

粉状パーティクルによる成形板に関する研究 (I)

成形性におよぼす薬剤の影響

浜田 良三* 満久 崇麿** 佐々木 光**

Ryōzō, HAMADA,* Takamaro MAKU** and Hikaru SASAKI** : Fundamentals of Molding Wood Particles (I), Effect of chemicals on moldability.

1. 緒 言

木材の可塑性を利用して木粉から硬質板や成形物を製造する研究は古くから行われている。しかし木粉は一般のプラスチックのように単に加熱圧縮するだけでは成形に必要な可塑性を示さず、したがって得られる硬質板は強度が低く耐水性にも乏しい。木粉の熱可塑性を増加させて moldability (成形性) を与える方法としては、一般には水蒸気、酸、アルカリ、フェノール、アニリン、フルフラルなどによる加水分解処理¹⁾²⁾ が試みられている。これらの方法の原理は、加水分解処理によつて木材中のリグニン—ヘミセルロース—セルロース結合を弛緩させ、その結果としてリグニンの流動性を増加させることにあり、またフェノール、アニリン、フルフラール、硫黄化合物などではリグニンその他の木材成分と化学反応³⁾ することも考えられる。蒸煮処理以外の方法で、木材に直接薬剤を作用させる処理方法²⁾ についても検討されており、フェノール処理、クレゾール処理、塩素化処理、などの報告も見られる。

これらの処理木粉を用いて成形した硬質板は、かなりの強度と耐水性をもっているが、成形に高圧を要すること、処理方法の経済性、および硬質板の材質などの点で難があるため、未だ工業的利用の見透しは立っていない。

われわれはラワン木粉を用いて種々の成形方法について実験を行なつた結果、もつとも簡単な処理方法、すなわち、加熱圧縮時に木粉に作用すると思われる薬剤、たとえば酸、フェノール、アミン類などを木粉に含浸させ、木粉の活性化温度と思われる 160~180°C で熱プレスすることによつても、かなりの強度と耐水性をもつた硬質板を成形し得ることを知つた。これらの処理で成形された硬質板は、材質的にも限界があるため単独では実用的価値を見出すことは困難であるが、各薬剤の相互効果を利用したり、また第2報以下で紹介する熱硬化樹脂と併用した場合、種々の興味ある利用方法が開拓されることが期待できる。

本報告は、結合剤を使用しない状態で木粉を圧縮成形するに際して、上述の薬剤を木粉に混合することによつて木粉の可塑性ならびに硬質板の材質に如何なる影響を及ぼすかについて諸実験を行つたものである。

* 大阪府立工業奨励館, Industrial Research Institute, OSAKA Prefecture.

** 木質材料研究部門, Division of Composite Wood.

2. 実験方法

下記のような順序で木粉に薬剤を混合し、圧縮金型を用いて硬質板を成形し、その材質試験を行つて各薬剤の作用を考察した。

木粉：タイラー型標準篩を用いて、30メッシュを通過し、60メッシュに残つたラワン木粉を用い、含水率0～2%まで乾燥したものをデシケーター中に保存した。

薬剤の混合：所定量（木粉に対する重量比）の薬剤を水又は有機溶剤で20%濃度に希釈し、乳鉢を用いて木粉に混合し、均一に浸透させた。

含水率の調整：薬剤を混合した木粉を70～80°Cの熱風乾燥機によつて含水率2%前後（赤外線水分計による）になるまで乾燥後デシケーター中で冷却した。

硬質板の成形：Fig. 1 に示すように、圧縮金型（内容積：巾7cm、長さ10cm、深さ4cm）中に所定量の木粉（標準は36gr）を仕込み、ホットプレスを用いて所定の圧力、温度、時間で熱圧する。圧縮終了後直ちに除圧、冷却して試料（硬質板）をとり出した。

硬質板の材質試験

成形した硬質板は湿度60%のデシケーター中に7日間放置後、Fig. 2 により各試験片に切断した。試験片の箇数は1種目の測定ごとに硬質板3枚を使用した。したがつて比重、吸水率および厚さ膨張率の測定には試片3コ、曲げ強度は6コの試片を用いてその平均値をもとめた。

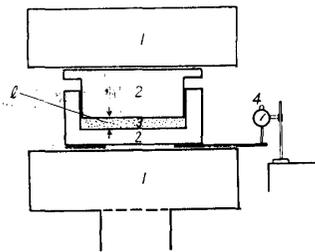


Fig. 1. Apparatus for wood powder molding.

- 1...Hot plates
- 2...Dies
- 3...Wood powder
- 4...Dial Gage
- (*l* : thickness of board)

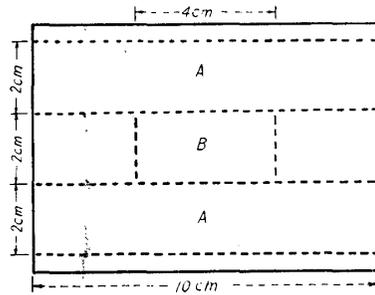


Fig. 2. Specimens used in this experiment.

- A : Bending test specimen
- B : Water absorption test specimen

比重……7cm×10cm×厚さの硬質板より測定した。（気乾比重）。

曲げ強さ……2cm×10cm×厚さの試片を用い、スパン6cmの中央集中荷重方式により次式を用いて算出した。

$$\sigma b = \frac{3}{2} \frac{pl}{bh^2}$$

但し、*l* : スパン、*p* : 破壊荷重、
b : 試片の巾、*h* : 試片の厚さ、

吸水率、厚さ膨張率……2cm×4cm×厚さ、の試片を24時間20°Cの水中に浸漬し、前後の重量差および寸法差を測定し、もとの値に対する百分率をもとめた。

熱圧時の木粉圧縮経過の測定

Fig. 2 に示す装置により、木粉層の厚さ (*l*) の変化状態を、ダイヤルゲージを附した金

型（雌型）の移動により読みとつた。すなわち、試料がない場合 ($l=0$) にはダイヤルゲージの読みが0になるように調整した。

木材成分の分析

木材分析法によつて行つた。

金型の温度上昇

木粉 36gr を仕込んで 180°C 、 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ で圧縮する場合の金型の温度上昇は Fig. 3 の如くである。

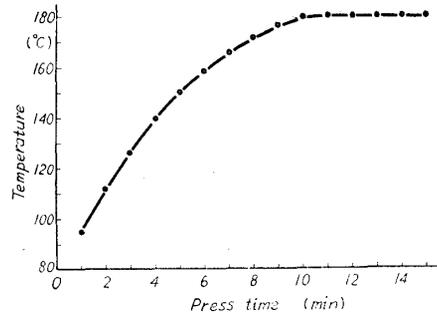


Fig. 3. Daiagram of temperature increment on the inner surfaces of dies.

