

# カラマツ樹皮抽出物を利用した木材用 耐水性接着剤の製造に関する研究

窪 田 實

## 目 次

緒 言	1
第 1 章 原料樹皮について	4
1. カラマツ樹皮の化学組成	4
1.1 試料および分析方法	4
1.2 結果および考察	4
2. カラマツ樹皮の熱水および水酸化ナトリウム抽出物の量的変動	6
2.1 産地、伐採時期等に伴う変動	6
2.1.1 供試樹皮および分析方法	6
2.1.2 結果および考察	7
2.2 部位による変動	13
2.2.1 供試樹皮および分析方法	13
2.2.2 結果および考察	13
3. 樹皮率	14
3.1 測定法	14
3.2 結果および考察	14
4. ま と め	16
第 2 章 熱水抽出物を原料とした接着剤の製造	18
1. 熱水抽出物およびメタノール抽出物の性状	18
1.1 抽出物の調製	18
1.2 供試抽出物の化学組成	18
1.2.1 分析方法	18
1.2.2 結果および考察	19
1.3 ホルムアルデヒドとの反応性	22
1.3.1 試験方法	23
1.3.2 結果および考察	23
1.4 抽出物水溶液の粘性	26
1.5 抽出物とホルマリン混合液の接着性能	28

1.5.1	試験方法	28
1.5.2	結果および考察	28
1.6	抽出物とフェノール樹脂混合液の接着性能	29
1.6.1	試験方法	29
1.6.2	結果および考察	29
2	熱水抽出液酸性沈殿物の性状	32
2.1	抽出液の調整	33
2.2	抽出液のホルムアルデヒド反応量	33
2.2.1	試験方法	33
2.2.2	結果および考察	34
2.3	酸性沈殿物の収量とメチロール化条件	35
2.3.1	試験方法	35
2.3.2	結果および考察	35
2.4	酸性沈殿物溶解液の粘性とメチロール化条件	35
2.4.1	試験方法	35
2.4.2	結果および考察	37
2.5	酸性沈殿物の接着性能とメチロール化条件	39
2.5.1	試験方法	39
2.5.2	結果および考察	39
2.6	酸性化条件の検討	40
2.6.1	試験方法	41
2.6.2	結果および考察	42
2.7	補強剤としてのフェノール樹脂の合成条件	45
2.7.1	試験方法	45
2.7.2	結果および考察	46
3	ま と め	49
第 3 章	水酸化ナトリウム抽出液を原料とした接着剤の製造	51
1	抽出条件の検討	51
1.1	試験方法	51
1.1.1	供試樹皮	51
1.1.2	抽出方法	52
1.1.3	抽出液の分析方法	52
1.2	結果および考察	52
1.2.1	水酸化ナトリウム添加率と抽出量	52
1.2.2	抽出温度、抽出時間および原料粒度分布と抽出量	54
2	濃縮方法の検討	55
2.1	抽出液の調製	56
2.2	全濃縮法の検討	56
2.2.1	濃縮液の調製および濃縮液の粘性	56
2.2.2	全濃縮物とフェノール樹脂混合液の合板による接着力試験	58

2.2.3	全濃縮物とフェノール樹脂混合液のパーティ クルボードによる接着力試験	60
2.3	加圧濾過法の検討	63
2.3.1	水酸化ナトリウム抽出液のホルムアルデヒド反応量	63
2.3.2	抽出条件およびメチロール化条件と酸性沈殿物の粘性	63
2.3.3	酸性化条件の検討	66
2.3.4	酸性沈殿物とフェノール樹脂混合液の合板による 接着力試験	68
2.3.5	酸性沈殿物とフェノール樹脂混合液のパーティ クルボードによる接着力試験	69
2.3.6	酸性沈殿物とフェノール樹脂混合液の粘性	73
2.3.7	酸性沈殿物とフェノール樹脂混合液硬化物の熱水抽出率	74
2.4	限外濾過法の検討	77
2.4.1	限外濾過装置	77
2.4.2	操作条件の検討	78
2.4.3	ホローファイバモジュールによる 水酸化ナトリウム抽出液の濃縮	81
2.4.4	限外濾過濃縮物とフェノール樹脂混合液の接着性能	89
3.	製造プロセスの経済性評価	93
3.1	マスバランス	93
3.2	プラントコストの推定	94
3.3	製造コストの推定	94
4.	ま と め	103
	総 括	112
	参 考 文 献	114

## 緒言

木材工業においては、木材を加工する過程で樹皮やのこくず、その他固形状の廃材が大量に副生される。これら木質廃材の高度な活用技術の開発は、林産工業の発展に欠くことのできない重要な課題の一つであり、これまでもいろいろな用途が提案され、実用化されているものも少なくはない<sup>1)</sup>。特に我国においては、1960年代からの木材需要の増大や燃料消費構造の急激な変化に伴い大量の廃材が焼棄却され、大気汚染や水質汚濁が問題とされて以降、主として廃棄物処理の観点から木質廃材の利用の検討がなされている。

とりわけ利用技術の開発が遅れ、そのまま燃料とする以外に処分するのも厄介なものとされていた樹皮も、近年の省資源、省エネルギーへの関心の高まりや脱公害への指向から、燃料以外に家畜の敷料、土壌改良材など農畜産業用有機質資材としての需要が増加し、最近の道内においては、そのほとんどが焼棄却されることなく利用されるようになった<sup>2)</sup>。もちろん樹皮を含め木質物は燃料としてすぐれた特性を持っており、化石資源に乏しい我国においては、木質廃材をエネルギー源として積極的に利用することも必要であり、また、その物理的・化学的性質を生かした農業用有機質資材としての利用も資源の有効利用のみならず地力の維持向上に欠かせない重要な意義を持っている。しかしながら、現在の利用形態は、まだ廃棄物処理の域を脱したものでなく、低位、粗放な利用に供されているといっても過言ではない。樹皮も貴重な森林資源の一部であり、更に有用資源として価値あるものへの変換技術の開発が望まれている。

一般に樹皮には、木材の主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニン以外に各種有機溶剤や水、アルカリ水溶液などに可溶ないわゆる抽出成分を多く含有する。これら抽出成分中には有用なケミカルスとなり得る成分が含まれ<sup>3)</sup>、化学工業原料としての可能性の高い資材である。樹皮成分の利用に関する研究は、欧米諸国においては活発に行われており、実用化されている例もある。

例えば、Torochino<sup>4)</sup>、Kurth<sup>5)</sup>、Zenczak<sup>6)</sup>、Swan<sup>7)</sup>、Heritage<sup>8)</sup>、Brink<sup>9)</sup>らによってDouglas FirあるいはRed cedarの樹皮からワックスを分離し商品化しようとする試みがなされている。Torochinoら<sup>4)</sup>による方法は、脂肪族と芳香族炭化水素の混合液でワックスを抽出する方法であるが、この方法は単にワックスを得るだけでなく、粉碎樹皮の微粉部分は合板用接着剤の充填材として、また抽出残さはプラスチック補強剤として利用しようとするところに特徴があり、最近この方法で工業規模の生産が行われた<sup>10)</sup>。

また、樹皮の水あるいはアルカリに可溶なポリフェノールを木材用接着剤として利用しようとする試みが古くから行われており、特に1970年代の石油危機を契機として多くの報告が見られる。なかでもAcacia mollissima、Acacia mearnsiiの抽出物であるワットルやモミザタンニンについては、Dalton<sup>11)</sup>、Plomely<sup>12),13)</sup>、Saayman<sup>14)</sup>、Pizzi<sup>15-32)</sup>、Roux<sup>34)</sup>らによって詳細に検討され、接着剤としての性質や欠点の改善方法、耐水性、耐候性にすぐれた接着剤の調製方法が明らかにされ、これらの結果に基づき南アフリカにおいては、耐候性の合板やパーティクルボード用の接着剤として実用化されている<sup>33)</sup>。また、Acaciaと同様に市販タンニン原料として用いられているChestnut、Mangroveなどの材あるいは樹皮抽出物がフェノール樹脂代替物として利用できることが報告されている<sup>35-37)</sup>。

針葉樹樹皮のポリフェノールについても同様の用途が開発されている。Herrickら<sup>38-40)</sup>はWestern Hemlock樹皮の水酸化アンモニウム加圧蒸着液を水酸化ナトリウム処理してポリフェノールのナトリウム塩を調製、これにホルムアルデヒドだけを添加した場合には耐水性に劣るが、フェノール樹脂を40%程度混合すると耐水性にすぐれた接着剤になること、またレゾルシノール樹脂と混合すると常温硬化型の接着剤として使用できることを認めている。

Andersanは<sup>41-44</sup>), Douglas Fir, Westan Hamlok, Ponderosa Pine, White Fir の各樹皮のポリフェノールを炭酸ソーダー水溶液で抽出し,ホルムアルデヒドを硬化剤としてパーティクルボードの製造試験を行い,フェノール樹脂と同等の性能を得ている。また, Spruce や Pine 樹皮の抽出物についても検討されている<sup>45-51</sup>)。Spruce 樹皮の場合,水やアルカリ抽出物をフェノール樹脂に混合すると耐水性の合板が得られるのは抽出物の混合量が20%程度までであるが<sup>45,46</sup>), Schmidtら<sup>49</sup>)は,抽出物を微生物で処理し炭水化物の含有量を低下せしめることによって少量のフェノール樹脂の添加で耐水性が向上することを見いだしている。Hemingwayらは<sup>52,53</sup>), Sutherm Pine樹皮タンニンとレゾルシノールを酸性触媒下で反応し,タンニンのレゾルシノール付加物を合成,これをベースとした常温硬化型接着剤の処方を開発した。Radiata Pineの樹皮から得られるタンニンをベースとした接着剤の研究は,ニュージーランドにおいて1950年代から行われており<sup>54</sup>),最近,N.Z. Forest Product 社において年間 7000ton規模のタンニン生産工場が稼働,合板やパーティクルボード用の接着剤に供されている<sup>55</sup>)。

また, Radiata Pine樹皮抽出物を接着剤として利用しようとする研究は, Yazakiらによっても行なわれており,抽出条件や限外ろ過法,遠心分離法による抽出物の精製方法が提案されている<sup>55-60</sup>)。

Westan HemlockやRed Wood 樹皮のポリフェノールについては接着剤以外に次のような用途も開発されている。すなわち,これらの樹皮を亜硫酸ソーダーで加圧蒸煮して得られる蒸煮液を乾燥して粉末としたものは,ポーリング泥水,絵の具,染料,殺虫剤,陶土カーボンブラックなどの分散剤やボイラーの清缶剤,浮遊選鉱剤などとして<sup>61,62</sup>),更に,鉄などの微量栄養素との錯塩は植物の微量栄養素欠乏症の矯正剤として使用できるとされている<sup>63</sup>)。また, Pulkkinenらは<sup>64</sup>), Pineおよび Spruceの樹皮フェノール酸をジメチルアミンとホルムアルデヒドで処理して得られるアミノメチル化物, DEAE Chloride で処理して得られるDEAEとのエーテル化物あるいは更にこれをヨウ化メチルで処理した第4アンモニウム誘導体は,いずれもカチオン系の凝集剤として利用できることを認めている。

我が国における樹皮成分利用に関する研究は,ワットルおよびモミザタンニンを主成分とした接着剤に関する堀岡<sup>65</sup>),蒲生<sup>66</sup>),小川ら<sup>67</sup>)の報告,北洋カラマツの抽出物を接着剤とする高野<sup>68</sup>)の報告がある。また,土佐ら<sup>69,70</sup>)は,タンパク質の回収精製,不要タンパク質の除去,醸造用水の除鉄などを目的としたタンニンをろ紙パルプに固定化する興味ある技術を考案している。しかし,これらはいずれも市販タンニンあるいは外材を対象としたものであり,国産汎用樹種の樹皮成分利用に関する研究は見られない。

本研究は,北海道における主要造林木であるカラマツ (*Larix leptolepis* Gordn) を原料として,その樹皮の水あるいはアルカリに可溶性フェノール性成分を木材用の耐水性接着剤として利用することを目的として,抽出から製品に至る一連の製造技術を開発し,経済性面からの検討も加えて実用化の可能性について考察したものである。

すなわち,第1章においては,カラマツ樹皮を工業原料として評価するために必要なデータの取得を目的として,その化学組成や本研究の対象成分である熱水およびアルカリ可溶性の原木の履歴に伴う変動量,はく皮による木部の混入量,樹皮率などについて明らかにし,第2章においては,熱水でフェノール性成分,主としてタンニンを抽出し接着剤として利用する方法について,また,第3章では,量的に見てより実用化の可能性の高いアルカリ水溶液に可溶性フェノール性成分を原料とした接着剤の製造方法ならびにその経済性について検討した。

なお、本研究の遂行に当たり、御鞭撻を仰ぎ、御援助を賜った前林産試験場長信太寿氏、前林産試験場化学部長布村昭夫氏（現北海道東海大学教授）、ならびに研究の立案、計画等多方面に渡り御指導いただいた林産試験場副場長高橋弘氏に、また、本研究の実施に終始御協力いただいた平田三郎氏、斉藤勝氏、駒沢克己氏、青山政和氏の各研究員に対し深く感謝の意を表します。

本報告のとりまとめに当たっては、北海道大学名誉教授 榊原彰工学博士、ならびに北海道大学教授 香山彊農学博士には御懇篤なる御教導、御援助をいただき、また、北海道大学教授 笹谷宜志農学博士、同教授 宮島寛林学博士、同助教授 寺沢実農学博士には、多くの有益なる御助言をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

## 第1章 原料樹皮について

本章においては、まず、原料であるカラマツ樹皮を工業原料として評価するために必要なデータの取得を目的として、その化学組成、本研究の対象成分である熱水やアルカリ可溶性の産地、樹令、伐採時期などの履歴に伴う変動量やその平均的含有量、水分、はく皮に伴う木部混入量、樹皮率などについて調べた結果を述べる。

### 1. カラマツ樹皮の化学組成

#### 1.1 試料および分析方法

##### (1) 試料

カラマツ原木（産地：上川郡当麻町，樹令：50年）1本から肉眼で内樹皮と外樹皮に大別してはく皮，風乾後粗砕した。この粗砕樹皮より四分法で一部を取り，70%以上が 32~80 mesh の範囲となるようにウイレーミルで粉碎し分析用試料とした。なお，内外樹皮率は重量比で1：3（内樹皮：外樹皮）であった。

##### (2) 分析方法

抽出物；供試樹皮をベンゼン，エーテル，アセトン，メタノール（以上，ソックスレー抽出器を用い16時間抽出），熱水（木材分析法による）で順次抽出しそれぞれ抽出量を求めた。

樹皮フェノール酸；供試樹皮をアルコール・ベンゼン（1：2）および熱水で抽出，抽出残さを木材分析法に従い1% NaOH 抽出を行った。この抽出液および洗浄液を合わせて250mlとし，これより50mlを取り，濃塩酸7mlを加え，沸とう浴中で30分加温し，生じた沈殿を濾別，乾燥して秤量し樹皮フェノール酸量とした。

リグニンおよびスベリン；供試樹皮をZetsch法<sup>71)</sup>に準じて処理し，粗スベリン量を求めた。この過程で得られる処理残さからクラークソン法によってリグニン量を求めた。すなわち，アルコール・ベンゼン抽出した試料 2gに 100mlの 3%亜硫酸ソーダー水溶液を加え，沸とう浴中で 2時間加温後，ろ過，水洗して残さは風乾した。この残さに30倍量の 3%アルコール性水酸化ナトリウムを加え，湯浴中で攪拌しながら15分間ケン化した。ろ別後，得られた残さは中和して水洗，乾燥してリグニン分析に供した。ろ液は減圧濃縮しアルコールを完全に除いた後，塩酸性としてエーテルで抽出，エーテル層を濃縮して粗スベリン量とした。

ホロセルロース；アルコール・ベンゼン処理した試料を用い，亜塩素酸塩法で 4回反復処理した。ホロセルロースは残存72%硫酸不溶部を補正して求めた。

#### 1.2 結果および考察

分析結果を第1-1表に示す。

##### (1) ベンゼンおよびエーテル抽出物

樹皮をベンゼン，エーテル，n - ヘキサンなどの非極性溶媒で抽出すると，一般にワックス，樹脂，脂肪酸，テルペン類，フェノール類など多数の成分が抽出される。カラマツ樹皮の分析結果では，ベンゼン，エーテル抽出物の合計で内樹皮が 3.5%，外樹皮 2.8%であり，道産の主要な針葉樹であるエゾマツ（ベンゼン，エーテル抽出物の合計，内樹皮4~9%，外樹皮 5~8%）<sup>72,73)</sup>，トドマツ（ベンゼン，エーテル抽出物の合計，内樹皮 2~8%，外樹皮12~13%）<sup>72,73)</sup>の樹皮と比べ少ない。カラマツ樹皮のベンゼン，エーテルに可溶性成分の詳細については不明であるが，これを工業的に利用するためには量的に少なく，本試験においては精査しなかった。

第1-1表 カラマツ樹皮の化学組成  
Table 1-1. Chemical composition of Lach bark.

	乾物試料に対する% (Ovendry basis)	
	内樹皮 Inner bark	外樹皮 Outer bark
ベンゼン抽出物 Benzene extract	1.5	2.2
エーテル抽出物 Ether extract	1.0	0.6
アセトン抽出物 Acetone extract	19.4	3.7
メタノール抽出物 Methanol extract	11.6	8.0
熱水抽出物 Hot-water extract	10.3	6.6
ホロセルロース Holocellulose	37.0	40.3
樹皮フェノール酸 Phenolic acide	7.5	12.3
リグニン Lignin	7.9	21.0
スベリン Suberin	—	2.6
合計 Total	97.2	97.3

## (2) アセトン, メタノール, 熱水抽出物

カラマツ樹皮のアセトンおよびメタノール可溶分は、合計で内樹皮が31%、外樹皮11.7%であり、エゾマツ(内樹皮7.4%、外樹皮4.5%)、トドマツ(内樹皮2.8%、外樹皮5.2%)などと比べ顕著に多いのが特徴的である。

青山らは<sup>74)</sup>、内外樹皮こみのカラマツ樹皮について、n-ヘキサン、エーテル、アセトン、メタノールで逐次抽出し、そのアセトンおよびメタノール可溶部の全フェノール含有量とタンニン含有量をそれぞれ Folin-Denis 法および皮粉法で分析した結果、アセトン抽出物の73%、メタノール抽出物の56%がフェノール性成分であり、またアセトン抽出物の69%、メタノール抽出物の42%がタンニン分であることを報告している。

笹谷らは<sup>75)</sup>、n-ヘキサン、次いでメタノール抽出したカラマツ樹皮の熱水抽出物中に含まれるエタノール可溶部中のフェノール類はカテキンポリマーによって構成されていることを推定している。

鮫島ら<sup>76)</sup>は、日本産針葉樹21種類の樹皮についてフェノール性抽出成分を検索、カラマツ内樹皮メタノール抽出物は65%がフラバノールであり、それは全フェノール成分の99%を占め、カテキンを基本構成単位とする重合体、すなわち Proantcyanidin で構成さ

れていると報告している。

以上のように、カラマツ樹皮のアセトン、メタノール抽出物は、少なくともその60~70%がフェノール性成分であり、その大部分が反応性の高いフロログルシノール基を持つカテキンを基本構成単位とする重合体で構成されているをものと考えられる。

有機溶剤で抽出ずみのカラマツ樹皮から得られた熱水抽出物は、内樹皮で10.3%、外樹皮6.6%であり、内樹皮にやや多い。この区分は主として多糖類が構成成分と考えられている。笹谷ら<sup>75)</sup>は、カラマツ樹皮の熱水可溶多糖類について検索、ラムノース、アラビノース、キシロース、マンノース、ガラクトース、グルコースが構成糖であり、特にアラビノースの構成比が高いことを報告している。また、善本ら<sup>77)</sup>は、カラマツ内樹皮の熱水抽出物から絶乾試料に対して0.2%に相当する量のガラクチュロン酸を検出しており、ベクチン質がこの区分に含まれるものと考えられる。

## (3) 樹皮フェノール酸およびリグニン

樹皮フェノール酸量は、内樹皮7.5%、外樹皮12.3%であり、外樹皮にやや多く、エゾマツ(内樹皮3.8%、外樹皮7.8%)<sup>72)</sup>、トドマツ(内樹皮1.9%、外樹皮7.9%)<sup>72)</sup>と比べカラマツ樹皮では含有量が多い。

カラマツ外樹皮のリグニン量は21%であり、エゾマツ、トドマツ内外樹皮の16~22%<sup>72)</sup>と

類似した含有量である。しかし、内樹皮では非常に少なく7.9%であった。樹皮のフェノール酸やリグニンに関する研究は少なく、その構造等については明確にされていないが、樹皮フェノール酸はタンニンの重合体に近い構造のものであり、またリグニンは材のリグニンと類似したものと考えられている<sup>78-80)</sup>。

#### (4) スベリン

スベリンは、樹皮に特有な成分であり、ヒドロキシ脂肪酸のエステル化重合体で、三次元構造を有し、コルク質の弾力性を与える成分として知られているが、その構造の詳細については不明の部分が多い。カラマツ外樹皮のスベリン含有量は少なく、2.6%であった。

#### (5) ホロセルロース

カラマツ樹皮のホロセルロース量は、内外樹皮でほぼ等しく37~40%である。常法に従って測定したβ-セルロース(17.5%NaOH不溶部)のホロセルロースに占める割合は、内樹皮で65%、外樹皮では54%であった。樹皮のホロセルロース含有率が木部のそれよりも低いのは、抽出成分含有率が非常に多いためである。カラマツ樹皮(内外樹皮を合せたもの)のアルカリ抽出残さについて分析したホロセルロース、β-セルロースは、抽出残さに対して前者が60%、後者が38%となり、木部の構成比と類似したものとなる。

## 2. カラマツ樹皮の熱水および水酸化ナトリウム可溶分の量的変動

### 2.1 産地、伐採時期等に伴う変動量

一般に樹皮抽出成分の量は、生育条件、樹令、部位、伐採時期、伐採後の履歴などさまざまな要因に伴って変動するのが普通である。したがって、工業的な利用に当たっては、有効成分含有量の変動幅や変動の要因を明確にしておくことが必要である。そこで、本項においては、道内各地の製材工場から排出されるカラマツ樹皮を1年間定期的にサンプリングし、熱水および1%NaOH可溶分の平均的な含有量や産地、伐採時期などに伴う変動量を明らかにした。また、工業原料としては、はく皮された樹皮の含水率、木部混入率なども重要なファクターとなるのでこれらの分析も行った。

#### 2.1.1 供試樹皮および分析方法

供試樹皮は、カラマツ生産量の多い十勝、網走、上川地方を中心に14工場を選定し採取した。これらの工場はいずれもカラマツを専門に扱っている製材工場(13ヶ所)とチップ工場(1ヶ所)である。第1-2表に工場の所在地と使用したバーカーのタイプを示した。

試料の採取は1980年12月に開始し、1981年9月まで3ヶ月ごとに4回行った。試料は履歴の明らかな原木からバーカーによってはく皮されたものであり、長さ3.6m、経級20cm以上の原木の場合は1本分、経級20cm以下の原木は2本分程度、約6~7kg程度を目安に採取した。供試樹皮の履歴を第1-3表に示す。

採取した樹皮は、まず含水率と木部混入率を測定し、風乾後、16~60 mesh粒分が80%以上を占めるように粉碎し、それを分析用試料とした。

分析は木材分析法に従い、熱水抽出および1%NaOH抽出を行った。また、各抽出液を検液として、Stiasny法<sup>81)</sup>によってポリフェノール量を求めた。すなわち、抽出液と洗液を、熱水抽出の場合200ml、1%NaOH抽出の場合250mlとし、これより50mlを取り、濃塩酸5mlと37%ホルマリン10mlを加え、煮沸水中で30分間加温、生じた沈殿物を1G4ガラスフィルターでろ過、乾燥、秤量し、これをそれぞれ熱水可溶ポリフェノール、1%NaOH可溶ポリフェノールとした。なお、木部混入率が5%以上の試料については木部を除いた試料についても同様の分析を行った。

第1 - 2表 試料を採取した工場の所在地  
Table 1 - 2 . Site of sawmills collected lachbark samples .

No	工場名 Name of sawmill	所在地 Site	バーカーのタイプ Type of Barkr
1	平沢木工場 Hirasawa Mokukojojo	上川郡鷹栖町 Kamikawa Gun Takasu Cho	リングバーカー Ring Debarker
2	士別市森林組合 Sibetsu Shi Sinrinkumiai	士別市多寄 Sibetsu Shi Tayoro	〃
3	三津橋農産 Mitsuhasi Nosan	上川郡下川町 Kamikawa Gun Shimokawa Cho	〃
4	滝田製材 Takita Seizai	上川郡美瑛町 Kamikawa Gun Biei Cho	〃
5	北海カラマツ加工組合 Hokkai Karamatsu Kakou Kumiai	上川郡 上富良野町 Kamikawa Gun Kamifurano Cho	〃
6	国木林業 女満別チップ工場 Kunimoku Ringyio Memanbetsu Chipu Koujyo	網走郡 女満別町 Abashiri Gun Memanbetsu Cho	ドラムバーカー Dram Debarker
7	横内林業 Yokouchi Ringyio	紋別郡渚滑 Monbetsu Gun Shokotsu	リングバーカー Ring Debarker
8	株式会社サトウ Kabushikigaisha Satou	帯広市 Obihiro Shi	〃
9	音更町森林組合 Otofuke Cho Sinrinkumiai	河東郡音更町 Katou Gun Otofuke Cho	〃
10	西十勝森林組合 Nishitokachi Sinrinkumiai	上川郡新得町 Kamikawa Gun Shintoku Cho	〃
11	池田町森林組合 Ikeda Cho Sinrinkumiai	中川郡池田町 Nakagawa Gun Ikeda Cho	〃
12	音別町森林組合 Otofuke Cho Chinrinkumiai	白糠郡音別町 Shiranuka Gun Otofuke Cho	〃
13	釧路市銘木加工 Kushiro Shi Meibokukakou	釧路市大楽毛 Kushiro Shi Otanoshige	〃
14	京極町森林組合 Kyogoku Cho Shinrinkumiai	虻田郡京極町 Abuta Gun Kyogoku Cho	〃

木部混入率は、肉眼的に樹皮と木部を分け、元の試料に対する木部の絶乾重量比で示した。

### 2.1.2 結果および考察

#### (1) 含水率

採取した樹皮について測定した含水率(湿量基準)は、最大63.8%、量小40.0%、平均52.8%であり、危険率5%における平均値の信頼区間は±12.5%であった。また、測定値を相対度数分布で示すと第1 - 4表のとおりとなり、試料の採取時期や伐採後の経過日数などの相関性は認められなかった。

#### (2) 木部混入率

木部混入率の測定結果を第1 - 5表に示す。今回集めた樹皮はチップ工場から排出された試料を除き、すべてリングバーカーによってはく皮されたものである。

リングバーカーではく皮された製材工場の樹皮は、比較的肉部混入率が低く、平均5.4%

第1-3表 供試樹皮の履歴

Table 1 - 3 . Silvicultural histories of sample barks .

No	I (1980年12月 採取) (1980, Dec. Sampling)			II (1981年3月 採取) (1981, March, Sampling)			III (1981年6月 採取) (1981, June, Sampling)			IV (1981年9月 採取) (1981, Sep, Sampling)		
	伐採年、月	樹齡	徑級	伐採年、月	樹齡	徑級	伐採年、月	樹齡	徑級	伐採年、月	樹齡	徑級
	Cating Year, Month	Tree age	Dia- meter	Cating Year, Month	Tree age	Dia- meter	Cating Year, Month	Tree age	Dia- meter	Cating Year, Month	Tree age	Dia- meter
	(産地) Habitat	年	cm	(産地) Habitat	年	cm	(産地) Habitat	年	cm	(産地) Habitat	年	cm
1	80. 9	10	12	81. 2	11	12	81. 2	14	14	81. 8	14	12
	(愛別町) Aibetsu			(東川町) Higashikawa			(東川町) Higashikawa			(愛別町) Aibetsu		
2	80. 12	18	9	81. 3	18	19	81. 5	17	12	81. 8	20	21
	(士別市上士別) Shibetsu			(士別市上士別) Shibetsu			(美深町) Bifuka			(士別市多寄) Shibetsu		
3	80. 12	20	12	81. 2	29	18	80. 11	25	15	81. 4	20	18
	(下川町) Shimokawa			(西興部村) Nishiokoppe			(美深町) Bifuka			(下川町) Shimokawa		
4	80. 12	34	24	81. 3	19	20	81. 3	20	16	81. 5	34	28
	(東川町) Higashikawa			(美深町) Bifuka			(和寒町) Wassamu			(羽幌町) Haboro		
5	80. 12	29	20	81. 2	26	20				81. 8	20	20
	(上富良野町) Kamifurano			(上富良野町) Kamifurano						(富良野市) Furano		
6	80. 9	17	9	80. 9	13	7	80. 5	15	8	81. 7	20	10
	(東藻琴村) Higashimokoto			(東藻琴村) Higashimokoto			(端野町) Tanno			(女満別町) Memambetsu		
7	80. 11	23	10	81. 2	26	12	81. 5	27	12	81. 7	25	12
	(紋別市) Monbetsu			(丸瀬布町) Marusepu			(下川町) Shimokawa			(興部町) Okoppe		
8	80. 9	22	18	80. 10	29	20	81. 4	23	16	81. 5	19	20
	(芽室町) Memuro			(芽室町) Memuro			(浦幌町) Urahoro			(音更町) Otofuke		
9				81. 1	23	20	81. 6	25	22	81. 9	32	20
				(土幌町中土幌) Shihoro			(音更町) Otofuke			(音更町) Otofuke		
10	80. 11	25	16				81. 3	25	16	81. 7	28	16
	(清水町) Shimizu						(新得町) Shintoku			(新得町) Shintoku		
11	80. 10	35	21	80. 12	28	22	80. 12	25	18	81. 1	21	14
	(池田町) Ikeda			(池田町) Ikeda			(帯広市) Obihiro			(池田町) Ikeda		
12	80. 9	22	16	81. 2	12	12	81. 6	15	10	81. 7	16	15
	(音別町) Oobetsu			(音別町) Onbetsu			(浦幌町) Urahoro			(音別町) Onbetsu		
13	80. 10	27	20	81. 1	26	16	81. 3	16	16	81. 8	25	16
	(中標津町) Nakasibetsu			(釧路市) Kusiro			(阿寒町) Akan			(阿寒町) Akan		
14	80. 11	28	22	81. 2	32	22	81. 4	30	20	81. 9	35	20
	(蘭越町昆布) Rankoshi			(倶知安町) Kuchan			(京極町) Kyogoku			(京極町) Kyogoku		

第1 - 4表 含水率測定結果の相対度数分布  
Table 1 - 4 . Distribution of moisture content .

含水率 (%) <sup>a)</sup> Moisture content	40.0~ 44.9	45.0~ 49.9	50.0~ 54.9	55.0~ 59.9	60.0~ 65.0
出現率 (%) Relative frequency	9.4	24.5	34.0	22.6	9.4

a) 湿量基準  
Wet basis

第1 - 5表 木部混入率測定結果  
Table 1 - 5 . Measurement data on wood contents in sampling barks .

( 絶乾重量 %  
Percent of oven dry weight of sampl )

NO <sup>a)</sup>	I	II	III	IV
1	3.0	7.7	5.2	3.8
2	18.0	21.3	1.2	3.4
3	2.0	6.6	0.5	2.2
4	1.8	6.2	5.4	3.6
5	0.4	0.7		8.5
6	33.7	31.1	33.4	25.0
7	0.5	2.1	0.8	1.7
8	2.1	15.9	1.3	1.7
9	1.5	3.1	1.5	5.6
10	2.1	10.3	11.9	3.9
11	1.0	26.7	1.1	1.4
12	19.2	17.1	8.5	10.5
13	0.7	0.6	0.3	0.5
14	1.6	1.4	8.2	8.6
平均 Average	4.5	9.2	4.5	4.2

a) No. は第1 - 3表と同じ  
Number is the same as that in Table 1 - 3 .

であり、年間を通じて1%以下の工場もある。一方、ドラムバーカーではく皮されたチップ工場の樹皮は、年間を通じて木部混入率が高く、25~30%あった。

また、木部混入率は、試料の採取時期に有意差が認められ、原木が凍結する冬期間に混入量が多くなる傾向が認められた。

### (3) 熱水抽出物

第1 - 6表および第1 - 7表に熱水抽出率および熱水可溶ポリフェノール含有量の測定結果を示す。なお、表には、木部混入率が5%以上の試料については木部を除いた試料の分析値を示した。

熱水抽出率は、最大30.5%、最小8.3%、平均( $\bar{x}$ )20.1%、危険率5%における平均値の信頼区間は $\pm 9.8\%$ 、標準偏差( )4.92、変動係数(  $\bar{x}$  )0.245である。今回の調査では工場間(産地)、樹齢、伐採時期などに有意差は認められなかったが、抽出率13%以下

第1 - 6表 熱水抽出率測定結果  
 Table 1 - 6 . Analytical data on yields of hot water extract .

( 絶乾試料に対する%  
 % , based on oven dry bark )

NO. a)	I	II	III	IV	平均 Average
1	18.7	24.6	30.5	25.0	24.7
2	10.4	22.0	21.7	21.3	18.9
3	23.9	21.9	13.3	11.2	17.6
4	19.2	26.8	21.5	12.2	19.9
5	20.5	16.0	—	21.4	19.3
6	17.9	21.1	10.9	15.6	16.4
7	22.0	27.3	18.0	23.5	22.7
8	18.2	27.5	19.2	11.1	19.0
9	18.0	23.0	20.4	24.2	21.4
10	21.9	8.3	17.7	19.1	16.7
11	18.1	26.7	20.5	10.3	18.9
12	23.5	21.1	23.4	16.9	21.2
13	20.9	17.1	22.5	27.5	22.0
14	23.5	18.2	22.5	23.9	22.1
平均 Average	19.8	22.0	20.2	18.6	20.1

第1 - 7表 熱水可溶ポリフェノールの測定結果  
 Table 1 - 7 . Analytical data on yields of hot water soluble polyphenol .

NO a)	I	II	III	IV	平均 Average
1	10.2	11.0	17.5	13.9	13.1
2	6.0	12.5	15.4	13.1	11.7
3	10.9	10.5	10.0	8.0	9.9
4	9.8	14.8	14.3	8.7	11.9
5	9.8	9.8	—	14.4	11.3
6	8.1	9.2	6.1	10.0	8.3
7	9.8	13.7	13.4	16.2	13.3
8	8.6	16.9	12.0	7.9	11.4
9	10.4	11.4	14.0	15.6	12.9
10	11.3	4.7	12.4	12.5	10.2
11	9.2	13.5	14.4	8.1	11.3
12	12.3	8.7	16.0	11.5	12.1
13	10.1	8.6	14.4	16.3	12.3
14	12.5	9.5	15.1	15.4	13.1
平均 Average	9.9	11.1	13.4	12.1	11.6

a) No , は第1 - 3表と同じNumber is the same as that in Table 1 - 3 .

である 8 サンプル (2- , 10- , 3- , 6- , 3- , 4- , 8- , 11- ) のうち 6 サンプルが伐採後5ヵ月以上経過した樹皮 (3- , 6- , 3- , 4- , 8- , 11- ) であり、また、8 サンプルとも内樹皮が茶褐色に変色し、かなり変質していることが観察された。保存の状態にもよるが、伐採後林地や土場に長期間放置すると熱水抽出量は低下するものと思われる。

熱水可溶ポリフェノール量は、最大 17.5%、最小 4.7%、平均11.7%であり、危険率 5% における平均値の信頼区間は±6.1%、変動係数は0.260である。熱水可溶ポリフェノールについては、試料の採取時期に有意差が認められ、12月に採取した試料の含有量が最も低く、平均 9.9%、6 月に採取した試料が最も高く平均 13.4%であり、春から夏にかけて含有量が増加し、秋から冬に低下する傾向が認められた。

(4) 1%NaOH抽出物

第1-8表、第1-9表に 1% NaOH 抽出率および 1% NaOH可溶ポリフェノール量の測定結果を示す。第1-6表、第1-7表と同様に、木部混入率が 5% 以上の試料については木部を除いた試料について分析した値を示す。

1% NaOH 抽出率および 1% NaOH 可溶ポリフェノール量は、いずれも工場間 (産地) や伐採時期、樹令等との相関性は認められず、それぞれ、最大値58.7%、35.1%、最小値44.2%、25.3%、平均51.8%、30.9%、危険率 5%における平均値の信頼区間は±6.8%、±4.9%であった。また、変動係数は、0.07と0.08であり、熱水抽出物のそれと比べかなり小さい。このことは、1% NaOH 抽出物の方が相対的なバラツキが少ないことを示す。

(5) 木部混入率と抽出率

第1-5表に示したように、パーカーではく皮すると木部の混入が避けられない。第1-1

第1-8表 1%NaOH抽出率測定結果  
Table 1-8. Analytical data on yields of 1% NaOH extract .  
( 絶対試料に対する%  
%, based on oven dry bark )

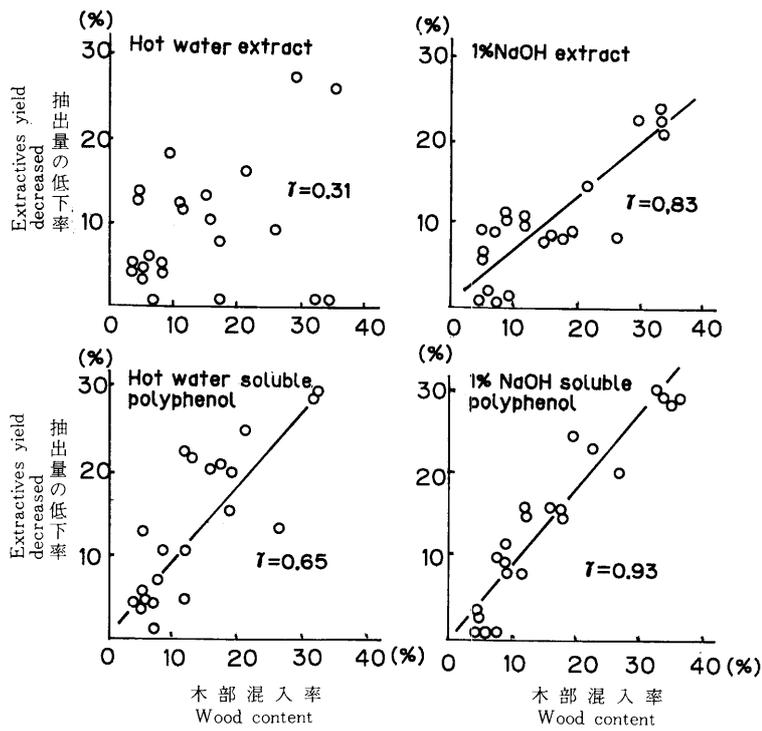
NO.	I	II	III	IV	平均 Average
1	28.6	30.2	29.5	28.2	29.1
2	35.1	33.7	32.6	32.8	33.5
3	29.1	33.0	34.9	32.8	32.4
4	31.7	31.1	30.2	33.2	31.6
5	29.5	28.4	—	31.3	29.7
6	31.7	34.2	33.0	34.9	33.5
7	29.6	29.3	34.8	30.3	31.0
8	26.3	31.9	28.7	30.2	29.3
9	29.8	25.3	29.9	27.8	28.2
10	29.4	31.3	32.3	30.5	30.9
11	31.9	31.9	33.7	33.5	32.7
12	33.5	30.2	32.7	34.5	32.7
13	27.6	25.3	30.7	27.7	28.8
14	32.7	28.4	30.5	28.0	29.9
平均 Average	30.5	30.3	31.8	31.1	30.9

第1 - 9表 1% NaOH 可溶ポリフェノールの測定結果

Table 1 - 9 . Analytical data on yields of 1% NaOH soluble polyphenol .

No. a)	I	II	III	IV	平均 Average
1	50.6	56.0	58.7	54.0	54.8
2	50.7	54.5	51.6	53.4	52.6
3	53.1	56.5	52.0	47.7	52.3
4	52.7	56.3	50.1	47.8	51.7
5	52.0	45.7	—	52.5	50.1
6	53.2	57.1	50.8	55.8	54.2
7	51.4	56.2	51.7	50.3	52.4
8	47.2	53.0	45.6	46.0	48.0
9	51.1	47.5	47.4	49.5	48.9
10	51.9	44.2	50.9	49.8	49.2
11	52.7	55.3	54.0	48.1	52.6
12	55.6	55.1	55.5	53.9	55.0
13	50.2	45.6	53.4	54.7	51.2
14	54.7	47.3	48.7	49.2	50.0
平均 Average	51.9	52.2	51.6	50.9	51.8

a) No . は第1 - 3表と同じ Number is the same as that in Table 1 - 3 .



第1 - 1図 木部混入率と抽出量の低下率

Fig . 1 - 1 . Influence of wood content on extractives yield .

図は、木部混入量が各成分の抽出量にどの程度影響するのかを示したものである。縦軸の低下率は、木部を除いた分析値(a)と木部が混入したままの試料の分析値(b)から(a-b)/aによって算出した値である。

熱水抽出率については、抽出量の低下率と木部混入率の間で明確な相関性が認められず、木部が混入しても混入率が0~30%の範囲では必ずしも抽出率は低下しない。しかし、熱水可溶ポリフェノール、1%NaOH抽出率、1%NaOH可溶ポリフェノールについては明確な相関性が認められ、木部混入率に比例して抽出量が低下する。これら3成分についての相関係数(r)は、それぞれ0.65, 0.83, 0.93であり、また回帰直線の勾配は、0.8, 0.6, 0.9である。

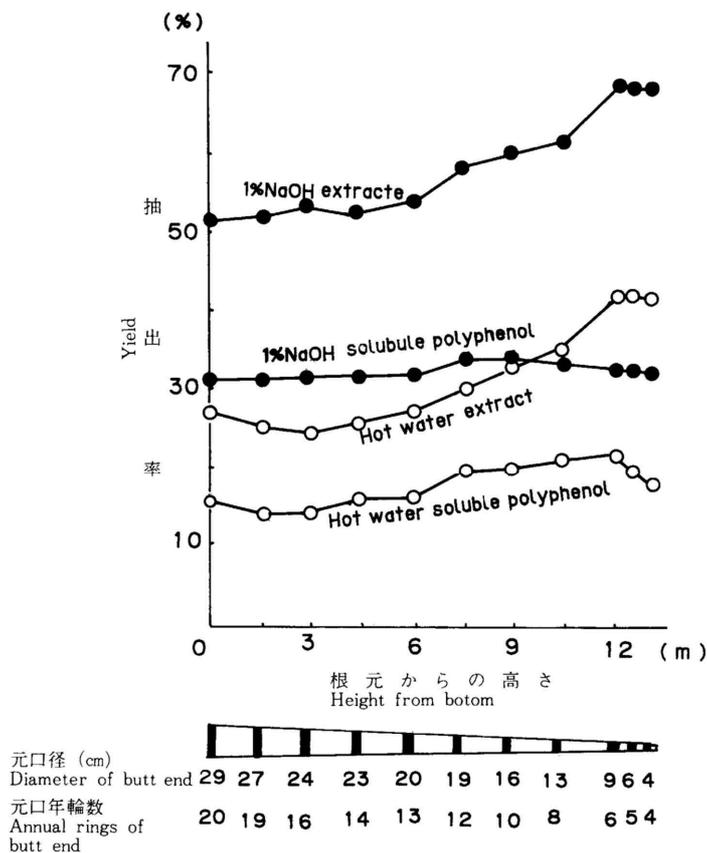
## 2.2 部位による変動量

### 2.2.1 供試樹皮および分析方法

分析に供した原木は、林産試験場構内に植栽されていたカラマツ(樹令30年, 胸高直径27cm, 樹高14.9m, 11月に伐採)で、この原木の根元から1.5m間隔で巾30cmの円盤を採取し(第1-2図参照)、これによりはく度した樹皮を風乾後粉碎し、2.1.1項と同様にして分析した。

### 2.2.2 結果および考察

根元からの高さ各成分の含有率との関係を第1-2図に示す。熱水抽出率および1%NaOH抽出率は、根元(熱水抽出率26.9%, 1%NaOH抽出率51.5%)から先端(熱水抽出



第1-2図 各成分の垂直方向の分布  
Fig. 1-2. Distribution of extractives yield in vertical-sections.

