MG 処理は加速試験の結果のみならず、実際の屋外暴露においても、十分な耐水性があることが実証されたと言える。MG 処理パーティクルボードについては、用途を限定するならば、屋外使用を含めた苛酷な環境下での使用も可能であると考えられる。

4. 生産性向上の試み

MG 処理は初期段階から、実際の工場での生産に適用することを前提として開発されたことは前述した。少なくとも実験室的な規模では、前述の実生産に必要な条件は完璧には言えないまでも、ほとんど満たした方法が MG 処理であると思われる。しかしながら、MG 処理は現時点では開発途中であり、まだ改善の余地が残されていることもまた事実である。

そのうちで最も大きな問題点は、前節で述べたとおり、熱圧条件である。MG 処理は、反応性がやや劣ることを承知の上で遊離のカルボン酸を用いている。そのために多くの利点がある一方で、反応に苛酷な条件、すなわち、高温で長時間が必要というデメリットがある。パーティクルボードは強力な競合製品である合板より価格が安くなければ市場価値がないと思われるので、MG 処理パーティクルボードの価格を下げるために熱圧温度の低下と生産性の向上、すなわち熱圧時間の短縮を図る必要がある。このためには触媒を用いて、反応温度を低下させる試みと、熱圧は他のパーティクルボードと同一の条件で行い、後で反応に必要な熱を加える方法とが考えられる。特に後者については、苛酷な熱圧条件は MG の反応のためだけに必要で、ボードの製造には、言い換えるならばフェノール樹脂接着剤の硬化のためには、一般的なパーティクルボードの必要条件で十分であることが、予備試験の結果から明らかとなっている⁷³⁾。

4.1 触媒による反応温度低下の試み

MG 処理の主反応はエステル化と考えられている。アルコールのカルボン酸によるエステル化に関しては既に多くの触媒が報告されている。例えば、鉍酸、スルホン酸クロライド誘導体、無水トリフルオロ酢酸、アミン類、アルカリ金属塩、ルイス酸などである⁷⁴⁾。しかしながら、セルロースの分解を伴わないもので、水溶液で用いられる触媒は限られてくる。また、臭いや毒性の問題、入手の容易さ、値段の安さなど多くの要素を考えるとアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩が最も適していると思われる。本試験では、プレス温度の低下を目的としてリチウム、ナトリウムおよびカルシウムの塩を用いて MG 処理パーティクルボードを製造し、その寸法安定性および強度性能に及ぼす効果について検討した。

4.1.1 実験

カラマツ削片の調製および MG 溶液の調製は前報と同じである。触媒として、酢酸リチウム、酢酸ナトリウムおよび酢酸カルシウム（すべて和光純薬、試薬 1 級）をそれぞれ MG 混合物重量の 0.5% 添加した。

削片に絶乾木質当たり 10% となるように MG を噴霧した後、粉末フェノール樹脂接着剤（ライヒホールド社製、BD-019）を絶乾木質当たり 6% となるように添加した。常法にしたがってマットフォーミングした後、15 分間熱圧した。熱圧温度は 160℃ から 200℃ の 5 水準

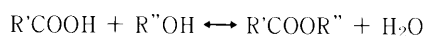
とした。

得られたデータはスチューデントの t 検定により、触媒を使用したグループとしないグループ間の有意差の有無を検討した。

4.1.2 結果と考察

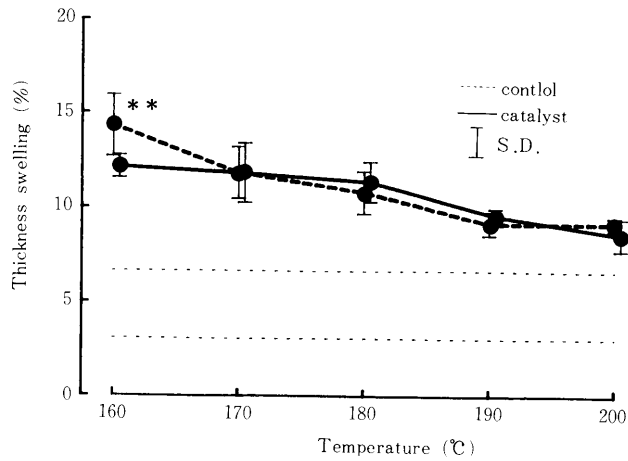
MG 処理の主反応であるエステル化には現在までに多くの触媒が報告されている。しかしながら、MG 処理パーティクルボードの製造過程に適用するためには不適なものが多い。酸性の触媒はセルロース鎖の加水分解を伴い、また、製造機器類の鉄製部品の錆発生の問題および作業者に対する毒性の問題がある。また、アミン類は毒性の問題とともに悪臭がひどく、パーティクルボード製造工場に適用した場合には、公害問題に発展しかねない。また、MG 処理は水溶液で噴霧できることが大きな特長となっているので、無水系の触媒は使用できない。さらに、劇物や毒物でないことも要求されることから、今回の試験ではパーティクルボード製造工場で使える触媒として、リチウム、ナトリウムおよびカルシウムの酢酸塩に限りて試験を行った。

それぞれの触媒を使用して製造した MG 処理パーティクルボードの吸水厚さ膨張率をプレス温度との関係において第18図、第19図および第20図に示した。またそれぞれの触媒使用パーティクルボードの吸水率について第21図、第22図および第23図に示した。吸水厚さ膨張についてみると、カルシウム塩を用いて190℃で熱圧したパーティクルボードに原因不明の有意な差が認められているが、それ以外は170℃から200℃までのプレス温度で有意差は認められなかった。それに対して、160℃で熱圧した場合にはリチウム塩で5%、ナトリウム塩では10%の危険率ではあるが、有意に厚さ膨張率が低下していた。また、カルシウム塩でも、差は有意ではないものの、平均値は無処理に比べて低く、弱いながらも触媒としての効果があると推定された。このように、低温では触媒の効果が認められ、高温では認められないことはエステル化反応の本質に起因すると考えられる。すなわち、エステル化反応は下記に示すとおり平衡反応であるが、その平衡定数は1桁台であり、極めて小さい。同じ縮合反応でもアミド結合の場合の平衡定数は400程度であり、反応は著しく生成側に偏っている⁷⁵⁾。



このことは、アミド結合では加熱するだけで縮合が進むが、エステル結合では反応系から水を除去することにより反応が進むことを意味する。触媒の働きは、この脱水もあるいは平衡定数の増大にも関与せず、反応の遷移エネルギーを低下させるのみである。すなわち、エネルギー障壁が少々高くともそれを乗り越えられるほどのエネルギーが供給されている場合、言い換えるならば温度が高い場合には、反応系からの脱水が律速となる。遊離カルボン酸とアルコール性水酸基がエネルギー障壁を乗り越えて反応する温度については130~140℃程度と考えられる。事実、松田等はこの程度の温度で木材とマレイン酸からジエステルが生成していることを報告している⁵¹⁾。この観点からみた場合には、170℃以上では脱水が律速段階であり、それ以上の温度では触媒による遷移エネルギーの低下は反応に大きな影響を与えないと考えられる。それに対して、160℃程度の比較的低温では、無触媒では活性化エネルギーが高すぎるために十分な平衡状態まで達しないので、触媒により反応速度を高めることは効果的と考えられる。

吸水率については一部に10%の危険率で有意差が認められたものの、特に大きく改善されたとはいえない。むしろ、ナトリウム塩を使用した場合には無触媒の MG 処理パーティクルボードに比べてやや大きな値となっている。この原因については、ナトリウム塩が水との

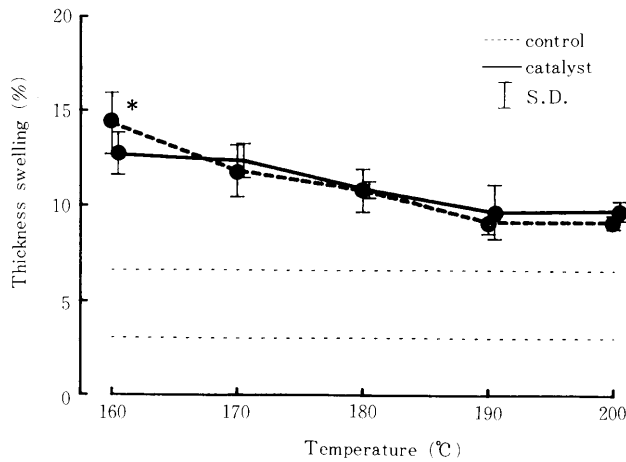


第18図 リチウム塩触媒の有無による熱圧温度と MG パーティクルボードの厚さ膨張率の関係
 Fig. 18 Relationships between hot press temperature and thickness swelling of MG particleboard manufactured with/without lithium salt catalyst.

Note : * , significant at 10% level.

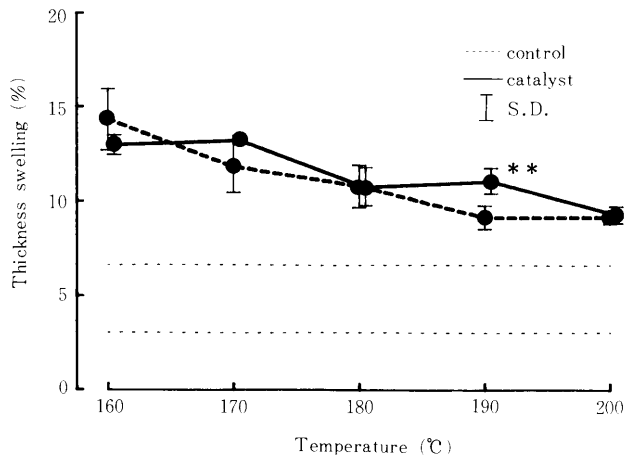
** , significant at 5 % level.

Two dotted lines indicate the thickness swelling of MG particleboard hot pressed at 210°C (upper) and 240°C (lower) obtained in other experiment.



