

リグニンの利用について

阿 部 勲

当場においては、工業的に排出されるリグニン質の有効利用をはかるため、木材加工工業用の接着剤製造試験、あるいは耐熱性、難熱性に秀れた発泡成形物の製造開発試験を行なっているため、これらプラスチックへの応用研究を中心として、主要なリグニン製品の製法、用途および性能について概説してみたい。

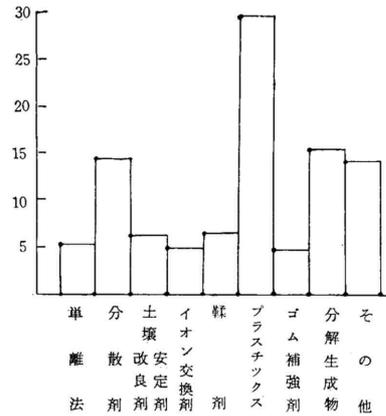
1. はじめに

本誌においても、ここ数年来リグニン利用に関する綜説、研究、資料が発表されるようになり、“リグニン”という言葉も決して耳新しいものでなくなっているが、木材が木材としての意義を有し、木材質を強化しているといわれているリグニン質も、単一成分として利用するには多くの困難をとまなっている。

しかし利用不可能な物質というわけではなく、パルプ排液として産出されてくる膨大な量のリグニン質のすべてを効果的に消化されていないということであって、比較的多量のリグニン製品が使用されている^{1), 2)}

さてリグニン製品のユーザー側からみるとリグニンまたはリグニン製品の種類の多いことに困惑する場合もあるが、利用問題について討議するためには、第1にリグニンという言葉自体についてある程度の知識をもつ必要がある。即ち一義的にリグニンといっても、亜硫酸パルプ排液（S.P.排液）、リグニンスルホン酸塩（L.S.塩）、クラフトリグニン、木材加水分解リグニンおよびプロトリグニン等の変化した形で存在し、それぞれ物理性、化学性を異にしている。利用する場合には、これら各種リグニン資源をそのままの形で、あるいは用途に適した形に変性して供給される。上記各種リグニン誘導体中、本邦では前三者の利用に力を注いでいるが、木質廃材利用の観点より考えると、腐朽木粉および樹皮等もリグニン資源の対象となりうる場合がある。

以上のように性質が広範囲に亘って変化しているリグニン質の用途を拡大するため、多くの研究者達は各種リグニン誘導体の物理的あるいは化学的性質を検討し、その作用機構の解明に努力を払っているが、その



第1図 リグニン利用研究に関する動向

用途は非常に多岐にわたっている。

1949年から1962年に至る研究動向を示す例を文献³⁾より抜粋すると第1図の通りである。この調査は加水分解リグニン以外のリグニン利用に関する報文、特許を各用途別に分類したものであるが、このうち比率の高いプラスチックに関するものの約50%は接着剤についての報文、特許である。

第1表 リグニンの種類および利用目的
(第10回リグニン化学討論会より)

リグニンの種類	利用目的	発表件数
加水分解リグニン	プラスチック	4
	イオン交換剤	1
	その他	1
クラフトリグニン	プラスチック	2
	界面活性剤	3
	その他	2
L・S塩 および S.P.排液	界面活性剤	2
	粘結剤及び土壌安定剤	2
	水素化分解	2

また第10回リグニン化学討論会（昭和40年，於大阪市）は特に利用に関係した報告が多かったので，用途別に報告件数を整理し参考に供したい（第1表参照）。

いづれにせよ現在は，物理化学的利用の方向で研究が進められていることが多い。

これら各種リグニンの利用現状については，既往の文献にゆずることとするが^{(1),(2),(4)}，本邦でのLS塩利用量は米国の約1/40程度，クラフトリグニンは約1/10程度とみられ，しかもLS塩粉末製品の製造装置であるスプレードライヤーの能力も大きく，生産コストは本邦の約1/2程度となっている。需給上の関係より設備投資を増加させるわけにはいかないであろうが，利用方法について検討を進めると同時に，低廉な価格でリグニン質を採取供給することも非常に重要な課題である。

