

リグニン系樹脂に関する研究

目 次

緒 言

Part1 吸収ホルムアルデヒド，メチロール基および遊離フェノールの定量	
1. まえがき	3
2. 吸収ホルムアルデヒドの定量	3
2.1. 装置および測定方法	4
2.2. ホルムアルデヒドおよびメタノールの検量線	6
2.3. GC分析方法の検討	6
2.3.1. GC分析用試料の調製法	7
2.3.2. ホルムアルデヒドの副反応	7
2.3.3. 分析方法の検討	8
3. メチロール基の定量	9
3.1. 装置および測定方法	11
3.2. 反応条件の選定	12
3.3. メチロール化モデル物質とP - BF ₃ 試薬との反応	16
3.4. 原料リグニンとP - BF ₃ 試薬との反応	17
4. 遊離フェノールの定量	20
4.1. 装置および測定方法	21
4.2. フェノールの検量線	21
4.3. GC分析方法の検討	22
4.3.1. GC分析用試料の調製法	22
4.3.2. 分析方法の検討	22
5. 結 論	24
Part2 リグニンとホルムアルデヒドとの反応	
1. まえがき	25
2. モデル物質とホルムアルデヒドとの反応	26
2.1. メトキシル基の影響	27
2.2. カルボニル基の影響	30
2.3. 側鎖C=C2重結合の影響	37
2.4. カルボキシシル基の影響	41
3. クラフトリグニンとホルムアルデヒドとの反応	48
3.1. 反応条件の影響	50
3.1.1. リグニン濃度の影響	50

3.1.2. 反応温度の影響	53
3.1.3. アルカリ濃度の影響	58
3.2. クラフトリグニンの構造と反応性	61
3.2.1. クラフトリグニンの性状	61
3.2.2. クラフトリグニンの性状と反応性	64
4. 濃硫酸法加水分解リグニンのアルカリ分解およびホルムアルデヒドとの反応	70
4.1. 試料および試験方法	70
4.2. 結果と考察	71
4.2.1. 分解液の組成	71
4.2.2. リグニン酸の有機溶剤分別	73
4.2.3. リグニン酸の官能基および反応性	74
5. 結 論	77

Part3 共縮合法によるリグニン系樹脂の製造

1. まえがき	82
2. 共縮合法に関する基礎試験	83
2.1. 試料および試験方法	83
2.2. 結果と考察	84
2.2.1. 共縮合反応中における各種成分の変化	84
2.2.2. 共縮合法リグニン系樹脂熱硬化物の熱水抽出率	88
2.2.3. メチロール化分別リグニンと接着性	89
3. 共縮合法リグニン系樹脂の製造	90
3.1. 合板用リグニン系樹脂接着剤の性能	90
3.1.1. リグニン系樹脂接着剤の縮合条件	91
3.1.2. クラフトリグニン系樹脂接着剤の適正熱圧条件	95
3.1.3. クラフトリグニン系樹脂接着剤の熱硬化促進試験	98
3.2. クラフトリグニン系樹脂パーティクル・ボードの性能	101
3.3. レゾール型共縮合法リグニン系樹脂発泡体の製造	103
4. 結 論	107
摘 要	111
引用文献	115

緒 言

リグニンは、木材を構成する主要成分の一つであり、生合成、構造分析、蒸解反応機構および核磁気共鳴の利用などによって一応構造式が提示される程度の進展をみせている。またリグニンの利用についても、古来より多数の研究者によって鋭意研究されているが、実際に利用されるためには多くの困難をとまっており、リグニンを材中に残留せしめる方法を研究することも利用の一方法であるという論議も提案されている。

しかし、現実問題として、特にパルプ工業から多量のリグニン質が排出されていること、およびリグニン質に富んだ木質廃材の処理問題にも関連することなどの理由により、燃焼処理する以上に付加価値の高い製品開発に関する努力は、さらに続行されなければならない。

工業的に排出される各種リグニン誘導体、即ちリグニン・スルホン酸塩、クラフトリグニン、木材加水分解リグニン、あるいはリグニン質に富んだ腐朽木粉、樹皮などの利用開発を意図する際には、これらリグニン誘導体の物理的、化学的性質を解明するための研究と同時に、最終用途に対する専門的知識にもとづいた応用研究をおこなう必要がある。即ち用途に応じた基礎的研究と使用試験とを並行しておこない、製品の生成機作および性能を明らかにし、製品の信頼性を向上せしめることが用途開発にとって最も重要な事項となる。

本研究は、以上の観点から、実用化の可能性が大であると思われるリグニン製品のなかで、木材工業用の耐水性接着剤などの熱硬化性リグニン・フェノール・ホルムアルデヒド3成分系樹脂を、共縮合法によって製造することを目的として、素反応および共縮合反応を基礎的に解析し、さらにこれらの基礎的知見をもとにして、適正共縮合条件の選定および共縮合樹脂の性能試験をおこなった。

即ち、本研究の Part1 においては、基礎的試験および応用試験の結果を正当に解釈するための手段を確立するため、各種成分が混在している25水溶液中の遊離ホルムアルデヒド、ホルムアルデヒド変成物、遊離フェノールおよびリグニン質のメチロール基付加量の定量方法について検討し、Part2 では、共縮合法における素反応の一つであるリグニンとホルムアルデヒドとの反応性を明らかにし、リグニンの樹脂原料としての位置づけをおこなうため、モデル物質のメチロール化反応におよぼす各種官能基の影響を追求したのち、クラフトリグニンのメチロール化反応速度および反応機構、ならびに濃硫酸法加水分解リグニンの活性化反応について論究した。ついでPart3においては、Part1において確立した分析手法およびPart2でえられた素反応に関する知見をもとにして、レゾール型共縮合法によって樹脂化する際の配合3成分（リグニン、フェノール、ホルムアルデヒド）の挙動、および合板用耐水性接着剤の適正共縮合条件について検討し、さらにパーティクル・ボード用接着剤としての性能、軽量リグニン系樹脂発泡体（高発泡プラスチック）製造の可能性について考察した。これらの諸試験には、疎水性であること、および1946年以来急激に生産量が増加していることからクラフトリグニン（針葉樹）を主要な研究試料としたが、さらに反応性に劣る

といわれている濃硫酸法加水分解リグニン（広葉樹）もあわせて供試した。

リグニン構造の複雑性から考え、樹脂原料としての応用を目的とした際のみでも、さらに考究すべき諸問題は残されているが、リグニンに対するメチロール化反応を主要な反応のポイントであるとの仮定から出発した本研究が、今後のリグニン応用研究発展のため裨益することがあれば幸いである。

なお、本研究の実施にあたって終始御鞭達を仰いだ当场黒田一郎場長、懇切な御指導と援助を賜った北海道大学工学博士 榊原章教授、同理学博士 半沢道郎教授、ならびに当场林産化学部長 農学博士森滋氏、当场木材保存科長布村昭夫氏、および研究実施にあたって協力いただいた当场リグニン化学研究グループの諸氏、特に窪田実、斉藤勝両研究員に対し深く謝意を表す。

Part 1 吸収ホルムアルデヒド，メチロール基および遊離フェノールの定量

1. まえがき

リグニンをフェノール，ホルムアルデヒドとの共縮合用原料としての利用を意図する際，如何なる種類のリグニンまたは縮合方法を用いるにせよ，配合成分であるフェノールおよびホルムアルデヒドの動きを把握し，さらに主としてリグニンへのメチロール化度，吸収ホルムアルデヒド量を定量することの必要性は，他種成分において樹脂化反応を考究する際と同様である。

即ち，これら各種成分およびメチロール基の定量結果は，付加縮合反応の進行程度とポリマーの性能との関連性を検討する指針となり，またリグニンの反応性およびリグニン系樹脂性能の信頼性を検討するための基礎的資料となりうる。特にリグニンは，樹種，パルプ化およびリグニン採取時の条件によって性状が異なり，反応性に大きな影響を与えるものと考えられるため，フェノール樹脂研究の場合以上に重要な事項となる。

著者がホルムアルデヒド系樹脂原料としてのリグニンの位置づけを意図した際，第一に素反応の一つであるアルカリ溶液中におけるホルムアルデヒドとの反応性を解明するの必要を感じたが，反応を解釈するための手法，即ちホルムアルデヒドのリグニンに対する吸収量および付加メチロール基量の定量方法を確立することが先決問題であることを痛感し本章の研究をおこなった。本章においては，吸収ホルムアルデヒドおよび遊離フェノール量の定量法をガスクロマトグラフィーによって検討し，付加メチロール基量は，特にフェノールを共縮合原料として使用することを考慮しての定量法確立を目的とした。

2. 吸収ホルムアルデヒドの定量

ホルムアルデヒドの定量方法としては，亜硫酸ソーダ法，ヨードメトリー法，シアンカリ法，比色法等の多種法が案出されており，そのうち樹脂状物質の存在下では塩化アンモニウム法が有用であると記載されている。^{1),2)}しかしアルカリ溶液中における反応を追跡していくためには，ホルムアルデヒドの定量のみでは不十分であると同時に，副反応特にCannizzaro反応による消費量も定量する必要があり，しかも共縮合用原料としてフェノール類を用いたリグニン系樹脂あるいはリグニン - ホルマリン反応液は着色度が著しいこと，またこれら検液中には前記各種定量方法に対する阻害物質が存在することなどの理由により，遊離ホルムアルデヒドの定量のみにおいても種々の危惧がもたれる。

ここでガスクロマトグラフ法（以下GC法と略記）による遊離ホルムアルデヒド（以下ホルムアルデヒドをFと略記）およびCannizzaro反応によって生ずる蟻酸あるいはメタノ

ールの定量,ならびにその他の挙動を検討することとした。

GC法による分析手法についても多数の報告があるが^(3),4),F水溶液は注入口も含めたカラム内熱分解GCであるため異常現象の現れることが認められており存外難かしいものとされている。また稀薄水溶液中のFの定量精度を検討した例はみあたらない。

水溶液中におけるFの状態は,Auerbach, Barschall⁽⁵⁾による見掛けの分子量測定値と平衡定数の計算値による推定,またはSchou⁽⁶⁾らの赤外線吸収スペクトルによる研究,Hibbin⁽⁷⁾によるラマンスペクトルによる研究などからF単量体は殆んど存在せず,水和単量体であるメチレン・グリコール〔CH₂(OH)₂〕と一般式(CH₂O)_n・H₂Oで示される水和重合物(Polyoxymethylene glycol)よりなっており,Auerbach らの平衡定数の試算結果によると,F濃度30V%以下の場合ではメチレン・グリコールとトリオキシ・メチレン・グリコールとが化学平衡にあるものとしており,いづれにせよ分析の際はGC装置内で単量



体にまで分解させる必要がある。またHall, Piret⁽⁸⁾らのF水溶液の蒸気密度についての研究によって,沸騰水中においては95%のF単量体と5%のメチレン・グリコールとが平衡して存在しており,さらにその分解温度よりも10 過熱された場合メチレン・グリコールは完全に解離して100%F単量体になることが知られている。これらの報告は,GC操作条件選定の指標として極めて有用である。さらに前記せるごとく,Fは水など水酸基を有するものと混合するのみで容易に付加物を生ずるため,GCカラムの固定相液体分子中に水酸基を有するものがあればFと一時的に付加体を作る,などの諸知見がえられており,再現性のあるクロマトグラムをうるためには,次の諸点に留意し対処する必要がある。

カラムの操作条件を選定すること。

Fの性質上,水酸基の著しく少ない液相を使用すること。

Fを吸着しない良質な担体を選定すること。

上記留意事項によってGC分析法を検討すると同時に,著者の目的とする検液は相当稀薄な水溶液であるため,水の分離が良く,しかも水の前に目的物質が現れるような方法を見出さねばならない。著者はこれらの諸点を加味して容易に入手可能な担体および固定相液体より適当なものを選定し,遊離と Cannizzaro 反応によって生ずるメタノールを同時に定量する方法および反応液中の爽雑成分の影響と副反応について考察をおこない,供試物との反応のみに消費されたF量を精度よく定量する方法を確立した。

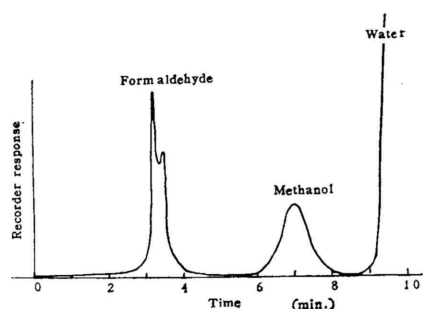
2.1 装置および測定方法

目立製作所製KGL2型GC装置を用い,本項目での試験ではフルスケール3mv感度の記録計を使用した,リグニンの反応性などに関する研究においては本装置に1mvフルスケールの記録計を付属せしめた。

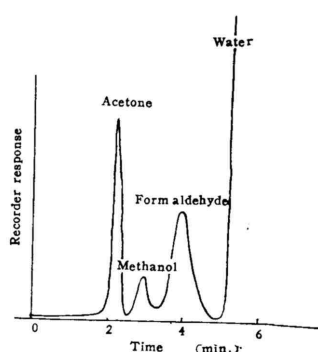
固定相液体としてはジェチレングリコール・サクシネートおよびドデシルベンゼン・スル

ホン酸ソーダを、担体にはダイアソリッドS (珪藻土系) およびシマライトF (Teflon) を選定し、これらを組合せ種々の操作条件によってメタノールおよびFの分離に適した充填剤の選出をおこなった。

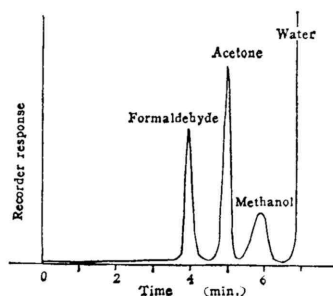
結果の一例をFig. 1-1~Fig. 1-3に示す。



Diasolid S, S.D.B.S 15w%
Column temp. 120°C, Column length 5 m
Inject temp. 180°C, He flow 27 ml/min
Fig. 1-1 Gas chromatogram of formaldehyde and methanol



Shimalite F, D.E.G.S 15w%
Column temp. 100°C, Column length 5 m
Inject temp. 150°C, He flow 60 ml/min
Fig. 1-2 Gas chromatogram of formaldehyde and methanol



Diasolid S, D.E.G.S. 15w%
Column temp. 110°C, Column length 6 m
Inject temp. 170°C, He flow 27 ml/min
Fig. 1-3 Gas chromatogram of formaldehyde and methanol

これらの選定試験結果によるとダイアソリッドS - ドデシルベンゼン・スルホン酸ソーダ カラムはFのピークに再現性がなく、しかも異常現象が認められ、さらに担体としてシマライトFを用いても同様な結果がえられた。

シマライトFにジエチレングリコール・サクシネートを被覆したカラムはF、メタノールおよび水を良く分離したが、比較的短時間にFの保持時間が変化し、メタノールの分離が困難となってくる。しかしダイアソリッドS - ジエチレングリコール・サ

クシネートカラムは各成分の分離が良好であり、定量用として使用可能であった。なお、吸着性の弱い担体を必要とする理由から弗素樹脂系担体を用いた例もあるが、珪藻土系担体と比較の結果テフロンに限定する理由はなく、かえって取扱上の欠点を有していた。

ドデシルベンゼン・スルホン酸ソーダはSandler⁹⁾らによってF定量用固定相液体として適当であると報告されており、またジエチレングリコール・サクシネートを用いた吉見ら¹⁰⁾の結果ではFの保持時間が水より長いといわれていることなど、いずれも本選定試験と様相を異にしていることは、操作条件、カラムの長さまたは固定相用試薬の性状の差異が僅少であっても分離能に大きく影響をおよぼすことをものごとっている。

2.2 ホルムアルデヒドおよびメタノールの検量線

試験2.1で選定したダイアソリッドS - ジエチレングリコール・サクシネートカラムを用い、アセトン/internal標準物質とするFおよびメタノールの同時定量用検量線を作成した。検量線作成用試料は次の方法によって調製し、アセトンはホールピペットで添加した。

F……………パラホルムを水に加熱溶解させ、さらに蒸溜したものを亜硫酸ソーダ法によって標定。

メタノール……試薬特級の水希釈液。

アセトン……………精製アセトンを5 に保存。

各濃度のクロマトグラムより高さ比を測定し、重量比と高さ比との関係を最小二乗法により求めたFおよびメタノールの検量線を、Fig. 1 - 4に示す。ここでxは重量比を、yは

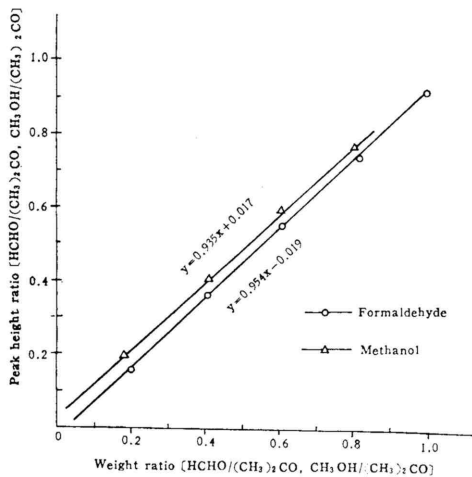


Fig. 1-4 Calibration curves for formaldehyde and methanol

Table 1-1 Predicted values of weight ratio (x) at a 95% confidence interval

Peak height ratio (y)	Predicted values of weight ratio (x ± β)	
	Methanol	Formaldehyde
0.1	0.105 ± 0.015	0.125 ± 0.014
0.2	0.206 ± 0.012	0.229 ± 0.013
0.4	0.410 ± 0.012	0.439 ± 0.012
0.6	0.623 ± 0.012	0.648 ± 0.011
0.8	0.837 ± 0.014	0.858 ± 0.012
1.0		1.067 ± 0.014

2.3 GC分析方法の検討

アセトンを標準物質とする内部標準法によって、Fおよびメタノールを同時に、しかも精度良く定量することが可能となったが、リグニン系樹脂などを検液としてF吸収量を測定するためには、GC分析用試料の調製方法とともに次の諸点について検討する必要がある。

高さ比を示す。

また実際に定量する際は変数yから確定数xを推定しなければならないが、高さ比 y_i における重量比xの変動は次式でえられる。¹¹⁾

$$\text{var}(x) = \frac{\sigma^2}{b^2} \left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right) + \frac{(y_i - \bar{y})^2}{b^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right]$$

但し y_i ; x_i におけるm個の測定値の平均

n ; 検量線作成時の測定数

Fig. 1 - 4に示す各点は2回繰り返しの平均であるので危険率5%における平均値yに対するxの推定値は夫々Table 1 - 1のとおりになる。即ち高さ比に対する重量比の95%信頼区間は、メタノールともに±0.014~0.011の間にあるため、アセトン1ml添加した場合の誤差は±14mg以内であることを示している。

検液中の定量目的物質と内部標準物質がGC分析用試料に同一比率で移行すること。

NaOH水溶液中におけるFが、Cannizzaro反応以外の副反応を惹起しないこと。

分析用試料中には低分子のリグニン質、フェノールおよびそれらのメチロール化合物が混在するため、GC装置内でそれらの縮合または熱分解などの副反応をとめない、Fまたはメタノールの定量値に影響を与えないこと。

以上の諸問題はいずれも重要であるが、特にアルカリ溶液中におけるFの副反応として重縮合反応がおこるとすれば、たとえ遊離のFとCannizzaro反応によって生ずるメタノールを定量しても、リグニンあるいはフェノールなどとの反応量を把握しえないことになり副反応についての検討は特に重要な事項となる。

2.3.1 GC分析用試料の調製法

GC分析用試料はFig. 1-5に示す方法によって、装置内でのトラブル発生の原因となる高沸点物を除去し供試した。

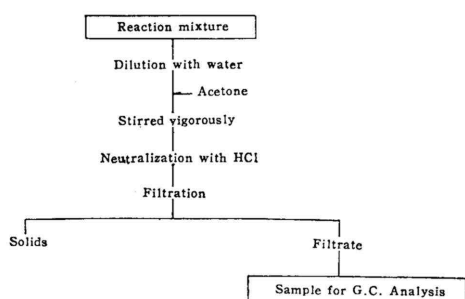


Fig. 1-5 Preparation procedure of sample for GC analysis.

2.3.2 ホルムアルデヒドの副反応

アルカリの存在によってFは急速にメタノールと蟻酸ソーダに変化すると考えられるが、フェノールが存在していると、たとえ還流温度下であっても、フェノール1molに対し1/2mol以上のアルカリが存在する場合をのぞき、acetalまたは hemiacetal が生成されるためかCannizzaro 反応はほとんどおきないといわれている。しかし本研究の最終目的であるレゾール型のリグニン系樹脂は、

高アルカリ濃度で製造することが多いためFの副反応が生ずるものと予測される。そこで樹脂製造条件を考慮して、FとNaOHとのmol比を1:0.5、温度60~90 で120min または300minガラス・アンプル中に封入反応せしめ副反応について検討を加えた。

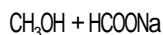
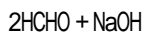
即ち、所定時間反応せしめた反応液よりFig. 1-5の方法に従って分析用試料を調製し、

Table 1-2 Reaction of formaldehyde in alkaline aqueous solution (at 60°C)

React. time (min)	(A) Free formaldehyde ($\times 10^{-3}$ mol)	(B) Methanol ($\times 10^{-3}$ mol)	(B) $\times 2$ ($\times 10^{-3}$ mol)	(A) + (B) $\times 2$ ($\times 10^{-3}$ mol)
0	0.9239	—	—	—
10	0.2658	0.3265	0.6530	0.9188
20	0.1859	0.3785	0.7570	0.9429
30	0.1657	0.3844	0.7688	0.9345
60	0.1150	0.4107	0.8214	0.9364
120	0.0746	0.4188	0.8376	0.9122

GCによって分析した。結果の一部をTable 1-2 およびFig. 1-6に示す。

Cannizzaro反応によって消費されたF量はメタノール定量値の2倍molになるはずであるから、遊離F量 (mol) とメタノール×2 (mol) の和が添加量Fに一致すれば、少なくとも実験範囲内の条件では他の副反応が起っていないことになる。



試験の結果、相当量の副反応は認められるが、遊離Fと Cannizzaro反応量の和が99~102%の範囲内で初期F量と一致しており、Cannizzaro反応以外の副反応がおこらないものと結論づけられる。即ち、本試験条件の範囲内では自動触媒反応によるaldol型の縮合などはおこらず、遊離Fおよび生成メタノールの2成分を定量することによってアルカリ溶媒中でのリグニンまたはフェノールと反応したF量を測定することが可能である。

2.3.5 分析方法の検討

前項迄の試験によって、精度良く稀薄水溶液中のFおよびメタノールを定量しようと同時に、NaOH溶媒中での副反応はCannizzaro反応のみであることを認めたが、さらに高分子物質および易反応性物質の混在する検液中において、定量目的成分と内部標準物質が中和前の配合比率で水層に移行しており、しかもGC装置内で定量値に影響を与えるような他成分との反応を惹起するかどうかを確認する必要がある。この問題を検討するため、滴定法とGC法によってフェノール・F初期縮合物中の遊離F定量値を比較し、さらにリグニン系樹脂中にFおよびメタノールを添加してGC法による各成分の検出率を測定した。

滴定法とGC法との比較値をTable 1-3に示す。なお供試樹脂はフェノール、FおよびNaOHの配合mol比を1:3:0.5、温度60 で反応せしめたものである。レゾール中の遊離F定量法として一般自勺である塩酸ヒドロキシルアミン法による定量値とGC法による定量値とは良く一致しており、GC法においてもメチロール・フェノールまたはフェノールの存在による弊害は何ら認められなかった。

つぎにリグニン系樹脂液に逐次添加されたFおよびメタノールの検出率測定結果をTable

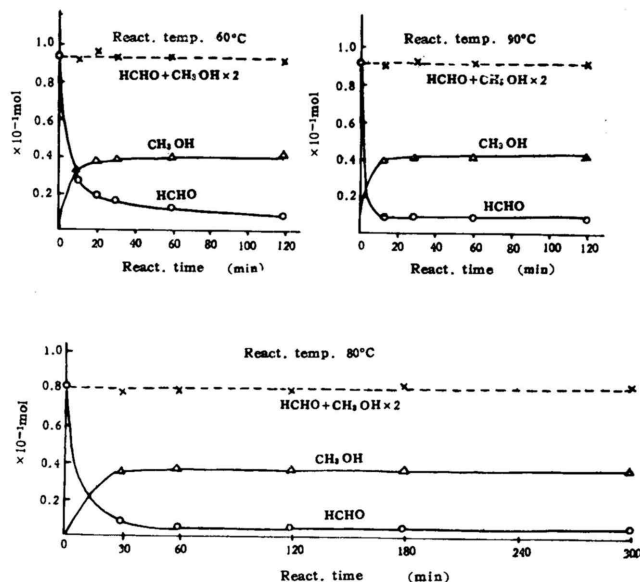


Fig. 1-6 Reaction of formaldehyde in alkaline aqueous solution, (mol. ratio, HCHO : NaOH = 1 : 0.5)

1-4に示す。原試料としたリグニン系樹脂液は、クラフトリグニンをういフェノールおよびFとNaOH水溶液中で共縮合法によって調製したものである。なおこの試験においては滴定による定量が困難であるため、滴定法との比較試験はおこなっていない。

Table 1-3 Comparison of GC method and titration method

React. time (min)	Free formaldehyde (g/sample)	
	Titration method*	GC method
0	0.6258	—
30	0.3526	0.3591
60	0.2696	0.2621
120	0.1844	0.1805
180	0.1428	0.1551

Note * The hydroxylamine-hydrochloride method.

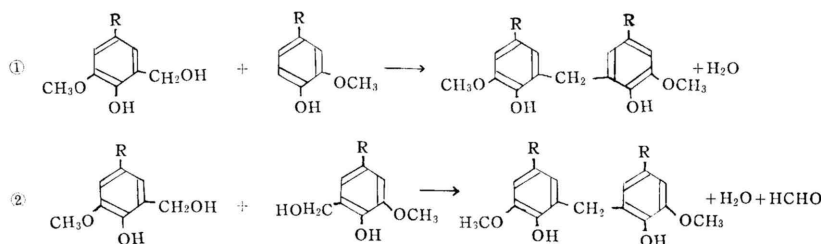
以上の両試験によつてF, メタノールともに98~101%の間で検出されており, GC分析用試料調製時および分析時における問題点は全くないことが明らかとなった。

Table 1-4 Recovery data of formaldehyde and methanol in lignin resin.

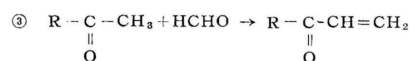
No.	Resin (g)	Added amount (g)		Calculation amount (g)		Found (g)		Found/Calc. (%)	
		Forma- ldehyde	Metha- nol	Forma- ldehyde	Metha- nol	Forma- ldehyde	Metha- nol	Forma- ldehyde	Metha- nol
1	10.1769	0	0	—	—	0.1966	0.0881	—	—
2	9.9418	0.2487	0.3527	0.4437	0.4387	0.4462	0.4325	100.56	98.59
3	9.8574	0.3664	0.4976	0.5599	0.5829	0.5553	0.5877	99.18	100.82
4	11.1677	0.4974	0.6577	0.7164	0.7544	0.7096	0.7528	99.05	99.79
5	10.2267	0.6162	0.6292	0.8168	0.7177	0.8226	0.7208	100.71	100.43

3. メチロール基の定量

前節の試験によって吸収量の定量が可能となり, FのNaOH水溶液中の副反応としては Cannizzaro 反応以外認められなかったが, 吸収Fが全てメチロール基として存在しない場合も考えられる。即ち, メチロール基が付加されフェノール・アルコールが生成されると, ついで縮合反応によって methylene 結合をかたちづくりメチロール化誘導体とならな



い場合, あるいは Croton 縮合, Polyoxymethylene 縮合など F がアルコールを増加しない何らかの形でリグニンの側鎖に消費されることも推定しうる。これらの諸理由により F



吸収量即メチロール基付加量と推定することは危険を伴うため, 付加メチロール基量を直接定量する手法を確立する必要がある。

フェノール・アルコールにおいてもメチロール基定量に関する努力がはらわれていたが, レゾールの場合は, 特にペーパークロマトグラフィー(以下PPCと略記)によるモノ, ジ,

トリ、メチロール・フェノールおよびジフェニル・メタンのメチロール化合物がFreeman, Lewis¹²⁾, 井本, 垣内, 近藤¹³⁾および瀬戸¹⁴⁾らによって確認定量され、動力学的研究にも応用されるなどフェノール樹脂化学に大きな功績をのこしている。しかしリグニンとの反応性を考究する際には単量体、二量体などの化合物に分離検索することは不可能であるため、付加メチロール基を直接定量する方法を見出さなければならない。

リグニンのメチロール基付加機構に類似点の多いと考えられるフェノール樹脂のメチロール基定量法としては、臭化水素との反応を利用したLilley, Osmond¹⁵⁾の方法、P - トルエンスルホン酸を触媒とし大試料中のメチロール基とフェノールとの縮合反応を利用したMartin¹⁶⁾の方法、さらには3弗化硼素 - フェノール試薬を用い同一機構で生成する水をKarl - Fischer法によって定量するStenmark, Weiss¹⁷⁾の方法、赤外線吸収スペクトルによって測定した全水酸基量と滴定法により定量したフェノール性水酸基との差異をメチロール基とする吉見, 山尾¹⁸⁾らの方法、赤外線吸収スペクトルの10 μの吸収強度でメチロール基を定量する方法¹⁹⁾など多数提案されている。なおフェノールおよびクレゾール・F樹脂のメチロール基の各種定量法の比較試験の結果、遊離してくる生成水をKarl-Fischer試薬で測定することが最も適当しているとも報告されている。

またメチロール化リグニンのメチロール基は、アセチル化法によって水酸基の増量を測定したり²⁰⁾、ベンジルアルコール、ベンジリエーテル基、コニフェリールアルコール残基、ketol構造およびカルボキシル基などをメチル化する塩酸性メタノール処理の応用、塩化第2鉄による呈色反応でortho位のフェノール・アルコールを定量する方法も提案²¹⁾されている。

メチロール化リグニンに対するこれらの定量方法は、夫々の目的に合致したものであると考えられ参考にしなければならないが、本研究の目的は実用化の可能なリグニン、フェノールおよびF3成分系樹脂の生成機構とその性能を解明せんとするものであり、また熱硬化はフェノールを核とするリグニンの巨大網状構造の生成によって完結するものとの仮定より出発しているため、フェノール樹脂中のメチロール基定量法を応用することが最も妥当であろう。

前記した各種定量法のうち、メチロール基を直接赤外線吸収スペクトルによって測定する方法(10 μの吸収強度測定)はフェノール・アルコールのメチロール基の吸収が9.5 ~ 10.5 μの間に現れ常に一定しているわけではないこと、およびリグニンのメチロール化は核との反応のみとはかぎらないなどの理由のため不相当であり、また全水酸基を測定しさらにフェノール性水酸基を定量して補正する方法もリグニン構造の複雑性より本目的には適当ではない。

以上の諸理由により、直接付加メチロール基とフェノールとを縮合させ、生成水をKarl-Fischer法で測定する方法即ちフェノールと脱水縮合しうる基を測定することが本研究の目的には最適と考え、Stenmark¹⁷⁾らの報告を参考にして検討を加えた。

3.1 装置および測定方法

試料および試薬は、10ml容量のガラス・アンプルに密封し、一夜放置後所定温度の恒温水槽中で一定時間反応せしめ水道水によって冷却する。ここで一夜放置したのは、予備試験の結果、反応直前に試薬と混合し定量した場合測定値の誤差が大きく、あらかじめ十分溶解せしめたのち反応せしめる必要を認めたためである。ついで反応液を手早くKarl - Fischer用滴定フラスコに注ぎ入れ、さらに脱水溶剤を加え京都電子工業K.K.製MK - S型Karl - Fischer水分測定器によって含有水分および生成水を測定した。また同時に試料を加えずに同一手法によってブランク試験をおこない、試料中の含有水分測定値とともに補正をして生成水を算出した。

試薬の調製方法および使用量は次のとおりである。

フェノール・3弗化硼素試薬（以下P - BF₃試薬と略記）

100mlの精製キシレン（試薬1級を脱水再蒸溜したもの）にフェノール・3弗化硼素錯化合物（BF₃・2C₆H₅OH）10mlおよび精製フェノール200gを加えて均一混合したのち、シリカゲル乾燥管を付属した自動ビューレットに保存。試験に際しては試料約200mgに対して7ml使用した。

脱水溶剤

三菱化成工業K.K.製脱水溶剤PPを乾燥管付属の自動ビューレットに保存。試験には5ml使用した。

Karl - Fischer試薬

三菱化成工業K.K.製Karl - Fischer試薬SSによった。力価は2.5~3.0 H₂O mg/mlである。

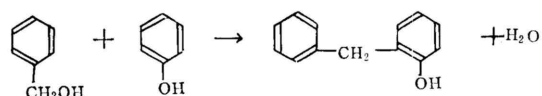
Table 1-5 Effect of time, temperature and catalyst on reaction of methylol groups with phenol (Stenmark)

Compound	React. conditions			Reaction (%)
	Reagent	Temp. (°C)	Time (hr)	
Benzyl alcohol	A	25	1	25
		60	1	68
		60	3	97.5 96.1 95.2
		67	2	94.9
		67	3	94.8
		100	2	95.9 94.9
	B	60	1	99.6
		60	2	99.6
		60	3	99.0
2·6-bis (Hydroxymethyl)-4-methyl phenol	A	60	3	96.2 93.7 94.8
				99.6 100.5
o-Hydroxy benzyl alcohol	B	60	3	99.2 99.4
p-Hydroxy benzyl alcohol	B	60	3	100.2 99.6
Benzhydrol	B	60	3	100.0 99.6

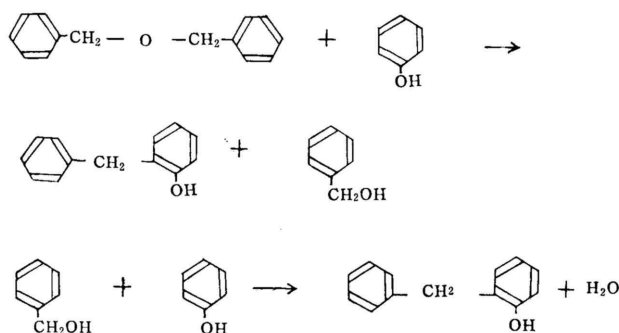
Note Reagents, A. 70 wt.% Phenol, 28 wt.% Benzene, 2wt.% p-Toluene sulfonic acid.
 B. 70 wt.% Phenol, 29 wt.% Xylene, 1 wt.%, Boron trifluoride.

