

平成27年度島根県森林整備加速化・林業再生交付金

リグノフェノールとフェノールをブレンドした 接着剤を用いた構造用合板の開発

事業報告書



平成28年3月
島根県中山間地域研究センター

リグノフェノールとフェノールをブレンドした接着剤を用いた
構造用合板の開発事業報告書 目次

I. 事業の概要	1
1. 目的	3
2. 実施体制	3
3. 事業内容	5
(1) 株式会社 藤井基礎設計事務所	5
(2) 株式会社 日新 NS木質科学研究所	6
(3) 株式会社 オーシカ 中央研究所	7
(4) 国立大学法人 静岡大学	8
(5) 島根県中山間地域研究センター	8
II. 成果の報告	9
株式会社 藤井基礎設計事務所	11
隠岐産リグノフェノールの生産業務報告書	12
はじめに	13
1. 材料の調達	14
2. リグノフェノールの製造&分子設計	16
3. 製造したリグノフェノール	17
株式会社 日新 NS木質科学研究所	29
隠岐産リグノフェノール接着剤を用いた合板製造技術の開発	30
委託業務仕様書	31
報告書の全体まとめ	32
第1部 隠岐産リグノフェノール接着剤に関する基礎知見習得	33
第2部 12×910×1820mm大板試作製造可能な接着条件検証Ⅰ	41
第3部 リグノフェノール接着剤調製時の粘度異常上昇原因検証	45
第4部 12×910×1820mm大板試作製造可能な接着条件検証Ⅱ	51
第5部 12×910×1820mm大板試作製造	59
株式会社 オーシカ 中央研究所	65
島根県隠岐産リグノフェノールを用いた接着剤の試作	66
1. 目的	66
2. 試験内容および結果	66
2. 1 リグノフェノールの溶解性とフェノール樹脂との混和性について	66
2. 2 リグノフェノール単体の性能評価	68
2. 3 混和性良好なリグノフェノールとフェノール樹脂のブレンドによる 性能評価	71

2. 4 混和性の不安定なリグノフェノールとフェノール樹脂のブレンドによる性能評価	77
3. まとめおよび考察	86
国立大学法人 静岡大学	89
様々な配合を行ったリグノフェノール接着剤の硬化挙動とホルムアルデヒド放散量について	90
1. 目的	90
2. リグノフェノールの水酸化ナトリウム水溶液への溶解性と硬化挙動	90
3. リグノフェノールへの添加物の添加と硬化挙動の関係	96
島根県中山間地域研究センター	107
(1) 隠岐産リグノフェノール接着剤開発現地検討会	108
(2) 160℃熱圧接着した構造用合板の接着性能とホルムアルデヒド放散量試験	110
Ⅲ. 事業の総括	115
「リグノフェノールとフェノールをブレンドした接着剤を用いた構造用合板の開発」関係者名簿	123

I. 事業の概要

1. 目的

島根県中山間地域研究センターは、隠岐産木材の島外出荷の拡大とスギ間伐材などのバイオマスの利活用を目指して、木質バイオマス資源から得られたリグノフェノールを利用した隠岐産木材の高付加価値化技術の開発に取り組んできた。その結果、隠岐の島町布施地区にあるリグノフェノール製造実証プラントにおいて、スギ木粉試料から相分離系変換システムにより得られたリグノフェノールを用い、事前の樹脂化の工程を省くことで、製造工程の簡略化とコストダウンを図りながら、優れた接着性能を有する接着剤の提供を可能にした。さらに、接着剤成分の一部を、従来の石油由来の成分から再生可能な植物資源に由来する成分に転換し、かつ、常時又は断続的に湿潤状態となるような環境においても、優れた接着性能を有する接着剤の提供を可能にした。これらの成果をもとに、発明の名称「リグノフェノール由来の接着剤およびこれを用いた木製品（特願 2014-155197）」、並びに「フェノール樹脂とリグノフェノールとを含む接着剤およびこれを用いた木製品（特願 2015-178835）」の2件の特許申請を行った。

一方、合板製造業において使用される接着剤は国内の接着剤出荷量の1/4を占め、国内で最大の接着剤利用産業となっている。この合板製造業で使用される接着剤の種類別全国出荷量を見ると、その過半が石油由来のフェノール樹脂系接着剤で占められている。

そこで、本事業では島根県隠岐産スギ間伐材の木粉から得られたリグノフェノールを接着剤として用い、石油由来のフェノール樹脂系接着剤と一定割合で混合して合板を製造し、その性能を評価することで、国内で唯一の天然由来の接着剤を用いた合板を実用規模で開発することを目的とした。

2. 実施体制

本事業では、島根県中山間地域研究センターが事業実施主体となり、島根県隠岐郡隠岐の島町でリグノフェノール製造技術の安定化と事業化に取り組む株式会社 藤井基礎設計事務所、鳥取県境港市を拠点に合板製造を行う株式会社 日新、工業用接着剤の製造を手掛ける株式会社 オーシカの各社にそれぞれ業務を委託して開発を進めた。さらに、木材接着研究を専門とし、隠岐の島町で技術支援も務めていただいた国立大学法人 静岡大学に研究受託いただき、リグノフェノール接着剤の基礎研究を進めた。



島根県中山間地域研究センター（島根県飯石郡飯南町上来島 1207）



リグノフェノール製造実証プラント（島根県隠岐郡隠岐の島町布施 895-1）



（株）日新 NS 木質科学研究所（鳥取県境港市西工業団地 102 番地）



（株）オーシカ 中央研究所（東京都板橋区舟渡 1-4-5）



国立大学法人 静岡大学（静岡県静岡市駿河区大谷 836）

3. 事業内容

(1) 株式会社 藤井基礎設計事務所

隠岐産リグノフェノール生産委託業務仕様書

①委託業務名

隠岐産リグノフェノールの生産業務

②委託業務の目的

本業務は、隠岐産リグノフェノール接着剤を用いた合板製造技術の開発のため、接着剤原料となるスギ間伐材の木粉から抽出した天然由来成分である隠岐産リグノフェノールを生産することを目的とする。

③委託期間

契約締結の日から平成 28 年 2 月 29 日まで

④業務内容

・隠岐産リグノフェノールの生産

業務内容：隠岐の島町布施地区にある隠岐産リグノフェノール製造実証プラントにおいて、相分離系変換システムにより、接着剤原料となるスギ間伐材の木粉から抽出した天然由来成分である隠岐産リグノフェノールを 35kg 生産する。

・隠岐産リグノフェノールの発送

業務内容：生産した隠岐産リグノフェノールを発注者が指定する合板メーカー、接着剤メーカー、大学等に発送する。

(2) 株式会社 日新 NS 木質科学研究所

「隠岐産リグノフェノール接着剤を用いた合板製造技術の開発」委託業務仕様書

①委託業務名

隠岐産リグノフェノール接着剤を用いた合板製造技術の開発

②委託業務の目的

本業務は、スギ間伐材の木粉から抽出した天然由来成分であるリグノフェノールを接着剤として用い、石油由来のフェノールと一定割合で混合して構造用合板を製造し、その性能を評価することで、国内で唯一の天然由来の接着剤を用いた構造用合板を実用規模で開発することを目的とする。

③委託期間

契約締結の日から平成 27 年 12 月 31 日まで（平成 28 年 1 月 31 日まで延長）

④業務内容

・ フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール由来の接着剤を混合した接着剤を用いた構造用合板製造予備実験

業務内容：実用規模での構造用合板製造を想定し、フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール由来の接着剤を混合した接着剤を用いて構造用合板製造予備実験を行い、合板の J A S の接着の程度「特類」を満たし、ホルムアルデヒド放散量 F ☆☆☆ を満足するような合板製造条件を解明する。

・ フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール由来の接着剤を混合した接着剤を用いた実用規模での構造用合板製造実験

業務内容：フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール由来の接着剤を混合した接着剤を用いて実用規模で合板製造実験を行い、構造用合板を 50 枚製造する。

・ 合板の J A S に基づく性能試験実施

業務内容：製造した構造用合板を試験体として、合板の J A S に基づく接着の程度「特類」の性能を確認するための引張りせん断試験及びホルムアルデヒド放散量試験を行う。

・ 実験報告書の作成と提出

業務内容：実施方法と結果を製造コスト面も含めて実験報告書としてとりまとめ、実用化の可能性について考察し、言及する。

(3) 株式会社 オーシカ 中央研究所

「島根県隠岐産リグノフェノールを用いた接着剤の試作」委託業務仕様書

①委託業務名

島根県隠岐産リグノフェノールを用いた接着剤の試作

②委託業務の目的

本業務は、スギ間伐材の木粉から抽出した天然由来成分であるリグノフェノールと石油由来のフェノールを一定割合で混合することにより接着剤を試作し、その実用性を検証することで、国内で唯一の天然由来の接着剤の実用化につなげることを目的とする。

③委託期間

契約締結の日から平成 28 年 2 月 29 日まで

④業務内容

- ・ フェノール樹脂系接着剤と島根県隠岐産リグノフェノールを混合した接着剤の試作
業務内容：フェノール樹脂系接着剤と島根県隠岐産リグノフェノールを混合した接着剤を試作する。
- ・ フェノール樹脂系接着剤と島根県隠岐産リグノフェノールを混合した接着剤の実用性の検証
業務内容：フェノール樹脂系接着剤と島根県隠岐産リグノフェノールを混合した接着剤について、安全性や品質・性能面から実用性を検証する。
- ・ 試験報告書の作成と提出
業務内容：試験結果を報告書としてとりまとめ、実用化の可能性について考察し、言及する。

(4) 国立大学法人 静岡大学

島根県隠岐産リグノフェノールを用いた木材接着技術の開発 仕様書

①研究目的

様々な配合を行ったリグノフェノール接着剤の硬化挙動の解明とホルムアルデヒド放散量について検討することを目的とする。

②研究期間

契約で定める研究開始日～平成 28 年 2 月 29 日

③研究内容

- ・ リグノフェノールの水酸化ナトリウム水溶液への溶解性と硬化挙動
- ・ リグノフェノールへの添加物の添加と硬化挙動の関係

(5) 島根県中山間地域研究センター

① 隠岐産リグノフェノール接着剤開発現地検討会の開催

リグノフェノール製造実証プラント見学と意見交換、並びに研究進捗状況の確認と情報共有を目的として、本事業に関わる関係機関に参集いただき、現地検討会を開催する。

② 160℃熱圧接着した構造用合板の接着性能とホルムアルデヒド放散量試験

合板工場における合板製造工程において、通常、フェノール樹脂系接着剤はホットプレス温度 140℃以下で接着される。一方、既往の研究結果¹⁾ から、フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール接着剤を混合した接着剤について、ホットプレス温度 140℃で熱圧後、さらに 160℃以上の再圧縮を行った試験体の接着性能は向上することが確認されている。そこで、株式会社 日新においてホットプレス温度 140℃で試作された構造用合板を、160℃で再圧縮を行い接着性能とホルムアルデヒド放散量を確認する。

※ 1) 島根県中山間地域研究センター，(株) 藤井基礎設計事務所：木材成分を利用した隠岐産木材の高付加価値化技術の開発共同研究報告書，2016，pp17-21

Ⅱ. 成果の報告

株式会社 藤井基礎設計事務所

隠岐産リグノフェノールの生産業務

報告書

平成28年1月

株式会社 藤井基礎設計事務所

はじめに

隠岐の島町の総生産額（GDP）の大半は公的補助で賄われており、隠岐の島町の経済は生産額を増加しないと成立しない状況である。隠岐の島町では、かつては林業で生計を支えていた時期もあったが、林業を取り巻く環境の変化により、木材業の生産額は総生産額の1%未満となっている。従って、島の公的依存の脱却と、持続可能な経済構造への転換のためには、林業の再生も必要不可欠である。

隠岐の島は高品質な森林と高密度な林道といった豊かな林業環境を持つが、林業を取り巻く環境の変化により、木材は経済価値を獲得するに至っておらず、森林の多くは管理放棄されている。また、切り捨て間伐材や松くい虫被害木の増加といった森林環境の悪化も深刻である。本事業では、これらの未利用木材を地域資源として活用し、これらから取り出したリグノフェノール^{※1}を用いた製品の開発に準ずる。

※1 リグノフェノールは、木質成分のリグニン（木材成分の30%を占める）を化学処理により世界で初めて安定化した形で取り出したバイオマス材料であり、三重大学の船岡正光教授により製造法が開発された。近年、工業化が進み石油由来のフェノールの代替や接着剤としての活用が期待されている。

1. 材料の調達

本事業では、合板の接着剤の製造のために、リグノフェノールを島根県隠岐の島町布施の木質バイオマス実証プラント設備で製造した。今回用いるリグノフェノールの原料は隠岐産の針葉樹スギを用いた。

隠岐の島町をはじめ、全国の山林地域では、このスギが切り捨て間伐材として、山林に大量に蓄積しており、その利活用が課題となっている。そこで本事業では、合板接着剤の原料として、間伐材のスギを用いてリグノフェノールを製造した。これらの実証は、未利用木材の新しい利活用に繋がる。

リグノフェノール製造の木材原料は、前処理として微粉末にする必要がある。これは製造過程で用いる試薬（硫酸・クレゾール）と木材を反応させるので、木材の粒径の大きなものは試薬の溶解や反応が困難となる。従って試料を微粉末にすることによって、試料表面積を増大させ、試料の分解・溶解を促進させる必要がある。本事業ではスギ約 106 kg をリグノフェノール製造の原料として粉末化した。



▲ 切捨間伐材（針葉樹スギ）



▲ 木粉試料（スギ）



▲ 木粉試料 106kg 分（スギ）

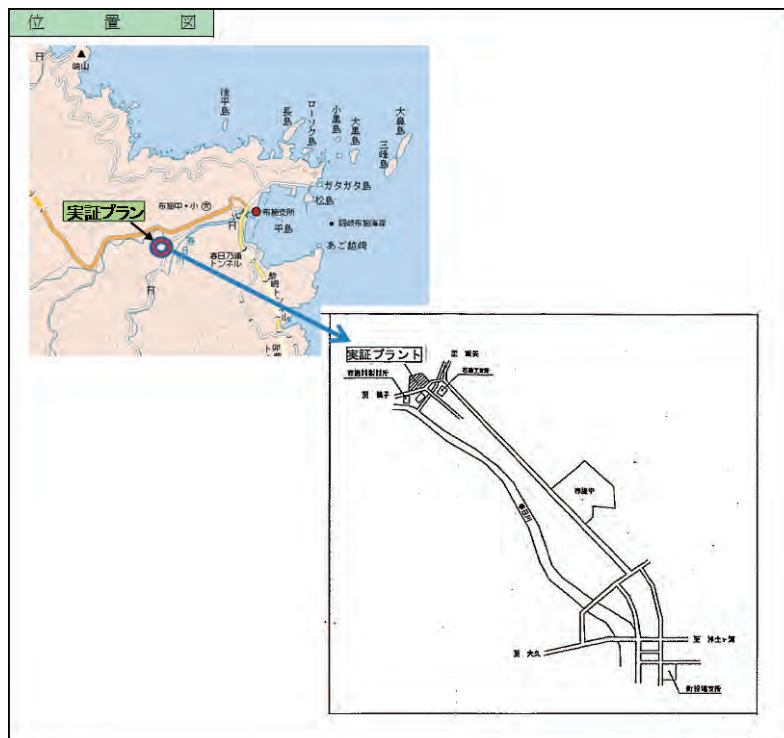


▲木質バイオマス実証プラント



▲木質バイオマスリグノフェノール製造施設

場 所：島根県隠岐郡隠岐の島町布施 895-1
 設置場所の名称：木材製造所跡地
 所 有 者：隠岐の島町
 町有の遊休地であり、用地と施設を町から借用。



▲ 木質バイオマス実証プラント場所 地図

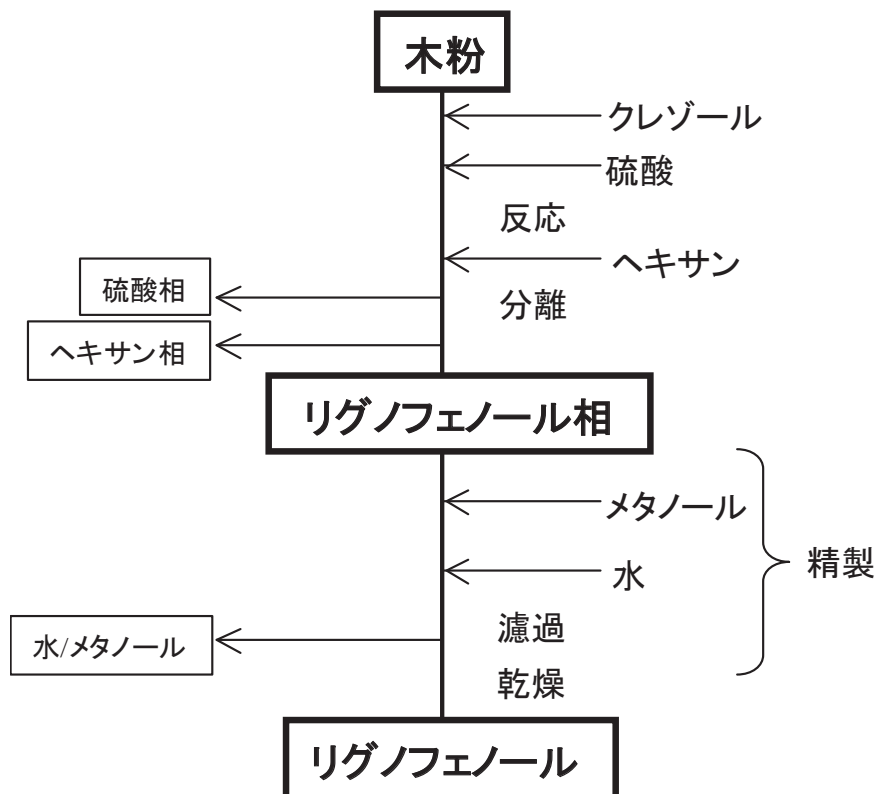
2. リグノフェノールの製造 & 分子設計

リグノフェノールの製造は島根県隠岐の島町布施に建設された木質バイオマス実証プラント設備を用いた。以下に製造プロセスを示す。リグノフェノールの製造は、計 106.8 kg のスギからリグノフェノール 計 35.02 kg を製造した。



▲プラント製造リグノフェノール

■製造プロセス



3. 製造したリグノフェノール

本事業では、約 35 kg のリグノフェノールを以下の計画通り製造した。

■リグノフェノール製造計画表

単位: kg

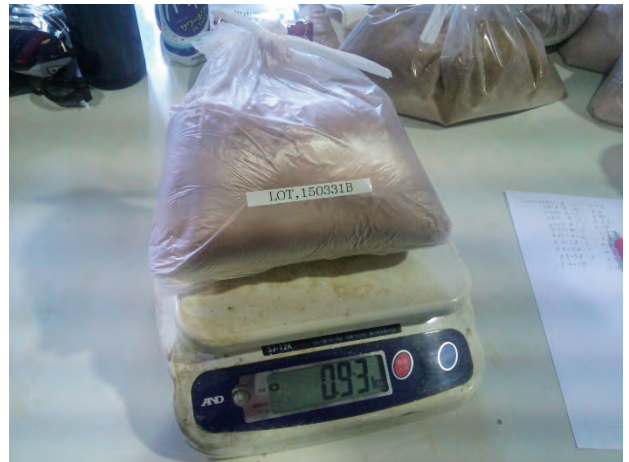
年 月	生産計画	提供計画				
	藤井基礎設計事務所様	日新様	オーシカ様	静岡大学様	中山間C	提供量 合 計
平成27年7月	12.37	7.67	2.04	2.14	0.52	12.37
8月	6.18	3.96	2.22	0	0	6.18
9月	6.09	4.1	0	1.99	0	6.09
10月	7.12	7.12	0	0	0	7.12
11月	3.26	3.26	0	0	0	3.26
合 計	35.02	26.11	4.26	4.13	0.52	35.02

(1) 7月提供分

7月に Lot150207B, Lot150331B, Lot150414B, Lot150414B-2, Lot150421B , Lot150512B-1, Lot150527B-1, Lot150527B-2, Lot150601B-1, Lot150601B-2, Lot150604B-1, Lot150604B-2, Lot150610B-1, Lot150610B-2, Lot150615B-1, Lot150615B-2, Lot150618B-1, Lot150618B-2 のリグノフェノールを提供した。以下にその写真と表を掲載する。



▲ Lot150207B



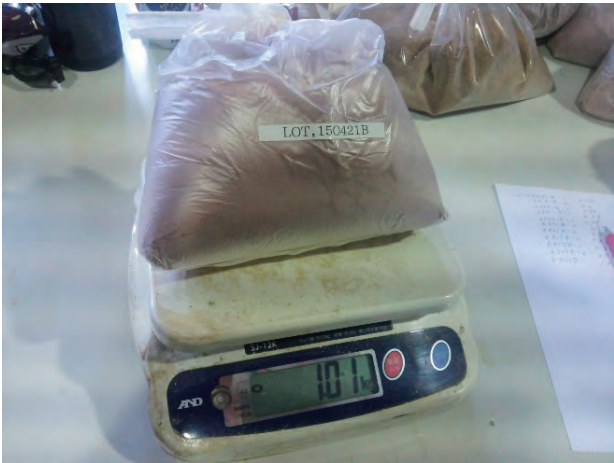
▲ Lot150331B



▲ Lot150414B



▲ Lot150414B-2



▲ Lot150421B



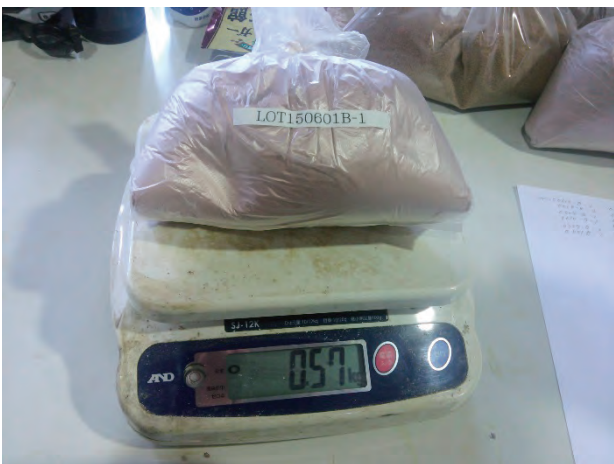
▲ Lot150512B-1



▲ Lot150527B-1



▲ Lot150527B-2



▲ Lot150601B-1



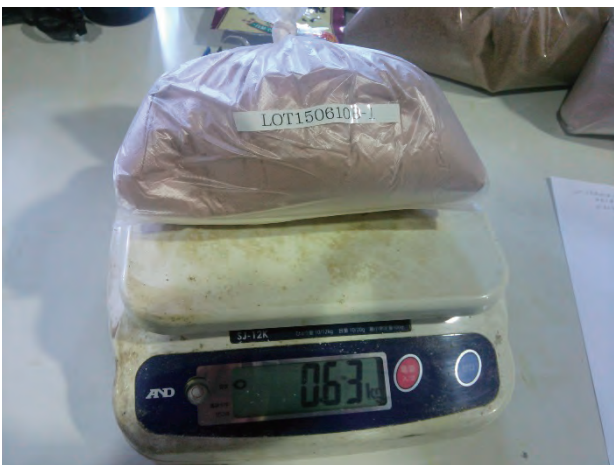
▲ Lot150601B-2



▲ Lot150604B-1



▲ Lot150604B-2



▲ Lot150610B-1



▲ Lot150610B-2



▲ Lot150615B-1



▲ Lot150615B-2



▲ Lot150618B-1



▲ Lot150618B-2

LOTNo.	重量(kg)	提供先(敬称略)
150618B1	0.57	オーシカ
150610B2	0.6	静岡大学
150604B1	0.62	日新
150610B1	0.63	日新
150527B1	0.74	日新
150601B1	0.57	日新
150601B2	0.52	中山間C
150615B2	0.61	静岡大学
150615B1	0.81	オーシカ
150527B2	0.5	日新
150421B	1.01	日新
150331B	0.93	静岡大学
150512B1	0.7	日新
150618B2	0.66	オーシカ
150414B2	0.55	日新
150604B2	0.62	日新
150207B	1.07	日新
150414B	0.66	日新
合計	12.37	

(2) 8月提供分

8月に Lot150624B-1, Lot150624B-2, Lot150629B-1, Lot150629B-2, Lot150713B-1, Lot150713B-2, Lot150716B-1, Lot150716B-2, Lot150721B-1, Lot150721B-2 のリグノフェノールを提供した。以下にその写真と表を掲載する。



▲ Lot150624B-1



▲ Lot150624B-2



▲ Lot150629B-1



▲ Lot150629B-2



▲ Lot150713B-1



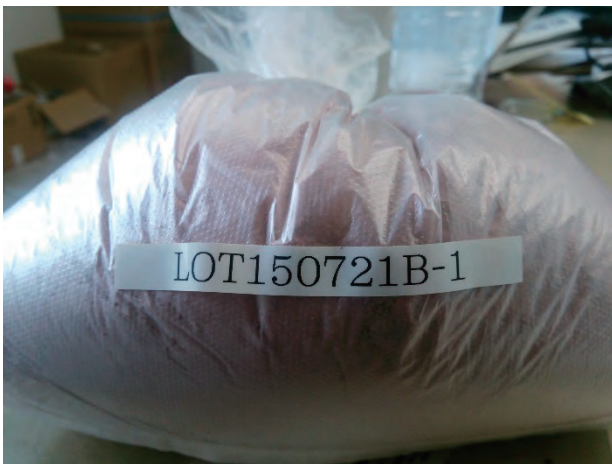
▲ Lot150713B-2



▲ Lot150716B-1



▲ Lot150716B-2



▲ Lot150721B-1



▲ Lot150721B-2

LOTNo.	重量(kg)	提供先(敬称略)
150624B-1	0.72	日新
150629B-1	0.64	日新
150713B-1	0.62	日新
150713B-2	0.67	日新
150716B-2	0.67	日新
150721B-2	0.64	日新
150624B-2	0.53	オーシカ
150629B-2	0.54	オーシカ
150716B-1	0.53	オーシカ
150721B-1	0.62	オーシカ
合計	6.18	

(3) 9月提供分

9月に Lot150727B-2, Lot150730B-1, Lot150730B-2, Lot150803B-1, Lot150817B-1, Lot150817B-2, Lot150824B-1, Lot150824B-2, Lot150827B-1, Lot150827B-2 のリグノフェノールを提供した。以下にその写真と表を掲載する。



▲ Lot150727B-2



▲ Lot150730B-1



▲ Lot150730B-2



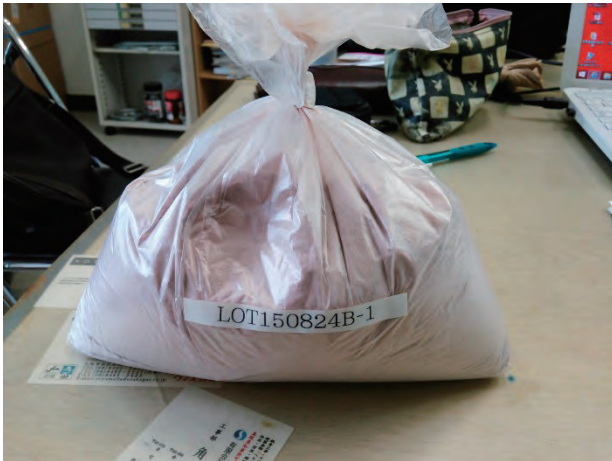
▲ Lot150803B-1



▲ Lot150817B-1



▲ Lot150817B-2



▲ Lot150824B-1



▲ Lot150824B-2



▲ Lot150827B-1



▲ Lot150827B-2

LOTNo.	重量(kg)	提供先(敬称略)
150727B-2	0.57	日新
150730B-1	0.62	静岡大学
150730B-2	0.41	静岡大学
150730B-2-1	0.28	静岡大学
15803B-1	0.54	日新
150817B-1	0.68	静岡大学
150817B-2	0.64	日新
150824B-1	0.61	日新
150824B-2	0.56	日新
150827B-1	0.61	日新
150827B-2	0.57	日新
合計	6.09	

(4) 10月提供分

10月に Lot150803B-2, Lot150831B-1, Lot150831B-2, Lot150903B-2, Lot150909B-1, Lot150909B-2, Lot150916B-1, Lot150916B-2, Lot150929B-1, Lot150929B-2, Lot151002B-1, Lot151002B-2 のリグノフェノールを提供した。以下にその写真と表を掲載する。



▲ Lot150803B-2



▲ Lot150831B-1



▲ Lot150831B-2



▲ Lot150903B-2



▲ Lot150909B-1



▲ Lot150909B-2



▲ Lot150916B-1



▲ Lot150916B-2



▲ Lot150929B-1



▲ Lot150929B-2



▲ Lot151002B-1



▲ Lot151002B-2

LOTNo.	重量(kg)	提供先(敬称略)
150909B-1	0.65	日新
150909B-2	0.55	日新
150929B-1	0.56	日新
150929B-2	0.68	日新
151002B-1	0.66	日新
151002B-2	0.6	日新
150831B-1	0.63	日新
150831B-2	0.63	日新
150916B-1	0.6	日新
150916B-2	0.56	日新
150803B-2	0.62	日新
150903B-2	0.38	日新
合計	7.12	

(5) 11月提供分

11月に Lot151006B-2, Lot151013B-1, Lot151013B-2, Lot151104B-1, Lot151104B-2, Lot151026B-1 のリグノフェノールを提供した。以下にその写真と表を掲載する。



▲ Lot151006B-2



▲ Lot151013B-1



▲ Lot151013B-2



▲ Lot151104B-1



▲ Lot151104B-2



▲ Lot151026B-1

LOTNo.	重量(kg)	提供先(敬称略)
151006B-2	0.24	日新
151013B-1	0.61	日新
151104B-1	0.67	日新
151013B-2	0.6	日新
151104B-2	0.6	日新
151026B-1	0.54	日新
合計	3.26	

株式会社 日新 NS木質科学研究所

隠岐産リグノフェノール接着剤を 用いた合板製造技術の開発



(株)日新 NS 木質科学研究所

平成 28 年 1 月



「隠岐産リグノフェノール接着剤を用いた合板製造技術の開発」委託業務仕様書

1. 委託業務名

隠岐産リグノフェノール接着剤を用いた合板製造技術の開発

2. 委託業務の目的

本業務は、スギ間伐材の木粉から抽出した天然由来成分であるリグノフェノールを接着剤として用い、石油由来のフェノールと一定割合で混合して構造用合板を製造し、その性能を評価することで、国内で唯一の天然由来の接着剤を用いた構造用合板を実用規模で開発することを目的とする。

3. 委託期間

契約締結の日から平成27年12月31日まで（平成28年1月31日まで延長）

4. 業務内容

(1) フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール由来の接着剤を混合した接着剤を用いた構造用合板製造予備実験

業務内容：実用規模での構造用合板製造を想定し、フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール由来の接着剤を混合した接着剤を用いて構造用合板製造予備実験を行い、合板のJASの接着の程度「特類」を満たし、ホルムアルデヒド放散量F☆☆☆☆を満足するような合板製造条件を解明する。

(2) フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール由来の接着剤を混合した接着剤を用いた実用規模での構造用合板製造実験

業務内容：フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール由来の接着剤を混合した接着剤を用いて実用規模で合板製造実験を行い、構造用合板を50枚製造する。

(3) 合板のJASに基づく性能試験実施

業務内容：(2)で製造した構造用合板を試験体として、合板のJASに基づく接着の程度「特類」の性能を確認するための引張りせん断試験及びホルムアルデヒド放散量試験を行う。

