# 針葉樹樹皮フェノール性抽出物を利用した常温硬化型接着剤の製造

高野了一*

# Production of Cold-Setting Adhesives Utilizing Phenolic Extracts from Coniferous Barks.

TAKANO, Ryoichi*

Methanol extracts and the ethanol-soluble fraction of the methanol extract were prepared from the whole bark of karamatsu (siberian larch, *Larix* sp.) and the inner bark of sugi (*Cryptomeria japonica* D.Don). And then the production methods of cold-setting adhesives based on these phenolic extracts was examined. Furthermore, effects of molecular weight of flavanols as the main phenolic on properties of adehesives were investigated. The results were summarized as follows:

1) The best production methods for extract-based cold-setting adhesive was obtained by simple mixture of extract and resorcinol resin, without any prereaction.

2) The adhesive consisting of 50 parts of methanol extract from karamatsu or ethanol soluble from sugi, 50 parts of resorcinol resin, 15 parts of paraformaldehyde at pH 9 had higher bonding ability than that of a commercial PRF adhesive.

3) The main phenolic of extract was flavanol. The ethanol soluble fractions of karamatsu and sugi were fractionated by Sephadex LH-20 column chromatography, and monomeric, dimeric and polymeric flavanols were obtained. It was found that the dimeric flavanol had better bonding strength and lower viscosity than the polymeric flavanol. These result indicated that the reduction of high molecular weight polyphenols was useful in the production of cold-setting adhesive.

北洋産カラマツ樹皮のメタノール抽出物，県産スギのメタノール抽出物中のエタノール可溶部を原料に用い，常温硬化型接着剤の製造法を検討した。また，樹皮フェノール性抽出物の主要構成成分であるフラバノール類の分子量が接着剤の性質に与える影響を検討した。その結果を要約すれば以下のとおりである。

1) 常温硬化型接着剤の調製法は，抽出物を予め樹脂化するよりも，レゾルシノール樹脂と単に混合する簡易な方法が最も良かった。

2) 抽出物，レゾルシノール樹脂，パラホルムアルデヒドを重量部で50：50：15部の割合で混

---

1992年6月25日受理
本報告の一部は農水省バイオマス変換計画の成果報告会（1991，2，筑波）において発表した。
＊木材試験場

合し，pH 9に調製した接着剤は，市販のフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤と同等以上の接着力を示した。
3) Sephadex LH-20のカラムクロマトグラフィーで分子量分画したフラバノール類の粘度および接着力を測定した結果，二量体分画部分は多量体分画部分に比べて低粘度で接着力が高かった。したがって，常温硬化性に優れた接着剤を得るためには，高分子量の抽出物を低分子化する方法が有効と考えられた。

## 1．はじめに

一般に，カラマツ，スギ等の針葉樹樹皮中のフェノール成分はA環にフロログルシン型の置換基を有しており[1]，その構造的特性を活かした方向としてレゾルシノール系樹脂接着剤が有望と考えられる。レゾルシノール系樹脂接着剤は，耐水性，耐久性に優れた常温硬化型接着剤として集成材工業等で採用されているが，非常に高価であることが難点である。南アフリカ等では，レゾルシノールの一部をワットルタンニンで代替した接着剤が実用化されており[2]，その多くが廃棄処分されている針葉樹樹皮のフェノール性抽出物が同様に利用できれば，本接着剤はコスト的にも安価になることが予想され[3]，実用化の可能性も高まるものと考えられる。

そこで本研究では，前報[4]で接着剤原料として有望と認められたカラマツ樹皮のメタノール抽出物およびスギ樹皮のメタノール抽出物中のエタノール可溶部を用いて，常温硬化型レゾルシノール系樹脂接着剤の適正な樹脂調製法，調製条件について検討した。また，より常温硬化型に優れた抽出物を得ることを目的に，樹皮フェノール性抽出物の主要構成成分であるフラバノール類の分子量と接着性の関係についても引き続き検討した。

## 2．実験方法

### 2.1 供試樹皮

北洋産カラマツおよび県産ボカスギ。いずれも陸上貯木中の原木から採取し，約10日間暗所で風乾してからウィレーミルで2㎜以下に粉砕して試料とした。なお，カラマツは全樹皮，スギは内樹皮を供試した。