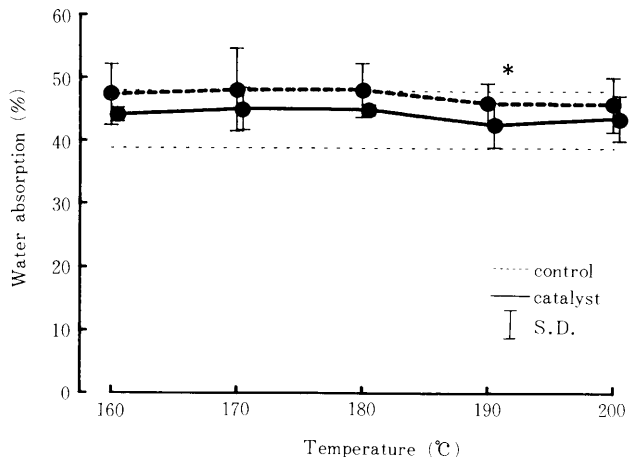
第19図 ナトリウム塩触媒の有無による熱圧温度と MG パーティクルボードの厚さ膨張率の関係
 Fig. 19 Relationships between hot press temperature and thickness swelling of MG particleboard manufactured with/without sodium salt catalyst.

Note : See Fig. 18.



第20図 カルシウム塩触媒の有無による熱圧温度と MG パーティクルボードの厚さ膨張率の関係
 Fig. 20 Relationships between hot press temperature and thickness swelling of MG particleboard
 manufactured with/without calcium salt catalyst.

Note : See Fig 18.

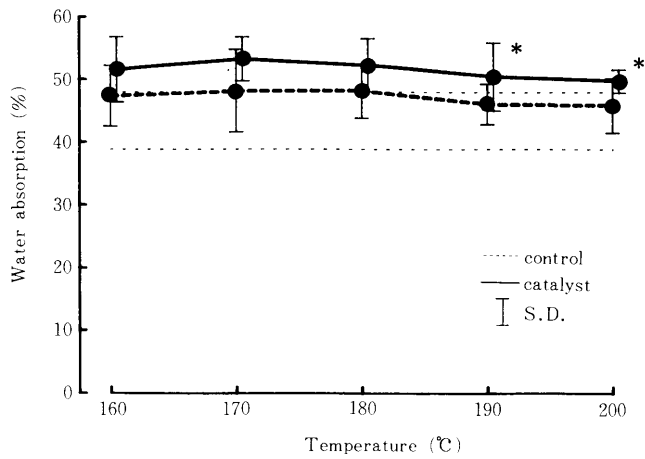


第21図 リチウム塩触媒の有無による熱圧温度と MG パーティクルボードの吸水率の関係
 Fig. 21 Relationships between hot press temperature and water absorption of MG particleboard
 manufactured with/without lithium salt catalyst.

Note : * . significant at 10% level.

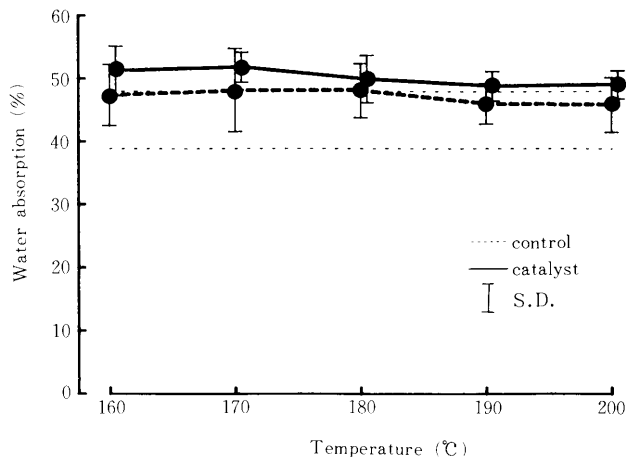
** . significant at 5% level.

Two dotted lines indicate the water absorption of MG particleboard hot pressed at 210°C
 (upper) and 240°C (lower) obtained in other experiment.



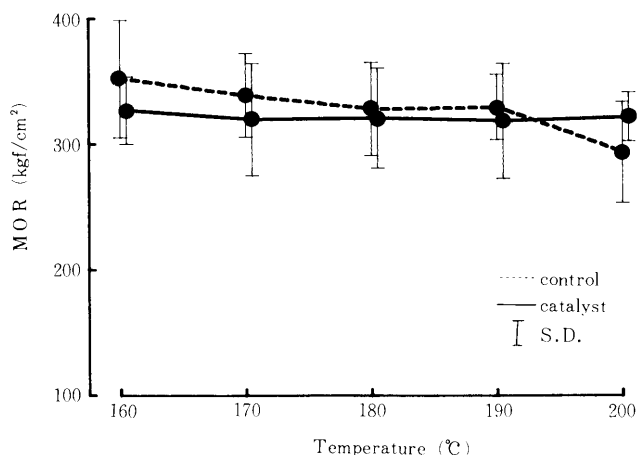
第22図 ナトリウム塩触媒の有無による熱圧温度と MG パーティクルボードの吸水率との関係
 Fig. 22 Relationships between hot press temperature and water absorption of MG particleboard manufactured with/without sodium salt catalyst.

Note : See Fig 21.

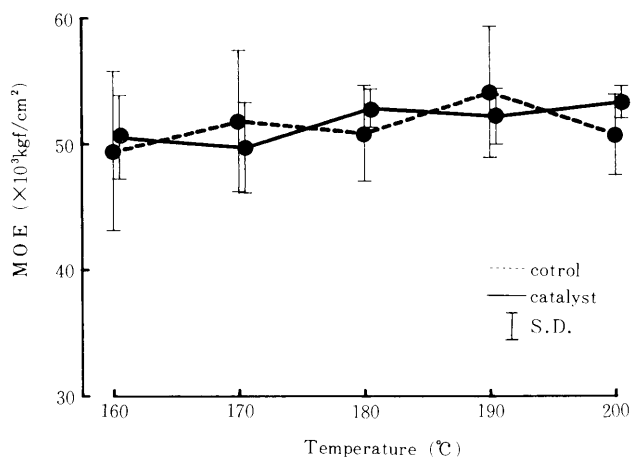


第23図 ナトリウム塩触媒の有無による熱圧温度と MG パーティクルボードの吸水率の関係
 Fig. 23 Relationships between hot press temperature and water absorption of MG particleboard manufactured with/without sodium salt catalyst.

Note : See Fig 21.



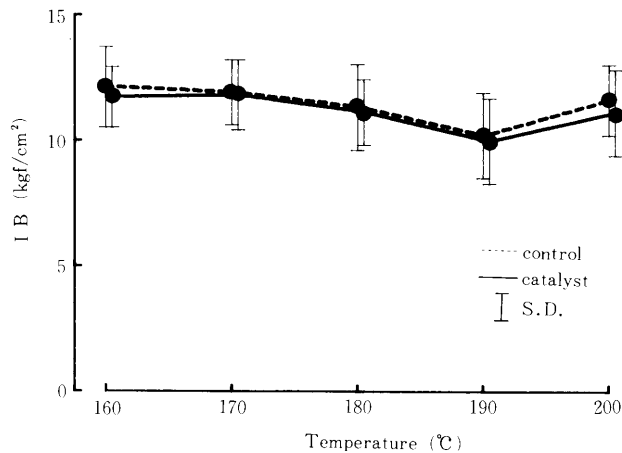
第24図 ナトリウム塩触媒の有無による熱圧温度とMG パーティクルボードの MOR の関係
 Fig. 24 Relationships between hot press temperature and MOR of MG particleboard manufactured with/without sodium salt catalyst.



第25図 ナトリウム塩触媒の有無による熱圧温度とMG パーティクルボードの MOE の関係
 Fig. 25 Relationships between hot press temperature and MOE absorption of MG particleboard manufactured with/without sodium salt catalyst.

親和性が良いことが影響したとも考えられるが、0.5%程度の添加率でこのように大きく影響するかどうか不明であり、今後の検討課題である。

このように、触媒の効果は160℃以下の比較的低温の領域で認められると考えられるが、いずれの温度で熱圧した場合でもそれ以上の高温（210℃から250℃）で熱圧したパーティクルボードの耐水性能には及ばなかった。高温でプレスした場合には材の劣化の可能性があるが、15分間の熱圧時間ならば240℃程度まで問題ないことが明らかとなっている⁷⁶⁾。したがって、既存のプレス機械にこだわらずに、より高性能のパーティクルボードを製造するため



第26図 触媒の有無による熱圧温度とMGパーティクルボードのIBの関係
 Fig. 26 Relationships between hot press temperature and IB absorption of MG particleboard manufactured with/without sodium salt catalyst.

には、触媒によらず、240℃程度の高温で熱圧する方が良いと判断された。

しかしながら、触媒が全く効果がないというわけではなく、用途によっては有効と考えられる。例えば、比較的低温で熱圧した場合でもホットスタックや熱処理により、MGの反応を進め、耐水性に優れたパーティクルボードを製造することが可能であるが、これらの場合のように長時間160℃程度の温度が持続する場合などには有効と考えられる。触媒添加MG処理パーティクルボードのホットスタック時の温度推移や堆積時間と耐水性能については今後の検討課題である。

触媒の強度に対する影響についてはナトリウム塩については、MORを第24図に、MOEを第25図に、IBを第26図に示した。ナトリウム塩の添加はMG処理パーティクルボードの強度性能にほとんど影響を与えなかった。リチウム塩およびカルシウム塩についても同様の結果であったが、これはパーティクルボードの強度性能がほとんど削片の強度で決定され、MGが反応して生成した硬化物の強度はほとんど寄与していないことの現われと考えられる。

4.2. 熱処理試験

MG処理によりパーティクルボードに耐水性が付与されるのは、木材のセルロースなどの成分間にエステル結合を中心とする架橋が生じるためと考えられている。この化学反応のためには高温とある程度の時間が必要であるが、これまでの検討例ではホットプレスの中で反応を完結させることを目標としたために前述のプレス条件とした。しかしながら、ホットプレスの熱と圧力が必要なのはフェノール樹脂が硬化するまでであり、ボードになった後はMGの縮合反応を進めるために温度のみが必要となる。このことから、熱圧条件は既存の蒸気加熱式ホットプレスでも可能な程度の温度にとどめ、その後加熱処理により耐水性能を向上させる方法について検討した。また、加熱には加熱装置を備えた場合とプレス後の余熱を利用する場合(ホットスタック)を想定し、高温で短時間と、比較的低温で長時間との二通りの条件を設定した。

