

スギ間伐材へのレゾール型フェノール樹脂 初期縮合物の吸着性と吸着処理の材質に及ぼす効果^{*1}

石丸 優・生宗理佳子・中戸 莞二^{*2}・佐道 健

The Adsorptivity of Resols onto Thinned Wood of Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) and the Effect of the Adsorption Treatment on Some Properties of the Wood^{*1}

Yutaka ISHIMARA, Rikako IKIMUNE, Kanji NAKATO^{*2}
and Takeshi SADOH

要 旨

レゾール型フェノール樹脂の比較的希薄な水溶液からの吸着処理によるスギ間伐材の材質改良の可能性を探ることを目的として、市販レゾール型フェノール樹脂 (PH) 及びレゾールの最も初期の生成物の1つであるサリゲニン (SA) の木材への吸着性と、吸着処理の寸法安定性及び機械的性質に及ぼす効果を検討した。吸着性の検討には主に 40~80 mesh の木粉を、寸法安定性及び木口面硬さの検討には木口試験片 (40 mm×20 mm×4 mm: R×T×L) を、静的曲げ試験により得られる機械的性質の検討にはまさ目試験片 (60 mm×10 mm×2 mm: L×R×T) を用いた。

得られた主な知見は、

- (1) SA の吸着速度はまさ目試験片では木粉及び木口試験片に比して遅いが、平衡吸着量には木材の形状による差は認められない。
- (2) SA は心・辺材の別、成熟度の違いによってその吸着性にほとんど差を示さない。また、それらの吸着等温線は低濃度域での立ち上りが鈍く、高濃度域まで濃度とともに吸着量が増加する。一方、PH の吸着量は低濃度域では SA よりも鋭い立ち上りを示すが、高濃度域では SA よりもはるかに低い。
- (3) 処理により得られたバルキング効果を SA 処理と PH 処理で比較すると、SA 処理の方がはるかに高い。両吸着質の吸着量の差を反映しているものと考えられる。
- (4) SA 処理は35~40%の膨潤抑制効果を与える。しかし PH の場合、処理により吸湿性が高くなり、負の効果を示す。
- (5) SA 処理により、木口面硬さ、曲げヤング係数及び曲げ破壊係数のいずれも、PH 処理以上に向上する。しかし、曲げ破壊仕事量は処理により低下する。ただし、その低下量は SA 処理による方が小さい。

^{*1} 本研究の1部は昭和59年度科学研究費補助金(特定研究)、課題番号 59127037 によって行なわれた。

^{*2} 京都大学名誉教授

1. 緒 言

現在、針葉樹間伐材の有効利用は、我国林業にとって重要な要求となっている。この要求に答えることは林産学にとっても重要な課題と考えるべきであろう。

間伐材は主伐材に比して節や未成熟材部を多く含んでいる。針葉樹未成熟材は成熟材に比べて仮道管長が短いこと、二次壁中層 (S_2 層) のマイクロフィブリル傾角が大きいことなどに起因して、樹軸方向の強度が劣ることが知られている¹⁾。また、 S_2 層の大きなマイクロフィブリル傾角は樹軸方向の膨潤・収縮率を高める原因ともなっている。このように材質的に劣る間伐材を有効利用するための方法としてなんらかの方法による改質処理が考えられる。このための方法、とくに寸法安定化のための方法としては、ポリエチレングリコール処理やアセチル化処理、樹脂処理による WPC 化などが考えられる。なかでもフェノール樹脂処理による WPC 化は、高い寸法安定性ばかりではなく、各種の機械的性質の向上をもたらすことがよく知られており²⁾、すでに各種の市販製品も産み出されている。しかし、この方法は比較的濃厚な溶液による処理であるため、細胞内こうなどに多くの樹脂分を残し、木材の素材としての風合を損ねるなどの問題がある。そこで本研究では、フェノール樹脂の比較的希薄な溶液による材質改良の可能性を探ることを目的として、レゾール型フェノール樹脂初期縮合物のスギ間伐材への吸着性と、その吸着処理による改質効果の検討を行なった。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1. 木材試料