率41.5%、1%NaOH抽出率69.2%)に向かって増加する傾向が認められる。特に、中央部からの増加が大きい。熱水抽出物の根元と先端部の差は14.6%であり、1%NaOH抽出物のそれ(17.7%)と類似している。また熱水抽出物は大部分がNaOH水溶液にも可溶なので、この増加量は主として熱水可溶分に由来するものと推定される。

熱水可溶ポリフェノールは、根元(15.1%)から中央部(21.2%)へ向けて増加し、先端部(17.1%)で若干低下する傾向が認められる。1%NaOH可溶ポリフェノールもほぼ同様の傾向を示し、最大(中央部)34.4%、最小値(根元部)30.8%であった。

### 3. 樹皮率

樹皮の利用に当たっては、原木当りどの程度の量の樹皮が得られるのかを明確にしておくことが必要である。しかし、カラマツ樹皮についてのこれに関する資料はほとんどない。そこで、本節においては試験材料として樹皮を採取する際に、原木の体積と樹皮量を測定し樹皮率について調べた結果を述べる。

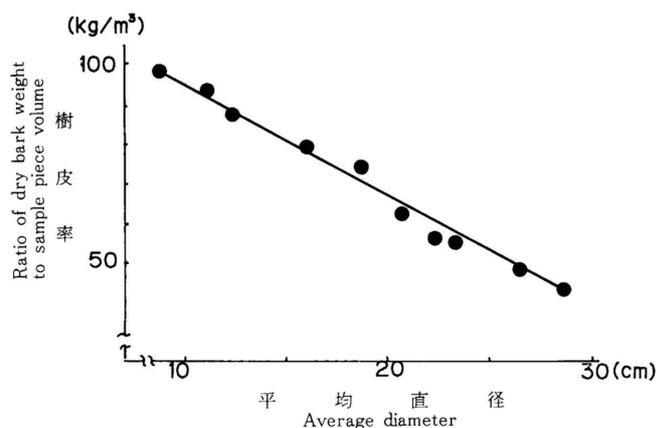
#### 3.1 測定方法

2.2項において採取した各円盤の体積と得られた乾物樹皮量を測定し、樹高と樹皮率の関係について調べた。また、林産試験場に入荷した製材用原木をはく皮する際に樹皮量と原木体積の測定を行った。

原木の体積は、樹皮付きの平均直径(元口、末口の各長径と短径の算術平均)と長さから算出した。通常、樹皮率は体積比あるいは重量比で表されるが、ここでは、一般に原木の量は体積で表されること、また樹皮を利用する際には重量で表した方が都合がよいことから、原木単位体積当たりの樹皮絶乾重量( $\text{kg}/\text{m}^3$ )を樹皮率とした。

#### 3.2 結果および考察

2.2項で採取した各円盤の平均直径、体積および得られた樹皮量の測定結果を第1-10表に示す。また、第1-10表の結果から算出した樹皮率を平均直径に対してプロットして第1-3図に示す。



第1-3図 平均直径と樹皮率の関係  
Fig. 1-3. Relation between average diameter and ratio of bark weight to sample piece volume.

第1-10表 各円盤<sup>a)</sup>の体積と樹皮量  
 Table 1-10. Measurement data for diameter, volume and bark weight of sample pieces<sup>a)</sup>.

高さ Hight of bottom (m)	平均直径 <sup>b)</sup> Average diameter (cm)	体積 Volume of sample piece (cm <sup>3</sup> )	樹皮量 Dry bark weight (g)
0	28.9	17580	739.8
1.5	26.9	16595	794.1
3.0	23.7	13467	741.8
4.5	22.5	11610	652.6
6.0	20.8	9645	597.8
7.5	19.1	8445	623.3
9.0	16.2	6014	474.5
10.5	12.6	4977	440.2
12.0	9.0	2547	248.6

- a) 各円盤の厚さは30cm、サンプリング位置は第1-2図参照  
 Thickness of sample piece is 30cm. For sampling position referred to Fig. 1-2.  
 b) 元口、末口の各長径と短径の算術平均  
 The arithmetic mean of maximum and minimum diameters of butt end and of top end.

これらの結果から明らかなように、樹皮率は根元から先端部へ向かって増加する傾向が認められた。また、平均直径と樹皮率は直線関係を示し、直線の回帰式は式(1-1)で表された。

$$Y = 124 - 2.87x \dots \dots \dots (1-1)$$

Y : 樹皮率 (kg / m<sup>3</sup>)

Yield of bark

x : 平均直径 (cm)

Average diameter

樹皮率は、部位や経級だけではなく生育環境などによっても個体差があるものと思われるが、径10~30cmの範囲のカラマツ原木から得られるおおよその樹皮量は式(1-1)によって推定できるものと考え、数例の実測値と比較してみた。

(例1) 余市町仁木産、樹令50年、平均直径30cm、長さ3.65m (体積0.25m<sup>3</sup>) の原木1本から11.1kgの樹皮を得た。樹皮率は44.4kg / m<sup>3</sup>となる。

(例2) 上川郡美瑛町産、樹令25年、平均直径12.0cm、長さ3.8m (体積0.0429m<sup>3</sup>) の原木1本から3.32kgの樹皮を得た。樹皮率は77.5kg / m<sup>3</sup>となる。

(例3) 上川郡美瑛町産、樹令22年、平均直径11.8cm、長さ3.8m (体積0.0415m<sup>3</sup>) の原木1本から3.90kgの樹皮を得た。樹皮率は94kg / m<sup>3</sup>となる。

(例4) 帯広産、樹令46~49年、径35~27cm (平均31cm)、長さ3.75mの原木17本 (総体積4.863m<sup>3</sup>) から156.25kgの樹皮を得た。樹皮率は32kg / m<sup>3</sup>となる。

(例5) 上川郡美瑛町産、樹令30~32年、平均直径24.0cm、長さ3.65mの原木37本 (6.105m<sup>3</sup>) から259kgの樹皮を得た。樹皮率は42.4kg / m<sup>3</sup>となる。

(例6) 上川郡当麻町, 樹令50年, 平均直径49.0cm, 長さ1.95m (体積0.368m<sup>3</sup>) の原木1本から19.15kgの樹皮を得た。樹皮率は52.0kg/m<sup>3</sup>となる。

以上の6例の実測値と式(1-1)による計算値をまとめて第1-11表に示す。いずれも実測値と計算値はほぼ一致し, 式(1-1)によって樹径別に樹皮収量が推定できることを示す。即ち, 平均径10cmでは95kg/m<sup>3</sup>, 15cmで80kg/m<sup>3</sup>, 20cmで65kg/m<sup>3</sup>, 25cmで52kg/m<sup>3</sup>, 30~50cmでは40~50kg/m<sup>3</sup>である。

第1-11表 樹皮率の実測値と計算値の比較  
Table 1-11. Comparison with measurement and calculated yield of bark from logs.

	平均直径 <sup>a)</sup> Average diameter of log (cm)	樹皮率 (kg/m <sup>3</sup> ) Dry bark weight per unit volume of log	
		実測値 measurement	計算値 <sup>b)</sup> Calculation
例 Example 1	30.0	44.4	37.9
例 Example 2	12.0	77.5	89.5
例 Example 3	11.8	94.0	90.1
例 Example 4	31.0	32.0	35.1
例 Example 5	24.0	42.4	57.1
例 Example 6	49.0	52.0	—

- a) 元口、末口の各長径と短径の算術平均  
The arithmetic mean of maximum and minimum diameters of buttend and of top end.
- b) 式(1-1)により計算  
Calculated by the equation (1-1)

#### 4. まとめ

本章においては, カラマツ樹皮について, その成分を工業的に利用する際に明確にしておかなければならない事項, すなわち, 化学組成, 目的成分の含有量ならびにその変動量, はく皮による木部の混入量, 含水率, 樹皮率などについて明らかにした。結果の概要は以下のとおりである。

(1) カラマツ樹皮の抽出成分は, ベンゼン, エーテルなどの非極性溶剤に可溶性成分が比較的少なく, 内樹皮3.5%, 外樹皮2.8%であり, アセトン, メタノール, 水など極性の高い溶剤に可溶性成分の多いのが特徴的である。特に抽出成分は内樹皮に多く, ベンゼン, エーテル, アセトン, メタノール, 熱水の順で処理した抽出量の合計は, 内樹皮44.8%, 外樹皮21.1%であった。

樹皮特有の成分であるフェノール酸の含有量は, 外樹皮に多く12.3%, 内樹皮は7.5%であり, スペリン含有量は比較的少なく外樹皮に2.6%であった。ホロセルロース含有量は, 内外樹皮間の差が小さく, 内樹皮37.0%, 外樹皮40.3%であった。またリグニン

は内樹皮7.5%、外樹皮21.0%であり、外樹皮に多く含まれていた。

- (2) 熱水あるいはアルカリに可溶性成分量を、産地、樹齢、伐採時期などの異なる種々のカラマツ原木から採取した樹皮について分析した結果、平均含有量とその危険率5%における信頼区間は、熱水抽出物 $20.1 \pm 9.8\%$ 、熱水可溶ポリフェノール $11.7 \pm 6.1\%$ 、1%NaOH抽出物 $58.7 \pm 6.8\%$ 、1%NaOH可溶ポリフェノール $30.9 \pm 4.9\%$ であり、熱水可溶ポリフェノールについては伐採時期に有意差が認められ、春から夏にかけて増加する傾向が認められた。また、同一個体で垂直方向の分布を調べた結果、熱水抽出物および1%NaOH抽出物は、根元から先端部へ向けて増加する傾向を示したが、ポリフェノール量は、ほとんど変化しない事が認められた。
- (3) 製材工場などでは皮直後のカラマツ樹皮の含水率は、平均52.8%（湿量基準）である。
- (4) 現在、カラマツ中小径材用のはく皮機として、道内製材工場等で多く用いられているリングバーカーによってはく皮された樹皮の木部混入率は、平均5.6%であり、原木が凍結する冬期間には混入率が増加する。
- (5) カラマツ原木の平均直径（元口、末口の各直径および短径の算術平均）が10～30cmの範囲で、樹皮率（単位材積当りの絶乾樹皮重量）と平均直径の間には、樹皮率（ $\text{kg}/\text{m}^3$ ） $= 124 - 2.87 \times \text{平均直径（cm）}$ の関係が認められた。

## 第2章 熱水抽出物を原料とした接着剤の製造

緒言で述べたように樹皮のフェノール性成分を抽出して接着剤として利用しようとする試みは古くから行われており、多くの報告がある。これらは主としてタンニン分を利用しようとするものであり、次のような方法が採用されている。(1) タンニン粉末あるいは水溶液と既製の接着剤(ユリア樹脂, フェノール樹脂, レゾルシノール樹脂など)と混合する。(2) タンニン水溶液とホルムアルデヒドを混合する。(3) タンニンとホルムアルデヒドなどを反応させ樹脂化する, などである。本章においては, まず, これらワットルタンニンなどで試みられている方法がカラマツ樹皮の熱水抽出物にも適用されるか否か, その可能性について検討した。また, その結果に基き開発した新しい抽出物の濃縮, 精製方法について述べる。

### 1. 熱水抽出物およびメタノール抽出物の性状

樹皮タンニンは熱水あるいはメタノールによって抽出される。本項においては, これら溶媒を用いてカラマツ樹皮から得た抽出物が木材用耐水性接着剤として利用し得るか否かについて検討した。

#### 1.1 抽出物の調製

美瑛町産, 樹令30年のカラマツ原木からはく皮, 風乾後粗砕した樹皮から以下のようにして抽出物を調製した。なお, 抽出には45 l 容量のステンレス製反応缶を用いた。

メタノール抽出物; 樹皮3.5kgにメタノール35 l を加え, 40 °C で3時間処理後, バスケット型遠心分離機で残さとして抽出液を分離した。残さは, 液比が1:10となるようにメタノールを加え抽出処理を再度繰り返した。得られた抽出液は減圧下で濃縮した後, 水分が約5%になるまで常温で減圧乾燥し, 粉末とした。

熱水抽出物; 樹皮3.5kgに水35 l を加え, 80 °C, 3時間の条件で抽出, メタノール抽出物の場合と同様に抽出処理を2回繰り返し, 得られた抽出液を減圧下で濃縮, 乾燥して粉末とした。

また, 比較のために市販のワットルタンニン(川村通商K.K., ワットルパウダーME)を供した。

#### 1.2 供試抽出物の化学組成

##### 1.2.1 分析方法

タンニン; 皮粉法によって定量した。すなわち, 前項で調製した各抽出物の粉末1~1.5gを約150mlの温水中に溶解, 冷却後ろ過して不溶部を除いたろ液を正確に200mlとしてこれを検液とし, 常法<sup>82)</sup>に従って水可溶物と非タンニンを定量, 両者の差からタンニン量を求めた。なお, 皮粉には和光純薬肌製タンニン定量用を用いた。

ポリフェノール; 第1章3.1.1項と同様にStiasny反応によって求めた。すなわち, 上記タンニン定量に用いた検液50mlに37%ホルマリン10mlと濃塩酸5mlを加え, 90 °C で30分間加温, 生じた沈殿物をろ別し, 乾燥, 秤量してポリフェノール量とした。なお, メタノール抽出物については水不溶部が多いので, 粉末試料200mgを少量のメタノールで溶解した後, これに水を加えて50mlとし上記同様にして定量した。

溶剤分別; 各粉末試料2gに, まず, アセトン100mlを加え, 十分攪拌し一昼夜放置後, ガラスフィルター(IG4)でろ過, ろ液は濃縮, 乾固して秤量しアセトン可溶部とした。次いで, 不溶部に100mlのメタノールを加え, 十分攪拌溶解した後, ガラスフィルター(1

G4) でろ過,ろ液を濃縮,乾固してメタノール可溶部,残さを乾燥してメタノール不溶部とした。

分子量分布;各粉末試料をジメチルホルムアミドに溶解し,メンブランフィルター(0.45 μm)でろ過,GPCによって分析し,polystyrene standard およびカテキンを標準物質として分子量分布を求めた。なお,測定条件は次に示すとおりである。

機種および検出器:ウォーターズALC/GPC244型,UV280nm

カラム:μPorasil GPC60,μBondagel E-125.7mm×300mm,2本

溶出溶媒および流量:D.M.F.,0.5ml/min

試料濃度および注入量:4mg/ml,50μl

### 1.2.2 結果および考察

皮粉法によるタンニン含有量,Stiasny反応によるポリフェノール量,および溶剤分別の分析結果を第2-1表,第2-2表,第2-3表に示す。本試験に供した抽出物は,いずれもタンニンあるいはホルムアルデヒドと反応して縮合物を生成するポリフェノールが主成分であるが,その組成はそれぞれ異なっている。

タンニン含有量は,熱水抽出物と本試験に供したワットルタンニンがほぼ等しく,それぞれ66.9%と70.9%であり,メタノール抽出物はやや少なく57.1%である(第2-1表)。一方,

第2-1表 供試抽出物の皮粉法による分析値

Table 2-1. Analysis of extracts by hide-powder method.

	(絶乾試料に対する%) (Percent of dry sample)		
	メタノール抽出物 Methanol extract	熱水抽出物 Hot water extract	ワットルタンニン Wattle tannin
水不溶部 Water insoluble	15.5	1.3	0.0
水可溶部 Water soluble			
タンニン Tannin	57.1	66.9	70.9
非タンニン Non-tannin	27.4	31.8	29.1
合計 Total	100.0	100.0	100.0

第2-2表 供試抽出物のポリフェノール含有量<sup>a)</sup>

Table 2-2. Polyphenol content<sup>a)</sup> of extracts

	(絶乾試料に対する%) (Percent of dry sample)		
	メタノール抽出物 Methanol extract	熱水抽出物 Hot water extract	ワットルタンニン Wattle tannin
	87.1	68.1	89.1

a) Stiasny 反応による

Determined by stiasny reaction.

第2-3表 供試抽出物の溶剤分別値  
Table 2-3. Fractional data of extracts.

区 分 Flaction	(絶乾試料に対する%) (Percent of dry sample)		
	メタノール抽出物 Methanol extract	熱 水 抽 出 物 Hot water extract	ワットルタンニン Wattle Tannin
アセトン可溶部 Aceton soluble	77.2	5.6	32.6
メタノール可溶部 Methanol soluble	23.2	60.3	57.3
メタノール不溶部 Methanol in soluble	0.1	35.3	10.8
合 計 Total	100.5	101.2	100.7

Stiasny反応によるポリフェノール定量値は、メタノール抽出物とワットルタンニンがほぼ等しく、それぞれ87.1%、89.0%であり、熱水抽出物のそれはやや少なく68.1%である(第2-1表)。タンニンとポリフェノールの定量値を比べると、熱水抽出物では両値がほぼ等しく、メタノール抽出物とワットルタンニンではポリフェノール値が高くなっており、タンニン以外にホルムアルデヒドと反応して縮合物を生成するフェノール性成分がメタノール抽出物とワットルタンニンには、それぞれ30%および18%含まれていることを示す。

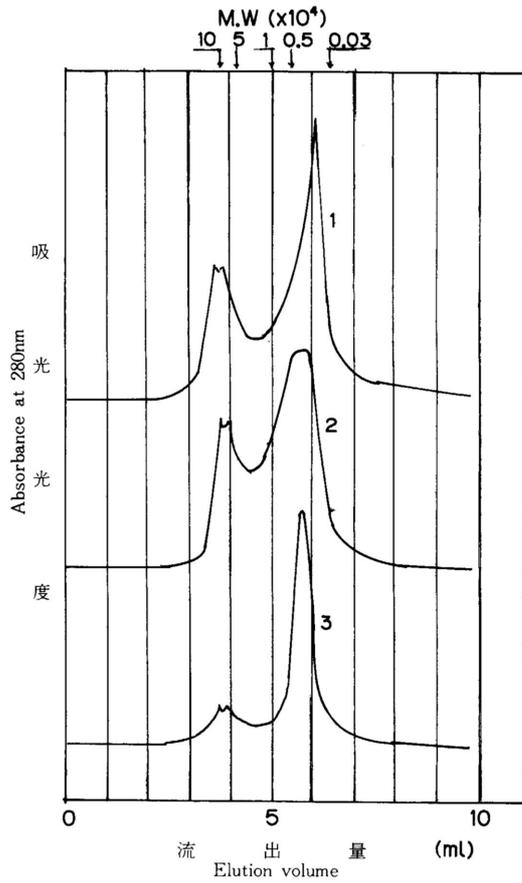
また、第2-3表に示す通り、メタノール抽出物は、その大部分がアセトンに可溶(77.2%)な成分で構成されている。熱水抽出物は、アセトン可溶部がわずかに5%であり、メタノールに不溶な成分を35.3%含む。ワットルタンニンのアセトン可溶部は32.6%、メタノール不溶部は10.8%であり、他二者の中間的な値である。

GPCによって求めた各抽出物中のフェノール性成分の分子量分布は第2-1図に示すとおり、いずれも分子量が $1 \times 10^4$ 以上(流出量3~5ml)の高分子部分と $1 \times 10^4$ 以下(流出量5~3ml)の低分子部分に2つの大きなピークが認められる。

ワットルタンニンのフェノール性成分は、高分子部分のピークが小さく、大部分が分子量 $1 \times 10^4$ 以下の比較的的低分子量域にある。これとくらべ、カラマツ樹皮のメタノール抽出物および熱水抽出物は、高分子部分の比率が高い。メタノール抽出物と熱水抽出物を比べると低分子部分に対する高分子部分のピーク高さ比は、それぞれ0.47と0.67であり、熱水抽出物がより高分子のフェノール性成分を多く含む。また、低分子量域のピークも熱水抽出物ではメタノール抽出物よりも高分子側にある。

熱水抽出物とメタノール抽出物の大きな違いは、前者には35.5%のメタノール不溶部があり、後者には、15.5%の水不溶部のあることである。そこで、それぞれの抽出物について水およびメタノールで分別し、Stiasny反応によるポリフェノール量とGPCによるフェノール性成分の分子量分布を調べた。結果を第2-4表および第2-2図に示す。

メタノール抽出物の水可溶部および熱水抽出物のメタノール可溶部は、ポリフェノール含有率がそれぞれ83.6%と76.6%であり、その分子量分布は、高分子部分が非常に少なく、低分子部分の多いワットルタンニンの分子量分布(第2-1図)と類似する。ただし、低分子部分のピークを比較すると、メタノール抽出物の水可溶部は、熱水抽出物のメタノール可溶部やワットルタンニンより低分子側にある。



第2-1図 供試抽出物のGPC

Fig. 2-1. GPC of the extracts.

1 : Methanol extract, 2 : Hot water extract  
3 : Wattle tannin

(Apparatus; Waters, ALC/GPC-244,  
Column;  $\mu$ Porasil GPC-60A,  $\mu$ Bondagel  
E-125, 7mm $\times$ 30cm  
Solvent; DMF, 0.5ml/min)

第2-4表 溶剤分別試料のポリフェノール含有量<sup>a)</sup>

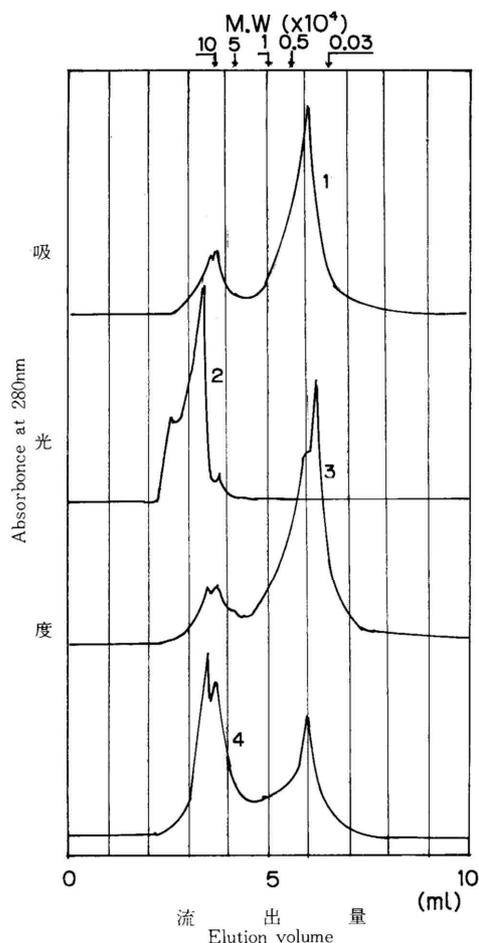
Table 2-4. Polyphenol content<sup>a)</sup> of fractionated extracts.

(絶干試料に対する%)  
(Percent of dry sample)

メタノール抽出物 Methanol extract		熱水抽出物 Hot water extract	
水可溶部 Water soluble	水不溶部 Water insoluble	メタノール可溶部 Methanol soluble	メタノール不溶部 Methanol insoluble
83.6	100.3	76.6	37.4

a) Stiasny 反応により定量

Determined by stiasny reaction.



第2-2図 分別試料のGPC

Fig. 2-2. GPC of the fractionated extracts.

- 1 : Methanol soluble fraction of hot water extract.
- 2 : Methanol insoluble fraction of hot water extract.
- 3 : Water soluble fraction of Methanol extract.
- 4 : Water insoluble fraction of Methanol extract.

メタノール抽出物の水に不溶なフェノール性成分は、低分子域にも高分子域にもあり、その分子量分布は第2-2図に示すとおり、分子量約 $2 \times 10^3$ の低分子部分と $1 \times 10^4$ 以上の高分子部分にピークが認められる。両者のピーク高さを比べると、高分子部分の比率が高い。また、メタノール抽出物の水不溶部は、Stiasny反応によって100%沈殿物として捕集されたが、この区分はもともと水に不溶であるから必ずしもすべてがフェノール性成分とは断定できない。一方、熱水抽出物のメタノール不溶部は、ポリフェノール含有量が少なく、37.4%であり、その分子量は $1 \times 10^4$ 以上の高分子部分だけである。

### 1.3 ホルムアルデヒドとの反応性

前章において述べたように、カラマツ樹皮のタンニンには、フラバノールを基本構造単位とする縮合型のタンニンである。縮合型タンニンとホルムアルデヒドの反応機構については

Hillis等の詳細な報告<sup>83,84)</sup>がある。ここでは、熱水抽出物をメチロール化する際の適正な反応条件を選定する基礎資料を得るために、抽出物のホルムアルデヒド消費量と反応温度、反応時間、NaOH添加率などとの関係について検討した。

### 1.3.1 試験方法

1.1項で調製した抽出物に所定量のNaOH（抽出物に対して0～25重量%）を加え10%濃度の抽出物水溶液をN<sub>2</sub>ガス通気下で調製、一昼夜放置後、これより10mlを取り、12%ホルムアルデヒド水溶液4ml、水6mlを加え、30ml容量のアンプルに封入、所定温度の恒温水槽内で加温した。所定時間後冷却し、内部標準物質としてメチルエチルケトン0.5ml反応液に加え、残存ホルムアルデヒド量（Fi）およびカニツアロー反応で生成されるメタノール量（Mi）をガスクロマトグラフ法<sup>85)</sup>法で定量、添加ホルムアルデヒド量（Fo）との差から次式によって抽出物のホルムアルデヒド反応量（F）を算出した。

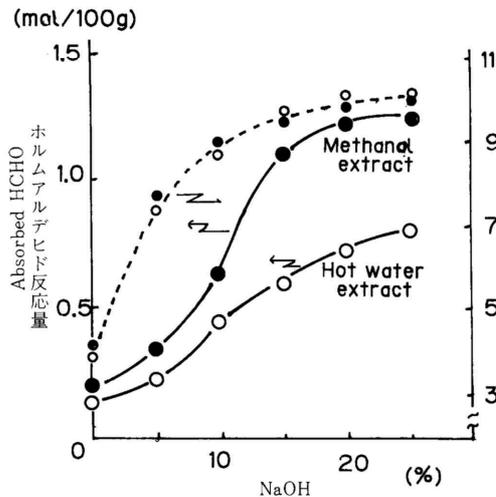
$$\text{反応F mol} = \text{Fo} - (\text{Fi} + 2\text{Mi}) \text{ mol}$$

なお、使用したホルムアルデヒド水溶液はパラホルムアルデヒドの水溶液を蒸留して調製し、亜硫酸ソーダー法によって標定した。また、ホルムアルデヒド反応量は、絶乾抽出物100gに対するモル数で示した。

### 1.3.2 結果および考察

まず、反応温度および反応時間を80℃、120分と一定にして、NaOH添加率がホルムアルデヒド反応量に及ぼす影響について検討した。結果を第2-3図に示す。なお、図には反応液のpHも合わせて示した。図から明らかのようにホルムアルデヒド反応量は、NaOH添加率が高くなると増加し20%でほぼ平衡に達する傾向を示した。NaOH添加率が5%以下の場合、反応液のpHは中性から酸性域（pH7.5～3.5）にあり、反応液は透明となって沈殿が生じた。

次に、NaOH添加率を20%と一定にして、反応温度（40～80℃）と時間（30～180分）を変えてメタノール抽出物および熱水抽出物のホルムアルデヒド反応量を測定した。結果を第



第2-3図 NaOH添加率とホルムアルデヒド反応量  
 Fig. 2-3. Relation between added amount of NaOH and absorbed formaldehyde with extracts.  
 (Reaction temp. 80°C, time 120min)

第2-5表 メタノール抽出物のホルムアルデヒド反応量測定結果

Table 2-5. Formaldehyde absorbed with methanol extract.

反応条件 <sup>a)</sup>		Fi <sup>b)</sup>	Fo-Fi	Mi <sup>c)</sup>	反応 <sup>d)</sup>	反応液
Reaction conditions					Absorbed F	Reacted mixture
(°C)	(min)	(10 <sup>-3</sup> mol)	(10 <sup>-3</sup> mol)	(10 <sup>-3</sup> mol)	(mol/100g)	pH
40	30	14.175	2.395	0	0.236	11.33
	60	13.839	2.731	0	0.269	11.07
	120	13.673	2.897	0	0.286	11.30
	180	12.507	4.063	0	0.401	11.00
60	30	12.557	4.013	0.194	0.358	11.19
	60	10.330	6.240	0.197	0.578	10.95
	120	8.651	7.919	0.284	0.727	10.77
	180	7.752	8.818	0.331	0.812	10.53
80	30	6.320	10.250	0.519	0.911	10.77
	60	4.699	11.871	0.572	1.062	10.42
	120	1.555	15.015	0.659	1.355	10.20
	180	0.966	15.604	0.753	1.395	9.71

a) 抽出物 1.017g(40°C), 1.0114g(60°C), 1.0140g(80°C) に対して HCHO (Fo) 16.570×10<sup>-3</sup> mol, NaOH 0.2g 添加  
Methanol extract : 1.017g (40°C), 1.0114g (60°C), 1.0140g (80°C). Added HCHO (Fo) : 16.570×10<sup>-3</sup> mol.  
Added NaOH : 0.2g.

b) Fi : 残存 HCHO, Free HCHO. c) Mi : 生成メタノール, Produced methanol.

d) 抽出物100g に対する反応 HCHO mol  
Absorbed HCHO mol per 100g of methanol extract.

第2-6表 熱水抽出物のホルムアルデヒド反応量測定結果

Table 2-6. Formaldehyde absorbed with hot water extract.

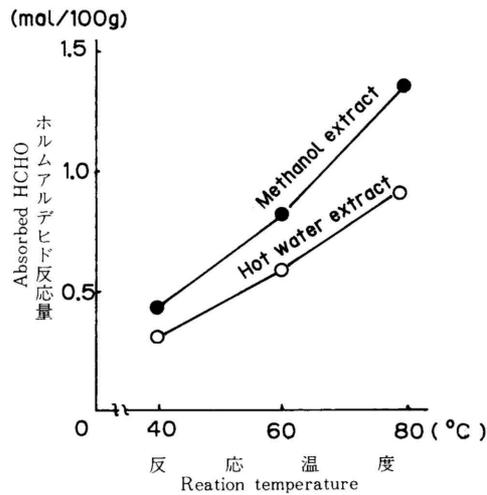
反応条件 <sup>a)</sup>		Fi <sup>b)</sup>	Fo-Fi	Mi <sup>c)</sup>	反応 <sup>d)</sup>	反応液
Reaction conditions					Absorbed F	Reacted mixture
(°C)	(min)	(10 <sup>-3</sup> mol)	(10 <sup>-3</sup> mol)	(10 <sup>-3</sup> mol)	(mol/100g)	pH
40	30	13.266	2.874	0	0.286	11.54
	60	13.387	2.753	0	0.274	11.47
	120	13.233	2.907	0	0.289	11.41
	180	12.434	3.706	0	0.369	11.31
60	30	11.938	4.202	0.325	0.352	11.34
	60	11.472	4.668	0.485	0.368	11.06
	120	10.449	5.691	0.381	0.491	11.04
	180	9.750	6.390	0.387	0.560	10.74
80	30	8.202	7.938	0.850	0.618	10.60
	60	8.305	7.835	1.131	0.552	10.09
	120	6.380	9.760	1.025	0.763	9.98
	180	4.955	11.185	0.962	0.917	9.96

a) 抽出物 1.052g (40°C), 1.002g (60°C), 1.0098g (80°C) に対し HCHO (Fo) 16.570×10<sup>-3</sup> mol, NaOH 0.2g 添加  
Hot water extract : 1.052g (40°C), 1.0029g (60°C), 1.0098g (80°C) Added HCHO (Fo) : 16.570×10<sup>-3</sup> mol.  
Added NaOH 0.2g.

b), c), d) は第2-5表と同じ See Table 2-5.

2-5表および第2-6表に示す。各抽出物のホルムアルデヒド反応量は、各温度とも60～120分でほぼ平衡に達した。また、第2-5表と第2-6表の反応時間180分におけるホルムアルデヒド反応量を反応温度に対してプロットした第2-4図に示すとおり、反応量は反応時間に比例して増加した。また、メタノール抽出物と熱水抽出物のホルムアルデヒド反応量を比較すると、前者が高い、これは前項において述べたようにメタノール抽出物のポリフェノール含有量が多いことによるものと思われる（第2-2表参照）。

なお、本試験を実施する過程で、ホルムアルデヒド消費量が非常に変動する現象が認められた。そこで、この原因について検討した結果、抽出物を溶解する際の攪拌によって混入する空気が影響していることが分かった。すなわち、マグネチックスターラーで攪拌しながらN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, 空気をそれぞれ1時間通気して調製したメタノール抽出物の水溶液を使って測定したホルムアルデヒド反応量は、第2-7表に示す通り、O<sub>2</sub>や空気を通気した場合、N<sub>2</sub>を通気



第2-4図 反応温度とホルムアルデヒド反応量  
Fig. 2-4. Relation between reaction temperature and absorbed formaldehyde with extract.

第2-7表 ホルムアルデヒド反応量に及ぼすメタノール抽出物溶解時のふん囲気の影響  
Table 2-7. Dependence of absorbed formaldehyde with methanol extract on aeration gas during period of dissolving.

通気ガス	Fi	Fo-Fi	Mi	反 応
Aeration gas	(10 <sup>-3</sup> mol)	(10 <sup>-3</sup> mol)	(10 <sup>-3</sup> mol)	Absorbed F (mol/100g)
N <sub>2</sub>	8.558	7.512	0.725	0.608
O <sub>2</sub>	10.107	5.963	0.909	0.396
Air	10.460	5.610	0.834	0.392

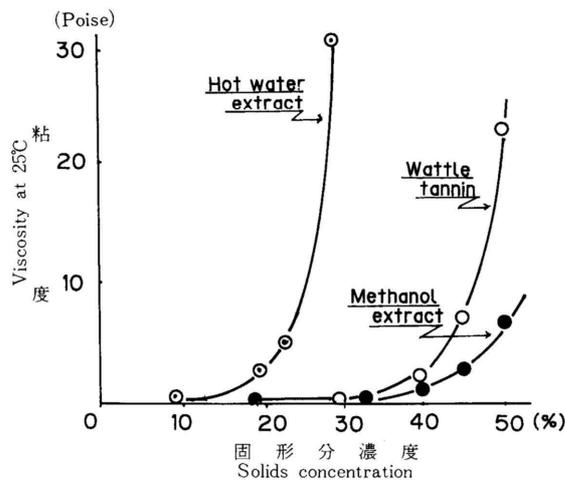
反応条件：抽出物, 0.9970g (N<sub>2</sub>), 1.0467g (O<sub>2</sub>), 1.0056g (air) に対し HCHO (Fo) 16.750×10<sup>-3</sup> mol, NaOH 0.2g 添加, 反応温度 90°C, 時間 60 min.

Reaction conditions: Extract, 0.9970g (N<sub>2</sub>), 1.0467g (O<sub>2</sub>), 1.0056g (air). Added HCHO (Fo), 16.750×10<sup>-3</sup> mol, Added NaOH, 0.2g, Reaction temp. 90°C, Time 60 min.

した場合と比べ著しく低下した。一般に、植物組織に含まれるポリフェノール類は、ポリフェノールオキシダーゼあるいは空気中の酸素などによって容易に酸化されキノン構造を生成し、さらにこれが重合して褐色化することが知られている<sup>86)</sup>。抽出物を溶解する際に激しく攪拌した場合にも、抽出物中のポリフェノールが混入する空気中の酸素によって酸化重合し、ホルムアルデヒドに対する活性点が減少するものと思われる。このように、ポリフェノールは変質しやすいので、樹皮から抽出し接着剤とする一連の工程においては、できるだけ空気の混入を避けるように留意することが必要と思われる。

#### 1.4 抽出物水溶液の粘性

1.1項で調製した抽出物について、水溶液の粘度と固形分濃度の関係を第2-5図に示す。また、第2-8表には、水溶液（メタノール抽出物とワットルタンニンは40%濃度、熱水抽出物は30%濃度）に、抽出物に対して5~20%のNaOHを添加した時の粘度を示した。なお、



第2-5図 抽出物水溶液の粘度と固形分濃度の関係  
Fig. 2-5. Relation between solids concentration and viscosity of extracts solution.

第2-8表 抽出物水溶液の粘度とNaOH添加量  
Table 2-8. Influence of added amounts of NaOH on viscosity of extracts solution.

NaOH <sup>a)</sup> (%)	粘 度 (poise) Viscosity at 25°C		
	メタノール抽出物 40% solution of methanol ext.	熱 水 抽 出 物 30% solution of hot water ext.	ワットルタンニン 40% solution of wattle tannin.
0	1.3	35.8	0.98
5	1.9	69.1	2.55
10	1.1	150.0	5.75
20	0.9	100.0 <	12.92

a) 絶乾抽出物に対する重量%  
Based on oven-dry weight of extracts.

粘度はB型回転粘度計（東京計測K.K.製）を用い、25℃で測定した。

第2 - 5図から明らかなように、カラマツ樹皮のメタノール抽出物と熱水抽出物では、水に溶解した時の粘度が著しく異なる。メタノール抽出物の場合、40%濃度で1.3 poise、46%濃度でも3.0poiseであり、本試験に供したワットルタンニンよりも低い粘度を与えた。しかし、熱水抽出物は濃度が20%以上になると急激に粘度が上昇し、40%濃度では1000poise以上になった。

また、熱水抽出物とメタノール抽出物では水酸化ナトリウム水溶液に溶解した場合の粘性挙動も異なる（第2 - 8表）。Plomely<sup>12)</sup>は、タンニン水溶液の粘度がpHによって変り、ワットルタンニンの場合、PHが高くなるに従って水溶液の粘度が上昇することを報告している。本試験に供したワットルタンニンも同様の傾向を示し、NaOH添加率が多くなる程、水溶液の粘度が高くなっている。カラマツ樹皮の熱水抽出物もこれと同様の傾向を示し、ワットルタンニンよりも粘度の上昇が激しい。しかし、メタノール抽出物ではこのような傾向が認められず、NaOHを添加するとわずかではあるがむしろ粘度の低下する傾向が認められた。

このように熱水抽出物とメタノール抽出物の粘性挙動が異なるのは、両者の成分組成の違いによるものと考えられる。第2 - 9表は、熱水抽出物をメタノールで可溶部と不溶部に分別し、その水溶液にNaOHを添加して粘度を測定した結果である。同表から明らかなように、熱水抽出物のメタノール可溶部は、水溶液の粘度が低く、NaOHを添加しても粘度の上昇は認められない。しかし、メタノール不溶部は、水溶液の粘度も高く、NaOH添加率が高くなると急激に粘度が上昇した。このことから、熱水抽出物の粘度が高く、またNaOHの添加によって粘度が変化するのは、熱水抽出物中のメタノール不溶部が原因物質になっているものと考えられる。

本試験に供した熱水抽出物は、35.3%がメタノールに不溶である（第2 - 3表）。そのうち37.4%（対熱水抽出物13.2%）は高分子のポリフェノールである（第2 - 4表、第2 - 2図）。残りの62.6%（対熱水抽出物22.1%）にはペクチン質のようなアルコールに不溶で、水に溶かす粘稠な水溶液となる水溶性多糖類が含まれるものと思われる（第1章、2.1.(2)参照）。ワットルタンニン水溶液が50%濃度以上で急激に粘度が上昇する原因として、Pizzi<sup>28)</sup>は、タンニン抽出物中の高分子ガム質の存在、タンニンやガム質間の水素結合および静電的相互作用、抽出物中の高分子タンニンの存在、にあると述べている。カラマツ樹皮の熱水抽出物の場合にも、前述のメタノール不溶部の性質から、その水溶液の粘度が高いのはワッ

第2 - 9表 熱水抽出物溶剤分別試料の粘度とNaOH添加率の関係  
Table 2 - 9. Relation between added amounts of NaOH and  
viscosity of fractionated hot water extract solution.  
(Poise at 25°C)

NaOH <sup>a)</sup> (%)	メタノール可溶部 <sup>b)</sup> Methanol soluble	メタノール不溶部 <sup>c)</sup> Methanol insoluble
0	0.40	9.1
5	0.38	19.6
10	0.45	81.6
20	0.53	700.0

a) 絶乾抽出物に対する%

Based on oven dry weight of extract.

b) 40%濃度の水溶液

40% aqueous solution.

c) 15%濃度の水溶液

15% aqueous solution.

トルタンニンの場合と同様の原因によるものと考えられる。

### 1.5 抽出物とホルマリン混合液の接着性能

#### 1.5.1 試験方法

混合液の調製；1.1項で調製したメタノールおよび熱水抽出物，ならびにワットルタンニンをうい，抽出物40g（乾物として）に対しNaOH2g，水60gの割合で混合し溶解，一昼夜放置して40%濃度の抽出物水溶液を調製，これに37%ホルマリンを所定量添加した。

可使時間の測定；JISK 6840「接着剤の可使時間測定」に準じて，上記混合液10gを直径30mm，長さ100mmのガラス容器に取り，ホルマリン添加直後からゲル化するまでの時間を25℃恒温室内で測定した。

接着強さの測定；上記混合液100gに対し充填剤としてクルミ殻粉10gを加え，3プライ合板を作製，JISK 6851「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」によっ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。

単板合成：表裏単板 マカンバ 0.9mm厚  
 中芯単板 ラワン 2.4mm厚  
 単板含水率：6～7%  
 冷 圧：10kgf/cm<sup>2</sup>，15分  
 熱 圧：10kgf/cm<sup>2</sup>，135℃，4分  
 塗 布 量：26g/(30×30)cm<sup>2</sup>，両面

#### 1.5.2 結果および考察

40%濃度の抽出物水溶液100gに対し37%ホルマリンを2～10g添加した場合の可使時間および合板接着強さの測定結果を第2-10表に示す。

供試抽出物の水溶液にホルマリンを添加すると常温でもかなり短時間にゲル化し，添加率が高い程，可使時間が短くなった。各抽出物の可使時間は，ワットルタンニンで1～3時間，

第2-10表 抽出物—ホルマリン混合液の合板接着強さ

Table 2-10. Plywood test results with extracts-formalin mixture.

抽出物 Extract	混 合 比 (g) Mixing ratio		可使時間 Pot life (min)	引張りせん断強さ (kg/cm <sup>2</sup> ) Tensile shear strength	
	40%	37%		常態試験 Dry test	煮沸繰り返し試験 Boil and dry cyclic test
	Extract solution	Formalin			
熱水抽出物 Hot water extract	100	2	0	—	—
	100	6	0	—	—
	100	10	0	—	—
ワットルタンニン Wattle tannin	100	2	180	9.0(31)	0
	100	6	60		
	100	10	50	11.8(63)	11.3(35)
メタノール抽出物 Methanol extract	100	2	16	3.0(0)	0
	100	6	4		
	100	10	3	6.7(22)	4.8(13)

( ) 内は木部破断率%

Numerals in parentheses denote % wood failure.

