

熱処理による樹皮の木材接着用充填剤としての利用

森 滋
高橋 弘行
窪田 実
峯村 伸哉
井村 純夫
中村 史門
斉藤 勝
佐藤 光秋

元林産化学部長
現旭ボード工業林研究開発部長

目 次

1. 緒 言	17
2. 樹皮の熱処理	18
2.1 供試樹皮	18
2.2 熱処理条件	18
2.3 熱処理方法	19
3. 熱処理にともなう樹皮の化学的性質の変化	20
3.1 化学的組成	20
3.1.1 分析項目及び分析法	20
1) 熱水及びアルカリ抽出物	20
2) 元素分析	20
3) 残存触媒	20
(1) 窒素	20
(2) 塩素	21
(3) リン酸	21
(4) 硫酸根	21
4) 熱水及びアルカリ可溶フェノール性成分	21
3.1.2 結果及び考察	22
1) 熱処理による触媒の挙動	22
2) 重量減少率及びC, H組成	24
3) 熱水及びアルカリ抽出率	27
4) 熱水及びアルカリ可溶フェノール性成分	30
3.2 ホルムテルデヒドとの反応性	34
3.2.1 試験方法	34
1) 試験方法の概要	34

2) 水溶液中のHCHO定量法	34
3) アルカリ性における反応条件	35
(1) アルカリ添加量の検討	35
(2) 反応時間	36
4) 酸性における測定法	37
5) 樹皮中に残存する触媒の影響	37
3.2.2 試験結果及び考察	38
1) アルカリ性における反応量	38
(1) 樹皮及び市販充填剤の反応性	38
(2) 熱処理の影響	38
(3) NH ₄ Cl添加熱処理の影響	40
(4) H ₃ PO ₄ 添加熱処理の影響	40
2) 酸性における反応量	41
(1) 樹皮及び市販充填剤の反応性	41
(2) 熱処理の影響	41
(3) NH ₄ Cl添加熱処理の影響	42
(4) H ₃ PO ₄ 添加熱処理の影響	42
4. 熱処理にともなう樹皮の物理的性質の変化	43
4.1 脆性	43
4.1.1 測定方法	43
4.1.2 結果及び考察	44
4.2 粉碎性	45
4.2.1 測定方法	45
4.2.2 結果及び考察	46
4.3 色調	46
4.3.1 試験方法	46
1) 試料	46
2) 装置及び測色用試料の調製方法	46
3) 色差の計算法	47
4.3.2 結果及び考察	48
1) 樹皮粉末の色	48
2) 熱処理による色差変化	48
3) 色差と熱処理物の収率, 熱水抽出率の関係	54
5. 接着剤の粘度に及ぼす影響	55
5.1 試験方法	56
5.2 結果及び考察	57
5.2.1 ユリア樹脂接着剤の場合	57
5.2.2 フェノール樹脂接着剤の場合	61
6. 接着性能に及ぼす影響	64
6.1 硬化速度	64
6.1.1 試験方法	64
6.1.2 結果及び考察	64

1) ユリア樹脂接着剤の場合	64
2) フェノール樹脂接着剤の場合	65
6.2 常態及び耐水接着力	65
6.2.1 試験方法	65
6.2.2 結果及び考察	66
6.3 接着耐久性	68
6.3.1 配合接着剤の不揮発分を一定にした場合	68
1) 試験方法	68
(1) 供試被着剤	68
(2) 供試接着剤及び充填剤	68
(3) 配合	69
(4) 接着条件及び圧縮せん断接着力測定法	69
2) 試験結果及び考察	70
(1) 供試カバ材の圧縮せん断強度	70
(2) アルミニウム板と実測接着層の関係	71
(3) 供試充填剤の性能	72
6.3.2 適正粘度に配合した場合	76
1) 試験方法	76
(1) 供試被着剤	76
(2) 供試接着剤及び充填剤	76
(3) ゲル化時間の測定	76
(4) 接着条件及び圧縮せん断接着力の測定	76
(5) 配合	76
2) 試験結果及び考察	77
(1) 供試カバ材の圧縮せん断強度	77
(2) アルミニウム板と実測接着層の関係	78
(3) 供試充填剤の性能	78
7. 小型スプレッターによる塗布性と接着力	81
7.1 試験方法	81
7.1.1 供試接着剤及び充填剤	81
7.1.2 糊液の調製	81
7.1.3 塗布	83
7.1.4 接着	83
7.2 試験結果及び考察	83
7.2.1 配合	83
7.2.2 塗布性	84
7.2.3 接着力	85
8. 総括	85
文献	88
Resume	89

1. 緒言

木材用接着剤の主体であるユリア樹脂，フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂接着剤は，多孔質な木材組織中への浸透防止あるいは塗布作業性の向上などのため，使用に際し適量の充填剤を配合する必要がある。

通常，充填剤は接着剤コストの低減を目的とした増量剤としての効用も兼ねており，合板工場の如く接着剤を多量に使用するところでは，むしろこの増量剤としての効用の方を重視される場合が多い。例えばユリア樹脂接着剤の充填剤として小麦粉が最もよく使用されているが，これは澱粉質を多量に含有しているため耐水性を低下させるという多少の性能上の欠点をもっているが，安価にかつ多量に入手しやすいという大きなメリットがあるためである。

しかし最近小麦粉を安価に入手することは，世界的な農産物の高騰から次第に困難な情勢となってきており，ユリア樹脂接着剤に対しては小麦粉に代る安価ですぐれた充填剤の開発が必要である。また，木質系接着複合材料の品質向上，用途拡大を図るためには，高度の接着性能をもったフェノール系樹脂接着剤に適した安価で高性能の充填剤の出現も関係業界から強く望まれている。

木材工業において廃材として多量に排出される樹皮は，その成分組成から考察すると接着剤用充填剤としてすぐれた適性をもっている。しかし水溶性の前記各熱硬化性樹脂接着剤に対し，樹皮を単に微粉化し充填剤として配合・製糊すると，糊液の粘度を経時的に上昇させ工場における塗布機による均一な塗布作業を不能にさせるなど種々の欠陥があるため，接着剤用充填剤としては実用化されていない。樹皮の成分組成から考察される接着剤用充填剤としての利害得失をまとめると次のようになる。すなわち，

1) 繊維質物を多く含有する

- 適性) 接着層の水分コントロール効果により接着耐久性が向上する。
-) 接着層強度の補強効果があり接着力を向上させる。
- 欠点) 親水性であるため接着剤に配合後吸水して接着剤の粘度変化の一因となる。
-) 吸水膨潤して微粉末が粗大化し，接着力を低下させ，また，粘稠性を低下させる。
-) 微粉砕が困難である（樹種により差あり）。

2) フェノール性成分の含有量が多い

- 適性) 接着剤中の遊離ホルムアルデヒドとの反応性にとむので，耐水性・耐久性などを向上させる。
- 欠点) 接着剤に配合後，ホルムアルデヒドとの反応により，接着剤の粘度変化を大きくさせ，上項の欠点)，) も相乗してグリースプレッダーによる均一塗布作業を困難もしくは不可能にさせる。

3) 蛋白質，澱粉質がほとんどない

- 適性) 接着剤自体の高度の耐水性を低下させる危険がない。
-) カビなどによる接着力劣化の誘因とならない。

これから理解できるように本研究の目的は樹皮の親水性およびフェノール性成分の反応性を低下せしめることによって，その充填剤としての秀れた性能を引出すことにある。我々はこの手段の一つとして，次項以下にのべるように比較的低温での熱処理 - すなわち軽微な熱分解を試みることにした。なぜならば，木質物の熱分解の主反応は脱水反応であって，親水基である OH 基や，ホルムアルデヒドとの反応性の高いフェノール性 OH 基の減少をと

もなうからである。また、熱分解は木質組織を脆弱化するので粉碎性の向上も期待できる。

本研究は、昭和45年度中小企業庁技術研究費補助事業として開始し、試験室規模の熱処理試験によって市販充填剤に匹敵する性能をもつ樹皮充填剤を製造しうる見通しが得られた¹⁾。本研究報告では、その後引続いて行われた試験装置（ベンチスケール）による製造試験および充填剤としての性能に関連する熱処理物の物理的、化学的諸性質、接着耐久性等々に関する新しい知見も加えて取りまとめたものである。

2. 樹皮の熱処理

本章では、以下の試験に共通した項目として供試樹皮の性状、熱処理の条件、熱処理方法について概述する。

2.1 供試樹皮

ニホンカラマツ（以下単にカラマツという）、北洋カラマツ、エゾマツ、トドマツ、シナノキ（以上、当场土場の原木より手剥により採取）、シトカスプルス（広田木材K.K.より入手）、カバ（松岡木材K.K.より入手）、ミズナラ（新旭川K.K.より入手）の各樹皮を風乾し、シリンドーチップパー（ウロコ製作所製、CXI型、5800 r.p.m, 30 HP）ついでノボローターミル（横山工業、 $\phi 300 \times 12$, 7.5 HP $\times 2$ ）で粗砕後、ウイレーミル（吉田製作所、2 HP）を用いて 60 mesh 以下に粉碎したものを熱処理用試料として供試した。

Table 2 - 1. に供試樹皮の組成を示す。

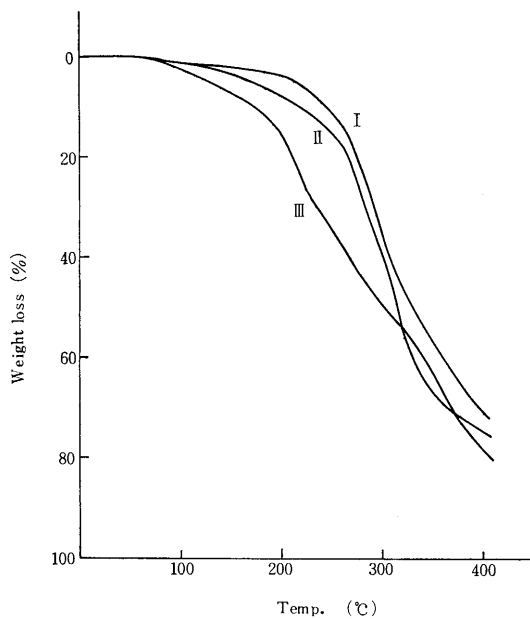
供 試 樹 皮 の 組 成
Table 2 - 1. Analysis of tested bark sample

Species \ Item	Alcohol-benzene extract (%)	Hot water extract (%)	1%NaOH extract (%)	Total reducing sugar (%)	72% H ₂ SO ₄ insoluble (%)	Ash (%)
Karamatsu	15.52	25.02	49.36	28.43	51.41	2.98
Siberian karamatsu	10.78	18.38	54.14	31.16	42.79	2.56
Sitka spruce	8.83	23.22	59.85	30.71	42.91	4.40
Todomatsu	15.22	13.68	46.34	34.05	30.72	3.71
Ezomatsu	10.20	16.59	45.33	33.33	41.62	3.29
Mizunara	2.49	10.06	40.94	27.49	44.08	8.30
Kaba	12.06	7.30	38.99	25.86	41.51	4.49
Shina noki	11.95	9.86	41.12	39.09	25.22	4.40

Note : Values based on oven-dry weight of bark (%)

2.2 熱処理条件

Fig. 2 - 1. にカラマツおよびミズナラ樹皮の TGA 曲線を示すが、150 近辺から分解が活発化し始め、曲線 には 210 ~ 230 から急激に熱分解の進むことが認められる。本研究の目的から、熱処理は樹皮に対し適度の疎水性を与えるにとどめ、過度の熱分解



樹皮の TGA 曲線
 Fig. 2-1. TGA curves of Barks
 : Karamatsu : Mizunara,
 : Karamatsu, added NH_4Cl 10%
 Condition, Heated in air at 2.5
 per minute

はさける必要がある。また、工業的にも重量減少の激しい温度範囲での処理は、反応のコントロールが困難であり、かつ着火の危険が大きくなるなどの理由から、処理温度範囲は 150 ~ 230 に設定した。

カラマツ樹皮に NH_4Cl を 10 % 添加した場合の曲線は、無添加の試料より低い温度の 175 近辺から急激な重量減少が認められる。一般に木質物の防火薬剤といわれている無機リン酸塩あるいはハロゲン化物は、木質物の熱分解開始温度を低下させ、また熱分解時における水の生成を促進させることから親水基である水酸基の減少効果が期待できるので、本研究における熱処理には無機リン化合物あるいはハロゲン化物を触媒として加えることは極めて効果的と考えられる。そこでこれら触媒の種類、添加量などについて検討し

た。

以上のことから本研究における熱処理条件はつぎの範囲に設定した。

処理温度 150 ~ 220

処理時間 0 ~ 60min.

触媒の種類 NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_3PO_4

触媒の添加率 0 ~ 10%

2.3 熱処理方法

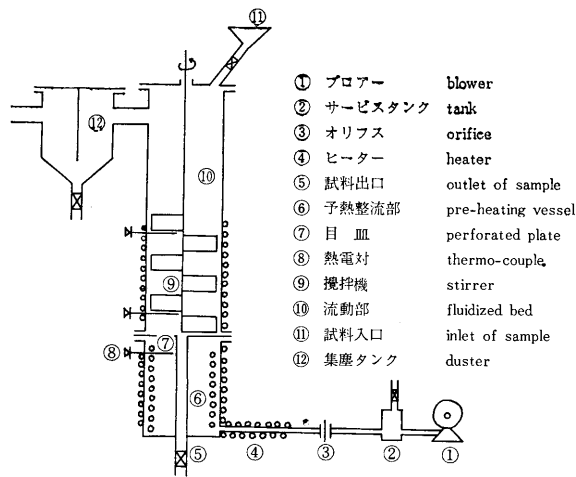
3.2 (粉碎性), 6.3 (接着耐久性), 7 (小型スプレッターによる塗布性と接着力) で使用した試料は筆者らの試作した回分式流動層反応装置を用い、その他の試料は熱風強制循環式恒温器 (タバイ, 600 × 600 × 600mm) を用いて熱処理を行った。

2.3.1 熱風強制循環式恒温器による方法

あらかじめ所定温度で保った恒温器に、試料 50 ~ 100 g を 300 × 400 mm のアルミ箔上に広げて挿入し、試料が所定の温度に達してから所定時間加熱した。試料温度はアルミ箔上の試料層に感熱部を挿入した熱電温度計で監視する。試料挿入後所定温度に達する時間は処理温度によって異なるが、7 ~ 10 分程度であった。なお、触媒添加試料は、原料の 2 倍量 (重量) の水に所定量の触媒を溶解、これと原料をよく混合し密閉、一昼夜放置後、40 °C 熱風乾燥器で 48 時間乾燥して調製した。

2.3.2 流動層反応装置による方法

用いた反応装置を Fig. 2. - 2 に示す。本体は、内径 155 mm, 高さ 1100 mm の鉄製で、底部から 300 mm の所で開孔比 2%, 1 mm の多孔板によって仕切られている。ホッパー



流動層熱処理装置
Fig. 2-2. Schematic diagram of the fluidized bed reactor.

から多孔板上に充填された試料は、パイプ および整流部の電熱ヒーターにより加熱された空気により流動化され、所定時間熱処理される。1 回の処理量は 500 ~ 1000 g, 加熱終了後、底部のバルブを開いて取り出す。送入空気量は、 $0.5\text{m}^3/\text{min}$ とした。

3. 熱処理にともなう樹皮の化学的性質の変化

本章では、樹皮の化学組成、ホルムアルデヒドとの反応性ならびに添加触媒の挙動など、充填材としての性能に関する化学的性質

の変化と熱処理条件との関係を明らかにし、本研究を進めるための基礎的考察を行った。

3.1 化学的組成

3.1.1 分析項目及び分析法

1) 熱水およびアルカリ抽出物

木材分析法に準じ、試料 1g に純水 100 ml 加え3時間煮沸後、ろ過水洗し、残渣重量より熱水抽出率を、また、試料 1g に 1% NaOH 水溶液 100 ml を加え、100 湯浴中で 1 時間加熱後、ろ過洗浄し、残渣重量よりアルカリ抽出率を求めた。

2) 元素分析

試料を超微粉碎機（アルフレッド・フリッシュ社製、電磁式超微粉碎機）により粉碎、105 ℃、16時間乾燥後、CHN 自動元素分析計（日立製作所製、0 26 型）を用いて分析した。

3) 残存触媒

添加触媒は、熱処理後も樹皮中に残存し、充填材として配合した場合に接着剤の粘度や硬化反応に大きく影響するので、その残存量、残存形態などを正確に把握しておく必要がある。そこで残存触媒およびその熱分解物の定量を行った。

(1) 窒素

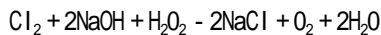
アンモニア態窒素：試料 1g を(1) に準じて熱水抽出し、そのろ液、洗液を合わせて 250ml 定容とする。この溶液 10~20 ml を正確に採取し、ケルダール窒素蒸留装置で蒸留留出液を 1/100 N H_2SO_4 に吸収せしめたのち 1/100 N NaOH で逆滴定して $\text{NH}_4\text{-N}$ を定量する。熱処理物中の $\text{NH}_4\text{-N}$ はすべて塩の形で存在するものとし、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等の形で残存する触媒量を算出した。

全窒素：アンモニウム塩触媒中の窒素の一部は、熱処理によって熱水に不溶となるので、試料を硫酸で湿式分解し、ケルダール法によって全窒素量を求めた。なおこの場合、樹皮中に元来含まれる窒素量が熱処理によって変化することが考えられる。そこで触媒無添加でカラマツおよびミズナラを熱処理し、窒素量を測定した結果、Table 3-1 に示す如く、200 ℃までの加熱処理では量的変化が認められなかった。したがって、全窒素量から樹皮中の窒素量を差引いたものを添加触媒に由来する窒素量とした。

熱処理による樹皮中の窒素含量の変化
Table 3-1. Analysis data of N in the barks heated with various condition.

Species	Heating condition		Contents of N (%)	
	Temp. (°C)	Time (min)	To products	To Original
Karamatsu	0	0	0.383	0.383
	150	30	0.400	0.394
	175	30	0.391	0.380
	200	30	0.368	0.368
Mizunara	0	0	0.526	0.526
	150	30	0.582	0.572
	175	30	0.539	0.526
	200	30	0.551	0.525

全塩素：M. K. Zacher 1 - H. G. Krainick の方法²⁾によった。すなわち試料を重クロム酸 - 重クロム酸銀混合物の存在下に濃硫酸で加熱分解し、発生する塩素ガスを過酸化水素水を含む苛性ソーダ水溶液に吸収させると次の如く反応する。



逆滴定によって求めた苛性ソーダ消費量から塩素量を算出する。

Table 3-2. に塩素定量法の妥当性および精度を検討するために、二つのモデル物質と NH₄Cl 10% 添加試料中の塩素量を定量した結果を示す。

塩素定量法の比較
Table 3-2. Comparison with determination method of Cl

Determination methode	Parciphate methode with AgNO ₃ (%)	Zachert-Kranich methode (%)	Calculation value (%)
Sample			
P-Aniline chloride	non	27.78	27.84
Aniline hydrochloride	27.51	27.38	27.39
Karamatsu (NH ₄ Cl10%)	6.74	6.36	—
Mizunara (NH ₄ Cl10%)	6.64	6.64	—

態いずれの塩素も精度よく定量された。

(3) リン酸

H₃PO₄, (NH₄)₂HPO₄ を触媒として処理した試料を硫酸 - 硝酸混液で分解し、メタバナジン酸アンモニウムを発色剤とした比色法によって定量した。

(4) 硫酸根

(NH₄)₂SO₄ を触媒として処理した試料の熱水抽出液に 5% BaCl₂ を滴下し、沈殿する BaSO₄ を秤量して硫酸根を求め、残存 (NH₄)₂SO₄ 量とした。

なお、本試験で行った滴定は、すべて電位差滴定記録装置 (平沼産業製, TB 101型) を用いた。

4) 熱水およびアルカリ可溶フェノール性成分

熱処理が樹皮中のフェノール性成分に与える影響を知るためには、タンイン、フェノール酸、リグニンなどを単離定量することが望ましいが、実際には、単離方法も煩雑であり、これらの成分を定量的に単離することは技術的に困難である。そこで本試験では、Goldshmid 等が提唱したフェノール基の紫外吸光特性にもとづき、熱水抽出液及びアルカリ抽

(2) 塩素

NH₄Cl 中の塩素は、加熱処理によってアンモニウム塩以外の形で処理物中に残存するものがある。この場合、残存形態として樹皮成分と反応した有機態塩素ならびに HCl などの無機態塩素とが考えられるので、これらの点を考慮して塩素の定量を行った。

無機態塩素：熱水抽出液を検液として硝酸銀で滴定し求めた。

硝酸銀による滴定法では、P-Aniline chloride のような非解離性の有機塩化物中の塩素は検出されない。一方、解離性の塩素をもつ Aniline Hydrochloride や NH₄Cl を添加した樹皮では、精度よく定量される。Zachert - Krainick 法では、有機態、無機

出液の UV スペクトルによって熱処理にともなう可溶性フェノール類の変化を推定した。

検液の調製および測定は次の如く行った。すなわち、試料 1g を常法に従い熱水抽出後、得られたろ過水洗液を 200 ml とし、これより正確に 10~20 ml 採り pH 6 および 1 NNaOH 溶液でそれぞれ 100 ml に希釈、検液を pH6.0 と pH12.8 にする。この pH 6 の溶液を基準として 230~400m μ における pH12.8 の溶液の差吸光度 () を測定した。また樹皮1gを常法に従い 1 %熱アルカリ抽出を行い、ろ過水洗液を 200 ml 定容とし、これより正確に 5~10 ml 採り熱水抽出液の場合と同様の測定を行った。さらにアルカリ抽出液の場合には、抽出液 100 ml に NaBH₄ 0.4 g 加え純水で 200 ml 希釈後、室温で 10~12 日間還元し PH6 - PH13の の測定も行った。

なお、用いた分光光度計は、日立124型である。

3.1.2 結果および考察

1) 熱処理による触媒の挙動

NH₄Cl を触媒として熱処理したカラマツおよびミズナラ樹皮に残存する NH₄Cl, 全窒素, 全塩素の測定結果を Table 3-3. に、またカラマツ樹皮に NH₄Cl 10 % 添加し、各温度で 30 分処理した場合の添加 NH₄Cl, N, Cl それぞれの残存率を求め、処理温度に対してプロットした結果を Fig.3-1. に示す。

NH₄Cl, 全窒素, 全塩素の残存量は、処理温度が高く、処理時間が長いほど減少する。しかし、三者の減少割合同じでない。たとえば、200 - 30 分処理でほとんど NH₄Cl が残存しないにもかかわらず塩素は添加量の30%、窒素では70%が残存している。このことは加熱処理によって NH₄Cl が分解し、一部は揮散されるが、残りは NH₄Cl 以外の N および Cl として樹皮中に残留することを示唆する。

また Fig.3-1. には、熱水抽出した残渣中の全窒素量より求めた、添加塩安中の窒素量

熱処理条件と残存触媒量
Table 3-3. Analytical data of residual catalyzer (NH₄Cl) in barks

Heating condition			Karamatsu			Mizunara		
Added NH ₄ Cl (%)	Temp. (°C)	Time (min.)	Residual NH ₄ Cl (%)	Net N (%)	Net Cl (%)	Residual NH ₄ Cl (%)	Net N (%)	NetCl (%)
5	0	0	5.17	1.39	3.30	5.04	1.39	3.34
	150	10	4.18	1.20	3.31	—	—	—
	"	30	3.28	1.16	3.40	3.40	1.19	2.25
	"	60	3.00	1.08	2.74	—	—	—
	175	10	2.41	1.08	3.04	—	—	—
	"	30	1.29	1.08	2.15	1.80	1.06	1.19
	"	60	0.76	1.00	1.84	—	—	—
	200	10	0.49	1.23	1.38	—	—	—
	"	30	0.25	1.17	1.32	0.48	1.22	0.32
"	60	0.17	1.11	1.25	—	—	—	
10	0	0	9.17	2.52	6.36	10.12	2.66	6.74
	150	10	8.69	2.45	6.46	8.51	2.36	6.76
	"	30	8.07	2.37	6.08	7.81	2.37	6.37
	"	60	6.78	2.28	5.94	7.07	2.26	6.11
	175	10	6.17	2.30	5.47	6.67	2.26	4.52
	"	30	4.31	2.16	4.47	4.99	2.15	4.62
	"	60	2.68	1.94	3.34	3.07	1.94	3.89
	200	10	2.90	2.24	4.20	2.47	2.15	3.85
	"	30	0.80	2.28	2.02	1.27	2.09	2.75
"	60	0.22	1.98	1.45	0.76	2.20	2.48	

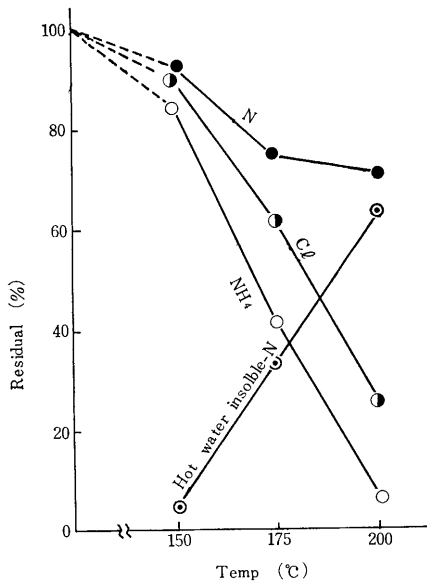


Fig. 3-1. Thermal decomposition of NH_4Cl

に対する熱水不溶性窒素の割合を示した。処理温度が高くなるにしたがって熱水不溶性の窒素は増加しており、その量は処理樹皮中に残存する窒素から NH_4 態窒素を除いた量にほぼ相当する。したがって、処理樹皮中に残存する NH_4 態以外の窒素は、熱水にも不溶となり、かなり安定した形で樹皮構成成分と反応しているものと考えられる。

NH_4Cl 以外の形態で残存する塩素が、接着剤に配合された場合に酸として作用するかどうかは、 NH_4Cl を触媒として熱処理した樹皮の充填材としての性能を判定する際に必要となるため若干の検討を加えた。結果を Table 3-4. に示す。表中、強酸性塩素とは熱水抽出液を中和滴定 (1/100 N NaOH) して求めた値であり、また塩安態塩素とは試料のアンモニア態窒素と同モルの塩素量である。

表より明らかなように、カラムツ、ミズナラと

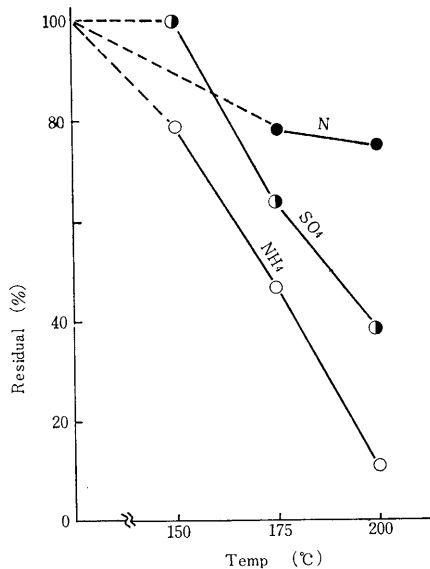


Fig. 3-2. Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

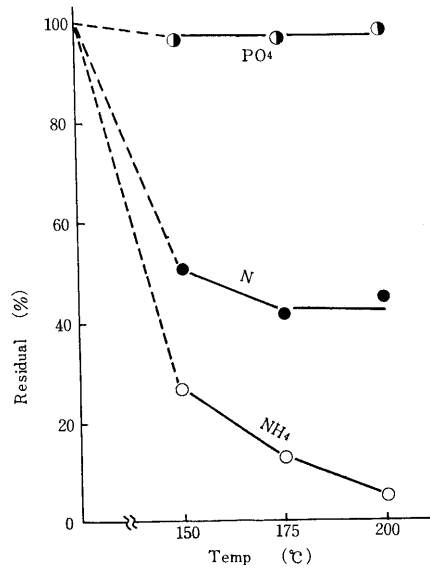


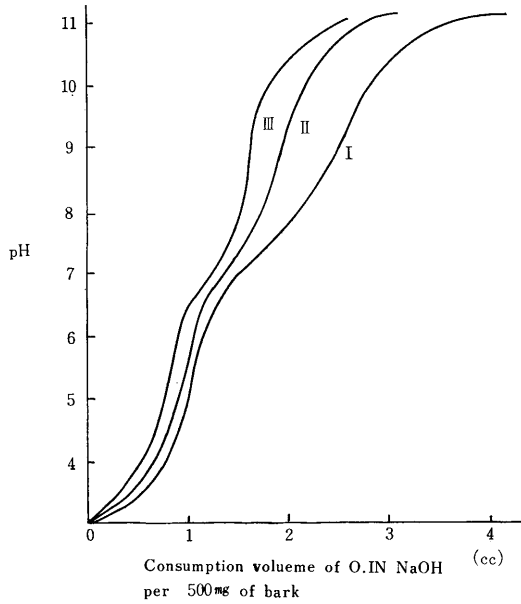
Fig. 3-3. Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

も各処理温度における全塩素量と無機態塩素量はほぼ同一値であることから処理樹皮中に残存する塩素はすべて無機態であることが認められる。また強酸性塩素と塩安態塩素の和は、ほぼ無機態塩素の定量値と一致する。従って処理樹皮中に残存する塩素は、すべて NH_4Cl および HCl と考えられる。

残存塩素の形態
Table 3-4. Forms of residual Cl

Species	Heating condition		Residual Cl (%)			
	Temp. (°C)	Time (min.)	Net	In-organic	Acidic	NH ₄ Cl-Type
Kara-matsu	150	30	6.08	6.34	0.81	5.18
	175	30	4.47	4.40	1.40	2.86
	200	30	2.02	2.00	1.22	0.53
Mizu-nara	150	30	6.37	6.29	0.67	5.35
	175	30	5.44	4.98	0.92	2.86
	200	30	2.84	2.37	0.86	0.53

(NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂HPO₄ などのアンモニウム塩も Fig.3-2., Fig.3-3. に示す如く, NH₄Cl と類似した挙動が認められた。
H₃PO₄ の場合には, 本処理条件下ではメタバナジ



H₃PO₄ 処理カラマツ樹皮の滴定曲線
Fig. 3-4. The titration curve of H₃PO₄ added karamatsu bark
: H₃PO₄ 5%, : H₃PO₄ 5%, 175 - 30 min.
: H₃PO₄ 5%, 200 - 30 min.