28年生京都周山産スギ造林木から、以下に示すように、吸着性の検討のための木粉、寸法安定性及び木口面硬さに及ぼす吸着処理の効果の検討のための木口試験片、静的曲げ試験で得られる機械的性質への処理効果検討のためのまさ目試験片を作製した。

(a) 木粉：供試木の地ぎわより 1 m 長の丸太の心材部最外層 2 年輪分(髓から 13, 14 年輪目)、同丸太の髓から 4 年輪、同丸太の辺材外周部、及び髓が心材化していない部位の髓を含む 3 年輪のところから 40~80 mesh の木粉を作り、それぞれ、心材成熟部、心材未成熟部、辺材成熟部及び辺材未成熟部木粉とした。これらの木粉は、吸着実験時の濃度測定を妨げる抽出成分を除くため、熱水及びエタノール抽出を施したのち、1 週間以上真空乾燥し、乾燥状態で吸着実験に供した。

(b) 木口試験片：供試木の地ぎわより 1 m 長の丸太の心材部外周の同一年輪帯から、40 mm × 20 mm × 4 mm (T × R × L) の木口試験片を作製した。ついで水抽出成分を除くため、熱水抽出の処理を行なって飽水状態とし、寸法測定のものち数日風乾し、異常収縮を避けるため、相対湿度 98% (98%RH) のデシケータ (硫酸カリウム飽和水溶液) 中³⁾に 1 週間放置した。さらにこれらを恒量まで乾燥して全乾状態とし、寸法・重量を測定した。吸着処理にはこれらを再度膨潤状態にして供した。

(c) まさ目試験片：木口試験片の場合と同様に、心材外周部の同一年輪帯から、60 mm × 10 mm × 2 mm (L × R × T) のまさ目試験片を作り、熱水抽出のものち 105°C で 3 日乾燥して全乾状態とし、重量を測定した。この場合も、吸着処理には再度膨潤状態として用いた。

2.1.2. 吸 着 質

(a) レゾール型フェノール樹脂 (PH)：大鹿振興製、大鹿レジン D-19

(b) サリゲニン (SA)：東京化成製の試薬一級を用いた。サリゲニンは 0-メチルフェノール

の一般名で、レゾールの最も初期の生成物の1つであり、100°C 以上に加熱することにより淡黄色に樹脂化する。

2.1.3. 溶 媒

吸着時の溶媒としてはイオン交換樹脂層を通した脱イオン水を用いた。

2.2. 実験方法

2.2.1. 吸着実験

100 ml 容のガラス製試料びんに、木粉については乾燥状態で約 2 g を、木口あるいはまさ目試験片については飽水状態でそれぞれ 2 あるいは 5 試験片を入れ、これに水及び所定濃度に調製した SA あるいは PH 水溶液を全液量が約 50 ml になるように加え、その各段階で秤量を行なった。これを 30±1°C の振とう器つき恒温器内に入れ、所定時間振とう下で吸着させた。吸着後上澄液の一部をガラスフィルターを通して採取し、濃度測定に供した。吸着量は吸着前後の上澄液の濃度差より求め、濃度測定は SA については示差屈折により、PH については樹脂分の乾固重量より求める重量法によった。

2.2.2. 吸着処理と樹脂の硬化

飽水状態の木口あるいはまさ目試験片を、それぞれ 5 あるいは 10 試験片づつ試料びんに入れ、これに 2.5% あるいは 5% の SA あるいは PH 水溶液を加え、木口試験片については 4 日、まさ目試験片の場合は 8 日、吸着実験の場合と同様の条件で吸着処理した。吸着量の決定法も吸着実験の場合と同様である。

吸着処理を終えた試験片の大部分は、直ちに加熱することなく、一週間の風乾を経たのち、内部の樹脂の硬化と乾燥を目的として 110°C で 2 日間加熱した。吸着処理後直ちに加熱することにより異常収縮が起ることを恐れたためであり、また、風乾過程で永久空隙中の溶液に残されている吸着質が細胞壁中に拡散、移動することを期待したためでもある。たただし、一部の木口試験片については、上記のような風乾の効果を調べるため、風乾処理を経ずに直ちに加熱した。また PH 処理した木口試験片については、硬化温度による影響を知るため、異なる加熱温度についても検討した。

