

リグニン樹脂の接着性能

- 熱圧条件及びレゾルシノール添加の影響 -

阿 部 勲 齊 藤 勝
朝 倉 孝 之

クラフトリグニン，加水分解リグニン或はリグニン含有量の多い腐朽木粉の附価々値を高めるための応用研究が活発であり，主として接着剤を含めた合成樹脂への応用研究結果が多数報告されている¹⁾。また加水分解リグニンを除いたリグニン利用に関連した過去13年間の報文及び特許のうち合成樹脂関係が多く，このうちの50%は接着剤に関するものである²⁾。

しかし，このような新しい研究を書架に埋れさせることなく実用化されていくためには競合製品とのコストの問題を解決すると同時に，用途目的に応じた使用試験を繰り返し実施して，開発された製品の特徴及び性能を把握しなければならない。

筆者らは工業的に排出されるリグニンの有効利用をはかり，あわせて木材加工業界に安価にして接着性能の優れた接着剤を提供する意図でリグニン樹脂の製造研究を行っているが，本報ではクラフトパルプ排液より採取したクラフトリグニンを主要原料として製造したホルムアルデヒド系樹脂接着剤の性能を合板によって検討した結果の一部を報告する。

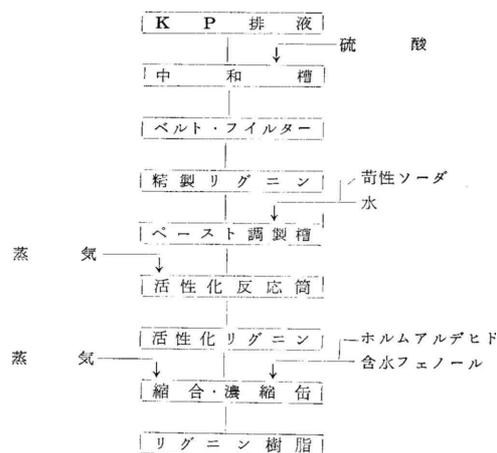
1. リグニン樹脂の製造方法

ホルムアルデヒド系樹脂の主要原料としてクラフトリグニンが期待されている理由はリグニン中の遊離フェノール性水酸基含有量が比較的多く，またホルムアルデヒド及びフェノールとの反応性を有していることがあげられている。ホルムアルデヒドとの反応部位については不明の点が多いが，反応量については著者もガスクロマトグラフ法によって実測しており³⁾，フェノール性水酸基に対してオルソ位及び側鎖に附加するであろうことは充分予測される。

しかし強度の高い熱硬化樹脂を製造するためにはある程度の三官能性物質を併用する必要がある。それ故十分な接着性能を有し，しかも如何に多量のリグニンを三官能性物質とおきかえうかが問題となり，そのため種々の三官能性物質を併用し種々の縮合方式による樹脂製造方法が案出されている。

筆者らは三官能性物質としてフェノールを用いることとし縮合方法及び条件を変化させて，得られた樹脂の性能を合板，パーティクルボード等によって検討を加えている。

本報告に用いた接着剤は第1図のフローシートにも



第1図クラフトリグニン樹脂製造フローシート

とづいて製造したものである。

即ち原料リグニンの精製工程では，パルプ工業より排出されたクラフトパルプ排液を中和し析出してくるリグニン質をベルトフィルター（ろ過装置）によって採取し，樹脂性能を劣化させる水溶性物質，即ち無機物や糖変成物を可及的に除去する。この精製リグニンは乾燥，粉碎を行わず湿潤リグニンの状態で次の活性化工程で処理される。この工程では次の縮合工程で有

利になるよう変性するため、液比1：3、アルカリ添加率20%（対リグニン）のリグニン・ペーストを連続反応筒で蒸煮して活性化液を調製する。

ついでリグニン質60部に相当する活性化液にフェノール40部及びホルムアルデヒド40部を配合して共縮合の後、濃縮してリグニン樹脂液を製造した。尚縮合の際には活性化液中のアルカリが触媒として作用する。得られたリグニン樹脂液の性状は第1表の通りである。