ン酸アンモニウム法で定量した値(全リン酸)に変化は認められなかった。しかし処理物の熱水抽出液の中和滴定曲線と, 無処理物のそれを比較すると, Fig.3-4. に示す如く, 処理温度が高くなるほど中和に要するアルカリ量のすくなくなることが認められる。したがって添加 H₃PO₄ の一部は, 加熱処理によって熱水に溶出される H₃PO₄ 量の減少あるいは解離性の低い H₄P₂O₇ または (HPO₃)_x への変化が生じているものと考えられる。

以上, 本試験に用いた触媒は, 樹皮に添加した場合, いずれも 150~200 の比較的低温で分解または変質することを認めた。この温度は触媒が単独で加熱される場合の分解点よりもかなり低く, 樹皮の存在が触媒の分解を促進したことを示して

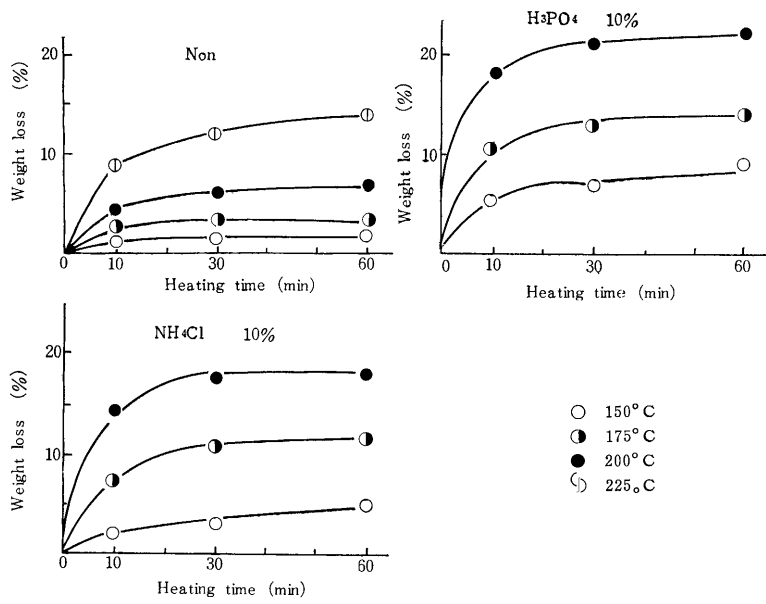
おり興味深い。

2) 重量減少率および C・H 組成

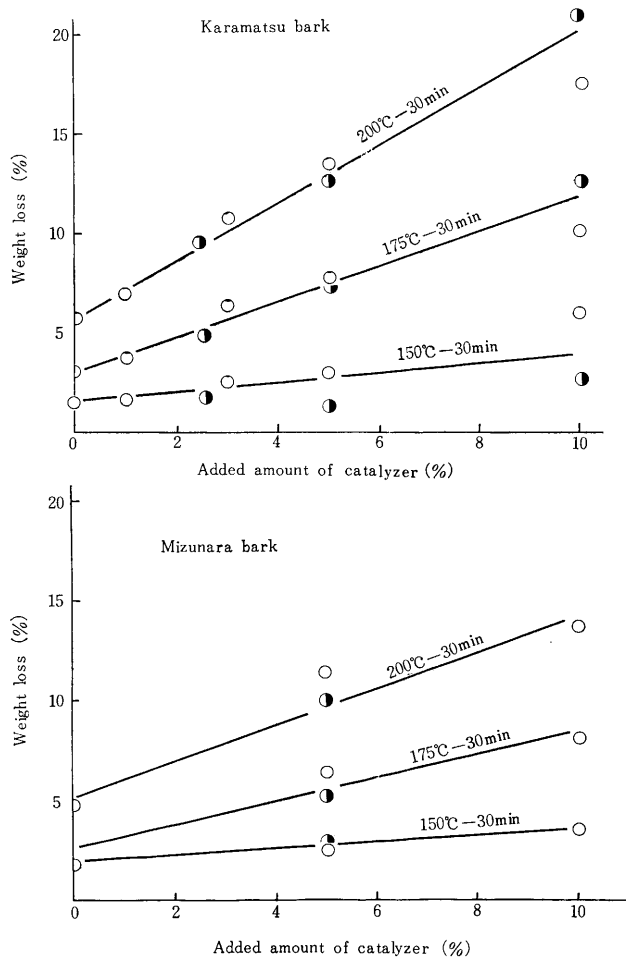
重量減少率と熱処理条件の関係を明らかにし, あわせて熱処理物の元素分析値より熱処理によって揮散される炭素・水素の割合を知り, 樹皮の熱分解に与える処理条件の影響について検討した。

なお, ここでいう重量減少率とは・添加触媒の減少量をのぞいた, 樹皮質だけの重量減少量より計算したものである。

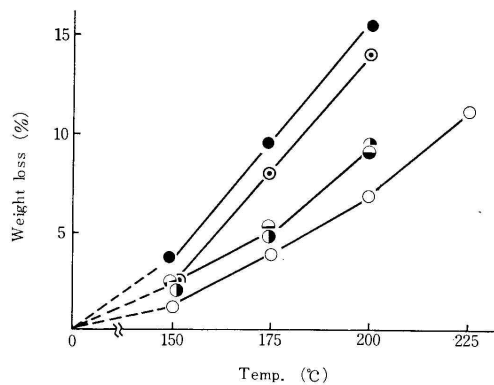
Fig.3-5. に無触媒および NH₄Cl, H₃PO₄ をそれぞれ 10% 添加したカラマツの重量減少率と処理時間の関係を示す。いずれの場合も重量減少は30分でほぼ平衡に達する。このような傾向は, 他の樹種, 触媒についても認められた。



重量減少率と熱処理時間の関係
Fig. 3-5. Relation between heating time and weight loss (Karamatsu bark)



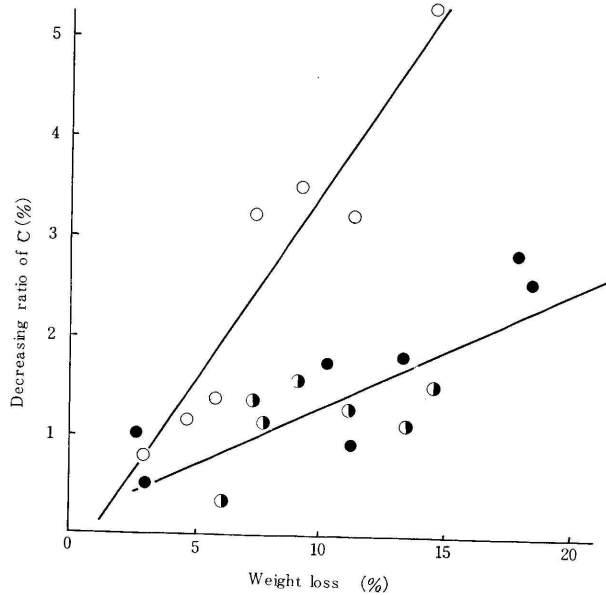
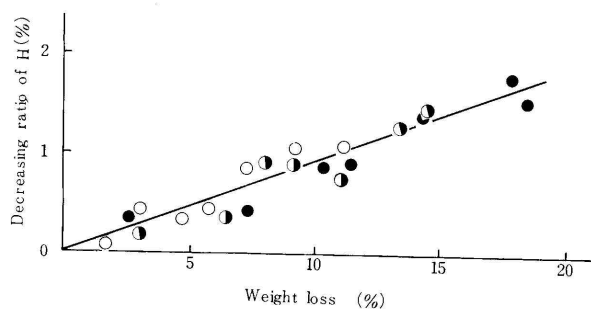
重量減少率と触媒添加率の関係
Fig. 3-6. Effect of added value of catalyst on weight loss
○ NH₄Cl ● H₃PO₄



重要減少率におよぼす触媒の種類の影響
Fig. 3-7. Effect of the kinds of catalyzer on weight loss (Karamatsu bark)

● NH₄Cl 5% ○ H₃PO₄ 5% ● (NH₄)₂SO₄ 5%
○ (NH₄)₂HPO₄ 5% ○ Non

Fig.3-6. に処理時間30分におけるカラマツおよびミズナラの重量減少率と触媒添加量の影響を、温度別(150, 175, 200), 触媒の種類別(NH₄Cl, H₃PO₄)にプロットした。また Fig.3-7. にはカラマツに種々の触媒を5%添加した場合の処理温度と重量減少率の関係を示した(処理時間 30分)。Fig.3-6. によれば、触媒添加率が高くなるほど重量減少率は増加し、また処理温度が高いほど樹皮の熱分解におよぼす触媒の影響が顕著となることが認められる。また使用した触媒の種類によっても Fig.3-7. に明らかなように効果が異なり、NH₄



CおよびHの減少率と重量減少率の関係
Fig. 3-8. Relation between weight loss and decreasing ratio of C and H. (Karamatsu bark)

○ Non ● NH₄Cl 5% ● NH₄Cl 10%

Cl > H₃PO₄ > (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂HPO₄ の順序で重量減少率が大きくなる。

次に、無触媒および NH₄Cl を触媒として熱処理したカラマツの元素分析値より炭素、水素の減少率を求め、重量減少率に対してプロットした結果を Fig. 3-8. に示す。

水素の減少率と重量減少率との関係は、触媒の有無にかかわらず原点を通る勾配 0.09 の直線で示される。一方、炭素減少率との関係は、ほぼ原点を通るが触媒の有無によって勾配の異なる直線を与え、無触媒の場合には 0.34, NH₄Cl 添加では 0.14であった。各直線の勾配から、熱処理によって樹皮から分解揮散される物質100g中の炭素・水素・酸素の量を求めると次のようになる。

無触媒の場合

H : 9g = 9mol

C : 34g 2.4mol

O : 57g 3.6mol

NH₄Clを添した場合

H : 9g = 9mol

C : 14g = 1mol

O : 77g 4.8mol

無触媒での炭素揮散量は、NH₄Cl を添加した場合の 2.4 倍であり、本試験の熱処理条件においても NH₄Cl を添加することにより樹皮の脱炭素反応はおさえられ、脱水反応が促進されることを認めた。

3) 熱水およびアルカリ抽出率

NH₄Cl 10 % 添加および無触媒で熱処理したカラマツ、ミズナラの熱水およびアルカリ抽出率を処理温度別に処理時間に対してプロットし Fig.3 - 9. , Fig . 3 - 10 . に示す。また無触媒および NH₄Cl 5 % 添加 175 - 30 min . 処理した各樹皮の抽出率測定結果を Table 3 - 5. に示す。なお、本節で述べる各抽出率は、添加触媒に由来する抽出量を除いたもので以下の如く算出した。

$$\text{抽出率 (\%)} = \frac{\text{みかけ抽出量} - (\text{残留触媒量} - \text{抽出残渣中触媒量})}{\text{試料量} - \text{残留触媒量}} \times 100$$

Fig . 3 - 9. , Fig . 3 - 10 . および Table 3 - 5 . より明らかなように、抽出物におよぼす

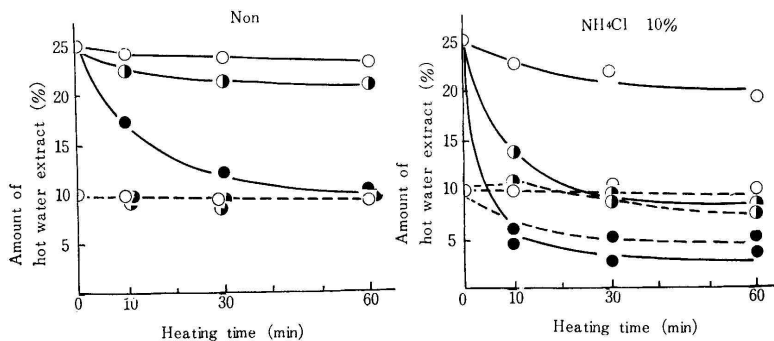


Fig. 3-9. Relation between solubility in hot water and heating condition

○ 150°C, ● 175°C, ● 200°C, □ 225°C

— Karamatsu bark - - - - Mizunara bark

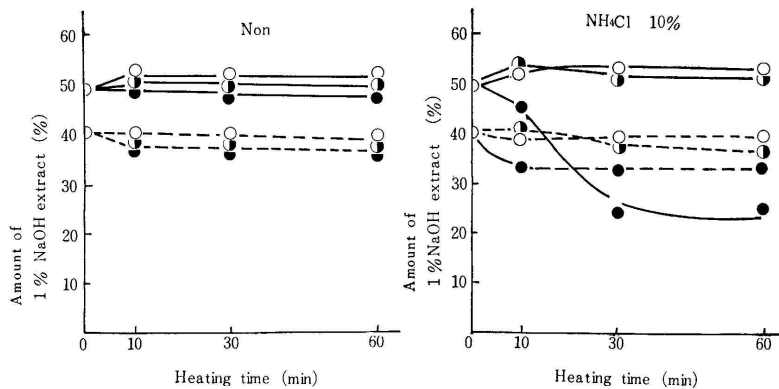


Fig. 3-10. Relation between heating condition and 1% NaOH extracts.

熱処理樹皮の熱水および1%NaOH抽出率
Table 3-5. Analytical data of barks heated with various condition

Item Heating condition Species	Solubility in hot water (%)			Solubility in 1% NaOH		
	untreated	min. 170°C-30	NH ₄ Cl 5% min. 175°C-30	untreated	min. 175°C-30	NH ₄ Cl 5% min. 175°C-30
Karamatsu	25.02	21.35	10.74	49.36	50.63	52.59
Siberian karamatsu	18.38	16.92	8.74	54.14	52.87	51.60
Ezomatsu	16.59	14.81	9.55	45.33	46.07	53.29
Todomatsu	13.68	12.06	10.16	46.34	49.69	51.70
Sitka spruce	23.22	19.01	12.27	59.85	58.99	61.99
Kaba	7.30	8.90	11.92	38.99	37.31	35.53
Shina	9.86	—	11.14	41.12	—	36.66
Mizunara	10.00	8.88	10.86	40.94	36.98	39.85

熱処理条件の影響は樹種によって異なる。すなわち、熱水抽出率の少ないミズナラ、カバ、シナなどの広葉樹では、熱水、アルカリ抽出率ともに NH₄Cl 添加 200 処理で若干低下するが、他の条件ではほとんど変化が認められない。一方、熱水抽出物の多いカラマツなどの針葉樹では、処理温度が高いほど熱水抽出率は低下し、触媒を添加すると、より低温度で減少する。アルカリ抽出率は、熱水抽出率と若干傾向が異なり、NH₄Cl 添加 200 処理においてのみ抽出率が低下し、他の条件ではほとんど変化しない。

また、Table 3-5. によれば、樹種のいかにかわらず NH₄Cl 添加 175 - 30 min. 処理での熱水抽出率は、約 10%となる事が認められる。

抽出率におよぼす触媒添加率の影響について、カラマツに対する NH₄Cl の場合について

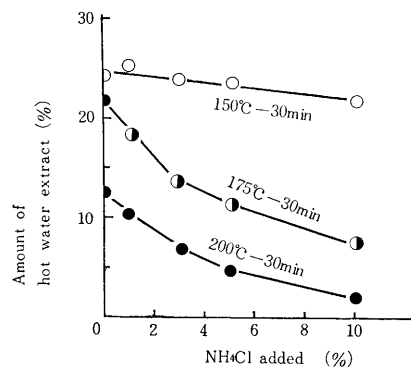


Fig. 3-11. Relation between NH₄Cl added value and hot water extract (Karamatsu bark)

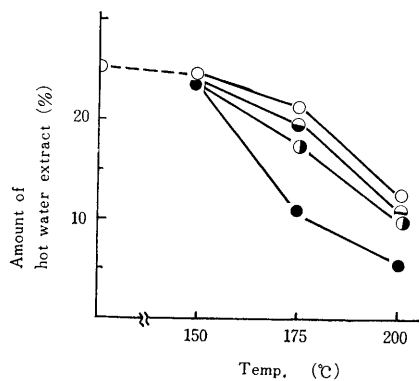


Fig. 3-12. Effect of the kind of catalyzer on hot water extract of Karamatsu bark.

○ Non ● NH₄Cl 5%
● (NH₄)₂SO₄ 5% ● (NH₄)₂HPO₄

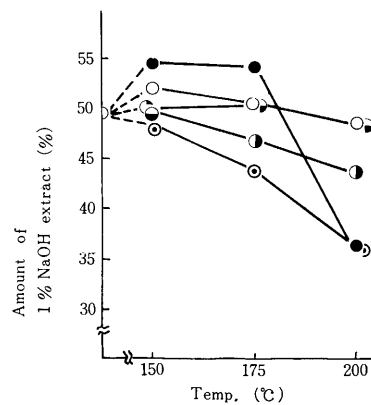


Fig. 3-13. Effect of the kind of catalyzer on 1% NaOH extract of karamatsu bark.

○ Non ● NH₄Cl 5% ○ H₃PO₄ 5%
● (NH₄)₂SO₄ 5% ● (NH₄)₂HPO₄ 5%

て検討した結果を Fig.3 - 11 . に、また触媒の種類について検討した結果を Fig.3 - 12 . および Fig.3 - 13 に示す。

Fig.3 - 11 によれば、処理温度が 150 では NH_4Cl 添加量を多くしてもほとんど熱水抽出率は低下しないが、175 以上の処理温度では添加率が 3%でも顕著な低下が認められた。

触媒の種類によっても抽出率におよぼす影響は若干異なり、同一処理温度で比較すると、 NH_4Cl を用いた場合に最も熱水抽出率が低い (Fig.3 - 12 .)。アルカリ抽出率の場合には、 NH_4Cl は特異な傾向を示し (Fig.3 - 13 .)、175 までの処理温度では抽出率の増加することが認められた。

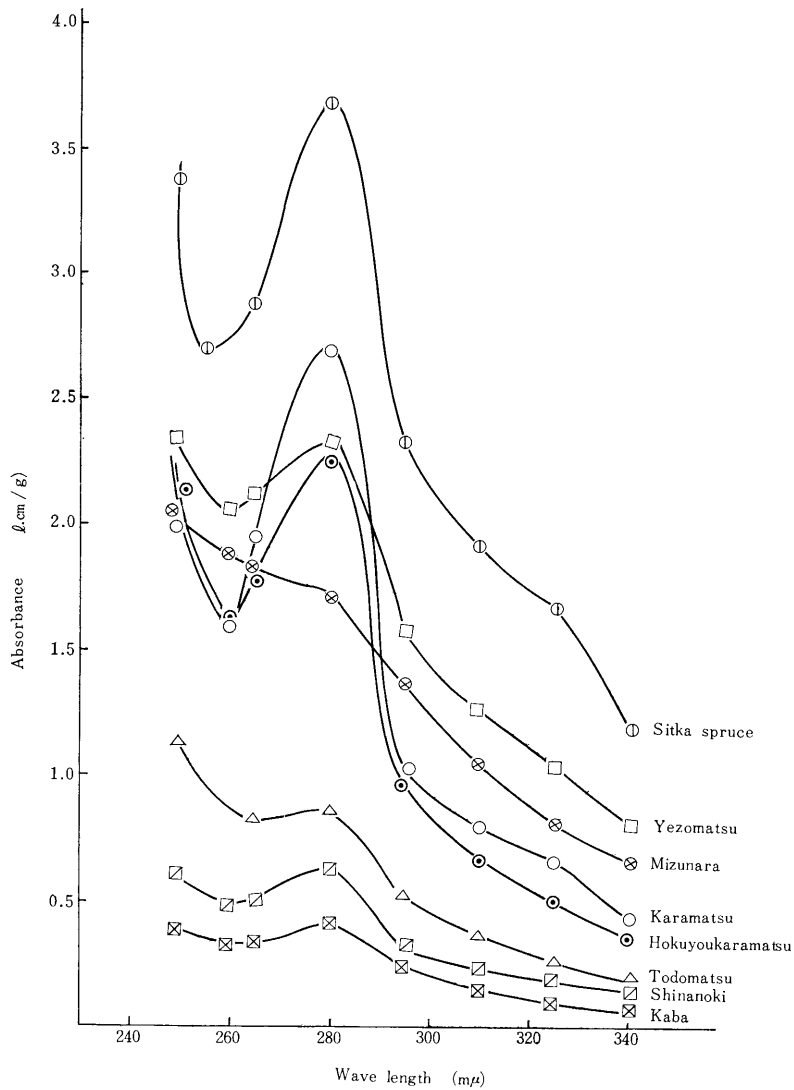


Fig. 3 - 14 . UV spectra of hot water extracts of untreated barks

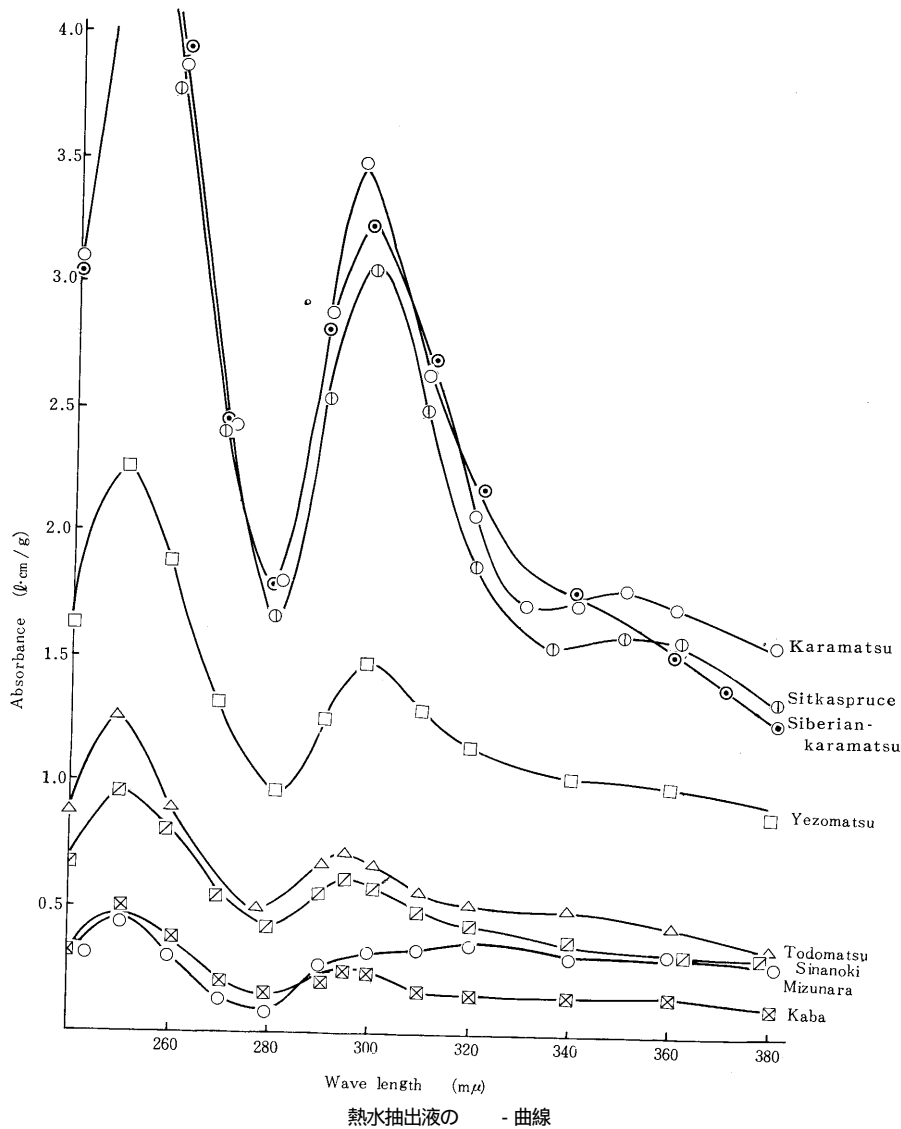
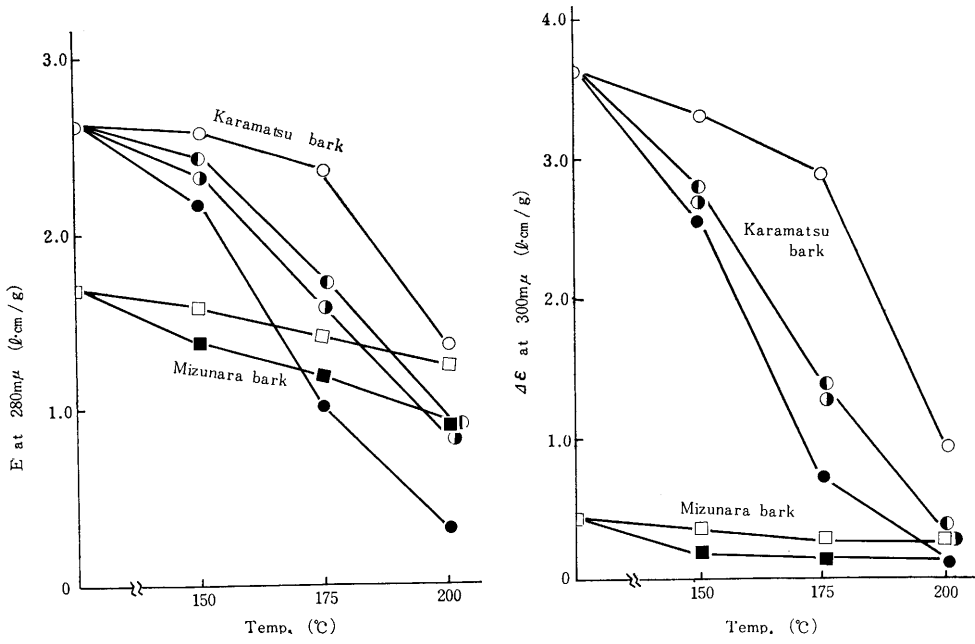


Fig. 3 - 15 . - Curve of hot water extracts of untreated barks

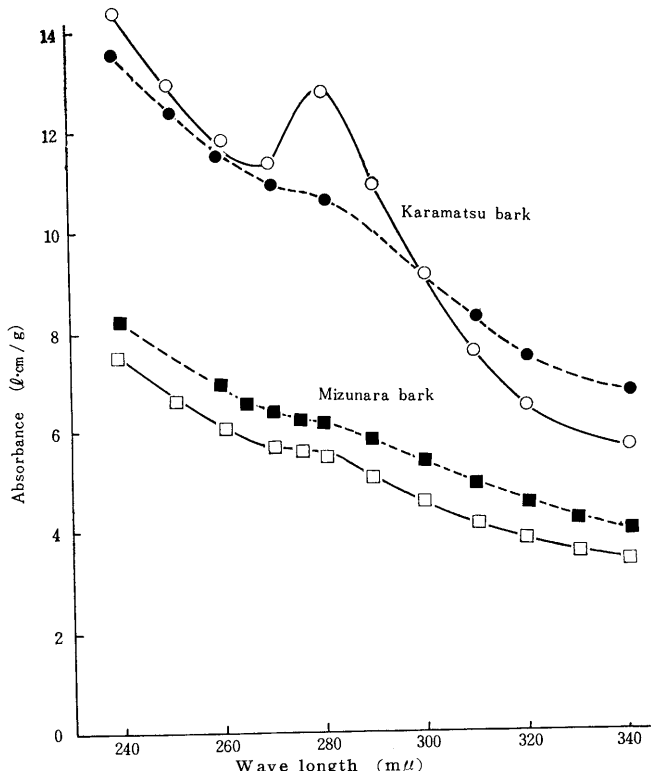
4) 熱水及びアルカリ可溶フェノール性成分

Fig.3 - 14. , Fig.3 - 15 . に無処理の供試樹皮の熱水抽出液について測定した紫外吸収曲線と pH 6.0 - pH 13.8 の示差吸収曲線を示す。なお、吸光度は抽出に用いた樹皮 1g 当り (グラム吸光度) で示した。熱水抽出液の紫外吸収曲線は、カラマツ、シトカスプルス、エゾマツ、トドマツ、シナノキ、カバの場合、P - オキシフェニル核に基づく 280 m μ での極大と 260 m μ での極小を示し、ことにカラマツ、シトカスプルス、エゾマツの吸収は大きく、明瞭である。これに対しミズナラでは極大、極小が全く認められなかった。一方、示差吸収曲線においては、すべての供試樹皮に 250 m μ の極大が、またミズナラを除き他の樹皮に非共役型のフェノール性水酸基に基づく 295 ~ 300 m μ の極大が認められた。これら熱水抽出液について得られた紫外線吸収の特徴は、岡村³⁾、十河⁴⁾らが種々の樹皮から単離したタ



熱処理条件と熱水抽出液の $E_{280m\mu}$ および $\Delta E_{300m\mu}$ の関係
 Fig. 3-16. Relation between heating condition and E at $280m\mu$, ΔE at $300m\mu$ of hot water extract.

○, □ non ○ $(NH_4)_2HPO_4$, □ $(NH_4)_2SO_4$, ●, ■ NH_4Cl



1% NaOH 抽出液の UV 吸収曲線

Fig. 3-17. UV spectra of 1% NaOH extracts

— untreated bark, NH_4Cl 5%, 20 - 30 min.

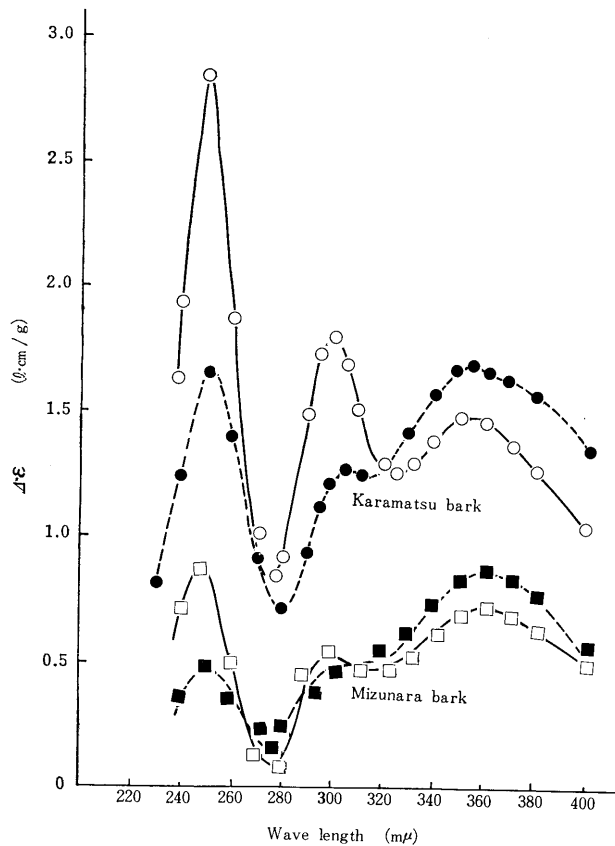
ノンニンについて測定した結果と類似している。また岡村³⁾、岸本⁵⁾らによれば、タンニンの紫外吸収曲線が 280 m μ に極大、260 m μ に極小のある場合には縮合型タンニンであり、極大極小の認められない場合には加水分解型タンニンであると述べている。本試験の結果によれば、ミズナラ樹皮のタンニンは加水分解型に、カラマツなど他の供試樹皮は縮合型に属する。

熱処理樹皮の熱水抽出液について測定した紫外線吸収曲線は、処理条件が過酷になるに従い 280 m μ の極大値、300 m μ の 値が低下し、ピークがブロードとなる。Fig.3 - 16 . に、カラマツとミズナラ樹皮について、280 m μ の吸光度および 300 m μ の 値と熱処理条件との関係を図示する。これによれば、両吸光度ともに熱処理温度が高くなるに従って低下する傾向を示し、触媒の添加によってこの傾向は一層顕著となる。また供試触媒の中では NH₄Cl が吸光度を最も低下せしめた。こうした熱処理条件に対する吸光度の変化は、熱水抽出率の場合によく類似している。

次にアルカリ抽出液の紫外吸収特性であるが、まず Fig.3 - 17 . にカラマツ、ミズナラ樹皮とその熱処理物の紫外吸収曲線を示す。熱水抽出液の場合と同じように、無処理カラマツでは 280 m μ に極大、260 m μ に極少を持つ吸収曲線がえられるのに対し、ミズナラでは 280 m μ 付近にわずかにシヨルダーピークが見られるに過ぎない。また、カラマツ樹皮を NH₄Cl

触媒下に 200 , 30分熱処理すると極大、極少は消滅して、ミズナラの場合と類似した形状の吸収曲線を示すようになる。

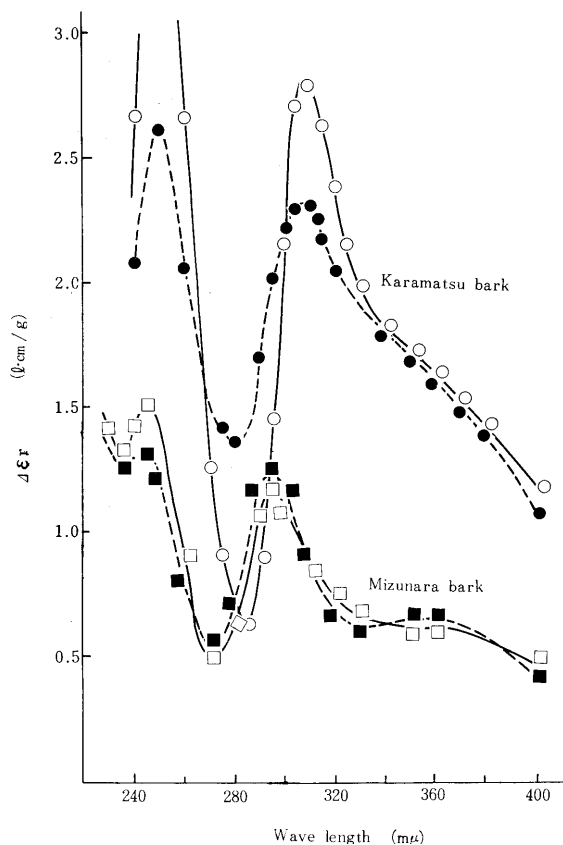
一方, Fig.3 - 18 . にアルカリ抽出液の示差吸収曲線を示す。ここではカラマツ、ミズナラの 2 例を紹介したが、その他の供試樹皮も同様で、250m μ , 300m μ , 350 ~ 360m μ 付近に極大を持つ吸収曲線が得られた。350 ~ 360m μ 上付近の極大は熱水抽出液には全くみられなかったもので、この吸収が, Fig . 3 - 19 . に示すように NaBH₄ で容易に還元されて300m μ に帰属されることから、フェノール酸やアルカリ可溶の樹皮リグニンに由来する共役型のフェノール性水酸基に基づくもの



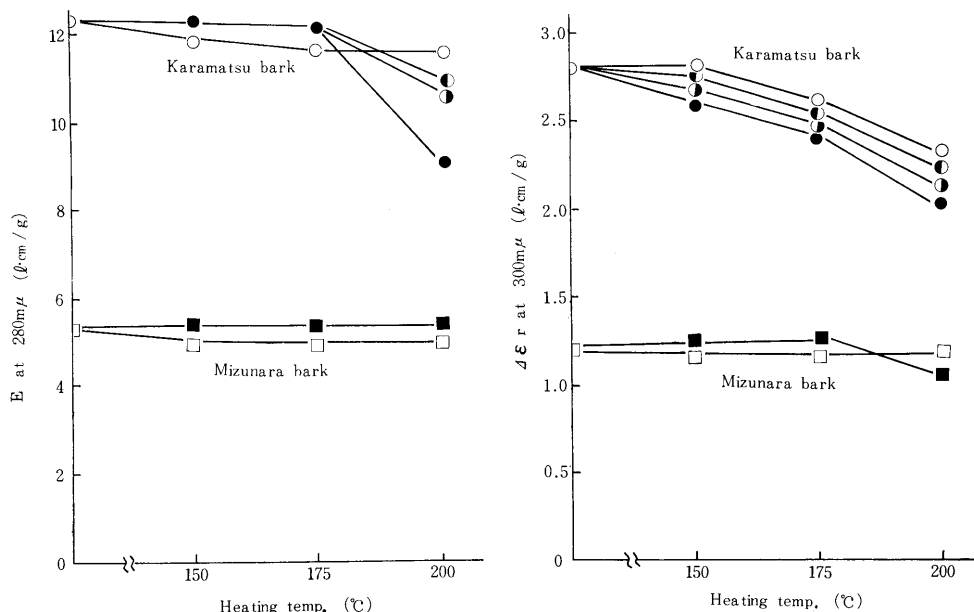
1% NaOH 抽出液の - 曲線
 Fig.3 - 18 . - Curve of 1% NaOH extracts
 — untreated bark , NH₄Cl 5% , 175 - 30 min .