以下リグニンの主要な用途数程をとりあげ，製造方法および性能について若干解説する。

2. SP排液およびLS塩の利用

木材を亜硫酸法で蒸解すると約55～60%は木材中より溶出され，SP排液としてパルプ工程より排出されているが，公害防止等の問題よりその利用が強く望まれている。SP排液の主成分はLS塩，糖変質酸，還元性糖類であって，糖類の利用法としては醗酵法によるエタノール，イースト，核酸製造があげられ，排液またはLS塩は界面活性剤，粘結剤，土壌安定剤，土壌改良剤等に使用されている^{(1),(2),(4)～(7)}。

LS塩は，蒸解工程中に高温の蒸解液の作用によって超巨大分子が切りさかれると同時に，親水基（スルホン基）が導入され蒸解液中に溶出してきたものである^{(9)～(10)}。しかしこの間の反応は不均一に進行するため，溶出されたりグニンは極めて広範囲な分子量分布を有しており，またかなり中味のつまった球形に近い分子といわれている。LS塩の物理化学的性質は，その分子量の範囲によっても異っているため，分子量の調製，その他の変性処理によって効果の増大を計る場合がある。またLS塩中にカテコール基の存在も報告されており^{(11),(12)}，これら各種官能基の存在によって示される物理化学的性質を応用して用途が開発されて

いるわけである。

なおLS塩および糖変質酸はカルシューム塩として排出される例が多く，排液濃縮の際のスケールトラブルの原因となるため脱石灰処理に関する研究も行なわれた⁽³⁾。

2.1 セメント工業への利用

一種の高分子電解質であるLS塩は界面活性能を有しているため，分散剤として使用されることが多く，代表例としてセメント工業への利用があげられる。

この界面活性能は，分子量範囲によって異なることが明らかにされており，分散効果は1～3万程度が最も良い⁽¹⁴⁾。また分子が球形であることは分散剤として有利でないが，流動性を増加させるのに役立っているものといわれている。

セメント工業用の界面活性剤は，コンクリートまたはモルタル施工の場合，水利に必要な水以外に流動性を増すための水の所要量を減少させ，強度の低下を防ぐために用いられる。この場合，砂，セメント，砂利の粒子間のベアリングの役目をはたすのに適当した空気を導入する性質（空気連行性）と，セメント粒子がコンクリートスラリー中で細かく分散させるための性質（分散性）を向上させる必要がある。LS塩は両性質を兼ねそなえており，10%程度の強度上昇等コンクリートの諸性質を改善しうる^{(5),(15),(16)}。但しセメント分散剤として用いる場合は糖類の混入は好ましくなく，またアルカリ処理，熱処理⁽⁷⁾の効果が認められている。

本邦においても数社から販売されており，市場性は安定しているもようである。なお販売価格は75円/kg～170円/kg前後である。

2.2 粘結剤および土壌安定剤の利用

SP排液濃縮物は，燃料用，鑄型用の粘結剤としても古くから用いられているが，吸湿性が嫌われる場合にはLS塩を用いて粘結後加熱処理を行ったり，亜麻仁油等の併用によって改善しうる^{(1),(5),(18)}。排液濃縮物をそのまま利用する場合にはLS塩，糖変質酸，還元性糖類が混在しているが，鑄物砂による粘結性試験結果によると，LS塩および還元性糖類の相乗効果のあることが認められた⁽⁹⁾。また燃料用粘結剤として使

用する場合は硫黄の臭いが問題になると考えられるが、実際には除去法が解決したといわれている。

土壌安定剤としては、排液そのまま、または石灰、タール等を混合して道路に散布されているが、土地の雨量、土質によって不評をこうむることが多い²⁰⁾。

即ち、土壌安定剤として使用する際、SP排液が水溶性であることが欠点となるため、不溶化（ゲル化）しうる変性リグニンが市販化されている。しかし現在ゲル化剤が高価であり難点となっているが、有機質を多量に含んだ土壌の場合に有利といわれ、新潟大地震の時に活躍したという話もある¹⁶⁾。

