

濃硫酸法木材加水分解ざんさりグニンを利用したリグニン系樹脂製造試験結果について……(1)

- 経緯・試験計画・試験装置 -

森 滋*

はじめに

この研究の目的はさきに材産試験場で開発した濃硫酸による木材加水分解法が企業化された場合、多量に排出する残渣リグニンを利用して木材接着剤或は紙等に含浸して積層板製作に使用し得る熱硬化性樹脂を製造し、合板、繊維板或はパーティクルボード等の木材加工々業界に従来のフェノール樹脂と同程度の性能をもち且つ価格の安い接着剤或は表面加工用樹脂を提供せんとしたものである。

本研究が最初に開始されたのは昭和34年度通産省鉱工業応用研究補助金の交付を受けた時であり、昭和35年度末迄の2ヶ年間にわたる検討の結果一応その可能性を見出していた。(この場合は他のテーマも併せて交付された為、実質的には1年間程度である。)

次いで昭和37年度に北海道開発庁は第2期北海道総合開発計画における新規木材化学工業の育成発展という立場から、木材加水分解工業の企業性を高めるためには多量に排出する残渣リグニンの工業的利用開発技術を是非確立する必要があると認め、その一環として本研究をとりあげ昭和37~39年度の3ヶ年にわたる継続試験として当場に委託したのである。

このため当場ではこれを重点研究テーマの一つとしてその担当を命ぜられた林産化学部の多くの主要研究員が専任或は一部担当の形で参加し、工業化を前提とした一連の基礎及び装置試験を組織的に実施してきた。その結果本年3月試験工場で再確認すべき問題点を一部残しているが(後述)、合板及び繊維板用接着剤として市販フェノール樹脂接着剤と同様に使用出来且つ

安価なりグニン系樹脂の製造可能なることを、小型パイロットプラントで確認し終了した。(積層板用樹脂の方は施設の関係で30cm×30cmサイズの積層板試作に止めた。)

古来パルプ工業から排出される廃液リグニンの有効利用に関する研究は極めて多い。(本研究担当者の一人である布村科長の綜説を参照)。しかし工業的に成功している例は少なく、とくにこれをフェノール樹脂接着剤に匹敵し得る木材接着剤製造原料として利用する分野では、工業化に成功した例を筆者の知り得る範囲では日本は勿論欧米においても聞いていない。したがって未知である濃硫酸法木材加水分解リグニンを対象とする本研究は、残渣リグニン自体の性状検索から始めなければならない等幾多の困難が予想された。

幸いにして短時日の間に所期の目的をほぼ達成し得たことは、北海道開発庁及び上司の特別な御理解は勿論北海道大学農学部半沢、榊原両教授、工学部の武谷、遠藤両教授をはじめ多くの諸先生諸先輩の適切な御教示と御鞭撻によるものであり深く感謝の意を表したい。また当場開設以来15年を経た今日まで合板、繊維板及び木材化学研究室或は試験工場においてそれぞれの分野で開発或は製造試験に日夜研鑽してきた各研究員が一致協力し、そのもてる知見と豊富な技術的経験を集中した成果といえる。例えば過去に培はれた合板及び繊維板の製造技術或は木材加水分解に関する諸試験を実施してきて得られた知見等によって、試験装置の試作並びに運転、製造条件の検討或は性能の判定試験等を迅速かつ正確になし得たことが本研究の進捗

* 研究担当者：森滋，布村昭夫，阿部勲，北村維朗，峯村伸哉，斉藤勝，朝倉孝之，窪田実，新納守，鈴木弘

速度を著しく速めたことなどがあげられる。

しかし残念なことは濃硫酸による木材加水分解法が工場建設まで実現しながら諸般の情勢で今日なお挫折の状態であり、残渣リグニンが得られないためこの成果を工業化に進展出来ないまま中止せざるを得なくなったことである。だが北海道開発庁の好意により1年間施設の貸与を受け、本研究の成果を単なる研究報告として終らせることなく得られた多くの試験データと知見を基にして現在パルプ廃液リグニンを原料とする同様試験を実施中であって、より接着性能の優れたリグニン系樹脂製造に対する見通しが得られさらに新たな製品の製造試験へと発展しつつあることは筆者等の密かな喜びとしているところである。

本研究結果の詳細については既に本年3月北海道開発庁の北海道鉱工業開発計画調査・木材化学試験報告書（リグニン利用開発試験）として発表した。しかし当時よりこれを配付したのは極く限られた方々のみであるので、今後パルプ廃液リグニンを利用したリグニン系樹脂が実現した場合本誌読者諸賢に何等かの参考になればと考えその内容の要点を要約して説明する次第である。（なお詳細データについては逐次林産試験場研究報告に発表の予定）