カラマツ樹皮の抽出物では更に短く、メタノール抽出物で3～16分、熱水抽出物の場合にはホルマリン添加直後にゲル化し、単板への塗布が不可能であったため接着力試験ができなかった。

接着力は、ホルマリン添加量が多くなると向上し、ワットルタンニンでは、水溶液100gに対し10gのホルマリンを添加した場合に实用強度（JAS1類合板と同等）を示した。しかし、カラマツ樹皮のメタノール抽出物の場合には、常態、耐水接着力ともに实用強度に達しなかった。

以上のように、カラマツ樹皮のメタノール抽出物あるいは熱水抽出物の水溶液はホルマリンを添加すると常温でも極めて短時間をゲル化してしまうので、实用濃度でのホルマリンとの混合、あるいは樹脂化によって利用することができない。そこで、次に、フェノール樹脂接着剤と混合して使用する方法について検討した。

## 1.6 抽出物とフェノール樹脂混合液の接着性能

### 1.6.1 試験方法

混合液の調製；1.5.1項と同様にして40%濃度の抽出物水溶液を調製し、これに下記レゾール型のフェノール樹脂を所定量混合した。

供試フェノール樹脂；混合したフェノール樹脂は、フェノール：HCHO：NaOH = 1：1.5：0.3モルとし、まず50℃で2時間、次いで70℃で8時間、更に80℃で1時間30分反応し調製したPF1510および市販の接着剤TD528（大日本インキK.K.製）である。第2 - 11表に供試フェノール樹脂の品質を示す。表中の不揮発分はJISK 6839「フェノール系樹脂接着剤の不揮発分測定法」により、また遊離ホルムアルデヒドはGC法<sup>85)</sup>によって定量した。

可使時間、粘度、接着強さの測定；可使時間および接着強さは1.5.1項と同様にして測定した。また、粘度は、25℃恒温室内においてB型回転粘度計を用いて測定した。

### 1.6.2 結果および考察

各40%濃度の抽出物水溶液とフェノール樹脂の混合割合と粘度および可使時間の関係を第2 - 12表および第2 - 13表に示す。

メタノール抽出物と熱水抽出物ではフェノール樹脂と混合した場合の可使時間が顕著に異なることが認められる。PF1510と混合した場合、第2 - 12表に示すとおり、メタノール抽出物では、初期粘度も低く、経時変化も少ない。しかし、40%濃度の水溶液が1000poise 以上

第2 - 11表 供試フェノール樹脂の品質  
Table 2 - 11. Properties of phenol resins used as reinforcing agent.

フェノール樹脂 Phenol resin	No.	PF 1510	TD 528
不揮発分 Resin contents	(%)	47.6	42.0
粘度 Viscosity	(poise)	1.18	2.30
pH		10.32	9.60
遊離 HCHO Free HCHO	(%)	0.28	0.79

第2-12表 抽出物-フェノール樹脂 (PF 1510) 混合液の粘度経時変化  
Table 2-12. Variation of viscosity of extracts-phenol resin (PF 1510) mixture.

	混合比 (g) Mixing ratio		経過時間 (hr) Hours after mixing			
	40% extract solution	PF 1510	0	3	6	24
メタノール抽出物 Methanol extract	80	20	2.15	2.10	2.36	2.65
	50	50	1.87	1.95	2.21	2.50
熱水抽出物 Hot water extract	80	20	93.60	100.40	144.00	680.00
	50	50	28.20	81.60	450.00	—

第2-13表 抽出物-フェノール樹脂混合液の可使用時間  
Table 2-13. Pot life of extracts-phenol resin mixture.

フェノール樹脂 Phenol resin (Free HCHO)	混合比 (g) Mixing ratio		可使用時間 (hr) Pot life		
	40% extract solution	Phenol resin	Methanol extract	Hot water extract	Wattle tannin
PF 1510 (0.28%)	80	20	96<	24	96<
	50	50	96<	7	96<
	20	80	96<	80	96<
PF 1510 <sup>a)</sup> (0.78%)	80	20	77	0.1	96<
	50	50	1	0.2	25
	20	80	0.4	5	6
TD 528 (0.78%)	80	20	48	0.1	95
	50	50	0.2	0.1	5
	20	80	0.1	0.2	4

a) PF 1510 に遊離 HCHO が 0.78% となるようにホルマリンを添加した。  
Prepared by adding 1.35g of 37% formalin to 100g of PF 1510.

となる熱水抽出物 (第2-5図参照) の場合、フェノール樹脂を混合すると初期粘度は低下するものの、混合比 8:2 で 93.6poise, 5:5 でも 28.2poise と高く、また経時変化も極めて大きい。

また、混合に用いたフェノール樹脂によっても可使用時間が異なり、いずれの抽出物においても PF 1510 より TD 528 を混合した場合にゲル化時間が短くなっている (第2-13表)。この原因がフェノール樹脂の遊離ホルムアルデヒド含有量の違いによるものと考え、遊離ホルムアルデヒドの少ない PF 1510 に TD 528 と同じ 0.78% となるようにホルムアルデヒド (37%ホルマリン使用) を加えたものについて可使用時間を測定した。結果は、第2-13表に示すとおり、いずれの抽出物と混合した場合にもホルマリンを添加した PF 1510 の場合には未添加の場合より顕著に可使用時間が短くなっており、遊離ホルムアルデヒドの影響が明らかに認められた。興味あることは、遊離ホルムアルデヒドの含有量を同じにした PF 1510 と TD 528

の混合液を比較すると後者の可使時間が短いことである。このことは、混合液のゲル化が遊離ホルムアルデヒドによるだけではなくフェノール樹脂の組成や縮合度にも関係しており、適当な条件で合成したフェノール樹脂を用いることによって混合液の粘度安定性をある程度改善し得ることを示唆する。

抽出物とフェノール樹脂の混合比について見ると、メタノール抽出物とワットルタンニンは、混合比が20～80%の範囲でフェノール樹脂の混合量が多い程、すなわち、抽出物水溶液に20%のフェノール樹脂を混合するよりもフェノール樹脂に20%の抽出物水溶液を混合した方が可使時間の短くなる傾向を示した。一方、熱水抽出物の場合、水溶液の粘度が顕著に高いので、この影響が現れ、フェノール樹脂の混合量が多い程可使時間が短くなる傾向を示した。

第2-14表は、各抽出物の40%水溶液とフェノール樹脂 (PF 1510) を種々割合で混合した場合の合板による接着力試験結果を示す。表から明かなように、いずれもフェノール樹脂の混合割合が増加すると接着性能が向上する。しかし、フェノール樹脂 (PF 1510) 単独の場合と比べ抽出物を混合したものは接着性能が劣る。特にメタノール抽出物の場合には接着力が低く、JAS1類合板 (煮沸繰返し試験7kgf/cm<sup>2</sup>以上) に適合するのは、混合比 (40%抽出物水溶液：フェノール樹脂) が2：8までであり、これ以上抽出物量が多くなると急激に接着力が低下した。また、熱水抽出物の場合、メタノール抽出物より接着力が高く、ワットルタンニンと同等の性能を示し、抽出物の混合量が7：3の場合でもJAS1類合板相当の引

第2-14表 抽出物-フェノール樹脂 (PF 1510) 混合液の合板接着強さ  
Table 2-14. Plywood tests results with extracts-phenol resin (PF 1510) mixture.

	混 合 比 (g) Mixing ratio		引張りせん断強さ (kgf/m <sup>2</sup> ) Tensile shear strength	
	40% extract solution	PF 1510	常態試験 Dry test	煮沸繰り返し試験 Boile and dry cyclic test
メタノール抽出物 Methanol extract	100	0	0	0
	80	20	6.7(15)	0
	50	50	8.8( 0)	0
	30	70	9.6( 8)	6.4( 0)
	20	80	15.5(66)	14.5(100)
熱水抽出物 Hot water extract	100	0	3.7( 0)	0
	80	20	14.5(50)	6.8( 22)
	70	30	15.0(39)	12.1( 15)
	50	50	16.7(57)	14.0( 39)
	20	80	17.7(49)	16.0( 51)
ワットルタンニン Wattle tannin	100	0	6.1( 0)	0
	80	20	11.6(15)	8.2( 0)
	50	50	15.7(36)	14.3( 51)
	20	80	15.8(57)	16.2( 92)
	0	100	14.5(66)	15.3(100)

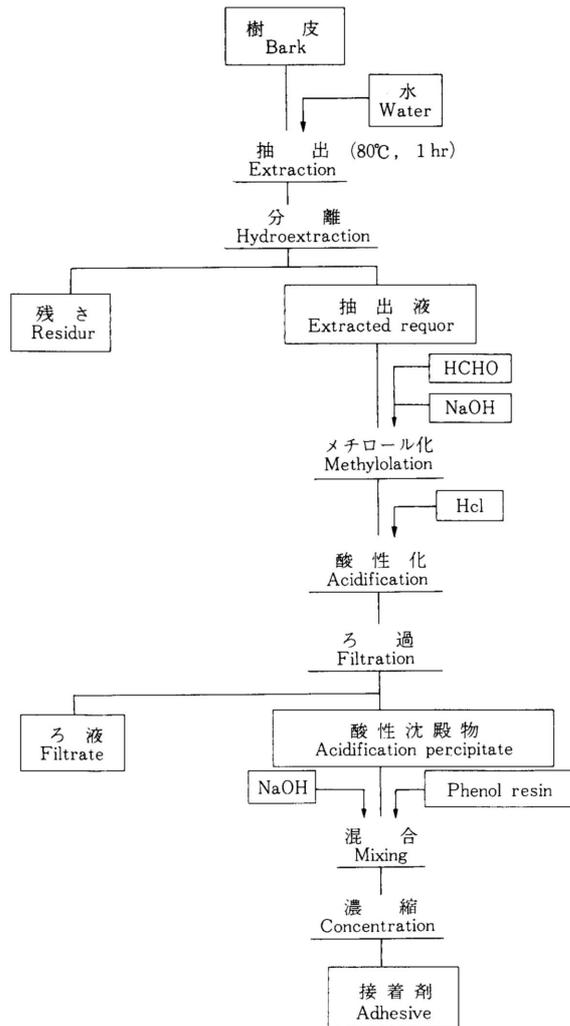
( ) 内は木部破断率%

Numerals in parentheses denote % wood failure.

張りせん断強度を与える。しかし、煮沸燥返し試験の木部破断率は抽出物の混合量が多くなると著しく低下することが認められる。

## 2. 熱水抽出液酸性沈殿物の性状

前節において明らかにしたように、カラマツ樹皮の熱水抽出物は、高分子のポリフェノールや水溶性多糖類の存在で水溶液の粘度が低濃度でも極めて高く、また、熱水やメタノールで抽出されるタンニン分はホルムアルデヒドとの反応性が極めて高く、単独での樹脂化は無論のこと、遊離ホルムアルデヒドを含有するフェノール樹脂や尿素樹脂など既製の接着剤と混合することによっても短時間でゲル化して接着剤としての利用が困難であった。また、これら抽出物、特にメタノール抽出物の場合には、フェノール樹脂と混合しても十分な接着性能が得られず、むしろフェノール樹脂の接着性能を低下させることなどが認められた。



第2-6図 接着剤製造工程（加圧ろ過法）

Fig. 2-6. Flow sheet for the preparation of hot water extracts based adhesive. (Pressur filtration process)

タンニン水溶液の粘度を下げる方法として、Pizzi<sup>28)</sup>は、フェノール、酢酸フェノール、ナフタリンなどの水素結合阻止剤の少量の添、高分子ガム質の酸あるいはアルカリ加水分解による低分子化、抽出物のsulfitationあるいはbisulfitationなどの方法を挙げている。また、Yazakiら<sup>56-58)</sup>は、ラジアータパイン樹皮の抽出物を限外ろ過膜によって精製し、粘度が低く、安定した品質の抽出物が調製できることを報告している。

著者らは、高分子フェノール類が酸性領域では疎水性になることに着目し、カラマツ樹皮の熱水抽出液からフェノール性成分を酸性沈殿物として選択的に分離できるものと考えた。この方法の目的は、抽出液中の狭雑物質とフェノール性成分の分離と同時に濃縮コストの低減を意図したものである。すなわち、抽出されたフェノール性成分を疎水性にすることによって、エネルギー消費量の少ないろ過操作によって濃縮することにある。また、カラマツ樹皮タンニンがホルムアルデヒドや混合する樹脂成分と反応性が高く、可使時間が短くなる欠点は、タンニンの活性点をメチロール化しておくことによって改善されるものと考え、第2-6図に示す方法を検討した。

本節においては、熱水抽出液とホルムアルデヒドの反応条件や酸性化条件などと酸性沈殿物の収率、品質、ろ過性などとの関係について明らかにし、各工程の適正条件を見いだすとともに得られた酸性沈殿物の性能や混合するフェノール樹脂の適正な合成条件についても検討した。

## 2.1 抽出液の調製

美瑛町産、樹令25~26年のカラマツ原木からはく皮、風乾後粉碎した5~60mesh粒分の樹皮を原料として、重量比で絶乾樹皮1に対して10の割合で水を加え、2l容量のガラス製セパラブルフラスコまたは45l容量のステンレス製反応缶を用い、80℃で3時間処理後、東洋ろ紙No.1またはバスケット型遠心分離機で残さと抽出液を分離した。以下の実験に供した代表的な抽出液の組成を第2-15表に示す。なお、抽出に際しては空気の混入を避けるため攪拌はできるだけ低速とした。

第2-15表 供試抽出液の組成

Table 2-15. Compositions of typical hot water extracted liquor used in experiment.

(%)

固 形 分 Total solid	タ ニ ン a) Tannin	非 タ ニ ン a) Non-tannin	ポリフェノール b) Polyphenol
1.66	1.03	0.63	1.16

a) 皮粉法で定量

Determined by hide-powder method.

b) Stiasny 反応による

Determined by stiasny reaction.

## 2.2 抽出液のホルムアルデヒド反応量

メチロール化条件を選定する基礎資料を得るため、抽出液のホルムアルデヒド消費量とNaOH添加量、反応温度、反応時間などとの関係について調べた。

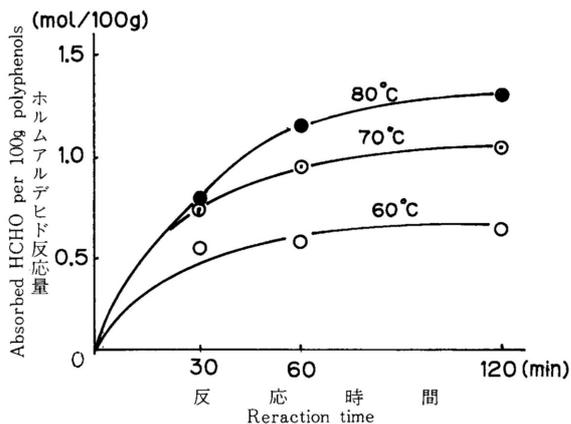
### 2.2.1 試験方法

所定量のNaOHを加えて一昼夜放置した抽出液10gと12%ホルムアルデヒド水溶液4ml

を20ml容量のガラスアンプルに封管，所定温度（60～90℃）で所定時間（30～120分）反応後，前節1.3.1項と同様にしてホルムアルデヒド反応量を定量した。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，ホルムアルデヒド消費量が定量誤差範囲内になるため，ポリフェノール濃度が5%になるまでロータリーエバポレーターで減圧濃縮した抽出液を供試した。また，NaOHは，ポリフェノール100gに対し0～35g（0～35%）の割合で添加した。

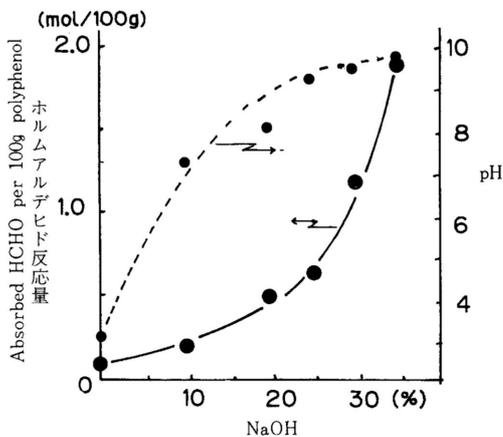
### 2.2.2 結果および考察

抽出液のホルムアルデヒド反応量と反応条件の関係を第2-7図および第2-8図に示す。縦軸のホルムアルデヒド反応量は抽出液中のポリフェノール100gに対するモル数で示した。



第2-7図 熱水抽出液のホルムアルデヒド反応量と反応温度および時間の関係

Fig. 2-7. Influence of reaction temperature and time on absorbed formaldehyde with hot water extracted liquor.  
(Added NaOH, 30% of polyphenol quantity)



第2-8図 熱水抽出液のホルムアルデヒド反応量とNaOH添加率の関係

Fig. 2-8. Relation between added amounts of NaOH and absorbed formaldehyde with hot water extracted liquor.  
(Reaction temp. 90°C, tim 60min)

熱水抽出液を試料としたホルムアルデヒド反応量と反応条件の関係は、熱水抽出物を試料として検討した前節1.3項と同様の傾向を示した。すなわち、抽出液のホルムアルデヒド反応量は、反応温度が高い程増加し、反応時間60分でほぼ平衡に達する（第2 - 7図）。NaOH 30%、反応時間60分におけるホルムアルデヒド反応量は、ポリフェノール100g当り、60で0.57mol、75で0.97mol、90では1.22molである。また、反応量とNaOH添加率の関係は、第2 - 8図に示すとおり、反応液のpHがアルカリ性となる20%以上において急激に増加する傾向を示した。

### 2.3 酸性沈殿物の収量とメチロール化条件

#### 2.3.1 試験方法

メチロール化条件は、前項の試験結果から、反応温度60 - 90℃、NaOH添加率およびホルムアルデヒド添加率はポリフェノール100gに対しそれぞれ0 - 30gおよび0 - 1.5molの範囲とし、反応時間は60分と一定にした。

反応は次のように行った。すなわち、5 l 容量のセパラブルフラスコを用いて2.1項の方法で調製した抽出液から100gを200ml 容量のセパラブルフラスコに取り、N<sub>2</sub>ガス通気下で所定量のNaOHを加え、所定温度に達してから所定量のホルムアルデヒド（37%ホルマリン使用）を添加、60分加温した。反応液は冷却後、10%濃度の塩酸でpH2.5に調製し、生成する沈殿物をIG4ガラスフィルターでろ別、乾燥、秤量して酸性沈殿物量とした。

また、収率は、抽出液と残さの分離において100%抽出液が回収されたものとして次式によって算出し、絶乾原料樹皮に対するパーセントで示した。

$$\text{収率 (\%)} = \frac{\text{抽出液全量} \times \text{酸性沈殿物収量}}{\text{反応に用いた抽出液量} \times \text{抽出に用いた樹皮量}} \times 100$$

ここで

抽出液全量 = 抽出に用いた水の量 + 抽出物量

抽出物量 (x) は抽出液の固形分濃度から次式によって求めた。

$$\frac{x}{\text{抽出に用いた水の量} + x} \times 100 = \text{固形分濃度 (\%)}$$

#### 2.3.2 結果および考察

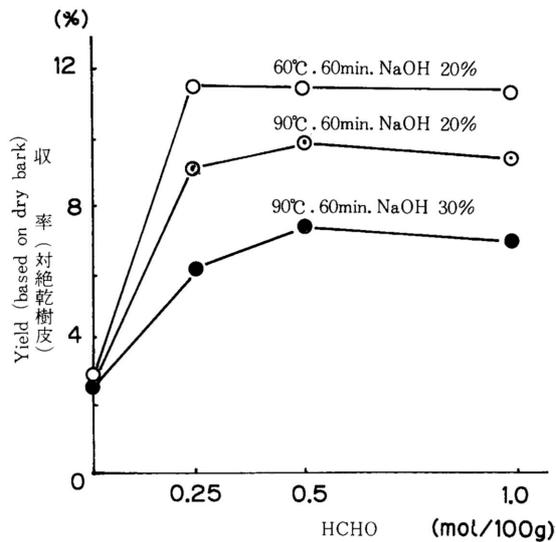
抽出液とホルムアルデヒドとの反応液から得られる酸性沈殿物の収率は、第2 - 9図、第2 - 10図に示す通り、反応条件によって異なることが認められた。

すなわち、ホルムアルデヒドの添加率は、0 - 0.5molの範囲で添加率が高い程酸性沈殿物の収量は増加し、0.5mol以上では一定となる傾向を示し（第2 - 9図）、少量のホルムアルデヒドを加えアルカリ触媒下で反応しておくことによって酸性沈殿物の収量が増加することが認められた。また、NaOH添加率が10%以下の場合、反応液のpHは7以下であり（第2 - 8図）、いずれの反応温度においても酸性沈殿物の収量は供試抽出液のポリフェノール含有量とほぼ等しく、原料樹皮に対して11 - 12%である。NaOH添加率が10%以上の場合、酸性沈殿物の収量は低下する傾向を示した（第2 - 10図）。この傾向は反応温度が高い程顕著であり、NaOH添加率30%、反応温度90℃における収率は6.8%となった。

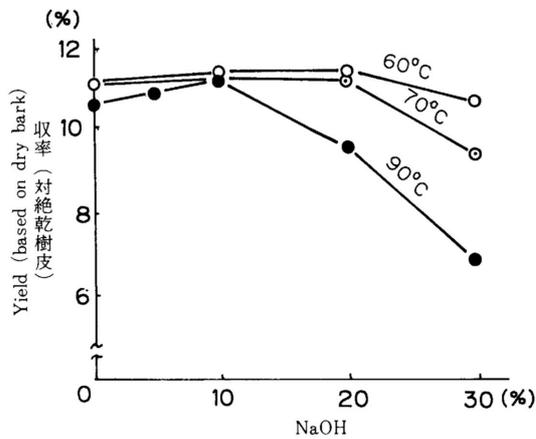
### 2.4 酸性沈殿物の粘度とメチロール化条件

#### 2.4.1 試験方法

2.1項の方法で調製した抽出液4.5kgを5 l 容量のセパラブルフラスコに取り、2.3.1項と



第2-9図 酸性沈殿物の収率とホルムアルデヒド添加率の関係  
 Fig. 2-9. Relation between added amount of formaldehyde and yields of acidification precipitate.



第2-10図 酸性沈殿物の収率とNaOH添加率の関係  
 Fig. 2-10. Relation between added amount of NaOH and yields of acidification precipitate.  
 (Added HCHO 1.0 mol, Reaction time 60min)

同様にして種々条件でホルムアルデヒドと反応後、反応液は冷却し、10%濃度の塩酸を加えてpH2.5に調整、遠心分離機（久保田製作所製、KN - 45型）によって沈殿物を分離した。

このようにして得た沈殿物は、所定量のNaOHを加えて再溶解し粘度の測定に供した。

粘度の測定は、25 恒温室内でB型回転粘度計を用いて行った。また、ここで得られた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、ロータリーエバポレーターを用いて所定濃度まで濃縮し、粘度の測定を行った。

#### 2.4.2 結果および考察

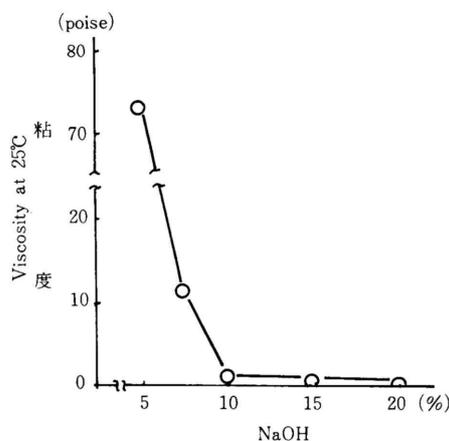
まず、再溶解時の適正なNaOH添加量を知るため、酸性沈殿物に対するNaOH添加量と

粘度の関係について調べた。結果を第2 - 11図に示す。なお、供試した酸性沈殿物は、反応温度90℃，反応時間60分，NaOH添加率30%，ホルムアルデヒド添加率0.5molの条件で処理した反応液から調製したものであり、粘度は、再溶解後24時間経過した時の値である。また、第2 - 11図のNaOH添加率は、酸性沈殿物の固形分に対する重量パーセントで示した。

熱水抽出物の場合、前節2.4I項で述べたように、その水溶液にNaOHを加えると急激に粘度が高くなった（第2 - 8表）。しかし、ここで調製した酸性沈殿物の場合、第2 - 11図に示すとおり、熱水抽出物のような粘度の上昇は認められず、NaOHを添加すると粘度は低下し、25%濃度の水溶液の粘度は、NaOH添加率10%で0.77poiseとなった。このように酸性沈殿物の水溶液にNaOHを加えても粘度が高くない原因は、酸性沈殿物の分離工程で水溶性多糖類が除去されたことによるものと考えられる。

第2 - 11図の結果から、以下の試験において酸性沈殿物を溶解するために加えるNaOH量は、その固形分に対して10%とすることにした。

次に、酸性沈殿物再溶解液の粘度に及ぼすメチロール化条件の影響について検討した。結果を第2 - 16表に示す。なお、再溶解液の固形分濃度はいずれも30%となるように調製した。



第2 - 11図 酸性沈殿物再溶解時のNaOH添加率と粘度の関係

Fig. 2 - 11. Relation between viscosity of acidification precipitate (solid content 25%) solution and added NaOH (percentage of solids quantity).

NaOH添加率が供試抽出液中のポリフェノールに対し10%以下の場合、前述したように反応液のpHは7以下であり、反応時に沈殿の生成が認められた。このような条件で処理した反応液から得られる酸性沈殿物（No.1）は、溶解性が乏しく、NaOHを加えても再溶解できなかった。NaOH添加率が20%以上の場合、反応液のpHは8～10（第2 - 8図）である。しかし、この場合にも、反応温度が低く、ホルムアルデヒド消費量の少ない条件（No.1, No.2）下では、反応液中に未反応のホルムアルデヒドが残留し、これによって酸性化工程で縮合反応が起こり、酸性沈殿物は不溶化あるいは溶解しても非常に高い粘度を与えた。

本試験範囲内で最も低粘度の酸性沈殿物を与えるメチロール化条件は、反応温度90℃，NaOH添加率30%（No.6～No.8），次いで90℃，20%（No.5）および75℃，30%（No.3）である。しかし、いずれの条件によっても溶解後の粘度変化は大きく、貯蔵安定性に欠ける。特にホルムアルデヒド添加率が多くなるとこの傾向が顕著である。

第2-16表 メチロール化条件と酸性沈殿物再溶解液<sup>a)</sup>の粘度経時変化

Table 2-16. Effect of methylation conditions on the viscosity of acidification precipitate solutions<sup>a)</sup>.  
(Poise at 25°C)

No.	メチロール化条件 Methylation condition				経過日数(日) Days after redissolving		
	Temp.	NaOH <sup>b)</sup>	HCHO <sup>b)</sup>	T <sub>im</sub>	0	3	7
	(°C)	(%)	(mol)	(min)			
1	60	20	0.5	60	1000<		
2	75	20	0.5	60	1000<		
3	75	30	0.5	60	63	480	1000<
4	90	10	0.5	60	1000<		
5	90	20	0.5	60	15.7	1000<	
6	90	30	0.5	60	5.9	31.2	121
7	90	30	1.0	60	3.5	32.8	137
8	90	30	1.5	60	5.5	36.6	300

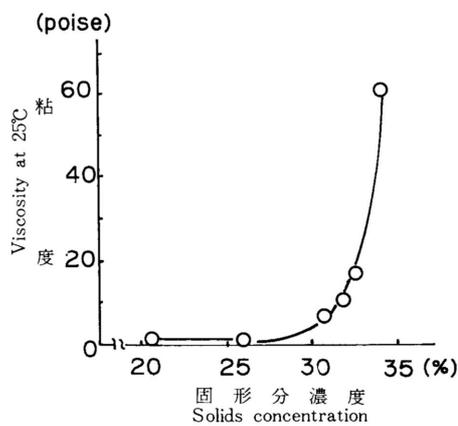
a) 酸性沈殿物の固形分に対し10%のNaOHを加えて再溶解、固形分濃度はいずれも30%。

Prepared by adding 10% NaOH based on oven dry weight of acidification precipitate.  
Solid concentration of each solution is 30%.

b) ポリフェノール100gを基準。

Based on 100g of polyphenols in the hot water extract.

通常、木材用接着剤は樹脂分濃度が40%以上で使用される。JISK 6802では、加熱接着用フェノール樹脂木材接着剤の不揮発分は38%以上であることと規定されている。そこで、最も低粘度の酸性沈殿物が得られた反応温度90℃，NaOH添加率30%，ホルムアルデヒド添加率0.5molの条件で処理した反応液から調製した沈殿物について、その再溶解液の固形分濃度と粘度との関係について調べた。結果は、第2-12図に示す通り、熱水抽出物の場合（第2-5図）と比べ、水溶液の粘度は低くなっているものの、固形分濃度が30%以上になると



第2-12図 酸性沈殿物再溶解液の粘度と固形分濃度の関係  
Fig. 2-12. Relation between solids concentration and viscosity of acidification precipitate solution.

急激な粘度の上昇が認められた。

## 2.5 酸性沈殿物の接着性能とメチロール化条件

### 2.5.1 試験方法

2.4.1項と同様にして、反応温度90℃、反応時間60分、NaOH添加率20%、30%、ホルムアルデヒド添加率0.5、1.0、1.5molの条件で処理した反応液からそれぞれ酸性沈殿物を分離し、これに固形分に村し10%のNaOHを加え溶解後、30%濃度までロータリーエバポレーターで濃縮した。この濃縮液100gに対して10gのクルミ殻粉を加え、30cm×30cmのラワン3プライ合板を作製、JISK 6851によって引張りせん断強さを測定した。

合板の製造条件は次のとおりである。

塗布量：26g / (30×30) cm<sup>2</sup>、両面

単板構成：表裏単板 ラワン 0.9mm厚

中芯単板 ラワン 2.4mm厚

単板含水率：6～7%

冷 庄：10kg / cm<sup>2</sup>、15分

熱 庄：10kg / cm<sup>2</sup>、135℃、4分

また、粘度は25℃恒温室内でB型回転粘度計を用いて測定した。

### 2.5.2 結果および考察

結果は、第2-17表に示すとおり、メチロール化条件によって酸性沈殿物の接着性能に違いが認められ、NaOH添加率は20%より30%が、また、ホルムアルデヒド添加量が多いほど高い接着力を示した。しかし、いずれの条件によっても酸性沈殿物単独では耐水性に欠け、十分な接着性能は得られていない。

そこで、1.6項と同様にフェノール樹脂を補強剤として混合した場合の接着力と粘度経時変化を測定した。結果を第2-18表、第2-19表に示す。混合したフェノール樹脂には1.6項

第2-17表 酸性沈殿物<sup>a)</sup>の合板による接着力試験結果  
Table 2-17. Plywood test results with acidification precipitate solution<sup>a)</sup>.

Temp. (℃)	メチロール化条件 Metylolation condition			引張りせん断強さ (kgf/m <sup>2</sup> ) Tensile shear strength	
	Tim (min)	NaOH <sup>b)</sup> (%)	HCHO <sup>b)</sup> (mol)	常 態 試 験 Dry test	煮沸繰り返し試験 Boil and dry ciclic test
90	60	20	0.5	4.2( 0)	0( 0)
90	60	20	1.0	5.4( 7)	0( 0)
90	60	20	1.5	8.3(22)	1.9( 0)
90	60	30	0.5	7.3(11)	0( 0)
90	60	30	1.0	8.3(28)	2.1( 0)
90	60	30	1.5	9.5(30)	5.6(32)

( ) 内は木部破断率%

Numerals in paren theses denote % wood failure

a),b) 第2-16表と同じ

See Table 2-16

と同じPF 1510を用いた。また、酸性沈殿物には90分、ホルムアルデヒド添加率0.5mol、NaOH添加率30%の条件で処理した反応液より調整した。酸性沈殿物とフェノール樹脂の混合比は固形分比であり、混合液の固形分濃度は40%に調製した。

酸性沈殿物にフェノール樹脂を混合すると熱水抽出物の場合（第2 - 14表）よりも接着性能は優れ、酸性沈殿物の2割以上をフェノール樹脂で置き換えることによって実用強度が得られた（第2 - 18表）。特に注目されたことは、熱水抽出物の場合フェノール樹脂を混合すると数時間でゲル化したが（第2 - 12表）、酸性沈殿物の場合には30日経過後もゲル化せず（第2 - 19表）、粘度安定性が顕著に改善されていることである。

第2 - 18表 酸性沈殿物<sup>a)</sup>-フェノール樹脂 (PF 1510) 混合液の合板接着強さ  
Table 2 - 18. Plywood test results with acidification precipitate<sup>a)</sup>-phenolresin (PF 1510) mixture.

混 合 比 <sup>b)</sup> Mixing ratio	引張りせん断強さ (kgf/cm <sup>2</sup> ) Tensile shear strength			
	常 態 試 験 Dry test		煮沸繰返し試験 Boil and dry cyclic test	
	Min.~Ave.~Max.	W.F (%)	Min.~Ave.~Max.	W.F (%)
8 : 2	9.5~12.5~14.6	(38)	3.5~ 9.5~13.1	(44)
7 : 3	12.4~15.3~17.3	(80)	9.0~12.3~15.4	(92)
5 : 5	9.7~14.5~17.3	(72)	10.6~13.8~17.3	(86)

- a) 調製条件；熱水抽出液に HCHO 0.5 mol, NaOH 30%添加 90℃, 60分反応後, 反応液を pH 2.5  
Preparation conditions ; Methylation : Added HCHO, 0.5 mol, NaOH, 30% (both based on 100g of polyphenol in the hot water extract) . Temp. 90℃, Time 60 min.  
Acidification : pH 2.5 at room temperature.
- b) 酸性沈殿物 : PF 1510 (固形分比)  
Total solids of the precipitate : Non-volatile of phenol resin.

第2 - 19表 酸性沈殿物<sup>a)</sup>-フェノール樹脂 (PF 1510) 混合液の粘度経時変化  
Table 2 - 19. Viscosity of acidification precipitate<sup>a)</sup>-phenol resin (PF 1510) mixture.  
(Poise at 25℃)

混 合 比 <sup>b)</sup> Mixing ratio	経 過 日 数 (日) Days after mixing			
	0	5	15	30
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

- a), b) 第2 - 18表と同じ  
See Table 2 - 18

## 2.6 酸性化条件の検討

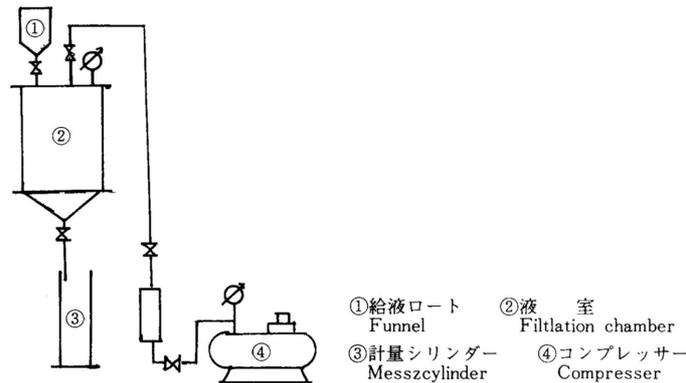
前述したように、熱水抽出物からフェノール性成分を酸性沈殿物として分離する方法の利点の1つは、濃縮をエネルギー消費量の少ないろ過操作によって行うことにある。本項においては、熱水抽出液とホルムアルデヒドの反応液からろ過が容易で且つ品質的にも良好な酸

性沈殿物を得るための酸性化条件について検討した。

2.6.1 試験方法

2.1項の方法で調製した熱水抽出液にホルムアルデヒドを加え2.3.1項と同様にして反応後、10%濃度の塩酸を添加して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, これを供試液としてろ過試験を行った。なお, ホルムアルデヒドと熱水抽出液の反応条件は, 前項までの試験結果から, ホルムアルデヒド添加率0.5mol, NaOH添加率30%, 反応温度90, 反応時間60分と一定にした。

ろ過試験は, 第2-13図に示す加減圧ろ過装置(宮本理研工業K.K.製)を用いて行った。すなわち, 供試液1kgをろ過面積91.6cm<sup>2</sup>の液室に入れ, コンプレッサーによって所定の圧力を加え, 流出するろ液量を計量シリンダーによって経時的に測定した。なお, 本試験では, ろ材として東洋ろ紙No.6を用い, 操作圧4kg/cm<sup>2</sup>の定圧ろ過とし, ろ過温度は20とした。



第2-13図 加減圧ろ過試験装置  
Fig. 2-13. Experimental apparatus of pressure filtration.

以上のようにして求めたろ液量 (V) と時間 (θ) の関係ならびにろ液の比重, 粘度, スラリー濃度, 乾燥ケーキの比重等の実測値を用い, Ruthのろ過方程式 (式2-1)<sup>87)</sup> によってケーキの比抵抗 (α<sub>c</sub>) を求め, ろ過の難易を判定する指標とした。

$$\frac{\theta}{V} = \frac{V}{K} + \frac{2 V_0}{K} \dots\dots\dots (2-1)$$

ただし

$$K = \frac{2 g_c \Delta P A^2}{\mu \alpha_c} \dots\dots\dots (2-2)$$

- K, V<sub>0</sub>: ろ過定数, P: 操作圧力 (kg/m<sup>2</sup>)
- A: ろ過面積 (m<sup>2</sup>), μ: ろ液の粘度 (kg/m・sec)
- α<sub>c</sub>: 比抵抗 (m/kg), g<sub>c</sub>: 重力換算係数 (kg・m/kg・sec)
- C: 単位ろ液量当りの乾燥ケーキ質量 (kg/m<sup>3</sup>)

また, ろ過試験と同様にして得たスラリーから沈殿物を遠心分離し, 凍結乾燥後, 固形分に対し10%のNaOHを加えて30%濃度の水溶液とし, E型回転粘度(東京計器k.k.製)を用

い粘度を測定，酸性化条件が沈殿物の粘性に及ぼす影響についても調べた。

### 2.6.2 結果および考察

ろ過試験結果の一例として第2 - 20表および第2 - 21表に25 , 60 , 90 の各温度でpH 2.5に調整し，10分間加温して得た供試液のろ過時間とろ液量の測定値ならびに供試液の物性値を示す。

第2 - 14図は，第2 - 20表の測定値から  $V/\theta$ を算出し $V$ に対してプロットした結果である。図から明らかなように $V$ と  $V/\theta$ の間には良い直線関係が得られた。このことは，Ruth の恒圧ろ過方程式が適用できることを示し，各直線の勾配からそれぞれのろ過定数 $K$ が求められる。このようにして求めた $K$ と第2 - 21表に示す物性値から式(2 - 2)によってケーキの比抵抗( )が算出される。なお，ろ過の初期段階では，定圧条件が満足されていないこと，またろ材の流動抵抗がケーキの抵抗に対して無視できないことから<sup>87)</sup>，第2 - 20表の測

第2 - 20表 ろ液量とろ過時間の測定結果

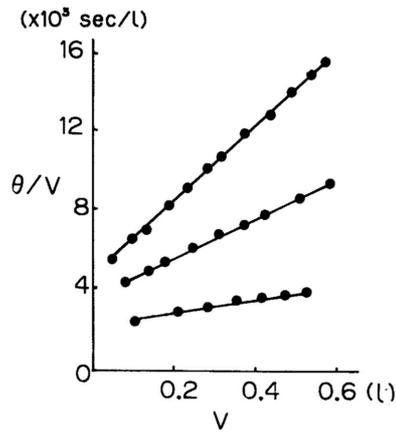
Table 2 - 20. Relation between filtration time and filtrate volume in constant pressure filtration.

25 °C		60 °C		90 °C	
$\theta$ (sec)	V (ml)	$\theta$ (sec)	V (ml)	$\theta$ (sec)	V (ml)
0	0	0	0	0	0
300	52	390	87	300	119
640	96	670	135	660	227
900	125	1010	185	900	289
1600	190	1500	207	1200	359
2100	230	2140	317	1500	423
2920	287	2780	378	1800	480
3470	320	3360	429	2100	535
4540	379	4500	518	2490	601
5700	436	5740	603		
6940	491	7160	691		
8120	540				
9280	586				

第2 - 21表 スラリーの物性

Table 2 - 21. Physical properties of slurry

pH調整温度 pH adjustment temp.	25 °C	60 °C	90 °C
スラリー濃度 Fraction solids in slurry (%)	0.968	0.948	0.899
ろ液の比重 Density of filtrate (g/cm <sup>3</sup> )	1.005	1.006	1.0
ろ液の粘度 Viscosity of filtrate (c.p)	1.029	1.040	1.019

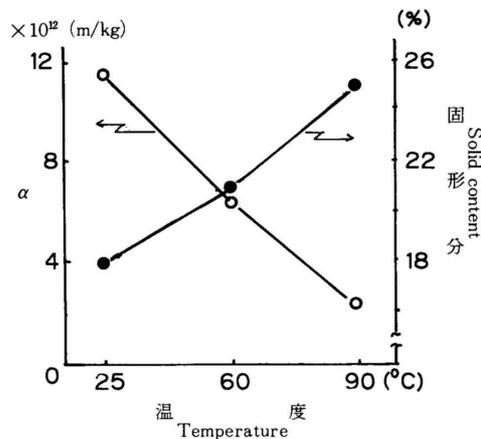


第2-14図  
Fig. 2-14.  $V - \theta/V$

定結果は、ろ過開始5分経過後を0点として補正した値を示した。以下の実験においても同様に比抵抗を求めた。

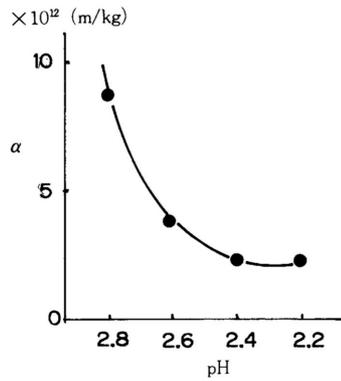
第2-15図は、pH調整温度とケーキの比抵抗ならびに得られたケーキの固形分濃度を示した。図から明らかなように、pH調整温度が高い程、比抵抗が低下し、また固形分濃度の高いケーキが得られており、pH調整時に加温処理することによってろ過性の良好な沈殿物の得られることが認められる。一定量のケーキが形成されるに要する時間は比抵抗に比例するとされており<sup>87)</sup>、pH調整温度が90 の場合には、25 の約1/6の時間でろ過されることになる。

第2-16図は、pHがケーキの比抵抗に及ぼす影響について検討した結果である。供試液は、90 で60分ホルムアルデヒドと反応後、直ちにpHが3.0~2.2 (20 に冷却した時の値)と



第2-15図 pH調整温度とケーキの比抵抗および固形分濃度の関係

Fig. 2-15. pH adjustment temperature dependence on specific resistance ( $\alpha$ ) and solids content of cake. (pH2.5, Heating time 10min)



第2-16図 pHとケーキ比抵抗(α)の関係

Fig. 2-16. pH dependence on specific resistance (α) of cake. (Heating temp. 90°C, tim 10min)

なるように10%の塩酸を加え、10分間90 に保った後、冷却したものである。図から明らか  
なように、pHが2.6以上では比抵抗が急激に高くなる傾向が認められ、pH3.0の場合には  
過が不可能であった。したがって、熱水抽出液とホルムアルデヒドの反応液から過が容易  
な沈殿物を得るためにはpHを2.6以下に調整することが必要と判断される。

第2-22表は、pH2.5、pH調整温度25、90、加温時間10分、40分の各条件で得た酸性  
沈殿物を再溶解し(固形分に対し10%のNaOHを添加)、粘度を測定した結果である。表か  
ら明らかなように、酸性沈殿物の粘度は、pH調整温度が高く、加温時間が長くなると著し  
く高くなっている。したがって、加温時間はできるだけ短くすることが必要である。

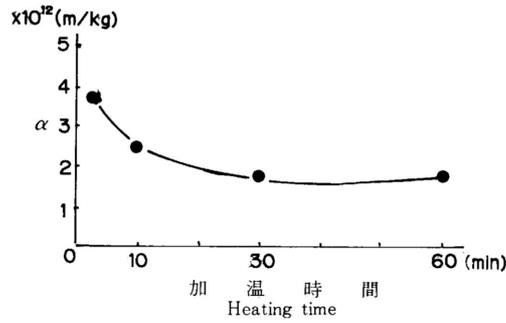
そこで、適正な加温時間を知る目的で、pHを2.5に調整後、3~60分間90 加温したスラ  
リーのろ過試験を行った。その結果は、第2-17図に示す通り、加温時間30分まではケー  
クの比抵抗が低下する傾向を示した。しかし、その変化量は少なく、pHやpH調整温度ほど  
大きな影響は認められず、90 でpHを調整した場合には、3分程度の短時間でも十分ろ過  
性の良い沈殿物が得られるものと考えられる。

以上の結果、熱水抽出液とホルムアルデヒドの反応液から工業的に加圧ろ過によって酸性  
沈殿物を得るための適正な酸性化条件は、pH2.5、pH調整温度90、加温時間は10分以内  
である。

第2-22表 酸性沈殿物の粘度と酸性化条件

Table 2-22. Influence of acidification conditions on viscosity of acidification precipitate solution.