### 2.2 フェノール性抽出物の調製および精製

フェノール性抽出物の調製は，前報[4]と同様に行い，カラマツからメタノール抽出物，スギからメタノール抽出物中のエタノール可溶部を得た。また，Sephadex LH-20のカラムクロマトグラフを用いる方法[5]によって，スギ樹皮からフラバノール単量体，二量体および三量体以上の多量体分画部分（I）を，同様の方法でカラマツ樹皮から多量体分画部分（II）をそれぞれ分別した。試料はすべて凍結乾燥して実験に供した。

### 2.3 フェノール性抽出物の性状分析

全フェノール量はFolin-Denis法[6]，HCHO-HCl法による沈澱物生成量は矢崎ら[7]の方法に従い定量した。分子量分布は，鮫島ら[1]の方法に従って，メチル化した抽出物をGPCによって測定した。

### 2.4 粘度およびゲル化時間の測定

粘度はE型回転粘度計（東京計器KK）を用い，25℃で測定した。また，ゲル化時間は2㎖の試験管に接着剤を1㎖入れ，25℃の恒温槽中で接着剤がゲル化して，中に入れたガラス棒が抜けなくなるまでの時間とした。

### 2.5 樹脂および接着剤の調製

Pizzi[8]らの方法を参考に，次の4種の方法で樹脂を調製した。なお，50％濃度抽出物は30％メタノール水溶液に抽出物粉末を溶解して調製した。

(1) 50％濃度の抽出物200部に，37％ホルマリン3部を混合し，76℃で2時間加熱した後，レゾルシノール50部，NaOH 1部を加え，同温度でさらに1時間加熱し，樹脂Ⅰとした。

(2) 50％濃度の抽出物200部に，レゾルシノール50部，37％ホルマリン3部，NaOH 4部を混合し，

70℃で1時間加熱し，樹脂IIとした。

(3) レゾルシノール50部，37%ホルマリン12部，NaOH 3部を混合し，93℃で1時間加熱して調製したレゾルシノール樹脂を50%濃度の抽出物200部に混合し，樹脂IIIとした。

(4) 50%濃度の抽出物200部にレゾルシノール50部，NaOH 4部を混合し，樹脂IVとした。

これらの樹脂から次の方法によって接着剤を調製した。各樹脂液（固形分として）100部に95%パラホルムアルデヒド16部，やし殻粉10部を加え，40% NaOH水溶液でpH 8に，粘度は水を加えて約2000cpになるように調製した。

分子量分画した試料については(2)，(3)と同様の方法で樹脂化し，接着剤とした。ただし，(2)の場合のホルマリン添加量はフラバノール単量体および二量体分画部分の場合は16部，多量体分画部分については3部（これを越えると反応中にゲル化）とした。

### 2.6 接着力試験

カバの柾目板（5×25×65mm）を用いて繊維方向が平行な二枚合わせの試験片を作製し，引張りせん断接着力を測定した。接着条件は圧締温度25℃，圧締時間20時間，圧締圧15kgf/cm²とし，25℃，65%R.H.の恒温室で28日間養生後，常態，煮沸繰返し試験に供した。測定値は試験片8個の平均値で示した。なお，圧締温度100℃，圧締時間3時間，圧締圧15kgf/cm²で加熱接着した接着力との比較も行った。

## 3．結果と考察

### 3.1 樹皮フェノール性抽出物の収率と性状

各抽出物の樹皮絶乾重量当りの収率と性状を表一1に示す。表より，カラマツ樹皮のメタノール抽出物の収率は16.2%であり，抽出物中の全フェノール量は62.0%，HCHO-HCl沈澱量は89.5%を示した。一方，スギ樹皮の場合は，メタノール抽出物中のエタノール可溶部の収率は16.5%であり，可溶部中の全フェノール量は67.6%，HCHO-HCl沈澱量は86.3%であった。なお，カラマツのメタノール抽出物中には，エタノールに不溶な成分は殆どなく，スギには約9%存在した。

また，重量および数平均分子量はスギよりもカラマツの方が大きく，分子量分布の幅も大きい。

### 3.2 常温硬化型接着剤の製造

#### 3.2.1 樹脂調製法の検討

2.5に示した4種の方法で得た樹脂から接着剤を調

表一1　フェノール性抽出物の収率と性状

Yields and properties of phenolic extracts from the whole bark of karamatsu and the inner bark of sugi.