3. 実験結果および考察

A 酸による影響

各種の酸を含浸させた木粉を温度 $160\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $100\sim 250\text{kg}/\text{cm}^2$ で熱圧すると、圧縮中に木粉の一部の成分が分解されて木材の可塑性が増加し、褐色ないし黒色樹脂状の硬質板が成形される。ここでは酸の種類、添加量、および成形条件を種々に変化させて硬質板をつくり、成形条件とボード材質に及ぼす酸の影響を考察した。また硬質板の成分を木材分析法によつて定量して熱圧による木材成分の変化を観察した。

Fig. 4 および Fig. 5 は種々の酸を1%（重量比率）含浸させた木粉を用いて、加熱温度 180°C 、圧縮力 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ で圧縮時間を変化させた場合について圧縮時間と硬質板の比重、および曲げ強度の関係を示す。強い酸を含浸させた木粉ほど熱プレス中の作用が急激に行われて、比重および曲げ強度の最高値に到達する時間が短いことがわかる。また、酸の種類によつて硬質板の比重および曲げ強さの最高値にかなりの差違があり、一般的には強い酸ほど密度の大きい硬質板が得られるが（Fig. 4）、曲げ強さは酸の強さと圧縮条件の相関において変化するものと思われる（Fig. 5）。

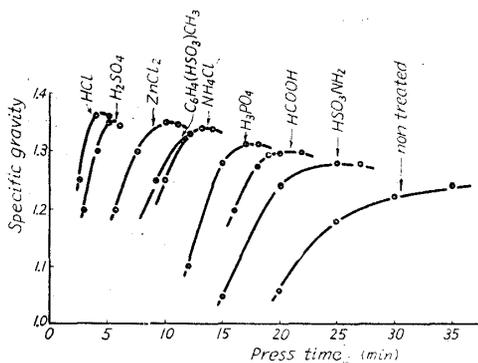


Fig. 4. Effect of various acid treatment on relations of press time to specific gravity of boards.

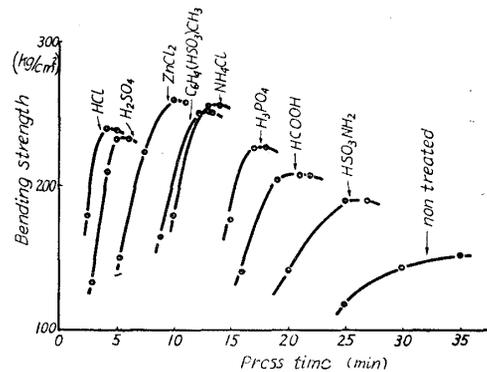


Fig. 5. Effect of various acid treatments on relation of press time to bending strength of boards.

Fig. 6 ~ 9 は同様の実験を、硫酸の含有量を変化させて加熱時間と硬質板の比重、曲げ強さ、吸水率、および厚さ膨脹率との関係についておこなつた結果を示す。比重および曲げ強さ

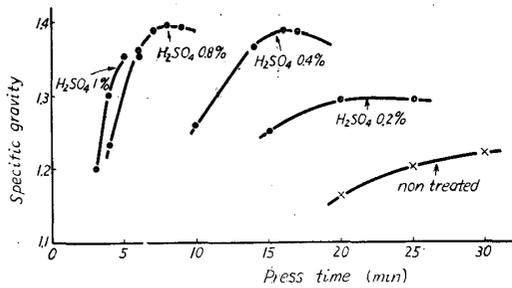


Fig. 6. Effect of sulfuric acid contents on relation of press time to specific gravity of boards.

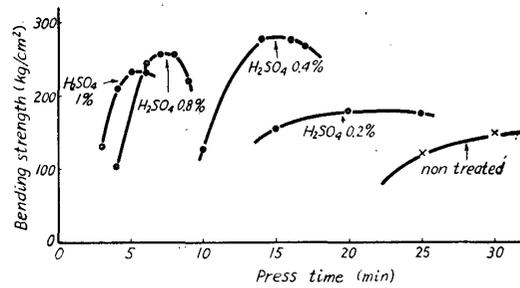


Fig. 7. Effect of sulfuric acid contents on relation of press time to bending strength of boards.

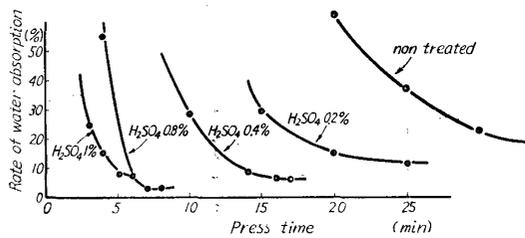


Fig. 8. Effect of sulfuric acid contents on relation of press time to rate of water absorption of boards.

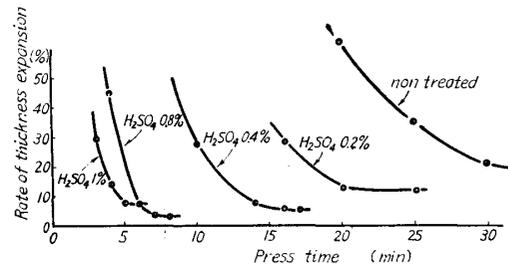


Fig. 9. Effect of sulfuric acid contents on relation of press time to rate of thickness expansion of boards.

