

カプール材の抽出成分が接着性および塗装性に 及ぼす影響について

今村 博之⁽¹⁾・高橋 利夫⁽²⁾・安江 保民⁽³⁾
柳 下 正⁽⁴⁾・唐沢 仁志⁽⁵⁾・川村 二郎⁽⁶⁾

Hiroyuki IMAMURA, Toshio TAKAHASHI, Moritami YASUE, Masashi
YAGISHITA, Hitoshi KARASAWA and Jiro KAWAMURA: Effect of Wood
Extractives on Gluing and Coating of Kapur Wood

要 旨: カプール (*Dryobalanops* sp.) は水溶性フェノール樹脂接着剤では良好な接着が得がたい傾向にあり、また不飽和ポリエステル樹脂塗料で樹脂に硬化障害を生ずることがしばしば認められた。よって、カプール材の木粉をn-ヘキサン、エーテル、メタノール、熱水で逐次抽出を行ない、抽出物により接着性および塗装性におよぼす影響を検討した結果、つぎのような知見を得た。接着を阻害する物質はn-ヘキサンおよびエーテル抽出物中の脂肪酸、フェノール性脂質、フェノール性酸であり、なお、フェルラ酸は明らかに接着性を低下した。塗料の硬化障害は少量成分であるフェルラ酸、没食子酸、パニリン酸が強い重合抑制作用を示し、またフェルラ酸エステル、エラグ酸も重合抑制作用を示すものと考えられ、ある量以上の混入により硬化障害が生ずる。

緒 言

カプール材はフタバガキ科 (Dipterocarpaceae) に所属する *Dryobalanops* 属の樹種であり、ショウノウに類似した芳香を有する成分が含まれ、Borneo camphor wood ともいわれ、特徴のある樹種である。この属の分布はマレー半島、スマトラ島およびボルネオ島に多く産し、18種があるといわれているが、わが国には *D. lanceolata*, *D. beccarii*, *D. aromatica* などが多く輸入されているというむきもある。しかし、現在の段階では木材解剖学的に確認が困難とされている。よって本実験に使用した材については、カプール (*Dryobalanops* sp.) とした。

わが国に輸入される南洋材中、カプールはラワン、メランチ類につぐ主要な樹種であり、材は大径通直で比較的安価なため、とくに合板用材として着目され、心板単板用に多量に使用されている。しかし、この材の欠点として材がやや硬く、ロータリー切削が困難な傾向があり、裏割れが多く、乾燥による割れや表面割れが生じやすい。

またカプールは接着性、塗装性に問題があることがしばしば指摘されており、合板用接着剤、とくに水溶性フェノール樹脂接着剤では十分な接着力を期待するのが困難とされており、また不飽和ポリエステル樹脂塗料においても硬化障害の傾向が認められている。このようにカプールが接着性、塗装性を阻害する因子について、カプールに含有される特殊成分による影響という点に着目し、これらの成分と接着性、塗装性との関連性を追究する目的で本実験を計画し、カプール材の抽出成分の種類によって、接着性、塗装性がいかに影響をうけるかについて実験をすすめた。

1970年2月18日受理

(1) 元林産化学部・現岐阜大学農学部

(2)~(3) 林産化学部

(4)~(6) 木材部

1. 実 験

本実験はつぎに示すように担当を分割して実験をすすめた。詳細は各分担報告ごとに記述する。

〔Ⅰ〕カプール材の成分について

“カプール材の抽出成分”

林産化学部 抽出成分研究室 今村博之・高橋利夫・安江保民

〔Ⅱ〕カプール材の接着性について

“カプール材の抽出成分が水溶性フェノール樹脂接着剤の接着性におよぼす影響”

木材部 接着研究室 柳下 正・唐沢仁志

〔Ⅲ〕カプール材の塗装性について

“カプール材の抽出成分が不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化におよぼす影響”

木材部 材質改良研究室 川村二郎

なお、実験に供したカプール材は

北ボルネオ産材

積出地 シラム

出材業者 ケネディ ベイ ティンバー社

径 60~65cm

比重 (健全な心材部) 0.68~0.76, 平均 0.72 (10% M.C.)

2. 総 括

試料のカプール材の心材部から木粉6.7kgをとり、*n*-ヘキサン、エーテル、メタノール、熱水で逐次抽出し、それぞれにおいて材の0.35% (23.4g), 0.26% (17.4g), 4.64% (311g), 4.44% (297g) の収量で抽出物を得た。

各抽出物について構成成分を検索した (参照: Table 1 カプール心材の構成成分 p. 68)。すなわち、*n*-ヘキサン抽出物はモノおよびトリテルペン類、脂肪族アルコール、脂肪酸、ステロール、フェノール性脂質などを含有する。エーテル抽出物の過半数は、*n*-ヘキサン抽出物にも相当量存在した脂肪酸ならびにフェノール性脂質であり、そのほかフェルラ酸、バニリン酸、没食子酸などの芳香族カルボン酸が存在する。メタノール抽出物は、その10数%量におよぶエラグ酸と少量の抱水テルピンを含むが、そのほかは熱水抽出物とともにいわゆるタンニンとリグニン様物質からなる大量の褐色粉末である。*n*-ヘキサン、エーテル両抽出物中に存在するフェノール性脂質は、芳香族カルボン酸と脂肪族化合物の結合した種々のエステルで、その主成分はフェルラ酸エステルである。

カプール材が水溶性フェノール樹脂接着剤では、良好な接着を得がたい傾向にあることはしばしば指摘されているが、含有成分の種類による影響を考慮して実験をすすめた結果、*n*-ヘキサンおよびエーテル、特にエーテル抽出物中に接着性を阻害する物質が存在することが認められ、脂肪酸、フェノール性脂質は疎水性のためぬれに影響し、フェノール性酸は硬化障害に影響するものと考えられる。また、フェノール性酸の一種であるフェルラ酸について、この種のエチルエステルを合成し、接着性を検討した結果、明らかに接着性を阻害する傾向であった。

不飽和ポリエステル樹脂塗料でカプール材を塗装する際に硬化障害が認められるが、これはカプール材中の少量成分であるフェルラ酸、没食子酸およびバニリン酸が強い重合抑制作用を示すためであり、また同材

に比較的多量に含まれているフェルラ酸エステルおよびエラグ酸も重合抑制作用を示すためとおもわれる。これらの抽出成分が触媒に対し、ある量以上混入すると、硬化は停止または遅れ、重合率は低下し、塗膜物性も低下した。

なお、本実験の実施および取りまとめにあたり、種々ご指導、ご尽力をたまわった木材部中村 章材質改良科長に厚く感謝の意をささげる次第である（柳下 正）。

Ⅰ カブール材 *Dryobalanops* sp. の抽出成分

ま え が き

カブール (*Dryobalanops* sp.) はフタバガキ科 (Dipterocarpaceae) の樹種で、東南アジアに生育し、本邦に比較的多く輸入されている木材である。この材は、合板を製造するさい、特にフェノール樹脂による接着が、他の木材に比べて不良であることが知られている。また、この素材を不飽和ポリエステル塗料で塗装するさい、その塗膜の硬化が阻害されることが認められている。これらの現象はこの材に含まれている抽出成分に原因しているのではないかと推定し、材粉および単板を n -ヘキサン、エーテル、メタノール、熱水で逐次抽出し、抽出後の材粉は不飽和ポリエステル塗料の硬化試験に、単板は合板として接着力の試験に、また、各抽出物は接着剤、塗料に混じて、それぞれの試験に供し、各抽出物の影響について調べた。一方、各抽出物中に含まれる成分を検索、分離し、その構成成分の一部は上記試験をおこなって、個々の成分の影響についても調査した。この章では抽出成分の検索と分離について述べる。

本研究を実施するにあたり、種々ご指導をいただいた本田 収林産化学第2科長、トリテルペノイドの標品、IR チャートをいただいた東京大学広瀬敬之助教授、元素分析、IR の測定をしていただいた林産化学部桜井孝一氏、加藤昭四郎氏に厚く感謝します。

実験結果と考察

1. 抽出成分

カブール材のテルペン類に関しては、すでに広瀬⁶⁾ 7) 8) 14) らにより詳細に研究されている。広瀬らは、*Dryobalanops* sp. 材から α -pinene, camphene, β -pinene, (-)-limonene, p -cymene, (-)-isoborneol, bornyl acetate, cis- β -terpineol, trans- β -terpineol, (-)-borneol, (-)- α -terpineol などのモノテルペン類の存在を確認し、また、dammarane type のトリテルペンである ocotillone, hydroxydammaranone-II, dryobalanone を分離したほか、futabanone, kapurone, kapurol, dryobalanol の新トリテルペン類を分離し、それらの構造を明らかにした。カブールはまた、龍腦樹として知られ、その分泌物である樹脂中に borneol の含まれていることは良く知られている。この樹脂は、ダンマーとして塗料に用いられているが、J. S. MILLS⁹⁾, N. G. BISSET²⁾, H. T. CHEUNG³⁾ 4) らにより樹脂成分が研究され、モノおよびセスキテルペン類、dammarane type のトリテルペン類、oleanane, ursane, lupane types のトリテルペン酸の存在が報告されている。

著者らはカブールの材粉を n -ヘキサン、エーテル、メタノール、熱水で逐次抽出をおこない、得られたおのおの抽出物について、実験の部でのべるような種々の方法で、構成成分の検索をおこない、Table 1 にあげる物質の存在を確認した。 n -ヘキサン抽出物にはモノおよびトリテルペン類、脂肪属アルコール、脂肪酸、ステロール、フェノール性脂質などが認められた。これらはいずれも疎水性の物質で接着剤のぬれを

Table 1. カプールの心材の構成成分
The heartwood constituents of Kapur wood

<i>n</i>-ヘキサン 抽出物 <i>n</i>-Hexane extract (0.35%)	モノテルペン類 monoterpenes α-ピネン, カンフェン, β-ピネン, Δ^3-カレン, α-フェランドレン, α-テルピネン, <i>p</i>-サイメン, ボルネオール, α-テルピネオール α-pinene, camphene, β-pinene, Δ^3-carene, α-phellandrene, α-terpinene, <i>p</i>-cymene, borneol and α-terpineol 脂肪族アルコール fatty alcohols セロチル, リグノセリル, アラキジル, ベヘニル, ステアリル アルコール cerotyl, lignoceryl, arachidyl, behenyl and stearyl alcohols ステロール sterols β-シトステロール β-シトステリールパルミテート β-sitosterol and β-sitosteryl palmitate トリテルペン triterpenes ハイドロオキシダマレノン-II (ダイプテロカルポール), オコティロン-I, オコティロン-II, カプロール, ドリオパラノン, トリスノルケトラクトン-II hydroxydammarone-II (dipterocarpol), ocotillone-I, ocotillone -II, kapurol, dryobalanone and trisnorketolactone-II 脂 肪 酸 fatty acids セロチン酸, リグノセリン酸, アラキジン酸, ベヘン酸, ステアリン酸, パルミチン酸 cerotic, lignoceric, arachidic, behenic, stearic and palmitic acids フェノール性脂質 phenolic lipids フェルレート I, II, III ferulate- I, II and III
エーテル 抽出物 Ether extract (0.26%)	芳香属カルボン酸 aromatic carboxylic acids フェルラ酸, バリニン酸, 没食子酸 ferulic, vanillic and gallic acids 脂 肪 酸 fatty acids フェノール性脂質 phenolic lipids
メタノール 抽出物 Methanol extract (4.64%)	エラグ酸 ellagic acid 抱水テルピン terpin hydrate タンニン, リグニン様物質 tannin and lignin-like substance
水 抽 出 物 Water extract (4.44%)	タンニン, リグニン様物質 tannin and lignin-like substance

悪くする性質を持っている。

不飽和ポリエステル塗料の硬化を顕著に阻害する fraction であるエーテル抽出物には、脂肪酸、フェノール性脂質が上記同様に認められ、このほか、熱水可溶部に ferulic, vanillic, gallic acids のフェノール性酸の存在が確認された。これらフェノール性物質は、本報告 p. 87 でふれられるように、不飽和ポリエステル塗料の硬化を強く阻害する原因物質であった。なお、この fraction には、ペーパークロマトグラフィーの結果、これらフェノール性物質のほかに、未確認のフェノール性物質が幾つか含まれており、これらもまた、硬化阻害の作用を持つのではないかと推定された。