| 抽出物 Extracts | 収率[a] Yield (%) | 全フェノール量[b] Phenolics (%) | HCHO-HCl沈澱物[b] HCHO-HCl ppt. (%) | Mw[c] | Mn[d] | Mw/Mn |
|---|---|---|---|---|---|---|
| カラマツ メタノール抽出物 Karamatsu MeOH extracts | 16.2 | 62.0 | 89.5 | 1750 | 870 | 2.01 |
| スギ エタノール可溶部 Sugi EtOH solubles | 16.5 | 67.6 | 86.3 | 1270 | 850 | 1.49 |

a) カラマツ全樹皮，スギ内樹皮の絶乾重量当りパーセント
Percentage by weight of oven-dried whole bark of karamatsu and inner bark of sugi.

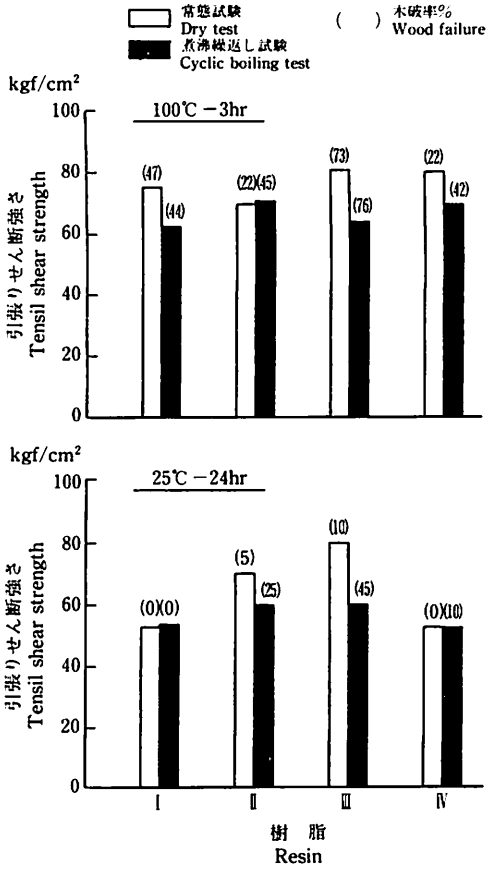
b) 各抽出物の絶乾重量当りパーセント
Percentage by weight of oven-dried extract.

c) 重量平均分子量
Weight-average molecular weight.

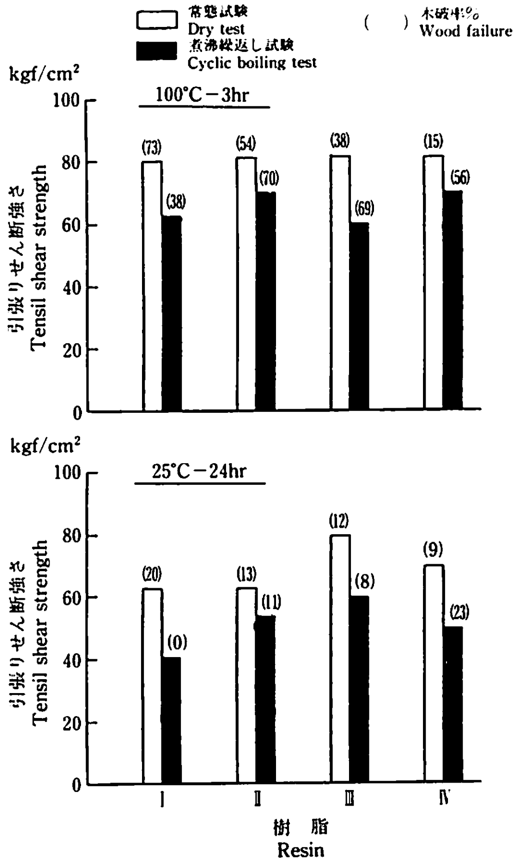
d) 数平均分子量
Number-average molecular weight.