の最高値に到達するに要する圧縮時間は硫酸含有量の増加によつて短縮されるが、比重は硫酸含有量 0.4~0.8%, 曲げ強さは0.4%に於て最高値を示し、吸水率、および厚さ膨張率の最小値は比重の最高値を示す酸含有量および加熱時間とほぼ一致した。これらの結果より、木粉の成形性は木粉の酸性度と圧縮条件の相関において変化し、硬質板の材質がこれらの因子によつて影響されることがわかる。

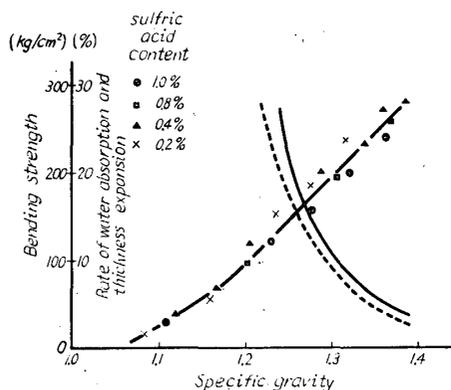


Fig. 10. Relation of specific gravity to bending strength, water absorption, and thickness expansion of boards prepared by various acid treatments.

— : water absorption
 ... : thickness expansion

Fig. 10 は Fig. 6 の実験に用いた硫酸含有量の異なる各種硬質板について、比重—曲げ強さ、および比重—吸水率・膨張率の関係を示す。硬質板の材質は比重によつて支配され、同一比重の硬質板では酸含有量および成形条件などによる影響は比較的少ない。したがつて木粉成形における酸の作用は、主として木粉の圧縮性の増加によるもので、その他の化学的作用、たとえばフルフラールの生成やリグニンの樹脂化反応などの効果は比較的少ないものと思われる。また酸処理木粉による硬質板の特徴は、すぐれた強度と耐水性を示す比重領域が極めて狭いことで、例えば比重 1.25 以下では吸水率が急激に増大して耐水性がなくなる。

Table 1 および Table 2 は酸処理木粉の熱圧

Table 1. Analytical data of chemical composition of board in various sulfuric acid contents.

Acid content of wood powder (%)	Solubility in		Total Cellulose (%)	α -Cellulose (%)	Lignin (%)	Pentosan (%)
	alcohol-benzene (%)	hot water (%)				
0*	1.5	3.0	51.0	41.2	28.5	13.6
0.2	4.2	5.0	47.8	40.9	29.4	11.4
0.4	14.3	12.1	43.5	38.8	31.6	8.6
0.8	18.0	15.2	41.0	35.9	34.2	6.3

* wood powder.

Table 2. Analytical data of chemical composition of board in various press time. (sulfuric acid content : 0.4%)

Press time (min)	Solubility in		Total cellulose (%)	α -Cellulose (%)	Lignin (%)	Pentosan (%)
	alcohol-benzene (%)	hot water (%)				
0*	1.5	3.0	51.0	41.2	28.5	13.6
10	7.4	4.8	47.4	39.8	30.0	10.9
15	14.3	12.1	43.5	38.8	31.6	8.6
20	17.6	14.9	41.2	36.1	32.8	6.3

* wood powder.

による成分の変化を木材分析法によつて測定した結果を示す。すなわち、Table 1 は圧縮条件 (温度 180°C, 時間15分, 圧縮力 250kg/cm²) を一定にして硫酸含有量を変化させた場合、また Table 2 は硫酸含有量一定 (0.4%) の木粉を用いて加熱時間を変化 (温度, 圧力はそれぞれ 180°C, 250kg/cm² 一定)させて、成形した硬質板に対する測定結果である。

両表より明らかなように、酸含有量又は加熱時間の増加によつてベンゼンメタノール可溶分および熱水可溶分が著しく増加し、ペントザンおよび全セルロースがかなり顕著に減少する。リグニンは実際には殆んど変化しないか、あるいは若干分解して減少するものと思われるが、本実験では加熱によつて生成した可溶性成分がリグニン様物質として測定されるため、酸含有量または加熱時間の増加によつて若干の増加を示した。 α セルロースは全セルロースに比較して分解の程度は少いが、酸濃度0.4%以上、または加熱時間 15分以上ではかなりの減少を示した。

以上の分析結果から、酸処理木粉の熱圧による変化は主としてヘミセルロース類に属する諸成分の分解に基くものであり、結果的に熱分解生成成分を除いた木材成分に対するリグニン比率の増大、および、分解生成物の流動化などによつて木粉に成形性が与えられることが推察できる。

Fig. 11 は硫酸含有量の異なる木粉の熱プレス (180°C, 250kg/cm²) 中の圧縮経過を示す。酸処理木粉の圧縮曲線の特徴は、圧縮時間の経過に伴つて徐々に (又は段階的に) 圧縮度を増

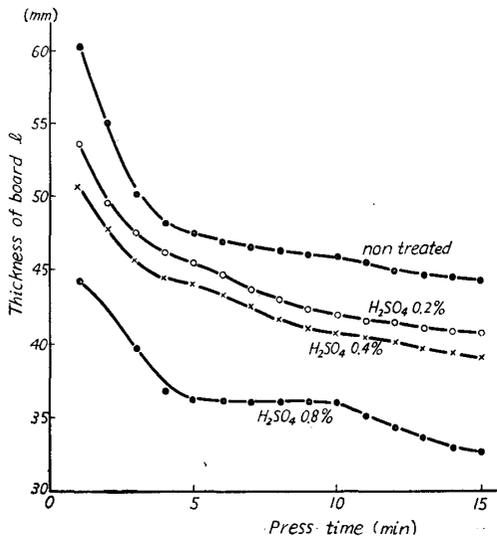


Fig. 11. Compressing process of wood powder treated with sulfuric acids during hot pressing.

