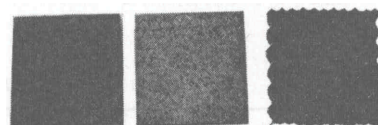


# リグニン樹脂発泡体充填ロールコアの製造

峯村伸哉 齊藤 勝  
平田三郎

われわれは、リグニンの有効的利用の1つとして、これにフェノール、ホルムアルデヒドを共縮合させてリグニン樹脂を作り、合板用接着剤として<sup>1)</sup>、あるいは発泡させて断熱材、パネル中芯材料として用いる研究<sup>2)</sup>を行ってきた。

写真1の左にリグニン樹脂から得られる発泡体を示した。この発泡体は茶色で大部分が独立気泡からなっており、耐火性、断熱性にすぐれているが、反面、ユリヤ樹脂、フェノール樹脂などのほかの熱硬化性樹脂の発泡体と同様、泡膜の脆弱性が大きいという欠点を



リグニン樹脂発泡体    リグニン樹脂発泡体充填ロールコア    ロールコア

写真1

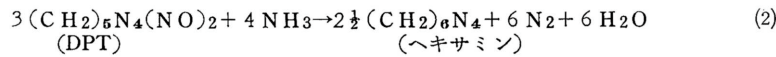
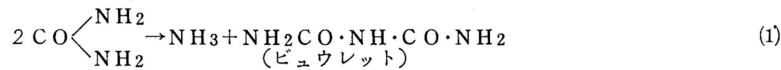
もっている。一方、当场で試作しその実用化に成功したペーパーロールコア（写真1の右）は比圧縮強度が、 $140\text{kg}/\text{cm}^2$ とすぐれた物性をもっているが、中空

であるため耐火性、断熱性、遮音性といった点で難点がある。そこで、この欠点をカバーし、物性強度のすぐれた軽量複合材料を得る目的で、写真1の真中に示すような両者を組合せたリグニン樹脂発泡体充填ロールコアの製造試験を行なった。

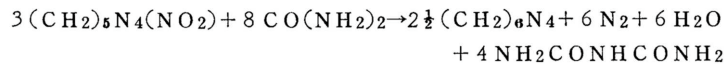
リグニン、フェノール、ホルムアルデヒドの三成分を共縮合して、リグニン樹脂を製造する場合、縮合方法としてレゾール型、ノボラック型の2つに大別される。レゾール型縮合法による場合は多価メチロール化合物が多く生成し接着剤、積層板用含浸樹脂といった用途に適するものとなる。一方、ノボラック型縮合法による場合は線状ポリマーの多い比較的可塑性の高い樹脂となり成形材料やシェルモールドの製造に適するものとなる。以前、われわれはリグニン：フェノールの配合モル比を0.6：0.4（リグニンとフェノールの分子量を同一と仮定。これ以後のモル比の意味も同じ）として、レゾール型縮合法により得られるリグニン樹脂が良好な発泡体を生ぜしめることを見いだした<sup>2)</sup>。しかしながら、このようにして得られた樹脂を本実験の目的であるペーパー・ロールコアに充填せしめんとする場合、コアの高さが30cmにもなると泡沫の形成が極度に悪化するという欠点がみられた。原料の配合割合を変えても同様であった。そこで予備的

にノボラック型を併用した二段縮合法で樹脂を製造し、これを用いたところ良好な結果が得られた。すなわち、フェノールとホルムアルデヒドで、あらかじめノボラック型の縮合物を作っておき、これにリグニンと若干量のホルムアルデヒドを加えてレゾール型で縮合を進めリグニン樹脂を得る方法である。

樹脂から発泡体を作ろうとする場合、発泡方法として、加熱分解してガスを発生するような発泡剤を混入するとか、高温高压下に液化ガスを混練して低温低压部に押しだすとか、ゲル状樹脂を機械的に攪拌しながら泡立たせてそのまま固化させるなどの方法がとられている。リグニン樹脂の場合、高粘性の熱硬化性樹脂であり、重合硬化過程で発生するガスもわずかで、かつその気化温度も樹脂の軟化温度と合わないなどのことから、発泡方法として、樹脂の軟化温度である150℃附近で分解してガスを発生するような発泡剤をあらかじめ樹脂に混練しておくというのが最もよいと考えられる。このような意味からジニトロソ・ペンタメチレン・テトラミン（DPT）7部に尿素系助剤3部を混ぜたものを発泡剤として選んだ。このものは分解温度が150℃で、その際190cc/grの窒素ガスを生成する。このガス生成のメカニズムは次のように説明されている<sup>3)</sup>。