第1表 リグニン樹脂液の性状

pH	粘度 (poise)	全固形分 (%)	硬化時間 (sec.)	遊離HCHO (対液%)
11.7	7.79	46.0	1100	2.6

ここで樹脂液の硬化時間とは、試験管（経約20mm）中に試料5gを温度計と共に入れ、沸騰水浴中にて試料温度が90 に到達してからゲル化する迄の時間で示した。

2. リグニン樹脂の接着強度

前述のリグニン樹脂は合板用として種々縮合条件を検討した結果製造したものであるが、その接着性能を把握するためシナ合板によって充填材添加率の影響を検討した後、数樹種の単板を用い熱圧条件を変化させて作製した3プライ合板の常態強度及び繰り返し煮沸後の接着強度をJAS 類合板の検査規格にのっとり測定した。

2.1 充填材添加率の影響

水溶性のフェノール樹脂を合板用接着剤として用いる場合は接着面の欠膠及び表面への滲出しを防止するため充填材を添加するのが普通である。リグニン樹脂の場合は水溶性フェノール樹脂と異り分子量が比較的高いため、表面への滲出しが極めて少く合板を汚染することが少ないが、欠膠防止のため一応充填材を添加しその影響を検討した。

2.1.1 試験方法

供試単板はシナのロータリー単板を用い、固形分として10g/(30cm)²の樹脂液（充填材を含む）を塗布した。その他単板厚さ構成、圧縮条件は次の通りである。

単板厚さ構成：0.90 - 2.30 - 0.90mm

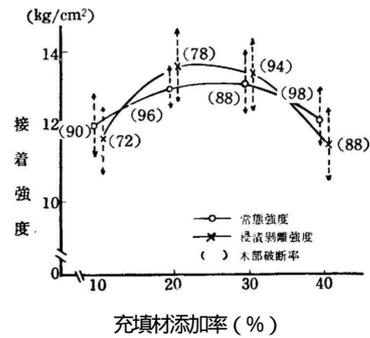
冷圧条件：7kg/cm²，1hr

熱圧条件：10kg/cm²，140，5min

尚充填材としてはP - 増量材（大日本インキKK）を用い樹脂液に対し10～40%添加した。

2.1.2 試験結果

前記の条件で充填材の添加率のみ変化させたリグニン樹脂を用いて作成した3プライ合板の接着性能は第2図の通りであった。この結果充填材添加率は樹脂液



第2図 リグニン樹脂の接着性能 - 充填材添加率の影響 -

に対し20～30%とすることが適当であったが、熱圧条件検討の場合は、リグニン樹脂の特性が現れるよう10%に限定して行うこととした。

2.2 熱圧条件の影響

前項の試験によって充填材添加の効果と認めたが以後の試験では添加率10%と一定にし熱圧条件のみを変化させて3プライ合板を作製し接着性能の変化を検討した。なお試験はシナ及びカバ単板によった。

2.2.1 試験方法

供試単板

シナ - シナ - シナ 0.90 - 2.30 - 0.90mm

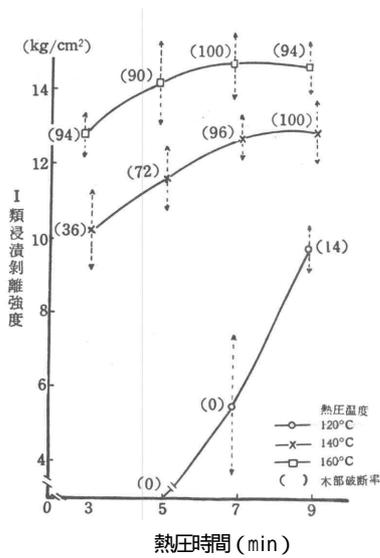
カバ - カバ - カバ 0.95 - 2.40 - 0.95mm

第2表 熱圧条件

熱圧条件	温度 (°C)	時間 (min)	圧力 (kg/cm ²)
シナ	120, 140, 160	3, 5, 7, 9	10
カバ	120, 140, 160	5	15