P-BF₃ 試薬はStenmarkらによって提案された触媒であり，Martinが用いたp - トルエンスルホン酸触媒より活性であると報告されている。Stenmark らによる両触媒比較試験報告結果の一例を Table 1 - 5 に示すが，P - BF₃試薬の優位性は明らかである。

ここで，フェノール・アルコールに対する反応は次式によって進行して水を生成するが，

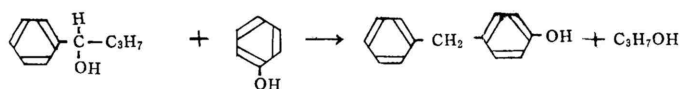


ジベンジル・エーテル (Dibenzyl ether) は次の 2 段反応によって 1 mol の生成水を放出



する。ただしアルキル・ベンジル・エーテル (Alkyl benzyl ether) はフェノールと縮合するが水を放出しないので留意する必要がある。

即ち



またKarl - Fischer法におけるその他の副反応としては，ホルムアルデヒド，アセトアルデヒド，ベンズアルデヒドなどが100%反応するため，Stenmarkらは試料中の水分測定の際にはシアン酸 (Hydro cyanic acid) によってアルデヒド基の妨害作用を徐き，また別途にアルデヒド基を測定して生成水の補正をおこなっているが，操作の煩雑性および危険性より好ましくないため，本試験では室井²²⁾らによって提案された前記脱水溶剤PP「ミツビシ」を用いた。本脱水溶剤はピリジンおよびプロピレン・グリコールの混合溶液である。

なお試薬の使用量は予備的試験によって決定した。

3.2 反応条件の選定

StenmarkらはP - BF₃試薬との反応条件としてはTable 1 - 5の結果から60℃，3hrで充分であると結論づけており，著者もモデル物質での予備試験によりその妥当性を認めた。リグニンおよびそのメチロール化物については試薬に対する溶解性，構造の複雑性から同一反応条件が適切であるとは考え難い。そのため本研究の目的に適合した反応条件の選定試験をおこなった。

3.2.1 試験方法

試料は工業的に排出されたN材クラフトパルプ排液を約pH9に調整し、60℃で加熱前処理後析出してくるクラフトリグニンをアイムコ型ベルト・フィルターで1段目のろ過をおこない、さらに可及的に水溶性物質を除去するためベルト・フィルターおよび小型フィルター・プレスを用いて3回ろ過水洗をおこなったものである。著者の研究目的は実用的見地から樹脂共縮合用原料としてのリグニンの価値を位置づけようとするため、さらにリグニン精製度を向上させるための処理ははぶいた。

供試クラフトリグニン試料 (S₁) の物性は下記のとおりである。

含水率	5.88% (Karl-Fischer法)
灰分	4.15%
硫黄	1.85%
メトキシ基	13.70% (島津製作所製アルコキシ基定量装置)
-CO基	0.66% (IR法)
全Ph(OH)	4.46% (IR法)
解離性Ph(OH)	3.37% (IR法)
数平均分子量	1,334 (アセチル化 Rast法)

なおここで (pH13.8) - (pH6.6) を一応全フェノール性水酸基, " (pH11.8) - (pH6.6) を解離性のフェノール性水酸基とした。

またメチロール化リグニンは前記クラフトリグニン (S₁) 1mol (1molをMW・188と仮定) に対してF₂ 2mol (35%ホルマリン使用) およびNaOH 0.5mol (1N水溶液) を配合し、60℃で3hr反応せしめたのち中和分離し凍結乾燥したものである。メチロール化リグニンの含水率は2.03%, メトキシ基含有率11.70%・灰分0.89%である。

原試料およびメチロール化試料約200mgを採取し、3.1項に記載した手順により反応せしめた。反応条件は温度60℃および80℃, 時間0.5~4hrとした。

3.2.2 試験結果および考察

次式によって計算した生成水測定結果をTable 1 - 6に示す。

$$\text{生成水 (equivalent per 100 g)} = \frac{(A - B) F}{W \times 10 \times 18.02} - \frac{D}{18.02}$$

ここで, A; 試料の生成水定量に要したKarl - Fischer 試薬量 (ml)

B; ブランク試験に要したKarl - Fischer試薬量 (ml)

F; Karl - Fischer試薬の力価 (mg/ml)

W; 試料採取量 (g)

D; 試料中の含水率 (%)

温度60℃において反応時間が短い場合は、所定時間反応後も不溶解分が存在がみうけられるため、十分な脱水反応がおこなわれなかったことは明白であり、その結果メチロール化

リグニンからの生成水量が原料より小さく示されることも生ずる。

ここでメチロール基付加量は、メトキシ基当りの生成水増加量で示した (Table 1-7参照)。

Table 1-6 Determination data of water formed
(mol/100 g OD, sample)

React. temp. (°C)	Sample	React. time (hr)				
		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
60	Original lignin	0.1456	0.1470	0.1622	0.1737	0.1918
	Methylol lignin	0.0839	0.1363	0.2082	0.2290	0.2517
80	Original lignin	0.2191	0.2331	0.2539	0.2750	0.2945
	Methylol lignin	0.3314	0.3462	0.3757	0.3980	0.4109

Table 1-7 Relation between methylol number calculated of methylol lignin and reaction conditions with P-BF₃ reagent. (mol/OCH₃)

React. temp. (°C)	Sample	React. time (hr)				
		0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
60	(A) Methylol lignin	0.2226	0.3616	0.5524	0.6076	0.6678
	(B) Original lignin	0.3299	0.3330	0.3675	0.3935	0.4345
	(A-B) Methylol number	-0.1073	0.0286	0.1849	0.2141	0.2333
	(A) Methylol lignin	0.8793	0.9185	0.9968	1.0560	1.0902
80	(B) Original lignin	0.4964	0.5281	0.5752	0.6230	0.6672
	(A-B) Methylol number	0.3829	0.3904	0.4216	0.4330	0.4230

小林ら²³⁾のクラフトリグニンに対するフェノールの反応に関する研究によれば、塩酸を触媒とし温度130 でフェノール化せしめた際、反応時間の延長に伴いフェノール結合量が増加するが、6hr以後の増加率は少なく、また温度130 , 時間9hrでの結合量は約0.43mol / OCH₃であると報告している。また載ら²⁴⁾によると、N材クラフトリグニンを小林らと同様に塩酸触媒を用い、130 で3hrフェノール化した場合、約40%即ち0.93mol / OCH₃のフェノールが結合するとのべている。さらに小林らは、リグニンのフェノール化における二次的反応としてリグニンの低分子化がおり、それに伴ってフェノールと反応しうる基が生成するため、初めからリグニン中に存在するフェノールとの反応基量を求めることは困難であるとしており、これが両者の研究報告結果の差異の原因とも考えられる。

著者の試験結果においても反応時間の延長に伴い生成水量が増加しており、60 で反応せしめると4hrで小林らの測定値とほぼ一致しているが80 になるとさらに50%程度増加している。しかしメトキシ基当りの原料およびメチロール化リグニンの生成水量の差は、温度80 , 時間2~4hrで一定値を示していること、およびStenmark¹⁷⁾らの試験、即ちレゾール型フェノール樹脂中の各種酸素含有基の含有量測定値と P-BF₃試薬による生成水量より計算したメチロール基およびジベンジルエーテル基量との比較結果を参照することによって、本試験に用いたメチロール化リグニンは温度80 , 時間2~4hrで反応せしめた際の平均値即ち0.43mol / OCH₃ (原リグニン100g当り約0.19mol) が、一応付加さ

れたメチロール基量と推定してさしつかえないであろう。

また本試験における反応形式は、塩酸触媒によるフェノール化の反応条件より緩和であるが、フェノールとの脱水縮合反応が主要反応であると推定されるためP - BF₃試薬との反応生成物を再沈澱 - 減圧乾燥法によって採取し、反応生成物的1mgを約200mgの赤外線吸収スペクトル（以下 IRスペクトルと略記）用KBrに混合錠剤化し、日立製作所製GPI - 型赤外分光光度計によって測定したスペクトルの一例をFig1 - 7に示す。図示したスペクトルは前記メチロール化物をP - BF₃試薬とともに80℃、3hr反応せしめたものであるが、原料リグニンに存在していなかった2つの新しい吸収（758cm⁻¹、835cm⁻¹）が認められることは、小林ら²⁶⁾のフェノール化における試験結果と同様である。758cm⁻¹の吸収は、試薬中

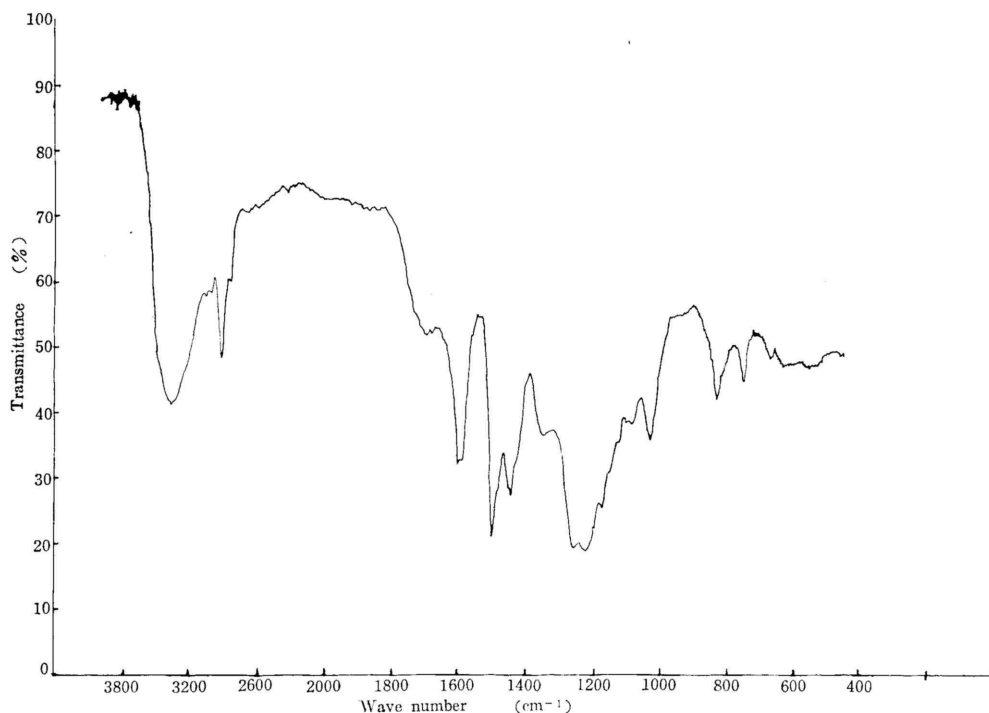


Fig. 1-7 Infrared spectrum of kraft lignin reacted with P-BF₃ reagent.

のフェノールのortho位との核結合によるものであり、また835cm⁻¹における吸収はpara置換体による吸収であるといわれている²⁶⁾。ここで835cm⁻¹の吸収は、リグニンに存在する820cm⁻¹および860cm⁻¹近傍の吸収と重なりあうことも考えられるため、758cm⁻¹および芳香族のCH骨格振動である1600cm⁻¹の吸収にベースラインをひき、頂点強度法によって見掛けの吸光度log₁₀(T₀/T)₁₆₀₀を規準としたlog₁₀(T₀/T)₇₅₈の比を計算した（Fig 1 - 8参照）。上記手法による場合は、当然結合フェノール量の含有率が変化するため芳香族のCH骨格振動である1600cm⁻¹の吸光度を規準とすることに問題はあるが、参考資料として、原料リグニン（試料S₁）および同試料によって調製したメチロール化リグニンを、

温度80℃，時間1~4hr，P-BF₃試薬と反応せしめ，えられた生成物の吸光度比をFig 1-9に示した。図によって明らかなことは，隣接4Hにもとづく芳香族化合物のCH面外変角振動である758cm⁻¹の吸光度が，P-BF₃試薬との反応時間の延長に伴い増加し，またメチロール化物は原試料より増大していることである。即ち試薬との反応によって生成する水は，フェノールとの脱水縮合によるものであり，しかもアルカリ溶液中においてリグニンとFを反応せしめるとメチロール化反応がおきていることは明白である。

上記諸結果より，本法によるメチロール基の定量法は試料の分解反応を伴う危険はあるが，一応原試料の生成水量を測定補正することによって，この危険を排除しうると思われる。本項ではリグニンのメチロール基定量的際の適正な反応条件を見出したが，さらに以下の項でその妥当性を検討していく。

3.3 メチロール化モデル物質と

P-BF₃試薬との反応

Stenmarkおよび著者の予備試験により，モデル物質によるP-BF₃試薬との反応条件は，60℃-3hrで充分であることは理解さ

れるが，前項による反応条件の選定試験の結果，リグニンおよびメチロール化リグニンを60℃で反応せしめると不溶成分の存在が認められるなどの理由によって，80℃で2~4hr反応せしめる必要が認められ，適正条件として80℃-3hrを選定した。ここで数種の単純なメチロール化フェノール類のモデル物質を用い，選定された反応条件で定量的にメチロール基を測定しうるかどうかを検討した。

3.3.1 試験方法

供試したモデル物質は，オイゲノールのメチロール化物，バニリール・アルコール，o-メチロール・フェノール，トリメチロール・フェノールのLi塩であり，P-BF₃試薬，脱水溶剤の使用量などは前項と同様とし，反応条件は80℃-3hrに限定した。

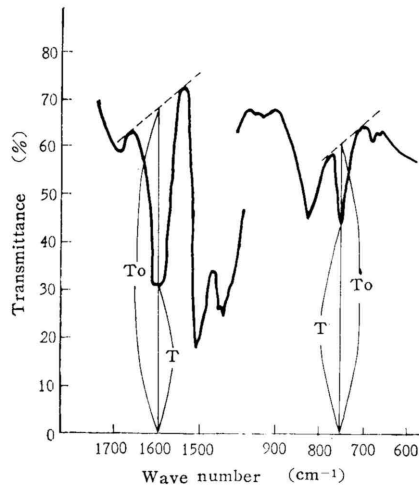


Fig. 1-8 Explanation of the method to determine $K = \log_{10}(T_o/T)_{758} / \log_{10}(T_o/T)_{600}$.

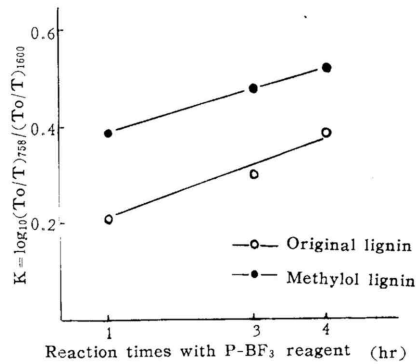
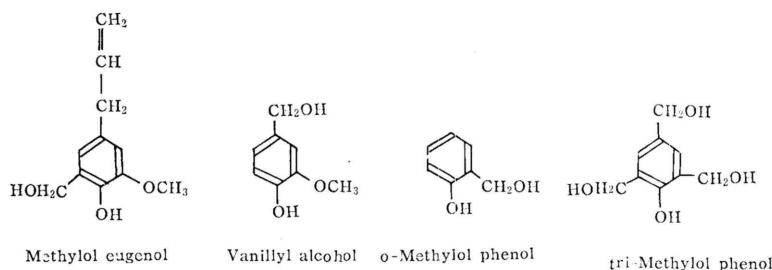


Fig. 1-9 Comparison with the number of K of original lignin and methylol lignin



3.3.2 試験結果および考察

測定結果を Table 1 - 8 に示す。

Table 1-8 Methylol number of model compounds determined with P-BF₃ reagent · Karl-Fischer method

Item	Models	o-Methylol phenol	Li. salt of tri-Methylol phenol	Vanillyl alcohol	Methylol eugenol
Sample (g)		0.1017	0.1012	0.1019	0.2185
Mol. weight,		124.13	189.94	154.13	194.23
Water formed (mol/100g)		0.7955	1.5076	0.6841	0.5203
(mol/mol)		0.9875	2.8635	1.0544	1.0104
Found./Calcu. (%)		98.75	95.45	105.44	101.04

ここに使用したo-メチロール・フェノールは市販品であり、トリメチロール・フェノールは瀬戸の方法¹⁴⁾、バニリール・アルコールはバニリンの還元によって合成したものである。オイゲノールのメチロール化合物は“Part 2 - 2, モデル物質とホルムアルデヒドとの反応”において、温度60 でメチロール化した物質より精製したものであり、ペーパークロマトグラフィ(以下PPCと略記)、F吸収量および紫外線吸収スペクトル(以下UVスペクトルと略記)の測定結果によってo-メチロール・オイゲノールと判断されたものである。

Table 1 - 8に示した結果によって、前項試験で選定したメチロール基の測定条件、即ちP - BF₃試薬との反応条件を80 , 3hrとしてもなんらの支障もなく、定量的にメチロール基を定量しうることを認めた。

3.4 原料リグニンとP - BF₃試薬との反応

“3.2 反応条件の選定”における試験で認められたごとく、原試料としたクラフトリグニンにおいてもP - BF₃と反応し水を生成する。また生成水量は反応条件の苛酷になるにともない増加することは、酸触媒を用いたフェノール化の試験結果と類似していることも認めた。リグニンのフェノール化に関する研究としては、前記小林らおよび載らの他にWacekら²⁷⁾、Kratzlら²⁸⁾、石川²⁹⁾などの報告があり、また著者の研究の直接目的ではないが、リグニンのフェノール化反応に関する補足的知見をうることを目的として、還元リグニンおよび数種の単純なモデル物質を用いて試験をおこなった。

3.4.1 試験方法

試料 No. S₁のクラフトリグニンをNaBH₄によって240hr還元し、再沈澱 - 凍結乾燥に

よって調製した還元クラフトリグニンおよびバニリン、バニリン酸など数種のモデル物質を P - BF₃試薬と反応せしめ生成水を測定すると同時に、還元リグニンと P - BF₃試薬との反応生成物のIRスペクトルおよびモデル物質との反応液をPPCによって観察した。PPCの展開溶剤はGem キシレン：メチルエチルケトン：ホルムアミド（25：25：1），ペーパーは東洋ろ紙No.50を使用し下降法によって展開した。

3.4.2 試験結果および考察

還元クラフトリグニンと P - BF₃試薬とを，反応温度80℃，時間1～4hrと変化させて測定した生成水量をTable 1 - 9に示す。なお試料のメトキシル基含有率は13.18%即ち0.4246

mol / 100gである。また還元および未還元試料の生成水量を比較して示すと Fig. 1 - 10のごとくになり，生成水量の差はメトキシル基当り約0.12～0.15molとなる。この生成水増加量は，クラフトリグニン中の全カルボニル基量にほぼ匹敵する数値である。

小林らの還元試料による研究結果²³⁾によれば，塩酸触媒下におけるフェノール結合増加量は約0.04mol / OCH₃程度であって，ベンゼン核に共役しているカルボニル基量（約0.06mol / OCH₃）³⁰⁾に類似した数値を示しており，Kratzlらによる研究結果より類推されるごとく側鎖位の水酸基が反応位置であると考えられる。

したがって本研究の結果でも，位の水酸基とフェノールとの脱水縮合反応は当然おきているものと推定されるが，脱水生成量から考察すると，さらに他部位における水酸基との脱水縮合反応がおきる可能性もある。但し還元試料に対するフェノール結合量の差異が触媒の違いによるものかどうかは追求しなかったが，BF₃はあたかも強酸のごとき挙動を示し反応を促進するものであり，また副反応を抑制し効果的に主反応のみを促進する特質を有する触媒として知られている³¹⁾。またP - BF₃試薬との反応生成物のIRスペクトルの測定結果より，波数1600cm⁻¹と758cm⁻¹の吸光度比〔log₁₀ (T₀ / T)₇₅₈ / log₁₀ (T₀ / T)₁₆₀₀〕を計算し，還元試料および未還元試料と比較するとFig. 1 - 11のとおりであって，還元試料がより多くのフェノールと脱水縮合することは

Table 1-9 Water formed in the reaction of NaBH₄ reduced kraft lignin with P-BF₃ reagent under various conditions.

React. time (hr)		1.0	2.0	3.0	4.0
Water formed	mol/100g	0.2763	0.3086	0.3202	0.3325
	mol/OCH ₃	0.6507	0.7268	0.7541	0.7831

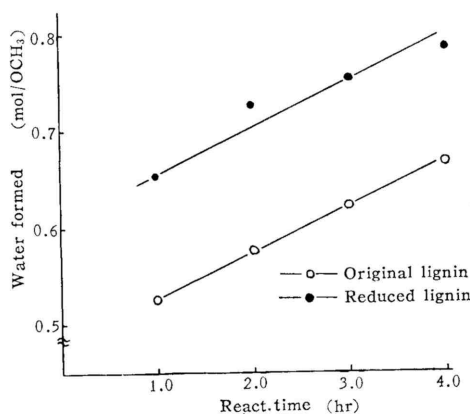


Fig. 1-10 Comparison data of water formed between original lignin and reduced lignin.

明らかである。

上記試験および前項においておこなった数種のフェノール・アルコールのモデル試験によって、メチロール基を含むアルコール性水酸基がP-BF₃試薬と脱水反応し、試薬中フェノールのortho位またはpara位と縮合することは明らかであるが、構造の複雑なリグニンとフェノールとの脱水縮合反応をさらに考察するため、同一手法によって教種の単純モデル物質との生成水量を測定した。

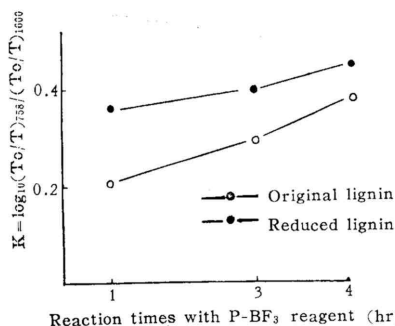


Fig. 1-11 Comparison with the number of K of original lignin and reduced lignin.

Table 1-10 Reaction of model compounds with P-BF₃ reagent

Model compounds	Guaiacol	o-Cresol	p-Creosol	Vanilline	Aceto-vanillone	Eugenol	Isoeugenol	
Item								
Sample (g)	0.2523	0.1837	0.2751	0.2072	0.1970	0.2190	0.1934	
Water formed	mol/100g	0	0.0132	0.0141	0.6525	0.0774	0.0126	0.0520
	mol/mol	0	0.0143	0.0195	0.9927	0.1284	0.0207	0.0853

Model compounds	Trans-stilbene	Vanillic acid	Ferulic acid	p-Hydroxy phenyl acetic acid	Benzoic acid	p-Cumaric acid
Item						
Sample (g)	0.2059	0.2018	0.2030	0.2070	0.0745	0.1689
Water formed	mol/100g	0.0094	0.4411	0.4840	0.4599	0.5187
	mol/mol	0.0169	0.7412	0.9398	0.7423	0.8507

P-BF₃試薬との反応条件はすべて80 - 3hrでおこない、Karl-Fischer試薬による生成水量測定結果をTable 1-10に示す。

供試モデル物質のうち、バニリンおよびカルボン酸誘導体（バニリン酸、フェルラ酸、P-ヒドロキシ・フェニル酢酸、安息香酸、P-クマール酸）の生成水量は多く、アセトバニロンも僅か脱水反応がおこなっているが、その他の物質は殆んど水を生成しない。Gem.によるPPCによると、アセトバニロンのP-BF₃試薬反応物は標品の他に1コ（ジアゾ化スルファニル酸でyellowに呈色）、バニリンは4コ（orange, brown orange, red, redish orangeに呈色）のスポットが認められるが、これらはいずれもhydrazoneをつくらずカルボニル基の消失が推定される。なおこれら標品以外のスポットのRf値は標品より小であった。カルボン酸誘導体のPPCによると、バニリン酸で標品以外に3コ（いずれもジアゾ試薬でyellowに呈色、Rf値が標品より小なるもの1コ、大なるもの2コ）、フェルラ酸で4コ（Rf値の標品より小でorangeの呈色を示すもの2コ、標品よりRf値が大でorange, redの呈色を示すもの各1コ）、P-ヒドロキシ・フェニル酢酸で3コ（yellowに呈色し標品よりRf値の小なるもの1コ、orangeに呈色し標品よりRf値の大なるもの2コ）のスポットが認められた。また安息香酸とP-BF₃試薬との反応物のPPCの結果、フェノール以外にジアゾ試薬と呈色反応するスポットはみうけられず、したがってフェノール

との縮合反応はおきていないことが推定され、P-ヒドロキシ安息香酸も標品以外の生成物は認められなかった。なお上記カルボン酸誘導体の反応物中、2・4ジニトロ・フェニル・ヒドラジンによって呈色する物質は生成されていない。

載ら²⁴⁾によると、塩酸触媒をもちいたクラフトリグニンのフェノール化反応において、全カルボニル基量はフェノール化によって減少し、また結合フェノールの増加によって僅かながら増加することが認められることより、カルボニル基の一部はフェノールと反応するが二次的にまたカルボニル基が生成することを示唆している。著者によるモデル物質とP-BF₃試薬との反応においてもカルボニル基の一部がフェノールと反応することが認められ、しかも脱水縮合反応をとまなうことが判明した。

またカルボン酸誘導体による試験によると、標品よりRf値の大である生成物が認められ、しかもジアゾ試薬による呈色は黄色化の傾向にあること、安息香酸は脱水するが少なくともフェノール性水酸基を遊離した型でフェノールと反応しないこと、などの諸結果がえられ、脱メトキシル基、脱カルボキシル基などの反応も推定される。これらの機作についてはフェノール以外の3弗化硼素錯化合物を用いた反応などによって検討することも有用であると考えられるが、本研究の主目的でないのでさらに考究することはおこなわなかった。

いずれにせよリグニンとP-BF₃試薬との脱水反応に関与する官能基としては、側鎖アルコール、カルボニル基とフェノールの脱水縮合反応と同時に脱カルボキシル基による水の生成も考えられる。しかしメチロール化前の原料リグニンの生成水量を測定補正することにより、メチロール基定量値に対する悪影響は殆んどないであろう。

4. 遊離フェノールの定量

本章のはじめに記載したごとく、本研究の目的はF系樹脂原料としてのリグニンの位置づけ、およびフェノール、Fとの3成分系による実用可能な樹脂の製造方法の確立にあるため、配合成分の一つであるフェノールの動きを把握するための定量法を明確化しなければならないことは当然である。

通常レゾール系樹脂中のフェノール定量法としては、水蒸気蒸溜法^{32),33)}、赤外線分析法などがあげられるが操作が煩雑であり、分析に長時間を要するなどの問題点がある。分析に際し留意しなければならない点としては、反応性に富んだメチロール化合物および遊離Fの影響をうけることなく遊離フェノールを精度良く定量することにあるが、大島ら³³⁾は水蒸気蒸溜する際のpHなどの条件を注意深く調節することによって目的をはたしている。しかし、全操作には約2~3hrを必要とすることが難点である。またGCを使用して短時間に精度良く定量する方法を案出した藤原ら³⁵⁾は、特殊試料注入管を作製付属せしめて上記諸問題を解決している。堀内、瀬戸³⁶⁾はレゾール中の遊離フェノール量と反応条件との関連性検討の手法として、藤原らの定量方法を応用しているが、著者はさらに簡便な方法によってメチロール化高分子化合物を除去して精度良くGC分析をおこなうため、Stevens³⁷⁾の方法を参考として3成分混合樹脂中の遊離フェノールを容易に定量する方法について検討を加えた。

4.1 装置および測定方法

装置は“吸収ホルムアルデヒドの定量”の節で記載したと同様に、日立製作所製KGL2型GC装置を用い、次の操作条件によって測定をおこなった。

固定相液体; Polyethylene glycol 600

固定相担体; Celite

固定相液体添着率 ; 15w%

カラム長; ステンレス製4m

カラム温度; 137

気化室温度; 200

キャリアガス; He70ml/min

また定量法としてはp-クレゾールを標準物質とする内部標準法によることとした。Fig. 1-12に精製フェノールおよびp-クレゾール混液のクロマトグラムを示す。

4.2 フェノールの検量線

精製フェノールおよびp-クレゾールをエーテルに溶解した試料のクロマトグラムよりフェノール/p-クレゾールの高さ比を測定し、重量比との関係を最小二乗法によって求めた結果をFig. 1-13に示す。ここでxは重量比、yは高さ比をあらわす。また検量線作成時には15コの測定点より回帰直線を求めy_iの実測回数は3回としたので、Fおよびメタノール検量線作成時と同様の式によって計算された危険率5%における平均値yに対するxの推定値はTable 1-11に示すごとくになる。この計算の結果、高さ比0.2~1.8の

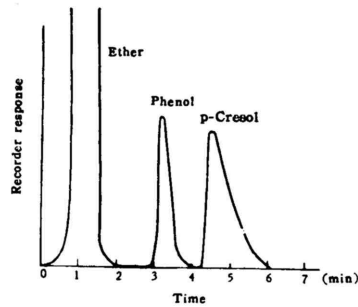


Fig. 1-12 Gas chromatogram of Phenol and p-Cresol

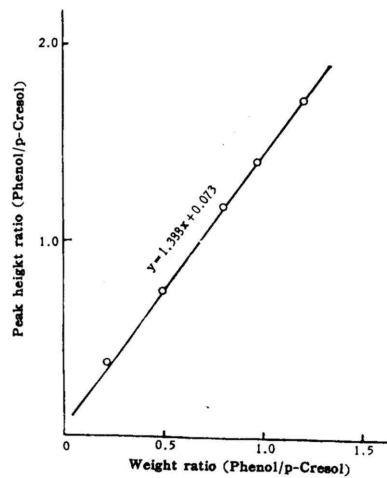


Fig. 1-13 Calibration curve for Phenol.

Table 1-11 Predicted values of weight ratio(x) at a 95% confidence interval.

Peak height ratio (y)	Predicted values of weight ratio (x ± β)
0.2	0.091 ± 0.033
0.4	0.235 ± 0.030
0.6	0.380 ± 0.028
0.8	0.524 ± 0.027
1.0	0.668 ± 0.026
1.2	0.812 ± 0.027
1.4	0.956 ± 0.028
1.6	1.100 ± 0.030
1.8	1.244 ± 0.033

間においては高さ比1.0附近が最も定量誤差が小さいことを示しており、例えばp-クレゾール1gを添加し高さ比1.0のピークが得られた場合は±26mg、高さ比1.8の場合は±33mgの誤差が生ずる可能性がある。

4.3 GC分析方法の検討

前項の試験により、エーテル中に溶解せしめた精製フェノールはp-クレゾールを用いた内部標準法によって精度良く定量することが可能となったが、本研究の対象物質となるリグニン系樹脂は、通常のレゾールより組成が複雑であり、且つフェノール含有量も少ないためGC分析用試料の調製方法および分析方法について充分検討する必要がある、次の諸問題を確認しなければならない。

即ち

検液中の遊離フェノールと内部標準物質として配合したp-クレゾールが同一比率でGC分析用試料に移行すること。

GC分析用試料調製中に遊離フェノールと他成分が反応しないこと。

GC分析中にフェノール同志、またはフェノールと他種混合物質（例えばメチロール化合物）が縮合または分解などの副反応をおこさないこと。

4.3.1 GC分析用試料の調製法

GC分析用試料は、Fig. 1-14に示す方法によって調製した。即ち熱硬化性物質による弊害を減少させるため、検液を中和し樹脂分を沈澱せしむると同時に、フェノールおよびp-クレゾールをエーテルによって抽出し分析用試料とした。調製中に塩酸々性後食塩飽和したのは、比較的水に対する溶解度の大きいフェノールを定量的にエーテル層に移行させるためであるが、PPCの結果によると著量の一核体フェノール・アルコールなども含まれていた。

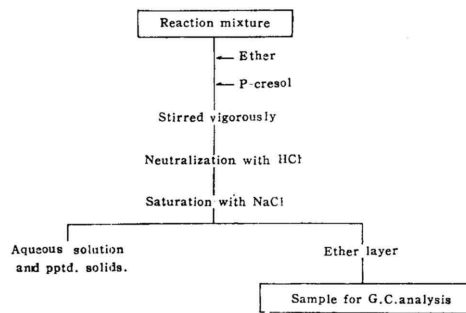


Fig. 1-14 Preparation procedure of sample for GC analysis.

4.3.2 分析方法の検討

前記せる諸問題を検討するため、GC法により遊離フェノールを測定したリグニン、フェノールおよびF3成分系による初期縮合反応液を原試料とし、これに精秤したフェノールを適当量添加した検液を数種作製しGC分析法によってフェノールの検出率を測定した。

原試料とした初期縮合液の配合量および反応条件はつぎのとおりであり、特にフェノール配合比を大としてGC分析時の障害の一大要因となるメチロール化フェノール生成量の増大を計った。

配合量；クラフトリグニン 43.0g

フェノール	68.6g
バラホルムアルデヒド	48.7g
苛性ソーダ	8.8g
水分	255.2g
縮合条件；温度	60
時間	30min

なお原試料中には相当量のメチロール化フェノールが含有されていることを2次元のPPC¹⁴⁾によって同定した。

試験結果はTable 1 - 12に示すとおりであり，表中フェノール含有率計算値としてあるのは，原試料中の遊離フェノール量と添加量より算出したものである。また水蒸気蒸溜法に

Table 1-12 Recovery data of Phenol in lignin resin.

No.	Resin (g)	Phenol added (g)	Calculation amount A (g)	Found, B (g)	B / A (%)
1	4.5144	0	—	0.1250	—
2	4.8238	0.0669	0.2005	0.1975	98.50
3	4.8211	0.1100	0.2435	0.2433	99.92
4	5.3143	0.2145	0.3617	0.3646	100.08
5	4.9536	0.3630	0.5002	0.4997	99.90

よって測定した遊離フェノール量は2.73%であった。表により明らかなごとくフェノール検出率の誤差は最大1.5%であり，検量線作成時の誤差範囲内である。また大島，井本により改良された水蒸気蒸溜法³³⁾とGC分析法とで数種のレゾール型フェノール樹脂中の遊離フェ

ノール測定比較値の一例をTable 1 - 13に示したが，一応満足しうる結果をえた。

従って，以上の諸結果によりGC分析法による際に危惧された前記問題点，即ち検液の中和時における縮合，エーテルによるフェノール，P - クレゾール抽出比の問題，およびGC装置内での縮合，

熱分解などによる定量値への影響は無視してよいことになり，リグニン配合樹脂あるいは通常のレゾール型フェノール樹脂中の遊離フェノールを精度良く，しかも短時間に測定することが可能となった。

Table 1-13 Comparison of GC method and steam distillation method

Samples	Per cent present	
	Steam distillation method	G C method
A	12.97	12.26
B	12.60	12.07
C	1.35	1.27

5. 結 論

Part1においては、アルカリ溶液中におけるリグニン、フェノールおよびF3成分系における樹脂化反応機構を解明するための手法を明確化するため、GC法による吸収Fおよび遊離フェノールの定量法および付加メチロール基の定量法について考究した。

試験結果を総括すると次のとおりである。

(1) 遊離Fおよびメタノールは、内部標準物質としてアセトンを追加し、塩酸々性化後自然経過をおこない、えられたる液をGC分析用試料として同時定量することが可能である。GC分析に際しては低分子リグニン質、フェノールおよびそれらのメチロール化合物の悪影響は認められなかった。またアルカリ溶液中におけるFの副反応としてはCannizzaro反応以外認められなかったため、リグニン、フェノールあるいは両成分混合物とFとの反応液中のメタノールおよび遊離Fを定量することによって、吸収F量を精度良く、且つ容易に算出することが可能であり、十分必要なデータを与えるものである。なお分析用カラムには、ダイアソリッドS - ジエチレングリコール・サクシネートを固定相として用いたが、F定量の際は固定相液体中の僅かな水酸基量の差異および不純物の含有量によって分離度または保持時間に変化をもたらす、分離状態が変化する可能性があることに留意しなければならない。

(2) リグニンに対する付加メチロール基量の定量法としては、本研究の最終目的を考慮し、直接フェノールと脱水縮合する官能基を測定する手法について検討を加えた。即ち特異な万能触媒として知られている3弗化硼素およびフェノールの錯化合物と検体とを反応せしめ、methylene結合によって生成してくる水をKarl - Fischer法によって定量しメチロール基量を算出するものである。条件検討の結果、リグニンの場合は80 - 3hr、P - BF₃試薬と反応せしめ、原試料の生成水量を測定補正することによってメチロール基を定量することが適当であり、またモデル物質によっても定量的にメチロール基を測定しうる事が確認された。

P - BF₃試薬との反応生成物のIRスペクトル測定の結果、試薬中のフェノールはortho位およびpara位でリグニンまたはメチロール化リグニンと結合していることが明らかとなり、またリグニン中のメチロール基、側鎖アルコールおよび一部のカルボニル基との反応が考えられるが、単に脱カルボキシル基によって水が生成することも推定された。

(3) 遊離フェノールは検液中にp - クレゾールを内部標準物質として加え、食塩飽和後十分攪拌しながら塩酸々性となし、エーテル層にフェノールおよびp - クレゾールを移行させてGC分析用試料を調製した。本手法によればリグニン質など高分子物質の影響およびフェノールなどとともにエーテル抽出される低分子量のメチロール化合物の悪影響は認められず、また内部標準物質とフェノールの比が変化することなくエーテル層に移行しており、精度良く且つ短時間に遊離フェノールを定量することが可能である。

Part2 リグニンとホルムアルデヒドとの反応

1. ま え が き

緒言において記載したごとく、本研究の目的は疎水性のリグニンであるクラフトリグニンおよび濃硫酸法加水分解リグニンを用いて、耐水性のフェノール-F系樹脂製造用共縮合原料としての位置づけをおこない、さらに基本的な考え方にもとづいて実用化の可能性ある樹脂、特に木材工業用樹脂接着剤あるいは軽量建築材料などを目的とした発泡性リグニン樹脂の製造法について考究することである。リグニン、フェノールおよびF3成分系より樹脂を製造する際、その反応機作についても明確化しておくことは、適正な樹脂製造条件の選定に役立つししかもリグニン・プラスチックに対する信頼性を増加せしめるばかりでなく、さらに新たなリグニン用途開発の可能性を検討する指標ともなりうると信ずる。

上記成分系によって樹脂を合成する場合、如何なる製造方法を用いるにせよ、リグニンとF、フェノールとFおよびリグニンとフェノールとの反応が素反応となり、各樹脂製造方法に合致した手法によって各素反応を考究する必要がある。

著者は、樹脂製造方法の難易性、製造装置の問題、樹脂の湿潤性および経済性などを考慮してレゾール型の樹脂を製造することが最も妥当であるとみなし、苛性ソーダを触媒とした樹脂化研究を進めることとした。ここで上記各素反応中、アルカリ溶液中におけるリグニンとフェノールとは通常用いられる樹脂縮合条件範囲内においては反応しないため³⁹⁾、リグニンとFおよびフェノールとFに関する反応について検討すればよい。フェノールとFに関する研究はBaekelandによる研究以来古くからおこなわれており、“Part 1-3 メチロール基の定量”においても記述せるごとく多くの研究者によって反応機構がほぼ明らかにされている。しかし、リグニンとFとの反応に関する研究については、利用を目的とした場合にも不十分であるといわざるをえない現況であるので、Part2においてはアルカリ（苛性ソーダ）溶液中におけるリグニンとFとの反応について検討することとした。

