

リグニン樹脂に関する一考察

阿 部 勲 峯 村 伸 哉

クラフトリグニン・フェノール・ホルムアルデヒドの共縮合樹脂、いわゆるリグニン樹脂^{(1),(2)}を経時的に熱硬化せしめ、各種硬化物の熱水抽出率および赤外線吸収スペクトルを比較検討した結果を報告する。

なお、本試験は昭和41年10月に開催された日本農芸化学会北海道支部大会において発表したものの一部である。

1. はじめに

各種リグニン中、主としてクラフトリグニン等の疎水性リグニンが、耐水性のフェノール・ホルムアルデヒド系樹脂共縮合原料として有用であるとの報告が多い。しかしリグニン樹脂に対して“リグニンは単なる増量材的な役割りしかなく、反応には関与していないのではないか？”という疑問が絶えず提示されている。

この問題への解答として、実際に適切な製造方法によって合成した樹脂の接着強度等の物性値測定結果より、フェノールの50～60%前後までは性能を劣化させることなくリグニンにおきかえることを実証する一方^{(1),(3),(4)}、リグニン、フェノールおよびホルムアルデヒド三成分系樹脂の素反応として、リグニンとホルムアルデヒドまたはリグニンとフェノールとの反応に関する研究が行なわれている^{(2),(5),(6)}。

また究極的には、加熱硬化し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ることで目的を達するわけであり、このような考え方にもとづいてリグニン樹脂硬化物の熱水抽出率を測定検討した例もある^{(7),(8)}。さらに最近、フェノール樹脂の縮合度を判定する手法として赤外線吸収スペクトルによる解析が試みられており、リグニン樹脂においてもスペクトルの測定結果が報告されている^{(7),(9)}。

しかし、クラフトリグニンを主要原料としたレゾール型樹脂の経時的硬化物について検討された例はみあたらないので、上記問題点解明の一助とするため、硬化物の熱水抽出率および赤外線吸収スペクトルによる

試験を予備的に行なったので、その結果を報告する。

2. 硬化物の熱水抽出率

レゾール型リグニン樹脂用共縮合原料として用いたクラフトリグニンが単なる増量材でなく、縮合反応時において官能基が附加され、さらに熱硬化時においても何らかの形で反応し、高分子の網状構造をとるとすれば、熱水による抽出が困難となることが十分予測されるので、リグニン樹脂、フェノール樹脂等の熱水抽出率を測定した。

2・1 試験方法

2・1・1 樹脂液の製造

リグニン樹脂およびフェノール樹脂の調製方法は第1表の如くである。

即ち、供試フェノール樹脂液はリグニン樹脂製造の諸条件と一致せしめて調製したものであり、またリグニン樹脂を製造する際には、活性化液中の苛性ソーダを解媒として用いている。

2・1・2 硬化物の調製および熱水抽出

前項で製造したリグニン樹脂、フェノール樹脂およびリグニン活性化液をそれぞれアルミ箱上に薄くとり、140℃の恒温器中で1時間加熱硬化せしめた。硬化物の微粉碎物約1gを300ml フラスコに水 100ml と共に秤りとり、2時間加熱煮沸せしめて抽出後、104ガラスフィルターによつて過洗滌して抽出率を測定した。

熱水抽出用試料は第2表に示すものである。

試料b～dは、リグニンが硬化反応に関与しない場合

第1表 樹脂液の製造方法

項目	薬品配合割合 (g)					縮合時の pH	縮合条件	
	活性化リグニン	フェノール	ホルムアルデヒド	苛性ソーダ	水		温度 (°C)	時間 (min)
フェノール樹脂	—	94.0	59.9	14.4	513.7	10.6	80	60
リグニン樹脂	93.9	94.0	59.9	21.3	415.9	10.6	80	60

(注) 活性化リグニンは文献1)に記載した如く、針葉樹クラフトリグニンに対し20%のアルカリを添加蒸着して得られた活性化液中のリグニン質をいう。

第2表 熱水抽出用試料

項目 試料	フェノール樹脂	リグニン樹脂	リグニン活性化液
	硬化物 (g)	硬化物 (g)	硬化物 (g)
a	0	0	1.00
b	0.40	0	0.60
c	0.57	0	0.43
d	0.73	0	0.27
e	0	1.00	0
f	1.00	0	0

を想定したものであり、このうち試料cの混合比率はリグニン樹脂のフェノール・リグニン配合比に相当する。

2.2 試験結果

測定結果は第3表の通りであって、リグニン活性化液の硬化物は100%抽出されるにも拘らず、リグニン樹脂はフェノール樹脂硬化物と同等以下の抽出率を示している。また試料 b~d の結果は推定値と一致しており、リグニン樹脂と様相を異にしている。以上の事実より、リグニン樹脂中のリグニンが単なる混合物でないことが示唆されている。