いずれにせよゲル化機構の解明にも努力が払われており²¹⁾、量的にも最も期待出来る分野であるため、安価なゲル化剤の発見が望まれている。

3. クラフトリグニンの利用

クラフトリグニンはKP排液の酸中和によって容易に折出してくるが、LS塩と違って相当小分子化されており形態も異なる。例えば針葉樹リグニンの場合は数平均分子量 1,600前後とみなされ、鎖状高分子と形態はあまり変わらず、フェノール性水酸基、カルボキシル基に富んでいる。

以上のような特性よりプラスチックおよびゴムの配合剤^{22),23)}としての進出が期待されている。またスルホメチル化を行ない、中性または酸性領域での水溶性を附加し界面活性剤としての用途開発が検討されている²⁴⁾。さらに特性基であるメトキシル基を離脱させジメチルサルファイドを得る方法²⁵⁾、排液中の糖類よりフルフラール、キシロースを²⁶⁾製造する方法も確立されている。その他特異な用途としてアルカリ畜電池の電解液に添加し、充放電の繰り返しによる容量低下を防止する効果のあることが知られており¹⁰⁾、詳細な研究が行なわれている。

本稿では紙数の関係上プラスチックへの利用についてのみ解説する。

第1節に記載したようにリグニン利用の一分野にプラスチックへの応用があげられ、本邦においてはクラフトリグニンによって、ソ連においては加水分解リグニンに関する報告が多い。

用途としては、合板、ファイバーボード、パーティクルボードなどの木材工業用の耐水性接着剤、積層板用樹脂²⁷⁾、シェルモールド用樹脂などがあり、現場においてはさらに耐熱性に秀れた発泡成形物の開発試験も行なっている。

リグニンはイソシアネート²⁸⁾、アセチレン²⁹⁾とも反応し樹脂化するが、本邦においては熱硬化性ホルムアルデヒド系樹脂^{30),31)}およびエポキシ系樹脂^{32),33)}に関する研究が多い。プラスチックとしてリグニンを利用する場合、単なる増量剤に止まるか、あるいは共縮合物として反応に関与しているかについて明確化されていない点もあるが、共縮合物とみなされる面が多く実用化されている例もある。なおクラフトリグニン粉末は60円/kg～70円/kg前後で市販されている。

3.1 ホルムアルデヒド系樹脂

ホルムアルデヒド系樹脂の共縮合物としてリグニン特にクラフトリグニンが期待される理由は、フェノール性水酸基に富んでいるため、芳香核のC₅位および側鎖に反応活性点を有していると考えられる点にある。しかし、その構造より考えても、リグニンのみで強度の高い熱硬化物を製造することは不可能である。そこで通常、フェノール、リグニン、ホルムアルデヒドの三成分系によって樹脂を製造している。したがって、樹脂性能を低下させることなく、如何に多量のリグニンをフェノールと置き替えるかが問題点となるが、40～60%程度まで代替しうることが認められている。またフェノール、ホルムアルデヒドのほかにキシレノール、クレゾール、フルフラール^{34),35)}を併用した方法も報告されている。

なおリグニンはフェノールおよびホルムアルデヒドと夫々反応することが確認されており、またリグニン樹脂硬化物の熱水抽出率、赤外線吸収スペクトルによっても何らかの形で反応に関与していることが認められる³⁶⁾。

実際の樹脂製造方法としては多くの特許、報文が発表されているが、縮合方法は次のように分類することができる。

最初より三者を共縮合させる方法
あらかじめフェノールとリグニンを反応さ

せて活性基の増大を計った後ホルムアルデヒドと反応させる方法^{37),38)}

フェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物にリグニンを加え、さらに縮合を進める方法

筆者らは、三成分系の熱硬化性樹脂が加熱された際、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できるとの考え方に基づいて試験を進めている。

