

リグニン・フェノール系共縮合樹脂

接着剤の合板製造試験に就いて

北海道立林業指導所 森 滋
 国策パルプ工業株式会社 山 崎 健

木材成分の4~5%を占めるリグニンの利用は、木材資源を合理的に使用する点から云つても、又パルプ蒸解廃液の棄出に伴う河川の汚濁問題を緩和する点から云つても、パルプ工業界にとって極めて重要な問題である事は周知の事実である。

更に現在多大の注目を集めている木材糖化工業の進展も、これの工業化達成への成否の鍵はリグニンの利用に在ると云つても過言では無いであろう。

従つてリグニンの利用に関する研究は、現在迄に種々行われて居る。その主なるものは、廃液濃縮に依る粘結剤、展着剤、コンクリート中の空気分散剤、ゴムの充填剤、揉皮剤、としての利用或いはバニリン、リグニンプラスチックの製造等である。此等の内の幾つかは、吾国に於ても漸く工業化の段階に近づいて来ているが、現在の所実際に工業化せられて製品となっているものは廃液濃縮に依る粘結剤、展着剤及び揉皮剤のみでこれはパルプ廃液中に含まれるリグニンに比較すれば微々たるものである。(※)

註(※) 山陽パルプKK

商品名「サンサルエキス」生産量約1500ton/月

王子醸造KK

商品名「リグ糊」生産量 約130ton/月

吾々の共同研究者はリグニン分子がフェノール性を有する事に注目しフェノールアルデヒド樹脂のフェノールをリグニンにて置換し得る事を予想し、低コストのリグニンフェノール系樹脂の製造を計画した。フェノール系樹脂としてはその形態、用途に依り多種多様のものが得られて居り、これに対応するリグニンフェノール系共縮合樹脂としても、種々の製品が得られる事が予想されるがその第一歩として、木材接着剤の製造方法の研究を行い吾々は同製品の接着試験と同品に依る合板の製造研究を分担した。

従つて吾国の木材接着剤の分野を展望し度い。

戦後吾国の合板界は朝鮮事変に際する米国特需の高度の耐水性と接着強度を有する高級合板の要求に依つて、戦前のカゼイングルー及び大豆グルーの如き蛋白

系接着剤より脱却して合成樹脂系接着剤の使用へと発展した。

其の後諸設備の改善と共に合板の品質は次第に向上したのであるが、現在製造されている合板の内Ⅱ類合板以上の高級合板の製造内容を見ると、尿素樹脂接着剤を使用するⅡ類合板が殆ど全部を占め、Ⅰ類合板は数%を占めるに過ぎない。然し乍ら時代の進展と共に比較的高度の耐水性しか有しないⅡ類合板より、殆ど完全な耐水性と強力な接着強度を有し、屋外用、コンクリートの壇板用等に半永久的に耐えられるⅠ類合板への需要が次第に増加するであろう事は疑問の余地が無いと思われる。既に米国に於ては、合板の約65%はⅠ類合板であると云われ、その需要は年々増加の傾向を示している。

吾国に於けるⅠ類合板の普及が遅れているのは、Ⅱ類合板に比較し、その接着剤コストが高価である事が最大の原因であろう。参考の為にⅠ類及Ⅱ類合板用の接着剤コストを比較すると、大略Ⅰ類で一平方尺当り5~6円、Ⅱ類で2円程度である。

又米国に於けるⅠ類合板の需要は非常に大である為米国商社よりⅠ類合板に対する引合は相当量ある。然るに米国と吾国の資源的関係の差で、フェノールのコストが吾国は比較にならぬ程高い。その結果引合いに応じられないと云うのが現状である。輸出合板メーカーの言では、米国商社ではⅡ類合板に比較しⅠ類合板は、1円50銭~2円高位が常識となっているさうである。従つてⅠ類合板の普及には、その接着剤のコストダウンが先決で、これが一平方尺当り3円位にする事が出来れば国内用としても、又対米輸出用としても有望であろうと思われる。

Ⅰ類合板用の接着剤としては、フェノール系接着剤とメラミン系接着剤が考へられる。両者の得失を比較すると、フェノール系接着剤は合板接着時に汚染の恐れがある点、ホットプレス温度が高い点等で、メラミン系接着剤に劣るが、その耐老化性及び接着強度の大なる点等に於てメラミン系接着剤に優つて居る。従

