

濃硫酸法木材加水分解残さリグニンを利用した リグニン系樹脂製造試験結果について(4)

- 接着剤として使用・製造原単位・製造価格 -

森 滋*

、試験結果及び考察

前報では樹脂の製造法についてのべた。即ちリグニン系樹脂の製造条件、とくに縮合条件と接着性能に関する基礎試験を行い、もっとも適正な条件として第8表(本誌6月号,3頁)のEx No44(活性化リグニン:フェノール:ホルムアルデヒドの配合モル比=0.6:0.4:1.25のもの)を選定した。ついでこの条件に対する装置試験を7回繰り返し実施し、総量約400kgのリグニン系樹脂液を製造したことまでのべた。

今回はこの樹脂液を供試料とし、当場の合板及び繊維板試験工場で接着剤としての使用試験を行った結果についてのべる。

4、試験工場において接着剤として使用

使用試験を実施した主要な目

的は、(1)報(昨年本誌11月号,8頁)でものべた如く、主としてつぎの2つの点を明らかにするためである。

イ)装置試験による供試樹脂液が、基礎試験結果と同程度の性能を示すか。

ロ)工場現場で使用する場合、市販フェノール樹脂接着剤に比較して作業性等(例えば合板用ではグルースプレーダーによる塗布作業、繊維板用ではダブルディスクのリファイナーにおける均一混合等)に難点がないか。

それで全供試リグニン系樹脂液のうち、約54kg(第7回目

の分で樹脂分40.75%)を合板製造試験用とし、他の6回分約330kg(平均樹脂分41.95%)を繊維板製造試験用とした。

A. 合板製造試験

試験工場で使用試験を実施する前に、実験室で供試料に対し基礎試験と同様の耐水接着力試験を行った。その結果は第13表の如くであり基礎試験における成績(Ex No, 44における)に比し耐水接着力が劣り、とくに木部破断率の低下が大きかった。

この基礎試験結果を装置試験で再現出来なかった原因について種々検討した結果、つぎの2つが要因であることをほぼ確認した。

イ)基礎試験では合成フェノールを用いたが、装置試験では北海道木材化学K,Kの要望もあり分留フェノ

第13表 供試リグニン系樹脂液の耐水接着力(実験室)

P-増量剤配合率(対樹脂分%)		10		25	
ホ ッ ス ト 条 件	温 度 (°C)	140	140	140	140
	圧 力 (kg/cm ²)	7	10	7	10
	時 間 (min)	4	5	4	5
合 板 接 着 力 試 験	常 態 接 着 力				
	平 均 値 (kg/cm ²)	8.21	10.45	10.48	11.36
	最 大 値 (kg/cm ²)	10.57	15.29	13.13	13.56
	最 小 値 (kg/cm ²)	6.08	6.85	9.04	8.21
	範 囲	4.49	8.44	4.09	5.35
	95 % 信 頼 限 界	8.21±1.04	10.45±1.95	10.48±0.94	11.36±1.24
	木 部 破 断 率	4	22	22	42
	耐 水 接 着 力				
	平 均 値 (kg/cm ²)	7.05	8.28	9.31	10.53
	最 大 値 (kg/cm ²)	10.45	14.93	11.59	11.48
最 小 値 (kg/cm ²)	3.69	2.58	9.64	5.02	
範 囲	6.76	11.45	1.95	6.46	
95 % 信 頼 限 界	7.05±1.56	8.28±2.64	10.53±0.45	9.31±1.49	
木 部 破 断 率	0	3	7	10	

第14表 フェノールの種類と接着力の関係

フェノールの種類		合成フェノール*	分留フェノール
合 板 接 着 力 試 験 *	常 態 接 着 力		
	平均値 (kg/cm ²)	9.72 (11.66)	10.38 (11.69)
	最大値 (kg/cm ²)	12.53 (13.69)	14.91 (14.56)
	最小値 (kg/cm ²)	7.68 (9.24)	8.70 (8.41)
	範 囲 (kg/cm ²)	4.85 (4.45)	6.21 (6.15)
	95%信頼強度 (kg/cm ²)	9.72±1.29 (11.66±1.20)	10.38±1.43 (11.60±1.42)
	木部破断率 (%)	78 (96)	30 (27)
	耐 水 接 着 力		
	平均値 (kg/cm ²)	14.20 (11.10)	9.61 (8.52)
	最大値 (kg/cm ²)	16.80 (13.81)	13.03 (11.15)
最小値 (kg/cm ²)	12.00 (8.60)	5.46 (5.91)	
範 囲 (kg/cm ²)	4.80 (5.21)	7.57 (3.24)	
95%信頼強度 (kg/cm ²)	14.20±1.11 (11.10±1.20)	9.61±1.75 (8.52±1.21)	
木部破断率 (%)	100 (90)	0 (0)	

註* ExNo. 44の試験結果

** 10%充填材添加, 但し括弧内の数字は25%充填材添加したもの。

ールを用いた(前報参照)。これが性能を低下させる大きな原因の1つであった。これは分留フェノールについて, ExNo44と同様の条件で実験室で追試を行ったところ, 第14表の如き結果を示したので間違いはない。