なお塗布量、冷圧条件は前項同様である。

2.2.2 試験結果



第3図 リグニン：樹脂の接着性能 - シナ合板 -

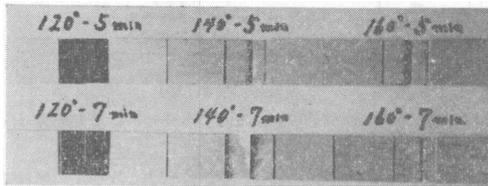


写真 剥離試験後の状態

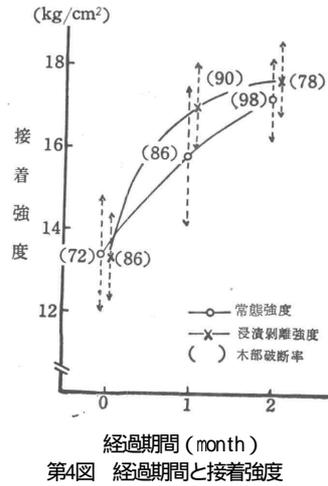
シナ単板による結果を第3図に、また剥離試験後の試験片の状態を写真に示すが、通常フェノール樹脂と同様140以上の湿度を必要とし高温で長時間熱圧する程度強度が向上している。

このように完全硬化するために比較的高いエネルギーを必要とすることは、耐水性樹脂であれば放置期間の延長に伴い強度が向上することも予測される。それ故予備的老化試験として10kg/cm² - 140 - 5minの条件で接着した合板を恒温恒湿室(温度20, 湿度65%)に放置した後接着強度を測定し第4図の結果を得ており、熱圧後時間が経過するに伴い相当の強度上昇がみられる。

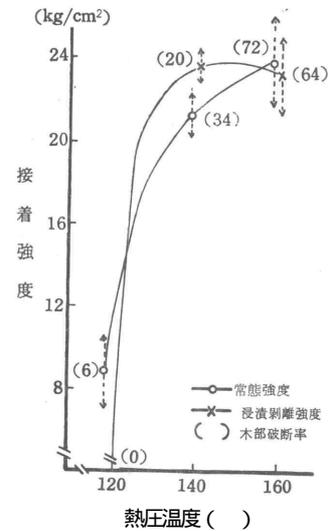
ついでカバ単板によって作成した合板の接着強度の測定結果を第5図に示すが、この場合は熱圧温度のみ変化させたものである。その結果シナ単板による際と同様熱圧温度は140以上を必要としている。

3. レゾルシノール添加による影響

前節の試験の結果、リグニン樹脂は標準の熱圧条件



第4図 経過期間と接着強度



第5図 リグニン樹脂の接着性能 - カバ合板 -

によっても充分な耐水接着性能を有しているが、更に苛酷な熱圧条件の採用によって接着性能が向上することを認めた。然し実際の見地より考えると極端に熱圧温度を高めたり、時間を延長したりすることが不適當であることは明白である。

一方完全耐水性類合板の需要が高まるにともない、通常の水溶性フェノール樹脂接着剤においても、熱圧条件の軽減、合板の表面汚染防止等の見地より緩和な条件で熱圧可能な変性樹脂製造に関する研究が行われてきている。この場合、使用単板の種類、単板含水率、接着剤の種類及び塗布量を一定とすると、接着剤の硬化速度を速める必要があり、レゾルシノール樹

脂との併用，レゾルシノール及びフェノールとの共縮合樹脂の使用，接着剤塗布時に於けるレゾルシノール配合等の方法に^{4), 5)} によって夫々一応所期の目的を達しているようである。

リグニン樹脂に於ても，同一熱圧条件での性能の向上または熱圧条件の緩和を目的とした際，水溶性フェノール樹脂の改良に関する考え方を適用しようと推定し，各種硬化促進方法のうち，主として接着剤塗布時に於てレゾルシノールを配合する方法について検討した。