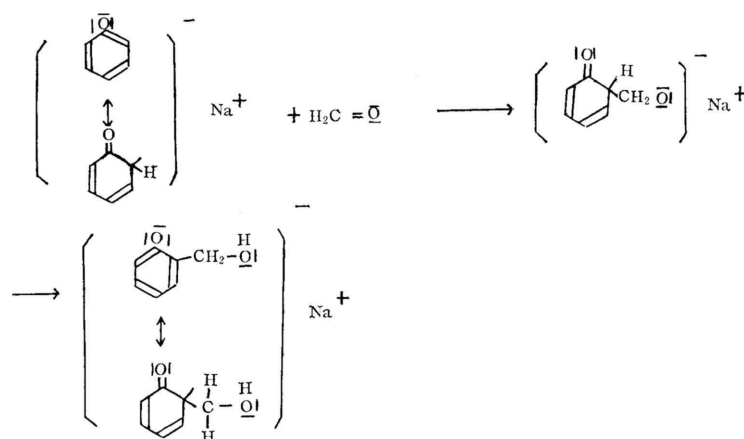
リグニン系樹脂は、その他各種熱硬化性樹脂と同様、加熱前には被着材である木質材料に対する湿潤性あるいは流動性に富み、しかも熱硬化時においてはフェノールを核としたリグニン・フェノールの巨大網状構造が形成されるべきであるとの基本的な見地より研究を進めた。したがってリグニンとFとの反応についてはメチロール基の付加反応を重視し、各種モデル物質を用いて各官能基が反応性におよぼす影響について検討したのち、クラフトリグニンの反応性と適正なメチロール化条件の選定、および反応性に劣るといわれている濃硫酸法加水分解リグニンの反応性について試験をおこなった。なお加水分解リグニンについては、特に反応性向上を目的としたアルカリ分解試験に重点をおいた。

2. モデル物質とホルムアルデヒドとの反応

アルカリ溶液中におけるリグニンとFとの反応を検討する際、phenoxy 核あるいは側鎖との反応を考慮する必要があるが、主要反応はphenoxy核を中心としたものであろうから、Lederer および Manasseによって見出されたフェノール・アルコール合成機構に関する知見が重要な示唆を与えるものと考えられる。通常フェノール類はaldehydeあるいはketone類と反応して種々の生成物をつくり、その性質は原料の違いおよび反応条件によって異なること、また普遍的な反応としてはフェノール類にメチロール基が付加し、さらに縮合反応によってmethylene誘導体を生成すること、ならびに2官能性以上のフェノール類におけるこれらの反応は、競争反応と逐次反応の複合した複雑な反応形式をとることなどが良く知られている。

リグニンを樹脂原料として利用する際は、前述のごとく生成樹脂の流動性、木質材料との湿潤性の問題などから、樹脂合成時に比較的分子の大きなリグニン構成単位をさらに巨大分子化する必要はなく、熱硬化時の巨大分子化を効率よくおこなわしむることが望ましいため、メチロール化反応を効率よく進めなければならない。

塩基性触媒によるフェノール・アルコールの生成機構について現在最も一般的な解釈は、1948～1950年にHultzschn^{39),40)} のえがいたもので、この反応の原動力はphenoxyd ionの求核性 (nucleophilic nature) とpH5以上の水酸基濃度によるものとしている。



また、これらの反応は当然置換基の種類および置換位置によって変化するものであるため、側鎖での反応も考慮され構造の複雑なリグニンのメチロール化反応機構を考察するためには、あらかじめ各種リグニン・モデル物質による反応性を検討し、各種官能基、例えばメトキシル基、カルボニル基、カルボキシシル基、側鎖2重結合および水酸基などが付加反応におよぼす影響度を明らかにしておく必要があるため本試験を逐行した。リグニンのモデル物質としては、上記各種官能基を有する物質であるというだけでなく、結合様式の異なるモデル物質も選定供試する必要もあろうが、本試験においてはメチロール化反応についての基本的

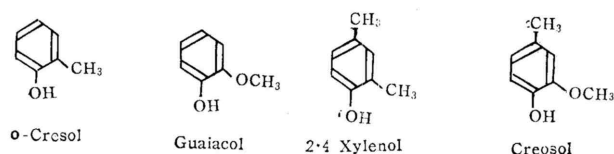
な機作を明らかにするため、単純なモデル物質を用いIF吸収量，PPC（Gem．正使用），UVスペクトル，IRスペクトルなどによって反応性および反応機構について考察を加えた。なおスルホン化モデル物質は本研究の目的には不必要であるため使用しなかった。

2.1 メトキシ基の影響

Bjorkman リグニン中にはC₆-C₃単位当り0.96mol，クラフトリグニン（pine）の場合でも0.82molのメトキシ基を有していると報告されており，³⁰フェノール性水酸基に対しortho位に位置している。フェノール類のメチロール化に関する研究によると置換基の種類および置換位置によって反応性が変化し，フェノール性水酸基に対しortho位またはPara位に -o/-p配向性の置換基が位置していると，一般的に反応性が低下するといわれている。しかし置換基がメチル基である場合の報告はみうけられるが，ortho位にメトキシ基が置換されている物質の影響について検討された例はみあたらないので本試験をおこなった。

2.1.1 試料および試験方法

モデル物質にはo-クレゾール，グアヤコール，2・4キシレノールおよびクレオゾール（2-Methoxy 1-4-methyl phenol）を用い，モデル物質：F：NaOH配合mol比を1：2：1と一定となしガラス・アンプルに充填封入し40℃の恒温水槽中で振盪しながら一定時間



反応せしめた。反応終了後水道水で冷却しFig. 1-5の方法にしたがってGC分析用試料を調製し吸収量を測定した。また塩酸々性化した反応液は，食塩飽和後充分エーテル抽出をおこない，抽出物はPPCによって検討を加えた。

なお配合の際は，モデル物質と1.4gのNaOHに水を加えて100mlとなし，一条件毎に20mlの水溶液とホルマリン4mlを加え全量25mlとしたのち30ml容量のガラス・アンプル中に封入した。

2.1.2 結果と考察

各試薬の配合量をTable 2-1に，また反応液のGC分析の結果メタノールの生成は認められなかったので，遊離F量から算出した吸収量（F_o-F_i）をTable 2-2に示す。

Table 2-1 Reaction conditions of formaldehyde and model compounds.

		($\times 10^{-2}$ mol)			
Model compound		Guaiacol	o-Cresol	Creosol	2,4 Xylenol
Item					
Sample		0.7014	0.6983	0.6972	0.7095
HCHO		1.3801	1.4084	1.4466	1.4183
NaOH		0.7052	0.6956	0.7000	0.6736

Table2 - 2の結果よりモデル物質1molに対するF吸収mol数を算出しFig. 2 - 1に示すが, ortho, para配向性であるメチル基およびメトキシ基がフェノール性水酸基に対してortho位に置換しているため, 反応速度を遅

くさせ, その程度はメトキシ基の方がいく分大きいようである。この点については, PPCによる生成物の検討ののちに速度論的に解析をおこなう。

Fとの反応時間が180~220minの反応物のエーテル抽出物をPPCによって分離し, ジアゾ化スルファニル酸およびFeCl₃試薬で発色せしめた結果をTable2 - 3に示す。

FeCl₃水溶液を発色剤と

して噴霧した場合, ortho位に置換基を有するフェノール, 特にフェノール・アルコールは最も強い呈色を示すこと, およびphenoxy核にすでに二つの置換基が存在している場合, 第三の置換基のいる位置は二つの置換基のうち配向性の強い方の支配をうけることなどの理由により, o-クレゾール, クレオゾールおよび2・4キシレノール反応物のPPC中FeCl₃水溶液による呈色物はo-メチロール誘導体と推定され, クレオゾール・メチロール化物の殆んどがこれで占められている。また2・4キシレノールの反応物には他にジアゾ化スルファニル酸試薬で発色する物質が相当量認められたが, キシレノール: NaOH配合mol比1:0.5で40℃, 3hr加温しても何らの反応物もPPCで認められなかったため, meta位にメ

Table 2-2 Effect of reaction times on the reaction of model compounds with formaldehyde, (at 40°C)

Item React. time(min)	Guaiacol		o-Cresol		Creosol		2・4 Xylenol	
	* Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi
0	1.380	0	1.408	0	1.447	0	1.418	0
20	—	—	1.270	0.138	1.385	0.062	—	—
30	1.210	0.170	—	—	—	—	1.363	0.055
40	—	—	1.174	0.234	1.305	0.142	—	—
60	1.132	0.248	1.145	0.263	—	—	1.209	0.209
90	—	—	—	—	—	—	1.110	0.308
100	—	—	—	—	1.122	0.325	—	—
120	0.949	0.431	0.926	0.482	—	—	—	—
150	—	—	—	—	—	—	0.996	0.422
160	—	—	—	—	1.077	0.370	—	—
180	0.803	0.577	0.789	0.619	—	—	—	—
210	—	—	—	—	—	—	0.872	0.546
220	—	—	—	—	1.020	0.427	—	—

* Note Fi; Free formaldehyde ($\times 10^{-2}$ mol)
Fo; Formaldehyde added ($\times 10^{-2}$ mol)

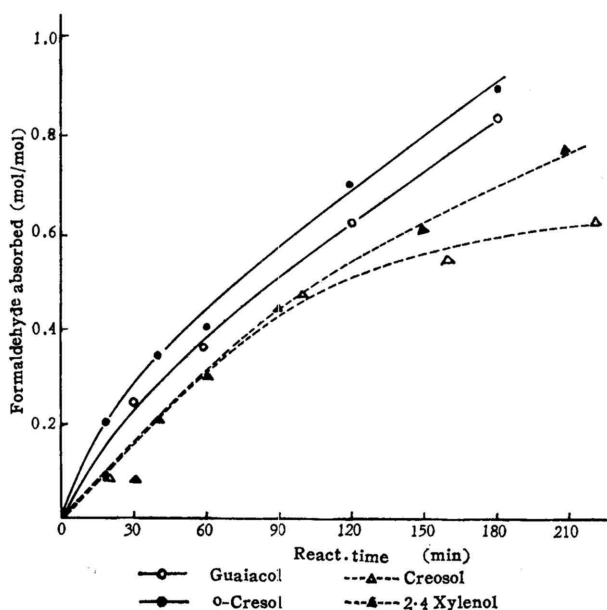


Fig. 2-1 Formaldehyde absorbed with model compounds.

Table 2-3 Paper chromatography of reaction mixture.

Model compound Color producing reagent Rf value	Guaiacol		o-Cresol		Creosol		2·4 Xylenol	
	Diaz. sulf. acid	FeCl ₃	Diaz. sulf. acid	FeCl ₃	Diaz. sulf. acid	FeCl ₃	Diaz. sulf. acid	FeCl ₃
0.1	+ (RO)	+ (B)			± (O)		± (O)	
0.2	+ (RO)		++ (O)					
0.3	++ (O)	++ (B)					++ (O)	
0.4	+ (RO)				+			
0.5			+++ (Y)	+++ (B)				
0.6					+++ (RP)	+++ (G)	++ (O)	
0.7			+					
0.8			+++ (O)					
0.9	Guaiacol(O)						+++ (YO)	+++ (B)
1.0			(O) o-Cresol	(B)	Creosol(P)		2,4Xylenol (RO)	

Note : Rf values = $\frac{\text{distance of the spot of a substance from the front}}{\text{distance of the spot of 2·4 Xylenol from front}}$
 (RO) ; red, orange, (O) ; orange, (B) ; blue, (Y) ; yellow, (P) ; purple
 (DB) ; dark blue, (RP) ; red, purple, (G) ; green, (YO) ; yellow, orange

チロール基が付加しうる場合も考えうる。グアヤコールのメチロール化物はRf0.19および0.32の生成物が大部分を占め、このうちRf0.19の物質はバニリール・アルコールに一致

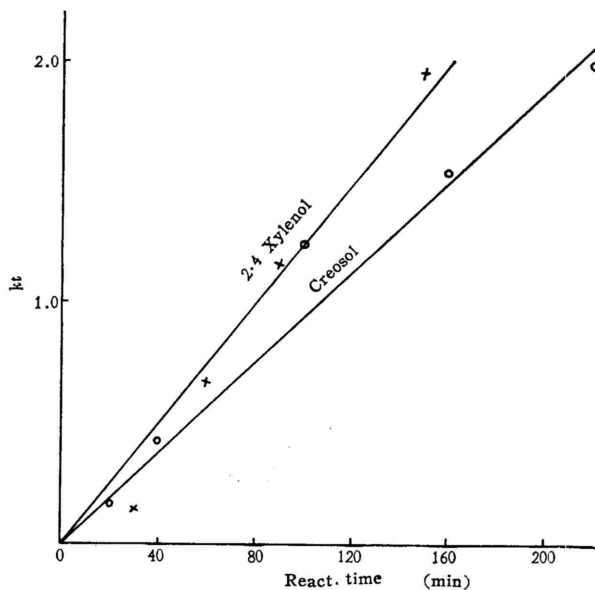
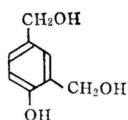


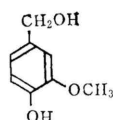
Fig. 2-2 Relation between Rf and reaction times.

し、またRf 0.32のスポットは0-メチロール・グアヤコールと推定される。反応物をPPCによって検討した結果より、クレオゾールおよび2·4キシレノールのメチロール化初期段階においては、一応2次反応によってメチロール化が進行するものと推定されるため速度式 $-d[F]/dt = k[P][F]$ を用いて反応速度常数を求めてみると、2.4キシレノールで $12.35 \times 10^{-3} \text{mol}^{-1} \text{min}^{-1}$ 、クレオゾールで $9.36 \times 10^{-3} \text{mol}^{-1}$

min⁻¹となった (Fig. 2 - 2参照)。即ちortho位にメトキシル基が置換しているフェノール誘導体は、aldehydeとの反応性を低下せしむる効果が大であることは明らかであるが、その差は僅かである。また巴波ら⁴¹⁾によるNaOHを触媒とするフェノールとFとの初期反応に関する動力学的研究によると、2・4 ジメチロール・フェノール : F : NaOH配合mol比を1 : 2.6 : 1、温度40 で反応せしめた場合の反応速度常数は $2.57 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ であること、および本試験と同一mol比で温度20、96hr (4days) 反応しめ



2・4 Dimethylol phenol



Vanillyl alcohol

た場合、オイゲノール1molは1molのFを吸収するのに対し、バニリール・アルコール1molは0.46molしか吸収しないことなどより、Para位置換基の種類による差異が大きく、メトキシル基の反応性阻害作用は他

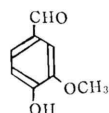
種置換基と比較して特に大であるとはいえない。

2.2 カルボニル基の影響

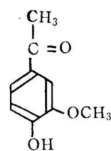
カルボニル基はBjorkmanリグニン中に0.2mol / OCH₃、クラフトリグニン (pine) で0.18mol / OCH₃程度含有しているといわれており³⁰⁾、そのうち両リグニンとも約0.06 mol / OCH₃はベンゼン核に共役しているといわれている。このようにカルボニル基は量的に少ないが、メチロール化を含めたリグニンの化学反応にとって重要な意義を有すると考えられるので、数種のcarbonyl誘導体を用いてメチロール化反応をおこない、その影響について検討を加えた。

2.2.1 試料および試験方法

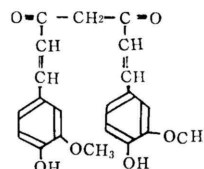
モデル物質にはバニリン、アセトバニロンおよびクルクミンを用い、前項と同様の手法によってガラス・アンプル中に封入、恒温水槽あるいは恒温室中で振盪しながら一定時間反応



Vanillin



Acetovanillone



Curcumin

せしめた。配合mol比および反応温度などは、数種変化させたので、配合量の表中にあわせて記載する。反応液の処理方法も前項同様であり、GC法による吸収量、PPCおよびUVスペクトルなどによって反応を考察した。

2.2.2 結果と考察

各試薬の配合mol比および反応条件はTable2 - 4に示すとおりである。

表中クルクミンは二核体であるため、配合mol比を1 : 4 : 2としたが、ベンゼン核を規準にすると1 : 2 : 1molに相当し、バニリンおよびアセトバニロンの20、5760min、即ち 4days放置反応せしめた結果と直接比較することができる。

Table 2-4 Reaction conditions of formaldehyde and model compounds.

Model compound	Vanillin				Acetovanillone				Curcumin
	1	2	3	4	1	2	3	4	
React. Temp. (°C)	20	60	60	60	20	40	80	90	20
React. Time (min)	5760	~180	~180	900	5760	~180	~180	~180	5760
Sample (×10 ⁻² mol)	0.7005	0.7001	0.7053	0.6635	0.7040	0.6996	0.7002	0.6996	0.3461
HCHO (×10 ⁻² mol)	1.3889	2.1392	2.1185	2.1185	1.3889	1.4591	1.4680	1.4680	1.3822
NaOH (×10 ⁻² mol)	0.7144	0.3625	0.7000	0.6750	0.7144	0.7259	0.7319	0.7319	0.7523
Mol. ratio (Model compound : HCHO : NaOH)	1 : 2 : 1	1 : 3 : 0.5	1 : 3 : 1	1 : 3 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 4 : 2

Table 2-5 Effect of reaction conditions on the reaction of Vanillin with formaldehyde.
(×10⁻²mol)

Item	1		2		3		4	
	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi
React. temp. (°C)	20		60		60		60	
React. time (min)	0	1.389	0	2.139	0	2.119	0	2.119
	30	—	—	2.080	0.059	2.112	0.007	—
	60	—	—	2.056	0.083	2.108	0.011	—
	120	—	—	2.016	0.123	—	—	—
	180	—	—	2.022	0.117	2.027	0.092	—
	900	—	—	—	—	—	—	1.853
	5760	1.241	0.148	—	—	—	—	0.266

Table 2-6 Effect of reaction conditions on the reaction of Acetovanillone with formaldehyde.
(×10⁻²mol)

Item	1		2		3		4	
	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi
React. temp. (°C)	20		40		80		90	
React. time (min)	0	1.389	0	1.459	0	1.468	0	1.468
	20	—	—	1.381	0.078	1.304	0.164	—
	60	—	—	1.401	0.058	1.192	0.276	—
	100	—	—	—	—	1.029	0.439	—
	120	—	—	1.380	0.079	—	—	0.599
	180	—	—	1.375	0.084	0.818	0.650	0.372
	5760	1.129	0.260	—	—	—	—	1.096

Table 2-7 Reaction of Curcumin with formaldehyde at 20°C.
(×10⁻²mol)

Item	Fi	Fo-Fi
React. time(min)		
0	1.382	0
5760	0.691	0.691

Note Fi ; Free formaldehyde
Fo ; Formaldehyde added

本試験においても、反応中にメタノールの生成は認められなかったので、遊離F量より吸収量が算出される。試験の結果はTable2 - 5 ~ Table2 - 7に、またモデル物質1mol当りの吸収mol数をFig. 2 - 3 に示す。

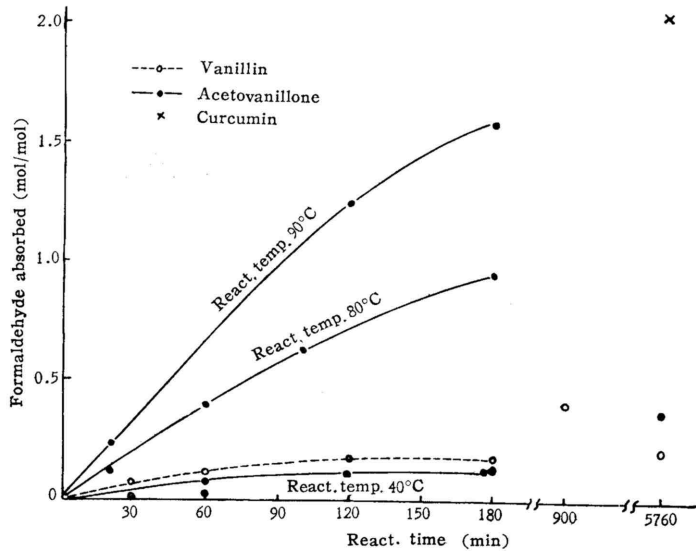


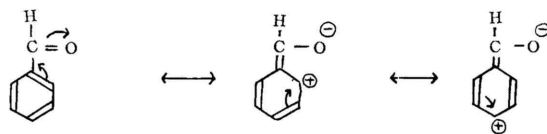
Fig. 2-3 Formaldehyde absorbed with model compounds.

反応条件の表に記載したごとく、Fig. 2 - 3において反応時間5760 min, 即ち 4daysのものは常温 (20) で反応したものであり、また900minのものはバニリンを60 で反応せしめた際の吸収量を示している。図によって明らかのように、バニリンを60 で反応させると180minで約0.2mol / mol, 900minで0.4

mol / mol (反応物を中和しエーテル抽出する際にamorphousな物質もみうけられ重縮合も進んだものとみられる), 常温, 4daysで0.2mol / molのFを吸収しており、またアセトバニロンはバニリンより僅か反応性に富んでおり、反応温度の向上にともない吸収量が急激に増加している。クルクミンは常温, 4daysで2molのF, 即ち核1molに対し1 molのFを吸収している。

ここで各モデル物質の反応機構についてPPCの結果などをあわせて考察を加えてみる。

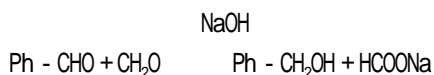
クルクミンはカルボニル基とともに、側鎖に共役するC=C重結合を有する特殊な例であるが、バニリン、アセトバニロンのようにCHOおよびCO・Rなど電氣的陰性原子と多重的に結合している官能基を有する場合、この陰性原子は核と共役関係になり、核の非局在軌道と作用し合い核の電子密度を減少させる。



そのため親電子試薬であるFの作用を受けづらく、核に対する反応性は低下するものと考えられる。

芳香族アルデヒドとFとのアルカリ溶液中における反応については、Davidson および Bogert⁽⁴²⁾による報告がみられ、芳香族アルデヒドでは 水素原子がないので 炭素に対する

メチロール化はおこらず，交さCannizzaro反応によって対応するアルコールがえられるとしている。



前記バニリンによる反応物のエーテル抽出物をPPCによって検索したところ，いずれの条件の場合でも未反応バニリン (Rf0.57, 但し 2・4キシレノール規準) のほかにRf0.20の位置に呈色物がみられた。Rf値はバニリール・アルコールに類似しているが，呈色反応に差異が認められ，また2・4ジニトロ・フェニル・ヒドラジンおよびFeCl₃ で発色することよりo-メチロール・バニリンと推定した。(Table 2-8参照)

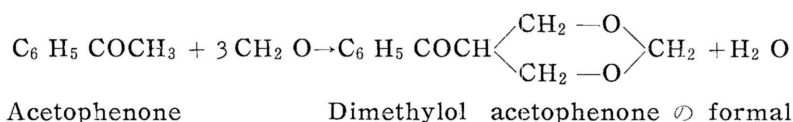
Table 2-8 The color reaction of Vanillyl alcohol and Methylol vanillin with various reagents.

Substance	Vanillyl alcohol	Methylol vanillin
Diaz. sulf. acid	Orange	Orange
FeCl ₃	Blue	Purple
2・4 Dinitro-ph. hydraz.	—	Red. brown

以上の事実はDavidson らの結果に反するようであるが，反応条件特にNaOH配合率の差異によるものであろう。即ち Davidsonらは芳香族アルデヒド 1molに対し 3molのNaOHを加えているのに比し，本試験では0.5~1.0molしか配合していないことによ

って差異が生じたものとみなされ，交さ Cannizzaro反応の惹起には芳香族化合物をNa塩化する以上に相当量のNaOHを必要とするものと考えられる。しかしリグニン樹脂製造時の反応機構考察のためには，このような特殊な条件下での反応の有する意義は極めて稀薄である。

アセトバニロンの場合も，既述した芳香族アルデヒドの影響性と同じく核へのメチロール化反応が速やかでないであろうことは充分推察される。Fと脂肪族ケトンとの反応は一般的に進みやすいが，芳香族ケトンの場合は反応性にとぼしいといわれており，且つ酸性触媒によるホルマール化に関する研究が多い。しかし特異な例とされてはいるが，KCO₃触媒によるアセトフェノンとパラホルムとの反応が報告されている。⁴³⁾



これらの諸点よりアセトバニロンはバニリンと同様，反応性は不良であろうがフェノール性水酸基に対してortho位へのメチロール化反応がおけると同時に，カルボニルにより活性化された隣接炭素上の水素原子にメチロール基が付加されることも推定される。前記したごとくFの吸収速度はバニリンより僅かではあるが大であり，高温度になるにしたがい急激に吸収量が向上することより，これらの推定即ちLederer & Manasse反応およびこれより反応速度の遅いTollens反応が主要反応と推定されるが，さらにPPC, UVスペクトルなどによって検討を加えた。

Table 2-9 Paper chromatography of reaction mixture. (Acetovanillone)

Rf value	React. temp. (°C)			React. time (min)	
	20			40	
Color producing reagent	5760			180	
	Diaz. sulf. acid	2·4 Dinitro-ph. hydraz.	FeCl ₃	Diaz. sulf. acid	2·4 Dinitro-ph. hydraz.
0.02					
0.05					
0.07					
0.10					
0.19	++ (O)	++ (RO)	++ (P)	+	+
0.23					
0.30					
0.47					
0.58	(O)	(RO)	(±)	Acetovanillone	
Rf value	React. temp. (°C)		React. time (min)		
	80		90		
Color producing reagent	180		180		
	Diaz. sulf. acid	2·4 Dinitro-ph. hydraz.	Diaz. sulf. acid	2·4 Dinitro-ph. hydraz.	
0.02	± (O)	± (O)	± (O)	± (O)	
0.05	± (O)	± (O)	+	+	
0.07	± (O)		+		
0.10	± (O)		+		
0.19	+++ (O)	+++ (RO)	+++ (O)	+++ (RO)	
0.23	++ (RO)		+++ (RO)		
0.30	+		+		
0.47			±		
0.58	Acetovanillone				

Note Rf value = $\frac{\text{distance of the spot of a substance from the front}}{\text{distance of the spot of 2·4 Xylenol from front}}$
(O) ; orange, (RO) ; red, orange, (P) ; purple, (Y) ; yellow

PPCの結果をTable 2-9に示す。主要な反応生成物はRf0.19およびRf0.23に存在し、反応条件が緩和な場合はRf0.19の生成物が殆んどであるが、高温度で反応せしめるとRf0.23のスポットが相当量認めることができる。Rf0.19の物質は極めて親水性物質でありエーテル抽出後の水溶液のメチル・エチル・ケトン抽出物にも認められ (Photo 2-1参照) またバニリール・アルコールおよびメチロール・バニリンと類似の挙動を示すが、hydrazoneの色調はメチロール・バニリンと異なり、またFeCl₃と反応して呈色することよりo-メチロール・アセトバニロンと推定した。Rf0.23の物質はhydrazoneをつくらずFeCl₃との呈色反応も示さなかったため、Tollens反応により側鎖活性水素原子にメチロール基が付加されたものとは考え難い。Rf0.10より小さな物質はFeCl₃溶液によりpurpleに呈色されるためメチロール化物の縮合物であろう。アセトバニロンおよび反応条件80, 60~180 minの反応物のエーテル抽出物の測定結果をFig. 2-4に示す。

両試料ともpH6.6を基準としたpH11.8およびpH12.8の差曲線を測定したものであり、またメトキシル基を基準として図示した。PPCの結果よりも明らかなごとく (Photo 2-1参照)、著量の未反応アセトバニロンが残存しているため、両試料の差異が明確でない点もあるが、メチロール化したものはpHの違いによって値が僅か異なること、お

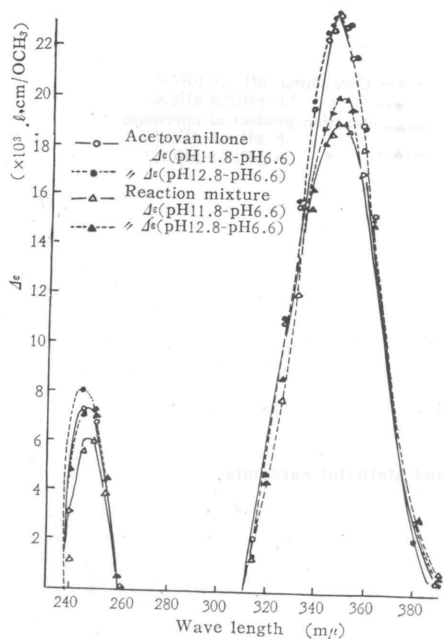
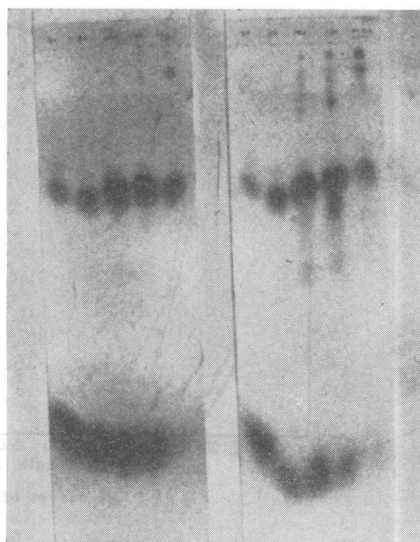


Fig. 2-4 $\Delta\epsilon$ curves of Acetovanillone and its reaction mixture.



No. 1 2 3 4 5 1 2 3 4 5
 Note ① No. React. time(min)
 1 20
 2 60
 3 100
 4 180
 5 180 (MEK extract)

② Color producing reagent
 Right; diazotized sulfanilic acid in 2% Na_2CO_3 aqueous soln.
 Left; 2,4-dinitro phenyl hydrazine HCl

Photo 2-1 PPC of reaction mixture of Acetovanillone.

よびカルボニル基にもとづく350m μ 附近の極大値が僅か減少すること、またP-BF₃試薬を用いて測定したメチロール基量が約0.5mol / OCH₃であることなどの事実により、ortho位へメチロール基が付加されると同時に僅少ではあるがカルボニル基が消失し、縮合反応も惹起しているであろうと推定した。Rf0.23のスポットを与える物質は、温度80で100min以上の条件で反応すると生じてくるフェノール性物質であるが、リグニン樹脂縮合条件より考えると苛酷な条件である。

クルクミンは前記したごとく常温、4daysで1mol当り2molのFを吸収し、F吸収速度は極めて速やかである。また反応液を酸性化した際に生成する沈澱物をろ過採取し、P-BF₃試薬によってメチロール基を測定した結果はTable 2-10のごとくであって、一応吸収Fは殆んどメチロール基として消費されたことになる。酸性化するのみで析出してくる

Table 2-10 Methylol group introduced to Curcumin.

Sample	Item	-OCH ₃		Water formed			-CH ₂ OH mol/mol.
		%	mol/100g	mol/100g	mol/OCH ₃	mol/OCH ₃ × 2	
Curcumin		—	0.5428	0.2927	0.5391	1.0782	—
Methylol curcumin		12.05	0.3882	0.5238	1.3493	2.6986	1.6204

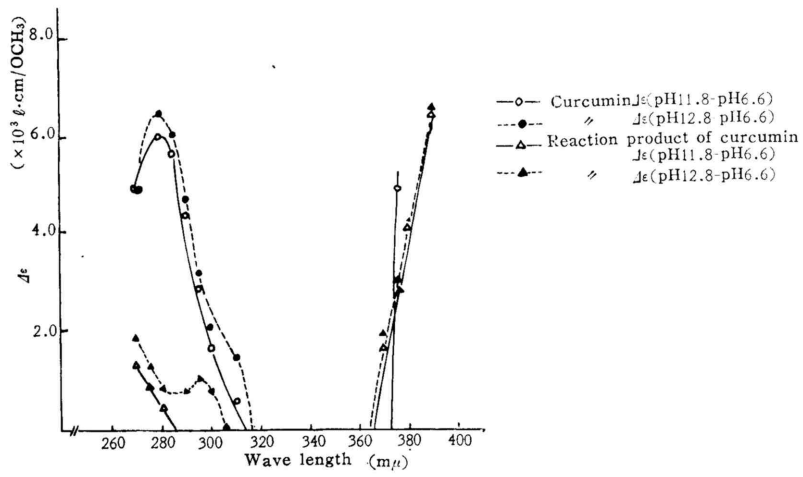


Fig. 2-5 $\Delta\epsilon$ curves of Curcumin and Methylol curcumin.

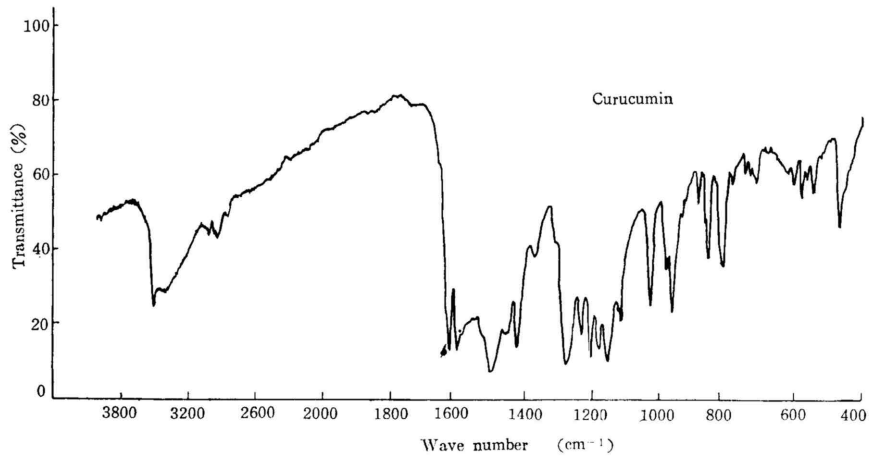
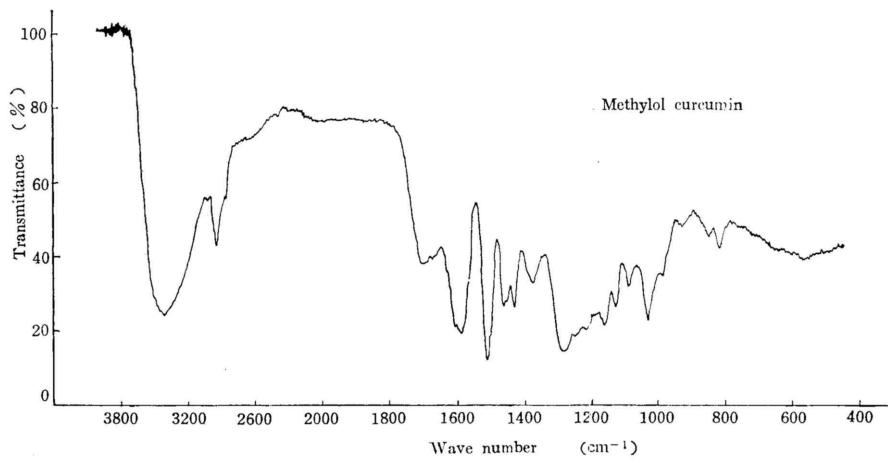


Fig. 2-6 IR spectrum of Curcumin and Methylol curcumin.

非水溶性物質が、多くのメチロール基を含んでいることに疑問を感ずるが供試物質が2量体であることによるものであろう。この物質のPPCによると、Rf 0.01のスポットはジアゾ化スルファニル酸でorange, FeCl₃溶液でpurple brownの呈色を示し、不鮮明ではあるがorangeのhydrazoneをつくる。沈澱物採取後の水溶液のエーテル抽出物は、Rf 0.01のスポットの他にRf0.04, 0.05および0.21にジアゾ化スルファニル酸でorangeに呈色するスポットを示すが、FeCl₃溶液および2・4ジニトロフェニル・ヒドラジンを噴霧しても発色しなかった。

反応物のうちの大部分を占める沈澱物質およびクルクミンの 曲線および日立製作所製 GPI- 型分光光度計を用い KBr法によって測定したIRスペクトルをFig. 2 - 5および Fig. 2 - 6に示す。

曲線によると、両試料ともカルボニル基が存在するため300m μ 附近に極大を有せず、波長の長くなるにしたがい差吸収が大となり、また反応生成物はモデル物質に認められていた280m μ の極大が消失していることが特徴的であった。IRスペクトルによると両試料の差異は大きく、反応生成物はクルクミンに比し820cm⁻¹の吸収も含めて波数領域1400cm⁻¹以下の吸収が一般的に小さくなるが、1700cm⁻¹に新たな吸収を示した。

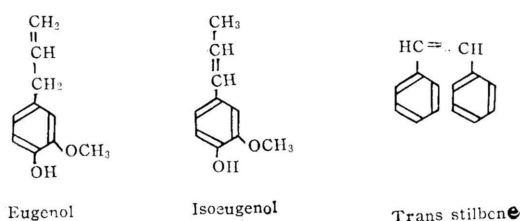
以上の諸結果より、側鎖間の2重結合の消失、メチレン基の減少が考えられ側鎖へのメチロール基の付加が主要反応と推定したが、IRスペクトルによって新たに認められた1700cm⁻¹の吸収がカルボキシル基の生成によるものかどうかは判然としなかった。

2.3 側鎖C=C2重結合の影響

側鎖C=C2重結合はメトキシル基当り0.09mol前後存在するといわれ、カルボニル基同様に量的には少ないがphenoxy核に対する効果などから推定すると重要な意義を有する。存在形態としては、Bjorkmanリグニンについてはコニフェリール型、クラフトリグニンはスチルベン型がほとんどである。これらC=C2重結合の影響を検討するため、数種のモデル物質を用いてメチロール化試験をおこなった。

2.3.1 試料および試験方法

モデル物質としてオイゲノール、イソオイゲノールおよびトランス・スチルベンを供試し、前項同様の手法によってアンブル中で反応せしめ、GC法による吸収量、PPCおよび



UVスペクトルなどによって反応を考察した。

2.3.2 結果と考察

反応条件および各試薬の配合量はTable 2 - 11のとおりである。

各モデル物質中トランス・スチルベンは当然NaOH水溶液に不溶であるが、他試験と反応系の条件を同一とするため有機溶剤を用いず懸濁液の状態に反応せしめた。オイゲノールおよびイソオイゲノールによる吸収量測定結果をTable 2-12およびTable 2-13に示すが、いずれも温度60で長時間反応せしめた場合少量のメタノールの生成が認められたので補正した値を示した。

トランス・スチルベンについては遊離F量 0.6476×10^{-2} mol, 生成メタノール量 0.3573×10^{-2} molとなり

Table 2-11 Reaction conditions of formaldehyde and model compounds.