製し，常態および煮沸繰返し後の接着力を比較した。その結果を図ー1，2に示す。まず，100℃－3時間の熱圧条件で接着した場合，カラマツ，スギとも常態接着力70～80kgf／cm²，煮沸繰返し接着力60～70kgf／cm²を示し，樹脂調製法の違いによる接着力の差異は見られなかった。しかし，常温で接着した場合，調製法によって接着力は明らかに異なり，その影響は大きい。即ち，カラマツ，スギとも4種の方法の中では，樹脂IIIが最も接着力が高く，100℃で熱圧接着した場合と同等の常態および煮沸繰返し接着力を示した。その他の接着剤は，いずれも熱圧接着した時の値に達せず，常温硬化性に劣った。この樹脂IIIは，樹脂IとIIのように抽出物を反応器でメチロール化したり，レゾルシノール類と共縮合化する必要はなく，予め調製したレゾルシノール樹脂と混合するだけでよく，操作が簡単であり，現場でも容易に実施できる接着剤調製法と言える。

なお，Pizziら[8]はワットルタンニンを用いて樹脂I，II，IIIを調製した結果，いずれも満足のゆく常温硬化型接着剤になり得たと報告しているが，本実験では樹脂I，IIの常温硬化性は低かった。その原因の一つとして，カラマツやスギ等の針葉樹樹皮のフェ




図ー1　樹脂調製法と接着力の関係（カラマツ）
Relation between bonding strength and resin preparation method (Karamatsu).

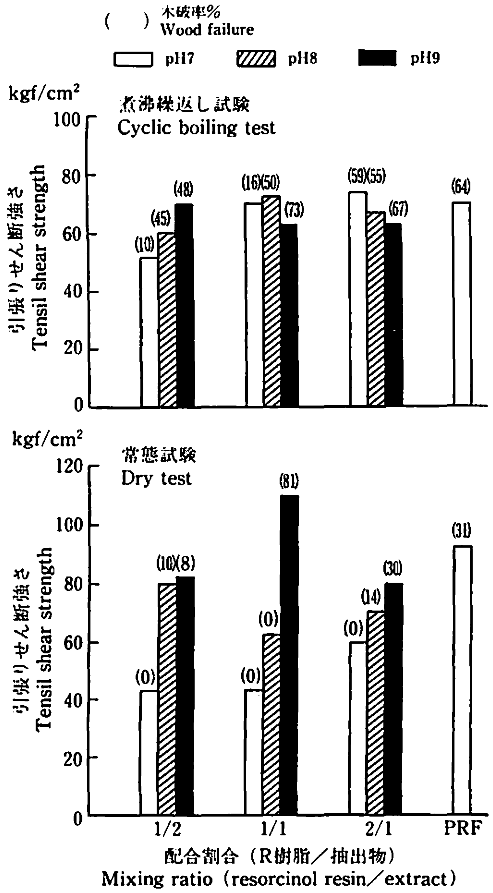



図ー2　樹脂調製法と接着力の関係（スギ）
Relation between bonding strength and resin preparation method (Sugi).

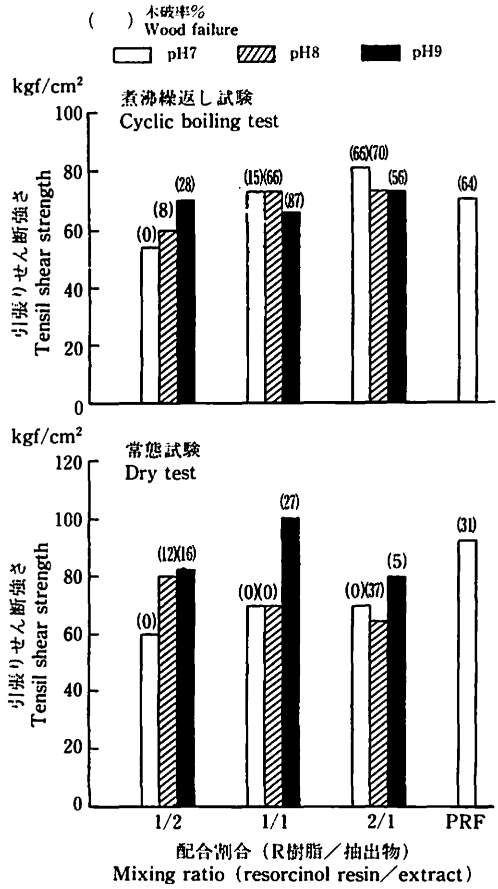
ノール性抽出物はA環にフロログルシン型の置換基を有し分子量も大きいため，ワットルに比べて非常に反応性が高く，樹脂合成の際，少量のホルマリンを添加しただけで容易に高分子化し，A環さらにはB環上の反応位置が多数未反応状態で残っていても，常温ではその硬化が進まず，十分な接着力が得られなかったものと考えられる。この傾向は，スギよりも分子量が大きいカラマツにより顕著であった。