即ち分留フェノールの場合, 常態接着力ではあまり差がないが耐水接着力及び木部破断率において, 合成フェノールの場合に比し遙かに低いことが判明した。(通常フェノール樹脂接着剤では耐水性がすぐれているため, 常態接着力と耐水接着力との差はあまりなくむしろ後者の数値が大きい場合がしばしばみられる。リグニン系樹脂でも, 基礎試験実施中全く同様の傾向を示していたので, 研究のスピードアップのためスクリーニング等の場合には常態接着力のみで判定していた。それ故装置試験を実施する前に, 実験室で一応分留フェノールによる配合試験を行ったのであるが, 常態接着力のみで判断してしまったのが失敗であった。)

口) 縮合缶および濃縮缶の熱媒体が温水(80)であるため, 昇温時間が長くとくに脱水濃縮時間にいたっては2, 5時間以上もかかる等, 基礎試験における濃縮条件(0.5時間)を再現し得なかった。

そのため縮合反応が過度になった。(第15表参照)

以上のことから本来ならば装置の改造を行って再製造試験をすべきであるが, その時間的な余裕もなかったため, 前記した試験の目的のうち(口)の方を重点として実施することにした。

合板試験工場において, 供試リグニン系樹脂液の樹脂分に対し25%の市販P-増量剤(大日本インキ製)

を添加, さらに水を樹脂液に対し5%配合して製糊後, グルースプレーダーによる塗布, 常法による仮圧縮, ホットプレス操作を行って, シナ 6mm×91×182cm合板10枚, シナ4mm×91×91cm合板20枚を試作した。

これらの耐水接着力試験結果は, さきの実験室における場合(第13表)と殆んど同程度であり, 例えば厚み6mmの場合は平均常態接着力10.6kg/cm²(木破率17%), 平均耐水接着力は7.9kg/cm²(木破率4%)であった。

しかし, 試験工場における製糊あるいは塗布作業等の一連の接着操作に関しては, 何等の難点も認められなかった。むしろ市販フェノール樹脂接着剤に比し, 分子量が遙かに高いため浸透性が少なく, また表面張力が小さいため少量塗布に適する⁽⁸⁾等すぐれた点も見出された。

[参考]

最近試験装置を改造して縮合及び脱水濃縮の熱媒体を蒸気とし, また配合フェノールを工業用合成フェノールにして, 基礎試験におけるEx No. 44の条件をできるだけ再現した装置試験を実施(脱水濃縮時間

0.5時間)、約50kgのリグニン系樹脂液(樹脂分41.0%)を製造した。

このものの接着力試験結果は第15表の如くであり、基礎試験結果を十分再現し得ることを確認した。

らは、市販フェノール樹脂接着剤と全く同様に使用し得ることを確認した。

製造原単位及び直接製造費

設置した一連の試験装置は原料リグニンの精製、アルカリ活性化、超遠心分離機(デラバル型)による活性化液の精製、縮合、濃縮の各工程に分割し得る。しかし各工程における処理能力が不均一であり且つその能力も過小であるため、正確な製造原単位を把握することは困難である。

しかし将来1トン程度のパイロットプラントの設置を企図した場合、その基礎資料となると考え前述の装置試験から、物質収支及び熱収支さらに製造原単位を求め、あわせて直接製造費

第15表 試験装置改造後のリグニン系樹脂液(合成フェノール)の接着力

充填材添加率(対樹脂%)		10%	25%	10%	25%
塗 布 量		8	8	12	12
常態接着力試験	平均値 (kg/cm ²)	13.84	15.30	15.41	15.56
	最大値 (kg/cm ²)	15.59	17.61	18.31	19.04
	最小値 (kg/cm ²)	10.77	13.82	12.79	13.92
	範 囲 (kg/cm ²)	4.82	3.79	5.52	5.12
	95%信頼限界	3.84±1.1	15.30±0.88	15.41±1.28	15.56±1.18
	木 部 破 断 率	11	60	82	100
耐水接着力試験	平均値 (kg/cm ²)	15.14	18.02	15.31	16.32
	最大値 (kg/cm ²)	20.53	20.23	17.57	17.94
	最小値 (kg/cm ²)	11.81	15.84	12.33	14.18
	範 囲 (kg/cm ²)	8.72	4.39	5.24	3.76
	95%信頼限界	15.14±2.76	18.02±1.39	15.31±1.66	16.32±1.19
	木 部 破 断 率	60	62	48	78

註 塗布量は(30cm)²当りの樹脂分+充填材の量である。

B, 繊維板製造試験

当該繊維板試験工場でシナノキ材から製造したチップをダイゼスターで6kg/cm², 5分水蒸気蒸煮を行い、ダブルディスクリファイナーにて供試樹脂(330kg)及び市販繊維板用フェノール樹脂を、それぞれ2, 4.6%添加しながら解繊して繊維板用パルプ約1.6トン製造した。ついでこれを熱風でマット水分12%になるよう乾燥後、プレス条件185 - 50kg/cm²-30