2.2.3. 寸法安定性と吸湿性の検討

加熱処理後、まさ目試験片については重量を、木口試験片については寸法・重量を測定し、重量測定値からは樹脂保持量を、寸法測定値からは以下に示すようにしてバルキング効果を求めた。ついで木口試験片は、20°C の恒温室内で 20%RH (酢酸カリウム飽和水溶液³⁾), 75%RH (食塩飽和水溶液³⁾), 98%RH (硫酸カリウム飽和水溶液³⁾) のデンケータ中に順次一週間づつ放置し、その各段階で寸法、重量を測定した。これら寸法測定値から木口面での面積膨潤率を求め、以下のようにして膨潤抑制効果を算出し、重量測定値からは吸着処理前の全乾重量をベースとして吸湿量を求めた。

(a) バルキング効果(B): B は次式により算出した。

$$B = \frac{\alpha_{T0}}{\alpha_w} \times 100 \quad (1)$$

ここに、 α_{T0} : 処理後全乾時の木口面膨潤率

α_w : 処理前飽水時の木口面膨潤率

したがって、 B は処理後の全乾試験片が、飽水時の膨潤量に対して、どれだけの膨潤量を残しているかを意味する。

(b) 膨潤抑制効果 (SE): SE は検討した各相対湿度間について次式により算出した。

$$SE = \left[1 - \frac{(\gamma_H - \gamma_L)/(1 + \alpha_{TO})}{\gamma_{HN} - \gamma_{LN}} \right] \times 100 \quad (2)$$

ここに、 γ_H : 処理試験片の高相対湿度側での木口面膨潤率

γ_L : 処理試験片の低相対湿度側での木口面膨潤率

添字 N は無処理試験片を意味する。

2.2.4. 機械的性質

(a) 硬さ試験: 吸湿試験を終えた木口試験片を、20°C、50%RH の恒温恒湿室内で1週間調湿したのち、JIS.Z-2117 に基づいて木口面のマルテンス・ハイン硬さ (H_M) を測定した。1 処理条件あたり 5 試験片を用い、両面で10点の測定を行なったので、試験数は50である。

(b) 静的曲げ試験: 加熱処理を終えたまさ目試験片を、20°C、50%RH の恒温恒湿室内で10日以上調湿し、水分平衡に達していることを確かめたのち静的曲げ試験に供した。試験は島津製作所製オートグラフ (DCS-R-500 型) を用い、中央集中荷重でスパン 5 cm、たわみ速度 2 mm/min の条件で行なった。得られた荷重-たわみ線図から、曲げヤング係数 (MOE)、曲げ破壊係数 (MOR)、曲げ破壊仕事量 (W) を求めた。 W は荷重-たわみ線図下の面積を支点間の体積で除した値で表示した。試験体数は1 処理条件あたり50とした。

なお、膨潤抑制効果、吸湿性及び機械的性質の検討に用いたコントロールとしての無処理試験片は、処理試験片と同様の加熱処理を経たものである。

3. 結果と考察

3.1. 吸着性

3.1.1. 吸着速度

吸着性の検討や吸着処理を行なうためには、どの程度の時間で吸着が平衡に達するかについて情報を得る必要がある。そこでまず、吸着媒の形状による吸着速度の差を SA について検討した。その結果を Fig. 1 に示す。

木粉の系では、吸着初期の変動が大きいがこれは、木粉を全乾状態で実験に供したため、ぬれと浸透の速度が吸着速度に関与するためと考えられる。これに対して、木口及びまさ目試験片は飽水状態で供試したため、吸着質の拡散が吸着の律速因子と考えられ、吸着量は時間の経過ととも