前にのべた α -ヘキサン抽出物およびエーテル抽出物中に存在するフェノール性脂質は、きわめて複雑な混合物で、薄層クロマトグラムは、ジアゾ試薬 (diazotised sulfanilic acid) に陽性ないくつかのスポットを示した。この脂質を加水分解して、ペーパークロマトグラフィーで調べると、多量の ferulic acid のほかに、少量の vanillic, p -coumaric acids が認められ、これら芳香系カルボン酸が脂肪系化合物とエステル状に結合した種々のエステルで、この脂質は構成されていると考えられた。しかし、これらの脂質を単一に分離することはきわめて困難で、このうち分離することができたフェルラ酸エステルについて、後に詳細にのべる。なお、フェルラ酸エステルは塗料の硬化を阻害するとともにフェノール樹脂による単板の接着をも阻害すると考えられた（本報告 p. 77 および p. 87 参照）。

メタノール抽出物からは、濃縮時に結晶が析出し、ellagic acid であることが確認された。この ellagic acid はカプセル材中、単一成分として、最も多量（材に対して約0.6%）に含まれる物質であった。

メタノールおよび熱水抽出物に含まれるタンニンは塩化第二鉄で紫色を呈し、加水分解すると gallic acid および ellagic acid が認められるので、これらフェノールを主体としたタンニンと思われた。しかし、加水分解により得られるこれらの酸は比較的少量であるため、タンニンのほかに、リグニン様物質もこの中に含まれていると思われる。

2. フェノール性脂質

前にふれたように、 α -ヘキサン抽出物のエーテル不溶部、エーテル可溶性性部およびエーテル抽出物3者の薄層クロマトグラムには、紫外線下に青色の蛍光を発し、また、ジアゾ試薬で呈色するいくつかのスポットが見られたので、これらを単一成分に分離すべく、種々の方法を試みたが、その分離にはついに成功しなかった。しかし、シリカゲルのカラムクロマトグラフィーによって、比較的 Rf 値のはなれている ferulate-I, -II, -III と仮称するフェノール性脂質に分離することは容易であった。これらは、いずれも薄層クロマトグラム上、紫外線下の蛍光およびジアゾ試薬の呈色がまったく同じ2個のスポットを示し、性質の類似した2種の物質の混合物であった。以下、このような混合脂質の形で研究をすすめ、その構成を調べた。

ferulate-I は m.p. 74~6°C の粉末状の結晶で、冷時は種々の有機溶媒に難溶である。これはジアゾ試薬で赤紫色を呈し、IR スペクトル (Fig. 1) には脂肪酸のような脂質には見られない 1630, 1600, 1510 cm^{-1} に phenyl 核に由来する吸収が認められ、フェノール性物質であることが推定された。なお 3400 cm^{-1} に水酸基の吸収を示し、ピリジン、無水酢酸でアセチル化すると酸無水物のアセテート (1820, 1760 cm^{-1}) が得られ、ジアゾメタンでメチル化すると、ジアゾ試薬に陰性なエステル (1735 cm^{-1}) となり、水酸基の吸収は消失する。これらの結果は分子中に水酸基とカルボン酸の存在を示す。なお、メチルエステルには 1735 cm^{-1} のほかに 1710 cm^{-1} に吸収が認められ、この吸収は次の UV スペクトルの結果などから、 α - β -不飽和エステルに由来する吸収と推定された。

UV スペクトルは 232, 292, 315 $\text{m}\mu$ に極大吸収を示し、この吸収は米ぬか油中に存在する oryzanol A

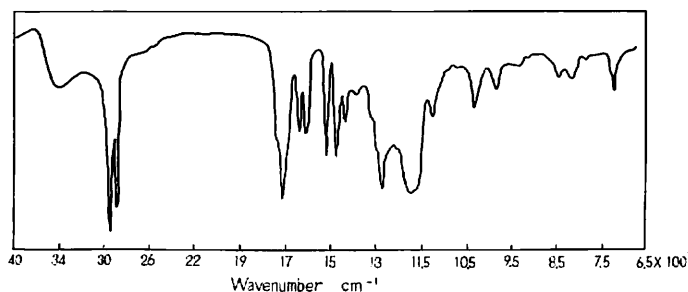
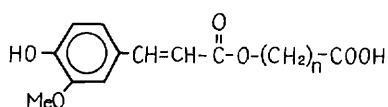


Fig. 1 Ferulate-I の IR
スペクトル
IR spectrum of Ferulate-
I.

および $C^{11,12}$, またトウモロコシ油中の β -dihydrositosteryl ferulate の極大吸収にきわめて良く一致しており, この脂質はフェルラ酸のエステルであろうと推定された。ferulate-I を 5% KOH 酒精溶液で加水分解すると, 水可溶の酸性物質と, 水不溶の m.p. $95 \sim 7^\circ\text{C}$ の酸性物質が得られた。前者は, ペーパークロマトグラフィーで調べた結果, R_f 値, 紫外線下の蛍光, ジアゾ試薬の呈色などから ferulic acid であることが確認された。

後者の酸性物質は $3350, 1060\text{cm}^{-1}$ に水酸基の吸収を示し, hydroxy fatty acid であろうと推定された。ジアゾメタンでメチル化すると, m.p. $82 \sim 4^\circ\text{C}$ のエステル (1735cm^{-1}) が得られ, また, ビリジン, 無水酢酸でアセチル化すると酸無水物のアセテート ($1820, 1735\text{cm}^{-1}$) が得られる。さらに上記メチルエステルをアセチル化すると, そのアセテート (1735cm^{-1}) が得られる。これらの結果から, この酸性物質は hydroxy fatty acid であることが確認された。この hydroxy fatty acid を無水クロム酸で酸化し, 酸化物をメチルエステルとして精製すると dicarboxy fatty acid のメチルエステルが得られる。この結果および前記水酸基の吸収位置 (1060cm^{-1}) から, この水酸基は一級水酸基であることが確認された。hydroxy fatty acid を DOWNING¹⁾の方法にしたがって還元すると fatty acid が, また, dicarboxy fatty acid のメチルエステルを LiAlH_4 で還元後, 上記同様に還元すると hydrocarbon が得られた。このようにして得た fatty acid のメチルエステルおよび hydrocarbon をガスクロマトグラフィーで検



$$n = 23.25$$

Ferulate-I

討した結果, 前者から cerotic acid と lignoceric acid のエステルが, 後者からは hexacosane と tetracosane が確認され, その比はほぼ 4 : 1 であった。したがって, ferulate-I は ω -hydroxycerotic acid のフェルラ酸エステルと ω -hydroxylignoceric acid のフェルラ酸エステルが, ほぼ 4

: 1 の割合で混合した物質であろうと推定された。

ferulate-II の IR スペクトルは ferulate-I のそれにきわめてよく類似しているが, 1730cm^{-1} にエステルと推定される吸収を示す点が異なっている。加水分解すると, ferulate-I と同様 ferulic acid と ω -hydroxycerotic acid および ω -hydroxylignoceric acid の生成が認められる。試料が少なく十分検討できなかったが, ferulate-II は ferulic acid にこれら hydroxy fatty acid の estolide がエステル結合したものではないかと思われる。ferulate-III もまた加水分解によって, ferulic acid を生成する。

以上カブール材に存在するフェノール性脂質を構成している主要なフェノールは ferulic acid であったが, 前にもふれたように混合脂質を加水分解すると, *p*-coumaric acid, vanillic acid の生成も認められ, 結合する脂肪属化合物の多様性ととも, その種類はきわめて多数なものと推定される。また,

Keruing (*Dipterocarpus*), Queensland walnut (*Endiandra*) の心材成分中にも、薄層クロマトグラム上に ferulate-I と同様な物質の存在が認められ、カラマツ材中に eicosanyl ferulate¹⁰⁾ が, Carnuba wax⁵⁾ 中に *p*-coumaric acid の脂質¹¹⁾ が, また White fir bark 中にフェノール性脂質⁵⁾ の存在が知られており、このような脂質の分布はかなり広いもののように思われる。

3. 実験の部

A) 抽出

北ボルネオ産カプール (*Dryobalanops* sp.) の心材を木粉とし、その 6.7kg を *n*-ヘキサン、エーテル、メタノール、熱水で 8 時間ずつ逐次抽出し、各抽出物をつぎのような収量で得た。*n*-ヘキサン抽出物 23.4g (0.35%), エーテル抽出物 17.4g (0.26%), メタノール抽出物 311g (4.64%), 熱水抽出物 297g (4.44%), これら抽出物総量は 649g (9.7%) であった。

B) *n*-hexane 抽出物の検索

n-hexane 抽出物を Fig. 2 にしたがって処理し、エーテル不溶部 (28%), エーテル可溶酸性部 (12%), エーテル可溶中性部 (60%) の 3 fraction に大別し、つぎのべる種々の方法で含有成分の検索をおこなった。

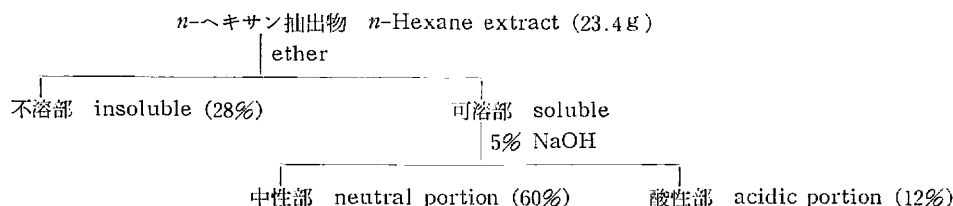


Fig. 2 *n*-ヘキサン抽出物の分離
Fraction scheme for the *n*-hexane extract.

1) エーテル可溶中性部

この fraction 10g をシリカゲルカラム (6×55cm) に充填し、*n*-ヘキサン：酢酸エチル混液 (95：5, 90：10, 80：20) で逐次、展開溶媒の極性をあげて溶離をおこない、つぎの 54-fraction に分別した。fraction-1

この fraction はテルペン臭を持った無色の oil で、ガスクロマトグラフィー (日立 F6-D, Golay column Q, apiezone L, 110°C) で分析し、標品の retention time との比較から、次のモノテルペン類を確認した。 α -pinene (6.5min), camphene (7.1min), β -pinene (7.8min), Δ^3 -carene (8.2 min), limonene (8.9min), α -phellandrene (9.2min), α -terpinene (9.3min), *p*-cymene (9.6 min)。なお、このほか数個のピークが認められたが確認できなかった。

fraction-2

この fraction は溶媒を留去すると結晶が析出し、*n*-ヘキサンから再結晶して、無色の結晶 (m.p. 76～80°C) 70mg を得た。この結晶の IR スペクトルは 1730cm⁻¹ にエステル, 720, 730cm⁻¹ にメチレンの rocking に由来する吸収を示し、リーベルマン反応が陽性で、長鎖状脂肪属化合物とテルペン系物質とのエステルと考えられた。この結晶を 5% KOH アルコール溶液で 4 時間加熱、加水分解し、中性部を *n*-ヘキサンから再結晶して m.p. 136～8°C の結晶を得た。この結晶の IR スペクトルは標品の β -sitosterol のそれ

に一致した。酸性部は n -ヘキサンで再結晶して、無色の結晶 (m.p. 59~61°C) を得た。IR スペクトルは長鎖状飽和脂肪酸であることを示した。ジアゾメタンでメチルエステルとし、ガスクロマトグラフィー (5% apiezone N, 200°C, 1 m) で検討した結果, methyl palmitate の retention time (6 min) に一致した。したがって、この fraction から得られた結晶は β -sitosteryl-palmitate であった。

fraction-22

この fraction の溶媒留去により得た残査を、熱 n -ヘキサン可溶部と不溶部に分けた。前者を n -ヘキサンから再結晶し、60mgの無色針状晶, m.p. 73~6°C; $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3300 (—OH), 730, 720 cm^{-1} (methylene) を得た。この結晶は IR スペクトルの結果から直鎖状の飽和脂肪属アルコールと推定され、アセテートとして、ガスクロマトグラフィー (apiezone N, 5%, 270°C, 1 m) で分析した結果, cerotyl alcohol (16.5 min), lignoceryl alcohol (8.5min) が主成分で、そのほか少量の arachidyl alcohol (4.5min), behenyl alcohol (2.3min) および stearyl alcohol (1.2min) が認められ、この結晶はこれらアルコールの混合物であった。

前の熱 n -ヘキサン不溶部はアセトン、 n -ヘキサン混液から再結晶し、m.p. 273~6°Cの無色針状晶100mgを得た。この結晶はリーベルマン反応が陽性で、テルペン系物質と思われるが、少量で精査しなかった。

fraction-23~24

この fraction は無色の oil でガスクロマトグラフィー (5% apiezone N, 110°C, 1 m) で分析した結果, borneol (7 min), α -terpineol (8.5min) の retention time に一致し、確認された。borneol の含有量は少量で、 α -terpineol が多く含まれていた。

fraction-26~28

溶媒留去後、 n -ヘキサンから再結晶し、無色針状結晶, m.p. 134~6°C; $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3520 cm^{-1} (—OH), 1700 cm^{-1} (C=O), 約300mgを得た。IR スペクトルは標品の hydroxydammarone-II のそれに一致し、確認された。