と考えられる。

さて、カラマツ樹皮の 280 m μ の吸収が熱処理によって消滅することを Fig. 3-17. で紹介したが、これは熱処理条件が過酷な場合の特例であって、本試験の範囲では紫外吸収におよぼす熱処理の影響はほとんど見られなかった。たとえば Fig. 3-20. はカラマツとミズナラの場合の熱処理条件とアルカリ抽出液の吸光度 (280m μ) および $\Delta \epsilon r$ 値 (300 m μ) の関係を示しているが、熱水抽出液の場合にくらべて熱処理にともなう紫外吸収の変化はいちじるしく小さい。すなわちカラマツの場合、処理条件が過酷なほど $\Delta \epsilon r$ 値が低下する傾向はあるものの熱水抽出液にくらべると少なく、また 280 m μ の吸光度についても触媒添加 200 処理のみに低下が認められ、他の条件ではほとんど変化していない。一方ミズナラの場合、吸光度、 $\Delta \epsilon r$ 値ともに熱処理の影響はほとんど



1% NaOH 抽出液の $\Delta \epsilon r$ 曲線
 Fig. 3-19. $\Delta \epsilon r$ -Curve of 1% NaOH extracts
 — untreated bark, NH_4Cl 5%, 200 - 30 min.



熱処理条件と 1% NaOH 抽出液の $E_{280m\mu}$ および $\Delta \epsilon r_{300m\mu}$ の関係
 Fig. 3-20. Relation between heating condition and $E_{280m\mu}$,

ど認められなかった。

このように、熱水抽出液の吸光特性値が熱処理によって低下するにもかかわらず、アルカリ抽出液の変化が小さいことは、熱処理によってフェノール性水酸基が分解減少したのではなく、熱水に対する溶解性が低下したと考えるべきで、おそらく熱水可溶のタンニンが酸性条件下（たとえば NH_4Cl の分解によって生じた HCl の存在）で加熱重縮合しフロパフェンに変化したものと考えている。

3.2 ホルムアルデヒドとの反応性

樹皮には、タンニン、フェノール酸、リグニンなどホルムアルデヒドと反応するフェノール性成分が多量に含まれており、充填剤として使用する場合、ホルムアルデヒド系樹脂接着剤に残存する遊離ホルムアルデヒドと反応してこれを低減させる効果が期待できる。そこで樹皮の熱処理に伴うこの反応性の変化を、アルカリ性および酸性の場合について市販の充填剤と比較しながら検討した。

3.2.1 試験方法

1) 試験方法の概要

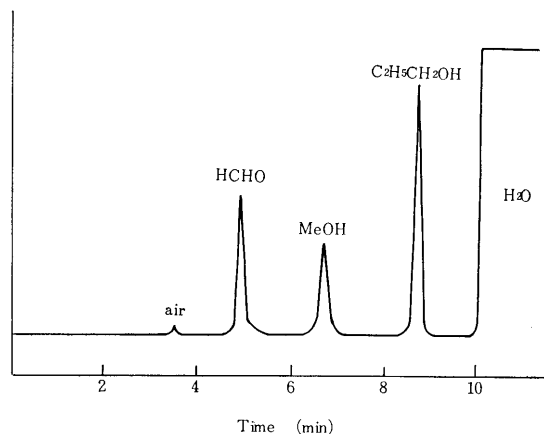
アンプル中で、試料と既知量の HCHO を以下に述べる所定の条件下で反応せしめたのち、残存する HCHO を定量して試料との反応量を求める。

2) 水溶液中の HCHO の定量法

HCHO の定量法としては、亜硫酸ソーダ法、シアンカリ法、アルカリ性過酸化水素法などの滴定法が古くから知られている。また最近の分析機器の進歩に伴いガスクロマトグラフ法も注目されてきている。

樹皮と HCHO の反応では、反応液が着色するため、指示薬の変色を利用する滴定法は使

用し難い。この点ガスクロマトグラフ法は、適当なカラム充填剤を選定すれば、着色に関係なく精度よい定量ができ、試料も少量でよい。その上カニツアロ反応で生ずるメタノールも同時に定量できる利点がある。本報では、カラム充填剤としてリグニン樹脂の分析に用いたものを選定した⁶⁾。内部標準物質は、沸点が50~100 までの種々の有機溶剤を検討し、プロピルアルコールが最適であることを認めた。使用条件その他は下記の通りで Fig.3 - 21 . にクロマトグラムの一例を示す。



ホルムアルデヒドのガスクロマトグラム
Fig. 3 - 21 . Gaschromatogram of formaldehyde using
poly - diethylenegly colsuccinate column

測定機器	日立ガスクロマトグラフ KGL - 2型
担体	ダイアソリッド S , 60 ~ 80 M
固定相液体	ポリジエチレングリコールサクシネート
添着率	15 wt %
カラム	ステンレス製 , 4mm × 6m

カラム温度	110	
気化室温度	190	
キャリアガス	ヘリウム	25cc/分
内部標準物質	プロピルアルコール	
相対保持容量	ホルムアルデヒド	0.25
	メタノール	0.57
	n - プロピルアルコール	1.00

理論段数 836

3) アルカリ性における反応条件

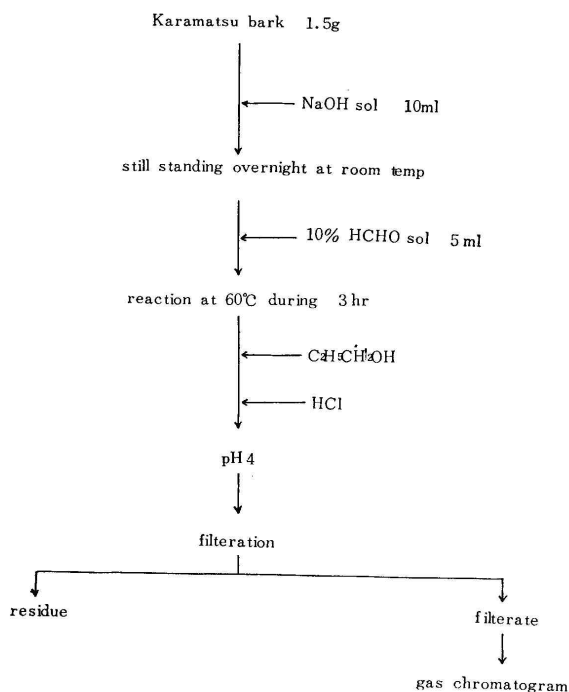
(1) アルカリ添加量の検討

アルカリ薬剤は市販フェノール樹脂接着剤を考慮して苛性ソーダを用いることとし、アルカリ添加量とホルムアルデヒド反応との関係を調べた。反応は Fig.3 - 22 . の方法にしたがって行った。

すなわち、樹皮 1.5g をアンプルにとり種々の濃度の苛性ソーダ溶液を加え、室温に一夜放置して樹皮中のフェノール性成分の溶解などを充分おこなわせた後、樹皮 100g に対しほぼ 1モルの割合になるようホルムアルデヒドを水溶液として加え、アンプルを封管して 60 で 3 時間の反応をおこなう。反応後急冷して開管し、内部標準物質としてプロピルアルコールを加えよく混合する。ついで希塩酸を加え pH₄ とした後沈殿物をろ別し、ろ液中の未反応ホルムアルデヒドおよびカニッアロ反応に基づくメタノールをガスクロマトグラフィーで定量する。定量結果を Fig.3 - 23 . に示す。

この図から、苛性ソーダの添加量を増すことによってホルムアルデヒドの反応量も増加するが、同時に副反応であるカニッアロ反応によって消費されるホルムアルデヒド量も増加することがわかる。この増加は本試験の範囲では苛性ソーダ添加量に比例する。なお、本試験の条件下ではカニッアロ反応以外の副反応は生じていないことをブランクテストで確認した。

Fig.3 - 23 . から初めのホルムアルデヒド量および苛性ソーダの添加量をさらに増して行くと、ホルムアルデヒド反応量もまたさらに増大することが予想される。しかし苛性ソーダの増加はカニッアロ反応の増大のみならず、他の副反応、例えばホルムアルデヒドの重合などを引起す危険があり、測定規模にも限界があるので、比較的副反応が少なく、遊離ホルムアルデヒドも精度よく測定できる条件として苛性ソーダ添加量10%および20%の 2条件を選



アルカリ性反応における測定法
Fig.3 - 22 . Reaction of Karamatsu bark with HCHO in alkaline medium and preparation procedure for GC analysis

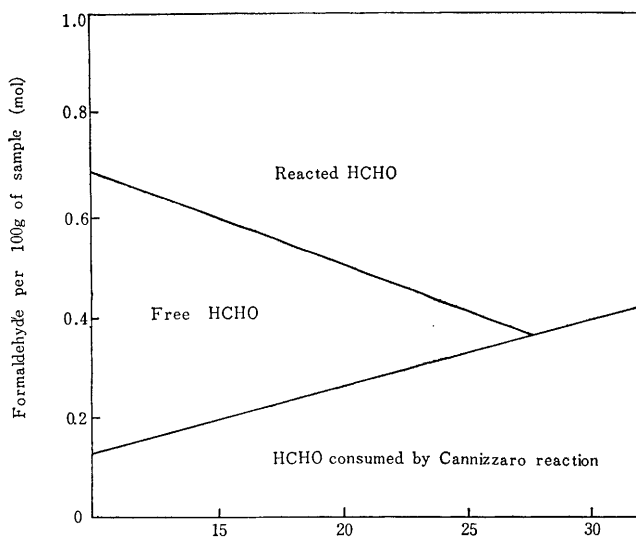
び、つぎの反応時間の検討をおこなった。この条件下で得られる測定値は最大反応ではないが、試料間の相対的比較には十分であると考えられる。

(2) 反応時間

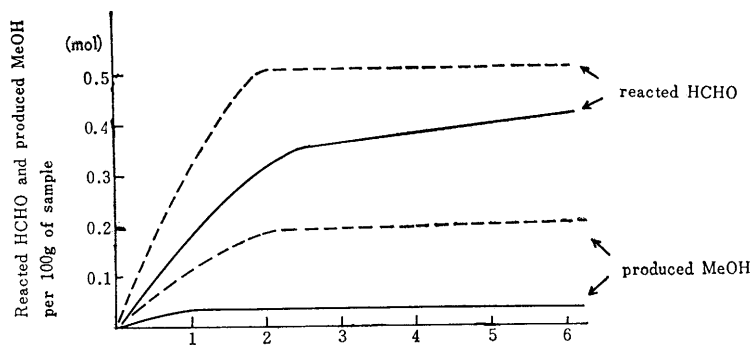
Fig.3-22.の方法にしたがい、アルカリ添加量を樹皮 100gに対し10gおよび 20gとなるように加え、反応時間を 1~6 時間としてホルムアルデヒドとの反応量を測定した。結果を Fig.3-24. に示す。

測定条件としては、反応が短時間で完結し再現性のよいこと、副反応ができるだけ少ないことなどが望ましい。この観点から二つの苛性ソーダ添加量を比較すると、20%添加の方が反応量、反応速度ともに大きく 2 時間以内にほぼ反応が平衡に達しており、明らかに10%添加の場合にくらべて好都合である。

一方、副反応であるメタノールの生成量を見ると、10%の方がはるかに少なく、平衡に達する時間も短い利点がある。このように10%添加と20%添加では一長一短があるが、本試験では次の理由によって、アルカリ添加率20%を採用することにした。すなわち、10%添加の場合、樹皮と HCHO との反応が平衡に達するには、6 時間を上回る反応時間を要するので、多数の試料を取扱うのに不便であり、20%添加の場合副反応は大きいから、2 時間以内にほぼ平衡に達していることから、先にのべた「相対的な比較」という点からすれば、副反応の量によって評価をあやまる危険はないと判断できるからである。



Added amount of NaOH per 100g of Sample (g)
 苛性ソーダ添加量と樹皮のホルムアルデヒド反応量、
 カニツアロ反応消費量との関係
 Fig 3-23. Relation between added amount of NaOH
 and distribution of formaldehyde after
 reaction of bark with formaldehyde in
 alkaline medium



React. time (hr)
 樹皮とホルムアルデヒドの反応におよぼす反応時間の影響
 Fig.3-24. Relation between reaction time and distribution
 of formaldehyde after reaction of bark with
 formaldehyde in alkaline medium
 ——— Added amount of NaOH per 100 g of sample 10 g
 " " 20 g

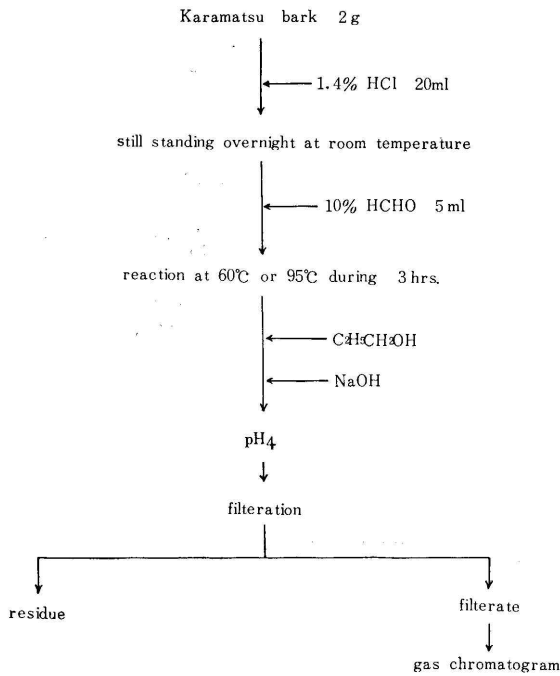
反応時間は、アルカリ添加率 20 % の場合、樹皮と HCHO との反応、副反応ともほぼ 2 時間以内にほぼ平衡に達しているが、安全（再現性など）をみて 3 時間とした。

4) 酸性反応における測定法

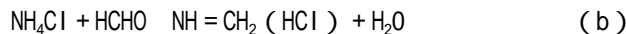
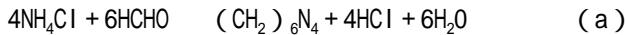
ユリア樹脂接着剤の硬化は、硬化剤として添加する NH_4Cl の分解生成物、すなわち塩酸の作用による。そこで、酸として塩酸を用いて酸性でのホルムアルデヒド量を測定した。添加する酸の量は、樹皮に対し 20 % の NH_4Cl がユリア樹脂中で塩酸となる場合と等量の塩酸

とした。反応条件はホルムアルデヒド反応量がアルカリ性での反応にくらべ遙に少ないので 60 および 95 で各 3 時間とした。なお、両者の反応とも副反応は認められなかった。測定法の詳細は Fig.3 - 25 . の通りである。

5) 樹皮中に残存する触媒の影響
 NH_4Cl 添加熱処理樹皮には NH_4Cl の一部がそのまま残存しているので、樹皮の HCHO との反応性を検討するにあたって、 NH_4Cl と HCHO の反応を考慮する必要がある。すなわち、 NH_4Cl はアルカリ性では常温でもホルムアルデヒドと容易に反応し、(a) 式に従いヘキサミンを生成する。また酸性でも (b) 式のような反応が起りメチレンイミンを生成することが知られている。



酸性反応における測定法
 Fig. 3 - 25 . Reaction of bark with HCHO in acid medium and preparation procedure for GC analysis



したがって NH_4Cl を含む熱処理樹皮の場合、全反応量から NH_4Cl との反応によって消費されたホルムアルデヒド量を差引かなければ、樹皮そのものの反応性を知ることはできない。そこで樹皮に既知量の NH_4Cl を添加し、既述の方法によって反応せしめ、 NH_4Cl 添加に伴うホルムアルデヒド消費量を測定した。Fig.3 - 26 . にその結果を示す。

図の横軸は NH_4Cl 添加量、縦軸は全反応量から樹皮のみの反応量を差引いた値、すなわち NH_4Cl 添加に伴うホルムアルデヒド反応量の増量を示している。点線は添加した NH_4Cl がすべてヘキサミンまたはメチレンイミンになると仮定した場合の計算値で、実線は実測値である。

実測値はアルカリ性、酸性両条件とも NH_4Cl 添加量に比例して増加している。ホルムアルデヒドと NH_4Cl の反応は複雑で、(a)、(b) の他にメチルアミンやメチロールアミンの生成反応も知られており、またフェノール性成分がこれらの生成物の一部と縮合反応するこ

とも知られている。詳細なメカニズムを追求するには、なお多くの時間を要するので、今回は上記の実測値をもとに樹皮そのものの反応量を求めた。

なお、リン酸触媒による熱処理樹皮中にも添加した H_3PO_4 が残る。 H_3PO_4 とホルムアルデヒドの反応については、五酸化リンとホルムアルデヒドとの反応しか知られていない。そこで同様に、樹皮に既知量の H_3PO_4 を添加し、所定時間反応を行ってそのホルムアルデヒド消費量を測定したが、酸性反応、アルカリ性反応ともホルムアルデヒド反応量の増加は認められなかった。

3.2.2 試験結果および考察

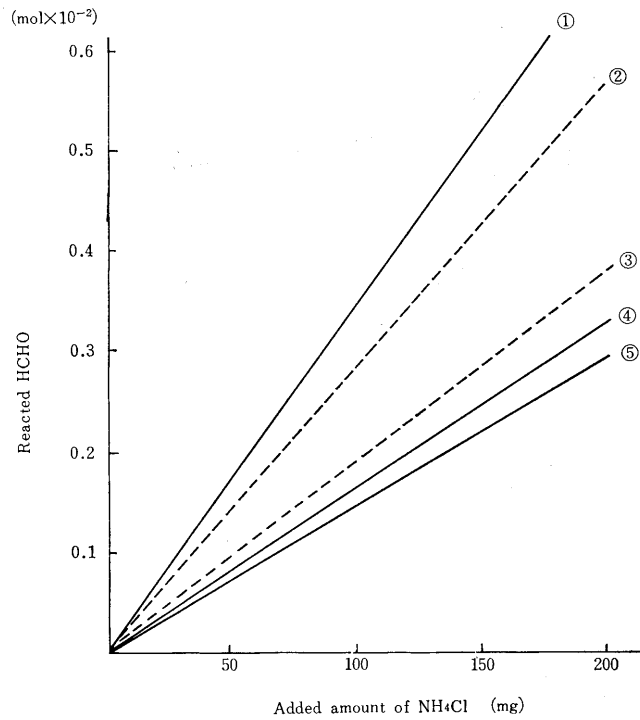
1) アルカリ性における反応量

(1) 樹皮および市販充填剤の反応性

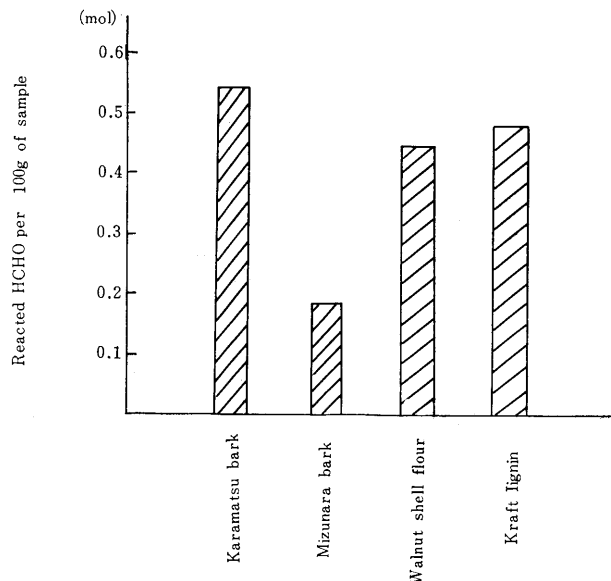
供試樹皮、P-増量材およびクラフトリグニンについてアルカリ性におけるホルムアルデヒドとの反応量を前項の方法によって測定した。その結果をFig. 3-27. に示す。カラマツ樹皮が最も高く、ついでクラフトリグニンであり、ミズナラ樹皮はもっとも反応量が小さくカラマツの約3分の1である。カラマツ樹皮の反応量は樹皮100gあたり0.53モル、すなわち16gであった。

(2) 熱処理の影響

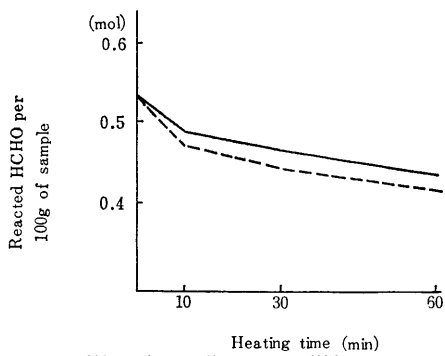
Fig.3-28. に175 で0~60分熱処理をおこなったカラマツ樹皮のホルムアルデヒド反応量を、Fig.3-29. に同じく150~



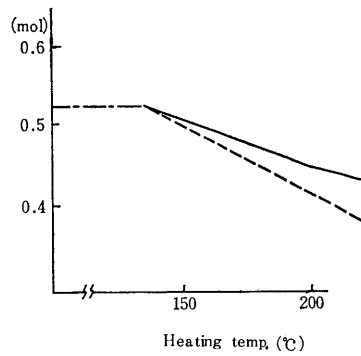
塩安によるホルムアルデヒド消費量
Fig. 3-26. Formaldehyde consumed by reaction with ammonium chloride
1. In alkaline medium (Found)
2. Equation (a) (Calcu.)
3. " (b) "
4. In acid medium, reaction at 95 during 3hrs. (Found)
5. " " 60 "



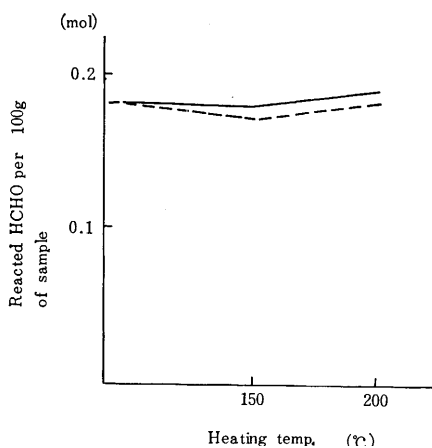
アルカリ性におけるホルムアルデヒドとの反応量
Fig.3-27. Reacted amount of filler with HCHO in alkaline medium



熱処理時間の影響 (カラマツ樹皮)
Fig. 3-28. Relation between heating time and reacted HCHO of Karamatsu bark (heating temp. 175 °C)

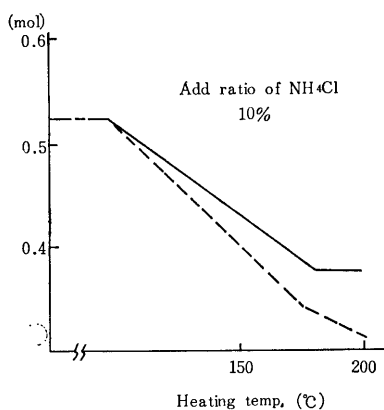
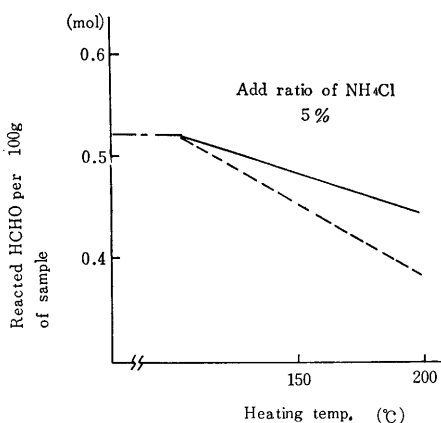


熱処理温度の影響 (カラマツ樹皮)
Fig. 3-29. Relation between heating temp. and reacted HCHO of Karamatsu bark (heating time 30 min.)



熱処理温度の影響 (ミズナラ樹皮, 加熱時間 60分)
Fig. 3-30. Relation between heating temp. and reacted formaldehyde of Mizunara bark (Heating time 60 min.)

225 °Cで30分熱処理をおこなったものの反応量を示した。図中、実線は測定値であるホルムアルデヒド反応量を示し、点線はこれに熱処理時の樹皮収率を乗じた絶対量の変化を示す。Fig.3-28. から、初めの10分間の熱処理がホルムアルデヒド反応量に大きく影響することが認められる。また Fig.3-29. では、ホルムアルデヒドとの反応性は125 °C付近から熱処理の影響を受け始め、熱処理温度に比例して反応量が低下しており、200 °C処理のものは無処理のものにくらべて約20%、225 °C処理のものは同じく約25%も低下することがわかる。このことからホルムアルデヒドとの反応性に対しては、熱処理の時間よりもむしろ温度の方が大きな影響を与えるといえる。

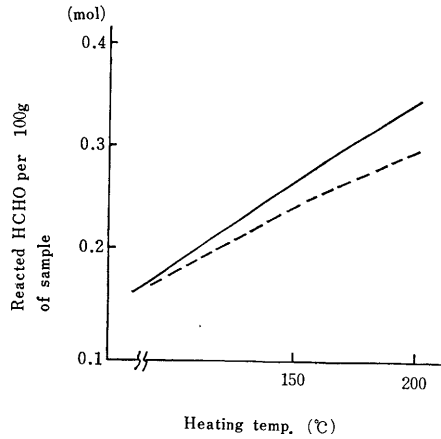


塩添加熱処理カラマツ樹皮のホルムアルデヒド反応量
Fig. 3-31. Reacted HCHO of Karamatsu bark treated by heat with NH₄Cl (Heating time 60 min.)

Fig.3 - 30 . には 150 ~ 200 で60分熱処理をおこなったミズナラ樹皮のホルムアルデヒド反応量を示す。カラマツにくらべ反応量は3分の1になっており、また熱処理による影響もみられない。

(3) NH_4Cl 添加熱処理の影響

カラマツおよびミズナラの樹皮に触媒として塩安を添加し150 ~ 200 で 60 分熱処理をおこなったもののホルムアルデヒド反応量を測定した。測定に際しては熱処理後も樹皮中に残存する塩安がホルムアルデヒドとの反応で全部ヘキサミンになると仮定し、この場合に生



塩安添加熱処理ミズナラ樹皮のホルムアルデヒド反応量
Fig 3 - 32 . Reacted HCHO of Mizunara bark treated by heat with NH_4Cl (Heating time 60 min, Add. ratio of NH_4Cl 10 %)

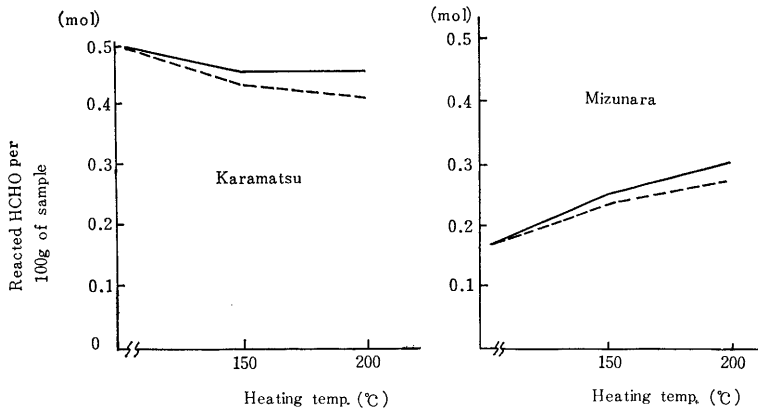
ずる塩酸の中和に必要な苛性ソーダ量を反応前にあらかじめ余分に加えておいて実験をおこなった。

カラマツ樹皮の反応量を Fig.3 - 31 . に示す。熱処理温度の高いものほど反応量が少なく、また塩安添加量の多いものほど反応量が少ない。一方、樹皮に対し10%の塩安を添加して熱処理したミズナラ樹皮の反応量をFig. 3 - 32 . に示したが、カラマツ樹皮の場合とは異なって、反応量は低いけれども熱処理によって増加する傾向を示している。このような両者の相違は樹皮中の成分組成などの相違によるものと考える。

(4) H_3PO_4 添加熱処理の影響

カラマツおよびミズナラ樹皮に触媒としてリン酸を5%添加し 150 ~ 200 で 60分熱処理をおこなったもののホルムアルデヒド反応量を測定した。測定に際しては樹皮中に残存するリン酸量の中和に必要な苛性ソーダ量をあらかじめ添加しておこなった。結果を Fig. 3 - 33 . に示す。カラマツ樹皮は触媒無添加および塩安触媒添加の場合にくらべ熱処理による反応量の低下が小さい。またミズナラ樹皮では塩安の場合と同様、熱処理をうけたものほど

リン酸を5%添加し 150 ~ 200 で 60分熱処理をおこなったもののホルムアルデヒド反応量を測定した。測定に際しては樹皮中に残存するリン酸量の中和に必要な苛性ソーダ量をあらかじめ添加しておこなった。



リン酸添加熱処理樹皮のホルムアルデヒド反応量
Fig. 3 - 33 . Reacted HCHO of bark treated by heat With H_3PO_4 (Add. ratio of H_3PO_4 5%, heating time 60 min .)

反応量の増加がみられる。

2) 酸性における反応量

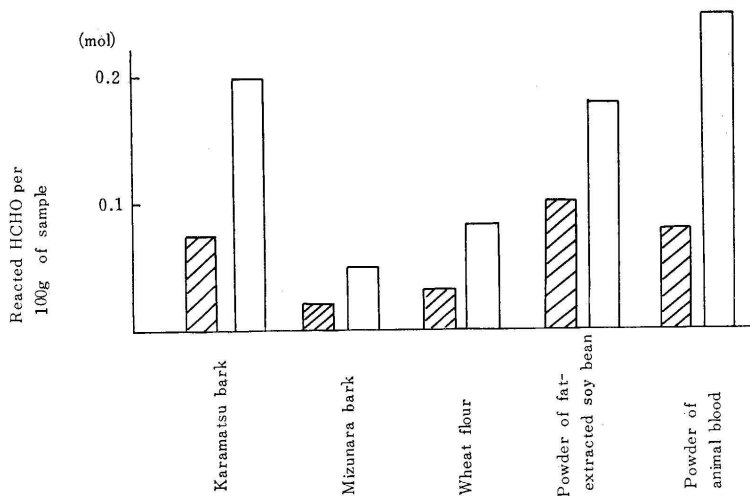
(1) 樹皮および市販充填剤の反応量

供試樹皮およびユリア樹脂接着剤用充填剤として市販されている小麦粉、脱脂大豆粉、血粉について酸性でのホルムアルデヒド反応量を前述の方法によって測定した。

結果を Fig.3 - 34 . に示す。カラマツ樹皮はユリア樹脂接着剤の充填剤として広く使われている小麦粉よりも反応性が高くなるに高く、また 95 での反応量は脱脂大豆粉より高い値を示す。しかしほとんどが蛋白質である血粉より低い値となっている。なお、小麦粉、脱脂大豆粉の粗蛋白質含量はそれぞれ約12%、59%であり、市販充填剤のホルムアルデヒド反応量は蛋白質含量にほぼ比例することがわかる。

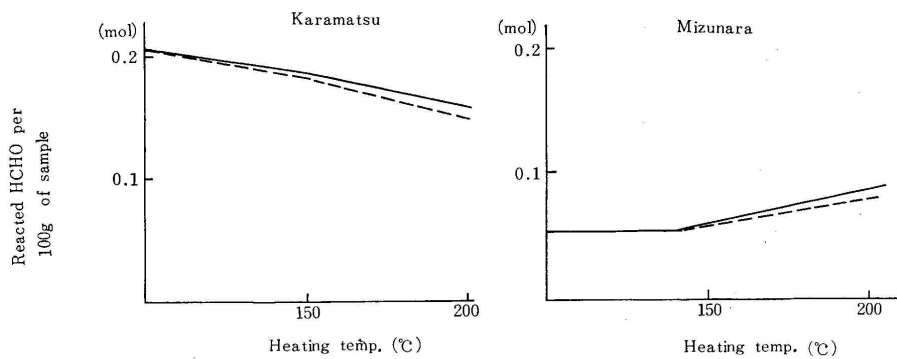
(2) 熱処理の影響

カラマツおよびミズナラ樹皮を 150~200 で60分触媒を加えずに熱処理したもののホルムアルデヒド反応量を 95 で測定した。



酸性における各充填剤のホルムアルデヒド反応量
Fig.3 - 34 . Reacted HCHO of some fillers in acid medium

Reacted amount in 60°C
" " in 90°C



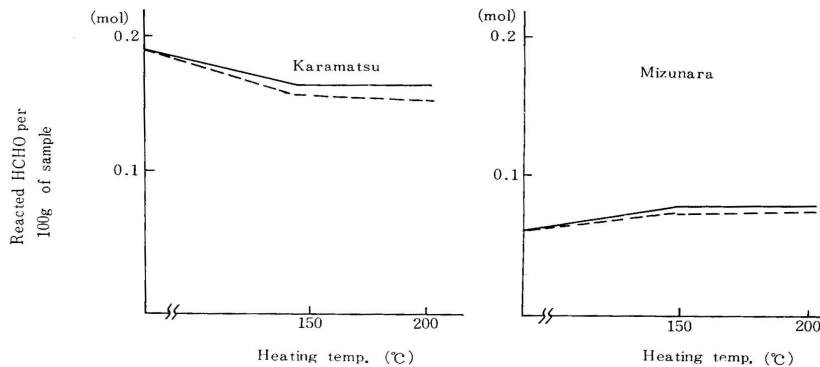
無触媒熱処理樹皮のホルムアルデヒド反応量
Fig. 3 - 35 . Reacted HCHO of bark treated by heat with out any catalyst in acid medium

結果を Fig.3 - 35 . に示す。ミズナラ樹皮の反応量はカラマツ樹皮のほぼ半分である。また、熱処理温度が高くなるほどカラマツ樹皮では減少の傾向を示し、ミズナラ樹皮では増加の傾向がみられるが、どちらも測定誤差と考えられる範囲のわずかなものである。

(3) 塩安添加熱処理の影響

カラマツおよびミズナラ樹皮に塩安を 10% 添加し、150~200 で 60分熱処理をしたものについて 95 でのホルムアルデヒド反応量を測定した。

結果を Fig.3 - 36 . に示す。カラマツ樹皮の反応量はミズナラ樹皮の約 2 倍であり、熱処理温度の相違による影響はほとんど認められない。なお塩安を 5% 添加して熱処理したのもこれとほぼ同様の傾向を示した。

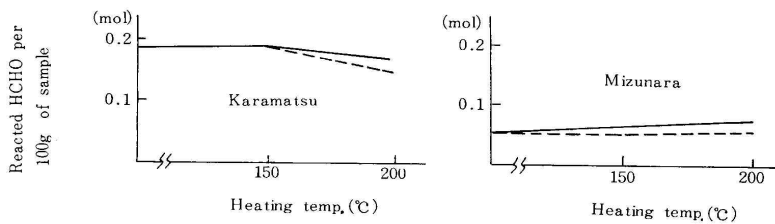


塩安添加熱処理樹皮のホルムアルデヒド反応量
 Fig. 3-36 . Reacted HCHO of bark treated by heat with NH_4Cl
 (Add. ratio 10 % , Heating time 60 min .)