酸性化条件 Acidification condition			固形分 Solid content (%)	粘 度 Viscosity (poise at 25°C)
Temp. (°C)	Time. (min)	pH		
25		2.5	31.3	5.9
90	10	2.5	31.8	10.0
90	40	2.5	31.9	120.0



第2-17図 加温時間とケーキ比抵抗の関係  
 Fig. 2-17. Heating time dependence on specific resistance ( $\alpha$ ) of cake (pH2.5, pH adjustment temp. 90°C)

## 2.7 補強剤としてのフェノール樹脂の合成条件の検討

前項までの試験の結果、熱水抽出液とホルムアルデヒドの反応液から調製した酸性沈殿物は、熱水抽出液をそのまま濃縮した場合と比べ、接着剤として利用する際の欠点はかなり改善されたとはいえ、十分な接着力が得られない、溶解後の粘度変化が大きい、水溶液とした場合の濃度も30%程度が限界である。などの理由から、酸性沈殿物単独では接着剤としての使用が不可能であり、耐水性の高い接着剤を得るためには、補強剤としてフェノール樹脂を混合することが必要であることが認められた。そこで、本項では、混用するフェノール樹脂の適正な合成条件、混合割合などについて検討した。

### 2.7.1 試験方法

酸性沈殿物の調製；後述する500 l 容量の回分式抽出缶（第3-1図）を用いてカマラツ樹

第2-23表 供試フェノール樹脂の合成条件および物性  
 Table 2-23. Preparation conditions and properties of phenol resin used as crosslinking agent.

フェノール樹脂 Phenol resin No.	配合比 (mol) Molar ratio Phenol : HCHO : NaOH	反応温度 — 時間 Reaction temperature and time	不揮発分 Non-volatile (%)	pH	粘度 Viscosity (poise)
PF 1 0 0 2	1 : 1.0 : 0.30	50°C-2hr, 70°C-5hr	46.8	10.3	0.23
PF 1 2 0 2	1 : 1.2 : 0.30	50°C-2hr, 70°C-5hr	46.9	10.3	0.22
PF 1 2 0 5	1 : 1.2 : 0.30	50°C-2hr, 70°C-4hr, 80°C-3hr	49.2	10.5	0.50
PF 1 2 1 0	1 : 1.2 : 0.35	50°C-2hr, 70°C-4hr, 80°C-4.5hr	50.0	10.7	0.98
PF 1 5 0 2	1 : 1.5 : 0.30	50°C-2hr, 70°C-4hr	47.5	10.3	0.25
PF 1 6 0 2	1 : 1.6 : 0.30	50°C-2hr, 70°C-4hr	48.1	10.3	0.25
PF 1 6 0 5	1 : 1.6 : 0.35	50°C-2hr, 70°C-4hr, 80°C-1.5hr	48.9	10.4	0.49
PF 1 6 0 6	1 : 1.6 : 0.35	50°C-2hr, 70°C-4hr, 80°C-2.0hr	49.4	10.4	0.63
PF 1 6 1 0	1 : 1.6 : 0.35	50°C-2hr, 70°C-4hr, 80°C-2.5hr	48.8	10.6	0.97
PF 2 0 0 2	1 : 2.0 : 0.30	50°C-4hr, 70°C-3hr	48.7	10.1	0.23
PF 2 0 0 5	1 : 2.0 : 0.35	50°C-2hr, 70°C-4hr, 80°C-0.7hr	49.3	10.2	0.54
PF 2 0 0 6	1 : 2.0 : 0.35	50°C-2hr, 70°C-4hr, 80°C-1.0hr	49.0	10.3	0.62
PF 2 0 1 0	1 : 2.0 : 0.35	50°C-2hr, 70°C-4hr, 80°C-1.2hr	49.8	10.4	1.04
PF 2 5 0 2	1 : 2.5 : 0.30	50°C-2hr, 70°C-2.5hr	48.0	10.0	0.24

皮45kg（乾物として）を2.1項と同様にして処理し熱水抽出液を調製，これを100 l 容量のステンレス製反応釜を用いて，反応温度90℃，時間60分，NaOH添加率30%，ホルムアルデヒド添加率0.5molの条件で反応後，直ちにpH2.5に調整，10分間90℃に保った後，冷却し一夜放置後沈殿物を試験用小型フィルタープレス（則武製作所製，一ろ過面積223.57cm<sup>2</sup>）によってろ別した。なお，ろ布にはポリプロピレン PS - 401（泉K.K.製，綾織）を用いた。得られた酸性沈殿物の固形分濃度は31.8%，灰分4.9%（対固形分），再溶解（固形分に村し10%のNaOH添加）後の粘度は10.0poiseであった。

このようにして得た酸性沈殿物は凍結保存し，必要量を解凍して試験に供した。

フェノール樹脂の合成：所定量のフェノールとNaOHを混合し溶解した後，所定量の37%ホルマリンを加え，50～80℃の範囲で反応，合成モル比（F/P）や粘度（縮合度）の異なるフェノール樹脂を合成した。供試したフェノール樹脂の合成条件および粘度，不揮発分等を第2-23表に示す。

接着力試験；上記酸性沈殿物にNaOHを加え（対固形分10%）溶解後，これにフェノール樹脂を固形分比で7：3～5：5の割合で混合し，40%濃度まで減圧濃縮して合板による接着力試験および粘度の測定に供した。合板の製造条件は2.5.1項と同様にした。但し，ここでは熱圧温度を120～140℃の範囲で変えた。

### 2.7.2 結果および考察

合成モル比（F/P）が1.2，1.6，2.0で，それぞれ縮合度を変えて粘度が約0.2，0.5，1.0

第2-24表 酸性沈殿物<sup>a)</sup>-フェノール樹脂混合液の合板接着力試験  
Table 2-24. Plywood test results with acidification precipitate<sup>a)</sup>-phenol resin mixture.

混合液 Mixture No.	フェノール樹脂 <sup>b)</sup> Phenol resin No.	混合比 <sup>c)</sup> Mixing ratio	混合液 固形分 Solid content of mixture (%)	引張りせん断強さ (kgf/cm <sup>2</sup> ) Tensile shear strength			
				常能試験 Dry test		72時間煮沸試験 72 hr boiling test	
				Max.~Ave.~Min.	W.F (%)	Max.~Ave.~Min.	W.F (%)
1	PF 1202	6 : 4	40.2	13.6~11.3~9.0	(9)	12.4~6.0~0	(8)
2	PF 1602	6 : 4	41.0	15.6~12.9~10.8	(62)	13.6~10.6~3.8	(35)
3	PF 2002	6 : 4	40.7	18.2~14.0~10.8	(64)	18.5~13.2~8.0	(44)
4	PF 1205	6 : 4	40.9	15.0~12.0~9.1	(51)	12.8~7.2~0	(21)
5	PF 1605	6 : 4	39.6	16.2~13.8~10.8	(73)	19.3~13.6~6.2	(49)
6	PF 2005	6 : 4	39.8	16.6~13.8~12.0	(72)	17.3~14.2~10.0	(60)
7	PF 1210	6 : 4	40.0	13.5~12.0~9.8	(59)	12.9~7.4~6.1	(19)
8	PF 1610	6 : 4	40.9	17.5~13.7~10.2	(73)	16.2~11.5~4.3	(56)
9	PF 2010	6 : 4	40.3	17.9~14.6~11.6	(77)	17.6~12.5~8.5	(62)

a) 調製条件：メチロール化，HCHO 0.5 mol, NaOH 30%，90℃，60 min.  
Preparation Methylation,  
conditions. 酸性化，pH 2.5, 90℃，10 min  
Acidification,

b) フェノール樹脂の合成条件は第2-23表参照  
For preparation conditions of phenol resin referred to Table 2-23.

c) 酸性沈殿物：フェノール樹脂（固形分比）  
Total solids of the precipitate : Non-volatile of phenol resin.

poise となるように合成したフェノール樹脂と酸性沈殿物の混合液を用いて作製した合板の接着力試験結果を第2-24表に示す。なお、混合割合は固形分比で酸性沈殿物：フェノール樹脂=6：4、合板の熱圧条件は130℃、4分（1分/mm）である。

合成モル比（F/P）が同じで粘度の異なるフェノール樹脂を混合した場合、即ち、No.1, 4, 7（F/P=1.2）、No.2, 5, 8（F/P=1.6）、No.3, 6, 9（F/P=2.0）の合板接着強さを比較すると、常態試験、72時間連続煮沸試験ともに明確な差は認められず、本試験範囲内では、フェノール樹脂の縮合度が酸性沈殿物と混合した場合の接着性能に及ぼす影響は少ないといえる。しかし、合成モル比の影響は明らかに認められ、モル比（F/P）が高いフェノール樹脂を混合した場合程、高い接着力が得られた。特にこの傾向は、72時間連続煮沸試験において顕著である。

一方、第2-24表で用いた混合液の粘度は、第2-25表に示すとおり、粘度の低い低縮合度のフェノール樹脂を混合した場合（No.1, 2, 3）は、初期粘度も、1.0~1.4poiseと低く、経時変化も少ない。しかし、縮合反応を進め粘度を高くしたフェノール樹脂を混合した場合（No.4~9）には、初期粘度も高くなり、経時変化も大きくなる。この傾向は、合成モル比（F/P）が高い程顕著である。

第2-25表 酸性沈殿物<sup>a)</sup>-フェノール樹脂（6：4）混合液の粘度経時変化  
Table 2-25. Variation of viscosity of acidification precipitate<sup>a)</sup>-phenol resin（6：4）mixture.  
(Poise at 25℃)

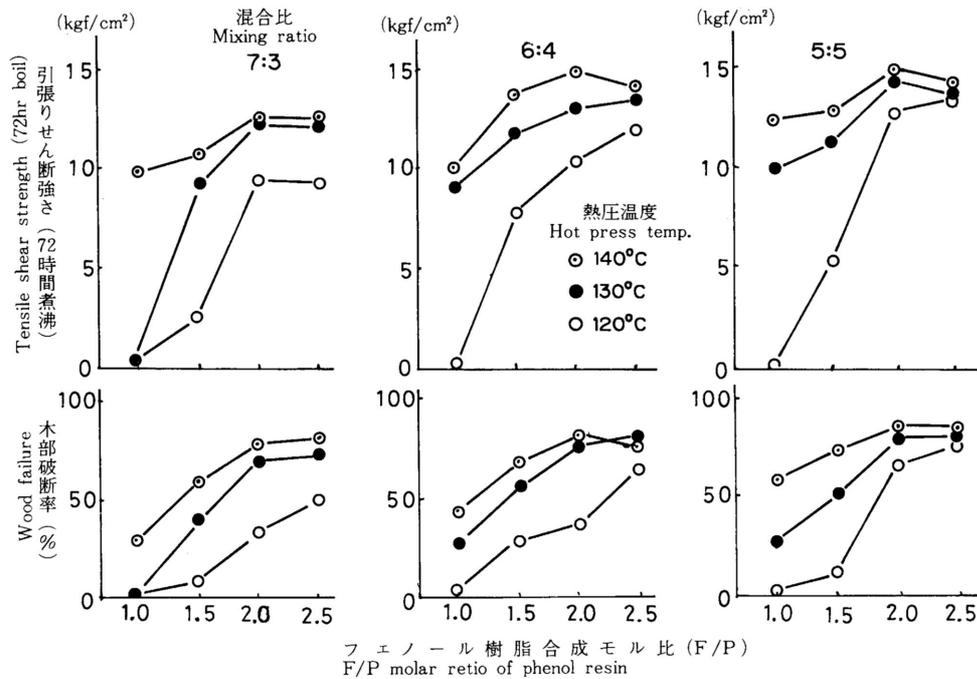
混合液 <sup>b)</sup> Mixture No.	経過日数（日） Days after mixing				
	0	5	10	20	30
1	1.05	1.16	1.46	1.98	2.92
2	1.20	1.49	2.02	2.95	6.02
3	1.37	1.69	2.33	4.00	10.70
4	3.87	5.09	7.66	10.41	15.50
5	2.87	3.87	6.62	10.62	22.70
6	2.59	3.87	6.56	15.41	53.80
7	3.88	6.08	7.28	13.20	20.90
8	5.43	9.84	15.51	45.00	131.00
9	9.11	25.80	44.90	390.00	—

a) 第2-24表参照  
See Table 2-24

b) 混合液 No. は第2-24表と同じ  
Mixture number is the same as that in Table 2-24.

これらの結果、特に作業性や保存性の面から、粘度の低い低縮合度のフェノール樹脂を補強剤として用いることが望ましいと判断される。そこで、低縮合度のフェノール樹脂について、更に詳細に合成モル比や混合比が接着性能や粘性に及ぼす影響について検討した。

第2-18図は、合成モル比（F/P）が1.0~2.5の範囲で、粘度が約0.2poiseとなるように合成したフェノール樹脂（PF1002, PF1502, PF2002, PF2502）を用い、混合比を変えて接着剤を調製、熱圧温度120℃、130℃、140℃、4分の条件で作製した合板の72時間連続煮沸試験結果を示す。



第2-18図 酸性沈殿物-フェノール樹脂混合液の接着性能に及ぼすフェノール樹脂合成モル比の影響  
 Fig. 2-18. Effect of mole ratio of phenol resin on the gluability of acidification precipitate-phenol resin mixture.

図から明らかなように、酸性沈殿物と混合するフェノール樹脂の合成モル比が合板の接着性能に及ぼす影響は、熱圧温度が低い程明瞭に現われ、モル比(F/P)が1.0~2.0の範囲では、高モル比になる程接着性能が向上し、2.0以上では一定となる傾向を示した。

酸性沈殿物とフェノール樹脂の混合比については、7:3~5:5の範囲でフェノール樹脂の混合割合が少なくなると若干接着性能の低下する傾向が認められるが、合成モル比(F/P)が1.5以上のフェノール樹脂を補強剤とし、熱圧温度が130以上で、またモル比(F/P)が2.0以上の場合には熱圧温度120で、いずれもJAS特類合板の規準値(72時間連続煮沸試験で単板樹種がラワンの場合、接着力7kgf/cm<sup>2</sup>以上)に適合する。

ここで用いた混合液の粘度は、第2-26表に示すとおり、フェノール樹脂の混合割合が少なくなる程、また、フェノール樹脂の合成モル比(F/P)が高くなる程、初期粘度は高くなり、経時変化も大きくなった。

JIS K 6802において加熱接着用(2種)フェノール樹脂木材接着剤の粘度は、参考値として1~10poise(25)の範囲であること、また、保存性は、60におけるゲル化時間が15時間(20以下の冷暗所に密閉保存しほぼ1ヶ月に相当)以上であることとされている。

第2-26表によれば、高い接着力の得られた合成モル比(F/P)が2.0のPF 2002を混合した場合、混合比が5:5~6:4の範囲では、初期粘度が1poise前後であり、また25で30日経過後も6~11poiseであり、作業性が良く、保存性も比較的良好な接着剤を与える。フェノール樹脂の混合比が少ない7:3の場合には、合成モル比(F/P)が1.5のPF 1502を混合した場合、初期粘度は5poiseであるが、PF 2002では10poise前後となり、いずれも経時変化が大きく、長期間の保存は不可能である。合成モル比(F/P)が2.5のPF 2502の場合、

第2-26表 酸性沈殿物<sup>a)</sup>-フェノール樹脂混合液の粘度経時変化Table 2-26. Variation of viscosity of acidification precipitate<sup>a)</sup>-phenol resin mixture.

(Poise at 25°C)

フェノール樹脂 <sup>b)</sup> Phenol resin No.	混合比 <sup>c)</sup> Mixing ratio	混合液 固形分 Solid content of mixture (%)	経過日数(日) Days after mixing				
			0	5	10	23	30
PF 1002	7 : 3	41.6	5.10	6.11	6.59	14.08	16.90
	6 : 4	40.5	1.26	1.44	1.52	1.89	3.30
	5 : 5	40.0	0.75	0.65	0.82	1.24	1.36
PF 1502	7 : 3	41.2	4.56	6.64	8.24	18.94	32.77
	6 : 4	40.5	1.86	2.47	3.26	4.68	4.97
	5 : 5	39.7	0.98	0.98	1.13	2.01	2.78
PF 2002	7 : 3	40.8	11.50	19.05	48.28	—	—
	6 : 4	40.7	1.37	1.69	2.33	5.90	10.70
	5 : 5	38.8	0.81	0.92	1.39	3.26	6.23
PF 2502	7 : 3	38.3	10.21	10.21	64.72	—	—
	6 : 4	41.7	5.88	12.26	18.69	161.20	—
	5 : 5	38.2	3.37	11.25	38.91	—	—

a), b), c) 第2-24表参照  
See Table 2-24.

混合比7 : 3~5 : 5の範囲で初期粘度は3~10poiseであるが、経時変化は最も大きく、25で10~20日後にゲル化した。

以上の結果、酸性沈殿物と混合するフェノール樹脂は、モル比(F/P)が2.0で粘度が0.2~0.5poise(不揮発分48~50%)となるように合成したものが最も適当と判断される。これを3~5割混合することによって耐水性に優れた接着剤が得られる。しかし、フェノール樹脂の混合比が少ない場合、粘度が高くなり、作業性、保存性が悪化する。この場合、接着性能はやや低下するが、合成モル比(F/P)が1.5~1.6のフェノール樹脂を用いれば作業性、保存性は改善される。

### 3. まとめ

本章においては、カラマツ樹皮タンニン系を木材用の耐水性接着剤として利用することを目的として、まず、熱水およびメタノール抽出物について接着剤組成物としての適性について検討した。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) 通常、水溶性の木材用熱硬化性樹脂接着剤は、樹脂分濃度が40%以上で使用される。しかし、熱水抽出物の水溶液は、固形分濃度が20%以上で急激に粘度が上昇し、40%濃度の水溶液の調製が不可能であった。この原因は、熱水抽出物中に含まれるメタノールに不溶性成分および高分子のフェノール性成分によるものと推定された。
- (2) メタノール抽出物は、水溶液の粘度が低く、40~50%濃度の水溶液の調製が可能である。しかし、高濃度の水溶液の場合、わずかなホルムアルデヒドの存在で、常温でもゲル化し、ホルムアルデヒド系樹脂の合成はむろんのことホルムアルデヒドを添加して接着剤として使用することも不可能であった。このようなホルムアルデヒドに対する挙動

は、熱水抽出物の場合にも同様に認められた。

- (3) 各抽出物は、遊離ホルムアルデヒドの少ない(0.3%以下)フェノール樹脂と混合することによって接着剤として使用することができる。しかし、フェノール樹脂に対する抽出物の混合割合が20%以上になるとフェノール樹脂単独の場合よりも接着性能が低下した。この傾向はメタノール抽出物において顕著であった。
- (4) 以上の結果を基に、カラマツ樹皮から得られる熱水抽出物の接着剤組成物としての欠点を改善する方法として次の方法を開発した。すなわち、熱水抽出物とホルムアルデヒドを低濃度下(固形分濃度10%以下)でNaOHを触媒として反応した後、この反応液からフェノール性成分を酸性沈殿物として分離、精製する方法である。この方法で得られた酸性沈殿物は、フィルタプレスによって固形分濃度30%まで濃縮され、また、補強剤として適正な条件で合成したフェノール樹脂を30%以上混合することによってJAS特類合板に十分合格する耐水性能を有し、作業性、保存性も良好な接着剤の調製が可能であることを認めた。

本法による抽出から接着剤に至る一連の工程の最適条件は以下のとおりである。

抽出条件：80℃，3時間，液比1：10

メチロール化条件：HCHO添加率，0.5mol(対ポリフェノール100g)，NaOH添加率30%(対ポリフェノール)，反応温度90℃，時間60分

酸性化条件：pH2.5，pH調整温度90℃，加温時間10分以内

酸性沈殿物の再溶解：固形分に対し10%のNaOH添加

補強剤の合成条件：合成モル比(フェノール：HCHO：NaOH) = 1：2：0.3，粘度0.2~0.5poise(ただし，不揮発分48~50%の場合)

### 第3章 アルカリ抽出物を原料とした接着剤の製造

第1章で述べたように、カラマツ樹皮には比較的多量のフェノール性抽出成分が含まれるが、その含有量は熱水可溶ポリフェノールが10%、アルカリ可溶ポリフェノールは30%であり、工業化を考えた場合、量的にみてアルカリ可溶のフェノール性成分を対象とした方が可能性が高いものと考えられる。そこで、本章においては、カラマツ樹皮からアルカリ可溶のフェノール性成分を抽出し、これを耐水性の木材用接着剤として利用する方法について検討した。樹皮からアルカリ可溶のフェノール性成分を抽出する溶剤として、水酸化アンモニウム、炭酸ソーダー、亜硫酸ソーダー、水酸化ナトリウムなどが試みられている。<sup>38-48,50-53)</sup> 本試験においては抽出物とホルムアルデヒドとの反応の際に触媒として有効と考えられる水酸化ナトリウムを用いることとした。

#### 1. 抽出条件の検討

本節においては、適正な抽出条件を選定する基礎資料を得るため、NaOH添加量、抽出温度、抽出時間、原料樹皮の粒度などの抽出条件と抽出量との関係について検討した。

##### 1.1 試験方法

###### 1.1.1 供試樹皮

供試樹皮は、第3-1表に示す産地などの異なるカラマツ原木3本より採取した。

第3-1表 供試カラマツ樹皮  
Table 3-1. Analysis of larch bark used in experiment.

樹皮 NO. Sample bark	1	2	3
原木産地 Habitat	愛別町 Aibetsu	美瑛町 Biei	士別市 Shibetsu
樹令 Tree age	10~15	25~26	27
熱水抽出物 Hot water extracts	18.3	21.7	27.0
熱水可溶ポリフェノール Hot water soluble polyphenols	10.9	16.8	18.2
1% NaOH 抽出物 1% NaOH extracts	50.6	50.4	58.5
1% NaOH 可溶ポリフェノール 1% NaOH soluble polyphenols	28.6	33.2	33.3

a) 絶乾樹皮に対する% Based on dry weight of bark.

樹皮No. 1は製材工場でリングバーカーによって皮されたものであり、他は手はぎによって原木より採取した。なお、第3-1表には、第1章2.1.1項と同様にして定量した供試樹皮の分析値を示す。

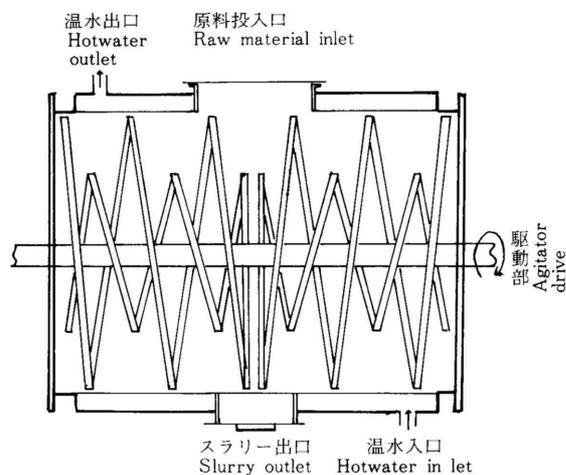
採取した樹皮は風乾後，樹皮No. 1については，第3 - 2表に示す粒度分布の異なる3種類の粉碎物を調製した。即ち，リングバーカーではく皮したままの未粉碎物（粒度大），これをハンマーミルで粗砕したもの（粒度中），更にカッターミルで粉碎したもの（粒度小）である。なお，樹皮No. 2, No. 3については4~0.35mm（粒度小）の粉碎物を調製し抽出試験に供した。

第3 - 2表 供試樹皮の粒度分布  
Table 3 - 2. Particle size distribution of bark used in experiment.

粒子径 Particle size (mm)	粒度大 Large-sized	粒度中 Medium-sized	粒度小 Small-sized
40~20	29	—	—
20~10	44	—	—
10~4	27	60	—
4~2	—	27	44
2~0.7	—	13	45
0.7~0.35	—	—	11

### 1.1.2 抽出方法

抽出には第3 - 1図に示す回分式抽出缶（SUS304製，有効内容積500 l）を用いた。まず，450kgの水（樹皮の水分を含む）に所定量のNaOH（絶乾樹皮に対し重量比で2.5~20%）を溶解し，所定温度（25~80）まで加温した後，乾物として45kgの樹皮を投入し，リボン型ミキサーで攪拌しながら所定時間処理，冷却した後バスケット型遠心分離機（国産遠心K.K.製，H - 130 型）を用いて残さと抽出液を分離した。なお，予備試験によってミキサー回転数および液比と抽出量との関係について調べた結果，回転数10~40r.p.m，液比1:5~1:20



第3 - 1図 抽出缶の概略図

Fig. 3 - 1. Schematic diagram of extraction tank.

の範囲でほとんど抽出量に差が認められなかったので、ミキサー回転数20r.p.m, 液比1:10と一定にした。

### 1.1.3 抽出液の分析

前項1.1.2項のようにして得た抽出液の一部を取り、東洋ろ紙No. 2でろ過した後以下の分析に供した。

固形分濃度；抽出液10gを105 オープンで16時間乾燥して求めた。

NaOH濃度；蛍光光度計（英弘精機産業K.K. 製，FLD型）を用いてNa濃度を定量し算出した。

ポリフェノール濃度；抽出液10gを純水で50mlに希釈，第1章2.1.1項と同様にしてStiasny 反応によって求められた。

また，上記分析値から抽出物濃度，抽出率，ポリフェノール純度，収率などを次のように算出した。

抽出物濃度；固形分濃度と NaOH濃度の差より求めた。

抽出率；抽出に用いた水， NaOH重量および抽出物濃度から次式によって抽出量を算出し，抽出に用いた樹皮の絶乾重量に対する%で示した。

$$\frac{x}{\text{水} + \text{NaOH} + x} \times 100 = \text{抽出物濃度 (\%)}$$

ここで， $x$  = 抽出物量 (kg)

$$\frac{y}{\text{水} + \text{NaOH} + x} \times 100 = \text{ポリフェノール濃度 (\%)}$$

ここで， $y$  = ポリフェノール抽出量 (kg)

ポリフェノール純度；抽出物中に占めるポリフェノールの割合 (%) を純度とした。

ポリフェノール収率；第1章2.1.1項の方法で分析した供試樹皮の1%NaOH可溶ポリフェノール量（第3 - 1表）に対する本試験の抽出条件で得られたポリフェノール量の割合 (%) を収率とした。

第1章2節で述べたように原料樹皮の抽出成分量にはバラツキがあるので，ある抽出条件で得られる抽出量は，抽出条件だけではなく原料の抽出成分含有量によっても変わる。そこで，本試験においては，抽出率と収率の両者によって抽出条件を評価した。また，マスバランスを算出する際には平均的な収率を指標とした方が都合が良いものと考えられる。

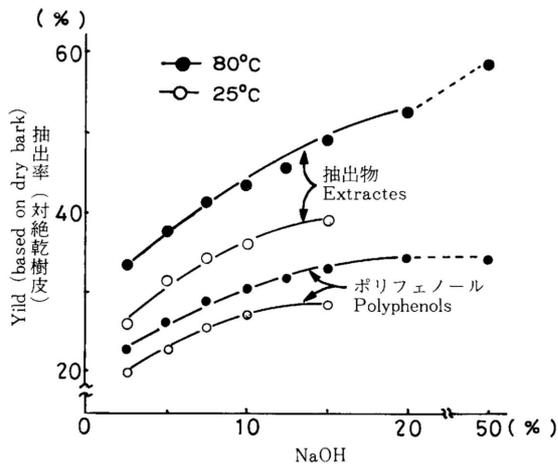
## 1.2 結果および考察

### 1.2.1 NaOH添加率と抽出量

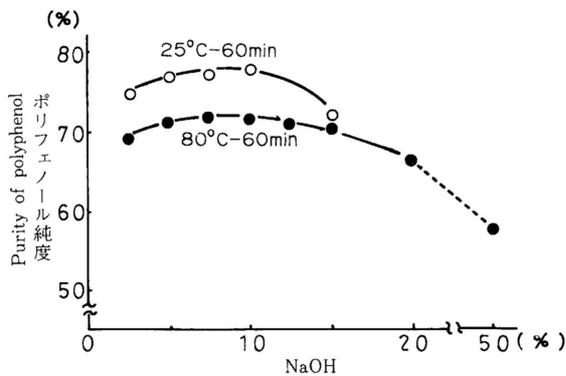
抽出温度25 および80 におけるNaOH添加率と抽出率との関係を第3 - 2図に示す。抽出時間はいずれも1時間，液比1:10，用いた原料は第3 - 1表に示すNo. 3，粒度は4 ~ 0.35mmである。また，図のNaOH添加率50%の点は第3 - 1表に示した供試樹皮の分析値である。

図から明らかなように，抽出物量はNaOH添加率が高くなるに従って増加する傾向を示す。一方，ポリフェノールの抽出率は，NaOH添加率10 ~ 15%でほぼ平衡に達し，80 で処理した場合のポリフェノール収率は，NaOH添加率10%で94%，NaOH添加率15%では100%である。

第3 - 2図の結果からポリフェノール純度を算出し，NaOH添加率に対しプロットして第3 - 3図に示す。ポリフェノールの純度は，抽出温度25 ，80 いずれの場合にもNaOH添加率5 ~ 10%の範囲で最大値（25 の場合78%，80 の場合71%）を示し，それ以上の添加



第3-2図 NaOH添加率と抽出率の関係  
 Fig. 3-2. Relation between extractes yield and added amounts of NaOH.



第3-3図 NaOH添加率とポリフェノール純度の関係  
 Fig. 3-3. Relation between purity of polyphenol and added amount of NaOH.

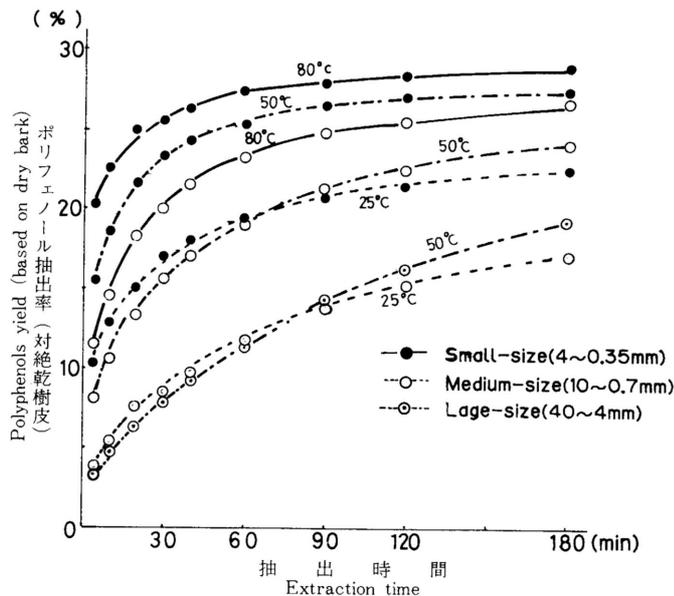
率では低下する傾向が認められた。

Pizziの報告<sup>28)</sup>によれば、市販のワットル樹皮やケブラコ抽出物のタンニン含有量は70~80%、また、パイン樹皮抽出物では50~60%であり、糖やガム質で構成される非タンニン分の存在は接着性能を低下させるので、十分な接着力を得るためにはフェノール樹脂や尿素樹脂などの合成樹脂接着剤を非タンニン分が20%以下になるように添加することが必要であると述べている。したがって接着剤として利用するための抽出物を得る条件としては、有効成分の収量が多いことと同時にその純度ができるだけ高い抽出物の得られることが望ましく第3-2図、第3-3図の結果から適正なNaOH添加率は10%と判断される。

#### 1.2.2 抽出温度、抽出時間および原料の粒度と抽出量

樹皮No. 1から調製した粒度分布の異なる3種類の試料(第3-2表)を用い、NaOH添加率10%、液比1:10とし、25、50、80の各抽出温度で測定したポリフェノール抽出率と抽出時間の関係を第3-4図に示す。

粒度の最も粗い試料(40~4mm)は、リングバーカーではく皮したままの末粉碎物である。



第3-4図 抽出時間、温度、樹皮の粒度とポリフェノール抽出率の関係 (NaOH添加率 10%)

Fig. 3-4. Effect of extraction temperature and time and grain size of bark on polyphenols yield. (Added NaOH, 10%)

この試料の場合、粉碎工程を省略できる利点がある。しかし、抽出速度は遅く、50 の処理で粒度中 (10mm~0.7mm) の25 処理とほぼ同じ抽出速度を示す。一方、粒度小 (4mm~0.35mm) の場合、50 の処理でも粒度中の80 処理よりも抽出速度が早く、80 , 60分でポリフェノールの収率は96%に達しており、工業的な原料としては、この程度 (4mm以下) に粉碎したもので十分と考えられる。

第3-3表は、4mm以下に粉碎した樹皮No. 1, No. 2, No. 3をNaOH添加率10%, 液比 1:10, 25 , 50 , 80 で60分処理した場合の抽出試験結果である。

カラマツ樹皮の熱水可溶分やアルカリ可溶分の履歴によるバラツキについては第1章において述べたが、本試験に供したNo. 1は、熱水可溶分, 1%NaOH可溶分ともに平均的な含有量の樹皮である。また, No. 2, No. 3は熱水可溶分が比較的多い樹皮である。これらの原料について処理温度別に抽出量を比較してみると、第3-3表に示すとおり、抽出温度が低い25 の場合、ポリフェノールの収率は68~82 (抽出率19.4~27.1%) であり、熱水可溶分の多い樹皮程収率が高く、原料によるバラツキが大きい。抽出温度が高くなると原料間での収率の差は小さくなり、80 処理では、原料のアルカリ可溶ポリフェノールの94~96%が抽出される。抽出温度によって抽出物の質的な違いも考えられるので品質面からの検討が必要であるが、量的な面から考察すると上記試験結果から80 が適正な抽出温度と考えられる。

## 2. 水酸化ナトリウム抽出液の濃縮方法の検討

これまでにも述べたように、カラマツ樹皮に含まれるタンニンやフェノール酸などのフェノール性分を抽出して接着剤として利用するためには、これらの成分を抽出した後、できるだけ低コストで且つ品質的にも良好な抽出物が得られる方法で濃縮することが必要である。本節においては、水酸化ナトリウム抽出液の濃縮方法として、抽出液をそのまま減圧濃縮す

第3-3表 抽出物含有量の異なる樹皮を用いた抽出試験結果

Table 3-3. Influence of extraction condition and extractives content of sampl bark on yield of alkaline extracts.

抽出条件 Extraction condition	樹皮 <sup>a)</sup> Sample bark NO.	抽出物 Extract		ポリフェノール Polyphenol	
		抽出率 Percentage to dry bark (%)	抽出率 Percentage to dry bark (%)	収率 <sup>b)</sup> Yield (%)	純度 <sup>c)</sup> Purity (%)
25℃-60 min NaOH 10%	1	25.2	19.4	67.8	77.0
	2	27.2	25.5	76.8	93.8
	3	36.1	27.1	81.5	75.1
50℃-60 min NaOH 10%	1	31.8	25.4	88.8	79.9
	2	35.6	28.9	87.0	81.2
	3	38.7	28.5	85.6	73.6
80℃-60 min NaOH 10%	1	38.1	27.4	95.8	71.9
	2	41.5	31.7	95.8	76.6
	3	43.3	31.2	93.7	71.4

a) 樹皮 NO. は第3-1表と同じ

Sampl bark number is the same as that in Table 3-1.

b) 試料樹皮の1% NaOH可溶ポリフェノール(第3-1表)に対する%

Based on 1% NaOH soluble polyphenol content of sample bark (Table 3-1)

c) 抽出物中に占めるポリフェノールの割合

Percentage of polyphenol to extract.

る方法(以下全濃縮法という),前章において熱水抽出液の濃縮法として開発した加圧ろ過による方法,更に,限外ろ過膜を用いた濃縮法の3つの方法について,それぞれ濃縮物の品質を指標として適正な処理条件を検討し,各濃縮物の性能の比較を行った。

## 2.1 抽出液の調製

実験室規模の試験においては,5 l容量のガラス製セパラブルフラスコを,またベンチスケール規模の試験においては,45 l容量のステンレス製反応缶または第3-1図に示した500 l容量の回分式抽出缶を用い,1.1.2項と同様にして抽出液を調製した。

抽出条件は前節の結果から,液比1:10,NaOH添加率10%(絶乾樹皮に対する重量比),抽出温度25~80,時間60分とした。また,供試樹皮は,前節と同じ第3-1表のNo.1とNo.2を4mm以下に粉碎して用いた。

このようにして調製した抽出液は前節1.1.3項と同様にして成分分析を行った。第3-4表に代表的な抽出液の組成および物性値を示した。用いた樹皮は抽出成分量が平均的なNo.1の場合である。なお,同表の粘度は,オストワルド粘度計を用い,25で測定した値である。

## 2.2 全濃縮法の検討

### 2.2.1 濃縮法の調製および濃縮液粘度

2.1項の方法で得た抽出液を第3-5図に示すフィルムエバポレーター(紫田科学K.K.製,熱交換面積0.075m<sup>2</sup>)で濃縮した。本装置は,供給液が加熱面に接触する時間が短く,熱に

第3-4表 供試抽出液の組成および物性液

Table 3-4. Characteristics of alkaline extracted lipouros used in experiment.

抽出条件 <sup>a)</sup> Extraction Temp. (°C)	固形分 Total solids (%)	抽出物 Extract (%)	ポリフェノール <sup>b)</sup> Polyphenol (%)	NaOH (%)	pH	純度 Viscosity (cp at 25°C)
25	3.09	2.25 (72.8)	2.04 (66.0)	0.84 (27.2)	12.1	1.93
50	3.95	3.07 (77.7)	2.37 (60.0)	0.88 (22.3)	11.7	1.61
80	4.51	3.67 (81.4)	2.68 (59.4)	0.84 (18.6)	10.7	1.44

a) 抽出時間 60 min, NaOH 添加率10%, 液比 1 : 10

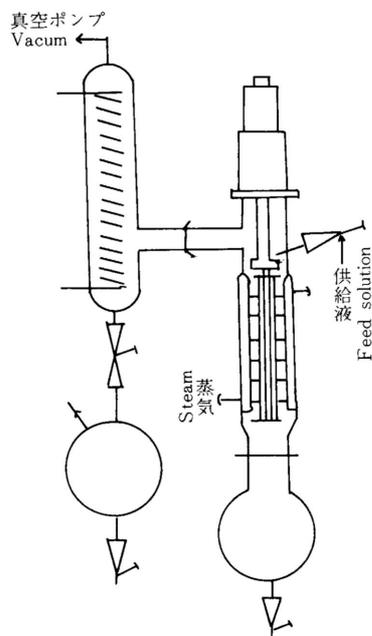
Extraction tim 60 min. Added NaOH, 10% of dry barke weight. Liquid/Bark 10 : 1.

b) Stiasny 反応による

Determined by stiasny reaction

( ) 内の値は固形分に対する%

Numerals in parentheses denote percentage based on total solids.



第3-5図 フィルムエバポレーター概略図

Fig. 3-5. Schematic diagram of film evaporater.

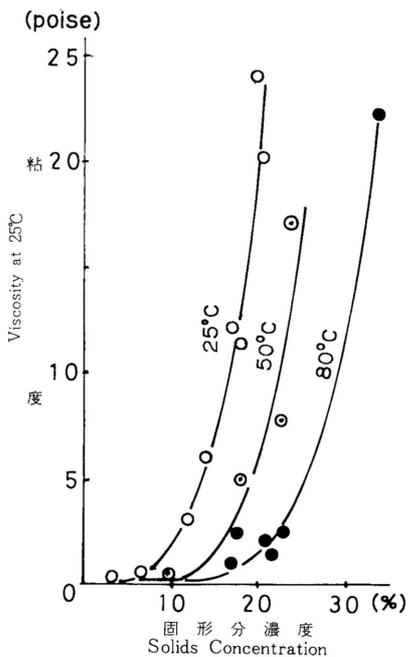
よる変質が少ないので、ロータリーエバポレーターで濃縮した場合と比べ低粘度の濃縮物が得られた。

濃縮には、1.5kgf/cm<sup>2</sup>圧(110 )の蒸気を使用し、真空度20~30mmHgで行った。この場合の内部液温は35~40 であった。

本装置は、供給液の供給速度を変えることによって濃縮液の固形分濃度をある程度調節することができるので、抽出温度の異なる各抽出液約30 l を数回繰り返して濃縮し、固形分濃度の異なる濃縮液を調製、B型回転粘度計によって25 における粘度を測定した。結果を第3-6 図に示す。

前節において述べたように抽出温度が高くなると抽出量が増加する。本試験に用いた抽出液も同様に抽出温度が高いもの程固形分濃度や固形分中に占める抽出物の割合が増加している。しかし、その粘度は、抽出温度が高い程、低くなる傾向が認められる(第3-4表)。このような傾向は、第3-6図に示すとおり抽出液を濃縮するとより明瞭となり、20%濃度で、25 抽出液は20poise, 80 抽出液では2poise前後である。このように、抽出温度によって抽出液の

粘度が異なるのは、抽出物の分子量分布の違いによるものと考えられる。すなわち、抽出温度が高くなると、低温では抽出されない樹皮成分の一部が低分子化して溶出されたり、ある



第3-6図 全濃縮物の粘度と固形分濃度の関係  
Fig. 3-6. Relation between solids concentration and viscosity of alkaline extract solutions.