ただし、硬化の過程において、リグニン質がメチロール化フェノールの被膜に覆われたため抽出されにくくなることも考えられ、未抽出物即反応物と見做すことは出来ない。事実、著者は他種試験によって、グリセリン、DMPを樹脂液中に4~6%配合して調製した熱硬化物より、前記易水溶性物質は約70%程度しか

第3表 試験結果

項目 試料	ろ液の色調	ろ液の pH	熱水抽出率 (%)
	a	黒	10.8
b	〃	11.0	66.5(66.5)
c	〃	11.3	52.0(52.0)
d	〃	11.1	39.2(38.9)
e	茶	11.1	13.2
f	赤 紫	11.5	15.7

(注) () は試料 a および f の抽出率より推定した計算値

熱水抽出されないことを認めている。しかし従来の試験結果より、リグニンはアルカリ水溶液中でホルムアルデヒドを消費し、メチロール化反応が行なわれていることは事実であり、また各種薬品の配合率が同一の場合

は、硬化物の熱水抽出率が大きくなるほど接着剤として利用する場合の耐水強度が小さくなる傾向も認められているので^{(7),(8)}、少なくとも樹脂の性能判定の一指標となりうる。

3. 硬化物の赤外線吸収スペクトルによる比較

前節の抽出試験結果および合板による接着力試験等によって、リグニンが単なる増量材でないであろうことは充分予想されることであるが、これらは間接的な情報のみを提供しているにすぎない。そこでさらに赤外線吸収スペクトル(以下IRスペクトルと呼称)によって、より多くの情報が提示されることを期待して予備試験を行なった。

従来にもリグニン樹脂硬化物のIRスペクトルが、フェノール樹脂硬化物と類似していると報告されているが^{(7),(9)}、本試験でもこれらについて検討を加えると同時に、リグニン樹脂の硬化過程をIRスペクトルで経時的に追跡し、フェノール樹脂の縮合度指数^{(10),(11)}、⁽¹²⁾との関連性について考察を行なった。

3.1 リグニン樹脂とフェノール樹脂硬化物の比較

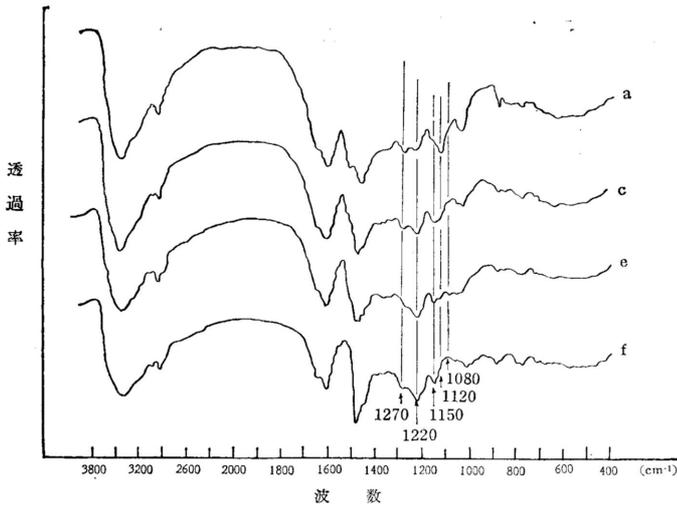
3.1.1 試験方法

熱水抽出試験と同一供試々料(第2表参照のこと)各1mgとIR用KBr200mgとを充分に混合後成形し、日立製作所製 GPI - 型赤外分光光度計により測定した。

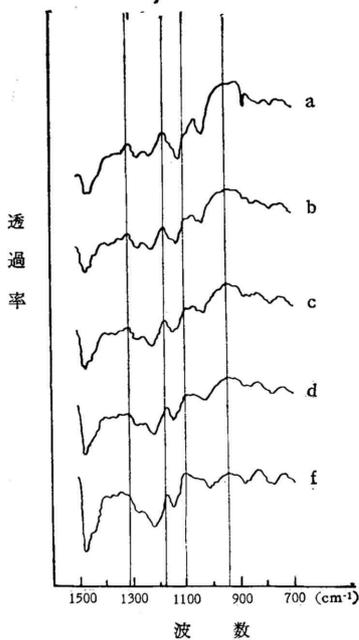
3.1.2 試験結果

結果を第1図および第2図に示す。

硬化試料a, c, e, fのスペクトルを比較すると波数1080, 1120, 1150, 1220近傍, 1270および600~1000 cm⁻¹の吸収強度に差異が認められる。即ち、リグニ



第1図 各種試料のIRスペクトル



第2図 混合試料のIRスペクトル

ン活性化液硬化物（試料a）とフェノール樹脂硬化物（試料f）を比較すると、90～1000 cm^{-1} および芳香環の面外振動と関係を有する6500～900 cm^{-1} にわたる波形が異なるほか、試料aは1120 cm^{-1} の吸収が強く、1150 cm^{-1} 吸収は極めて弱いものに対し、試料fは1150 cm^{-1} の吸収が強い。ここで1120 cm^{-1} はメトキシル基に関