(4) 実験報告書の作成と提出

業務内容：(1)、(2)及び(3)の実施方法と結果を製造コスト面も含めて実験報告書としてとりまとめ、実用化の可能性について考察し、言及する。

実施体制

実施会社名：株式会社 日新（〒684-0075 鳥取県境港市西工業団地100番地）

代表取締役社長：又賀航一

実施施設名：株式会社 日新 NS木質科学研究所（鳥取県境港市西工業団地102番地）

実施研究員：黄 箭波、松下 清、荒谷愛子

「隠岐産リグノフェノール接着剤を用いた合板製造技術の開発」報告書の全体まとめ

第1部 隠岐産リグノフェノール接着剤に関する基礎知見習得

- 1) リグノフェノール調製物 I 単独の場合、現状に近い接着条件では特類クリアの見込みが全くないが、熱圧温度アップ・時間延長するほど接着性能は良くなる傾向がある。
- 2) リグノフェノール調製物 I の質量混合比を 50%にしても特類接着性能が有ることを確認した。また、熱圧時間よりも、熱圧温度が接着性能に大きく影響する。
- 3) 確認した現状設備でも対応可能な特類接着性能を有する接着条件
 - ① リグノフェノール調製物 I の質量混合比は 50%以内
 - ② 塗布量両面 40g/尺角 (436g/m²)、③冷圧圧力 10kg/cm²・時間 30 分程度
 - ④ 熱圧圧力 7kg/cm²、熱圧温度 140℃、熱圧時間 40 秒/mm (8 分)

第2部 12×910×1820mm 大板試作製造可能な接着条件検証 I

下記の順番及び比率で混合糊を調製した時、粘度異常上昇が生じた。

- 1) 70 部 1.2mol の水酸化ナトリウム水溶液+30 部のリグノフェノール 15 分攪拌後 (問題なく)。
- 2) 攪拌しながら、少しずつ D 硬化剤 10 部→ソーダ灰 3 部→炭カル 12 部 (ここまで問題なく)。
- 3) 続けて、小麦粉 12 部を少しずつ入れると、調製物の粘度は急上昇した。
- 4) 100 部の D-230 レジン (フェノール樹脂) を入れたが、均一に攪拌できなかった。

第3部 リグノフェノール接着剤調製時の粘度異常上昇原因検証

- 1) 調製時、順番は大変重要なポイントのため、作業手順が必要である。
- 2) 特に「水酸化ナトリウム水溶液+リグノフェノール+D 硬化剤+小麦粉」の順番を避けなければ、固まりが出易いと判った。小麦粉は最後に入れること、且つ量の調整が必要である。

第4部 12×910×1820mm 大板試作製造可能な接着条件検証 II

- 1) リグノフェノールを水酸化ナトリウム水溶液に溶解する作業が難しい。高回転数で攪拌すると、泡立ちし易い。泡立ちを抑えるためには低速攪拌が有効であるが、未溶解分がある。
- 2) 調製物 I と調製物 II との混合初期粘度のコントロールが難しく、時間が経つと、粘度の上昇が激しい (可使時間が短い)。
- 3) 調製物 I の絶対水分量が多いため、単板の低含水率管理や塗布量絞りなどの対策が必要である。
- 4) 特類の接着性能及び F☆☆☆☆ホルムアルデヒド放散量を同時にクリアさせるため、調製物 I のレゾルシノール硬化剤を 13 部添加と、試作合板にオーシカ製ディアムッシュ FC-7PW ホルムアルデヒドキャッチャー剤を使用することが有効であると考えられる。
- 5) 小麦粉の量、添加のタイミング (順番) は混合糊粘度を左右するため、調製物 I に小麦粉を添加せず、且つ調製物 II への添加量を減らす。

第5部 12×910×1820mm 大板試作製造

- 1) 大板 50 枚試作用のリグノフェノール量は 1 回分しかないので、当社が事前に様々な実験や検証を通してリグノフェノールの性状を把握し、作戦会議で綿密な大板試作作業計画を立てたことによって、作業及び試験結果はほぼ計画通りに特類接着性能及び F☆☆☆☆クリアの結果を得た。
- 2) 唯一、計画外で発生したことは混合糊の粘度上昇がなかったため、試作合板の仮接着性に影響を与えたが、幸い、冷圧時間延長によって解決した。
- 3) 再びリグノフェノールを接着剤として使用する場合、混合糊の初期粘度、経時間変化のコントロールが大変難しいと実感した。

第1部 隠岐産リグノフェノール接着剤に関する基礎知見習得

一. 日本合板製造の一般接着条件 (フェノール樹脂 特類)

- 1) フェノール樹脂接着剤の調整物の初期粘度：20 ポイズ前後
- 2) 厚さ 12mm 製品の塗布量：両面 38~40g/尺角 (414~436g/m²)
- 3) 冷圧圧力・時間：10kg/cm²、30 分程度 (良好な仮接着性が要求)
- 4) 厚さ 12mm 製品の熱圧圧力・温度・時間：7~8kg/cm²、125~135℃、30 秒/mm (6分)

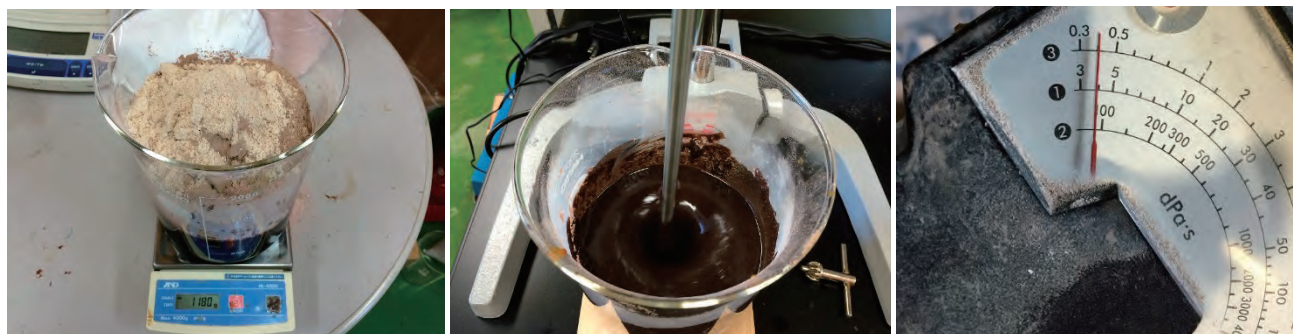
二. 隠岐産リグノフェノール接着剤単独の基本物性確認

リグノフェノール調製物 I (表1)

調製物品名	質量比
水酸化ナトリウム水溶液(1mol/L)	7.0
リグノフェノール	3.0
レゾルシノール系接着剤用硬化剤	1.5
小麦粉	0.3

1. リグノフェノール調製物 I

- 1) 調製物の質量比：表 1
- 2) 調製時の攪拌時間：15~20 分 (写真)
- 3) 調製物の初期粘度：4 ポイズ未満
- 4) 調製物の 2H 放置後の粘度上昇性：ほとんど変化なし

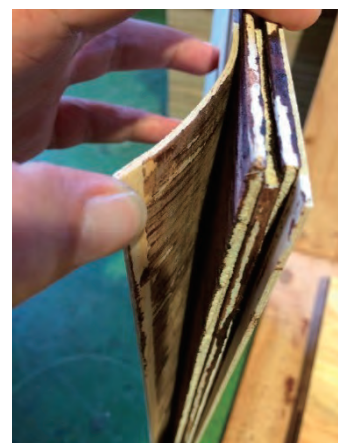
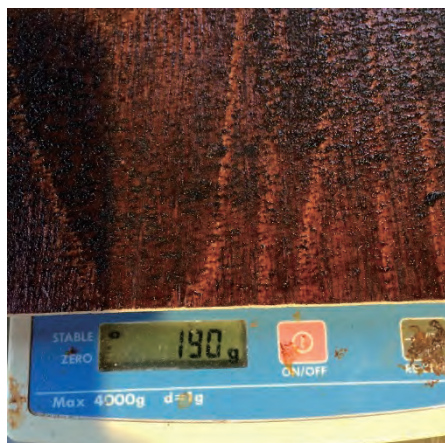


コメント：初期粘度が低過ぎるため、木材 (単板) への過度浸透により、木材接着において欠膠を引起す可能性がある (接着不良発生)。

2. リグノフェノール調製物 I 単独の合板接着性能 (冷・熱圧機：600×600mm 小型プレス)

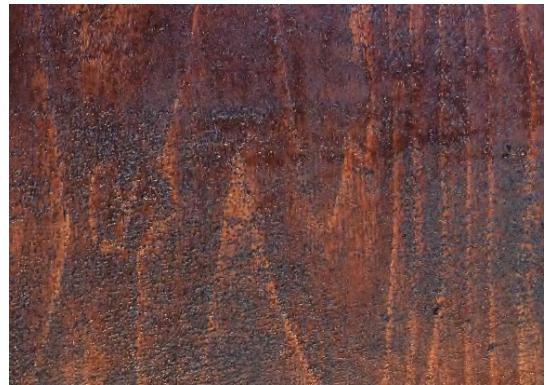
- 1) 厚さ 12mm×幅 300mm×長さ 450mm 試作合板の単板構成：

1.7DF+3.15 スギ+3.15 スギ+3.15 スギ+1.7DF (備考：DF は北米産ダグラスファー)
- 2) 接着条件固定分：
 - ①上記の調製物 I、②塗布量両面 40g/尺角 (436g/m²)
 - ③冷圧圧力 10kg/cm²・時間 30 分程度、④熱圧圧力 7kg/cm²
- 3) 接着条件変化分：①熱圧時間、②熱圧温度



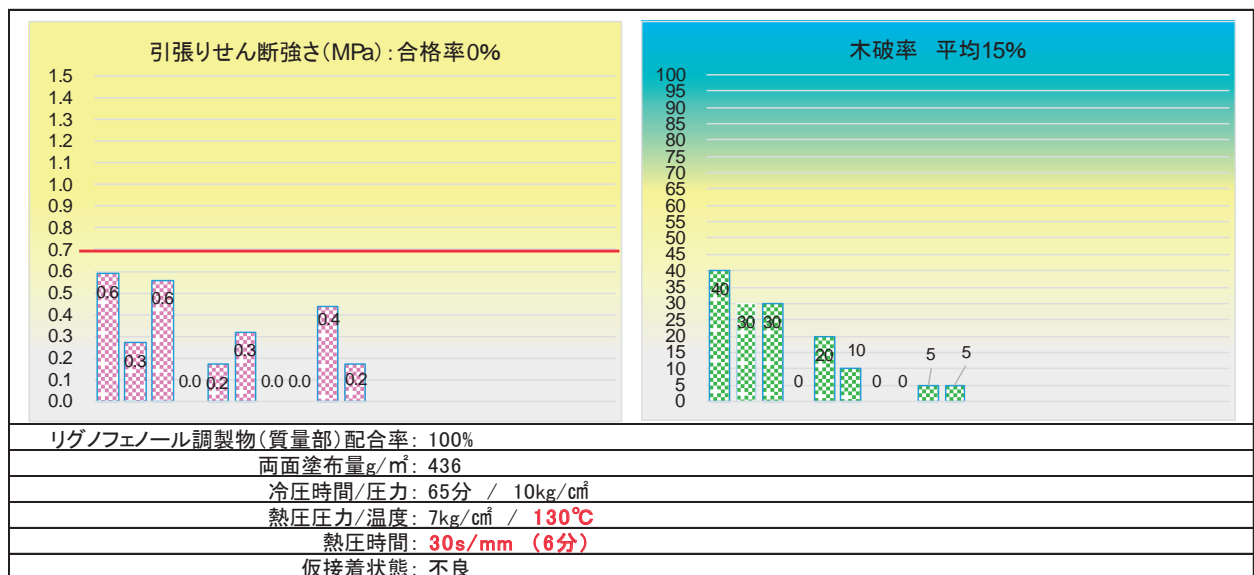
合板試作に関するコメント：

- ① 冷圧 30 分間経過でも仮接着性を得ず、65 分まで延長したが、依然として仮接着性が極めて悪かった。
- ② 右写真のように溶けなかったリグノフェノールによる塗布むらがある。
- ③ 調製・合板試作中、ホルムアルデヒドの刺激臭がひどい。



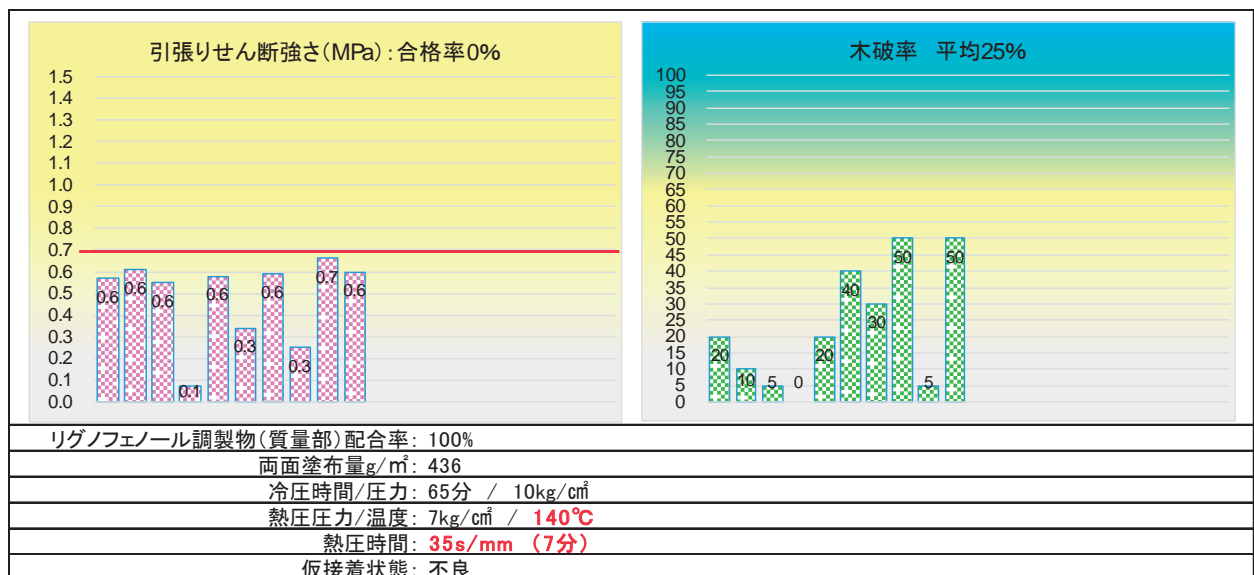
4) 「合板の日本農林規格(JAS)のスチーミング繰返し試験方法」による特類接着性能評価

① 現状に近い接着条件による試作合板



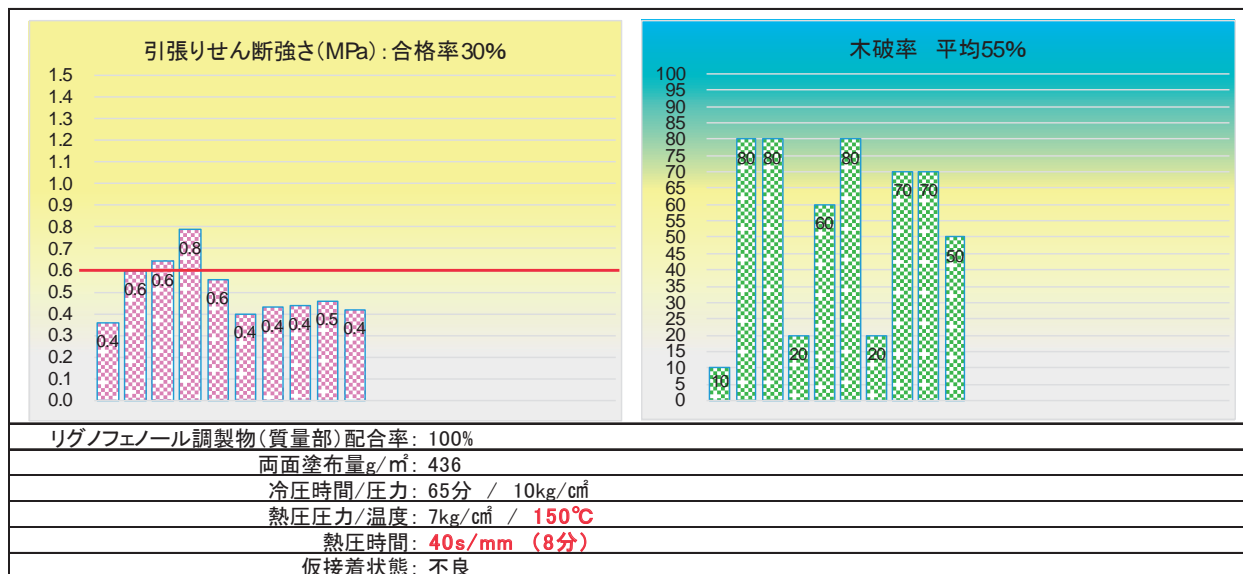
結果：木破率が低く、引張りせん断強さの合格率が 0%で、判別：不合格

② 現状より熱圧温度 10°Cをアップした 140°C、熱圧総時間時間 1分を延長した 7分



結果：木破率及び引張りせん断強さが若干高くなったが、依然として合格率が 0%で、判別：不合格

③ 現状よりさらに熱圧温度 20℃をアップした 150℃、熱圧総時間時間 2分を延長した 8分



結果：木破率及び引張りせん断強さが大きく改善したが、合格率が 30%で、判別：不合格

①、②、③接着性能試験結果のコメント：

- a) リグノフェノール調製物 I 単独の場合、現状に近い接着条件では特類クリアの見込みが全くない。
- b) 熱圧温度アップ・時間延長ほど接着性能は良くなる傾向がある。
- c) これ以上の高温接着が要求された場合、現状の合板生産機械が対応できず、新規設備必要。

3. リグノフェノール調製物 I とフェノール樹脂調製物 II との混合による合板接着性能

- 1) 冷・熱圧機：600×600mm 小型プレス
- 2) 厚さ 12mm×幅 300mm×長さ 450mm 試作合板の単板構成：
 - 1.7DF+3.15 スギ+3.15 スギ+3.15 スギ+1.7DF (備考：DF は北米産ダグラスファー)
- 3) 接着条件固定分：
 - ①塗布量両面 40g/尺角 (436g/m²)、②冷圧圧力 10kg/cm²・時間 30 分程度
 - ③熱圧圧力 8kg/cm²、温度 140℃、時間 40 秒/mm (8分)
- 4) 接着条件変化分：リグノフェノール調製物 I の質量混合比①0%、②20%、③50%

リグノフェノール調製物 I (表1)

調製物品名	質量比
水酸化ナトリウム水溶液(1mol/L):	7.0
リグノフェノール:	3.0
レゾルシノール系接着剤用硬化剤:	1.5
小麦粉:	0.3

フェノール樹脂調製物 II (表2)

調製物品名	質量比
フェノール樹脂(オーシカ製D-230):	100.0
小麦粉:	15.0
ソーダ灰:	3.0
水:	0.0

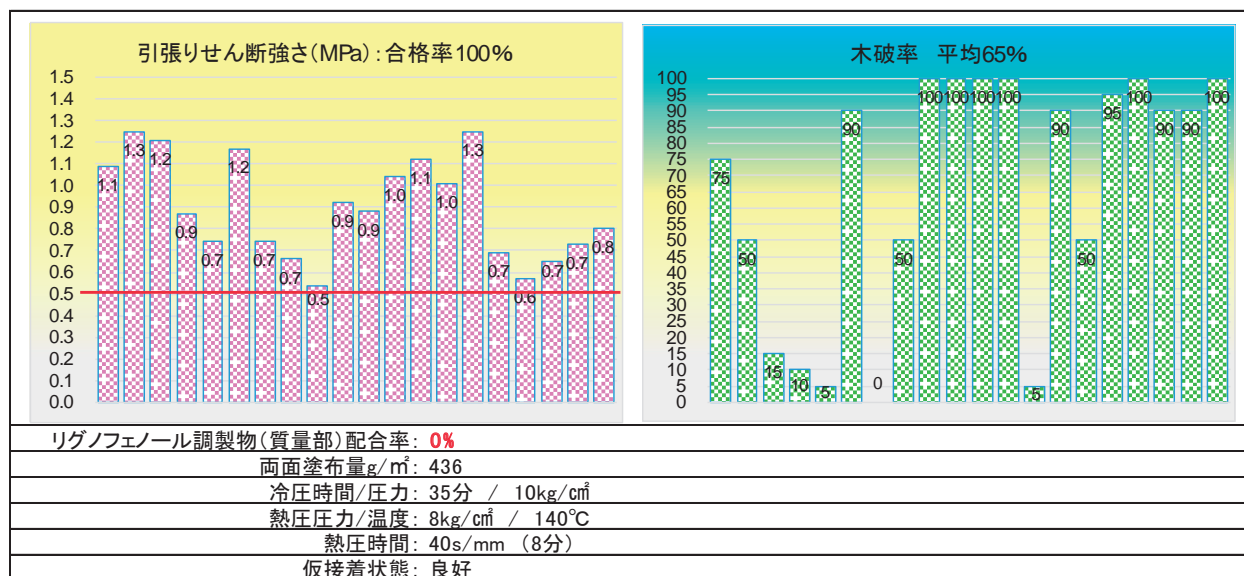
備考：フェノール樹脂調製物 II の質量比は「特許願 JP0150067」に準ずる。



調製物 II の初期粘度 70 ポイズ以上 (高過ぎ)

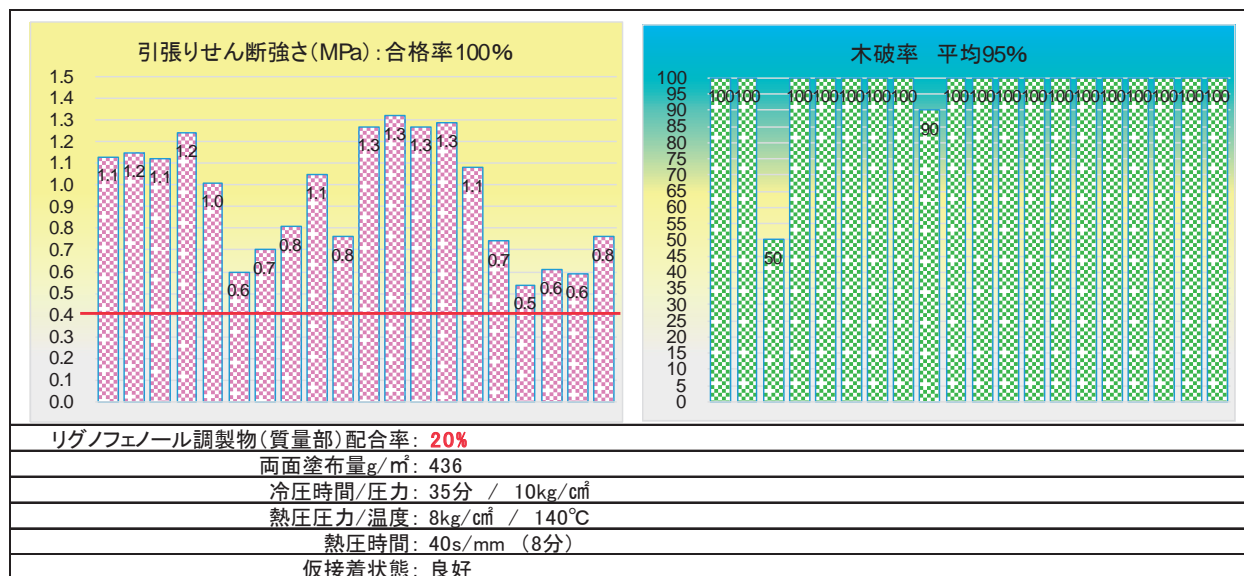
5) 「合板の日本農林規格(JAS)のスチーミング繰返し試験方法」による特類接着性能評価

① リグノフェノール調製物 I の質量混合とフェノール調製物 II との混合比 0%



結果：フェノール調製物 II の初期粘度が高いため、塗布むらがあったが、平均木破率 65%、引張りせん断強さ合格率 100%で、判別：合格

② リグノフェノール調製物 I の質量混合とフェノール調製物 II との混合比 20%

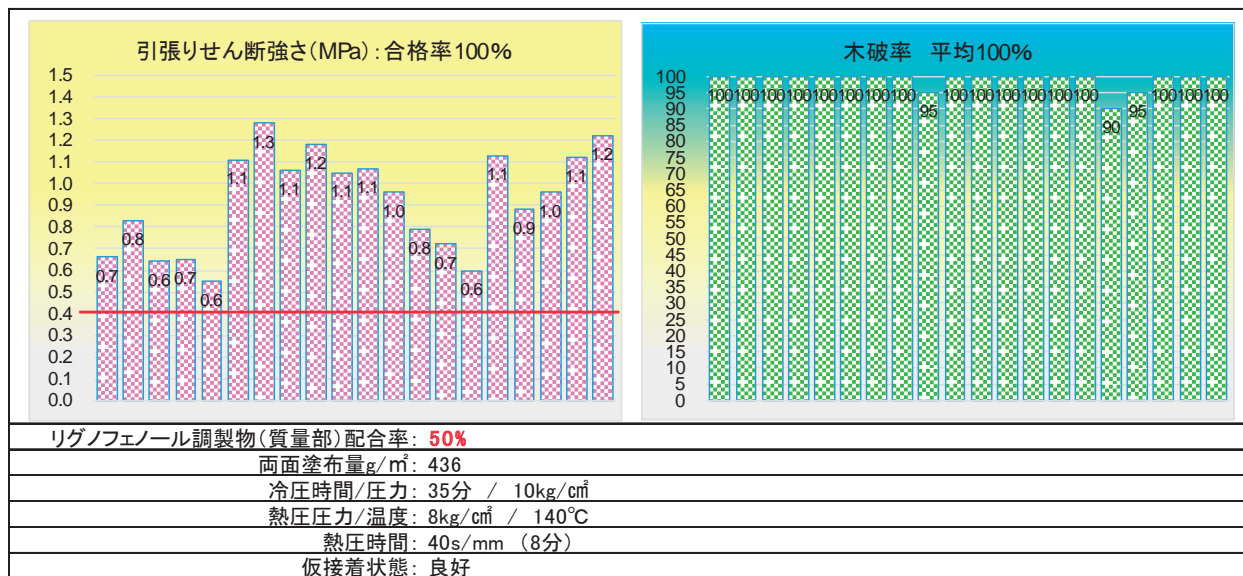


結果：リグノフェノール調製物 I の低初期粘度（4 ポイズ未満）20%と混合した後、混合調製物の初期粘度がまだ高かったが、平均木破率 95%、引張りせん断強さの合格率 100%で、判別：合格



リグノフェノール調製物 I 20%混合後

③ リグノフェノール調製物Ⅰの質量混合とフェノール調製物Ⅱとの混合比 50%



結果: リグノフェノール調製物Ⅰの低初期粘度(4ポイズ未満)50%と混合した後、塗布むらがなく、平均木破率100%、引張りせん断強さの合格率100%で、判別: 合格

①、②、③接着性能試験結果のコメント:

- a) リグノフェノール調製物Ⅰ単独の初期粘度が低すぎ、フェノール樹脂調製物Ⅱの初期粘度は高すぎたため、混合比により初期粘度に影響したが、いずれも特級の接着性能が得られた。
- b) リグノフェノール調製物Ⅰの質量混合比を50%にしても特級接着性能が有ることを確認した。

4. リグノフェノール調製物Ⅰとフェノール樹脂調製物Ⅲとの混合による合板接着性能

1) 冷・熱圧機: 600×600mm 小型プレス

2) 厚さ12mm×幅300mm×長さ450mm 試作合板の単板構成:

1.7DF+3.15 スギ+3.15 スギ+3.15 スギ+1.7DF (備考: DFは北米産ダグラスファー)

3) 接着条件固定分:

- ①リグノフェノール調製物Ⅰとフェノール樹脂調製物Ⅲとの質量混合比 50%
- ②塗布量両面 40g/尺角 (436g/m²)、③冷圧圧力 10kg/cm²・時間 30分程度
- ④熱圧圧力 7kg/cm²

4) 接着条件変化分: ①温度 130℃、時間 30秒/mm (6分)、②温度 130℃、時間 40秒/mm (8分)

③温度 140℃、時間 30秒/mm (6分)、④温度 140℃、時間 40秒/mm (8分)

備考: 試作の目的は現状合板生産設備が対応できるような接着条件を探る

リグノフェノール調製物Ⅰ(表1)

調製物品名	質量比
水酸化ナトリウム水溶液(1mol/L):	7.0
リグノフェノール:	3.0
レゾルシノール系接着剤用硬化剤:	1.5
小麦粉:	0.3

フェノール樹脂調製物Ⅲ(表3)

調製物品名	質量比
フェノール樹脂(オーシカ製D-230):	100.0
小麦粉:	11.4
ソーダ灰:	4.1
水:	6.8
炭酸カルシウム:	11.4



調製物Ⅰと調製物Ⅲと50%混合

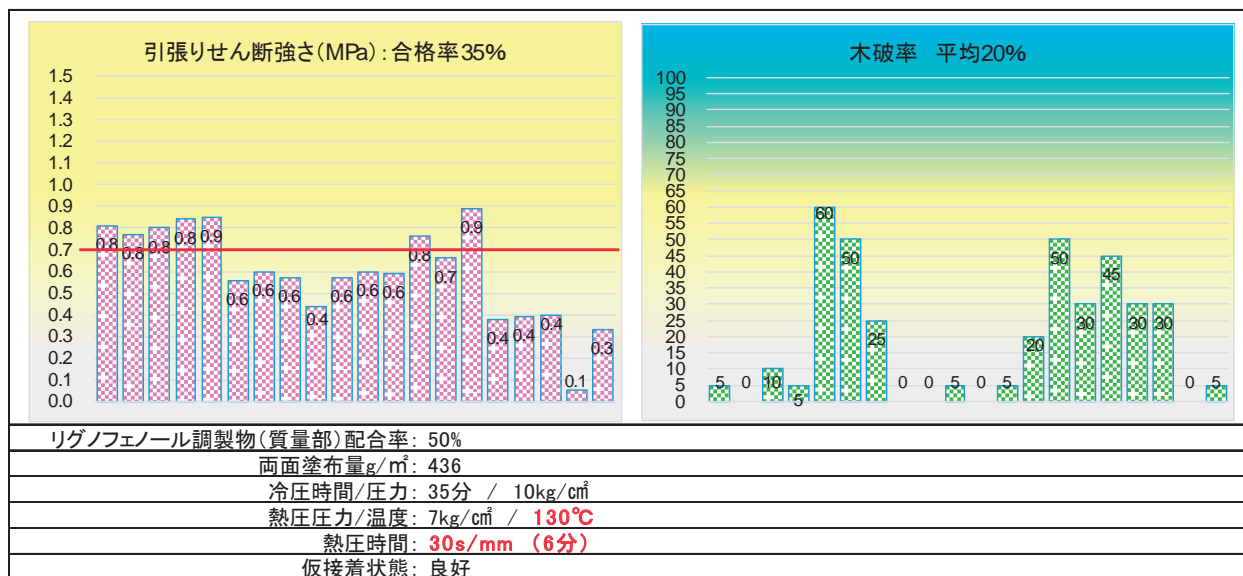
5) 合板試作

- ① フェノール樹脂調製物Ⅲの初期粘度 20 ポイズ
- ② 調製物Ⅰと調製物Ⅲと 50%混合後の初期粘度 13 ポイズ
- ③ 仮接着性は良好



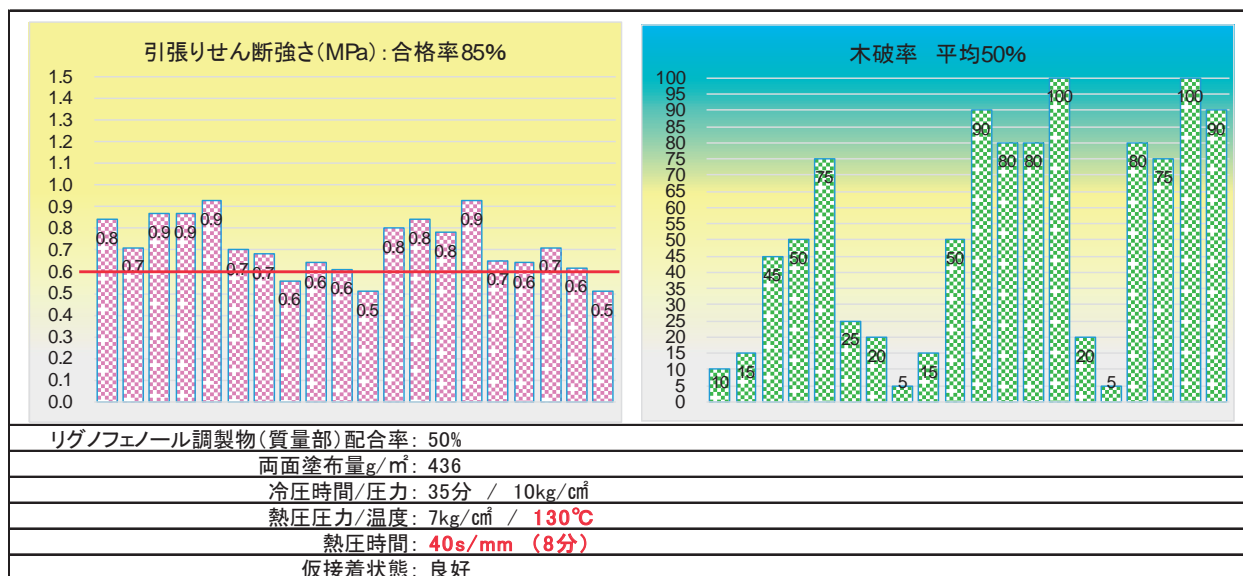
6) 「合板の日本農林規格(JAS)のスチーミング繰返し試験方法」による特類接着性能評価