(4) リン酸添加熱処理の影響

カラマツおよびミズナラ樹皮にリン酸を 5% 添加し 150~200 で 30分熱処理したものについてホルムアルデヒド反応量を 95 で測定した。

結果を Fig.3 - 37 . に示す。カラマツ樹皮の方がミズナラ樹皮よりも倍以上反応性が高いが、リン酸添加による影響はほとんど認められない。



リン酸添加熱処理樹皮のホルムアルデヒド反応量
 Fig . 3 - 37 . Reacted HCHO of bark treated by heat with H_3PO_4 in acid media
 (Add. ratio 5 % , Heating time 30 min .)

以上熱処理したカラマツ、ミズナラ樹皮のホルムアルデヒド反応量をアルカリおよび酸の存在下で測定し、市販充填剤と比較した。その結果、大約次のようなことがわかった。

カラマツ樹皮はミズナラ樹皮に比べてホルムアルデヒドとの反応性とみ、その反応量は、熱処理しない樹皮の場合には、アルカリ性で約3倍、酸性でも約3倍である。

市販の充填剤に比較して無処理のカラマツ樹皮は、アルカリおよび酸のいずれの存在下においてもホルムアルデヒドとの反応性は高いが、ミズナラ樹皮はやや劣る。

熱処理樹皮のホルムアルデヒド反応量についてみると、アルカリ存在下の反応の場合、ミズナラ樹皮では熱処理に比例して反応量が増加する傾向を示すが、カラマツ樹皮では、逆に反応量が低下し、塩安触媒下の熱処理物ではこの傾向が一層強い。塩安を5%添加し200 - 30分で熱処理したカラマツ樹皮のアルカリ存在下でのホルムアルデヒド反応量は市販のp - 増量剤と同等である。

酸存在下でのホルムアルデヒド反応量は、アルカリ存在下での反応量にくらべはるかに小さく、また熱処理の影響もほとんど認められない。小麦粉のホルムアルデヒド反応量とくらべてみると、カラマツ樹皮のそれは約2倍、ミズナラ樹皮のそれはほぼ同じとなっている。

なお、リソ酸触媒熱処理物と塩安触媒熱処理物を比較してみると、カラマツ樹皮の場合、塩安触媒ほど反応量は低下せず、一方、ミズナラ樹皮では反応量が増加する傾向が認められた。

4. 熱処理にともなう樹皮の物理的性質の変化

接着剤用充填剤としての性能や品質に最も関連の深い樹皮の膨潤性、粉碎性、色調など物理的性質におよぼす熱処理の影響について検討した。

4.1 膨潤性

4.1.1 測定方法

膨潤とは、弾性をもったゲルが液体を吸収して体積を増加する現象であると定義されている。一般に木質物の場合には、同一試料の膨潤前後の寸法あるいは体積などを直接測定することにより求められている。しかし本試験で用いた試料は粉末状であるため、直接寸法や体積の変化量を測定することが困難である。そこで、ノボローターミルで粗砕した粒径2 ~ 5 mmの比較的大きな粒子と、さらにウイレーミルで粉碎した60 ~ 80 mesh 粒分の樹皮粉を供試して以下に述べる方法により測定した。

粗粒（粒径2 ~ 5 mm）の場合 - まず試料を万能投影機（日本光学製、6CT型）を用いてキャピネ版印画紙上に20倍に拡大撮影し、ついでこの試料を20時間水に浸漬後再び同じ方法で撮影する。それぞれの粒子投影図の面積をプランメーターで測定し、水浸漬前後の面積増加量から膨潤率を測定した。膨潤率は水浸漬前の面積に対する面積増加量の百分率で表わす。

微粉末（60 ~ 80 mesh）の場合 - 粒子径分布既知の試料を水に20時間浸せきした後粒子径分布を測定し、両者の粒子径分布の差から膨潤量を求めた。粒子径分布の測定は顕微鏡法によった。まず万能投影機により試料粒子約100個を1枚の印画紙（130 × 180 mm）上に20倍に拡大して撮影し（くり返し3回）、ついで印画紙上に現像された投影粒子の粒径を顕微鏡用粒度分布解析装置（島津SF-10型）によって測定する。この装置は、平行光線がガラス板上に置かれた印画紙の裏面から照射されるようになっており、この光路中に設けられたX, Y方向に自由に移動し得る直交絞りによって粒子像を囲んで、長軸径・短軸径、定方向径、二軸平均径などの粒径およびその個数分布を求めることができる。本試験に供試した試料は、組織方向と長軸径あるいは短軸径とがかならずしも一致せず、また印画紙上で組織方向を判定することが不可能であったため、長軸径と短軸径を同時に測定することによって求

められる二軸平均径に基づく粒子径分布を採用した。なお、膨潤率は、水浸漬による平均粒径の増加量を浸漬前の平均粒径に対する百分率で表わした。

4.1.2. 結果および考察

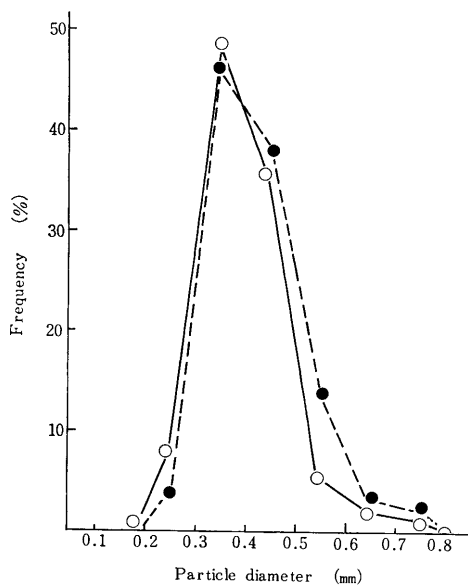
種々の条件で熱処理した粒径 2 ~ 5 mm のカラマツおよびミズナラ樹皮について測定した、水浸せき前後の粒子投影面積および膨潤率を Table 4 - 1 . に示す。表中の粒子面積は 5 ~ 8 個の粒子平均値である。

熱処理樹皮 (粒径 2~5 mm) の膨潤率
Table 4 - 1 . Swelling of barks (particl daneter 2~5 mm) heated with various condition

Species	Sample			Projection surface of particle		Swelling (%)
	Heating condition			before soaking (B) (mm ²)	after soaking (A) (mm ²)	
	Added NH ₄ Cl (%)	Temp. (°C)	Time (min.)			
Karamatsu	Non	0	0	19.46	22.64	16.3
	"	150	30	16.31	18.41	12.9
	"	175	30	17.00	20.80	22.4
	"	200	30	17.20	19.45	13.1
	5	175	30	13.75	14.82	7.8
	5	200	30	13.31	13.91	4.5
Mizunara	Non	0	0	8.96	9.47	5.7
	"	150	30	5.91	6.49	9.8
	"	200	30	3.84	4.00	4.2
	5	150	30	9.88	10.00	1.2
	5	200	30	7.21	7.37	2.2

Note : Swellig (%) = (A - B) / B × 100
Soaking time is 20hrs in water.

熱処理の目的は既に述べたように、水に対する親和性を低下させることにある。しかし塩安を添加しない場合、熱処理条件との間にこうした相関がはっきりせず、むしろ 150 ~ 175 で膨潤率が高くなる結果が得られた。測定のパラツキが大きいので、これが一般



水浸せき前後のカラマツ樹皮粉の粒子径分布
Fig. 4 - 1 . Distribution of particle size of untreated Karamatsu bark powder with swelling in water (for 20 hr , at 20 °C)
— before swelling in water
- - - after swelling in water

的傾向かどうか明かではないが、いずれにしてもこの領域では主として乾燥が起っていると考えられ、この程度の処理では実用上十分な馴問性の低下は望めない。これに対し塩安触媒下で熱処理した場合、150 でも顕著な膨潤率の低下が認められた。またカラマツとミズナラを比較すると、明らかに前者の膨潤性が高い。

60 ~ 80 mesh 粒分を供試料として水浸せき前後の粒子径分布を測定した結果の一例として、Fig. 4 - 1 . に無処理カラマツ樹皮の場合を示す。これによると、粒子径分布に水浸せきによって大粒側にずれており、明らかに膨潤が起ったことを示している。また Table 4 - 2 . では、種々の条件で熱処理したカラマツとミズナラ樹皮について、粒子径分布より求めた平均粒子径とその膨潤率を示したものである。ここでいう粒子径膨潤率は . 2

熱処理樹皮 (粒径 60~80 mesh) の膨潤率
 Table 4-2. Swelling of barks (particle size 60~80 mesh)
 heated with various condition.

Species	Sample			Mean particle diameter		Swelling (%)
	Heating condition			before soaking (B) (mm)	after soaking (A) (mm)	
	Added NH ₄ Cl (%)	Temp. (°C)	Time (min.)			
Karamatsu	Non	0	0	0.394	0.417	5.8
	"	200	30	0.388	0.379	—
	5	150	30	0.322	0.316	—
	5	175	30	0.300	0.302	0.7
	5	200	30	0.354	0.340	—
Mizunara	Non	0	0	0.333	0.339	1.8
	"	200	30	0.340	0.333	—
	5	200	30	0.323	0.327	1.2

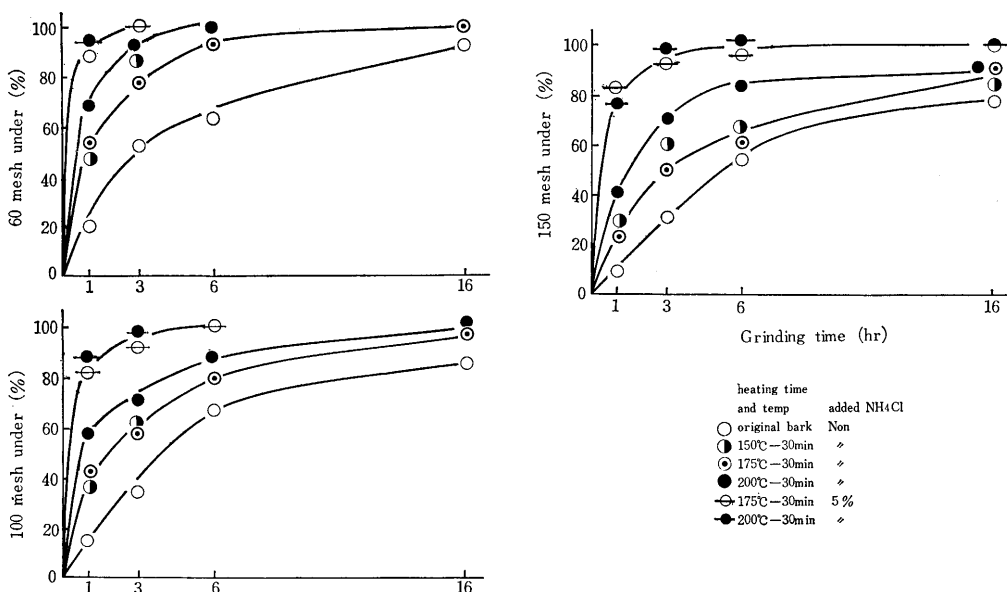
Note: Swelling (%) = (A - B) / B × 100
 Soaking in water for 20hr

~ 5 mm 粒分の場合の面積膨潤率と直接比較することはできないが、熱処理が樹皮の膨潤性の低下に有効に働くこと、およびミズナラがカラマツにくらべて膨潤しにくいことなど、同じような傾向を示している。

4.2 粉碎性

4.2.1 測定方法

内容積 1.5 l の磁製ボールミルに、試料 50 g と 34~29 mm 径の磁製ボール (総体積 450 ml) を入れ、回転数 84 r.p.m. で 1 ~ 16 時間粉碎し、経時的に 60, 100, 150 mesh 各ふるい下粒分をロータップふるい震盪機 (回転数 240回/分, タップ数 137回/分) を用いて篩分、測定した。なお、供試料は、ノボローターミルで粗砕したカラマツ樹皮で、熱処理には回分式の攪拌流動層を用いた。



熱処理樹皮の粉碎性
 Fig. 4-2. Relation between grinding time with ball-mill and grain size
 of the Karamatsu bark heated at various conditions

4.2.2 結果および考察

結果を Fig.4-2. に示す。処理温度が高いほど粉砕が容易になり、 NH_4Cl を添加して熱処理した場合には、さらに易粉砕性となることが認められる。例えば、粉砕時間 3 時間で、無処理の樹皮では 60 mesh 以下 45 % , 150 mesh 以下 30 % であるのに対し、無触媒 175 - 30 分処理物では 60 mesh 以下 85 % , 150 mesh 以下 60 % , NH_4Cl 5 % , 175 - 30 分 では 100 mesh 以下 100 % , 150 mesh 以下 95 % に達する。

以上の結果、樹皮に NH_4Cl を添加し、175~200 で 30 分程度処理すると顕著に微粉化しやすくなることを認めた。

4.3 色調

樹皮は熱処理にともなって、重量減少、吸水性の減少、化学組成および反応性の変化など種々の物理的、化学的变化を生ずる。色調変化もその一つであって、充填剤の製造を目的とする熱処理条件の範囲でも、条件が過酷になるにつれて、淡黄褐色から褐色、さらに黒褐色へと変化する。一般に物質の色調は、その物理的、化学的諸性質を包含した性質として示されるものであって、樹皮の熱処理による種々の変性を、逆に色調の変化から捕えることも可能である。

本試験では、こうした観点から測色色差計を用いて樹皮の熱処理による変色を測定し、熱処理条件および熱処理物の収率、熱水抽出率などとの関連を検討することとした。

4.3.1 試験方法

1) 試料

測色試料として、2.2, 2.3 で述べた条件、すなわち種々の触媒添加率 (0, 2.5, 5, 10 % 樹皮)、温度 (室温, 150, 175, 200)、時間 (10, 30, 60 分) の組合わせで熱処理したカラマツおよびミズナラ樹皮を用いた。

2) 装置および測色用試料の調製方法

JIS Z 8722 (2 度視野における物体色の測定方法) に基づいて、三刺激値 XYZ を自動式測色色差計 AU-CH-1 (東洋理化工業 K.K. 製) によって測定した。本装置の照射・受光の幾何学的条件は 45 照射、垂直受光であり、XYZ フィルターと光電池の組合せにより、A 光源照明で C 光源測定値がえられるルーター条件である。計器は白色標準板 ($Y=81.6\%$, $X=79.8\%$, $Z=96.5\%$) によって調整したのち測定を行った。

不透明物体の表面の色を測定する場合には、拡散反射について行うのがたてまえになっており、完全拡散反射面であれば問題はないが、通常物体表面には正反射成分も含まれているため、測定値は測色機器の光学的条件のみならず、物体表面の状態にも影響される。とくに本試験で使用した測色計の光学系の幾何学的条件においては、粒状物質の配列状態に関係なく再現性のある測定結果を得ることは困難である。粉体試料を測定する場合、JIS Z 7103 - 1970 (プラスチックの黄変度および黄変度試験方法) では、透過率が波長 270 nm 以下は 0%、波長 400nm 以上は 90% 以上のガラス製のセルに試料を充填して測定を行うことになっているが、本試験では上記理由から、樹皮粉末を加熱加圧して成形したものを測色用試料とした。

測色用試料を調製する際、成形条件によって表面の粗さが異なり、また条件が苛酷過ぎると構成成分が溶融して変色する恐れがあるため、成形時の圧力および温度を変化させて三刺激値を求め、適当な成形条件の選定を行った。

すなわち、約 6 g のカラマツ樹皮粉末を直径約 60 mm の型枠に充填し、温度 25 ~

試料成形温度による測定値の変動
(成形圧力: 40kg/cm²)
Table 4-3. Variation of tristimulus value
vs. pressing temperature
(Pressure: 40kg/cm²)

Temp. (°C)	X	Y	Z
25	31.6	29.1	17.9
45	31.8	29.4	18.4
60	31.0	28.4	17.8

試料成形圧力による測定値の変動
(成形温度: 25)
Table 4-4. Variation of tristimulus value
vs. pressing pressure
(Temperature 25)

Press. (kg/cm ²)	X	Y	Z
30	30.5	28.3	17.5
40	30.6	28.5	17.4
80	30.9	28.7	17.8
120	30.2	28.3	17.6

度の下まわる測色機器では、同一機器における再現性が明るい色で 1 NBS 単位、中明度以下の明るさの色では 2 ~ 3 NBS 単位であると考えられていることから、Table 4-3.、4-4. に示した成形板の測色結果の再現性は十分満足すべきものである。

したがって、本試験での測色用試料の調製方法は、試料約 6 g を直径約 60 mm の型枠に充填し、圧力 40 kg/cm²、温度 45 で 3 分圧縮することとした。なお、測色試料数は 2 個とした。

3) 色差の計算法

熱処理による樹皮粉末の色の変化を数量化するため、JIS Z 8721 (三属性による色の表示方法) によって色相、明度、彩度を算出するとともに、未処理の樹皮粉末を基準とした色差によって表示することとした。

色差の算出は JIS Z 8730 (色差表示方法) に規定されている色差表示方法のうち、比較的視感判定と一致するといわれ、また本試験での試料である樹皮粉末と同系統の色相において、変退色用グレースケールによる視感判定との相関が高いという実験結果もあるため、CIE の色差式によっておこなった。

CIE の色差は、国際照明委員会 (CIE) が、1964 年に推奨した知覚的にほぼ均等な歩度をもつ表色系、すなわち U V W 系より導きだせる色差で、つぎの計算式から求められるものである。

$$E(UVW) = \left[(W)^2 + (U)^2 + (V)^2 \right]^{1/2}$$

ここで、E(UVW); UVW系による色差

W, U, V; UVW 系における二つの物体色の明度指数 W およびクロマチクネス指数 U, V の差

60 , 圧力 30 ~ 120 kg/cm², 時間 3 分の条件で円板状に成形して測色を行った。なお、成形物の厚さは約 3 mm である。

結果を Table 4-3. および Table 4-4. に示した。

上記のいずれの条件でも均一と思われる成形板の作製が可能であり、かつほぼ一定した測色結果が得られたが、熱処理樹皮粉末になると、温度、圧力が低い場合、あるいは圧力が極端に高い場合には成形板が脆く取扱いが困難になったり、表面に亀裂が生ずる場合があった。現在使用されている精度の高い測色機器の同一機器における再現性は、色差では明るい色で 0.2 NBS 単位、中明度以下の色で 0.5 ~ 1.0 NBS 単位であり、また機器相互間の偏差は明るい色で 0.5 NBS 単位、中明度以下の明るさの色では 1 ~ 2 NBS 単位といわれている。さらに精

UVW の値は、三刺激値 XYZ から次式により計算する。

$$W = 25Y^{1/3} - 17$$

$$U = 13W (u - u_0)$$

$$V = 13W (v - v_0)$$

$$u = \frac{4X}{X + 15Y + 3Z} = \frac{4x}{-2x + 12y + 3z}$$

$$v = \frac{6Y}{X + 15Y + 3Z} = \frac{6y}{-2x + 12y + 3z}$$

ここに、W；UVW系における明度指数

U, V；UVW系におけるクロマチクネス指数

XYZ；XYZ系における三刺激値

x, y；XYZ系における色度座標

u, v；CIE 1960 - UCS 色度座標

u_0, v_0 ；照明に用いる標準の光の CIE 1960 - UCS 色度座標

4.3.2 結果および考察

各種条件で処理した樹皮粉末の三刺激値 XYZ の測定結果を Table 4 - 5. ~6. に示した。

1) 樹皮粉末の色

各種条件で処理した樹皮粉末の色を検討するため、物体の表面色に関する視覚の属性、すなわち赤、黄、緑などのように特性づけられる「色相」、物体表面の反射率の大小を判定する視覚の属性（色のもっている明るさ）である「明度」、物体表面の色の等明度の無彩色からの隔たりに関する視覚の属性の「彩度」（色のさえ方とか鮮明度を示す値）などの三属性を JIS Z 8721（三属性による色の表示方法）によって、Table 4 - 6. ~5. の三刺激値 XYZ から算出した。Table 4 - 7. はその結果の一部で、カラマツ、ミズナラの無処理および NH_4Cl 添加熱処理試料の場合である。

無処理の樹皮粉末の色は、カラマツが $7.5 \text{ YR }^{5.4/4.7}$ 、ミズナラが $1.0 \text{ Y }^{5.4/3.7}$ であり、それぞれ黄色に近い暗い黄赤色、黄赤色に近い暗い黄色といえる。三属性のうち、色相は熱処理を加えても、両樹種ともあまり変化しないが、明度および彩度はともに低下しており、熱処理によって樹皮粉末の色は次第に暗黒色化していくことがわかる。

Fig.4 - 3.、4 - 4. はカラマツの熱処理にともなう明度および彩度の変化を示したものである。図から明かなように、明度、彩度ともに熱処理が進むにつれて低下する。すなわち、この変化は温度が高いほど、時間が長いほど大きく、触媒の添加によってさらに促進される。熱処理時間に対する変化は一般に初めの10分で最も大きく、その後次第にかんまんとなる。この傾向は処理条件が苛酷になるほど明瞭となり、触媒無添加 200、 NH_4Cl 添加 175 では 30 分以内に、 NH_4Cl 添加 200 では初めの10分間でほとんどの変化が終了している。

なお、ミズナラの場合にも同様の傾向が認められた。

2) 熱処理による色差変化

樹皮粉末の熱処理による色の変化を、色相、明度、彩度と色の三属性によって検討したが、これらを総括した色差によって熱処理による樹皮粉末の変色を数量化し、熱処理条件との関係について検討を行った。

Fig.4 - 5. ~Fig.4 - 7. に熱処理時間と色差の関係を示した。

Fig.4 - 5. はカラマツ樹皮粉末に塩安を添加して熱処理をおこなった場合であるが、色

樹皮粉末の三刺激値 (ニホンカラマツ)
Table 4-5. Tristimulus value for bark powder (Karamatsu)

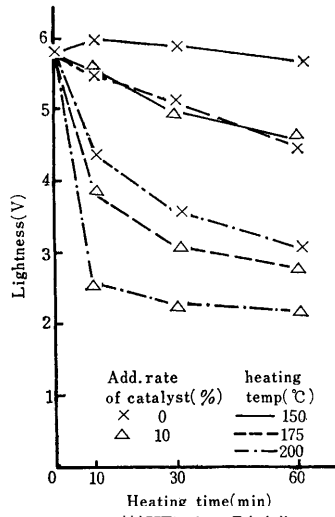
Treat. condition	Catalyst		NH ₄ Cl			H ₃ PO ₄				
	Add. rate of cat. (%)	Temp. (°C)	Time (min.)	X	Y	Z	X	Y	Z	
0	0	0	0	30.5	28.2	17.7	30.1	27.3	17.9	
		150	10	32.9	30.3	21.3				
			30	30.9	28.5	19.9				
	175	60	29.4	27.0	18.6					
		10	10	27.4	24.7	16.6				
			30	22.8	20.3	13.4				
	200	60	17.4	15.6	10.1					
		10	10	16.8	14.9	9.9				
			30	10.4	9.5	6.5				
	2.5	0	60	7.6	6.9	5.0				
			150	0				33.2	39.8	18.1
				10				27.4	24.3	14.5
30						24.5	22.0	12.8		
175		60				20.5	17.9	10.2		
		10	10				19.2	16.5	9.9	
			30				16.1	13.8	8.3	
200		60				12.1	10.2	6.2		
		10	10				10.9	9.2	5.8	
			30				8.1	7.1	4.6	
5		0	60				6.5	5.9	3.9	
			150	0	32.3	29.8	18.4	29.4	26.4	16.0
	10			27.9	25.2	14.6	19.2	17.4	10.4	
	30	23.0		20.6	11.4	16.4	15.0	9.1		
	175	60	19.3	17.3	9.4	13.5	12.3	7.7		
		10	10	12.9	11.4	6.6	11.1	9.9	6.3	
			30	9.5	8.4	5.2	9.4	8.2	5.5	
	200	60	8.0	7.1	4.6	8.3	7.7	5.1		
		10	10	5.9	5.4	3.7	6.2	5.5	3.9	
			30	4.9	4.9	3.6	5.4	4.9	3.5	
	10	0	60	4.2	4.0	3.1	5.0	4.6	3.7	
			150	0	32.3	29.6	18.6	29.5	26.5	16.3
10				26.9	24.5	14.0	12.6	11.7	7.3	
30		22.2		20.0	11.3	9.8	8.7	6.0		
175		60	17.7	16.1	9.0	8.4	7.6	5.1		
		10	10	11.8	10.3	6.4	6.8	6.4	4.5	
			30	8.2	7.3	4.5	5.4	4.9	3.6	
200		60	6.3	5.8	3.7	4.6	4.2	3.3		
		10	10	5.0	4.8	3.7	3.9	3.7	3.7	
			30	4.1	4.0	3.3	3.3	3.1	2.6	
10		60	4.0	3.8	3.2	3.3	3.1	2.6		

樹皮粉末の三刺激値 (ミズナラ)
Table 4-6. Tristimulus value for bark powder (Mizunara)

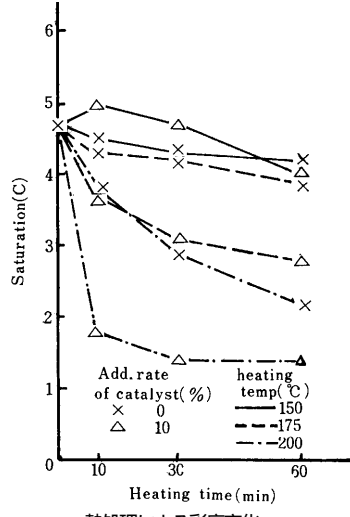
Treat. condition Add. rate of cat. (%)	Catalyst		NH ₄ Cl			
	Temp. (°C)	Time (min.)	X	Y	Z	
0	0	0	24.1	23.6	14.5	
		150	10	26.4	25.7	16.8
			30	25.9	25.2	16.0
	175	60	25.8	25.0	16.1	
		10	10	25.1	24.3	15.7
			30	22.7	22.0	14.0
	200	60	22.1	21.4	13.9	
		10	10	20.3	19.5	12.7
			30	15.9	15.2	9.9
	5	150	30	16.2	15.5	9.9
			30	23.1	22.3	13.3
			30	9.9	10.6	6.7
10	0	0	6.5	6.4	4.8	
		150	30	26.1	25.7	17.2
			60	24.3	23.7	14.8
	175	10	21.1	20.6	12.6	
		30	17.6	17.1	10.4	
		60	13.8	13.4	8.4	
	200	10	10.4	10.1	6.6	
		30	8.6	8.3	5.7	
		60	6.5	6.4	4.9	
	10	150	30	5.8	5.7	4.3
			60	5.8	5.7	4.3
			60	6.3	6.3	5.5

三属性表示による熱処理樹皮粉末の色 (塩安触媒)
Table 4-7. Colours of bark powder according to their three attributes [Cat NH₄Cl]

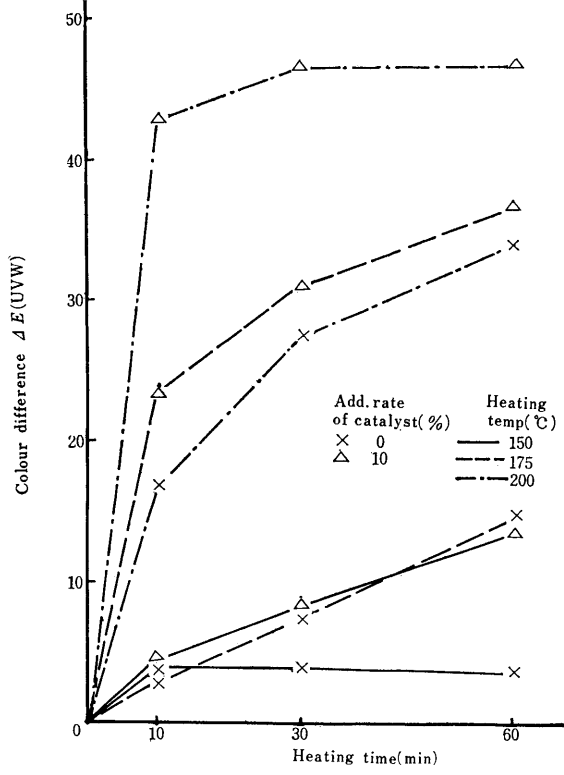
Add. rate of NH ₄ Cl (%)	Treat. Condition		Karamatsu			Mizunara		
	Temp. (°C)	Time (min.)	Hve	Lightness	Saturation	Hve	Lightness	Saturation
			H	V	C	H	V	C
0	0	0	7.5YR	5.8	4.7	1.0Y	5.4	3.7
0	150	10	5.0YR	6.0	4.3	1.0Y	5.6	3.7
		30	5.0YR	5.9	4.2	9.5YR	5.6	3.7
		60	5.0YR	5.7	4.2	10.0YR	5.5	3.7
	175	10	4.5YR	5.5	4.5	10.0YR	5.5	3.7
		30	4.5YR	5.1	4.3	10.0YR	5.2	3.5
		60	4.5YR	4.5	3.9	10.0YR	5.2	3.4
	200	10	5.0YR	4.4	3.8	9.5YR	5.0	3.4
		30	6.0YR	3.6	2.9	9.0YR	4.5	3.2
		60	7.0YR	3.1	2.2	9.5YR	4.5	3.2
10	150	10	7.0YR	5.5	5.0	0.5Y	5.4	3.7
		30	6.0YR	5.0	4.7	1.0Y	5.1	3.6
		60	6.5YR	4.6	4.0	1.0Y	4.7	3.4
	175	10	4.5YR	3.7	3.7	10.0YR	4.2	2.9
		30	6.0YR	3.2	3.1	10.0YR	3.7	2.6
		60	6.0YR	2.8	2.8	9.5YR	3.4	2.3
	200	10	9.5YR	2.6	1.8	1.0Y	3.0	1.7
		30	10.0YR	2.3	1.4	1.0Y	2.8	1.7
		60	7.0YR	2.2	1.4	2.0Y	2.9	1.1



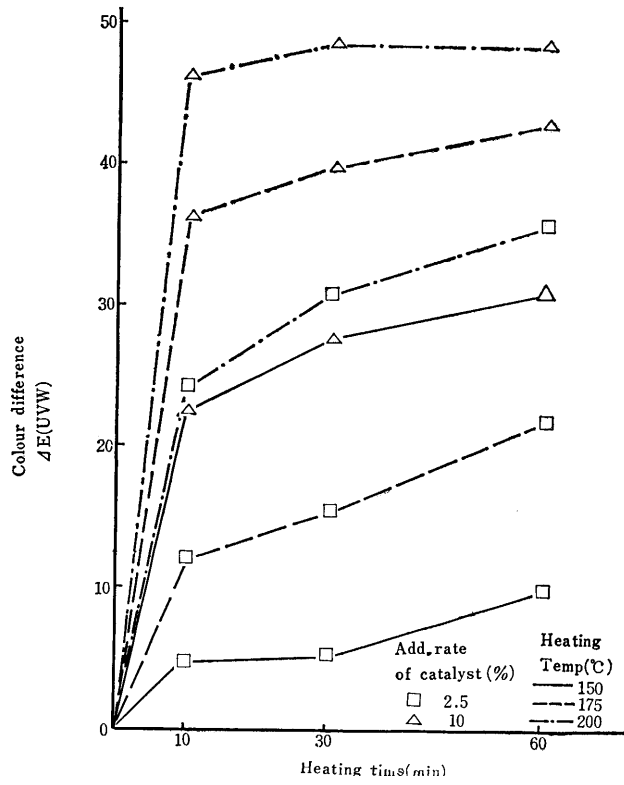
熱処理による明度変化
(カラマツ - 塩安触媒)
Fig. 4-3. Variation of lightness by heat treatment
(Karamatsu bark - NH_4Cl cat.)