つて完全に屋外用合板としての必要強度を満たすものは、フェノール系接着剤による外はない。又接着強度を最も必要とする船舶の竜骨等の集成材に対しては、フェノール系接着剤が好適である。而して合板も木材事情の悪化から、廃材その他の材料を用いた所謂特殊合板の製造が急速な進歩をしている現状であり、当然表面加工が大きな分野を占める事が予想されるので、汚染の問題はさして影響しない点が多々考えられる。これ等の点を考慮すれば恐らく今後の合板界に於いてフェノール系接着剤もメラミン系接着剤も両者共々その使用場所を得、益々需要が拡大されて行く事と思われる。

以上述べた理由に依って、フェノール系接着剤の性能を維持してコストダウンを計る事が出来れば、木材加工工業に対して極めて有意義な事と信じ、リグニンフェノール系共縮合樹脂接着剤の研究を行って来た。精細な実験結果は別途発表する予定であるので、今回は取敢えず第一回の中間工場試験結果についてのみ発表し参考に供する。

合板製造試験

リグニンフェノール系共縮合樹脂に対し林業指導所試験部合板工場に於て合板製造試験を行った。

尚増量剤としては、種々の増量剤に就て検討した結果、或種の方法で精製したリグニンを主成分とする粉末(K.N. Powder と仮称す)も有効である事が判明したので、これを用いた。

製造試験は3尺×6尺楕合板40枚に対して行い、此

等の耐水接着力を測定した結果、I類規格に十分合格する優秀な成績が得られた。

以下製造試験条件を工程別に述べ、これ等の耐水接着力との関係並びに考察に就いて述べる。

1) 製造試験条件

試験に供した合板は3尺×6尺×4% (楕単板1.36% 3 プライ) 20枚、及び3尺×6尺×6% (楕単板1.36%×3.3%×1.36% 3 プライ) 20枚である。

イ) 接着剤の調製

リグニンフェノール共縮合樹脂 100部に対しKNP powder 10部水15部の配合により製糊した。

ロ) 塗 布

試験合板枚数が40枚で糊の量が少ないので、スプレダーの上部ローラーのみを使用し、裏表交互に塗布した為多少表と裏と塗布量が異った。

塗布量(表裏合せて)は3尺×6尺×4%が一平方尺当り30gr, 3尺×6尺×6%は33grとした。

糊付き状態は良好である。

ハ) プ レ ス

冷圧条件は何れも圧力 3.5kg/cm², 圧縮時間は3.5時間とした。熱圧条件は熱圧温度、150°C及び140°C、圧力 8kg/cm² 熱圧時間は3尺×6尺×4%に於ては5分、6分及び8分、3尺×6尺×6%は6分、7分8分とした。熱圧に依る所謂「パンク」と称する不良品は一枚も無かった。

以上の製造試験条件を一表にまとめると次の如くである。

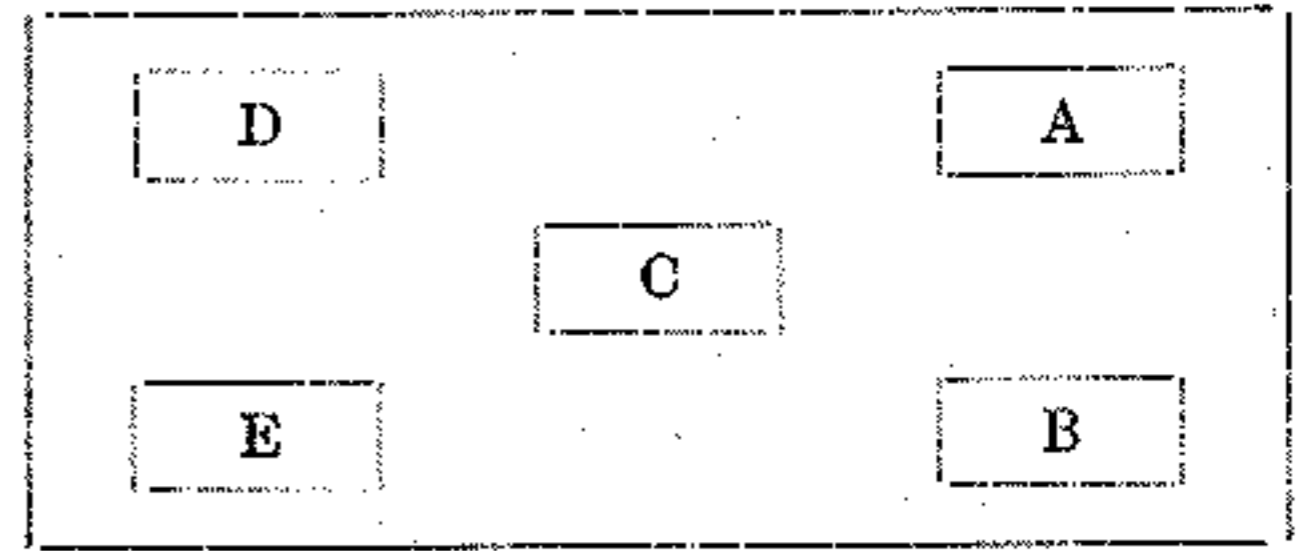
試験 番号	試験合板サイズ			塗布量 (gr/尺 ²)	冷 圧		熱 圧		
	巾(尺)	長(尺)	厚(%)		圧力 (kg/cm ²)	時間 (hr)	圧力 (kg/cm ²)	温度 (C°)	時間 (min)
I	3	6	4	30	3.5	3.5	8	150	5
II	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	6
III	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	8
IV	3	6	6	33	〃	〃	〃	〃	6
V	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	7
VI	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	140	7
VII	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	150	8