これらプラスチックに関する報告の数例をつぎに示す。

3.1.1 パーチクルボードへの利用

最近本邦において、粉状パーチクルボード用の接着剤としてリグニン樹脂を用い、その性能試験結果が発表されている³¹⁾。報告によると、上記の方法、即ちフェノール・ホルムアルデヒド初期縮合物にクラフトリグニンを配合し、さらに縮合を進めた樹脂が良好な性能を示し、しかも初期縮合物は多核体のメチロール・フェノールを生成する以前の若い樹脂が最適であった。試験結果の一例を第2表に示すが、供試樹脂は初期縮合物(粘度30C.P.)に対し重量比で1:0.6のクラフトリグニンを配合し、さらに80℃, 20分縮合させた。またフェノール樹脂含脂率を10%から7.5~5%に減少させて残部をリグニンで増量しても材質は殆んど変化しなかった。

第2表 粉状パーチクルボードの材質

樹脂の種類	項目		
	比重	曲げ強度 (kg/cm ²)	吸水率 (%)
フェノール樹脂	1.32	513	13.8
リグニン樹脂	1.33	509	12.1

含脂率: 10%

圧縮条件: 250kg/cm², 180°C, 15min

第3表はソ連において行なった試験結果の一例である³⁹⁾。

第3表 パーチクルボードの材質(ソ連)

チップの種類	曲げ強度 (kg/cm ²)	
	リグニン樹脂	尿素樹脂
破 碎 片	150	110
ア レ ー ナ ー 屑	175	120
パードレーブのシエーピングマシンによるチップ	210	140~160

含脂率: 10%

圧縮条件: 140°C, 0.7min/mm

供試樹脂はクラフトリグニン・キシレノール・ホルムアルデヒド三成分より製造したものであり、リグニンとキシレノールの比は1:1である。ソ連においては特にフェノール樹脂、尿素樹脂が高価であるため、リグニン樹脂の開発に力を注いでいる。

当場においてフレーク状のパーチクルによって行なった予備試験によっても、尿素樹脂、フェノール樹脂より秀れたボードが得られたが、理由の一つにリグニン樹脂が比較的分子が高いため、接着層の樹脂残存率が高いためと推察される。

3.1.2 合板工業への利用

当場においては濃硫酸加水分解リグニンおよびクラフトリグニンを主として合板によって樹脂の性能判定試験を行なった結果、相当量のフェノールをリグニンに置き替えることを認めた^{40),41)}。

試験結果の一部を第4表および第5表に示すが、使用樹脂は次の如き方法で製造したものである。即ち加水分解リグニンは非常に高分子であり、フェノールまたはホルムアルデヒドとの反応性が劣っているため、アルカリとともに180℃で蒸煮して活性化リグニン液を調製し、共縮合法によって樹脂を製造した。またクラフトリグニンにおいても縮合操作を容易にするため、緩和な条件でアルカリ活性化を行ない共縮合法によって樹脂を調製供試した。なお両者ともフェノールの60%をリグニンに置き替えて縮合している。

第5表では、合板製造時の熱圧条件緩和のためレゾルシノールを樹脂液に対して2.5%配合し、硬化促進剤の効果を認めたので併記した。また熱圧温度140℃におけるフェノール樹脂の煮沸強度は24.98kg/cm²である。

筆者らが行なった試験の結果によると、リグニン樹脂は合板表面への浸み出しが少く、接着層の樹脂残存率が大きいという利点を有しているが、完全熱硬化に要するエネルギーが大であり、フェノール樹脂同様改善する必要性を認めた。なお最近木材産業、特にファイバーボード用の接着剤として、高分子フェノール樹脂と比較的低い分子量のフェノール樹脂を混用する特許が報告されていることは⁴²⁾、リグニン樹脂研究に対して一つの示唆を与えるものであろう。

第4表 加水分解リグニンによる接着性能

項目	樹脂の種類	リグニン樹脂				市販フェノール樹脂			
		10	25	10	25	10	25	10	25
P-増量材添加率 (対樹脂液%)		10	25	10	25	10	25	10	25
樹脂(固形分)塗布量 (g/(30cm) ²)		8	8	12	12	8	8	12	12
接着度 (kg/cm ²)	常態試験	13.84	15.30	15.41	15.56	15.22	15.25	15.66	14.82
	煮沸繰返し試験	15.14	18.02	15.31	16.32	18.30	11.41	17.06	13.93