いは溶出物が更に分解されるなどして抽出物中に占める低分子部分の割合が高くなっているものと思われる。このことは、後述する限外ろ過試験の結果（第3-26表）からも推察される。

### 2.2.2 全濃縮物とフェノール樹脂混合液の合板による接着力試験

#### (1) 試験方法

混合液の調製；第3-6図に示したように、カラマツ樹皮の水酸化ナトリウム抽出液は、抽出温度が25℃では固形分濃度が20%以上、80℃では30%以上になると非常に粘度が高くなり濃縮が困難となる。そこで、25℃、50℃、80℃の各温度で得た抽出液をフィルムエポレーターで20%濃度まで濃縮、これに所定量のフェノール樹脂を混合して粘度を下げた後、更にフィルムエポレーターで40%濃度まで濃縮して接着力試験に供した。なお、混合には、全濃縮物に適したフェノール樹脂の合成条件を知るため、第2章2.7.1項と同様にして、フェノールとホルムアルデヒドのモル比や縮合度の異なるフェノール樹脂（第2-23表）を合成して用いた。

合板製造条件；第2章2.5.1項と同様にして、4mm厚のラワン3プライ合板（熱圧、135℃、

4分、10kgf/cm<sup>2</sup>）30cm×30cmを同一条件2枚作製し、JISK 6851によって接着力を測定した。

#### (2) 結果および考察

まず、抽出温度がフェノール樹脂と混合した場合の粘度や接着性能に及ぼす影響について検討した。結果を第3-5表に示す。なお、ここで用いたフェノール樹脂は、合成モル比（F/P）が1.6、粘度が0.2poiseとなるように合成したPF 1602であり、抽出物に対し固形分比で5：5の割合で混合した。

低温度で抽出した場合、抽出液の粘度が高いため、フェノール樹脂を混合して濃縮した場合も粘度が高く、80℃抽出液の初期粘度4.6poiseに対して、25℃抽出液では73poiseとなった。80℃抽出液の場合には、経時的な粘度変化も少なく、30日経過後も14.2poiseであり、比較的保存性の良い接着剤を与える。接着力については、第3-5表に示すとおり、抽出温度による差は明確に認められなかった。したがって、濃縮操作や接着作業性の面から抽出温度は80℃が適当と判断される。以下の試験では80℃抽出液の濃縮物を用いることとした。

第3-6表は、粘度が0.2poise、合成モル比（F/P）が1.2（PF 1202）、1.6（PF 1602）、2.0（PF 2002）および粘度0.6poise、合成モル比（F/P）が2.0（PF 2006）の各フェノール樹脂を混合比を変えて80℃抽出液に混合して調製した接着剤の接着力試験結果を示す。

第3-6表の結果、本試験範囲内では混合したフェノール樹脂の合成条件に明確な差は認められない。また、フェノール樹脂の混合量も少なくなるとやや接着力が低下するが、いずれもJAS 1類合板の基準値（煮沸繰り返し試験7kgf/cm<sup>2</sup>以上）をクリアーしている。しかし、通常用いられるフェノール樹脂接着剤と比べると煮沸繰り返し試験の木部破断率が低い。

#### 2.2.3 全濃縮物とフェノール樹脂混合液のパーティクルボードによる接着力試験

第3-5表 全濃縮物-フェノール樹脂 (PF1602) 混合液の粘度および合板接着力に及ぼす抽出温度の影響  
 Table 3-5. Influence of extraction temperature on viscosity and gluability of alkaline extract-phenol resin (PF1602) mixture.

抽出条件 <sup>a)</sup> Extraction Temp. (°C)	混 合 液 Mixture					引張りせん断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) Tensile shear strength	
	混合比 <sup>b)</sup> Mixing ratio	固形分 Solids content (%)	粘度経時変化 (poise) Viscosity after mixing			常 態 試 験 Dry test	煮沸繰返し試験 Boile and dry ciclic test
			0	5 days	30 days		
						Max.~Ave.~Min	Max.~Ave.~Min
25	5 : 5	42.9	73.0	96.6	166.0	20.3~16.6~14.0 (71)	18.7~14.4~11.3 (35)
50	5 : 5	40.5	23.4	28.0	103.2	17.5~13.8~ 7.8 (81)	15.8~12.3~ 8.9 (47)
80	5 : 5	41.9	4.6	6.8	14.2	20.5~17.4~13.9 (72)	18.1~14.3~10.5 (50)

- a) 抽出時間 60 min, NaOH 添加率10%,  
 Extraction time 60 min. Added NaOH, 10% of dry bark weight.  
 b) 抽出物: PF1602 (固形分比)  
 Total solids of extracted liquor: Non-volatiles of PF1602

第3-6表 全濃縮物<sup>a)</sup>-フェノール樹脂混合液の合板接着力に及ぼすフェノール樹脂合成条件および混合比の影響  
 Table 3-6. Influence of preparation conditions and mixing ratio on gluability of alkaline extract<sup>a)</sup>-phenol resin mixture.

混 合 液 Mixture		常 態 試 験 Dry test		煮沸繰返し試験 Boile and dry cyclic test	
フェノール樹脂 <sup>b)</sup> Phenol resin NO.	混合比 <sup>c)</sup> Mixing ratio	Max.~Ave.~Min. (kgf/cm <sup>2</sup> )	W. F (%)	Max~Ave. Min (kgf/cm <sup>2</sup> )	W. F (%)
PF 1202	0 : 10	15.0~11.2~ 8.0	72	14.8~10.9~ 6.0	65
	5 : 5	15.0~13.0~10.2	65	15.8~12.9~10.8	41
	7 : 3	14.6~12.4~10.4	83	14.5~11.3~ 8.7	36
PF 1602	5 : 5	13.7~11.1~ 7.6	81	14.9~11.4~ 8.7	57
	7 : 3	14.5~13.2~ 8.6	78	14.0~10.9~ 8.9	54
PF 2002	0 : 10	18.0~14.6~10.8	84	18.9~13.4~ 9.2	62
	5 : 5	15.5~13.2~ 7.6	81	18.3~13.3~11.0	64
	7 : 3	14.6~12.5~ 8.6	78	14.2~10.2~ 8.0	58
PF 2006	0 : 10	17.6~14.5~10.0	81	20.0~16.4~10.9	76
	5 : 5	17.7~15.1~13.1	76	16.9~13.6~ 9.8	64
	7 : 3	17.8~13.9~11.1	70	16.3~13.4~10.2	37

- a) 抽出条件: NaOH 10%, 80°C, 60 min  
 Extraction condition: Added NaOH 10%, 80°C, 60 min.  
 b) フェノール樹脂の合成条件は第2-23表参照  
 For preparation conditions of phenol resin referred to Table 2-23.  
 c) 全濃縮物: フェノール樹脂 (固形分比)  
 Total solids of extracted liquor: Non-volatiles of phenol resin.

## (1) 試験方法

前項2.2.2(1)と同様にして、80 抽出液とフェノール樹脂を混合し、40%濃度まで濃縮してパーティクルボードの製造に供した。

パーティクルボードは下記条件で、密度点 $0.559 / \text{cm}^3$ および $0.65\text{g} / \text{cm}^3$ を目標に、それぞれ1条件2枚ずつ計4枚を作製した。

パーティクルボード製造条件

削 片:

樹種, カラマツ, 含水率7% 形状,  $60\text{mm} \times 8\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  (いずれも平均値)

レジン添着量:

8%

熱 圧 条 件:

180 , 15分 ( $21\text{kgf} / \text{cm}^2$  - 2分 -  $7\text{kgf} / \text{cm}^2$  - 13分)

ボードサイズ:

$31\text{cm} \times 34\text{cm} \times 1.5\text{cm}$

接 着 剤:

削片をブレンダーで攪拌しながらスプレー添着した。また、パラフィンなどの耐水剤は添加していない。

一般に、パーティクルボードの材質は、その削片形状の影響を顕著に受ける<sup>88)</sup>。本試験に用いた削片は、通常のパーティクルボード製造に使われるものと比べ長径方向に長い形状をしているが、これは松本ら<sup>89-91)</sup>が構造用パーティクルボードを目的に検討した削片と同じものであり、削片長が短いものより内部結合力は劣り、曲げ強さは高くなる傾向を示す。

作製したボードは、20 , 65%RHの条件で2週間調湿後、JISA 5908「パーティクルボード」によって曲げ強さ、はく離強さ、吸水厚さ膨張率などを測定した。測定値は、各試験片の密度との相関式を最小二乗法で求め、密度 $0.559 / \text{cm}^3$ 、 $0.609 / \text{cm}^3$ 、 $0.65\text{g} / \text{cm}^3$ における値を算出し表示した。

## (2) 結果および考察

試験結果を第3 - 7表に示す。また、同表の接着剤No. 1 ~ No. 4を用いたボード比重0.6の場合について、混合したフェノール樹脂の粘度に対して、合成モル比別に曲げ強さ、はく離強さ、吸水厚さ膨張率をプロットして第3 - 7図に示す。

前項の合板による試験結果では、混合したフェノール樹脂の合成条件が強度性能に及ぼす影響は明確に認められなかったが、パーティクルボードの場合には明らかに認められ、合成モル比(F/P)が高い程、また、縮合を進め粘度を高くしたフェノール樹脂を混合した場合に、曲げ強さ、はく離強さは高く、吸水厚さ膨張率の低いボードが得られた。

ここで用いたフェノール樹脂は、接着力の向上と同時に、粘度の高い抽出液と混合して粘度を低くし、作業性を改善することも目的としているので、通常使用されるフェノール樹脂接着剤と比べ縮合度の低いものを使用している。従って、第3 - 8表に示すとおり、フェノール樹脂単独では十分な接着力が得られていない。しかし、抽出液と混合した場合(第3 - 7表)、縮合度の低いPF 1602 (No. 1)、PF 2002 (No. 3)では、フェノール樹脂単独の場合より顕著に接着力が高くなり、ボードの密度が $0.69 / \text{cm}^3$ でJIS - 150タイプ(曲げ強さ $130\text{kg} / \text{cm}^2$ 以上、はく離強さ $2.0\text{kg} / \text{cm}^2$ 以上)の水準に達した。また、縮合度を高めたPF 1606、PF 2006の場合には、フェノール樹脂単独の場合と同等あるいはやや高めの強度を示し、PF 1606 (No. 2)ではボード密度 $0.659 / \text{cm}^3$ 以上で、またPF 2002 (No. 4)ではボード密度 $0.609 / \text{cm}^3$ 以上でJIS - 200タイプ(曲げ強さ $180\text{kgf} / \text{cm}^2$ 以上、はく離曲げ強さ $3.0\text{kgf} / \text{cm}^2$ )に適合する。

第3-7表 全濃縮物 a)-フェノール樹脂混合液によるパーティクルボードの品質

Table 3-7. Properties of alkaline extract<sup>a)</sup>-phenol resin mixture bonded particle boards.

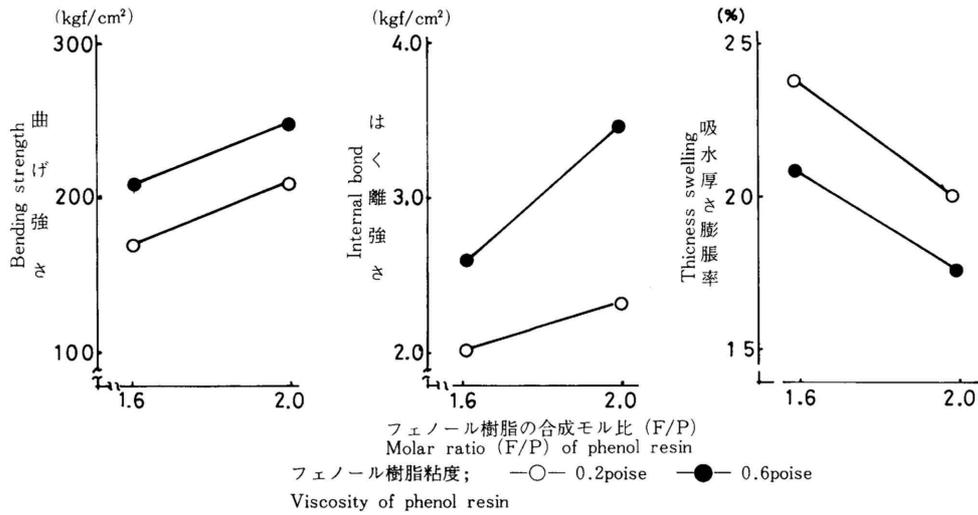
混合液 Mixture NO.	フェノール 樹脂 Phenol resin	混合比 <sup>c)</sup> Mixing ratio	混合液 固形分 Solid content of mixture (%)	ボード 密度 Density (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ 強さ Bending strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	はく離 強さ Internal bonding (kgf/cm <sup>2</sup> )	吸水厚さ 膨張率 Thickness swelling (%)
1	PF 1602	5 : 5	38.6	0.55	132.8	1.49	22.1
				0.60	168.8	2.05	23.8
				0.65	204.8	2.62	25.4
2	PF 1606	5 : 5	39.5	0.55	156.5	1.87	19.4
				0.60	207.7	2.60	20.9
				0.65	259.0	3.34	22.3
3	PF 2002	5 : 5	40.4	0.55	166.5	1.73	18.8
				0.60	209.5	2.31	20.1
				0.65	252.4	2.90	21.4
4	PF 2006	5 : 5	39.4	0.55	199.3	2.43	18.4
				0.60	250.0	3.48	18.8
				0.65	300.7	4.54	19.2
5	PF 2006	6 : 4	40.0	0.55	210.2	2.02	22.7
				0.60	266.4	3.28	21.9
				0.65	322.7	4.54	21.2
6	PF 2006	7 : 3	42.6	0.55	191.7	2.30	23.7
				0.60	244.8	3.37	23.9
				0.65	297.8	4.44	24.1

a), b), c) 第3-6表と同じ

See Table 3-6.

抽出液とフェノール樹脂の混合比については、第3-7表、No. 4~No. 6を比較するとわかるように、混合比5:5~7:3の範囲で、曲げ強さ、はく離強さ共に大きな差は認められない。しかし、吸水厚さ膨張率はフェノール樹脂の混合比が少なくなると増加する傾向を示した。

次に、第3-7表に示した条件で調製した接着剤の保存性について検討した。結果を第3-9表に示す。抽出液とフェノール樹脂の混合比が5:5の場合 (No. 1~No. 4)、初期粘度はいずれも3~4poiseであり、市販のフェノール樹脂接着剤と大きな差はなく、調製直後は作業性に問題がない。また、合成モル比 (F/P) の低いPF 1602, PF 1606を混合した場合 (No. 1, No. 2) には、比較的経時変化も少なく30~40日間の保存が可能である。合成モル比 (F/P) の高いPF 2002, PF 2006を混合した場合 (No. 3, No. 4)、経時変化が大きく保存期間は10日前後であり、フェノール樹脂の混合比が少なくなると (No. 5, No. 6)、更に保存期間は、短くなる傾向を示した。



第3-7図 全濃縮物—フェノール樹脂混合液 (5:5) によるパーティクルボードの品質に及ぼすフェノール樹脂の合成モル比の影響 (ボード密度0.6g/cm<sup>3</sup>)  
Fig. 3-7. Effect of molar ratio of phenol resin on the properties of particleboard made with adhesive formulated by mixing alkaline extracts with phenol resin at equal weight.

第3-8表 供試フェノール樹脂によるパーティクルボードの品質  
Table 3-8. Properties of phenol resin bonded particleboard.

フェノール樹脂 <sup>a)</sup> Phenol NO.	ボード密度 Density (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強さ Bending strength (kgf/cm <sup>2</sup> )	はく離強さ Internal bonding (kgf/cm <sup>2</sup> )	吸水厚さ膨張率 Thickness swelling (%)
PF 1602	0.55	31.4	0.00	19.5
	0.60	87.4	0.49	19.8
	0.65	143.3	1.07	20.1
PF 1606	0.55	205.9	0.67	12.1
	0.60	253.5	2.66	13.3
	0.65	301.1	4.66	13.3
PF 2002	0.55	32.9	0.05	23.5
	0.60	69.0	0.31	24.6
	0.65	105.1	0.56	25.8
PF 2006	0.55	178.8	1.21	11.4
	0.60	248.2	2.62	11.8
	0.65	317.5	4.04	12.2

a) フェノール樹脂の合成条件は第2-23表参照  
For preparation conditions of phenol resin referred to Table 2-23.

第3-9表 全濃縮物-フェノール樹脂混合液の貯蔵安定性  
Table 3-9. Storage stability of alkaline extract-phenol resin mixture.

(Poiseat 25°C)

混合液 <sup>a)</sup> Mixture NO.	経過日数(日) Days after mixing				
	0	10	20	30	40
1	2.9	3.5	5.2	7.1	11.5
2	3.3	4.8	5.1	13.2	24.4
3	3.8	6.9	13.4	37.7	199.8
4	4.2	11.1	34.0	400.0	—
5	6.5	29.2	163.0	—	—
6	10.6	121.2	342.0	—	—

a) NO.は第3-7表と同じ

Mixtur number is the same as that in Table 3-7.

## 2.3 加圧ろ過法の検討

### 2.3.1 水酸化ナトリウム抽出液のホルムアルデヒド消費量

#### (1) 試験方法

51容量のセパラブルフラスコを用い、2.1項と同様にして液比1:10, NaOH添加率10%, 温度80, 1時間の条件で抽出液(固形分3.81%, ポリフェノール2.51%)を調製した。この抽出液20gに12%濃度のホルムアルデヒド水溶液4mlを加え、ガラスアンプルに封入し、60および90で30~180分間反応後、第2章1.3.1項と同様にしてガスクロマトグラフ法によってホルムアルデヒド消費量を測定した。

#### (2) 結果および考察

実験結果を第3-10表に示す。水酸化ナトリウム抽出液のホルムアルデヒド消費量は、供試抽出液20gに対して、反応温度60では $2.2 \sim 2.7 \times 10^{-3} \text{mol}$ , 反応温度90では $4.3 \sim 4.7 \times 10^{-3} \text{mol}$ であり、反応温度が高い場合にはカニツアロー反応によって一部消費されている。これらの測定値から抽出液中のポリフェノール100g当りの反応量を算出すると、第3-10表に示すように反応温度60では約0.4~0.5mol, 90では0.7~0.8molであり、熱水可溶ポリフェノールの反応量(第2-4表, 第2-5図参照)と比べやや少ない。

第3-10表の結果は、抽出液を調製した翌日に測定したホルムアルデヒド消費量であるが、水酸化ナトリウム抽出液は調製後、急速にpHの低下する現象が認められた。そこで、抽出液調製後の経過日数がホルムアルデヒド反応量に及ぼす影響について調べた。結果は、第3-8図に示すとおり、一週間で抽出液のpHは11.8から10.4に低下し、反応条件90, 60分におけるホルムアルデヒド反応量はポリフェノール100g当たり0.75molから0.5molに減少、特に抽出液調製後数日間の減少が顕著である。

### 2.3.2 抽出条件およびメチロール化条件と酸性沈殿物の粘性

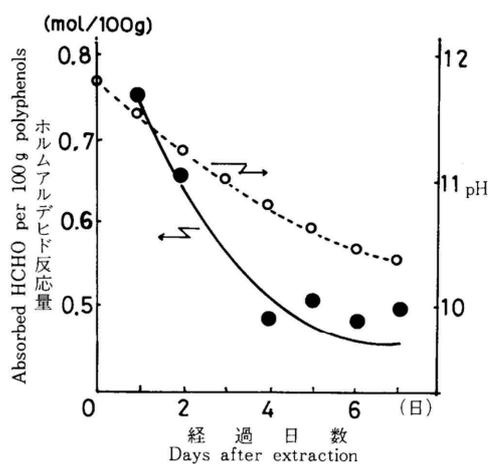
#### (1) 試験方法

前項2.3.1と同様にして25, 50, 80, 60分処理の水酸化ナトリウム抽出液を調製した。次に、各抽出液は所定温度(60~90)に加温、これに所定量(抽出液のポリフェノール100g

第3-10表 水酸化ナトリウム抽出物のホルムアルデヒド消費量  
Table 3-10. Formaldehyde absorbed with alkaline extracts.

反応条件 <sup>a)</sup> Reaction		F <sub>0</sub> -F <sub>i</sub> <sup>b)</sup>	Mi <sup>c)</sup>	F <sub>0</sub> -(F <sub>i</sub> +2Mi)	反応F <sup>d)</sup> Absorbed
Temp. (°C)	Time (min)	(10 <sup>-3</sup> Mol)	(10 <sup>-3</sup> Mol)	(10 <sup>-3</sup> Mol)	(Mol/100g)
60	30	0.683	0	0.683	0.14
	60	1.895	0	1.895	0.38
	120	2.174	0	2.174	0.43
	180	2.717	0	2.717	0.54
90	30	2.504	0.191	2.122	0.42
	60	4.323	0.250	3.822	0.76
	120	4.399	0.359	3.681	0.73
	180	4.629	0.309	4.010	0.79

- a) 抽出液 20g (ポリフェノール0.502g) に対し HCHO (F<sub>0</sub>) 16.57×10<sup>-3</sup>  
 Extracted liquor 20g (polyphenol 0.502 g), Added HCHO (F<sub>0</sub>) 16.57×10<sup>-3</sup> mol.  
 b) F<sub>i</sub>: 残存 HCHO, Free HCHO  
 c) Mi: 生成メタノール. Produced Methanol  
 d) 反応 F はポリフェノール100g 当りのモル数  
 Absorbed HCHO per 100g polyphenols



第3-8図 抽出液調整後の経過日数とホルムアルデヒド反応量およびpHの変化

Fig. 3-8. Variation of reactivity and pH of alkaline extractives after extraction.

Note. 1) 抽出液(80°C, 60min, NaOH10%)は25°Cで保存

The extracted liquor (80°C, 60min, NaOH10%) was stored at 25°C

2) 反応条件: 90°C, 60min

Reaction temp. 90°C, tim. 60min

を基準として0.25~0.50mol)のホルムアルデヒドを添加(37%ホルマリン使用),60分処理した後,直ちに10%濃度の塩酸によってpH2.5に調整,10分間加温後冷却し,生成する沈殿物を遠心分離機(久保田製作所製,KN-45型)で分離した。

このようにして調製した各沈殿物(固形分濃度約10%)は,固形分に対して15%のNaOHを加えて再溶解し,固形分濃度が20%になるまでロータリーエバポレーターで減圧濃縮した後,25における粘度をB型回転粘度計によって測定した。

第3-11表 抽出条件およびメチロール化条件と酸性沈殿物再溶解液の粘度  
Table 3-11. Influence of extraction and methylation conditions on viscosity of acidification precipitate solution.

Ex. NO.	抽出条件 Extraction			メチロール化条件 Metylation			再溶解液 <sup>c)</sup> Acid. ppt solution	
	Temp. (°C)	Time (min)	NaOH <sup>a)</sup> (%)	Temp. (°C)	Time (min)	HCHO <sup>b)</sup> (mol)	Solids content (%)	Viscosity (poise)
1	25	60	10	90	60	0.25	21.4	20.56
2	50	60	10	90	60	0.25	22.1	9.34
3	80	60	10	60	60	0.25	18.4	1000<
4	80	60	10	60	60	0.50	21.3	1000<
5	80	60	10	80	60	0.25	23.7	1000<
6	80	60	10	80	60	0.50	19.5	1000<
7	80	60	10	90	60	0.25	18.1	2.65
8	80	60	10	90	60	0.50	22.2	1000<

a) 乾物樹皮に対する% Based on dry weight of bark.

b) ポリフェノール 100g に対するモル数 Added HCHO mol per 100g of polyphenol.

c) 各沈殿物は固形分に対し15%のNaOHを加えて再溶解した。

Prepared by adding 15% NaOH based on oven dry weight of acidification precipitate.

## (2) 結果および考察

各抽出条件およびメチロール化条件における酸性沈殿物再溶解液の粘度測定結果を第3-11表に示す。

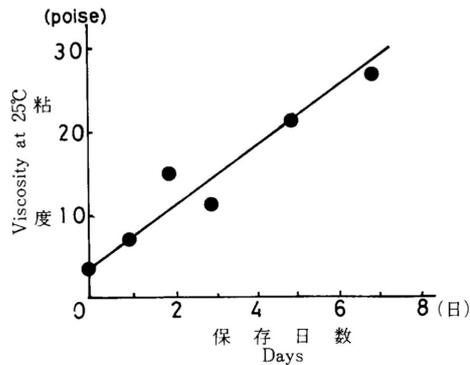
水酸化ナトリウム抽出液とホルムアルデヒドの反応液から調製した酸性沈殿物再溶解液の粘度は,反応条件の影響を顕著に受け,反応温度90,ホルムアルデヒド添加率0.25mol(No.1,2,7)では20poise以下であったが,それ以外の条件で得たものはすべて1000 poise以上となった。このように,熱水抽出液を原料とした場合(第2章2.4項)と比べ水酸化ナトリウム抽出液の場合にはメチロール化条件の許容範囲が極めて狭いことが認められた。

抽出条件については,全濃縮法(2.2.1項)の場合と同様に,抽出温度が高い程低粘度のものが得られ,25の20.56poise(No.1)に対し80では2.65poise(No.7)であった。

第3-12表の結果は,抽出液を調製した翌日にメチロール化を行い酸性沈殿物を調製,次の日に再溶解して粘度を測定した結果であるが,80抽出液を調製後3日目と7日目に90,60分,ホルムアルデヒド添加率0.25molの条件で処理し,この反応液から得た酸性沈殿物の再溶解液は,3日目で448poise(固形分20%),7日目では再溶解できなかった。これは,前項において述べたように,抽出液を調製後放置するとホルムアルデヒド消費量が低下するので,反応液中に遊離ホルムアルデヒドが残留することとなり,これが酸性化時にフェノー

ル性成分の縮合反応を引き起こし、沈殿物の粘度を高めたものと思われる。第3 - 11表において、メチロール化温度が低く、またホルムアルデヒド添加率が高い場合（No. 3～6およびNo. 8）、すべて得られた酸性沈殿物の粘度が高いのも同様の原因によるものと考えられる。

また、加圧ろ過法の場合、抽出液だけではなく、酸性沈殿物の保存性も良くない。第3 - 9図は、第3 - 11表No. 7の条件で調製した酸性沈殿物を25℃恒温室に置き、24～48時間ごとに一部を採って再溶解し粘度を測定した結果である。酸性沈殿物の粘度は、保存日数に比例して直線的に増加し、調製直後の3poiseから3日後には5倍の15poise、7日後には10倍の30poise近くになった。



第3 - 9 図 酸性沈殿物の保存日数と再溶解液の粘度  
Fig. 3 - 9 . Storage period (at25℃) dependence on viscosity of acidification precipitate.

### 2.3.3 酸性化条件の検討

#### (1) 試験方法

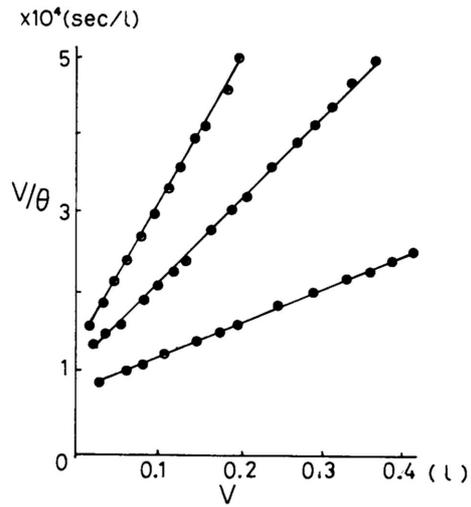
2.1項の方法で80℃、1時間処理の水酸化ナトリウム抽出液を調製、これを反応温度90℃、時間60分、ホルムアルデヒド添加率0.25mol/lの条件で処理した反応液を供試液として、第2章2.6.1項と同様の方法でpH調整温度、加温時間、pHなどと酸性沈殿物のろ過性ならびにその粘性との関係について調べ、適正な酸性化条件の検討を行った。

#### (2) 結果および考察

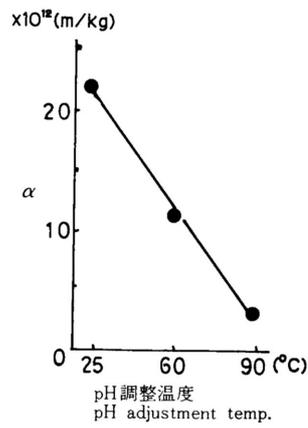
第3 - 10図は、供試液を25℃、60℃、90℃の各温度でpH2.5に調整した後、ろ過試験装置（第2 - 13図）によって測定したろ液量（V）と時間（t）の関係から求めたV - t/V線図である。熱水抽出液を用いた場合（第2 - 14図）と同様、この場合にもVとt/Vの関係は良い直線関係を与え、Ruthの恒圧ろ過方程式（2 - 1）が適用し得ることを示し、直線の勾配からろ過定数Kが求められる。このようにして求めたろ過定数Kと第3 - 12表に示す供試スラリーの物性値から式（2 - 2）によってケーキの比抵抗（ $\alpha$ ）が算出される。

以上のようにして求めた酸性沈殿物の比抵抗とpH調整温度、pHおよび加温時間との関係を第3 - 11図、第3 - 12図、第3 - 13図に示す。いずれも熱水抽出液を用いた場合と同様の傾向（第2章2.6.1項参照）を示し、加温中和によって沈殿物のろ過性が顕著に良好となることが認められる。

第3 - 13表は、90℃でpH2.5とし、加温時間を3～60分の範囲で得た酸性沈殿物を再溶解し、25℃で粘度を測定した結果である。再溶解液の固形分濃度はいずれも21%である。同表から明らかなように、加温時間が長くなると再溶解液の初期粘度は高くなり、経時変化も大



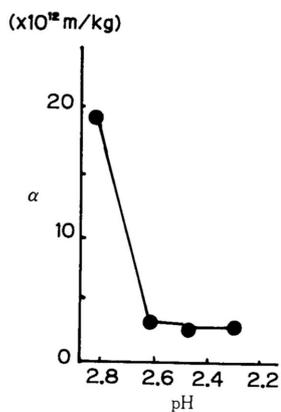
第3-10図  $V - \theta/V$   
Fig. 3-10.



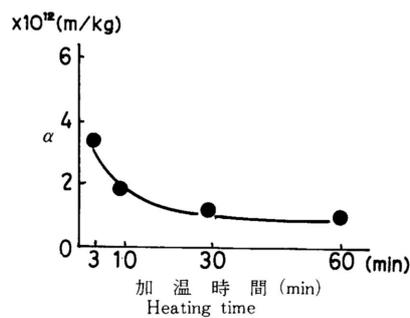
第3-11図 pH調整温度とケーキ比抵抗  
Fig. 3-11. pH adjustment temperature dependence on specific resistance ( $\alpha$ ) of cake. (pH2.5, Heating time 10min)

第3-12表 スラリーの物性  
Table 3-12. Physical properties of slurry.

pH 調整 温度 pH adjust. temp.	25°C	60°C	90°C
スラリー濃度 (%) Mass fraction of solids in slurry	2.63	2.56	2.46
ろ液の比重 (g/cm <sup>3</sup> ) Density of filtrate	1.011	1.011	1.011
ろ液の粘度 (c.p) Viscosity of filtrate	1.047	1.057	1.035



第3-12図 pHとケーキ比抵抗  
Fig. 3-12. pH dependence on specific resistance ( $\alpha$ ) of cake. (pH adjustment temp. 90°C, time 10min)



第3-13図 加温時間とケーキ比抵抗  
Fig. 3-13. Heating temperature dependence on specific resistance ( $\alpha$ ) of cake. (pH2.5, pH adjustment temp. 90°C)

第3-13表 加温時間と酸性沈殿物再溶解液の粘度経時変化

Table 3-13. Influence of heating time on viscosity of acidification precipitate solution.  
(pose at 25°C)

加温時間 Heating time (min)	経過日数(日) Days after redissolving			
	0	5	10	15
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

Notes: 再溶解液の固形分濃度は21%。酸性化条件は pH 2.5, pH 調整温度90°C  
Solids content of each acidification precipitate solution is 21%.  
Acidification condition: pH 2.5, pH adjustment temp. 90°C.

きくなる傾向を示す。

以上、2.3.2項および2.3.3項の結果、水酸化ナトリウム抽出液からフェノール性成分を酸性沈殿物としてろ過濃縮するための適正な処理条件は、以下のとおりと判断される。

抽出条件: 80 , 60分, NaOH添加率10% (対絶乾樹皮)

メチロール化条件: 90 , 60分, ホルムアルデヒド添加率0.25mol (対ポリフェノール100g)

酸性化条件: pH調整温度90 , pH2.5, 加温時間10分以内

#### 2.3.4 酸性沈殿物とフェノール樹脂混合液の合板による接着力試験

##### (1) 試験方法

酸性沈殿物の調整; 前項において述べた適正条件で以下のように調製した。すなわち、1.1.2項と同様にして500 l 容量の回分式抽出缶 (第3-1図) を用いて80 , 60分, NaOH添加率10%の抽出液を調製した。

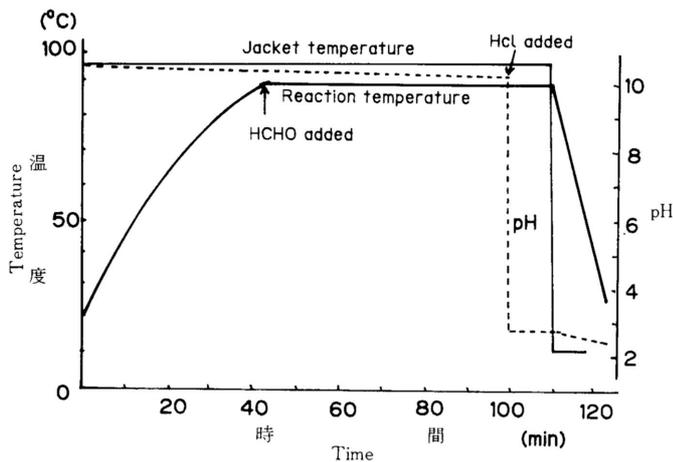
次に、100 l 容量のステンレス製反応釜を用い第3-14図のようにしてホルムアルデヒドと反応後、10%濃度の塩酸でpH2.5とした。なお、pHの測定は反応釜にセットされたpHメーター (東亜電波製, FU-20A) によって行った。抽出には樹皮No.1 (第3-1表) を用いた。pH調整後1夜放置し、第2章2.7.1項と同様にして小型フィルタープレスによってろ過し、固形分濃度18.6%の酸性沈殿物を得た。

以上のようにして調製した酸性沈殿物は凍結保存し、必要量を解凍して固形分に対し15%のNaOHを加えて再溶解し以下の試験に供した。

なお、ここで得た酸性沈殿物の灰分は6.5% (対固形分) であり、収率 (灰分を除く) は、抽出液中のポリフェノールに対し103%、抽出物に対し79%であった。

混合液の調製; 上記のようにして調製した酸性沈殿物の再溶解液に固形分比で7:3~5:5の割合でフェノール樹脂を混合し、これを40%濃度になるまで減圧濃縮した。接着力試験には、この濃縮液100gに対し充填材としてクルミ殻粉10gを加えて供試した。なお、混合したフェノール樹脂は第2-23表と同様にして合成したものである。

合板製造条件; 第2章2.5.1項と同様にして、4mm厚の3プライ合板 (熱圧条件, 10kgf/cm<sup>2</sup>, 120 , 130 , 140 , 4分) 30cm x 30cmを同一条件で2枚作製し、JISK-6851により接着力を測定した。



第3-14図 反応スケジュール

Fig. 3-14. Preparation schedule of acidification precipitate from alkaline extracted liquor. (100ℓ reaction vessl used)

## (2) 結果および考察

試験結果を第3-14表に示す。また、第3-14表の煮沸繰り返し試験の接着力平均値をフェノール樹脂の合成条件ならびに混合割合に対してプロットしそれぞれ第3-15図~第3-17図に示す。

合成モル比が同じで (F/P=1.6, 2.0), それぞれ0.2, 0.6, 1.0poise となるように合成した縮合度の異なるフェノール樹脂を混合した混合液No. 2, No. 3, No. 4およびNo. 5, No. 6, No. 7を比較すると、第3-15図に示すとおり、フェノール樹脂の縮合度が合板の接着性能に及ぼす明確な影響は認められず、F/Pが1.6の場合、熱圧温度が130~140 で煮沸繰り返し試験の接着強さは平均でいずれも12~14kgf/cm<sup>2</sup>, 木部破断率61~71%, また、F/Pが2.0の場合には、熱圧温度が120~140 で接着強さ11.6~13.9kgf/cm<sup>2</sup>, 木部破断率58~80%の範囲にある。

フェノール樹脂の合成モル比については、F/Pが1.2, 1.6, 2.0, 粘度が0.5poise となるように合成したPF1205, PF1605, PF2005を混合したNo. 1, No. 3, No. 6を比べるとわかるようにF/Pが高い程接着性能の向上することが認められる(第3-16図)。

また、酸性沈殿物とフェノール樹脂の混合割合と接着性能との関係は、第3-16図に示すとおり、7:3~5:5の範囲でフェノール樹脂の混合割合が多い程接着性能が向上した。しかし、フェノール樹脂の混合割合が少ない7:3の場合でも、熱圧温度が130~140 であれば煮沸繰り返し試験の接着強さが10~11kgf/cm<sup>2</sup>であり、JIS 1類合板の基準値(煮沸繰り返し試験7kgf/cm<sup>2</sup>以上)をクリアする。

### 2.3.5 酸性沈殿物とフェノール樹脂混合液のパーティクルボードによる接着力試験

#### (1) 試験方法

酸性沈殿物および混合液の調製; 前項, 2.3.4(1)と同様にして酸性沈殿物およびフェノール樹脂との混合液を調製し試験に供した。なお、ここで用いたフェノール樹脂は2.2.3項(第3-8表)で用いたものと同じものである。

パーティクルボード製造条件; 2.2.3項(1)と同様にして密度0.559/cm<sup>3</sup>および0.65g/cm<sup>3</sup>を

第3-14表 酸性沈殿物 a) -フェノール樹脂混合液による合板接着力試験  
 Table 3-14. Plywood test results with acidification precipitate a) -phenol resin mixture.

混合液 Mixture NO.	フェノール <sup>b)</sup> 樹脂 Phenol resin NO.	混合比 <sup>c)</sup> Mixing ratio NO.	混合液 固形分 Solid content of mixture (%)	熱圧温度 Hot pressing temp.	引張りせん断強さ (kgf/cm <sup>2</sup> ) Tensile shear strength			
					常態試験 Dry test		煮沸繰り返し試験 Boile and dry cyclic test	
					Max.~ Ave.~ Min.	W.F (%)	Max.~ Ave.~ Min.	W.F (%)
1	PF 1205	5 : 5	39.8	120	10.6~ 8.4~ 7.0	(42)	6.5~ 2.4~ 0.0	(6)
				130	11.1~10.7~ 4.3	(59)	8.8~ 6.4~ 1.2	(27)
				140	13.4~11.1~ 5.3	(80)	12.7~ 8.6~ 4.6	(42)
2	PF 1602	5 : 5	40.0	120	14.3~11.9~ 9.8	(61)	13.3~ 9.6~ 6.6	(33)
				130	18.1~13.8~10.4	(79)	16.8~12.8~11.6	(64)
				140	17.8~14.3~12.6	(82)	16.0~14.1~11.0	(71)
3	PF 1605	5 : 5	40.2	120	14.3~11.7~ 8.2	(57)	13.4~10.3~ 5.5	(46)
				130	18.0~13.8~10.6	(79)	18.2~12.6~ 9.8	(65)
				140	17.4~14.0~11.0	(79)	16.6~12.5~ 8.4	(62)
4	PF 1610	5 : 5	40.9	120	13.9~11.2~ 9.9	(71)	12.1~10.1~ 8.6	(51)
				130	19.9~14.4~11.2	(82)	18.0~13.0~ 9.1	(61)
				140	17.9~13.9~ 9.5	(82)	16.0~12.2~ 8.1	(63)
5	PF 2002	5 : 5	40.3	120	16.1~12.7~10.5	(74)	13.1~11.6~ 8.9	(64)
				130	18.3~14.1~11.7	(80)	17.5~13.9~10.6	(78)
				140	17.1~13.2~ 9.7	(89)	17.7~13.9~11.0	(87)
6	PF 2005	5 : 5	40.2	120	16.7~13.5~10.2	(66)	18.4~13.1~10.3	(58)
				130	16.8~13.8~11.2	(78)	16.7~13.3~10.6	(71)
				140	16.9~14.2~12.3	(80)	16.6~13.1~10.4	(71)
7	PF 2010	5 : 5	39.8	120	15.3~13.8~11.9	(79)	17.0~12.6~ 9.3	(75)
				130	16.3~12.8~ 7.4	(75)	15.5~11.8~ 7.1	(62)
				140	16.1~13.2~11.5	(83)	15.2~11.7~ 8.9	(80)
8	PF 2002	6 : 4	39.4	120	12.5~10.7~ 9.1	(65)	11.7~ 8.7~ 5.3	(49)
				130	14.7~11.8~ 9.6	(75)	13.7~10.1~ 8.0	(64)
				140	15.4~13.3~11.1	(82)	16.7~12.8~ 8.6	(74)
9	PF 2002	7 : 3	40.3	120	11.4~ 9.6~ 8.0	(49)	8.1~ 5.6~ 0.0	(14)
				130	15.1~13.3~11.6	(75)	14.4~10.5~ 6.3	(45)
				140	14.9~13.5~11.6	(75)	13.8~11.2~ 8.8	(51)

a) 調製条件

Preparation conditions.

抽出 : NaOH. 10%, 80°C, 60 min.

Extraction

メチロール化 : HCHO 0.25mol. 90°C, 60 min.

Methylolation

酸性化 : pH 2.5, 90°C, 10 min.

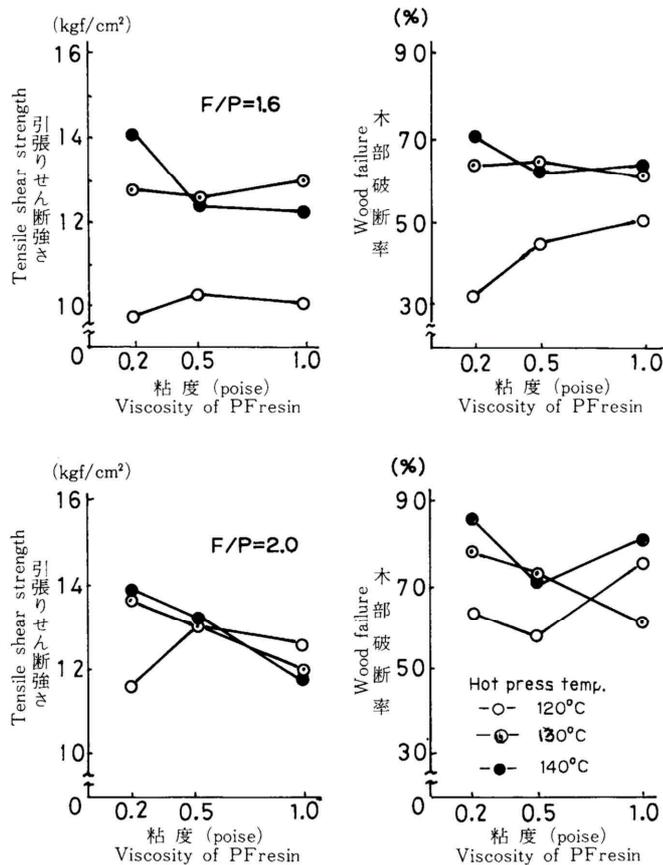
Acidification

b) フェノール樹脂の合成条件は第2-23表参照

For preparation conditions of phenol resin referred to Table 2-23.

c) 酸性沈殿物 : フェノール樹脂 (固形分比)

Total solids of acidification precipitate : Non-volatile of phenol resin.