2) 耐水接着力試験結果

上表の試験番号別耐水接着力試験結果は下表の如くである。

試験 番号	耐水接着力 (lb/in ²)			木部破断率
	Max	Min	Mean	%
I	234(100)	153(100)	203.0	96.7
II	246(100)	125(100)	198.3	100
III	251(100)	141(100)	194.8	99.3
IV	387(100)	198(90)	278.0	96.2
V	396(100)	202(100)	276.0	98.0
VI	363(100)	173(90)	309.7	89.0
VII	425(100)	167(100)	294.0	95.3
L.I	222(90)	158(100)	190.2	93.0
L.II	349(100)	174(100)	266.4	55.5

法は下図の如し。



此のA・B, C, D, Eの5個所より夫々試験片6片宛、即ち計30片を採取した。

c) 精細な耐水接着力試験結果は下表を参照の事。
この試験は第一回の製造試験であり、今後の実験の指標を得る為に精細な基礎データが完備しない状態で行ったにも拘らず、極めて優秀な成績が得られた。

これは接着剤自体が非常に優れた接着性能を持っている為であって使用条件が広い事を示す。従って製造管理が未だ不十分な合板工場にとっても、容易に使用し得ると考えられた。

次に熱圧温度であるが今回は150°Cと140°Cとの二つで行って見たが140°Cでも充分と考えられる。然しこれは熱圧時間との関係も考慮して経済的操作方法に就いて検討中である。

註) a) L I 及び L II は製造試験と同一条件で、試験用の糊を用い実験室で接着した場合の耐水接着力である。L II は 試験番号No I と、又 L I はNo II と同一条件のものである。

b) 耐水接着力試験方法は、各条件毎の合板5枚の中一枚を供試合板とし、輸出合板規格工類合板煮沸試験法に依って行った。尚一枚の合板からの試験片採取

製造実験 接着強度試験結果 単位 lb/in²

I 3ply 1.36mm×3 加圧時間 5 min

								Max	Min	Mean	W.F %
A	200(100)	189(90)	185(100)	187(100)	187(100)	167(100)	200(100)	167(100)	187.0	96.7	
B	233(100)	196(100)	194(100)	231(100)	227(100)	207(100)	234(100)	194(100)	214.5	100	
C	212(100)	210(100)	186(80)	208(100)	200(90)	180(80)	212(100)	180(80)	199.3	91.7	
D	229(80)	213(100)	178(100)	176(100)	174(100)	167(90)	229(80)	167(90)	217.8	95.0	
E	216(100)	213(100)	211(100)	202(100)	196(100)	158(100)	216(100)	158(100)	196.8	100	
総 体							234(100)	158(100)	203.0	96.7	