・試験計画及び試験装置の概要

1. 試験項目の選定及び年度別実施計画

前述した本研究の目的をさらに具体的に説明すると濃硫酸法木材加水分解残渣リグニン（以下原料リグニンという）にホルムアルデヒドを反応させ、フェノール樹脂と同性能をもちかつ安価なリグニン系樹脂とする製造技術を確立する。次いでこれを木材接着剤（積層板用樹脂については今回省略する）として木材加工場で使用する際作業性等に難点があるかどうかを検討し若しあればその改善を図るにある。

このためリグニンの化学構造、原料リグニンの性状、ホルムアルデヒド系熱硬化樹脂の反応機構及び木材接着機構、また昭和34～35年度において実施して得られた試験結果から、工程上大別して4つの問題点に分け次の如き種々考察を行って基本的な試験方針を先づ決定した。

i) 原料リグニンの精製

一般に木材を酸によって加水分解して排出してくる所謂酸リグニンは、加水分解液中に不溶物として沈澱析出してくる。

本研究の対象となる原料リグニンは主加水分解後稀釈した糖液から分離され1～2回の水洗る過を行ったものであり、水分約60%含んだケーキ状固形物である。このケーキ状原料リグニン中にはリグニン質及びフミン化物である72% H_2SO_4 不溶解分（クラートンリグニン）が固形分に対し約80%、硫酸がなお7～10%含有され残りが糖類及びその分解生成物などの所謂非リグニン物質である。これら残存する硫酸、非リグニン物質は次の工程であるアルカリ分解（活性化）及び樹脂縮合反応の阻害物質であり、また生成される樹脂の耐水接着力を低下させるものであるからこれらを分離精製する必要がある。

しかしこの原料リグニンの精製処理は次にあげる3つの理由から水溶性物質の分離即ち残存硫酸及び非リグニン物質のうち単糖類或はその分解生成物たる有機酸等、アルカリ分解及び耐水性の低下にとくに影響が大きいと考えられるものの水洗分離に止めることにする。

イ) 木材接着剤として使用する程度では次の(ii)の(1)で述べる如き樹脂縮合方法であれば、とくに耐水接着力の低下に影響する水溶性物質のみを分離することで十分と考えられる。

ロ) 積層板用樹脂として使用する場合はリグニン酸（リグニン質のアルカリ水溶液に酸を加えて沈澱してくるものをいう）を分離して縮合する必要があると考えられるから、原料の精製時には遊離硫酸の除去のみでよい。

ハ) 複雑な装置乃至工程を必要とせず経済的である。

ii) 精製リグニンの活性化（アルカリ分解）

リグニンは木材組織入にあってその化学構造は極めて複雑であり基本構成単位は C_6 - C_3 の所謂フェニールプロパン構造であることは確かであるが、これらの間における結合様式は極めて多岐であり典型的な不規則性高分子体である。

原料リグニンはこのリグニンが加水分解時に加熱下で硫酸の影響を受けながら排出されたものであって、さらに重合は進み水は勿論大部分は多くの溶剤に対しても難溶性の高分子物となっており、このまゝではホルムアルデヒドとの反応は到底考えられない。それ故原料リグニンが樹脂原料となり得るためには前記水洗処理して精製リグニンとした後これを分解し、ホルムアルデヒド或はメチロール基と付加或は縮合反応し得る官能基を少なくとも1ヶ以上有するフェノール類を出来るだけ多く生成するまで低分子化する必要がある。(例えばフェノールとホルムアルデヒドを反応させると付加反応及び縮合反応を繰返して樹脂となる。これを普通単に縮合若しくは樹脂化という場合が多い)。このようなフェノール類を多く生成するまで分解した低分子化リグニンを活性化リグニン、また分解して活性化リグニンにすることを活性化ということにする。

活性化リグニンを得るための分解即ち活性化方法としては種々考えられる。しかし本研究においては次に述べる5つの理由から、苛性ソーダによるアルカリ分解を最も適当な活性化法として採用することにした。

イ) 木材接着剤としてはフェノール樹脂接着剤においても、その作業性或は価格等の理由から苛性ソーダを触媒とした水溶性のレゾールタイプのものがより多く使用されている。

ロ) 一般に被着材が接着剤によって強固に接着されるためには接着剤液によって被着材表面がよく湿潤される即ちよくぬれされることが前提条件であり、木材接着においてぬれの大なる程接着力が大きい傾向を示す。⁽¹⁾ また“ぬれ易さと接着剤の塗付し易さ”とは関係があり、⁽²⁾ とくに拡張ぬれの大なる程均一塗付が容易となる。(ぬれには付着ぬれ、浸透ぬれ及び拡張ぬれの3型式があり、拡張ぬれとは固体表面に沿って液体が広がる場合であり、これが接着性の向上に対し主たる役割を果している)