加して行くことで、熱硬化性樹脂を用いた場合のようにボードの最小厚さに到達する加熱時間の終点（第2報参照）が明確でない。この原因は圧縮時間とともに木粉の分解が進行して圧縮率が増加して行くためである。なお、同図の曲線より見た場合、硬質板の密度は加熱時間の増加とともに無限に増加して行くように見受けられるが、実際には適正加熱時間以後では木材質の分解が著しくなり、見掛けの比重は減少する（Fig. 4, 6 参照）。図中の硫酸0.8%の曲線で、加熱時間10分以後において l の値が急速に低下しているのは、木粉が分解してタール状物質が増加して半流動性状態を呈したためである。

B フェノールによる影響

フェノールとリグニンとの反応性を利用してプラスチックをつくる方法についてはすでに多くの実験例^{4) 5) 6) 7)}が見られるが、一般には、パルプ廃液又は糖化残渣などより人工的に単離したリグニンを用いるケースが多い。このようなリグニンは低分子量に分解されており、溶解性と反応性がよいためプラスチック原料として比較的取扱いやすい状態にある。これに反して、木材中のリグニンは極めて安定な高分子状態で存在するため、薬剤を作用させて活性な状態で利用することが難しく、またその反応性も明らかでない。

ここでは、メタノールを溶媒に用いて木粉にフェノールを所定量含浸させ、触媒および圧縮条件の異なる種々の条件下で加熱圧縮して、木粉の成形性に与える影響からフェノールの作用を考察した。

(i) フェノール処理方法による影響

リグニンに対するフェノールの作用は酸触媒の存在によつて促進される。したがつて、まず触媒および処理方法によつて木粉の成形性に如何なる影響を与えるかを知るため、A, B, C, 3種類の処理木粉をつくつた。ここでAはフェノール10%を木粉に混合したもの、Bはフェノール10%と硫酸0.2%を混合したもの、Cはフェノール10%および硫酸0.2%を混合したのち

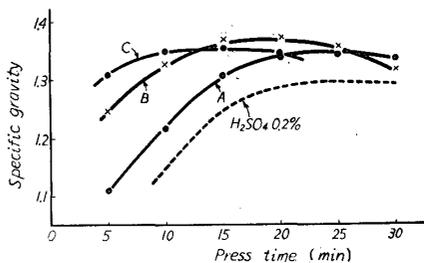


Fig. 12. Relation of press time to specific gravity of boards in various phenol treatments.

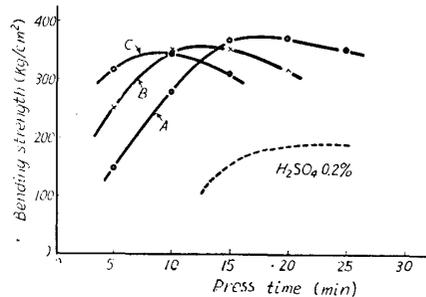


Fig. 13. Relation of press time to bending strength of board in various phenol treatments.

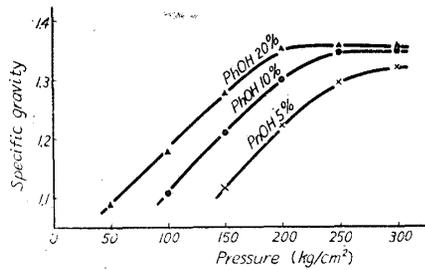


Fig. 14. Relation between applying pressure to specific gravity of board in various phenol contents.

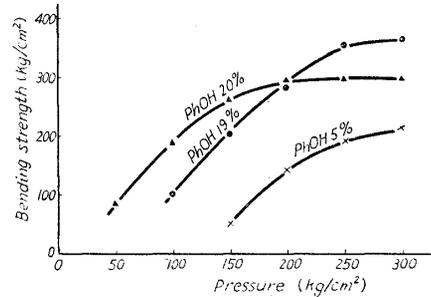


Fig. 15. Relation between applying pressure to bending strength of board in various phenol contents.

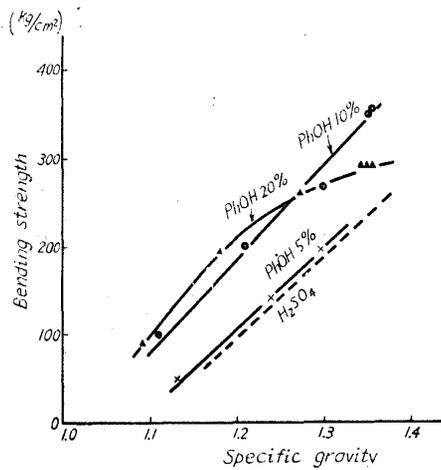


Fig. 16. Relation of specific gravity to bending strength of boards in various phenol contents.

オートクレーブで 140°C, 30分間 蒸煮した 木粉である。Fig. 12 および Fig. 13 は上記 3 種類の木粉を 180°C, 250kg/cm² で加熱時間を変化させて成形した場合の硬質板の比重, および 曲げ強さを示す。Fig. 12 より, フェノールの作用が酸の添加および蒸煮処理によつて促進 (成形時間が短い) されることがわかる。しかし, Fig. 13 に見られるように, 硬質板の曲げ強さは触媒または蒸煮処理によつて必ずしも改善されず, 反対に最高値が若干低下する傾向を示した。これは, 酸またはオートクレーブ処理によつてフェノールによる可塑化が促進される反面, 木材繊維などの損傷が行われて強度が低下するためと思われる。

Fig. 14~17 はフェノール添加量が木粉の可塑性ならびに硬質板の材質に及ぼす影響を示す。フェノール含有量の異なる木粉ほど可塑性が良いため, 低い圧縮力で密度および曲げ強さの大きい硬質板が得られる (Fig. 14, 15) が, 同

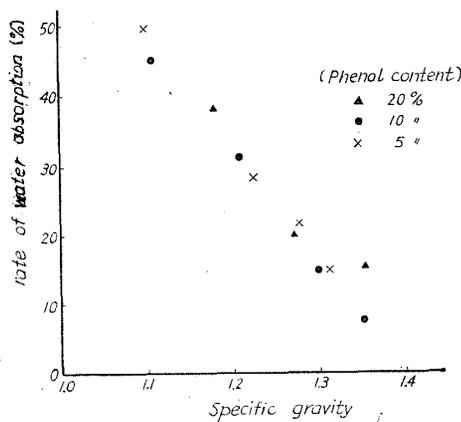


Fig. 17 a. Relation between specific gravity and water absorption of board in various phenol contents.

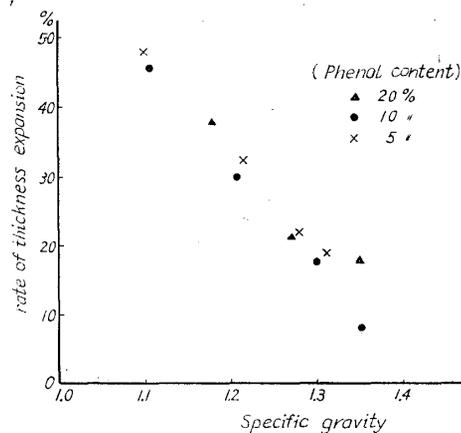


Fig. 17 b. Relation between specific gravity and thickness expansion of board in various phenol contents.