4.2.1 実験

カラマツ削片の調製および MG 溶液の調製は既に述べたのと同じ条件で行った。

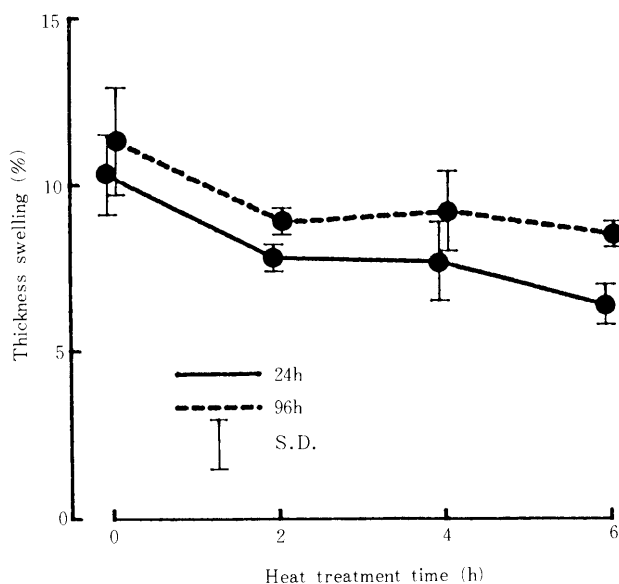
パーティクルボードの製造についてもほぼ同様であるが、熱圧条件は180℃で15分間とした。

得られたパーティクルボードは放冷した後、条件を一定にするため一度に高温乾燥器中に入れ、一定時間ごとに2枚ずつ抜き取った。高温乾燥器の設定温度は160℃および180℃の2水準とした。加熱時間は160℃の場合2、4および6時間の3水準、180℃の場合は1、2および3時間の3水準とした。また、無加熱（加熱時間0時間と呼ぶ）のボードをコントロールとした。

4.2.2 結果と考察

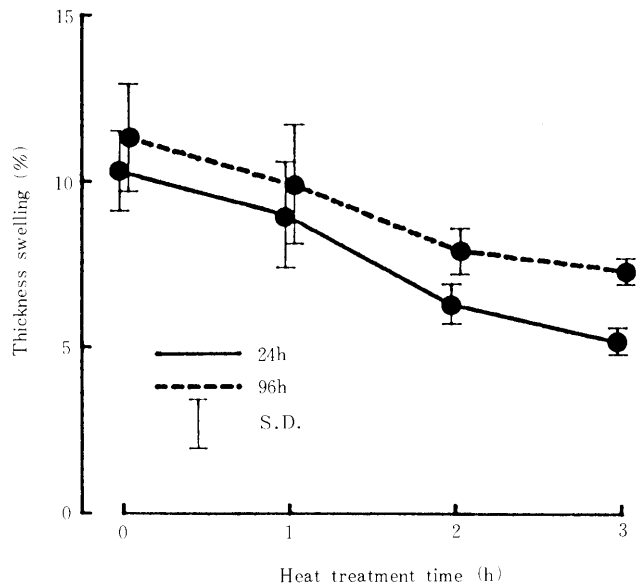
第27図、第28図にそれぞれ160℃および180℃で熱処理を行った場合の加熱時間と吸水時の厚さ膨張率との関係を示した。MG 処理をしない場合、今回使用した原料を用いてパーティクルボードを製造するとその厚さ膨張率は17.4~30.0%^{77,78)}になるが、180℃でプレスしただけでも MG 処理パーティクルボードの厚さ膨張率は10.3%と、かなり効果があった。熱処理を行うとさらに厚さ膨張率は減少し、2時間で7.8%、4時間で7.7%、6時間では6.4%まで減少した。180℃で熱処理を行った場合、1時間の熱処理で厚さ膨張率は9.0%、2時間では6.3%、3時間では5.2%と優れた値となった。このようにいずれの温度でも熱処理時間と厚さ膨張率の間には明らかな相関が認められ、この傾向は浸水時間を96時間まで延長しても変化がなかった。

吸水率について160℃および180℃で熱処理した場合の結果をそれぞれ、第29図および第30図に示す。加熱時間0時間のボードの吸水率は47.3%であるが、160℃で処理した場合、2時



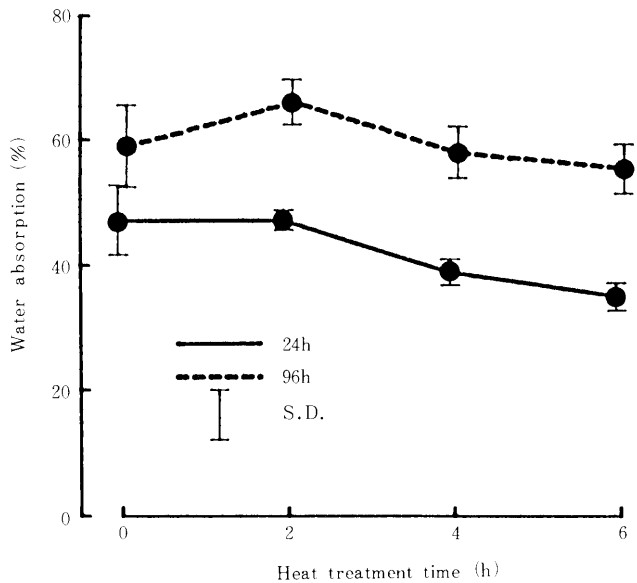
第27図 プレス温度180℃で熱圧した MG パーティクルボードの160℃での熱処理時間と24時間および96時間浸水後の厚さ膨張率の関係

Fig. 27 Relationships between heat treatment time at 160℃ and thickness swelling after 24h and 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180℃.



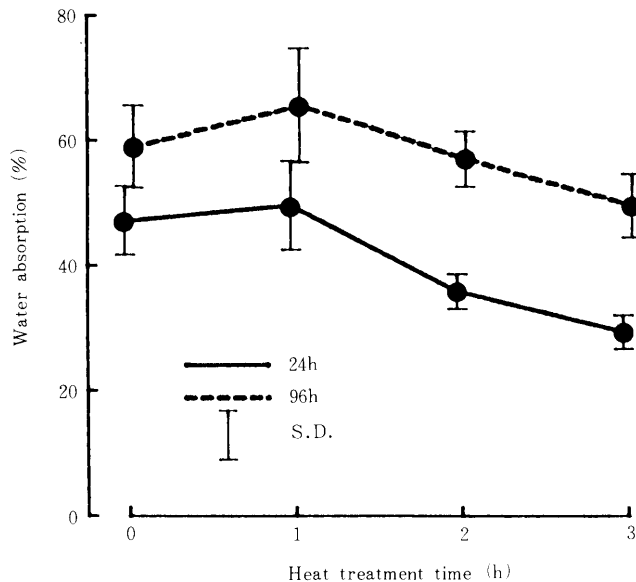
第28図 プレス温度180℃で熱圧した MG パーティクルボードの180℃での熱処理時間と24時間および96時間浸水後の厚さ膨張率の関係

Fig. 28 Relationships between heat treatment time at 180℃ and thickness swelling after 24h and 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180℃.



第29図 プレス温度180℃で熱圧した MG パーティクルボードの160℃での熱処理時間と24時間および96時間浸水後の MOR の関係

Fig. 29 Relationships between heat treatment time at 160℃ and water absorption after 24h and 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180℃.

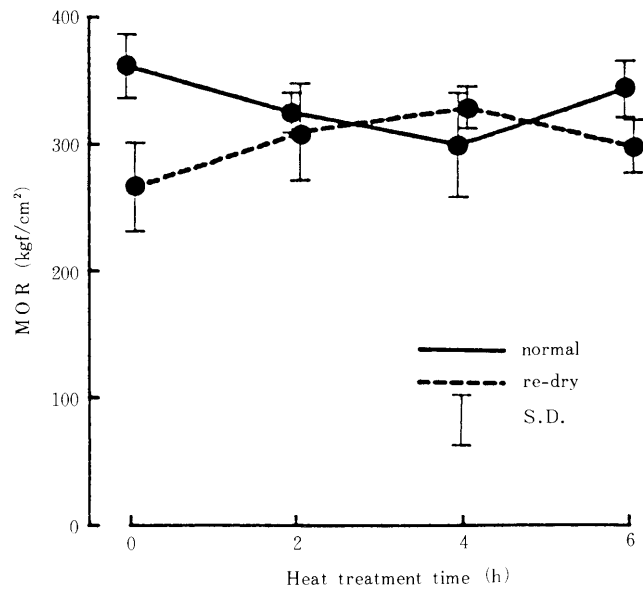


第30図 プレス温度180℃で熱圧したMGパーティクルボードの180℃での熱処理時間と24時間および96時間浸水時の吸水率の関係

Fig. 30 Relationships between heat treatment time at 180℃ and water absorption after 24h and 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180℃.