Item	Model compound	Eugenol			Isoeugenol			Trans stilbene
		1	2	3	1	2	3	
React. temp. (°C)		20	40	60	20	40	60	20
React. time (min)		5760	~220	~180	5760	~200	~140	5760
Sample ($\times 10^{-2}$ mol)		0.7054	0.7000	0.7026	0.7099	0.7047	0.7004	0.6997
HCHO ($\times 10^{-2}$ mol)		1.3889	1.3589	1.4726	1.3846	1.3589	1.4466	1.3822
NaOH ($\times 10^{-2}$ mol)		0.7144	0.7000	0.7000	0.7144	0.7000	0.7000	0.7523
Mol.ratio (Model compound : HCHO : NaOH)		1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1

Table 2-12 Reaction of Eugenol with formaldehyde. ($\times 10^{-2}$ mol)

Item	React. condition	1		2		3	
		Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi
React. temp. (°C)		20		40		60	
	0	1.389	0	1.359	0	1.473	0
	20	—	—	1.247	0.112	1.130	0.343
	40	—	—	1.158	0.201	0.935	0.538
	80	—	—	—	—	0.797	0.676
	100	—	—	1.030	0.329	—	—
	120	—	—	—	—	0.719	0.754
	160	—	—	0.945	0.414	—	—
	180	—	—	—	—	0.680	0.793
	220	—	—	0.928	0.431	—	—
	5760	0.669	0.720	—	—	—	—

Note Fi ; Free formaldehyde
Fo ; Formaldehyde added

Table 2-13 Reaction of Isoeugenol with formaldehyde. ($\times 10^{-2}$ mol)

Item	React. condition	1		2		3	
		Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi
React. temp. (°C)		20		40		60	
	0	1.385	0	1.359	0	1.447	0
	20	—	—	1.022	0.337	0.590	0.857
	40	—	—	0.835	0.524	0.363	1.084
	60	—	—	—	—	0.271	1.176
	80	—	—	0.664	0.695	—	—
	100	—	—	—	—	0.257	1.190
	140	—	—	0.476	0.883	0.249	1.198
	200	—	—	0.429	0.930	—	—
	5760	0.331	1.054	—	—	—	—

Note Fi ; Free formaldehyde
Fo ; Formaldehyde added

吸収量 = $[1.3822 - (0.6476 + 2 \times 0.3573)] \times 10^{-2} = 0.0200 \times 10^{-2}$ mol
となるので誤差範囲内でFを全く吸収しなかったといつてよい。

また測定値より算出したオイゲノールおよびイソオイゲノール1mol当りのF吸収mol数をFig2-7に示す。

オイゲノールは常温4daysあるいは60 , 90min程度の条件で1mol , 40 , 220min

で 0.6mol の F を吸収し、速度式 $-\frac{d[F]}{dt} = k [P] [F]$ を用いて算出した40°Cにおける

反応速度常数は $12.20 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ となり、クレオゾールおよび2・4キシレノールと同様F吸収速度は極めて速やかである。反応物のPPCによると (Photo 2-2 参照) 未反応オイゲノール (Rf0.95, 但し2・4キシレノール基準) の他にRf0.62の位置にジアゾ化スルファニル酸でred purple, FeCl_3 溶液でblue purpleに呈色するスポットのみを与え、さらに精製した本物質のメチロール基をP- BF_3 試薬によって測定したところ、オイゲノール1molに対し1mol付加していることが判明した (Table 1-8参照)。またオイゲノールおよびメチロール・オイゲノールの 曲線測定値をFig2-8に示す。両試料ともpH6.6を基準としたpH11.8および12.8の差曲線を測定したものであるが、オイゲノー

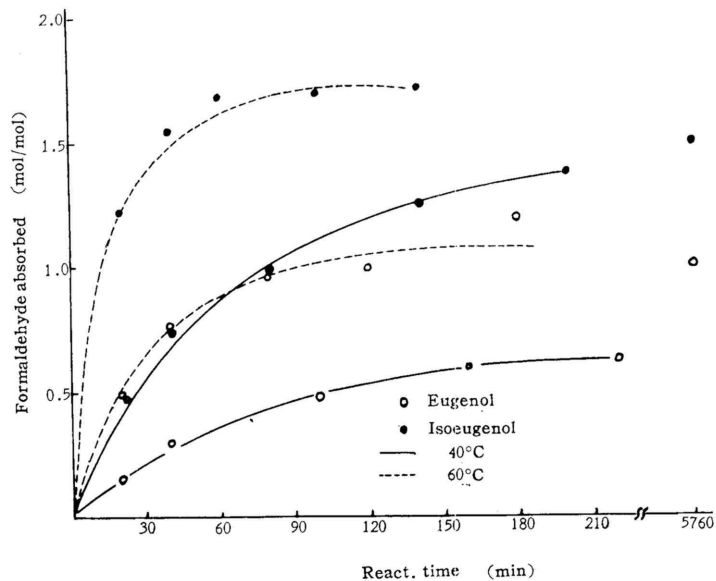
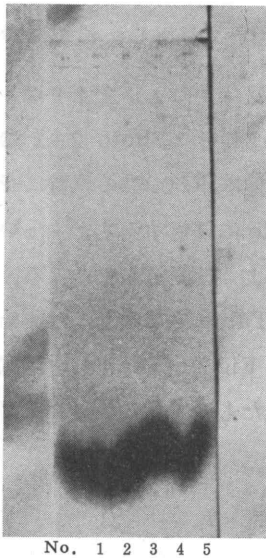


Fig. 2-7 Formaldehyde absorbed with model compounds.

ルは両pHでの差が殆んどないにもかかわらず、メチロール・オイゲノールは両pHでの300 μ での差が大であり、高pHでなければフェノール性水酸基が解離しないことを示している。以上の諸結果より本物質は C_5 位に置換基を有するメチロール化物であること、即ちo-メチロール・オイゲノールであることを確認した。このようにortho位へのメチロール基付加反応が速やかであることは、側鎖 および 位間に存在する2重結合の効果が位の飽和炭素によってたぢきられて求電子効果が弱まり、核への付加反応を妨害しないものとみなされる。

イソオイゲノールのF吸収速度は極めて速く、室温4daysで約1.5molも吸収し、温度40 °での反応速度はオイゲノールの60 の場合に匹敵している。また60 °では60



No. 1 2 3 4 5

Note
 ① No. React. temp.(°C) React. time(min)
 1 60 20
 2 60 40
 3 60 80
 4 60 120
 5 60 180
 ② Color producing reagent
 ; diazotized sulfanilic acid
 Photo 2-2 PPC of reaction mixture of
 Eugenol

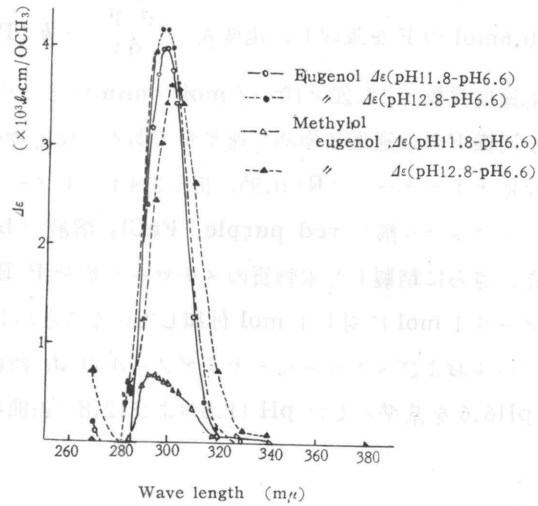


Fig. 2-8 $\Delta\epsilon$ curves of Eugenol and Methylol eugenol.

minでほぼ一定値となり1mol当り1.7molの吸収量を示し、供試各モデル物質中最も反応速度が速い。電子論的には共役2重結合の効果によってphenoxy核ortho位への付加反応が阻害されると推定されるが、実際には1mol以上付加することより側鎖における反応が主要なものと考えられる。反応液のエーテル抽出物のPPCの結果の一例はTable 2-14に示すとおりであり、相当数の誘導体が生成されている。またFを含まないNaOH水溶液中において40, 120min加熱後PPCで分離したが、イソオイゲノール以外のスポットは認められなかったのでメチロール化反応中にNaOHによる副反応は起こっていないことになる。

ついでイソオイゲノールおよびメチロール化物の測定結果を Fig 2-9に示す。イソオイゲノールの曲線はK bandのシフトした284 mμおよびB bandのシフトした314mμに大きな吸収を示し、高pHと

Table 2-14 Paper chromatography of reaction mixture, (Isoeugenol)

Color		React. temp. (°C)	20	40	60
Diaz. sulf. acid	FeCl ₃		React. time (min)		
		Rf value	5760	140	140
Red, orange	—	0.03	+	+	—
Orange	—	0.12	++	++	+
Red, orange	Blue	0.29	+++	++	+++
//	—	0.60	++	+	±
//	Blue	0.71	+++	+++	+++
//	—	0.89	Isoeugenol		

Note Rf value = $\frac{\text{distance of the spot of a substance from the front}}{\text{distance of the spot of 2,4 Xylenol from front}}$

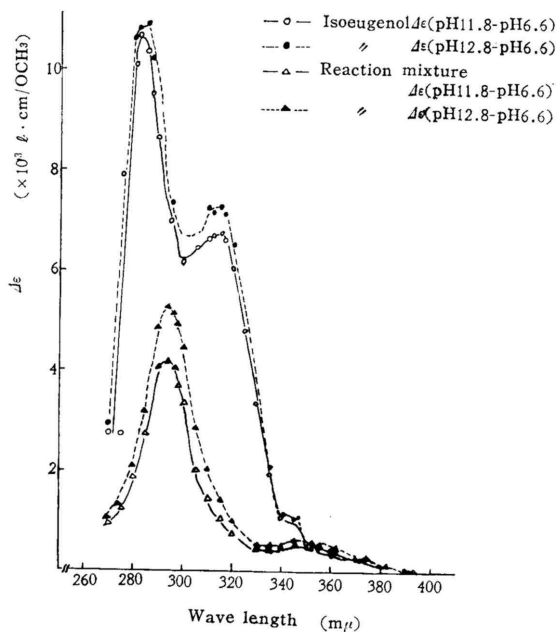


Fig. 2-9 $\Delta\epsilon$ curves of Isoeugenol and its reaction mixture.

低pHとの差曲線の差異は極めて小さい。一方メチロール化物は両pHでの曲線の差異が比較的大きく、またK bandにもとづく吸収が消失し、B bandにもとづく吸収が295m μ にずれてきていることが大きな差異である。K bandは完全に共役系による吸収であるとみなされるため、メチロール化によって共役系が消失する、即ち、間のC=C重結合が消失していることを意味しており、PPCの結果およびメチロール基量とF吸収量がほぼ一致していることより一部ortho位への付加反応がおけると同時に相当数のメチロール基が側鎖および

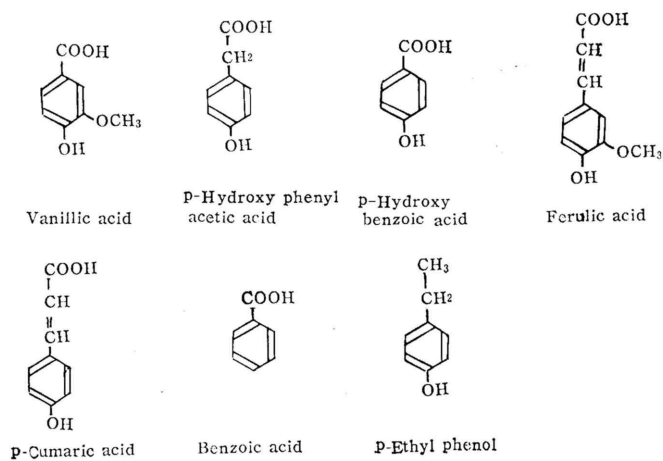
位のカーボンに付加したことが充分推定することができる。

2.4 カルボキシル基の影響

Bjorkmanリグニンにカルボキシル基が存在することはMarton^{30),44)}らによるメタノール-HClおよびジアゾメタン-メチル化の手法を用いその存在が推定され、メトキシル基当り0.06mol存在することが明らかにされている。また樹脂原料として利用可能な工業リグニンであるクラフトリグニンについては、Marton³⁰⁾らおよび三川⁴⁵⁾によってメトキシル基当り約0.2molのカルボキシル基が存在すると報告されており、さらに存在位置について三川はベンゼン核に直結したものと考え、Martonは側鎖炭素原子に結合した脂肪族型のものであると推論している。いずれにせよ工業原料として利用しうるクラフトリグニンにはBjorkmanリグニンより多くのカルボキシル基を保有しており、また加水分解リグニンも樹脂原料とするためNaOH蒸解をおこなうとカルボキシル基が生成されると報告されている。⁴⁶⁾以上の理由により数種のカルボキシル基含有モデル物質を用いて、メチロール化におよぼす影響度を検討した。

2.4.1 試料および試験方法

モデル物質としてバニリン酸、P-ヒドロキシ安息香酸、フェルラ酸、P-ヒドロキシ・フェニル錯酸、P-クマール酸、安息香酸およびp-エチルフェノールを供試し前項同様の手法によって考察を加えた。



2.4.2 結果と考察

配合量および反応条件はTable 2 - 15に、F変化量をTable 2 - 16に示す。但しNaOH配合量の大きな場合にメタノールの生成が認められることもあるが補正した数値で示してある。またモデル物質1mol当りのF吸収量をFig . 2 - 10およびFig . 2 - 11に図示する。

phenoxy 核にカルボキシル基が直結しているモデル物質、即ちバニリン酸を60 以下の温度で反応せしめると0.2mol/mol程度のFしか吸収しておらないが、99 では0.9 mol / molのFを吸収する。P - ヒドロキシ安息香酸においても40 , 1260min反応後0.14mol / molのFしか吸収しておらず、また安息香酸を99 , 60min反応せしめても

Table 2-15 Reaction conditions of formaldehyde and model compounds.

Item	Model compound	Vanillic acid					Ferulic acid	
		1	2	3	4	5	1	2
React. temp. (°C)		20	20	40	60	99	20	20
React. time (min)		5760	5760	~160	~180	~120	5760	5760
Sample ($\times 10^{-2}$ mol)		0.7003	0.6897	0.7028	0.7031	0.6997	0.6978	0.7079
HCHO ($\times 10^{-2}$ mol)		1.3889	1.3986	1.3390	1.4506	1.4287	1.3889	1.3986
NaOH ($\times 10^{-2}$ mol)		0.7144	1.4300	0.7000	0.7046	0.7281	0.7146	1.4301
Mol. ratio (Model compound : HCHO : NaOH)		1 : 2 : 1	1 : 2 : 2	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1	1 : 2 : 2
Item	Model compound	p-Cumaric acid	p-Hydroxy phenyl acetic acid		p-Ethyl phenol		p-Hydroxy benzoic acid	Benzoic acid
			1	2	1	2		
React. temp. (°C)		20	20	20	20	20	40	99
React. time (min)		5760	5760	5760	5760	5760	~1260	60
Sample ($\times 10^{-2}$ mol)		0.7140	0.6983	0.7113	0.6986	0.7015	0.7000	0.7035
HCHO ($\times 10^{-2}$ mol)		1.4118	1.3846	1.3986	1.4288	1.4288	1.4526	1.4097
NaOH ($\times 10^{-2}$ mol)		1.3657	0.7146	1.4301	0.7163	1.4326	0.7046	0.7428
Mol. ratio (Model compound : HCHO : NaOH)		1 : 2 : 2	1 : 2 : 1	1 : 2 : 2	1 : 2 : 1	1 : 2 : 2	1 : 2 : 1	1 : 2 : 1

Table 2-16 Reaction of carboxyl derivatives with formaldehyde.

 $(\times 10^{-2} \text{mol})$

Item	Vanillic acid										p-Hydroxy benzoic acid		
	1		2		3		4		5		Fi	Fo-Fi	
	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi			
React. temp. ($^{\circ}\text{C}$)	20		20		40		60		99		40		
React. time (min)	0	1.389	0	1.399	0	1.339	0	1.451	0	1.429	0	1.453	0
	20	---	---	---	---	1.309	0.030	1.443	0.008	---	---	1.403	0.050
	30	---	---	---	---	---	---	---	---	1.042	0.387	---	---
	40	---	---	---	---	1.265	0.074	1.373	0.078	---	---	1.397	0.056
	60	---	---	---	---	---	---	---	---	0.835	0.594	---	---
	80	---	---	---	---	---	---	1.369	0.082	---	---	1.407	0.046
	100	---	---	---	---	1.287	0.052	---	---	---	---	---	---
	120	---	---	---	---	---	---	1.361	0.090	0.819	0.610	---	---
	160	---	---	---	---	1.281	0.058	---	---	---	---	---	---
	180	---	---	---	---	---	---	1.321	0.130	---	---	1.413	0.040
	1260	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	1.353	0.100
	5760	1.230	0.159	1.205	0.194	---	---	---	---	---	---	---	---

 $(\times 10^{-2} \text{mol})$

Item	Ferulic acid				p-Cumaric acid		p-Hydroxy phenyl acetic acid				Benzoic acid	
	1		2		Fi	Fo-Fi	1		2		Fi	Fo-Fi
	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi			Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi		
React. temp. ($^{\circ}\text{C}$)	20		20		20		20		20		*	99
React. time 5760 min	1.259	0.130	0.510	0.889	0.558	0.854	1.228	0.157	0.711	0.688	1.336	0.074

* React. time 60min

 $(\times 10^{-2} \text{mol})$

Item	p-Ethyl phenol			
	1		2	
	Fi	Fo-Fi	Fi	Fo-Fi
React. temp. ($^{\circ}\text{C}$)	20		20	
React. time 5760 min	0.565	0.864	1.358	0.071

Note Fi : Free formaldehyde
Fo : Formaldehyde added

0.11mol / molの吸収を示したのみであった。

以上はいずれもモデル物質1molに対しNaOH配合量1molとした際の結果であるが、バニリン酸においてNaOH配合量を2molとすると僅かではあるが吸収量が増加する。故に弱酸性であるフェノール性水酸基を解離するために必要なNaOHを配合しなければならない。これらベンゼン核にカルボキシル基が直結している物質は、CHOあるいはCORと同じように核と共役関係になり核の電子密度を減少せしめるため核に対するFの付加が困難になってくるのは当然である。しかし高温度になってくるとF吸収量が増大しているため、さらにPPCなどによって付加位置の推定をおこなった。

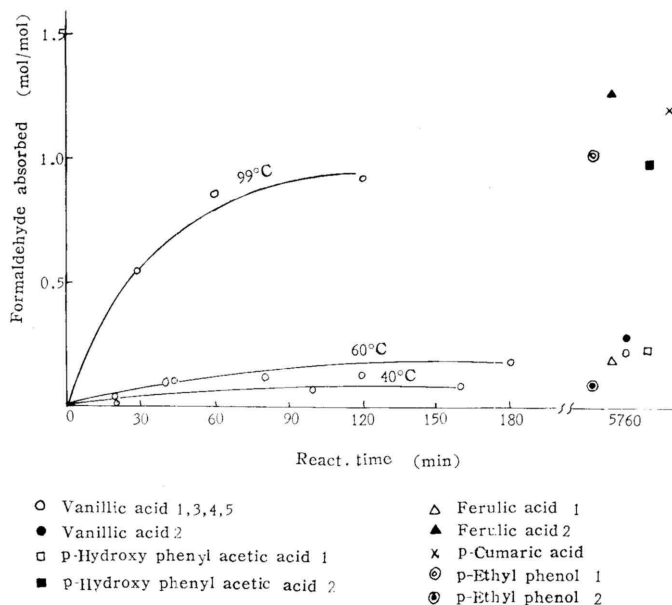


Fig. 2-10 Formaldehyde absorbed with model compounds.

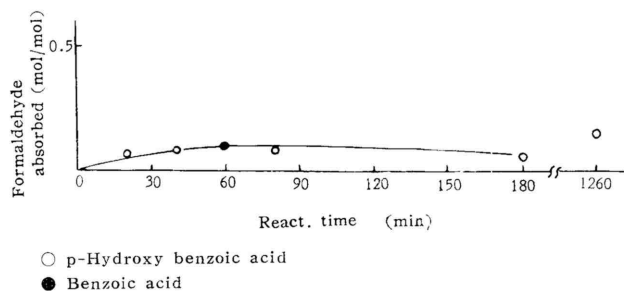
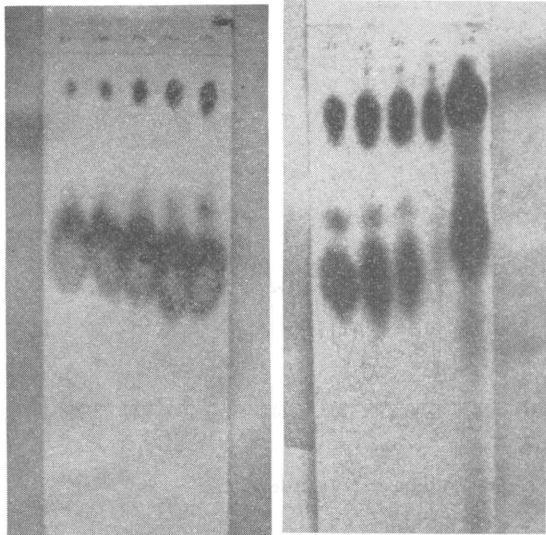


Fig. 2-11 Formaldehyde absorbed with model compounds.

Table 2-17 Paper chromatography of reaction mixture of Vanillic acid.

Color		React. temp. (°C)	20	99	99
		React. time (min)	5760	120	180
Diaz. sulf. acid	FeCl ₃	Rf value			
Orange		0.01	—	±	±
Red, orange	Blue	0.05	++	++	++
Yellow, orange		0.16	--	+	--
Orange	Orange	0.22	Vanillic acid		
Yellow, orange		0.56	--	+	--

Note Rf value = $\frac{\text{distance of the spot of a substance from the front}}{\text{distance of the spot of 2,4 Xylenol from front}}$



No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Note	①	No	React. temp. (°C)			React. time (min)				
		1	60			20				
		2	60			40				
		3	60			80				
		4	60			120				
		5	60			180				
		6	99			30				
		7	99			60				
		8	99			120				
		9	99			180				
		10	99			180 (precipitate)				

② Color producing reagent
; diazotized sulfanilic acid

Photo 2-3 PPC of reaction mixture of Vanillic acid.

ジアゾ化スルファニル酸によって呈色せしめたメチロール化したバニリン酸の結果の一例をTable 2 - 17およびPhoto 2 - 3に示す。即ち常温、長時間反応せしめるとジアゾ試薬で発色したFeCl₃溶液でも blueに呈色するスポットが唯一の生成物であり、NaOH配合量を多くすると(試験No. 2)同一スポットが大きくなっている。また40 および60 の反応条件でもほぼ同様なクロマトグラムを示した。しかし99 での反応物は様相を異にしており、Rf値0.05のスポットの他に3種類のスポットがみられ、また120min以上反応せしめると沈澱物が生成する。この沈澱物のPPCには上記スポットの他にRf0.29および0.49にジアゾ化スルファニル酸で

orangeに呈色するスポットが認められ、またRf0.05から0.29の間にテーリングがみられた。以上のように生成物は反応条件によって消長することが認められるが、反応物としてはRf0.05のスポットが一番明確であった。ついでバニリン酸およびそのメチロール化反

応物(反応条件99 30~120min)の曲線はFig 2 - 12のごとくである。即ちメチロール化物は280m μ のショルダーが小さくなり、また (pH 11.8 - pH6.6) と (pH12.8 - pH6.6) に差異が認められることが特徴的であって少なくともC₅位に置

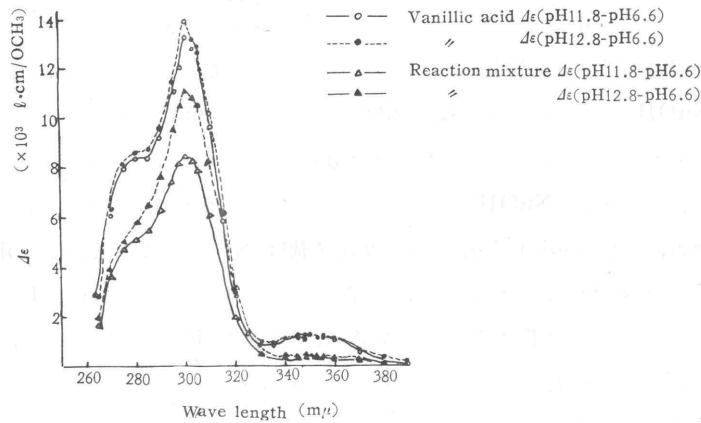


Fig. 2-12 $\Delta\epsilon$ curves of Vanillic acid and its reaction mixture.

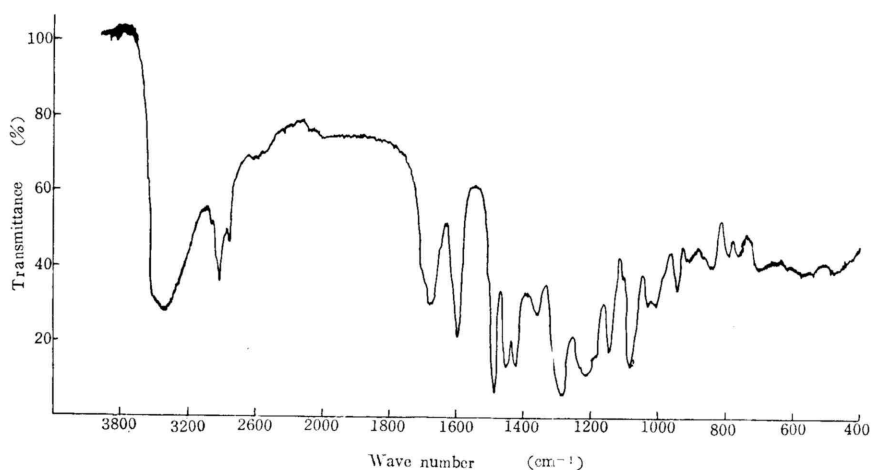


Fig. 2-13 IR spectrum of reaction mixture of Vanillic acid.

換基の有する化合物が生成されたことを示している。さらにKBr法によって測定した同一メチロール化反応物のIRスペクトルによると、カルボキシル基の存在による 1680cm^{-1} の吸収が減少しているとは認められなかった。曲線では $280\text{m}\mu$ の吸収が小さくなることおよびIRスペクトルによる上記結果との間に矛盾を感じられるが、安息香酸は高温においても殆んどFを吸収しないことなどの諸結果より、Fはカルボキシル基に關与した形で吸収されずバニリン酸のメチロール化反応は主として C_5 位におけると推定しうる。さらにp-ヒドロキシ安息香酸との比較試験により、メトキシル基のphenoxy核に対する影響力はあまり大きくないことが再確認された。

p-ヒドロキシ・フェニル酪酸を常温、4days反応せしめると、試験No. 1では 0.22mol/mol 、試験No. 2では 0.97mol/mol のF吸収量を示し、またPPCによると両条件とも未反応物質とともに明確なスポットが $R_f 0.01$ および 0.04 に認められ、いずれもジアゾ化スルファニル酸でred、 FeCl_3 溶液でblueの呈色を示す。これらの諸結果より、オイゲノールの場合と同様カルボキシル基のphenoxy核に対するメチロール化反応の阻害作用は位の飽和炭素によって消失すること、およびフェノール性水酸基を解離するに必要なNaOHの配合によって反応速度が向上し且つortho位にメチロール基が付加されることが明らかとなった。また比較のためp-エチルフェノールを同一反応条件でメチロール化せしめたところ、NaOH配合量がモデル物質と等molの場合(試験No. 1)では 1.01mol/mol 、2倍mol配合せしめた場合(試験No. 2)では 0.10mol/mol のF吸収量を示した。試験No. 2においては、生成メタノール定量値より配合F量の約57%がCannizzaro反応によって消費されたことを認め、急激なF濃度減少によってメチロール化反応が抑制されたことをものがたっている。この点についてはフェノールのメチロール化反応をPPCによって追跡した瀬戸の結果¹⁴⁾も一致する。以上の比較試験によっても、p-ヒドロキシ・フェニル酪酸のように位の飽和炭素が存在する物質では、側鎖上に電氣的陰性原子がさら

に存在していても phenoxy 核に対する阻害効果は消失することが明確化された。

フェルラ酸との反応を遊離量より計算すると、試験No. 1で0.19mol / mol, NaOH 配合量の多い試験No. 2では1.26mol / molのFを吸収したことになる。イソオイゲノール, バニリン酸およびp - ヒドロキシ・フェニル錯酸のメチロール化反応の試験結果より考察すると、たとえフェノール性水酸基を解離するに必要なNaOHを配合したとしても1mol / mol以上のFが付加吸収するとは考えられない。さらに側鎖構造を同一とするp - クマー

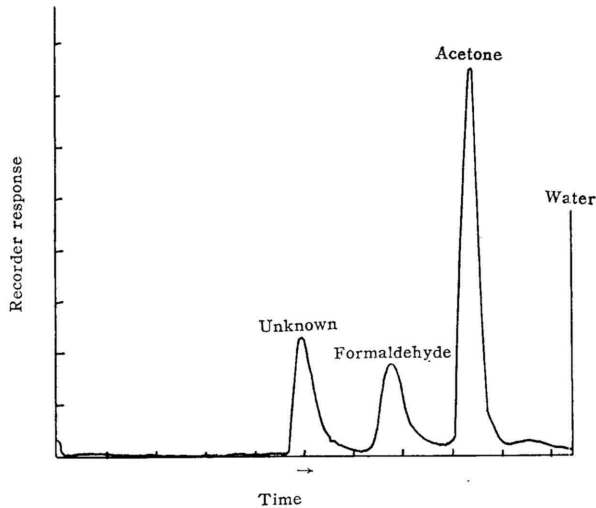


Fig. 2-14 Gas chromatogram of reaction liquor of Ferulic acid with formaldehyde.

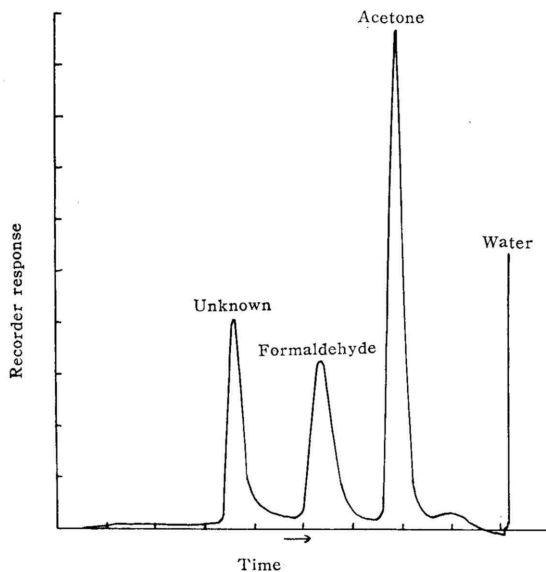


Fig. 2-15 Gas chromatogram of reaction liquor of p-Cumaric acid with formaldehyde.

ル酸を高アルカリ下で反応せしめ遊離量の測定結果より計算すると1.20mol / molのFを吸収したことになり、さらに両モデル物質とも Cannizzaro 反応は殆んど惹起していないことが認められた。しかしFig. 2 - 14 およびFig. 2 - 15に示すように、両モデル物質とも反応液のガスクロマトグラムにはFより前に、しかも同一保持時間に未知物質のピークが認められる。このピークは等molのNaOHを配合して反応せしめたフェルラ酸および他種モデル物質による反応物のクロマトグラムには見出されなかったものであり、且つエア・ピークと同一保持時間を示している。保持時間の短い蟻酸メチルでさえもFとほぼ同一保持時間であるため、未知物質のピークはさらに吸着性の小さい物質即ちガス体と考え、また未知物質と遊離Fとのピーク面積は両者ともほぼ同一であるため、F1molよりガス体1 molが生成されたと仮定し、遊離量を2倍量にしてF吸収量を計算すると次のごとくにな

る。

$$\text{Ferulic acid ; } \frac{1.399 - 0.510 \times 2}{0.708} = 0.54 \text{ mol/mol}$$

$$\text{p-Cumaric acid ; } \frac{1.412 - 0.558 \times 2}{0.714} = 0.41 \text{ mol/mol}$$

即ち両モデル物質ともに約0.4~0.5 mol/molのFを吸収したものと推定した。試験No. 2のフェルラ酸 - F反応液、即ちNaOH配合量2mol/molの条件での反応液のPPCの結果 (Table 2 - 18参照) から上記推定はほぼ妥当であり、またNaOH配合量を多くするとF吸収量が増大すること、およびイソオイゲノールによる知見などを合わせて考察すると、Fは一部ortho位

Table2-18 PPC of reaction mixture of Ferulic acid.

* Rf value	Color		No. 2
	Diaz, sulf, acid	FeCl ₃	
0.01	Orange	Blue	+
0.02	Pink	〃	++
0.05	Purple	Brown	+++
0.07	Salmon pink		+++
** 0.27	Scarlet	Brown	++++

Note * Rf value = $\frac{\text{distance of the spot of a substance from the front}}{\text{distance of the spot of 2,4 Xylenol from front}}$
 ** Ferulic acid

に付加するとともに側鎖にも付加されたものと考える。

なおフェルラ酸およびp - クマール酸による試験結果より、緩和な反応条件の場合でもCannizzaro 反応のみを考慮して吸収量を算出することは危険をとまなう例のあることを知った。

3. クラフトリグニンとホルムアルデヒドとの反応

クラフト蒸解における脱リグニン機構はサルファイト蒸解のそれに比較して不明の点が多く、したがってクラフトリグニンの化学構造はリグノスルホン酸ほど明らかでないといわれているが、殆んど全ての樹種が利用可能でありパルプ強度も高く且つ収率も大であるなど種々の利点を有するため、漂白技術の向上とあいまってクラフトパルプの生産量が上昇しており薬液回収のみならず、さらに付加価値の高い排液利用法が望まれていることは既述したとおりである。ソーダ法およびクラフト法の差異は硫化ソーダの存在の有無にもとづいており硫化ソーダの存在意義は大別して保護作用説とフェニル・エーテルの開裂促進説の二通りがある。いずれにせよクラフトリグニンはクラフトパルプ排液の酸中和によって容易に析出せしめることができ、またリグノスルホン酸と異なり相当低分子化されていると同時にフェノール性水酸基やカルボキシル基に富み、プラスチック分野への利用が古くから期待されている。

クラフトリグニンの化学構造については、Marton³⁰⁾らによって研究が進められ骨核構造(C₆ - C₃) 100コに対する官能基の構成量はTable2 - 19のごとくであろうと報告している。またMartonはFreudenbergによるnativeリグニンの構造モデルおよびクラフトリグニンの化学的性質を勘案してFig2 - 16に示すクラフトリグニンの構造モデルを発表している。

クラフトリグニンの官能基量は $C_6 - C_3$ 100コ当りの数値で示されているが、構造模型にも画かれているごとくクラフトリグニンは $C_6 - C_3$ および $C_6 - C_2$ の構成単位が混在しているとみられている。

例えば榊原⁴⁷⁾はNMRによる試験結果より、側鎖が C_3 および C_2 の2種のみ

Table2-19 Functional groups of lignin.

Groups in 100 $C_6 - C_3$ units	MWL spruce	Kraft pine
Calcd. $C_6 - C_3$ units	$C_9H_{8.8}O_{2.4}(OCH_3)_{0.88}$	$C_9H_{7.9}O_{2.1}S_{0.1}(OCH_3)_{0.82}$
Total OH	120	120
Guaiacyl OH	30	60
2×Catechol	—	12
Aliphatic OH ^a	90	48
COOH	5	16
Total CO	20	15
Coniferyl aldehyde	3	—
α -CO	7	5
β and other $-CO^a$	10	10

Note a: By difference

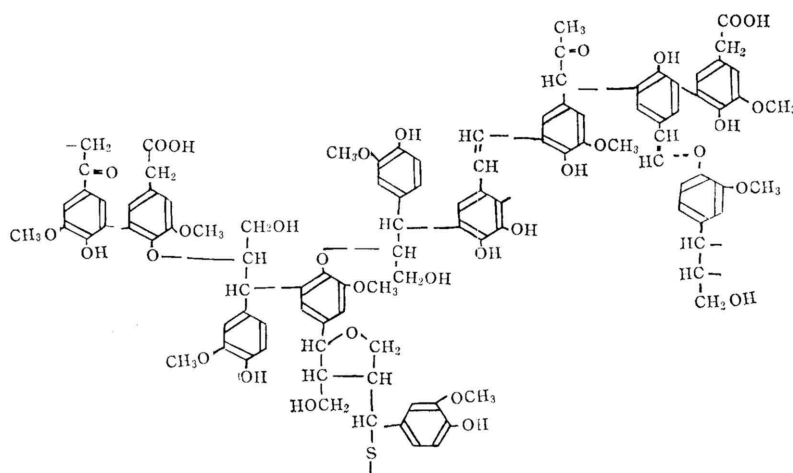


Fig. 2-16 Tentative structural features in a segment of pine kraft lignin molecule.