①温度 130℃、時間 30 秒/mm



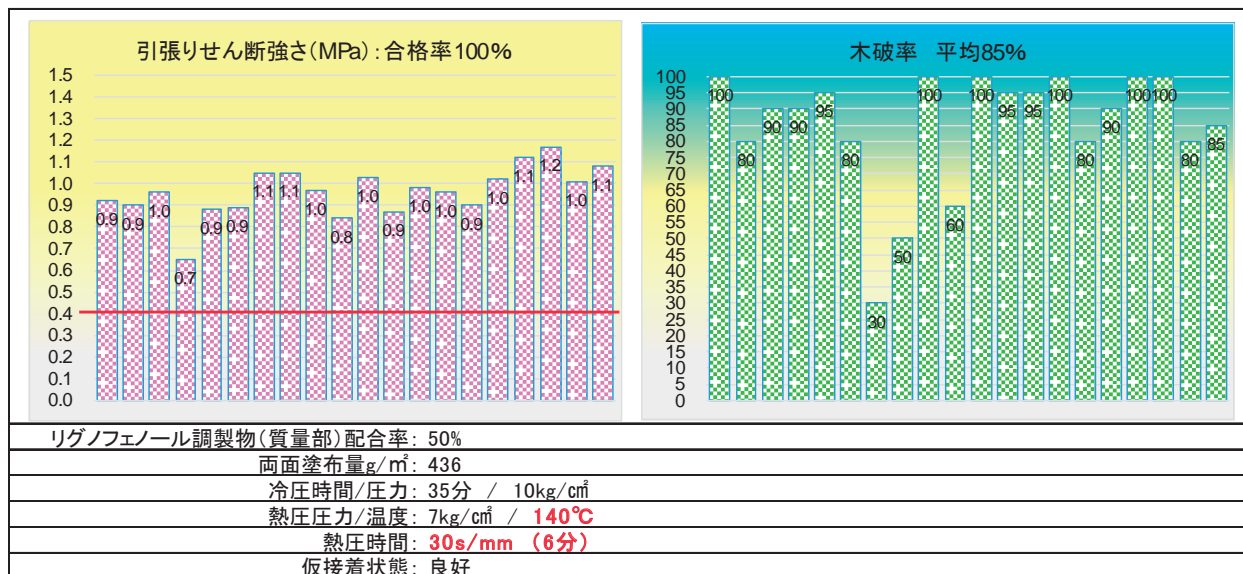
結果：木破率平均 20%、引張りせん断強さの合格率が 35%で、判別：不合格

②温度 130℃、時間 40 秒/mm (8分)



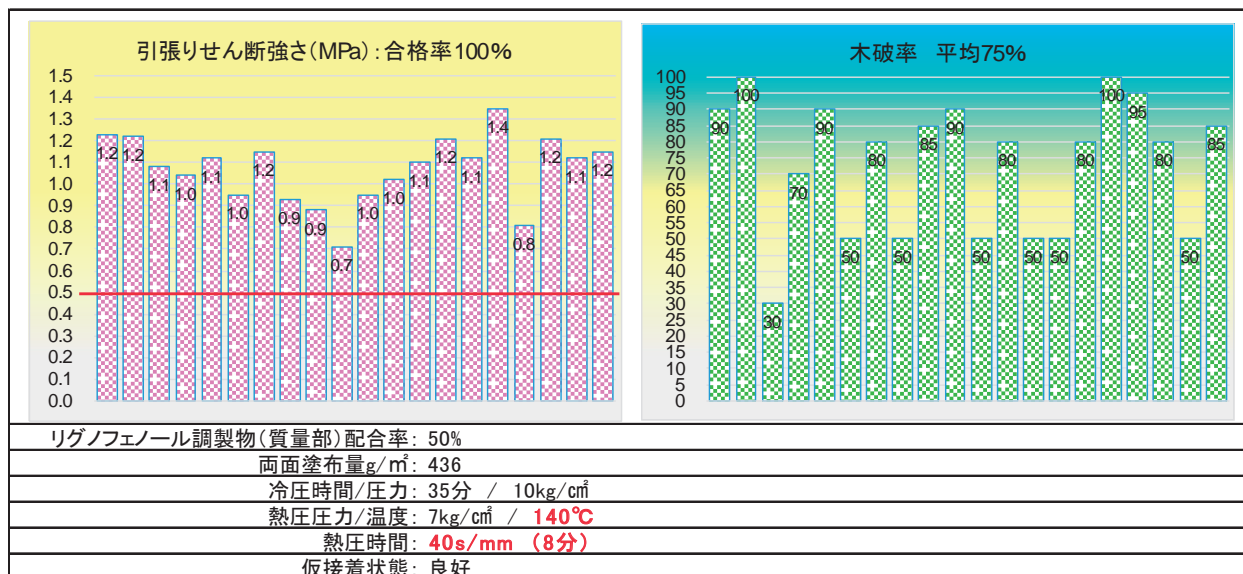
結果：木破率と引張りせん断強さが改善したが、平均木破率 50%、引張りせん断強さの合格率が 85%で、判別：再試験

③温度 140℃、時間 30 秒/mm (6分)



結果：平均木破率 85%、引張りせん断強さの合格率が 100%で、判別：合格

④温度 140℃、時間 40 秒/mm (8分)



結果：平均木破率 75%、引張りせん断強さの合格率が 100%で、判別：合格

①、②、③、④接着性能試験結果のコメント：

- a) リグノフェノール調製物 I の混合後、熱圧時間よりも、熱圧温度が接着性能に大きく影響する。
- b) 熱圧温度アップと時間延長が接着性能を得るための必須条件になるが、合板厚さの熱圧圧縮率が大きくなり、現状での単板構成は製品厚さ不足の傾向があった。
- c) リグノフェノール調製物 I の質量比をもっとアップすると、現状の合板生産設備にて大板合板を製造することはできない恐れ（仮接着性不良や 140℃超えの高温接着など）があるため、今後、その質量比を 50%までとする。

第1部に関するコメント

- 1) リグノフェノール調製物Ⅰ単独の場合、現状に近い接着条件では特類クリアの見込みが全くないが、熱圧温度アップ・熱圧時間延長するほど接着性能は良くなる傾向がある。
- 2) 「特許願 JP0150067」に準ずるフェノール樹脂調製物Ⅱ単独の場合、特類の接着性能には問題ないが、初期粘度 70 ポイズ以上（高過ぎ）のため、塗布の均一性に影響を与える。
- 3) リグノフェノール調製物Ⅰの質量混合比を 50%にしても特類接着性能が有ることを確認した。熱圧時間よりも、熱圧温度が接着性能を大きく影響する。
- 4) 確認した現状設備でも対応可能な特類接着性能を有する接着条件
 - ① リグノフェノール調製物Ⅰの質量混合比は 50%以内
 - ② 塗布量両面 40g/尺角 (436g/m²)、③冷圧圧力 10kg/cm²・時間 30 分程度
 - ④ 熱圧圧力 7kg/cm²、熱圧温度 140°C、熱圧時間 40 秒/mm (8分)
- 5) リグノフェノール調製物Ⅰ、フェノール樹脂調製物Ⅱ、調製物ⅠとⅡ混合の初期粘度及び経時変化と小麦粉添加量との関係はまだ不明である。
- 6) その他は未溶解リグノフェノールが有り、また、調製・合板試作中、ホルムアルデヒドの刺激臭がひどい。

第2部 12×910×1820mm 大板試作製造可能な接着条件検証 I

一. 水酸ナトリウム水溶液 1.0mol→1.2mol

オーシカ社の研究結果を踏まえて、リグノフェノールを良く溶かすために、従来の 1.0mol 水酸ナトリウム水溶液を 1.2mol にして様々な調製や接着性能を検証する。

1. 混合糊の調製順番と比率 I

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度ポイズ*	温度℃
1	リグノフェノール	30	150		
2	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	350		
	攪拌5分(泡立ち有り)				
3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	10	50		
4	小麦粉(丸正)	6	30		
	攪拌10分			5	16
5	フェノール樹脂(D-230)	100	500		
6	ソーダ灰	3	15		
7	炭カル	12	60		
8	小麦粉(丸正)	6	30		
	攪拌20分			14	18
9	(粘度再調整のため) 小麦粉(丸正)	6	30		
	攪拌10分			41	18

備考:粘度が高すぎて、塗布無理、失敗

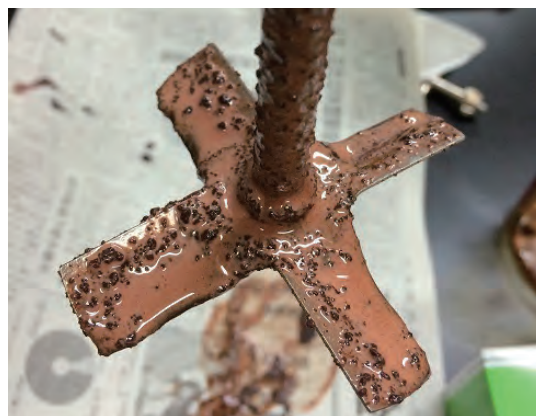
結果:混合糊粘度の変化を監視するために、小麦粉を3回に分けて添加したが、粘度は5→14→41ポイズに急変したため、合板接着試作を中止した。

2. 混合糊の調製順番と比率 II

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度ポイズ*	温度℃
1	リグノフェノール	30	150		
2	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	350		
	攪拌15分後、攪拌しながら徐々に下記物入れ				
3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	10	50		
4	ソーダ灰	3	15		
5	炭カル	12	60		
6	小麦粉(丸正)	12	60	粘度異常上昇	
7	フェノール樹脂(D-230)	100	500	粒々有り、溶かない	

備考:粒々な物発生、失敗

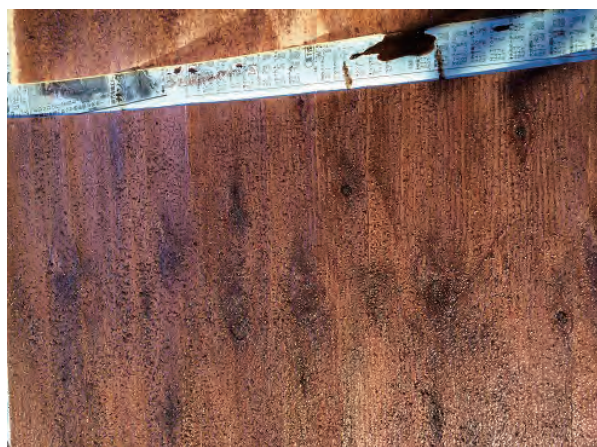
結果:小麦粉の添加順番を遅らせ、且つ混合比率 I の 2/3 の量まで減らして1回で添加したが、粘度は測定不能まで異常上昇し、すぐにフェノール樹脂(D-230)を入れたが、溶解せず粒状な物が多く発生したため、合板接着試作を中止した。



3. 混合糊の調製順番と比率Ⅲ

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度ポイズ*	温度℃
①-1	リグノフェノール	30	128		
①-2	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	300		
	攪拌10分				
①-3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	10	43		
①-4	小麦粉(丸正)	6	26		
	攪拌10分後、放置待ち				
②-1	フェノール樹脂(D-230)	100	500		
②-2	ソーダ灰	3	15		
②-3	炭カル	12	60		
②-4	小麦粉(丸正)	6	30		
	攪拌15分				
②+①	攪拌15分			19	10

結果：小麦粉の添加順番を最後まで遅らせ、且つ混合比率Ⅰの1/3の量まで減らして1回で添加した。初期粘度も理想な18~22ポイズ内に調製した。上記調製混合糊を用い12×300×450mmの合板接着を試作した。

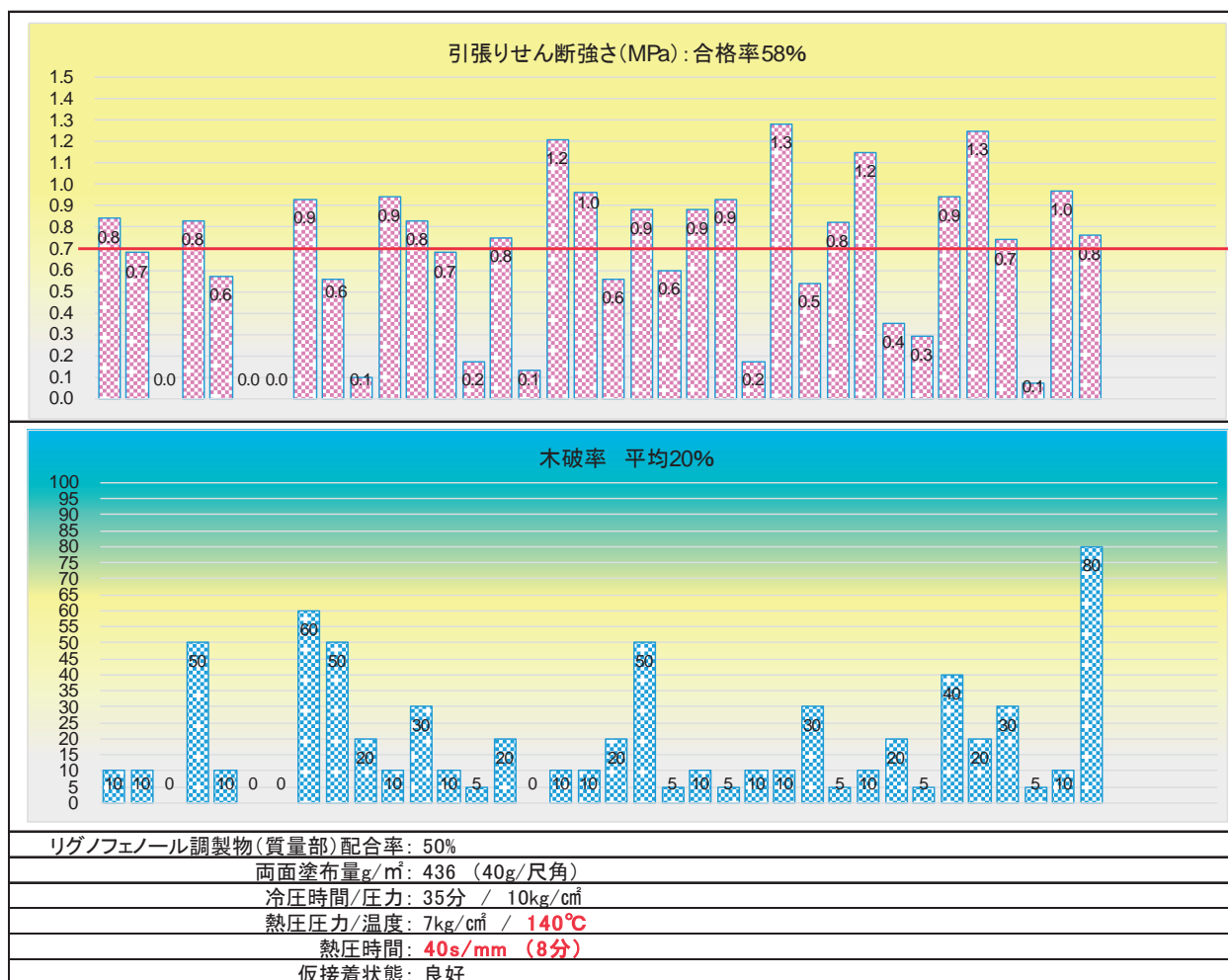


【接着性能の評価】

・接着条件：

- 1) 冷・熱圧機：600×600mm 小型プレス
- 2) 厚さ 12mm×幅 300mm×長さ 450mm 試作合板の単板構成：
1.7DF+3.15 スギ+3.15 スギ+3.15 スギ+1.7DF (備考：DF は北米産ダグラスファー)
- 3) 混合糊概略：1.2mol 水酸化ナトリウム水溶液、レゾルシノール硬化剤 10 部
- 4) ① 塗布量両面 40g/尺角 (436g/m²)、② 冷圧圧力 10kg/cm²・時間 35 分程度
③ 熱圧圧力 7kg/cm²、温度 140℃、時間 40 秒/mm (8 分)
- 5) リグノフェノール調製物 I と調製物 II の質量混合比 50%

・「合板の日本農林規格(JAS)のスチーミング繰返し試験方法」による特類接着性能評価



結果：木破率平均 20%、引張りせん断強さの合格率が 58%で、判別：不合格
 不合格の要因はレゾルシノール硬化剤 10 部のため、接着の安定性不足と考えられる。

第2部に関するコメント（混合糊粘度異常上昇現象について）

- 1) 70部の1.2mol水酸化ナトリウム水溶液+30部のリグノフェノール 15分攪拌後（問題なく）。
- 2) 攪拌しながら、少しずつD硬化剤10部→ソーダ灰3部→炭カル12部（ここまで問題なく）。
- 3) 続けて、小麦粉12部を少しずつ入れると、調製物の粘度は急上昇。
- 4) 100部のD-230レジン（フェノール樹脂）を入れたが、均一に攪拌できなかった。

上記の添加順番・比率をみると、小麦粉の添加順番や添加量が影響したと推測する。下記の検証試験が必要となる。

- 1) 水酸化ナトリウム水溶液（1.2mol）+リグノフェノールのみを調製した後、一日放置し、粘度変化や沈殿物などの状態をチェックする。
- 2) 水酸化ナトリウム水溶液（1.2mol）+リグノフェノール+D硬化剤（小麦粉なし）を調製した後、一日放置し、粘度変化や沈殿物などの状態をチェックする。
- 3) 調製物Ⅰ（水酸化ナトリウム水溶液（1.2mol）+リグノフェノール+D硬化剤）、調製物Ⅱ（D-230フェノール樹脂、ソーダ灰、炭カル、小麦粉）を別々に添加した後、粘度、及び沈殿物の有無を調べてから、最後調製物Ⅰ・Ⅱを混合する。混合糊の0分、30分、60分、90分、120分放置後の粘度変化や、沈殿物の発生があるかどうかを調べる。

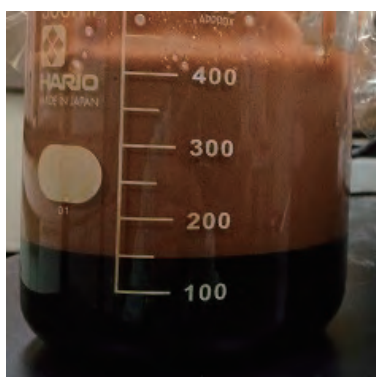
第3部 リグノフェノール接着剤調製時の粘度異常上昇原因検証

一. 「水酸化ナトリウム水溶液+リグノフェノール」の調製

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度ポイズ*	温度℃
1	リグノフェノール	30	150		
2	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	350		
	攪拌20分(泡立ちがひどく、容量倍増)			8	15



回転数 720rpm で攪拌するほど、泡立ちがひどくなるが、リグノフェノールはよく 1.2mol 水酸化ナトリウムに溶解した。



4H 放置後も泡は消えない。



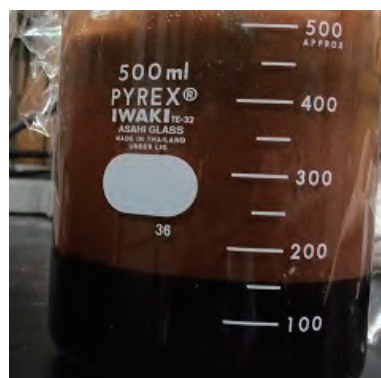
68H 放置後、泡も完全に消えていない。再攪拌すると、泡も増えるが、依然として流動性があり、異常な固まりはなかった。

二. 「水酸化ナトリウム水溶液+リグノフェノール+D 硬化剤」の調製

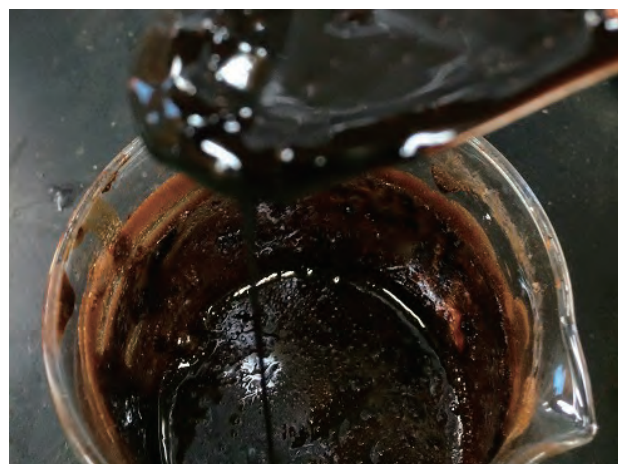
入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度 $\rho \cdot \text{イ}$	温度 $^{\circ}\text{C}$
1	リグノフェノール	30	150		
2	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	350		
3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	10	50		
	攪拌20分(泡立ちがひどく、容量増増)			11	15



攪拌するほど、泡立ちがひどくなる。若干粉が見えるが、リグノフェノール・D 硬化剤はよく 1.2mol 水酸化ナトリウムに溶けた。



4H 放置後も泡は消えない。



68H 放置後、泡も完全に消えていないし、再攪拌すると、泡も増えるが、依然として流動性があり、異常な固まりはなかった。

三. 「水酸化ナトリウム水溶液+D 硬化剤+小麦粉と小麦粉追加」の調製

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度 $\rho \cdot \text{fs}^*$	温度 $^{\circ}\text{C}$
1	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	300		
2	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	10	43		
	攪拌10分後、攪拌しながら徐々に下記物入れ				
3	小麦粉(丸正)	6	26		
	攪拌15分後、攪拌しながら徐々に下記物入れ				
3	(追加) 小麦粉(丸正)	4	18	粘度異常上昇	
	攪拌15分後、攪拌しながら徐々に下記物入れ				
3	(追加) 小麦粉(丸正)	2	8	更に粘度異常上昇	



D 硬化剤が 1.2mol 水酸化ナトリウムに溶けてから、6 部の小麦粉だけで粘度が高くなっている。



また 4 部の小麦粉を追加 (計 10 部まで) すると、粘度は異常に上昇している。



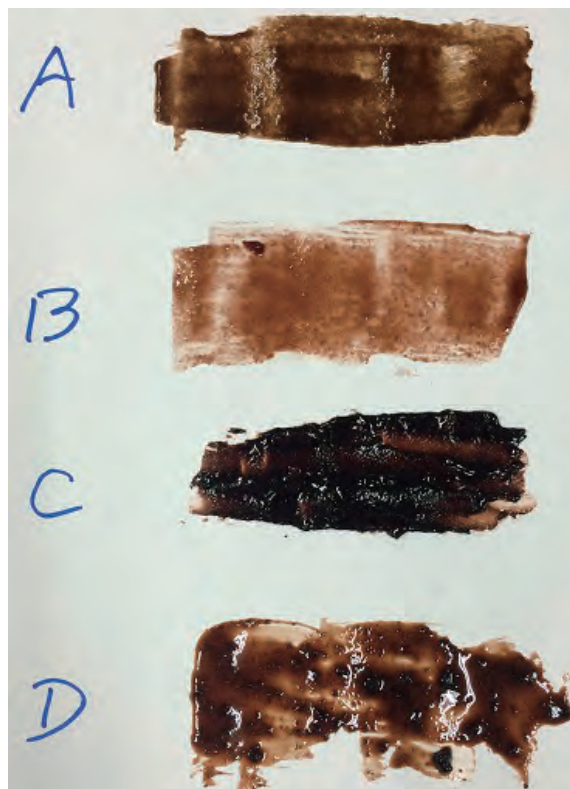
更に2部の小麦粉を追加（計12部まで）すると、粘度はますます異常に上昇している。



但し、3H 放置後、同じ重量のフェノール樹脂（D-230）を入れて混ぜると、粘度が下がり、固まりもなかった。

四. 「水酸化ナトリウム水溶液+リグノフェノール+D 硬化剤+小麦粉」の調製

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度ポイズ	温度℃
1	リグノフェノール	30	150		
2	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	350		
3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	10	50		
	十分攪拌、放置後				
4	小麦粉(丸正)	12	60	アスファルト感じ粘度	



アスファルトみたいな粘々になり、同じ重量フェノール樹脂を入れて攪拌しても完全溶解しにくい

- A: 「水酸化ナトリウム水溶液+D 硬化剤+小麦粉と小麦粉追加」は粘度が異常に上昇したが、粒々状の固まりはなかった。
- B: 粘度が異常に上昇した A に同じ重量のフェノール樹脂を入れたら、うまく溶けて、粘度も下がった。
- C: 「水酸化ナトリウム水溶液+リグノフェノール+D 硬化剤+小麦粉」はアスファルトの様な粘々になった。
- D: アスファルトの様な粘々になった C に同じ重量のフェノール樹脂を入れて攪拌しても完全溶解しにくく、粒々状の固まりが現れた。

五. 比較するための「水（蒸留水）＋小麦粉と小麦粉追加」の調製

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度ポイズ	温度℃
1	水(蒸留水)	70	300		
2	小麦粉(丸正)	6	26		
	攪拌15分後、攪拌しながら徐々に下記物入れ				
	(追加) 小麦粉(丸正)	6	26		



小麦粉 12 部まで入れても、粘度は上がらない。

第3部に関するコメント

- 1) 調製時、添加の順番は大変重要なポイントなので、作業手順が必要である。
- 2) 特に「水酸化ナトリウム水溶液＋リグノフェノール＋D 硬化剤＋小麦粉」の順番を避けないと、固まりが出易いと判った。オーシカ社植田様からの提案のように、小麦粉は最後に配合することと量の調整が必要である。

◇ 現場応用までの次の課題

- 1) 1.0mol の水酸化ナトリウム水溶液より 1.2mol のほうがリグノフェノールをよく溶解するが、泡立ちが激しく、今後の現場作業に支障がある。オーシカ社提案の「消泡剤」効果を確認する。
- 2) 1.2mol 水酸化ナトリウム水溶液使用の場合はリグノフェノールをよく溶解したが、小麦粉添加前の調製物粘度も高かったため、初期粘度を 20 ポイズ前後に調整する小麦粉の最低必要量と、仮接着性を確認しなければならない。

第4部 12×910×1820mm 大板試作製造可能な接着条件検証Ⅱ

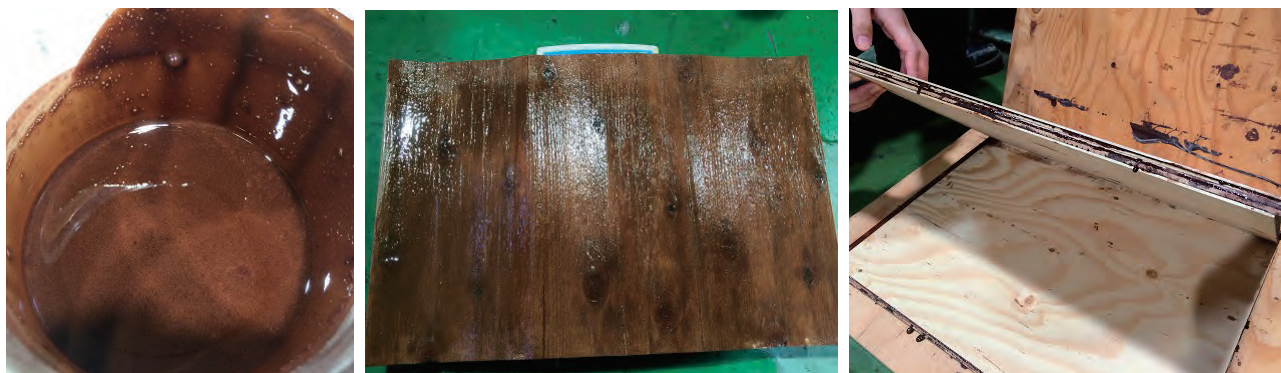
一. 調製物Ⅰ泡立ちの抑え検証

1. 混合糊の調製順番と比率

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度ポイズ*	温度℃
①-1	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	350		
①-2	リグノフェノール	30	150		
	回転数300撹拌しなら消泡剤使用				
	一晩中放置				
	使用前、撹拌15分				
①-3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	15	75		
	撹拌15分				
②-1	フェノール樹脂(オーシカ製D-230):	100	500		
②-2	ソーダ灰:	4	20		
②-3	炭酸カルシウム:	11	55		
②-4	水:	0	0		
	撹拌15分				
②+①	質量比50% 撹拌15分			18	16
	備考:粘度既に18ポイズ、小麦粉を入れられなかった				



- 1) 低回転(300rpm)撹拌及び消泡剤(数滴)使用の場合は泡立ちを最小限に抑えたが、溶解していないリグノフェノールがあった。
- 2) 水なしの調製物Ⅱと調製物Ⅰを質量比50%で混合した時点で、初期粘度はすでに18ポイズあったため、小麦粉を入れる余裕はなかった。
- 3) 上記調製物ⅠとⅡの混合糊を用い、12×300×450mmの合板接着を試作した。