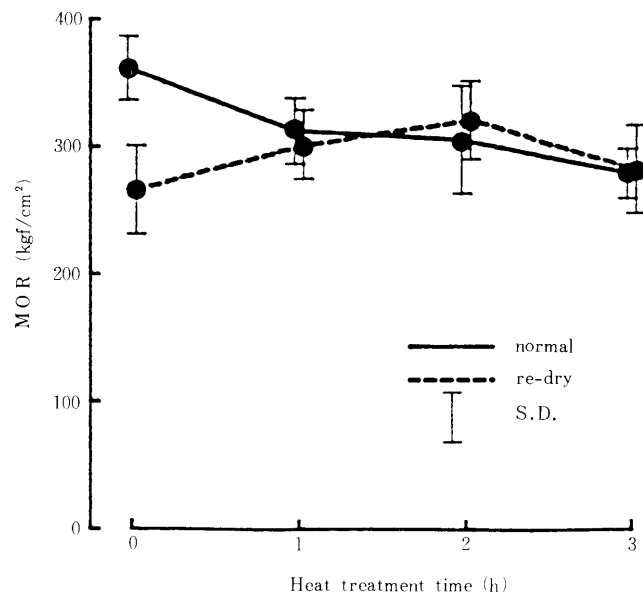
間の加熱処理ではほとんど変化がなく、4時間で39.0%、6時間で35.1%とやや減少した。180℃で処理した場合は1時間ではほとんど変化がなく、2時間で35.8%、3時間で29.4%であった。このように吸水率はどちらの温度で熱処理した場合も低下する傾向にあるが、長時間の浸水処理では加熱処理をしない場合とほとんど差が認められなくなった。わずかに180℃で3時間処理した場合のみで有意に減少していた。しかしながら、すでに報告したとおり⁷⁹⁾、MG処理パーティクルボードの場合は、吸水率と耐水性の間に強い相関は認められず、木材の長所である吸水性を残したままで高い寸度安定性を示すことから、吸水性については特に問題視する必要はないと考えられる。

160℃および180℃で熱処理した場合のMOR（曲げ強さ）についてそれぞれ第31図、第32図に示した。いずれの場合も処理時間が長くなるとやや低下する傾向が認められる。しかしながら、すべてのボードで280~340kgf/cm²程度であり、JISの200タイプの規格（180kgf/cm²）を大幅に上回っている。したがって、熱劣化はわずかに起こっているものと考えられるが、特に問題視する程度ではないと考えられる。また、図中の点線はそれぞれのボードを96時間浸水した後、再乾燥、調湿し常態と同様の方法で残存している強度を求めたものである。一般に、耐水性を評価する場合、浸水時の厚さ膨張率のみで評価することが多いが、実際にパーティクルボードが使用される際は浸水、または高湿度状態後の乾燥などによる強度の低下が問題になると考えられる。今回の結果ではMG処理パーティクルボードの浸水後の残存MORは加熱時間が長くなるにしたがって常態強度に近くなる、すなわち残存率が大きくなる傾向が認められた。JISに準拠して試験を行う場合、MORの算出には浸水前の断面寸法が用いられる。このため、無処理パーティクルボードなどでは吸水後の不可逆的なスプリング



第31図 プレス温度180°Cで熱圧したMG パーティクルボードの160°Cでの熱処理時間と常態および96時間浸水後の MOR の関係

Fig. 31 Relationships between heat treatment time at 160°C and MOR before and after 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180°C.



第32図 プレス温度180°Cで熱圧したMG パーティクルボードの180°Cでの熱処理時間と常態および96時間浸水後の MOR の関係

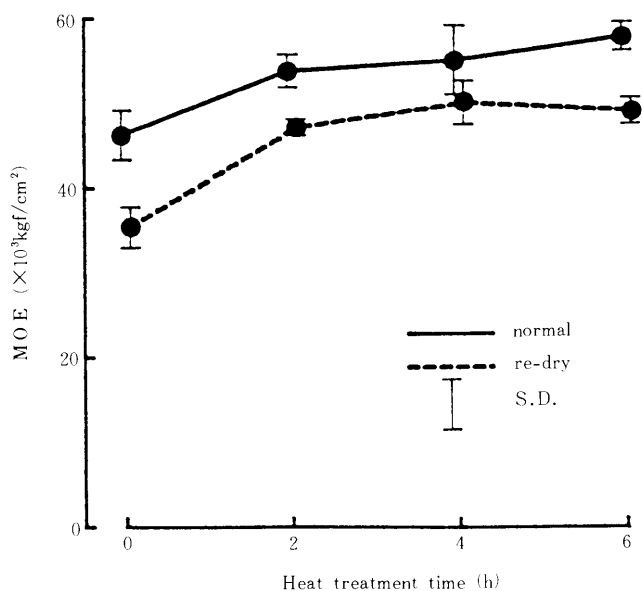
Fig. 32 Relationships between heat treatment time at 180°C and MOR before and after 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180°C.

バックの大きいものが有利な値となるが、MG 処理パーティクルボード、特に熱処理によりスプリングバックが小さくなっている場合はほぼ実質的な強度を示していると考えられる。したがって、MG 処理パーティクルボード、特に加熱処理したボードでは浸水により MOR はほとんど低下していないと考えられる。

第33図および第34図にはそれぞれの曲げヤング係数 (MOE) を示した。MOE は160℃で熱処理した場合は処理時間が長くなるにしたがって大きくなり、180℃の場合は3時間でやや低下したものの、無加熱に比べ優れた値となった。また浸水後の残存 MOE もほぼ同様の傾向となった。特に180℃で熱処理した場合は常態 (浸水前の値) と差が小さくなり、3時間処理の場合の残存率は95%であった。

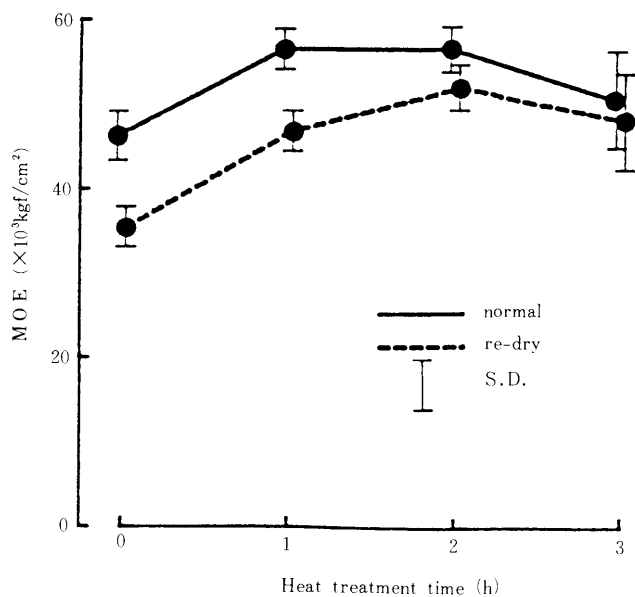
常態での離強さ (IB) については、160℃で熱処理した場合および180℃で熱処理した場合の結果についてそれぞれ第35図および第36図に示した。160℃で熱処理した場合には常態でやや向上する傾向が認められたが、180℃ではほぼ横ばいとなった。それに対して、浸水後の残存 IB はいずれの温度でも処理時間の増加とともに上昇していた。特に180℃の場合は3時間処理で残存率90%以上であり、パーティクルボードとして非常に優れた値となった

耐水試験および強度試験の結果を総合すると、160℃、180℃での熱処理とも、短時間でも効果はあるが、処理時間の延長とともに耐水性能がより向上することが明らかとなった。それぞれの熱処理条件での効果を比較すると、160℃で6時間熱処理した場合より、180℃で3時間処理した場合の方が、総合的に優れた性能であると考えられる。また、180℃で2時間処理したボードの性能は3時間処理ボードの性能にはほぼ匹敵することから、工場での MG パーティクルボードの生産に適用するには、熱劣化の問題、エネルギーコスト、作業性などからみて、180℃で2時間程度処理するのが適当と考えられる。



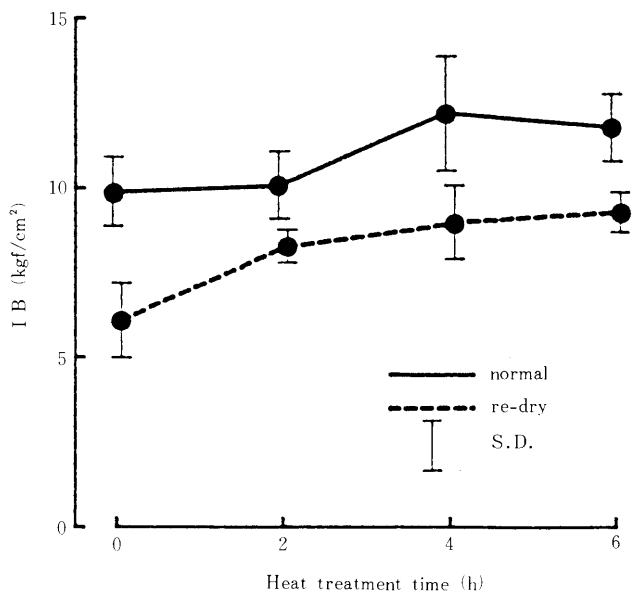
第33図 プレス温度180℃で熱圧した MG パーティクルボードの160℃での熱処理時間と常態および96時間浸水後の MOE の関係

Fig. 33 Relationships between heat treatment time at 160℃ and MOE before and after 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180℃.



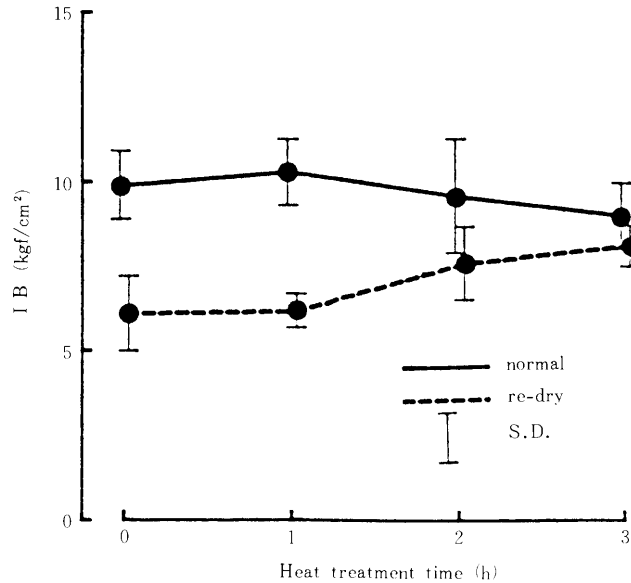
第34図 プレス温度180℃で熱圧した MG パーティクルボードの180℃での熱処理時間と常態および96時間浸水後のMOEの関係

Fig. 34 Relationships between heat treatment time at 180°C and MOE before and after 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180°C.