供試単板：シナーシナーシナ 0.90—2.30—0.90mm
熱圧条件：10kg/cm², 140°C, 5min

第5表 クラフトリグニン樹脂による接着性能

項目	レゾルシン添加の有無	無 添 加			2.5 % 添 加		
		120	140	160	120	140	160
熱 圧 温 度 (°C)		120	140	160	120	140	160
接 着 度 (kg/cm ²)	常態試験	8.17	19.69	21.94	15.09	23.74	24.45
	煮沸繰返し試験	0	21.78	21.45	22.12	27.87	28.71

供試単板：カバーカバーカバ 0.95—2.40—0.95mm
熱圧条件：15kg/cm², in5m

3.1.3 軽量建築材への利用

近年建築物の質的向上をめざし、断熱性、防音性に秀れた無機質（ガラスウール、ロックウール等）または有機質の軽量建材が多種類販売されており、有機質材料としてはポリスチレン、ポリウレタン、尿素樹脂を原材料とした各種発泡体を含み、相当量の需要がある。これらの有機質軽量建材は、取扱いが容易であり、断熱性、防音性に秀れている点を特長としているが、近年さらに耐熱性を有していることも要求されてきている。フェノール樹脂を材料とした発泡体は、以上の諸点を十分満足しうる特性を有しているがスチロール系統のものより高価であるため用途が限定されている。

以上の諸事情より、当场では北海道開発庁の委託により現在クラフトリグニンを主原料として安価で耐熱性、断熱性に秀れたリグニン樹脂発泡体の開発試験を続行中である。現在までにフェノール樹脂発泡体に匹

第6表 リグニン・エポキシ樹脂によるパーティクルボードの材質

樹脂の種類	項目	含 脂 率	比 重	吸 水 率	曲 げ 強 度	比 強 度
		(%)		(%)	kg/cm ²	
リグニン・エポキシ樹脂		15	0.875	3.564	172.6	274
	ク	20	0.850	3.815	216.7	300
	尿 素 樹 脂	20	0.591	4.304	39.9	80

熱 圧 条 件：180—185°C, 20kg/cm², 10min
ボ ー ド 厚 さ：10mm

敵するフォームを製造しうる見通しを得ているが、これらについては適当な時期に再度報告する予定である。

以上はいずれも工業的に分離されたリグニンをういたものであるが、その他リグニン含有量の多い酵素処理木粉を利用したり⁴³⁾、樹皮より抽出したポリフェノールにより耐水性の接着剤を製造した例もある。

3.2 エポキシ系樹脂

ビスフェノールまたはレゾルシノール変成物とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂は、ガラス、木材等の接着剤とし