Found: C81.72, H11.58

Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$: C81.39, H11.38

hydroxydammarone-II の再結晶母液は薄層クロマトグラフィー (SiO_2 ; n -ヘキサン: 酢酸エチル, 8:2, 呈色試薬10%5塩化アンチモン-クロロホルム溶液) の結果、なお一種の物質を含み、 n -ヘキサンによる分別結晶によって、m.p. 132~4°Cの無色針状結晶 (200mg) を得た。この結晶の IR スペクトルは β -sitosterol のそれに一致し、確認された。

Found: C83.81, H12.38

Calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$: C83.99, H12.15

fraction-29

溶媒留去後、 n -ヘキサンから再結晶して、110mgの無色針状結晶, m.p. 179~8°C; $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3540 cm^{-1} (—OH), 1705 cm^{-1} (C=O) を得た。この IR スペクトルは kapurone (ocotillone-I) のそれに一致し、確認された。

Found: C78.36, H11.15

Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$: C78.55, H10.99

fraction-31~33

溶媒を留去後、 n -ヘキサンから再結晶して、110mgの無色針状結晶, m.p. 160~2°C; $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ 3500 cm^{-1}

(-OH), 1695cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) を得た。この結晶の IR スペクトルは ocotillone-II のそれに一致し、確認された。

Found: C 78.67, H 11.30

Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$: C 78.55, H 10.99

fraction-38~39

溶媒留去後, *n*-ヘキサン-クロロホルム混液から再結晶し, 50mgの無色針状結晶, m. p. $164\sim 6^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$, 3300cm^{-1} (-OH), 1700cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1650cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) を得た。この結晶は少量の不純物を含み、純粋ではないが、IR スペクトルの比較から、広瀬らにより、カプール材から分離された結晶Gに相当すると考えられた。

fraction-41~44

溶媒を留去して生じた結晶を*n*-ヘキサン-クロロホルム混液から再結晶し、無色針状結晶 20mg を得た。m. p. $191\sim 7^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$, 1750cm^{-1} (lactone), 1700cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)。この結晶の IR スペクトルは hydroxydammarone-II を CrO_3 で酸化して得られる trisnorketolactone-II のそれに一致し、確認された。

Found: C 78.11, H 10.54

Calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3$: C 78.21, H 10.21

なお、この再結晶母液は、さらに一種のトリテルペンを含み、これは薄層クロマトグラフィーの Rf 値、呈色などから kapurol と推定されたが、結晶として単離できなかった。

fraction-48~49

n-ヘキサン-クロロホルム混液から再結晶して、無色針状結晶 10mg を得た。m. p. $155\sim 63^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$, 3400cm^{-1} (-OH), 1690cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)。この結晶はかなり不純であるが、広瀬らによりカプールから分離された結晶Hのスペクトルに類似する。

fraction-52~54

エーテル-クロロホルム混液から再結晶して、無色針状結晶 200mg を得た。m. p. $76\sim 9^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$, 3380cm^{-1} (-OH), 1700cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1630cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)。この結晶の IR スペクトルは dryobalanone のそれに一致し、確認された。

Found: C 75.21, H 11.18

Calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C 75.58, H 11.00

2) エーテル可溶性部

この酸性部 5 g をシリカゲルカラム (5 × 60cm) に充填し、*n*-ヘキサン:酢酸エチル (7:3) の混液で溶離をおこなった。この酸性部にはフェノール性物質が含まれており、薄層クロマトグラフィー [SiO_2 , *n*-ヘキサン:酢酸エチル混液 (7:3) または塩化メチレン:メチルエチルケトン (7:3)] で溶出液を調べながら、4 fraction に分別した。最初に fatty acid 1.3g が、ついで ferulate-III 600mg, ferulate-I 1.5g, ferulate-II 300mg が溶出された。

fatty acids

溶出液を濃縮後、*n*-ヘキサンから再結晶して、無色粒状結晶を得た。m. p. $74\sim 79^\circ\text{C}$; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$, 1710 , 935cm^{-1} (-COOH), 730 , 720cm^{-1} (methylene)。この結晶をジアゾメタンでメチルエステルとなし、ガスクロマトグラフィー (5% apiezone N, 250°C , 1 m) で分析し、脂肪酸メチルエステルの標品の reten-

tion time との比較から、つぎの fatty acids の存在を確認した。palmitic acid (1.0min), stearic acid (2.0min), behenic acid (4.0min), arachidic acid (8.1min), lignoceric acid (16.4min), cerotic acid (32.0min)。したがって、この fraction から得た結晶はこれらの酸の混合物で、このうち、cerotic acid と lignoceric acid が主成分をなしていた。ferulates については後にのべる。

C) エーテル抽出物の検索

エーテル抽出物17gを熱水で抽出し、可溶部をエーテルに転溶し、エーテル除去後、褐色樹脂状物4gを得た。この可溶部は種々のフェノール性物質の混合物で、ペーパークロマトグラフィー（酢酸エチル：ホルムアミド、4：1の混液で処理したペーパーを用い、キシレン：メチルエチルケトン：ホルムアミド、100：100：4の混液で展開し、紫外線下の蛍光およびジアゾ試薬で呈色）で検索し、つぎのフェノール性物質の存在を確認した。ferulic acid (Rf0.36), vanillic acid (Rf0.28), gallic acid (Rf0.10)。

熱水不溶部は前記 α -ヘキサン抽出物のエーテル可溶性部とほぼ同様の組成で、薄層クロマトグラフィーの結果、前記3種の ferulates の存在が認められた。

D) メタノール抽出物の検索

この抽出液を濃縮すると結晶が析出し、これをろ過して、黄白色の結晶27gを得た。母液は濃縮して赤褐色樹脂状物質を得た。

ellagic acid

前記黄白色の結晶をピリジンから再結晶して、黄色の結晶を得た。この結晶 (m.p. $>300^{\circ}\text{C}$) の IR スペクトルは ellagic acid とそれに一致し、確認された。

Found: C49.82, H3.01

Calcd. for $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C49.71, H2.98

terpin hydrate

前記赤褐色樹脂状物質をクロロホルムで熱時反復抽出し、抽出液の溶媒除去後、残査をメタノール-エーテル混液から再結晶して1.5gの無色針状結晶 m.p. $104\sim 5^{\circ}\text{C}$ を得た。この結晶のIRスペクトルは terpin hydrate のそれに一致し、確認された。

Found: C63.39, H11.17

Calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: C63.12, H11.65

tannin 物質

前記クロロホルム不溶部は褐色の粉末(270g)で、塩化第二鉄で青黒色を呈する。この2gを、セルロース粉末のカラム(3×5cm)に充填後、6%酢酸で溶離して、少量含まれている gallic acid と ellagic acid を除き、これらを含まない tannin 物質を得た。これは赤褐色樹脂状物で、ペーパークロマトグラフィー(6%酢酸)は原点から Rf 0.5付近まで、tailing する青黒色のスポットを示した。2%塩酸で加水分解すると多量の不溶性物質が析出した。水溶液をエーテルで抽出し、抽出液に gallic acid と vanillic acid の存在がペーパークロマトグラフィーで確認された。析出した不溶性物質は、エーテルで長時間抽出した後、エーテルを除いて微量の ellagic acid を得た。

E) 熱水抽出物

この抽出物は褐色粉末で、ペーパークロマトグラフィーの結果は、少量の前記 tannin と同様物質の存在が認められたが精査しなかった。

F) ferulate-I

実験B)の項で分離した ferulate-I はさらに SiO_2 カラムで、ベンゼン：酢酸エチル：酢酸(40：

10:1) の展開溶媒を用い精製後, ふたたび塩化メチレン:メチルエチルケトン (7:3) の溶媒を用い SiO₂ カラムで精製した。得られた結晶をクロロホルム-*n*-ヘキサン混液から再結晶し, ferulate-I の無色粉末状結晶を得た。m.p. 74~6°C; $\lambda_{\text{max}}^{\text{hexane}}$ 232, 292, 315m μ ; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3400cm⁻¹ (-OH), 1710cm⁻¹ (ester), 1630, 1600, 1510cm⁻¹ (phenyl), 740cm⁻¹ (methylene); Found: C73.70, H10.84。

アセテート

この結晶100mgを無水酢酸, ピリジン混液でアセチル化し, 得られた結晶をクロロホルム-*n*-ヘキサン混液から再結晶し, アセテート120mgを得た。m.p. 75~80°C; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1820cm⁻¹ (anhydride), 1760cm⁻¹ (acetate), 1710cm⁻¹ (ester)。

メチル化物

ferulate-I 100mgをジアゾメタンでメチル化し, 得られたメチル化物を SiO₂ カラム (2.5×10cm) に充填し, *n*-ヘキサン:エーテル (2:1) の混液で溶出, 精製し, *n*-ヘキサン-塩化メチレン混液で再結晶して, 無色粉末状結晶を得た。m.p. 73~5°C; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1735, 1710cm⁻¹ (ester), 1630, 1600, 1515cm⁻¹ (phenyl)。

加水分解

ferulate-I 500mgを5%KOH エタノール溶液に溶解し, 4時間加熱加水分解した。冷後, 5% H₂SO₄ で中和し, エタノールを除き, 生じた結晶をろ過した。ろ液はペーパークロマトグラフィー (前にのべた溶媒により) で調べた。Rf 0.36に紫外線下, 青色の蛍光を示し, ジアゾ試薬で紫色に呈色するスポットが認められ, これは ferulic acid の Rf 値, 性状に一致し, 確認された。

hydroxy fatty acid

ろ過した結晶は*n*-ヘキサン-クロロホルム混液から再結晶して, 300mgの無色針状結晶を得た。m.p. 95~7°C; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3350, 1060cm⁻¹ (-OH), 1705cm⁻¹ (-COOH), 730, 720cm⁻¹ (methylene); Found: C75.42, H12.49。

hydroxy fatty acid のメチルエステル

加水分解して得た hydroxy fatty acid 100mgをジアゾメタンでメチル化し, *n*-ヘキサンから再結晶して, 無色針状結晶90mgを得た。m.p. 82~4°C; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 3350, 1065cm⁻¹ (-OH), 1735cm⁻¹ (ester), 730, 720cm⁻¹ (methylene); Found: C75.82, H12.86。

hydroxy fatty acid のアセテート

hydroxy fatty acid 100mgを無水酢酸, ピリジン混液でアセチル化し, 生じた結晶を*n*-ヘキサンから再結晶して110mgの無色針状結晶 m.p. 76~9°Cを得た。 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1820cm⁻¹ (anhydride), 1735, 1370, 1245cm⁻¹ (acetate), 730, 720cm⁻¹ (methylene); Found: C74.55, H11.34。

メチルエステルのアセテート

前記メチルエステル100mgを無水酢酸, ピリジン混液でアセチル化し, 生じた結晶を*n*-ヘキサンから再結晶して, 無色針状結晶90mgを得た。m.p. 66~7°C; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1735, 1380, 1250cm⁻¹ (acetate, methyl ester), 740, 730cm⁻¹ (methylene); ガスクロマトグラフィー (5% apiezone N, 270°C, 1 m), C₂₄-hydroxy fatty acid (19min), C₂₆-hydroxy fatty acid (35min), C₂₄:C₂₆=1:4; Found: C74.13, H12.14。

hydroxy fatty acid の CrO₃酸化

hydroxy fatty acid 30mgを酢酸 3ccに溶解し, CrO₃ 30mgを加えて, 100°Cに2時間加熱, 冷後,

沈殿した結晶をろ取，乾燥し，ジアゾメタンでメチル化した。メチル化物はシリカゲルカラム (*n*-ヘキサン : 酢酸エチル, 8 : 2) で精製後，*n*-ヘキサンから再結晶して，20mgの無色針状結晶を得た。m.p. 65~8°C ; $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ 1735cm⁻¹ (ester), 730, 720cm⁻¹ (methylene) ; Found : C 73.38, H 11.92,

hydroxy fatty acid の hydrocarbon への還元

メチルエステル20mgを10ccの無水エーテルに溶解し，LiAlH₄を加えて5時間放置後，1時間加熱還流した。酢酸エチルを加えて分解後，エーテル層を5% H₂SO₄，水で洗い，エーテル除去，乾燥後，ヨード40mg，赤リン8mgを加え，1時間加熱した。反応物をエーテルに溶解し，LiAlH₄で処理して，ロウ状物質10mgを得た。これをアルミナカラム (*n*-ヘキサン) で精製し hydrocarbon を得た。ガスクロマトグラフィー (5% apiezone N, 250°C, 1 m) で分析し，標品の retention time との比較から，hexacosane (13.5min) と tetracosane (6.8min) が確認された。なお，その比は約4 : 1であった。

hydroxy fatty acidのfatty acid への還元

hydroxy fatty acid 50mgをジアルコールに還元することなく，そのまま前記同様に還元して，fatty acid 20mgを得た。メチル化後，ガスクロマトグラフィー (5% apiezone N, 270°C, 1 m) で分析し，cerotic acid (31.5min), lignoceric acid (16.0min) を確認した。その比は約4 : 1であった。