係のあるC-O伸縮振動といわれている¹³⁾。

また試料aは針葉樹リグニンの特徴通り1270>1220 cm^{-1} となっているのに対し試料fは1270<1220 cm^{-1} の関係がある。

上記のようにリグニンとフェノール樹脂の硬化物のスペクトルには相当の違いが認められ、リグニンとフェノール樹脂硬化物の混合試料（試料c）は、当然両者の吸収を合成した感じとなる。リグニン樹脂硬化物（試料e）の650～1000 cm^{-1} にわたる波形は試料fに類似しており、さ

らに1220と1270および1120と1150 cm^{-1} との関係も試料cと傾向を異にしている。そのほか1080 cm^{-1} に明らかな吸収が認められる。1070 cm^{-1} 前後の吸収はフェノール樹脂の場合メチル・エーテル結合にもとづくものと報告されているため¹⁴⁾、さらに苛酷な条件（160°C, 8hrs.）で調製したリグニン樹脂硬化物のスペクトルを測定したが完全に消失するに至らなかった。

つぎに試料aとfとの混合比を変化させた試料、即ちc, d, eと試料aおよび試料fのスペクトルを比較すると（第2図参照）、リグニンの混合割合が多くなるにともない900～1100 cm^{-1} 返傍にわたる波形が次第に右上りとなり、また1220, 1270 cm^{-1} の吸収強度比1120と1150 cm^{-1} の吸収等が試料aに類似してくる。即ち、両試料の配合割合に応じて各々の特徴を示し熱水抽出率の結果と一致している。

以上、各試料のIRスペクトル測定結果、吸収の帰属については不明の点が多いが、リグニンおよびフェノール樹脂硬化物の混合試料と、リグニン樹脂硬化物との間に相異が認められる。

3・2 リグニン樹脂硬化物の経時的変化

3・2・1 試験方法

第1表に示した方法で製造したリグニン樹脂の硬化条件を変化させ、硬化過程の変化をIRスペクトルで検討した。

第4表 硬化条件

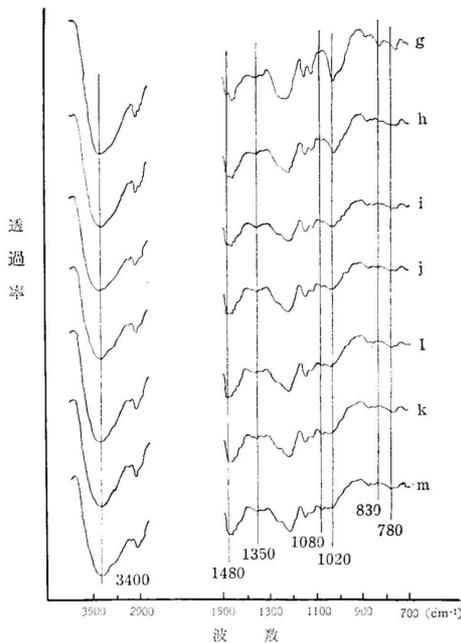
硬化条件	試料							
	g	h	i	j	k	l	m	
硬化温度 (°C)	—	110	140	140	140	140	140	140
硬化時間 (min)	—	5	5	10	20	30	30	60

供試々料は第4表に示す通りであって、試料gは反応直後の樹脂液を凍結乾燥により調製し、その他については恒湿乾燥器中でフィルム状に硬化させ供試した。IRスペクトル用試料の調製方法は前節と同様である。

3・2・2 試験結果

第3図に各試料のスペクトルの一部を示す。各スペクトルを比較すると波数758~780, 830, 1020, 1080, 1270, 1350, 1480および3400cm⁻¹に変化が認められる。

758cm⁻¹近傍の吸収は芳香環オルソ置換体、また830cm⁻¹近傍はパラ置換体に基づく面外振動⁵⁾といわれているが、リグニン樹脂の硬化が進むにつれて両吸収とも消失する傾向にある。フェノール樹脂についても同様であり、フェノールのモノ置換体が減少してきた結果によるものであろう。



第3図 硬化時間の変化とIRスペクトル

1020cm⁻¹の吸収はメチロール基(芳香環に置換したもの?)によるものであるが、3400cm⁻¹の吸収とともに硬化の進行にともない著しく減少し、また未硬化試料(試料g)にみられなかった1080cm⁻¹の吸収が、硬化の初期より現われてくる。前記したように160 まで加熱してもこの吸収は消失しなかったが、メチロール化フェノール例えばサリゲニンとP-メチロールフェノールの硬化の過程^{14),16)}においても消失温度は異なっており、エーテル結合に起因する吸収とみなしてさしつかえないであろう。