(1) × 4 + (2)



以下、充填用適正リグニン樹脂の選定、発泡倍率の向上を目的として加える界面活性剤の効果、適正発泡温度、適正発泡剤添加量の選択、得られた発泡体の若干の物性試験の結果について述べる。

#### (1) 発泡性リグニン樹脂の選定

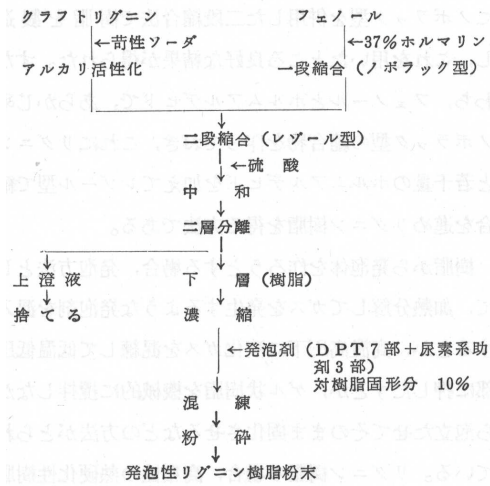
レゾール型縮合法により、リグニン樹脂発泡体を得た以前の試験結果<sup>2)</sup>を参考として第1図の方法で発泡性リグニン樹脂を調製することとし、この際のリグニ

ンとフェノールの配合モル比について検討した。

フェノール、37%ホルマリンは市販の試薬一級を用いた。

リグニンは、市販のKPリグニンを140℃で2時間、対リグニン質20%の苛性ソーダを加え、液比1：3で蒸煮したいわゆるアルカリ活性化リグニン液を用いた。活性化液中のリグニン質の定量は塩酸酸性として沈降してくる粗リグニン酸を充分水洗し105℃で乾

リグニン樹脂発泡体充填ロールコアの製造



第1図 発泡性リグニン樹脂の調製法

第1表 アルカリ活性化クラフトリグニンとフェノールの配合割合

| 配合条件No.         | ①  | ②  | ③  | ④  |
|-----------------|----|----|----|----|
| アルカリ活性化クラフトリグニン | 55 | 45 | 35 | 25 |
| フェノール           | 45 | 55 | 65 | 75 |

固坪量して行なった。

フェノールとアルカリ活性化クラフトリグニン（以下リグニンと略称）のモル比を第1表のように4条件とった。ホルムアルデヒドは、フェノールとリグニンを合わせたもの1モルに対し1モル加えた。

所定時間縮合後、硫酸を加えてpH6とし二層分離させて、大部分の塩類、有機酸などの不純物が溶解している上澄液を捨て、下層の樹脂部になお含まれている水分を真空下に加熱攪拌して取除き、発泡剤を対樹脂10%を加えて充分混練後、冷却、粉碎して発泡性リグニン樹脂粉末を得る。

縮合樹脂の良否の判定はつぎの二つの方法で行なった。すなわち、この発泡性リグニン樹脂粉末1gを直径10mm、高さ8mmの円柱状テストピースに成型しこれを110～150 に加熱して発泡させ、その容積をキシロメーターで測定し発泡倍率を算出する方法と、発泡性リグニン樹脂粉末約5gを5×5×2.5cmのロールコアに様に充填して、150 に加熱発泡後、切断してその泡沫状態を観察する方法の2つである。

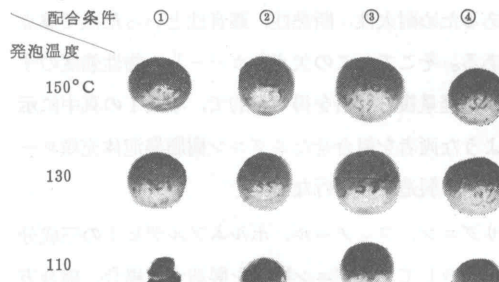
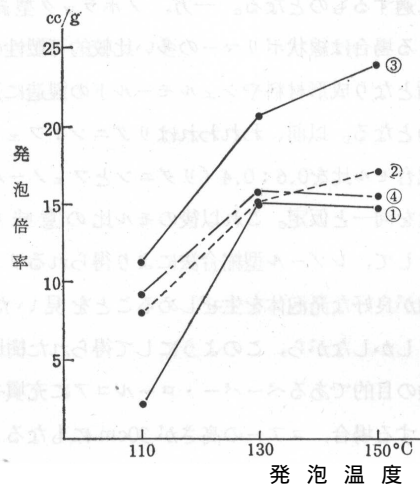