分の成板を行って91×182cmサイズの繊維板500枚を試作した。

その材質試験結果は第16表の如くであり、フェノール樹脂に比して吸水率は殆んど差がなかったが曲げ強さが低く、これまた基礎試験結果を再現出来なかった。この原因は合板の場合と同様と考える。

なおダブルディスクリファイナーにおける混合等の作業性が

についても試算した。

詳細を省略し結果のみを表示すると第17~18表の如くである(物質及び熱収支表省略)

なお工場建設における土地購入費、事務所建築費は不要とし、またボイラーの新規設置は必要ないものと仮定している。(北海道木材化学K, Kから蒸気を購入と仮定)

この結果、原材料費を比較的高価にみても直接製造

第16表 製造因子と繊維板の材質

樹脂の種類	フェノール樹脂				リグニン系樹脂		
	0	2	4	6	2	4	6
樹脂の添加率							
ボードの材質							
厚 さ (mm)	1.49	1.31	1.87	1.75	1.33	1.95	2.15
比 重	1.04	1.08	1.12	11.2	1.07	1.07	1.12
含 水 率 (%)	3.15	4.01	3.03	2.85	5.96	4.3	4.0
曲げ強さ (kg/cm ²)	466	804	912	1,024	729	792	877
吸 水 率 (%)	70.3	45.9	36.1	33.6	45.0	39.1	34.4
吸水厚さ膨潤 (%)	49.4	27.5	22.3	19.0	26.4	24.1	21.5
吸水長さ膨潤 (%)	0.32	0.46	0.43	0.50	0.38	0.51	0.51

第17表 製造原単位

原 材 料		配合モル比 0.6 : 0.4 : 1.25	
		所 要 量	比 率
原料	硫酸リグニン	165.67kg	
蒸気	活性化	1,664.02kg	46.89%
	縮 合	923.93kg	26.17%
	濃 縮	956.10kg	26.94%
	計	3,549.05kg	100.00%
電力	濾 過	4.74 KWH	1.00%
	活性化	314.93 KWH	66.14%
	デラバル	59.39 KWH	12.17%
	縮 合	9.15 KWH	1.92%
	濃 縮	87.94 KWH	18.47%
	計	476.15 KWH	100.00%
薬品	Ca(OH) ₂	7.9.kg	
	NaOH	65.28kg	
	フェノール	119.78kg	
	パラホルム	132.87kg	
製品樹脂液		1,000kg	

第18表 直接製造費(労務費以下の内訳は省略)

(1)生産性

1日の生産量	年間実稼働日数	年間生産量
4トン	250日	1,000トン

(2)総製造費

費 目	金 額	対製造費比率
原 材 料 費	34,663,340円	64.25%
労 務 費	6,600,000	12.23
工 場 経 費	9,752,250	18.08
原 価 償 却 費	2,932,500	5.44
計	53,948,090	100.00

(3)原材料費

品 名	使用量	単 位	単 価	金 額
原料リグニン	165.67	トン	20,000円	3,313,400円
フェノール*	119.78	トン	110,000	13,175,800
パラホルム	132.87	トン	80,000	10,627,600
苛性ソーダ	65.28	トン	35,000	2,284,800
消石灰	7.95	トン	5,000	39,750
蒸気	3,549.05	トン	800	2,839,240
*電力	476.150	KWH	5	2,380,750
計				34,663,340

註 *フェノールは合成品の価格

価格が約54円/kg程度であるから、市販フェノール樹脂接着剤に比し安価に製造出来る見通しを得た。

むすび

以上(2)報(昨年本誌12月号, 15頁), (3)報(本誌6月号・1頁)とのべてきた試験結果の概要をまとめてみると,

イ, 原料リグニンを工業的に精製する方法としては, 消石灰を少量添加するると過抵抗が著しく低下するので, 消石灰をろ過助剤とした加圧ろ過法が適当である。

ロ, モノフェノール類(3官能性)との共縮合を前提とした本製造法では(昨年本誌11月号, 10頁参照), 精製リグニンを力性ソーダ添加率20~30%(対精製リグニン), 反応温度180, 反応時間2~3時間の条件で分解液化(活性化)すれば, 熱硬化性樹脂製造原料として使用出来る。

ハ, 適正な縮合条件(脱水濃縮条件も考慮)で製造されたリグニン系樹脂は, 類合板及び繊維板接着剤

として市販フェノール樹脂接着剤と同様に使用することが可能である。しかしこの場合の活性化リグニン対フェノールの配合比は, 実験室的には7:3でもよいが, 6:4とするのがより妥当である。なお縮合時に配合するフェノールは, 合成フェノールを使用すべきである。

ニ, 前記配合比6:4のリグニン系樹脂(樹脂濃度40%)に対する直接製造費を試算した結果, 1kg当りの直接製造価格が約54円となることから, 市販フェノール樹脂接着剤に比し安価となる見通しを得た。

なお本製造法については, 日本特許が確定している。(完)

参考文献

8. 森滋: 発泡接着剤に関する研究, 北海道立林産試験場, P. 107 (1965)

- 林産試・林産化学部長 -