G) ferulate-II およびIII

実験Bの項で分離した ferulate-II およびIIIは ferulate-I と同様それぞれ，シリカゲルカラムで精製し，クロロホルム-*n*-ヘキサン混液から再結晶して，いずれも無色粉末状の結晶として得た。これら結晶の

Table 2. Ferulates の Rf 値
Rf values of ferulates on the silica gel TLC plate

	m.p.	エーテル : 酢酸エチル Ether : Ethyl acetate (8 : 2)	メチルエチルケトン : メチレンクロライド Methy ethyl : Methylene ketone : chloride (3 : 7)
Ferulate-I	74~ 6°C	0.05	0.60
Ferulate-II	82~ 5°C	0.46	0.40
Ferulate-III	79~83°C	0.90	0.90

融点，T.L.C. の Rf 値を Table 2にあげた。両者の IR スペクトルは ferulate-I に類似しており，加水分解すると，両者から ferulic acid および ω -hydroxycerotic acid, ω -hydroxylignoceric acid の生成が，ペーパークロマト，ガスクロマトによって認められた。

4. 摘 要

本邦に比較的多く輸入されているカブール (*Dryobalanops* spp.) の材は，フェノール樹脂による合板製造のさい，しばしば接着不良をおこし，また素材を不飽和ポリエステル塗料で塗装すると塗膜の硬化不良をおこすことが知られている。これらの現象とカブール材に含まれている抽出成分との相関を究明するため，*n*-ヘキサン，エーテル，メタノール，熱水で逐次抽出し，各抽出物の構成成分を詳細に検索し，Table 1の結果をえた。

これら逐次抽出物ならびに構成成分と，接着および塗装障害との相関は，柳下，唐沢，川村らにより検討され，本報告 p. 77 以下に記載されている。

文 献

- 1) BURCHFIELD, H. P. and E. E. STORRS : "Biochemical Applications of Gas Chromatogra-

- phy". Academic, New York, p. 510, (1962).
- 2) BISSET, N. G., M. A. DIAZ-PARRA, C. EHRET et G. OURISSON : Etudes Chimico-Taxonomiques dans la Famille des Diterocarpacees III. Constituents des Genres *Anisoptera korth*, *Cotylelobium pierre*, *Dryobalanops gaertn* F. et *Upuna sym*. Phytochemistry, 6, 1395, (1967).
 - 3) CHEUNG, H. T. : Dryobalanone, A 21-hydroxydammarane Triterpene. Tetrahedron Letters, 2807, (1967).
 - 4) CHEUNG, H. T. and M. C. FENG : Constituents of Dipterocarpaceae Resins Part I. Triterpene Acids of *Dryobalanops aromatica*. J. Chem. Soc., (C), 1047, (1968).
 - 5) HERGERT, H. L. : Chemical Composition of Cork from White Fir Bark. Forest Products J., 8, 335 (1958).
 - 6) 広瀬敬之・佐山義克・五十嵐知子・中塚友一郎：テルペン類の研究 第14報，カプール材の精油成分，木材誌，13, 360, (1967)
 - 7) HIROSE, Y., T. YANAGAWA, Y. SUGAWA, T. IGARASHI and T. NAKATSUKA: On the Triterpenes in the Wood of Kapur (*Dryobalanops* sp.). 木材誌, 14, 36, (1968).
 - 8) HIROSE, Y., T. YANAGAWA and T. NAKATSUKA: Terpenoids XVII. The Structures of New Triterpenes from the Wood of Kapur (*Dryobalanops* sp.). 木材誌, 14, 59, (1968).
 - 9) MILLS, J. S. and A. E. A. WERNER : The Chemistry of Dammar Resin. J. Chem. Soc., 3133, (1955); 2196, (1956).
 - 10) NAIR, G. V. and E. VON RUDLOFF : Chemical Composition of the Heartwood Extractives of Tamarack *Larix laricina*. Can. J. Chem., 37, 1708, (1959).
 - 11) OHTA, G. and M. SHIMIZU : Studies on the Constituents of Rice Bran Oil. II. Structure of Oryzanol-A. Chem. & Pharm. Bull., 5, 40, (1957).
 - 12) OHTA, G. and M. SHIMIZU : A New Triterpenoid Alcohol, 24-Methylenecycloartanol, as its Ferulate, from Rice Bran Oil. Chem. & Pharm. Bull., 6, 325, (1958).
 - 13) VANDENBURG, L. E. and E. A. WILDER : Aromatic Acids of Carnauba Wax. J. Am. Oil Chemists Soc., 44, 659, (1967).
 - 14) YANAGAWA, T., Y. HIROSE and T. NAKATSUKA: Terpenoids XVIII. The Structures of New Triterpenes from the Wood of Kapur (*Dryobalanops* sp.). 木材誌, 14, 440, (1968).

Ⅱ カプール材の抽出成分が水溶性フェノール樹脂接着剤 の接着性におよぼす影響

ま え が き

カプール材 (*Dryobalanops* sp.) は主として合板用材として最近多く輸入されているが、これは合板の最適材として使用されているのではなく、合板用適材であるラワン類の原木の輸入量が減少している昨今の事情では、メランチ類につづいて量的、価額的に使用せねばならない南洋材の1樹種であろう。よって、カプール材が合板に使用される場合は、特殊な用途以外では多く心板または裏板に用いられている。これはカプール単板の外観や性質が表単板としては、つごう悪い点を多く含んでいるためと考えられるが、心板および裏板に使用してもなお問題とされる点の1つに接着性がある。

カプール単板の接着性について、従来までいろいろの報告^{1) 2) 3)}に接しているが、全般として接着性の良好な樹種とする報告はなく、多かれ少なかれ接着性に問題を有することが指摘されている。合板用として使用する際、用いられる接着剤はユリア樹脂、メラミン・ユリア共縮合樹脂および水溶性フェノール樹脂接着

剤が主要なものであるが、アミノ系樹脂接着剤では、接着は容易な樹種とはいえないが、増強剤の使用、塗付量の増加等の手段を用いれば比較的良好な接着が得られるのに対し、通常の水溶性フェノール樹脂接着剤では良好な接着状態をうるのは、なかなか困難であることがしばしば指摘されている。

このように、カプール材は接着性に問題を有する樹種であるが、この接着性を阻害する因子を明確に指摘した報告にはいまだ接していない。よって、筆者らはまずカプール材の含有成分が接着性に全く無関係でありうるかというところに疑問を持ち、その含有成分と接着性、特に良好な接着状態が得がたいとされている、水溶性フェノール樹脂接着剤との関係を追究する目的で本実験を計画した。

実験の方法として、カプール材を各種の溶剤で抽出し、得られたそれぞれの抽出物とフェノール樹脂接着剤との接着性における関連性を検討するとともに、各抽出物中に含まれる成分のなかで、どの種類の成分が接着性に最も影響を有するかを究明した。

また、この種の接着性の比較試験においては、被着材自体の性質、形状がより安定していることが必要な条件である。この点ロータリーカット単板は不均質な板目単板であり、よって裏割れや面粗さの程度、材質などにバラツキがあり、試料材料として適当とはいえない。よって本実験では、まさ目取りのひき板を用い、幅2cm、長さ5～8cm、厚さ3mmのピースを2枚接着したものを試験片とした。

本実験はつぎのように3部に分けて試験を行なった。

1. 抽出処理されたカプール材について接着性の比較
2. 各種の抽出物が接着性におよぼす影響
3. Ferulic acid ethyl ester が接着性におよぼす影響

なお、本実験における抽出処理および抽出物の採取は、すべて林産化学部抽出成分研究室で行なわれた。

実 験

1. 抽出処理されたカプール材について接着性の比較

本実験はカプール材のひき板を種々の溶媒で抽出処理を行ない、処理操作の終わったひき板から試験片を作り、接着力試験をすることにより、抽出処理別の試験片について測定接着力値を対比し、処理工程と接着性の関連性を追究する目的で行なった。

1.1 試験片作製のための木取り

供試原木のカプール材の外周10～20cmの部分から、試験片を作るためのまさ目取りのひき板——ピース——を採取した。試験片の寸法は厚さ6mm（3mm厚ピース2枚接着）、長さ50mm、幅20mmである

Table 3. 試験片の処理方法
Treatment of the test specimen

記号 Mark	処 理 方 法 Treatment
H	n-ヘキサン抽出処理 Extraction with <i>n</i> -hexane
E	H抽出処理後さらにエーテル抽出処理 Extraction with <i>n</i> -hexane and then with ether
M	H・E抽出処理後さらにメタノール抽出処理 Extraction with <i>n</i> -hexane, ether and then with methanol
W	H・E・M抽出処理後さらに熱水処理 Extraction with <i>n</i> -hexane, ether, methanol and then with hot-water
B	熱水抽出処理のみ Extraction with hot-water
N	無処理 Non-extraction

(Fig. 3 参照)。よってこの最終寸法が得られるように余裕をもつ寸法に採材した。ビースは長さ方向が繊維方向である。

1.2 抽出処理

前記ビースを Table 3 に示すような各種の抽出処理を行なった。すなわち、*n*-ヘキサンで抽出処理をしたビースにHの記号を付した。つぎに*n*-ヘキサン抽出処理した後、さらにエーテル抽出処理したビースにEの記号を付し、このようにしてMおよびWの記号のビースを作った。Bの記号のものは熱水抽出処理のみ行なったものであり、比較のために用いた無処理のビースにNの記号を付した。

抽出処理は肉眼観察によって、液中に成分の溶出がほとんど認められなくなるまで繰り返して行なった。しかし、一度溶出した抽出成分がビースの表面に付着していることも考えられるため (実際はビースの表面に茶褐色のステインがついていた)、ビースを乾燥後、半数はそのままで接着し、残りの半数は# 240 のサンドペーパーでビースの表面を軽く研磨して、ステインを落してから接着することにより比較した。ビースは接着に先だち調湿し、含水率8~10%とし、試験片数は各記号について10個とした。

1.3 試験片の作成

同一処理を行なったビース2枚をフェノール樹脂接着剤で、ホットプレスにより加熱圧縮して接着した。接着剤の条件を Table 4 に、加熱圧縮の条件を Table 5 に示す。接着剤の塗付量は約10 g/(30cm)²であ

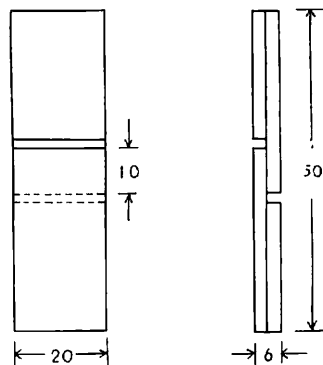
Table 4. 接 着 剤 の 配 合
Mixing ratio of glues

配 合 剤 Formulation of mixed glue	配 合 割 合 (部) Mixing ratio (part)
フェノール樹脂接着剤 Phenolic resin	100
ヤシ殻粉 Coconut shell flour	10
水 Water	5
接着剤液のpH pH of mixed glue at 20°C	11.2
接着剤液の粘度 (cp) Viscosity of mixed glue at 20°C	725

- 1) 日本ライヒホルド化学工業K.K.TD-683HV
Japan Reichhold Chemicals, Inc. TD-683HV
- 2) 200メッシュ粉末
Powder of 200 mesh
- 3) ガラス電極pH計
Glass electrode pH meter
- 4) B型回転粘度計
B type viscometer

Table 5. 圧 縮 条 件
Condition of pressing

圧 力	Pressure (kg/cm ²)	10
温 度	Temperature (°C)	140
時 間	Time (min)	8

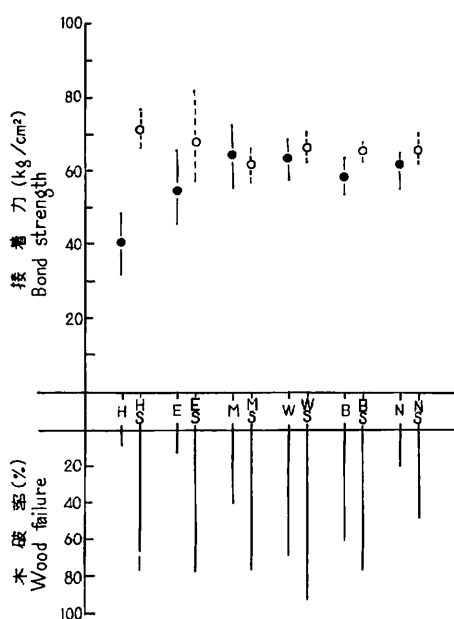


Unit ; mm

Fig. 3 引張剪断試験片
The test specimen of bond shear strength test.

