

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(3)

- 樹脂製造 -

森 滋*

試験結果及び考察

本誌昨年の12月号で述べた、1.原料リグニンの精製、2.精製リグニンの活性化につづいて、今回は樹脂製造試験に関するものを述べる。

3. リグニン系樹脂の製造

リグニン系樹脂は活性化リグニンとホルムアルデヒドのほかに、適量のフェノールを配合して共縮合する必要があるため、樹脂製造上とくに検討すべき点は縮合条件であるとさきに述べた(昨年11月号の(1)を参照)

しかし縮合条件の検討のみに限ってみても、高価なフェノールの配合量を出来るだけ少なくし価格の低減を図るにつれて、複雑な構造をもった活性化リグニンの影響が大きくなるため、樹脂の縮合反応機構は従来のフェノール樹脂のそれに比し、遙かに複雑となる。もっとも古くから研究されているフェノール樹脂であっても、樹脂反応機構については未知の分野が今日なお多く残されている。したがってより面倒なリグニン系樹脂の反応機構を解析して、最適縮合条件を見出す程の詳細な基礎試験は到底望めない。

それで本試験における縮合条件に関する基礎試験は次の(イ)にあげるような一定の試験範囲を設定し、その範囲内において(ロ)に述べるような手法で実施した。

イ) さきに筆者等は、リグニン系樹脂がJAS1類合板耐水接着力(以下単に耐水接着力という)試験(但し旧規格による)に合格するためには、活性化リグニン対フェノールの配合比(重量比)が少なくとも7:3以上になるようフェノールを添加する必要があるという実験結果を得ていた⁵⁾。

それで縮合条件の要因のうち活性化リグニン対フェノールの配合比を、現規格による耐水接着力試験

が煮沸繰り返して実施されるようになったことも考慮して、7:3及び6:4の2種類に限定する。

ロ) 縮合条件と生成樹脂の性能との関係は、耐水接着力試験を重点とし他の性能試験及び分析試験結果は補足資料として検討する。換言すれば合板用接着剤としての適正縮合条件を求めることにする。したがって繊維板用接着剤としての縮合条件の検討はとくに行わず、合板用として検討された適当な縮合条件のものを選び、これと市販硬質繊維板用フェノール樹脂接着剤と比較検討するに止める。

A 基礎試験

i) 縮合条件と生成樹脂の性能(合板用接着剤)

1) 活性化リグニン試料の調製

縮合試験に供した活性化リグニンは、縮合条件以外の要因による解析の複雑化を排除するため、全試験を通じて同一のものをを用いた。その供試活性化リグニン液試料の物性は第4表の如くである。

第4表 供試活性化リグニン液の物性

pH	粘 度 (Poise)	全固形分 (対液%)	不溶解分		リグニン酸	
			(対液%)	(対リグニン%)	(対液%)	(対リグニン%)
12.85	0.76	17.35	0.97	7.15	10.50	77.17

注 試験装置により液比1:6, 苛性ソーダ添加率30%, 反応温度175~180, 反応時間3時間の活性化運転条件で製造した。

2) 試験方法

a) 縮合, 濃縮試験は常法に従ったので説明省略

b) 分析及び性能試験

反応過程を解析する資料を得るため、縮合及び濃縮樹脂液のPH, 粘度, 全固形分(樹脂分), 遊離フェノール(ガスクロマトグラフによる⁶⁾)及び遊離ホルムア

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

ルデヒド（シアンカリ法による⁷⁾）を定量，またペーパークロマトグラフによるフェノール類同定等の分析試験を行った。

性能試験としては耐水接着力試験（シナ単板1.0 - 2.27 - 1.0mm構成）のほかに，次の方法により保存試験，硬化時間及び熱硬化後の熱水抽出量測定試験を実施した。

イ) 保存試験

樹脂液約10gを内径2cmの試験管に入れ密栓した後80±2 の温浴中にひたし，ゲル化する迄の時間（hr）を測定した

ロ) 硬化時間

樹種液約5gを120 前後の熱盤上へのせ，変化する迄の時間（min）を測定した。

ハ) 熱硬化後の熱水抽出物

前項（ロ）測定後の硬化した樹脂を粉碎して約1gを精秤し，冷却管を付した300ml三角フラスコ中

第5表 縮 合 条 件

要因	水準		
	1	2	3
A 縮 合 時 間 (hrs)	0.5	1.5	2.5
B ホ ル ム アル デ ヒ ド 配 合 モ ル 比	0.75	1.00	1.25
C pH	10.5	11.0	11.5
D 縮 合 温 度 (°C)	0	60	80