写真2 リグニン - フェノール配合割合と発泡倍率との関係  
↑の数字は第1表の配合条件 No. を示す



第2図 発泡温度と発泡倍率の関係  
グラフ右上の数字は第1表の配合条件のNo. を示す

写真2に所定温度で加熱させて生成した発泡物を、第2図にその発泡倍率の測定結果を示した。図から明らかなようにリグニン：フェノール=0.35：0.65の比で縮合した樹脂が最も高い発泡倍率を示している。写真3には、実際にロールコアに充填して発泡させた際のコア内部の泡沫の状態を示した。これから明らかなようにリグニン：フェノール=0.35：0.65の比で縮

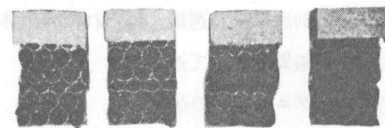


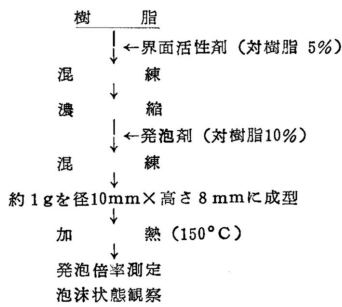
写真3リグニン樹脂発泡体充填ロールコアの切断図  
(発泡温度130 )  
図下の数字は第1表の配合条件のNo. を示す。

合した樹脂が最も良好な泡沫組織を形成する。

以上からリグニン：フェノール=0.35：0.65で樹脂を縮合するのがよいと判断し、以後の試験には、この比率で縮合した樹脂を用いた。

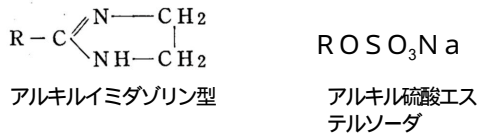
(2) 界面活性剤の効果

発泡倍率を向上させ、かつ泡沫の形成をよくするために界面活性剤の効果を検討した。市販の非イオン系、アニオン系、カチオン系、両性イオン系などから23種を選び、第3図に示すごとく、樹脂分に対し5%添加して前述の方法と同様に円柱状のテストピースを作り、その発泡倍率を測定した。また同時に切断面の泡沫状態も観察した。結果を第2表に示す。



第3図 界面活性剤の効果の測定法

この結果から、界面活性剤を用いないもの（コントロール）に比較して、1.5倍前後の倍率を示し、かつ泡沫状態も非常に良好となる界面活性剤として、両性イオン系B（アルキルイミダゾリン型）、アニオン系



(3) 適正発泡温度

適正発泡温度を知るため、発泡温度を130～170とし、あわせて界面活性剤添加率を対樹脂分0～10%と変えて、第4図に示す方法で前項と同様発泡倍率を測定し、切断面の泡沫状態を観察した。界面活性剤には両性イオン系のアルキルイミダゾリン型を用いた。測定結果を写真4、5、第5図に示す。

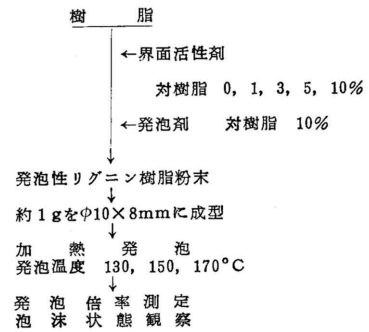
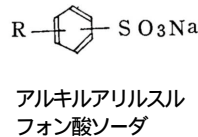
170 に加熱発泡させた場合、2、3分後に急速な、内部からの異常膨脹が見られ、その発泡物を切断