第35図 プレス温度180℃で熱圧した MG パーティクルボードの160℃での熱処理時間と常態および96時間浸水後のIBの関係

Fig. 35 Relationships between heat treatment time at 160°C and IB before and after 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180°C.



第36図 プレス温度180℃で熱圧したMGパーティクルボードの180℃での熱処理時間と常態および96時間浸水後のIBの関係

Fig. 36 Relationships between heat treatment time at 180°C and IB before and after 96h immersion of MG particleboard which was hot pressed at 180°C.

5. 寸法安定性発現のメカニズム

パーティクルボードの寸法安定化を目的として世界中で多くの研究がなされている。その目的とする効果は四つに大別されると考えられる。まず第一はパラフィンエマルジョンの添加が代表的な例であるが、ボードに撥水性を付与する試みである。第二の効果は接着剤の増量や新しいタイプの強力な接着剤の使用によりパーティクル間の接着力を高める方法である。第三にはパーティクルボードを構成する木質（削片）自身の寸法安定性を高める方法である。一般的に化学処理を用いて木質の寸法安定化を図る場合にはこの目的であることが多い。最後に最も重要なのは、削片の変形の固定である。パーティクルボードの寸法安定性が木材素材や合板のそれに比べて著しく大きいのは、木質自身の膨張に加えて、熱圧の過程で受けた大きな変形が水分非定常の状態¹⁾で復元することによると考えられている。したがって、この変形をできるだけ小さくする試み（低比重化）と同時に、変形を固定するための様々な処理が試みられている。

もちろん、この四つの効果はそれぞれ相反するものではなく、一つの化学処理がそれらのうちの複数の効果を付与することもあり得る。例えばアセチル化は撥水性と同時に木質自身の寸法安定性を付与することが報告されている。

MG 処理によりパーティクルボードに耐水性が付与されることは既に明らかにしたとおりである。本章では、その優れた耐水性が前述の四つの効果のうちどのメカニズムに起因するのかを検討した。

5.1 撥水性

マレイン酸・グリセリン混合物を縮合させるとグリブタール樹脂類似のプラスチックが得られると考えられる。このことから、木質の表面がMG縮合物で覆われたならば、撥水性が発現することが推測される。また、木材の水酸基がマレイン酸と反応して減少しているこ

ことが明らかとなっているが、このことから親水性がかなり減少し、撥水性が高まっているものと推測される。この理由から、ろ紙を MG 処理し、その撥水性について検討した。

5.1.1 実験

セルロース（ろ紙，Whatmant #2）を10，20，30，40，50および60% MG 水溶液に30分間浸漬した後，風通しのよい場所で20時間乾燥した。このろ紙を高温乾燥器中で200℃で2時間反応させた。MG 処理されたろ紙は20℃，65% RH の恒温室中で調湿した後，同恒温室中で接触角を測定した。測定には CA -1型接触角計（協和製）を使用した。

5.1.2 結果と考察

第6表に MG 処理セルロースの撥水性について示した。MG 処理液濃度40%以上で強く撥水していることが明らかとなった。パーティクルボード製造時には60%濃度の MG 水溶液を噴霧していることから，削片の表面でも同様に強い撥水性が付与されていると考えられる。事実，浸水後に取りだした MG 処理パーティクルボードはその表面で強く撥水している状態が認められる。この効果は，パラフィンサイジングと同様にパーティクルボードの短期間浸水時の寸法安定性に寄与していると考えられる。

しかしながら，撥水性賦与によるパーティクルボードの寸法安定化効果のみでは，パラフィンサイジングがそうであるように，長時間の浸水に対してはほとんど効果が期待できないと思われる。

第6表 種々の濃度の MG 水溶液で処理したろ紙の接触角
Table 6. Contact angles of filter paper treated with various concentration of MG aqueous solution.

MG Conc. (%)	Contact angle (degree)
0	0
10	0
20	0
30	115.8
40	116.5
50	117.0
60	114.0

5.2 接着効果

パーティクルボードの耐水性を高めるために，接着剤を増量する試みはかなり古くから行われており，また，効果もそれなりにあることが報告されていることは既に述べた。MG もそれ自身で加熱により，ほとんどの溶媒に不溶の樹脂状の固形物質になることから，接着剤としての効果もあるものと期待される。本節ではフェノール樹脂接着剤を用いることなく MG 処理パーティクルボードを製造し，製造時の熱圧温度と MG の接着性能（はく離強さ）および耐水性能の関係について，接着剤を使用して製造した無処理のパーティクルボードと比較して検討した。

5.2.1 実験

原料チップは前述の方法でカラマツ間伐木から調製した。MG 溶液の調製は工業用の無水マレイン酸およびグリセリンを用いて前述の方法で行った。MG 添加率は10%一定とし、フェノール樹脂接着剤を使用しないで、常法にしたがってマットフォーミングした後、熱圧した。熱圧温度は180℃から230℃まで、10℃間隔の6水準とし、プレス時間は15分間とした。

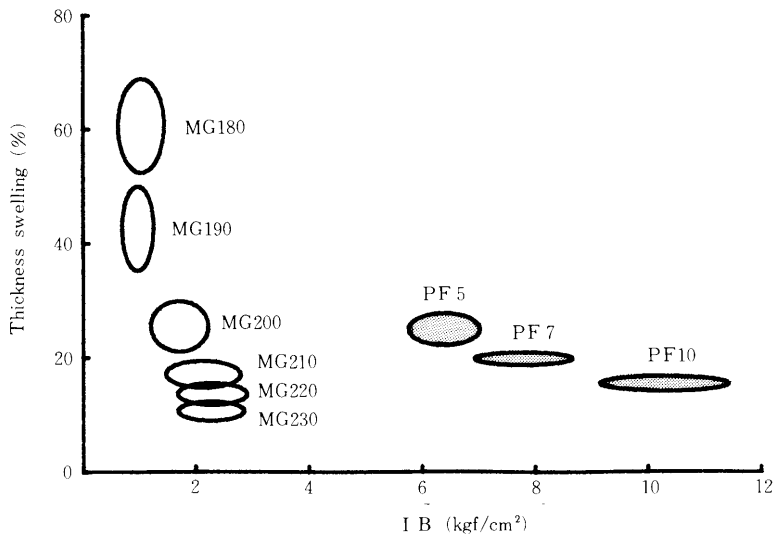
無処理パーティクルボードについては、液体フェノール樹脂接着剤（大日本インキ製、HD-2045、固形分41%）を使用して製造した。接着剤添加率は5、7および10%の3水準とした。熱圧は180℃で15分間行った。

耐水性能および強度性能の測定は前述の条件下で行った。

5.2.2 結果と考察

MG 処理により接着剤を用いなくてもパーティクルボードの製造が可能であった。得られたパーティクルボードのIBと浸水時の厚さ膨張率の関係を第37図に示した。

MG 添加率は10%と一定であるが、MG 処理パーティクルボード（以下MG 処理グループと略す）のIBおよび厚さ膨張率は熱圧温度に大きく影響されることが明らかとなった。すなわち、熱圧温度が高くなればなるほど、IBは向上、すなわち接着力は向上し、寸法安定



第37図 フェノール樹脂接着剤を用いなくて、異なる温度で製造したMGパーティクルボードとフェノール樹脂添加率を変えて製造したコントロールボードの24時間浸水時の厚さ膨張率とIBの関係

Fig. 37 Relationships between thickness swelling and IB of MG particleboard, which was manufactured without phenol-formaldehyde resin at various resin content.

Note : Numerical designations behind MG and PF indicate press temperature and resin content, respectively.
The lengths of major and minor axis of ellipse mean standard deviations (S.D.) of IB and thickness swelling.

性も高まる。興味深いのは熱圧温度220℃でIBはほぼ頭打ちになっているにもかかわらず、厚さ膨張率はさらに低下している点である。これはMG縮合物には接着剤としての性質があるが、その接着力には限界があり、接着力とは別のメカニズムで耐水性が付与されている可能性を示していると考えられる。しかしながら、いずれにしても、MG処理のみで、接着剤を用いることなくパーティクルボードが製造可能であること、すなわち、MGには弱いながらも接着力があることが実証された。この接着力によりMG処理の優れた寸法安定性の一部が説明されると考えられる。

一方、フェノール樹脂接着剤を用いて製造した無処理パーティクルボード（以下無処理グループとす）はかなり良好な接着力を示し、さらにその接着力は樹脂添加率とともに向上した。無処理グループのみに限定すると、寸法安定性とIBの間には強い相関が認められたが、これは既に報告されている多くの報告と一致する^{22, 28, 80)}。しかし、無処理グループとMG処理グループを一括して比較した場合には、一本の相関直線でそれらの関係を記述することは不適である。このことは、MG処理の優れた耐水性は単に接着力の向上のみによるのではないことを意味する。

5.3 木材実質の寸法安定性

MG処理も他の多くの化学処理と同様に、木質の水酸基を化学的に修飾することによって親水性を減じ、さらにセルロース鎖間の架橋により木質自身の寸法安定性を高めることを目標としている。MG処理によりパーティクルボードを構成する削片の体積変化がどの程度抑制されるかを知るために、木材素材にMG処理をした場合の寸法安定性について検討した。

5.3.1 実験

無水マレイン酸およびグリセリンは試薬特級を用いた。混合比は2:1 (M:G w/w)とし、前述の方法で予備縮合した後、メタノールで希釈して30%濃度とした。この溶液に、触媒として、炭酸ナトリウムを2%（無水マレイン酸重量あたり）添加してMG処理液とした。