からなりたっていると仮定すると87%が $C_6 - C_3$ 単位よりなり、13%が $C_6 - C_2$ 単位より構成されていると推定している。また三川⁴⁸⁾らはジメチルアミン [(CH₃)₂NH] およびホルマリンを用いてMannich反応をおこない、フェノール性水酸基の25~40%程度はフェノール性非縮合単位よりなっていることを認めている。

以上の推定構造を有するクラフトリグニンをメチロール化原料とした場合の反応性をモデル試験結果にもとづいて考察してみると、ベンゼン核に共役したカルボニル基および2重結合の一部はphenoxy核へのメチロール化速度を遅滞させるが、カルボキシル基の阻害作用は -カルボキシル基含有量が僅少であること、および他種カルボキシル基はメチレン基を介してベンゼン核と結合していることなどからメチロール化への影響力は殆んどないのではないかと推定される。また側鎖への付加反応量は大きなものでないと考えられるため、メチ

ロール化反応速度および反応量はフェノール性非縮合型，カテコール型構造単位および共役カルボニル基，共役C=C結合量によって大きく影響されるであろう。

本節では工業的に排出されたN材クラフトパルプ排液より採取したクラフトリグニンを試料とし，実際の樹脂化反応条件を考慮しつつアルカリ溶液（NaOH）中におけるメチロール化反応を検討し第2節によるモデル試験の結果と合わせて考究した。

試験は反応条件とF吸収速度との関連性について考察したのち，供試クラフトリグニンの構造と反応性との関連性について知見をえんとした。

3.1 反応条件の影響

塩基性触媒によるリグニンとFとの反応速度に影響する要因としては，Fとの配合mol比，触媒の種類，反応温度，反応時間および反応系のpHなどがあげられ，フェノール樹脂については詳細な研究がおこなわれている。リグニンについては三川ら⁴⁹⁾および上代⁵⁰⁾によって研究されているが，著者は既述せるごとく接着剤あるいはその他成形材料用樹脂原料として利用する際には，比較的分子量の高いクラフトリグニンをFとの反応によってさらに高分子化，所謂縮合反応を惹起せしめることは得策でないとの基本的考え方をもとにして反応条件の影響について考究することとした。

フェノール樹脂合成の際には，NaOH，KOH，Ba(OH)₂，(CH₃)₄NOH，Ca(OH)₂，Mg(OH)₂，Li(OH)などを用いて反応速度または各種メチロール・フェノールの生成に関する研究もおこなわれているが，リグニンのメチロール化反応においては，経済性および溶解性の問題からNaOHを触媒として選定し，リグニン濃度，NaOH添加率（pH）および反応温度を要因としてとりあげ相互関係について検討を加えた。

3.1.1 リグニン濃度の影響

リグニンとFとの反応を検討するに際し，フェノールのメチロール化反応と同様に反応速度論的などりあつかいが可能かどうかを見出すため，第一に過剰のFに対してリグニン配合比を変化させ反応次数決定のための試験をおこなった。

3.1.1.1 試料および試験方法

試料は“Part 1 - 3.2 反応条件の選定”に用いたものと同一試料，即ち試料S1であり，含水率6.08%のものを供試した。

反応条件はTable 2 - 20のごとくに設定した。即ちリグニン約4～15g，NaOHをリグニン1mol（分子量188と仮定）に対して0.5mol（重量比で10.63%）配合し純水にて全量を100mlとし一昼夜放置後完全に溶解させる。ついでパラホルムより調製した12%濃度のホルマリン4ml，リグニン溶液20ml，水1mlをガラス・アンプル中に封入し，振盪しながら恒温水槽中で所定時間反応させ，反応終了後GC法によって吸収量を測定した。なおリグニンを十分に溶解せしめないでFと反応させると副反応が大となる傾向があるため留意しなければならない。

ここでNaOH配合量をリグニン1molに対し0.5molに規定したのは，反応液pHが

Table2-20 Reaction conditions.

Item	No.	1	2	3
Lignin (mol)		1.00	0.50	0.25
HCHO (mol)		1.00	1.00	1.00
NaOH (mol)		0.500	0.250	0.125
React. temp.(°C)		60	60	60
React. time(min)		~180	~180	~180

高すぎるとCannizzaro反応の惹起により解析が複雑なることを防止するため、リグニン可溶化のための最小必要量を配合した。またリグニン分子量を188と仮定することは、クラフトリグニンの構成単位がC₆-C₃のみでない

ことから不適当ともいえるが、Martonの示した示性式および実際に樹脂の縮合試験をおこなう際フェノールの分子量(94)の倍数とした方が便利であることにもとづいている。

3.1.1.2 結果と考察

Table 2 - 21の配合比率で反応せしめた際の遊離F量, 消費F量およびリグニン100gに対するF吸収mol数をTable 2 - 22に示す。

試験結果によるとNaOH配合量が比較的少なく, 反応温度も中庸であったためCannizzaro反応は認められず, 一応配合量と遊離F量との差はリグニ

Table2-21 Rate of mixing.

Item	No.	1	2	3
Lignin	g	2.8682	1.5172	0.7669
	mol/l	0.6102	0.3228	0.1632
HCHO	g	0.4842	0.4842	0.4869
	mol/l	0.6449	0.6449	0.6485
NaOH	g	0.3265	0.1644	0.0841
	mol/l	0.3264	0.1644	0.0841

Table2-22 Effect of lignin concentration in the reaction of kraft lignin with formaldehyde. (at 60°C)

React. time (min)	Item	1			2			3		
		Fi	Fo-Fi	F, absorbed (mol/100g)	Fi	Fo-Fi	F, absorbed (mol/100g)	Fi	Fo-Fi	F, absorbed (mol/100g)
0		1.612	0	0	1.612	0	0	1.621	0	0
30		1.441	0.171	0.060	1.424	0.188	0.124	1.606	0.015	0.058
60		1.297	0.315	0.110	1.391	0.221	0.145	1.546	0.075	0.098
90		1.224	0.388	0.135	1.370	0.242	0.159	1.522	0.099	0.130
120		1.198	0.414	0.144	1.319	0.293	0.194	1.501	0.120	0.156
180		1.149	0.463	0.161	1.302	0.310	0.204	1.467	0.154	0.201

Note Fi; Free formaldehyde($\times 10^{-2}$ mol)
Fo; Formaldehyde added($\times 10^{-2}$ mol)

ンに吸収されたものと考えられる。ここで各リグニン濃度別に遊離F減少量をFig2 - 17に図示する。Fig2 - 17よりF減少量を補正し初速度法によってリグニンの反応次数決定のころみをおこなった。即ち2成分が反応に参与しているが過剰のFを配合しているため弧立法(Isolation method)によって反応次数を推定するものである。

初速度法による場合は反応系の組成が近似的に一定でなければならないため, 反応時間90min迄の補正值(Table 2 - 23参照)を用いて内挿公式による数値微分法によって算出した。

$$V_o = \left(\frac{dF}{dt} \right)_{t=0} = \frac{1}{h} \left(\Delta F - \frac{1}{2} \Delta^2 F + \frac{1}{3} \Delta^3 F \right)$$

但し $h = F$ 濃度測定時間々隔

初速度計算の一例を次に示す (試験 No. 1)

Time	F	ΔF	$\Delta^2 F$	$\Delta^3 F$
0	0.6449			
30	0.5694	0.0755	-0.0248	
60	0.5187	0.0507	-0.0114	0.0134
90	0.4794	0.0393		

故に

$$V_o = \frac{1}{30} \left(0.0755 + \frac{1}{2} \times 0.0248 + \frac{1}{3} \times 0.0134 \right) = 3.08 \times 10^{-3} \text{ (mol } \ell^{-1} \text{ min}^{-1} \text{)}$$

同一手法により計算したNo. 2およびNo. 3の初速度はそれぞれ 2.06×10^{-3} および $0.74 \times 10^{-3} \text{ mol } \ell^{-1} \text{ min}^{-1}$ であったので、リグニン初濃度 (CA_0) と各濃度に対応する反応初速度 (V_o) の対数値との関係をFig2-18に示す。この結果、一応リグニンについて1次

反応であろうと推定され、三川らが温度99 で反応せしめてえた結果と類似している。しかし反応の内容を考えてみた場合、付加反応が主要なものであると推定される本試験と、高温で反応せしめ相当重縮合反応を伴っている結果と同一の結論がえられたことに疑問を感じるが、さらに次項によって

Table2-23 Corrected value of free formaldehyde, (mol/l)

Lignin conc. (mol/l) \ React. time (min)	0.6102	0.3228	0.1632
0	0.6449	0.6449	0.6485
30	0.5694	0.5920	0.6305
60	0.5187	0.5566	0.6185
90	0.4794	0.5380	0.6087

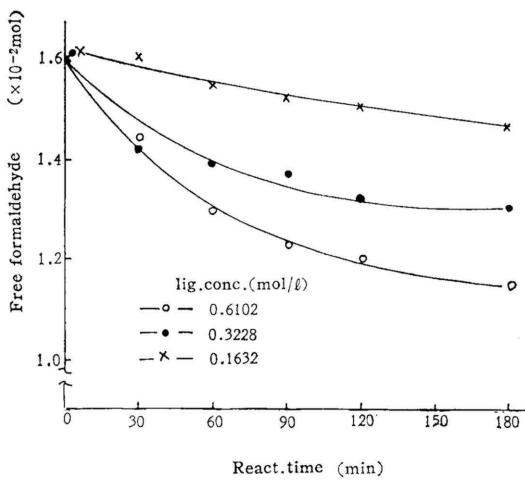


Fig. 2-17 Relation between lignin concentration and free formaldehyde.

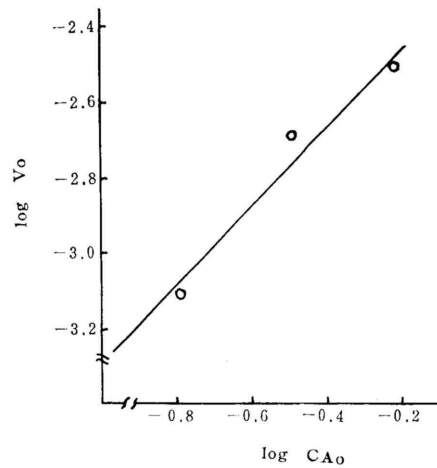


Fig. 2-18 Log CA_0 versus log V_o .

検討を加える。

3.1.2 反応温度の影響

“Part 1-3 メチロール基の定量”においておこなった試験および前項における試験によっても、クラフトリグニンがFと反応することが事実であることを認めたと、条件によっては付加および縮合反応が連続して生じ反応機構の解析を困難ならしむる。また本研究の基本的な考え方、即ち比較的分子の大であるリグニンをより巨大分子化することなく、メチロール基生成量を増大せしめる反応条件を見出すためにも、反応温度による影響度を検討することは大きな意義を有する。これらの理由によりFおよびNaOH配合量を一定とし、反応温度のみを変化させて反応速度、メチロール基含有量などより考察を加えた。

3.1.2.1 試料および試験方法

試験には主として試料S₁を用い、追加試験用試料としては、同一排液より別途に採取したクラフトリグニン（試料S₂）を用いた。試料S₂のメトキシ基含有率は13.37%、法によって測定した全フェノール性水酸基は4.03%、灰分1.79%を含有している。

リグニン、FおよびNaOH配合mol比は1:2:0.5に規制し、温度40、60、80および95 で反応せしめ、F変化量をGC法によって測定した。40および60 については全量を15mlとなしアンプル中で反応せしめ、80および95 についてはセパラブル・フラスコに配合液450mlを加え、所定時間毎にサンプル20mlづつ採取し分析に供すると同時に粘度、pHの測定をおこなった。

試料S₂を用いた追加試験では、同じくセパラブル・フラスコをもちい配合液約150mlを加え60および180minにサンプリングし、GC分析すると同時にpH、粘度、メチロール基量およびIRスペクトルを測定した。粘度はいずれも Ostwald粘度計により、pHは堀場製作所製M-4型pHメーターによった。

3.1.2.2 結果と考察

試料S₁による配合量はTable2 - 24に示すごとくであるが、アンプルに封入して反応せ

Item	React. temp. (°C)	40	60	80	95
	Lignin	g mol/l	1.5117 0.536	1.5037 0.533	44.3264 0.524
HCHO	g mol/l	0.4843 1.075	0.4821 1.070	14.8532 1.099	14.8131 1.096
NaOH	g mol/l	0.1598 0.266	0.1544 0.257	4.5388 0.252	4.6453 0.258

しめた40 および60 の場合は恒温水槽に投入した時点をも0時間とし、セパラブル・フラスコで反応せしめた場合は（温度条件80 および90 ）、所定温度に達してから所定時間反応させた。なお所定温度迄の昇温所要時間はいずれも15minであった。

GC分析結果およびリグニン100gに

対するF吸収量をTable2 - 25に示す。

Table2 - 25で明らかなように、温度80 以上で反応せしめるとFの副反応によって反応初期よりメタノールが生成されており、それにともない反応液のpHは急激に減少し

Table2-25 Effect of reaction temperature in the reaction of kraft lignin with formaldehyde.

React. temp. (°C)	40 *			80 **					
	Item	Fi	Fo-Fi	F, absorbed (mol/100g)	Fi	M	Fi+2M	Fo-(Fi+2M)	F, absorbed (mol/100g)
0		1.613	0	0	0.4946	0	0.4946	0	0
30		1.538	0.075	0.049	0.4112	0.0184	0.4480	0.0466	0.105
60		1.510	0.103	0.068	0.3686	0.0281	0.4248	0.0698	0.157
120		1.462	0.151	0.100	0.3244	0.0355	0.3954	0.0992	0.224
180		1.422	0.191	0.126	0.2955	0.0458	0.3871	0.1075	0.242

React. temp. (°C)	60 *			95 **					
	Item	Fi	Fo-Fi	F, absorbed (mol/100g)	Fi	M	Fi+2M	Fo-(Fi+2M)	F, absorbed (mol/100g)
0		1.605	0	0	0.4932	0	0.4932	0	0
30		1.507	0.098	0.065	0.3014	0.0355	0.3724	0.1208	0.275
60		1.429	0.176	0.117	0.2465	0.0399	0.3263	0.1669	0.380
120		1.299	0.306	0.203	0.1660	0.0399	0.2453	0.2474	0.563
180		1.233	0.372	0.247	0.1144	0.0392	0.1928	0.3004	0.684

Note * Fi ; Free formaldehyde($\times 10^{-2}$ mol)
Fo ; Formaldehyde added($\times 10^{-2}$ mol)

** Fi ; Free formaldehyde(mol)
Fo ; Formaldehyde added(mol)
M ; Methanol formed(mol)

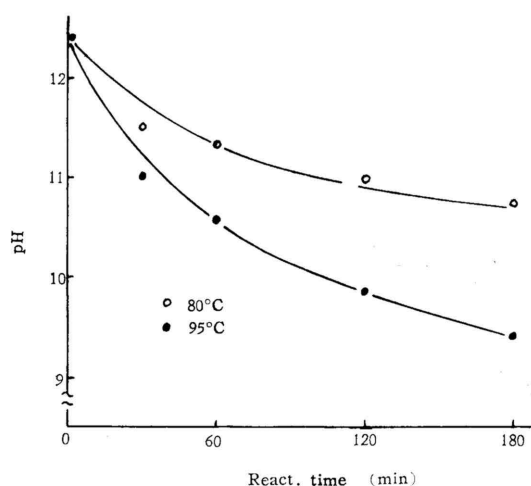


Fig. 2-19 Relation between reaction conditions and pH of the solution.

ている。(Fig. 2 - 19参照)

前項によってNaOH溶液中におけるリグニンとFとの反応は、温度60 において2次式で進行すること、即ち

$$-d[F] / dt = [L][F]$$

によって示されることを推定した。Cannizzaro 反応のごとき副反応をとまなう場合は、当然単純な2次反応速度式に合致しないが、下記の積分型速度式を用い一応温度80 迄の反応速度常数を図上微分法によって算出した。

$$kt = \frac{1}{[F_0 - L_0]} \ln \frac{L_0 [F_0 - x]}{F_0 [L_0 - x]}$$

但し $F_0 = F$ 初濃度 (mol/ℓ)

$L_0 =$ リグニン初濃度 (mol/ℓ)

$x =$ 変化量 (mol/)

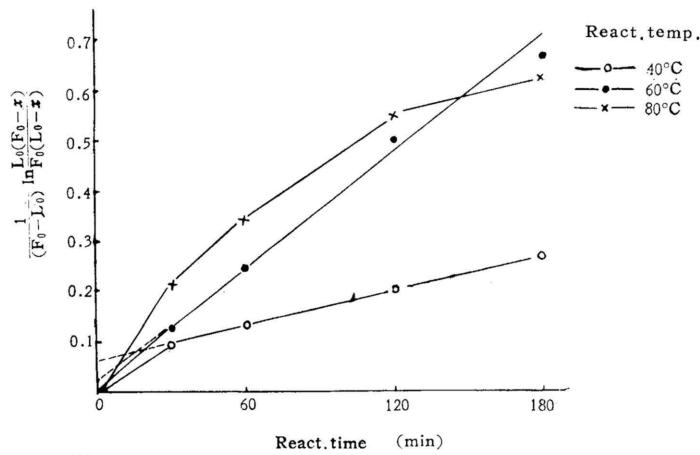


Fig. 2-20 Second order rate plot for lignin-formaldehyde reaction.

ここで温度80 で反応せしめた際、変換量はCannizzaro反応によって消費されたF量を補正した数値 (Fi + 2M) をもとにして示したものである。

副反応の認められなかった40 および60 の場合には、ktと時間との間に直

線関係が認められ、特に40 において直線性は良好であるが、80 で反応せしめたものは2次速度式に合致しなかった。また時間0への外挿線が基点に交わらないのは、反応時間の不一致、即ち反応液を混合した際よりすでに反応が進行するため、特に低温の場合において差が大きくなったものと考え。 (Fig. 2 - 20参照) Fig. 2 - 20より算出した各温度の反応速度常数 k をTable2 - 26に示すが、80 での常数は30min迄の勾配をもとにした。

また各反応温度で180min間反応せしめた液の粘度は、Table2 - 27に示すごとく80 および95 において上昇しておりpH低下にともなう粘性の向上を加味しても、相当量の縮合反応がともなって惹起しているとみなされ、Fの副反応とあいまって付加反応速度式に合致しないのは当然である。

以上の試験によって、比較的低温度の条件下ではリグニンとFは見掛け上2次反応速度式に合致すること、および反応温度の上昇にともないF吸収量が急激に増加することが明らかになる

と同時に、温度80 以上では縮合反応が大となることが予測されたので、さらに試料S₂による追加試験をおこなった。追加試験の反応条件はTable2 - 28のとおりである。

GC分析結果およびリグニン100g当りの吸収F量をTable2 - 29に、また反応前後の液pH、粘度をTable2 - 30に示す。追加試験によると、反応前後のpH値はいずれも前記試験に比し低い (Fig. 2 - 19参照)、前記試験では80 , 30mhですすでにメタノ

Table2-26 Second order rate constant for kraft lignin-formaldehyde reaction.

React. temp. (°C)	40	60	80
k (×10 ⁻³ l. mol ⁻¹ min ⁻¹)	1.19	3.90	7.06

Table2-27 Relation between reaction temperature and viscosity of the solution.

Item	Specific gravity	Viscosity (c.p.)
React. temp.(°C)		
60	1.0431	1.57
80	1.0443	1.88
95	1.0432	12.81

Table2-28 Reaction conditions, (sample : S₂)

Item	React. temp.(°C)	60		80		94	
		React. time(min)		React. time(min)		React. time(min)	
		60	180	60	180	60	180
Lignin	g	15.4217	15.4175	15.4338	15.4047	15.3949	15.4205
	mol/l	0.532	0.535	0.537	0.531	0.535	0.535
HCHO	g	4.9186	4.8337	4.8237	4.8304	4.8285	4.8352
	mol/l	1.063	1.051	1.095	1.052	1.050	1.049
NaOH	g	1.5582	1.5417	1.5179	1.5225	1.5221	1.5208
	mol/l	0.253	0.252	0.248	0.249	0.248	0.248

Table2-29 Effect of reaction conditions in the reaction of kraft lignin (S₂) with formaldehyde.

React. temp.(°C)	Item	React. time (min)	Fo	Fi	M	Fi+2M	Fo-(Fi+2M)	F,absorbed
			(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol)	(mol/100g)
60	60	60	0.1638	0.1538	0	0.1538	0.0100	0.065
		180	0.1610	0.1293	0	0.1293	0.0317	0.206
80	60	60	0.1606	0.1326	0	0.1326	0.0280	0.181
		180	0.1609	0.1192	0.0044	0.1280	0.0329	0.214
94	60	60	0.1608	0.1071	0.0051	0.1173	0.0435	0.283
		180	0.1610	0.0980	0.0095	0.1170	0.0440	0.285

Note Fo ; Formaldehyde added M ; Methanol formed
Fi ; Free formaldehyde

Table 2-30 pH and viscosity of the reacted solution.

React. temp.(°C)	Item	React. time (min)	pH	Viscosity (c.p.)
			pH	Viscosity (c.p.)
60	60	0	10.96	—
		60	10.40	1.88
60	180	0	10.99	2.01
		180	9.95	1.82
80	60	0	10.85	—
		60	9.80	1.90
80	180	0	10.95	2.02
		180	9.35	2.29
94	60	0	10.86	—
		60	9.30	2.33
94	180	0	10.98	—
		180	8.73	3.59

ールが生成されていたにもかかわらず、追加試験では60minにおいても副反応が認められなかったことより考えても測定誤差ではなく、試料の差異あるいは反応時におけるリグニンの溶解度の差異によるものであろう。粘度においても前記試験との差異は認められるが、80 , 60min以上の苛酷な処理条件になると粘度が上昇しており、緩和な条件においてはメチ

ロール基付加のため溶解性が向上するため反応前の液粘度より僅か低い数値を示している。

また前記試験によって求められた60 における反応速度常数 ($3.90 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) を用い、60minおよび180min後のF吸収量を試算すると次のごとくになる。

イ 反応時間 60min
計 算 値

$$3.90 \times 10^{-3} \times 60 = \frac{2.303}{1.063 - 0.532} \cdot \log \frac{0.532(1.063 - x)}{1.063(0.532 - x)}$$

$$x = F_o - F_i = 0.077 \text{ mol } \ell^{-1}$$

実測値

$$x = F_o - F_i = 1.063 - 0.997 = 0.066 \text{ mol } \ell^{-1}$$

㊤ 反応時間 180 min

計算値

$$3.90 \times 10^{-3} \times 180 = \frac{2.303}{1.051 - 0.535} \cdot \log \frac{0.535(1.051 - x)}{1.051(0.535 - x)}$$

$$x = F_o - F_i = 0.252 \text{ mol } \ell^{-1}$$

実測値

$$F_o - F_i = 1.051 - 0.844 = 0.207 \text{ mol } \ell^{-1}$$

反応速度常数算出の際に、時間0への外挿線が基線に交わらなかったこと、試料の性状、反応系の物性が多少異なっていたため、完全に実測値と一致していないが大約の吸収量は算出することができる。即ち見掛け上、2次反応速度式に合致することが再度確認された。

リグニン単位当りのF吸収量は、前記試験と同様反応温度の上昇に伴い増加しており反応温度を高めるほど有利なようにみうけられるが、粘度の上昇などから縮合反応の増加が推定されたことは前記試験と同様である。この疑点を解明するため“Part 1 - 3”で検討した方法によって追加試験でえられた各種試料のメチロール基測定をおこなった。

Table 2-31 Relation between methylol number calculated of methylol lignin(S₂) and reaction conditions.

Item	React. temp.(°C) React. time (min)	Orig. lignin	60		80		94	
			60	180	60	180	60	180
			-OCH ₃	% mol/100g	13.37 0.4307	11.87 0.3818	11.75 0.3785	10.70 0.3447
Water formed	mol/100g	0.2633	0.3567	0.3679	0.3886	0.3752	0.3676	0.2478
	mol/OCH ₃	0.6113	0.9342	0.9720	1.1274	1.0647	0.9908	0.7277
-CH ₂ OH	mol/OCH ₃	—	0.3229	0.3607	0.5161	0.4534	0.3795	0.1169

反応条件を苛酷にすると反応液pHが小さくなるため (Table 2 - 30参照) , pHの変化のみでも反応液粘度が増加する可能性はあるが, Table 2-31 に示すメチロール基測定結果を参照しても, 粘度の向上するような反応条件即ち 80 , 180minおよび94 で反応せしめると縮合反応が大となってくることが理解される。例えば94 で60minおよび180 minで反応せしめるとF吸収量は夫々メトキシ基当り0.657mol (0.283 / 0.4307) および0.662mol (0.285 / 0.4307) であるが, メチロール基含有量は夫々0.38molおよび0.12 mol程度とみなされ高温長時間反応せしめることは本研究の基本的論拠よりしても得策でなく, リグニンのメチロール化を目的とする際は80 以下で反応せしむることが適当であ

ることを示唆している。これらの結論は、生成樹脂の粘度が被着材との“濡れ”または樹脂自体の“フロー特性”に関連する重要な因子となるため、実用可能なリグニン系樹脂製造法を検討する際にも十分有用な事項となろう。またリグニンの反応性を検討する場合には複雑な重縮合反応および副反応の惹起する危険性のない条件、即ち60 におけるF吸収量を測定することによって考究すべきである。

なお60 , 180minでの反応物のメチロール

基含有量は0.36mol / OCH₃であり、試料S₁で

の測定値0.43mol / OCH₃ (Table 1 - 7参照)より

小さいが、P - BF₃試薬との反応生成物のIRス

ペクトルより求めたK値 [$\log_{10} (T_o / T)_{758} / \log_{10}$

($T_o / T)_{1600}$] を比較して示すとTable 2 - 32のごとくであり、“メチロール基の定量”の

節での実験値よりメチロール基含有量の小さいのは確かなようである。

Table 2-32 Comparative data of K value.

Sample	Orig. lignin	Methylol lignin
S ₁	0.297	0.472
S ₂	0.284	0.354

3.1.3 アルカリ濃度の影響

前項迄の試験において、NaOH配合量はリグニン 1mol (MW . 188と仮定) に対して0.5molのNaOHを添加配合してリグニン濃度の影響および反応温度の影響について考究した。三川ら⁴⁹⁾は、NaOH溶液中でクラフトリグニンとFとを99 で反応せしめ、配合NaOHは反応初期において速やかにCannizzaro反応によって消費されるため、リグニンを均一に溶解せしめる以外に触媒としての効果は小さいと結論づけている。

上記のごとくりグニン溶解のため、最小必要量である0.5molのNaOHを配合して反応条件の影響度を検討してきたが、しかしフェノール・カルボン酸、特にp - ヒドロキシフェニル酢酸を用いたモデル試験によって2mol / molのNaOHを配合することは飛躍的にF吸収量を増大せしめることを見出している。(Fig . 2 - 10参照) 即ち phenoxy 核へのメチロール化反応が特に主要なものとするならば、中和当量のNaOHを配合することは単なるリグニンの溶解作用のみならず反応速度を向上せしむる可能性のあることは十分考えうることである。またNaOH濃度が必要以上に高ければ、Cannizzaro 反応によって急速にFが消費されて反応系のF濃度の低下をもたらす、その結果メチロール化速度がおとろえるであろうことはp - エチルフェノールによる実験例 (Fig . 2 - 10参照) およびリグニンとFは見掛け上2次速度式にもとづいて反応が進行すること、などより十分推察しうる。

以上の諸理由よりNaOH配合量のみ変化させてメチロール化反応に及ぼす影響を検討した。

3.1.3.1 試料および試験方法

試料にはS₁を用いガラス・アンプル中に封入して60 , 90minまたは25 , 5760 min (4days) 反応せしめ、吸収量およびメチロール基量を定量した。なおリグニン、FおよびNaOH配合mol比は1 : 2 : 0.5 ~ 2.0になるよう調製した。

3.1.3.2 結果と考察

各成分の配合量などの条件をTable 2-33に示す。こゝで反応条件60 - 90min, NaOH配合比2molの場合, 特にCannizzaro反応が大きく実験誤差も大となると考えたため繰り返し試験をおこなった。

反応条件60 - 90minにおける配合Fの変化量および吸収量をTable 2-34に示すが, 推定どおり高アルカリ濃度になると Cannizzaro 反応によって急速にFが消費されリグニンに対する吸収量も極めて小さい。即ち2molのNaOHを配合すると配合F量の66.81% ~

72.96% $\left(\frac{0.4709 \times 2}{1.4097} \times 100 \sim \frac{0.5050 \times 2}{1.3844} \times 100 \right)$ が反応初期において副反応により消費

され, F濃度が低下するため吸収量は減少する。またリグニン, FおよびNaOHの配合mol比1:2:0.5(試験No.3)の場合より1:2:1(試験No.2)の方が吸収量は大きく, NaOHが単に溶媒としてのみ作用しているのではないものと考えられる。これらの現象を確認するため, 反応物のメチロール基(mol/OCH₃)測定結果およびF吸収量(mol/OCH₃)とを合わせてTable 2-35に示す。メチロール基の定量結果によっても上記と同様な傾向を示しており, またメチロール基量およびF吸収量はほぼ同一値を示している。

Table 2-33 Reaction conditions.

React. conditions		60°C-90min				25°C-5760min		
Item	No.	1	1'	2	3	4	5	6
Lignin	g	1.3421	1.3681	1.3540	1.3382	1.3137	1.3128	1.3189
	$\times 10^{-2}$ mol	0.7139	0.7277	0.7202	0.7118	0.6967	0.6983	0.7015
HCHO	g	0.4157	0.4235	0.4157	0.4157	0.4257	0.4237	0.4237
	$\times 10^{-2}$ mol	1.3844	1.4097	1.3844	1.3844	1.4109	1.4109	1.4109
NaOH	g	0.5685	0.5624	0.2843	0.1421	0.1382	0.2764	0.5528
	$\times 10^{-2}$ mol	1.4209	1.4101	0.7105	0.3552	0.3454	0.6909	1.3817
Lignin : HCHO : NaOH (mol.ratio)		1 : 2 : 2	1 : 2 : 2	1 : 2 : 1	1 : 2 : 0.5	1 : 2 : 0.5	1 : 2 : 1	1 : 2 : 2

Table 2-34 Effect of NaOH amount in the reaction of kraft lignin with formaldehyde.

Item No.	Fo	Fi	M	Fi+2M	Fo-(Fi-2M)	F,absorbed (mol/100g)
1	1.3844	0.2468	0.5050	1.2568	0.1276	0.0951
1'	1.4097	0.3067	0.4709	1.2485	0.1612	0.1178
2	1.3844	0.8414	0.1282	1.0978	0.2866	0.2116
3	1.3844	1.1692	0	1.1692	0.2152	0.1608

Note Reaction conditions ; 60°C-90min
 Fo ; Formaldehyde added ($\times 10^{-2}$ mol)
 Fi ; Free formaldehyde ($\times 10^{-2}$ mol)
 M ; Methanol formed ($\times 10^{-2}$ mol)

また同一試料を25 - 4days反応せしめた結果はTable 2-36のごとくであった。即ち常温, 長時間反応せしめた試験によってもNaOHの影響度は前記と同様であり, リグニンに対するNaOH配合量を同一 mol比とした際に最もF吸収量は大きく, また2molのNaOHを配合すると80.43%

$$\left(\frac{0.5674 \times 2}{1.4109} \times 100 \right)$$

のFが副反応によって消費され吸収

Table 2-35 Methylol number of methylol kraft lignin and formaldehyde absorbed by lignin under various quantity of NaOH.

Item		No.			
		1	1'	2	3
-OCH ₃	%	13.15	12.99	12.29	12.14
	mol/100g	0.4236	0.4185	0.3959	0.3911
Water formed	mol/100g	0.3133	0.3593	0.3894	0.3789
	mol/OCH ₃	0.7396	0.8585	0.9836	0.9688
-CH ₂ OH	mol/OCH ₃	0.1166	0.2355	0.3606	0.3458
F, absorbed	mol/OCH ₃	0.2153	0.2669	0.4793	0.3643

Note Reaction conditions ; 60°C—90min

Table 2-36 Formaldehyde absorbed with kraft lignin at 25°C.

Item No.	Fo	Fi	M	Fi+2M	Fo-(Fi+2M)	F, absorbed	
						mol/100g	mol/OCH ₃
4	1.4109	1.2291	0	1.2291	0.1818	0.1384	0.3135
5	1.4109	0.9527	0.1148	1.1823	0.2286	0.1741	0.3944
6	1.4109	0.2380	0.5674	1.3728	0.0381	0.0289	0.0655

Note Reaction conditions ; 25°C—5760min (4days)

Fo ; Formaldehyde added (×10⁻²mol)

Fi ; Free formaldehyde (×10⁻²mol)

M ; Methanol formed (×10⁻²mol)

量も小さくなっている。この試験によって低温で反応せしめても副反応速度は大きいことが明らかとなった。

以上の試験結果により, NaOHは単にリグニンを可溶化する作用のみならずリグニン1molに対して0.5~1.0 mol の NaOH 配合量の際に最も F との反応速度が速やかになると結論づけられ, また phenoxy 核に対する反応

が主要なものとする推定も正しいことになる。

因みに Marton の示したクラフトリグニンの官能基構成量 (Table2 - 19 参照) を参考としフェノール性水酸基およびカルボキ

シル基含有量より中和当量を計算すると, リグニン100g当り0.49mol 即ち1mol (188g) 当り0.93mol となる。

$$\frac{60+12+16}{17,833} \times 100 = 0.493 \text{ mol/100 g}$$

またphenoxy 核にメチロール基が付加すると推定した場合, 当然フェノール性水酸基に対して ortho 位 (C₆位) が遊離していなければならず, 三川⁽⁴⁵⁾らによる遊離C₆位の測定値 (フェノール性水酸基の25~40%) を参考としカルボキシル基含有量と合せてNa⁺を付加し易い官能基量を算出するとつぎのごとくなる。

即ち

$$\begin{aligned} & \frac{66 \times (0.25 \sim 0.40) + 16}{17,833} \times 100 \\ & = 0.182 \text{ mol/100 g} \sim 0.238 \text{ mol/100 g} \\ & = 0.34 \text{ mol/188g} \sim 0.45 \text{ mol/188 g} \end{aligned}$$

これらの試算によりクラフトリグニンを中和するのに必要なNaOH量は1mol (188g) 当り約0.5~1.0mol程度となり, メチロール基付加量測定結果によって適当とみなされたNaOH配合量と一致している。なおリグニン1molに対し0.5mol以下のNaOH配合量ではリグニンを溶解せしめることは不可能であり, またBorisek⁽⁵¹⁾らは中性溶液中では殆

んどFと反応しないことを認めていることなどより、さらに低配合量による試験は不必要と考える。

3.2 クラフトリグニンの構造と反応性

本節の巻頭において、モデル物質による試験結果より、リグニンにおいては特に非縮合型構造単位、カテコール型構造単位および共役カルボニル基、共役C=C結合量によってメチロール化の難易が決定されてくるであろうと推定したが、本項においてはこれらの推定を実証する目的の試験をおこなった。勿論リグニン構造の複雑性より考え反応性に関する構造要因は多岐に亘っており、早急な結論を導き出すことに危惧が感じられるが、第一に供試リグニンの性状分析をおこなったのちに分別リグニン、還元リグニンなどをメチロール化せしめ、反応性の難易より構造との関連性を類推することとした。

3.2.1 クラフトリグニンの性状

既述せるごとく、Martonおよび三川らによってクラフトリグニンの構造、官能基に関する報告も認められるが、本研究ではメチロール化反応機構を解明する目的をもって工業的に排出採取されたリグニンをフラクショネーションし、その各性状について検討を加えた。ただ分別する際にも本研究の目的よりするとあまり細分化する必要がないため、数区分に溶剤分別するにとどめ性状の差異が明らかになるようこころがけた。

3.2.1.1 試料および試験方法

試験には試料S₂を供試し、種々予備試験の結果Fig. 2-21に示す方法で溶剤分別をおこない、各区分の分子量、官能基などを測定した。

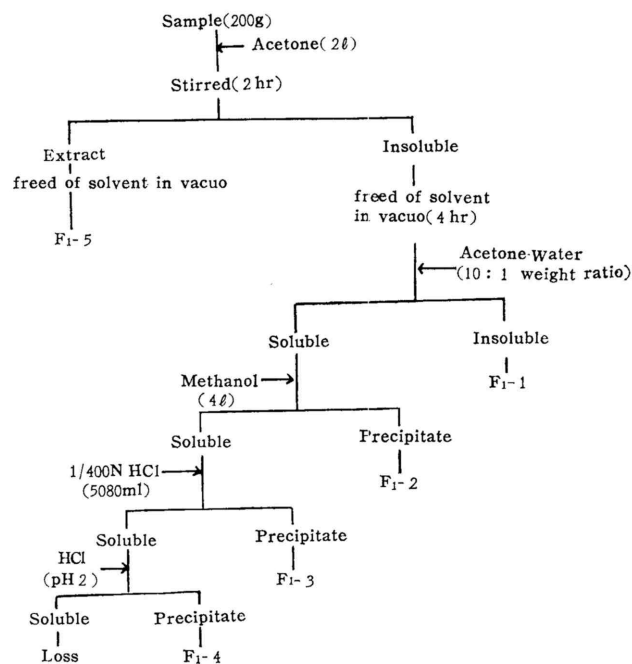


Fig. 2-21 Fractionation scheme of lignin.