第2表 界面活性剤の効果

| 添加した界面活性剤 | 発泡倍率 cc/g | 泡沫状態 |   |
|-----------|-----------|------|---|
| カチオン系     | A         | 18.0 | ◎ |
|           | B         | 20.6 | ◎ |
|           | C         | 16.0 | ◎ |
| 両性イオン系    | A         | 20.4 | ◎ |
|           | B         | 33.4 | ◎ |
| アニオン系     | A         | 38.3 | ○ |
|           | B         | 41.6 | ○ |
|           | C         | 38.2 | ◎ |
|           | D         | 25.9 | ◎ |
|           | E         | 27.5 | ○ |
|           | F         | 30.4 | △ |
| 非イオン系     | A         | 19.8 | ◎ |
|           | B         | 17.1 | ◎ |
|           | C         | 8.6  | × |
|           | D         | 15.5 | × |
|           | E         | 15.5 | ○ |
|           | F         | 16.9 | × |
| その他       | A         | 22.7 | ◎ |
|           | B         | 22.1 | ◎ |
|           | C         | 19.5 | ◎ |
|           | D         | 25.8 | ◎ |
|           | E         | 22.4 | ◎ |
|           | F         | 9.8  | × |
| コントロール    | 24.7      | ◎    |   |

優 良 可 ×不可

C（アルキル硫酸エステルソーダ）をみつけることができた。なお、アニオン系A, Bはアルキルアリルスルホン酸ソーダであるが、これは非常に高い発泡効果をもつにもかかわらず、発泡体表面に凹凸を生じさせ、内部の泡沫を粗雑にしてしまうという欠点をもっていた。



第4図 適正発泡温度の選択



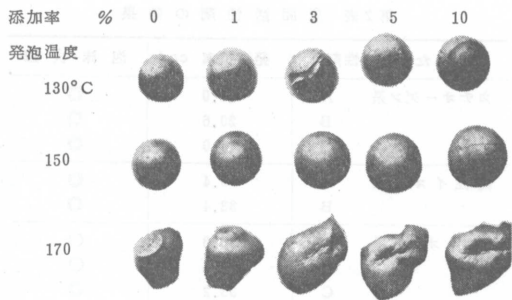


写真4 発泡温度と界面活性剤添加率との関係 (発泡物の外観)

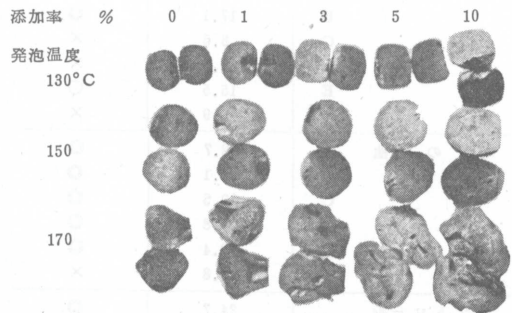
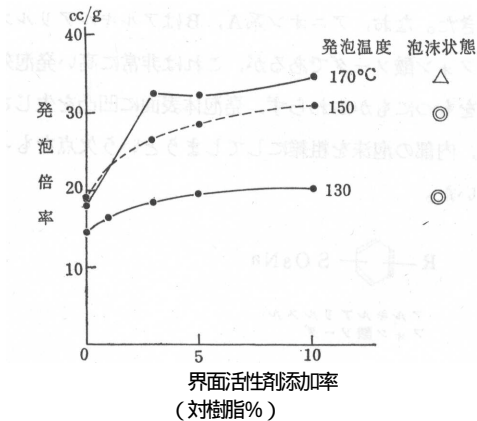


写真5 発泡温度と界面活性剤添加率との関係 (発泡物の内部)

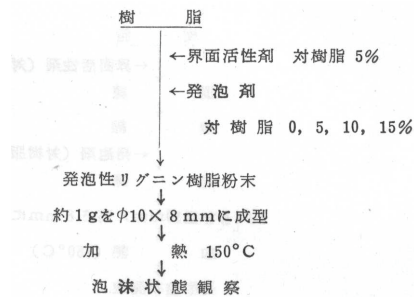


第5図 発泡倍率に及ぼす発泡温度と界面活性剤添加率の影響

してみると、写真5に示すような空洞が生じていた。これは樹脂の硬化と発泡剤の分解のタイミングがうまくかみあわぬためと思われる。一方、130 で発泡させたものと150 で発泡させたものとを比較すると発泡状態はいずれもよいが、発泡倍率は後者の方が高い。したがって150 を適正温度として選定した。