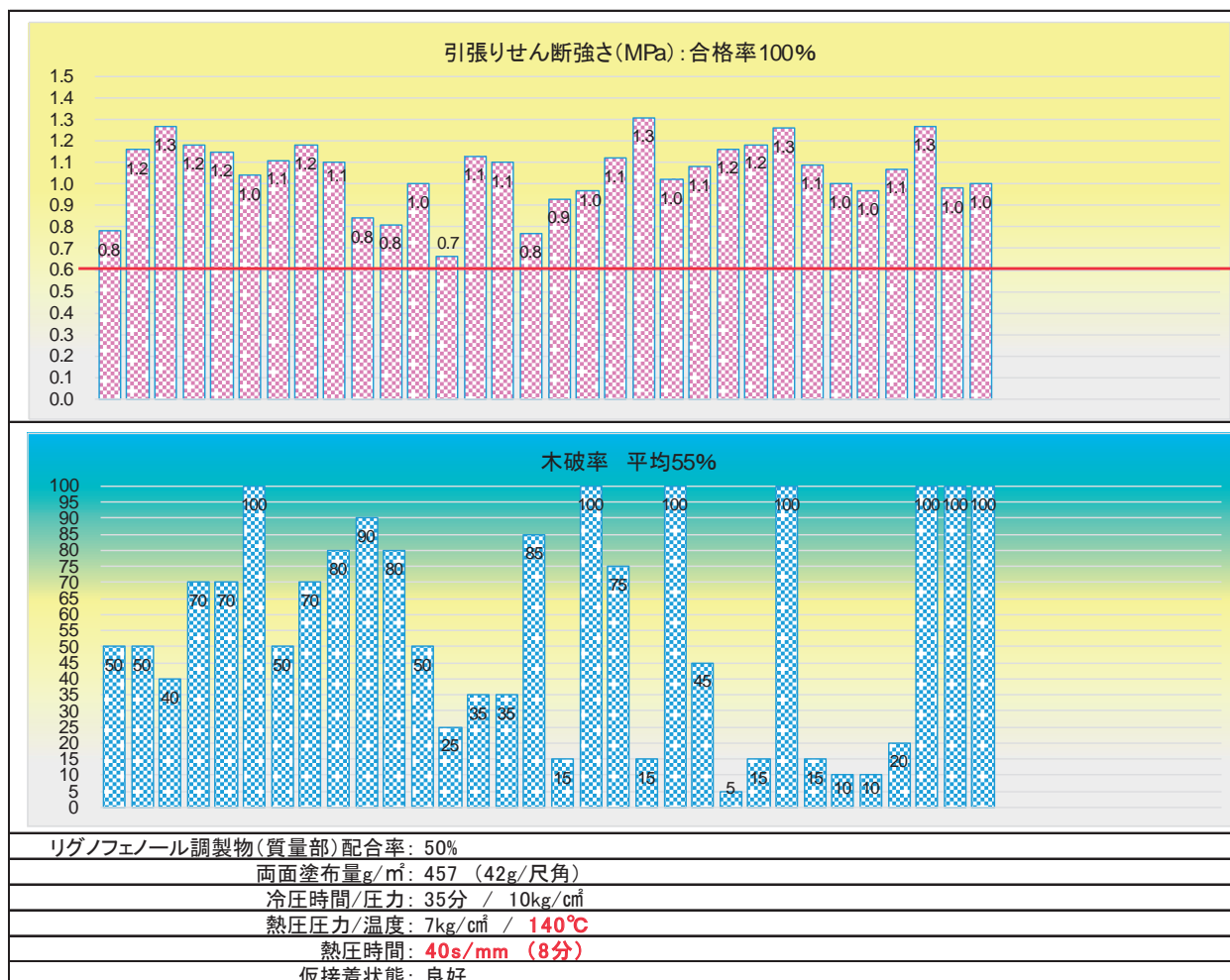


2. 接着性能の評価

・接着条件：

- 1) 冷・熱圧機：600×600mm 小型プレス
- 2) 厚さ 12mm×幅 300mm×長さ 450mm 試作合板の単板構成：
1.7DF+3.15 スギ+3.15 スギ+3.15 スギ+1.7DF （備考：DF は北米産ダグラスファー）
- 3) 混合糊概略：1.2mol 水酸化ナトリウム水溶液、レゾルシノール硬化剤 15 部、水・小麦粉添加なし
- 4) ① 塗布量両面 42g/尺角 (457g/m²)、② 冷圧圧力 10kg/cm²・時間 35 分程度
③ 熱圧圧力 7kg/cm²、温度 140℃、時間 40 秒/mm (8 分)
- 5) リグノフェノール調製物 I と調製物 II の質量混合比 50%

・「合板の日本農林規格(JAS)のスチーミング繰返し試験方法」による特類接着性能評価



6) 接着性能試験結果

- ① 木破率平均 55%、引張りせん断強さの合格率が 100%で、判別：合格
- ② 木破率が比較的良かった。要因として小麦粉を添加していなかったため、接着剤が単板に浸透し過ぎてバラツキが発生したと考えられる。

二. 大板試作に向けたための接着条件再確認

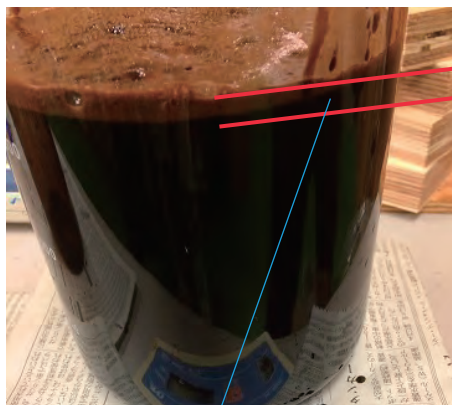
1. リグノフェノール調製物 I 及びフェノール樹脂調製物 II の比率及び作業順番

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度 $\text{mPa}\cdot\text{s}$	温度 $^{\circ}\text{C}$
①-1	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	1,332		
①-2	リグノフェノール	30	572		
	回転数300撪拌しなら消泡剤使用				
	一晩中放置				
	使用前、撪拌15分、泡除き、濾過				
①-3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	15	285		
	撪拌15分				
②-1	フェノール樹脂(オーシカ製D-230):	100			
②-2	小麦粉:	11			
②-3	ソーダ灰:	4			
②-4	水:	7			
②-5	炭酸カルシューム:	11			
	工場側配合				
②+①	質量比50% 撪拌15分			43	17

- 1) 1.2mol 水酸化ナトリウム水溶液+リグノフェノールを事前に調製し、オーシカ様から提供して頂いた消泡剤を少し使用して、ゆっくり撪拌（以前の半分以下 300rpm 回転数）した後、一晩中放置。
- 2) 事前に、1) の調製物の泡を除去し、未溶解のリグノフェノールを濾過して除去した。
- 3) 硬化剤 10 部を使用した試作合板のホルムアルデヒド放散量が 0.30、0.22、0.19mg/L となり、基準に対して余裕があるため。今回のリグノ調製時は、15 部を使用し、接着性能の安定を図った。



未溶解リグノフェノールを濾過で除去



残った泡も除去

- 4) オール国産材化のために、試作品の材種構成はヒノキ/スギにした。
- 5) 140℃・8分間の熱圧時間の歩減り（圧縮）を考慮して、単板厚み構成をアップした。
2.0ヒノキ+3.15スギ++3.15スギ+3.15スギ+2.0mmヒノキ=13.45mm（圧縮率 12%）
- 6) 大板試作時の接着剤使用量を考慮して、水・炭カル添加のフェノール樹脂接着剤の調製は工場側で行った（水無しでは小麦粉などは均一に攪拌できない）。



合板試作の直前に調製物ⅠとⅡの混合。小型塗布装置で単板接着剤塗布、12×600×600mm合板試作

7) 試作中での懸念点

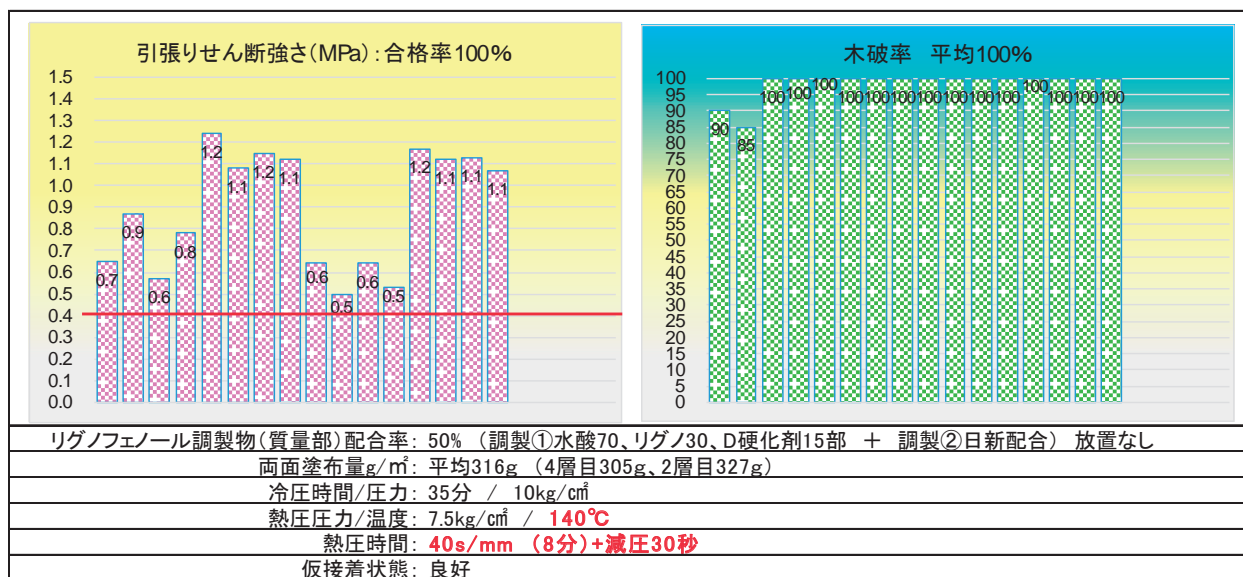
- ① 調製混合接着剤の可使用時間を把握するために、最終調製物接着剤を20分放置したが、粘度がドロドロまで上昇した。また、30分冷圧後、試作合板はまだばらばらな状態で仮接着性も悪かった（今後大板試作時、接着剤塗布作業は短時間で終える必要有り）。



- ② 水酸化ナトリウム水溶液がほとんど水のため、最終調製物接着剤の水分量が高く、600×600mmホットプレス（熱圧機）でも水蒸気発生量が多く、1枚パンクも発生した（今後大板試作時、単板を絶乾まで乾燥し、塗布量を絞る必要有り）。

2. 接着条件及び接着性能・ホルムアルデヒド放散量試験結果

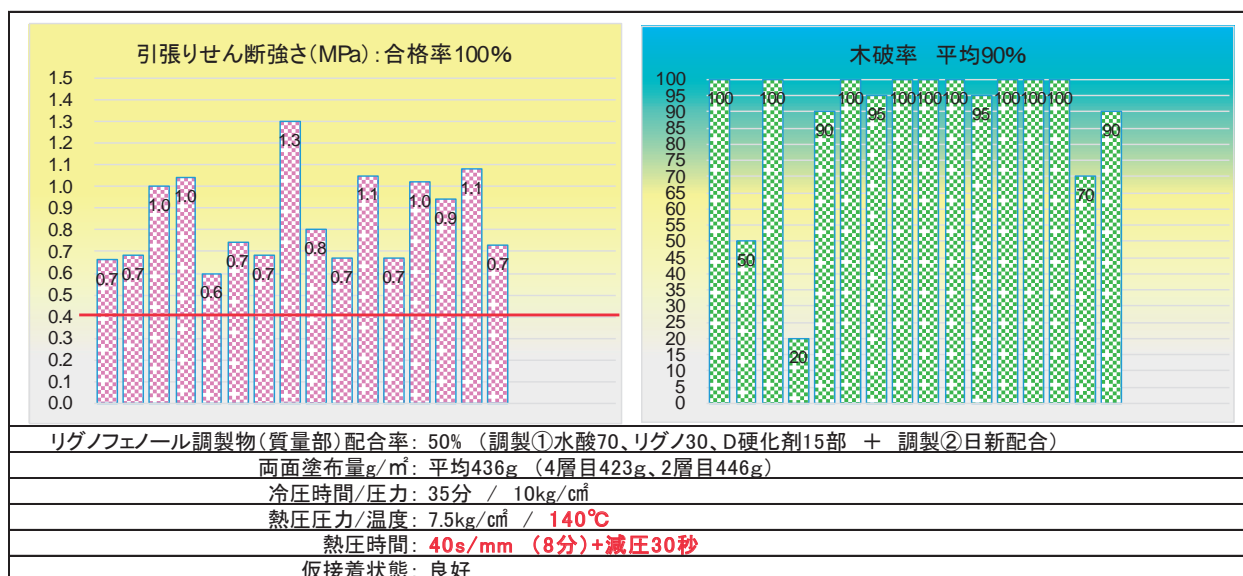
1) 基準より塗布量 20%減



ホルムアルデヒド放散量 : 0.89mg/L

結果 : 基準 (38g/尺=414g/m²) より塗布量 20%減にしても良好な結果が得られた。

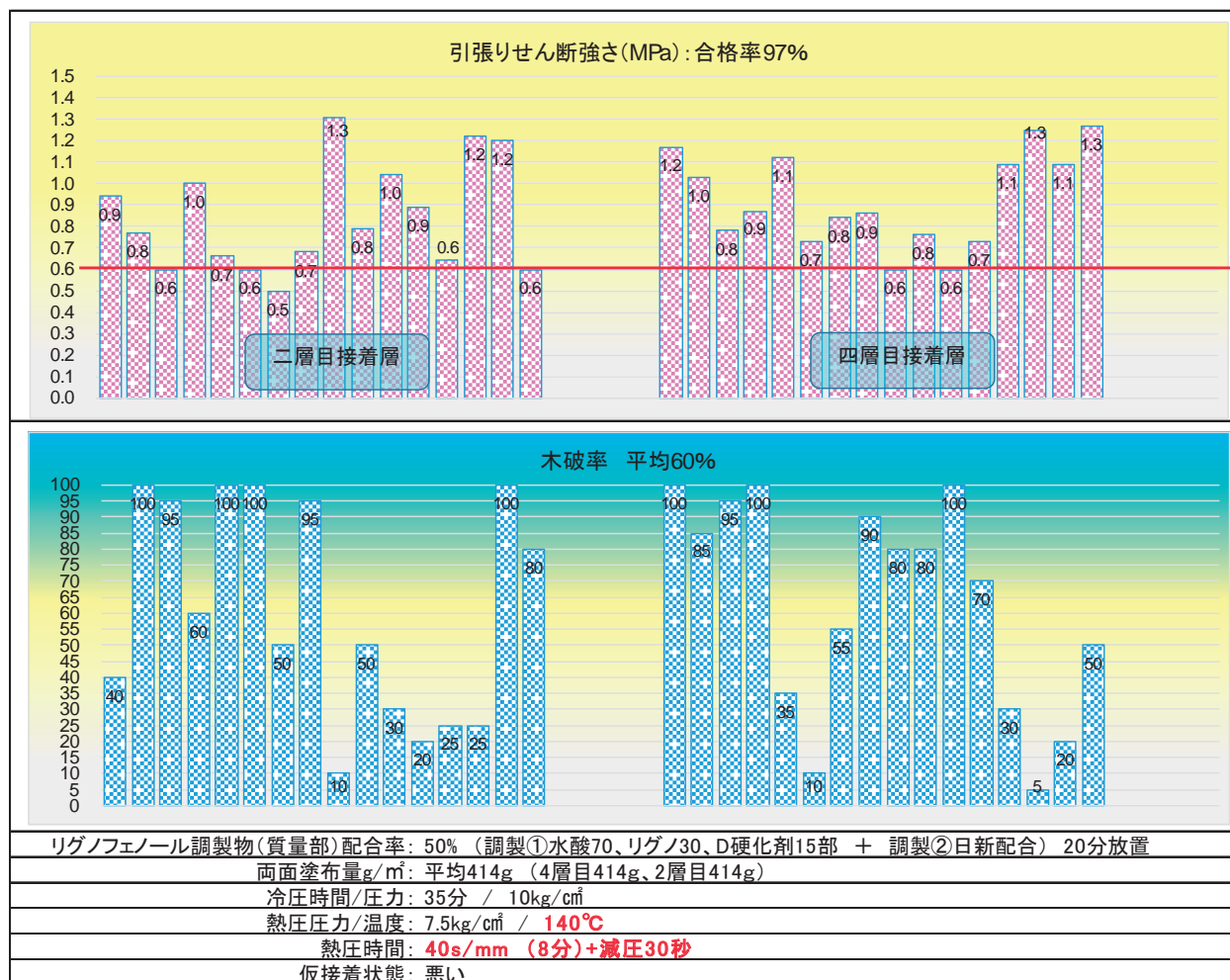
2) 基準より塗布量 5%増



ホルムアルデヒド放散量 : 0.47mg/L

結果 : 基準 (38g/尺=414g/m²) より塗布量 5%増の場合、1) より木破率が若干低下したが、引張りせん断強さが若干向上した。依然として良好な結果が得られた。

3) 調製物配合接着剤 20 分間放置 (基準塗布量)



ホルムアルデヒド放散量 : 0.75mg/L

結果 : 接着性能試験結果は合格したが、木破率は低下して平均 60%であった。配合接着剤を 20 分放置したことにより粘度が異常に上昇し、塗布ムラや乾燥接着が発生したと考えられる。

三. 大板試作に向けたための調整物 I ・調整物 II 及び混合糊の粘度変化再確認

今までの検証結果をまとめて分析すると、

- 1) レゾルシノール硬化剤を 10 部添加した場合のホルムアルデヒド放散量は 0.30、0.22、0.19mg/L で F☆☆☆☆をクリアしたが、接着性能は不安定状態である。
- 2) レゾルシノール硬化剤を 15 部添加した場合は安定的に特類をクリアしたが、ホルムアルデヒド放散量は 0.89、0.47、0.75mg/L と高かったため、ホルムアルデヒドキャッチャー剤を使用しても F☆☆☆☆クリアが大変困難であると考えられる。
- 3) 特類・F☆☆☆☆を両方クリアするためには、レゾルシノール硬化剤を 13 部添加すると有効か。
- 4) 調製物の泡立ちを抑えるために、低回転数での攪拌が必要となると、リグノフェノールの溶解が悪くなる。補正量を算出するために未溶解の比率を把握することが必要である。
- 5) 混合糊の粘度は時間経過に伴う上昇が激しいため、時間ごとの変化状況把握も必要である。

1. 調製物 I ・調製物 II 及び混合糊の粘度変化検証結果

入れ順番	調製物品名	質量比	実質量g	粘度ポイズ*	温度℃
①-1	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	350		
①-2	リグノフェノール	30	150		
	回転数300攪拌しなら消泡剤使用				
	2H放置後				
	使用前、攪拌15分、泡除き、濾過	未溶解濾過量	11	7.3%	
①-3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	13	65		
	攪拌15分			3未満	
②-1	フェノール樹脂(オーソカ製D-230):	100	500		
②-2	小麦粉:	11	55		
②-3	ソーダ灰:	4	20		
②-4	水:	7	35		
②-5	炭酸カルシューム:	11	55		
	攪拌15分			30	18
②+①	質量比50% 攪拌15分			40	18
	10分放置後			56	18
	20分放置後			70	18
	30分放置後			81	18

1) 硬化剤添加前の濾過後調製物 I は泡立ちが少なく、乾燥後未溶解リグノフェノール 11g (7.3%)。



2) 調製物 II の初期粘度 30 ポイズ、小麦粉の添加量が多かったか。



- 3) 調製物Ⅰと調製物Ⅱの質量比 50%混合後の初期粘度 40 ポイズで高かった。



- 4) 10分放置後粘度 56 ポイズ、20分放置後 70 ポイズ、30分放置後 81 ポイズまで上昇した。



5) 検証結果コメント

3×6 大板試作時、調製物Ⅱの小麦粉減量が必要である。

2. 今までに習得した知見をまとめると、

- 1) リグノフェノールは水酸化ナトリウム水溶液に溶解し難く、高回転数で攪拌すると、泡立ちし易い。
- 2) 「リグノフェノール+水酸化ナトリウム水溶液+レゾルシノール系硬化剤」の調製物Ⅰは小麦粉に対して大変敏感なため、添加量やタイミング（順番）が重要である。
- 3) 水なしのフェノール樹脂接着剤の調製物Ⅱも難しく、ソーダ灰や小麦粉などの塊が出易い。
- 4) 調製物Ⅰと調製物Ⅱとの混合初期粘度のコントロールが難しく、時間が経つと、粘度の上昇が激しい（可使時間が短い）。
- 5) 合板試作時、手作業での接着剤均一塗布は難しい（特に粘度上昇後、塗布ムラが大きい）。
- 6) 調製物Ⅰの絶対水分量が多いため、単板の低含水率管理や塗布量絞りなどの対策が必要である。
- 7) 熱圧温度が高く、時間が長いため、歩減り（圧縮率）が大きく、試作合板の厚さコントロールも難しい。
- 8) 安定的な結果（調製物の粘度や試作合板の接着性能など）を得ることは大変困難である。
- 9) 調製物Ⅰの刺激臭がひどい。試作合板のホルムアルデヒド放散量は高い傾向がある。

第5部 12×910×1820mm 大板試作製造

一. 12×910×1820 大板試作ための適合条件まとめ

- 1) オール国産材化のために、試作品の材種構成はヒノキ/スギにする。
- 2) 140℃・8分間の熱圧時間の歩減り（圧縮）を考慮すると、単板構成厚みをアップする。
2.0ヒノキ+3.15スギ++3.15スギ+3.15スギ+2.0mmヒノキ=13.45mm（圧縮率12%）
- 3) 調製物混合糊の水分量が多いため、単板をほぼ全乾まで乾燥する。
- 4) 特類の接着性能及びF☆☆☆☆ホルムアルデヒド放散量を同時にクリアさせるため、調製物Iにレゾルシノール硬化剤を13部添加し、試作合板にオーシカ製ディアムッシュFC-7PWホルムアルデヒドキャッチャー剤を使用する（塗布量両面4g/尺角）。
- 5) 小麦粉の量及び添加時のタイミング（順番）は混合糊粘度を左右するため、調製物Iに小麦粉を添加せず、且つ調製物IIへの添加量を減らす。
- 6) 確認済みの接着条件で合板を試作する。
 - ① リグノフェノール調製物Iとフェノール樹脂調製物IIの質量混合比50%
 - ② 塗布量両面35~38g/尺角（381~414g/m²）
 - ③ 冷圧圧力10kg/cm²・時間40分程度
 - ④ 熱圧圧力7kg/cm²、温度140℃、時間40秒/mm（8分）+60秒（1分）の減圧
- 7) 体重計で質量比を管理する。
- 8) 調製糊Iの量が少ないため、バケツや手持ち電動攪拌機を使用する。
- 9) 試作当日低温のため、調製物I用剤は前日から暖房のある厚生棟で保管する。
- 10) 現場作業時、保護用具着用（ゴム手袋、マスク、フェイスガードなど）。

配合順番及び配合比率の詳細表

入れ順番	調製物品名	質量比	100%比	実質量kg	備考	粘度ホ ^o イ ^s	温度℃
調製物I							
①-1	水酸化ナトリウム水溶液(1.2mol/L)	70	61.95%	43.36			
①-2	リグノフェノール	30	26.55%	20.00	7.4%未溶解分量補正		
	試作の1.5H前から調製・準備						
	備考:低速攪拌、消泡剤使用						
	試作0.5H前から硬化剤入れ						
	備考:水酸・リグノ液を濾過・泡除き						
①-3	レゾルシノール系接着剤用硬化剤	13	11.50%	8.05			
	攪拌15分					3未満	19
	調製物I準備完了後、工場側製糊						
調製物II	備考:製糊可能量 約600kg						
②-1	フェノール樹脂(オーシカ製D-230):	100	76.79%	440			
②-2	小麦粉:	8	6.11%	35	現状11→27%減		
②-3	ソーダ灰:	4	3.14%	18			
②-4	水:	7	5.24%	30			
②-5	炭酸カルシウム:	11	8.73%	50			
	備考:バケツで100kg糊運び					21	16
	単板糊塗布開始の手前で						
②+①	質量比50% 攪拌10分					9	18
					40分後	9	

二. 大板試作時の作業風景



現場試作に使用した接着剤塗布装置



体重計でそれぞれ添加物重量測定



手持ち電動攪拌機で調製物 I 攪拌、泡除去



調製物 I と工場側で製糊した調製物 II の混合



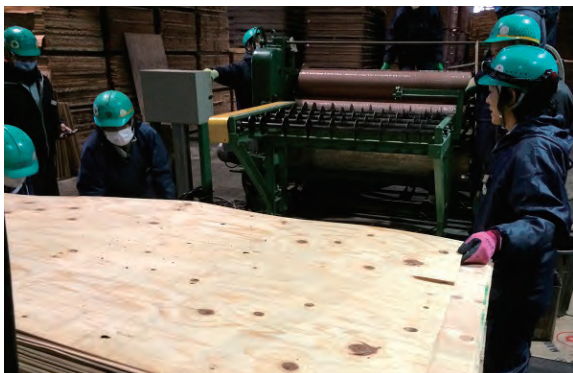
混合糊を十分に攪拌



混合糊の初期粘度測定



塗布量を測定しながら塗布機械調整



大板試作



接着剤塗布開始



冷圧 40分+10分延長後の試作合板



仮接着性が若干弱い、無事に熱圧機に送入



熱圧温度 140℃設定値と実測値



出来上がった 50枚の 12×910×1820mm 試作品



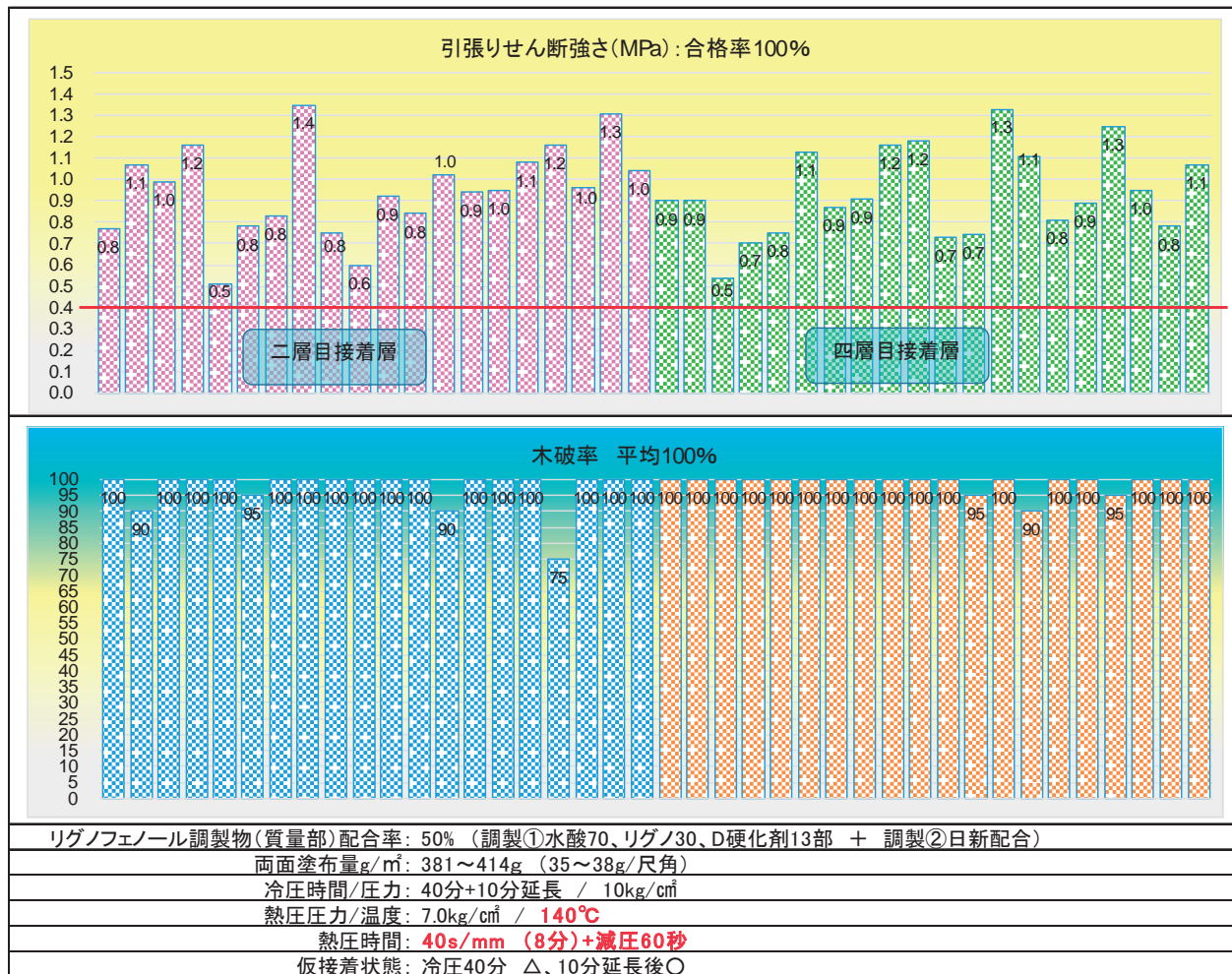
仕上工程で試作品カット及びキャッチャー剤かけ



会社全力で試作へ協力（作業員：黄）

三、「合板の日本農林規格(JAS)」による自社性能評価

1. 大板試作品の特類接着性能試験結果（大板 5 枚ランダム抽出 スチーミング繰返し試験）



接着性能の試験結果は平均木破率 100%、合格率 100%で特類をクリアした。

2. ホルムアルデヒド放散量試験結果（大板 5 枚ランダム抽出）

5 枚それぞれ 0.3、0.3、0.3、0.2、0.2、平均 0.3、最大 0.3mg/L F☆☆☆☆をクリアした。

(備考：小数点 2 桁場合の値：0.32、0.28、0.32、0.22、0.16mg/L)

第 4 部に関するコメント

- 1) 大板 50 枚試作用のリグノフェノール量は 1 回分しかないため、当社が事前に様々な実験や検証を通してリグノフェノールの性状を把握し、作戦会議で綿密な大板試作作業計画を立てたことによって、作業及び試験結果はほぼ計画の通りに結果を得た。
- 2) 唯一、計画外で発生したことは混合糊の粘度上昇がなかったため、試作合板の仮接着性に影響を与えたが、幸い、冷圧時間延長で解決した。
- 3) 再びリグノフェノールを接着剤として使用する場合、混合糊の初期粘度、経時間変化のコントロールが大変難しいと実感した。

引張りせん断強さ試験後の各試験片（木破の状態）写真



株式会社 オーシカ 中央研究所

C-49404



島根県隠岐産リグノフェノールを用いた接着剤の試作

1. 目的

島根県では、スギ間伐材の木粉から抽出した天然由来成分であるリグノフェノールを合板用接着剤として利用することを検討している。本業務は、リグノフェノールと石油由来のフェノール樹脂を一定割合で混合することにより合板用接着剤としての評価を行い、接着剤改良や糊液配合方法を検証して作業性や接着性能の改善を図り、天然由来の接着剤の実用化につなげることを目的とする。

2. 試験内容および結果

2. 1 リグノフェノールの溶解性とフェノール樹脂との混和性について

隠岐産リグノフェノールについて、水酸化ナトリウム水溶液に溶解して使用するが、水酸化ナトリウムの濃度により、リグノフェノールの溶解が不十分で合板製造用糊液を配合した際に粒子が残り、作業性が悪くなる。そのため、各種濃度の水酸化ナトリウム水溶液を作成し、それぞれについてリグノフェノールの溶解性の確認を行った。

また、溶解後にフェノール樹脂（オーシカ製：ディアノールD-117）との混和性の確認も行った。

2. 1. 1 水酸化ナトリウム濃度別、リグノフェノール溶解性の確認

(1) 試験条件

試料 : 隠岐産リグノフェノール（株）藤井基礎設計事務所製）
溶解水 : 1.0~1.3mol 水酸化ナトリウム水溶液
配合比 : リグノフェノール／溶解水=30／70（重量比）
溶解方法 : 溶解水を攪拌しながら、リグノフェノールを徐々に添加し、少量の消泡剤を添加後4時間以上攪拌後、1晩放置する。

(2) 試験結果

表-1 水酸化ナトリウム濃度別、リグノフェノール溶解性について

	1	2	3	4
リグノフェノール (LOT150615B-1)	30			
1.0molNaOH 水溶液	70			
1.1molNaOH 水溶液		70		
1.2molNaOH 水溶液			70	
1.3molNaOH 水溶液				70
溶解性	×	△	○	○
	粒子あり	やや粒子あり	良好	

1.0~1.3mol の各濃度の水酸化ナトリウム水溶液を作成して、リグノフェノールを溶解した結果、1.2mol 以上の濃度であれば比較的均一にリグノフェノールを溶解できることがわかった。