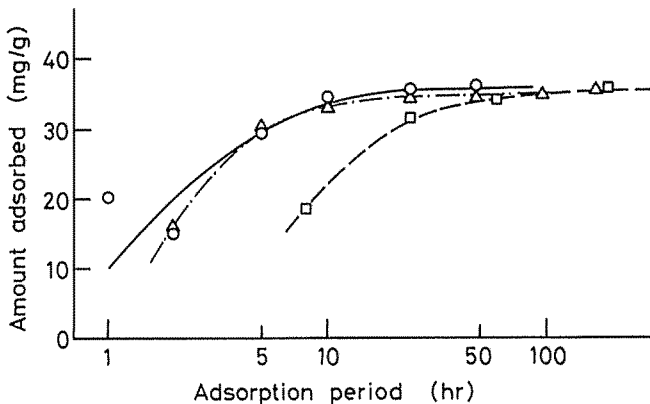


Fig. 1 Adsorption rate curves of saligenin on 40-60 mesh wood meal (O), cross section with 4mm thickness (Δ) and radial section with 2mm thickness (\square) of Sugi at 30°C. Initial concentration: ca. 2%.

に滑かに増加する。木粉と木口試験片の系では、吸着速度に大差はなく、20~30時間後には吸着平衡に達しているとみなすことができる。一方、まさ目試験片の系では試験片が繊維方向に長いので、吸着質の拡散は困難で、木粉及び木口試験片の系に比して吸着に長時間を要するが、100時間後には木粉及び木口試験片への吸着量とほぼ等しくなり、ほぼ平衡に達しているとみなしうる。

以上の結果と、PH が2核体

のメチロールフェノール類など SA よりもいくぶん高分子量物質を含んでいることを考慮して、以後の吸着時間を実験方法のところで記した時間に統一した。

なお、Fig. 1 からは、少なくとも実験を行なった濃度 2% 付近では、SA の平衡吸着量は吸着媒（木材）の形状にかかわらずほぼ等しいといえる。

3.1.2. 吸着等温線

フェノール類は木材の主要構成成分のうちリグニンと強い親和性を示すことが知られている⁴⁾。したがって、心・辺材の別や成熟度の違いによってその吸着性に差が出る可能性がある。そこで SA について、心・辺材、成熟・未成熟材部木粉への吸着性の差を検討し、その結果を Fig. 2 に示した。図から明らかかなように、それらによる差はほとんど認められず、いずれもほぼ同一の吸着等温線に従うことがわかる。

なお、図に示した等温線の立ち上りは非常に鈍く、濃度 5% においても飽和吸着量に達せず、なおおらかな増加を示している。このような SA のほぼ直線的な吸着等温線は大黒⁵⁾によっても認められている。このことは、SA 水溶液による吸着処理はあまり低濃度では有効ではなく、高濃度ほど効果が高くなることを示唆している。ただし、平衡濃度 5% では 90 mg/g 程度の吸着量が得られることから、この程度の濃度の溶液による処理でもかなりの効果が期待できる。

Fig. 3 は辺材成熟部木粉への PH の吸着等温線を示したもので、SA の場合に比べて低濃度域での立ち上りは鋭いが、高濃度域での吸着量ははるかに低い。供試 PH の組成が不明のため確かなことはいえないが、比較的高縮合物が多く含まれていたためかもしれない。

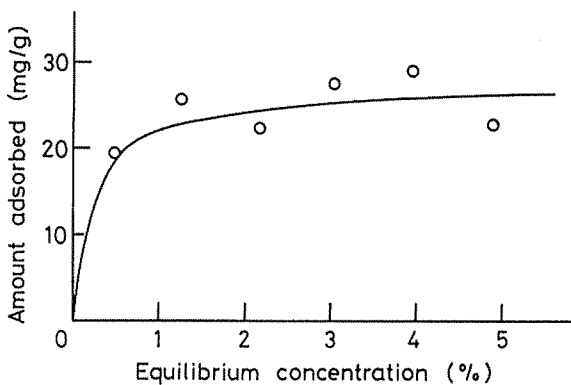


Fig. 3 Adsorption isotherms of resol type phenol-formaldehyde resin in the wood meal from mature sap wood at 30°C.