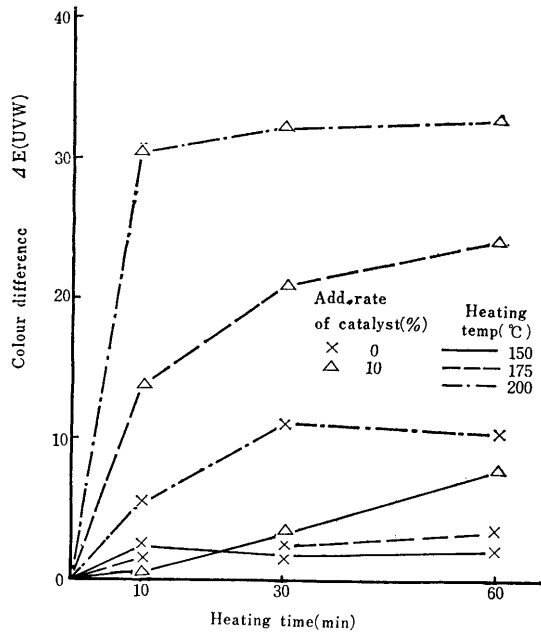
熱処理による彩度変化
(カラマツ - 塩安触媒)
Fig. 4-4. Variation of saturation by heat treatment
(Karamatsu bark - NH_4Cl cat.)



熱処理時間と色差の関係
(カラマツ - 塩安触媒)
Fig. 4-5. Relation between heating time and colour difference
(Karamatsu bark - NH_4Cl cat.)



熱処理時間と色差の関係 (カラムツ - リン酸触媒)
 Fig. 4-6. Relation between heat treating time and colour difference (Karamatsu bark - H_3PO_4 cat. .)



熱処理時間と色差の関係 (ミズナラ - 塩安触媒)
 Fig. 4-7. Relation between heat treating time and Colour difference (Mizunara bark - NH_4Cl cat. .)

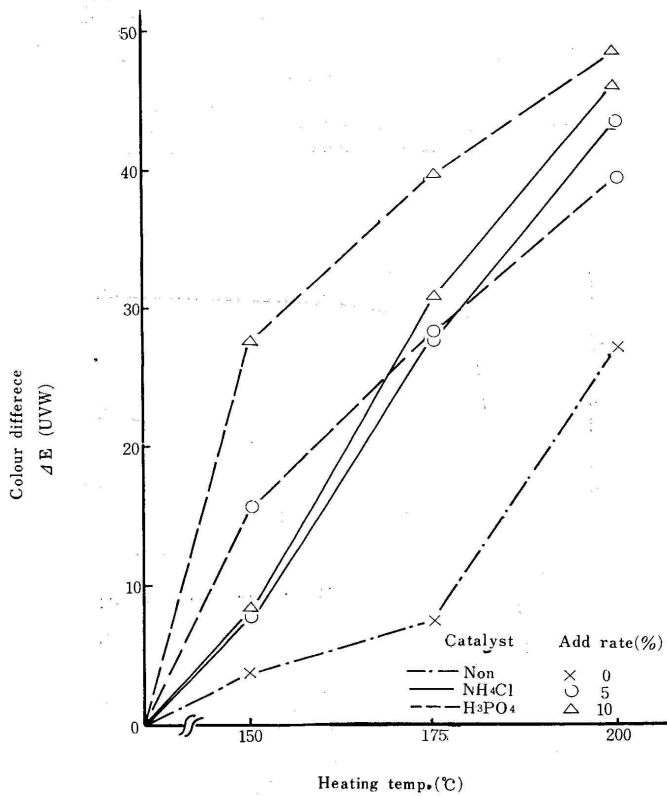
差は熱処理時間とともに増加していることがわかる。

触媒無添加の場合、150 で 10分以上 60分まで熱処理を加えても色差はほとんど変化していない。しかし、175 になると、色差は熱処理時間とともにほぼ直線的に増加しており、200 に温度を上げると、処理時間 10分までの変化がきわめて大きく、30分でほぼ平衡に達している。一方、触媒を10%添加すると、熱処理による色差の変化量、速度ともに大きくなっている。すなわち、触媒添加 150 では無添加 175 の場合とほぼ同等、また触媒添加 175 で無添加 200 よりもむしろ大きい色差変化が生じている。

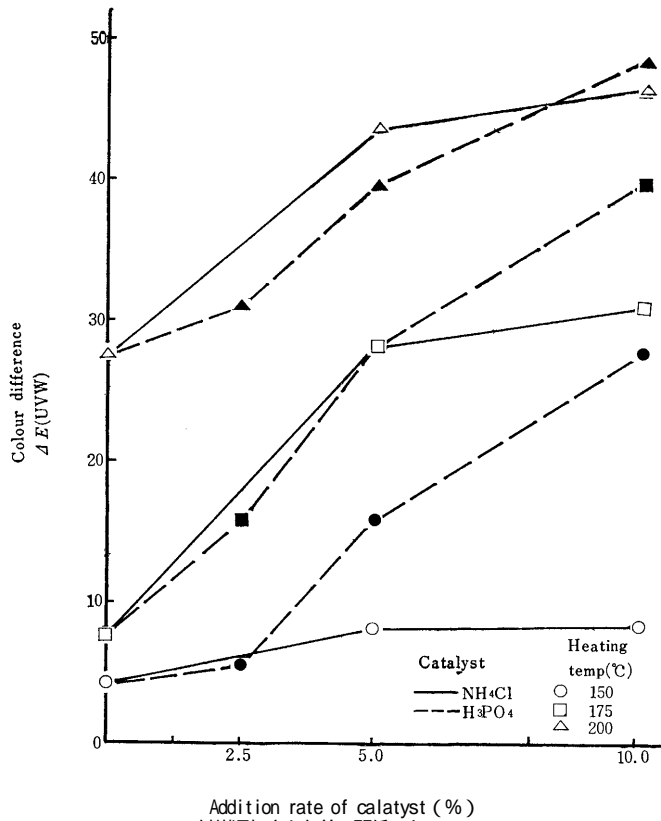
Fig 4 - 6 . はカラマツに触媒として H_3PO_4 を添加した場合の色差変化である。 NH_4Cl の場合と同様の傾向を示しているが、同一条件での色差変化の程度は H_3PO_4 の方が大きく、 H_3PO_4 が NH_4Cl にくらべて触媒効果の高いことを示している。

ミズナラの場合、塩安添加の例を Fig . 4 - 7 . に示したが、ミズナラの場合はカラマツに比して総体的に熱処理による色差変化は小さい。例えば、塩安 10 %添加、処理温度 200 で、Fig.3 に示したカラマツは30分で色差は49、ミズナラは同じく30分で32の色差である。しかし、熱処理時間、温度または触媒の有無に与る色差の変化はカラマツの場合とほぼ同様の傾向を示している。

Fig . 4 - 8 . , 4 - 9 . はそれぞれ、前記の色差変化（カラマツ、30 分熱処理の場合）を熱処理温度および触媒添加率に対してプロットしたものである。図から明かなように、樹皮粉



熱処理温度と色差の関係 (カラマツ)
 Fig. 4 - 8 . Relation between heat treating temp . and
 Colour difference
 (Karamatsu bark)



触媒添加率と色差の関係 (カラマツ)
 Fig. 4-9. Relation between addition rate of catalyst and colour difference (Karamatsu bark)

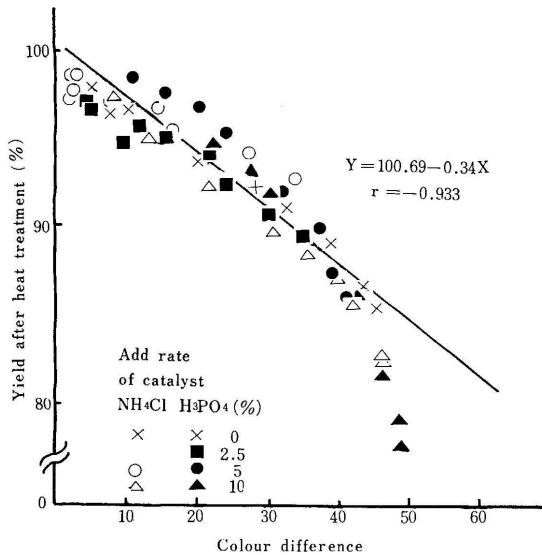
の色差変化に与える処理温度の影響はいちじるしく大きく、本試験の条件下では温度上昇に対して色差はほぼ直線的に増加する。一方、触媒の添加によってもまた色差は大きく変化する。この程度は、触媒の種類によって異なり、 H_3PO_4 の場合、本試験の範囲では添加量に比例して色差が増加するが、 NH_4Cl の場合、5% 以上添加しても色差はあまり変化しない。また、熱処理温度が低い場合、 H_3PO_4 の方が NH_4Cl にくらべて明かに触媒効果は大きい。

3) 色差と熱処理物の収率、熱水抽出率との関係

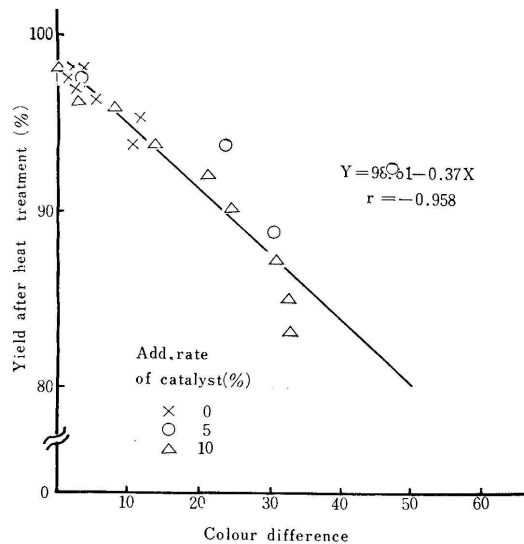
前項で、樹皮粉の熱処理による色調変化を数量化し、熱処理条件との関連を検討した結果、色差の変化は熱処理温度が高いほど、処理時間が長いほど、触媒添加率が高いほど大きいことを確認した。このような一連の傾向は、既に述べた熱処理条件と処理物の収率の関係に酷似しており、熱処理にともなう収率変化をはじめ、処理物の物理的、化学的諸性状の変化を色差を用いて一元的に取扱いうる可能性を示唆している。

そこで本項では、色差と熱処理収率の関係を明らかにし、さらに樹皮の充填剤としての性能と密接な関連をもつ熱水抽出率 (4.1.2の(3)参照) との相関を検討することとした。

Fig. 4-10., 4-11. にカラマツおよびナラ樹皮粉末の熱処理収率と色差との関係を示した。図から明らかなように、両樹種ともに、熱処理収率と色差との間に高い相関関係が認め



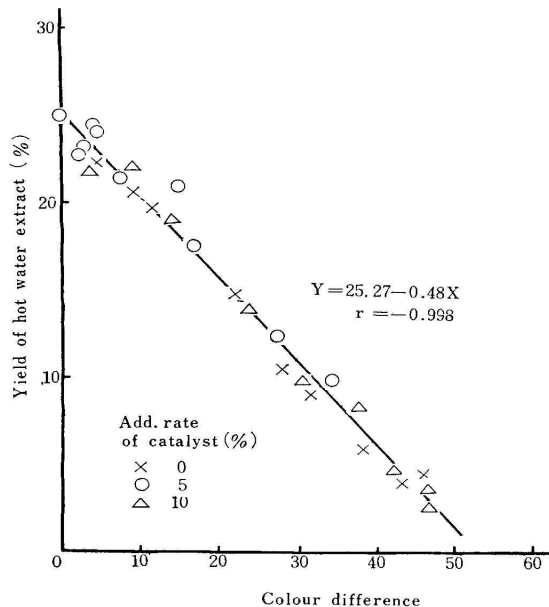
熱処理収率と色差の関係 (カラマツ)
 Fig. 4-10. Relation between yield after heat treatment and colour difference (Karamatsu bark)



熱処理収率と色差の関係 (ミズナラ)
 Fig. 4-11. Relation between yield after heat treatment and colour difference (Mizunara)

られ、色差の増加にともない収率は低下してきている。なお、カラマツの場合、色差 40以上ミズナラでは 30以上で熱処理収率が大きく低下しており、これらの色差を与える熱処理条件は触媒を添加し、温度200 の場合である。

Fig. 4-12. にカラマツ樹皮粉の熱水抽出率と色差との関係を示した。樹皮の熱水抽出物は、後述のように、樹皮粉をユリア樹脂接着剤の充填剤として配合する場合、糊液の粘度上昇の支配的要因となっており、熱水抽出率は適正な熱処理条件の選定や品質管理の有力な指標となりうる因子である。さて、図のように、色差と熱水抽出率の間には極めて高い相関 ($r = -0.998$) が認められ、色差の増加に反比例して熱水抽出率が低下する。このことは、色差もまた熱水抽出率と同様に樹皮の充填剤としての特性を反映し



熱水抽出率と色差の関係 (カラマツ)
 Fig. 4-12. Relation between hot water extract and colour difference (Karamatsu bark)

た性質であり、管理指標としても有用な因子となり得ることを示している。

5. 接着剤の粘度におよぼす影響

木材接着剤における充填剤の役割については一部諸言で述べた通りであるが、充填剤として配合した後、糊液の粘度を一定に保持できないようでは、たとえ他のどのような性能が優

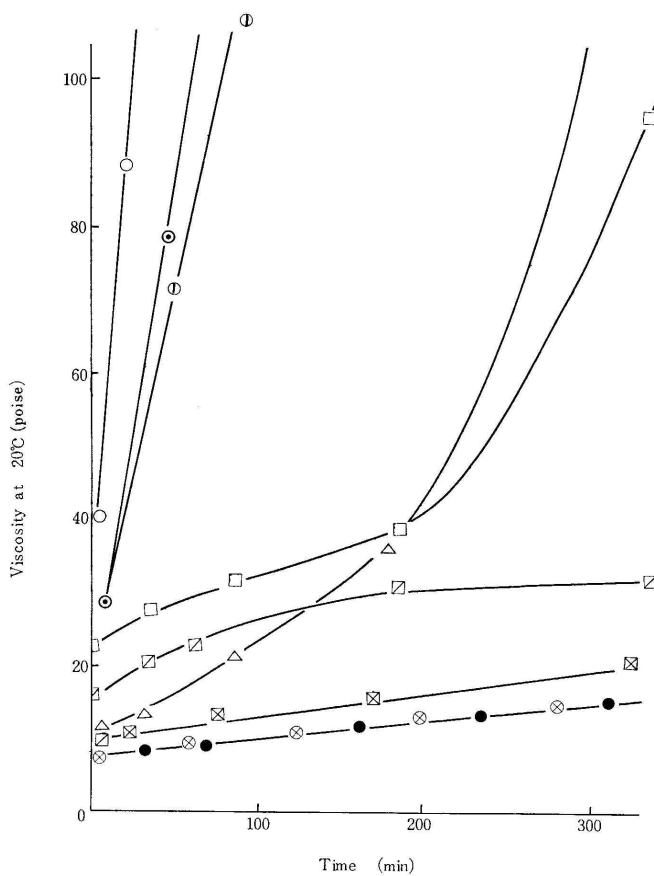
れていても実用的な充填剤とは言い難い。通常、合板の製造時には、塗布作業に適した粘度（ユリア樹脂 15～20ポイズ、フェノール樹脂 10～15ポイズ）に調整後、少なくとも2～3時間保つことが要求される。本草ではこうした観点から各種樹皮およびその熱処理物の粉末を配合したユリアおよびフェノール樹脂接着剤の糊液について経時的粘度変化を測定し、樹皮粉末による増粘作用の諸要因について考察するとともに、実用的な熱処理条件を選定することとした。

5.1 試験方法

樹皮およびその熱処理物をボールミルで十分粉碎後（100 mesh pass, 100%, 150 mesh under 80%）、含水率を10%に調整、これを充填剤として供試した。また比較のため市販の小麦粉（中央製粉 K.K.）とp-増量材（大日本インキ K.K.）も供試した。

粘度の測定は、接着剤に所定量の充填剤、水、硬化剤等を配合した糊液を円筒状ガラス容器（内径 35 mm, 長さ 95 mm）に入れ、B型回転粘度計（東京計器）を用い、20℃恒温室内でおこなった。

供試接着剤は、市販のユリア樹脂接着剤（プライアミン HD-1002, 大日本インキ K.K.）



無処理樹皮粉を配合したユリア樹脂の精度経時変化
Fig. 5-1. Viscosity of urea resin mixed with various untreated bark flours

- | | | |
|--------------|--------------------|---------------|
| ○ Karamatsu | ◉ Hokuyo Karamatsu | ⊠ Kaba |
| △ Todo matsu | ⊙ Sitka spruce | ⊗ Mizunara |
| ◻ Ezo matsu | ◻ Shinanoki | ● Wheat flour |

)と水溶性のフェノール樹脂接着剤(プライオーフェン TD 683, 大日本インキ K.K.)を用いた。それぞれの主要品質は次の通り。

	ユリア樹脂接着剤	フェノール樹脂接着剤
粘 度	4.8 poise (at 20)	2.0 poise
不揮発分	57.9 %	50 %
pH	8.6	10.6

なお、ユリア樹脂接着剤には、硬化剤として接着剤 100 g に対し塩安を 1 g 配合したが、触媒を添加した熱処理の場合には、3.1で詳述したように残存する触媒または触媒の分解生成物(酸)が硬化剤として働くので、これらの成分量に相当する分だけ塩安を少なく配合した。

5.2 結果および考察

5.2.1 ユリヤ樹脂接着剤の場合

カラマツ、ミズナラ樹皮およびその熱処理物(触媒 5 種, 5 %添加, 150~200 , 30 分処理)をユリヤ樹脂接着剤に配合し, 20 における経時粘度変化を, ユリヤ樹脂接着用充填剤として通常用いられている小麦粉の場合と比較検討した。なお配合割合はユリヤ樹脂接着剤 100部に対し, 充填剤20部, 水30部, 硬化剤(塩安)1部とした。

結果を Fig. 5 - 1., Table 5 - 1. に示す。

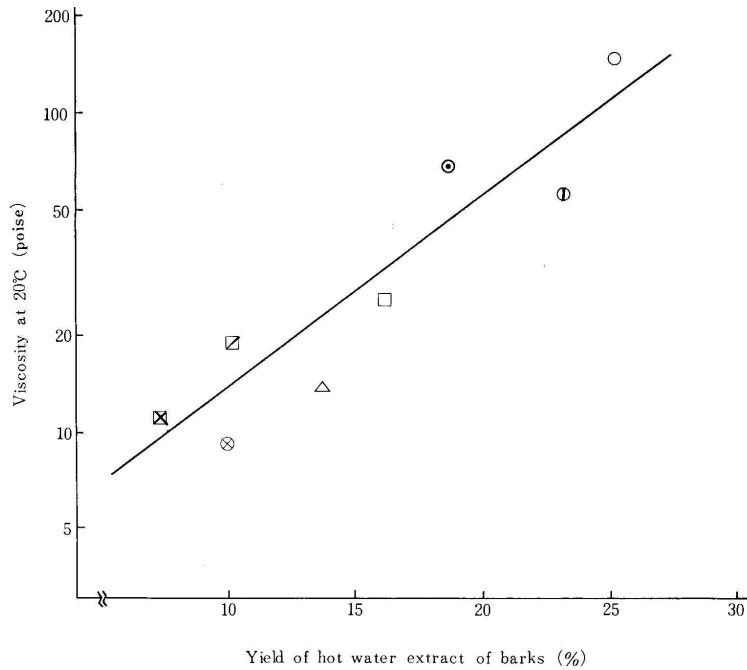
これらの結果より明らかのように, 樹皮粉を配合したユリア樹脂接着剤の粘性は, 樹種, 熱処理条件によってかなり挙動が異なる。すなわち, ミズナラ, マカバ, シナノキなどでは無処理でも初期粘度の低い, 経時変化の少ない安定した糊液を与えるが, 一方カラマツ, シトカスプルスなどでは製糊直後より高粘度となり, 急激な粘度の上昇が認められる。またエゾマツ, トドマツもカラマツ, シトカスプルスほど急激ではないが粘度変化が大きい。これら糊液粘度の経時変化を大きく

熱処理樹皮粉を配合したユリア樹脂の粘度経時変化
Table 5 - 1. Viscosity of urea resin mixed with barks heated with various condition

Species	Filler		Viscosity of urea resin with mixed flours			
	Heated Condition		after 20min.	after 120min.	after 240min.	
	Catalyst	Temp.(°C)	(poise)	(poise)	(poise)	
Karamatsu	Non	0	110.0	—	—	
	"	150	53.0	—	—	
	"	175	46.0	178.0	—	
	"	200	14.5	52.5	98.0	
	NH ₄ Cl	150	20.5	240.0	—	
	"	175	2.5	10.5	90.0	
	"	200	2.4	3.3	10.0	
	(NH ₄) ₂ SO ₄	150	73.0	170.0	—	
	"	175	5.0	100.0	—	
	"	200	2.6	8.2	72.6	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	150	24.5	159.0	—	
	"	175	5.2	59.0	—	
	"	200	2.0	4.2	23.0	
	H ₃ PO ₄	150	13.4	380.0	—	
	"	175	3.3	53.0	—	
	"	200	2.4	16.5	165.0	
	Mizunara	Non	0	7.8	11.0	14.1
		"	150	6.3	10.5	18.5
"		175	4.7	7.0	10.9	
"		200	3.5	5.2	6.9	
NH ₄ Cl		150	3.4	6.2	19.4	
"		175	2.9	5.6	6.5	
"		200	2.0	2.3	2.5	
Wheat flour			8.0	10.0	11.2	

Note 1) Catalyst was added 5% to oven dry bark
2) Heating time : 30min.
3) Formula of glue

Urea resin : flour : water : NH₄Cl
100 : 20 : 30 : 1



樹皮の熱水抽出率と糊液の粘度（ユリア樹脂）
 Fig. 5.2. Relation between viscosity of urea resin mixed with untreated barks and yield of hot water extract

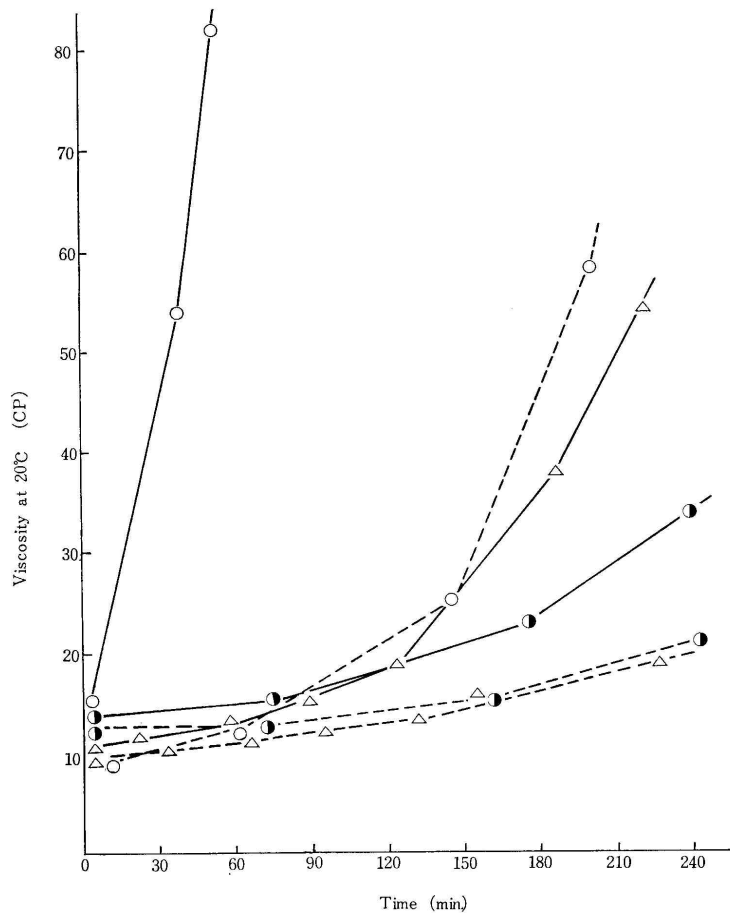
する樹皮粉では、熱処理の効果が明らかであり、処理温度が高くなるに従って初期粘度が低くなり、経時変化も少なくなる。また熱処理時に触媒添加するとこのような傾向はより顕著となる。カラマツの場合、 NH_4Cl 添加 175 , 30分, 他の触媒では 200 , 30分の処理条件でほぼ実用的な可使用時間が得られた。次に、樹種や熱処理条件によってユリア樹脂接着剤の粘性挙動が異なる原因について検討した結果と考察を述べる。

抽出残渣（カラマツ樹皮）を配合したユリア樹脂の精度経時変化
 Table 5-2. Viscosity of urea resin mixed with the extracted residue of Karamatsu bark .

Filler	Viscosity		
	after 20min. (poise)	after 120min. (poise)	after 240min. (poise)
Original bark	110.0	—	—
Cold water extracted residue	22.0	43.0	95.0
Hot water extracted residue	14.0	20.0	30.0

Note : Formula of glue
 urea resin : filler : water : NH_4Cl
 100 : 20 : 30 : 1

Fig. 5 - 2 . は、無処理の供試樹皮粉をユリア樹脂接着剤に配合し、40 分経過後に測定した粘度を供試樹皮粉の熱水抽出率に対してプロットした図であるが、配合した樹皮粉の熱水可溶物量と糊液粘度の間には明らかに正相関が認められ、樹皮の熱水抽出率に比例して粘度は上昇する。また Table 5 - 2 . は、カラマツを冷水で 24時間抽出後風乾した残渣ならびに熱水で3時間抽出後風乾した残渣をそれぞれユリア樹脂接着剤 100g に 20g 配合した場合の粘度を経時的に測定した結果であるが、原料樹皮 > 冷水抽出残渣 > 熱水抽出残渣の順で初期粘度が低くなり、熱水抽出残渣の場合、経時的粘度変化の少ない安定した糊液を与える。従って樹皮粉末がユリア樹脂接着剤の粘度を異常に高くするのは樹皮の熱水可溶性成分による



ユリア樹脂の粘度におよぼす熱水抽出物の影響
 Fig. 5-3. Effect of hot water extract of bark on viscosity
 of urea resin
 — added amount of extract 6g/Resin 100 g
 " 4g/Resin 100 g

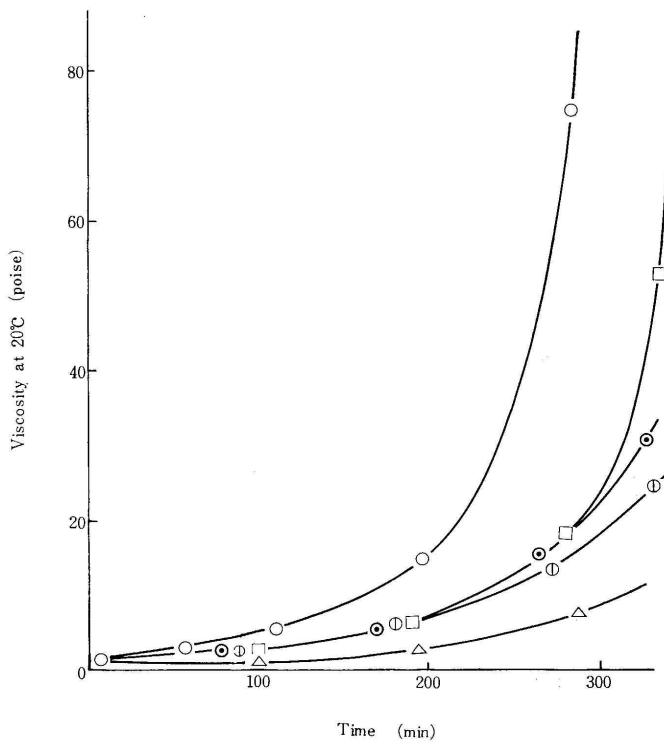
ことが理解される。

しかし樹皮抽出物は種々のフェノール類や糖類など複雑な成分の混合物であり、かつ、それらは樹種によっても異なるから、ユリア樹脂接着剤の粘度に影響するのは、単に抽出物の量だけでなく、その質的な違いによる影響も当然考えられる。Fig. 5-3. はカラマツ、ミズナラ、エゾマツの熱水抽出物をユリア樹脂接着剤 100g に対し固形分として 4g, 6g 添加した場合の粘度測定結果を示す。なお供試した抽出物は、抽出液を固形分濃度が約40%になるまで減圧濃縮し用いた。また接着剤との混合液は全固形分が47%となるよう水を加え、さらに硬化剤として塩安 1g を加えて調製した。図より明らかなように、同量の抽出物を添加しても、樹種によってユリア樹脂接着剤の粘度におよぼす影響は異なり、カラマツの熱水抽出物を添加した場合にもっとも経時変化が大きく、添加率 4 %でも120分経過後から急激な粘度の上昇が認められる。エゾマツ、ミズナラの抽出物を添加した場合も、添加量が多ければ粘度の上昇が認められるが、カラマツほどではない。

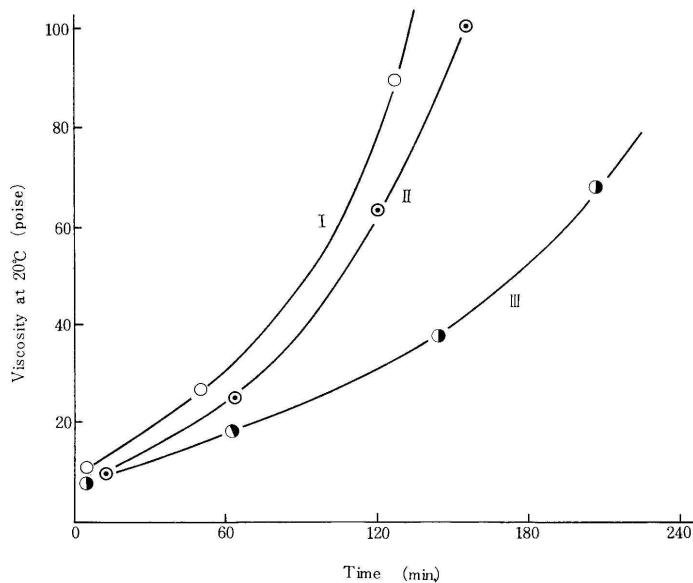
さて 4.1で、熱処理によって主として熱水可溶性成分の変性が起っていること、およびこの傾向が NH_4Cl 等の触媒によって促進され、175 以上の熱処理によってすべての供試樹皮の熱水抽出率が10%以下に減少することを述べた。Fig 5-4 は、 NH_4Cl 5%、175、30分処理した種々の樹皮粉を配合したユリア樹脂接着剤の経時的粘度変化を示す。いずれの樹皮を配合した場合も初期粘度が低下するとともに、その後の経時変化も、実用上さしつかえない程度に安定しており、熱処理の効果は明らかである。

しかし、触媒を添加して熱処理するとすでに述べたように触媒が分解し、その一部が強酸として処理樹皮中に残留する。したがって、pH によって縮合反応速度の顕著に異なるユリア樹脂接着剤では、残存する触媒成分が粘度におよぼす影響も無視出来ない。

そこで、熱処理条件と NH_4Cl 添加率を適当に組合わせて、残存 Cl 量の異なる熱処理樹皮（カラマツ）を作り（Table 5-3. ）、ユリア樹脂接着剤に配合した場合の粘度変化を測定した。この



熱処理樹皮粉末を配合したユリア樹脂の粘度経時変化
Fig. 5-4 Variation of viscosity of urea resin mixed with bark flour (NH_4Cl 5%, 175 - 30min.)