2. 1. 2 リグノフェノールのロット別溶解性およびフェノール樹脂との混和性の確認

(1) 試験条件

- 試料 : 各ロットの隠岐産リグノフェノール (株藤井基礎設計事務所製)
フェノール樹脂 ディアノールD-117 (オーシカ製)
- 溶解水 : 1.2mol 水酸化ナトリウム水溶液
- 配合 : 各ロットのリグノフェノール 30 部を 1.2mol 水酸化ナトリウム水溶液に溶解して 30%リグノフェノール水酸化ナトリウム水溶液を作成。
各水溶液とディアノールD-117 を 1:1 でブレンド。

(2) 試験結果

表-2 ロット別 リグノフェノール溶解性およびフェノール樹脂との混和性

LOTNo	0527B-1	0615B-1	0624B-1	0629B-2	0716B-1	0721B-1	1104B-1
リグノフェノール	30						
1.2molNaOH	70						
粘度 (Pa·s/ 23°C)	0.028	0.018	0.293	0.138	0.128	0.198	0.163
溶解性	○	○	△	△	△	△	△
	良好		やや粒子あり				
D-117 混和性	○	○	×	×	×	×	×
	良好		ショックが生じ異常増粘 (混合物が不均一)				

リグノフェノールのロットにより、1.2mol 水酸化ナトリウム水溶液に対する溶解性及び粘度およびディアノール D-117 に対する混和性が異なることがわかった。

2. 1. 3 まとめ

以上の結果から、リグノフェノールの溶解性および、その溶解したリグノフェノールとフェノール樹脂との混和性について、以下のことが判明した。

- ① 水酸化ナトリウム濃度を高くすると、リグノフェノールの溶解性が向上する。
- ② リグノフェノールのロットにより、フェノール樹脂との混和性が異なる。

今回入手したリグノフェノールにおいて、LOT150615B-1 と LOT150527B-1 のロットについては 1.2mol 水酸化ナトリウム水溶液に対する溶解性は良好で、ディアノール D-117 との混和性も良好であった。しかし、その他のロットについては、前者と比較して溶解後の粘度がやや高めとなり溶解性も若干悪い傾向があり、特にディアノール D-117 との混和性が悪いため、接着作業をスムーズに行うためにはディアノール D-117 との混和性改善を検討する必要がある。

2. 2 リグノフェノール単体の性能評価

リグノフェノールの基本的な性能を確認するため、リグノフェノールを水酸化ナトリウム水溶液に溶解した樹脂のみを使用して、合板作成条件の検討を行った。硬化剤として D 用硬化剤（オーシカ製レゾルシノール樹脂用粉末硬化剤）を使用した。

2. 2. 1 リグノフェノール単体による接着性能評価およびホルムアルデヒド放散量測定

リグノフェノールの硬化剤として使用した、D 用硬化剤（オーシカ製レゾルシノール樹脂用粉末硬化剤、主成分：パラホルムアルデヒド）の添加量を変更した糊液を数種により合板を作成し評価を行った。

合板は 12mm スギ合板を 5ply にて製造し、接着性能評価およびホルムアルデヒド放散量測定を行った。リグノフェノールの溶解濃度や熱圧条件については、島根県中間地域研究センター様より頂いたデータを参考にした。

(1) 合板作成条件

単板構成	: 12mm スギ合板 (2.1 + 3.0 + 2.1 + 3.0 + 2.1mm)
単板含水	: 4%以下
接着剤 (配合)	: 表-3 参照
塗布量	: 392g/m ² (片面 196g/m ² 、3.0mm 単板の両面に塗布)
堆積時間	: 10 分以内
冷圧	: 0.9MPa × 30 分
熱圧	: 1.0MPa × 160°C × 18 分 (90 秒/mm)

表-3 リグノフェノールに対する D 用硬化剤添加量検討配合

	A1	A2	A3	A4
1.0mol NaOH	70.0			
1.2mol NaOH		70.0	70.0	70.0
リグノフェノール (LOT0615B-1)	30.0	30.0	30.0	30.0
D 用硬化剤	15.0	15.0	10.0	5.0
小麦粉 (赤花)	3.0	6.0	6.0	11.0
合計	118.0	121.0	116.0	116.0
糊液粘度/糊液温度	4.6 Pa·s /25°C	2.7 Pa·s /27°C	2.1 Pa·s /29°C	1.95 Pa·s /31°C
作業中のホルムアルデヒド臭	××	××	×	△~○

1. 0mol 水酸化ナトリウム水溶液と比較し、1. 2mol 水酸化ナトリウム水溶液に溶解したほうが、糊液粘度が低下する傾向が認められた。尚、糊液粘度が 20p 以下の場合、なるべく 20p 前後となるように小麦粉で調整を行った。

硬化剤添加量は水酸化ナトリウム水溶液に溶解した 30%リグノフェノール溶液 100部に対し、15、10、5部を配合して充分に攪拌して糊液としたが、添加量が少ないほど粘度が低下する傾向があった。また、15部の添加では塗布作業中のホルムアルデヒド臭がひどく作業が困難であったが、添加量が少ないほど臭気は改善された。

(2) 合板の性能評価方法 (合板の日本農林規格に準ずる)

1) 引張りせん断試験

各試験片数は、同一条件につき順逆 12 片ずつ採取

- a) 常態試験
- b) スチーミング試験
- c) スチーミング繰返し試験

2) ホルムアルデヒド放散量測定

ガラスデシケータ法により測定

(3) 接着性能評価およびホルムアルデヒド放散量測定結果

1) 引張りせん断試験結果

引張りせん断試験の結果を図-1、図-2 に示す。30%リグノフェノール水酸化ナトリウム水溶液単体でも、D用硬化剤を 10 部以上添加すれば特類をクリアすることがわかった。水酸化ナトリウム濃度は 1. 0mol と 1. 2mol では接着性能に差は認められなかった。D用硬化剤 15 部と 10 部を比較するとどちらも特類をクリアしているものの、10 部では木部破断率が不安定になる傾向が認められ (図-2)、5 部では特類およびタイプ 1 とともに不合格となった。

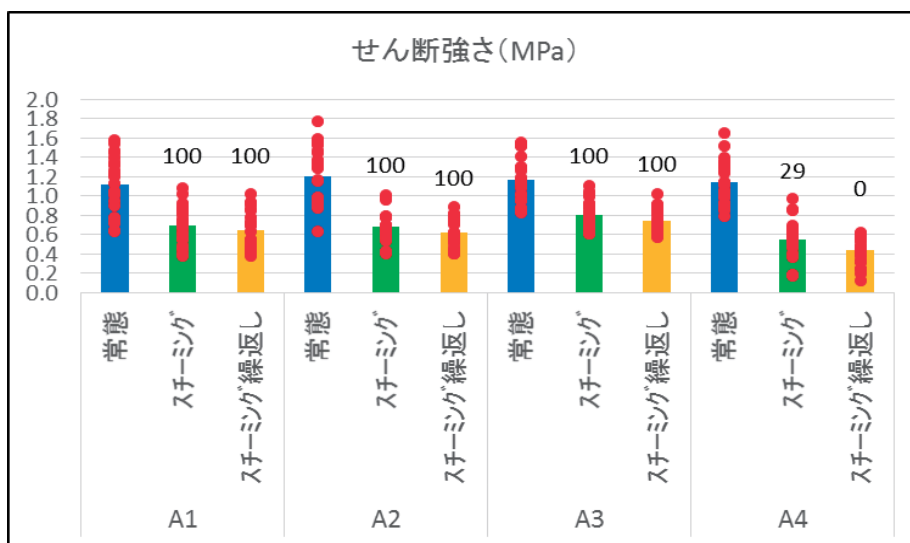


図-1 引張りせん断試験結果 (せん断強さ)

(棒グラフ：平均値、赤点：個別データ、表内数値：合格率%)

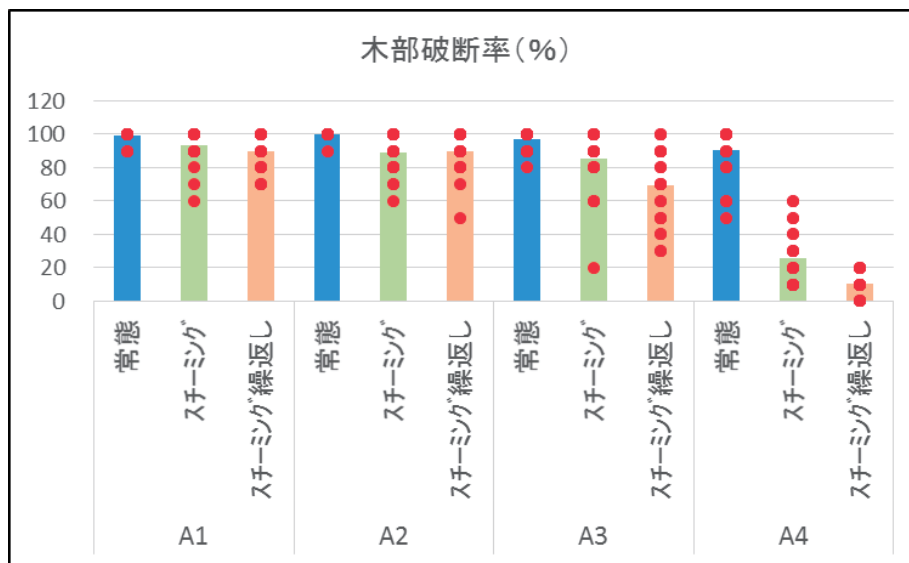


図-2 引張りせん断試験結果（木部破断率）
（棒グラフ：平均値、赤点：個別データ）

2) ホルムアルデヒド放散量測定結果

測定結果を図-3 に示す。D用硬化剤が 15 部の場合には 2.0mg/L 以上の非常に高い放散量を示した。10 部でF☆☆、5 部でF☆☆☆であった。水酸化ナトリウム濃度で比較すると、1.0mol より 1.2mol 濃度のほうが放散量低減の傾向が認められた。

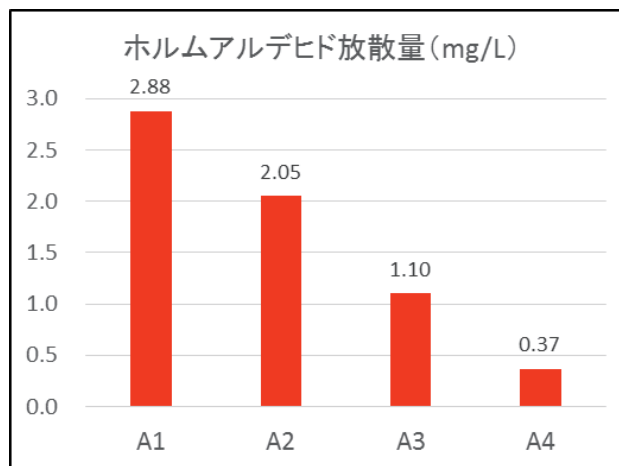


図-3 ホルムアルデヒド放散量測定結果（表内数値：測定値）

2. 2. 2 まとめ

以上の結果を以下にまとめる。

- ① リグノフェノールを溶解する水酸化ナトリウム濃度を 1.0mol から 1.2mol に変更すると、糊液に固まりが残りやすく塗布作業性が改善された。
- ② 水酸化ナトリウム濃度を 1.0mol から 1.2mol に変更すると糊液粘度が安定して粘度調整しやすくなった。ホルムアルデヒド放散量はやや低減される傾向が認められた。

- ③ 水酸化ナトリウム水溶液に溶解したリグノフェノールは、フェノール樹脂を混合しなくとも、リグノフェノール溶液 100 部に対してD用硬化剤 10 部以上の添加により、特類相当のせん断強さが得られた。
- ④ D用硬化剤 10 部以上の添加ではホルムアルデヒド放散量は合板としてF☆☆以上の放散レベルとなり、接着剤塗布作業中のホルムアルデヒド臭もひどく、作業が困難であった。
- ⑤ D用硬化剤を 5 部まで削減すると、塗布作業中の臭いもかなり軽減され合板からのホルムアルデヒド放散量もF☆☆☆まで抑制されたが、引張りせん断試験において特類およびタイプ1の性能が維持できなくなった。

2. 3 混和性良好なリグノフェノールとフェノール樹脂のブレンドによる性能評価

30%リグノフェノール水酸化ナトリウム水溶液単体では、特類合格且つF☆☆☆☆をクリアすることが困難と思われたため、既存のフェノール樹脂（オーシカ製ディアノールD-117）と1:1でブレンドした糊液を調整し、合板作成による物性評価を行った。

前述した試験結果から、リグノフェノールのロットによりディアノールD-117との混和性に差が認められたため、最初に混和性良好なロット（LOT150615B-1）について評価を行った。

2. 3. 1 フェノール樹脂のブレンドおよび熱圧温度の影響確認

リグノフェノールとフェノール樹脂とのブレンドに加え、160℃の熱圧温度では一般的なフェノール樹脂の熱圧温度と比較すると高いため、熱圧温度を低下させた場合の影響についても同時に確認を行った。

(1) 合板作成条件

単板構成	: 12mm スギ合板 (2.1 + 3.0 + 2.1 + 3.0 + 2.1mm)
単板含水	: 4%以下
接着剤 (配合)	: 表-4 参照
塗布量	: 392g/m ² (片面 196g/m ² 、3.0mm 単板の両面に塗布)
堆積時間	: 10 分以内
冷圧	: 0.9MPa × 30 分
熱圧	: 1.0MPa × 160、140、130℃ × 18 分 (90 秒/mm)

表-4 リグノフェノールとフェノール樹脂のブレンドおよび熱圧温度の検討

	B1	B2	B3	A4
1.2mol NaOH	70.0	70.0	70.0	70.0
リグノフェノール	30.0	30.0	30.0	30.0
D用硬化剤	5.0	5.0	5.0	5.0
D-117	101.7	101.7	101.7	—
ソーダ灰	3.1	3.1	3.1	—
小麦粉（赤花）	15.8	15.8	18.2	11.0
合計	225.6	225.6	228.0	116.0
混和性	○	○	○	—
糊液粘度 /糊液温度	1.9 Pa·s /22°C	1.8 Pa·s /23°C	1.7 Pa·s /23°C	1.95 Pa·s /31°C
作業中のホルムアルデヒド臭	○	○	○	△~○
熱圧温度	160°C	140°C	130°C	160°C

LOT150615B-1のリグフェノールにおいてはD-117との混和性は良好で、糊液粘度が20p前後となるように小麦粉で調整を行った。ブレンドによりホルムアルデヒド臭の元となるD用硬化剤配合割合も削減されるため、作業中の臭気もより改善された。

(2) 合板の性能評価方法（合板の日本農林規格に準ずる）

1) 引張りせん断試験

各試験片数は、同一条件につき順逆12片ずつ採取

a) 常態試験

b) スチーミング試験

c) スチーミング繰返し試験

2) ホルムアルデヒド放散量測定

ガラスデシケーター法により測定

(3) 接着性能評価およびホルムアルデヒド放散量測定結果

1) 引張りせん断試験結果

引張りせん断試験の結果を図-4、図-5に示す。30%リグノフェノール水酸化ナトリウム水溶液単体では、D用硬化剤5部の場合には特類およびタイプ1ともに不合格であったが、D-117の糊液をリグノフェノールの糊液に対し1:1の割合でブレンドすることにより、熱圧条件130~160°C×90秒/mmのどの条件においても合格率100%で特類をクリアした。但し130°C条件の場合には、木部破断率がやや不安定になった。

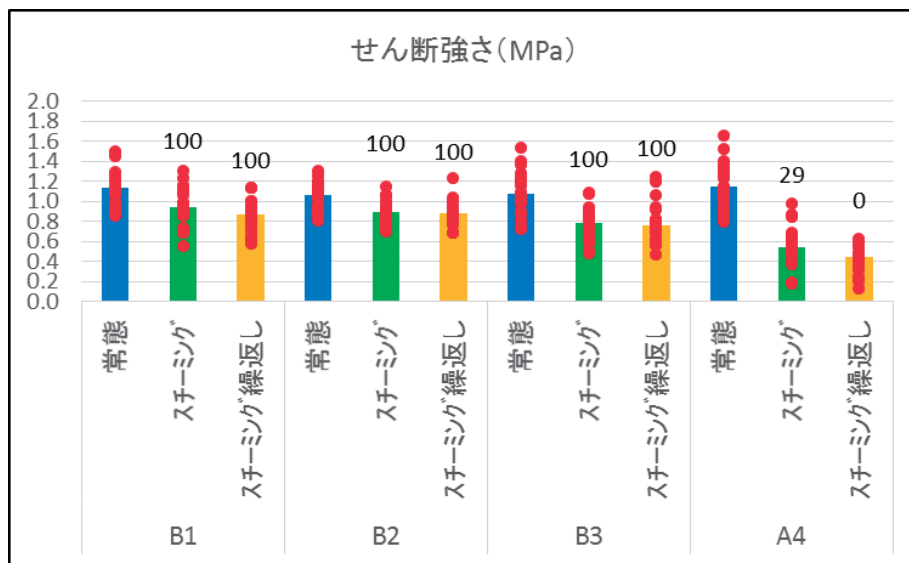


図-4 引張りせん断試験結果 (せん断強さ)
 (棒グラフ：平均値、赤点：個別データ、表内数値：合格率%)

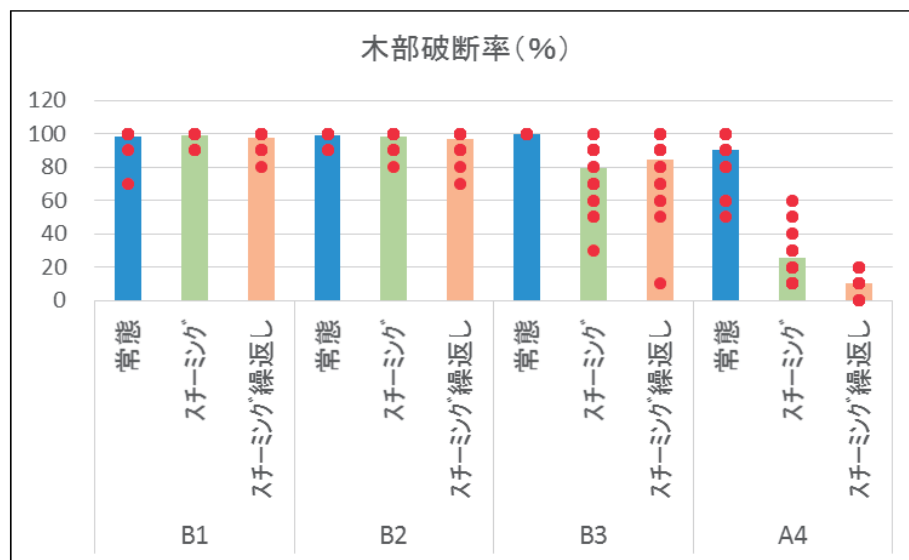


図-5 引張りせん断試験結果 (木部破断率)
 (棒グラフ：平均値、赤点：個別データ)

2) ホルムアルデヒド放散量測定結果

測定結果を図-6に示す。リグノフェノール糊液にD-117糊液をブレンドすることにより、熱圧温度160℃および140℃の条件下でF☆☆☆☆の測定値が得られた。しかし130℃まで温度を下げると、F☆☆☆となった。

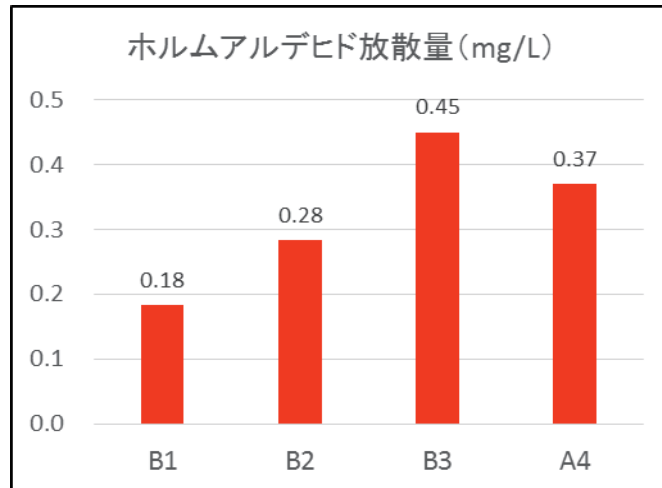


図-6 ホルムアルデヒド放散量測定結果（表内数値：測定値）

2. 3. 2 熱圧時間の影響確認

熱圧温度については、160℃から140℃に下げられることが分かったため、次に140℃で熱圧時間をどこまで短縮可能かを検証した。

(1) 合板作成条件

- 単板構成 : 12mm スギ合板 (2.1 + 3.0 + 2.1 + 3.0 + 2.1mm)
- 単板含水 : 4%以下
- 接着剤 (配合) : 表-5 参照
- 塗布量 : 392g/m² (片面 192g/m²、3.0mm 単板の両面に塗布)
- 堆積時間 : 10 分以内
- 冷圧 : 0.9MPa × 30 分
- 熱圧 : 1.0MPa × 140 × 10、8、6 分 (50、40、30 秒/mm)

表-5 リグノフェノールとフェノール樹脂のブレンドおよび熱圧時間の検討

	C1	C2	C3	B2
1.2mol NaOH	70.0	70.0	70.0	70.0
リグノフェノール	30.0	30.0	30.0	30.0
D 用硬化剤	5.0	5.0	5.0	5.0
D-117	101.7	101.7	101.7	101.7
ソーダ灰	3.1	3.1	3.1	3.1
小麦粉 (赤花)	17.7	17.7	17.7	15.8
合計	227.5	227.5	227.5	225.6
混和性	○	○	○	○
糊液粘度 / 糊液温度	1.9 Pa·s / 18℃	1.9 Pa·s / 18℃	2.0 Pa·s / 18℃	1.8 Pa·s / 23℃
作業中のホルムアルデヒド臭	○	○	○	○
熱圧温度	140℃			
熱圧時間	50 秒/mm	40 秒/mm	30 秒/mm	90 秒/mm

(2) 合板の性能評価方法 (合板の日本農林規格に準ずる)

1) 引張りせん断試験

各試験片数は、同一条件につき順逆 6 片ずつ採取

a) 常態試験

b) スチーミング試験

c) スチーミング繰返し試験

2) ホルムアルデヒド放散量測定

ガラスデシケーター法により測定

(3) 接着性能評価およびホルムアルデヒド放散量測定結果

1) 引張りせん断試験結果

引張りせん断試験の結果を図-7、図-8 に示す。熱圧温度 140℃で、熱圧時間を 90 秒/mm から 50 秒/mm に短縮しても、木部破断率がやや不安定となったが特類に合格する強度が得られた。しかし 40 秒/mm 以下だと、特類およびタイプ 1 とともに不合格となった。

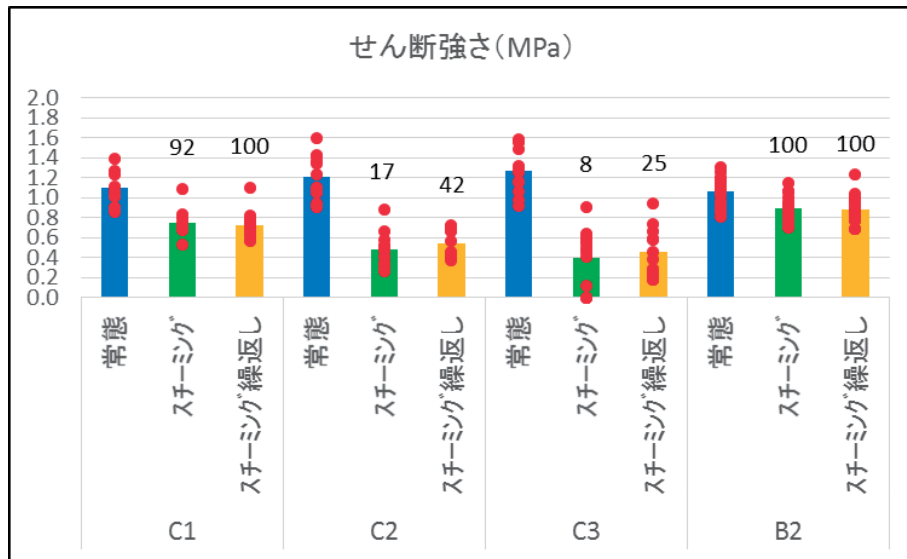


図-7 引張りせん断試験結果 (せん断強さ)

(棒グラフ：平均値、赤点：個別データ、表内数値：合格率%)

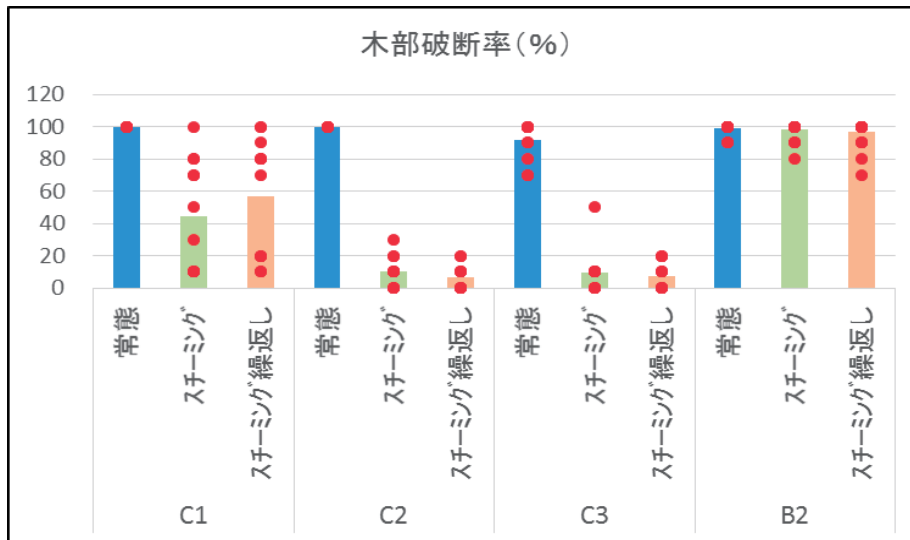


図-8 引張りせん断試験結果（木部破断率）
（棒グラフ：平均値、赤点：個別データ）

2) ホルムアルデヒド放散量測定結果

測定結果を図-9 に示す。熱圧温度 140°C の条件下で熱圧時間を 50 秒/mm に短縮すると、F☆☆☆、40 秒/mm と 30 秒/mm は共に F☆☆ の測定値となり、熱圧時間を短縮すればするほどホルムアルデヒド放散量が増加する傾向が認められた。

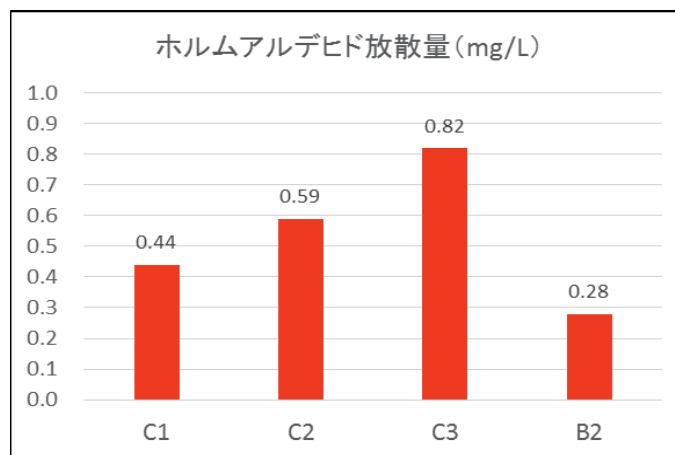


図-9 ホルムアルデヒド放散量測定結果（表内数値：測定値）

2. 3. 3 まとめ

以上、混和性良好なリグノフェノールとフェノール樹脂のブレンドによる性能評価に関する試験結果を以下にまとめる。

- ① 30%リグノフェノール水酸化ナトリウム水溶液にフェノール樹脂であるD-117を1:1の割合でブレンドすると、D用硬化剤5部でも特類のせん断強さが得られ、ホルムアルデヒド放散量もF☆☆☆☆をクリアした。
- ② ①と同様の配合で、熱圧温度を160°Cから140°Cに下げても、特類かつF☆☆☆☆をクリアした。しかし130°Cまで下げると、特類のせん断強さは得られるが、ホルムア

ルデヒド放散量はF☆☆☆となった。

- ③ ①と同様の配合では、塗布作業中のホルムアルデヒド臭も気にならないレベルに改善された。
- ④ ①と同様の配合において、熱圧温度 140°Cの条件で熱圧時間を短縮すると、せん断強さについては50秒/mmまで短縮が可能であったがホルムアルデヒド放散量はF☆☆☆となり、それ以下の熱圧時間ではさらにホルムアルデヒド放散量は増加し、せん断強さも特類不合格となった。

2. 4 混和性の不安定なリグノフェノールとフェノール樹脂のブレンドによる性能評価

2. 1 項において、リグノフェノールがロットにより水酸化ナトリウム水溶液への溶解性やディアノールD-117との混和性が異なることが分かった。

ディアノールD-117と混和性の不安定なロットについて、まず糊液配合時の作業性改善を目的としてD-117を改良した試作品の開発を試みた。

2. 4. 1 リグノフェノールのロット別性能評価

まずリグノフェノールのロット差による性能差について検証を行った。

(1) 合板作成条件

単板構成	: 12mm スギ合板 (2.1 + 3.0 + 2.1 + 3.0 + 2.1mm)
単板含水	: 4%以下
接着剤 (配合)	: 表-6 参照
塗布量	: 392g/m ² (片面 196g/m ² 、3.0mm 単板の両面に塗布)
堆積時間	: 10分以内
冷圧	: 0.9MPa × 30分
熱圧	: 1.0MPa × 140°C × 8分 (40秒/mm)

表-6 リグノフェノールとフェノール樹脂とのロット別混和性の検討

	D1	D2	D3	D4	D5
1.2mol NaOH	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
リグノフェノール	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	LOT150615B-1	LOT150624B-2	LOT150629B-1	LOT150716B-1	LOT150721B-1
D用硬化剤	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
D-117	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ソーダ灰	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
小麦粉 (赤花)	15.0	—	—	—	—
合計	228.0	213.0	227.5	227.5	225.6
混和性	○	×	×	×	×
糊液粘度 /糊液温度	2.5 Pa·s /20°C	37.5 Pa·s /16°C	38.5 Pa·s /16°C	40.0 Pa·s /17°C	39.0 Pa·s /17°C
作業中のホルムアルデヒド臭	△~○	△~○	△~○	△~○	△~○
熱圧条件	140°C × 40秒/mm				

D-117との混和性が良好な LOT150615B-1 のリグフェノールにおいては、糊液粘度が 2.0 Pa·s 前後となるように小麦粉で調整を行った。その他はブレンドにより糊液が異常増粘し、30.0 Pa·s を超えるような粘度になったが、今回はそのままそれらの糊液を使用して合板の作成を行った。

(2) 合板の性能評価方法 (合板の日本農林規格に準ずる)

1) 引張りせん断試験

各試験片数は、同一条件につき順逆 6 片ずつ採取

- a) 常態試験
- b) スチーミング試験
- c) スチーミング繰返し試験

2) ホルムアルデヒド放散量測定

ガラスデシケーター法により測定

(3) 接着性能評価およびホルムアルデヒド放散量測定結果

1) 引張りせん断試験結果

引張りせん断試験の結果を図-10、図-11 に示す。2. 1 項と同様に、LOT150615B-1 以外のリグフェノールはD-117との混和性が非常に悪かったが、140℃×40 秒/mm の熱圧条件下において、どのロットも概ね同等のせん断強さが得られていた。