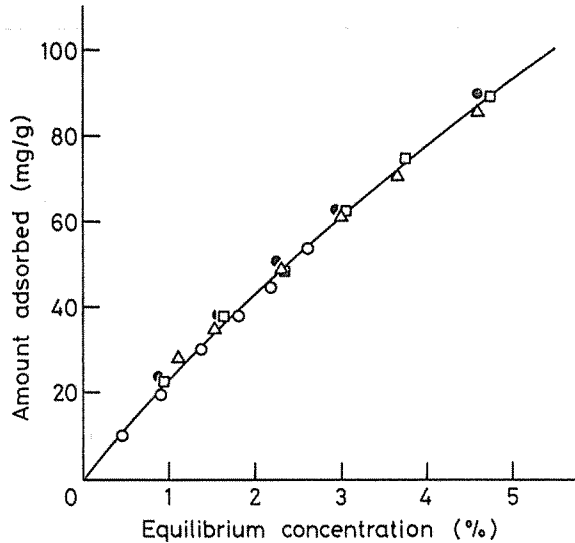


Fig. 2 Adsorption isotherms of saligenin on the wood meal from mature sap (O), immature sap (Δ), mature heart (□) and immature heart (●) wood at 30°C.

3.2. 寸法安定性と吸湿性

3.2.1. バルキング効果と樹脂保持量

Table 1 は、SA 吸着試験片の SA 保持量とバルキング効果を示したものである。実測の SA 保持量はいずれの場合も吸着量より多くなっているが、これは細胞内こうなどの永久空隙に吸着後も含まれる平衡濃度の溶液中の SA が乾燥後も試験片中に残ることによる。ただし、このことを考慮して試験片の空隙率と平衡濃度から計算した保持量より実測の保持量は少なく、樹旭の硬化、乾燥過程で SA の揮散があ

Table 1 SA*¹ content and bulking effect (*B*) in the wood treated with SA.

Drying condition	Conc* ² (%)	<i>A</i> * ³ (mg/g)	SA content (mg/g)		<i>B</i> * ⁵ (%)
			calculated* ⁴	measured* ⁵	
SA-D* ⁶	1.9	31	70.8	53.1±3.5	22.0±6.4
	4.2	51	135.4	99.0±3.4	39.5±6.3
SA-A* ⁷	1.9	31	69.3	47.9±2.6	14.5±4.5
	4.2	51	135.2	90.3±3.2	37.4±3.4

*¹ SA: Saligenin.

*² Conc: Initial concentration of the treating solution.

*³ *A*: Amount adsorbed.

*⁴ calculated: Calculated from the void volume of the specimens and equilibrium concentration with an assumption of nonvolatilization of SA.

*⁵ Listed data were represented as the average ± standard deviation for 5 specimens.

*⁶ SA-D: The specimens were oven-dried at 110°C immediately after adsorption treatment.

*⁷ SA-A: The specimens were oven-dried at 110°C *via* 1 week air-drying after adsorption treatment.

ることがわかる。また、そうした揮散量は風乾を経たものの方が多いいえる。

バルキング効果は、吸着等温線からも予想されたように、吸着量の多い高濃度溶液による処理の方が高く、40%近い値を示している。バルキング効果に及ぼす風乾の影響について見ると、実験方法のところでも述べたような、風乾過程に永久空隙内に含まれる吸着質の一部が細胞壁中に拡散・移動し、バルキング効果を高めることはほとんど期待できないといえる。

Table 2 は、PH 吸着処理試験片について、樹脂保持量及びバルキング効果に及ぼす硬化温度の影響を検討したものである。樹脂保持量について見ると、120°C 及び 130°C の高温加熱は樹脂分の揮散量を多くする傾向にある。ただしバルキング効果については、120°C までの加熱温度では大差はなく、130°C では負のバルキング効果を示している。

バルキング効果を SA 処理と PH 処理と比較すると、PH 処理の効果はそのいくぶん高い樹脂保持量にもかかわらず、SA 処理のそれよりもはるかに低い。この差は両吸着質の吸着量の差に基づくものと考えられる。このことは、両吸着質の一部は細胞壁中の一時空隙表面に吸着し、そこで収縮を抑制していることを明らかに示すものといえよう。

3.2.2. 膨潤抑制効果と吸湿性

SA 及び PH 処理試験片の膨潤抑制効果 (*SE*) と吸湿性の検討結果を Table 3 に示す。*SE* は

Table 2 PH*¹ content and bulking effect of the wood treated with PH.