において水100ml と共に2時間煮沸後，1G 4のガラスフィルターによってろ過し残量より抽出量を算出した。

活性化リグニン対フェノールの配合比7：3及び6：4（第5表の配合モル比という場合は，7：3では0.7モル：0.3モルとなる）について，それぞれ第5表に示す如く，とりあげた要因の水準を比較的大きく変化させ，それぞれ生成された樹脂

液に対し前記各試験を行い，先づ適当な縮合条件の範囲を求めた。（L₉（3⁴）直交配列表適用）なお第5表中のホルムアルデヒド配合モル比とは，例えば0.75の場合は活性化リグニン：フェノール：ホルムアルデヒド=0.7モル：0.3モル（若しくは0.6モル：0.4モル）：0.75モルの意味である。この配合モル比を算出する場合の活性化リグニンの仮定分子量を便宜上フェノールと同一即ち94とした。

紙数の関係から各試験データを省略するが，これらデータを検討した結果の要点をあげると次の如くである。

イ) リグニン系樹脂が， 類合板用接着剤として使用できる縮合条件は，次の範囲内にある。

縮合時間0.5~1.5hr（但し縮合温度と交互作用あり）

ホルムアルデヒド配合モル比1.0モル以上

pH 11

縮合温度 80

ロ) 充填材を樹脂分に対し10%程度添加すると耐水接着力が向上する。

ハ) 配合比が7：3でも現規格による耐水接着力試験に合格し得るが，6：4の方がすべての性能において優れている。

これらの試験結果に基づきホルムアルデヒド配合

第6表 配 合 比 7：3 の 場 合

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Ex No.	34	33	32	31	35	37	38	36
縮合条件	ホルムアルデヒド配合モル比	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.00	1.00
	pH	11	11	11	11	11	11	11
	縮合温度 (°C)	80	80	80	80	80	80	80
	縮合時間 (hrs)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	0.5	1.5

第7表 配 合 比 6：4 の 場 合

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Ex No.	48	44	45	43	47	42	41	46
縮合条件	ホルムアルデヒド配合モル比	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.00	1.00
	pH	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
	縮合温度 (°C)	80	80	80	60	60	80	80
	縮合時間 (hrs)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	0.5	1.0

第8表 縮合濃縮試験及び性能試験結果

項目	No. Ex No.	1	2	3	4	5	6	7	8
		48	44	45	43	47	42	41	46
配合液物性	HCHO 配合モル比	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.00	1.00	1.00
	NaOH添加量(g) (pH調整用)	6.86	7.06	6.78	20.22	6.82	11.70	17.87	8.51
	pH期待値	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00	11.00
	pH実測値	10.90	10.88	10.82	11.04	10.90	11.00	11.00	10.97
	粘度 (Poise)	2.63	2.53	2.66	1.21	1.27	1.13	1.79	1.40
	全液量 (g)	760.0	760.4	759.9	1,035.4	753.1	734.3	1,010.2	747.9
縮合試験	縮合温度 (°C)	80.0	80.0	80.0	60.0	60.0	80.0	80.0	80.0
	縮合時間 (hrs)	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	0.5	1.0	1.5
	pH	10.90	10.70	10.90	11.17	10.53	11.00	11.03	10.90
	粘度 (Poise)	0.82	0.90	0.81	0.80	0.74	0.86	0.72	0.74
	全固形分(樹脂分) (%)	30.38	31.07	31.74	32.22	33.01	31.44	31.51	29.52
脱水濃縮試験	脱水前全液量(g)	640.0	633.0	641.0	595.0	642.0	632.0	613.0	613.0
	脱水後全液量(g)	497.0	477.0	486.0	482.0	552.0	478.0	461.0	471.0
	脱水量 (g)	131.0	146.0	146.0	94.0	111.0	142.0	140.0	134.0
	pH	11.20	10.10	11.15	11.13	10.87	11.20	11.23	11.40
	粘度 (Poise)	4.74	6.29	7.84	3.22	3.46	5.66	4.74	5.97
	全固形分(樹脂分) (%)	39.71	40.46	39.52	38.35	38.84	41.53	41.20	38.63
	(1)保存試験 (hrs)	2.8	3.0	2.2	3.3	2.8	5.2	5.2	4.3
(2)硬化時間 (min)	5.9	4.3	5.4	6.8	7.8	6.5	5.0	6.2	
(3)硬化樹脂抽出率 (%)	18.88	17.15	18.70	21.66	20.59	19.42	19.93	19.21	
耐水接着力 (a)	平均値 (kg/cm ²)	12.69	9.36	9.34	8.32	5.67	7.26	7.54	9.60
	最大値 (kg/cm ²)	16.80	12.70	15.51	11.00	8.49	9.49	8.79	14.84
	最小値 (kg/cm ²)	10.23	6.46	5.87	6.46	1.77	5.57	6.61	6.53
	範囲 (kg/cm ²)	6.57	6.24	9.64	4.54	6.72	3.92	2.18	8.31
	95%信頼限界 (kg/cm ²)	12.69 ±1.52	9.36 ±1.44	9.34 ±2.23	8.32 ±1.05	5.67 ±1.55	7.26 ±0.91	7.54 ±0.50	9.60 ±1.92
	木部破断率 (%)	94	52	32	34	6	18	0	40
耐水接着力 (b)	平均値 (kg/cm ²)	11.73 (10.63)	14.20 (11.10)	11.98 (13.52)	9.97 (8.91)	9.39 (11.86)	7.23 (7.17)	6.24 (7.06)	11.15 (10.41)
	最大値 (kg/cm ²)	15.10 (16.39)	16.80 (13.81)	17.57 (18.28)	11.89 (11.52)	12.18 (13.85)	10.01	7.27 (10.19)	14.99 (16.17)
	最小値 (kg/cm ²)	9.71 (7.38)	12.00 (8.60)	8.34 (9.75)	7.86 (4.10)	6.05 (9.78)	4.25 (5.28)	4.62 (5.09)	8.31 (7.38)
	範囲 (kg/cm ²)	5.39 (9.01)	4.80 (5.21)	9.23 (8.53)	4.03 (2.41)	6.13 (4.07)	6.90 (4.73)	2.65 (5.10)	6.68 (8.79)
	95%信頼限界 (kg/cm ²)	11.73 ±3.25 (10.63 ±2.08)	14.20 ±1.11 (11.10 ±1.20)	11.98 ±2.13 (13.52 ±1.97)	9.97 ±0.93 (8.01 ±1.71)	9.39 ±1.42 (11.86 ±0.94)	7.23 ±1.59 (8.17 ±1.09)	6.24 ±0.61 (7.06 ±1.18)	11.15 ±1.54 (10.41 ±2.03)
	木部破断率 (%)	88 (64)	100 (90)	78 (96)	64 (36)	50 (88)	20 (30)	10 (16)	76 (60)