Table 6. 引張せん断接着力試験結果
Results of bond shear strength test

試験片記号 Mark of test specimen	サンディングせず Non-sanding		サンディングする Sanding	
	接着力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure	接着力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure
H	41.0 32.5~48.5	8 0~40	71.9 67.0~77.0	76 20~100
E	55.6 45.5~65.5	12 0~60	68.3 58.5~83.0	76 40~100
M	65.1 55.5~72.5	40 20~100	62.9 58.0~66.5	76 40~100
W	64.1 58.5~69.0	68 20~100	67.0 63.0~70.5	92 60~100
B	59.4 56.5~63.5	60 40~100	66.2 64.5~68.0	76 60~100
N	62.1 55.0~65.5	20 20~20	66.2 63.0~70.5	48 20~80



S: サンディングしたもの Sanding treatment

Fig. 4 引張せん断接着力試験結果

Results of bond shear strength test.

る。なお、圧縮に際しては試験片の上下にクッション紙を1枚ずつ挿入し、各部に均等に圧力がかかるように考慮した。接着完了後、Fig. 3に示すような寸法の幅と切り込み間隔に正確に加工し、引張せん断接着力試験片を作成した。

1.4 接着力試験方法

引張せん断接着力試験法は普通合板の日本農林規格(JAS)に準拠して行ない、類別試験は1類試験として規定する煮沸繰返し試験(試験片を沸とう水中に4時間浸漬した後、60±3°Cの温度で20hr乾燥し、さらに沸とう水中に4hr浸漬し、これを室温の水中にさめるまで浸漬し、ぬれたままの状態で試験を行なう)を採用した。接着力の測定には合板用引張試験機を用いた。

1.5 試験結果

接着力試験結果をTable 6およびFig. 4に示す。

1.6 考 察

本実験では抽出処理を行なったピースについて、半数はそのままの状態で行ない、残りの半数はピースの接着面をサンディングして接着し、試験片を作製し、接着力試験を行なったので、まず、それぞれについて考察する。

(a) サンディングをしない場合

Fig. 4で明らかなように、HおよびE処理をしたピースによる試験片の接着力は、コントロールおよびその他の抽出処理を行なったピースによる試験体の接着力値に比較して、低下している傾向が認められた。

含有成分が接着性を妨げる要因であるとするれば、完全抽出処理を行なったピースについては、抽出処理を行なわない、すなわち、接着性を阻害する成分を含んでいるコントロールの試験片の方より、接着力値は向上すべきであると考えられる。しかるに、本実験の結果では、逆にコントロールの試験片より接着力値が低

く測定されたものに、HおよびE処理の試験片があることより、つぎの事項が推測される。コントロールの試験片の接着力測定値とほぼ同じ程度の値を示すものに、M、WおよびB処理による試験片がある。これはこれらの処理方法および処理によって抽出された成分は接着性に影響する程度が少ないと考えられる。これに対して、HおよびE処理は測定接着力値が低下していることより、接着性に影響を有するであろう因子が存在していることが考えられる。しかし、接着性に影響する因子が完全に抽出されたなら、コントロールの試験片より接着力値は高く測定されるべきであるのが、逆に低く測定された原因として、一度溶剤中に抽出された成分が溶剤とともにピースより完全に分離されず、その表面に付着、残留し、結果としては抽出成分が接着面において高濃度となり、接着性を阻害したものと考えた。このことを確認するために、抽出処理したピースの表面のサンディング処理の実験がある。

(b) サンディングした場合

前項で抽出処理後、抽出成分が接着面に付着しているために、接着性を阻害するのではないかという疑問があったので、抽出処理後のピースの表面をサンディングして、表面に付着する物質を取り除いてから接着した試験片の試験結果は Fig. 4 に示すとおりである。

サンディングしない場合に比して著しい特徴は、HおよびE処理の試験片の接着力値が他の処理試験片およびコントロールの試験片の接着力値とほぼ同等程度あるいはやや向上していることである。これはサンディングすることにより、接着性を阻害する物質が付着しているピースの表面より、これらを除去した結果であると推定される。このサンディングによる接着力値の向上の傾向はW、B処理およびコントロールの試験片にも見られるが、HおよびE処理の試験片において著しいことは、この処理により接着性を著しく阻害する物質が抽出されたことを示すものであろう。

ここで明確になったことは、カブール材の抽出成分中、主として n -ヘキサンおよびエーテル抽出物の中に、水溶性フェノール樹脂接着剤の接着性を阻害する成分が含まれているということである。

2. 各種の抽出物が接着性におよぼす影響

本実験はカブール材より抽出処理して得られた抽出物について、処理方法別の抽出物のどれが接着性を阻害する成分を含む抽出物であるかを、前項の実験に引きつづき行なった。実験方法は抽出物を接着剤液中に混合する法と、標準試験片の表面に抽出物を付着して接着する方法とで試験した。

2.1 カブール抽出物

供試原木のカブール材の心材を細砕し、Table 7 に示すような各種の抽出物を得た。すなわち n -ヘキサンで抽出処理し、抽出液より溶剤ヘキサンを留去させた後、残渣として得た抽出物にHの記号を付した。つぎに n -ヘキサン処理した後、さらにエーテルで抽出処理し、抽出液よりエーテルを留去された後、残渣として得た抽出物にEの記号を付した。このようにして、MおよびWの記号を付した抽出物をえた。

2.2 試験片の作製

試験片の基材としての木材には、木材用接着剤の試験の際に標準樹種として使用されているマカンパ材のひき板——ピース——を使用した。試験片の寸法は厚さ6 mm (3 mm厚ピース2枚接着)、長さ80 mm、幅20 mmである (Fig. 5 参照)。よって、この最終寸法が得られるように余裕をもつ寸法にまさ目木取りで採材した。

試験片の数量は、各種抽出物およびコントロールのそれぞれのグループについて8個（ピースにして16片）とし、ピースの組合せおよびグループ分けは無作為に行なった。なおピースおよび試験片は、あらかじめ

Table 7. 浸漬処理による抽出物の付着量
Amount of extract solid adhered to test pieces

抽出物 Extract	溶媒 Solvent	溶解量 Solubility	溶液消費量(ml) ¹⁾ Consumed volume of solution	固形分付着量(mg) ²⁾ Amount of solid adhered to
H	メチルエチルケトン	溶媒50mlに対して5gの抽出物を加熱(50~60°C)しながら溶解した。 5g extracts are soluble in 50ml solvent at 50~60°C.	5	30
E	MEK		6	37
M	メタノール Methanol		7	44
W	水 Water		6	37

1) ビース16片あたり For 16 test pieces.

2) ビース1片あたり For a test piece.

め恒温恒湿室(20°C, R.H. 45%)で調湿し、接着または試験に供した。

試験片は2種類の方法で作成した。すなわち、抽出物を接着剤液に混合する法と、抽出物を標準試験片の表面に付着させる法との2種の方法で試験片を作成した。

(a) 抽出物を接着剤液に混合する法

水溶性フェノール樹脂接着剤による接着剤液の配合は Table 4 [ただし、本実験では粘度1.150cp (20°C), pH 10.9(20°C)]に示されているが、この接着剤液40gに対し、抽出物2gを混合し、乳鉢で微粒の見られなくなるまで混練した。よって、抽出物は接着剤液に対し、5部混合したことになり、抽出物の種類により記号H, E, MおよびWの接着剤を得た。またコントロールとして抽出物を加えない接着剤液(記号N), すなわち Table 4 に示される接着剤液そのままの試験片も作成した。マカンバひき板を試験材とし、抽出物を混合した接着剤液の塗付量はほぼ10g/(30cm)²であり、ホットプレスによる加熱圧縮条件はTable 5に示すとおりであり、試験片の上下にクッション紙を2枚ずつ用いた。

試験片の形状は Fig. 5 に示す寸法の幅と切り込み間隔を正確に加工し、引張せん断接着力試験片を作成した。

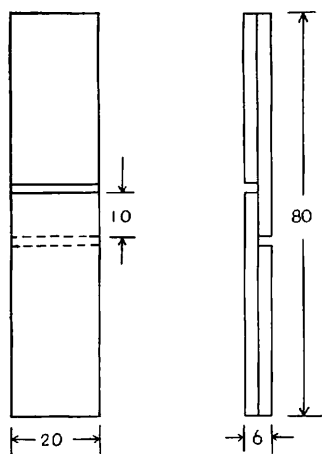
(b) 抽出物を試験片の表面に付着させる法

調湿(20°C, R.H. 45%)されたマカンバひき板のビースをそれぞれの抽出物の溶液中に浸漬し、その後乾燥し、抽出物をビースの表面に付着させた。各抽出物の溶媒、溶解量およびビース1片あたりの付着量を Table 7 に示す。

以上の処理により抽出物を表面に付着したビースはふたたび調湿し、前項と同一の条件、すなわち Table 4 に示す水溶性フェノール樹脂接着剤液で、塗付量はほぼ10g/(30cm)², Table 5 に示す条件で加熱圧縮し、接着した。また試験片の形状も Fig. 5 に示すものと同一である。

2.3 接着力試験方法

引張せん断接着力試験法は普通合板の日本農林規格(JAS)の常態および煮沸繰返し試験に準拠した(1.4 接着力試験方法参照)。



Unit ; mm

Fig. 5 引張せん断試験片

The test specimen of bond shear strength test.

2.4 試験結果

接着力試験結果を Table 8, 9 および Fig. 6, 7 に示す。

2.5 考 察

(a) 抽出物を接着剤液に混合した場合

Fig. 6 に示されるようにコントロールに比較して抽出物を接着剤液に混合した場合は、接着力測定値はやや低下する傾向が見られるが、その差は僅少であり、顕著な有意差とは認めにくく、木部破断率も平均して20~60%を示しており、常態試験ではHおよびEが20%前後で低い木破率であるが、煮沸繰返し試験では逆にコントロールが最小になっている。このように明確な差異が認められなかったのは、抽出物が常温の水（接着剤液中の水）に不溶もしくは難溶性であり、乳鉢により抽出物を微粒化したのが、接着に影響するほどに溶解されず、活性化しないため、コントロールと比較して差異が認めにくい状態になったものと推測される。

(b) 抽出物を試験片の表面に付着した場合

この場合には Fig. 7 に示されるように、各抽出物ともにコントロールに比較して明らかに接着力の低下が認められ、常態試験ではE、煮沸繰返し試験ではHが最も低い値を示している。木破率においても、コントロールの場合は若干の木部破断が認められたが、その他の場合は木部破断は生じなかった。これらの結果から、抽出物の存在は確かに接着性に影響があるものと考えられる。なお、前項の抽出物を接着剤中に混合

Table 8. 引張せん断接着力試験結果（接着剤に抽出成分を混入した場合）
Results of bond shear strength test (The extracts are mixed in the adhesive)

抽出成分 Extract	常 態 試 験 Dry bonding test		煮 沸 繰 返 し 試 験 Cyclic-boil test	
	接 着 力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure	接 着 力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure
H	82.1 50.5~96.5	20	66.6 51.0~77.0	32
E	76.4 56.0~90.0	16	68.6 56.0~77.0	32
M	81.5 75.0~97.0	60	70.2 50.0~94.5	28
W	84.4 65.0~108.0	40	79.5 72.0~89.0	20
N	89.6 74.0~108.5	56	74.8 68.0~88.0	4

Table 9. 引張せん断接着力試験結果（試験片を抽出成分溶液に浸漬・乾燥した場合）
Results of bond shear strength test (The test pieces are dipped into the extract solution)

抽出成分 Extract	常 態 試 験 Dry bonding test		煮 沸 繰 返 し 試 験 Cyclic-boil test	
	接 着 力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure	接 着 力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure
H	59.5 54.0~69.0	0	59.7 51.5~66.0	0
E	43.2 35.5~54.0	0	70.0 64.5~79.5	0
M	54.7 49.0~59.0	0	68.5 61.5~82.0	0
W	57.2 49.0~68.5	0	82.1 76.5~92.0	0
N	78.8 62.5~92.5	4	99.0 92.0~109.5	20

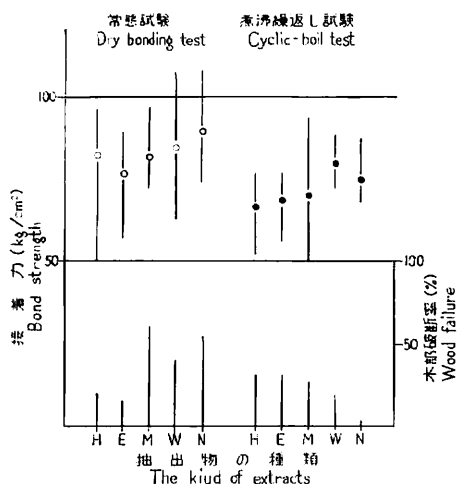


Fig. 6 引張せん断接着力試験結果 (接着剤に抽出成分を混入した場合)

Results of bond shear strength test (The extracts are mixed in the adhesive).