Drying temp. (°C)	Conc (%)	<i>A</i> (mg/g)	PH content (mg/g)		<i>B</i> (%)
			calculated	measured	
90	4.2	22.8	115.9	107.5±3.5	4.5±3.1
100	4.2	20.9	115.4	102.9±2.1	4.4±1.4
110	4.2	20.1	113.2	102.5±4.4	5.5±3.1
120	4.2	19.8	112.9	95.9±3.8	4.5±5.4
130	4.2	22.3	113.1	97.9±2.9	-0.2±2.2

The specimens were oven-dried at the above listed temperature *via* 1 week air-drying after adsorption treatment.

*¹ PH: Resol type phenol-formaldehyde resin.

Table 3 Antiswelling efficiency (*SE*) from 0 to 98% relative humidity and hygroscopicity of the treated wood.

Treatment	Conc (%)	<i>A</i> (mg/g)	resin content (mg/g)	<i>SE</i> (%)	moisture sorbed (%)		
					20%RH	75%RH	98%RH
Non-treated	0	0	0	0	3.31±0.07	11.51±0.14	18.92±0.61
SA-D	1.9	31	53.1± 3.5	10.5± 8.2	3.44±2.39	9.91±0.66	16.30±0.61
	4.2	51	99.0± 3.4	34.3± 6.0	1.79±0.30	7.93±0.14	13.57±0.56
SA-A	1.9	31	49.7± 2.6	13.5±11.1	2.42±0.15	9.73±1.09	16.51±0.59
	4.2	51	90.3± 2.6	9.8± 6.9	2.56±1.09	8.08±0.20	14.20±0.45
PH	2.0	19	68.5±20.0	-11.9± 8.4	3.33±0.10	11.97±0.27	19.62±0.57
	4.2	20	102.5± 4.4	-10.4± 7.9	3.49±0.06	12.26±0.16	21.26±0.51

All specimens were oven-dried at 110°C before moisture sorption.

検討した各相対湿度間で算出することができるが、狭い調湿範囲では誤差が大きいため、ここでは 0-98%PH 間の全調湿範囲についての結果のみを示した。

まず *SE* について見ると、SA 処理試験片では風乾を経たものと経ないものの差はあまり明確ではなく、この場合も風乾の有無は *SE* に顕著な影響を与えないことがわかる。また、処理溶液の濃度については、バルキング効果の場合と同様に、吸着量の多い高濃度処理の方が高い *SE* を与えており、35~40%の値となっている。一方、PH 処理試験片では両処理濃度ともに負の *SE* 値を示しており、本研究の処理条件のもとでは、PH による処理は膨潤の抑制に負の効果を与えることは明らかである。

以上の原因は吸着処理試験片の吸湿性を調べれば明らかである。すなわち、SA 処理試験片の吸湿性は無処理試験片に比べて明らかに低くなっているが、逆に PH 処理試験片の吸湿性は高くなっている。SA 処理の場合、吸着された SA が木材の吸湿サイトを被覆し、吸湿性を低下させるとともに、膨潤抑制効果を与えていることは明らかといえよう。一方 PH 処理の場合は、吸着量が SA よりも少なく、吸湿サイトの被覆が十分でないとともに、吸着されている PH 樹脂自体に吸湿性があると考えられ、同一相対湿度下で無処理試験体よりも高含水となった結果、負の膨潤抑制効果が現れたものと考えられる。

3.3. 機械的性質

3.3.1. 木口面硬さ

硬さ試験と各処理群の平均値の間の有意差検定の結果を Table 4 に示す。SA 処理試験体の木

Table 4 Effect of the adsorption treatment on Martens-Heyn hardness (H_M) on end grain.

Treatment	<i>A</i> (mg/g)	Resin content (mg/g)	H_M^{*1} (kgf/mm ²)	MC ^{*2} (%)	(t-test)	t-value
(A) Non-treated	0	0	2.70±0.65	6.1	(A)-(B)	3.57+++
(B) SA-D	51	99.0±3.4	3.40±0.61	4.8	(A)-(C)	3.89+++
(C) SA-A	51	90.3±2.6	3.26±0.60	4.8	(A)-(D)	2.08+
(D) PH	20	102.5±4.4	2.95±0.57	6.7	(B)-(C)	1.90
					(B)-(D)	2.65+
					(C)-(D)	4.54+++

*1 Listed data were represented as the average±standard deviation for 50 tests.