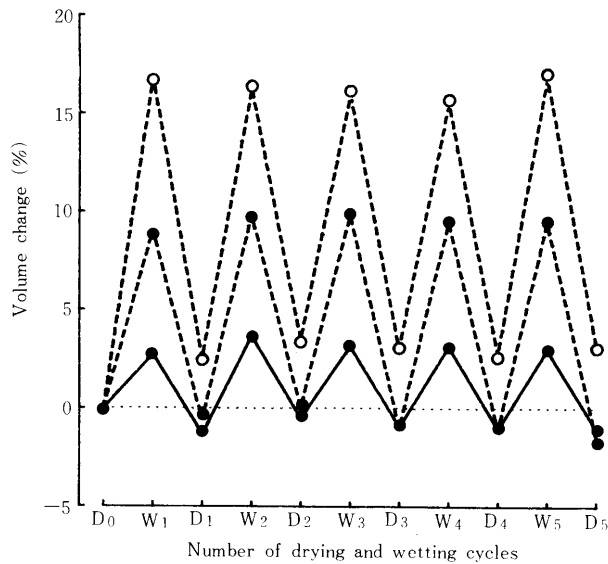
シナノキ (*Tilia japonica*) のブロック (3×3×1 cm) を減圧下に30分間置いた後、MG溶液を導入し、常圧下で20時間含浸した。また、加熱による寸法安定化の寄与を見るために、MGを含まないメタノールを用いて同様の実験を行った。

メタノールまたは30% MG処理液を含浸したシナノキブロックは風通しの良い場所で1日間乾燥した後、送風乾燥機中で180℃で3時間反応させた。

反応を終了した試験片は浸水・乾燥繰り返し試験に供した。浸水・乾燥試験の1サイクルは25℃の水中で24時間、次に105℃で23時間からなり、このサイクルを5回繰り返した。寸法変化率の基準となる値はすべて105℃で24時間乾燥した絶乾値とした。

5.3.2 結果と考察

コントロール、0% MG（メタノールのみ）および30% MG処理液で処理したシナノキブロックの浸水・乾燥繰り返し試験における体積変化率について第38図に示した。無処理のシナノキは体積膨潤がかなり大きく、17%にも及んだ。それに対して、0% MG処理、すなわち、メタノールに含浸した後加熱する処理でもかなりの寸法安定性が付与された。この結果は、多くの研究で明らかにされており、加熱のみでも木材の寸法安定化に効果があることを示している。30% MGでは寸法安定性がさらに付与され、そのASEは80%にもなり、現在知られている他の化学処理と比較して、かなり優れた値である。このことは、MG処理により寸法安定性が非常に高まるのは、加熱による効果も少しはあるが、本質的に



第38図 浸水・乾燥繰り返し試験における無処理材およびMG処理材の寸法変化
 Fig. 38 Dimensional changes of control and Mg treated specimens in a wet-dry Cycle test.
 Legend : --- ○ --- : control --- ● --- : 0% MG
 —●— : 30% MG

MGの化学反応による寸法安定化効果の結果と考えられる。

MG処理されたパーティクルボード中でも木材素材（削片）に同様の寸法安定化効果が作用して、その結果、パーティクルボードとしての耐水性が高まっているものと考えられる。

5.4 変形の固定

ファイバーボードの寸法安定化にホルマール化を適用し、良好な結果を得たとの報告がなされている⁸¹⁾。ホルマール化は木材の構成部分であるセルロースの分子間に架橋結合を生成していると言われている。架橋結合により水分非定常下での木質の変形の復元が抑制できるならば、同じ様にセルロース鎖間に基づいて、マイクロ波による曲げを施した木材試験片の吸脱湿時の復元を指標に、MG処理の変形固定能について検討した。

5.4.1 実験

試験に用いた樹種はセン (*Kalopanax pictus*) である。試験片のサイズは幅1cm、厚さ0.5cm、長さ30cmとし、できるだけ目切れを生じないように注意して調製した。

マイクロ波による曲げ加工は則元等の方法⁸²⁾に準拠して、トーネット法を用いて行った。曲率半径は5cmとした。曲げ加工を行った試験片は気乾程度の含水率になるまで乾燥した後、10%および30% MGメタノール溶液に含浸し、加熱、反応させた。なお、MG処理液の調製方法、含浸方法および加熱条件は前章で述べた方法と同一とした。また、前章と同様に、加熱のみによる効果を判定するために、試験片の一部はMGを含まないメタノールを用いて同一の条件下で含浸および加熱の操作をおこなった。

効果は煮沸・乾燥繰り返し試験による曲率変化により判定した。煮沸・乾燥繰り返し試験の1サイクルは2時間の煮沸水中での煮沸と22時間の乾燥とからなっており、このサイクル

を5回繰り返した。

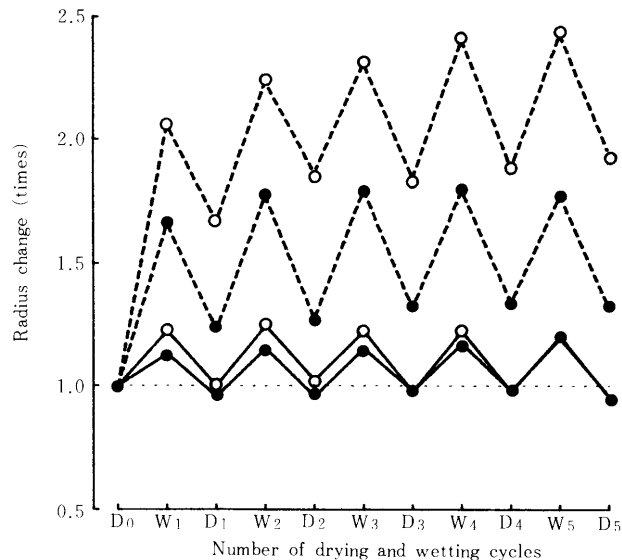
5.4.2 結果と考察

煮沸・乾燥繰り返し試験における曲げ加工試験片の曲率変化を第39図に、また、5回の浸水・乾燥繰り返し試験を終えた試験片の写真を第40図に示す。既に多くの報告があるように、マイクロ波で曲げ加工を行った試験片は、無処理では、吸脱湿に伴い、変形前の形状に復元する傾向が強いことが明らかになった。

それに対し、0% MG、すなわち加熱の影響のみの試験片では、無処理よりはやや良い結果となった。このことは、加熱のみでもパーティクルボード中の削片の変形をやや抑制する、すなわち、加熱すればパーティクルボードの寸法安定性がやや高まることを示している。実際に、パーティクルボードの寸法安定化を目的として、プレス後の熱処理や高温での熱圧が研究されているが、今回の実験でもその正当性が実証された。

一方、MG 処理試験片は、10%濃度でも30%濃度でも、さらに効果的に変形を固定していることが明らかとなった。この時の試験片の平均重量増加率は10%濃度の MG 処理液で処理したサンプルでわずかに6.5%、30%濃度で処理した場合で19.8%であった。このように低い重量増加率で極めて変形抑制効果が高いと言うことは、ホルマール化の例からもわかるように、リジッドな架橋が変形した状態で形成したことを示唆していると考えられる。

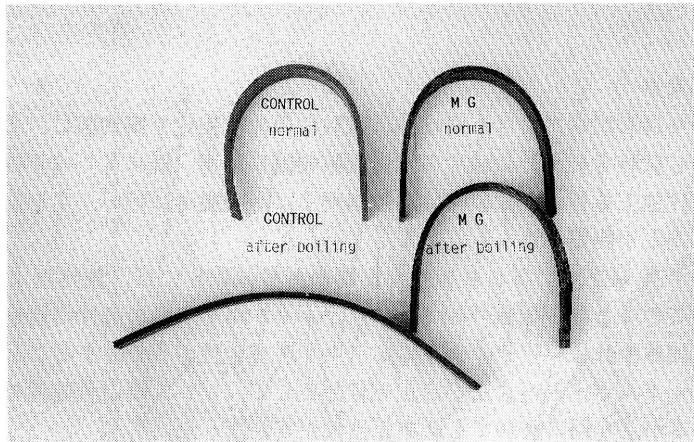
以上の試験の結果をまとめると、MG 処理の優れた耐水性は、木材実質の寸法安定化と変形の固定によるところが大きいが、その他にも親水性基の減少による撥水性と、MG 自身の縮合物による接着作用も一部寄与しており、それらの総合的な作用により付与されると考え



第39図 マイクロ波による曲げ加工を施した無処理材およびMG 処理材の浸水・乾燥繰り返し試験における曲率変化

Fig. 38 Radius changes of control and MG treated specimens which were bent by microwave irradiation method, in a wet-dry cycle test.

Legend : --- ○ --- : control
 : — ● — : 0% MG
 : — ○ — : 10% MG
 : — ● — : 30% MG



第40図 無処理材およびMG処理材の変形回復の比較
Fig. 40 Comparison of recovery of deformation.

られる。

6. 実大サイズ MG 処理パーティクルボードの製造^{83,84)}

一般に、新しい製造方法が開発された場合には、実験室規模からただちに工場生産に移されることはありえない。その間にはパイロットプラントと呼ぶ中間的な規模の製造装置があり、そこで工場生産に移す場合の問題点およびその解決法が検討されるのが一般的である。このことは、実生産上の問題点と、実験室的な規模での問題点とは本質的に異なる可能性を示している。MG 処理についても、問題点を発見することを第一義的な目的として比較的大きな規模で実験を行った。