比、縮合時間及び温度の影響をさらに詳細に検討するため、第6及び7表の如き縮合条件を設定して前と同様の試験を行った。

得られた各試験データを種々検討した結果本試験範囲内では配合比の如何を問わず、もっとも1類合板用接着剤に適した樹脂を生成し得る縮合条件は次の如くである。

ホルムアルデヒド配合比1.25モル、PH11、縮合温度80、縮合時間は0.5~1.0時間の範囲内

なお配合比6:4における主要なデータを第8~11表に示して参考に供する。これより配合比6:4で上記適正縮合条件によるものは(Ex. No 44)、十分市販1類合板用フェノール樹脂接着剤に匹敵し得る性能をもつと認めた。

註イ) 耐水接着力 (a) は 充填材無添加、(b) は 樹脂分に対し充填材を10%添加した場合である。なお()内数字は25%添加した場合である。

ロ) 塗布量は樹脂分として(充填材添加の場合はこれも含めて) 20g/(30cm)²である

付) 第10~11表は、第9表より明らかな如くフェノール及びホルムアルデヒドの消失速度が大きく、縮合時間30分で既に配合量の95%以上が反応していることから、さらにその挙動を確かめるため行ったもので

ある。即ち第9表の試験と同様所定縮合温度に到達した時を0分とし、その後10分、20分、30分経過後の縮合液を別に採取分析した結果である。

ii) 繊維板用接着剤としての性能

前述した計画にしたがい、繊維板用接着剤の場合は、配合比7:3及び6:4のそれぞれに対し、前記適正縮合条件で製造したリグニン系樹脂2種と、比較のた

第9表 樹脂液中の遊離フェノール及びホルムアルデヒド量

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Ex No.	48	44	45	43	47	42	41	46
遊離フェノール	2.46	1.57	0.76	1.45	1.57	3.89	1.91	3.82
(対添加フェノール%)	A	B						
	1.35	0.33	0.27	0.92	0.05	1.69	0.05	1.23
遊離ホルムアルデヒド(対縮合液%)	0.206	0.211	0.415	0.633	0.942	0	0	0
消費ホルムアルデヒド(対リグニン+フェノールg/g)	0.390	0.390	0.381	0.376	0.358	0.338	0.338	0.338