その他1270cm⁻¹の吸収は硬化の進行にともない減少し、1350cm⁻¹の吸収は明瞭となってくる。また1480cm⁻¹にも変化が認められた。

フェノール樹脂においては、主として工程管理のため、IR吸収強度測定結果にもとづき縮合度指数を算出している。算出方法は主として980~1020, 820, 690cm⁻¹の吸収則ちメチロール基、メテレン基、遊離フェノールにもとづく吸収強度を基準としたものであるが、リグニン樹脂においてはこれら各吸収中メチロール基にもとづく強度変化のみが明確であるにすぎない。

ここで各試料毎に3400および1020cm⁻¹の吸収よりベースライン法によって見掛けの吸光度10g (To/T)を求め、さらに芳香環のCH骨核振動である1600cm⁻¹の吸収強度を算出し第5表に示す。

第5表 硬化条件と吸収強度比

波数(m ⁻¹)	試料							
	g	h	i	j	k	l	m	
3400	1.77	1.53	1.42	1.39	1.37	1.36	1.33	
1020	0.68	0.43	0.32	0.22	0.18	—	—	

3400cm⁻¹の吸収は-OHの伸縮振動とみられており、フェノール性およびアルコール性の水酸基定量にも用いられているが、硬化の進行にともない減少している。またメチロール基の吸収も明らかに減少する傾向がある。なお反応直後のフェノール樹脂(試料f)の1020cm⁻¹における吸収強度比は1.15であったが、140 , 60分熱処理を行なうと0.21に減少する。

以上、経過時的に硬化樹脂のIRスペクトルを測定した結果、フェノール樹脂の縮合度指数を適用するこ

とは出来ないが、メチロール基等の減少過程より硬化度判定の一指標になりうると考えられる。特に現在開発中の軽量発泡体用樹脂を製造するためには、中和、二層分離、脱水濃縮等の処理をうけ、各工程経過中に縮合度が変化し、発泡性樹脂のフロー特性に影響を与えるため、工程管理上有用な一方法となる可能性が大である。

4. むすび

クラフトリグニンがフェノールの代替物質として樹脂原料となりうるか否かを確認するためには、化学的、物理化学的および物理的の各手法により立体的に考察を加えなければならないが、本試験ではリグニン、フェノール樹脂およびリグニン樹脂硬化物の熱水抽出率、IRスペクトルの測定結果より検討を行ない下記の知見を得た。

即ち、リグニン樹脂硬化物を熱水抽出する際、水溶性であるナトリウム型リグニン質がフェノール樹脂の被膜に覆われ抽出されにくくなったとしても、その熱水抽出率は同一条件で合成したフェノール樹脂硬化物より少なく、熱処理によって不溶化の方向で変質している。

また、リグニン樹脂硬化物のIRスペクトルはリグニンまたはリグニン、フェノール樹脂硬化物の混合試料と様相を異にしており、熱水抽出率測定結果と考え合せても、リグニンが単なる混合物でないことが充分推定される。但し、本試験結果のみではIRスペクトル各吸収の帰属を明確にすることは出来ない。

なお、リグニン樹脂の硬化条件を変化させた試料のIRスペクトルより、 1020cm^{-1} の吸収（メチロール

基に起因）と硬化条件との関連性を認めたが、硬化度または縮合度との関連性については、使用目的を考慮しつつ、さらに検討を加えなければならない。

文 献

- 1) 阿部薫, 齊藤勝, 朝倉孝之: 林産試験場月報 179, 15 (1966)
- 2) 阿部薫, 窪田実: 林産試験場研究報告 第50号 (1967)
- 3) 浜田良三, 満久崇磨, 佐々木光: 木材研究 第34号 (1965)
- 4) 中野準三, 載清華: 接着 8, 818 (1964)
- 5) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎: 木材学会誌 12, 6 (1966); 同上 13, 2 (1967)
- 6) 三川礼, 軒原栄三, 佐藤孝一郎: 工化誌 53, 2 (1950); 同上 53, 3 (1950)
- 7) 竹中二郎: 接 着 8, 108 (1964)
- 8) 北海道工業開発計画調査木材化学試験場調査報告書 - リグニン利用開発試験 - 昭和40年
- 12) 柘植盛男, 谷本三郎: 第16回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨 (1966)
- 13) 祖父江寛, 福原節雄: 工化誌 61, 9 (1958)
- 14) 吉見直喜, 山尾正義, 田中誠之: 工化誌 66, 2 (1963)
- 15) 島内武彦: "赤外線吸収スペクトル解析法" 南江堂 (1960)
- 16) 吉見直喜, 山尾正義, 田中誠之: 第12回熱硬化性樹脂講演討論会講演要旨 (1962)

- 林産試 化学利用科 -