ユリア樹脂の粘度におよぼす残存塩素の影響
Fig. 5-5. Effect of residual Cl on viscosity of urea resin

供試樹皮粉の分析値

Table 5-3. Analytical data of tested barks. (Species: Karamatsu)

No.	Heating condition			Analytical data		
	Temp. (°C)	Time (min.)	Added NH ₄ Cl (%)	Weight loss (%)	Hot water extract (%)	Residual Cl (%)
I	200	30	1	6.2	10.3	0.38
II	175	60	3	7.1	11.2	1.11
III	175	30	5	7.6	11.7	2.13

結果, Fig.5-5. に示すように, N H₄Cl 添加率が高く, 残留 Cl 量の多いものほど経時的粘度変化が大きく, 短時間で高粘度となることが認められた。一般に小麦粉と比較し

て, 樹皮粉で増量したユリア樹脂接着剤の粘度は, pH の影響を受け易いので, 充填剤の製造にあたっては, 触媒の添加量について十分考慮する必要がある。

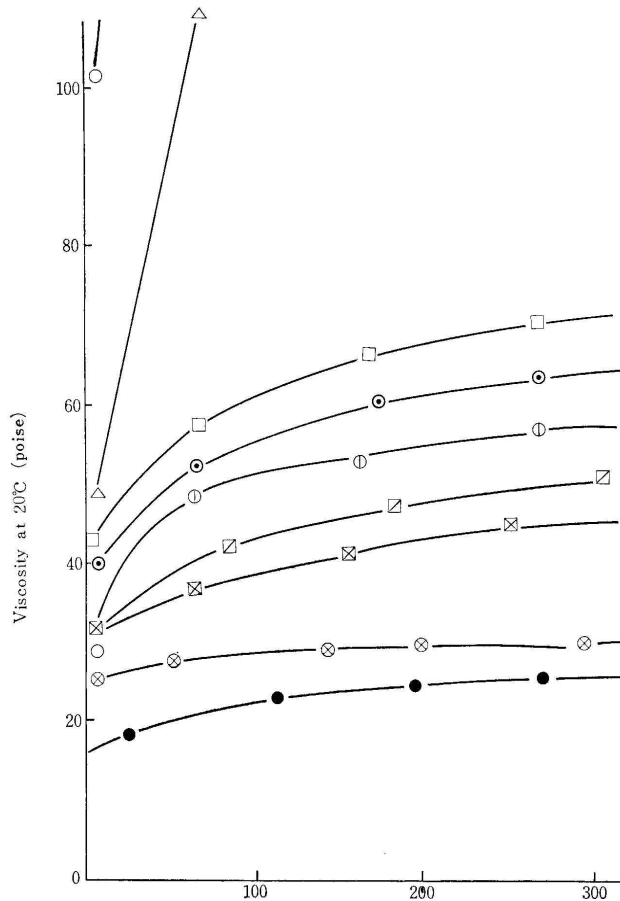
5.2.2 フェノール樹脂接着剤の場合

無処理ならびに種々の条件で熱処理した樹皮粉および市販クルミ殻粉をフェノール樹脂接着剤 100g に対し 20g 離合し, 20 における経時的粘度変化を測定した。

結果を Fig. 5-6. 及び Table 5-4. に示す。

無処理の樹皮粉をフェノール樹脂接着剤に配合した場合, ユリア樹脂接着剤の場合と同様に樹種によって粘性挙動はかなり異なり, 一般に多葉樹の方が広葉樹にくらべて初期粘度の上昇, その後の経時変化におよぼす影響は大きい。ことにカラムツ, トドマツではこの傾向が激しい。しかし, ユリア樹脂接着剤の場合に見られたような樹皮の熱水抽出率と粘度上昇効果の関係は認められなかった。

次に樹皮の熱処理の効果について述べる。無処理樹皮のうち最も粘度上昇を大きくした力



無処理樹皮粉を配合したフェノール樹脂接着剤の粘度経時変化

Fig. 5-6. Variation of viscosity of phenol resin mixed with the various untreated barks (filler 20g/resin 100 g)

- Karamatsu
- ◎ Hokuyo Karamatsu
- ⊠ Kaba
- △ Todo matsu
- ⊕ Sitka spruce
- ⊗ Mizunara
- Ezo matsu
- ⊚ Shinanoki
- Walnut shell flour

熱処理樹皮粉配合フェノール樹脂の粘度経時変化
Table 5-4. Viscosity of phenol resin mixed with the barks
heated with various condition

Species	Filler		Viscosity at 20°C			
	Heating condition		after	after	after	
	Catalyst	Temp. (°C)	20min. (poise)	120min. (poise)	240min. (Poise)	
Karamatsu	Non	0	126.0	—	—	
	"	150	135.0	—	—	
	"	175	88.0	280.0	—	
	"	200	58.0	98.0	113.0	
	NH ₄ Cl	150	40.0	68.0	78.7	
	"	175	21.5	28.3	30.6	
	"	200	13.0	15.8	16.6	
	(NH ₄) ₂ SO ₄	150	44.0	64.0	86.8	
	"	175	27.2	40.4	48.6	
	"	200	14.8	17.2	17.8	
	(NH ₄) ₂ HPO ₄	150	32.0	66.0	73.0	
	"	175	25.4	36.7	39.7	
	"	200	11.0	11.6	11.6	
	H ₃ PO ₄	150	16.9	25.8	27.9	
	"	175	11.3	13.9	15.0	
	"	200	7.0	9.5	10.0	
	Mizunara	Non	0	24.2	27.9	29.6
		"	150	21.4	25.6	26.8
"		175	15.1	17.4	18.4	
"		200	12.4	14.5	15.8	
NH ₄ Cl		150	15.5	17.4	17.8	
"		175	10.6	12.3	12.9	
"		200	9.4	11.0	11.1	
Sitka spruce	NH ₄ Cl	175	21.2	27.5	28.3	
Ezomatsu	NH ₄ Cl	175	16.0	21.0	21.3	
Todomatsu	NH ₄ Cl	175	14.6	20.1	21.0	
Siberian Karamatsu	NH ₄ Cl	175	20.0	25.1	26.2	
Kaba	NH ₄ Cl	175	14.6	18.8	19.8	
Shinanoki	NH ₄ Cl	175	10.3	12.0	12.8	
Walnut shell flour			19.1	24.4	25.1	

Note: 1) Catalyst was added 5% to oven-dry barks
2) Heating time, 30min.
3) Added amount of bark, 20%

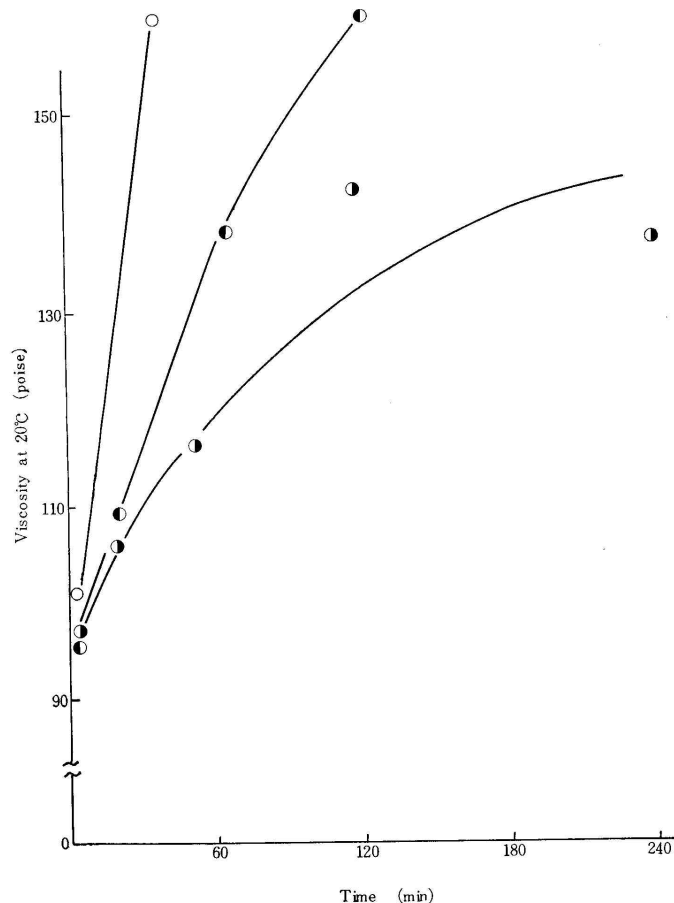
ラマツの場合、無触媒では、200℃、30分処理でさえも初期粘度の低下、経時変化の抑制に十分な効果は認められなかった。しかし、触媒を添加するといずれの供試触媒でも、175～200℃、30分の熱処理によって初期粘度の上昇、経時変化ともに抑制され、実用上十分に安定した糊液が得られた。触媒添加熱処理の効果は他の樹種の場合も同様であって、Table 5-4にはNH₄Cl 5%添加した場合の例を示してあるが、いずれも市販の充填剤であるクルミ殻粉と同等の性能を示している。

ミズナラやシナノキ樹皮粉の場合、粘度測定結果は無処理でもクルミ殻粉とほぼ同様で、熱処理を必要としないように見える。しかし、無処理樹皮をフェノール樹脂接着剤に配合すると糊液の粘稠性が極度にそこなわれ、スプレッター塗布のさい、大部分の樹皮がロールへ付着する現象を生じ塗布作業が困難になるので、少なくとも無触媒 175℃以上の熱処理が必

要であった。また、すでに述べた粉碎性の向上の点からも熱処理は不可欠であるといえよう。

触媒添加処理樹皮の場合に残存する触媒が接着剤の粘性におよぼす影響は、添加率 5% ではいずれの触媒を用いた場合にも無視し得るが、 H_3PO_4 の場合、添加率が 10% になると若干影響があり、粘度の経時変化が大きくなる傾向が認められた。

Fig.5-7, は、フェノール樹脂接着剤の粘度におよぼす抽出物の影響について検討した結果で、カラマツ樹皮の熱水およびアルカリ抽出残渣を樹脂 100g に対し 20g 配合した場合の粘度変化である。用いた熱水抽出残渣は、樹皮を熱水で 3 時間処理後、ろ過水洗して風乾、またアルカリ抽出残渣は、1% NaOH 水溶液で 100, 1 時間処理後、酢酸、水で十分洗浄後風乾して調製した。



熱水およびアルカリ抽出残渣を配合したフェノール樹脂の粘度経時変化
 Fig. 5-7. Viscosity of phenol resin mixed with the Karamatsu bark extracted with hot water or 1% NaOH
 ○ ; untreated ● ; extracted with hot water
 ● ; extracted 1% NaOH

無処理、熱水抽出残渣、アルカリ抽出残渣の順に糊液の経時的粘度変化が小さくなることから、これらの抽出成分が粘度上昇の一因となっていることがうかがわれる。しかし、この傾向はユリア樹脂接着剤に見られたほど大きくなく、樹皮の抽出成分がフェノール樹脂接着剤の粘度上昇をもたらす主要因となっているとは考え難い。したがって樹皮の熱処理によって得られる糊液粘度の上昇抑制効果は、抽出成分の変性によるよりも、むしろ、熱処理にともなうもう一つの変化 - すなわち、樹皮組成成分の脱親水基による吸水膨潤性の低下などがその要因と考えられる。

以上の結果、供試樹皮中、ミズナラ、シナノキ、カバなどは無触媒 175 - 30分程度の熱処理で、また他の樹皮では、 NH_4Cl を触媒として、添加率 5% で 175 - 30分、 NH_4Cl 以外の供試触媒では同じく添加率 5% で 200 - 30分程度の熱処理によって、ユリア樹脂およびフェノール樹脂接着剤に対する経時的粘度変化が市販充填剤と同程度に抑制され、十分実用化できることを認めた。

6. 接着性能におよぼす影響

6.1 硬化速度

6.1.1 試験方法

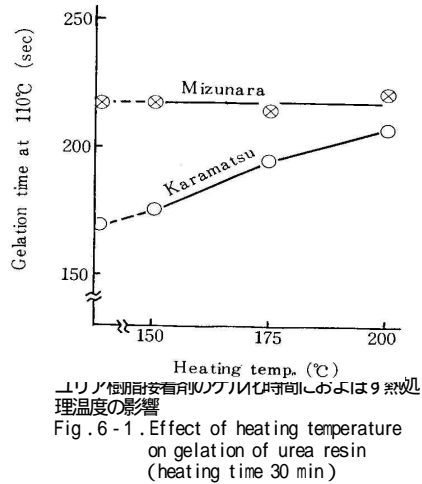
供試接着剤に所定量の充填剤を配合し、十分均一に分散するよう攪拌混合したもの 5 g を、内径 18 mm の試験管に採り、90~130 の油浴中でゲル化するまでの時間を測定し、2 回繰返しの平均値をゲル化時間とした。

供試接着剤は、前章と同様、市販のユリア樹脂接着剤（プライアミン HD - 1002）とフェノール樹脂接着剤（プライオーフェン TD - 983）である。供試充填剤も前章と同様、十分微粉砕（150 mesh all pass）した熱処理樹皮粉および小麦粉、クルミ殻粉を用いた。

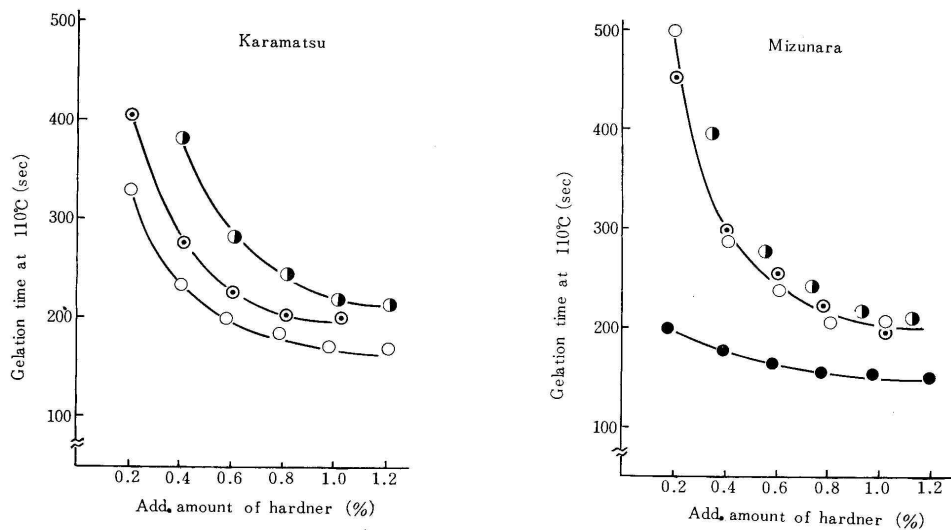
6.1.2 結果および考察

1) ユリア樹脂接着剤の場合

種々の樹皮およびその熱処理物がユリア樹脂接着剤の硬化におよぼす影響を検討した結果を Fig.6 - 1. , Fig.6 - 2. に示す。Fig. 6 - 1. は、無触媒、150~200 , 30 分熱処理したカラマツ、ミズナラ樹皮を配合したユリア樹脂接着剤のゲル化時間を熱処理温度に対しプロットしたものである。配合率は、接着剤100gに対し樹皮粉 20g, 水 40g, 硬化剤として塩安 1gである。また Fig.6 - 2. は、NH₄Cl 添加熱処理の影響について検討した結果であり、熱処理物中には NH₄Cl 分解物が残留するので製糊時の硬化剤 (NH₄Cl) 配



ユリア樹脂接着剤のゲル化時間におよぼす熱処理温度の影響
Fig. 6 - 1. Effect of heating temperature on gelation of urea resin (heating time 30 min)



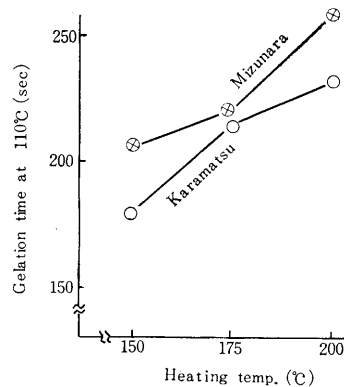
樹皮粉配合ユリア樹脂接着剤のゲル化時間
Fig. 6 - 2. Effect of heat - treated bark under various conditions on gelatin time of urea resin
○ Untreated ⊙ 200°C, 30min ● 200°C, 30min, NH₄Cl 5%
● Wheat flour.

合率を変えてゲル時間を測定した。

これらの結果によれば、無処理のカラマツ樹皮粉を配合した糊液のゲル化時間は、ミズナラより短かく、小麦粉と同値を示した。またミズナラの場合、熱処理してもゲル化時間にはほとんど変化が認められないが、カラマツでは、処理温度が高くなるに従いゲル化時間が長くなり、 NH_4Cl 添加、200 - 30 分処理ではミズナラを配合した場合と同値を示した。他の無処理の供試樹皮粉を配合した場合のゲル化時間は、シトカスプルス、175 sec、北洋カラマツ 190 sec でカラマツとほぼ同値、エゾマツ 218 sec、トドマツ 218 sec、カバ 240 sec でミズナラとほぼ同値を示し、熱処理条件に対する傾向も、前者はカラマツと、また後者はミズナラと同様であった。樹皮の熱水可溶物はユリア樹脂接着剤の硬化を促進する効果のあることから、このような熱処理による硬化時間の変化は、熱処理による樹皮の熱水可溶物量の変化に比例するものと考えられる。

Fig. 6-2. に示した結果で注目すべき点は、小麦粉を配合したユリア樹脂接着剤のゲル化時間に比べて樹皮粉を配合した場合には、硬化剤の影響を非常に受け易いことである。このことは、樹皮粉を充填剤とした場合、室温における粘度変化が pH の影響を受け易いこと、さらには pH が接着力におよぼす影響の大きいことを示唆する。

NH_4Cl 以外の供試触媒を添加して熱処理した場合の影響も、 NH_4Cl の場合と同様と考えられるが、残留する触媒分解物の形態が NH_4Cl の場合より複雑であるため、同一 pH でゲル化時間を比較することができなかった。一例として、リン酸 5% 添加熱処理樹皮を配合した場合について Fig. 6-3. に示す。これは、製糊時に硬化剤 (NH_4Cl) を配合せずに測定したものである。したがって、熱処理温度が高くなるにつれて熱水可溶物が減少すると同時にリン酸も減少しているので、カラマツ、ミズナラともに高温で処理したもののゲル化時間が長くなっている。



ユリア樹脂接着剤のゲル化時間におよぼす熱処理温度の影響 (H_3PO_4 触媒)
Fig. 6-3. Effect of heating temperature on gelation time of urea resin (heating time 30 min, added H_3PO_4 5%)

2) フェノール樹脂接着剤の場合

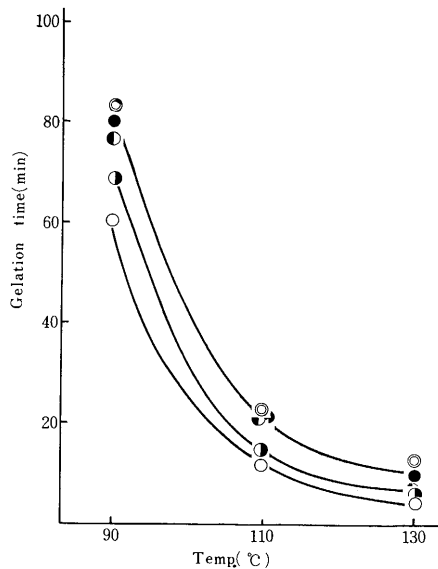
熱処理樹皮粉をフェノール樹脂接着剤 100 g に対し、20 g 配合し、90、110、130 におけるゲル化時間を測定し、ゲル化時間におよぼす熱処理の影響について検討した。

Fig. 6-4. に測定結果の一例として、無処理ならびに NH_4Cl 5%、200 - 30 分処理カラマツおよびミズナラ樹皮粉とクルミ殻粉を配合した場合のゲル化時間を示す。フェノール樹脂接着剤のゲル化時間におよぼす樹皮および熱処理の影響は、ユリア樹脂接着剤の場合と同様の傾向を示した。すなわち、ミズナラでは熱処理しても変化はなく、クルミ殻粉と同じゲル化時間を示した。カラマツでは、熱処理物でも若干硬化促進効果が認められた。

6.2 常態および耐水接着力

6.2.1 試験方法

マカバのロータリー単板、厚さ 0.9 mm、含水率 5% を表裏単板とし、レッドラワンのロータリー単板、厚さ 2.4 mm、含水率 6% を中芯として、30 × 30 cm、厚さ 4 mm の 3 プ



樹皮粉配合フェノール樹脂接着剤のゲル化時間
Fig. 6-4. Effect of various barks on gelation time of phenol resin (filler 20g/resin 100 g)

○Karamatsu ●Karamatsu, NH₄Cl 5%, 200°C, 30min
◎Mizunara ●Mizunara,
●Walnut shell flour

ライ合板を製造, JAS 普通合板規格の
一類および二類合板試験法に準じて接着
力を測定した。

供試接着剤および充填剤は, 6.1 と同
様のものを用いた。なお, 無処理樹皮お
よび触媒無添加熱処理樹皮の場合, 糊液
粘度が異常に高くなり, かつ単板への均
質塗布が不能となったので, 接着力の測
定は行わなかった。

合板の製造条件は次のようにした。

ユリア樹脂接着剤

配合率; 樹脂 100g : 充填剤 10
~ 40g : 水 10 ~ 40g : 硬
化剤 1g

塗布量; 30g / (30cm)²

閉鎖堆積時間; 10 ~ 20分

冷 圧; 10kg/cm², 1時間

熱 圧; 10kg/cm², 105 ,
1 ~ 4分

フェノール樹脂接着剤

配合率; 樹脂 100g :
充填剤 20g

塗布量; 26g / (30cm)²

閉鎖堆積時間; 10 ~
20分

冷 圧; 10kg/cm²,
1時間

熱 圧; 10kg/cm²,
135 , 2
~ 4分

6.2.2 結果および考察

NH₄Cl 5%, 175 - 30
分処理した各供試樹皮粉お
よび小麦粉, クルミ殻粉を
充填剤としたユリア樹脂お
よびフェノール樹脂接着剤
の接着力測定結果を Table
6-1. に示す。いずれの樹
皮を配合しても, ユリア樹
脂, フェノール樹脂接着剤

種々の樹皮粉を配合したエリア樹脂およびフェノール樹脂の接着強度
Table 6-1. Bonding strength of urea and phenol Resin mixed
with various bark flour and filler .

Resin	Urea resin (kg/cm ²)		Phenol resin (kg/cm ²)	
	Dry	Hot and cold soaking	Dry	Cyclic boiling
Filler				
Karamatsu	17.5 ± 1.2 (31)	16.4 ± 2.2 (21)	16.8 ± 1.4 (18)	18.6 ± 2.4 (71)
Siberian Karamatsu	16.5 ± 2.1 (56)	16.6 ± 1.6 (39)	15.9 ± 1.6 (29)	17.4 ± 2.0 (27)
Sitka spruce	16.5 ± 1.7 (27)	13.7 ± 2.1 (10)	14.9 ± 1.0 (23)	16.5 ± 1.9 (79)
Ezomatsu	18.6 ± 2.2 (84)	17.2 ± 2.3 (78)	14.5 ± 0.7 (13)	17.3 ± 2.2 (51)
Todomatsu	17.0 ± 1.8 (48)	14.8 ± 1.6 (20)	13.7 ± 0.6 (24)	16.4 ± 2.3 (79)
Kaba	16.6 ± 1.5 (76)	15.2 ± 1.8 (62)	14.5 ± 0.8 (4)	18.5 ± 1.5 (27)
Shinanoki	21.7 ± 2.0 (51)	20.3 ± 2.1 (64)	13.1 ± 0.8 (9)	14.8 ± 1.5 (10)
Mizunara	20.4 ± 1.7 (49)	19.5 ± 1.7 (20)	18.7 ± 1.9 (19)	21.0 ± 2.1 (69)
Wheat flour	18.8 ± 1.5 (51)	19.8 ± 2.0 (25)	—	—
Walnut shell flour	—	—	15.8 ± 0.9 (25)	17.1 ± 2.2 (57)

Note : 1) (): Wood failure (%)
2) Phenol resin : filler = 100 : 20
3) Urea resin : filler : water : NH₄Cl = 100 : 20 : 30 : 1
4) Composition of plywood ; Kaba—Lauan—Kaba
5) Pressing condition
Cold press ; 10kg/cm², 1hr
Hot press ; 10kg/cm², 105°C, 4min. (Urea resin)
10kg/cm², 135°C, 4min. (Phenol resin)

ともに極端に接着力の低下するものではなく、現在一般に使われている市販の充填剤と同等の接着力を示した。

Table 6-2. に、ユリア樹脂接着剤の耐水接着力におよぼす樹皮粉末（カラムツ，NH₄Cl 5%，175 - 30分）配合量の影響について、小麦粉と比較して示

す。樹皮粉を配合したユリア樹脂の接着力は、高配合率でも低下せず、小麦粉よりも耐水性に優れることが認められる。

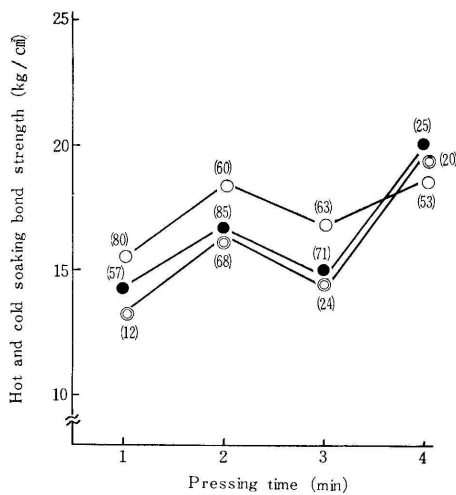
Fig.6-5. , Fig.6-6. に、樹皮粉（カラムツ，ミズナラ，NH₄Cl 5%，175 - 30分）を配合したユリア樹脂とフェノール樹脂接着剤について、その耐水接着力と熱圧時間の影響を示す。

ユリア樹脂接着剤の場合には、とくに熱処理樹皮粉による硬化促進効果は認められず、熱圧時間と温冷水浸漬接着力との関係は小麦粉配合の場合と同じ傾向を示した。しかし、フェ

樹皮粉配合比とユリア樹脂の耐水接着力
Table 6-2. Hot and cold soaking strength of urea resin mixed with various amount of filler (kg/cm²)

Ratio of filler/Urea resin	10/100	20/100	30/100	40/100
Filler				
Karamatsu bark NH ₄ Cl 5%, 175°C, 30min.	19.4±2.5 (96)	19.8±2.2 (75)	16.6±1.7 (98)	18.0±2.2 (65)
Wheat flour	21.2±2.8 (77)	17.1±2.9 (83)	17.0±2.3 (62)	14.0±1.2 (19)

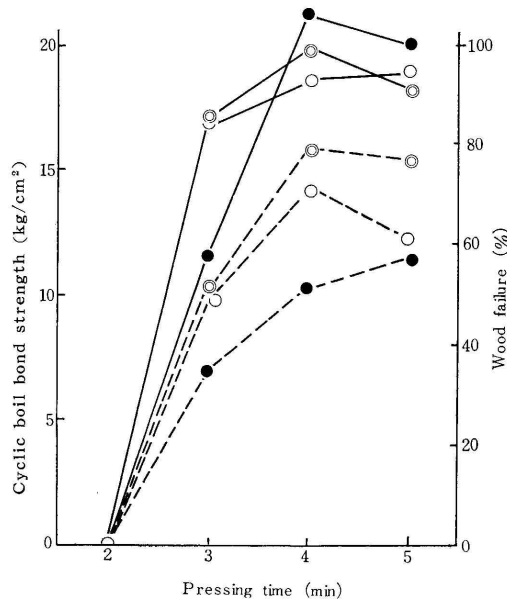
Note ; 1) (): Wood failure, (%)
2) Viscosity of glues was prepared to about 10poise by the addition of water.
3) Other conditions ; see Table 6-1.



樹皮粉配合ユリア樹脂接着剤の耐水接着力と熱圧時間の関係

Fig. 6-5. Relation between pressing time and hot and cold soaking bond strength of urea resin mixed with various fillers

○ Karamatsu, NH₄Cl 5%, 175°C—30min
● Mizunara, NH₄Cl 5%, 175°C—30min
● Wheat flour
(): Wood failure(%)



樹皮粉配合フェノール樹脂接着剤の耐水接着力と熱圧時間の関係

Fig. 6-6. Relation between pressing time and cyclic boil bond strength of phenol resin mixed with various fillers (Filler/Resin=20/100)

○ Karamatsu NH₄Cl 5%, 175°C—30min
● Walnut shell flour
○ Mizunara NH₄Cl 5%, 175°C—30min.
— bond strength, - - - - wood failure

ノール樹脂接着剤の場合には、いずれの樹種も熱処理樹皮粉による硬化促進効果が認められ、クルミ殻粉配合より短かい熱圧時間で十分の耐水接着力を示した。

6.3 接着耐久性

ユリア樹脂接着剤は他の合成樹脂接着剤と比較して価格の割に接着力が高く、また使い易いなどの長所がある。しかし接着剤としての欠点も多く、とくに考慮しなければならないものの一つとして老化性の問題がある。すなわちユリア樹脂接着剤を硬化させ接着層を形成せしめて接着が行われた後においても、未反応のホルムアルデヒド、メチロール基、メチレン・エーテル結合などが残存し、分子間縮合、分子内縮合あるいは加水分解反応などが起り易い。そのため接着層の収縮度合が大きく、その程度に応じて大小の亀裂を生じ接着力が低下するので、ユリア樹脂接着剤は接着耐久性において他の合成樹脂接着剤に比しとくに劣っている。

このように接着耐久性を低下させる接着層の老化性は、接着層が厚くなるにしたがってその欠点が具呈されやすい。このため、家具、木工、集成材工業のように塗布むらを生じやすく、しかも均一な圧縮がむずかしいために部分的に厚い接着層を生じやすい場合、老化性はとくに留意すべき性質である。

従来からユリア樹脂接着剤の耐老化性を向上する効果のあるものとして、酢酸ビニル樹脂エマルジョンの他にセルロシンなど繊維質物、血粉、フェノール、レゾルシノール、フルフリル・アルコールなどが知られている。したがって繊維質に富み、またフェノール性成分を含有する樹皮粉を充填剤として配合することは、ユリア樹脂接着剤の耐老化性を向上させる効果が大きいと期待できる。よって塩安 0%~10% 添加、175 ~200 , 30 分熱処理したカラマツ樹皮粉を常温接着用ユリア樹脂接着剤に配合して挽板接着をおこない、接着層の厚さと常態および耐久圧縮せん断接着力との関係を明らかにし、樹皮粉のユリア樹脂接着剤に対する接着耐久性の向上効果を小麦粉の場合と比較検討した。

6.3.1 配合接着剤の不揮発分を一定にした場合

1) 試験方法

(1) 供試被着材

被着材には、圧縮せん断強度の比較的高いダケカンバ原木（未口径 44cm、長さ 2.6m）より採取した柁目板を用いた。柁目挽きした材料はまず乾燥室にて12%前後になるまで乾燥したのち機械鉋で鉋削し、100 mm × 200 mm の寸法に鋸断する。この材を温度 25 , 関係湿度65%の恒温恒湿器中で調湿後、接着する前日に手鉋で厚さ 10 mm に仕上げて供試した。なお供試被着材の全乾比重は0.67 (0.59~0.71) , 含水率11.2%での気乾比重は0.71 (0.68~0.75) であった。

(2) 供試接着剤および充填剤

供試接着剤は、常温接着用ユリア樹脂接着剤（三井東圧化学工業株式会社、製品名ユーロイド50）であり、これの不揮発分は71.9%、pH8.7、粘度 33.5ポイズ（25 ）であった。

供試充填剤はTable 6-3. に示すカラマツ樹皮の熱処理したものであり、比較のための小麦粉は、中央製粉K.K.、ホ

供 試 樹 皮 粉
Table 6-3. Tested bark flour
(Species: Karamatsu)

Sample	Heating condition			Residual Cl (%)
	Added NH ₄ Cl (%)	Temp. (°C)	Time (min.)	
bark flour I	5	175	30	2.29
" II	5	200	30	1.37
" III	10	175	30	4.60
" IV	0	175	30	—

糊液の調製
Table 6-4. The formula of glues

Item Filler	Add. amount of filler (%)	Amount of curing agent (%)			Add. amount of water (%)	Total solid in glue (%)
		Residual NH ₄ Cl	Add. NH ₄ Cl	Total		
Non	0	0	1.00	1.00	4.0	69.4
Bark flour J	10	0.35	0.65	1.00	9.4	68.8
	20	0.70	0.30	1.00	14.7	68.3
	30	1.05	0	1.05	20.0	68.0
Bark flour I	10	0.21	0.79	1.00	9.2	68.9
	20	0.42	0.58	1.00	14.4	68.5
	30	0.63	0.37	1.00	19.6	68.2
Bark flour III	20	1.38	0	1.38	15.0	68.1
Bark flour IV	20	0	1.00	1.00	14.0	68.8
Wheat flour	10	0	1.00	1.00	9.0	69.1
	20	0	1.00	1.00	14.0	68.8
	30	0	1.00	1.00	19.0	68.6