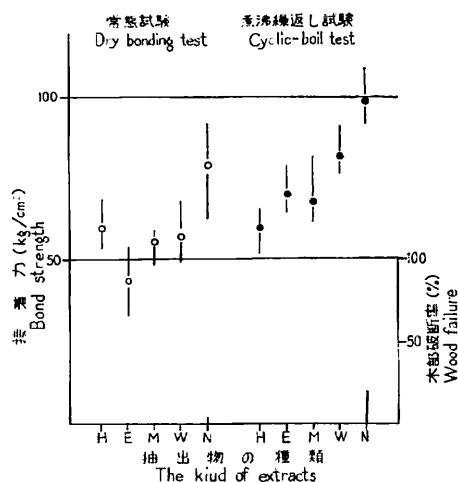


Fig. 7 引張せん断接着力試験結果 (試験片を抽出成分溶液に浸漬・乾燥した場合)

Results of bond shear strength test (The test pieces are dipped into extract solution).

する場合に比して、試験片の表面に付着させる場合は、抽出物を溶剤で溶解したことで抽出物が直接接着性に影響するため、接着性におよぼす度合いが明確に検討しうるものと考えられる。

以上の結果を総合して、カプル心材の抽出物中、*n*-ヘキサンおよびエーテル抽出物の中に、フェノール樹脂接着剤の接着性を阻害する成分が含まれているように推察される。

なお常態試験と煮沸繰返し試験の結果を検討すると、抽出物の接着剤混入の場合と表面付着の場合とは、傾向が相反していることが認められる。通常煮沸繰返し試験は接着層に強い外力を与える処理を行なうために、常態試験結果より接着力値は低下して測定されることが考えられるが、表面付着の場合は逆に、煮沸繰返し試験の測定接着力値が向上している。このことはフェノール樹脂接着剤にしばしば見られる現象であり、接着工程中の加熱工程において、温度あるいは時間が樹脂の完全硬化に不十分である場合、接着力試験中の熱処理により樹脂の硬化が促進し、接着力が向上したためである。よって、表面付着の場合は何らかの原因により樹脂が未硬化であった——接着剤混合の場合は同一圧縮条件で硬化していた——と考えられる。コントロールにおいても同様な傾向であるため、抽出物の存在により樹脂の硬化速度が遅延したとするのは早計であるが、これらの問題について十分な検討が必要と考えられる。

3. Ferulic acid ethyl ester が接着性におよぼす影響

前記の2実験の結果から、ともに*n*-ヘキサンおよびエーテル抽出物中に水溶性フェノール樹脂接着剤の接着性を阻害する成分が含まれているように推察される結果を得た。

“カプル材の抽出成分”の実験の Table 1 (P. 68) によれば、*n*-ヘキサン抽出物にはモノおよびトリテルペン類が多く、また脂肪族アルコール、脂肪酸、ステロール、フェノール性脂質などが認められ、これらはいずれも疎水性の物質であり、ぬれをわるくする性質がある。またエーテル抽出物には、脂肪酸、フェノール性脂質が上記同様認められ、このほかに ferulic, vanillic, gallic acids のフェノール性酸の存在が認められている。このフェノール性物質はしばしば樹脂の硬化障害に影響のある物質として指摘されて

いる。

2 実験の結果より、*n*-ヘキサンおよびエーテル抽出物中に接着性を阻害する傾向の成分があり、アルコール抽出物では前 2 者のごとく著しくない事がから推測し、エーテル抽出物中に接着性を阻害する成分が多く存在するものと仮定し、同抽出物中の ferulate 類に着目した。

カプル材より ferulate 類を抽出する方法では、実験に必要とする量の ferulate をうることは困難であるため、これに類似した物質 ferulic acid ethyl ester を合成し、この物質で実験することにより、ferulate 類の存在が接着性に影響する程度を類推する方法を用いた。

3.1 試験片の作製

本実験に使用した ferulic acid ethyl ester は Fig. 8 に示す構造のものであり、林産化学部抽出成分研究室で合成されたものである。

試験片の基材としての木材は、前実験 (2.2 試験片の作製) と同様にマカンバ材のひき板を使用し、寸法も同一である。マカンバ材のひき板——ビース——は調湿 (20°C, R.H. 45%) し、ferulic acid ethyl ester 2.7g を 30ml のメチルエチルケトン (MEK) に溶解した液中に 2 ～ 3 秒間浸漬、乾燥し、ふたたび調湿させた。フェルラ酸の付着量による影響の度合も検討するために、浸漬処理は 1 回と 3 回繰り返して行なったものの 2 種類がある。1 回の浸漬処理により消費した溶液量はビース 1 枚あたり約 0.38ml、固形分にして約 34mg であったが、3 回の繰り返し浸漬処理では消費した溶液量はビース 1 枚あたり約 0.93ml、固形分にして約 84mg であった。

試験片には、溶液に 1 回浸漬処理したもの、3 回繰り返し浸漬処理したものおよびコントロールの 3 グループがあり、それぞれ 10 個の試験片 (ビースにして 20 片) を作製した。

試験片の作製方法は前実験 (2.2 試験片の作製参照) と同一であり、Table 4 に示す配合割合の接着剤液 [ただし本実験では、粘度 1.250cp (20°C), pH11.2 (20°C)] を塗付量約 10g / (30cm)² にて、Table 5 に示す条件でホットプレスを用い加熱圧縮し、接着を行なわしめた。試験片の形状も Fig. 5 に示すとおりである。

3.2 接着力試験方法

引張せん断接着力試験方法は普通合板の日本農林規格 (JAS) の煮沸繰返し試験に準拠して行なった。すなわち、前実験 (2.3 接着力試験方法) と同一である。

3.3 試験結果

接着力試験結果を Table 10, 11 および Fig. 9, 10 に示す。

3.4 考 察

試験結果の考察に当たり、まず浸漬処理 1 回の場合を検討する。Table 10 および Fig. 9 に示すとおり、浸漬処理材はコントロール用の無処理材に比較して、常態および煮沸繰返し試験ともに測定された接着力の平均値はやや低下している傾向はあるが、顕著な差異は認められなかった。しかし、処理材の方が接着力の最低値が低く、かつ、木破率が低く、木部破断が生じなかった試験片が見られたことから、処理による

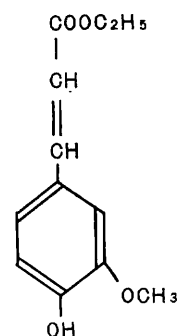


Fig. 8 フェルラ酸エチルエステルの構造式
The constitutional formula of ferulic acid ethyl ester.

接着性への影響が認められる程度である。

つぎに、浸漬処理を 3 回繰返した場合には、Table 11 および Fig. 10 に示すとおり、処理材の接着力値はコントロール用の無処理材に比較して、著しく低下しており、常態試験では処理材の接着力値は無処理材の 1/2 以下であり、煮沸繰返し試験では、1 回の煮沸—乾燥中にすべての試験片が剝離した。よって、フェルラ酸の存在は、水溶性フェノール樹脂接着剤の接着性を阻害することが明らかに認められた。この際、フェルラ酸は接着性に影響する物質であるが、それが存在する量によって影響する度合がかなり異なること

Table 10. 引張せん断接着力試験結果（浸漬処理 1 回の場合）
Results of bond shear strength test (Dipping treatment: once)

試 験 法 Method of the test	処 理 材 Treatment		無 処 理 材 Non-treatment	
	接 着 力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure	接 着 力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure
常 態 試 験 Dry bonding test	125.5 92~142	45 0~80	131.8 110~152	60 40~100
煮沸繰返し試験 Cyclic-boil test	91.5 57~110	30 0~80	99.8 85~110	70 20~100

Table 11. 引張せん断接着力試験結果（浸漬処理 3 回の場合）
Results of bond shear strength test (Dipping treatment: three times)

試 験 法 Method of the test	処 理 材 Treatment		無 処 理 材 Non-treatment	
	接 着 力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure	接 着 力 (kg/cm ²) Bond strength	木 破 率 (%) Wood failure
常 態 試 験 Dry bonding test	36.6 23~50	0	88.6 83~ 96	0
煮沸繰返し試験 Cyclic-boil test	煮沸処理中にすべての試験片が剝離 All test specimen are delaminated in boiling		87.5 64~108	0

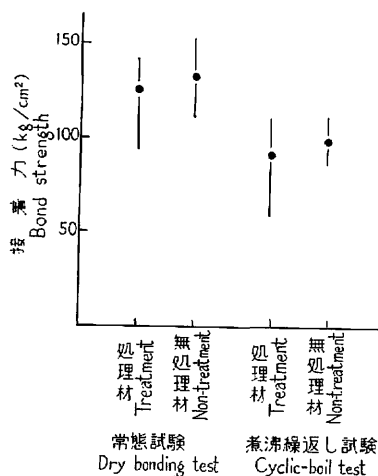


Fig. 9 引張せん断接着力試験結果
（浸漬処理 1 回）
Results of bond shear strength test
(Dipping treatment: once),

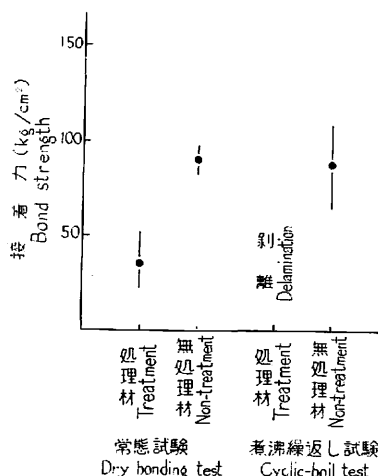


Fig. 10 引張せん断接着力試験結果
（浸漬処理 3 回）
Results of bond shear strength test
(Dipping treatment: three times).

が、浸漬回数による試験の比較により認められる。よって、接着性に影響する成分については、その物質の種類と含有量の両者より検討すべきと考える。

む す び

カプール材を水溶性フェノール樹脂接着剤で接着する際に、良好な接着状態を得がたい要因の1つに、カプール材の含有成分による影響があり、特に n -ヘキサンおよびエーテル抽出物中に接着性を阻害する物質が存在することが確認された。なお、エーテル抽出処理以後の抽出処理では、測定された接着力値の変差が少ないことから、エーテル抽出物中に接着性を阻害する物質が含まれているように推察された。

エーテル抽出物には、脂肪酸、フェノール性脂質などの物質と熱水可溶のフェノール性酸の存在が確認されている。前者は疎水性の物質であり、ぬれをわるくする性質があるが、後者は樹脂の硬化障害に影響する物質として指摘されている。しかし、このいずれがフェノール樹脂の接着性を阻害するかは、本実験では明確にできなかったが、エーテル抽出物中に接着性を阻害する物質があることは推測されるように考えられる。

つぎに、エーテル抽出物中のフェノール性酸の一種であるフェルラ酸を取り上げ、この酸のエチルエステルを合成し、接着性を検討した結果、明らかに接着性を阻害する物質であった。

本実験の結果から、カプール材が接着の困難な部類の樹種であることは、その含有成分が影響しており、特にエーテル抽出物に含まれる成分であるように思われる。抽出物中の物質を適確に指摘することはできなかったが、成分物質の種類とともに、その含有量がカプール材の接着に影響するように考えられた。

文 献

- 1) 小西 信・藤本 勝・奥田 稔：カプール材の接着—接着剤の性状と接着性—，木材工業，23，8，(1968)
- 2) Reports on Overseas Timbers, No. 4, Report on a Consignment of KAPUR MERAH from Sabah, F.P.R.L. Consignment No. 1290 (Princes Risborough) Sep. 1966.
- 3) 柳下 正・嵯峨途利：南洋材の性質4，北ボルネオ産カプール材単板の接着性，林試研報，197，(1967)

Ⅲ カプール材の抽出成分が不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化におよぼす影響

ま え が き

不飽和多塩基性酸と、多価アルコールとを縮合させて得られる不飽和ポリエステルのプレポリマーは、スチレンなどのビニルモノマーと共重合させることにより、網目構造をもつ不溶不融の不飽和ポリエステル樹脂に変化する。

この樹脂を塗料として使用した場合、構成成分の全部が塗膜となり、揮発により失われる成分を含まない。したがって、他の塗料に比べて厚塗りができる最大の長所をもっているが、一方、木材塗装においては、ある種の抽出成分が不飽和ポリエステル樹脂の重合抑制剤または禁止剤として働き、硬化障害を起こす欠点をもっている。