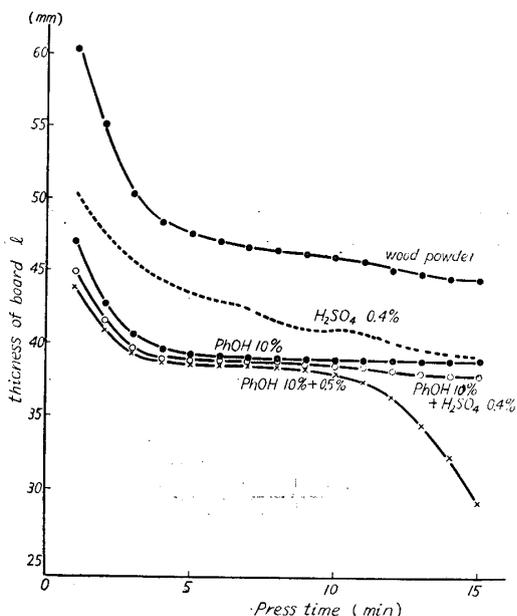


Fig. 18. Compressing process of wood powder treated with phenol and sulfuric acid during hot pressing.

フェノール処理木粉は硫酸の添加によつて可塑性が増加するが、とくに硫酸添加量が0.5%以上になると加熱時間10分前後から顕著な流動性を示して金型の隙間より流れ出るほどになる。(↑印で示す。)

以上の如く、フェノールは酸の場合とやや異つた傾向で木粉に成形性を与えるがその作用として次のようなことが推察される。すなわち、(1) 熔融したフェノールが水とよく似た作用で

一比重に対する硬質板の強度および吸水率は、フェノール含有量を10%以上に増加させても改善されない (Fig. 16, 17)。また、Fig. 16 に示すごとくフェノールによつて成形された硬質板は、酸処理による硬質板 (点線で示す。Fig. 10 参照) よりも一般に強度が大である。

Fig. 18 に各種フェノール処理木粉 (フェノール添加量を10%一定として、硫酸添加量を変化させた) の熱プレス中における圧縮経過の状態を無処理木粉および硫酸処理木粉と比較したグラフを示す。酸処理木粉では圧縮時間の経過とともに徐々に圧縮度を増してゆくのに対して、フェノール処理木粉の場合では圧縮後急速に圧縮されてボードの最小厚さに近づくことがわかる。この理由は、フェノールが加熱によつて熔融し、水分が存在した場合とよく似た作用で木材に可塑性を与えるためであろう。フェノール

Table 3. Effects of aldehydes on properties of board molded with phenol.

No.	Content of chemicals (%)					Properties of board				
	Phenol	Catalyzer		Hexamet-hylenetetramine	Para-form-aldehyde	Fur-fural	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thick-ness expansion (%)
		H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃							
1	10	0.2				1.36	350 (336—362)	5.3	4.8	
2	10	0.2		0.5		1.32	475 (462—488)	4.3	3.5	
3	10	0.2		1.0		1.29	530 (514—544)	5.2	4.4	
4	10		1.0	1.0		1.22	425 (419—436)	9.6	8.7	
5	10	0.2			0.5	1.33	430 (424—441)	6.6	5.1	
6	10	0.2			1.0	1.30	424 (411—440)	6.9	5.5	
7	10		1.0		1.0	1.25	385 (369—401)	6.6	5.1	
8	10	0.2				1.30	428 (419—434)	4.4	4.0	
9	10	0.2				1.28	415 (408—422)	6.3	5.8	
10	10		1.0			1.25	339 (319—366)	9.9	8.7	

木材に柔軟性を与える場合、(2) フェノールが木材成分例えばリグニン、ヘミセルロースの溶媒、または可塑剤として働らく場合、(3) 酸として働らき加水分解などを促進する場合、および(4)リグニン誘導体の生成。このうち最もおこりやすい作用は(1)および(2)であり Fig. 18の圧縮経過曲線の結果ともよく一致する。しかし、得られる硬質板の材質が酸またはグリセリン処理(単純な柔軟剤と思われる)などに比較して強度と耐水性が良好なことから、(3)または(4)の作用も併行して行われることが考えられる。フェノール-リグニン反応などによる木粉のプラスチック化の可能性については、分析的考察などに待たなければならないが、成形され

Table 4. Effect of cresols on moldability of wood powders.

Kinds of phenol	Cresol content (%)	H ₂ SO ₄ content (%)	Press time (min)	Properties of board				
				Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)	
m-cresol	10	0	10	1.22	156 (149-162)	∞	∞	
	10	0	15	1.29	295 (271-309)	18.8	16.4	
	10	0	20	1.31	345 (334-353)	14.6	12.3	
	10	0	25	1.33	351 (343-360)	13.1	11.0	
	10	0.2	10	1.31	290 (277-301)	25.1	20.0	
	10	0.2	15	1.37	345 (334-351)	8.7	7.8	
	10	0.2	20	1.37	340 (329-352)	7.6	6.5	
	o-cresol	10	0	10	1.31	192 (180-199)	20.9	19.0
		10	0	15	1.33	285 (272-292)	16.9	14.0
		10	0	20	1.33	298 (286-308)	14.6	12.3
10		0	25	1.34	286 (270-292)	11.5	9.7	
10		0.2	10	1.33	270 (258-281)	14.3	12.1	
10		0.2	15	1.38	295 (281-311)	9.3	8.3	
10		0.2	20	1.38	290 (279-308)	8.2	7.1	
p-cresol	10	0	10	1.30	211 (190-222)	21.5	18.7	
	10	0	15	1.33	301 (288-312)	16.3	14.0	
	10	0	20	1.34	312 (301-319)	14.0	11.6	
	10	0	25	1.34	300 (289-312)	12.1	9.8	
	10	0.2	10	1.33	295 (288-306)	14.0	12.5	
	10	0.2	15	1.38	325 (318-336)	7.7	7.0	
	10	0.2	20	1.36	295 (288-309)	6.8	8.0	