3.2.1.2 結果と考察

Fig. 2-21に示す方法で桁剤分別した結果はTable 2-37のごとくであり、各区分に均等に分割されていなかったため

量的な関係上より性状分析に

はF₁-1, F₁-2, 3, F₁-4

およびF₁-5の4区分の各試

料を供試した。

各分別試料の数平均分子量および各種官能基量はTable 2-38に示したが、数平均分子量はアセチル化後Rast法によって測定、-COは R法、全水酸基はアセチル化法、フェノール性水酸基は 法によって測定した。

Table 2-37 Fractional data of kraft lignin(S₂),

Fr. No.	F ₁ -1	F ₁ -2	F ₁ -3	F ₁ -4	F ₁ -5	Loss	Total
Yield							
g	65.0	10.9	25.8	21.2	57.4	12.4	192.7
%	33.73	5.67	13.39	11.00	29.79	6.42	100.00

Table 2-38 Number average molecular weight and functional groups of fractionated kraft lignin.

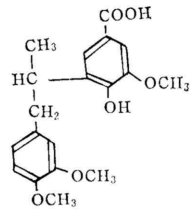
Item	Fr. No.	Original	F ₁ -1	F ₁ -2・3	F ₁ -4	F ₁ -5
Number avg. mol. weight			2,246	1,331	1,129	821
-OCH ₃	%	13.37	12.42	12.59	13.45	13.57
	mol/100g	0.4307	0.4001	0.4056	0.4333	0.4372
-CO	mol/100g		0.0258	0.0284	0.0262	0.0371
	mol/OCH ₃		0.0644	0.0701	0.0605	0.0845
Total-OH	mol/100g		0.6624	0.6659	0.6553	0.6882
	mol/OCH ₃		1.6556	1.6418	1.5123	1.5741
Total (A) Ph(OH)	mol/100g	0.2371	0.1835	0.2276	0.2529	0.3141
	mol/OCH ₃	0.5505	0.4586	0.5689	0.5837	0.7184
(B) Dissociable Ph(OH)	mol/100g		0.1429	0.1871	0.1994	0.2788
	mol/OCH ₃		0.3572	0.4613	0.4602	0.6377
* $\frac{A-B}{A}$			0.22	0.18	0.21	0.11

* Note The ratio of weak Ph(OH) group to total Ph(OH) group in lignins.

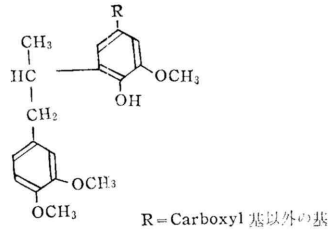
Rast法で数平均分子量を測定する前に試料をアセチル化したのは、未処理のままリグニン分子量を測定すると非常に低い数値を示すような異常現象が生ずるためである。試料S₁の分子量測定結果(M_n = 1,334, Page 13参照)は, Mar-ton⁵²⁾によるVapor pressure osmometer法での測定結果

(試料; pineクラフトリグニン, \bar{M}_n ; 1,600)と類似していることより、アセチル化-Rast法による数平均分子量測定結果も正しいものとする。

またフェノール性水酸基は 法で測定したものであるが、Martonの示した数値 (Table 2-19参照)と比較すると全フェノール性水酸基は小さく、解離性水酸基即ち非縮合型のフェノール性水酸基は比較的大きな値を示しているようである。ここで例えば立体障害をうけていても、Sub. Aはpara位のカルボキシル基のためにpKaが高くなく解離し易い⁵³⁾ことを考慮しておかねばならないであろう。しかし化合物Sub. Bは pH14 で完全に解離するがpH12では部分的にしか解離せず、また立体障害をうけていないフェノール性水酸基はpH12でほぼ完全に解離することなどの理由により、便宜的ではあるが (pH12.0) - (pH6.7)を解離性フェノール性水酸基(B), (pH13.8) - (pH6.7)を全フェノール



Sub. A



Sub. B

R = Carboxyl 基以外の基

性水酸基(A)として, $(A-B)/A$ 即ち $\frac{\epsilon(\text{pH } 13.8) - \epsilon''(\text{pH } 12.0)}{\epsilon(\text{pH } 13.8) - \epsilon'(\text{pH } 6.7)}$ をもって縮合度を示す指

標とした。勿論分別リグニンの 曲線はFig. 2-22にその一例を示すごとく300 μ の極大のほか共役カルボニル基にもとづく350 μ の極大を有しているので, NaBH₄を添加約10~12days還元してこれを300 μ に帰属せしめて差吸収を測定し, Goldschmid⁵⁴⁾の示した常数を用いてフェノール性水酸基量を算出した。また -CO基はNaBH₄還元300hr後の350 μ における r極大値を24,600⁵⁵⁾で除した数値である。

これらの手法によって各区分のリグニン性状を比較すると, 各区分は分子量の差異によって分別されており, F₁-2.3, F₁-4およびF₁-5の数平均分子最はそれぞれF₁-1の59

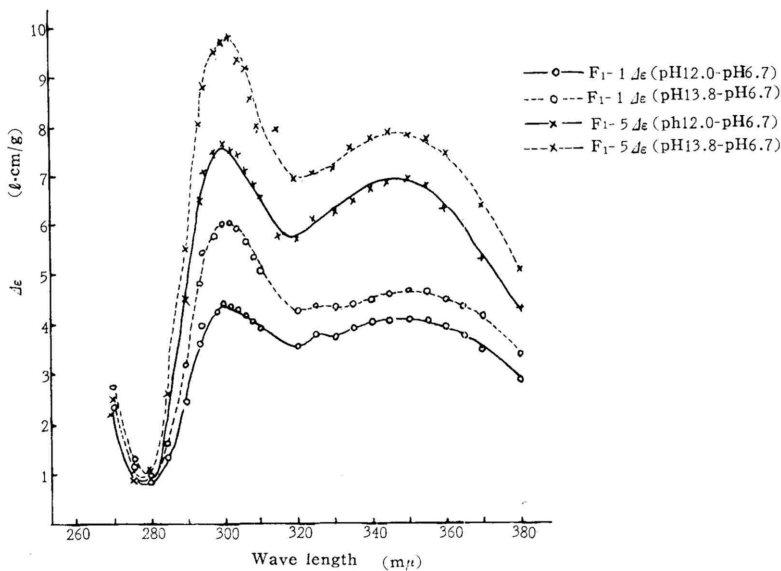


Fig. 2-22 $\Delta\epsilon$ curves of fractionated lignins.

%, 50%, 37%と漸時減少しており, またメトキシル基および -CO基含有量は分子量の小さくなるにともない大体増加する傾向にあることが理解される。特に解離性のフェノール性水酸基の変化度は大きく, F₁-5はF₁-1に比し, 試料100gに対して95%, メトキシル基に対して79%増加しており, 縮合度指数 $[(A-B)/A]$ も極端に減少している。

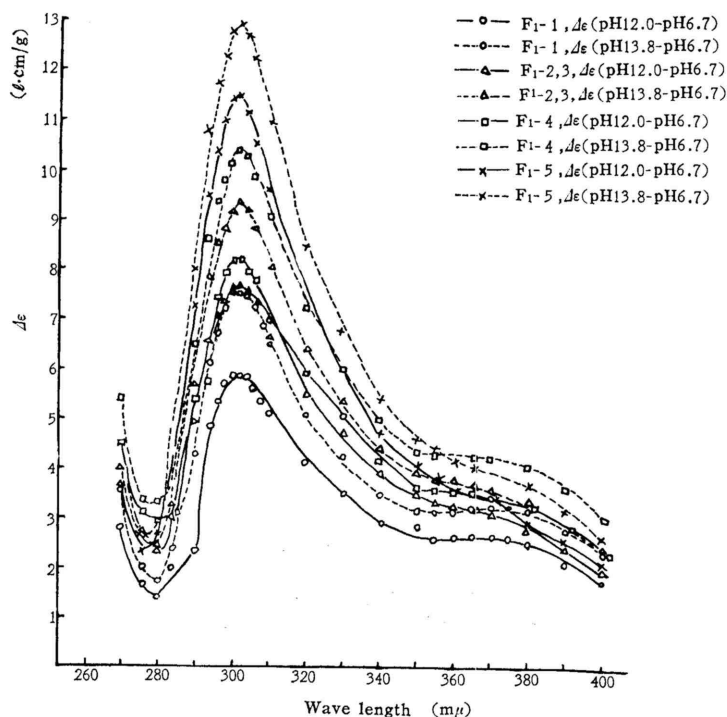


Fig. 2-23 Ionization- $\Delta\epsilon$ curves of NaBH_4 reduced lignin preparations.

なお NaBH_4 で還元した各分別試料の曲線を Fig. 2-23に示したが、試料 F_1-1 および F_1-4 には $375\text{m}\mu$ 近傍にも極大値を有しているようであり、stilbene型構造の存在が推定される。

以上各分別試料の分析結果を総合すると、分子量の小さな区分になるほど-CO基含有量は漸次増加する傾向にあるが量的には少なく、またstilbene型構造および縮合度指数の減少を認めさらに解離性フェノール性水酸基は増大している。もしも低分子量区分中にSub-Aのごとき構造が増加していると仮定しても、クラフトリグニン中の-Cカルボキシル基は $0.03\text{mol}/\text{OCH}_3$ 以下²¹⁾であることなどの理由により、一応Fとの反応性は F_1-1 に比較し F_1-5 の区分においてはるかに良好であろうと推定される。

3.2.2 クラフトリグニンの性状と反応性

前項試験によって分別クラフトリグニンの性状を検討し、単純化した仮定をもとにして低分子量区分の方がFとの反応性に富んでいるものと推定した。しかし側鎖との反応または非縮合型構造と側鎖構造との関連性より早急に判断することは危険をとまなうので、各分子量区分の試料および変成試料によるF反応量を測定し、リグニンの性状と反応性について検討を加えた。

3.2.2.1 試料および試験方法

試験には試料 S_2 を分別し、還元および未還元試料のF吸収量、メチロール基付加量、

UVスペクトルなどを測定した。試料は結果の解析を単純化するためF₂-1, F₂-2およびF₂-3の3区分にとどめたがF₂-2は前頁試験でのF₁-2, F₁-3, F₁-4の混合されたものに相当する。即ちアセトンに可溶部分をF₂-3, 含水アセトンに不溶な部分をF₂-1, アセトン不溶, 含水アセトン可溶な部分をF₂-2とした。

Table 2-39 Fractional data of sample for experiment.

Fr. No.	F ₂ -1	F ₂ -2	F ₂ -3	Total
Yield				
g	61	80	56	197
%	31.0	40.6	28.4	100.0

原試料約200gを溶剤分別した結果, 各区分収率はTable 2-39に示すとおりであった。また還元はNaBH₄によって10~12days, NaOH水溶液中でおこない, 各還元試料には記号Rを付して区別した。

“3.1 反応条件の影響”について考究した結果, リグニン1molに対して1molのNaOHを配合した方がメチロール基付加量が多く, また反応温度80においてメチロール化速度も大となることを明らかにしたが, 本試験においてはメチロール化反応以外の副反応, 即ち Cannizzaro反応および重縮合反応を極力防止するため, リグニン, FおよびNaOHの配合mol比は1:2:0.5mol, 温度60の条件でアンブル中で反応せしめた。

3.2.2.2 結果と考察

各試料による配合量をTable 2-40に示す。また本試験ではF供給源としてホルマリンを用いたため少量のメタノールが含有されているが, 所定時間反応後におけるメタノールを修正して算出したF消費量をTable 2-41に, また試料100g当りの吸収量をFig. 2-24

Table 2-40 Rate of mixing.

Item	Sample	S ₂	* RS ₂	F ₂ -1	* RF ₂ -1	F ₂ -2	* RF ₂ -2	F ₂ -3	* RF ₂ -3
Lignin	g	1.5016	1.5025	1.4914	1.4881	1.4854	1.4806	1.4998	1.4921
	×10 ⁻² mol	0.7987	0.7992	0.7933	0.7915	0.7901	0.7875	0.7979	0.7937
HCHO	g	0.4768	0.4768	0.4768	0.4768	0.4755	0.4755	0.4768	0.4768
	×10 ⁻² mol	1.5877	1.5877	1.5877	1.5877	1.5834	1.5834	1.5877	1.5877
CH ₃ OH	g	0.0740	0.0740	0.0740	0.0740	0.0800	0.0800	0.0800	0.0800
	×10 ⁻² mol	0.2311	0.2311	0.2311	0.2311	0.2496	0.2496	0.2496	0.2496
NaOH	g	0.1514	0.1554	0.1534	0.1536	0.1550	0.1535	0.1538	0.1544
	×10 ⁻² mol	0.3784	0.3884	0.3833	0.3839	0.3874	0.3836	0.3844	0.3859

Note * NaBH₄ reduced lignin

Table 2-41 Formaldehyde absorbed with fractionated or reduced lignin. (×10⁻²mol)

Sample	S ₂	RS ₂	F ₂ -1	RF ₂ -2	F ₂ -2	RF ₂ -2	F ₂ -3	RF ₂ -3
React. time(min)								
30	0.1172	0.0494	0.4205	0.0330	0.2629	0.0393	0.4194	0.2119
60	0.2269	0.0990	0.5712	0.2029	0.1825	0.0742	0.5335	0.2863
120	0.3036	0.1423	0.6052	0.1489	0.2650	0.1285	0.7257	0.3048
180	0.3121	0.2502	0.7355	0.2600	0.3901	0.2895	0.7781	0.4410

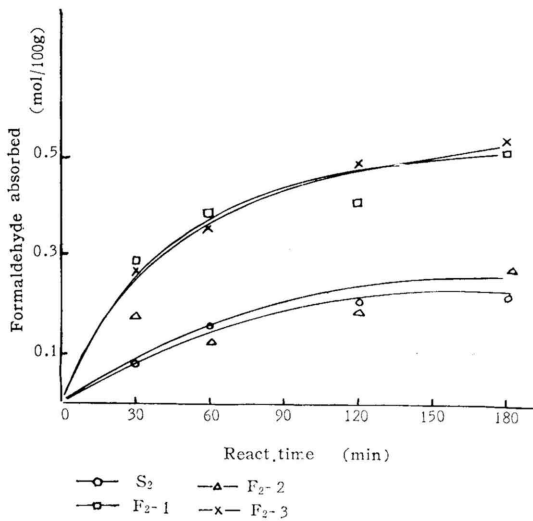


Fig. 2-24 Formaldehyde absorbed with original and fractionated kraft lignin at 60°C.

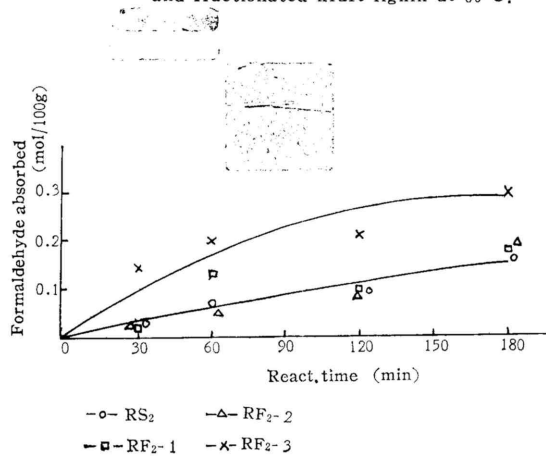


Fig. 2-25 Formaldehyde absorbed with reduced kraft lignin at 60°C.

およびFig. 2-25に示す。

未還元分別試料のF吸収量のうち、 F_2-1 は特に高い数値を示しており、試料分別時における損失などのトラブルを考慮しても原試料(S_2)の吸収量と比較すると異常に思われる。即ち原試料のF吸収量は反応時間60minで0.15mol/100g (0.35mol/OCH₃)、180minで0.21mol/100g (0.48mol/OCH₃)であるにもかかわらず、 F_2-1 では夫々0.38mol/100g、0.51mol/100g (1.24mol/OCH₃)と大きな数値を示している。ここで示された数値の信憑性を確認するため F_1-1 および F_1-5 を上記と同一配合量、即ちリグニン、F、NaOH配合mol比を1:2:0.5とし常温で4days反応せしめた結果、 F_1-1 で0.31mol/100g (0.78mol/OCH₃)、 F_1-5 で0.34mol/100g (0.79mol/OCH₃)のFを吸収していることになり、見掛けのF吸収量の測定値に誤りがないことを認めた。

ここでさらに S_2 試料による各区分の60minおよび180min反応後におけるメチロール化物のメチロール基、メトキシ基を測定したので、吸収量も付記してTable2-42に示す。また $NaBH_4$ 還元処理時における試料の副反応の有無を検討するため、 $NaBH_4$ を添加せずに還元処理条件と同一NaOH濃度および放置時間で処理した分別試料、即ち NF_2-1 、 NF_2-2 および NF_2-3 を上記と同一条件でFと反応せしめメチロール基付加量を測定した。(Table2-43参照)

これらの結果を総合すると試料 S_2 と RS_2 との反応性には差異が認められがたく、またメチロール基付加量の絶対値が小さいことを考え合わせるとF吸収量とメチロール基含有量測定値はほぼ一致しているとみなされる。しかし分別試料についてはF吸収量とメチロール基含有量測定結果に大きな差異がある場合が多く、特に F_2-1 、 RF_2-1 、 F_2-2 、 F_2-3 に

Table2-42 Methylol groups added and formaldehyde absorbed with each sample.

Sample	Item	React. time(min)	-OCH ₃		Water formed		-CH ₂ OH		F. absorbed	
			%	mol/100g	mol/100g	mol/OCH ₃	mol/OCH ₃	mol/100g	mol/OCH ₃	mol/100g
S ₂		0	13.37	0.4307	0.2633	0.6113	—	—	—	—
		60	11.85	0.3818	0.3567	0.9342	0.3229	0.1391	0.3508	0.1511
		180	11.75	0.3785	0.3679	0.9720	0.3607	0.1554	0.4825	0.2078
R S ₂		0	13.17	0.4243	0.3329	0.7841	—	—	—	—
		60	11.94	0.3847	0.4099	1.0655	0.2814	0.1194	0.1553	0.0659
		180	11.82	0.3808	0.4335	1.1384	0.3543	0.1503	0.3924	0.1665
F ₂ -1		0	11.94	0.3847	0.3718	0.9665	—	—	—	—
		60	12.24	0.3943	0.4051	1.0274	0.0609	0.0234	1.0045	0.3830
		180	11.80	0.3801	0.4139	1.0889	0.1224	0.0470	1.2935	0.4932
R F ₂ -1		0	11.93	0.3843	0.4061	1.0567	—	—	—	—
		60	12.32	0.3969	0.4460	1.1237	0.0670	0.0257	0.3547	0.1363
		180	11.37	0.3663	0.4318	1.1788	0.1221	0.0469	0.4546	0.1747
F ₂ -2		0	12.94	0.4168	0.3230	0.7749	—	—	—	—
		60	12.30	0.3963	0.3861	0.9743	0.1994	0.0831	0.2949	0.1229
		180	11.75	0.3785	0.4001	1.0571	0.2822	0.1176	0.6300	0.2626
R F ₂ -2		0	12.74	0.4104	0.3316	0.8080	—	—	—	—
		60	12.26	0.3950	0.3980	1.0070	0.1990	0.0817	0.1221	0.0501
		180	11.63	0.3747	0.4189	1.1180	0.3100	0.1272	0.4764	0.1955
F ₂ -3		0	13.44	0.4330	0.3203	0.7397	—	—	—	—
		60	11.13	0.3586	0.3870	1.0791	0.3394	0.1470	0.8215	0.3557
		180	10.70	0.3447	0.4088	1.1860	0.4463	0.1932	1.1889	0.5148
R F ₂ -3		0	13.55	0.4367	0.2789	0.6387	—	—	—	—
		60	10.77	0.3470	0.3872	1.1159	0.4772	0.2084	0.4394	0.1919
		180	10.67	0.3447	0.4174	1.2141	0.5754	0.2513	0.6768	0.2956

Table2-43 Methylol number of methylol samples which was NaOH treated after fractionated.

Sample		N F ₂ -1		N F ₂ -2		N F ₂ -3	
Item	React. time(min)	0	120	0	120	0	120
		-OCH ₃	%	12.09	11.59	13.02	11.53
mol/100g	0.3895		0.3734	0.4195	0.3715	0.4298	0.3557
Water formed	mol/100g	0.3785	0.3980	0.3248	0.3872	0.2505	0.3627
	mol/OCH ₃	0.9718	1.0659	0.7743	1.0423	0.5828	1.0197
-CH ₂ OH	mol/OCH ₃	—	0.0941	—	0.2680	—	0.4369

おいて著るしい。反応条件が苛酷になると polyoxymethylene 結合あるいは methylene 結合などによってF吸収量が増加してもメチロール基増加量はそれに伴って大きくなりませんが，“3.1.2 反応温度の影響”に関する試験結果より，本試験での条件では重縮合反応はともなっていないといえる。さらにF₁-5 ($\bar{M}_n=821$) のF反応物の数平均分子量は1,054，F₁-2, 3 ($\bar{M}_n=1,331$) の反応物は1,363の分子量を示しており，反応物採取時の損失を考慮する

と上記結論が正しいことは明らかである。またF吸収量測定時のガスクロマトグラムには、フェルラ酸およびp-クマール酸のF反応液に認められたような異常ピークが見出されず、本試験で異常に高いF吸収値を示した原因については不明である。

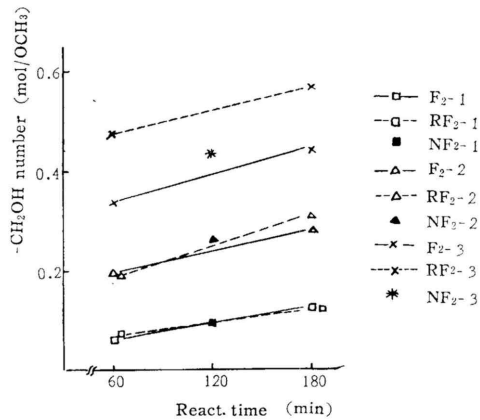


Fig 2-26 Methyloxy group introduced to fractionated or reduced lignin.

名分別試料のメチロール基付加量を Fig. 2-26に示したが、F₂-1およびF₂-2においては還元の有無およびNaOH処理試料(NF₂-1, NF₂-2)の間に差異は認められなく、いずれも本試験範囲内では反応時間の延長にともないメチロール基付加量が増加している。しかし試料F₂-3では処理方法によって付加量が異なりNaOH処理および還元処理によってメチロール基量が増加している。本試験での供試試料が未精製リグニンであるため、分子量の小さい区分のみをNaOH処理す

ると再沈ろ過採取過程において試料の一部が流失するなどの理由によりメチロール基付加量が増加したものと考えられ、またRF₂-3が還元試料採取時における損失を考慮してもF₂-3より多く付加する原因としては、-カルボニル基が還元され phenoxy 核に対する阻害作用が小さくなったためであろう。これらの知見より、試料F₂-1, F₂-2においてはフェノール性縮合型単位にカルボニル基が共役結合している構造が多く、F₂-3ではフェノール性非縮合単位に-カルボニル基が結合している場合が多いと推定される。

つぎにF₂-1, F₂-3およびそれぞれのF反応物(反応条件; 60, 180min)の

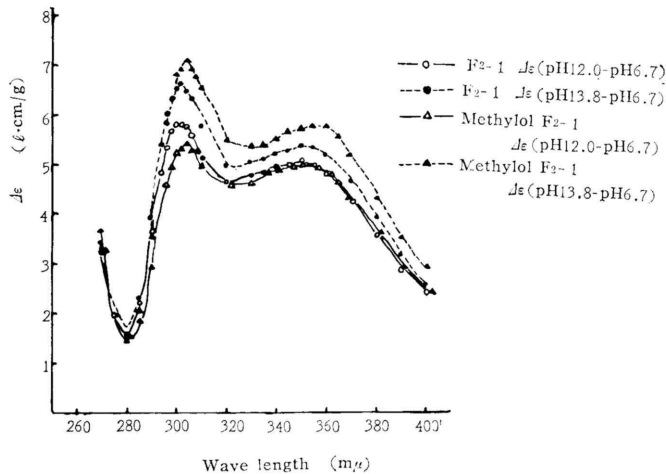


Fig. 2-27 ϵ -curves of sample F₂-1 and methylol substance of it.

線をFig. 2 - 27およびFig. 2 - 28に示すが、メチロール化することによっていずれも (pH13.8) - (pH6.7)と (pH12.0) - (pH6.7)の300m μ における差異は大となっており、さらにメチロール化したF₂-3においては350m μ の差吸収が小さくなっている。即ちortho位へのメチロール基の付加と同時にカルボニル基の減少が推定されアセトバニロンによるモデル試験に類似している。なお各試料のメチロール化物をメチル化後KMnO₄酸化分解をおこない、分解物のメチル化物をGC分析した結果によるとメタ・ヘミピン酸

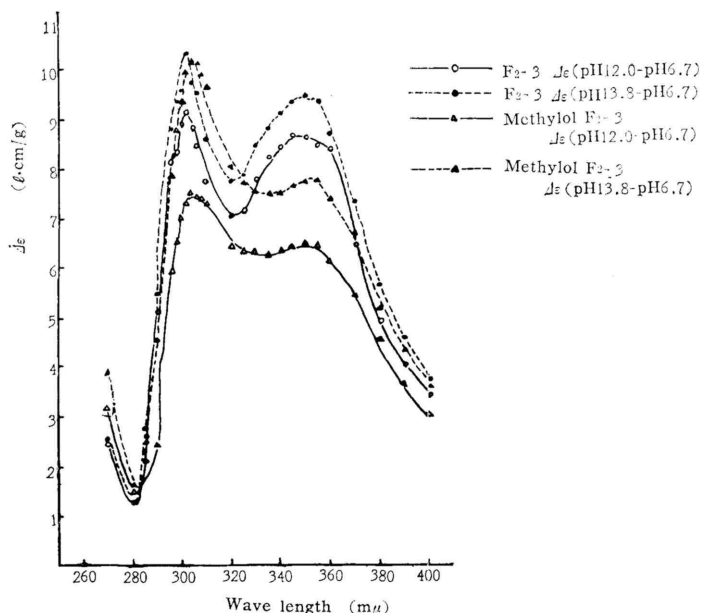


Fig. 2-28 $\Delta\epsilon$ curves of sample F₂-3 and methylol substance of it.

の生成が認められなかったことより、meta位への付加反応は殆んどおこらないといえよう。⁵⁶⁾

したがってモデル試験の結果を勘案すると、クラフトリグニンを比較的緩和な条件でFと反応せしめた際メチロール基は大部分フェノール性水酸基に対してortho位へ付加され、また -カルボニル基はphenoxy核へのメチロール基付加阻害作用を有する。しかし、未分別試料と分別試料との反応性を比較すると加成性を示さない場合もあるが、未分別試料のメチロール化の際は、フェノール性非縮合単位との関連性より -カルボニル基の影響度は極めて小さい。またクラフトリグニンにはカテコール型構造も含まれていることが知られているが、KMnO₄酸化分解の結果よりortho位のフェノール性水酸基は反応に殆んど関与しないことが推定された。

4. 濃硫酸法加水分解リグニンのアルカリ分解およびホルムアルデヒドとの反応

現在本邦において木材加水分解工業は企業的に成功をみていないが、リグニン利用の観点にたつならば、親水性物質とともに稀薄水溶液中に可溶化されている他種工業リグニンと比較して疎水性のリグニン原料が、固形状態で排出されるという利点を有している。しかし加水分解リグニン、特に本研究でとりあげた濃硫酸法加水分解リグニンは各種薬剤に対して難溶性でありFとの反応性も劣るといわれている。

本節においては、北海道産シラカバ材の濃硫酸法加水分解リグニン（以下加水分解リグニンと略記する）よりレゾール型のリグニン系樹脂製造を目的としてNaOHによる分解試験をおこない、適正な分解条件を見出すと同時に分解リグニンとFとの反応性について考究した。

加水分解リグニンのアルカリ分解に関する研究は、いわゆる活性化処理としてOpol nova⁵⁷⁾、Sukhanovskii⁵⁸⁾、Kuhl⁵⁹⁾らによっておこなわれているが、供試リグニンは主として塩酸法加水分解工業より排出された針葉樹リグニンであり、また活性化の目的はいわゆるリグニン酸（NaOH水溶液可溶 - 酸性水溶液不溶物質）収率の最大値を見出すための実験がほとんどであるため本試験をおこなった。

4.1 試料および試験方法

供試加水分解リグニンは、北海道産シラカバ材チップを185℃で水蒸気前処理したのちさらに80% H_2SO_4 によって主加水分解をおこなって得られた加水分解残渣であり、中規模試験工場によって製造採取されたものである。加水分解残渣は充分水洗る過したのち常温乾燥後粉碎をおこない、さらに100mesh以上の粗大部分を除去して供試した。試料の性状は次のとおりである。

灰	分 ; 1.12%
硫	黄 ; 0.27%
72% H_2SO_4 不溶分	; 87.65%
Alc : Benz抽出物	; 27.44%
メトキシル基	; 14.62%
全水酸基	; 8.49%
200mesh以下	; 89.2%

本試料は通常の Klason リグニンに比し溶剤抽出率が大であるが、中野ら⁶⁰⁾によると水蒸気前処理をうけているため部分的に高分子化が抑制されていることに起因するとしている。

アルカリ分解処理には内容積4.5 lの回転式オートクレーブを使用し、NaOH添加率、液比、反応温度および時間などの諸因子を $L_{16}(2^{15})$ 変換直交配列表にわりつけ、実験順序を無作為にしておこなった。各因子のわりつけた列番および水準をつぎに示す。

列番1~3 NaOH添加率（対原料リグニン）A ; 10, 20, 30, 40%

列番4 反応温度 B ; 160, 180

列番15 液 比 C ; 1 : 6 , 1 : 8

列番8 反応時間 D ; 2 , 4hr

ここで列番15にわりつけた液比については、独立効果のみしか解析されない。

上記各種条件でえられた分解液は10倍に稀釈後、不溶解分を分離洗條し、さらに可溶部分および洗液にHClを加えてえられる析出物を十分水洗してリグニン酸として定量した。これら不溶解分、リグニン酸および酸性水溶液中のエーテル抽出物より液組成および可溶化の適正条件について検討をおこない、さらにリグニン酸の有機溶剤分別値、官能基およびF反応量を定量して活性化の意義について考察した。なお溶剤分別はFig. 2 - 29に示す方法で測定した。

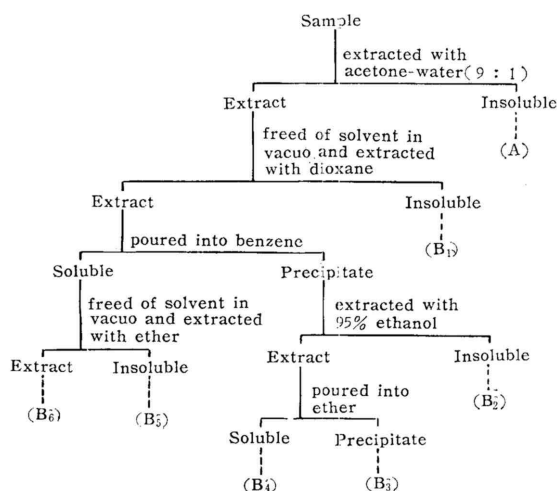


Fig. 2-29 Fractionation scheme of lignin materials.

4.2 結果と考察

本研究は同一試料で試験をおこなったので、結果は各項目ごとにまとめて考察を加える。

4.2.1 分解液の組成

アルカリ分解によって不溶な部分（不溶解分）の測定値およびリグニン酸収率について分散分析をおこなった結果はTable 2 - 44およびTable 2 - 45に示すとおりである。即ち不溶解分に対するNaOH添加率の影響は高度に有意（寄与率97.6%）であり反応温度の効果も無視し

Table 2-44 Analysis of variance. (Insoluble matter)

Source of estimate	S.S.	ϕ	V	F'	E.S.S	ρ (%)
A	1,595.27	3	531.76	326.23**	1,590.38	97.55
B	10.08	1	10.08	6.18*	8.45	0.52
C	3.41	1	3.41	2.09	1.78	0.11
A × B	10.14	3	3.38	2.07	5.25	0.32
E'	11.47	7	1.63		24.45	1.50
T	1,630.31	15			1,630.31	100.00

$$F_3^3(0.01) = 8.45 \quad F_7^1(0.01) = 12.25$$

$$F_3^2(0.05) = 4.35 \quad F_7^1(0.05) = 5.59$$

Table2-45 Analysis of variance. (Lignin acid)

Source of estimate	S.S.	ϕ	V	F'	E.S.S.	ρ (%)
A	1,009.85	3	336.61	145.72	1,002.92	94.45
B	9.02	1	9.02	3.90	6.71	0.63
C	10.13	1	10.13	4.39	7.82	0.74
A × B	13.48	3	4.49	1.94	11.17	1.05
B × D	5.46	1	5.46	2.36	3.15	0.30
E'	13.89	6	2.31		30.06	2.83
T	1,061.83	15			1,061.83	100.00

$$F_6^3(0.01) = 9.78 \quad F_6^1(0.05) = 5.99$$

$$F_6^3(0.05) = 4.76 \quad F_6^1(0.01) = 13.74$$

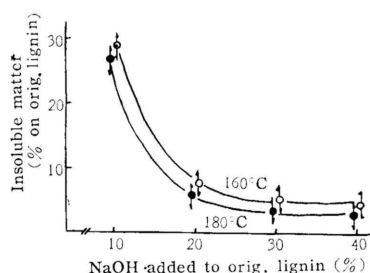


Fig. 2-30 Relation between the amount of insoluble matter and degradation conditions.

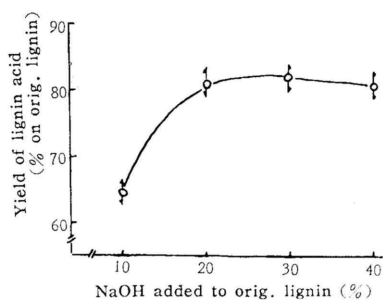


Fig. 2-31 Relation between the yield of lignin acid and NaOH added to original lignin.

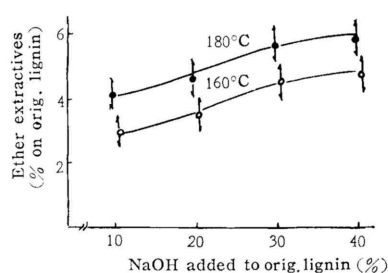


Fig. 2-32 Relation between the amount of ether extractives and degradation conditions.

えないため、両要因に対する母平均を推定しFig. 2-30にこれらの関係を示す。これによると反応温度20 の違いは不溶解分約2%の差となって示されているにすぎないが NaOH添加率を10%より20%以上に増加せしめると急激に減少している。またリグニン酸収率に対して効果を与える因子は NaOH添加率のみであるため、Fig.

2-31 に添加率に対する母平均の推定値を示したが、NaOH添加率20%まで急激に増加し40%になると減少する傾向がある。

次に不溶解分およびリグニン酸採取後の酸性水溶液をエーテル抽出し、分解条件との関連性について検討を加えた結果、不溶解分と同様NaOH添加率および反応温度の独立効果を認めた。(Fig. 2-32参照) 抽出物にはフェノール類および有機酸の匂いがあり、液比 1:6, NaOH添加率30%, 温度 180 で2hr処理した反応液の抽出物より、抽出物に対して強酸性油分72.3%, 弱酸性油分16.9%および10.9%の中性油分に分割することができた。また抽出物中のフェノール類をPPCによって検索し、フェノール, 1・3ジメチル・ピロガロール, グアヤコール, シリンガアルデヒド, シリンガ酸, バニリン酸, バニリンおよび少量のピロ・カテコールが同定された。これらのフェノール類は従来より見出されているものであるが、Sobolev⁶¹⁾らによるシラカバ・チップのアルカリ蒸煮排水中の成分検索結果と様相は異なり、強酸性油分が比較的多いことは水蒸気蒸溜および加水分解による変質をものがたっている。

以上反応液の組成を検討した結果、NaOH添加率20%以上、温度180 で処理すると95%以上可溶化することができる。またソ連においては200 の処理もおこなっているが、著者がNaOH添加率20%、温度220 で蒸解した際、処理直後 26c.p. 程度の粘度を示していた反応液を数日放置しておくると1,528c.p. と急激に上昇しており適正な処理温度とはみなされなかった。

4.2.2 リグニン酸の有機溶剤分別

アルカリ分解によって原料リグニンの約80%がいわゆるリグニン酸としてえられるが、当然多分子性であり処理条件によって組成が変化しているものと推察されるためFig. 2 - 29 による有機溶剤分別を試みた。

まず第一に原料リグニンである加水分解リグニンとクラフトリグニンの分別値を比較する

Table 2-46 Fractional data of hydrolysis lignin and kraft lignin.