### 3.2.2 接着剤調製条件の検討

前述のように，2.5で示した樹脂調製法では，樹脂IIIが良好であったので，ここではこの方法により，さらに抽出物配合割合，pHおよびパラホルムアルデヒド添加量の影響を調べ，適正な調製条件を求めた。まず抽出物とレゾルシノール樹脂の配合割合については，1/2，1/1，2/1とし，pHについては，各混合物について40%NaOH水溶液を用いて7，8，9の条件を設定し，それぞれの接着力を比較した。なお，比較のために市販のフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂(大日本インキ化学工業KK製，プライオーフェン MD3003，以下PRFと略)接着剤についても同様に試験した。その結果を図－3，4に示す。これより明らかなように，カラマツ，スギとも接着剤調製に当ってはpHの影響が非常に大きいことが分かる。pHが低いとレゾルシノール樹脂の配合割合を増



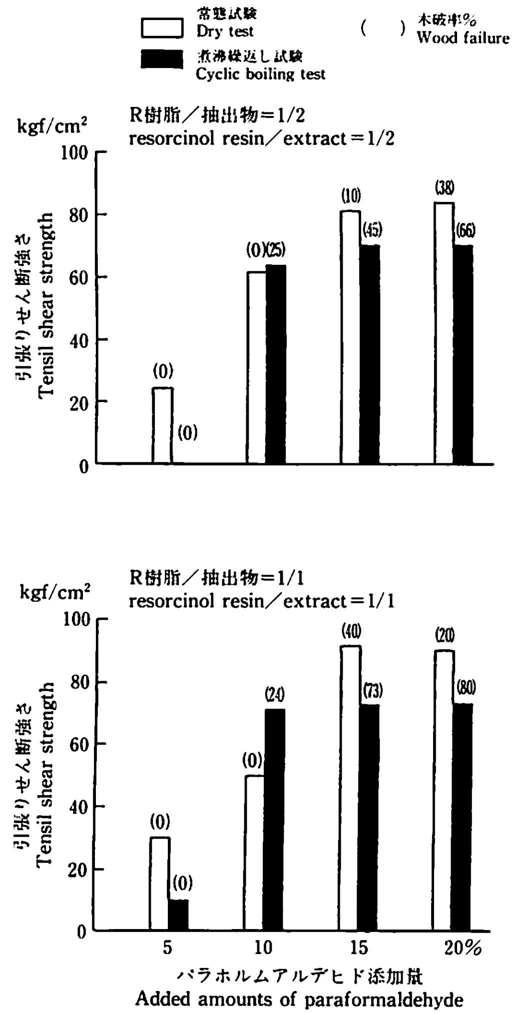

図－3　配合割合と接着力の関係（カラマツ）
Relation between bonding strength and mixing ratio (Karamatsu).




図－4　配合割合と接着力の関係（スギ）
Relation between bonding strength and mixing ratio (Sugi).