た硬質板の外観が赤褐色ないし黒褐色の樹脂状物であること、およびかなり顕著な熱可塑性を示すことなど、他の薬剤を用いた場合と異なつた性状を示している。

(ii) アルデヒド添加による影響

前述した如く、単にフェノールで処理した木粉では三次元構造をもつたポリマーが生成せず、したがつて硬質板の強度も低い。Table 3 は、フェノール10%以外に、各種アルデヒドを添加した場合について、硬質板の材質に及ぼすアルデヒドの影響を示す。表中アルデヒドの添加量をモル数で示したが、これは添加したフェノールに対するモル数である。

同表に示す如く、各種アルデヒドの添加によつて硬質板の比重は若干減少し、曲げ強さは顕著に増加する。アルデヒドによつて比重が低下する原因としては、フェノールがアルデヒドと縮合してフェノール単体としての木材に対する作用（前述）が妨げられるためと思われるが、このほか、木材中の成分に対するアルデヒドの作用（後述）なども考えられる。最も好ましい反応形態は木材中のリグニンとフェノールおよびホルマリンが共縮合することであるが、その

Table 5. Effect of aldehydes on properties of boards molded with phenol.

Kinds of phenol	Contents of chemical					Properties of board			
	Cresol	Sulfuric acid	Hexamethyl-ene-tetra-ramine	Para-formaldehyde	Furfural	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
m cresol	10	0.2	0.5			1.30	475 (469—480)	6.3	5.4
	10	0.2	1.0			1.29	515 (507—521)	5.9	4.8
	10	0.2		0.5		1.31	416 (408—420)	8.9	8.0
	10	0.2		1.0		1.29	410 (401—445)	8.0	7.4
	10	0.2			0.5	1.32	435 (424—451)	7.6	6.8
	10	0.2			1.0	1.32	445 (438—461)	7.0	6.6
o-cresol	10	0.2	0.5			1.31	325 (311—335)	7.3	6.8
	10	0.2	1.0			1.30	331 (324—342)	7.2	6.6
	10	0.2		0.5		1.31	333 (320—343)	12.1	10.9
	10	0.2		1.0		1.30	345 (334—366)	10.1	8.9
	10	0.2			0.5	1.33	349 (340—356)	11.1	10.2
	10	0.2			1.0	1.32	360 (351—372)	10.2	8.7
p-cresol	10	0.2	0.5			1.31	405 (389—412)	8.1	7.0
	10	0.2	1.0			1.30	415 (408—424)	7.7	6.4
	10	0.2		0.5		1.32	341 (334—351)	11.0	9.8
	10	0.2		1.0		1.32	345 (338—360)	10.6	9.2
	10	0.2			0.5	1.33	351 (342—363)	10.1	9.7
	10	0.2			1.0	1.32	345 (338—357)	9.8	8.7

反応過程は明らかではない。アルデヒドのうちではヘキサメチレンテトラミン（以下ヘキサと略称する）が最も良好な効果を与えたが、これはヘキサの分解によつて生成するアンモニヤが、フェノール-アルデヒド反応の触媒として働くことのほかにアンモニヤによつて木材の活性化（または可塑性の増加）が行われるためと考えられる。

C クレゾール類による影響

フェノールの代りに各種クレゾール類を用いて、フェノール処理の場合と同様の条件で硬質板を成形して木粉の成形性に及ぼす影響を検討した。

Table 4 は、木粉に対し各種クレゾール (m-, o-, p-) を10%添加し、触媒および圧縮時間を変化させた場合の硬質板の材質を示す。(圧力 250kg/cm² 温度 180°C). 同表より明らかな如く、各クレゾールともフェノールとよく似た効果で木粉に成形性を与え、比重 1.30~1.34 程度の硬質板が得られるが、曲げ強度は m- クレゾールを除いてフェノールの場合よりかなり劣る。

Table 5 は各種クレゾールにアルデヒド (ヘキサ, パラホルムアルデヒド, およびフルフラル) を添加した場合の硬質板の材質を示す。クレゾールのうちでは m- クレゾールが最も良好な値を示し、またアルデヒドではヘキサを用いた場合が顕著な材質改善の効果を示した。

以上の如く、各クレゾールともフェノールと同程度の効果で木粉に可塑性を与えるが、曲げ強度およびアルデヒドとの反応性は m- クレゾールのみがフェノールに匹敵する効果を示した。このことは m-クレゾールがフェノールと同様、2官能性であることから当然の傾向であ

Table 6. Effect of amines or amides on moldability of wood powders.

Chemicals	Catalyzer (H ₂ SO ₄) %	Pressing condition			Properties of board			
		Pressure (kg/cm ²)	Temper- ature (°C)	Time (min)	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
Aniline	0.2	250	180	10	1.30	245 (236-255)	9.0	7.5
	0.2	250	180	15	1.32	364 (358-372)	7.4	6.8
	0.2	250	180	20	1.33	340 (333-351)	6.4	6.6
Paratoluen- sulfonami- de	0.2	250	180	10	1.30	273 (260-281)	9.2	8.8
	0.2	250	180	15	1.34	365 (353-370)	6.8	6.0
	0.2	250	180	20	1.34	345 (333-360)	6.6	5.8
Urea	0	250	180	10	1.28	215 (206-219)	∞	∞
	0	250	180	15	1.31	347 (339-352)	∞	∞
	0	250	180	20	1.32	344 (339-356)	18.2	16.7
Dicyandia- mide	0	250	180	10	1.31	375 (361-388)	17.6	15.3
	0	250	180	15	1.35	480 (456-498)	13.2	11.8
	0	250	180	20	1.36	494 (470-511)	11.0	10.1

ろう。

D アミン、アミドなどによる影響

リグニンはアニリン、トルイジン、ベンチジン、 α および β ナフチルアミンなどの芳香族一級アミンと縮合してプラスチックを生成することは、M. PHILIPS⁸⁾ らによつて報告されており、とくにアニリンは木材可塑物を製造する際の活性化薬剤としてしばしば利用されることは前述した。ここでは、アニリンのほか、アミノ樹脂の原料として一般的に用いられている尿素、ジシアンジアミド、およびパラトルエンスルホンアミドを用いて木粉の成形性に与える効果を検討した。