てはほぼ理想的なものといわれているが、クラフトリグニンにフェノール性水酸基の多いことに着目し、リグニン・エポキシ樹脂製造に関する研究が行なわれた。

合成方法は次の三種類に大別される。

リグニンまたはフェノール化リグニンとエピクロルヒドリンとの反応

リグニンとエポキシ樹脂中間体との反応

ビス・グアヤシルリグニソとエピクロルヒドリンとの反応

一例としての方法によって製造した樹脂の性能試験結果³²⁾を第6表に示す。また本報告によると、生成樹脂の赤外線吸収スペクトルにエポキシ樹脂の特徴が見出されている。

いづれにせよ、代替物質的考え方でなく、積極的にリグニンを活用しうる方法として興味を持たれる。

4. むすび

第1節で述べた如く、リグニンの利用を目的とした場合多くの困難をとまうことが多いが、決して利用不可能な物質でないことは明らかである。

しかし現時点以上に多量のリグニン資源を

活用するためには、次の諸点に留意する必要がある。
う。

用途に適合した安価な製品を供給すること
特殊な用途を開発すること

即ち、現在のところリグニン独自の利用方法は少なく、既存製品の代替物質の用法の多いことは否めない。したがって、使いなれていないリグニン製品の進出を計るためには、用途に適合し、しかも競合製品と価格の面で優位性を保つ必要がある。ここで用途に適合し、さらに高性能の製品を製造するためには、リグニンに関する十分な知識を持つと同時に、最終用途の技術に精通した技術者が要求される。また価格の面では、当然利用地域およびその時点における経済情勢を考慮しなければならない。例えば著者らが中規模試験装置で得られた原価試算によると、クラフトリグニン樹脂接着剤の価格はフェノール樹脂の60～70%程度であったが、合成樹脂の高価なソ連においては30～60%程度と試算されている。粉状パーティクルボードによる試験結果の如く、リグニンを合成樹脂に混合して使用しても材質を低下させない場合³¹⁾は、相当安価な物質であるといえるが、フェノールの代替物質と見做す際には、さらに安価なリグニンを供給するための工夫が望まれる。

の問題については、最近リグニンのグラフト化に関する研究も行なわれており⁴⁴⁾、またリグニンの熱可塑性⁴⁵⁾を応用しうる可能性もあるが、現在の条件下において新規開発研究を成功させなければならない。

以上、リグニン利用法の数例について概説したが、木材中の一大成分であるリグニンが、特に木材産業に貢献しうるようになることを望むものである。

参考文献

- 1) 岡部次郎：紙/技協誌 16, 380 (1962)
- 2) 野村順次：同 上 19, 598 (1965)
- 3) 中野順三、載 清華：接着 8, 11 (1964)
- 4) 布村昭夫：林産試験場月報 No.166 (1965)
- 5) “リグニン”：化学市場研究資料64-4 (1964)
- 6) 日刊工業新聞：昭和38年4月23日付
- 7) 同 上：昭和39年10月9日付
- 9) 館勇、中井章能、大槻真雄、小島義一：紙/技協誌 14, 586 (1960)

- 10) 林 暁：紙/技協誌 20, 187 (1966)
- 11) 同 上：木材学会誌 11, 218 (1965)
- 12) 林 暁、名村好文：木材学会誌 12, 44 (1966)
- 13) 生原寺 延：紙/技協誌 20, 515 (1966)
- 14) ポソリス・カタログ
- 15) 誌上座談会：高分子加工 4月号 209 (1967)
- 16) 町原 晃、岡部次郎：第11回リグニン化学討論会 (1966)
- 17) 町原 晃、岡部次郎：第10回リグニン化学討論会 (1965)
- 18) 誌上座談会、高分子加工 5月号 277 (1967)
- 19) 林 暁、名村好文：木材学会誌 12, 300 (1966)
- 20) 岩見田 紘、和田昭三：工業材料10, 2
- 21) 橋本康平；日本ゴム協会誌 31, 9 (1958)
- 22) 老田 靖、中野準三、右田伸彦：木材学会誌12, 239 (1966)
- 23) 種田健造：林産試験場月報 No.164 (1965)
- 24) 日刊工業新聞：昭和42年5月3日付
- 25) 竹中二郎：接着, 8, 108 (1964)
- 26) 浜田良三、満久崇磨、佐々木光：木材研究 第34号 (1965)
- 27) 河村 肇、及川脩郎：鉄道技術研究報告 443号 (1964)
- 28) 載 清華、長田雅夫、中野準三、右田伸彦：木材学会誌 13, 102 (1967)
- 29) 阿部 勲、峯村伸哉：林産試験場月報投稿中
- 30) 小林晃夫、葉賀忠昭、佐藤孝一
：木材学会誌 12, 305 (1966)
“ ” 13, 60 (1967)
- 31) 阪口宏司：木材工業 18, 274 (1963)
- 32) 北海道釧路工業開発計画調査木材化学調査報告書 - リグニン利用開発試験 - 昭和40年
- 33) 阿部 勲、齊藤 勝、朝倉孝之：林産試験場月報 No.179 (1966)
- 34) ジョン・ジー・マイラー：日本特願公告 昭和40 - 7382
- 35) 越島哲夫、村木永之介：第17回日本木材学会大会 (1967)

- 林産試験化学利用科 -