試験には前節と同一のリグニン樹脂を用い，第一にレゾルシノールを配合した際の硬化時間及び可使時間の変化を追求することによって硬化促進剤としての効果を検討し，ついで適当量のレゾルシノールを添加したリグニン樹脂の接着力を測定した。

3・1 硬化時間に及ぼす影響

リグニン樹脂接着剤に硬化促進剤としてレゾルシノールを添加し，硬化時間に及ぼす影響について検討した。

3・1・1 試験方法

供試試料は第3表の如く3種類を調製し硬化時間は2節に記載した方法によって測定した。

第3表 試料の調製方法

試料	硬化促進剤	
	レゾルシノール	ホルムアルデヒド
a	1~10%	0.8~8%
b	0	0.8~4%
c	1~10%	0

注：いずれも樹脂液に対する添加率を示す。

試料a：硬化促進剤としてレゾルシノールを添加し更にこれと反応すべき量のホルムアルデヒド，即ちレゾルシノール1モルに対し3モルのホルムアルデヒドを加えて調製した。

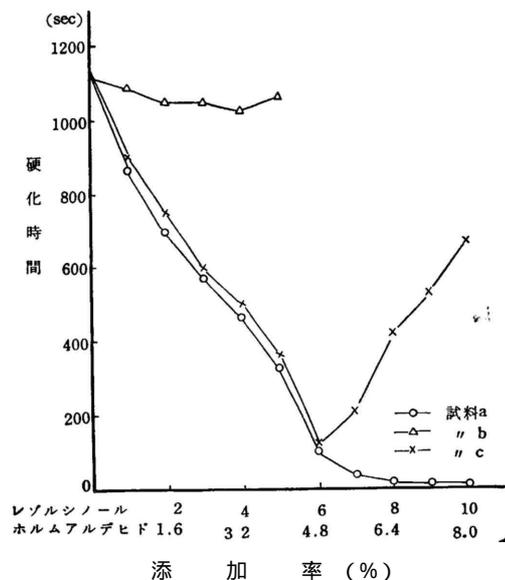
試料b：通常の水溶性フェノール樹脂の硬化促進剤としてホルムアルデヒドの添加が有効であるとの報告にもとづき比較試料として調製した。

試料c：リグニン樹脂液中に遊離しているホルムアルデヒドをレゾルシノールのハードナーとして利用す

る意図をもって調製した。

3・1・2 試験結果

試験の結果を第6図に示すが，試料aによると硬化促進剤の効果は明らかであり，添加量の増大にともない直線的に硬化時間が短縮される。即ち，樹脂液中のホルムアルデヒドとレゾルシノールが加熱により急激な縮合反応を生じ樹脂の熱硬化反応が促進された結果である。



第6図 レゾルシノール添加による硬化時間の変化

また，ホルムアルデヒドのみ添加した際にはあまり期待しがたく，通常の水溶性フェノール樹脂による結果と様相を異にしている。

試料cの結果によるとレゾルシノール添加率6%迄は急激に硬化が促進される。然し6%以上添加すると逆に延長される傾向にあるが，これはホルムアルデヒドの不足により，遊離のレゾルシノールが溶媒効果を示したものであろう。また試料a及びcを比較すると，6%添加迄の両者の差は僅少であり，ハードナーとして更にホルムアルデヒドを添加する必要は認められない。

これらの結果，レゾルシノールに対し2モル程度のホルムアルデヒドの存在で充分その効果を発揮するようであり，本試験に用いたリグニン樹脂の場合レゾルシノールの添加のみで充分所期の目的を達することが

可能である。

3・2 可使時間に及ぼす影響

レゾルシノールのみ添加により硬化時間の短縮は充分可能であるが、添加された樹脂の可使時間が極端に短縮されるならば実際上使用不可能であるため、更に可使時間について検討を行った。