註 遊離フェノールのAは対縮合液, Bは対濃縮液である。

第10表 初期縮合液中の遊離フェノール(対添加フェノール%)

pH		11	11	11
縮合温度(°C)	60	80	80	80
ホルムアルデヒド配合モル比		1.25	1.25	1.00
縮合時間(min)	0	31.00	17.22	13.64
	10	10.25	6.04	5.21
	20	7.87	4.06	3.91
	30	4.95	2.55	3.77

め市販乾式繊維板用フェノール樹脂接着剤を供試料とし,それぞれ同一条件で試作した乾式繊維板(以下単に繊維板という)の材質試験を実施した。

供試市販フェノール樹脂接着剤(#5100と略記する)の主要な性状は比重 1.17 ± 0.01 , 樹脂濃度 $50 \pm 2\%$, PH 9.8 ± 0.2 , 粘度 $200 \sim 300\text{CP}$ (28)である。

試験計画は要因及び水準を第12表に示す通りとし

第11表 初期縮合液中のホルムアルデヒド

ホルムアルデヒド配合モル比	1.00				1.25				1.25			
	80				80				60			
縮合温度(°C)	80				80				60			
縮合時間(min)	0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30
遊離ホルムアルデヒド(対縮合液%)	1.230	0.241	0	0	0.877	0.546	0.392	0.422	1.095	0.676	0.593	0.470

($L_9(3^4)$ 直交配列表適用), 45cm角の繊維板を作って曲げ強さ及び吸水率について比較検討した。なお参考のためフルフリルアルコール(FAと略記)添加の影響も検討した。

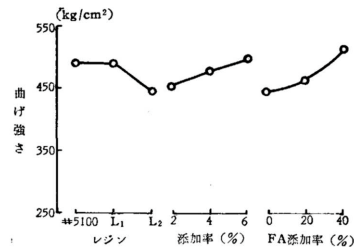
第12表 試験条件

要因	水準		
	1	2	3
A 樹脂の種類	#5100	L_1 *	L_2 *
B 樹脂の添加率(%)	2	4	6
C FA添加率(%)	0	20	40

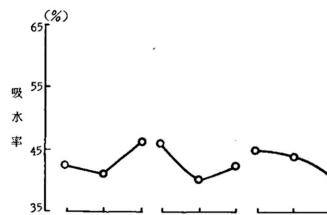
註 * L_1 は活性化リグニン:フェノールの配合比6:4

* L_2 は7:3の場合のリグニン系樹脂を示す。

供試繊維板の製造方法及び試験方法については常法及びJIS試験法によるため省略する。ただ供試繊維板の製造に際しては,樹脂の種類による影響をより明らかにするため耐水材であるワックスの添加をしなかった。



第10図 曲げ残さ効果グラフ



第11図 吸水率効果グラフ

得られた試験結果から曲げ強さ及び吸水率についての効果グラフを示すと、第10～11図の如くである。

これらの効果グラフから考察すると、

イ) 曲げ強さは樹脂の添加率の増加につれて向上し、またフルフリールアルコール添加率の増加によって向上する。

ロ) 活性化リグニンとフェノールの配合比6：4の場合は、市販フェノール樹脂接着剤と同等の性能を示す。しかし7：3の場合は約10%低下した。

ハ) 吸水率は樹脂添加率と明らかな相関を示さないが、フルフリールアルコールの添加は効果的である。

なお配合比7：3の場合には約10%程度大きくなる。

以上のことから配合比6：4で適性縮合条件即ち第8表のExNo. 44の条件で製造したリグニン系樹脂は、繊維板用接着剤としても市販繊維板用フェノール樹脂接着剤とほぼ同等の性能をもつと判定した。

B. 装置試験

試験工場で接着剤としての使用試験を行うのに必要

なりグニン系樹脂(約400Kg)を製造し、併せて物質及び熱収支を算出する目的で、さきに記載した樹脂製造装置によって以下に述べる条件のものを7回繰り返し実施した。

縮合条件は第8表Ex No. 44を選定した。なお、脱水濃縮条件は設備の関係で濃縮缶加熱用温水温度80℃、減圧度65mmHg前後で実施し、樹脂濃度40%前後になるまで行った。また供試フェノールは工業用分留フェノール特号(富士製鉄KK製)とした。

試験結果は次回4. 接着剤としての使用試験の項で述べることにする。

参考文献

5) 森滋, 山岸祥恭, 井村純夫: 昭和34年度通産省鉱工業応用試験結果報告書(未公表)

6) 阿部勲, 窪田実: 林指月報, 154, 15(1964)または木材の研究と普及, 135, 15(1964)

- 林産試 林産化学部長 -