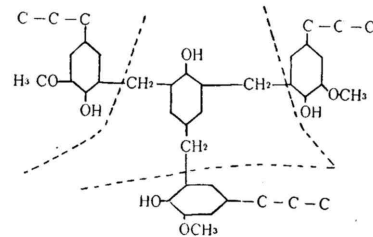
木材に対するフェノール及び尿素樹脂接着剤等はこれらに少量の界面活性剤を添加すると、接着剤の表面張力が低下し拡張ぬれが大となる。⁽³⁾ 苛性ソーダで活性化すると原料リグニンが硫酸リグニンであ

ることから、リグニン分子 - OSO₃Naなる界面活性剤の生成が期待出来る。(事実筆者の測定結果によるとリグニン系樹脂はフェノール樹脂に比し表面張力が低い - 未発表 -)

ハ) リグニンの活性化は例えば水素化分解法の如き高温高压処理を行ってモノフェノール類まで分解することは、経済性或は装置工学上からも工業化を図る場合極めて困難であることは当然予想される。

また本研究の目的からするとモノフェノール類まで分解することはむしろ不適當とも考えられる。即ちフェノールとホルムアルデヒドとを縮合させて得られるフェノール樹脂はゲル化点の直前でその平均分子量がせいぜい数百程度であり、ゲル化点を超えると極めて急速に不溶不融性の樹脂に硬化する。それ故最近ではフェノール樹脂の熱硬化したものは無限大に発達した網状構造をとっているとは考え難くむしろ分子と分子の絡み合いで不溶不融性になると考えられており、⁽⁴⁾ フェノール樹脂の機械的性質を改善する方策として例えば中間高分子体を出発点として縮合させる等、網状構造と絡み合い構造の両方を考慮した方向で研究が進められている。

したがってリグニンの化学構造から考えて(OCH₃基の存在等)、活性化の目標を高度の分解によりフェノールの如きホルムアルデヒドに対し3官能性のモノフェノール類生成におくべきでない。(アルデヒドはフェノール核のOH基に対しオルソ及びパラ位の3個所にしか結合しない。第1図参照)むしろ分解をポリフェノール類を生成させる低度に止め第1図の模式図で示す如く、最少必要限度のフェノールを添加して共縮合させ、フェノールによる網状構造と高分子体である活性化リグニンの絡



第1図 リグニン系樹脂の結合模式図

み合い性を期待したリグニン・フェノール共縮合樹脂（これをリグニン系樹脂という）とすることが合理的と考える。

二) 前述の(イ), (ロ)に関連して接着剤として使用する場合、塗付量減少を目的とする発泡接着が容易である。

ホ) 苛性ソーダは他の薬剤に比し安い。

以上であるが(ハ)に述べた如く活性化を低度止めポリフェノール類の生成を主体とすると、バッチ式では個々の分解程度にバラツキが多くなる。これをさけるためには少なくとも活性化工程を連続化して活性化反応を出来る限り均一化する必要がある。

iii) リグニン系樹脂の製造

前項で述べた如くリグニン系樹脂は活性化リグニン、フェノール及びホルムアルデヒドの所謂3成分系共縮合樹脂とはいえ、基本的には従来の苛性ソーダを触媒としたレゾールタイプのフェノール樹脂製造法に準拠すればよいと考えられる。

しかしアルカリによる低度の分解といっても、リグニン質及び前記フミン化物質より種々の分解生成物も生ずるのでこれらが縮合反応に及ぼす影響を考慮する必要がある。また第1図に示した結合様式が生起し易い3成分系の縮合条件を十分検討する必要もある。

iv) リグニン系樹脂の使用

前項まではリグニン系樹脂の製造に当って性能及び価格の面を重点として検討したものである。しかしこれを工場現場で使用する場合従来の市販フェノール樹脂に比し作業性等に難点があったりしては行けない。

それ故試験工場でリグニン系樹脂を用いた合板及び繊維板の製造試験を行う必要がある。

以上考察によって予めたてた基本方針に基づき、主たる試験実施項目を選定しこれらを年度別に分けて作成した年度別試験実施計画表は第1表の如くである。

2. 試験プロセス及び装置

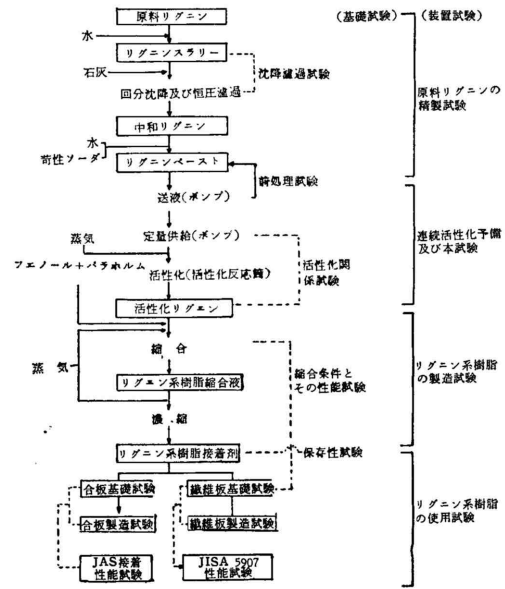
詳述をさけ第1表の各選定試験項目と実施した試験プロセスの関係を第2図に、設置した試験装置のフロ