第3-15図 酸性沈殿物-フェノール樹脂（5：5）混合液の合板接着強さ（煮沸繰り返し試験）に及ぼすフェノール樹脂粘度の影響

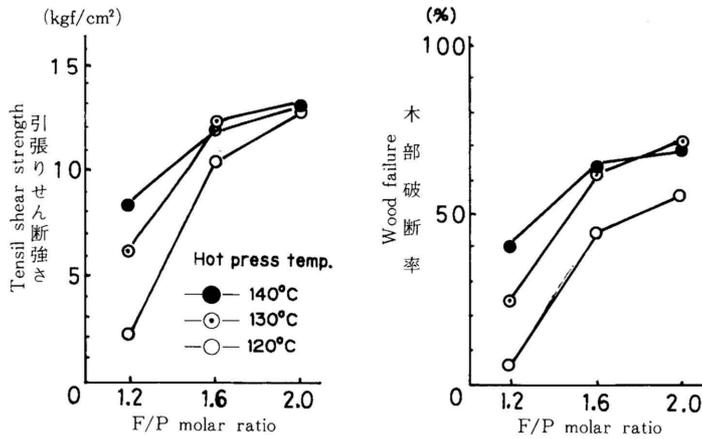
Fig. 3-15. Effect of viscosity of phenol resin on the bonding strength of acidification precipitate-phenol resin mixture (5:5) bonded plywood. (Boil and dry cyclic test)

目標にカラマツの削片を用いたボードを製造し、JIS A - 5908によって曲げ強さ、はく離強さ、吸水圧さ膨張率を測定した。

## (2) 結果および考察

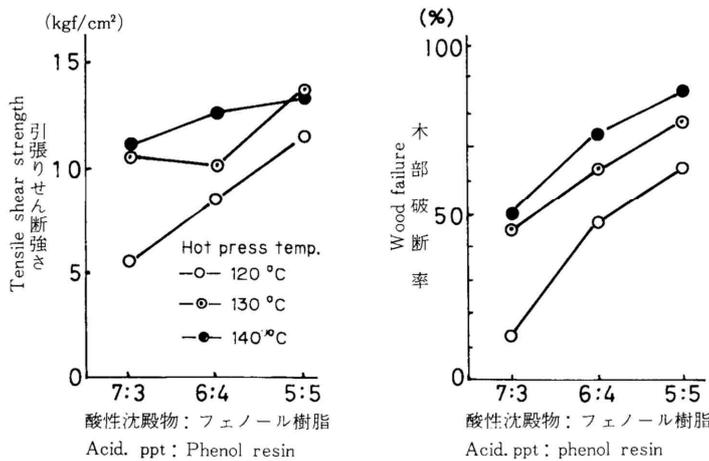
試験結果を第3-15表に示す。なお、同表のパーティクルボードのレジン添着量はいずれも8%である。また、混合液No. 1~No. 4を用いた密度0.69/cm<sup>3</sup>のボードの曲げ強さ、はく離強さ、吸水厚さ膨張率をそれぞれ混合したフェノール樹脂の合成モル比に対してプロットし第3-18図に示す。

酸性沈殿物と混合するフェノール樹脂の合成条件がパーティクルボードの品質に及ぼす影響は、全濃縮物の場合（第3-7表および第2-7図）と同様、合成モル比（F/P）が高く、また縮合度の高いフェノール樹脂を混合すると品質が向上する傾向を示した。しかし、合成条件が同じフェノール樹脂を混合した場合を比較すると、いずれも酸性沈殿物を用いたボードの曲げ強さやはく離強さは全濃縮物の場合より高い値を示し、酸性沈殿物にPF2002を混合した場合（第3-15表、混合液No. 3, No. 5, No. 6）と全濃縮物にPF2006を混合した場合（第3-7表、混合液No. 4, No. 5, No. 6）はほぼ同等の性能を示した。



第3-16図 酸性沈殿物-フェノール樹脂混合液(5:5)の合板接着強さに及ぼすフェノール樹脂合成モル比の影響(煮沸繰返し試験)

Fig. 3-16. Effect of molar ratio (F/P) of phenol resin on the bonding strength of acidification precipitate-phenol resin mixture (5:5) bonded plywood. (Boil and dry cyclic teste)



第3-17図 酸性沈殿物-フェノール樹脂混合液による合板の接着性能に及ぼす混合比の影響

Fig. 3-17. Effect of mixing ratio on the bonding strength of acidification precipitate-phenol resin mixture bonded plywood.

酸性沈殿物とフェノール樹脂の混合割合については、PF2002を用いた第3-15表の混合液 No. 3, No. 5, No. 6を比較すると分かるように、混合比5:5~7:3の範囲でボードの品質に大きな差は認められず、いずれも密度 $0.69 / \text{cm}^3$ でJIS 200タイプ(曲げ強さ $180 \text{kgf} / \text{cm}^2$ 以上、はく離強さ $3.0 \text{kgf} / \text{cm}^2$ 以上)の水準に達した。

一般にパーティクルボードは使用する接着剤のコストがボード製造コストに占める割合が高いので、接着剤添着量に比例してボード性能は向上するが、必要以上に添着することなく、要求される性能に応じて添着量を選ぶ必要がある。酸性沈殿物とPF2002の混合液について

第3-15表 酸性沈殿物<sup>a)</sup>-フェノール樹脂混合液によるパーティクルボードの品質  
 Table 3-15. Properties of acidification precipitate<sup>a)</sup>-phenol resin mixture bonded particleboard.

混合液 Mixture NO.	フェノール樹脂 <sup>b)</sup> Phenol resin NO.	混合比 <sup>c)</sup> Mixing ratio	混合液 固形分 Solid content of mixture (%)	ボード 密度 Density (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強さ Bending strength (kg f/cm <sup>2</sup> )	はく離強さ Internal bonding (kg f/cm <sup>2</sup> )	吸水厚さ 膨張率 Thickness swelling (%)
1	PF 1602	5 : 5	39.6	0.55	183.0	2.17	20.6
				0.60	241.3	2.75	22.7
				0.65	299.5	3.32	24.7
2	PF 1606	5 : 5	40.4	0.55	182.1	2.28	18.6
				0.60	233.4	3.05	20.5
				0.65	284.0	3.90	21.0
3	PF 2002	5 : 5	40.4	0.55	191.8	2.58	18.8
				0.60	238.0	3.24	20.1
				0.65	284.0	3.90	21.0
4	PF 2006	5 : 5	39.6	0.55	187.5	3.46	18.2
				0.60	234.9	4.25	19.1
				0.65	282.4	5.03	20.1
5	PF 2002	6 : 4	37.4	0.55	178.6	2.23	21.0
				0.60	230.9	2.93	22.9
				0.65	283.2	3.67	24.8
6	PF 2002	7 : 3	37.5	0.55	210.2	2.95	19.1
				0.60	257.3	3.69	20.3
				0.65	304.5	4.42	21.5

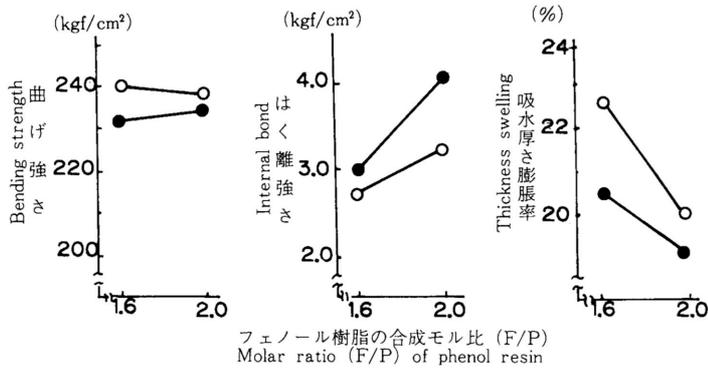
a),b),c) 第3-14表参照  
 See Table 3-14.

添着量とボードの品質について調べた結果は、第3-19図に示すとおり、レンジ添着量8%以上でJIS200タイプ相当の強度が、また、5%ではJIS150タイプ（曲げ強さ130kgf/cm<sup>2</sup>以上、はく離強さ2kgf/cm<sup>2</sup>以上）相当の強度を示した。ただし、吸水厚さ膨張率は規格値（12%以下）以上なのでいずれもロジンなどの撥水割の添加が必要である。

#### 2.3.6 酸性沈殿物とフェノール樹脂混合液の粘性

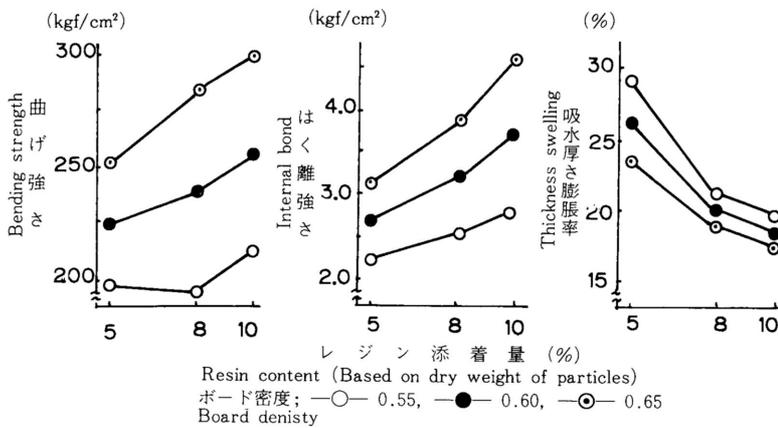
全濃縮物の場合と同様に、酸性沈殿物の場合にも単独では粘度が高いので、接着剤として使用するためにはフェノール樹脂と混合して粘度を下げる必要がある。接着剤の粘度は、作業性や保存性と密接な関係にあり、接着剤の品質を決定する重要なファクターである。

第3-16表は、前項で用いた混合液（第3-15表）の25における粘度の経時変化を測定した結果である。混合液の初期粘度や経時変化は、混合するフェノール樹脂の合成モル比（F/P）が低く、且つ縮合度が低い程混合液の粘度経時変化は少くなる傾向を示し、PF1602を5：5の割合で混合した場合には、25で40日間以上の保存が可能であるが、F/Pが高いPF2002では30日間、更に縮合度を高めたPF2006では初期粘度も高く使用できる期間は調製後10日前後である。また、フェノール樹脂の混合割合が少なくなると混合液の初期粘度が高くなり、経時変化も大きくなる。酸性沈殿物とPF2002を6：4の割合で混合した場合には調製後10日、7：3では数日で使用不能となった。



フェノール樹脂の粘度; ●—0.6poise, ○—0.2poise  
Viscosity of phenol resin

第3-18図 酸性沈殿物-フェノール樹脂混合液 (5:5) によるパーティクルボードの品質とフェノール樹脂合成モル比の関係 (ボード密度0.6g/cm³)  
Fig. 3-18. Effect of molar ratio (F/P) of phenol resin on the properties of particleboard made with acidification precipitate-phenol resin (5:5) mixtures. (Board density 0.6g/cm³)



レジジン添着量とパーティクルボードの品質  
Fig. 3-19. Relation between resin content and properties of particle board.

酸性沈殿物とフェノール樹脂 (PF2002) 混合液 (混合比5:5) の固形分濃度と粘度の関係は、第3-20図に示すように、固形分濃度が35%以上で急激に上昇する傾向を示し、40%近辺ではわずかな固形分濃度の動きが粘度に大きく影響することが認められる。

また、一般に粘度は温度の影響を受ける。酸性沈殿物とPF2002混合液 (5:5) の場合、第3-21図に示すように、温度が低くなると粘度が上昇し、40 °Cでは25 °Cの約1/2の粘度になるのに対して、10 °Cでは2倍、7 °Cでは6倍以上となった。

### 2.3.7 酸性沈殿物とフェノール樹脂混合液硬化物の熱水抽出率

#### (1) 試験方法

熱硬化性樹脂の硬化の程度を知る簡便法として溶剤抽出法があり、フェノール樹脂成形品

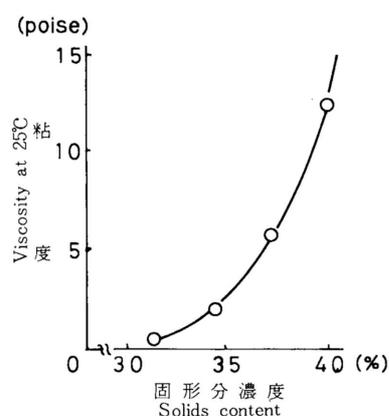
第一16表 酸性沈殿物-フェノール樹脂混合液の粘度経時変化

Table 3-16. Storage stability of acidification precipitate - phenol resin mixtures.

NO. <sup>a)</sup>	混合液 Mixture		経過日数(日) Days after mixing				
	混合比 Mixing ratio	フェノール樹脂 Phanol					
			0	10	20	30	40
1	5 : 5	PF 1602	6.4	6.6	8.5	12.8	19.7
2	5 : 5	PF 1606	5.0	6.2	9.0	15.9	32.7
3	5 : 5	PF 2002	5.7	6.3	9.8	17.6	144.4
4	5 : 5	PF 2006	22.9	24.8	52.4	146.4	
5	6 : 4	PF 2002	14.6	17.6	24.4	62.4	
6	7 : 3	PF 2002	27.1	66.0			

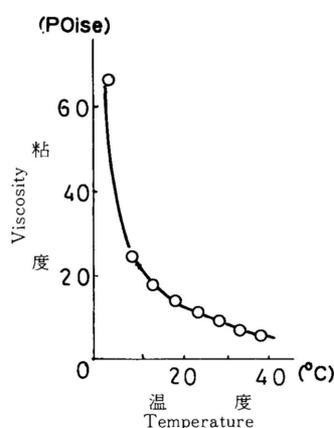
a) 混合液 NO. は第 3-15 表と同じ

Mixture number is the same as that in Table 3-15.



第 3-20 図 酸性沈殿物-フェノール樹脂<sup>1</sup>(PF2002) 混合液の粘度と固形分濃度の関係

Fig. 3-20. Relation between solids content and viscosity of acidification precipitate-phenol resin (PF2002) mixture.



第 3-21 図 酸性沈殿物-フェノール樹脂混合液 (5 : 5) の粘度と温度の関係

Fig. 3-21. Relation between temperature and viscosity of acidification precipitate-phenol resin mixture (5:5).

や積層品の硬化度試験法として JISK6911 ではアセトン抽出率が用いられている。しかし、ここでは水酸化ナトリウムによって水溶性化された樹皮抽出物の硬化の程度を知ることが目的なので、水を溶剤として以下のように硬化物の抽出率を求めた。すなわち、第 2.3.4 項と同様にして調製した酸性沈殿物とフェノール樹脂の混合液 5g を 15cm × 15cm のガラス板上に均一に塗布し、これを 135 に調節した熱風乾燥器に入れ、1 時間加熱硬化させた。これを微粉碎した後、約 1g を 300ml 容量のフラスコに 100ml の水とともに秤り取り、還流冷却器をつけて 2 時間煮沸後、1G4 ガラスフィルターでろ過洗浄して抽出率を求めた。

また比較のため、第 2.2.2 項と同様にして調製した全濃縮物とフェノール樹脂混合液の硬化物についても抽出率を測定した。

(2) 結果および考察

測定結果を第3-17表に示す。酸性沈殿物、全濃縮物ともに、抽出物単独の硬化物 (No. 1, No. 2) は100%熱水に溶解する。しかし、フェノール樹脂を混合すると著しく抽出率が低下しており、酸性沈殿物や全濃縮物はフェノール樹脂の存在で耐水性の硬化物となることが分かる。全濃縮物を用いた硬化物と酸性沈殿物のそれを比較すると前者の熱水抽出率が高い。これは、硬化して不溶物となるフェノール性成分以外の狭雑物が全濃縮物中に多く含まれるためであり、このことが、フェノール樹脂の合成条件や混合比が同じ糊液を用いた合板 (第3-7表, 第3-15表) やパーティクルボード (第3-8表, 第3-15表) の品質が酸性沈殿物の場合より全濃縮物の場合に劣る原因の一つになっているものと思われる。

また合成モル比 (F/P) の異なるフェノール樹脂を混合した硬化物No. 9, No. 10, No. 13 を比べると (F/P) が高い程抽出率が低下しており、(F/P) が高いフェノール樹脂を混合した場合合板やパーティクルボードの品質が向上した第3-7図, 第3-7表, 第3-16図, 第3-15表の結果を裏づける。

第3-17表 硬化物の熱水抽出率  
Table 3-17. Hot water solubility of cured extractives—phenol resin mixtures.

NO.	抽出物 Extractives	フェノール樹脂 <sup>a)</sup> PF resin	混合比 <sup>b)</sup> Mixing ratio	熱水抽出率 Hot water solubles (%)
1	酸性沈殿物 Acid. ppt	—	10 : 0	100
2	全濃縮物 Alkaline extract	—	10 : 0	100
3	—	PF 1202	0 : 10	5.9
4	—	PF 1602	0 : 10	6.0
5	—	PF 2002	0 : 10	5.9
6	酸性沈殿物 Acid. ppt	PF 1602	5 : 5	9.7
7	〃	PF 1602	6 : 4	12.1
8	〃	PF 1602	7 : 3	12.7
9	全濃縮物 Alkaline extract	PF 1202	5 : 5	27.0
10	〃	PF 1602	5 : 5	18.0
11	〃	PF 1602	6 : 4	22.9
12	〃	PF 1602	7 : 3	26.6
13	〃	PF 2002	5 : 5	15.9

a) フェノール樹脂の合成条件は第2-23表参照

For preparation condition of phenol resin referred to Table 2-23.

b) 抽出物：フェノール樹脂 (固形分比)

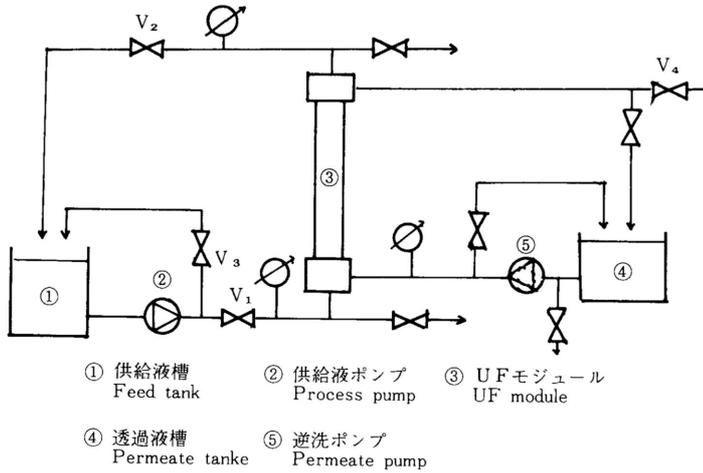
Total solids of extractives : Non-volatile of phenol resin

## 2.4 限外ろ過法の検討

### 2.4.1 限外ろ過装置

試験に用いた限外ろ過装置は、月島機械K.K.製HFV-UF型（第3-22図）であり、限外ろ過膜には、第3-18表にその仕様を示す内圧式ホローファイバーモジュール（ロミコン社製）3種を用いた。なお、いずれもモジュールの長さは63.5cmである。

現在実用化されている膜モジュールの構造は大別すると、円管型、平板型、スパイラル型、ホローファイバー型の4種類があり、それぞれに特長があり使用目的に応じて選ばれている。内圧式ホローファイバーモジュールは、他のモジュールと比べ容積当たりの膜面積が大きい。



第3-22図 限外ろ過装置のフローシート

Fig. 3-22. Schematic flow diagram of experimental ultrafiltration apparatus.

第3-18表 ホローファイバーモジュールの仕様

Table 3-18. Specification of hollow fiber modules used for experiment.

	PM-10	PM-30	PM-50
分画分子量 Molecular weight cut-off	$1 \times 10^4$	$3 \times 10^4$	$5 \times 10^4$
有効膜面積 Effective area of membrane (m <sup>2</sup> )	0.1	0.1	0.1
ファイバー内径 In side diameter of fiber (mm)	1.1	1.1	1.1
pH許要範囲 Range of pH	1.5~13	1.5~13	1.5~13
使用温度上限 Maximum temp. (°C)	80	80	80
最大許容圧力 Maximam pressur (kgf/cm <sup>2</sup> )	2.0	2.0	2.0

く、設置スペースが小さい、膜の洗浄が容易である、ポンプ容量が小さくてすむのでエネルギー消費量が少ない、などの利点を有するので<sup>92)</sup>本試験ではこれを用いた。

本装置は次のようにろ過が行われる。すなわち、供給液は、供給液槽 からポンプ によってバルブV<sub>1</sub>からモジュール ,バルブV<sub>2</sub>を通して に循環される。モジュール には、内径1.1mmの中空糸50本がセットされており、この中空糸内部を供給液が通過する間に水や低分子物質が外部に透過し、透過液はバルブV<sub>4</sub>を通して流出する。中空糸内部への加圧はバルブV<sub>1</sub>とV<sub>2</sub>を調節することによって行われ、最大入口圧1.7kgf / cm<sup>2</sup>まで加圧可能となっている。

なお、供給液は中空糸内を高速で通過するため時間の経過につれて液温が上昇する。そこで、供給液槽を冷却し、供給液温度が一定（主として25℃）となるようにして試験を行った。また、ろ過が終了後、内部配管系を洗浄、次いで透過液槽 から0.04%濃度のNaOH水溶液をポンプ によって中空糸外部から内部へ透過させモジュールの洗浄を行った。

#### 2.4.2 操作条件の検討

本項では、まずホローファイバーモジュールによる適正なる過条件を選定するため、出口圧、入口圧、供給液温度などと透過速度の関係、並びにこれら操作条件と抽出成分の阻止率との関係について検討した。

##### (1) 試験方法

供給液の調製；平膜による水酸化ナトリウム抽出液の濃縮試験の結果、ポリフェノールの収率を高めるための前処理として、加圧ろ過法の場合と同様、あらかじめの抽出液とホルムアルデヒドを反応させておく処理が効果的であることを認め<sup>93)</sup>。そこで、ここでは、次のようにして供試液を調製した。すなわち、45 l 容量のステンレス製反応缶を用い、2.1項と同様にしてNaOH添加率10%、80℃、1時間の条件で抽出液を調製、これを2.3.2項(1)と同様にしてホルムアルデヒド添加率0.5mol / l、90℃、1時間の条件で反応後、カートリッジフィルター（ポール、MCY4463H100、除去粒子10 / μm以上）を用いて清澄ろ過したものを供試液とした。

透過速度の測定；供試液35kgを用い、第3 - 22図のバルブV<sub>1</sub>、V<sub>2</sub>によって所定の入口圧と出口圧に設定し、定常状態（運転開始30分経過後）になった時点で、透過液100gが流出する時間を測定し透過速度を算出した。また同時に、V<sub>2</sub>を通して1～3kgが流出する時間を測定して循環流量を算出した。なお、試験中、透過液は供給液槽 にもどして供給液が濃縮されないようにした。また、サンプリングした透過液は阻止率測定用の検液とした。

阻止率の測定；上記のようにして得た供給液および各操作条件における透過液の固形分濃度、ポリフェノール濃度、NaOH濃度を1.1.3項と同様の方法で定量し、式(3-1)<sup>94)</sup>によって各成分の阻止率(Ra)を算出した。

$$Ra = 1 - \frac{C_P}{C_F} \times 100 \dots\dots\dots (3-1)$$

C<sub>P</sub>：供給液中の各成分濃度

C<sub>F</sub>：透過液中の各成分濃度

ここで求められる阻止率は、膜を透過せずに残る容質が供給液中の溶質の何パーセントを占めるかを示す。100%透過する容質は、膜が無いものと同じであるから供給液側と透過液側の濃度は同じとなり、阻止率は0%となる。膜をまったく透過しない容質は、透過液側の濃度が0%であるから阻止率は100%となる。分子の大きさに分布を持つ容質では0～100%の間の値を示すことになる。

(2) 結果および考察

モジュールPM10 (分画分子量 $1 \times 10^4$ ) を用いた操作圧別の透過速度および循環流量の測定結果を第3 - 19表に示す, 表の平均操作圧は入口圧と出口圧の算術平均値であり, またPは入口と出口の圧力の差である。

まず, 第3 - 19表の結果から, 循環流量についてまとめると, 第3 - 23図のとおり, Pとほぼ比例関係にあり, 入口と出口の圧力差が大きい程循環流量が大となる傾向を示す。

次に透過速度について考察する。入口圧別に透過速度をPに対してプロットすると第3 - 24図のようになり, 入口圧別にPに対して透過速度の最大値が認められる。すなわち, 入口圧を一定にして出口圧を変えてゆくとあるPで透過速度が最大値を示し, その最大値を与えるPは入口圧によって異なっている。また, Pが一定, すなわち循環流量が一定の場合には, 第3 - 25図に示すとおり, 平均圧力に比例して透過速度は増加する。これらの結果は, 供試液の透過速度が膜に加わる圧力と循環流量の影響を受けていることを示す。一般に膜によるろ過においては, 膜と供給液側の界面に膜によって阻止された溶質が蓄積する

第3 - 19表 操作圧別の透過速度および循環流量の測定結果 (PM10モジュール)  
Table 3 - 19. Measurement data of flux and recycle rate under various operating pressures.

操作圧 (kg f/cm <sup>2</sup> ) Operating pressure				透過速度 Flux (kg / min · m <sup>2</sup> )	循環流量 Recycle rate (kg / min)
入口 Inlet	出口 Outlet	平均 <sup>a)</sup> Average	$\Delta P$ <sup>b)</sup>		
1.0	0.2	0.60	0.8	0.278	5.19
1.0	0.4	0.70	0.6	0.3.4	4.03
1.2	0.25	0.725	0.95	0.369	5.81
1.2	0.6	0.90	0.6	0.397	4.00
1.2	0.8	1.00	0.4	0.404	2.77
1.2	1.0	1.10	0.2	0.350	1.40
1.4	0.5	0.95	0.9	0.453	5.48
1.4	0.8	1.10	0.6	0.463	3.93
1.4	1.2	1.30	0.2	0.386	1.43
1.5	0.8	1.15	0.7	0.501	4.63
1.5	1.2	1.35	0.3	0.439	2.05
1.6	1.0	1.30	0.6	0.501	4.04
1.6	1.2	1.40	0.4	0.478	2.59
1.6	1.4	1.50	0.2	0.352	1.03

a) (入口圧+出口圧) ÷ 2  
(Inlet pressure+Outlet pressure) ÷ 2

b) 入口圧-出口圧  
Inlet pressure-Outlet pressur

Note : 供試液調製条件

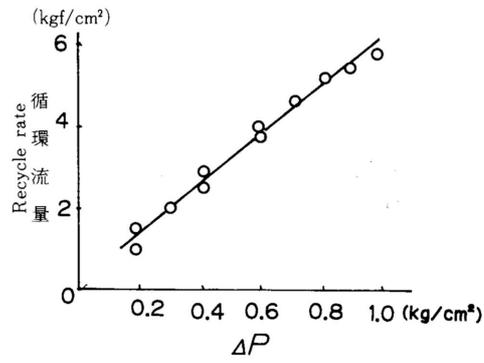
Preparation condition of sample liquor,

抽出 : NaOH 10%, 80°C, 60 min

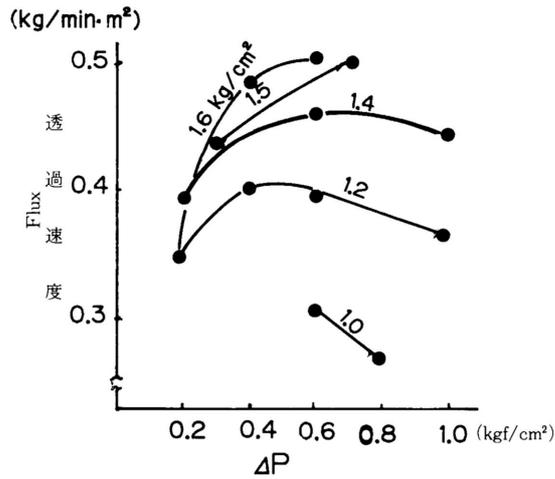
Extraction

メチロール化 : HCHD 0.5 mol, 90°C, 60 min,

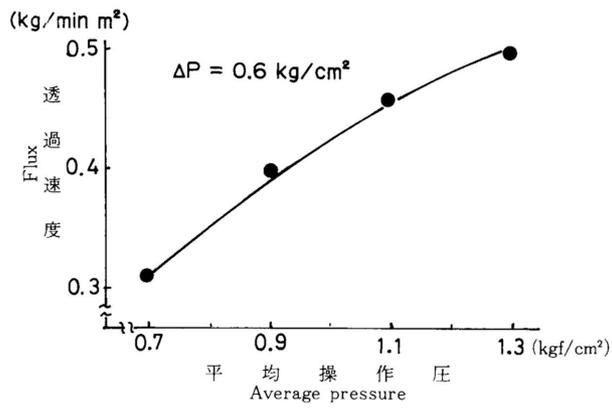
Methylolation



第3-23図 循環流量と  $\Delta P$  の関係  
 Fig. 3-23. Relation between  $\Delta P$  and recycle rate.



第3-24図 透過速度と  $\Delta P$  の関係  
 Fig. 3-24. Relation between  $\Delta P$  and permeation flux.  
 Note: 図中の数値は入口圧  
 Numerals in Figure denote inlet pressure.

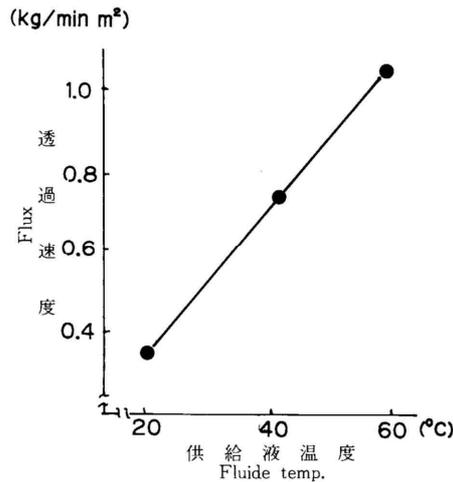


第3-25図 透過速度と平均操作圧の関係  
 Fig. 3-25. Relation between pressure and permeation flux.

いわゆる濃度分極層が形成される。ホロファイバーモジュールの特長の一つは、細管内を高速で供給液を通過させることによって、この濃度分極層を破壊することにある。したがって、供試液においても圧力が高く、且つ濃度分極層の出現をできるだけ押えた循環流量の場合に高い透過速度が与えられたものと考えられる。

第3-26図は、モジュールにPM10を用いて測定した供給液温度と透過速度の関係を示す。操作圧は、入口1.4kgf/cm<sup>2</sup>、出口0.6kgf/cm<sup>2</sup>である。図から明らかなように、透過速度は液温の影響を顕著に受け、40では25の約2倍、60では3倍になる。しかし、後述するように高温でのろ過は、濃縮液の粘度に影響するので、ろ過時に温度を高くするのは望ましくない。

第3-20表は、操作圧を変えて供給液各成分の阻止率を測定した結果である。各成分の阻止率は、操作圧による大きな差は認められず、本試験範囲内では、ろ過圧や循環流量による



第3-26図 供給液温度と透過速度

Fig. 3-26. Relation between fluid temperature and permeation flux.

第3-20表 操作圧と各成分のPM10モジュールによる阻止率  
Table 3-20. Pressure dependence on rejection of alkaline extracts with PM10 module.

操作圧 (kg f/cm <sup>2</sup> ) Operating pressure			阻止率 (%) Rejection		
入口 Inlet	出口 Outlet	△P	固形分 Total solids	ポリフェノール Poly- phenols	NaOH
1.0	0.2	1.0	51.77	80.82	28.49
1.2	0.6	0.6	52.43	81.22	27.40
1.4	0.6	0.8	51.45	81.25	30.65
1.5	0.8	0.7	53.75	83.17	30.77
1.5	1.2	0.3	50.00	77.13	27.40

Note: 供試液は、第3-19表と同じ  
Sample liquor is the same as that in Table 3-19.

阻止率への影響はないものと判断される。

#### 2.4.3 ホローファイバーモジュールによる水酸化ナトリウム抽出液の濃縮

本項においては、適正な濃縮条件選定のためのデータの取得ならびに水酸化ナトリウム抽出液の限外ろ過特性を明らかにすることを目的として、抽出液とホルムアルデヒドの反応条件やモジュールの分画分子量がろ過速度や抽出液各成分の阻止率、収率、濃縮液の粘度などに及ぼす影響について検討した。

##### (1) 試験方法

供試液の調製；まず、2.1項と同様にしてNaOH添加率10%、25、80、1時間処理の抽出液を調製した。次に、抽出液のポリフェノール100gに対し0.25～1.0molの割合でホルムアルデヒド（37%ホルマリン使用）を添加し、反応温度90、反応時間20～60分の範囲で処理後、2.4.2項と同様にフィルターカートリッジで清澄ろ過し供試液とした。なお、反応温度90は平膜を用いた予備試験の結果<sup>93)</sup>から選定した。また、本試験の供試液調製条件をまとめて第3-21表に示す。

第3-21表 供試液の調製条件  
Table 3-21. Preparation conditions of extracted liquers used in experiment.

NO.	抽出条件 Extraction conditions			メチロール化条件 Methylation conditions		
	Temp. (°C)	Time (min)	NaOH <sup>a)</sup> (%)	Temp. (°C)	Time (min)	HCHO <sup>b)</sup> (mol)
1	25	60	10	—	—	—
2	80	60	10	—	—	—
3	80	60	10	90	60	0.25
4	80	60	10	90	60	0.50
5	80	60	10	90	60	0.75
6	80	60	10	90	60	1.00
7	80	60	10	90	20	0.50
8	80	60	10	90	40	0.50
9	80	60	10	90	60	0.50

a) 全乾樹皮重量に対する%

Based on dry weight of bark.

b) ポリフェノール100gに対するモル数

Added HCHO mol per 100g of polyphenol.

濃縮試験；供試液12～18kgを供給液として、所定の操作圧で、透過液が $V_4$ （第3-22図）から流出し始めてから、10分間隔に透過液重量を測定、所定の濃縮倍率になるまで供給液を循環させた。また、所定の濃縮倍率になった時点で供給液槽内の濃縮液および $V_4$ から流出する透過液を約100gサンプリングし、固形分濃度、ポリフェノール濃度、NaOH濃度をそれぞれ、1.1.3項と同様にして定量した。これらの分析値から濃縮倍率、各成分の収率を次式によって算出した。

$$\text{濃縮倍率} = \frac{V_0}{V_0 - V_F}$$

ただし  $V_0$  : 供給液量 (kg)

$V_F$  : 透過液量 (kg)

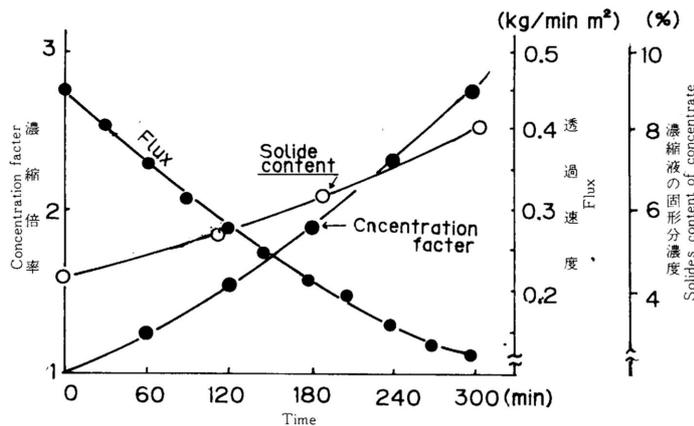
$$\text{収率 (\%)} = \frac{1}{n} \times \frac{C_P}{C_F} \times 100$$

ただし  $n$  : 濃縮倍率

$C_F$  : 供給液中の濃度

$C_P$  : 濃縮液中の濃度

また、透過速度は、10分間に流出する透過液量から単位時間、単位膜面積当たり ( $\text{kg}/\text{min} \cdot \text{m}^2$ ) に換算して表示した。また、濃縮液の粘度はオストワルド粘度計を用い 125 で測定した。



第3-27図 PM10モジュールによる濃縮結果

Fig. 3-27. Ultrafiltration of alkaline extracted liquor with PM10 module.

Notes: 供給液; 第3-21表のNo. 4

操作条件; 入口圧1.4  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 出口圧0.5  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 循環流量5.4  $\text{kg}/\text{min}$

Feed solution; No. 4 in Table 3-21

Operating conditions; Inlet pressure 1.4  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , Outlet pressure 0.5  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ .

Recycle rate 5.4  $\text{kg}/\text{min}$ .

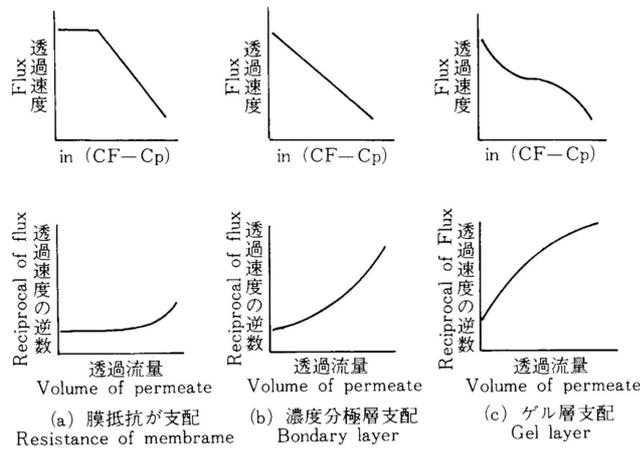
## (2) 結果および考察

モジュールにPM10を用い、80 抽出液をホルムアルデヒド添加率0.5mol, 90 , 1時間の条件で処理した供試液の濃縮試験結果を第3-27図に示す。操作圧は、入口1.4  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 出口0.5  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ , 循環流量5.4  $\text{kg}/\text{min}$ , 供給液量は12kgである。

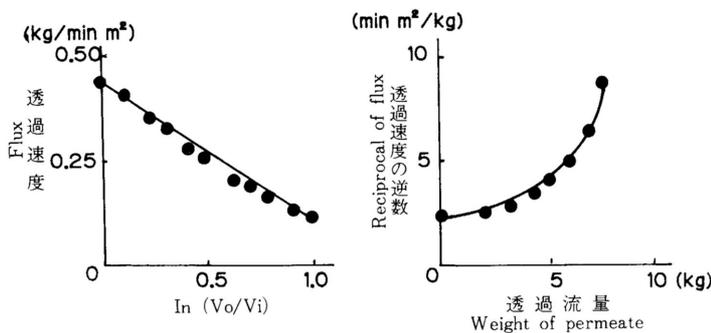
限外ろ過においては、図に示すとおり、時間の経過とともに濃縮液の固形分濃度は上昇するが、透過速度が減少するので、本試験条件下では濃縮倍率が3倍、固形分濃度では約10%程度までの濃縮が実用的には限界と思われる。

限外ろ過において透過速度を支配する因子は、膜の抵抗、膜面に生成した濃度分極層またはゲル層の抵抗、のいずれかまたはその和になり、その支配因子によって透過速度と濃縮倍率ならびに、透過速度の逆数と透過液量の関係が第3-28図のように模型的に示されている<sup>94)</sup>。すなわち図の(a)は膜抵抗が支配している場合、(b)は濃度分極層が支配、(c)はゲル層が支配している場合である。

カラマツ樹皮の水酸化ナトリウム抽出液について、第3-27図の結果から、透過速度と濃



第3-28図 限外ろ過の透過速度支配因子<sup>94)</sup>  
 Fig. 3-28. Dominant factors of permeation flux in ultrafiltration.



第2-29図 水酸化ナトリウム抽出液の限外ろ過特性  
 Fig. 2-29. Ultrafiltration characteristics of alkaline extracted liquor.

縮倍率および透過速度の逆数と透過液量との関係を算出して図示すると第3-29図のとおりとなり、第3-28図のモデル図(b)と同じ傾向を示している。すなわち、水酸化ナトリウム抽出液のホローファイバモジュールによる限外ろ過においては、前項(2.4.2項)操作条件と透過速度の関係からも考察されたように、透過速度を支配する因子は主として濃度分極層の存在によるものと考えられる。このような場合、透過速度を高めるためには、中空糸内で乱流を起こし、濃度分極層を破壊する程度まで循環流量を高めることが効果的と考えられる。一般に、管内の流動状態が層流から乱流になるのは、レイノルズ数( $Re = Duf / \mu$ , 但し、 $D$ は管の内径、 $u$ は流体の平均流速、 $f$ は流体の密度、 $\mu$ は流体の粘度)がおよそ2300(臨界レイノルズ数)を超えた場合であることが実験的に知られている<sup>95)</sup>。本装置によるろ過初期(供給液粘度1.4c.p, 比重1.02)における中空糸内(内径1.1mm)のレイノルズ数を、循環流量5kg/min(中空糸内流速1.72m/sec)の場合について算出すると1380となる。この値は、臨界レイノルズ数より小さく、中空糸内の流動状態は層流域にあるものと考えられる。循環流量を7.5kg/min以上になるとレイノルズ数は2000を超え、流動状態は層流から乱流へ遷移状態となりろ過の状況も変わるものと思われるが、装置の性能上、実験的に確認することができなかった。

以上、水酸化ナトリウム抽出液のろ過特性について考察したが、次に、モジュールの分画

分子量や抽出条件，抽出液とホルムアルデヒドとの反応条件，濃縮倍率などが抽出液中の各成分の収率や阻止率に及ぼす影響について検討。

まず，抽出温度が25（No.1）と80（No.2）ならびに80 抽出液をホルムアルデヒド添加率0.25mol，90，1時間の条件で処理したもの（No.3）の3種類を供試液とし，分

第3-22表 供試液各成分の各モジュールによる阻止率測定結果

Table 3-22. Measurement results on the rejection of alkaline extracts with each modules.

供試液 <sup>a)</sup> Sample liquor	UF-モジュール UF-module	阻止率 Rejection (%)			
		固形分 Total solids	ポリフェノール Polyphenols	NaOH	その他 <sup>b)</sup> Others
NO.1	PM 10	46.3	64.0	42.6	31.9
	PM 50	33.8	44.3	34.3	21.1
NO.2	PM 10	37.4	57.5	23.8	5.9
	PM 30	32.4	50.4	19.2	7.2
	PM 50	26.2	38.4	12.2	5.9
NO.3	PM 10	52.0	81.0	25.9	0.0
	PM 30	47.0	72.6	21.1	0.0
	PM 50	39.0	59.2	16.2	0.0

a) 調製条件は第3-21表に示す。

For preparation conditions referred to Table 3-21.

b) 固形分からポリフェノールとNaOHを除いた残りの成分

Others=Total solids-(polyphenols + NaOH)

画分子量が異なるモジュールPM10（分画分子量 $1 \times 10^4$ ），PM30（分画分子量 $3 \times 10^4$ ），PM50（分画分子量 $5 \times 10^4$ ）を用いて，2.4.2項(1)と同様の方法で測定した各成分の阻止率を第3-22表に示す。なお，同表のその他の成分は，固形分からポリフェノールとNaOHを除いた残りの成分である。

いずれの供試液もモジュールの分画分子量が大きくなると各成分の阻止率は低下すること，また同一分画分子量のモジュールで比較すると，供試液によって各成分の阻止率の異なることが認められる。供試液No.1（20，抽出液）のホルムアルデヒド阻止率は，PM10で64.0%，PM50の場合44.3%である。供試液No.2（80 抽出液）では，供試液No.1よりポリフェノールの阻止率は低く，PM10で57.5%，PM50では38.4%である。また，供試液No.2をホルムアルデヒド処理した供試液No.3では，PM10で81.0%，PM50では59.2%であり，供試液No.2と比べ顕著にポリフェノールの阻止率が高くなっている。また，その他の成分，すなわち抽出物中のポリフェノール以外の成分の阻止率について見ると，供試液No.1のPM10，PM50による阻止率は21~31%であるが，供試液No.2では6~7%と低く，更に供試液No.3では100%膜を透過する。

限外ろ過膜の分画分子量は，溶液内で球形を保つ分子を用いて測定されたものであり，分子の形状が異なる場合には，膜の分画分子量と阻止される容質の分子の大きさが一致するとは限らない。また，渡辺ら<sup>96)</sup>は，孔径0.05  $\mu\text{m}$ のセラミック管を支持体として，カラマツ樹皮アルカリ抽出液の濃縮を行ない，セラミック管表面に付着した容質が限外ろ過機能を持つことを認めており，膜表面に形成された濃度分極層が膜の分画分子量に関係なく阻止機能を

持つことも考えられる。しかし、本試験においてはモジュールの分画分子量が大きい程抽出物の阻止率が低下しており、類似した溶質間では、ある膜を透過あるいは阻止される量によって相対的な分子の大きさが比較できるものと考えられる。したがって、第3 - 22表において各成分の阻止率が供試液間で異なるのは、NaOHを除きそれぞれの成分の分子量分布の違いによるものと推定される。すなわち、80 で抽出した場合、20 で抽出した場合よりポリフェノールやその他の抽出物は低分子部分が多く、また、ホルムアルデヒドとの反応処理をするとポリフェノールの分子量は高くなるが、その他の抽出物は更に低分子化されているものと考えられる。NaOHがPM10やPM50に阻止されるのはポリフェノールと結合したNaが存在するためであろう。

第3 - 23表は、各供試液をモジュールにPM30 (分画分子量 $3 \times 10^4$ ) を用いて3倍まで濃

第3 - 23表 各供試液の PM モジュールによる濃縮液の粘度および組成  
Table 3 - 23. Viscosity and composition of ultrafiltration concentrate with PM30 module.