II 3ply 1.36mm×3 加圧時間 6min

								Max	Min	Mean	W.F %
A	187(100)	180(100)	178(100)	205(100)	165(100)	125(100)	205(100)	125(100)	174.0	100	
B	229(100)	220(100)	220(100)	202(100)	196(100)	194(100)	229(100)	194(100)	210.0	100	
C	220(100)	202(100)	189(100)	211(100)	185(100)	180(100)	220(100)	180(100)	198.0	100	
D	211(100)	207(100)	187(100)	207(100)	198(100)	176(100)	211(100)	176(100)	196.5	100	
E	246(100)	229(100)	198(100)	211(100)	202(100)	189(100)	246(100)	189(100)	212.3	100	
総 体							246(100)	125(100)	198.3	100	

Ⅲ 3ply 1.36mm×3 加圧時間 8 min

								Max	Min	Mean	W.F%
A	229 (90)	224(100)	211 (90)	216(100)	216(100)	207(100)	229 (90)	207(100)	217.5	96.7	
B	224(100)	198(100)	189(100)	167(100)	165(100)	141(100)	224(100)	141(100)	180.5	100	
C	189(100)	158(100)	145(100)	211(100)	205(100)	172(100)	211(100)	145(100)	176.3	100	
D	216(100)	189(100)	172(100)	207(100)	202(100)	141(100)	216(100)	141(100)	187.8	100	
E	251(100)	220(100)	209(100)	216(100)	189(100)	180(100)	251(100)	180(100)	211.0	100	
総 体							251(100)	141(100)	194.8	99.3	

Ⅳ 3ply 1.36mm×3.30mm×1.36mm 加圧時間 6 min

								Max	Min	Mean	W.F%
A	222 (70)	216(100)	198 (90)	356 (90)	339(100)	326(100)	356 (90)	198 (90)	276.0	91.7	
B	387(100)	356(100)	356 (85)	277 (90)	271(100)	246 (90)	387(100)	246 (90)	316.0	94.2	
C	315(100)	290(100)	284(100)	277(100)	240 (80)	216 (90)	315(100)	216 (90)	272.3	95.0	
D	350(100)	326(100)	321(100)	240(100)	216(100)	202(100)	350(100)	202(100)	275.7	100	
E	290(100)	264(100)	264(100)	260(100)	216(100)	216(100)	290(100)	216(100)	252.0	100	
総 体							387(100)	198 (90)	278	96.2	

Ⅴ 3ply 1.36mm×3.30mm×1.36mm 加圧時間 7 min

								Max	Min	Mean	W.F%
A	233(100)	229(100)	222(100)	301(100)	284(100)	284(100)	301(100)	222(100)	258.7	100	
B	332(100)	326(100)	312(100)	312(100)	308(100)	295(100)	332(100)	295(100)	317.0	100	
C	240 (95)	209 (95)	202(100)	233(100)	216(100)	216(100)	240 (95)	202(100)	218.0	98.3	
D	396(100)	376(100)	370(100)	253 (90)	222 (90)	209 (90)	396(100)	209(100)	304.7	95.0	
E	277(100)	271 (80)	209(100)	321(100)	315(100)	315(100)	321(100)	209(100)	284.6	96.7	
総 体							396(100)	202(100)	276.0	98.0	

Ⅵ 3ply 1.36mm×3.30mm×1.36mm 加圧時間 7min 温度140°C

								Max	Min	Mean	W.F%
A	301(100)	253(100)	246(100)	356 (10)	352 (10)	339 (10)	356 (10)	246(100)	308.0	55.0	
B	356(100)	339(100)	339(100)	321(100)	321 (90)	315 (90)	356(100)	315 (90)	331.8	96.7	
C	363 (80)	345(100)	326(100)	284 (90)	271(100)	253(100)	363 (80)	253(100)	307.0	95.0	
D	339(100)	315(100)	308(100)	363(100)	339(100)	301(100)	363(100)	301(100)	327.5	100	
E	363(100)	352(100)	345(100)	209(100)	202(100)	172 (90)	363(100)	172 (90)	274.0	98.3	
総 体							363(100)	172 (90)	309.7	89.0	

Ⅶ 3ply 1.36mm×3.30mm×1.36mm 加圧時間 8 min

								Max	Min	Mean	W.F%
A	345(100)	339(100)	326 (20)	425(100)	370(100)	326(100)	425(100)	326(100)	354.6	86.7	
B	370(100)	356(100)	345(100)	246 (90)	198(100)	178(100)	370(100)	178(100)	282.6	98.3	
C	363(100)	326(100)	315(100)	191 (90)	172(100)	167(100)	363(100)	167(100)	258.6	98.3	
D	264(100)	253(100)	178(100)	326(100)	315(100)	297(100)	326(100)	178(100)	272.5	100	
E	301 (80)	290 (90)	277 (90)	321(100)	315(100)	308(100)	321(100)	277 (90)	301.6	93.3	
総 体							425(100)	167(100)	294.0	95.3	