*2 MC: Moisture content at the time of the test.

+, ++, +++ mean the difference is significant at the 95%, 99%, and 99.9% confidence level respectively.

口面硬さは風乾の有無によらずほぼ等しく、両者とも無処理試験片のそれより20%以上向上しており、それらの差は99.9%信頼レベルで有意である。PH 処理試験片の硬さをも無処理試験片に比べてわずかではあるが有意に向上している。また、SA 処理と PH 処理を比べると、SA 処理は PH 処理のものよりも有意に高く、SA 処理は PH 処理よりも木口面硬さの向上効果が高いといえる。

木材の機械的性質は含水率によって著しく変化する。硬さの場合、1%の含水率増加で約4%低下するとされている⁶⁾。表にも示したように試験時の含水率は経た処理によって異なり、SA 処理試験片は無処理試験片より1.3%低く、PH 処理試験片では0.6%高い。したがって含水率の影響のみを考えると、SA 処理試験片では約5%硬さが向上し、PH 処理では約2%低下することになる。実測の硬さはいずれの場合もそれらの値よりも高く、吸着処理により木材に保持された SA や PH が、硬さの向上に寄与していることは明らかである。

3.3.2. 静的曲げ試験における機械的性質

曲げ試験により求めた曲げヤング係数 (*MOE*)、曲げ破壊係数 (*MOR*) 及び曲げ破壊仕事量 (*W*) と、それらの各処理群の間の平均値の有意差検定の結果を Table 5 に示す。まず、*MOE* については SA 処理、PH 処理とも無処理のものより有意に高い値を示すが、SA 処理の方が効果は高く、無処理試験片に比して約9%の向上を示している。*MOR* についても、SA 処理では有意に向上しているといえるが、その効果はわずかである。PH 処理の場合はこれとは逆に処理による *MOR* の明らかな低下が認められる。さらに *W* については、SA 処理、PH 処理とも無処理試験片に比べて明らかに低い値を示しており、また SA 処理よりも PH 処理の方がその低下の程度は著しい。

硬さ試験の場合と同様に、*MOR* への含水率の影響を考えると、含水率1%の増加あたり *MOR* は約4%低下するとされている⁶⁾。したがって含水率のみの影響によれば、SA 処理試験片の *MOR* は約7%向上し、PH 処理では約1%低下すべきことになる。実測の *MOR* 値はこのことを考慮した *MOR* 値によりいずれの場合も低く、同じ含水率で比較すれば、処理試験片は無処理試験片よりも強度が低いといえそうである。このことは、木材実質—実質間の結合力より、木材実質—樹脂間の結合、あるいは樹脂実体の凝集力の方が弱いことを示唆するものといえよう。しかしながら、SA 処理は吸湿性を低下させる効果を有しており、本実験を行なった50%RH では、わ

Table 5 Effect of the adsorption treatment on static bending properties.

Treatment	A (mg/g)	Resin content (mg/g)	<i>MOE</i> *1 ($\times 10^3$ kgf/cm ²)	<i>MOR</i> *2 (kgf/cm ²)	<i>W</i> *3 (kg fcm/cm ³)	<i>MC</i> (%)
(A) Non-treated	0	0	67.46+6.10	826.4+56.0	0.674+0.100	4.9
(B) SA	70	118.0±5.9	73.39+5.32	855.6+85.6	0.596+0.110	3.2
(C) PH	10	101.2+7.8	69.87+5.31	797.0+76.2	0.540+0.081	5.2
			t-value			
(t-test)			<i>MOE</i>	<i>MOR</i>	<i>W</i>	
			(A)-(B)	5.18+++	2.02+	3.80+++
			(A)-(C)	2.11+	2.37++	7.40+++
			(B)-(C)	4.66+++	3.81+++	3.47++

Number of specimens tested: 50 for each treatment.