#### (4) 適正発泡剤添加量

第6図にしたがって、発泡剤（DPT7部+尿素系助剤3部）添加量を、樹脂分に対し0~15%と変えて、その発泡状態を観察した。その結果写真6に示すように10%添加した場合が最も発泡状態がよかった。発泡剤が少なすぎる場合は、当然、発泡は小さなものとなり、倍率も低い緻密な発泡体となるが、逆に、多すぎても、発泡剤の加熱分解で生成するガスの膨脹圧が高くなって、加熱溶融して発泡を形成しかけている樹脂の粘性に打ち勝ち、発泡の被膜をこわして粗雑な発泡体を作るものと思われる。



第6図 適正発泡剤添加量の選択

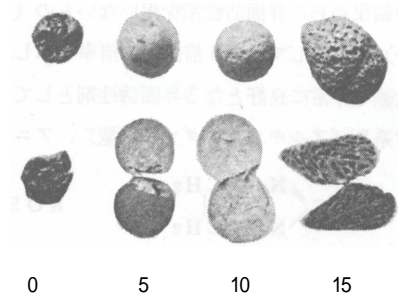


写真6 発泡剤添加量と発泡状態の関係  
上; 外観 下; 内部  
数字は発泡剤添加量 (対樹脂%) を示す

#### (5) 物性試験

以上の結果をもとにして、リグニン：フェノール：ホルムアルデヒド=0.35：0.65：1.0のモル比で樹脂を縮合し、アルキルイミダゾリン型の界面活性剤を樹脂に対し5%、発泡剤を同じく10%添加して、発泡性リグニン樹脂粉末を調整した。そして、高さ30cmのロールコアに入れ加熱発泡させたところ、良好な発泡

の発泡体が十分に上まで充填された。

つぎにこのようにして作ったリグニン樹脂発泡体充填ロールコアについて比重、吸湿率、圧縮強さ、熱伝導率、加熱寸法変化を測定した。比較として、リグニン樹脂発泡体、ペーパーロールコアについても同じ測定を行なった。

吸湿率は、10×10×2.5cmの試料を関係湿度80%、温度20の室に恒量に達するまで放置し、吸湿量を表面積で割って算出した。

圧縮強さはDIN 53421を参考とし、5×5×5cmの立方体試料につき荷重速度5mm/分で測定した。

熱伝導率は30×30×2.5cmの試料につき、エポナイト板を標準板とする比較法で測定した。

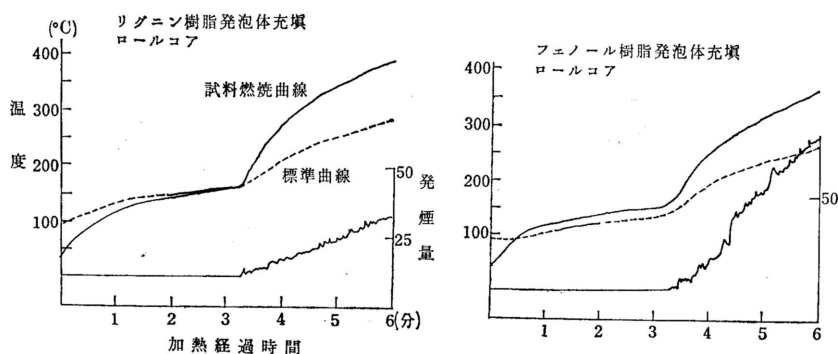
加熱寸法変化はJIS K6767（予定原案）にもとづき70に22時間放置して縦横3カ所の寸法変化の平均値から算出した。

測定結果を第3表に示す。

また、昭和45年1月1日に改正された難燃規格（JIS A 1321-1970）にもとづき、22×22cmの試料で、6分加熱による難燃3級試験を行なった。比較としてフェノール樹脂発泡体充填ロールコアについても同じ試験を行なった。