Fraction	Wood hydrolysis lignin (%)	Kraft lignin (%)
A + B ₁	61.26	0.11
B ₂	17.53	28.96
B ₃	2.76	19.39
B ₄	4.33	19.35
B ₅₊₆	16.29	36.79

とTable 2 - 46のとおりであり、加水分解リグニンが難溶性であり、且つクラフトリグニンより分子量の分散度が大きいことが理解される。なお供試クラフトリグニンは針広葉樹混煮黒液を酸性化し析出物を十分水洗したものである。

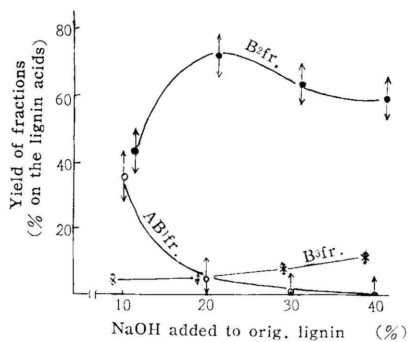


Fig. 2-33 Relation between the yield of AB₁, B₂, B₃ fractions and NaOH added to original lignin.

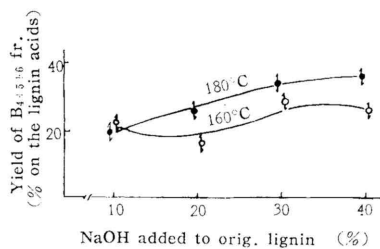


Fig. 2-34 Relation between the yield of B₄₊₅₊₆ fraction and degradation conditions.

ついで各種反応条件によってえられたリグニン酸を分別し、AB₁, B₂, B₃, B₄₊₅₊₆ の4区分に数値を取りまとめて解析した。分散分析によって有意となった要因に対する母平均の推定値はFig. 2 - 33および Fig. 2 - 34に示したとおりであるが、これらの数値はリグニン酸を基準としたものである。

リグニン酸のAB₁区分に影響を与える因子はNaOH添加率（寄与率77.5%）のみであり、不溶解分と同位20%添加までの変化率は大きく30%以上になると高分子区分の含有率はきわめて小さい。B₂区分はNaOH添加率の独立効果（寄与率78.0%）のみが認められ、傾向としては添加率20%まで激増しさらにNaOH量を増加せしめるに伴い漸時減少している。また各区分中量的に最も多い区分であり、リグニン酸の40~80%を占めている。B₃区分はNaOH添加率が高度に有意

(寄与率79.4%)であり、液比(寄与率4.1%)および反応温度と時間の交互作用(寄与率4.9%)も認められた。しかしNaOH添加率以外の要因による変化率は数%以下であり且つ量的にも少ない区分であるため、NaOH添加率に対する効果グラフのみを示した。

各分別区分中最も低分子物質とみなされるB₄₊₅₊₆区分はNaOH添加率(寄与率76.0%)と反応温度(寄与率8.8%)の影響を強くうけており、またこれらの交互作用効果(寄与率4.8%)も認められた。Fig. 2 - 34で明らかのように条件の苛酷になるほど大となる傾向がある。

以上各種リグニン酸を溶剤分別法によって検討した結果、その内容は分解条件によって大きく異なり各区分とも特にNaOH添加率の影響度(危険率1%で有意、寄与率76.0%以上)が強く、また反応温度を高めると低分子量区分が増加することを認めた。これらの諸点よりNaOH添加率30%、反応温度180℃、液比1:6、反応時間2hrが適正な可溶化条件とみなされ、生成リグニン酸はB₂区分およびB₄₊₅₊₆区分が大部分を占めている。しかし比較のために供試した針広葉樹混煮クラフトリグニン程度迄は分解されていなかった。

4.2.3 リグニン酸の官能基および反応性

分解液の組成を分析した際、エーテル抽出物中より数種のフェノール類を見出しているが量的に少なく、リグニン酸を分離せずに分解液そのままを工業原料とする場合でもリグニン酸の性質によって価値判断が変わってくる。溶剤分別試験によって、加水分解リグニンを適正なアルカリ分解条件で可溶化した際には相当低分子化されていることを認めた。しかしEkman⁽²⁾による研究、即ちアルカリ分解時にFが遊離しリグニンの縮合に関与すること、あるいはKratz⁽³⁾によるモデル実験、たとえばクレオゾールをアルカリ分解するとメタノールおよびCO₂がえられると同時に多量の縮合二量体(6,6-bicreosol)が見出されていることなどより、低分子化されていても活性点が被覆されるような縮合反応が同時に起っていることも考えられる。即ちFとの反応性向上を目的とした際、低分子化即活性化処理とは必ずしもいえない、また低分子化されフェノール性非縮合単位が増加するとしても側鎖の影響度を無視するわけにはいかない。

本研究はアルカリ分解によって低分子化せしめ、溶媒特にNaOH液に可溶化することが第一の目的であったが、以上の観点からさらにリグニン酸のメトキシル基およびフェノール性水酸基を定量し分解処理中の変化を考察すると同時に、Fとの反応性について検討を加えた。

反応温度180℃でえられたリグニン酸のメトキシル基測定結果(平均値)をTable2 - 47

Table2-47 Methoxyl group contents of the lignin acid.

NaOH added (%)	10	20	30	40
-OCH ₃ (%)	16.03	15.30	15.28	15.09

に示す。なお危険率5%における信頼限界は±0.21%であった。

NaOH添加率10%処理でえられたリグニン酸のメトキシル基は特に高く、添加率の上昇に伴い減少している。

Sarkanen⁶⁴⁾らはNaOH処理によって脱メトキシ基反応が起こり、温度、NaOH濃度および置換基の性質によって影響されることを明らかにしており、またクラフトリグニン中にはカテコール型構造が含まれていること、さらに著者の試験によって分解処理中にフェノール、ピロ・カテコールも見出されているが、本試験の場合大局的には脱メトキシ基反応は少なく加水分解リグニンなどの区分がリグニン酸として採取されているかによって変化してくるものと考えられる。即ち原料リグニンのAB₁区分中のメトキシ基量は9.63%と極めて少なく、特に非リグニン質に富んでいるとみなされるが、アルカリ分解によって低分子化され、リグニン酸として採取されるか、あるいは不溶解分または酸性水溶液可溶部分として除去されているかによる変化の方が大であろう。

またアルカリ分解による不溶解分の現象およびリグニン酸の溶剤分別によって低分子化されていることが認められたので、縮合反応がともなっているとしてもエーテル結合の切断によるフェノール性水酸基の増大が期待される。それ故可溶化に適当した条件、即ちNaOH

添加率30%、液比1:6、反応温度180で2hr処理した反応液中のリグニン酸を採取し原料である加水分解リグニンおよびクラフトリグニンの水酸基と比較した。

定量は常法どおりNaBH₄還元処理試料の中性溶液を基準とし、pH11.8および13.8

Table2-48 Amount of phenolic hydroxyl group by the $\Delta\epsilon$ method.

Lignin samples	Total phenolic OH (%) (A)	Weak phenolic OH (%) (B)	B/A
Orig. lignin	1.87	0.85	0.45
Lignin acid	3.79	1.20	0.32
Kraft lignin	4.25	0.83	0.20

の各溶液の300 μ mにおける差吸収を測定することによって各試料に対するフェノール性水酸基を算出した。(Table2-48参照)ここで(pH13.8)-(pH6.6)を一応全フェノール性水酸基、(pH13.8)-(pH11.8)を弱フェノール性水酸基とし、これらの比(B/A)を縮合度の尺度とみなしたのは前節試験と同様である。3試料中加水分解リグニンは部分的に可溶化するのみであるため、NaBH₄還元処理後不溶解分(30.59%)を除去しており真の値とはいえないが可溶化を本研究の第一目的としたことより、この数値で比較しても差し支えない。定量値を比較すると、一応立体障害をうけていないとみなされるフェノール性水酸基は、加水分解リグニンで1.02%、リグニン酸で2.59%と2倍以上に増加しており、クラフトリグニン(3.42%)より遊離C₅位が少なく縮合度も高いと推察されるが、活性化の方向で分解反応が進んでいるとみなされる。

ついで加水分解リグニンおよび水酸基定量に供試したリグニン酸の反応性を比較するために、Table2-49に示す配合量で混合した各試料を20ml容量のガラス・アンプル中に封入し、80の恒温水槽中で反応せしめGC法によってF変化量を測定した。

Table2-49 Reaction condition of lignins with formaldehyde.

Item.	Sample	Wood hydrolysis lignin	Lignin acid
Lignin	g	1.5002	1.2818
	$\times 10^{-2}$ mol	0.7979	0.6818
HCHO	g	0.4904	0.4821
	$\times 10^{-2}$ mol	1.6330	1.6053
NaOH	g	0.3200	0.2400
	$\times 10^{-2}$ mol	0.7997	0.5998

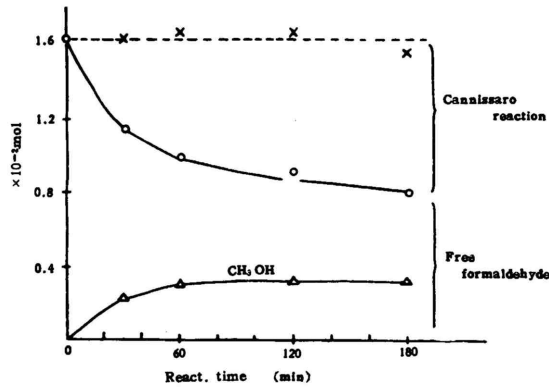


Fig. 2-35 Reaction of the hydrolysis lignin with formaldehyde.

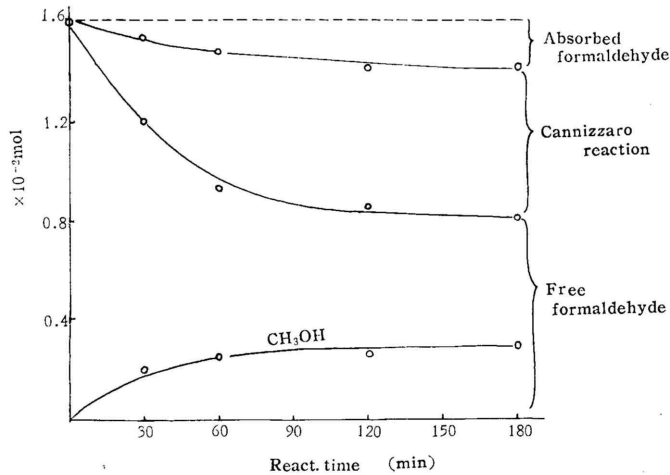


Fig. 2-36 Reaction of the lignin acid with formaldehyde.

供試リグニンの溶解性およびクラフトリグニンによる試験結果を参考として、リグニン、FおよびNaOH配合mol比1:2:1になるよう調製反応せしめたが、F変化量の測定結果はFig. 2-35およびFig. 2-36に示すとおりである。即ち未変成の加水分解リグニンは溶解性が悪く反応液のpHが高いために、反応後30minで31%、60minで39%、180minでは43%のFがCannizzaro反応によって消費されており、これを補正すると殆んどFを吸収していないことになる。加水分解リグニン中にも非縮合型フェノール性水酸基にとむ低分子量区分を含んでいるが、追加試験によっても同様な結果がえられたため、副反応によ

るF濃度の急激な減少と構造的に反応性のとぼしいことに起因するであろう。この試験の結果よりフェノールおよびFとの3成分系で反応せしめても、F系樹脂用原料としては殆んど効果を示さず充填材的役割をはたすのみであると考えられる。

リグニン酸についてはFig. 2-36でも明らかにように配合Fの27~37

%が副反応によって消費されているがその程度は加水分解リグニンよりも少なく、リグニン酸100gに対して最大約0.15mol (0.19/1.2818)のFを吸収しており、巨視的な意味で加水分解リグニンのアルカリ分解処理は活性化の方向で反応が進んだことを認めた。

5. 結論

Part 2においてはレゾール型リグニン系樹脂の製造を意図した際に最も主要な素反応であるリグニンとFとの反応性について考究した。

試験は最初に単純なリグニン・モデル物質を用い NaOH水溶液中におけるメチロール基付加反応におよぼす各種官能基の効果を考察したのち、針葉樹クラフトリグニンのメチロール化におよぼす反応条件の影響および分別クラフトリグニンを用いリグニンの性状と反応性について検討を加えた。さらにシラカバ材加水分解リグニンについては、適正なNaOH分解条件とアルカリ活性化処理の意義について明らかにした。

試験の結果を綜括するとつぎのとおりである。

(1) モデル物質のメチロール化は実際的な反応条件のもとでおこない、メトキシル基および側鎖構造の効果について検討した。

(i) メトキシル基の影響

フェノール性水酸基に対しortho位にメチル基あるいはメトキシル基が置換されており、para位は水素原子またはメチル基を有している1官能性または2官能性のモデル物質によるメチロール化試験の結果、メトキシル基はメチル基より僅かFとの反応速度を低下させることを明らかにした。

一例として2-4キシレノールおよびクレオゾールによる結果をのべると、両物質とも反応次数は2次式に適合し、40℃における反応速度常数は夫々 $12.35 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ および $9.36 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ となり、メトキシル基はメチル基よりphenoxy核に対するメチロール化速度を僅ながら遅速させている。しかし他種モデル試験によって、メトキシル基より側鎖構造がFとの反応性に大きな役割をはたしていることが認められた。なおメチロール基は大部分ortho位に付加される。

(ii) 側鎖構造の影響

リグニンまたはリグニン・モデル物質の場合メチロール基はphenoxy核および側鎖の両位置に付加されると考えられるため、Fとの反応性を考察する際には側鎖構造のphenoxy核に対する効果および側鎖へのメチロール化反応の両面より検討する必要がある。

前記二種の、反応のうち、phenoxy核に対する付加反応が主要なものと推定され、核に共役したカルボニル基、カルボキシル基およびC=C結合はいずれも核への付加反応、即ちLedererおよびManasse反応を阻害するであろうことが電子論的にも推定され、また定量的に実証しえた。しかし側鎖位に飽和炭素が結合している化合物では、側鎖にカルボキシル基などの陰性原子が存在していてもその効果は認められない。このような効果の典型的な例をのべると、バニリン、バニリン酸、p-ヒドロキシ安息香酸などを常温、長時間反応せしめても0.10~0.20mol/mol程度のFしか吸収しないが、オイゲノール、p-ヒドロキシフェニル醋酸、p-エチルフェノールなどは約1mol/molのFを吸収することによって明らかである。ただし、NaOH配合比によって反応速度は異なり、p-ヒドロキシフェニル醋酸にNaOHを1mol/molまたは2mol/mol配合し、常温で4days反応せしめた際

のF吸収量は、それぞれ0.22mol / 1molおよび0.97mol / mol, P - エチルフェノールでは1.01mol / molおよび0.10mol / molであることなどより、中和当量に相当するNaOH量を配合すると反応が速やかに進行することを認めた。なお40におけるオイゲノールの反応速度常数は $12.20 \times 10^{-3} \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ であってクレオゾールおよび2・4キシレノールと類似した数値を示しており、またメチロール基はortho位に付加される。またBogertは、芳香族アルデヒドをアルカリ溶液中において反応せしめると交差Cannizzaro反応によって対応する芳香族アルコールがえられると報告しているが、リグニン系樹脂の製造を考慮して選定した本研究の条件では、バニリンよりバニリール・アルコールは生成されずortho位にメチロール基の付加した反応物が生成された。

側鎖での反応としてはイソオイゲノール、クルクミン、アセトバニロンによる結果から、カルボニル基および共役C=C重結合が関与することを認めた。しかしアセトバニロンでの結果によると、本試験での条件範囲内ではTollens反応がおきるとは考えられなかった。またフェルラ酸およびp - クマール酸とFとの反応物のガスクロマトグラムに異常なピークが認められ、Cannizzaro反応のみを考慮し補正しても、正確なF吸収量を測定することのできない場合のあることを知った。

以上本研究に用いたモデル物質より推定されるメチロール基の付加位置は、Phenoxy核ortho位と共役C=C重結合部分が主要なものとみなされ、またカルボニル基、カルボキシル基およびC=C重結合がphenoxy核に共役している場合はLedererおよびMannich反応を著しく阻害することを定量的に明らかにした。またP - エチルフェノールおよびフェノール・カルボン酸による試験結果より、フェノール性水酸基を解離せしめるに相当したNaOH量配合の必要性を認めた。

フェノールによる実験例として、methylene結合した化合物はFとの反応速度が大となるという報告もみうけられるが、クレオゾール、オイゲノールなどとバニリール・アルコールとの反応性を比較した結果によっても同様なことがいわれ、例えば温度20℃で4days反応せしめた場合オイゲノールは約1mol / molのFを吸収するのにに対し、バニリール・アルコールは0.46mol / molの吸収量を示すにとどまっている。

前記の結論は、単純なモデル物質による試験結果より導き出されたものではあるが、リグニンのメチロール化反応に対する基本的な各官能基の効果を考慮するうえに重要な指針を与えるものである。しかし工業リグニンの構造は不明の点もあり、また例えばクラフトリグニン中にはカテコール型構造の存在も推定されているため、リグニンのメチロール化反応の機作をすべて明確にしえたと考えるのは危険があり、実際に各種リグニンのメチロール化反応について検討をおこない、これらの諸結果と合わせて結論づけるべきである。

(2) 工業的手法によってえられた針葉樹クラフトリグニンをを用い、Fとの反応条件と反応速度および構造と反応速度との関連性について検討を加え、つぎの諸結果をえた。

(i) 反応条件の影響

NaOH水溶液中におけるリグニンとFとの反応速度，特にメチロール基付加量を最大ならしめるに適切な条件を選定することは，実用可能なリグニン系樹脂製造試験をおこなうにあたって最も重要な基礎資料となる。まず第一にF濃度およびリグニンに対するNaOH配合量を一定とし，リグニン濃度のみを変化させて60 におけるF吸収量を測定した結果，見掛けの反応速度は2次式即ち $-\frac{d[F]}{dt} = k [L] [F]$ で表すことができた。ここでリグニンの分子量は188と仮定している。

さらにリグニン，FおよびNaOH配合比を1：2：0.5molに規制し反応温度を変化させた場合40 および60 の条件では2次反応速度式に合致した。しかし80度以上になるとCannizzaro反応および縮合反応をともなうため上記速度式を用いることができず，またメチロール基付加量を増加させるためには高温，長時間の反応条件の採用は不利であることを認めた。即ち反応液の粘度変化などから考察すると，80 ，180min以上の条件では縮合反応がともなっていることは明らかであり，また95 ，180min反応せしめるとリグニン100gに対して見掛け上0.68molのFを吸収しているが，メチロール基の付加量は条件がある程度以上苛酷になると減少する傾向がみられる。メチロール基付加量が減少する条件は，硬化反応を目的とするレゾール型樹脂を製造する際不利となるばかりでなく，粘度上昇が伴うため樹脂を利用する際に被着材との濡れおよび流動性に悪影響を与えるなどの諸理由により適当していない。なお本試験範囲内ではリグニン中のメトキシル基1molに対して最大0.52mol，即ちリグニン100gに対して0.22molのメチロール基が付加された。

つぎにNaOH配合量の影響を検討するため，リグニンおよびF濃度を一定としリグニン1molに対しNaOH配合量を0.5～2.0mol迄変化させ常温，4daysおよび60 ，90 min反応させた結果によると，いずれもNaOH配合量1.0molの条件の場合F吸収量，メチロール基付加量が最大となっており，配合量0.5molでは僅か減少する傾向がある。またNaOH配合量を2molとした場合には，配合FがCannizzaro反応によって急激に消費されるためF吸収量，メチロール基付加量は激減する。

従来，リグニンとホルムアルデヒドと反応せしめる場合配合NaOHは単にリグニンを溶解せしめるために必要である，とも報告されているが，フェノール・カルボン酸および本項によるメチロール化試験結果によって，適正なNaOH配合量が存在し，適正配合量は，計算上リグニンの中和当量点に相当することを明らかにした。

(ii) クラフトリグニンの構造と反応性

クラフトリグニンの構造についてはMarton らの報告のあることを既述したが，本研究においてはモデル試験によってえられた結論をもとにして，Fとの反応性を考究する目的で溶剤分別により性状の異なる試料を調製供試した。アセトンおよび含水アセトンなどによって5区分に分別した試料の数平均分子量は821から2,246の数値を示し，また低分子量区分は高分子量区分に比しメトキシル基， -カルボニル基，解離性のフェノール性水酸基が増大しており，また離合度の低下，Stilbene型構造の減少が推定された。

同一分別手法によって3区分した試料およびNaBH₄還元試料を用い、同一配合mol比（リグニン：F：NaOH=1：2：0.5）、温度60℃で反応させた結果、低分子量区分は高分子量区分よりメチロール基付加量が大であった。また低分子量区分の試料は還元することによって反応性が向上するが、未分別試料および高分子量区分においては還元、非還元試料の差異は認められなかった。さらに分別試料のメチロール化物のIR曲線より、C₅位へのメチロール基付加を認めるとともに、低分子量区分の試料では共役カルボニル基の減少が推定された。

以上の諸結果より、クラフトリグニンとFとの反応は見掛け上2次反応速度式に合致し、またメチロール基付加量を最大にする反応条件は60℃、180min以上または80℃、60min前後とみなされ、さらにリグニンの中和当量点に相当するNaOH量、即ちリグニン188gに対し0.5~1.0molのNaOHを配合すべきであることを認めた。またリグニンの反応性を検討する際には60℃以下の温度条件で反応せしめ、複雑な重縮合反応および副反応の惹起しない条件で検討すべきである。

分別あるいは還元処理によって性状を異にしたクラフトリグニンをメチロール化した結果、低分子量区分は高分子量区分より反応性に富んでいたため、非縮合型構造が反応に大きく関与すること、および低分子量区分はフェノール性非縮合単位にカルボニル基が共役結合している場合の多いことが推定され、モデル試験によって得られた単純化したメチロール化反応機構と相容する結果をえた。未分別試料、高分子量区分での試料では、カルボニル基の効果について判然としなかったが、非縮合型単位と側鎖構造との交互作用的影響によるものであろう。

なおKMnO₄酸化分解試験により、カテコール型構造および側鎖構造にもとづくpben-oxy核への付加反応、即ちフェノール性水酸基に対しmeta位にメチロール基が付加する現象は認められなかった。

(3) シラカバ材濃硫酸加水分解リグニンは、各種薬剤に難溶性であり均質反応が不可能であるため共縮合用原料としては適当せず、且つFとの反応性も極めて低い。そのため加水分解リグニンの低分子化およびFとの反応性向上を目的として、NaOH水溶液による分解試験をおこないつぎの諸結果をえた。

(i) 加水分解リグニンの可溶化

液比、NaOH添加率、反応温度および時間などの諸因子を変化させ分解試験をおこなった結果、NaOH添加率30%（対原料）、液比1：6、反応温度180℃、時間2hrの処理条件が最も適正であり、本条件による不溶解分は試料に対し3.55±1.69%であった。

なお、同一条件による反応液中のエーテル抽出物は、強酸性油分が大部分を占め、また、フェノール、1・3ジメチル・ピロガロール、グアヤコール、シリンガアルデヒド、シリンガ酸、バニリン酸、バニリンおよび少量のピロ・カテコールなどのフェノール類を含んでいた。

またリグニン酸の溶剤分別試験によって、その内容は分解条件によって大きく異なるが、本試験範囲内では NaOH 添加率の影響を最も強くうけ、且つ相当低分子化が進んだことを認めた。ただし、比較のために供試した針、広葉樹混煮クラフトリグニン程度迄は分解されていなかった。

(ii) リグニン酸の性質

適正な条件で NaOH 分解せしめてえられたリグニン酸はフェノール性非縮合単位が増加しており、リグニン酸の解離性フェノール性水酸基は、2.59%と原料リグニンの2倍以上に増加し、縮合度指数も小さくなっている。またリグニン酸、F および NaOH 配合比を 1 : 2 : 1 mol, 温度 80°C で反応せしめた場合、リグニン酸 100 g に対し最大約 0.15 mol の F を吸収する。

以上の諸結果より、巨視的な意味で加水分解リグニンを適正条件で NaOH 分解処理することは、F との反応を目的とする場合クラフトリグニンより反応性はおとるが活性化の方向で変質しうることを認めた。

Part 3 共縮合法によるリグニン系樹脂の製造

1. ま え が き

Part 2 でおこなった試験によって、クラフトリグニンおよび NaOH 分解により活性化した濃硫酸法加水分解リグニンは、いずれも NaOH 水溶液中において F と反応しメチロール基を付加することを確認した。クラフトリグニンは最も適正な条件で 100g 当り 0.22 mol のメチロール基が付加されるため、Marton の示した量平均分子量を参考⁵²⁾にするとクラフトリグニン 1 unit 当り 7.70 mol $\left(0.22 \times \frac{3,500}{100}\right)$ のメチロール基を保有させることが可能であり、算術的には加熱によって充分網状構造を形成しうる量である。しかし多分子性であるリグニンのすべての unit が 3 mol 以上のメチロール基を付加するかどうかは疑問であること、流動性の問題および熱硬化時に欠陥が生ずるなどの理由により、リグニンと F との反応物のみでは良好な接着製品を製造することは実際上不可能である。熱硬化後に欠陥が生じ強度が理論値より著しく低い値を示す例としては、De Boer がおこなったフェノール・F 縮合物についての計算値によっても明らかである。即ち、縮合硬化物の結合がすべて一次結合(methylene 結合)でつながったと仮定すると、フェノール縮合物は理論上 4,300 kg/mm² の抗折力を有し実際にえられる値の約 1,000 倍であり、また van der Waals 結合のみによるとして計算した値でも実際値より数倍大きい 39 kg/mm² の値を示すとしている。Houwink⁶⁶⁾はこのようなフェノール樹脂における理論値との不一致の原因を Smekal らの提示した欠陥説(Lockerstellen)を応用し、構造中に不規則に生じた欠陥および穴に応力が集中するため低応力で破壊するためであると説明している。即ちすべてのメチロール基が

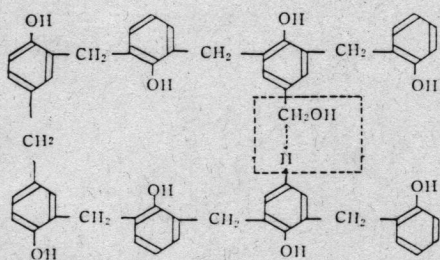


Fig. 3-1 Cross-linked structure of phenolic resin

methylene 結合を形成するわけではなく、ベンゼン核は不均一に並び同一平面上にはないため Fig. 3-1 で示した架橋構造中点線がかこんだ部分が同一平面上にない場合は反応がおこらず、欠陥をつくることになるものである。リグニンは構造の複雑性から考えると、フェノール樹脂と比較し同一平面上に反応基が存在しない確率が非常に大であることは論をまたない。

上記の一理由によっても樹脂原料としてリグニンを利用する際には、リグニン・F 反応物のみで十分な性能を有する製品を合成することは不可能であり、反応性に富んだ共存体が必要となってくることは明白である。耐水性の樹脂接着剤などへの利用を最終目的とする本研究においては、上記共存体として当然フェノール、レゾルシノールなどのメチロール化物を

matrix とすべきであり、実用的見地より考え価格の比較的安価なフェノールを用いることとしたことは既述したとおりである。またmatrix の形状によって樹脂の性能、特徴は変化するが、木材用接着剤への利用を主要目的としたため、レゾール型の樹脂に限定している。

リグニン、フェノールおよびFを原料とする樹脂製造方法としては従来より多くの特許、報文が発表されているが、縮合方法はつぎのように分類することが可能である。

- ① 最初より3者を共縮合させる方法
- ② フェノール・F初期縮合物にリグニンを加え、さらに縮合を進める方法
- ③ あらかじめリグニンとフェノールを反応させ活性基の増大を計ったのち、Fと反応させる方法

上記各手法のうち、使用触媒が同一の場合は①および②の反応機構は類似したものであるため、本章においては共縮合法による樹脂製造方法について考究することとし、第一に共縮合中における各種成分の変化を追求した後、木材工業用接着剤などとして適正な縮合条件および生成樹脂の性能について検討を加えた。

2. 共縮合法に関する基礎試験

共縮合法によってレゾール型リグニン系樹脂を合成する際、フェノールの共存する中で予想どおりのメチロール基がリグニンに付加され、さらにリグニンのメチロール化適正条件でmatrix として十分な性能を有するフェノール・アルコールが生成されるならば実用性のある樹脂を製造することが可能となる。

本節においては上記各種問題点説明の一助とするため、クラフトリグニンを試料として共縮合時におけるフェノール、Fの変化過程、リグニンのメチロール基付加量およびメチロール化分別リグニンとトリメチロール・フェノールとの混合物の接着性能などについて検討を加えた。

2.1 試料および試験方法

共縮合試験用試料にはクラフトリグニン S_2 を用い、リグニンとフェノールの配合重量比は0.55:0.45、反応温度はリグニンとFとの反応試験結果を参考にして60°Cおよび80°Cに規整して反応中におけるFおよびフェノール変化量をGC法で測定するとともに、60°C、240 min および80°C、60 min の条件での反応液をHCl酸性化後ろ過水洗して沈澱物を採取した。凍結乾燥した沈澱物はさらにアセトン可溶物と不溶物とに分別し、それぞれのメトキシル基、P-BF₃ 試薬による生成水量を測定してリグニンのメチロール化試験結果と比較検討した。なお縮合液中のフェノール・アルコールは、瀬戸のPPC法¹⁴⁾によって同定した。

つぎにリグニン系樹脂、フェノール樹脂などを加熱硬化せしめ、硬化物の熱水抽出率からリグニンの役割りを推定し、さらに S_2 の分別試料である F₂-1、F₂-2 および F₂-3 のメチロール化物とトリメチロール・フェノールとの混合物を用いて20×20 cmの合板を2

枚づつ製造し JAS にしたがって B 型試験片の引張せん断強度を測定した。合板製造条件はつぎのごとくであり、また常態強度、煮沸くり返し強度の測定数はそれぞれ12片とした。

単板；ラワン・ロータリー単板

単板含水率；7%

増量材；クルミ粉，10%（対樹脂液）

単板構成；1—2—1 mm

塗布量；30g/(30cm)²

冷圧条件；10kg/cm²，60min

熱圧条件；10kg/cm²，140°C，5 min

2.2 結果と考察

2.2.1 共縮合反応中における各種成分の変化

共縮合条件は Table

Table 3-1 Conditions of co-reaction.

3-1のごとくであつて、リグニンとフェノールの重量比は約0.55 : 0.45, NaOH 配合量はリグニンに対して20%とした。リグニンとFとの反応に関する研究(Part 2-3)および瀬戸がおこなった PPC によるフェノール樹脂生成過程の研究¹⁴⁾によると、リグニン

No.		1	2	3	4
Item	Temp.(°C)	80	60	80	60
	Time(min)	~60	~180	~120	~240
Lignin	g	21.2052	21.2549	24.9498	25.0815
	mol	0.1128	0.1131	0.1327	0.1334
Phenol	g	16.8376	16.4542	22.0011	21.7914
	mol	0.1791	0.1750	0.2341	0.2318
HCHO	g	14.5162	14.6605	22.1564	23.8032
	mol	0.4833	0.4882	0.7378	0.7926
CH ₃ OH	g	2.2965	2.3194	3.5212	3.7849
	mol	0.0716	0.0724	0.1099	0.1181
NaOH	g	4.1859	4.1894	5.0667	5.0670
	mol	0.1046	0.1047	0.1266	0.1266
Water	g	99.9874	100.6314	117.6596	120.3833
Lignin : phenol :		0.39:0.61	0.39:0.61	0.36:0.64	0.37:0.63
HCHO : NaOH (mol.ratio)		:1.66:0.36	:1.69:0.36	:2.01:0.35	:2.17:0.35

またはフェノールと等 mol の NaOH が存在するとき最も速やかにメチロール化されることを認めており、また過大な NaOH の配合は硬化樹脂の耐水性および可使時間 (pot life) に問題を生ずることも考えられるため、リグニンに対し約 1 mol の NaOH を配合するにとどめた。

各種条件で反応せしめた際の F およびフェノール変化量を Table 3-2 に、また配合リグニンとフェノール 1 mol に対する吸収 F 量を Fig. 3-2 に示す。但しリグニンの分子量は 188 と仮定。試験の結果によると、反応温度が高く F 配合量が多いほど F 吸収量が多くまた吸収速度も速い。80°C で反応させると F 吸収量は 60min ではほぼ一定値を示しており、また 20min 後の F 吸収量は 60°C, 180 min に相当している。

つぎに共縮合中におけるリグニンと F との反応を検討するため、No. 3 および No. 4 の縮合液よりリグニン質に富んだ反応物を採取しメトキシル基および生成水量を測定した。即

ちリグニン、フェノール 1 mol に対し 2 mol の F を配合し、80 °C、60 min および 60 °C、240 min 反応せしめた縮合液よりフェノール誘導体をできるだけ除去するため、縮合液を酸性化後ろ過水洗して沈澱物を採取し凍結乾燥をおこなう。乾燥試料(記号; M)はさらにアセトン可溶物(記号; FA-2)と不溶解物(記号; FA-1)に分別して、それぞれのメトキシル基および P-BF₃ 試薬により生成水量を測定した。

(Table 3-3 参照)

試験結果によると、再水洗操作によって大部分のフェノール誘導体が流失しており、さらにアセトン不溶解物である FA-1 は殆んどリグニン質で占められているものと推定される。しかし FA-2 にも相当量のリグニン質が混在しており、フェノール誘導体とリグニン

誘導体とを完全に分離することはできなかった。クラフトリグニンと F との反応に関する研究によると、試料 S₂ を 60 °C、180 min 反応させたメテロール化リグニンのメトキシル基および生成水量はそれぞれ 11.75% および 0.9720 mol / OCH₃ であり、また 80 °C で 60

Table 3-2 Composition of co-reactant mixture

No.		1				
React. temp. (°C)		80				
React. time (min)	Item	Fi	M	Fo-(Fi+2M)	Pi	$\frac{Po-Pi}{Po} \times 100$
0		0.4833	0	0	0.1791	0
20		0.1258	0.0078	0.3419	0.0161	91.01
40		0.0920	0.0188	0.3537	0.0097	94.58
60		0.0796	0.0209	0.3619	0.0064	96.43

No.		2				
React. temp. (°C)		60				
React. time (min)	Item	Fi	M	Fo-(Fi+2M)	Pi	$\frac{Po-Pi}{Po} \times 100$
0		0.4882	0	0	0.1750	0
30		0.2733	0.0014	0.2121	0.0459	73.77
60		0.2214	0.0065	0.2538	0.0330	81.14
120		0.1722	0.0131	0.2898	0.0203	88.40
180		0.1483	0.0022	0.3355	0.0159	90.91

No.		3				
React. temp. (°C)		80				
React. time (min)	Item	Fi	M	Fo-(Fi+2M)	Pi	$\frac{Po-Pi}{Po} \times 100$
0		0.7378	0	0	0.2341	0
20		0.2178	0.0089	0.5022	0.0192	91.79
40		0.1617	0.0080	0.5601	0.0111	95.25
60		0.1425	0.0026	0.5901	0.0069	97.05
120		0.1235	0.0208	0.5727	0	100.00

No.		4				
React. temp. (°C)		60				
React. time (min)	Item	Fi	M	Fo-(Fi+2M)	Pi	$\frac{Po-Pi}{Po} \times 100$
0		0.7926	0	0	0.2318	0
30		0.4070	0.0104	0.3648	0.0574	75.23
60		0.3367	0.0163	0.4233	0.0294	87.32
120		0.2709	0.0196	0.4825	0.0209	90.98
180		0.2455	0.0160	0.5151	0.0117	94.95
240		0.2014	0.0284	0.5344	0.0080	96.55

Note Fi ; Free formaldehyde (mol)
 Fo ; Formaldehyde added (mol)
 M ; Methanol formed (mol)
 Pi ; Free phenol (mol)
 Po ; Phenol added (mol)

min反応させたものはそれぞれ 10.70%および 1.1274mol / OCH₃であった。これらの数値は本試験のFA - 1の分析値とほぼ一致しており、フェノールと共縮合した場合でも予想どおりのメチロール基が付加されたことをものがたっている。

また共縮合中におけるフェノール・アルコールの組成を検討するため、No. 3 および No. 4 と同一配合 mol の縮合液を中和後エーテル抽出し、抽出物を

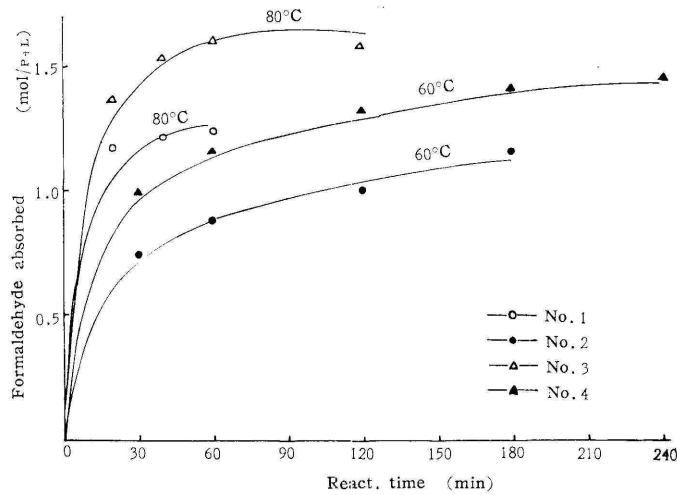


Fig. 3-2 Formaldehyde absorbed with lignin+phenol under various conditions.