供試液 <sup>a)</sup> Sampl liquor	濃縮倍率 Concentration factor	濃縮液の組成 (%) Composition of concentrate				濃縮液粘度 Viscosity of concentrate (Poise)
		固形分 Total solids	ポリフェノール Poly-phenols	NaOH	その他 <sup>b)</sup> Others	
NO.1	1.00	3.90	2.73 (70.0)	0.74 (19.0)	0.43 (11.0)	1.93
	2.00	5.86	4.17 (71.2)	1.02 (17.4)	0.67 (11.4)	3.61
	3.00	7.06	5.27 (74.6)	1.17 (16.6)	0.67 ( 8.8)	6.15
NO.2	1.00	4.23	2.35 (55.4)	0.82 (19.4)	1.06 (25.0)	1.32
	1.52	4.85	2.82 (58.1)	0.87 (17.9)	1.16 (23.9)	1.49
	2.07	5.58	3.30 (59.1)	0.93 (16.7)	1.35 (24.2)	1.71
	3.12	6.68	4.14 (62.0)	0.95 (14.2)	1.59 (23.8)	2.23
NO.3	1.00	4.53	2.63 (58.0)	0.85 (18.8)	1.05 (23.2)	1.40
	1.54	5.58	3.62 (64.9)	0.94 (16.8)	1.02 (18.3)	1.67
	2.03	6.63	4.39 (66.2)	1.10 (16.6)	1.14 (17.2)	2.04
	3.04	8.35	5.95 (71.3)	1.19 (12.3)	1.21 (14.5)	2.82

a), b), 第3 - 22表参照.

See Table 3 - 22

Note : ( ) 内は対固形分 %

Numerals in parentheses represent percentage to total solids.

縮した時の濃縮液の組成ならびに粘度の測定結果を示す。80 抽出液 (No. 2) と比べ20 抽出液 (No. 1) は、固形分濃度が低いにもかかわらず粘度が高い。これは上述したように25 で調製した抽出物の分子量分布が80 よりも高分子側にあるためである。

第3 - 22表の各モジュールによる阻止率と第3 - 23表の組成分析値から算出した収率から、供試液や濃縮液中のポリフェノールの分子量分布を推定して第3 - 24表に示す。供試液No. 1 とNo. 2は濃縮液率が高くなるに従って低分子部分が除去され濃縮液中のポリフェノールの分子量分布は類似したものとなる。しかし、ポリフェノール濃度に対して濃縮液の粘度をプロットした第3 - 30図から分かるように供試液No. 1の濃縮液はNo. 2の濃縮液よりも明らかに粘度が高い。これは供試液No. 1の濃縮液の粘度がポリフェノール以外の抽出物の影響を大きく受けていることによるものと思われる。このことは、ホルムアルデヒド処理によってポリフェノールが高分子化されているにもかかわらず、ポリフェノール以外の抽出成分が低分子化されている供試液 (No. 3) の濃縮液が他の供試液の濃縮液よりも粘度が低いことから理解される。

第3 - 24表 各供試液および PM 30モジュールによる濃縮液中のポリフェノールの分子量分布推定値

Table 3 - 24. Molecular weight distribution of polyphenols in UF concentrate with PM30 module.

供試液 <sup>a)</sup> Sample liquor	濃縮倍率 Concentration factor	ポリフェノール <sup>b)</sup> 収率 Yield of polyphenol (%)	分子量分布 (%) <sup>c)</sup> Molecular weight distribution		
			>5×10 <sup>4</sup>	5×10 <sup>4</sup> ~1×10 <sup>4</sup>	1×10 <sup>4</sup> >
NO.1	1		44.3	19.7	36.0
	2	76.4	58.0	25.8	16.2
	3	64.4	68.8	30.6	0.6
NO.2	1		38.4	19.1	42.5
	2	67.8	56.6	28.5	15.2
	3	56.5	68.0	32.0	0.0
NO.3	1		59.2	21.8	19.0
	2	82.2	72.0	26.5	1.5
	3	74.4	79.6	20.4	0.0

a) 調製条件は第3 - 21表に示す。

For preparation conditions referred to Table 3 - 21.

b) 第3 - 23表の分析値から次式により算出

Calculated as follow by using the analytical data in Table 3 - 23,

$$\text{Yield of polyphenol (\%)} = \frac{1}{n} \times \frac{\text{Polyphenol content in concentrate}}{\text{Polyphenol content in sample liquor}} \times 100$$

Where n is concentration factor.

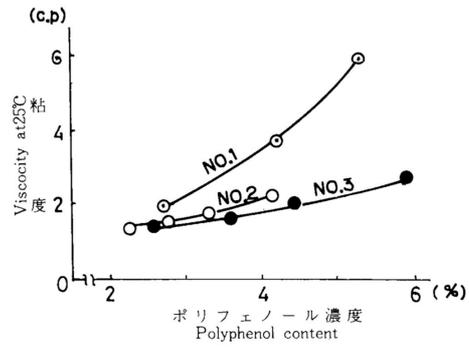
c) 供試液 (濃縮倍率 1) については第3 - 22表の PM10, PM50 による阻止率から算出

For sample liquor (concentration factor 1), calculated by using the rejection with PM10 and PM50 module in Table 3 - 22.

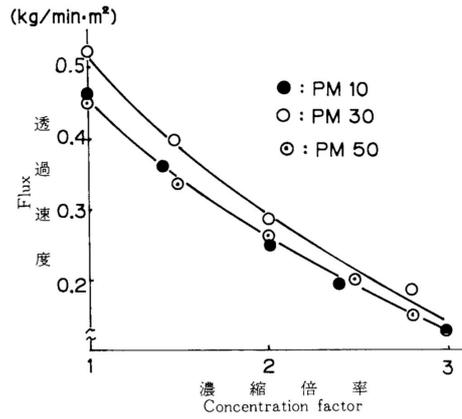
濃縮液については次式によって算出した。

For concentrate, calculated as follow

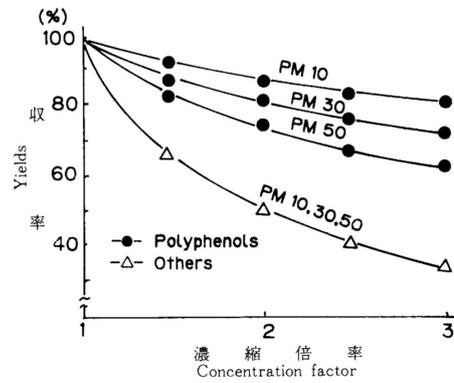
$$\text{Percentage (\%)} = \frac{\text{Percentage of sample liquor}}{\text{Yields of polyphenol}} \times 100$$



第3-30図 限外ろ過濃縮液のポリフェノール濃度と粘度の関係  
 Fig. 3-30. Relation between polyphenol content and viscosity of ultrafiltrated concentrates.



第3-31図 濃縮倍率と透過速度  
 Fig. 3-31. Relation between concentration factor and permeation flux.



第3-32図 各モジュールによる濃縮倍率と各成分の収率  
 Fig. 3-32. Relation between yield of alkaline extracts and concentration factor.

第3 - 31図は、供試液No. 3を各モジュールで濃縮した場合の濃縮倍率と透過速度の関係を、また、第3 - 32図は濃縮倍率と各成分の収率との関係を示す。

通常、透過速度は限外ろ過膜の分画分子量が大きくなる程大になる。しかし水酸化ナトリウム抽出液の場合は、第3 - 31図に示すとおり、本試験で用いたモジュール間では大きな差が認められない。これは先に述べたように水酸化ナトリウム抽出液の場合、透過速度が濃度分極層によって支配されているためと考えられる。

ポリフェノールの収率は、第3 - 32図に示すとおり、分画分子量が小さいモジュールを用いる程高くなる。ポリフェノール以外の抽出物は、供試液No. 3の場合ここで用いたモジュールを100%透過するので、モジュール間で収率に差はない。したがって、分画分子量の小さいモジュールを用いる程、ポリフェノール純度の高い濃縮液が得られることになる。

前述したように、透過速度はろ過温度によっても異なり、供給液温度が高い程大となった(第3 - 26図)。しかし、供試験No. 3を25 , 40 , 60 でモジュールにPM10を用いて2倍に濃縮した場合(固形分濃度6.7%)の粘度は、それぞれ1.87c.p, 1.96c.p, 2.29c.pであった。

以上の結果、限外ろ過法においても抽出温度は80 , モジュールの分画分子量は $1 \times 10^4$ が適当であり、また、ホルムアルデヒドとの反応処理によってポリフェノールの収率、純度が高められることが認められ、ろ過温度は常温に保つことが必要と判断された。次に80 抽出液を用いて、ホルムアルデヒドとの反応条件がポリフェノールの阻止率や濃縮液の粘度に及ぼす影響について検討した。結果を第3 - 25表および第3 - 26表に示す。

反応温度90 におけるホルムアルデヒド添加率とポリフェノールの阻止率の関係は、第3 - 25表に示すとおり、0.25 ~ 1.00molの範囲で添加率が多い程高くなる傾向が認められ、また反応時間も20 ~ 60分の範囲で長い程わずかに阻止率が向上する。

第3 - 26表は各供試液ならびにPM10モジュールによる2倍濃液の組成分析値および粘度の測定結果である。各供試液のポリフェノール濃度は、ホルムアルデヒド添加率が多い程、また反応時間が長い程高くなる傾向が認められる。これは、ポリフェノールとホルムアルデヒドが反応して重量増加したためであろう。また、供試液や限外ろ過濃縮液の粘度もホルムアルデヒド添加率が高く、反応時間が長い程わずかではあるが上昇する傾向を示した。なお、第3 - 25表および第3 - 26表において供試液No. 3 ~ No. 6とNo. 7 ~ No. 9の阻止率や組成、粘度などが大きく異なるのは、抽出に用いた原料樹皮の違いによるものである。

#### 2.4.4 限外ろ過濃縮物とフェノール樹脂混合液の接着性能

##### (1) 試験方法

限外ろ過濃縮物の調製；2.4.2項と同様にして、NaOH添加率10% , 80 , 1時間処理の抽出液をホルムアルデヒド添加率0.25 ~ 1.00mol(対ポリフェノール100g) , 反応温度90 , 反応時間20 ~ 60分の条件で処理した後、PM10モジュールによって2倍に濃縮した。次いで、この濃縮液に10%濃度の塩酸を加えpH7に調整後、スプレードライヤー(ヤマト科学K.K.製、ミニスプレーDL - 21型)を用い、熱風温度180 , 内部温度65 の条件で粉末とした。なお、濃縮液を中和したのは、粉末の保存性を良くするために行ったものである。

混合液の調製；上記粉末と第2 - 23表と同様にして合成したフェノール樹脂を固形分比で7 : 3 ~ 5 : 5の割合で混合し、これに固形分濃度が40%となるように水を加えて接着剤とした。なお、接着力試験には、この混合液100gに対し充填材としてクルミ殻粉を10gの割合で加え供試した。また、フェノール樹脂には、これまでの試験結果から合成モル比(F/P) = 2.0のもの(PF2006, PF2002)を用いることとした。

接着力試験；下記条件でラワン3プライ合板を1条件4枚作製し、JIS K6851に従って引

第3-25表 PM10 モジュールによる各成分の阻止率とメチロール化条件  
 Table 3-25. Influence of methylation on rejection of alkaline extracts with PM10 module.

供試液 <sup>a)</sup> Sample liquor NO.	メチロール化条件 Methylation			阻止率 (%) Rejection		
	Temp. (°C)	Time (min)	HCHO (mol)	固形分 Total solids	ポリフェノール Poly- phenols	NaOH
3	90	60	0.25	52.0	78.0	27.9
4	90	60	0.50	51.5	79.5	29.6
5	90	60	0.75	52.2	81.8	30.0
6	90	60	1.00	53.1	84.9	28.6
7	90	20	0.50	58.5	86.6	32.8
8	90	40	0.50	59.6	88.0	33.9
9	90	60	0.50	59.5	89.2	32.0

a) 供試液 NO. は第3-21表と同じ  
 Sample liquor number is the same as that in Table 3-21.

第3-26表 PM10 モジュールによる濃縮液の組成および粘度に及ぼすメチロール化条件の影響  
 Table 3-26. Influence of methylation conditions on viscosity and composition of concentrate with PM10 module.

供試液 <sup>a)</sup> Sample liquor NO.	メチロール化条件 Methylation			濃縮 倍率 Concent- ration factor	濃縮液の組成 (%) Composition of concentrate			濃縮液 粘度 Viscosity of concentrate (poise)
	Temp (°C)	Time (min)	HCHO (mol)		固形分 Total solids	ポリフェノール Poly- phenols	NaOH	
3	90	60	0.25	1.00	4.36	2.42	0.77	1.335
				2.03	6.30	4.12	0.95	1.827
4	90	60	0.50	1.00	4.53	2.44	0.80	1.333
				2.10	6.65	4.33	1.25	1.874
5	90	60	0.75	1.00	4.80	2.60	0.85	1.376
				2.06	7.01	4.56	1.00	1.941
6	90	60	1.00	1.00	4.93	2.65	0.83	1.386
				2.07	7.35	4.80	1.02	1.995
7	90	20	0.50	1.00	5.01	2.86	0.81	1.456
				2.02	7.50	5.09	1.06	2.167
8	90	40	0.50	1.00	4.95	2.90	0.82	1.466
				2.01	7.52	5.12	1.05	2.201
9	90	60	0.50	1.00	5.01	3.03	0.84	1.476
				2.02	7.78	5.47	1.08	2.254

a) 供試液 NO. は第3-21表と同じ  
 Sample liquor number is the same as that in Table 3-21.

張りせん断接着強さを測定した。  
合板の製造条件は次のとおりである。

単板構成：表裏単板ラワン 2.4mm厚  
中芯単板ラワン 2.4mm厚

単板含水率：6～7%

塗布量：269 / 30cm × 30cm

冷 圧：10kgf / cm<sup>2</sup> , 15分

熱 圧：10kgf / cm<sup>2</sup> , 135 , 7分

## (2) 結果および考察

反応温度を90 と一定にし、反応時間とホルムアルデヒド添加率の異なる限外ろ過濃縮物とフェノール樹脂 (PF2002) 混合液の粘度および接着力の測定結果を第3 - 27表に示す。

ホルムアルデヒド処理後の抽出液の粘度は、ホルムアルデヒド添加率が高く、反応時間が長い程わずかではあるが高くなる傾向を示したが (第3 - 26表)、これを限外ろ過で濃縮し、スプレードライヤーで粉末とした後、フェノール樹脂と混合した場合の粘度は、反応温度90、反応時間60分の場合、ホルムアルデヒド添加率の影響は認められず、0.25 - 1.00molの範囲で混合比が5 : 5 (混合液No. 1, 7, 9, 11) では2.5～3.7poise, 7 : 3 (混合液No. 2, 8, 10, 12) の場合10.2～25.5poiseである。しかし、反応時間の影響は顕著であり、20分

第3 - 27表 限外ろ過濃縮物-フェノール樹脂 (PF2002) 混合液の粘度および合板接着強さ  
Table 3 - 27. Viscosity and gluabilities of UFconcentrate-Phenol resin (PF 2002) mixture.

混合液 Mixture NO.	メチロール化条件 Metylation			混合比 <sup>a)</sup> Mixign ratio	混合液 <sup>b)</sup> 粘度 Viscosity of mixture (poise)	引張りせん断強さ (kg f/cm <sup>2</sup> ) Tensile shear strength			
	Temp. (°C)	Time (min)	HCHO (mol)			常 態 試 験 Dry test		煮沸繰り返し試験 Boile and dry cyclic test	
						Max.~ Ave.~ Min.	W.F (%)	Max.~ Ave.~ Min.	W.F (%)
1 2	90	60	0.25	5 : 5	3.2	18.5~14.2~10.5 (53)		18.2~11.7~ 5.8 (36)	
7 : 3				25.5	20.4~14.5~10.4 (49)		16.7~11.1~ 0.0 (22)		
3 4	90	20	0.50	5 : 5	87.0	20.5~17.1~10.2 (83)		20.5~15.0~ 8.9 (76)	
7 : 3				1000.0	—		—		
5 6	90	40	0.50	5 : 5	12.9	22.1~16.6~11.1 (76)		21.7~16.1~ 9.3 (76)	
7 : 3				42.7	19.7~14.7~ 9.5 (78)		20.6~13.6~ 8.8 (56)		
7 8	90	60	0.50	5 : 5	3.7	22.7~15.2~10.5 (73)		20.5~15.0~10.8 (78)	
7 : 3				10.2	19.5~14.5~11.7 (55)		19.1~13.3~ 8.9 (48)		
9 10	90	60	0.75	5 : 5	2.5	19.3~13.6~10.1 (71)		21.9~15.9~11.7 (61)	
7 : 3				9.6	17.5~13.6~10.1 (51)		17.1~12.5~ 8.8 (30)		
11 12	90	60	1.00	5 : 5	2.9	19.4~15.0~ 9.9 (70)		22.0~14.3~10.0 (62)	
7 : 3				10.2	18.5~13.9~ 9.5 (57)		19.1~12.7~ 9.5 (42)		

a) 限外ろ過濃縮物：PH2002 (固形分比)

Total solids of UF concentrate : Non-volatile of PF 2002.

b) 混合液の固形分濃度はいずれも40%

Solid content of mixture is 40%.

Note : 限外ろ過には PM10 モジュールを用い、2倍に濃縮、混合液の固形分はいずれも40%

Each reaction mixtur was concentrated up to two fold by using PM10 module.

の場合（混合液No. 3, 4）には、混合比が5：5でも87poise, 7：3では1000poise以上となったが、40分（混合液No. 5, 6）ではそれぞれ12.9poise, 42.7poise, 60分（混合液No. 7, 8）では3.7poiseと10.2poiseであり、反応時間が長い程低下した。

混合液の接着性能は、第3 - 27表に示すとおり、ホルムアルデヒド添加率の低い0.25molの場合（混合液No. 1, 2）には、0.50mol以上の場合と比べ接着性能の劣ることが認められる。ホルムアルデヒド添加率が0.5～1.0molの範囲では、混合比が5：5の場合、煮沸繰り返し試験の接着強さは平均値で15～17kgf/cm<sup>2</sup>、木部破断率は60～80%であり十分な接着力を示した。フェノール樹脂の混合比が少ない7：3の場合には、やや接着力、特に木部破断率の低くなる傾向が認められる。

フェノール樹脂にPF2002よりも縮合度を高くしたPF2006を用いた場合、第3 - 28表に示すように接着力は向上し、混合比が7：3の場合でも煮沸繰り返し試験の接着強さは平均値で16.6kg/cm<sup>2</sup>、木部破断率も85%となったが、混合液の粘度は高く、混合比が5：5でも32.5%、7：3では90poiseとなり実用的ではない。なお、第3 - 32表で用いた限外ろ過濃縮物は、80抽出液を90分、ホルムアルデヒド添加率0.5molの条件で処理した反応液より調製した。

以上の結果、限外ろ過法による適正な濃縮物の製造条件および製糊条件は次のとおりと判断される。

抽出条件：NaOH添加率10%、80分、1時間

反応条件：ホルムアルデヒド添加率0.5～1.0mol

（対ポリフェノール100g）、反応温度90分、時間60分

限外ろ過条件：モジュールの分画分子量1×10<sup>4</sup>、操作圧、入口1.5kgf/cm<sup>2</sup>、出口0.8kgf/cm<sup>2</sup>、供給液温度25 - 30

第3 - 28表 限外ろ過濃縮物<sup>a)</sup>-フェノール樹脂 (PF2006) 混合液の粘度及び合板接着強さ  
Table 3 - 28. Viscosity and gluabilities of UF concentrate<sup>a)</sup>-Phenol resin (PF 2006) mixture.

混合比 <sup>b)</sup> Mixing ratio	混合液粘度 Viscosity of mixture (poise)	引張りせん断強さ (kg/cm <sup>2</sup> ) Tensile shear strength			
		常態試験 Dry test		煮沸繰り返し試験 Boile and dry cyclic test	
		Max. ~ Ave. ~ Min.	Max. ~ Ave. ~ Min.	Max. ~ Ave. ~ Min.	Max. ~ Ave. ~ Min.
7 : 3	90.1	22.9 ~ 16.9 ~ 10.5 (85)	24.9 ~ 16.6 ~ 18.8 (85)		
6 : 4	87.6	21.3 ~ 15.2 ~ 10.8 (82)	23.3 ~ 15.7 ~ 11.4 (84)		
5 : 5	32.5	18.5 ~ 16.2 ~ 10.9 (73)	20.5 ~ 15.4 ~ 10.4 (77)		

a) 供試液の調製条件は第3 - 21表のNO. 9

限外ろ過にはPM10モジュールを用い、2倍に濃縮した

Sampl liquor : NO. 9 in Table 3 - 21

Ultrafiltration : Used PM 10 module, two fold concentration.

b) 限外ろ過濃縮物：PF2006 (固形分比)

Total solids of UF concentrate : Non-volatile of PF 2006

Note : ( )内は木部破断率%

Numerals in parentheses denote % wood failure.

製糊条件：限外ろ過濃縮物に対しフェノール樹脂（PF2002）を固形分比で30～50%  
添加

### 3. 製造プロセスの経済性評価

新しい製造プロセスの設計を行う場合、技術的な面からの検討と同時に経済性面からの検討が必要である。前項までに行った試験によって、カラマツ樹皮のフェノール性成分を原料とした木材用接着剤の製造方法について、全濃縮法、加圧ろ過法、限外ろ過法の3つの方法について、主として製品の品質を指標として適正な製造条件を検討してきた。本項においては、これまでのデータに基づき、これらのプロセスの経済性面からの検討を行った。

通常、化学製品の製造コストは製産規模によって異なるが、ここでは、年間15,000m<sup>3</sup>のカラマツ間伐材あるいは小径材を使用する比較的小規模なパーティクルボード工場を想定し、この工場から排出される樹皮を利用して自工場で消費する接着剤を生産するものとした。一般に経済性評価の目的は収益性の評価と代替案の比較の検討の2つに大別される<sup>97)</sup>。すなわち、どれだけ資金が必要でその投資によってどれだけ利益が得られるか、その絶対額の評価を目的とする場合と、種々の代替案の収益性の比較を行い、もっとも効率のよい投資を選び出すことを目的とする場合である。本項では、後者を目的としているので、ここで想定したボード工場が適正な規模であるかどうか、また立地の可能性はどうかといった点については問題としていない。なお、ここで想定した工場のボード生産量は、原木比重0.46、歩止り70%として4830t/年であり、接着剤の消費量は、レジン添着量10%で483t/年（40%濃度では1208t/年）、添着量8%では386t/年（40%濃度で920t/年）である。

#### 3.1 マスバランス

粉碎・抽出工程並びに各濃縮工程におけるマスバランスを付図 - 1～5に示す。

なお全濃縮法については抽出時の液比が1：10の場合と、液比を1：5として濃度の高い抽出液を調製した場合について示した。

##### (1) 粉碎・抽出工程

粉碎・抽出工程のマスバランスを付図 - 1に示す。前述のように、ここでは年間15,000m<sup>3</sup>のカラマツ原木、主として間伐材等の小径木を消費するパーティクルボード工場を想定した。このカラマツ原木から得られる樹皮量を推定すると、次のとおりとなる。すなわち、原木径を平均15cmとすると第1-3図から原木1m<sup>3</sup>当り乾物樹皮80kgが得られることになり、15,000m<sup>3</sup>の原木からは1200t/年の乾物樹皮量となる。年間300日稼働として、1日4ton、安全を見て1日3ton/日とした。なお生樹皮の水分は約50%（第1-4表参照）なので処理量は6t/日となる。

原料樹皮の1%NaOH可溶分は、第1章、2.11頁で求めた平均値52%、1%NaOH可溶ポリフェノールは31%とし、NaOH添加率10%（対乾物樹皮）、液比1：10、80の条件で、1%NaOH可溶分の73%が、またポリフェノールは90%が抽出されるものとした。（第3-3表参照）。また、液比1：5の場合にも抽出量は変わらないものとした。

抽出液と残さの分離はスクリュープレスを用いて行い、残さの水分は約50%となるように脱液されるものとした。なお、スクリュープレスによる分離については、試験機（富国工業製、HX-150型、スクリュージ径150mm）によって残さ水分が50%まで脱水可能であることを確認している<sup>98)</sup>。

##### (2) 濃縮工程

全濃縮法は、得られた抽出液をそのまま薄膜式減圧濃縮缶で濃縮するだけであり、工程が

単純で収量も多い。乾物3t / 日の樹皮から出発して、液比が1 : 10の場合（付図 - 2），40%濃度の接着剤が5,455kg / 日得られる。液比が1 : 5の場合（付図 - 3），抽出残さ中に残る抽出物量が多くなるので得られる接着剤量はやや少なくなり5,209kg / 日となる。ただし、フェノール樹脂の混合比は固形分比で5 : 5，濃縮工程でのロスはみていない。

加圧ろ過法（付図 - 4）は、工程がやや複雑で、収量が少ない。酸性沈殿物の固形分収量は抽出液中のポリフェノール量と同量である。これを再溶解しフェノール樹脂を固形分比で5 : 5の割合で混合，40%濃度の接着剤が3,393kg / 日得られる。

限外ろ過法（付図 - 5）においては、抽出液にホルムアルデヒドを加えて反応後，分画分子量 $1 \times 10^4$ のモジュールで2倍に濃縮し，これに固形分比で5 : 5の割合でフェノール樹脂を混合，更に薄膜式濃縮機で40%濃度まで濃縮し，4390kg / 日の接着剤を得る。なお，限外ろ過における固形分の収率は75%とした。

### 3.2 プラントコストの推定

付図 - 1~5のマスバランスに基づき，1日24時間運転として，機器類の概略仕様を推定し，化学装置コストハンドブック<sup>99)</sup>，カタログ，見積りなどを参考にして機器単体価格を算出した。配管，据付，架台，電気，計装，塗装等の工事費は，機器単体価格総額の100%としてプラントコストを推定した。結果を第3 - 29表に示す。なお，このプラントコストには電気，蒸気，工業用水等の供給設備および工場建物，敷地等は含まれていない。また，廃液処理は活性汚泥法によるものである。

プラントコスト推定の参考とした粉碎・抽出工程および全濃縮法加圧ろ過法，限外ろ過法

第3 - 29表 プラントコストの推定値

Table 3 - 29. Estimates of plant construction cost.

(単位： $\times 10^3$  Yen)  
(Unit :  $\times 10^3$  Yen)

工 程 Steps	全 濃 縮 法 Direct concentration process		加圧ろ過法 Pressure filtration process	限外ろ過法 Ultra- filtration process
	(液 比) Bark/Liquor 1 : 10	(液 比) Bark/Liquor 1 : 5		
粉 碎・抽 出 Grinding・Extraction	70000	60000	70000	70000
濃 縮 Concentration	250000	165000	180000	200000
フェノール樹脂製造 Phenol resin production	47000	47000	47000	47000
廃 液 処 理 Westwater treatment	—	—	25000	25000
合 計 Total	367000	272000	32,200	342000

による濃縮工程のフローシートを付図 - 6~9に示す。

全濃縮法の粉碎・抽出工程や濃縮工程のプラントコストが抽出時の液比によって異なるのは，必要とされる抽出缶や脱水装置の処理能力の違いによるものである。

### 3.3 製造コストの推定

各製造プロセスによる製造コストは次のように算出した。すなわち、

$$\text{製造コスト} = \text{原料費} + \text{用役費} + \text{固定設備費} + \text{人件費}$$

原料費：昭和58年9月の単価であり、NaOHはフレーク状、フェノールはドラム缶、ホルマリンは合成樹脂用、硫酸は98%工業用のものである。なお、樹皮の価格は自工場から排出されるものとして無料とした。

用役費：工業用水は大部分が冷却水であり、20 の水を使用するものとして必要量を算出した。電気量は、機器類動力 (kW) × 0.7 × 運動時間で求めた。蒸気量は、7kg / cm<sup>2</sup> · Gの飽和蒸気を使用するものとして、濃縮には、1tonの水を脱水するために1.2tonの蒸気を消費するものとして、また、抽出、反応等では所定量の水を所定温度まで昇温するのに要する蒸気量を算出して求めた。

固定設備費：次のようにして求めた。

$$\text{固定設備費} = \quad \times (d + i + te + z + Rp) = 0.262$$

ただし       ：プラントコスト

d：減価償却率，定額法による

$$d = \frac{0.08}{(1 + 0.08)^7 - 1} = 0.112$$

i：金利，       の8%

te：固定資産税，       の2%

z：保険，       の2%

Rp：修繕費，       の3%

なお、耐用年数は一般化学工場と同じ7年とした。

以上のようにして求めた製造コストの試算結果を第3 - 30表～第3 - 35表に示す。なお、稼働率は100%とした。

乾物処理樹皮量3t / 日の規模における製品の1kg当たりの製造コスト推定値は第3 - 36表に示すように、全濃縮法では、抽出時の液比が1：10の場合187円、液比1：5の場合は154円、加圧ろ過法では212円、限外ろ過法では196円である。

原料費（主として混合したフェノール樹脂の原材料費）が製造コストに示める割合は、液比1：5の全濃縮法が40%、他はほぼ等しく34～35%である。

濃縮工程の用役費が製造コストに占める割合は、全濃縮法が高く、液比1：10の場合が21.6%、液比を低くして脱水量を1/2以下にした場合でも17.6%である。これに対して、加圧ろ過法では5.4%、限外ろ過法では13.3%であり、後2者が省エネルギー型であることが分かる。

固定設備費は、いずれも製造コストの30～35%を占め、比率が高い。これは、ここで想定した生産規模が小さいためと考えられる。そこで生産規模と製造コストの関係について試算し、第3 - 37表に示す。各生産規模における製造コストは、原料費、用役費などの変動費は生産量に比例するものとして、またプラントコストは第3 - 33表のプラントコスト推定値を基にして比数法によって求めた。即ち、同種の機器および装置の容量とコストの間には、次の関係があり、一般にnは0.6～0.7の範囲にあるとされている<sup>100)</sup>。ここではnを0.7としてプラントコストを算出した。

第3-30表 製造原価計算書（粉碎・抽出工程）

Table 3-30. Estimation of total production cost (Grinding and extraction steps)

項目 Item	使用量 Requierment (/day) (/year)		単価 Unit price	年間金額 Annual cost (×10 <sup>9</sup> Yen)
原料費 Raw material				8250
NaOH	250kg	75kg	110Yen/kg	8250
小計 Total				8250
用役費 Utilites				
工業用水 Process water	22.5ton	6750ton	6Yen/ton	40.5
電気 Electricity	238.4KWH	71520KWH		1430.4
蒸気 Steam	4.5ton	1350ton	7000Yen/ton	9450
小計 Total				10920.9
固定設備費 Fixed costs	70000000×0.262			18340
総計 Grand total				37510.9

$$Y_2 = Y_1 \left( \frac{X_2}{X_1} \right)^n$$

ここで、  
 $X_1$  : プラントAの生産量       $Y_1$  : プラントAの設備コスト  
 $X_2$  : プラントBの生産量       $Y_2$  : プラントBの設備コスト

これらの結果、同一生産規模で比較すると、抽出時の液比を1:5とした全濃縮法が最も製造原価が低く、次いで加圧ろ過法と限外ろ過法であり、液比1:10の全濃縮法は、他より若干高めとなった。

本研究で検討した接着剤は、接着性能や価格面から耐候性のフェノール系あるいはメラミン系の合成樹脂接着剤と競合するものである。現在市販されているこれら木材用接着剤の価格は、フェノール系樹脂接着剤（レジン含有量50%）で270円/kg、メラミン系樹脂では140円/kg程度である。フェノール系樹脂の場合、レジン含有量を40%に換算すると216円/kgとなる。また、接着剤製造業における一般管理費と販売経費は総生産費の約16%であるから<sup>101)</sup>、フェノール系樹脂（レジン含有量40%）の工場原価は180円/kg程度と推定される。したがって、これら市販接着剤と比較すると、自工場内で副生するカラマツ樹皮を抽出して接着剤を製造する場合、加圧ろ過法と限外ろ過法では年間接着剤生産量が2000ton以上で180円/kg以下となり、フェノール樹脂接着剤を自家生産するよりも有利となる。また、全濃縮法の場合には、抽出時の液比をできるだけ低くして、濃度の高い抽出液を調製すれば、年間接着剤生産量が3000ton以上で製造コストは140円/kg以下となり、メラミン系樹脂接着剤とほぼ同等の価格になるものと推定される。

第3-31表 製造原価計算書(全濃縮法, 液比1:10)

Table 3-31. Estimation of total production cost  
(Direct concentration process. Bark/Liquor= 1:10)

項目 Item	使用料 Requierment (/day) (/year)		単価 Unit price	年間金額 Annual cost ( $\times 10^3$ Yen)
粉碎・抽出工程 Grinding and Extraction				37510.9
濃縮工程 Concentration				
原料費 Raw material				
NaOH	91kg	27.3ton	110Yen/kg	3003
Phenol	712kg	213.6ton	280Yen/kg	59808
Formalin	1230kg	369.0ton	80Yen/kg	<u>29331</u>
小計 Total				92331
用役費 Utility				
工業用水 Process water	570ton	171000ton	6Yen/ton	1026
電気 Electricity	694KWH	208200KWH	20Yen/KWH	4164
蒸気 Steam	29ton	8700ton	7000Yen/ton	<u>60900</u>
小計 Total				66090
固定設備費 Fixed cost	297000000 $\times$ 0.262			<u>77814</u>
合計 Total				236235
人件費 Labor	400000 $\times$ 8			32000
総計 Grand total				305745.9

第3-32表 製造原価計算書(全濃縮法、液比1:5)

Table 3-32. Estimation of total production cost  
(Direct concentration process, Bark/Liquor=1:5)

項目 Item	使用量 Requierment (/day) (/year)		単価 Unit price	年間金額 Annual cost (×10 <sup>3</sup> Yen)
粉碎・抽出工程 Grinding and Extraction				32790.9
濃縮工程 Concentration				
原料費 Raw material				
NaOH	88kg	26.4ton	110Yen/kg	2904
Phenol	690kg	207.0ton	280Yen/kg	57960
Folmalin	1192kg	357.6ton	80Yen/kg	<u>28608</u>
小計 Total				89472
用役費 Utility				
工業用水 Process water	300ton	9000ton	6Yen/ton	54
電気 Electricity	592KWH	177300KWH	20Yen/KWH	3546
蒸気 Steam	14.6ton	4380ton	7000Yen/ton	<u>30660</u>
小計 Total				34260
固定設備費 Fixed cost	212000000×0.262			<u>55544</u>
合計 Total				179276
人件費 Labor	400000×8			32000
総計 Grand total				244066.9

第3-33表 製造原価計算書(加圧ろ過法)  
 Table 3-33. Estimation of total production cost  
 (Pressur filtration process)

項 目 Item	使 用 量 Requierment (/day) (/year)		単 価 Unit price	年 間 金 額 Annual cost ( $\times 10^3$ Yen)
紛 碎 ・ 抽 出 工 程 Grinding and Extraction				
濃 縮 工 程 Concentration				
原 料 費 Raw material				
NaOH	344kg	70.2ton	110Yen/kg	7722
Phenol	412kg	123.6ton	280Yen/kg	34608
Formalin	840kg	252.0ton	80Yen/kg	20160
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	291kg	83.3ton	18Yen/kg	<u>1571.4</u>
小 計 Total				64061.4
用 役 費 Utility				
工 業 用 水 Process water	327 ton	98100ton	6Yen/ton	588.6
電 氣 Electricity	689KWH	206700KWH	20Yen/KWH	4134
蒸 氣 Steam	3.3ton	980ton	7000Yen/ton	<u>6930</u>
小 計 Total				11652.6
固 定 設 備 費 Fixed cost	227000000 $\times$ 0.262			<u>59474</u>
合 計 Total				135188
廢 液 处 理 工 程 Westewater treatment				10586.8
人 件 費 Labor	4000000 $\times$ 8			32000
總 計 Grand total				215285.7

第3-34表 製造原価計算書 (限外ろ過法)

Table 3-34. Estimation of total production cost  
(Ultra filtration process)

項目 Item	使用量 Requierment (✓day) (✓year)		単価 Unit price	年間金額 Annual cost ( $\times 10^3$ Yen)
粉碎・抽出工程 Grinding and Extraction				37510.9
濃縮工程 Concentration				
原料費 Raw material				
NaOH	73kg	21.9ton	110Yen/kg	2409
Phenol	573kg	171.9ton	280Yen/kg	48123
Formalin	1246kg	373.8ton	80Yen/kg	29904
小計 Total				80445
用役費 Utility				
工業用水 Process water	583ton	174900ton	6Yen/ton	1049.4
電気 Electricity	660KWH	198000KWH	20Yen/KWH	3960
蒸気 Steam	14ton	4200ton	7000Yen/ton	29400
小計 Total				34409.4
固定設備費 Fixed cost	247000000 $\times$ 0.262			64714
合計 Total				179568
廃液処理工程 Weste water treatment				8489.8
人件費 Labor	4000000 $\times$ 8			32000
総計 Grand total				257569.1

第3-35表 製造原価計算書(廃液処理工程)

Table 3-35. Treatment cost of waste water from ultrafiltration and pressure filtration process by activated sludge process.