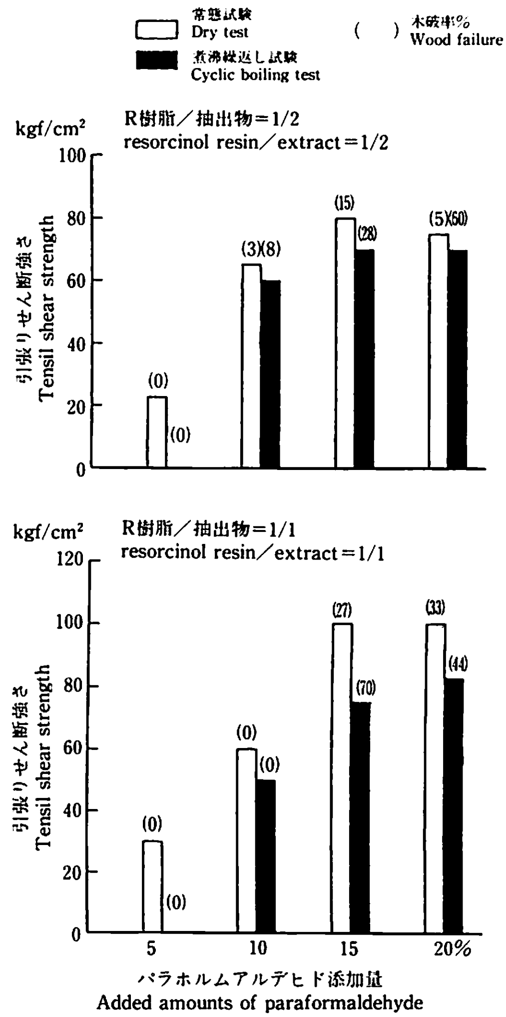
加しても硬化が進まず，いずれの配合割合においても，常態ではpHが高いほど接着力は大きい。なかでも，配合割合を1/1とし，pH 9に調製した接着剤は，常態接着力がカラマツで約110kgf／cm²(木破率81%)，スギで約100kgf／cm²（木破率27%）を示し，市販のPRF接着剤の値を上回った。また，煮沸繰返し後の接着力もPRF接着剤に比べて遜色はなく，耐水性にも優れ，十分実用に供し得ることが示唆された。

次に，抽出物配合割合と硬化剤添加量の影響を検討した。抽出物／レゾルシノール樹脂は1/2，1/1とし，パラホルムアルデヒド添加量は樹脂固形分当り5，10，15，20%とし，それぞれの接着力を比較した結果を図－5，6に示す。これより，カラマツ，スギともパラホルムアルデヒド添加量が増加するに従って接着力は増加し，配合割合が1/2，1/1のいずれの場合も15%で最大を示し，これ以上添加量を増




図－5　パラホルムアルデヒド添加量と接着力の関係（カラマツ）

Relation between bonding strength and added amounts of paraformaldehyde (Karamatsu).




図－6　パラホルムアルデヒド添加量と接着力の関係（スギ）

Relation between bonding strength and added amounts of paraformaldehyde (Sugi).

表－2　フェノール性抽出物接着剤の粘度とゲル化時間
Viscosity and gelation time of phenol extracts adhesive.

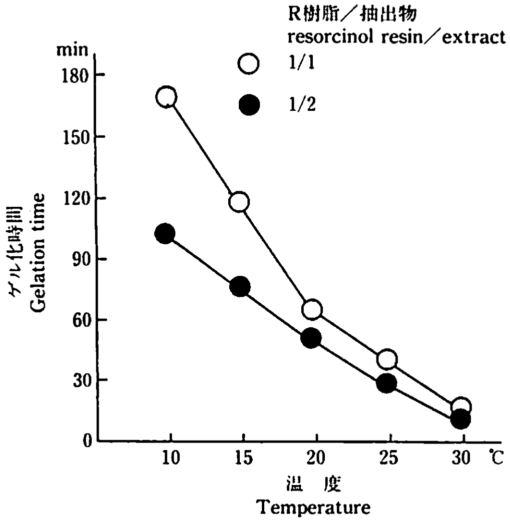
| 接着剤 Adhesive | 配合割合 (R樹脂／抽出物) Mixing ratio (resorcinol resin／extract) | 固形分濃度 Solid concentration (%) | pH | 粘度 (cP) Viscosity at 25℃ 調製後 Initial | 7カ月 7months | ゲル化時間[a] Gelation time at 25℃ (min) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 抽出物接着剤 Extracts adhesives | | | | | | |
| カラマツ[b] Karamatsu | 1／2 | 55 | 9.0 | 475 | 1840 | 30 |
| | 1／1 | 〃 | 〃 | 230 | 670 | 40 |
| ス　ギ[c] Sugi | 1／2 | 55 | 9.0 | 155 | 360 | 30 |
| | 1／1 | 〃 | 〃 | 100 | 240 | 40 |
| PRF接着剤 PRF adhesive | － | 52 | 7.5 | 175 | 245 | 180 |

a)　抽出物絶乾重量当りパラホルムアルデヒド15%添加
Added 15% paraformaldehyde based on oven dry weight of extracts.
b)　メタノール抽出物
MeOH extracts
c)　エタノール抽出物
EtOH solubles