さきに、北ボルネオ産カプール (*Dryobalanops lanceolata*) にこの塗料を塗装したさい、硬化時間がレッド ラワン (*Shorea negrosensis*) に比較して遅れることが認められた⁴⁾。

本研究ではこの硬化障害の原因解明のため、カプール材の抽出成分と不飽和ポリエステル樹脂の関係を硬化時間および硬化樹脂の二、三の性質から検討した¹⁾。

不飽和ポリエステル樹脂の硬化障害をおこす木材の抽出物としては、Iroko (*Chlorophora excelsa*) より抽出された ortho-para-位置にOH基をもつ stilbene, Cocobolo wood (*Dalbergia retusa*) より単離されたキノン $C_{16}H_{14}O_3$ 等が SANDERMAN らにより報告^{5) 6)} されており、いずれもラジカル重合の抑制剤として作用している。

本実験の遂行にあたり、資料の提供およびご指導を賜った当場林産化学部安江保民氏に深く感謝します。

実 験 方 法

1. 供試木材

北ボルネオ産カプール (*Dryobalanops* sp.) 抽出成分は今村らにより抽出単離されたものを使用し、その成分を下記に示す (詳細は Table 1 を参照されたい)。

ヘキサン抽出物 *n*-Hexane extract (0.35%)

monoterpenes, fatty alcohols., sterols, triterpenes, fatty acids, phenolic lipids (ferulate - I, II and III)

エーテル抽出物 Ether extract (0.26%)

aromatic carboxylic acids (ferulic, vanillic, and gallic acids), fatty acids, phenolic lipids

メタノール抽出物 Methanol extract (4.64%)

ellagic acid, terpin hydrate, tannin and lignin-like substance

熱水抽出物 Water extract (4.44%)

tannin and lignin-like substance

2. 不飽和ポリエステル樹脂塗料

原料組成 プロピレングリコール 0.9 モル

イソプロパノール 0.1 "

無水フタル酸 0.4 "

無水マレイン酸 0.6 "

上記の原料から得られた反応生成物 (酸価20~30) 65部にたいし、スチレンモノマー35部を加え塗料用樹脂とした。重合開始剤にはメチルエチルケトンパーオキサイド (MEKPO) の60%ジメチルフタレート液、促進剤にはナフテン酸コバルト (54%スチレン溶液Co 6%含有) を使用した。

3. 塗料硬化試験

不飽和ポリエステル樹脂にたいし、抽出物を所定量加え、乳鉢ですりつぶしながら完全に混合した。MEKPO を添加し、ガラス板上にフィルムアプリーケーターを用いて膜厚250 μ に塗布した。塗膜上に金網をのせ、その上におもり (224 g/cm²) をおいて傷のつかなくなった時を硬化とし、MEKPO 添加からその

時までを硬化時間とした。なお、塗料へ木粉を添加した場合のみ、硬化試験は塗布せずにビーカー中で行ない、ガラス棒で傷を付けて硬化時間を測定した。

4. 硬化塗膜の性質

4.1 動的粘弾性の測定

直読式動的粘弾性測定器 VIBRON DDV-II 型（東洋測器製）を用い周波数 110 cycle/sec, 昇温速度 2°C/min で測定し、損失弾性率のピーク温度よりガラス転移点 (T_g) をだした。試片の大きさは長さ 25・幅 2.5・厚さ 0.15 (mm) で T_g+30°C で 3 時間加熱後徐冷し内部応力を除去し測定に使用した。

4.2 アセトン可溶分および膨潤度の測定

硬化塗膜（厚さ 0.2mm）を細片にし、ソックスレーでアセトン抽出を 35 時間行ない未反応物を除去した。この試料を 25°C のアセトン中で平衡に達するまで膨潤させ、容積膨潤度 (Q) を次式より算出した。

$$Q = 1 + \frac{r_2}{r_1} \cdot \frac{W_a}{W_b} - \frac{r_2}{r_1}$$

r_1 = 純溶媒の比重

r_2 = 溶液中における高分子の比重

W_b = 絶乾状態における高分子の重量

W_a = 平衡時における溶液相の重量

結果および考察

1. 硬化時間

1.1 塗料硬化に与える木粉の影響

カプールの木粉（40～60 メッシュ）を各溶媒で逐次抽出を行ない、その際各抽出ごとに残渣の一部を取り出し全乾にして、不飽和ポリエステル樹脂にたいし 10% 混入した。その硬化時間を温度 31°C 下で測定した。結果を Table 12 に示す。

Table 12. 逐次抽出したカプールの (*Dryobalanops* sp.) 全乾木粉を混入した不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化時間

Curing time of unsaturated polyester resin with Kapur wood (*Dryobalanops* sp.) meal

	Time (min)
Wood meal (40~60 mesh)	60
↓ <i>n</i> -hexane (extracts 0.35%)*	
Wood meal extracted	50
↓ ether (extracts 0.26%)*	
Wood meal extracted	45
↓ methanol (extracts 4.64%)*	
Wood meal extracted	45
↓ boiling water (extracts 4.44%)*	
Wood meal extracted	45
Wood meal extracted with boiling water	45

* Based on oven dry wood, Extraction time: 16 hrs, Test at 31°C, Mixing ratio: 10 parts of unsaturated polyester resin varnish with 1% MEKPO and one part of wood meal on the basis of weight.

n-ヘキサン処理木粉（抽出物0.35%）は未抽出木粉の硬化時間の83%の時間で硬化した。次にエーテルで0.26%の抽出物を除去した木粉では、硬化時間は75%に短縮された。それをさらにメタノール、熱水抽出を行なっても硬化時間を短縮することはできなかった。

また、熱水抽出のみを行なった木粉も75%の時間で硬化した。

不飽和ポリエステル樹脂の硬化阻害物質は、逐次抽出時の*n*-ヘキサン、エーテル抽出物中および最初から熱水抽出のみを行なったときの抽出物中に含まれていることが予想される。

1.2 塗料硬化に与える溶剤別抽出物の影響

逐次抽出における各抽出物を不飽和ポリエステル樹脂にたいし1%（重量）添加し、膜厚250 μ に塗布し

て温度23～24°C下で硬化時間を測定した。その結果を Table 13 に示す。

Table 13. カプール (*Dryobalanops* sp.) の抽出物を添加した不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化時間

Curing time of unsaturated polyester resin with Kapur wood (*Dryobalanops* sp.) extracts

	Curing time (hr)
Control	6.5
<i>n</i> -Hexane extract	12.0
Ether extract	>50.0 uncured
Methanol extract	7.0
Water extract	6.5

At 23～24°C, Film thickness (wet) : 250 μ , Mixing ratio : unsaturated polyester resin/methyl ethyl ketone peroxide and extract, 100/1 and 1 by weight

抽出物無添加の不飽和ポリエステル樹脂の硬化時間に比較して、*n*-ヘキサン抽出物がいいることにより硬化時間は2倍に延長し、エーテル抽出物添加では硬化反応が完全に停止した。硬化阻害物質はメタノール抽出物中にもまだ少量残っていて、硬化をわずかながら遅らした。しかし、熱水抽出物中にはもはや残存せず、コントロールと同じ硬化時間を示した。

この結果、不飽和ポリエステル樹脂の硬化阻害物質は、大部分エーテル抽出物に含まれていることがわかった。

Table 14. カプール (*Dryobalanops* sp.) の抽出成分を添加した不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化時間

Curing time of unsaturated polyester resin with Kapur wood (*Dryobalanops* sp.) extracts

	Curing time (hr)
Control	5
Vanillic acid	>50 uncured
Gallic acid	>50 uncured
Ferulic acid	>50 uncured
Ferulate - I	8
Ferulate - II	8
Ellagic acid	6
Hydroxydammarone - II	5
β -Sitosterol	5
α -Terpineol	5
Borneol	5
Terpin hydrate	5
Fatty acid	5

At 25～26°C, Film thickness (wet) : 250 μ , Mixing ratio : unsaturated polyester resin / methyl ethyl ketone peroxide and extract, 100/1 and 1 by weight.

1.3 塗料硬化に与える単離抽出成分の影響

カプール材中から常法により単離した抽出成分（ただし、フェルレートⅠおよびⅡは混合物）を、不飽和ポリエステル樹脂にたいし1%（重量）添加し、スチレンに難溶性の物質も含まれていたので乳鉢中でよく混和した。温度25～26℃下で前項と同じ方法で硬化時間を測定し、結果を Table 14 に示す。

不飽和ポリエステル樹脂にたいする硬化阻害作用はバニリン酸、没食子酸およびフェルラ酸が特に強く1%添加で硬化反応はほとんど進行しない。フェルラ酸のエステルであるフェルレートⅠおよびⅡでは、コントロールに比べて1.6倍の硬化時間を必要とした。カプール材中に多量に存在するが、単体ではスチレンに難溶性であるエラグ酸は1.2倍の硬化時間であった。

以上、フェノール類が不飽和ポリエステル樹脂のラジカル重合にたいして抑制剤として作用した。しかし、テルペン類および脂肪酸は硬化反応に影響をおよぼさなかった。

1.4 重合抑制機構

重合抑制剤として働く抽出物の構造上の共通点は、Fig. 11 に示すような

-

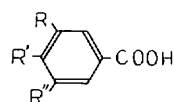
位に置換基をもつフェノール類である。

重合抑制効果の特に大きいフェノール類は

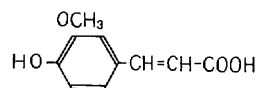
-

位の置換基にカルボキシル基をもっている。

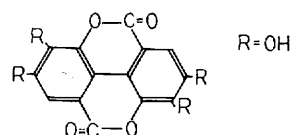
重合抑制機構の一つの可能性として、次のようなことが考えられる。上記、抽出物の構造から考えて MEKPO に発生したラジカルが、スチレンや不飽和ポリエステル樹脂プレポリマーの重合性二重結合に付

Vanillic acid R=OCH₃ R'=OH R''=H

Gallic acid R=R'=R''=OH



Ferulic acid



Ellagic acid

Fig. 11 カプール (*Dryobalanops* sp.) 材中の重合抑制作用をもつ抽出成分

The inhibitory extractives of Kapur wood (*Dryobalanops* sp.).

Table 15. 不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化時間に与える抽出成分添加量の影響
Curing time at 26°C of unsaturated polyester resin with varied amounts of ferulic acid and vanillic acid

Acid (wt. %)		Curing time (hr)
Control		1.5
	Ferulic acid	
0.0002		4.7
0.050		10.0
0.335		>50 uncured
0.500		>50 uncured
	Vanillic acid	
0.001		1.5
0.041		1.6
0.233		18.0
0.501		>50 uncured

MEKPO 1%, Film thickness (wet) 250μ.

加する速度よりも抽出物 α -位の水素引き抜き反応のほうが速くおこなわれ、抽出物はキノイド構造をとり安定する。それゆえ、MEKPO にたいして抽出物の量が多いと不飽和ポリエステル樹脂の重合は完全に停止する。

1.5 塗料硬化に与える抽出物添加率の影響

不飽和ポリエステル樹脂にたいする抽出物添加率を変えて硬化時間を測定し、結果を Table 15に示す。

フェルラ酸の重合抑制効果は大きく、0.0002% 以下の添加率でコントロールに比較して3.2倍もの硬化時間を必要とした。抽出物添加率が0.3%以上になると、不飽和ポリエステル樹脂の重合は停止する。

抽出物の化合構造からみて、カルボン酸の解離に起因するキノイド構造のとりやすさから考えて、フェルラ酸とバニリン酸の重合抑制効果を比較するとバニリン酸が少ないことが予想された。実測値もバニリン酸の重合抑制作用はフェルラ酸より劣り、0.041% 添加しても硬化時間はコントロールとほとんど変わらない。しかし、添加率が0.5%以上になると重合は停止する。

2. 硬化障害防止方法

木材塗装における不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化障害を防ぐ方法として、重合触媒の増量、反応性の高いビニルモノマーの使用、ポリウレタン樹脂シーラー等を増加して、重合抑制作用をもつ木材抽出成分と塗料との隔離、および溶剤等により抽出成分の除去、特に木材の場合、強い重合抑制作用をもつバニリン酸、没食子酸およびフェルラ酸が水溶性であるため、同抽出成分の水中浸漬による除去 (Table 12 参照) などが考えられる。

不飽和ポリエステル樹脂塗料におけるカプセル材の硬化障害を防止する目的で、この実験では MEKPO を倍量使用したものおよび反応性を高めるため、一般的に使用されているスチレンモノマーにかえて、ジビニルベンゼン (試薬1級) を不飽和ポリエステル樹脂と共重合させるために使用した。それらの硬化時間を測定し、結果を Table 16 に示す。

重合触媒を倍量使用することにより、コントロールの硬化速度は2.5倍となった。Judd は実験結果から、

Table 16. 重合触媒量およびビニルモノマーの種類が不飽和ポリエステル樹脂塗料 (抽出成分を含む) の硬化時間に与える影響

Curing time at 26°C of the unsaturated polyester resin with varied amounts of methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO) and of the unsaturated polyester resin copolymerized with styrene or divinyl-benzen with constant amounts of MEKPO

MEKPO (wt. %)	Acid (wt. %)		Curing time (hr)
1	Control		1.5
2	Control		0.6
1	0.505	Ferulic acid	>50 uncured
2	0.505		22
1	0.505	Vanillic acid	
		Vinylmonomer	
1	0.505	Styrene	>72 uncured
1	0.505	Divinylbenzene	40

Film thickness (wet) 250 μ .