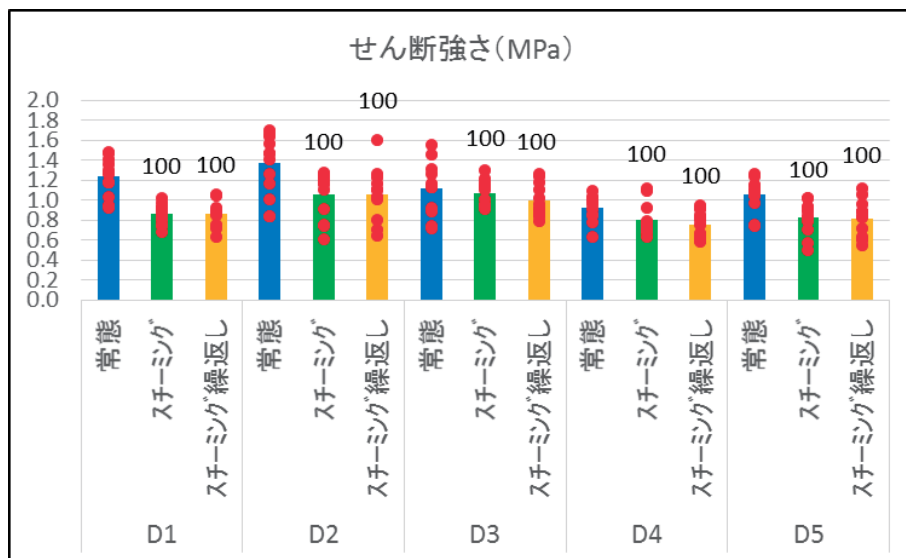


図-10 引張りせん断試験結果 (せん断強さ)

(棒グラフ：平均値、赤点：個別データ、表内数値：合格率%)

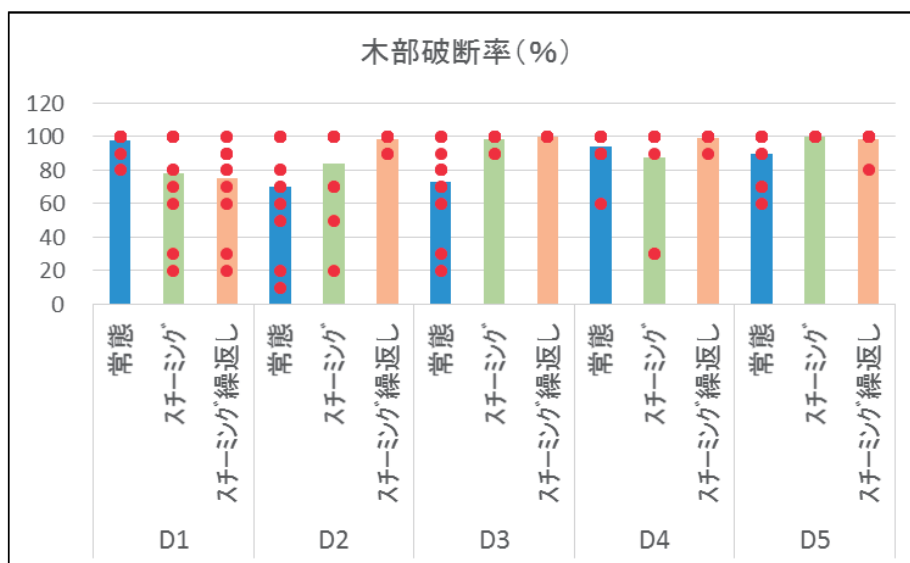


図-11 引張りせん断試験結果（木部破断率）
（棒グラフ：平均値、赤点：個別データ）

2) ホルムアルデヒド放散量測定結果

測定結果を図-12 に示す。リグノフェノールのロット間で、ホルムアルデヒド放散量測定値に差はほとんど認められなかった。

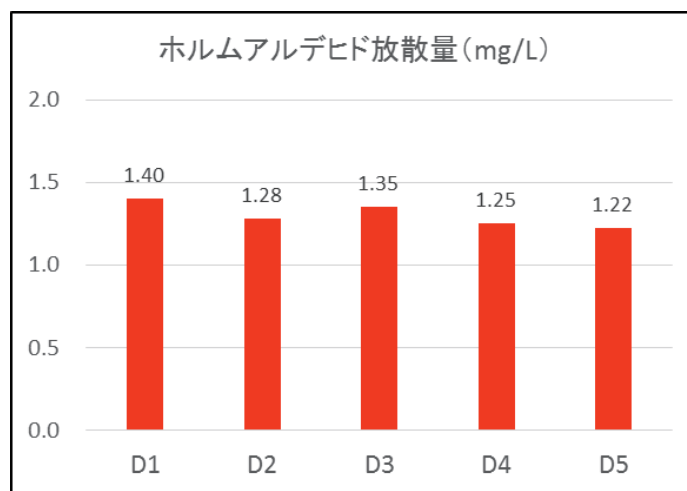


図-12 ホルムアルデヒド放散量測定結果（表内数値：測定値）

2. 4. 2 リグノフェノールとの混和性を改善したフェノール樹脂の評価

D-117との混和性が不安定なロットに対し、混和性を改善したフェノール樹脂TZ-91を試作し、合板作成により性能評価を行った。

試作品TZ-91の一般性状を表-7に示す。

表-7 試作品TZ-91 一般性状 ※

項目	TZ-91
粘度 (Pa·s/23°C)	0.19
pH	11.2
不揮発分 (%)	46.5
密度 (g/cm ³)	1.20

※表内数値は代表値であり、規格値ではない。

(1) 合板作成条件

単板構成	: 12mm スギ合板 (2.1 + 3.0 + 2.1 + 3.0 + 2.1mm)
単板含水	: 4%以下
接着剤 (配合)	: 表-8 参照
塗布量	: 392g/m ² (片面 196g/m ² 、3.0mm 単板の両面に塗布)
堆積時間	: 10 分以内
冷圧	: 0.9MPa × 30 分
熱圧	: 1.0MPa × 140°C × 8 分 (40 秒/mm)

表-8 D-117の混和性改善、試作品TZ-91の検討

	E1	E2	E3
1.2mol NaOH	70.0	70.0	70.0
リグノフェノール	30.0	30.0	30.0
D用硬化剤	10.0	10.0	15.0
D-117	100.0	—	—
TZ-91 (混和性改善品)	—	100.0	100.0
ソーダ灰	3.0	3.0	3.0
合計	213.0	213.0	218.0
混和性	×	△	△
糊液粘度 /糊液温度	32.5 Pa·s /16°C	6.1 Pa·s /19°C	5.8 Pa·s /20°C
作業中の私ムアルデヒド臭	△~○	△~○	△~○
熱圧条件	140°C × 40 秒/mm		

リグノフェノール (LOT150721B-1) とD-117との混和性を改善する前は、ブレンドにより糊液が異常増粘し、30.0 Pa·s を超えるような粘度になり糊液の流動性はない状態であった。試作品TZ-91では、まだ若干粘度は高いものの流動性のあるレベルにまで改善された。

(2) 合板の性能評価方法 (合板の日本農林規格に準ずる)

1) 引張りせん断試験

各試験片数は、同一条件につき順逆6片ずつ採取

- a) 常態試験
- b) スチーミング試験
- c) スチーミング繰返し試験

2) ホルムアルデヒド放散量測定
 ガラスデシケーター法により測定

(3) 接着性能評価およびホルムアルデヒド放散量測定結果

1) 引張りせん断試験結果

引張りせん断試験の結果を図-13、図-14 に示す。D-117に替えて混和性改善品である試作品TZ-91を用いると、混和性は改善されたがD用硬化剤10部添加では特類で不合格となったが、D用硬化剤を15部に増加すると混和性は維持したままで特類合格値が得られた。

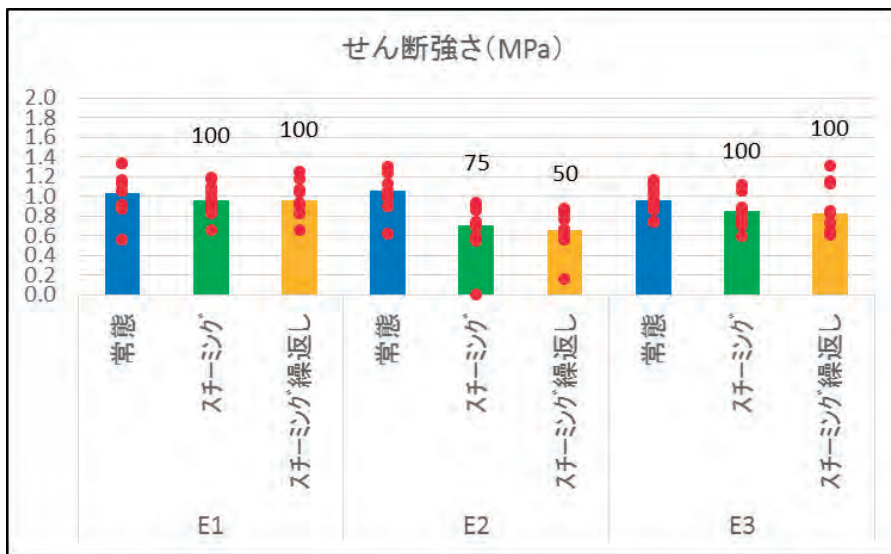


図-13 引張りせん断試験結果 (せん断強さ)
 (棒グラフ：平均値、赤点：個別データ、表内数値：合格率%)

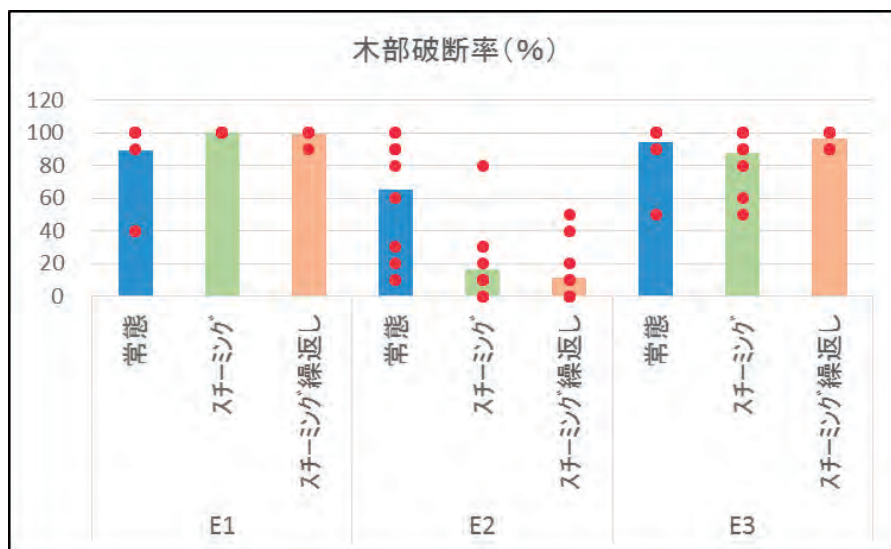


図-14 引張りせん断試験結果 (木部破断率)
 (棒グラフ：平均値、赤点：個別データ)

2) ホルムアルデヒド放散量測定結果

測定結果を図-15 に示す。試作品 T Z - 9 1 を使用することで混和性が改善され、D 用硬化剤を 15 部に増加すると特類合格値も得られたものの、ホルムアルデヒド放散量は F☆☆となった。

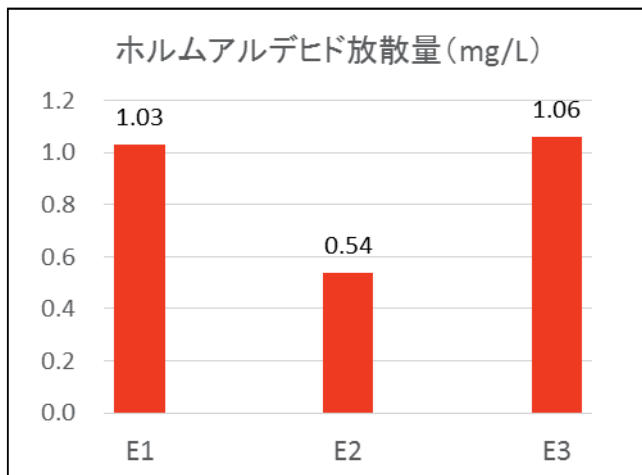


図-15 ホルムアルデヒド放散量測定結果 (表内数値：測定値)

2. 4. 3 試作品 T Z - 9 1 を使用した糊液配合の再検証

混和性が不安定なロットのリグノフェノールにおいても、試作品 T Z - 9 1 を使用すると、大幅に混和性が改善されることがわかった。しかし、接着性能において熱圧 140°C × 40 秒/mm の条件下にて特類合格値が得られる配合では、ホルムアルデヒド放散量が F☆☆☆☆に達しなかった。また混和性についても、かなりの改善は見られるもののまだ改善の余地がある。そこで糊液配合について再検証を行った。

(1) 水酸化ナトリウム濃度の再検証

2. 1 項において、すでにリグノフェノールの水酸化ナトリウム濃度に対する溶解性について検証済みだが、改めて D - 1 1 7 との混和性良好なロット (LOT150527B-1) および混和性不安定なロット (LOT150629B-2) の両方を比較しながら、再度 1.2~1.5mol 濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対する溶解性について検証した。

表-9 水酸化ナトリウム濃度別、リグノフェノール溶解性について (その2)

NaOH 水溶液		1.2mol	1.3mol	1.4mol	1.5mol
リグノフェノール (LOT150527B-1)	粘度	0.028 Pa·s	0.025 Pa·s	0.025 Pa·s	0.023 Pa·s
	pH	11.9	12.0	12.1	12.2
リグノフェノール (LOT150629B-2)	粘度	0.138 Pa·s	0.110 Pa·s	0.093 Pa·s	0.075 Pa·s
	pH	11.8	11.9	12.0	12.1

各リグノフェノールを 1.2~1.5mol 濃度の水酸化ナトリウム水溶液に溶解し、30%リグノフェノール溶液作成した。粘度を測定した結果、どちらのロットのリグノフェノールも水酸化ナトリウム濃度が高いほど粘度が低下する傾向が得られ、D - 1 1 7 との混

和性が不安定な LOT150629B-2 のほうがより顕著な差が認められたため、次にこれらの溶液を使用して糊液配合、合板作成を試みた。

(2) 合板作成条件

- 単板構成 : 12mm スギ合板 (2.1 + 3.0 + 2.1 + 3.0 + 2.1mm)
- 単板含水 : 4%以下
- 接着剤 (配合) : 表-10 参照
- 塗布量 : 392g/m² (片面 196g/m²、3.0mm 単板の両面に塗布)
- 堆積時間 : 10 分以内
- 冷圧 : 0.9MPa × 30 分
- 熱圧 : 1.0MPa × 140°C × 8 分 (40 秒/mm)

表-10 水酸化ナトリウム濃度の検討

	F1	F2	F3	F4
1.2mol NaOH	70.0			
1.3mol NaOH		70.0		
1.4mol NaOH			70.0	
1.5mol NaOH				70.0
リグノフェノール	30.0	30.0	30.0	30.0
D 用硬化剤	15.0	15.0	15.0	15.0
TZ-91 (混和性改善品)	100.0	100.0	100.0	100.0
ソーダ灰	3.0	3.0	3.0	3.0
合計	218.0	218.0	218.0	218.0
混和性	△	○	○	○
糊液粘度 /糊液温度	6.4 Pa·s /19°C	2.15 Pa·s /18°C	2.05 Pa·s /17°C	2.5 Pa·s /18°C
作業中のホルムアルデヒド臭	△~○	△~○	△~○	△~○
熱圧条件	140°C × 40 秒/mm			

2. 4. 2 項で、フェノール樹脂を D-117 に替えて試作品 TZ-91 を使用することにより、リグノフェノールとの混和性に改善傾向が見られたが、さらにリグノフェノールを溶解する水酸化ナトリウム水溶液の水酸化ナトリウム濃度を 1.2mol から 1.3mol 以上にすることで、より安定した粘度の糊液配合が可能となった。

(3) 合板の性能評価方法 (合板の日本農林規格に準ずる)

1) 引張りせん断試験

各試験片数は、同一条件につき順逆 6 片ずつ採取

- a) 常態試験
- b) スチーミング試験
- c) スチーミング繰返し試験

2) ホルムアルデヒド放散量測定

ガラスデシケーター法により測定

(4) 接着性能評価およびホルムアルデヒド放散量測定結果

1) 引張りせん断試験結果

引張りせん断試験の結果を図-16、図-17 に示す。1.2~1.5mol 水酸化ナトリウム水溶液に溶解したリグノフェノールとTZ-91との組合せによる糊液配合によると、混和性は水酸化ナトリウム濃度 1.3mol 以上で安定した糊液粘度となった。D用硬化剤 15部添加によりいずれも特類合格値が得られた。

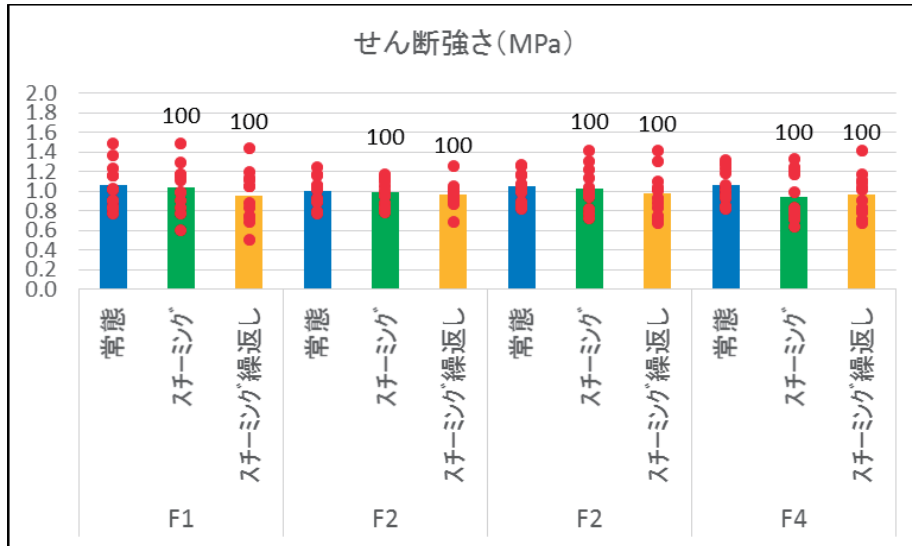


図-16 引張りせん断試験結果（せん断強さ）

（棒グラフ：平均値、赤点：個別データ、表内数値：合格率%）

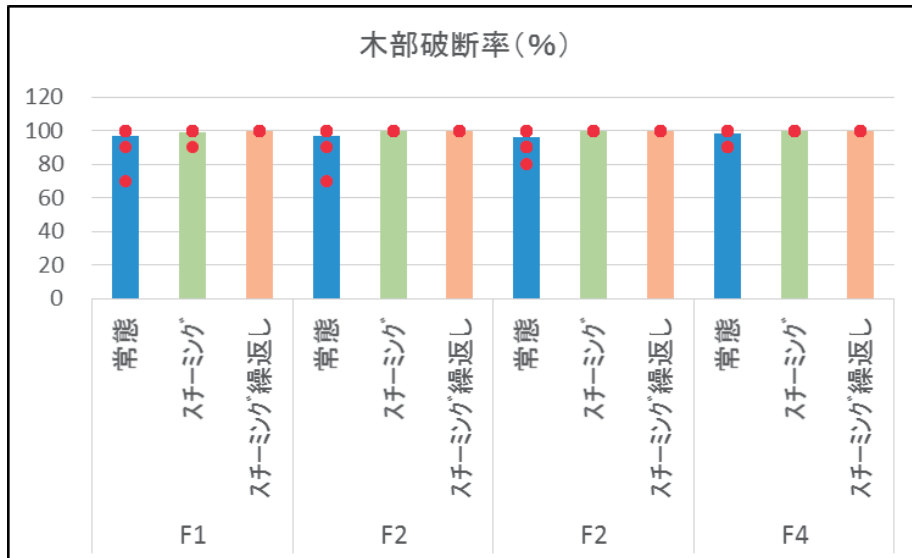


図-17 引張りせん断試験結果（木部破断率）

（棒グラフ：平均値、赤点：個別データ）

2) ホルムアルデヒド放散量測定結果

測定結果を図-18 に示す。ホルムアルデヒド放散量はいずれの水酸化ナトリウム水溶液濃度においてもF☆☆となり、1.3mol 濃度以上では大きな変化は認められなかった。

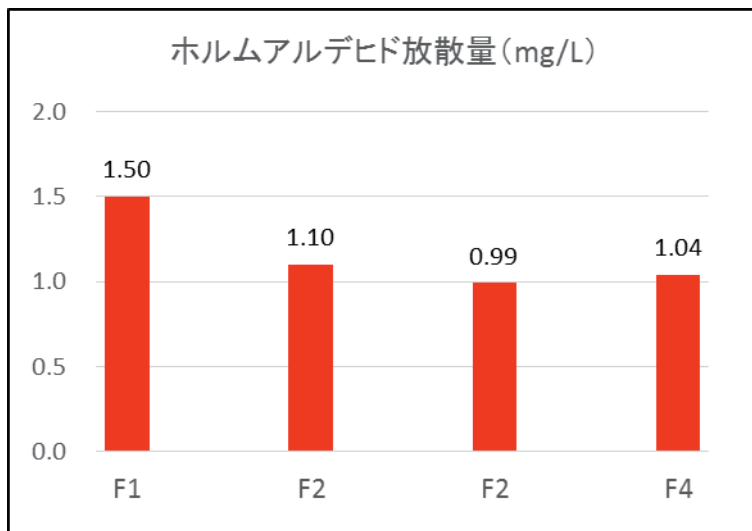


図-18 ホルムアルデヒド放散量測定結果 (表内数値：測定値)

2. 4. 4 まとめ

以上、混和性の不安定なリグノフェノールとフェノール樹脂のブレンドによる性能評価に関する試験結果を以下にまとめる。

- ① 隠岐産のリグノフェノールにはD-117との混和性が良好なものと不安定なものがあり、不安定なものはD-117と1:1の割合でブレンドすると、糊液が異常増粘することが改めて確認できた。異常増粘するために作業性は悪いが、合板作成による物性評価結果においては、リグノフェノールロット間で大きな差は認められなかった。
- ② 試作品TZ-91を使用すると、リグノフェノールとの混和性が改善されることが確認された。
- ③ 水酸化ナトリウム濃度の違いによるリグノフェノールの溶解性を再検証した結果、D-117との混和性が良好なリグノフェノールは、1.2~1.5mol 水酸化ナトリウム水溶液に溶解した際に性状に大きな差はなかったが、混和性が不安定なものは水酸化ナトリウム濃度が高いほど、粘度が低下する傾向が認められた。
- ④ 試作品TZ-91を使用し、1.3mol 以上の水酸化ナトリウム水溶液でリグノフェノールを溶解することにより、混和性が更に改善されて糊液粘度が安定化した。

3. まとめおよび考察

今回、隠岐産のリグノフェノールと石油由来のフェノール樹脂を一定割合で混合することによる接着剤の試作および糊液配合方法を検証した。

最初はリグノフェノールの合板用接着剤としての基本的な性能を把握した上で、作業性且つ合板としての物性改善の検討を行った。合板の作成にはスギ辺材を使用し、単板構成は5plyの12mm厚構成とした。

リグノフェノール単体では、特類のせん断強さを得るためには硬化剤として使用するD用硬化剤（主成分：パラホルムアルデヒド）が糊液中10部以上必要だが、塗布作業中のホルムアルデヒド臭がひどく作業が困難であり、熱圧条件も160℃で90秒/mmの熱圧が必要であった。そこへフェノール樹脂をブレンドすることにより、作業中のホルムアルデヒド臭が緩和され、且つ熱圧温度も140℃まで低下させることが可能となった。

更に試験を進めるに従い、リグノフェノールのロットによりフェノール樹脂との混和性が異なり、合板作成時の作業性に影響が出ることが分かった。混和性の不安定なリグノフェノールに対してはフェノール樹脂を改良した結果混和性が改善され、試作品TZ-91とした。

それぞれのリグノフェノールを使用した際の合板作成条件と物性評価結果を表-11にまとめる。

表-11 合板作成条件と物性評価結果まとめ

リグノフェノール (フェノール樹脂混和性)	NaOH 濃度	D用 硬化剤	フェノール 樹脂	糊液 粘度	熱圧条件	特類	ホルムアルデヒド 放散量
混和性の 良好なロット	1.2mol	5部	D-117	20p (小麦粉調整)	140℃×90秒/mm	合格	0.28mg/L (F☆☆☆☆)
					140℃×40秒/mm	不合格	0.59mg/L (F☆☆)
混和性の 不安定なロット	1.2mol	10部	D-117	325p (ラインでの 作業不可)	140℃×40秒/mm	合格	1.03mg/L (F☆☆)
	1.2mol	15部	TZ-91	64p	140℃×40秒/mm	合格	1.50mg/L (F☆☆)
	1.5mol			25p	140℃×40秒/mm	合格	1.04mg/L (F☆☆)

以上の結果より、リグノフェノールは条件次第で特類且つF☆☆☆☆相当の物性を有する合板作成が可能であることがわかった。但し、特類且つF☆☆☆☆の物性を得るためには、硬化剤添加量（D用硬化剤のようなホルムアルデヒド源）と熱圧条件の調整が必要であり、特に熱圧温度140℃でF☆☆☆☆をクリアするには90秒/mmの熱圧時間が必要であった。

既存のフェノール樹脂の作業性を考慮すると、12mm合板では130℃×30秒/mm程度の熱圧条件で特類且つF☆☆☆☆の合板が製造されていることから、今回の試験結果ではまだそのレベルに達しておらず、実用的にはまだ改善の余地があると思われる。

また今回は評価対象としなかったが、合板作成時の作業条件として糊液の可使時間や冷圧後の仮接着性、単板温度や含水率の影響なども考慮していく必要がある。

今回の試験で、リグノフェノールとフェノール樹脂の混和性をより安定化させる方法として、水酸化ナトリウム濃度を高くする手法が有効であることが分かったが、pHを上げ過ぎると製品のアルカリ汚染も懸念されるためそのような点においても注意が必要である。

原料としての品質面においては、現時点ではリグノフェノールの製造ロットにより水酸化ナトリウム水溶液に溶解した際の性状に変化があることから、原因を追究して一定品質のリグノフェノールが供給されるようになることが望まれる。

国立大学法人 静岡大学

様々な配合を行ったリグノフェノール接着剤の硬化挙動とホルムアルデヒド放散量について

静岡大学農学部 山田雅章

1. 目的

リグノフェノール接着剤の接着性能を確立するため、様々な配合条件で接着性能の検討が行われている。その際にリグノフェノールを水溶液として使用することが必要となるが、これに用いる水酸化ナトリウム水溶液の最適濃度や溶解性と接着剤の硬化反応に関する検討、および添加する様々な薬剤の硬化反応への影響は解明されておらず、リグノフェノールを接着剤原料として実用化する際、これらを明確にしておくことが必要である。そこで、ここでは以下二点について実験を行った。

- ①リグノフェノールの水酸化ナトリウム水溶液への溶解性と硬化挙動
- ②リグノフェノールへの添加物の添加と硬化挙動の関係

硬化挙動の測定にはいずれも示差走査熱量計 (DSC) を使用した。また②で同様の配合による合板を作製し、ホルムアルデヒド放散量についても検討した。

2. リグノフェノールの水酸化ナトリウム水溶液への溶解性と硬化挙動

ここでは 1N 水酸化ナトリウム水溶液にリグノフェノールを溶解し各種配合を行って接着剤を作製(以下 LNW)し、DSC を用いて硬化挙動を測定した。また、小麦粉や水を添加したリグノフェノール接着剤 (文中 LNW-0.75(+小麦粉、水)) も準備し、水酸化ナトリウム濃度の違いによる硬化挙動の違いも検討した。

2.1 実験方法

2.1.1 供試材料

接着剤の主剤はリグノフェノール (Lot.140819B、クレゾール石鹼を含む) を使用した。リグノフェノールと水酸化ナトリウム水溶液の配合比率は 7:3 とし、硬化剤、充填剤にはそれぞれパラホルムアルデヒド、炭酸カルシウムを使用し、表 1 に示す配合 (質量) 比で供試接着剤を作製した。

リグノフェノール接着剤 (LNW) 配合時のパラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウムの比率 (0.5、0.75、1.0) によってそれぞれ LNW-0.5、LNW-0.75、LNW-1.0 と表した。また、1N NaOH とリグノフェノールを重量比 7:3 で混合した条件を NaOH+L とした。

表 1 供試接着剤および供試材料の配合

配合条件	主剤		添加剤			
	1N NaOH	L	パラホルム アルデヒド	炭酸 カルシウム	小麦粉	水
LNW-0.5	7	3	0.50	0.50	-	-
LNW-0.75	7	3	0.75	0.75	-	-
LNW-0.75(+小麦粉、水)	7	3	0.75	0.75	0.3	2
LNW-1.0	7	3	1.00	1.00	-	-
NaOH+L	7	3	-	-	-	-

* L：リグノフェノール

2.1.2 DSC 測定

DSC（DSC-60、株島津製作所）を用いて測定を行った。密閉型セル（耐圧約 48atm、P/N 222-01701-91）に液体試料を入れ、シーラ・クリンパを用いて密封した。密閉したセルは装置に設置し、昇温速度 10 °C/min、測定温度 35–210°C で測定を行った。また DSC サーモグラムにおける発熱ピークから 1 g 当たりの発熱量を算出した。

2.2 結果および考察

2.2.1 リグノフェノール粉末の DSC サーモグラム

図1は密閉型セルを用いたリグノフェノール粉末の DSC サーモグラムおよび吸熱ピーク温度である。DSC サーモグラムにおいて、下に凸の吸熱反応が見られるが、これはリグノフェノールの融解によるものであり、吸熱ピークは151.05°Cであることから、今回用いたロットの粉末状リグノフェノールはこの温度付近で固体から液体に変化（融解）することが示唆された。

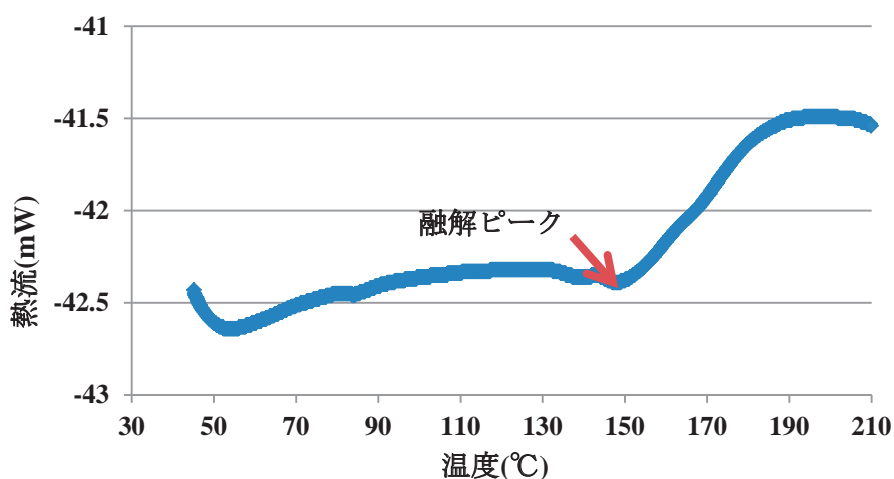


図1 リグノフェノール粉末の DSC サーモグラム

2.2.2 1N NaOH に溶解したリグノフェノールの DSC サーモグラム

図2はリグノフェノールを 1N NaOH 水溶液に溶かした条件(1N NaOH+L)の DSC サーモグラムである。図2から吸熱、発熱ピークは見られず、リグノフェノールは 1N NaOH に溶解していること、および硬化が行われていないことが分かった。