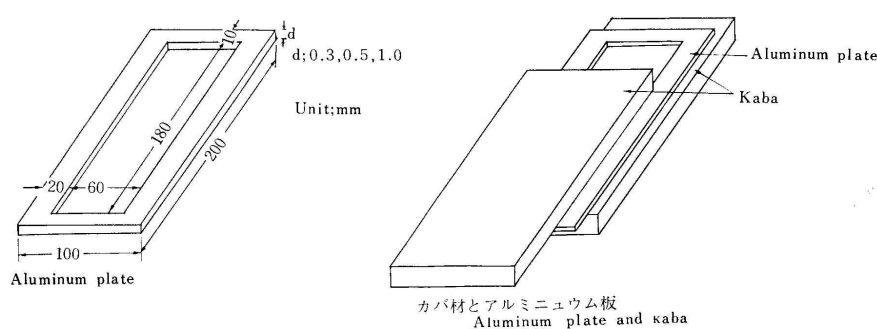
タル印である。このうち NH₄Cl 添加熱処理樹皮粉に対しては、前章と同様残存塩素量を基準にして硬化剤の量を一定にして製糊した。

(3) 配合

配合率は Table 6-4. のとおりであるが、充填剤の配合量を 0, 10, 20, 30% (ただし樹皮粉, 樹皮粉は 20部のみ) とし、接着層の厚さを、0.3, 0.5, 1.0 mm のアルミニウム板の挿入によって変化させ充填剤の性能を判定することにした。充填剤の性能は当然接着剤にふくまれる水分量と無関係ではないため、適正な粘度は無視して不揮発分(固形分)をほぼ一定(68~69%)になるよう配合した。なお硬化剤の量は、樹皮粉中の残存塩素量をふくめて 1.00% としたが、樹皮粉 や樹皮粉 では残存 NH₄Cl 量が多いため、配合率が 20% 以上では硬化剤の量が 1% 以上になっている。

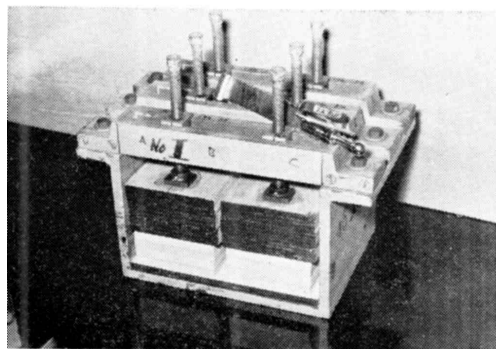
(4) 接着条件及び圧縮せん断接着力測定法

試験片で接着層の厚みを規制しない場合は、そのまま Table 6-4. に示す配合の糊液を接着をしようとする面に 100g/m² ずつ塗布する。また接着層の厚みを規制する場合は、Fig. 6-7. に示す形状で厚み 0.3 mm, 0.5 mm, 1.0 mm のアルミニウム板をそれぞれ被着材間

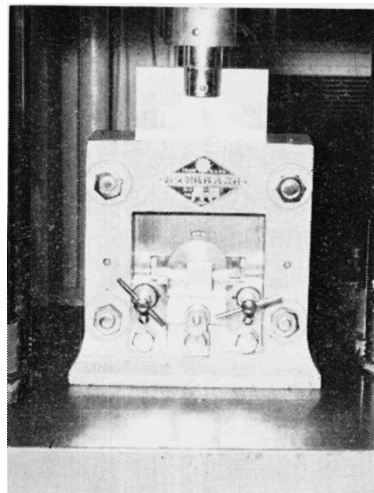


接着層厚み規制
Fig. 6-7. Test specimen and regulation of glue line thickness

に挿入し、アルミニウム板のくりぬかれた部分に同様の糊液（以下同じ）を塗布し、繊維方向を平行にして圧縮装置（Photo 1）に入れ圧力をかけた。



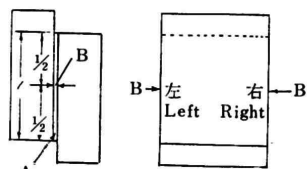
圧 縮 装 置
Photo 1. Apparatus for pressing



圧縮せん断接着力試験装置治具
Photo 2. Apparatus for determination of compressive shearing bonding strength

なお圧縮圧力は $10\text{kg}/\text{cm}^2$ であるが、アルミニウム板を挿入した場合は、くりぬき部分のぞいた面積に対し $10\text{kg}/\text{cm}^2$ に相当する全圧を加えた。これを温度 25°C 、関係湿度 65% に調整した恒温恒湿器中に24時間放置、解圧後再び同一恒温恒湿器中で2日間調湿したのち、JIS K 6801 にしたがって荷重速度 $1000\text{ kg}/\text{min}$ で常態および耐久圧縮せん断接着力（Photo 2）を測定した。

耐久圧縮せん断接着力の測定にあたっては、まず試験片を温度 70°C 、関係湿度 20% （相当平衡含水率約 3% ）の恒温恒湿器中に8時間放置し、次いで 25°C 、関係湿度 65% （相当平衡含水率約 12% ）の恒温恒湿器中に16時間放置する。この操作を5回繰返したのち接着力を測定した。なお接着層の厚さは圧縮せん断試験をおこなう前に30倍の実体顕微鏡（最小目盛 $1/1000\text{mm}$ ）で測定した。また接着層の厚さを測定した位置は試験片の側面中央部、左右2箇所（Fig. 6-8.）でおこない平均厚さを求めた。各条件での実測接着層厚さは8試験片の総平均値である。



A; Glue line
B; The measuring point of thickness of glue line
試験片
Fig. 6-8. Test specimen

2) 試験結果および考察
(1) 供試カバ材の圧縮せん断強度
供試カバ材自体の常態および耐久圧縮せん断強度を Table 6-5. に示す。なお試験片の形状は

常態および耐久圧縮せん断強度（カバ）

Table 6-5. The compressive shear strength of adherend (Species: Kaba)

Moisture content (%)	Compression shear strength	
	Dry test (kg/cm^2)	Durability test (kg/cm^2)
7.4	130.27←157.55→175.58	135.84←159.69→182.72*
13.4	110.40←135.52→148.80*	113.38←130.94→147.83

Note ; 1) Max.←Ave.→Min.

2) Values marked with* are estimated by calculation?

JIS K 6801 と同じである。表より含水率 7.4% 、 13.4% における常態および耐久圧縮せん断強度ともにほとんど差がなく、統計処理（JIS Z 9049）の結果も 1% 危険率で有意差を認

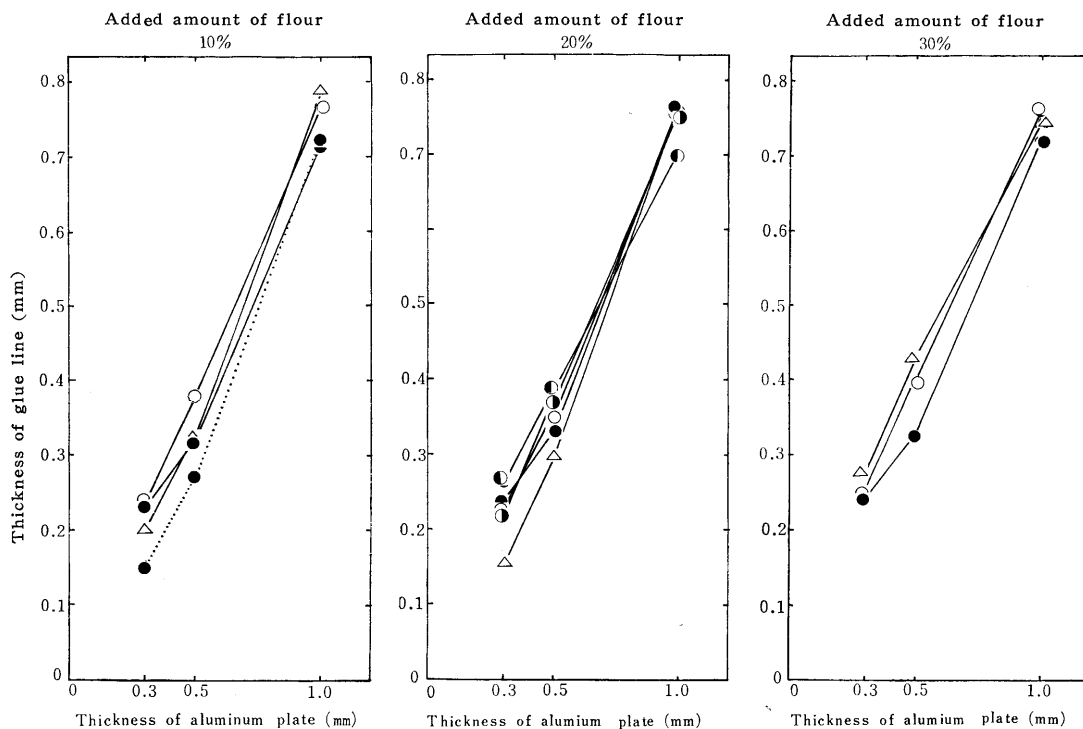
めなかった。このことは、本試験の耐久試験条件の範囲内では供試材の材質劣化がほとんど起っておらず、以下の接着力試験にあたって、被着材の劣化による影響は無視できることを示している。

(2) アルミニウム板と実測接着層の関係

本試験でアルミニウム板を挿入する場合は、くりぬき部分（接着部分）を除いた面積に対して、すなわちアルミニウム板の密着部分に対して $10\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧縮圧を加えたが、アルミニウム板の部分が被着材にめり込むため、接着層の厚さはアルミニウム板より薄くなる。したがって充填剤の性能を検討するためには、当然実測した接着層厚さとの関連性によって判定する必要がある。Fig.6 - 9. , Fig.6 - 10 . は配合率別にアルミニウム板の厚みと接着層の平均厚みとの関係をプロットしたものである。これからもわかるように、常態、耐久両試験ともに、アルミニウム板の厚さと接着層の厚さの間には直線的な相関が認められ、アルミニウム板厚に比例して接着層の厚さが増すことを示している。この両者の平均的な相関係数（JIS Z 9014）は常態試験で 0.98，耐久試験で 0.96 と極めて高い。

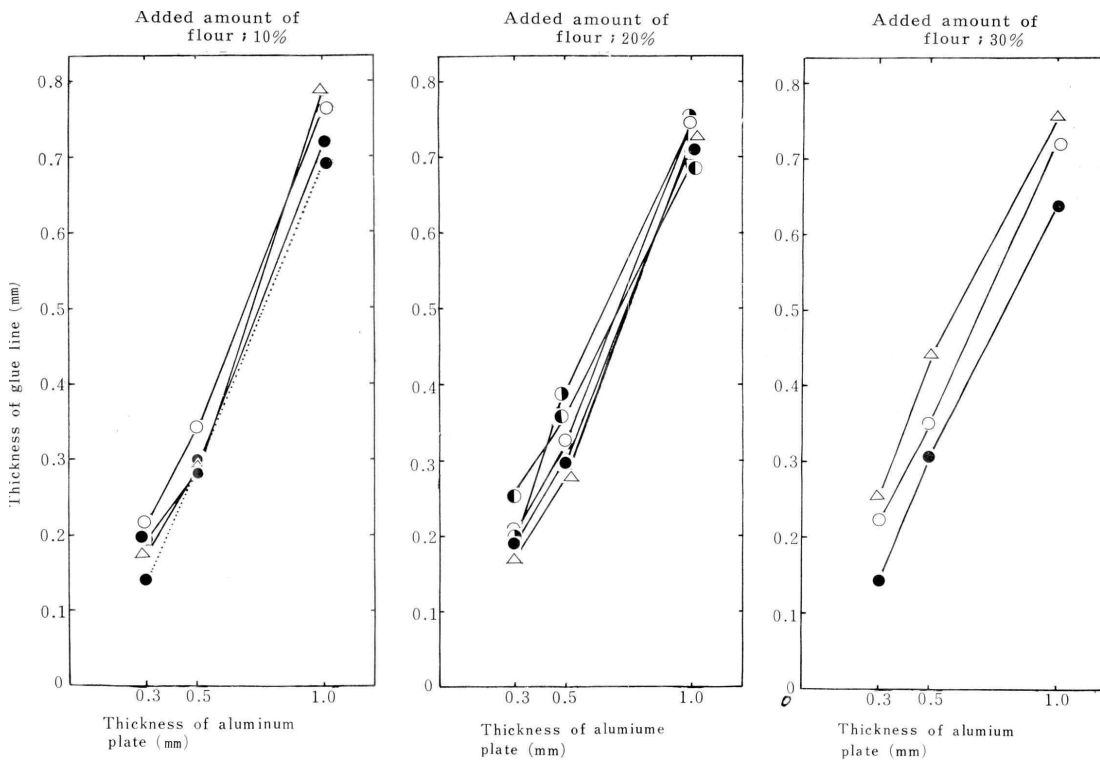
なお、アルミニウム板を挿入しない場合、接着層の厚さは今回使用した実体顕微鏡では測定困難であったことと、接着層の測定厚さにバラツキがあるため、厚さによる結果を説明する場合にはアルミニウム板の厚さで表示した。

Photo 3 はアルミニウム板と接着層の厚さを示したものであるが、被着材にアルミニウム



アルミニウム板の厚みと接着層の平均厚みとの関係（常態試験の場合）
Fig 6 - 9 . Relation between glue line thickness and aluminum plate thickness (in the case of dry test)

- ; Bark flour I
- ; Bark flour II
- ; Bark flour III
- ; Bark flour IV
- △— ; Wheat flour
- ...●... non



アルミニウム板の厚みと接着層の平均厚み (耐久試験の場合)
 Fig. 6 - 10. Relation between glue line thickness and aluminum plate thickness (in the case of durability test)

- ; Bark flour I
- ; Bark flour II
- ; Bark flour III
- ; Bark flour IV
- △ ; Wheat flour
- ; non

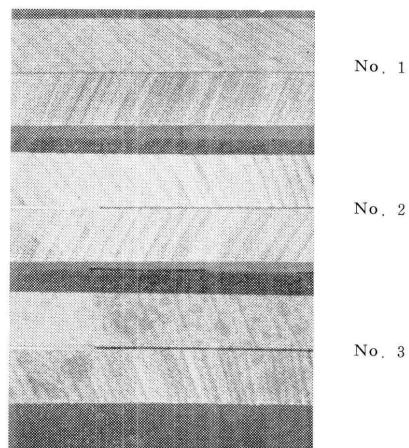
板がめり込んでいて接着層がアルミニウム板より薄くなっていることが明らかである。

(3) 供試充填剤の性能

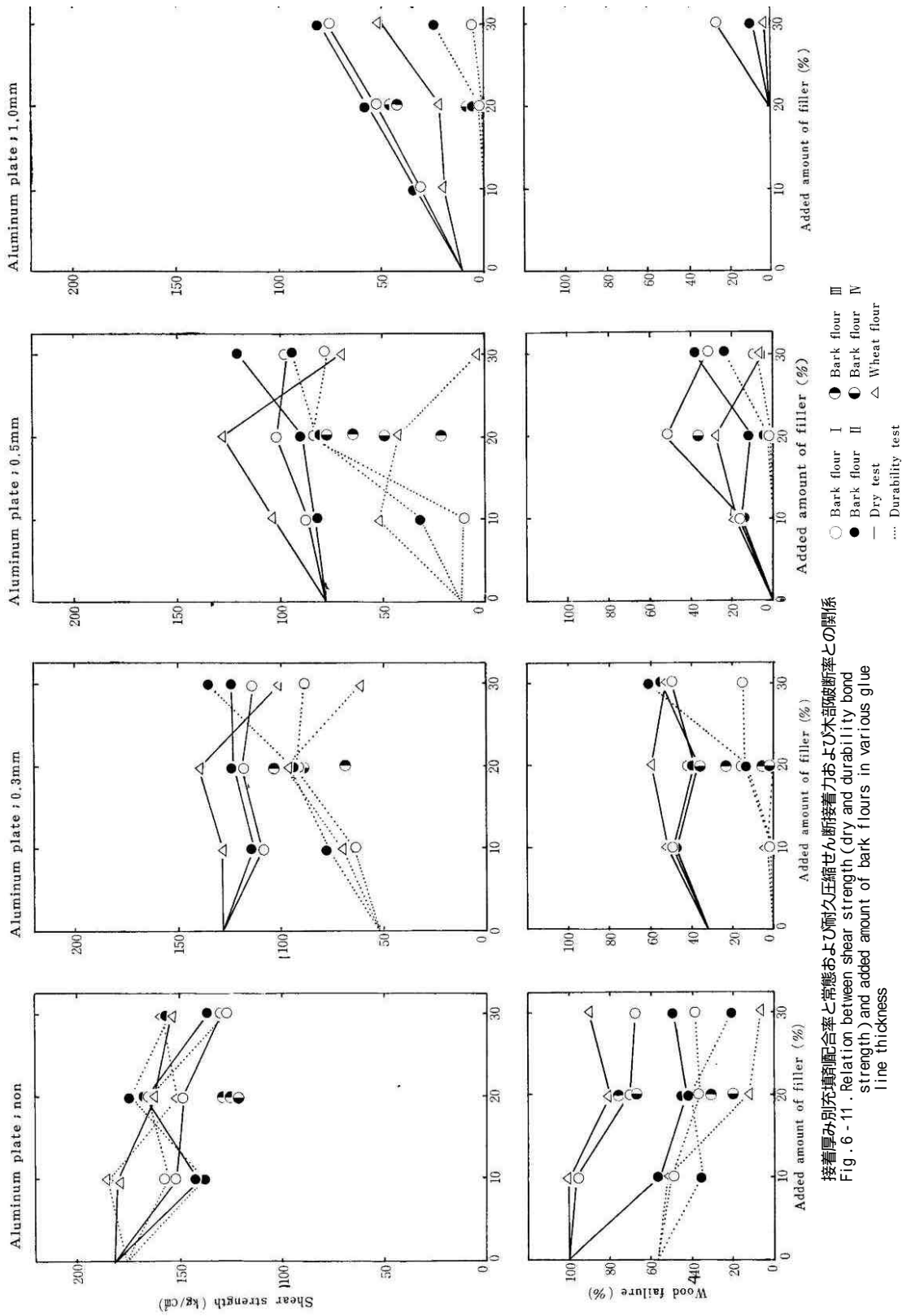
Table 6 - 4 . に示した各糊液を挽板に塗布してその圧縮せん断接着力を測定した結果を Fig . 6 - 11 . , Fig.6 - 12 . に示した。Fig.6 - 11 . は、各充填剤の配合率と常態、耐久圧縮せん断接着力の関係を、アルミニウム板の厚さごとにまとめたものであり、Fig . 6 - 12 . は、同様に充填剤の配合率に対して、常態圧縮せん断接着力を 100とした場合の耐久接着力の割合 (保持率) をプロットしたものである。

なお試験時の試験片含水率は、常態圧縮せん断接着力の場合12.4%、耐久圧縮せん断接着力の場合7.1%であった。

Fig . 6 - 11 . によるとアルミニウム板の挿入なしで接着した場合、充填剤添加量の増大にともな



接着層に挿入したアルミニウム板
 Photo 3. Aluminum plate inserted in glue line
 Thickness of aluminum :
 No . 1 , non , No . 2 , 0.3 mm ,
 No . 3 . 0.5 mm

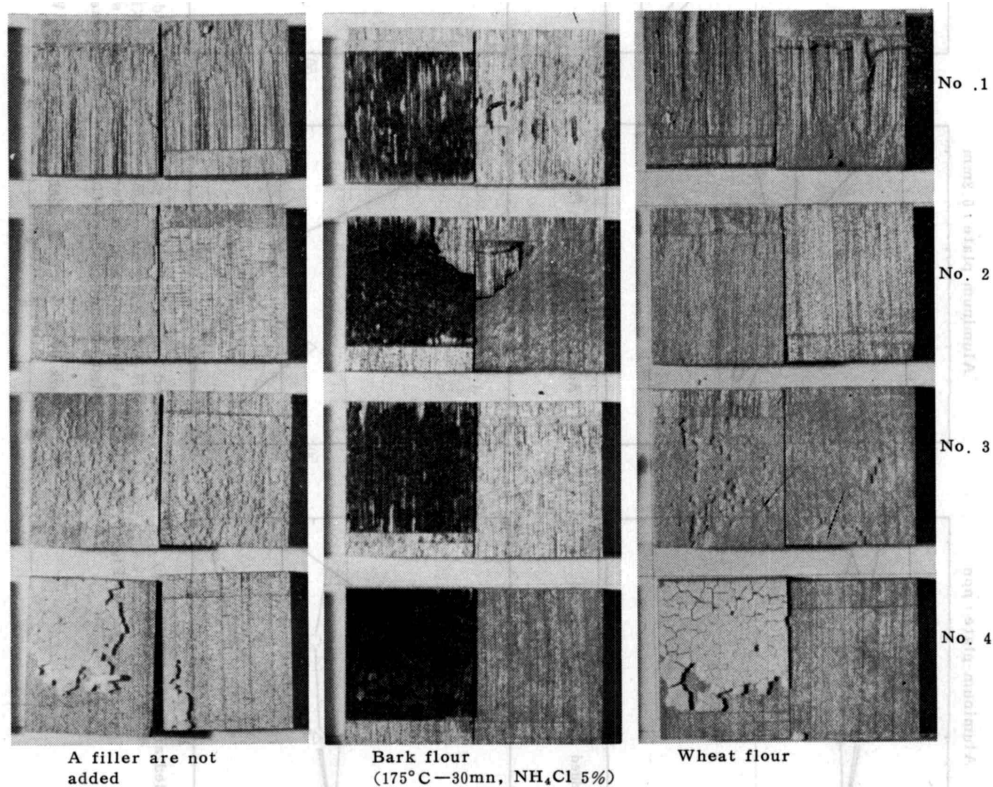


接着厚み別充填割合と常態および耐久圧縮せん断接着力および木部破壊率との関係
 Fig. 6 - 11 . Relation between shear strength (dry and durability bond strength) and added amount of bark flours in various glue line thickness

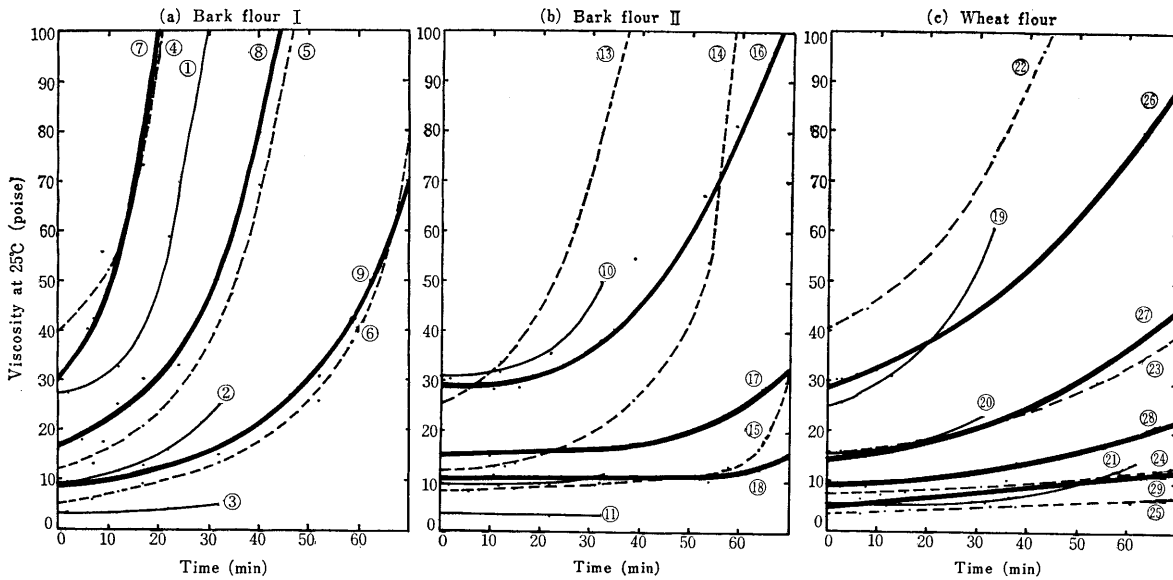
い接着力は常態および耐久試験ともに多少のばらつきはあるが樹皮粉、小麦粉いずれの場合も低下の傾向を示す。これは単板の場合と異なり被着面がきわめて平滑であり接着剤の浸透も少なく、かつ十分な圧力を均一にかけているため接着層がきわめて薄いので、初期接着力も高く接着層の老化性も小さい。したがって充填剤配合の効果が小さく、むしろ配合が増大するにつれてマイナスの影響面が強く現われたものとする。しかし耐久圧縮せん断接着力と常態圧縮せん断接着力の比、すなわち保持率で見ると、Fig. 6 - 12 . に示すように配合率が増加するにつれて若干ではあるが増加する傾向が認められる。また耐久試験における木部破断率で、配合率が20%以上になると小麦粉の場合低下するが、樹皮粉では低下しない。

アルミニウム板によって接着層の厚さを変化させた場合、接着層の厚みが大きくなるにつれて、充填剤の効果が明白となり、とくに樹皮粉は接着耐久性の向上効果が顕著である。樹皮粉の場合、接着層が厚くなっても配合率が増加するにつれて耐久圧縮せん断接着力は増加し、配合率が20%以上では常態圧縮せん断接着力とほぼ同値を示している。一方小麦粉の場合、一応配合すると耐久接着力は増加するが、挿入アルミニウム板厚さ 0.3 mm では配合率 30 %、0.5 mmでは 20 %以上配合すると低下しており、小麦粉は樹皮粉と比べ耐老化性の効果が劣ることを認めた。このことは Fig.6 - 12 . の保持率と配合率の関係からも明らかである。

樹皮の熱処理条件が接着耐久性におよぼす影響について検討するために供試した樹皮粉



耐久試験後の剥離状態
 Photo 4. Appearance of glue line after separation in durability test
 Thickness of aluminium inserted in glue line
 No. 1 non, No. 2 0.3 mm,
 No. 3 0.5 mm, No. 4 1.0 mm.



各種糊液の経時粘度変化
 Fig. 6-13. Relation between viscosity of glues and passing time
 (Number in figure is the same as that in Table 1.)

糊液の調整
 Table 6-7. The formula of glues

Item	Add. amount of filler (g)	Curing agent (g)			Add. amount of water(g)	Total solid in glue (%)
		Residual NH_4Cl	Add. NH_4Cl	Total		
Non	0	0	1.00	1.00	4.0	68.2
Bark flour I	10	0.35	0.65	1.00	5.5	69.9
	20	0.70	0.30	1.00	13.0	68.2
	30	1.05	0	1.05	25.0	64.9
Bark flour II	10	0.21	0.79	1.00	5.5	70.0
	20	0.42	0.58	1.00	12.0	68.7
	30	0.63	0.37	1.00	26.0	64.5
Wheat flour	10	0	1.00	1.00	6.5	69.4
	20	0	1.00	1.00	16.0	66.8
	30	0	1.00	1.00	25.0	65.1

*Add. amount of filler, curing agent and water is described as that to 100g of urea resin.

ユリア樹脂接着剤に対し、供試熱処理樹皮粉および小麦粉を10、20、30%添加し、水の添加量を4~50% (Table 6-6.)まで添加したときの、それぞれの経時的粘度変化を測定した (Fig. 6-13.)。この結果から、それぞれの充填剤について、初期粘度が20ポイズになるような添加水量を、Table 6-7.の如く選定した。

2) 試験結果および考察

(1) 供試カバ材の圧縮せん断強度

前項と同様に、供試カバ材の常態と耐久圧縮せん断接着力を測定し (Table 6-8.)、両

供試被着材(カバ)のせん断強度
Table 6-8. Compressive shearing strength
of Kaba (kg/cm²)

	min. average max.
dry	162.11←169.63 → 180.42
after cyclic treatment	154.24→171.70 → 182.40

Moisture content of dry sample was 13.8%, while the other one 7.4%. So the strength of former sample was modified to that of moisture content 7.4% by the literature 7).

者を比較検討した結果、有意差は検出されず、本項の場合も耐久試験過程での材自身の劣化は起っていないものと判定された。

(2) アルミニウム板と実測接着層の関係

アルミニウム板の厚さと接着層の厚さの関係について Table 6-9. に示した。表よりアルミニウム板の厚さが 0.3 mm から 0.5 mm と厚くなると、接着層の厚さが増している傾向が確認される。本試験も接着層の厚さにバラツキがあるので、接着層の厚さによる結果を説明する場合は、前項と同様、アルミニウム板の厚さをもつて変化する。

(3) 供試充填剤の性能

Table 6-7. の条件で配合した各糊液を挽飯に塗布し、その圧縮せん断接着力を測定した。試験時の試験片含水率は常態試験では 12.9% ± 0.7, 耐久試験では 7.7% ± 0.9 である。挿入したアルミニウム板の厚さごとに常態および耐久圧縮せん断接着力を示したのが Fig.6-14. である。また、Fig.6-15. は常態圧縮せん断接着力を 100 とした場合の耐久処理後の接着強度の割合を示したものである。

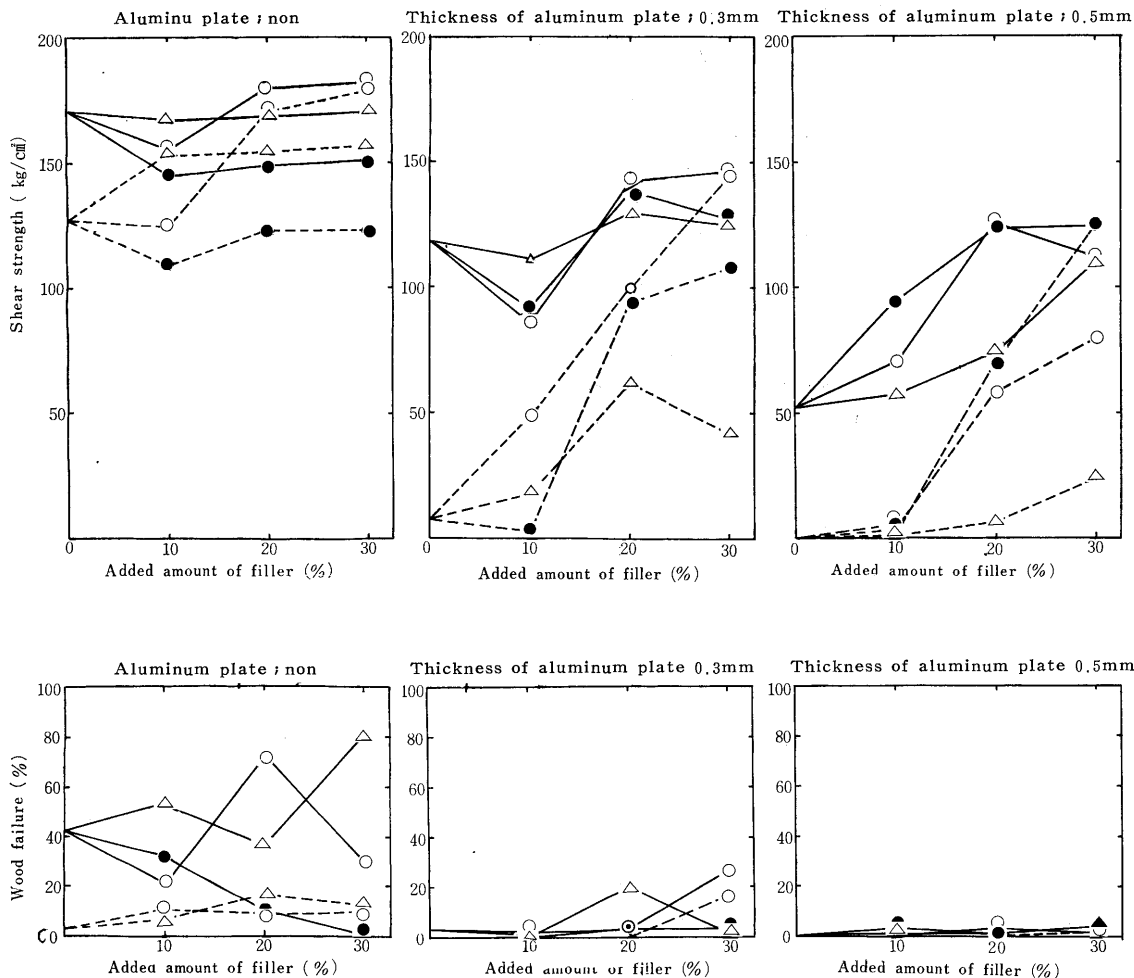
アルミニウム板を挿入しない場合についてみると、Fig.6-14., 6-

挿入アルミニウム板の厚さと接着層の厚さの関係
Table 6-9. Relation between thickness of glue line and thickness of aluminum plate