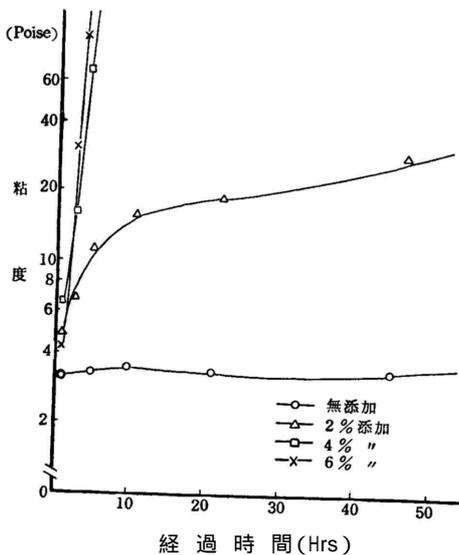
3・2・1 試験方法

28±1 の恒温室中でリグニン樹脂液に対しレゾルシノールのみを2, 4, 6%添加し、経時的にB型回転粘度計によって粘度変化を追跡した。

3・2・2 試験結果

結果は第7図に示す。即ちこの試験範囲内で無添加の場合粘度変化はほとんど認められないが、レゾルシノール添加量の増大とともに粘度は上昇する。

特に4%以上のレゾルシノールを添加すると粘度の上昇率は速やかであり、著しく可使時間が短縮されるので実用に供しがたい。即ちレゾルシノール添加時に5ポイズ程度の樹脂液が、数時間のあいたに50ポイズ以上と急激な粘度上昇を示している。いずれにせよ強アルカリ液中にホルムアルデヒドが存在している場合、レゾルシノール添加後長時間放置すると常温下でも徐々に反応が進行し使用不可能な状態となるため、2~3%以下のレゾルシノールを使用時に添加調製することが望ましい。



第7図 レゾルシノール添加による粘度変化

3・3 合板接着力に及ぼすレゾルシノール添加の影響

前項迄の試験によって、硬化促進剤として樹脂液に対して2~3%程度のレゾルシノールを使用時に添加することによって、実用上支障なく硬化時間を短縮しうることを認めたので、実際に合板を作製し接着力に及ぼす影響について検討を加えた。

3・3・1 試験方法

供試接着剤：

リグニン樹脂接着剤100, レゾルシノール2.5, P-増量材10,

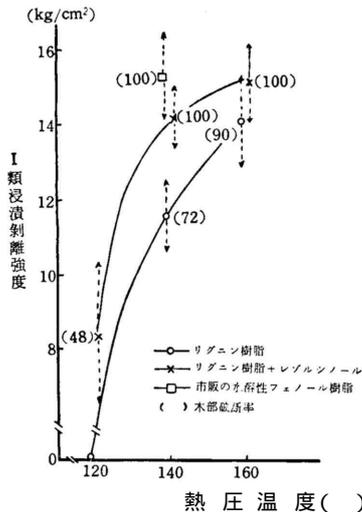
供試単板, 塗布量: 冷圧条件及び熱圧時圧力は2節と同様である。その他熱圧温度は120, 140, 160 と変化させ、時間は5分に限定し、接着性能も2節と同様JAS 類合板の検査規格にのっとり判定した。

3・3・2 試験結果

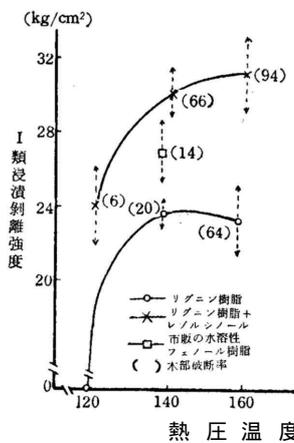
レゾルシノール添加樹脂, 無添加樹脂及び市販の水溶性フェノール樹脂を使用し作製した合板の類浸漬剥離試験結果を第8図及び第9図に示すが、シナ, カバ両樹種ともレゾルシノール添加の効果が顕著であり接着強度, 木部破断率とも向上している。即ちレゾルシノール無添加樹脂を使用し熱圧温度120 で接着した合板はいずれも煮沸中に剥離しているが、レゾルシノールを添加調製した樹脂を使用すると、シナ合板の場合でも一応平均値において8kg/cm²程度の強度を示し木部破断率も48%と向上している。またカバ合板においてはすでにJAS規格の2倍以上の強度を示す。