第3表 リグニン樹脂発泡体充填ロールコアの物性値

| 測定項目        | 試料                 | リグニン樹脂発泡体充填ロールコア | リグニン樹脂発泡体 | ペーパーロールコア |
|-------------|--------------------|------------------|-----------|-----------|
| 比 重         |                    | 0.075            | 0.05      | 0.03      |
| 吸 湿 率       | %                  | 0.4              | 0.25      | 10        |
| 圧 縮 強 さ     | kg/cm <sup>2</sup> | 7.4              | 2.5       | 4.1       |
| 熱 伝 導 率     | Kcal/mh°C          | 0.053            | 0.038     | 0.128     |
| 加 熱 寸 法 変 化 | % たて               | 0.7              | 0.6       | 0         |
|             | % よこ               | 0.5              | 0.6       | 2.7       |



第7図 発泡体充填ロールコアの燃焼曲線 (JIS A1321 - 1970 難燃3級試験)

試験結果を第7図、第4表に示す。

第3表について、圧縮強さをみると、充填ロールコアの値は、樹脂発泡体、ロールコアのそれぞれの値を合計したも

のよりも高く、相乗効果のでていることがわかる。一方、充填ロールコアの吸湿率はロールコア単独の値より大巾に改良されているが、リグニン樹脂発泡体のみのもより若干高くなっている。これはコア芯材として紙を使っているためであろう。また、熱伝導率も、吸湿率の場合と同様、樹脂発泡体のみのもよりも高くでている。これは、芯材の紙をロール状に成型接着する際に、小さな三角形の隙間ができ、ここには発泡体が十分充填されないためと考えられる。

第4表 発泡体充填ロールコアの難燃3級試験

| 試料                               | リグニン樹脂発泡体充填ロールコア | フェノール樹脂発泡体充填ロールコア |
|----------------------------------|------------------|-------------------|
| 合格基準                             |                  |                   |
| 試料燃焼曲線は最初の3分間パーライト板標準曲線を越えてはならない | ○                | ×                 |
| 3分後の試料燃焼曲線と標準曲線の囲む面積 350°C・min以下 | 180              | —                 |
| 最大発煙量 120以下                      | 35               | 80                |
| 残 炎 30"以内                        | 58"              | 1'08"             |
| 貫通亀裂のないこと                        | ○                | ○                 |

第4表の左側に難燃3級の合格条件を書いていたが、これをみてわかるように、リグニン樹脂発泡体充填のものは、残炎以外は、すべて3級の合格条件をみたしている。リグニン樹脂発泡体充填のものと、フェノール樹脂発泡体充填のものを比較すると、発煙量は前者では35で、後者の80の半分以下となっている。またパーライト標準加熱曲線を越えた後の試料燃焼曲線と標準曲線の囲む面積は、前者では180・minと許容値の1/2で合格しているが、後者では、囲む面積が存在しない。このようにリグニン樹脂がフェノール樹脂にくらべて耐熱性のすぐれている理由の一つとして、リグニンという官能基を持った網状構造の高分子物が熱硬化後の物性、とくに熱抵抗性の向上に大きく寄与するものと考えられるが、これについては今後検討して解明したい。なお残炎の問題についてはコア芯材である紙の難燃処、樹脂発泡体中への防火薬剤の添加、表裏に無機質系物質を接着するなどの方法で検討中である。

#### まとめ

ペーパーコアの中空中にリグニン樹脂発泡体を充填する場合の樹脂縮合法、ならびに充填コア材の物性に

ついて検討した結果をまとめてみると、

1. 発泡性リグニン樹脂の縮合法としてノボラック-レゾール型二段縮合法が適当である。この際、界面活性剤を加えることにより、発泡倍率の高い一層微細な泡沫を有する発泡体を得ることができる。
2. 発泡剤添加量は、樹脂に対し10%とし、150で加熱発泡させるのがよい。
3. ロールコアにリグニン樹脂発泡体を充填することにより、吸湿性、熱伝導率が大巾に低下することが認められた。また圧縮強さでは相乗効果が認められる。難燃性においてはフェノール樹脂発泡体充填ロールコアに比し、すぐれた性能を有し、とくに発煙量は半分以下である。

#### 文 献

- 1) 森ほか；木材化学試験調査報告書（北海道開発庁）昭和40年3月
- 2) 森ほか；リグニン樹脂発泡体に関する研究，林産試験研究報告53号，1969年3月
- 3) 大矢信次；科学と工業36（9），208（1962）

- 林産化学部 化学利用科 -  
（原稿受理 45.11.25）