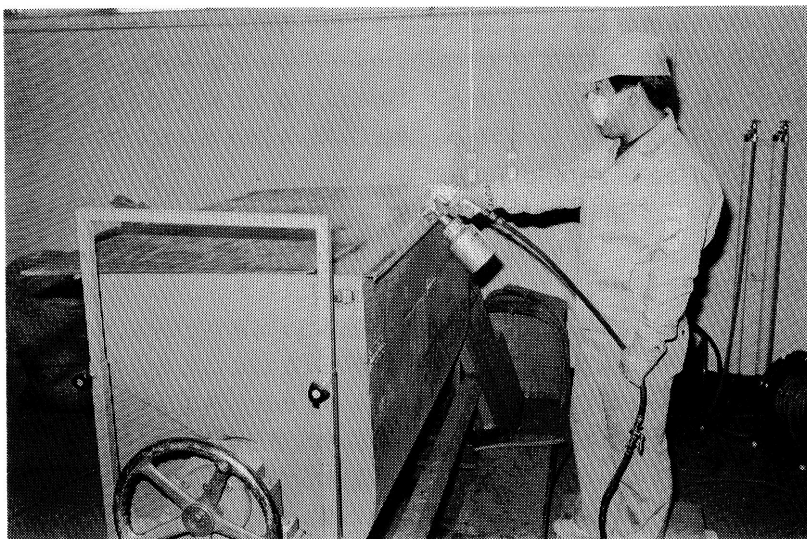
6.1 実験

前章と同様の方法で調製したカラマツ削片は含水率2～5%まで乾燥した後、試験に供した。MG 処理液は工業用試薬を用いて前述の方法で調製したが、1回の調製量はおよそ20リットルであった。カラマツ削片は1枚あたり13kgとなるように量り取り、混合機中で攪拌下にMG 処理液を噴霧し、薬剤量として、絶乾木質あたり10%となるように添加した。さらにこの削片にライヒホルド社製粉末フェノール樹脂接着剤を篩いを用いて、絶乾木質あたり6%添加した。この削片はカールシェンク社製のフォーミングマシン、Laborstromaschine Typ II LS/100,を用いてマットフォーミングした後、蒸気加熱式一段ホットプレス(山本鉄工製、TD2-1200-1W型)を用いて180℃で15分間熱圧した。ボードサイズは90cm×180cm,厚さは1.3cm,設定比重は0.7とした。得られたパーティクルボードはさらに高温処理装置中で200℃で30分間熱処理し、MGの反応を進めた。ボード製造枚数は30とした。

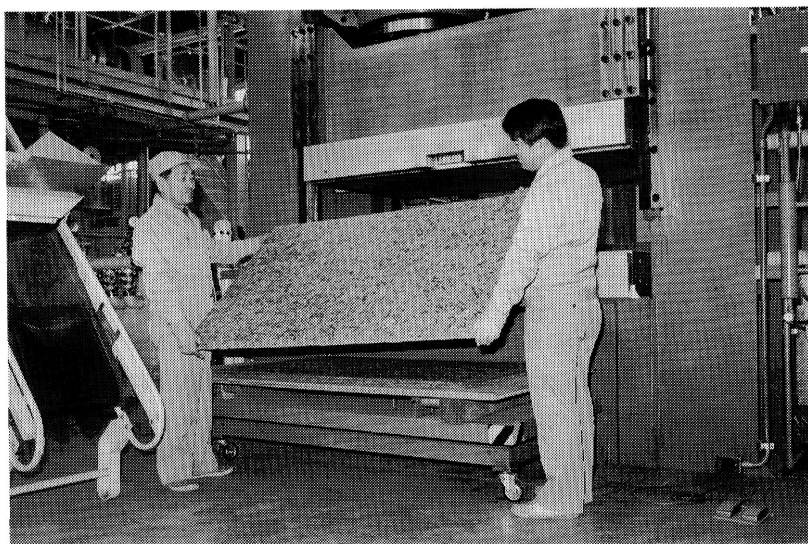
6.2 結果と考察

今回の試験では、いわゆる3×6(サブロク)サイズのMG 処理パーティクルボードを30枚製造して、その製造過程における問題点の有無について検討した(第41図および第42図)。

この試験の目的は実験室的規模での製造では気がつかないようなMG 処理の欠点を検討することにある。結果として致命的と思われる点は発見されなかったが、いくつかの考慮すべき点が今回の試験で明らかにされた。



第41図 実大規模試験における MG 水溶液噴霧
Fig. 41 MG spray in a large scale experiment.



第42図 実大規模試験における MG パーティクルボードのホットプレス
Fig. 42 Hot pressing of MG particleboard in a large scale experiment.

まず、第一に MG 処理溶液の調製については発熱の問題がある。無水マレイン酸を用いて予備的に縮合する場合には、この反応が発熱反応であるので、大量に調製する場合には温度のコントロールが困難であると思われる。つまり、最初に無水マレイン酸とグリセリンを混ぜただけでは縮合が起らないので、混合物を加熱する必要がある。その際の加熱が強すぎた場合には、自分自身の縮合熱でさらに反応が進み、水に不溶のポリマーが生成してしまう可能性が高い。爆発等の危険は全くないが、原料が無駄となり、水に不溶であるので洗浄が難しく、その間 MG 処理パーティクルボードの製造が止るようなことになれば問題である。

少量の場合には比表面積が大きく、冷却も容易でこの心配は少ないが、工場生産規模となるとこの問題について考慮しておく必要がある。パーティクルボード製造に大量の MG 溶液を使用するのであれば、無水マレイン酸とグリセリンを別々に購入するよりも、むしろ予備縮合物の水溶液の形で購入する方が得策かも知れない。水溶液ならば火災の危険も大幅に減り、貯蔵施設の点からも好ましいと考えられる。

次に問題となるのは、刺激臭である。この問題は MG 溶液をカラマツ削片に噴霧する際と熱圧する際に認められた。マレイン酸は、他のカルボン酸類と同程度に、かなり強い刺激性物質であることはよく知られているとおりである⁵⁸⁾。したがって、噴霧中や熱圧中にマレイン酸を含む蒸気を人間が吸入すると肺に炎症を起こす可能性がある。しかしながら、この問題はパーティクルボード製造工場ではまず問題とはならないと考えられる。なぜならば、噴霧はパーティクルボード製造工場では一般に無人で行われ、熱圧は無処理のボードを製造する場合でもホルマリンなどの有害蒸気が発生するため、十分な換気をもととなされているためである。とは言うものの、ことは作業者の健康に関わる問題であるので十分注意しておく必要がある。

最後に問題となると思われたのは、製造装置、特にホットプレスである。熱源となる蒸気の圧力の関係で、今回の試験では熱圧温度を180℃に設定した。これまでの実験室的規模での熱圧に用いた小型ホットプレスは熱源として電気を用いている。したがって、210℃程度は全く問題ないが、本試験に用いた蒸気加熱式の大形プレスはその温度まで昇温できない、あるいは仮に昇温できたとしても、不安定で再現性のある試験とはならないと考えられた。したがって、本試験では、180℃で熱圧した後、200℃で30分間熱処理する方法を試みた。既存のパーティクルボード製造工場でもこのホットプレスの昇温限界は問題となる可能性がある。しかしながら、この点についてもそれほど致命的ではなく、最近のホットプレスは蒸気ではなく、熱媒体（オイル）を熱源として採用しつつあり⁸⁴⁾、その場合には MG 処理に適した温度まで簡単に昇温できるといわれている。また、そのようなホットプレスを有しない既存のパーティクルボード製造工場でも、本試験に採用した方法、すなわち、比較的低温で熱圧した後、熱処理により MG の反応を完結させる方法により、十分な性能の MG 処理パーティクルボードを製造できると考えられる。

以上とは逆に、試験開始前には問題と考えられていたが、実際にはさほど問題視する必要がないと思われる点も認められた。それは、酸性原料、すなわちマレイン酸、による製造装置類の腐食である。一般にパーティクルボード製造に用いる混合機、フォーミングマシン、プレスを始めとしてその他ほとんどの製造装置は鉄製である。これらの製造装置がマレイン酸に侵されるならば、実用化する上で大きな問題となる。しかしながらこの問題は杞憂に終わった。これらの生産に関わる機器類の鉄製の部分を、製造中はもちろん、製造後も数か月にわたり観察したが、特に錆の発生が多いとは認められなかった。これはカルボン酸がそれほど強い酸ではないこととともに、原料が水溶性で、試験終了後の水洗が簡単に行えたためであると考えられる。

以上の様に、MG 処理はいくつかの解決すべき問題点はあるものの、致命的な問題点は認められなかったことから、パーティクルボード製造工場でも十分採用可能な、実用的な化学処理技術と考えられた。

要 約

パーティクルボードの耐水性を向上する目的でマレイン酸とグリセリン（MG）の混合物処理を開発した。

MG はセルロースと反応し、3次元網目状構造を取ると考えられている。

MG 処理パーティクルボードの最適製造条件は以下のとおりと考えられる。

1. 最適 MG 混合比は 3:1 (w/w)
2. MG 添加率は 5~10%
3. プレス温度は 240℃ 程度が好ましい
4. ホットスタック、プレス後の熱処理により性能が向上する

適当な条件下で製造された MG 処理パーティクルボードの性能は優れており、吸水厚さ膨張率は無処理パーティクルボードの約 1/2~1/5 であった。強度も向上し、MOR はほとんど変化しないものの、MOE と IB は大きく向上した。さらに MG 処理パーティクルボードの吸水後の強度残存率も優れていることが明らかとなった。

MG 処理パーティクルボードの屋外暴露試験の結果も良好であり、耐候性も十分あると考えられる。

寸法安定化のメカニズムは以下の 4 種の効果の結果と考えられる。

1. 撥水作用
2. 接着力増大作用
3. 木材素材の寸法安定作用
4. 変形固定能

MG 処理はコストが安く、既存のパーティクルボード製造ラインに大幅な変更を加えることなく製造可能で、実生産上特に問題となる欠点もないことから、現時点で最も実用化の可能性の高い化学処理の一つと考えられる。

謝 辞

本研究の遂行ならびに論文の作成にあたり、終始懇切なご指導を賜った京都大学名誉教授、樋口隆昌博士に心より感謝の意を表します。また、本論文のとりまとめに際し、多くのご教示とご指導を賜りました京都大学木質科学研究所教授、佐々木光博士、則元京博士、同助教授、川井秀一博士に深謝いたします。

本研究の遂行にあたり、化学的見地からの貴重なご指導を賜りましたこと、および、依託研究として貴重な成果を賜りましたことに対しまして、北海道大学農学部教授、笹谷宜志博士に衷心より感謝の意を表します。