Filler	Item	Add. amount of filler (%)	Thickness of aluminum plate (mm)	Thickness of glue line (mm)	
				dry	after cyclic treatment
Non		0	0.3	0.155 ± 0.016	0.157 ± 0.023
			0.5	0.258 ± 0.020	0.259 ± 0.049
Bark flour I	10		0.3	0.191 ± 0.009	0.181 ± 0.029
			0.5	0.312 ± 0.040	0.400 ± 0.118
	20		0.3	0.195 ± 0.019	0.176 ± 0.025
			0.5	0.356 ± 0.016	0.302 ± 0.026
	30		0.3	0.182 ± 0.024	0.173 ± 0.012
			0.5	0.328 ± 0.023	0.266 ± 0.031
Bark flour II	10		0.3	0.226 ± 0.011	0.245 ± 0.069
			0.5	0.296 ± 0.024	0.250 ± 0.092
	20		0.3	0.222 ± 0.020	0.192 ± 0.015
			0.5	0.317 ± 0.018	0.285 ± 0.016
	30		0.3	0.241 ± 0.021	0.227 ± 0.020
			0.5	0.319 ± 0.036	0.288 ± 0.023
Wheat flour	10		0.3	0.209 ± 0.044	0.209 ± 0.047
			0.5	0.305 ± 0.018	0.333 ± 0.029
	20		0.3	0.177 ± 0.014	0.178 ± 0.022
			0.5	0.286 ± 0.022	0.304 ± 0.059
	30		0.3	0.236 ± 0.026	0.218 ± 0.033
			0.5	0.298 ± 0.035	0.265 ± 0.033

15. のように、充填剤の種類や配合量が変わっても、常態および耐久せん断接着力ともほとんど影響を受けていない。また耐久試験の木破率についても樹皮粉と小麦粉の違い、配合量による違いが認められない。

これに対し、接着層の厚さを変化させた場合、充填剤の配合によって明らかに接着耐久性が向上し、ことに樹皮粉の場合に顕著である。すなわち、充填剤を配合しない接着剤では接着層が厚くなるにつれて接着強度の保持率が極度に低下するが、充填剤の配合率が高くなるにつれて回復し、樹皮充填剤を30%配合すると保持率の低下はいちじるしく改善される。樹



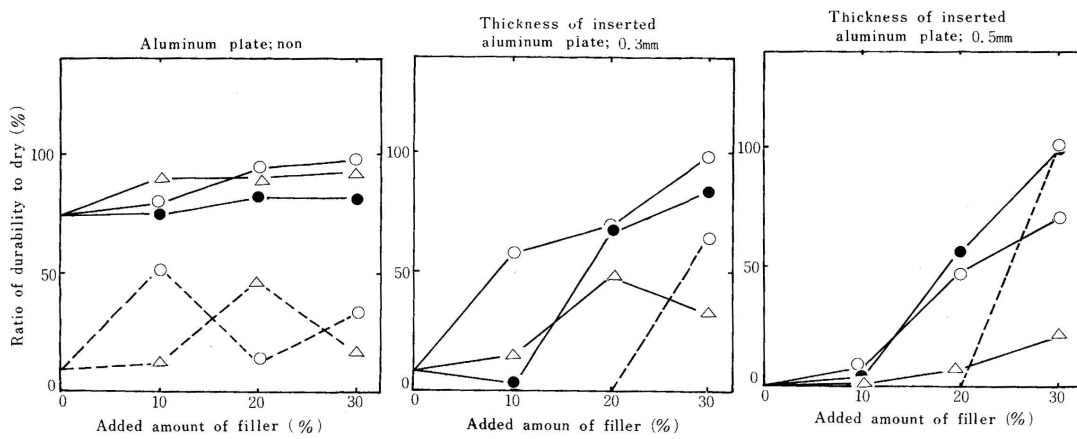
接着層厚み別充填剤配合率と常態および耐久圧縮せん断接着力および木部破断率との関係
 Fig. 6 - 14. Relation between shear strength (dry and durability bond strength) and wood failure and added amount of bark flours in various thickness of glue line
 ; Bark flour ; Wheat flour — dry test
 ; Bark flour ; — durability test

皮充填剤と小麦粉を比べると明らかに前者がすぐれている。

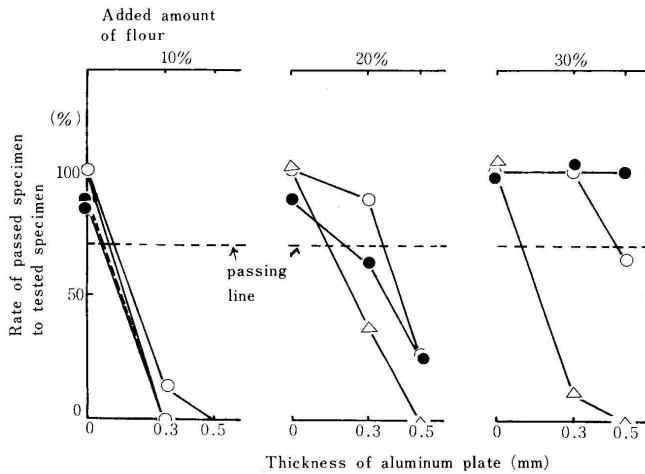
さて、JAS（集成材の日本農林規格）のブロックせん断試験では、樹種カバ材の場合、せん断強さ (kg/cm²) ; 常態 60, 煮沸繰返し 40, 木部破断率 (%) ; 常態 40, 煮沸繰返し 50 という基準数値が設定されている。本試験の耐久試験の結果を、仮りに JAS 煮沸繰返しの基準数値によって判定すると Fig. 6 - 16. のように、アルミニウム板を挿入しない場合は充填剤の配合量 10, 20, 30% と増加しても熱処理樹皮粉, 小麦粉ともに合格圏内に入っている。アルミニウム板を挿入した場合, 合格圏内に入っているものは, 配合率 20, 30% の熱処理樹皮粉のみである。

ゲル化時間を測定した結果を Table 6 - 10. に示すが, 小麦粉よりも熱処理樹皮粉がやや早い。

工場にて塗布作業をする場合, 配合後の糊液の可使時間とともに粘度の急上昇, あるい



接着層厚み別充填剤の配合率と圧縮せん断接着力および木部破断率の保持率とその関係
 Fig. 6-15. Relation between shear strength (dry and durability bond strength) and added amount of bark flours in various glue thickness
 ○ Bark flour I — Shear strength
 ● Bark flour II --- Wood failure
 △ Wheat flour



耐久試験の基準値適合率とアルミニウム板の厚さの関係
 Fig. 6-16. Relation between passed rate in durability test and thickness of aluminum plate

は充填剤の沈降が生じることは好ましくない。Table 6-7. の糊液に近いところの粘度上昇曲線を Fig.6-13. より取り出して見ると、例えば充填剤配合量 20%のものは、Table 6-11. の通りになり、熱処理樹皮粉の粘度上昇は小麦粉にくらべて速い。また、熱処理樹皮粉は配合時に飛散しやすく注意を要するが、配合後放置中に分離することはみられなかった。

以上の結果、NH₄Cl 添加の熱処理樹皮はユリア樹脂接着剤用充填剤として、十分実用に供し得ることを確認した。

樹皮粉および小麦粉を配合したユリア樹脂のゲル化時間
Table 6-10. Gelation time of urea resin mixed
with bark flours and wheat flour
at 110 (sec.)

Add. amount (%)	10	20	30
Filler			
Bark flour I	69	69	75
Bark flour II	67	73	79
Wheat flour	84	97	109

- 1) The used urea resin was room temperature curing type.
- 2) Other preparation condition is described on table 6-9.

7. 小型スプレッターによる塗布性と接着力

接着剤を多量に使用する合板工場、家具工場などでは、接着剤に充填剤、硬化剤を配合しさらに水を添加して適度の粘度をもった糊液に調製する、いわゆる製糊作業を通常グルーミキサーによって行い、また塗布作業はグレースプレッターを用いている。

この試験は、熱処理樹皮粉を接着剤の充填剤として実際の工場で使用する場合に必要な資料を得かつ問題点の有無を確認する

糊液の精度変化
Table 6-11. Variation of progressing viscosity of glue

Item	Filler	Bark flour I (NH ₄ Cl 5%, 175°C -30min.)			Bark flour II (NH ₄ Cl 5%, 200°C -30min.)			Wheat flour		
		10	30	60	10	30	60	10	30	60
Progressing time (min.)										
Viscosity (at 25°C, poise)		25	56	>100	22	38	>100	22	29	50

Note: Initial viscosity was 20 poise.

ため、試験用小型グルーミキサーによる製糊、ついでグレースプレッターを用いての中芯単板の塗布作業を経て合板とする一連の操作試験をおこない、製糊の難易性、経時的粘度と塗布量の変化、さらに堆積時間と接着力との関係などを検討したものである。

7.1 試験方法

7.1.1 供試接着剤および充填剤

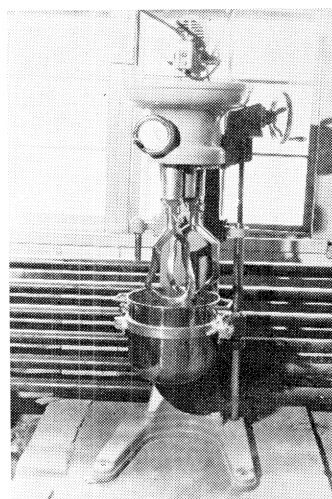
供試接着剤はユリア樹脂接着剤（大日本インキK.K.，プライアミン HD 1002，不揮発分58%）とフェノール樹脂接着剤（大日本インキK.K.，プライオーヘン TD 683，不揮発分51%）を用いた。

充填剤としては、回分式流動層熱処理装置（Fig. 2 - 2. 参照）を湧いて熱処理した樹皮粉（カラマツ，NH₄Cl 5%，175 - 30分，残存 Cl，2.05%）と樹皮粉（カラマツ，NH₄Cl 5%，200 - 30分）の2種類および小麦粉（中央製粉K.K.，ホタル印），クルミ殻粉（大日本インキK.K.，p-増量材）を用いた。なお樹皮粉は熱処理後，ボールミルで16時間粉碎（150 mesh all pass）して用いた。

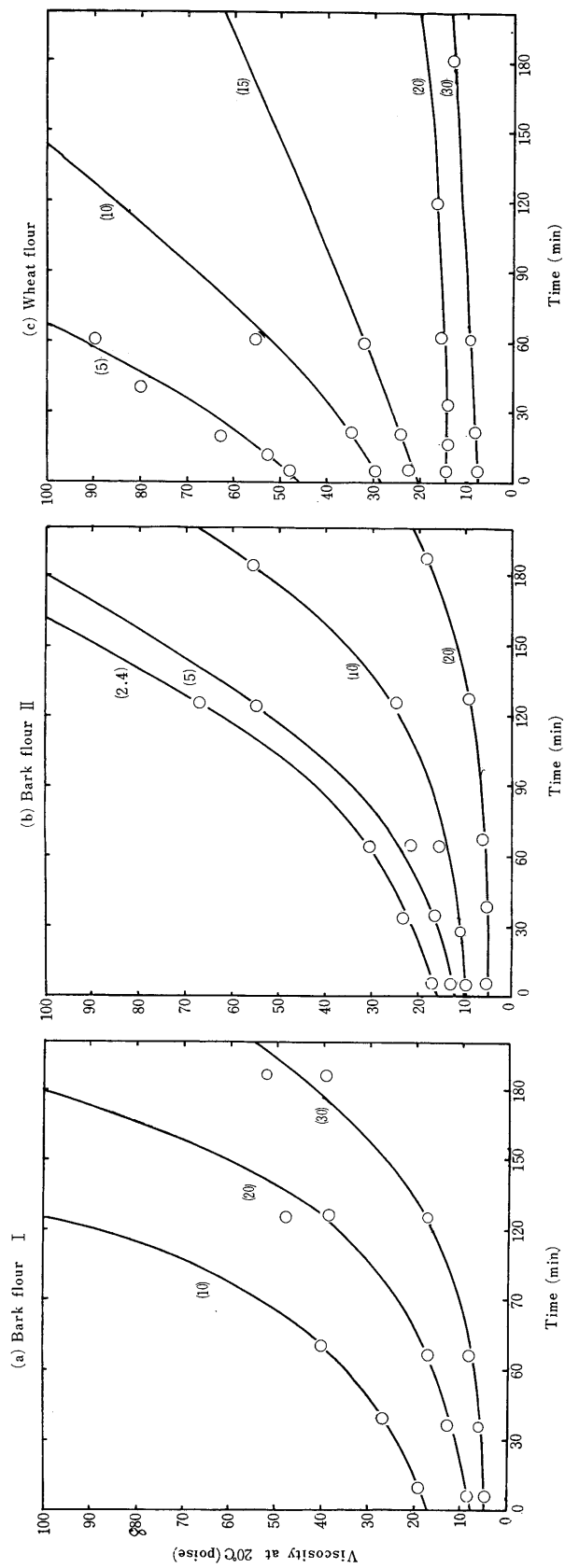
7.1.2 糊液の調製

樹脂と充填剤との混合は，Photo 5 に示す試験用グルーミキサー（品川万能混合攪拌機，25 AM-Qr型を用いておこなった。

充填剤の配合割合は，フェノール樹脂接着剤の場合には，樹皮粉およびクルミ殻粉を10%とし，ユリア樹脂接



試験用グルーミキサー
Photo 5. Glue mixer



各種糊液の経時粘度変化と添加水量の関係 (コリア樹脂接着剤)
 Fig. 7 - 1 . Relation between passing viscosity of glue and added amount of water (urea resin) (The number in parentheses show gram of added water per 100 g of glue)

着剤の場合には、樹皮粉と小麦粉を20%とした。

なお、ユリア樹脂接着剤の場合は、グルースプレッターでの塗布作業を考慮して、粘度が15 poise (at 25)になるよう各充填剤について適量の水を添加した。Fig.7-1. は、適正水添加量を求めるため、実験的に水添加量と糊液の粘度との関係性を求めた結果である。これより接着剤 100g あたりの水添加量は、樹皮粉 を充填剤とする場合 12g、同様に樹皮粉 の場合 7g、小麦粉の場合 20g とした。



グルースプレッター
Photo 6 Glue spreader

仕 様	
電 動 機	4 P × 1.5 KW 1台
無 段 変 速 機	LB-W-180 (ハギノ式) 1台
減 速 機	SKMS-70# × 1/40 1台
送 り 速 度	12.5~50 m/min.
塗 布 ロール(上)	250 mm × 550 mm ニトリルゴム 硬度 35°
塗 布 ロール(下)	250 mm × 500 mm ニトリルゴム 硬度 35°
ドクターロール(上)	138 mm × 550 mm ハードクロムメッキ
ドクターロール(下)	138 mm × 500 mm ハードクロムメッキ
塗 布 有 効 板 巾	450 mm
塗 布 有 効 板 厚	30 mm
塗布ロール(上)(下)共	ゴム面溝切(右) 24山/in, 深さ 0.25 mm

7.1.3 塗布

塗布量が30g/(300 mm)²になるよう調整した試験用グルースプレッター (Photo 6) により、中芯単板 (ラワン 450 mm × 450 mm × 2.4 mm, 含水率 4 %) を一条件当り 100 枚塗布し、20 枚ごとに塗布量とグルースプレッター内の糊液粘度を測定した。

7.1.4 接着

塗布試験をおこなった中芯単板と450 mm × 450 mm × 1.0 mm のマカンバ単板を用い、Table 7-1. の圧縮条件で3プライ合板を製造し、JAS 普通合板規格に準じて接着力を測定した。

7.2 試験結果および考察

7.2.1 配合

製糊作業はまず接着剤の 1/4 をPhoto 5の下部に付属せる容器に入れ低速回転 (公転 38 r.p.m., 自転 r45 r.p.m., Q

105 r.p.m.) にて攪拌しながらそれぞれの充填剤を全部添加後 (紛3分), 残りの接着剤を添加して 3 ~ 4 分間高速回転 (公転 62 r.p.m., 自転 r70 r.p.m., Q 160 r.p.m.) で攪拌, 3 分間攪拌をおこなって製糊を終る。

製糊作業において充填剤を添加する際、小麦粉ではいわゆる「ままこ」を生じ易いが、樹

圧 縮 条 件
Table 7-1. Pressing conditions

Item	Adhesives	
	Urea resin	Phenol resin
Cold press		
pressure kg/cm ²	12	12
Time min.	60	120
Hot press		
pressure kg/cm ²	8	8
Time min.	3	3 ³ / ₄
Temp. °C	105	135

皮粉の場合この傾向は少ない。しかし使用した樹皮粉は含水率が低い(約3%以下)ために、混合攪拌のとき飛散し易い欠点があり、実用化にあたっては製品の調湿(含水率7~10%程度)を配慮することが望ましい。

7.2.2 塗布性

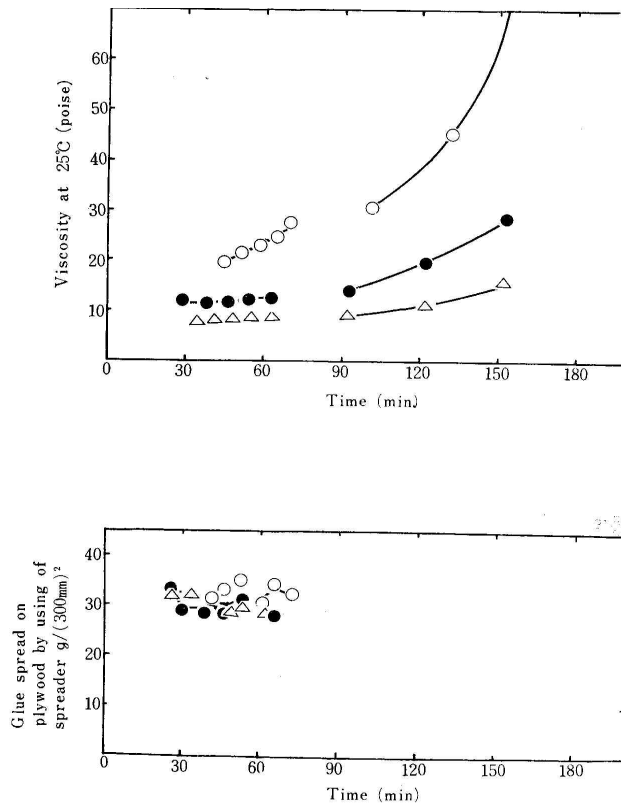
塗布作業中におけるユリア樹脂接着剤の糊液粘度および塗布量の経時変化を Fig. 7-2 に示す。

図中、経過時間0分は製材作業完了時を示す。また60分までは中芯単板を通しながら、60分以降は中芯単板を通さずに、グルースプレッダーを連続運転させた状態で測定したものである。またグルースプレッダーは接着剤が循環する型ではなく、バッチ式のため中芯単板20枚塗布毎に粘度を測定後、糊液を追加する方法でおこなった。したがって60分以降は追加していない。

ユリア樹脂接着剤の場合、経過時間60分までの粘度は、供試樹皮粉(塩安5%, 200-30分)と小麦粉とはほとんど変化を示さないが、塩安5%, 175-30分の供試樹皮粉では上昇を示した。

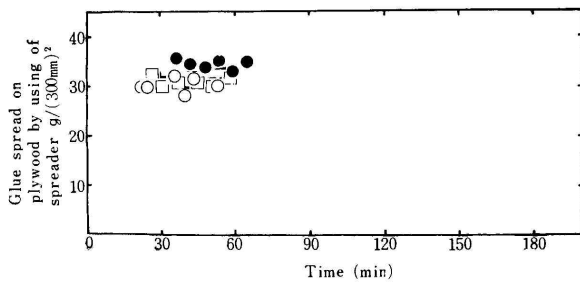
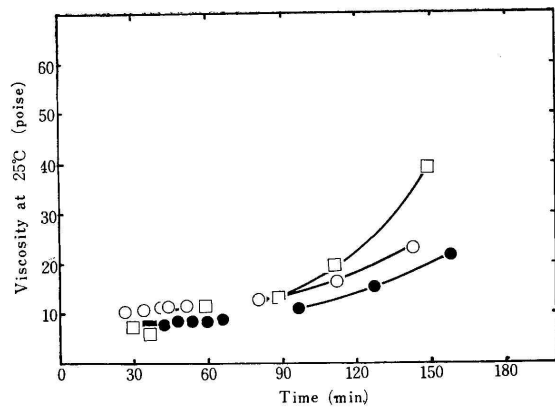
しかし実際の塗布量の面では、ほとんどその影響が認められなかった。また60分以降、三者とも次第に粘度が上昇するが、この傾向は小麦粉が最も小さく、次いで樹皮粉、同の順に大きくなった。ことに樹皮粉の変化は急速である。これらの原因は樹皮粉の場合、小麦粉と異なり両性電解質の蛋白質が無いため、硬化剤たる塩安の硬化促進に対する緩衝作用がほとんどないためと考えられる。また、樹皮粉中のClはすでにのべたように、潜在性硬化剤として働く NH_4Cl のみならず、その分解によって生成したHClの形で存在する。したがって、樹皮粉中の硬化剤成分の働きは、同一Cl量に相当する NH_4Cl よりも、より直接的である。こうした特性があいまって残存Cl量の多い樹皮ほど糊液粘度におよぼす影響が大きくなったと思われる。

一方、フェノール樹脂接着剤の場合、Fig. 7-3 に示すように、60分以内では小麦粉、樹皮粉、のいずれもほとんど粘度変化、塗布量の変化は見られない。60分以降になると、ユリア樹脂接着剤の場合と同様に次第に上昇するが比較的緩慢であり、樹皮粉よりも市



経過時間と塗布量および粘度との関係
(ユリア樹脂接着剤)
Fig. 7-2 Variation of viscosity and glue spread
with progressing time (Urea resin)

○Bark flour I, ●Bark flour II, △Wheat flour



経過時間と塗布量および粘度との関係
(フェノール樹脂接着剤)

Fig. 7-3. Variation of viscosity and glue spread with progressing time (Phenol resin)

○Bark flour I, ●Bark flour II,
□Walnut shell flour

おける堆積時間は約12~20分程度であって、この点からも樹皮粉のこうした性質は実用上の障害とならない。

一方、フェノール樹脂接着剤ではユリア樹脂接着剤と異なり、接着力に対する閉鎖堆積時間の影響はみられない。また、市販充填剤であるクルミ殻粉よりも樹皮粉の方がすぐれた接着力を示している。

以上、小型試験用グルーミキサーおよびグレースプレッダーを用いて製糊、塗布、接着など一連の合板製造試験を行なった結果、熱処理樹皮粉がユリアおよびフェノール樹脂接着剤用充填剤として、市販充填剤と同等もしくはそれ以上の性能を持つことが確認された。

8. 総括

樹皮を脱水触媒の存在下で加熱処理することによって、樹皮の親水性およびホルムアルデヒドとの反応性を抑制し、ホルムアルデヒド系木材接着剤用充填剤として利用する方法について検討した。すなわち、針葉樹 5種 (ニホンカラマツ, 北洋カラマツ, エゾマツ, トドマツ, シトカスプルス), 広葉樹 3種 (ミズナラ, シナノキ, カバ) の樹皮を 60mesh 以下に調製し、熱風乾燥機または回分式流動層反応装置を用いて種々の条件下で加熱処理をおこ

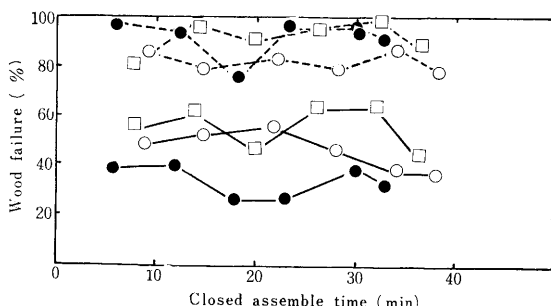
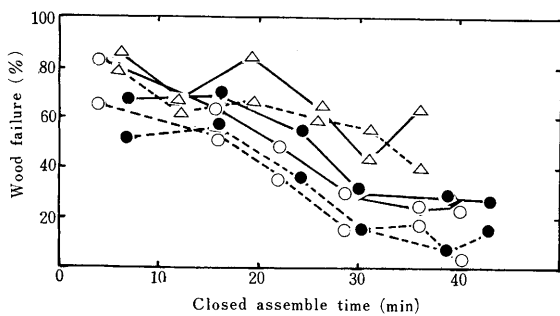
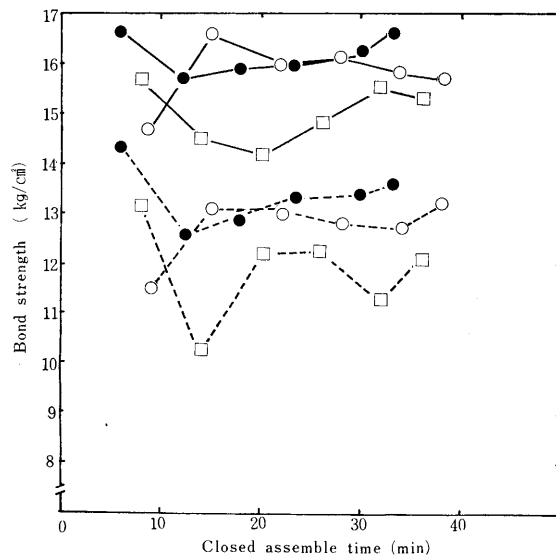
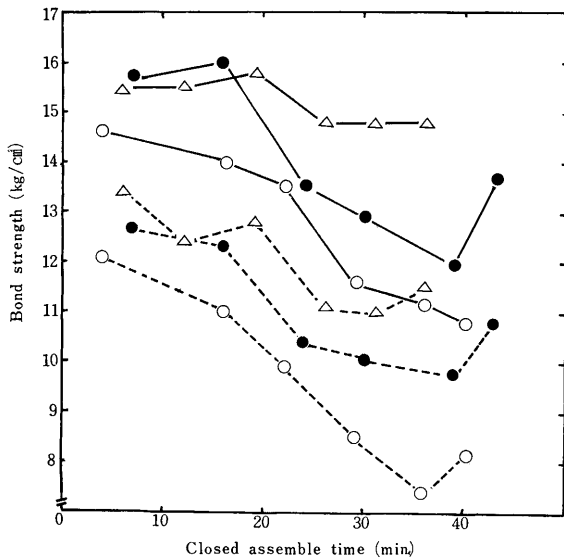
販充填剤 (クルミ殻粉) の方が変化が大きい点でユリア樹脂接着剤の場合と異なる。

以上の結果、熱処理樹皮粉が、塗布作業の面からも市販充填剤とくらべて損色のない充填剤であることを確認した。

7.2.3 接着力

閉鎖堆積時間を変えて合板を作成し、常態および耐水接着力を測定した。結果をFig. 7-4., Fig. 7-5. に示す。

ユリア樹脂接着剤の場合いづれの充填剤も、閉鎖堆積時間が20分を越えると接着力の低下が認められ、その程度は小麦粉より樹皮粉の方が大きい。しかし、閉鎖堆積時間が40分であってもJAS類の規格を下廻ることはなかった。樹皮粉を用いた場合の接着力の低下は前記の粘度変化とよく対応しており、硬化促進効果の高いことが原因と考えられる。一般に合板工場に



閉鎖時間と接着力との関係 (ウリア樹脂接着剤)
Fig. 7-4. Relation between closed assemble time and bond strength (Urea resin)

○Bark flour I, ●Bark flour II,
△Wheat flour
— dry bond strength,
- - - hot and cold soaking bond strength

閉鎖時間と接着力との関係 (フェノール樹脂接着剤)
Fig. 7-5. Relation between closed assemble time and bond strength (Phenol resin)

○Bark flour I, ●Bark flour II,
□Walnut shell flour
— dry bond strength,
- - - cyclic boil bond strength

ない、反応物の収率、化学的性質、物理的性質の変化および反応物の配合が糊液の性質や接着性能におよぼす影響などを測定した。結果の概要は次のとおりである。

1) 新鮮な樹皮粉末を接着剤に配合すると、通常の充填剤を配合した場合にくらべて糊液粘度の上昇が大きく、さらにその後の経時変化も激しいので、接着剤の塗布作業性がいちじるしくこなわれ、充填剤として実用に供し難い。樹皮のこのような性質は樹種によって異なり、供試樹皮の中では一般にカラマツなどの針葉樹にこの傾向が顕著であって、ミズナラなど広葉樹の増粘作用は比較のおだやかであった。

2) 樹皮粉末を配合した場合の糊液粘度上昇は、新鮮樹皮中の熱水可溶成分、ことにタンニンなど熱水可溶フェノール成分と接着剤中のホルムアルデヒドの反応、および樹皮組織の吸水膨潤に基因すると考えられる。ウリア樹脂接着剤の場合、糊液粘度と樹皮の熱水抽出率との間に直線相関があり、抽出率が高いほど糊液粘度が高いこと、熱水抽出残渣を配合した場合の粘性変化が小さいこと、熱水抽出物を添加すると糊液粘度が顕著に上昇するこ

と、などから熱水抽出物が粘度上昇の主要因であると推定され、一方フェノール樹脂接着剤の場合、このような傾向が顕著でないことから、アルカリ条件化における樹皮組織の吸水膨潤が主要因であると推定される。

3) 樹皮粉の増粘作用は、樹皮を適当な条件で加熱処理 - 軽微な熱分解 - することによって軽減することができる。樹皮はこの処理によって親水性 OH の一部を失って吸水膨潤性が抑制されるとともに、熱水可溶成分が減少してホルムアルデヒドとの反応性が低下する。この効果は熱処理温度が高いほど、処理時間が長いほど大きく、 NH_4Cl 、 H_3PO_4 などの脱水触媒の添加によってさらに促進される。樹皮の増粘作用を抑制するのに必要な熱処理条件は、 NH_4Cl を触媒とする場合 175℃、30 分、その他の触媒 - H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - の場合 200℃、30 分であった。この条件下での反応物の収率は 90 % 前後、熱水抽出率は樹種のいかにかわらずほぼ 10 % 程度である。

4) 樹皮に添加した触媒は熱処理によってその一部または大部分が分解し、分解物の一部は揮散する。たとえば、 NH_4Cl 添加、200℃、30 分 処理した反応物中には NH_4Cl は検出されないが、添加 Cl の約 30% が HCl の形で、添加 N の 70% が熱水不溶となって反応物中に残存している。同じく 175℃、30 分 処理した反応物中には添加した NH_4Cl の 25% がそのままの形で残存する。また H_3PO_4 の場合、熱処理しても全 P_2O_5 量は変化しないが、明らかに形態変化が認められた。こうして反応物中に塩または酸として残存する触媒は、接着剤に配合した場合硬化剤として働く。

また樹皮に添加した触媒の熱分解は、触媒が単独で加熱される場合よりかなり低い温度で起っていることが認められた。

5) 樹皮は熱処理によっていちじるしく脆弱になり、微粉碎が容易になる。この効果は熱処理条件が厳しいほど大きい。樹皮を充填剤として用いる場合、できるだけ微粉碎する必要がある、この点でも熱処理は効果的な手法である。

6) 熱処理によって樹皮の色調もかなり変化する。三属性についていえば、色相が無処理の暗黄赤色から、熱処理が進むにつれて暗黒色になるとともに、明度、彩度も低下した。また、無処理樹皮を基準とする色差の変化は、反応物の収率変化や熱水抽出率の変化とよく対応しており、両者の間には直線回帰が認められた。

7) 熱処理樹皮粉 (NH_4Cl 5 % 添加、175℃、30 分) を充填剤として配合したユリア樹脂接着剤およびフェノール樹脂接着剤を用いて合板を作成し、常態および耐水接着力を測定した結果、原料樹皮の樹種によって多少の違いはあるが、いずれもほぼ市販充填剤 (ユリア樹脂 - 小麦粉、フェノール樹脂 - クルミ殻粉) に匹敵する接着性能を示した。また樹皮粉の配合によって、ユリア樹脂接着剤ではやや耐水性が向上する傾向が、フェノール樹脂接着剤では硬化が促進される傾向がうかがわれた。

8) 熱処理カラマツ樹皮粉を常温硬化型ユリア樹脂接着剤に配合して挽板接着をおこない、その乾湿くり返し後の耐久圧縮せん断強度を測定した結果は、樹皮粉の方が小麦粉にくらべて空隙充填効果が高く、接着耐久性に秀れていることを示している。

9) 試験用小型グルーミキサーおよび小型グルースプレッダーを用いて製糊、塗布、接着など一連の合板製造作業を行なった結果、樹皮粉が軽質で製糊時に飛散しやすいこと、糊液が褐色に着色すること、糊液の粘度変化がやや大きいこと (ユリア樹脂)、閉鎖堆積が長引いた場合の接着力の低下がやや大きいことなど、市販充填剤にくらべて劣る点があったが、いずれも実用性をそこなうほど大きいものではなく、総合的に見て市販充填剤と同等の性能をもつことを確認できた。

文 献

- 1) 中小企業庁，北海道立林産試験場；昭和45年度技術開発研究費補助事業成果普及講習会テキスト
- 2) 落合英二，津田恭介，阪本秀策；有機定量分析法，微量篇，南山堂，P.134（1956）
- 3) 岡村 浩；日林誌，Vol.43，P.34（1961）
- 4) 十河村男；香川大学農学部紀要，25号（1971）
- 5) 岸本 潤；日林誌，Vol.43，P.212（1961）
- 6) 阿部 勲，窪田 実；林産試研報，50号（1967）
- 7) 北原覚一；木材物理，実用木材加工全書（別書）森北出版，P.163（1966）