更に熱圧温度の上昇にともない強度は向上しておりカバ合板では市販の水溶性フェノール樹脂より強度が高い。シナ合板の場合市販フェノール樹脂を使用した方が高い強度を示しているが、木部破断率はレゾルシノール添加のリグニン樹脂で接着した合板と同様であるので、低分子物質であるフェノール樹脂が木質部に浸透し木質部自体が強化された結果によるものと推定される。

これらの結果、硬化促進剤としてレゾルシノールをリグニン樹脂接着剤に添加することにより、接着力の向上及び木部破断率の増大をもたらし、一定熱圧条件



第8図 リグニン樹脂の接着性能 - シナ合板 -



第9図 リグニン樹脂の接着性能 - カバ合板 -

での接着性能の向上または熱圧条件の緩和が充分可能であることを認めた。

4. 総括

リグニンの化学構造上、フェノールの代替物質としての利用或はエポキシ化樹脂への原料としての利用に関する期待は大きく、積層板或は木材工業用接着剤の原料としてクラフトリグニンを使用せんとする努力が続けられており、クラフトパルプ製造会社においては独自に或は樹脂メーカーとの協同試験によってその可能性を検討し、一部についてはすでに応用されているようである。

フェノール代替物質としてリグニンを用いる場合には、フェノールまたはフェノール・アルコールと共縮合する方法、フェノール樹脂に混合し増量材的に用いる方法、あるいはフェノール化リグニンをホルムアルデヒドと反応させ樹脂化する方法等種々案出されている

が、いずれにせよ加熱された際にフェノールを核としたリグニン・フェノールの巨大網状構造が形成されれば目的を達することが出来る、との考え方にもとづいて合板用接着剤の製造試験を行い、本報告では共縮合法によって製造したクラフトリグニン樹脂接着剤の性能及び硬化促進法について検討を行った。

その結果、フェノールの60%をリグニンにおきかえても充分な耐水性接着力を有していることが明らかとなり、またリグニンが比較的高分子物質であるため浸透性が小さく接着層の樹脂残存率が大きいという利点を有する。

しかし、充分その性能を發揮させるためには熱圧時に比較的高エネルギーを加える必要が生じたため、更にレゾルシノール等の添加によって硬化を促進させ、同一熱圧条件での性能の向上、或は熱圧条件軽減の可能性を検討した。即ちリグニン樹脂接着剤にレゾルシノール或はホルムアルデヒドを使用時に添加し、硬化時間、可使時間及び接着性能への影響について試験を行った。

その結果、リグニン樹脂接着剤は通常の水溶性フェノール樹脂と異なりホルムアルデヒドの硬化促進効果は認められなかった。しかし、レゾルシノールの硬化促進剤としての効果は大であり、更に本報告で用いた樹脂液中には遊離のホルムアルデヒドを含有しているため、レゾルシノールのハードナーとしてホルムアルデヒドを追加する必要はなく、レゾルシノールの添加のみで所期の目的を達することが出来た。この場合樹脂液に対し2~3%の添加で充分接着性能を改善することができ、可使時間も一応実用に供しうる。

尚、熱圧条件の緩和と共に可使時間及び保存期間の延長についても他種薬品の併用により充分期待される場所であるが、この問題については更に今後の機会に報告したい。

おわりに、本試験遂行にあたって終始御指導くださった当場林産化学部長・農学博士森 滋氏に深謝します。

文献

- 1) 例えば
河村 肇, 及川南郎; 鉄道技術研究報告443号 (1964)
浜田良三, 満久崇磨, 佐々木光; 木材研究第34号 (1965)
- 2) 中野準三, 載清華; 接着 8, 11 (1964)
- 3) 窪田 契; 昭和41年度日本化学会北海道支部大会
- 4) 半井勇三, 渡辺俊毅; 木材学会誌 11, 4 (1965)
- 5) 山岸祥恭, 本江満, 佐藤光秋; 林産試験場月報 14, 163 (1965)