*1 *MOE*: Modulus of elasticity

*2 *MOR*: Modulus of rupture

*3 *W*: Work to maximum load

ずかながら *MOR* を向上させていることは確かである。

4. 結 言

本研究はレゾール型フェノール樹脂初期縮合物の比較的希薄な水溶液からの吸着処理による木材の材質改良を検討したものである。その結果、レゾールの最も初期の生成物の1つであるサリゲニンは、市販のレゾールと比べて木材に対して高い吸着性を示すばかりでなく、寸法安定性や機械的性質の向上にも寄与することが明らかとなった。しかもサリゲニンは硬化しても淡黄色を呈するにすぎず、検討を行なった濃度範囲では木材の風合をほとんど損ねることがないなどの長所を有している。しかしながら、サリゲニンは現在のところ高価であり実用性は低い。今後、縮合度の異なるフェノール樹脂について、それら各構成成分の吸着性を液体クロマトグラフィーや、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって調べることににより、処理に有効な成分についての検討を行なう必要があると考えている。

最後に、本研究を行なうにあたり、種々有益な御教示を頂いた京都大学農学部横田徳郎教授、同白石信夫助教授、ならびに貴重な試料を御提供頂いた大鹿振興(株)研究技術部の大屋昭氏に深謝いたします。

参 考 文 献

- 1) たとえば、渡辺治人、提 寿一、松本 昂、太田真明：スギ樹幹内の比圧縮強度と比圧縮ヤング率の分布、木誌材, 10, 125 (1964)
- 2) A. J. Stamm and R. M. Seborg: *Minimizing Wood Shrinkage and Swelling*, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 1164 (1936)
- 3) 矢野 泰：材料と水ハンドブック、高分子学会高分子と吸温委員会編、共立出版, p. 240 (1968)
- 4) 佐藤詢一：繊維素繊維に対するサリゲニンの吸着(第1報)——吸着における化学変化について、繊維学会誌, 20, 467 (1964)
- 5) 大黒昭夫：木材による *o*-メチロールフェノールの吸着——*o*-メチロールフェノールの吸着量と膨潤度との関係、林試研報, No. 230, 147 (1970)
- 6) 山田 正、福山万次郎：木材工学、木材工学刊行会編、養賢堂, p. 222 (1961)

Résumé

This study aims to get some information as to the possibility of improvement in dimensional stability and mechanical properties of thinned wood of Sugi by means of the adsorption of resols from their relatively dilute aqueous solutions. Adsorbates used were one of commercially available resol type phenol-formaldehyde resin (PH: Ohshika resin D-19) and saligenin (SA: *o*-methylol phenol) which has the simplest structure in the resols. Four sorts of wood meal (40–80 mesh) from mature sap, immature sap, mature heart and immature heart wood were mainly used for examination of adsorptivities of both resins. For examination of the dimensional stability and the hardness on end grain, and for examinations of some static bending properties of the treated wood, cross sections (40 mm × 20 mm × 4 mm: R × T × L), and radial sections (60 mm × 10 mm × 2 mm: L × R × T) were used, respectively.

The results obtained were as follows:

- (1) The adsorption of SA on radial sections takes longer time than on wood meal and cross sections attributing to the difficulty of SA diffusion into the specimens. However, the adsorbed

amounts at equilibrium are not different for the shapes of the adsorbents. (cf. Fig. 1)

(2) The adsorption isotherms of SA on four sorts of wood meal are similar. Their adsorbed amounts are gradually increase with increasing concentration even in the low concentration range, the increases continue in the relatively high concentration range around 5%. On the other hand, isotherm of PH shows steep rise in the low concentration range, however its adsorbed amount in the high concentration range is lower by far than that of SA. (cf. Fig. 2 and 3)

(3) The bulking effect obtained by means of the SA treatment is far higher than that of PH treatment. This should be attributed to the difference of adsorbed amounts of both resins. (cf. Tables 1 and 2)

(4) SA treatment gives significant antismelling efficiency as high as 35–40%. However, PH treatment results in negative effect because of increasing hygroscopicity of cell wall by the treatment. (cf. Table 3)

(5) SA treatment improves hardness on end grain, modulus of elasticity and modulus of rupture more than PH treatment. Work to maximum load decreases by both treatment, though the decrease is less for SA treatment. (cf. Tables 4 and 5)