リグニン・フェノール系共縮合樹脂接着剤の合板製造試験に就いて

北海道立林業指導所 森 滋
国策パルプ工業株式会社 山 崎 健

木材成分の $\frac{1}{4}$ ~ $\frac{1}{3}$ を占めるリグニンの利用は、木材資源を合理的に使用する点から云っても、又パルプ蒸解廃液の棄出に伴う河川の汚濁問題を緩和する点から云っても、パルプ工業界にとって極めて重要な問題であることは周知の事実である。

更に現在多大の注目を集めている木材糖化工業の進展も、これの工業化達成への成否の鍵はリグニンの利用に在ると云っても過言では無いであろう。

従ってリグニンの利用に関する研究は、現在迄に種々行なわれて居る。その主なるものは、廃液濃縮に依る粘結剤、展着剤、コンクリート中の空気分散剤、ゴムの充填剤、揉皮剤、としての利用或はバニリン、リグニンプラスチックの製造等である。此等の内の幾つかは、吾国においても漸く工業化の段階に近づいて来ているが、現在の所実際に工業化せられて製品となっているものは廃液濃縮に依る粘結剤、展着剤及び揉皮剤のみでこれはパルプ廃液中に含まれるリグニンに比較すれば微々たるものである。()

注() 山陽パルプ KK

商品名「サンサルエキス」生産量約 1500 トン/月

王子発酵 KK

商品名「リグ糊」生産量 約 130 トン/月

吾々の共同研究者はリグニン分子がフェノール性を有することに注目してフェノールアルデヒド樹脂のフェノールをリグニンにて置換し得る事を予想し、低コストのリグニンフェノール系樹脂としてはその形態、用途に依り多種多様なものが得られて居り、これに対応するリグニンフェノール系共縮合樹脂としても、種々の製品が得られる事が予想されるがその第一歩として、木材接着剤の製造方法の研究を行い吾々は同製品の接着試験と同品に依る合板の製造研究を分担した。

翻って吾国の木材接着剤の分野を展望し度い。

戦後吾国の合板界は朝鮮事変に際する米国特需の高度の耐水性と接着強度を有する高級合板の要求に依って、戦前のカゼイングルー及び大豆グルーの如き蛋白系接着剤より脱却して合板樹脂系接着剤の使用へと発展した。

其の後諸設備の改善と共に合板の品質は次第に向上したのであるが、現在製造されている合板の内 類合板以上の高級合板の製造内容を見ると、尿素樹脂接着剤を使用する 類合板がその殆どを占め、 類合板は数%を占めるに過ぎない。然し乍ら時代の進展と共に比較的高度の耐水性しか有しない 類合板より、殆ど完全な耐水性と強力な接着強度を有し、屋外用、コンクリートの堰板用等に半永久的に耐えられる 類合板への需要が次第に増加するであろう事は疑問の余地が無いと思われる。既に米国においては、合板の約 65% は 類合板であると云われ、その需要は年々増加の傾向を示している。

吾国における 類合板の普及が遅れているのは、 類合板に比較し、その接着剤コストが高価である事が最大の原因であろう。参考のために 類及 類合板用の接着剤コストを比較すると、大略 類で一平方尺当り 5~6 円、 類で 2 円程度である。

又米国における 類合板の需用は非常に大であるため米国商社より 類合板に対する引合は相当量である。然るに米国と吾国の資源的關係の差で、フェノールのコストが吾国は比較にならぬ程高い。その結果引合いに応じられないと云うのが現状である。輸出合板メーカーの言では、米国商社では 類合板に比較し 類合板は、1 円 50 銭~2 円高位が常識となっているそうである。従って 類合板の普及には、その接着剤のコストダウンが先決で、これが一平方尺当り 3 円位にする事が出来れば国内用としても、又対米輸出用としても有望であろうと思われる。

類合板用の接着剤としては、フェノール系接着剤とメラミン系接着剤が考えられる。両者の得失を比較すると、フェノール系接着剤は合板接着時に汚染の恐れがある点、ホットプレス温度が高い点等で、メラミン系接着剤に劣るが、その耐老化性及び接着強度の大なる点等においてメラミン系接着剤に優って居る。従