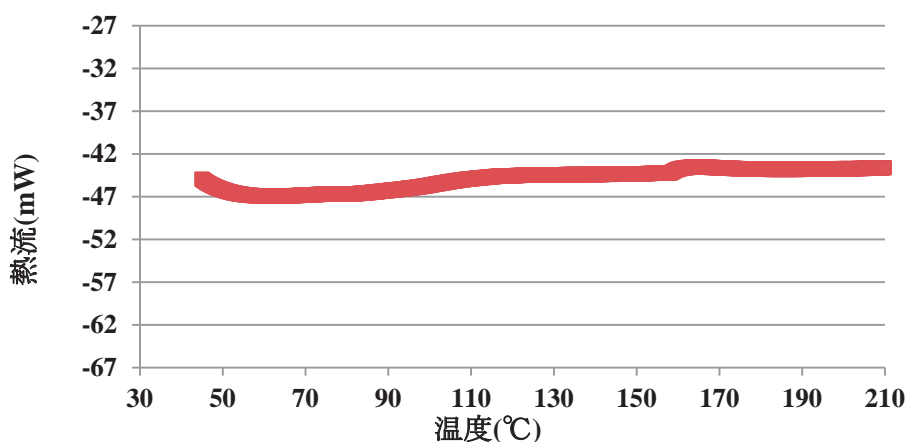


図2 1N NaOH に溶解したリグノフェノールの DSC サーモグラム

2.2.3 リグノフェノールへの小麦粉と水添加の有無およびロットナンバーの違いと硬化挙動との関係

図3はLNW-0.75(+小麦粉、水)とLNW-0.75は小麦粉および水の添加の有無によるL接着剤のDSCサーモグラム、表2はそれらの発熱ピークである。粘度調整のために水を添加したが、この水添加によるpH低下が起こり、これの硬化挙動への影響を検討した。

LNW-0.75(+小麦粉、水)とLNW-0.75は、DSCサーモグラムの形がほとんど一緒であり発熱ピーク温度も近い値を示していた。このことから、LNW-0.75に小麦粉比率0.3および水比率2までであれば、LNW-0.75とほぼ同様の硬化挙動を示していることがわかった。

また、LNW-0.75(+小麦粉、水)とL-0.75は配合条件が同じであるが異なるロットナンバーであるLを使用したL接着剤のDSCサーモグラムであり、L-0.75およびLNW-0.75(+小麦粉、水)のロットナンバーはそれぞれLot.140828B、Lot.140819Bである。L-0.75では2つの発熱ピークが観測されたが、LNW-0.75(+小麦粉、水)では、L-0.75と同様の配合比で測定を行ったにも関わらず1つの発熱ピークしか観測されなかった。このことから、リグノフェノールはロットナンバーによって水酸化ナトリウム水溶液への溶解性が異なることが示唆された。

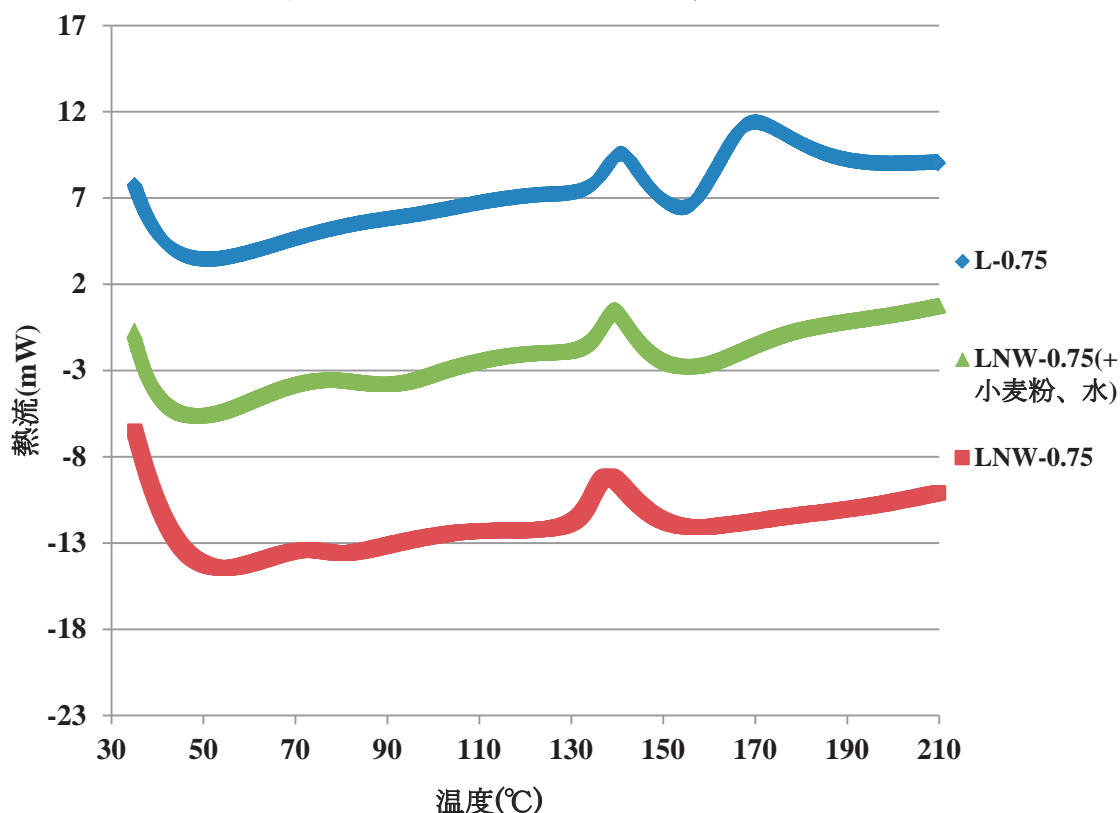


図3 小麦粉と水添加の有無およびロットナンバーの違いによるL接着剤のDSCサーモグラム

表 2 小麦粉と水を添加したロットナンバーの異なるリグノフェノールの硬化挙動

配合条件	発熱ピーク温度(°C)		吸熱ピーク温度(°C)
L-0.75	140.79	170.03	154.67
LNW-0.75(+小麦粉、水)	136.80	-	-
LNW-0.75	138.13	-	-

2.2.4 パラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウムの添加によるリグノフェノール接着剤の硬化挙動

図4、表3はパラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウム添加比率が異なる3条件のDSCサーモグラムである。一般にレゾルシノールーホルムアルデヒド接着剤の硬化剤としてパラホルムアルデヒドが用いられるが、市販硬化剤にはこれに加えて充填剤が添加されている。ここでは充填剤として炭酸カルシウムを用い、パラホルムアルデヒドと炭酸カルシウムの比を1:1とした。

パラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウムの比率が高くなるほど発熱ピーク温度が高くなり、パラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウム比率が硬化温度に影響を与えていることが示唆された。

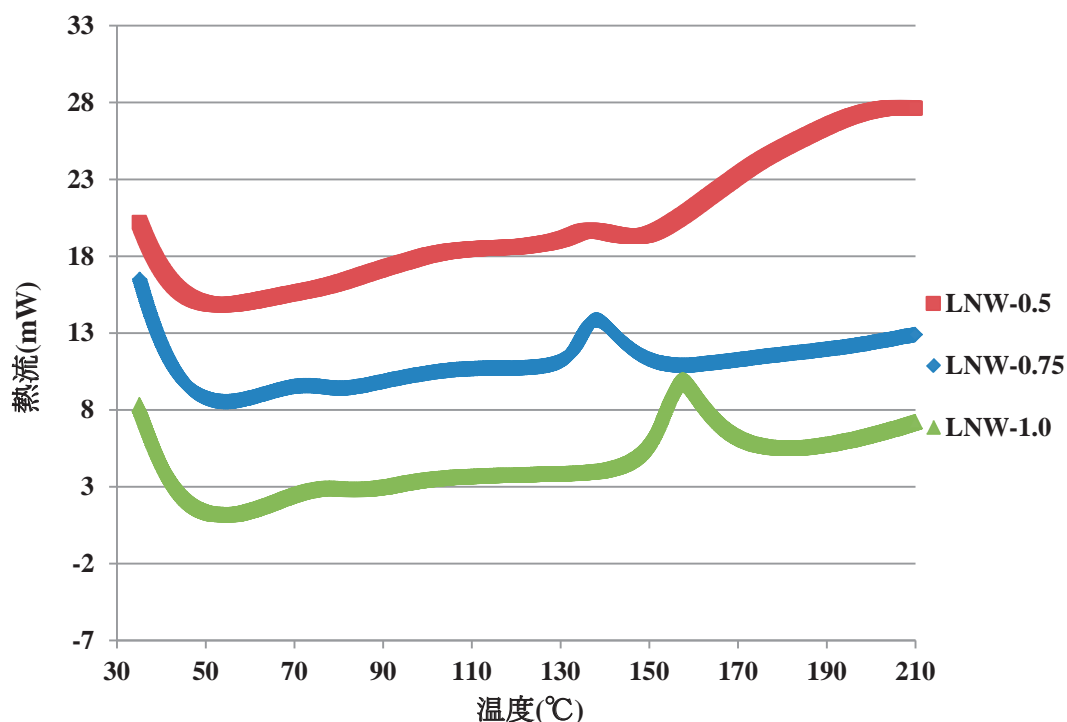


図4 パラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウム比率が異なるリグノフェノール接着剤のDSCサーモグラム

表3 パラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウム比率が異なるリグノフェノール接着剤の発熱ピーク温度

配合条件	発熱ピーク(°C)
LNW-0.5	136.80
LNW-0.75	138.13
LNW-1.0	157.53

2.2.5 パラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウムの添加量とリグノフェノール接着剤の硬化時発熱量

表4はパラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウム比率が異なる L 接着剤の 1g 当たりの発熱量である。パラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウム比率が高くなるほど 1g 当たりの発熱量も増加しており、ホルムアルデヒドと炭酸カルシウムとの反応がより活発に行われていることが示唆された。

表4 パラホルムアルデヒドおよび炭酸カルシウム比率が異なるリグノフェノール接着剤(小麦粉、水なし)の DSC サーモグラム発熱量

配合条件	1g 当たりの熱量(J/g)
LNW-0.5	2.52
LNW-0.75	9.27
LNW-1.0	23.33

2.3 まとめ

水酸化ナトリウム水溶液にリグノフェノールが完全に溶けていないと DSC サーモグラムにはリグノフェノールの融解ピークが観測される。1N 水酸化ナトリウム溶液ではリグノフェノールが完全に溶解しない場合があり、これはロットによっても異なる。また、粘度調整などのため水を添加した際にも未溶解が起こるので、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は 1N よりもやや高い方が安全である。

3. リグノフェノールへの添加物の添加と硬化挙動の関係

-1.2N 水酸化ナトリウム水溶液を用いた様々な配合によるリグノフェノール接着剤の硬化挙動とホルムアルデヒド放散量-

リグノフェノールへ添加する様々な薬剤の硬化反応への影響を解明するため、DSC を用いてリグノフェノール接着剤の硬化挙動を検討した。また同様の配合による合板を作製し、ホルムアルデヒド放散量についても検討した。なお、前項にてリグノフェノールと溶解する水酸化ナトリウム水溶液は1N よりも高濃度の方が望ましいと考えられたため、本項では水酸化ナトリウム水溶液の濃度を全て1.2N とした。

3.1 実験方法

3.1.1 接着剤の原料と配合

接着剤原料：1.2N 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液、リグノフェノール (Lot No.150331B)、硬化剤 (市販木材用レゾルシノール樹脂接着剤用硬化剤、株式会社オーシカ製)、pMDI (ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、市販水性高分子ーイソシアネート系接着剤の架橋剤)、小麦粉、硬化促進剤 (ソーダ灰)、ホルムアルデヒドキャッチャー剤 (ヒドラジン 1 : ADH、Japan Finechem Company 製、ヒドラジン 2 : SDH、同製)

配合は主仕様を 1.2N NaOH : リグノフェノール : 硬化剤 : 小麦粉 = 7 : 3 : 1.5 : 0.3 とし、これにリグノフェノールに市販 PF を 1 : 1 で混合した系、硬化剤に pMDI を 1 : 1 で混合した系、硬化剤量を 5、10 部とした系、ソーダ灰を 3 部添加した系、ヒドラジン 1、2 を添加した系などを適宜取り入れて行った (表 5)。

3.1.2 示差走査熱量測定 (DSC)

DSC (DSC-60、株式会社島津製作所) を用いて測定を行った。密閉型セル (耐圧約 48atm、P/N 222-01701-91) に液体試料を入れ、シーラ・クリンパを用いて密封した。密閉したセルは装置に設置し、昇温速度 10°C/min、測定温度 30-210°C で測定を行った。

表5 DSC 測定の配合条件

No.	1.2mol NaOH水溶液	リグノフェノール	市販PF	硬化剤	pMDI	小麦粉	ソーダ灰	ヒドラジン1	ヒドラジン2
①	70	30							
②	70	30		15					
③	70	30		15			3		
④	70	30		15		3	3		
⑤	70	30		15			3	7.5	
⑥	70	30		15			3		7.5
⑦	70	30		10			3		
⑧	70	30		5			3		
⑨	70	15	15						
⑩	70	15	15	7.5					
⑪	70	15	15	7.5			3		
⑫	70	15	15	5			3		
⑬	70	30		7.5	7.5				
⑭	70	30		7.5	7.5		3		
⑮	70	30		5	5		3		
⑯	70	15	15	3.75	3.75				
⑰	70	15	15	3.75	3.75		3		

3.1.3 合板試験片からのホルムアルデヒド放散量の測定

a) 合板の作製

供試単板にはラワン(*Shorea spp.*)を用いた。表6に示す配合比でそれぞれ調合した接着剤を芯単板に両面塗布(塗布量 350 g/m²)した。圧縮圧力 1 MPa で 20 分間冷圧した後、ホットプレスを用いて熱圧温度 140 および 160℃で、単板厚さ当たり 60 秒/mm で圧縮し、ホルムアルデヒド放散量測定用合板を作製した。なお、単板の密度は 0.49 g/cm³、寸法は 350 × 350 × 3.0 mm、含水率は 4%以下であった。

表6 ホルムアルデヒド放散量測定用合板の配合と製造条件

No.	1.2mol NaOH	リグノフェノール	市販PF	硬化剤	pMDI	小麦粉	ソーダ灰	ヒドラジン1	ヒドラジン2	140℃・30秒	160℃・30秒
①	70	30		15		3	3			○	○
②	70	30		15		3	3	7.5		○	
③	70	30		15		3	3		7.5	○	
④	70	30		10		3	3			○	
⑤	70	30		5		3	3			○	
⑥	70	15	15	7.5		3	3			○	○
⑦	70	15	15	5		3	3			○	
⑧	70	30		7.5	7.5	3	3			○	
⑨	70	30		5	5	3	3			○	
⑩	70	15	15	3.75	3.75	3	3			○	○

b) デシケーター法によるホルムアルデヒド放散量測定

ホルムアルデヒド濃度の測定にはデシケーター法を用いた。ガラスデシケーターの底部中央に、300 ml の蒸留水を入れたガラス結晶皿を設置し、製造した合板から作製したホルムアルデヒド用合板試験片(150 × 50 mm)10 枚をデシケーター内の金網の上に試験片同士が接触しないように並べ、24 時間放置した。アセチルアセトン法により試料溶液の比色定量を行い、吸光度を求めた。その後以下の計算式からホルムアルデヒド濃度を算出し、合板の日本農林規格(JAS)のホルムアルデヒド放散量の表示区分に従い、それぞれの配合条件でのホルムアルデヒド濃度の評価を行った。

$$G = F \times (Ad - Ab)$$

G : 試験溶液中のホルムアルデヒド濃度(mg/L)

F : 検量線の傾き(= 5.221)

Ad : 試料溶液の吸光度

Ab : 対象液 (蒸留水)の吸光度

3.2 結果と考察

一般に接着剤の硬化は発熱反応であり、今回の DSC 測定条件と発熱ピーク温度を表 7 に示す。一般にレゾール型 PF の硬化反応は、メチロール化フェノールの縮合反応であり、メチロール基がフェノールの水素またはメチロール基と反応しメチレン結合が生成（この時に脱水が起こる）するものである。ここで示す発熱ピーク温度は、DSC 測定条件によって変化するものであり絶対的な値ではない。そこで、ここでの考察は添加物を加えることにより発熱ピーク温度が上昇したか低下したかについてのみ言及し、相対的な比較を行うこととする。詳細な検討を以下に示す。

表 7 DSC 測定条件と発熱ピーク温度

No.	1.2 mol NaOH 水溶液	リグノフェノール	市販PF	硬化剤	pMDI	小麦粉	ソーダ灰	ヒドラジン 1	ヒドラジン 2	ピーク温度(°C)
①	70	30								-
②	70	30		15						142.62
③	70	30		15		3	3			138.34
④	70	30		15			3			137.22
⑤	70	30		15			3	7.5		136.52
⑥	70	30		15			3		7.5	149.01
⑦	70	30		10			3			214.11
⑧	70	30		5			3			190.08
⑨	70	30	15							197.14
⑩	70	30	15	7.5						218.31
⑪	70	30	15	7.5			3			176.52
⑫	70	30	15	5			3			177.37
⑬	70	30		7.5	7.5					185.00
⑭	70	30		7.5	7.5		3			124.81
⑮	70	30		5	5		3			125.84
⑯	70	30	15	3.75	3.75					193.76
⑰	70	30	15	3.75	3.75		3			182.01

3.2.1 硬化剤、小麦粉、硬化促進剤（ソーダ灰）を添加したリグノフェノールの硬化挙動

図 5 に硬化剤、小麦粉、硬化促進剤（ソーダ灰）を添加したリグノフェノールの DSC サーマグラムを示す。硬化剤を添加していない①では当然ながら硬化ピークが出現しなかった。②、③、④では硬化剤の添加により 140 付近に硬化ピークが出現した。硬化促進剤であるソーダ灰を添加すると発熱ピークは 10°C 程度低温側へシフトした。また小麦粉の添加は特に影響を与えないことが明らかになった。

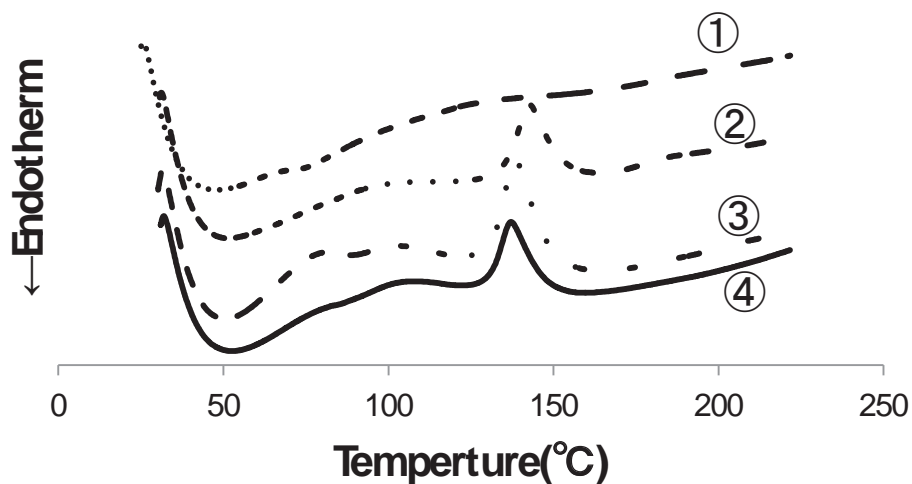


図5 硬化剤、小麦粉、硬化促進剤を添加したリグノフェノールの硬化挙動

3.2.2 硬化促進剤添加系における硬化剤添加量を変えたリグノフェノールの硬化挙動

硬化促進剤としてソーダ灰を添加した系でパラホルムアルデヒド系硬化剤添加量を変えた試料のDSCサーモグラムを図6に示す。硬化剤添加量は5部の⑧、10部の⑦、15部の③である。硬化剤量の少ない⑦、⑧では発熱反応のピークは180～200°C程度と大きく高温側にあるが、15部添加した③では140°C付近と大きく低温側に観測された。これらの温度は必ずしも合板製造時の熱圧条件に反映するものではないが、硬化剤は15部程度必要ではないかと思われる。

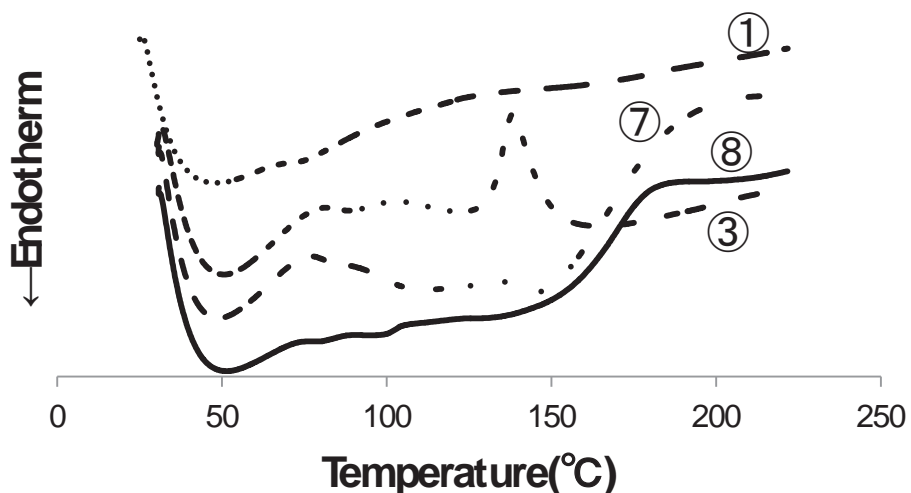


図6 硬化剤添加量を変えたリグノフェノールの硬化挙動

3.2.3 硬化剤添加系におけるヒドラジン添加によるリグノフェノールの硬化挙動

ここではホルムアルデヒドキャッチャー剤としての機能を狙ったヒドラジン系薬剤 2 種類の硬化阻害について検討した。主仕様の③に対して、ADH を 3 部添加した⑤、および SDH を同量添加した⑥の DSC サーモグラムを図 7 に示す。⑤ではピークが見えにくいですが、③よりも若干低い温度、⑥は若干高温側に位置した。ADH と SDH 添加系は未添加に比べてピーク温度があまり大きく変化しないので、ホルムアルデヒド放散量抑制効果の大きい方を選択すれば良いと考えられる。

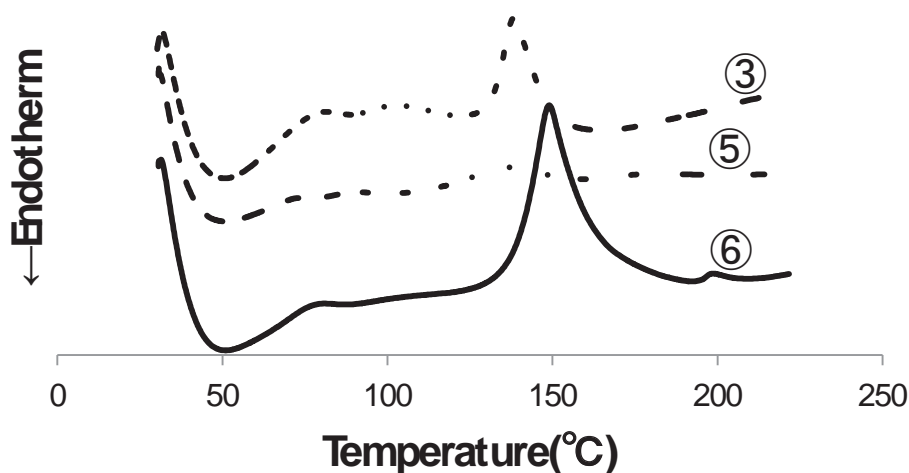


図 7 ヒドラジンを添加したリグノフェノールの DSC サーモグラム

3.2.4 市販 PF を添加したリグノフェノールの硬化挙動

市販 PF を添加した⑨ (図 8) は 197°C に発熱ピークが見られた。しかしこれに硬化剤を添加した⑩では発熱ピーク温度が高温側にシフトし、218°C に現れた。この理由は定かでは無いが、リグノフェノールに市販 PF を添加する際には硬化剤の単独添加は避けた方が良いと思われる。

市販 PF を添加したリグノフェノールに硬化剤を添加する (図 9) と 218°C に存在した発熱ピーク (⑨) は、硬化促進剤であるソーダ灰を加える (⑪) ことで 40°C 近く低温側へシフトし、177°C に観測された。また硬化剤量を減らした⑫でもそのピークはほとんど変わらなかった (図 10)。よって、リグノフェノールに市販 PF を添加する際には硬化促進剤であるソーダ灰を加えることが必要であると思われる。

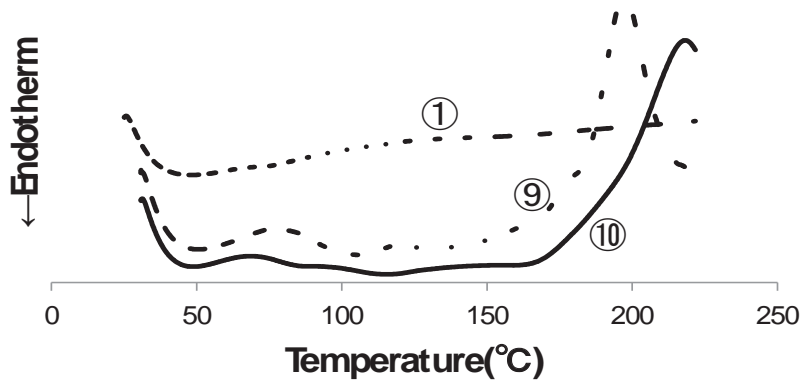


図8 市販 PF を添加したリグノフェノールの DSC サーマグラム

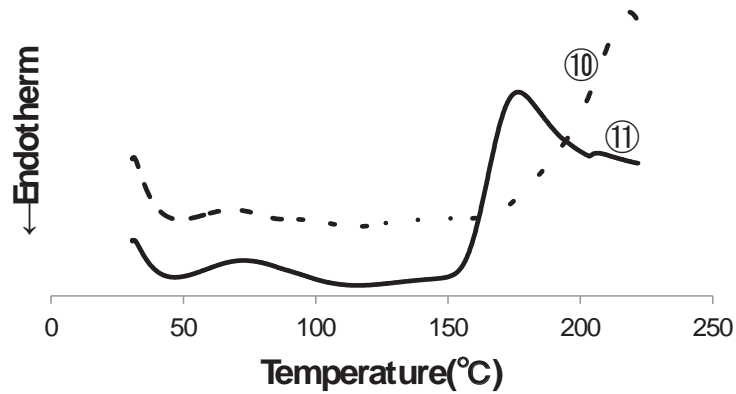


図9 市販 PF 添加系リグノフェノールへの (硬化促進剤) ソーダ灰の添加効果

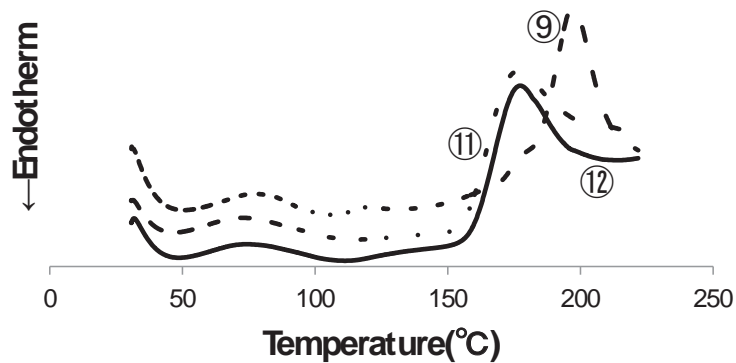


図10 硬化促進剤および市販 PF を添加したリグノフェノールへの硬化剤の添加効果

3.2.5 リグノフェノールに市販 PF を添加した系における pMDI の添加

リグノフェノールに市販 PF を添加した系において、促進剤の有無と硬化剤量を中心に検討を行った。硬化剤を添加したリグノフェノールの硬化剤量を半分にし、代わりに pMDI を添加する (⑬) と発熱ピークは大きく高温側へシフトした (図 11)。しかし、これに pMDI 添加系ではピークが大きく高温側へシフトしたが、硬化促進剤を混合する (⑰) ことでピークは大きく低温側へ移行した。またこれは市販 PF を添加しない系でも同様であった (図 13 ⑭、⑮)。pMDI を添加したのはホルムアルデヒド放散量の低減と接着性能の向上を狙ったためであるが、pMDI を添加する際には硬化促進剤の効果が大きいことがわかった。

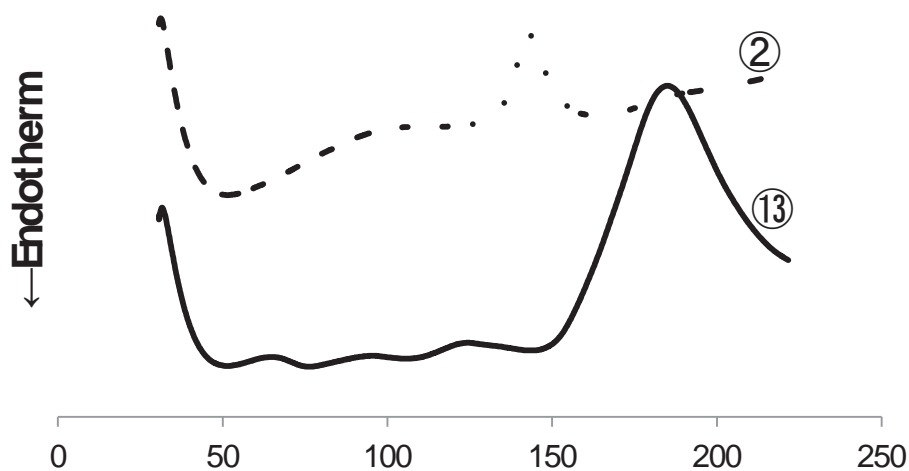


図 1 1 pMDI 添加による DSC 挙動の違い

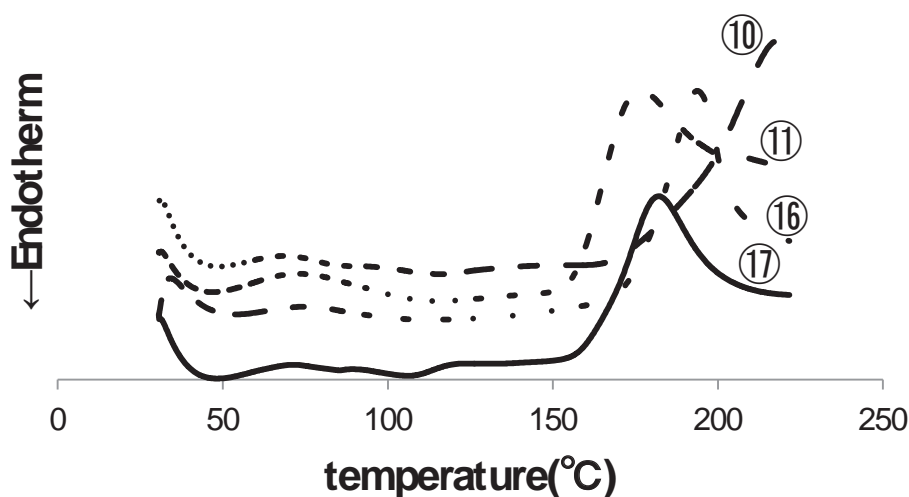


図 1 2 市販 PF、硬化剤、促進剤を添加したリグノフェノールへの pMDI の添加効果

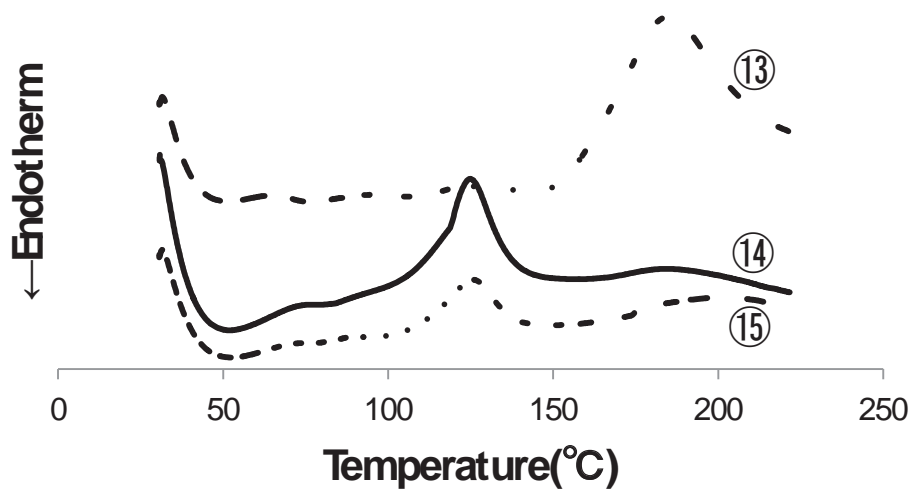


図 1 3 硬化剤、促進剤を添加したリグノフェノールへの pMDI の添加効果

3.3 リグノフェノール各種合板からのホルムアルデヒド放散量

リグノフェノール接着剤にはパラホルムアルデヒドを配合する必要があるが、これが接着剤中に残存するとホルムアルデヒドの放散を引き起こす。ここではリグノフェノール接着剤からのホルムアルデヒド放散量を低減するため、様々な添加物を混合したリグノフェノール接着剤を用いて合板を作製し、それらからのホルムアルデヒド放散量を JAS に規定されたデシケータ法を用いて測定した。なお、参考として合板の JAS に記載されたホルムアルデヒド放散量を表示区分を表 8 に示す。