Table 6 は上記 4 種類の薬剤を木粉に 10% 添加して 180°C、15 分間の加熱条件で 10~20 分間圧縮した場合の硬質板の材質試験結果を示す。アニリン、パラトルエンスルホンアミドなどの芳香族系のものは単独では効果が少なく、酸触媒と併用した場合に曲げ強度 350~370kg/cm² 程度の黒色の硬質板が得られる。これに対し、尿素、ジシアンジアミドは単独、すなわち弱アルカリ性の状態で木粉に良好な成形性を与え、とくにジシアンジアミドを用いた場合には曲げ強度 494kg/cm² の良好な黒褐色樹脂状硬質板が得られた。

アミン類を木粉の活性化薬剤として利用する場合の利点は、前述の酸、アルカリの場合と異なり、中性または弱アルカリ性の状態で作用するため木材質を損傷することが少ないこと、およびフェノール樹脂などと併用した場合に良好な効果を示すことである。これについては第 II 報で報告する。

アミン類による木粉の活性化作用については、あくまで推測の域を出ないが、C. SCHUERCH⁹⁾ らのアンモニヤによる木材の可塑化処理とよく似た作用で、アミン類がリグニン、セルロースなどの溶媒または膨潤剤的作用をしてその水素結合を弱めることも考えられる。リグニンとアミン（ただしアニリン）との間に縮合反応などが生じたかどうかは明らかでない。

E アルデヒド類による影響

アルデヒド類は木材中のフェノール性成分（リグニン、タンニンなど）などと縮合物を生成することが予想され、リグニンフルフラール系プラスチック³⁾¹⁰⁾ などの製造に関する特許、もかなり見られる。

本実験ではアルデヒドとしてフルフラール、ヘキサ、およびパラホルムアルデヒドなどを用い、触媒（硫酸）を併用した場合と単独処理の場合について木粉の成形性に与える影響を考察した、なお成形は C と同様の条件で行った。

実験結果は Table 7 に示す如く、各アルデヒドとも単独では木材に可塑性を与える効果が少く、硫酸と併用した場合、良好な硬質板を得ることができた。（硫酸単独の場合に比較して 50~100% の強度増加が認められる）

アルデヒドは前述の各薬剤に比較して木材に可塑性を与える効果は少ないが、木粉が酸、フェノール、などによつて活性化状態におかれた場合、リグニンなどの成分と反応して硬質板の強度を改善する作用をするものと思われる。アルデヒドのうちではヘキサが比較的良好な作用を示した。

F 多価アルコール類などによる影響

グリセリン、グリコールなどの多価アルコール類¹¹⁾ は、高温下でリグニンの一部、および

Table 7. Effect of aldehydes on moldability of wood powders.

Chemicals	Sulfuric acid (%)	Pressing conditions			Properties of board			
		Pressure (kg/cm ²)	Temp. (°C)	Time (min)	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
Furfural	0	250	180	15	1.28	143 (133—149)	∞	∞
	0	250	180	20	1.30	255 (250—261)	24.5	21.0
	0	250	180	25	1.32	320 (311—331)	13.1	10.8
	0.2	250	180	10	1.30	285 (281—289)	9.8	8.0
	0.2	250	180	15	1.33	345 (340—349)	6.1	4.0
	0.2	250	180	20	1.33	340 (331—352)	5.7	3.4
Hexamethylentetramine	0	250	180	15	1.24	180 (169—201)	∞	∞
	0	250	180	20	1.26	215 (199—231)	25.5	21.8
	0	250	180	25	2.28	290 (267—330)	17.0	13.9
	0.2	250	180	10	1.29	275 (260—288)	14.7	13.1
	0.2	250	180	15	1.31	340 (331—353)	9.8	9.0
	0.2	250	180	20	1.33	356 (344—364)	7.0	6.6
Paraformaldehyde	0	250	180	15	1.26	180 (172—193)	∞	∞
	0	250	180	20	1.28	275 (271—282)	∞	∞
	0	250	180	25	1.29	325 (311—324)	28.0	21.0
	0.2	250	180	10	1.27	228 (221—236)	45.0	33.1
	0.2	250	180	15	1.30	335 (331—339)	12.4	11.0
	0.2	250	180	20	1.31	315 (309—320)	9.0	7.8

ヘミセルロース類などを溶解させる作用を有するほか、水に代る木材の軟化剤としてしばしば用いられる。

Table 8 はグリセリン、グリコール、およびしよ糖を用いて前項と同様の圧縮条件で成形した硬質板の材質を示す。各薬剤とも木粉に可塑性を与えて比重 1.3 前後の硬質板を得ることができるが、曲げ強度が前項までの諸薬剤に比較して低く、耐水性にも乏しい。

したがって、これらの薬剤は単なる木粉の軟化剤として考えるべきであろう。しかし、水の場合と異なり沸点が高いため熱圧中においてパンク（内部割れ）生ずることが少なく、他の薬剤または樹脂などと併用できる利点をもっている。

Table 8. Effect of Glycerin, Glucose and glycol on moldability of wood powders.

Chemicals (%)	Sulfuric acid (%)	Pressing conditions			Properties of boards			
		Pressure (kg/cm ²)	Temp. (°C)	Time (min)	Spcific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
Glycerin	0	250	180	10	1.24	107 (101—119)	∞	∞
	0	250	180	15	1.31	146 (132—158)	∞	∞
	0	250	180	20	1.31	157 (146—172)	∞	∞
	0.2	250	180	10	1.24	157 (139—169)	∞	∞
	0.2	250	180	15	1.33	215 (208—229)	18.0	14.4
	0.2	250	180	20	1.34	240 (231—252)	16.3	12.1
Glucose	0	250	180	10	1.16	99 (91—106)	∞	∞
	0	250	180	15	1.24	125 (116—137)	∞	∞
	0	250	180	20	1.27	197 (190—206)	31.0	24.0
	0.2	250	180	10	1.18	94 (79—112)	∞	∞
	0.2	250	180	15	1.29	250 (232—261)	18.0	15.2
	0.2	250	180	20	1.31	275 (266—290)	12.0	10.1
Glycol	0	250	180	10	1.25	143 (134—151)	∞	∞
	0	250	180	15	1.31	154 (144—166)	∞	∞
	0	250	180	20	1.32	205 (189—216)	19.8	16.1
	0.2	250	180	10	1.25	175 (162—188)	23.6	20.1
	0.2	250	180	15	1.34	220 (212—231)	15.5	11.8
	0.2	250	180	20	1.34	229 (219—241)	13.0	10.2