加しても接着力は向上しなかった。なお，本接着剤の硬化剤使用量はPRF接着剤のそれ（樹脂固形分当り15～20%）とほぼ同程度であるが，樹脂合成の際に使用するパラホルムアルデヒド量は，樹脂固形分当りに換算すると，配合割合1/2で約3%，1/1で約4.5%となりPRF接着剤の30～50%[9]に比べて非常に少ない。ホルムアルデヒドの使用は，衛生・環境の保全およびコスト面からも節減が望まれており，少量のホルムアルデヒドで樹脂を合成し得ることは樹皮フェノール性抽出物接着剤の有利な一面と言える。

### 3.2.3　粘度とゲル化時間

抽出物とレジルシノール樹脂の混合液（樹脂III）の粘度とゲル化時間を表－2に示す。まず最初に，調製直後の混合液の粘度は，スギよりもカラマツの方が，また抽出物の配合割合の多い方が高いが，いずれもPRF接着剤に比べて大きな違いは見られなかった。また，混合液を25℃の恒温室内に7カ月放置した場合，粘度はカラマツで約3～4倍，スギで約




図－7　温度とゲル化時間の関係
Relation between gelation time and temperature.

表－3 フラバノール類の収率と性状
Yields and properties of flavanols by gelfiltration.

| 分画部分 Main component | 収率[a] Yield (%) | 全フェノール量[b] Phenolics(%) | Mw | Mn | Mw/Mn | 粘度 Viscosity at 25℃ (cP) | ゲル化時間[c] Gelation time at 70℃ (min) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 単量体[d] Monomeric flavanol | 1.0 | 93.4 | 430 | 390 | 1.1 | － | 240 |
| 二量体[d] Dimeric flavanol | 1.7 | 93.5 | 570 | 530 | 1.1 | 60 | 120 |
| 多量体（Ⅰ）[d] Polymeric flavanol(Ⅰ) | 7.8 | 95.0 | 1560 | 1190 | 1.3 | 650 | 45 |
| 多量体（Ⅱ）[e] Polymeric flavanol(Ⅱ) | 7.0 | 78.1 | 1970 | 1300 | 1.5 | 3900 | 40 |

a) 樹皮絶乾重量当りパーセント
Percentage by weight of oven-dried whole bark of karamatsu and inner bark of sugi.
b) 抽出物絶乾重量当りパーセント
Percentage by weight of each oven-dried fraction
c) 抽出物絶乾重量当りパラホルムアルデヒドを10%添加，抽出液濃度は40%
Added 10% paraformaldehyde based on oven dry weight of extracts.
Solid concentration of extracts solution is 40%.
d) スギ樹皮より調製
From sugi.
e) カラマツ樹皮より調製
From karamatsu.

表－4 スギ樹皮フラバノール類の分子量と接着力の関係
Relation between bonding strength and molecular weight of flavanols.

| 樹脂 Resin | 分画部分 Main component | 引張りせん断強さ(kgf／cm²)と木破率(%) Shear strength(kgf／cm²)and Wood failure(%) 常態 Dry test | 煮沸繰返し Cyclic boiling test |
|---|---|---|---|
| Ⅱ | 単量体 Monomeric flavanol | 57.7 (0) | 85.0 (15) |
| | 二量体 Dimeric flavanol | 86.5 (85) | 70.0 (60) |
| | 多量体（Ⅰ） Polymeric flavanol（Ⅰ） | 75.3 (25) | 62.1 (5) |
| Ⅲ | 単量体 Monomeric flavanol | 36.7 (0) | 26.0 (0) |
| | 二量体 Dimeric flavanol | 87.0 (55) | 69.0 (60) |
| | 多量体（Ⅰ） Polymeric flavanol（Ⅰ） | 76.5 (30) | 63.0 (15) |

2～3倍上昇し，PRF接着剤の約1.4倍の上昇に比べてその変化は若干大きかったが，樹脂の分離や凝固等も観察されず，液状で保存しても実用上十分な貯蔵安定性を有しているものと思われる。