また、MG 処理パーティクルボードの屋外暴露試験でご配慮、ご協力をいただいた森林総合研究所を始めとする各試験研究機関の関係各位に謝意を表します。

さらに、本研究の遂行にあたり、暖かいご配慮とご援助をいただいた北海道立林産試験場の関係各位に感謝いたします。

文 献

- 1) 日本木材学会編：“木材と教育”，海青社，1991
- 2) 財団法人北海道地域技術振興センター，(株)北海道電力：カラマツ間伐材の現状と課題調査報告書，昭和62年，p.34-43
- 3) 北海道林務部：北海道林業の動向，昭和63年，p.50-61
- 4) 吉田倬郎：木材工業，**39**(6) 282-287 (1984)
- 5) 北原覚一，丸山憲一郎：“実用木材全書（6） ファイバーボード・パーティクルボード”，森北出版，1970，p.264-267
- 6) Liiri, O. : Pap. Puu., **43**(12), 737-748 (1961)
- 7) Turner, H. D. : Forest Prod. J., **4**(5), 210-223 (1954)
- 8) Mottet, A. L. : Proceedings of the First International Particleboard Symposium, Pullman, 1967, p.23-73
- 9) Brumbaugh, J. : Forest Prod. J., **10**(5), 243-246 (1960)
- 10) Rackwitz, G. : Holz Roh-und Werkstoff, **21**, 200-209 (1963)
- 11) 須田久美；川井秀一；佐々木光：木材学会誌，**33**(5)，376-384 (1987)
- 12) 河合秀一；佐々木光：木材学会誌，**32**(5)，342-330 (1986)
- 13) 河合秀一；中路誠；佐々木光：木材学会誌，**33**(9)，702-707 (1987)
- 14) Rice, J. T. ; Snyder, J. L. ; Hart, C. A. : For. Prod. J. **17**(8), 49-57 (1967)
- 15) Strickler, M. D. : For. Prod. J. **9**(7), 203-205 (1959)
- 16) Heebink, B.G. ; Hefty, F. V. : USDA FS Res. Note FPL-0187, 1-27 (1968)
- 17) Heebink, B.G. ; Hefty, F. V. : For. Prod. J., **19**(11), 17-26 (1969)
- 18) Tomek, A : Holztechnol., **7**, 157-160 (1966)
- 19) Ernst, K. : Holz. Technol., **8**, 41-47 (1967)
- 20) Suchsland, O. ; Enlow, R. C. : For. Prod. J., **18**(8), 24-28 (1968)
- 21) 斎藤藤一他：北林産試月報，199，5-9 (1968)
- 22) 元木英生；鷲丘雅；田近克司；坂井正孝：木材学会誌，**30**(12)，995-1002 (1984)
- 23) Mallari Jr., V. C. ; 川井秀一；佐々木光；Subiyanto, B. ; 作野友康：木材学会誌，**32**(6)，425-431 (1986)
- 24) Viswanathan, T. ; Gilton, T. : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **25**, 313-315 (1986)
- 25) Hann, R. A. ; Black, J. M. ; Blonquist, R. F. : For. Prod. J., **13**(5), 169-174 (1963)
- 26) Kimoto et al. : Wood Research, **32**, 1-14 (1964)
- 27) Gatchell, C. A. ; Heebink, B. G. ; Hefty, F. V. : For. Prod. J., **16**(4), 46-59 (1966)
- 28) Lehmann, W. F. ; Hefty, F. V. : USDA For. Serv. Res. Pap. FPL207 For. Prod. Lab., Madison, Wis. (1974)
- 29) Heebink, B. G. ; Hann, R.A. : For. Prod. J., **9**(7), 197-203 (1959)
- 30) Heebink, B. G. : Proceedings of the First International Particleboard Symposium, Pullman, 1967, p.251-268
- 31) Raffael, E. : Proceedings of the 17th International Particleboard Symposium, Pullman, 1983, p.283-295
- 32) Klinga, L.O. ; Tarkow, H. ; Back, E. L. : Svensk Papperstid., **68**, 583-587 (1965)
- 33) Klinga, L. O. ; Tarkow, H. : Tappi, **49**, 23-27 (1966)
- 34) Youngquist, J. A. ; Rowell, R. M. : Holz als Roh-und Werkstoff, **44**, 453-457 (1986)
- 35) 吉田弥寿郎；川井秀一；今村祐嗣；西本孝一；佐藤隆史；中路誠：木材学会誌，**32**(12)，

- 965-971 (1986)
- 36) Rowell, R. M. ; 則元京 : 木材学会誌, **34**(7), 627-629 (1988)
 - 37) Rowell, R. M. ; Tillman, A. -M. ; Liu Zhengtian : Wood Sci. Technol., **20**, 83-95 (1986)
 - 38) 今村祐嗣他 : Wood Research, No. 73, 35-43 (1986)
 - 39) Rowell, R. M. ; Wang, R. H. S. ; Hyatt, J. A. : J. Wood Chem. Technol., **6**(3), 449-471 (1986)
 - 40) Lehmann, W. F. : Information Circular 20 Oregon State Univ., Corvallis (1964)
 - 41) Stamm, A. J. : Tappi, **42**, 39-44 (1969)
 - 42) Young, T. L. ; Claufield, D. F. : Tappi Journal, Dec. 71-74 (1986)
 - 43) Kiguchi, M. : Proceedings of the International Symposium on Chemical Modification of Wood, Kyoto, 1991, p.1-6
 - 44) Rowel, R. M. ; Ellis, W. D. : "FPL Research Paper 451", U. S. Department of Agriculture Forest Service, 1984
 - 45) Tillman, A. M. : J. Wood and Chem. Technol., **8**(2), 235-259 (1988)
 - 46) Beall, F. C. ; Young, W. J. ; Witt, A. E. : Wood Sci., **7**(3), 213-218 (1975)
 - 47) Schaudy, R. ; Proksh, E. : Holzforschung, **29**, 11-18 (1975)
 - 48) Blankenhorn, P. R. et al. : For. Prod. J., **27**(6), 31-38 (1977)
 - 49) Bartolomucci, J. R. : Wood and Fiber Sci., **16**(1), 2-11 (1984)
 - 50) Lehmann, W. F. : Information Circular 20 Oregon State Univ., Corvallis (1964)
 - 51) 作野友康 他 : 木材加工技術協会第2回年次大会要旨集, 31-32 (1984)
 - 52) 梶田熙 ; 椋代純輔 : 第37回木材学会大会要旨集, 京都, 1984, p.385
 - 53) Burkitt H. H. : Proceedings of 17th Particleboard/Composite Materials Symposium, Pullman, 1983, p.89-116
 - 54) 川上真理子 : 平成3年度北海道大学農学部卒論発表大会要旨集, p. 8
 - 55) 松田鎧明 ; 上田實 ; 村上幸一 : 木材学会誌, **30**(12), 1003-1010 (1984)
 - 56) "8984の化学商品", 化学工業日報社, 1984, p.855
 - 57) *ibid.*, p.378
 - 58) "プラスチック材料講座(10)ポリエステル樹脂", 滝山栄編, 日刊工業新聞社, 1973, p.54-60
 - 59) "The Merck Index 11th Ed.", Susan B. et al. ed., Merck & CO., Inc., 1989, p.895
 - 60) Emmons, W. D. ; McCallum, K. S. ; Ferris, A. F. : J. Am. Chem. Soc. **75**, 6047-6048 (1953)
 - 61) 笹谷宜志 : "平成2年度依託研究「MG処理の反応メカニズム」に関する報告書"
 - 62) 松田鎧明 ; 上田實 ; 原正憲 : 木材学会誌, **30**(9), 735-741 (1984)
 - 63) Silverstain, R. M. ; Bassler G. C. : "有機化合物のスペクトルによる同定法 第2版", 荒木峻, 益子洋一郎訳, 東京化学同人, 1974
 - 64) 渡辺直己 ; 笹谷宜志 ; 小澤修二 ; 浦木康光 : 北海道大学農学部演習林研究報告, **48**(1), 259-270 (1991)
 - 65) 太田和夫 : 月刊高分子加工, 第19巻別冊7, p.63-88 (1970)
 - 66) "プラスチック材料講座(15)フェノール樹脂", 村山新一編, 日刊工業新聞社, 1973, p. 9-10
 - 67) *ibid.*, p.51
 - 68) 松田鎧明 ; 上田實 : 木材学会誌, **31**(1), 103-109 (1985)

- 69) Berchem, A. ; White, M. I. ; Gosselin, M. : Proceedings of the 19th International particleboard/Composite Materials Symposium, Pullman, 1985, p.349-361
- 70) 藤田彰介 ; 佐野弥三郎 ; 岩下睦 : “実用木材全書(7) ファイバーボード・パーティクルボードの加工”, 森北出版, 1970, p.139-140
- 71) 藤本英人 ; 穴沢忠 ; 山岸宏一 : 日本木材学会北海道支部講演集, 第20号, 51-54 (1988)
- 72) 田中善正 ; 山岡清 : “科学者のためのマイコンガイド”, 南光堂, 1981, p.111-119
- 73) 藤本英人 ; 穴沢忠 ; 山岸宏一 : 北林産試内部資料
- 74) Buehler, C. A. ; Pearson, D. E. : “Survey of Organic Syntheses vol. 2”, John Wiley & Sons, 1977, p.715-781
- 75) 緒方直人 : “講座 重合論 (9)”, 化学同人, 1971, p.12
- 76) 藤本英人 他 : 第18回木材の化学加工研究会シンポジウム要旨集, 富山, (1988), p.25-30
- 77) 藤本英人 ; 穴沢忠 ; 山岸宏一 : 林産試験場報, 2(2), 29-34 (1988)
- 78) 藤本英人 ; 穴沢忠 ; 大宮康則 ; 山岸宏一 : 木材学会誌, 33(7), 610-612 (1988)
- 79) 藤本英人 ; 穴沢忠 ; 大宮康則 ; 山岸宏一 : 木材学会誌, 34(11), 904-909 (1988)
- 80) Lehmann, W. F. : For. Prod. J., 20(11), 19-26 (1974)
- 81) 湊和也 ; 藤田稔 : 木材学会誌, 30(10), 833-838 (1984)
- 82) 則元京 : 木材工業, 39(7), 319-324 (1984)
- 83) 穴沢忠 ; 藤本英人 ; 山岸宏一 : 林業技術発表大会要旨集, 札幌, 1987, p.194-195
- 84) 大宮康則 ; 藤本英人 ; 穴沢忠 ; 山岸宏一 : ibid, 札幌, 1988, p.238-239