第1表 年度別試験実施計画表

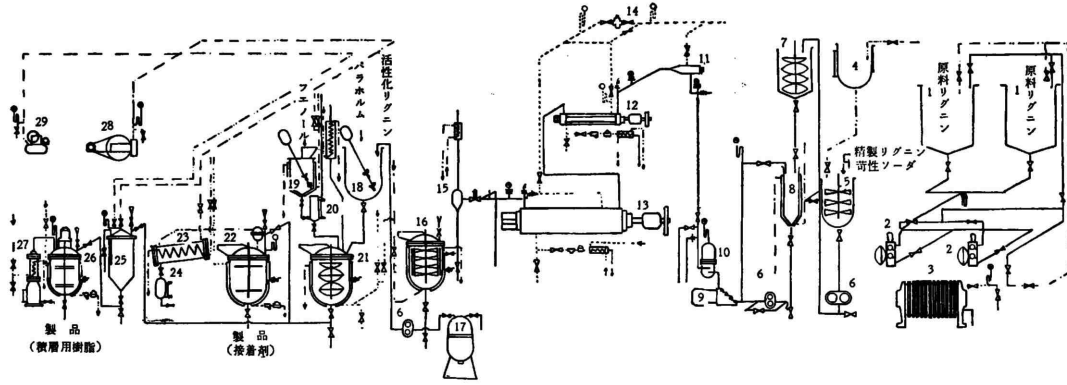
年度	I. 基礎試験項目	II. 装置試験項目
37年度	イ) 原料リグニンスラリーの沈降濾過試験 ロ) 苛性ソーダ添加率、液比、温度等の前処理条件とリグニンペーストの物性変化	イ) 原料リグニンの精製試験 ロ) 連続活性化予備試験（リグニンペーストの連続送液）
38年度	イ) 活性化条件と活性化液の諸性質 ロ) 活性化における粒度及び昇温時間の影響 ハ) リグニン系樹脂の縮合条件とその性能（合板、用接着剤）	イ) 連続活性化試験
39年度	イ) リグニン系樹脂の縮合条件とその性能（繊維板用接着剤） ロ) リグニン系樹脂の保存性	イ) リグニン系樹脂の製造試験 ロ) リグニン系樹脂の使用試験

ーシートを第3図に示すに止める。

なお第3図における活性化反応筒B（記号13）及び縮合缶（記号21）の内容容積はそれぞれ42.2 l及び100 lであり、濃縮缶2（記号26）は積層板用樹脂製造のため設置したものである。



第2図 試験工程略図



記号	名称	記号	名称	記号	名称
1	リグニン・スラリー貯槽	11	ジェット・ミキサー	21	縮合缶
2	ダイヤフラムポンプ	12	活性化反応筒 A	22	濃縮缶 ①
3	濾過機	13	活性化反応筒 B	23	サーフェース・コンデンサー
4	調整用水計量槽	14	蒸気減圧弁	24	脱水液回収槽
5	リグニン・ペースト調整槽	15	ブロー・サイクロン	25	分離槽
6	ギヤ・ロータリーポンプ	16	冷却缶	26	濃縮缶 ②
7	リグニン・ペースト貯槽	17	超遠心分離機	27	堅型コンデンサー
8	リグニン・ペースト計量槽	18	パラホルム溶解槽	28	真空ポンプ
9	リグニン・ペースト圧送ポンプ	19	フェノール溶解槽	29	コンプレッサー
10	エア・チャンバー	20	フェノール計量槽		

記号	名称	記号	名称
----	供試液パイプ	----	冷却水パイプ
-----	蒸気パイプ	-----	減圧パイプ
-----	温水パイプ	-----	加圧空気パイプ

第3図 リグニン系樹脂製造装置実験装置フローシート

参考文献

2) 堀池 清: 接着, 317 (1959) .

3) R. Haller : Kolloid - Z. , 54, 7 (1931) .

鈴木寧: 木材工業, 12, 511 (1957) .

4) 井本英二: 第13回熱硬化樹脂論討論会講演要旨, 95 (1963)

- 林産試 林産化学部長 -