不飽和ポリエステル樹脂の硬化速度は開始剤濃度（触媒・促進剤）の $3/2$ 乗に比例することを認めている³⁾が、その値とほぼ一致する。抽出成分がはいった場合でも、MEKPO を倍量にすることにより硬化時間を相当短縮することができる。

スチレンモノマーより反応性の高いジビニルベンゼンを使用したことにより、硬化速度を早めることができたが、その効果は触媒の増量ほど顕著でない。

3. 硬化塗膜の物性

重合抑制剤の抽出成分が塗料中に混入した場合、硬化した塗膜の性質にどのような影響があるかをみるため動的粘弾性、溶剤可溶分および溶剤膨潤度を測定した。

3.1 動的粘弾性（温度特性）

測定結果を Fig. 12 に示す。

抽出成分はバニリン酸を使用した。不飽和ポリエステル樹脂の硬化時間は Table 15 を参照されたい。

コントロールに比較して0.233%添加したものは低・高温弾性率（Gh、ゴム領域における弾性率）とも変わらず、ガラス転移温度（Tg）は 5°C 高温側にシフトした。Gh の値からみて両者の橋かけ密度に差はないものと推定される。Tg の変化は不飽和ポリエステル樹脂中のスチレン含量と関係がある。一般に塗料の場合、貯蔵中および塗布時のスチレン揮散分をみて二重結合当量以上にスチレンを配合してある0.233%添加試料では、硬化時間がコントロールの12倍かかっており、揮散により塗膜中のスチレン量はコントロールより少ないと考えられ、赤外線分析結果でも 700cm^{-1} の吸収がコントロールより減少している。そのためスチレン量が当量付近にあり、重合がよくすすみ未反応物も少ないので、Tg の上昇をみたと考えられる。また、この試料は分散の形を示す係数 $h^{7)}$ （高分子の種類や網目構造によって分散の鋭さが変化し、この h は分布関数の鋭さをあらわす係数である。温度分散の場合はこれに緩和時間の温度依存性が重なったものが E'' 曲線の形状を定める内容となる。）および $\tan \delta$ の最大値とも3試料中最小の値を示し、未反応物等の可塑剤成分が少ないことおよび網目構造の結合の強さを示している。

バニリン酸を0.501%添加した試料の硬化

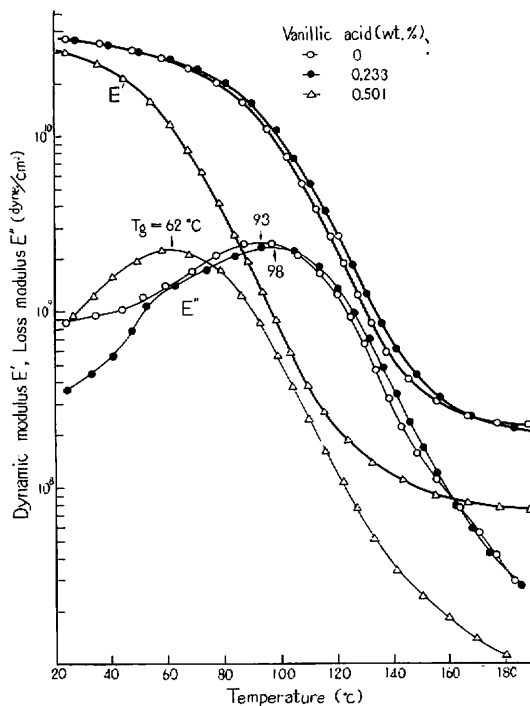


Fig. 12 不飽和ポリエステル樹脂塗料の動的粘弾性(110 cycle/sec.) に与える抽出成分量の影響
Dynamic modulus (E') and loss modulus (E'') at 110 cycle/sec. vs. temperature for unsaturated polyester resin with varied amounts of vanillic acid.

$$h = 2 \times \tan \delta(\max.) / \sqrt{\pi} \cdot (\log E'_1 - \log E'_2) = 0.317, \tan \delta(\max.) = 0.63$$

$$h = 0.295, \tan \delta(\max.) = 0.59$$

$$h = 0.315, \tan \delta(\max.) = 0.75$$

Table 17. 不飽和ポリエステル樹脂塗料硬化皮膜のアセトン可溶分および溶剤膨潤度におよぼす抽出成分量の影響

Amounts of acetone extract and degree of swelling in acetone of cured unsaturated polyester resin with varied amounts of vanillic acid.

Vanillic acid (wt. %)	Extract (%)	Degree of swelling
Control	11.26	1.3583
0.001	13.68	1.3672
0.040	8.60	1.3940
0.501	34.99	1.2520

速度は非常におそく、スチレン揮散防止および空気シャ断用に混入した硬質パラフィンも表面に析出されず、そのためスチレン不足をおこす、また空気存在下ではスチレンは低重合度の過酸化物となり粘着性を呈し、正常な重合が行なわれないことが知られている²⁾。

この試料も空気中酸素による硬化障害をおこしたので、60°Cで加熱硬化させ測定に供した。測定結果はGhの低下およびTgの大幅な低下として現われ、tan δ 最大値も最高を示した。

これはスチレン量が当量以下となり、重合が不完全で、かつ試料中に未反応物および低重合物を大量に含んでいるためと考えられる。

バニリン酸が約0.5%以上添加されると、硬化時間だけでなく、塗膜物性も非常に悪くなる。

3.2 溶剤可溶分および溶剤膨潤度

測定結果を Table 17 に示す。

硬化塗膜のアセトン可溶分はバニリン酸0～0.04%添加試料では9～14%あり、重合率(溶解残渣重量/試料重量)×100は85～90%を示すが、添加率が0.5%に増加すると大量の可溶分を含み、重合率は65%と急激に低下する。これが塗膜物性の低下に大きく影響した。

未反応物や低重合物を取り除いたあとの試料の溶剤膨潤度は、バニリン酸を0.501%添加したものが最小値を示し、網目密度は最高であった。これは重合率が非常に低いために、可塑剤的成分が多いので重合時に反応物の拡散がスムーズに行なわれ、したがって、より理想的な網目が形成されたか、または、硬化時間の延長にともなうスチレン不足によって、架橋鎖の短縮(スチレン—スチレンの結合がでにくい)のためと考えられる。

ま と め

カプラー材におこる、不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化障害を解明するために、実験を行ない次の結論を得た。

同材の少量成分であるフェルラ酸、没食子酸およびバニリン酸が強い重合抑制作用を示した。

比較的少量に含まれているフェルラ酸エステルの混合物および単体では、スチレンに難溶性のエラグ酸も重合抑制剤として作用した。

それら抽出成分の構造上の共通点は α -位に置換基をもつフェノール類であり、フェルラ酸のように、カルボキシル基が共役しているものは重合抑制作用が特に大きい。

重合抑制(硬化阻害)機構は重合触媒に発生したラジカルが、スチレンや不飽和ポリエステル樹脂プレポリマーの重合性二重結合に付加する以前に、上記抽出物の水素引き反応によって消費されてしまうため

に、硬化障害がおこるものと考えられる。

重合抑制剂的抽出成分が混入した塗膜は、その量がある程度以上になると硬化反応は停止するか、または硬化しても重合率は極端に低下し、塗膜性能は悪くなる。

摘 要

カプール材におこる不飽和ポリエステル樹脂塗料の硬化障害を解明するため、材の抽出成分と塗料硬化時間、硬化塗膜のアセトン可溶分、溶剤膨潤度および動的粘弾性等に与える抽出成分の影響を調べた。その結果、

カプール材の少量成分であるフェルラ酸、没食子酸およびバニリン酸は強い重合抑制作用を示した。同材に比較的多量に含まれているフェルラ酸エステルおよびエラグ酸も、前者より弱い重合抑制作用を示した。他の抽出成分はその作用をもっていない。

重合抑制作用をもつそれらのフェノール類は α -位に置換基をもち、重合触媒に発生したラジカルが置換基の水素引き抜き反応のため消費され、硬化障害がおこるものと考えられる。そのフェノール類が触媒にたいしある量以上混入すると、硬化は停止または遅れ、重合率は低下し、塗膜物性も悪くなる。

硬化障害防止法として数種類の方法が考えられるが、本実験では重合開始剤の増量およびビニルモノマーとしてジビニルベンゼンの使用によってある程度の効果をあげることができた。

文 献

- 1) 川村二郎：木材誌，15，4，（1969）
- 2) 井上幸彦：塗料および高分子，誠文堂新光社，（1963）
- 3) JUDD, N. C. W.: J. Appl. Polymer Sci., 9, 1743, (1965)
- 4) 川村二郎・中村 章：林試研報，197，（1967）
- 5) SANDERMAN, W. and E. SCHWARZ: Farbe und Lack, 62, 4, (1956)
- 6) SANDERMAN, W., H. H. DIETRICH and M. PUTH: Holz als Roh- und Werk., 18, 2, (1960)
- 7) 柴山恭一：高分子化学，19，209，（1962）

Effect of Wood Extractives on Gluing and Coating of Kapur Wood

Hiroiyuki IMAMURA⁽¹⁾, Toshio TAKAHASHI⁽²⁾, Moritami YASUE⁽³⁾,
Masashi YAGISHITA⁽⁴⁾, Hitoshi KARASAWA⁽⁵⁾ and Jirô KAWAMURA⁽⁶⁾

Summary

It has long been known that the wood of Kapur (*Dryobalanops* spp.) inhibits the adhesion of veneer with phenol resin adhesive and curing of the paint film with unsaturated

Received February 18, 1970

(1) Formerly: Forest Products Chemistry Division.

Presently: Fac. of Agr., Gifu Univ.

(2)~(3) Forest Products Chemistry Division.

(4)~(6) Wood Technology Division.

polyester resin varnish. We considered that these phenomena were caused by the extractives contained in the wood.

Therefore, the constituents of Kapur wood were examined in detail. And then, the interaction between gluing or coating and the extractives of Kapur wood were investigated.

The results obtained in this examination are as follows:

1. The Extractives of Kapur Wood (*Dryobalanops* spp.)

The heartwood was milled and extracted first with *n*-hexane and then with ether, methanol and water, successively. These extracts were analysed by various chromatographic techniques, and the results as shown in Table 1 were obtained.

Ferulic, vanillic and gallic acids, besides a mixture of ferulates of ω -hydroxycerotic acid and ω -hydroxylignoceric acid were isolated from the *n*-hexane and ether extracts.

2. The Interaction between Gluing and Extractives of Kapur Wood

It would seem from the results of this examination that *n*-hexane and ether extractives had inhibited the gluing ability of phenolic resin adhesive, and clearly the ferulate in ether extractives had this tendency.

3. Effect of Kapur Wood Extractives to Curing of Unsaturated Polyester Resin Varnish

The curing time of the varnish containing various extractives of Kapur wood, viscoelastic property, acetone-extractable portion, and degree of swelling of these cured varnish films in acetone were measured.

A strong inhibition was shown by the ferulic acid, gallic acid, and vanillic acid. Small contents of these acids were found in the Kapur. (Table 14, 15, p. 90, 91)

The inhibiting action was shown by the ferulate and ellagic acid, too, and contents of these extractives are more abundant in the wood. (Table 14, p. 90)

On the other hand, other extractives in the wood had no inhibiting action.

Regarding the mechanism of this inhibition, it seems that radicals produced in the polymerization initiator are consumed by the oxidation for these *p*-substituted phenols, and thereby are capable of forming a quinoid structure by the oxidation.

The curing time of the varnish, which contained some extent of the inhibitory extractives, was prolonged. Even if it cured, the rate of polymerization of film was decreased. Therefore, unreacted styrene evaporated from the surface during long curing time.

The varnish contained much more of the inhibitory extractives did not cure. (Table 17, p. 94)

The viscoelastic property of the varnish film was deteriorated by the addition of vanillic acid (the addition rate is 0.501%). (Fig. 12, p. 93)