結果を表 9 に示す。各サンプル測定値からブランク値を引いた値をホルムアルデヒド濃度とした。全体的にホルムアルデヒド放散量は低く、全ての条件で F☆☆☆☆ をクリアした。今回の測定ではコンタミネーションなど他の影響を極力防ぐため、合板を作製直後にポリエチレン袋で密閉・保管した。実際にはホットスタック中や倉庫内に積層されている期間中に少なからずホルムアルデヒドが放散するため、その合板からのホルムアルデヒド放散量は減少することが予想されるが、今回の試験ではこれが無いため、放散量に関してはかなりシビアな試験となっている。それにも関わらず、全てに仕様において F☆☆☆☆ をクリアしたため、ホルムアルデヒド放散については実用上問題がないと思われる。

ホルムアルデヒド放散量を詳細に考察すると、熱圧温度は高い方が放散量が低いこと、ヒドラジンの効果 (①160°C、②、③の比較) は①の放散量が低いこともあり確認できなかったことが挙げられる。

また、硬化剤添加量の多少による放散量への影響は明確でなかった。pMDIの添加効果も同様に明確ではなかった。硬化剤15部添加でも低い値を示した。以上の結果を総合すると、標準の仕様（1.2N NaOH：リグノフェノール：硬化剤：小麦粉 = 7：3：1.5：0.3）でもホルムアルデヒド放散量には問題はないと考えられる。

表8 合板の日本農林規格(JAS)におけるホルムアルデヒド放散量の表示区分

表示記号	基準値		面積制限
	平均値(mg/L)	最大値(mg/L)	
F☆☆☆☆	0.3	0.4	面積制限なし
F☆☆☆	0.5	0.7	居室の種類、換気回数によって使用できる面積が制限される
F☆☆	1.5	2.1	
F☆	5.0	7.0	

表9 各種配合を行ったリグノフェノール接着剤合板からのホルムアルデヒド放散量

サンプル	測定値 (mg/L)	ホルムアルデヒド濃度 (mg/L)
ブランク	0.01	
1 (140°C)	0.17	0.16
1 (160°C)	0.06	0.05
2	0.05	0.04
3	0.08	0.07
4	0.23	0.22
5	0.04	0.03
6 (140°C)	0.10	0.09
6 (160°C)	0.01	0.01
7	0.05	0.04
8	0.11	0.10
9	0.05	0.04
10 (140°C)	0.08	0.07
10 (160°C)	0.11	0.10

3.4 まとめ

リグノフェノールへ添加する様々な薬剤の硬化反応への影響を解明するため、DSCを用いてリグノフェノール接着剤の硬化挙動を検討した。また合板からのホルムアルデヒド放散量について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

1.2N 水酸化ナトリウム水溶液で溶解したリグノフェノールへの硬化剤の添加により 140 付近に硬化ピークが出現した。硬化反応に基づく発熱ピークの温度から、硬化剤は 15 部程度必要であると思われる。また硬化促進剤であるソーダ灰を添加すると発熱ピークは 10°C 程度低温側へシフトし、小麦粉の添加は特に影響を与えないことも明らかになった。

ホルムアルデヒドキャッチャー剤である ADH と SDH 添加系は未添加に比べてピーク温度があまり大きく変化しないので、ホルムアルデヒド放散量抑制効果の大きい方を選択すれば良いと考えられる。

リグノフェノールに市販 PF を添加する際には、硬化温度より硬化促進剤であるソーダ灰を加えることが必要であると思われる。また pMDI を添加すると硬化温度が高温側にシフトしたが、硬化促進剤の添加により低温側へ移行することがわかった。

ホルムアルデヒド放散量については、今回試験した全ての条件で F☆☆☆☆をクリアしたことから、標準の仕様である 1.2N NaOH：リグノフェノール：硬化剤：小麦粉 = 7：3：1.5：0.3 でも問題はないと考えられる。

島根県中山間地域研究センター

(1) 隠岐産リグノフェノール接着剤開発現地検討会

①開催目的

研究開発業務を委託している各社から隠岐の島町布施地区にあるリグノフェノール製造実証プラントに参集いただき、製造実証プラントの見学と意見交換、並びに研究進捗状況の確認と情報共有を目的として、現地検討会を開催した。

②開催期間

平成 27 年 11 月 26 日（木）～27 日（金）

③開催場所

- ・隠岐産リグノフェノール製造実証プラント見学
島根県隠岐郡隠岐の島町布施 895-1
- ・会議 島根県隠岐合同庁舎別館第 3 会議室
島根県隠岐郡隠岐の島町港町塩口 24

④日程

- ・11 月 26 日（木）

隠岐産リグノフェノール製造実証プラント見学

フェリー来港者 13:00～14:00

航空機来航者 14:15～15:00

会議 15:45～17:00

開会

挨拶

株式会社 藤井基礎設計事務所 代表取締役 藤井三千勇 氏

議事

隠岐圏域における森林・林業・木材産業について（島根県隠岐支庁農林局）

隠岐産リグノフェノールの取り組みについて（(株) 藤井基礎設計事務所）

受託研究、委託業務の目的と内容について（島根県中山間地域研究センター）

- ・11 月 27 日（金）

会議 9:00～12:00

議事

受託研究、委託業務の進捗状況について

国立大学法人 静岡大学

株式会社 オーシカ 中央研究所

株式会社 日新 NS 木質科学研究所

島根県中山間地域研究センター

意見交換

その他

閉会



隠岐産リグノフェノール製造実証プラント見学

説明者：(株) 藤井基礎設計事務所地域戦略研究所 安井 氏

見学者：(株) 日新 NS 木質科学研究所 黄 所長、松下課長



委託業務の進捗状況報告

説明者：(株) オーシカ 中央研究所 植田グループリーダー

(2) 160℃熱圧接着した構造用合板の接着性能とホルムアルデヒド放散量試験

合板工場における合板製造工程において、通常、フェノール樹脂系接着剤はホットプレス温度 140℃以下で接着される。一方、既往の研究結果¹⁾ から、フェノール樹脂系接着剤とリグノフェノール接着剤を混合した接着剤について、ホットプレス温度 140℃で熱圧後、さらに 160℃以上の再圧縮を行った試験体の接着性能は向上することが確認されている。そこで、株式会社 日新においてホットプレス温度 140℃で試作された構造用合板を 160℃で再圧縮し、接着性能とホルムアルデヒド放散量を確認した。

株式会社 日新 NS 木質科学研究所の委託事業研究開発報告書第 5 部において記載のあるとおり、株式会社 日新において、平成 28 年 1 月 13 日に熱圧温度 140℃で製造された 12×910×1820mm 構造用合板試作品 50 枚の中から無作為に 10 枚を選び、翌 1 月 14 日に熱圧温度 160℃、熱圧時間 60 秒/mm×12mm で計 12 分、圧縮圧力 5kg/cm² の条件で再圧縮を行った。使用した熱圧接着試験装置は、島根県中山間地域研究センターに設置されている高松横井工業株式会社製、FHP-H300 型である。この熱圧接着試験装置の熱板寸法が 110×110cm であることから、構造用合板試作品の長さ方法の中央部までで区切り、1 枚の合板を 2 回に分けて再圧縮して試験体とした。



構造用合板試作品の熱圧温度 160℃による再圧縮

※ 1) 島根県中山間地域研究センター，(株) 藤井基礎設計事務所：木材成分を利用した隠岐産木材の高付加価値化技術の開発共同研究報告書．2016，pp17-21

再圧縮後の試験体を、平成 28 年 1 月 15 日に公益財団法人 日本合板検査会 中国検査所（島根県松江市学園一丁目 9 番 8 号）に持ち込み、ホルムアルデヒド放散量試験について構造用合板 2 枚、スチーミング繰返し試験（特類の試験条件）について同 4 枚、スチーミング処理試験（1 類の試験条件）について同 4 枚、計 10 枚の性能評価試験を依頼した。

平成 28 年 1 月 27 日付け依頼第中 15-178 号により、日本合板検査会 中国検査所から発行された試験成績書写しを P112～113 に示す。ホルムアルデヒド放散量試験では、試料No.1 の放散量が 0.01mg/L、試料No.2 が 0.02mg/L であり、F☆☆☆☆相当であった。株式会社 日新 NS 木質科学研究所の委託事業研究開発報告書 P 62 に記載されているホルムアルデヒド放散量は平均値 0.3mg/L、最大値 0.3mg/L であることから、再圧縮によりホルムアルデヒド放散量の明確な低減が認められた。

また、スチーミング繰返し試験（特類の試験条件）及びスチーミング処理試験（1 類の試験条件）については、両試験結果ともに平均木部破断率は 100%であり、せん断強さの基準値 0.4MPa を全ての試験片で満たし、合格率 100%であった。この結果は株式会社 日新 NS 木質科学研究所の委託事業研究開発報告書 P62 に記載されている接着性能試験結果と同様であった。なお、160℃による再圧縮後のスチーミング繰返し試験のせん断強さ平均値は 1.09MPa（標準偏差 0.26）、スチーミング処理試験のそれは 1.04 MPa（標準偏差 0.39）であり、140℃で製造した時点におけるスチーミング繰返し試験のせん断強さ平均値 0.95（標準偏差 0.22）と比べ、9～15 ポイントのせん断強さの上昇を認めた。



公益財団法人 日本合板検査会 中国検査所



JAPAN PLYWOOD INSPECTION CORPORATION

試験成績書

(一般依頼試験)

発行番号 依頼第中15-178号

発行年月日 平成28年1月27日

依頼者: 島根県中山間地域研究センター 殿

住所 島根県松江市学園一丁目9番8号

公益財団法人 日本合板検査会 中国検査所

所長 齊藤 賢一 印

ご持参の試料について試験を行った結果は、下記のとおりです。

供試品名	供試品名: 針葉樹構造用合板(5層) 寸法: 12.0mm × 3尺 × 6尺 備考: 隠岐産リグノフェノール接着剤とフェノール樹脂系接着剤を混合した接着剤による								
試料の抽出	島根県中山間地域研究センター								
受付年月日	平成28年1月15日								
試験期間	自 平成28年1月15日 至 平成28年1月22日								
準拠規格	合板の日本農林規格								
試験項目	ホルムアルデヒド放散量試験、スチーミング繰返し試験、スチーミング処理試験								
試験結果	<table border="1"><thead><tr><th>試料No.</th><th>1</th><th>2</th></tr></thead><tbody><tr><td>放散量 (mg/L)</td><td>0.01</td><td>0.02</td></tr></tbody></table> <p>その他の試験については別添のとおり(178-1)</p>			試料No.	1	2	放散量 (mg/L)	0.01	0.02
試料No.	1	2							
放散量 (mg/L)	0.01	0.02							
試験担当	中島 貴司								
備考	1. 訂正箇所には本会の訂正印のないものは無効です。 2. 供試品の内容及び試料の抽出については、依頼者の申告によるものです。 3. この試験結果は、材料並びに製品全体の品質・性能を保証するものではありません。 4. この成績書は依頼者あてに発行したものです。								



別紙

発行番号 依頼第中15 - 178 - 1号

試験項目			試料No.		1		2		3		4		備考	
試験項目	型		S.S.	W.F.	S.S.	W.F.	S.S.	W.F.	S.S.	W.F.	S.S.	W.F.	平均木部 (破断率) (%)	備考
	スチーミン類の試験条件 スチーミング繰返し試験	A	1.1	0.9	100	1.3	100	1.4	100	1.4	100	6本部 破断率 が 0%以上 の 割合 (%) の 試験 片 数		
1.0				90	1.1	100	1.2	100	1.4	100				
1.2				90	0.9	100	1.0	100	1.0	100				
1.1				90	0.9	90	0.8	100	0.9	100				
A		1.1	0.9	100	1.6	95	1.3	100	1.3	100	3本部 破断率 が 0%以上 の 割合 (%) の 試験 片 数	—		
			0.8	100	1.3	100	1.3	100	1.2	100				
			1.5	100	1.1	100	0.6	100	0.9	100				
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
				—	—	—	—	—	—	—	—			
				—	—	—	—	—	—	—	—			
				—	—	—	—	—	—	—	—			
—		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
				—	—	—	—	—	—	—	—			
				—	—	—	—	—	—	—	—			
				—	—	—	—	—	—	—	—			

試験項目			試料No.		1		2		3		4		備考	
試験項目	型		S.S.	W.F.	S.S.	W.F.	S.S.	W.F.	S.S.	W.F.	S.S.	W.F.	平均木部 (破断率) (%)	備考
	スチーミン類の試験条件 スチーミング処理試験	A	1.1	1.0	100	1.0	90	1.0	90	0.4	100	6本部 破断率 が 0%以上 の 割合 (%) の 試験 片 数		
0.6				100	1.3	100	1.3	100	0.8	100				
1.6				100	0.8	100	0.7	100	1.4	100				
A		1.1	1.6	100	0.9	100	0.7	100	1.5	95	3本部 破断率 が 0%以上 の 割合 (%) の 試験 片 数	—		
			1.2	100	1.5	100	1.2	100	0.8	95				
			0.8	100	1.6	100	1.1	100	0.6	100				
—		—	—	0.9	100	1.1	100	0.5	100	1.2	100			
				1.9	100	0.5	100	0.5	100	1.2	100			
				—	—	—	—	—	—	—	—			
				—	—	—	—	—	—	—	—			
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
			—	—	—	—	—	—	—	—				
			—	—	—	—	—	—	—	—				
			—	—	—	—	—	—	—	—				

注: S.S Shear Strength(N/mm²) W.F Wood Failure(%)

以下余白

Ⅲ. 事業の総括

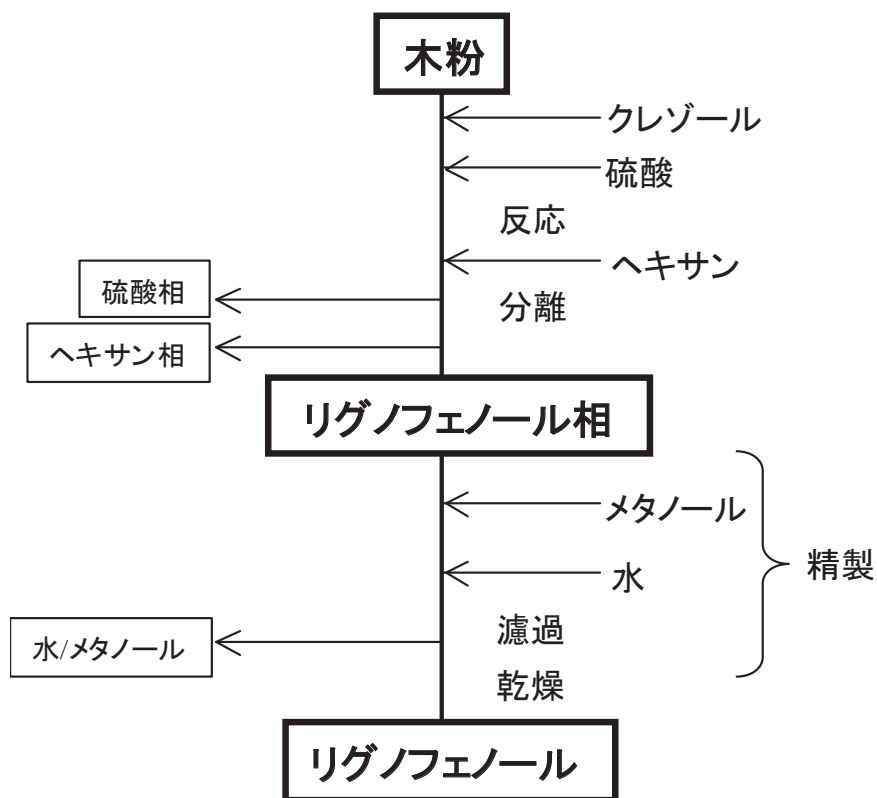
島根県中山間地域研究センターは、隠岐産木材の島外出荷の拡大とスギ間伐材などのバイオマスの利活用を目指して、木質バイオマス資源から得られたリグノフェノールを利用した隠岐産木材の高付加価値化技術の開発に取り組んできた。その結果、隠岐の島町布施地区にあるリグノフェノール製造実証プラントにおいて、スギ木粉試料から相分離系変換システムにより得られたリグノフェノールを用い、事前の樹脂化の工程を省くことで、製造工程の簡略化とコストダウンを図りながら、優れた接着性能を有する接着剤の提供を可能にした。さらに、接着剤成分の一部を、従来の石油由来の成分から再生可能な植物資源に由来する成分に転換し、かつ、常時又は断続的に湿潤状態となるような環境においても、優れた接着性能を有する接着剤の提供を可能にした。

一方、合板製造業において使用される接着剤は国内の接着剤出荷量の1/4を占め、国内で最大の接着剤利用産業となっている。この合板製造業で使用される接着剤の種類別全国出荷量を見ると、その過半が石油由来のフェノール樹脂系接着剤で占められている。

そこで、本事業では島根県隠岐産スギ間伐材の木粉から得られたリグノフェノールを接着剤として用い、石油由来のフェノール樹脂系接着剤と一定割合で混合して合板を製造し、その性能を評価することで、国内で唯一の天然由来の接着剤を用いた合板を実用規模で開発することを目的とした。

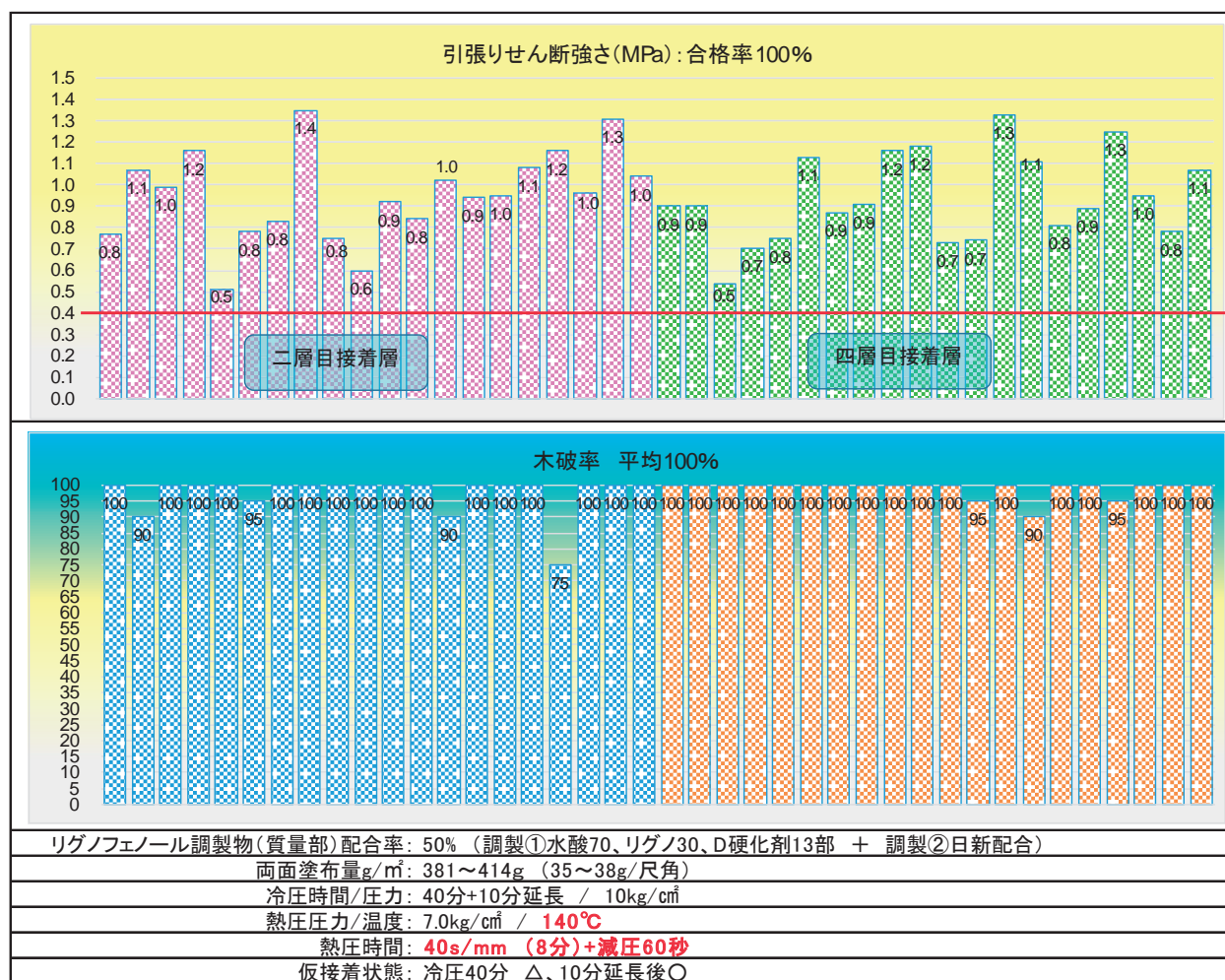
本事業では、島根県中山間地域研究センターが事業実施主体となり、島根県隠岐郡隠岐の島町でリグノフェノール製造技術の安定化と事業化に取り組む株式会社 藤井基礎設計事務所、鳥取県境港市を拠点に合板製造を行う株式会社 日新、工業用接着剤の製造を手掛ける株式会社 オーシカの各社にそれぞれ業務を委託して開発を進めた。さらに、木材接着研究を専門とし、隠岐の島町で技術支援も務めていただいた国立大学法人 静岡大学に研究受託いただき、リグノフェノール接着剤の基礎研究を進めた。

株式会社 藤井基礎設計事務所は、島根県隠岐産スギ約 106kg をリグノフェノール製造の原料として粉末化し、隠岐郡隠岐の島町布施地区にあるリグノフェノール製造実証プラントにおいて、下図の製造プロセスにより計 35.02kg のリグノフェノールを生産した。



リグノフェノール製造プロセス

株式会社 日新 NS 木質科学研究所は、隠岐産リグノフェノール接着剤に関する基礎的知見の習得、12×910×1820mm 構造用合板製造可能な接着条件の検証、リグノフェノール接着剤調製時の粘度異常上昇原因検証に取り組み、様々な実験を通してリグノフェノール性状を把握した。そして、綿密な構造用合板試作作業計画を立て、平成 28 年 1 月 13 日に大板試作製造を実行し、50 枚のヒノキ・スギによる 5 層の構造用合板を実用規模で製造した。合板の日本農林規格に基づく自社性能評価では、平均木部破断率 100%、せん断強さ基準値も全試験片がクリアし、合格率 100%で特類の接着性能を満たした。また、ホルムアルデヒド放散量試験結果はF☆☆☆☆相当であった。



島根県中山間地域研究センターは、この構造用合板 50 枚のうち 10 枚について、160°Cで再圧縮を行ったのち、公益財団法人 日本合板検査会 中国検査所に性能評価試験を依頼した。その結果、株式会社 日新の自社性能評価と同様に、合格率 100%で特類の接着性能を満たし、ホルムアルデヒド放散量試験結果はF☆☆☆☆相当であった。

株式会社 オーシカ 中央研究所は、隠岐産リグノフェノールと石油由来のフェノール樹脂を一定割合で混合することによる接着剤の試作および糊液配合方法を検証した。

最初はリグノフェノールの合板用接着剤としての基本的な性能を把握した上で、作業性且つ合板としての物性改善の検討を行った。合板の作成にはスギ辺材を使用し、単板構成は5plyの12mm厚構成とした。

リグノフェノール単体では、特類のせん断強さを得るためには硬化剤として使用するD用硬化剤（主成分：パラホルムアルデヒド）が糊液中10部以上必要だが、塗布作業中のホルムアルデヒド臭がひどく作業が困難であり、熱圧条件も160℃で90秒/mmの熱圧が必要であった。そこへフェノール樹脂をブレンドすることにより、作業中のホルムアルデヒド臭が緩和され、且つ熱圧温度も140℃まで低下させることが可能となった。

更に試験を進めるに従い、リグノフェノールのロットによりフェノール樹脂との混和性が異なり、合板作成時の作業性に影響が出ることが分かった。混和性の不安定なリグノフェノールに対してはフェノール樹脂を改良した結果混和性が改善され、試作品TZ-91とした。

合板作成条件と物性評価結果まとめ

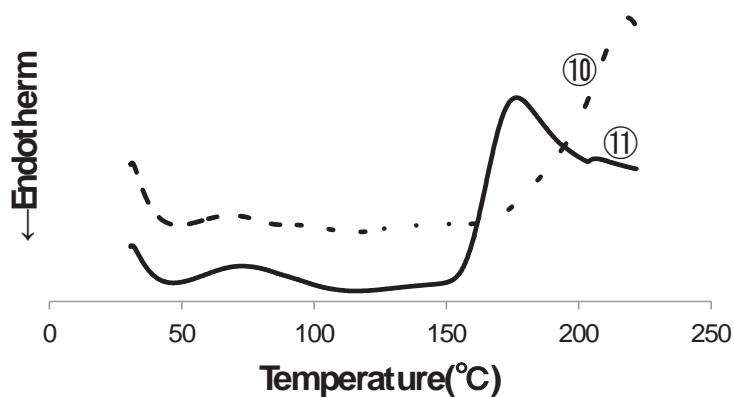
リグノフェノール (フェノール樹脂混和性)	NaOH 濃度	D用 硬化剤	フェノール 樹脂	糊液 粘度	熱圧条件	特類	ホルムアルデヒド 放散量
混和性の 良好なロット	1.2mol	5部	D-117	20p (小麦粉調整)	140℃×90秒/mm	合格	0.28mg/L (F☆☆☆☆)
					140℃×40秒/mm	不合格	0.59mg/L (F☆☆)
混和性の 不安定なロット	1.2mol	10部	D-117	325p (ラインでの 作業不可)	140℃×40秒/mm	合格	1.03mg/L (F☆☆)
	1.2mol	15部	TZ-91	64p	140℃×40秒/mm	合格	1.50mg/L (F☆☆)
	1.5mol			25p	140℃×40秒/mm	合格	1.04mg/L (F☆☆)

以上の結果より、リグノフェノールは条件次第で特類且つF☆☆☆☆相当の物性を有する合板作成が可能であることがわかった。但し、特類且つF☆☆☆☆の物性を得るためには、硬化剤添加量（D用硬化剤のようなホルムアルデヒド源）と熱圧条件の調整が必要であり、特に熱圧温度140℃でF☆☆☆☆をクリアするには90秒/mmの熱圧時間が必要であった。

原料としての品質面においては、現時点ではリグノフェノールの製造ロットにより水酸化ナトリウム水溶液に溶解した際の性状に変化があることから、原因を追究して一定品質のリグノフェノールが供給されるようになることが望まれる。

国立大学法人 静岡大学は、リグノフェノールへ添加する様々な薬剤の硬化反応への影響を解明するため、示差走査熱量計 (DSC) を用いてリグノフェノール接着剤の硬化挙動を検討した。また、合板からのホルムアルデヒド放散量についても検討した。

その結果、1.2N 水酸化ナトリウム水溶液で溶解したリグノフェノールへの硬化剤の添加により 140 付近に硬化ピークが出現し、硬化反応に基づく発熱ピークの温度から、硬化剤は 15 部程度必要であると思われた。硬化促進剤であるソーダ灰を添加すると発熱ピークは 10°C 程度低温側へシフトし、小麦粉の添加は特に影響を与えないことも明らかになった。リグノフェノールに市販 PF を添加する際には、硬化温度より硬化促進剤であるソーダ灰を加えることが必要であると思われた。ホルムアルデヒド放散量については、今回試験した全ての条件で F☆☆☆☆ をクリアしたことから、標準の仕様である 1.2N NaOH : リグノフェノール : 硬化剤 : 小麦粉 = 7 : 3 : 1.5 : 0.3 でも問題はないと考えられた。



市販 PF 添加系リグノフェノールへの
(硬化促進剤) ソーダ灰の添加効果 DSC サーモグラム
⑩ソーダ灰無添加、⑪ソーダ灰添加

上記のように、島根県隠岐産スギ間伐材を原料として粉末化し、隠岐の島町布施地区にあるリグノフェノール製造実証プラントにおいて、リグノフェノールを生産した。このリグノフェノールを用いて、ヒノキ・スギによる5層の構造用合板の実用規模での製造に成功し、接着性能は特類の基準を満たし、ホルムアルデヒド放散量はF☆☆☆☆相当であった。リグノフェノールは条件次第で特類且つF☆☆☆☆相当の物性を有する合板製造が可能であることがわかったが、特類且つF☆☆☆☆の物性を得るためには、硬化剤添加量と熱圧条件の調整が必要であった。また、原料としての品質面においては、現時点ではリグノフェノールの製造ロットにより水酸化ナトリウム水溶液に溶解した際の性状に変化があることから、原因を追究して一定品質のリグノフェノールを供給する必要がある。さらに、リグノフェノールにフェノール樹脂を添加する際には、硬化促進剤であるソーダ灰を加えることが有効であることがわかった。

本事業の実施により、リグノフェノールとフェノールをブレンドした接着剤による合板製造は技術面において可能であると判断でき、今後、リグノフェノール生産の事業化を達成し、将来の日本の柱となるような森林産業への発展を祈念して報告とする。

最後に、本事業の実施に際し、リグノフェノールの生産と供給を行っていただいた株式会社 藤井基礎設計事務所様、全力で合板製造試作に取り組んでいただいた株式会社 日新様、多くの実験により接着剤の試作と糊液配合方法を検証いただいた株式会社 オーシカ様、リグノフェノール接着剤開発の指導を賜り、基礎研究を担っていただいた国立大学法人 静岡大学様に深謝いたします。

「リグノフェノールとフェノールをブレンドした接着剤を用いた構造用合板の開発」関係者名簿

			主担当者
機関名	所属	職名	氏名
株式会社 藤井基礎設計事務所	地域戦略研究所	顧問	藤本 栄之助
		所長	岡田 清明
			安井 裕彦
国立大学法人 静岡大学	大学院 農学領域 農学部 環境森林科学科 総合科学技術研究科 農学専攻 高分子複合材料学研究室	名誉教授	吉田 彌明
		教授	山田 雅章
株式会社 日新	NS木質科学研究所	常務取締役 所長	黄 箭波
		課長	松下 清
株式会社 オーシカ	中央研究所	所長	林 誠二郎
	技術本部	部長	辻 健
	中央研究所	主席研究員	坂井 茂俊
	中央研究所 環境対応グループ	グループリーダー 主任研究員	植田 成治
島根県中山間地域研究センター	農林技術部	部長	江角 淳
	農林技術部 木材利用科	科長	中山 茂生

平成 27 年度島根県森林整備加速化・林業再生交付金

リグノフェノールとフェノールをブレンドした
接着剤を用いた構造用合板の開発
事業報告書

平成 28 年 3 月

編集・発行／島根県中山間地域研究センター

〒690-3405 島根県飯石郡飯南町上来島1207

Tel. 0854-76-2025 Fax. 0854-76-3758