注) a) L 及び L は製造試験と同一条件で、試験用の糊を用い実験室で接着した場合の耐水接着力である。L は試験番号 No と、又 L は No と同一条件のものである。

b) 耐水接着力試験方法は、各条件毎の合板 5 枚の中一枚を供試合板とし、輸出合板規格工類合板煮沸試験法に依って行った。尚一枚の合板からの試験片採取法は下図の如し。

此の A、B、C、D、E の 5 個所より夫々試験片 6 片宛、即ち計 30 片を採取した。

c) 精細な耐水接着力試験結果は下表を参照の事。

この試験は第 1 回の製造試験であり、今後の事件の指標を得る為に精細な基礎データが完備しない状態で行ったにも拘らず、極めて優秀な成績が得られた。

これは接着剤自体が非常に優れた接着性を持っている為であって使用条件が広い事を示す。従って製造管理が未だ不十分な合板工場にとっても、容易に使用し得ると考えられた。

次に熱圧温度であるが今回は 150 と 140 との二つで行って見たが 140 でも充分と考えられる。然しこれは熱圧時間との関係も考慮して経済的操作方法に就いて検討中である。

製造実験 接着強度試験結果 単位 lb/in²

3ply 1.36mm × 3 加圧時間 5min

3ply 1.36mm × 3 加圧時間 6min

って完全に屋外用合板としての必要強度を満たすものは、フェノール系接着剤による外はない。又接着強度を最も必要とする船舶の竜骨等の集成材に対しては、フェノール系接着剤が好適である。而して合板も木材事情の悪化から、廃材その他の材料を用いた所謂特殊合板の製造が急速な進歩をしている現状であり、当然表面加工が大きな分野を占める事が予想されるので、汚染の問題はさして影響しない点が多々考えられる。これ等の点を考慮すれば恐らく今後の合板界においてフェノール系接着剤もメラミン系接着剤も両者ともどもその使用場所を得、益々需要が拡大されていく事と思われる。

以上述べた理由によって、フェノール系接着剤の性能を維持してコストダウンを計る事が出来れば、木材加工工業に対して極めて有意義な事と信じ、リグニンフェノール系共縮合樹脂接着剤の研究を行って来た。精細な実験結果は別途発表する予定であるので、今回は取敢えず第一回の中間工場試験結果についてのみ発表し参考に供する。

合板製造試験

リグニンフェノール系共縮合樹脂に対し林業指導所試験部合板工場において合板製造試験を行った。

尚増量剤としては、種々の増量剤に就いて検討した結果、或種の方法で精製したリグニンを主成分とする粉末(K.N.Powder と仮称す)も有効である事が判明したので、これを用いた。

製造試験は3尺×6尺小舞合板40枚に対して行い、此等の耐水接着力を測定した結果、類規格に十分合格する優秀な成績が得られた。

以下製造試験条件を工程別に述べ、これ等の耐水接着力との関係並びに考察について述べる。

1) 製造試験条件

試験に供した合板は3尺×6尺×4^m/_m(小舞単板1.36^m/_m3プライ)20枚、及び3尺×6尺×6^m/_m(小舞単板1.36^m/_m×3.3^m/_m×1.36^m/_m3プライ)20枚である。

イ) 接着剤の調製

リグニンフェノール共縮合樹脂100部に対しKNPowder10部水15部の配合により製糊した。

ロ) 塗 布

試験合板枚数が40枚で糊の量が少ないので、スプレーダーの上部ローラーのみを使用し、裏表交互に塗布した為多少表と裏と塗布量が異なった。

塗布量(表裏合せて)は3尺×6尺×4^m/_mが一平方尺当り30gr、3尺×6尺×6^m/_mは33grとした。

糊付き状態は良好である。

ハ) プ レ ス

冷圧条件は何れも圧力3.5kg/cm²、圧縮時間は3.5時間とした。熱圧条件は熱圧温度、150及び140、圧力8kg/cm²熱圧時間は3尺×6尺×4^m/_mにおいては5分、6分及び8分、3尺×6尺×6^m/_mは6分、7分8分とした。熱圧に依る所謂「パンク」と称する不良品は一枚も無かった。

以上の製造試験条件を一表にまとめると次の如くである。

2) 耐水接着力試験結果

上表の試験番号別耐水接着力試験結果は下表の如くである。