次に，この混合液にパラホルムアルデヒドを樹脂固形分当り15%添加した場合のゲル化時間について見ると，最も高い接着力を示したpH 9近辺でのゲル化時間は，PRF接着剤の1/4～1/6であり，かなり短かった。特に，本接着剤は図－7に示すように温度依存性が大きく，例えば，カラマツの場合，配合比1/1のゲル化時間は10℃で約180分，25℃で約40分を示し，温度が高いほどゲル化が促進されるので，実際の塗布作業では接着剤を保冷するなどの工夫も必要と考えられた。

### 3.3 接着剤の性質に及ぼすフラバノール分子量の影響

一般に針葉樹樹皮のフェノール性抽出物の主成分であるフラバノール類は，通常単量体から分子量数千の多量体まで各種重合体の混合物として存在しており，分子量が接着剤の性質に与える影響は大きい[4]。ここでは，最初に抽出物からフラバノール単量体，二量体および多量体分画部分を分別し，それらの収率および性状を測定した。その結果を表－3に示す。次に，スギ樹皮抽出物の各分画部分を用いて2.5(2),(3)の方法に準じて接着剤を調製し，それぞれの常温における接着力を比較した。その結果，表－4に明らかなように，いずれの調製法でも二量体分画部分が最も高い接着力を示し，その接着力はPRF接着剤に匹敵した。したがって，常温硬化性に優れた接着剤原料を調製するには高分子量のフラバノール類を低分子化し，分子量分布の幅を小さくすることが一つの有効な方法と考えられる。ただし，単量体分画部分は水に難溶であり，レゾルシノール類と混合しても良好な樹脂液にならず，接着性は劣った。

なお，前報[4]では高分子量分画部分ほど接着力の高いことを報告したが，これは本実験の結果と矛盾する。この主な原因として，前報では樹脂調製の際のホルマリン添加量が3部と少なかったため，低分子量分画部分は樹脂化が進まず接着力が低下したものと推測される。フラバノール類が樹脂化するに十分なホルムアルデヒド量を添加すれば，本実験結果のように低分子量分画部分の方が高分子量分画部分より高い接着力を示すものと思われる。

フラバノール類の粘度，ゲル化時間については，表－4に示すように，分子量が小さい分画部分ほど粘度は低く，ゲル化時間は長い。一般に，樹皮フェノール性抽出物接着剤は粘度が高く，可使時間が短い欠点を有しているが[2]，フラバノール類の低分子化は，抽出物接着剤の塗布性の改善や可使時間の延長等にも効果的と言える。

## 4．まとめ

北洋産カラマツ樹皮のメタノール抽出物，県産スギのメタノール抽出物中のエタノール可溶部を原料に用いた常温硬化型接着剤の製造法を検討した。その結果，抽出物を予め樹脂化するより，レゾルシノール樹脂と単に混合する簡易な調製法が最も良く，両者を等量配合した接着剤は，市販のフェノール・レゾルシノール共縮合樹脂接着剤の接着力を上回った。本接着剤は貯蔵安定性も実用的に支障はなく，廃棄樹皮から原料抽出物を安価に得ることができれば，高価なレゾルシノール系樹脂接着剤の代替として実用化の可能性も高いと思われる。

また，フェノール性抽出物の主要構成成分であるフラバノール類の分子量と接着性の関係を検討した結果，二量体分画部分の接着力が最も高く，フェノール性抽出物を低分子化できれば，より高性能な常温硬化型接着剤の製造が可能なことが示唆された。

## 文献


1） 鮫島正浩，善本知孝：木材学会誌，27,491-497（1981）
2） Pizzi,A.: Condensed Tannin for Adhesives, Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.,21,359-369
3） 高野了一：樹皮抽出物接着剤の製造コスト調査，富山県林業技術センター資料（1990）
4） Takano,R.: Samejima,M. *et al* : Mokuzai Gakkaishi,35,168-172（1989）
5） Samejima,M.: Yoshimoto,T.: Mokuzai Gakkaishi,25,671-677（1979）
6） Swain,T.: Hillis,W.E.: J.Sci.Fd.Agric.,10,63-68（1959）
7） Yazaki,Y.: Hillis,W.E.: Holzforshung,34,125-130（1980）
8） Pizzi,A.: Roux,D.G.: J.Appl.Polymer Sci., 22,1945-1954（1978）
9） 半井勇三：木材の接着と接着剤，森北出版，63-66（1968）