摘 要

木粉（ラワンのこくず，30～60メッシュ）の成形性に与える薬剤の作用について実験を行なった。実験に用いた薬剤は酸，フェノール，クレゾール，アミン，アミドおよびアルデヒドなどで，薬剤を所定量混合した木粉を種々の圧縮条件で成形して得られたボードの材質から各薬剤の作用を考察した。実験結果の概要は次の如くである。

酸：熱圧中に木材成分の一部（おもにヘミセルロース）が酸によつて加水分解されて木粉に成形性を与える作用をする。酸の強さによつて木粉の可塑性およびボード材質が変化するが，良好な成形性は木粉に対し0.4%の硫酸を混合して，圧力 250kg/cm² 温度 180°C で15分間熱圧した場合に得られた。この場合のボードの材質は比重 1.7，曲げ強度 270kg/cm²，吸水率

7.5%である。

フェノール：木材成分とくにリグニンとフェノールとの反応性は明かではないが、フェノールは熱圧中に木粉に顕著な可塑性を与えて黒色、樹脂状の硬質なボードを成形することができる。少量の硫酸を添加すると木粉の可塑性はさらに増加し、アルデヒドを混合するとボードの曲げ強度が顕著に増加する。10%のフェノールおよび少量のヘキサメチレンテトラミンを添加して成形したボードの材質は比重 1.32, 曲げ強度 475kg/cm² 吸水率 4.3%である。

クレゾール：m-クレゾールはフェノールとほぼ同様の作用をする。O-および P-クレゾールはやや効果が劣る。

アミンおよびアミド：アニリン、パラトルエンスルホンアミド、尿素、ジシアンジアミドの効果について実験した。アミン・アミド類の木材に対する作用は明らかではないが、木材繊維を損傷せずに木粉に良好な可塑性を与えるため、強度の優れたボードを成形することができる。最も良好な効果を示したのはジシアンジアミドを用いた場合で、比重 1.35, 曲げ強度 480kg/cm², 吸水率 13.2%のボードを得ることができた。

アルデヒド：パラホルムアルデヒド、フルフラル、ヘキサメチレンテトラミンなどの効果について実験した。アルデヒドは単独で木粉に可塑性を与えないが他の薬剤（酸、フェノール）によつて活性化された木粉に添加した場合、ボードの材質がかなり顕著に改善される。

その他の薬剤：グリセリン、グリコール、グリコースなどは木粉の可塑性を顕著に増加させるが、ボードの強度が低く耐水性にも乏しい。

Résumé

The present study deals with the moldability of wood particles (lauan saw dust, 30 to 60 mesh) treated with chemicals such as acids, phenol, cresols, amines, amides, and aldehydes. Adding these chemicals to wood particles, molding tests were done in various pressing conditions, and the effects of chemicals on the physical and mechanical properties of molded board were investigated. Results obtained were as follows:

Acids: Some components of wood particles (such as hemicellulose) were degraded by acid hydrolysis during hot pressing, and lignin increased their flow. Lower acidity of particles was lacking in flow characteristic and higher one was accompanied with excessive cellulose degradation and loss in strength of final molded products. For example, the board molded with 0.4 percent of sulfuric acid and hotpressed for 15 minutes under 250 kg/cm² and 180°C gave the specific gravity of 1.7, bending strength of 270 kg/cm², and rate of water absorption of 7.5%.

Phenol: Although the reaction of phenol with lignin is not clear, plasticity of wood particles was increased remarkably by phenol treatment and black resinoid molded products were obtained. Plasticity of wood particles treated with phenol was increased by adding little amount of sulfuric acid, and bending strength of molded board was improved remarkably by aldehyde treatments. Boards

treated with 10% of phenol and little amounts of aldehyde gave the specific gravity of 1.32, bending strength of 475 kg/cm², and rate of water absorption of 4.3%.

Cresols: Properties of boards molded with m-cresols were quite comparable with those of phenols. Effects of o-cresol and p-cresol treatment were inferior to m-cresol treatment.

Amines and Amides: Effects of anilin, p-toluensulfonamide, urea, and dicyandiamide were tested. Although reactions of these chemicals upon wood components were not clear, strong and hard molded products were obtained. Among these chemicals, dicyandiamide treatment was most effective. For instance, specific gravity, bending strength, and rate of water absorption of the board molded with ten percent of dicyandiamide were 1.35, 490 kg/cm², and 43.2%, respectively.

Aldehyde: Effects of addition of aldehydes such as paraform-aldehyde, hexamethylenetetramine and furfural on plasticity of wood particles were not so remarkable as other chemicals. But aldehyde reacts well with wood components when wood particles were activated by acid or phenol treatments, and gave better mechanical properties of board compared with acids treatments or phenol treatments only.

Other chemicals: Effects of glycerin, glycol, and glucose were tested. Plasticities of wood particles were increased remarkably by additions of these chemicals, but mechanical properties and water resistance of board molded were not so well.

引用文献

- 1) KUEHL, K. E. and R. BOEHM, *Holzforschung*, **16**, 47 (1962).
- 2) STAMM, A. J. and E. E. HARRIS, *Chemical Processing of Wood*, 270, Chemical Publishing Co., INC., New York, N. Y. (1953).
- 3) EMERSON, R. W., U. S. 3,097, 177, July 9, (1963).
- 4) HERRICK, F. W., U. S. 3,095, 392, June 25 (1963).
- 5) SOKOLOVA, A. A., *Chemical Abstract*, **5**, 2,467 (1962).
- 6) REDINGER, L., *Chemical Abstract*, **5**, 7,489 (1962).
- 7) 八浜義和, *リグニンの化学*, 日本評論社, 704 (1947).
- 8) PHILLIPS, M., *Ind. Eng. Chem*, **23**, 286 (1931).
- 9) 大沢善次郎, *木材工業*, **19**, 23 (1964).
- 10) PHILLIPS, M., U. S. 1,750,903 (1930).
- 11) ARNOWSKY, S. I., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1270 (1930).