項目 Item	使用量 Requierment (/day) (/year)		単価 Unit price	年間金額 Annual cost ( $\times 10^3$ Yen)
原料費 Raw material				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	21kg	6.3ton	18Yen/kg	113.4
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	6kg	1.8ton	200Yen/kg	360
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	12kg	3.6ton	74Yen/kg	266.4
小計 Total				739.8
用役費 Utility				
電気 Electricity	200KWH	60000KWH	20Yen/KWH	1200
小計 Total				1200
固定設備費 Fixed cost	25000000 $\times$ 0.262			6550
合計 Grand total				8489.8

加圧ろ過法の場合

Case of pressur filtration method

原料費

Raw material

NaOH 48kg/day 1584  $\times 10^3$  Yen/year

K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 12kg/day 720  $\times 10^3$

CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 24kg/day 532.8 $\times 10^3$

合計 2836.8 $\times 10^3$  Yen/year

Total

第3-36表 各プロセスによる製造原価推定値  
Table 3-36. Estimated product cost in each process

項目 Item	全濃縮法 Direct concentration process				加圧ろ過法 Pressur filtration process		限外ろ過法 Ultra- filtration process	
	(液比 1:10) (Bark/liquor 1:10)		(液比 1:5) (Bark/liquor 1:5)		a (Yen)	b (%)	a (Yen)	b (%)
	a (Yen)	b (%)	a (Yen)	b (%)				
原料費 Raw material	61.4	32.9	62.6	40.1	71.0	33.5	67.4	34.5
用役費 Utility	47.1	25.2	27.5	17.6	22.3	10.6	34.4	17.6
人件費 Labor	19.6	10.5	20.5	13.1	31.4	14.8	24.3	12.4
固定設備費 Fixed cost	58.7	31.4	45.6	29.2	76.4	36.1	63.0	32.2
廃液処理費 Waste water treatment	—	—	—	—	10.4	4.4	6.4	3.3
合計 Total	186.8	100.0	156.2	100.0	211.5	100.0	195.5	100.0

Notes, a: 製品1kg当りのコスト Costs per 1 kg of product      b: 対製造コスト比 Percentage of total production cost

各プロセスの年間生産量

Annual production

全濃縮法 (液比 1:10) 5455kg × 300 = 1636.5ton/year

Direct concentration process

(Bark/Liquor=1:10)

全濃縮法 (液比 1:5) 5209kg × 300 = 1562.7ton/year

Direct concentration process

(Bark/Liquor=1:5)

加圧ろ過法 3393kg × 300 = 1017.9ton/year

Pressur filtration process

限外ろ過法 4390kg × 300 = 1317.0ton/year

Ultrafiltration process

第3-37表 生産規模と製造原価

Table 3-37. Relation between product cost and production scale

(単位 Yen/kg)

プロセス Process	年間生産量 (ton/year) Annual production			
	2,000	3,000	5,000	10,000
全濃縮法 (液比 1:10) Direct concentration (Bark/liquor 1:10)	182.3	170.4	159.4	148.3
全濃縮法 (液比 1:5) Direct concentration (Bark/liquor 1:5)	147.2	137.0	127.5	118.4
過圧ろ過法 Pressure filtration	180.9	167.8	155.0	143.0
限外ろ過法 Ultrafiltration	179.3	167.0	155.2	143.4

#### 4. まとめ

本章においては、水酸化ナトリウム水溶液を溶媒としてカラマツ樹皮からアルカリに可溶性フェノール性成分を抽出し、これを木材用の耐水性接着剤として利用する方法について検討した。

試験結果をまとめると次のとおりとなる。

##### (1) 抽出条件

抽出温度25~80℃, NaOH添加率10~50% (対絶乾樹皮)の範囲でポリフェノールの抽出量および純度, ならびに抽出液やその濃縮液の粘性から適正な抽出条件は, 抽出温度80℃, NaOH添加率10%と判断された。

抽出温度が高くなるに従って抽出液の粘度が低くなる傾向が認められたが, これは限外ろ過試の結果, 主としてポリフェノール以外の抽出物の低分子化によるものと推定された。

また原料樹皮の粒度は, 細かい程抽出速度が増加し短時間で抽出量が平衡に達するが, 実用的には4mmスクリー100%パス程度まで粉碎すれば十分と判断された。この粒度の原料を用い, 適正条件(80℃, NaOH添加率10%)で処理した場合, 液比1:10, 抽出時間60分で原料樹皮に含まれる1%NaOH可溶ポリフェノールの93~96%が抽出された。

##### (2) 濃縮方法の検討

本試験においては, 抽出物の濃縮方法として, 抽出液をそのまま薄膜式濃縮缶で濃縮する全濃縮法, 抽出液にホルムアルデヒドを加え, アルカリ条件下で反応後, 反応液中のフェノール性成分を酸性沈殿としフィルタープレスによつてろ過濃縮する加圧ろ過法, ホルムアルデヒドとの反応液をホローファイバーモジュールを用いて濃縮する限外ろ過法の3つの方法について検討した。

(i) 全濃縮法においては, 適正条件で調製した抽出液でも固形分濃度が20~30%で急激に粘度が上昇し, 濃縮が困難となる。しかし, 低縮合度のフェノール樹脂を30~50%混合することによって更に高濃度まで濃縮が可能となり, 40%濃度の接着剤が調製された。

(ii) 加圧ろ過法における適正な酸性沈殿物の調製条件は次のとおりであった。

メチロール化条件：反応温度90，反応時間60分，ホルムアルデヒド添加率0.25mol  
(対ポリフェノール100g)

酸性化条件：pH2.5，pH調整温度90，加温時間10分以内

以上の条件で得られた酸性沈殿物は、ろ過が容易であり、フィルタープレスによって約20%濃度まで濃縮が可能である。しかし、熱水抽出液を原料とした場合と比べ、極めて調製条件の許容範囲が狭く、わずかなメチロール化条件や酸性化条件の変動によって酸性沈殿物が不溶化すること、また、抽出液や酸性沈殿物の保存性が悪いことが認められ、実用規模での水酸化ナトリウム抽出液の加圧ろ過法による濃縮は、工程管理上、かなり厳しいものと思われた。

(iii) 限外ろ過膜による濃縮においては、供給液の固形分濃度が高くなると透過速度が減少するので、水酸化ナトリウム抽出液の場合には固形分濃度で10%程度までの濃縮が限界であり、本試験装置による適正な限外ろ過条件は、モジュールの分画分子量、 $1 \times 10^4$ 、操作圧、入口 $1.5 \text{ kgf/cm}^2$ 、出口 $0.8 \text{ kgf/cm}^2$ 、供給液温度 $25 \sim 30$ であった。

また、限外ろ過の前処理として、抽出液のホルムアルデヒド処理は、ポリフェノールの収率や純度の向上とともに、接着性能の向上にも効果的であることが認められ、適正な反応条件は、温度90，時間60分，ホルムアルデヒド添加率 $0.5 \sim 1.0 \text{ mol}$  (対ポリフェノール100g)であった。この条件で処理した抽出液は、分画分子量 $1 \times 10^4$ のモジュールによるポリフェノールの阻止率が80~90%となる。なお無処理では60%程度である。

(iv) いずれの濃縮物も、適正な条件で合成したフェノール樹脂を30~50%混合することによって、フェノール樹脂接着剤とほぼ同等の接着性能を示し、JAS1類合板あるいはJIS200タイプのパーティクルボードの製造が可能であることを認めた。

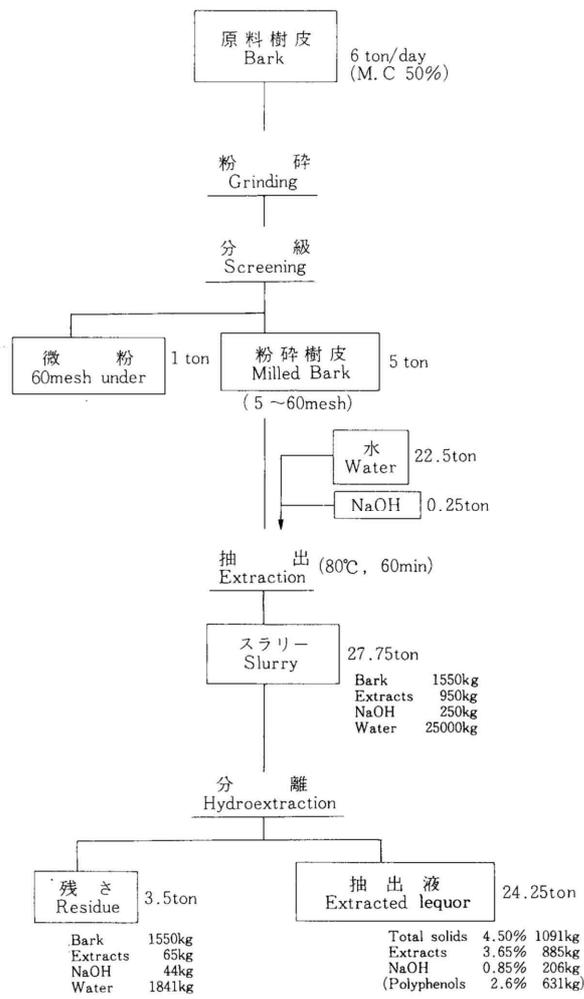
混合するフェノール樹脂は、フェノールに対するホルムアルデヒドのモル比(F/P)が高い程良好な接着性能を示し、縮合度が高い場合やフェノール樹脂の混合量が少ない場合には、混合後の粘度が高くなり作業性や保存性が悪化する傾向を示した。加圧ろ過および限外ろ過法による濃縮物の場合、モル比(F/P)を2.0とし、粘度が $0.2 \text{ poise}$  (不揮発分48%)となるように合成したフェノール樹脂が適当であった。全濃縮法の場合には、他の濃縮法よりも接着性能が若干劣るので、縮合度を高めて $0.6 \text{ poise}$ 程度になるように合成したフェノール樹脂の混合が必要であった。

### (3) 製造プロセスの経済性評価

カラマツ原木を原料とするパーティクルボード工場において、自工場で副生する樹皮を利用して自家消費する接着剤を上記各濃縮法で生産する場合の製造コストを試算し、経済性面からの検討を行った。その結果いずれの方法によっても抽出物とフェノール樹脂を等量混合することによって接着剤生産量が必要量を満し、全濃縮法の場合、抽出時の液比をできるだけ低くして高濃度の抽出液を調製すれば安価な接着剤の生産が可能となることが推定された。例えば、液比1:5の場合、年間接着剤生産量が3,000ton以上で接着剤製造原価は140円/kg以下となり、メラミン系樹脂接着剤を購入するよりも有利となる。また、加圧ろ過法と限外ろ過法の場合、製造原価はほぼ等しく、年間接着剤生産量が2,000ton以上で180円/kg以下となり、フェノール樹脂接着剤を自家縮合するよりも有利となることが推定された。

付図-1 粉碎・抽出工程マスバランス

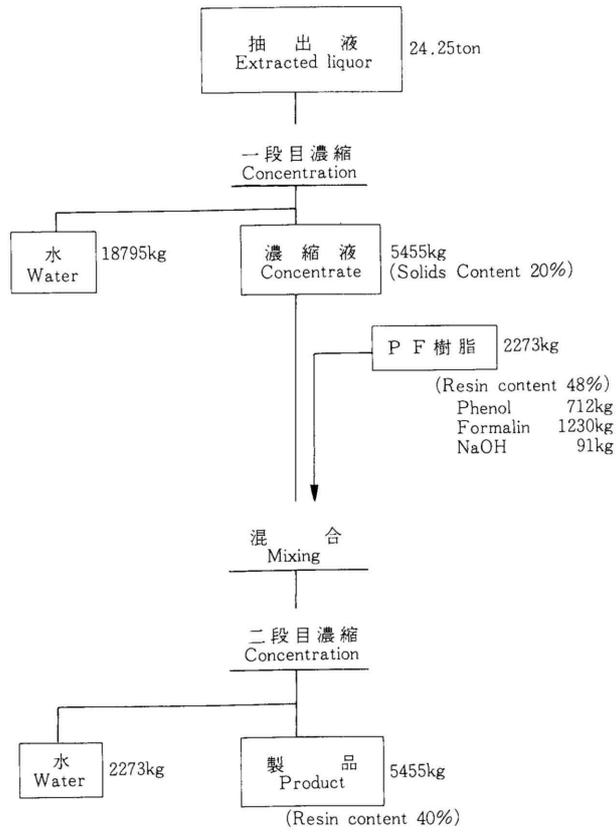
Appendix-1. Material balance on the stepse of grinding and extraction.



付図-2 全濃縮法マスバランス (液比1:10)

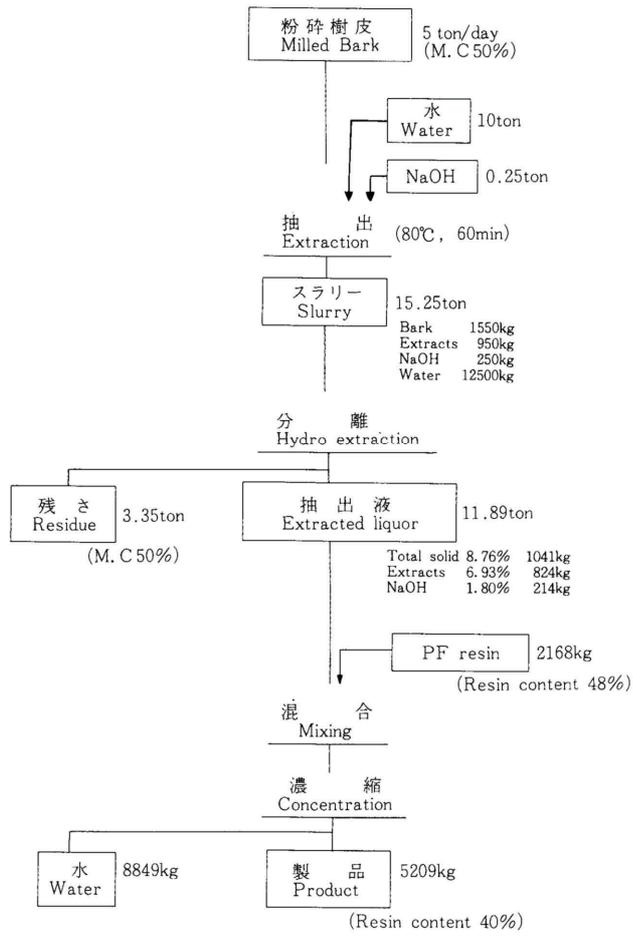
Appendix - 2. Material balance on direct concentration process.

(Bark/Liquor 1:10)



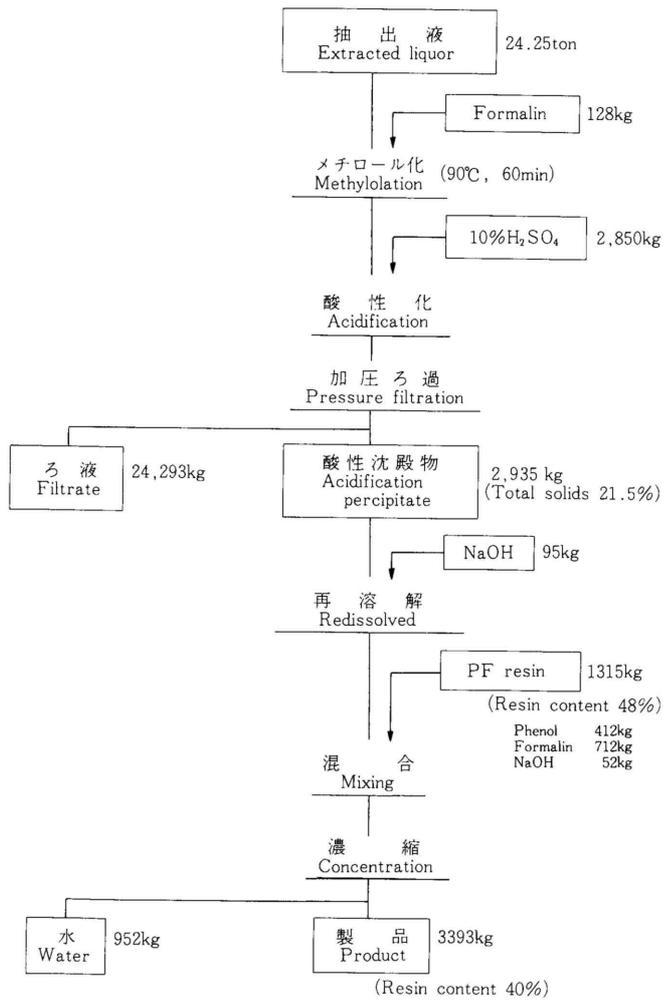
付図-3 全濃縮法マスバランス (液比1:5)

Appendix - 3 . Matelial balance on direct concentration process.  
(Bark/ Liqu 1:5)



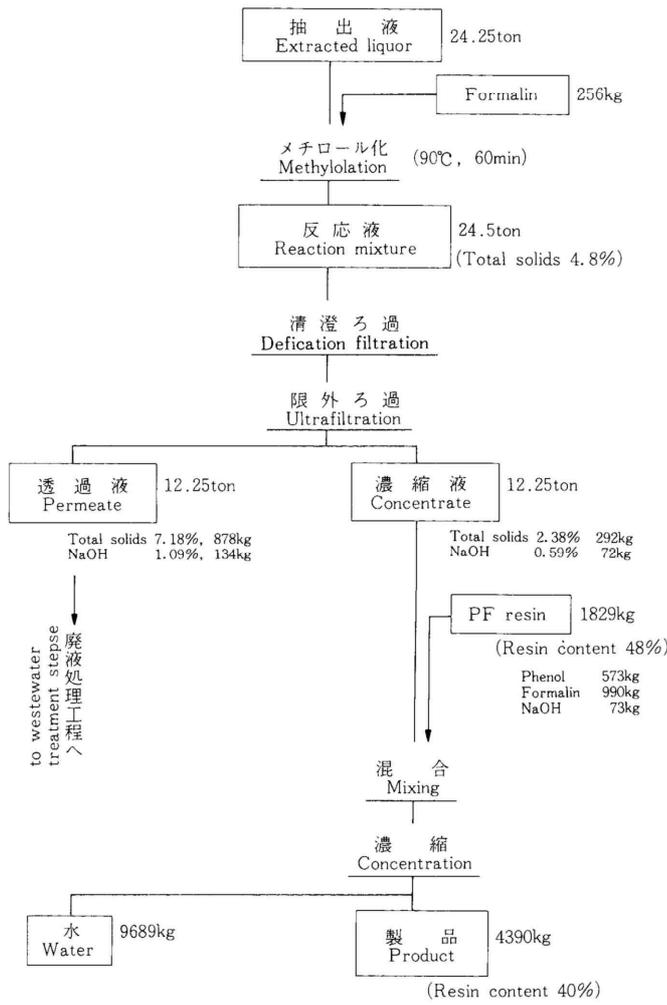
付図-4 加圧ろ過法マスバランス

Appendix-4. Material balance on pressure filtration process.



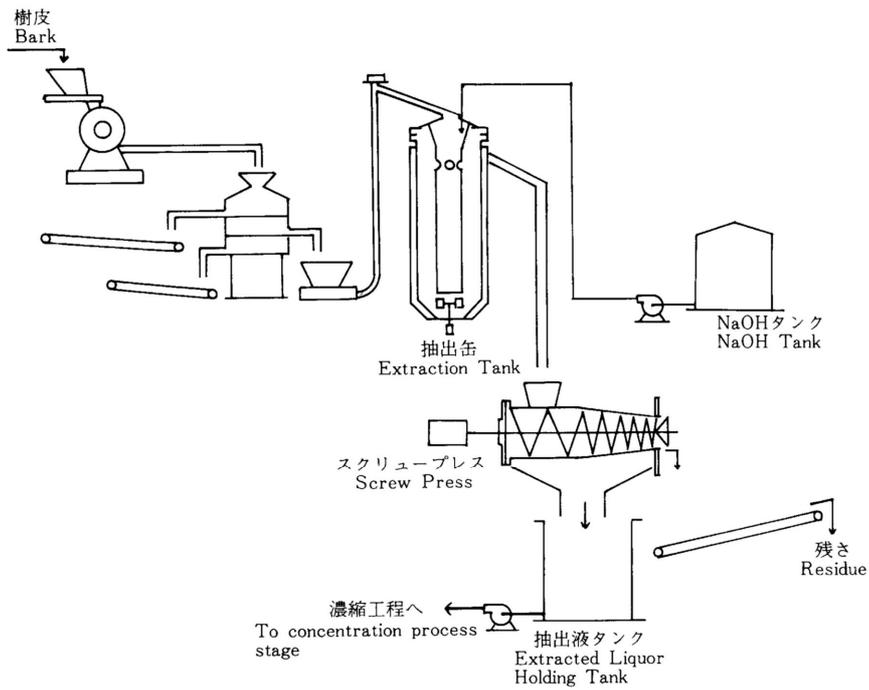
付図-5 限外ろ過法マスバランス

Appendix-5. Material balance on ultrafiltration process



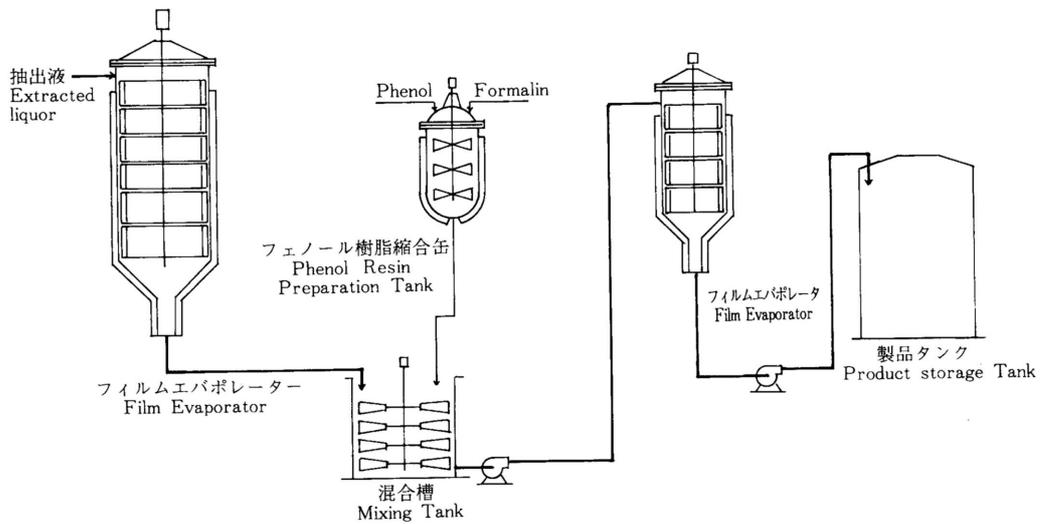
付図-6 粉碎・抽出工程フローシート

Appendix-6. Flow sheet for grinding and extraction steps.



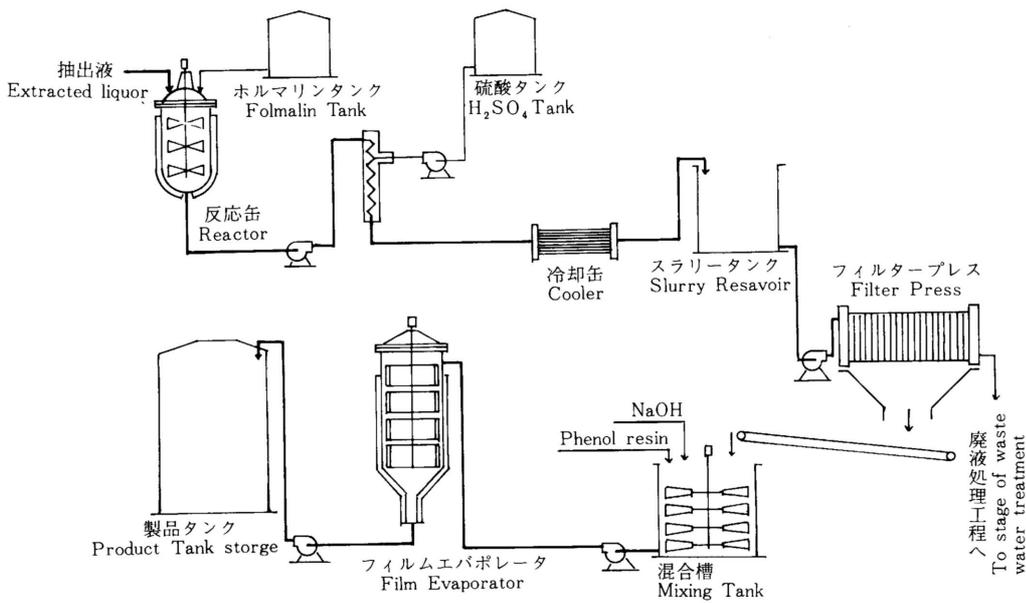
付図-7 全濃縮法フローシート

Appendix-7. Flowsheet for direct concentration process.



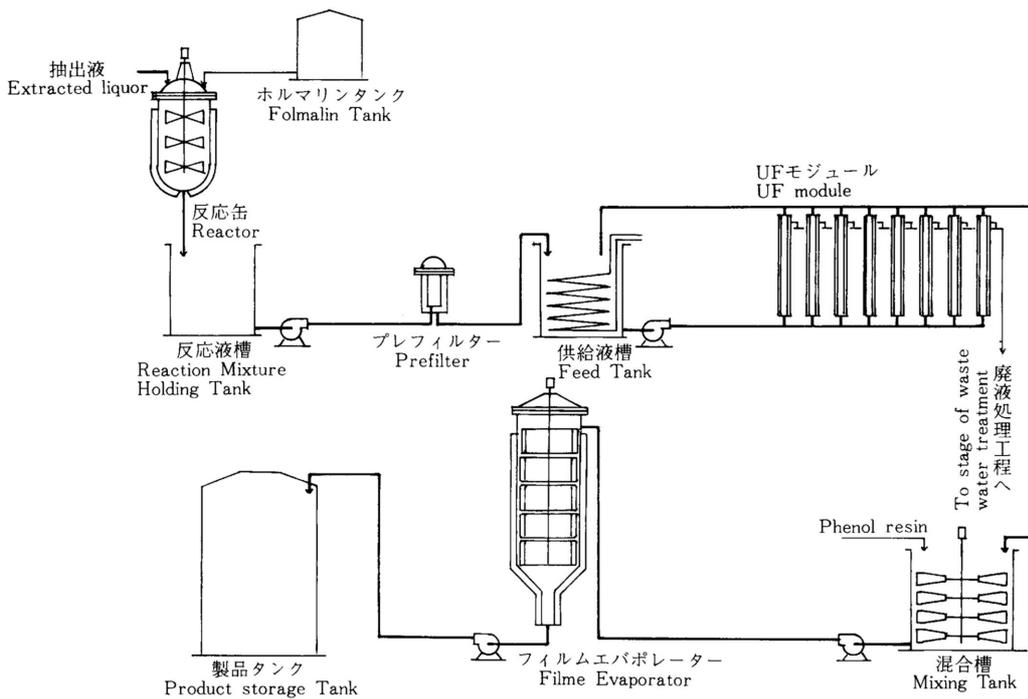
付図-8 加圧ろ過法フローシート

Appendix - 8 . Flowsheet for pressure filtration process.



付図-9 限外ろ過法フローシート

Appendix - 9 . Flowsheet for ultrafiltration process.



## 総括

以上、本試験結果を総括すると次のように結論される。

1. カラマツ樹皮の抽出成分は、フェノール性抽出成分の含有率が高く、絶乾樹皮に対し平均値で熱水可溶ポリフェノール11.7%、1%NaOH可溶ポリフェノール30.9%であった。従って、カラマツ樹皮は、フェノール系の樹脂接着剤原料として工業的可能性の高い材料であると判断された。
2. カラマツ樹皮の熱水抽出物、あるいはメタノール抽出物をそのままあるいは粉末としたものは、ホルムアルデヒド系樹脂接着剤の組成物として用いる事が不可能であった。これは、カラマツ樹皮タンニンのホルムアルデヒドに対する反応性が高く、室温下でもわずかなホルムアルデヒドの存在でゲル化すること、並びに抽出物中に含まれる水溶性多糖類の存在で水溶液の粘度が極めて高くなることによる。これらの欠点を除去する方法として、熱水抽出液からフェノール性成分を酸性沈殿物として分離し、加圧ろ過法によって濃縮・精製する方法を開発した。  
すなわち、熱水抽出液にホルムアルデヒドを加えアルカリ触媒下で反応（ポリフェノール100gに対しホルムアルデヒド0.5mol、NaOH30g添加、反応温度90℃、時間60分）、タンニンの活性点をメチロール化する。次いで反応液を冷却することなく酸性化（pH2.5、加温時間10分以内）し沈殿物を形成させる。メチロール化処理はフェノール性成分の収率増加と接着性能の向上に効果が認められた。また、加温下で反応液を酸性化することにより、沈殿物のろ過性が向上した。この方法で調製した酸性沈殿物によって、フェノール樹脂の70%を代替できることを認めた。
3. 適正条件（NaOH添加率、対乾物樹皮10%、抽出温度80℃）で調製したアルカリ抽出液を、そのままフィルムエバポレーターで濃縮したもの（全濃縮法）は、補強剤としてフェノール樹脂を30～50%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うることを認めた。しかし、接着性能は通常用いられるフェノール樹脂接着剤よりもやや劣る。
4. 前記加圧ろ過法と同様にして、アルカリ抽出液から調製した酸性沈殿物は、全濃縮法によるよりも優れた接着性能を示した。しかし、酸性沈殿物調製条件の許容範囲が狭く、工業的には工程管理が難しく、適用は困難と思われた。
5. アルカリ抽出液から製造する接着剤の、接着性能の向上と濃縮コストの低減を目的として製造法を検討した結果、抽出液にホルムアルデヒドを加え反応後、分画分子量1万の限外ろ過膜によってフェノール性成分を精製・濃縮する方法を開発した（限外ろ過法）。すなわち、適正条件（反応温度90℃、時間60分、ホルムアルデヒド添加率0.5～1.0mol対ポリフェノール100g）で処理した抽出液を限外ろ過膜で2倍に濃縮し、これに補強剤としてフェノール樹脂を30～50%混合後、フィルムエバポレーターで40%まで濃縮して調製した接着剤は、作業性も良好で市販フェノール樹脂接着剤と同等の性能を示した。
6. 補強剤としてのフェノール樹脂は、フェノールに対するホルムアルデヒドのモル比が1.0～2.0の範囲で高いものほど接着性能が向上することを認めた。
7. 自工場内で副生する樹皮を原料として、アルカリ抽出物から自家消費する接着剤を生産するパーティクルボード工場の場合を想定し、接着剤製造コストを試算した結果、限外ろ過法、加圧ろ過法による場合は、製造コストがほぼ等しく、年間接着剤生産量が2,000ton以上の生産規模で180円/kg以下となり、フェノール樹脂を自家生産するよりも有利になることが推定された。

また、全濃縮法の場合には、接着性能は若干劣るが、工程が単純で廃液処理の必要もなく、収率が高いなどの利点があり、抽出時の液比を低くするなどして、濃縮コストの低減

を図れば比較的安価な接着剤（液比1：5，年間生産量3,000ton以上で140円/kg以下）  
の製造が可能と思われた。

## 参考文献

- 1) 科学技術庁資源調査会編：木材工業の廃材とその利用，日本木材加工協会（1971）：林業試験場監修。残廃材とその他の利用。木工業ハンドブック，丸善，917（1982）
- 2) 松山将壮・倉谷幸作・伊藤貴文：木材工業における廃材の排出と処理に関する実態調査，木材工業，38，492（1983）；鎌田昭吉，長谷川勇，どこまで進んだか木質系工場副産物の利用，林産試だより，2月号，17（1986）
- 3) Hemingway, R. W. : Bark its chemistry and prospects for chemical utilization. In Goldstein, I.S. (ed) Organic chemicals from biomass, CRC Press, Boca Raton, Fla.,189（1981）
- 4) Trocino, F. S. : Method of extracting wax from bark, U. S. Patent 3789058（1974） : Method of separating bark components, U. S. Patent 3781187（1973） :Extenders for thermosetting resins, U. S. Patent 3616201（1971）
- 5) Kurth, E. F. : Extraction of Valuable products from bark, U. S. Patent 2662893（1953）
- 6) Zenczak, P. : Process for recovery of products from bark, U. S. Patent 2781336（1960）
- 7) Swan, E. P. : Alkaline ethanolysis of extractive free western red cedar bark, Tappi, 51, 301（1968）
- 8) Heritage, C. C., Dowd, L. E. : Alkaline extraction of chemical products from bark, U. S. Patent, 2890231（1959）
- 9) Brink, D. L., Dowd, L. E. Root, D, F. : Separating wax products from aqueous alkaline tree bark extractives and products, U. S. Patent 3234202（1966）
- 10) Lambert, H. : Douglas fir bark climbs higher on the value scale, Forest industries, Feb. 58（1976）
- 11) Dalton, L, K. : Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood, Aust. J. Appl. Sci. 1, 54（1950）
- 12) Plomely, K. F. : Tannin-formaldehyde adhesives for wood II . Wattle tannin adhesives, Div. For. Prod. Technol. paper, 39,（1966）
- 13) Plomely, K. F. : The development of wattle tannin-formaldehyde adhesives for wood by CSIRO. FO/WCWBP/75. no. 13（1974）
- 14) Saayman, H. M. : Qatley, J. A., Wood adhesives from wattle bark extract, F. P. J. 26, 27（1976）
- 15) Pizzi, A. : Hot setting tannin-urea-formaldehyde exterior wood adhesives, Adhesives age. 20, 27（1977）
- 16) Pizzi, A. : Utilizing wattle based adhesives in making particleboard, Adhesives age. 21, 33（1978）
- 17) Pizzi, A. : Wattle based adhesives for exterior grade particleboard, F. P. J. 28, 42（1978）
- 18) Pizzi, A. : Resorcinol/wattle flavonoids condensates for cold setting adhesives, J. Appl. Polym. Sci. 22, 2717（1978）
- 19) Pizzi, A. : The chemistry and development of tannin based wether and boil proof cold setting and fast setting adhesives for wood, J. Appl. Polym. Sci.. 22, 1945（1978）
- 20) Pizzi, A. : Wattle tannin adhesives for radio frequency curing, J. Appl. Polym. Sci. 22, 3603（1978）
- 21) Pizzi, A. : Scharfetter, H. O., The chemistry and development of tannin based adhesives for exterior plywood, J. Apply. Polym. Sci., 22, 1745（1978）
- 22) Pizzi, A. : Tannin formaldehyde exterior wood adhesives through flavonoid B ring cross,

- linking, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2397 (1978)
- 23) Pizzi, A. : Condensates of phenol, resorcinol, phloroglucinol and pyrogallol as model compounds of flavonoid A and B-ring with formaldehyde, *J. Appl. Poly. Sci.*, 24, 1571 (1978)
  - 24) Pizzi, A. : Tannin/polyurethan adhesives for bonding aluminum, *J. Appl. Sci.*, 24, 1579 (1979)
  - 25) Pizzi, A. : The chemistry and development of tannin/ureaformaldehyde condensates for exterior wood adhesives, *J. Appl. Poly. Sci.*, 23, 2777 (1979)
  - 26) Pizzi, A. : Phenolic and tannin-based adhesive resins by reaction of coordinated ligands I . Phenolic chelates, *J. Appl. Poly. Sci.*, 24, 1247 (1979) : II . Tannin adhesive preparation, characteristics and application, *J. Appl. Poly. Sci.*, 24, 1257 (1979)
  - 27) Pizzi, A. : Sulphited tannins for exterior wood adhesives, *Colloid and Polymer Sci.*, 257, 37 (1979)
  - 28) Pizzi, A. : Tannin-based adhesives, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, C 18(2) 245 (1980)
  - 29) Pizzi, A., Scharfetter, H. : Adhesive and techniques open new possibilities for the wood processing industry. *Holz als Roh-unt Werkstoff*, 39, 85 (1981)
  - 30) Pizzi, A., Merlin, M. : A new class of tannin adhesives for exterior particleboard, *INT. J. Adhesion and Adhesives*, July, 261 (1981)
  - 31) Pizzi, A., Cameron, F. A. : Decrease of pressing temperature and adhesive content by metallic ion catalysis in tannin-bonded particle board, *Holz als Roh unt Werkstoff* 39, 463 (1981)
  - 32) Pizzi, A., Knauff, C. J., Sorfa, P. : Effect of acrylic emulsions on tannin based adhesives for exterior plywood. *Holz als Rot-unt Werkstoff*, 39, 223 (1981)
  - 33) Pizzi, A. : Tannin adhesives—From laboratory to industry, *IUFRO Wood Gluing working party*, september 1981
  - 34) Roux, G., Ferreira, D., Hundt, H. K. L., Malan, E. : Structure, stereochemistry and reactivity of natural condensed tannin as basis for their extended industrial application. *Apply. Polym. Symp.*, 28, 335 (1975)
  - 35) Kulvik, K. E. : Chestnut wood tannin extract in plywood adhesives. *Adhesives age*, 19, no. 3, 19 (1976)
  - 36) Kulvi, K. E. : Chestnut wood tannin extract as cure accelerator for phenol formaldehyde wood adhesives. *Adhesive age*, 20, no. 3, 33 (1977)
  - 37) Plomeley, K. F., Gottslein, J. W., Hillis, W. E. : Tannin formaldehyde adhesives for wood. I . Mongrove tannin adhesive, *Aust. J. Appl. Sci.* 15, 171 (1964)
  - 38) Heric, F. W., Conca, R. J. : The use of bark extracts in cold setting water proof adhesives. *F. P. J.*, 10, 361 (1960)
  - 39) Heric, F. W., Bock, L. H. : Thermosetting exterior plywood type adhesives from bark extracts. *F. P. J.*, 8, 269 (1958)
  - 40) Heric, F. W. : Chemistry and utilization of western hemlock bark extractives. *J. Agric. Food. Chem.*, 28, 228 (1980)
  - 41) Anderson, A. B., Breuer, R.J., Nicholls, G. A. : Bonding particle boards with bark extracts. *F. P. J.*, 11, 226 (1961)
  - 42) Anderson, A. B., Wong, A., Wu, k. T. : Utilization of white fir bark and its extract in par-

- ticleboard. F. P. J., 24, no. 7 40 (1974)
- 43) Anderson, A. B., Wu, K. T., Wong, A. : Utilization of ponderosa pine bark and its extract in particleboard. F. P. J. 24, no. 8 48 (1974)
  - 44) Anderson, A. B., Wong, A., Wu, K. T. : Douglas fir and western hemlock bark extracts as bonding agents for particleboard. F. P. J., 25, no. 3, 45 (1975)
  - 45) Marian, J. E., Wissing, A. : The utilization of bark III The utilization of polyphenols in spruce bark extractive in adhesives. Svensk Papperstidning, 6, 187 (1959)
  - 46) Liiri, O., Sairanen, H., Kilpelainen, H., Kivisto, A. : Bark extractives from spruce as constituents of plywood bonding agents, Holz Rbh Werkstoff, 40, 51 (1982)
  - 47) Dirx, B., Marutzky, R. : Untersuchungen zur gewinnung von polyphenolen aus nadelholzrinden. Holz Roh-Werkstoff, 41, 45 (1983)
  - 48) Lindberg, L. S. : Bark extracts and their use in wood bonding. Paperi ja Puu, no. 2, 65 (1985)
  - 49) Schmidt, O., Ayla, C., Weissmann, G. : Mikrobiologische behandlung von fichtenrinde heißwasserextracten zur herstellung von leimharzen. Holz Roh-Werkstoff, 42, 287 (1984)
  - 50) Tisler, v., Ayla, C., Weissmann, G. : Untersuchung der rinden extrakte von pinus halepensis mill. Holzforschung und Holzverwertung. 35, 113 (1983)
  - 51) Ayla, C., Parameswaran, N. : Macro and microtechnological studies on beechwood panels bonded with pinus brutia bark tannin. Holz Roh Werkstoff, 38, 449 (1980)
  - 52) Hemingway R. W., Kreibich, R. E. : Condensed tannin resorcinol adducts and their use in wood laminating adhesives an exploratory study. J. Apply. Poly. Sci., 40, 70 (1984)
  - 53) Hemingway. R. E., Kreibich, R. E. : Condensed tannin resorcinol adducts in laminating adhesives. F. P. J., 35, no. 3, 23 (1985)
  - 54) Hall, R. B., Leonard, J. H., Nichols, G. A. : Bonding particle boards with bark extracts. F. P. J., 10, 263 (1960)
  - 55) N. Z. Forest Product Limited, Bark extracts development by N. Z. Forest Product Limited. Pamphlet.
  - 56) Yazaki, Y., Hillis, W. H. : Molecular size distribution of radiata pine bark extracts and its effect on properties, Holzforschung, 34, 125 (1980)
  - 57) Yazaki, Y. : Ultrafiltration of extracts from pinus radiata bark. Holzforschung, 37, 87 (1983)
  - 58) Yazaki, Y. : Improved ultrafiltration of extracts from pinus radiata bark. Holzforschung, 39, 79 (1985)
  - 59) Yazaki, Y. : Solubility of extracts from pinus radiata bark, Holzforschung, 41, 23 (1987)
  - 60) Yazaki, Y. : Extraction of polyphenols pinus radiata Bark, Holzforschung, 39, 267 (1985)
  - 61) Hergert, H. L., Van Blaricom, L., Steinberg, J. C., Gray, K. R. : Isolation and properties of dispersants from western hemlock bark. F. P. J., 15, 485 (1965)
  - 62) Miller, R. W. : Commercial use of red wood bark dust. F. P. J., 9, no. 4, 22-A (1959)
  - 63) Van Blaricom, L. E., Johnston, F. A. : Iron complexed sulfonated polyflavonoids and their preparation. U. S. Patent 3270003 (1966)
  - 64) Pulkkinen, E., Peltonen, S. : Cationic flocculant from a phenolic acid fraction of conifer tree bark. Tappi, 61, 97 (1978)
  - 65) Horioka, K., Sugano, E., Katsuzawa, Y., Hayashida, K. : The synthesis of the tannin resin

adnesives and their properties. IUFRO S. 5,04,7 22-23 September 1975

- 66) 蒲生真郷, 古長史郎, 近藤正己, 藤沢善永: イソシアネート化合物による水性接着剤の改良, 1. PVAc エマルジョンおよびタンニン-ホルムアルデヒド樹脂接着剤の改良, 日本接着協会誌, 14, 420 (1978)
- 67) 小川弘正, 田中裕子, 田中隆, 高橋大: 木材用タンニン-アミノ樹脂系接着剤, 大坂工業技術試験所季報, 29, 152 (1978)
- 68) 高野了一: シベリア産カラマツ樹皮を利用した木材用接着剤の製造, 富山県木材研究場報告, No. 2 (1987)
- 69) 土佐哲也, 山下喜代和: 固定化タンニンによる新しい分離技術, MOL, 20, No. 9, 87 (1982)
- 70) 小野正之, 坂田信行, 渡辺泰三, 森孝雄, 土佐哲也: 固定化タンニンによる醸造用水の除鉄, 醸協, 81, 265 (1986)
- 71) 右田伸彦, 神田孝, 橋本保人: コルク質の化学的研究(1)アベマキコルクの科学的組成について, 日林誌, 33, 102 (1952)
- 72) 窪田実, 齊藤勝, 平田三郎, 高橋弘之: 道産樹皮のポリフェノール量, 木材学会道支部講演集, 9, 27 (1977)
- 73) 幡克美: 樹皮の化学的性質, 材料, 16, 169号, 21 (1967)
- 74) 青山政和, 窪田実, 高橋弘行: 針葉樹皮抽出物の植物生育に及ぼす影響, 木材学会誌, 29, 930 (1983)
- 75) 笹谷宣志, 関口新造: カラマツ樹皮の化学的性質, 木材学会道支部講演集, 12, 67 (1980)
- 76) 鮫島正浩, 善本知孝: 針葉樹皮フェノール性抽出物の特徴について, 木材学会誌, 27, 491 (1981)
- 77) 善本知孝, 佐分義正, 鮫島正浩, 田岡三季, 小川勉: 針葉樹樹皮抽出物の脂肪酸, テルペン, 糖, 木材学会誌, 30, 335 (1984)
- 78) Kiefer, H. J., Kurth, E. F.: The chemical composition of the bast fibers of douglas fir bark. Tappi, 36, 14 (1953)
- 79) 十河村男: 樹皮リグニン及び樹皮フェノール類に関する研究, 香川大学農学部紀要, 第25号, 9月 (1971)
- 80) Erman, W. F., Lyness, W. I.: The isolation, purification, and structure determination of a phenolic acid fraction from slash pine bark. Tappi, 48, 249 (1965)
- 81) Wissing, A.: The utilization of bark II, Investigation of the stiasny reaction for the precipitation of polyphenols in pine bark extractives, Svensk papperstidning, 58, 745 (1955)
- 82) 東京大学農学部農芸化学教室編, 農芸化学実験書, 第3巻, 産業図書 (1979)
- 83) Hillis, W. E., Urbach, G.: The reaction of (+) catechin with formaldehyde. J. Appl Chem., 9, 474 (1959)
- 84) Hillis, W. E., Urbach, G.: Reaction of polyhenols with folmaldehyde. J. Appl, Chem., 95, 665 (1959)
- 85) 阿部勲, 窪田実: リグニン系樹脂中の遊離成分定量法, 林産試研究報告, 第50号 (1967)
- 86) 中村敏郎, 木村進, 加藤博通: 食品の色とその化学, 光林書院 (1967)
- 87) 白戸紋平, 井出哲夫監訳: 固液分離技術, 技報堂出版 (1979)
- 88) 北原覚一, 丸山憲一郎: 実用木材加工全書, 第6巻, ファイバーボード・パーティクルボード, 森北出版 (1981)
- 89) 松本章, 西川介二, 穴沢忠, 波岡保夫: カラマツ間伐材採を原料とした構造用パーティ

- クルボードの製造, 1, スチームプレスによる成型条件の検討, 林産試月報, No.359, 1 (1981)
- 90) 松本章, 西川介二, 穴沢忠, 布村昭夫: パーティクルボード製造における削片形状のボード材質に及ぼす影響, 林産試月報, No.366, 1 (1982)
- 91) 松本章, 西川介二, 穴沢忠, 布村昭夫: カラマツ間伐材を原料とした構造用パーティクルボードの製造, 2, スチーム噴射プレスによる厚物配向性パーティクルボードの製造と材質, 林産試月報, No.380, 1 (1983)
- 92) 大矢晴彦: 膜分離技術ハンドブック, 逆浸透法・限外濾過法, I, 基礎篇, 幸書房 (1976)
- 93) 駒沢克己, 青山政和, 窪田實: カラマツ樹皮抽出物の木材接着剤への利用 (第5報) 限外濾過法による水酸化ナトリウム抽出液の濃縮, 林産試験月報, No.397, 7 (1985)
- 94) 橋本光一, 荻原文二編: 膜による分離法, 講談社 (1974)
- 95) 化学工学協会, 化学工学便覧, 丸善 (1974)
- 96) 渡辺敦夫, 駒沢克己, 鍋谷浩志, 中嶋光敏, 中尾真一: 自己阻止型ダイナミック膜によるカラマツ樹皮アルカリ抽出物の濃縮, 膜, 11, 109 (1986)
- 97) 花輪正丸: 化学プラント経済評価の諸問題, 化学工場, 23, 4号, 2 (1980)
- 98) 斉藤勝, 平田三郎, 窪田實: カラマツ樹皮抽出物の木材用接着剤への利用 (第6報) 連続抽出試験, 林産試月報, No.417, 13 (1986)
- 99) 化学工業協会, 経済性評価とプラントコスト, 丸善 (1975)
- 100) 斉藤義己: 新版, 化学装置コストハンドブック, 工業調査会 (1980)
- 101) 日本接着工業会, わが国の接着企業の経営指標, 接着, 26, 220 (1982)