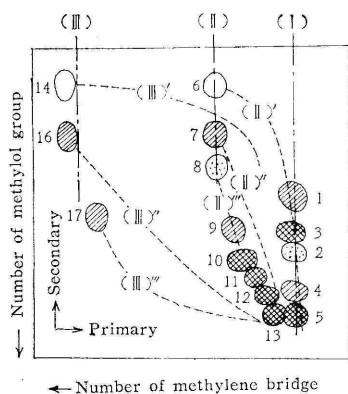
Table 3-3 Water formed in the reaction of co-reaction products with P-BF₃ reagent.

React. condition		60°C--240min			80°C--60min		
Item	Sample	M	FA-1	FA-2	M	FA-1	FA-2
-OCH ₃	(%)	10.38	11.84	10.04	9.50	10.40	8.09
Water formed	(mol/OCH ₃)	1.5099	1.1948	1.5583	1.4521	1.3978	2.2348

PPCによって分離同定した。PPCの方法は第1次展開剤に水、第2次展開剤にベンゼン-醋酸-水(容量比5:5:1の上層液)を組み合わせる2次元展開をおこない、風乾後パラニトロアニリン・ジアゾ化物で発色させるものである。本法によって各種フェノール誘導体は、メチロール基および methylene 結合の数と位置の差異で Fig. 3-3 に示した呈色および Rf で分離される。

80 , 20minおよび60 , 60min - 80 , 60min の共縮合条件でえられたエーテル抽出物の PPCは Fig. 3-4 のごとくであり、瀬戸によっておこなわれたフェノール樹脂生成過程の研究結果 (Fig. 3-5参照)と比較すると根本的な差異はなく、matrixとして適当な多価アルコールが生成されているようである。また Fig. 3-4の左端にみられる高次縮合物はリグニン質に由来するものか、あるいはフェノール誘導体であるかは判然としないが、原点部が比較的太くなっていることよりメチロール基に富んだ高次縮合物が多いことを示している。

以上の試験によって共縮合法により反応させた場合でも、リグニンは予想どおりのメチロール基を付加し、またmatrixとなるフェノールは多価アルコールとなっており、したがって加熱することによって高分子化され3次元の網状構造を形成するものと推定されるが、その実用的性能判定はさらに硬化樹脂の性能および接着性能試験によらなければならない。



- (I) Mononuclear resol type derivatives
- (II) Dinuclear novolac type derivatives
- (I)' } Dinuclear resol type derivatives
- (I)'' }
- (I)''' }
- (II) Trinuclear novolac type derivatives
- (II)' } Trinuclear resol type derivatives
- (II)'' }
- (II)''' }

○ Yellowish brown ⊙ Red ⊚ Redish purple ⊛ Bluish purple

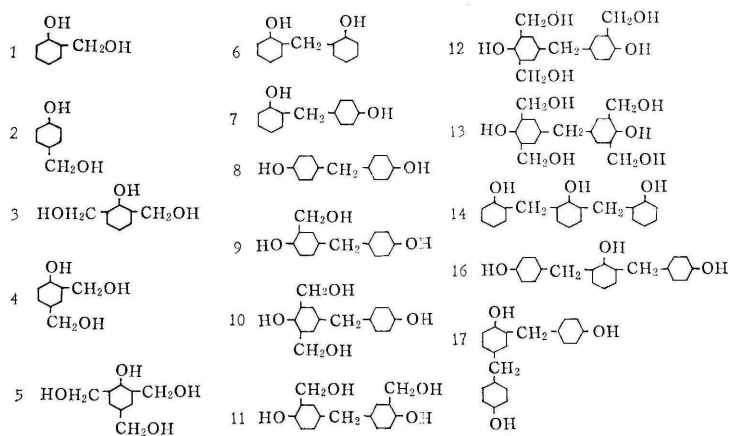


Fig. 3-3 Intermediate products of phenol resin.

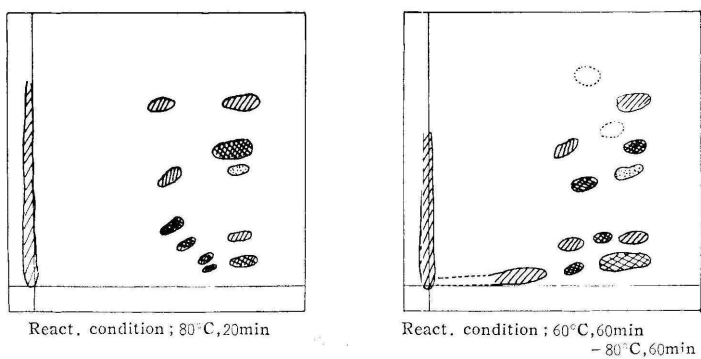


Fig. 3-4 Phenol derivatives of the lignin resin.

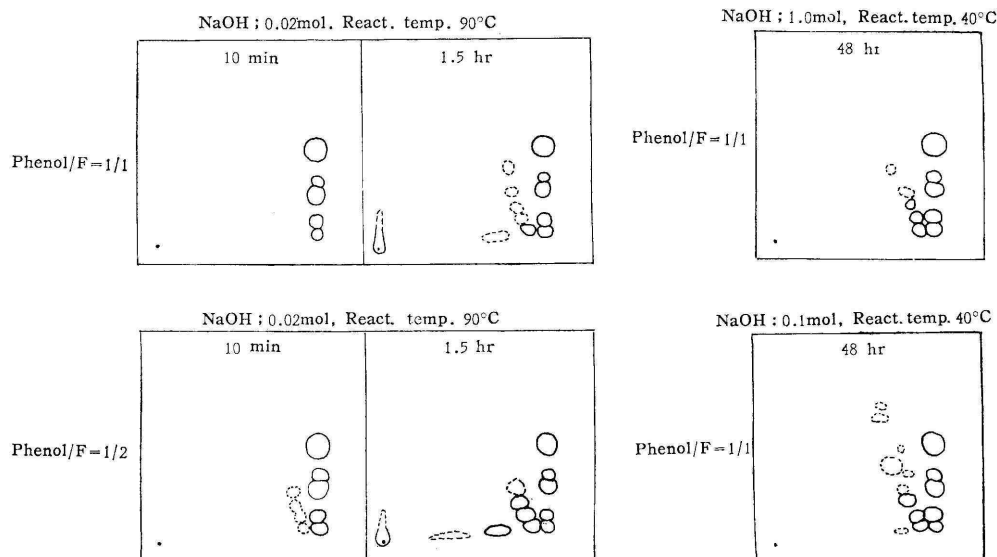


Fig. 3-5 Condensation conditions of resol and its compositions. (By Seto)

2.2.2 共縮合法リグニン系樹脂熱硬化物の熱水抽出率

リグニンの共縮合用原料としての役割りは、共縮合樹脂硬化物の熱水抽出率によっても推定することが可能である。即ちレゾール型樹脂用原料として用いたリグニンが単なる充填材でなく、熱硬化時において何らかの形で反応し網状高分子構造を形成するとすれば、熱水による抽出が困難となるはずであるので、リグニン系樹脂および同一諸条件で製造したフェノール樹脂を調製し硬化物の熱水抽出試験をおこなった。

供試リグニン系樹脂およびフェノール樹脂の製造方法は Table 3-4 のとおりであり、リグニン系樹脂、フェノール樹脂およびリグニン - NaOH 蒸煮液 (NaOH 添加量; 20% 対リグニン, 蒸煮条件; 140 , 2hr) をそれぞれアルミ箔上に薄くとり、140 の恒温器中で 1 hr 加熱硬化せしめた。熱硬化物は微粉化し、約 1 g を 300ml フラスコに水 100ml とともに

Table 3-4 Preparing conditions of resin.

Item Resin	Weight of preparing (g)					pH	React. condition	
	Kraft lignin	Phenol	HCHO	NaOH	Water		Temp. (°C)	Time (min)
Phenol resin	—	94.0	59.9	14.4	513.7	10.6	80	60
Lignin resin	93.9	94.0	59.9	21.3	415.9	10.6	80	60

Table 3-5 Samples for hot water e: 秤りとり、2 hr 加熱煮沸

Item Sample	Thermo cure material of phenol resin (g)	Thermo cure material of lignin resin (g)
a	0	0
b	0.40	0
c	0.57	0
d	0.73	0
e	0	1.00
f	1.00	0

せしめて抽出後 1 G 4 ガラス・フィルターによる過洗滌して抽出率を測定した。熱水抽出用試料は Table 3-5 に示したが、試料 b~d はリグ

ニンが硬化反応に関与しないことを想定したものである。なお試料 c の混合比率はリグニン系樹脂のリグニン、フェノール配合比に相当する。抽出率測定結果は Table 3 - 6 のとおりであり、リグニン - NaOH 液の硬化物 (a) は 100% 抽出されるにもかかわらず、リグニン系樹脂 (e) はフェノール樹脂 (f) と同等以下の抽出率を示している。また試料 b ~ d の測定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。

硬化の過程においてリグニン質がフェノール・アルコールに覆われ抽出されにくくなったり、また硬化度の小さな物質がアルカリ溶液であるため抽出されたりすることも考えられるため、未抽出

Table 3-6 Results of examination.

Item Sample	Color of filtrate	pH of filtrate	Hot water extract (%)
a	Black	10.8	100.0
b	〃	11.0	66.5(66.5)*
c	〃	11.3	52.0(52.0)*
d	〃	11.1	39.2(38.9)*
e	Brown	11.1	13.2
f	Red, purple	11.5	15.7

Note * Calculated from a and f

物即反応物または抽出物即未反応性物質とみなすことはできないが、共縮合法リグニン系樹脂中のリグニンが単なる混合物でないことは明らかである。加水分解リグニンを用いた木材接着用共縮合樹脂の試験結果によると、各種原料の配合率が同一の場合は、熱水抽出率が大きいほど接着製品 (合板) の耐水強度が小さくなる傾向が認められたので、少なくとも樹脂の性能判定の一指標になりうる。

2.2.3 メチロール化分別リグニンと接着性

つぎに分別クラフトリグニン F₂-1, F₂-2 および F₂-3 (Part 2-3.2.2 参照) のメチロール化物 (MF₂-1, MF₂-2, MF₂-3) とトリメチロール・フェノールとを Table 3 - 7 に示した比率で配合して接着剤を調製し、3 プライ・ラワン合板により接着性能を判定

した。なおリグニンのメチロール化条件は 60 , 180min であり、トリメチロール・フェノールはフェノールに換算してリグニンと同一比率 (1 : 1) となるようにした。

Table 3 - 8 に示したごとく、供試接着剤が単なる混合物であるため強度はあまり高くないが、いずれも JAS (7kg/cm²以上) には十分合格している。しかしリグニンの分子量区分による強度さ差

Table 3-7 Preparation of resin adhesives for plywood.

Item	A kind of methylol lignin	No.		
		1	2	3
		M F ₂ -1	M F ₂ -2	M F ₂ -3
Methylol lignin (g)		7.8877	7.9884	7.4043
Trimethylol phenol-Li salt (g)		16.2732	15.8061	15.3333
NaOH (g)		1.5931	1.5976	1.4835
Water (g)		31.4521	25.3811	24.4075
P-Extender (g)		5	5	5

Table 3-8 Results of the tensile shear test of plywood.

Item No.	Dry test		Boiling cycle test	
	T.S. (kg/cm ²)	W.F. (%)	T.S. (kg/cm ²)	W.F. (%)
1	13.5	66.6	11.0	57.5
2	14.6	32.5	11.5	12.0
3	13.4	56.7	10.1	20.0

は明確でない。ここで各区分の数平均分子量と Table2 - 42に示したメチロール基付加量をもとにして、リグニン 1unit当りのメチロール基量を試算するとつぎに示すごとく $1 \cdot 1 \sim 1 \cdot 6$ mol / unit程度となる。Martonによってクラフトリグニンの数平均分子量と量平均分子量

$$F_2 - 1 ; \frac{0.0470}{100} \times 2,300 = 1.08 \text{ mol/unit}$$

$$F_2 - 2 ; \frac{0.1176}{100} \times 1,200 = 1.41 \text{ mol/unit}$$

$$F_2 - 3 ; \frac{0.1932}{100} \times 800 = 1.55 \text{ mol/unit}$$

との比、即ち \bar{M}_w / \bar{M}_n は 2.2 程度であることが示されていること、および前記熱水抽出率測定結果を勘案すると、熱硬化によって網状構造を形成するに必要なメチロール基が付加されたものと考えられるが、各区分の \bar{M}_w / \bar{M}_n が同一値で示されるとは考えられないこと、また多少メテロトル基付加量が多くても硬化時の重合度が低い場合耐水性に劣ること、などの理由によって各試料による明確な接着強度差を示さなかったものと推定される。

3. 共縮合法リグニン系樹脂の製造

前節の試験によって、共縮合法によってもリグニンには予想どおりのメチロール基が付加され、また硬化樹脂の熱水抽出試験などにより、リグニンは単なる増量材ではなく共縮合原料として反応に関与していることを明らかにした。

しかし実用可能な樹脂を製造するためには、目的に応じた適正な縮合条件を実験的に確認し、さらに木材工業用接着剤の場合は競合製品であるフェノール樹脂接着剤と比較しながら、接着性能、可使用時間などの各種性能を明らかにしなければならない。リグニン、フェノールおよび F3成分系樹脂の使用目的は木材工業用の耐水性接着剤および耐熱性発泡樹脂であり、木材工業用接着剤としては合板、パーティクル・ボード、ファイバー・ボードなどに利用される可能性がある。

本節では、主としてクラフトリグニンをを用いて合板用接着剤の縮合条件および性能について考察を加え、さらにリグニン系樹脂パーティクル・ボードおよびリグニン樹脂発泡体の性能についてふれてみたい。

3.1 合板用リグニン系樹脂接着剤の性能

外装用合板として需要増加のきざしが認められる完全耐水性合板、即ち JAS 1 類合板は現在フェノール樹脂および高メラミン配合エリア共縮合樹脂を接着剤として製造されている。前記両接着剤のうち、フェノール樹脂は耐候性に秀れているが苛酷な熱圧条件を必要とし、

またメラミン共縮合樹脂はフェノール樹脂に比し耐候性に難点はあるが緩和な熱圧条件で接着性能を発揮するという特徴を有している。

それ故、本項においては、十分な接着強度を有する樹脂の縮合条件について検討したのち、熱圧条件の影響およびレゾルシノールまたは F 添加による硬化促進試験をおこなった。

3.1.1 リグニン系樹脂接着剤の縮合条件

アルカリを触媒としたフェノール樹脂、いわゆるレゾールの組成は複雑であり、且つ反応系の組成は時々刻々変化している。また木材工業用の水溶性フェノール樹脂は比較的 low molecular weight の多価メチロール・フェノールの混合物であり、反応系の mol 比、触媒の種類と添加率、反応温度、反応時間などの諸条件によってレゾールの組成は変化し、またその性能も異なってくる。

リグニン系樹脂においても同様であり、適当な条件範囲を見出すことが本研究の目的であるが、加水分解リグニンによる接着剤製造試験結果および“Part2”においてえられた知見をもとにして、限定された反応条件範囲内で樹脂を製造し、合板の引張せん断強度によって適正縮合条件を選定した。

3.1.1.1 試料および試験方法

供試クラフトリグニンは、針葉樹パルプ排液の硫酸中和によって析出してくるリグニン質をベルト・フィルターで採取後、さらに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ため再ろ過したものである。

参考のために記載した加水分解リグニン系樹脂製造用リグニン（シラカバ材の濃硫酸法加水分解リグニン）も水溶性物質を水洗除去したものである。

湿潤クラフトリグニンは、リグニン質に対して20%の NaOH を添加し140 °C で2hr 蒸煮することによって十分溶解させたのち、所定量のフェノールおよび F を配合して縮合せしめた。なおリグニン溶解時の液比は1:3である。また加水分解リグニンは、低分子化および F 反応量を増加せしめるため、NaOH 添加率30%、液比1:6、温度180 °C で3hr 処理した所謂活性化液を用いた。（Part 2 - 4参照）

クラフトリグニンを共縮合用原料とした試験では、セパラブル・フラスコを用い Table 3-9 に示す諸条件で縮合したのち、さらに 7poise 前後まで脱水濃縮して供試したが、ここでリグニンの分子量は計算の便宜上フェノールと同様に94とした。

Table 3-9 Manufacturing conditions of kraft lignin resin.

Factor	Level			
Lignin : Phenol : HCHO(mol)	0.58 : 0.42 : 1.32,	0.58 : 0.42 : 1.05,	0.69 : 0.31 : 1.30,	0.69 : 0.31 : 1.04
React. temp.(°C)	70,	80,	90,	
React.time(min)	30,	60,	90,	

Note Molecular weight of kraft lignin was assumed as 94

各種条件で製造したリグニン系樹脂に P - 増量材を10%（対不揮発分）配合製糊し、含水率8%のシナ・ロータリー単板を用い、つぎの条件で30×30cmの3プライ合板を作製しJASにのっとり引張せん断強度を測定した。

単板厚さ構成 ; 1 - 2 - 1mm

接着剤 (不揮発分) 塗布量 ; 10g / (30cm)² および 20g / (30cm)²

冷圧条件 ; 10kg / cm² , 60min

熱圧条件 ; 10kg / cm² , 140 , 5min

なお増量材は接着剤の粘度調節, 欠膠防止, 老化防止などを目的として使用され, 接着剤の種類によって適正な添加率があるが, 本試験では一定となし, これらの点についてはさらに“3.1.2”において検討する。

3.1.1.2 結果と考察

各種条件で製造した接着剤の不揮発分, PHおよびB型粘度計(ロータリー回転数は30r.p.m.に規整)を用いて測定した粘度(測定温度; 20)をTable 3-10に示した。

Table 3-10 Properties of kraft lignin resin adhesives.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Item										
Lignin : Phenol : HCHO (mol)	0.58 : 0.42 : 1.32					0.58 : 0.42 : 1.05				
React.temp. (°C)	70	80	90	70	80	70	80	70	80	
React.time (min)	60	60	60	90	90	60	60	90	90	
Viscosity (Poise)	before concentrated	0.78	2.52	40~	1.03	7.33	0.68	1.46	0.82	3.68
	after concentrated	7.14	7.53	8.14	7.22	7.33	8.12	9.40	7.92	7.88
pH of resin	10.80	10.89	11.03	10.80	10.89	10.92	10.93	10.97	11.02	
Non-volatile matter of resin (%)	56.0	52.7	29.9	51.7	42.9	53.6	52.8	53.1	47.0	

No.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Item												
Lignin : Phenol : HCHO (mol)	0.69 : 0.31 : 1.30				0.69 : 0.31 : 1.04							
React.temp. (°C)	70	80	70	80	70	80	90	70	80	90	70	
React.time (min)	60	60	90	90	30	30	30	60	60	60	90	
Viscosity (Poise)	before concentrated	0.77	3.35	1.28	12.48	0.64	0.74	2.52	0.73	1.65	40~	0.86
	after concentrated	9.23	6.33	8.32	7.32	11.12	8.52	8.56	6.68	6.68	8.48	9.80
pH of resin	11.14	11.13	11.12	11.37	11.20	11.20	11.33	11.08	11.36	11.40	11.26	
Non-volatile matter of resin (%)	47.9	41.6	46.5	36.0	52.0	48.7	42.8	47.8	45.3	30.5	48.8	

Note *Diluted with water to regulate the viscosity of adhesives.

表中, No. 3, No. 13およびNo. 19は縮合液の粘度がすでに期待値より大であるため水稀釈により粘度調節をおこない, No. 5は脱水濃縮せずに供試した。縮合, 濃縮試験の結果, 一般的傾向としては配合量およびリグニン配合量の大であるほど粘度は上昇し易く, しかもその速度は急激である。分別試料を用いた前節の試験によると, リグニン 1unit当りのメチロール基量を増加させるため低分子量区分についてはある程度縮合させることが得策とも推定されるが, 共縮合試験によると反応条件を苛酷にすることは急激な粘度上昇をもたらす, 縮合操作および接着作業など実際利用上種々の問題を生ずるため, Part2 においても

既述せるとくリグニンに対してはあくまでもメチロール基付加反応が主要となるべき共縮合条件を採用すべきである。

Table3 - 11は上記各種クラフトリグニン系樹脂より製造したシナ合板の引張せん断強度を示したものである。試験によると、常態強度および煮沸くり返し強度は大体類似した傾向が認められるため、Fig. 3 - 6~Fig. 3 - 9に煮沸くり返し強度のみを図示した。図によると縮合液粘度の高い接着剤（No. 3, 5, 13, 19）は一般に接着性が不良であり、且つ塗布量の差異などによるバラツキが大きい。

またリグニンとフェノールの配合比0.58 : 0.42molで調製した場合は、F配合量1.32mol、温度80 で60min縮合後脱水濃縮した樹脂が最も良好な接着性を有している。リグニン配合量をさらに大にすると（No. 12~No. 20）、緩和な条件でえられた樹脂はJASI類合板に合格するか配合mol比0.58 : 0.42で調製した樹脂より接着性能は著るしく低下しており、F配合量を少くし縮合もより緩和な条件でおこなう方が望ましい。

Table 3-11 Results of the tensile shear test of Shina plywood bonded with kraft lignin resin adhesives.

No.	Item Spread (g/(30cm) ²)	Dry test.		Boiling cycle test	
		T.S. (kg/cm ²)	W.F. (%)	T.S. (kg/cm ²)	W.F. (%)
1	20	15.3	98	14.7	62
	10	12.5	46	13.1	38
2	20	15.2	98	14.7	48
	10	15.1	66	15.4	28
3	20	9.6	20	5.6	8
	10	14.0	52	12.2	20
4	20	15.8	84	12.9	28
	10	13.9	68	12.9	56
5	20	14.3	70	12.6	30
	10	13.9	28	15.3	14
6	20	13.8	62	11.6	12
	10	11.4	22	10.1	6
7	20	16.2	80	13.4	16
	10	12.9	66	12.2	50
8	20	17.7	100	15.4	70
	10	14.1	64	12.8	22
9	20	15.8	92	12.4	50
	10	13.4	62	12.4	58
10	20	13.7	76	10.0	20
	10	10.4	20	10.8	10
11	20	11.4	42	9.5	16
	10	12.3	38	12.9	22
12	20	16.0	68	12.5	34
	10	12.4	54	10.7	24
13	20	11.0	30	7.7	8
	10	13.7	24	11.8	38
14	20	12.9	60	9.3	2
	10	11.7	36	10.7	22
15	20	14.6	96	12.7	48
	10	10.7	34	12.7	24
16	20	13.2	54	11.0	34
	10	11.8	56	11.7	58
17	20	14.7	76	12.2	14
	10	10.4	14	8.8	26
18	20	13.5	84	10.0	30
	10	11.4	80	10.1	38
19	20	9.6	22	6.3	8
	10	14.1	88	10.9	78
20	20	16.0	72	11.5	10
	10	9.0	0	9.4	28

これらの諸結果から、リグニン自体が重縮合する条件は流動性がとぼしくなるため不適當であり、本研究頭初より繰り返し記述した諸仮定が実証されたものと考えられる。ただしメチロール化分別リグニンとトリメチロール・フェノールを単に混合製糊した接着剤と比較して（Table 3 - 8参照）共縮合樹脂はいずれも大きな引張せん断強度を示していること、およ

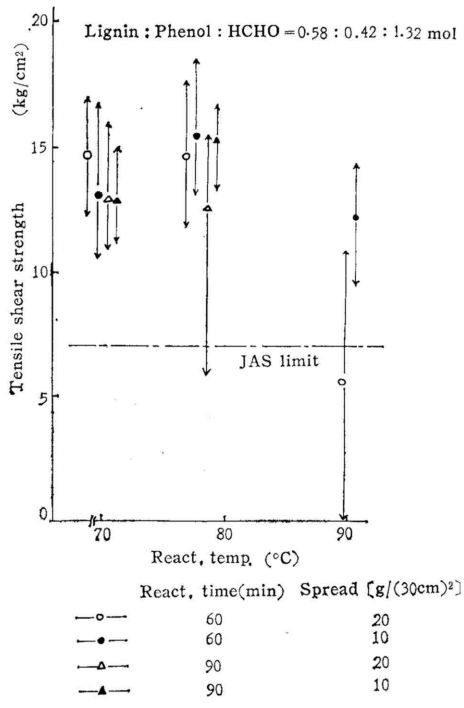


Fig. 3-6 Boiling cycle test of plywood. (1)

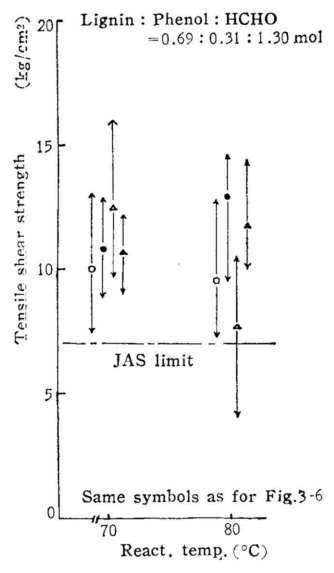


Fig. 3-8 Boiling cycle test of plywood. (3)

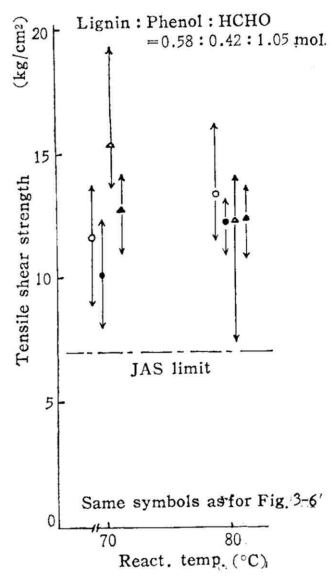


Fig. 3-7 Boiling cycle test of plywood. (2)

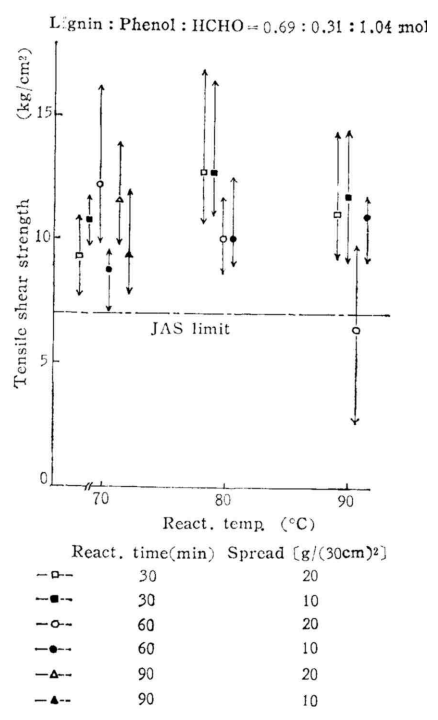


Fig. 3-9 Boiling cycle test of plywood. (4)

び共縮合樹脂中のフェノール・アルコールとメチロール化リグニンとが容易に分離されないことなどから、共縮合樹脂が単にメチロール化リグニンとフェノール・アルコールとの混合物とはいえないようである。

つぎに参考資料として加水分解リグニンの活性化液を用い、リグニン、フェノールおよびF配合 mol比、0.53 : 0.47 : 1.45、縮合温度80 で60min縮合してえられた接着剤の性状およびシナ合板による接着力測定結果をTable3 - 12に示す。なお増量材として加水分解リグニン粉末を10%（対不揮発分）配合し、接着剤塗布量は不揮発分（増量材を含む）として20g / (30cm)²である。

Table 3-12 Properties of hydrolysis lignin resin adhesive.

Viscosity (Poise)		pH of resin	Non-volatile matter of resin (%)	Tensile shear strength (kg/cm ²)					
before concentrated	after concentrated			Dry test			Boiling cycle test		
				avg.	max.	min.	avg.	max.	min.
0.90	6.29	11.10	40.46	9.7	12.5	7.7	14.2	16.8	12.0

Lignin : Phenol : HCHO = 0.53 : 0.47 : 1.45 mol.
 React. temp. : 80°C
 React. time : 60min

両試験結果を比較すると、加水分解リグニン系樹脂はクラフトリグニン系樹脂に比し、リグニン配合量が少なくNaOH配合率が大であるにもかかわらず、同一粘度での不揮発分が小であることより、樹脂の分子量が比較的大きいと指定される。また合板による接着試験によると、常態強度はクラフトリグニン系樹脂より低いが、煮沸くり返し強度はほぼ同一値を示しており、加水分解リグニンの活性化液を用い、フェノールの50%強をリグニンでおきかえた場合でも、クラフトリグニン同様JAS1類合板用接着剤としての接着性能を有していることを認めた。

3.1.2 クラフトリグニン系樹脂接着剤の適正熱圧条件

クラフトリグニンまたは活性化加水分解リグニンとフェノールおよびFを用いた3成分系による樹脂共縮合条件について検討を加えた結果、フェノールの約60%をリグニンにおきかえても、JAS1類合板用接着剤として十分な接着性能を有する樹脂を製造することが可能であることを認めたが、実用化を目的とする際には、さらに適正な増量材の添加率および熱圧条件などについて考察を加え、十分にその性能を把握し利点および欠点を明らかにしておく必要がある。

以上の目的のため、本試験においては適正条件で製造したクラフトリグニン系樹脂接着剤を用いて、増量材添加率および熱圧条件が接着性能におよぼす影響を検討した。

3.1.2.1 試料および試験方法

供試接着剤は“3.1.1”の試験にもとづき、20%（対リグニン）のNaOHを添加して完全に可溶化したクラフトリグニン蒸着液を用い、リグニン、フェノールおよびF配合比を0.58 : 0.42 : 1.32mol、温度80 で60min縮合反応後脱水濃縮して調製した。接着剤の

性能はTable 3-13
のとおりである。こ
こで硬化時間は、試
験管（内径約20mm）

Table 3-13 Properties of kraft lignin resin adhesive.

pH	Viscosity (Poise)	Non-volatile matter (%)	Thermo-curing time (sec)	Free formaldehyde (%)
11.7	7.79	46.0	1,100	2.6

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までの時間で示し、遊離Fは GC法で測定したものである。

リグニン系樹脂の増量材添加率による影響を検討するためには、シナのロータリー単板に不揮発分10g / (30cm)²の樹脂液を塗布して、つぎに示す条件で合板を作製した。なお増量材（P - 増量材；大日本インキK.K.）は接着剤の不揮発分に対して10~40%添加した。

単板構成；0.90 - 2.30 - 0.90mm
冷圧条件；7kg / cm² , 60min
熱圧条件；10kg / cm² , 140 , 5min

つぎにP - 増量材10%（対接着剤不揮発分）を添加調製したリグニン系樹脂を用い、熱圧条件のみを変化させて3プライ合板を作製し、1類合板のJASにしたがって接着強度を測定した。供試単板および熱圧条件はつぎのとおりであり、接着剤塗布量および冷圧条件は前記と同様である。

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

Table 3-14 Hot pressing conditions.

Item / Species	Temp. (°C)	Time (min)	Press. (kg/cm ²)
Shina	120, 140, 160	3, 5, 7, 9	10
Kaba	120, 140, 160	5	15

3.1.2.2 結果と考察

水溶性フェノール樹脂を合板用接着剤として用いる場合は、粘度調節、欠膠防止などのほかに、樹脂液が合板表面に滲出し汚染するのを防止するために増量材を添加するのが普通である。リグニン系樹脂は、水溶性フェノール樹脂より分子量が比較的大であるため合板汚染の傾向は少ない。したがって欠膠も発生しにくいと思われるが、Fig. 3-10に示すごとく20~30%程度の増量材添加は接着強度を向上せしめている。この適正増量材添

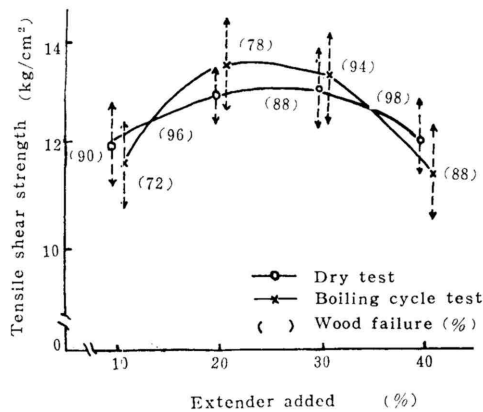


Fig. 3-10 Relation between extender added to adhesive and bonding strength.

加率は、樹脂液に対し換算すると9~14%に相当し、市販の水溶性フェノール樹脂への適正増量材添加率と同様である。

つぎに熱圧条件の影響について考察するが、増量材添加率はリグニン系樹脂の特性が現われるよう10%に限定しておこなったことは試験方法に記載したとおりである。

シナ単板を用いた場合の熱圧条件の効果はFig. 3-11で明らかかなように、フェノール樹脂同様140以上の熱圧温度を必要とし高温で、長時間熱圧するほど強度が向上している。このように完全硬化のために比較的高エネルギーを必要とすることは、耐老化性接着剤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10kg/cm² - 140 - 5minの条件で接着したシナ合板を恒温恒湿室（温度20℃，RH. 65%）に放置したのち接着強度を測定したところFig. 3-12の結果がえられ、熱圧後時間が経過するに伴い相当の強度上昇がみられた。

ついでカバ単板によって作成した合板の接着強度測定結果をFig. 3-13に示すが、シナ合板と同様140以上の熱圧温度を必要としている。またシナ-ラワン-シナの単板構成の場合も

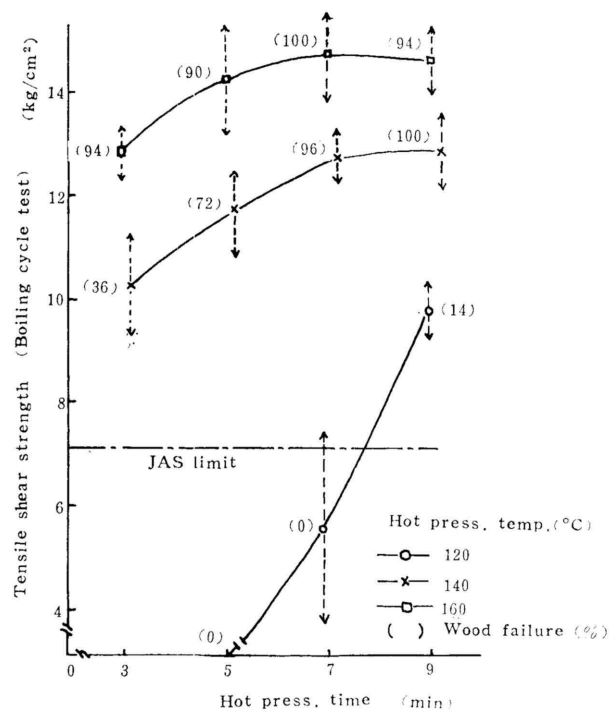


Fig. 3-11 Relation between hot pressing conditions and bonding strength of Shina plywood.

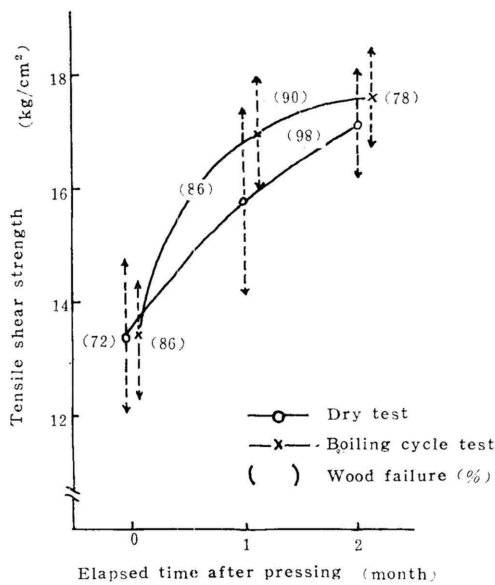


Fig. 3-12 Relation between elapsed times after pressing and bonding strength of Shina plywood.

同様な結果をえている。⁶⁸⁾

3.1.3 クラフトリグニン系樹脂接着剤の熱硬化促進試験

試験“3.1.2”によって、クラフトリグニン系樹脂は標準の熱圧条件によっても十分な接着性能を発揮するが、さらに熱圧条件を苛酷にすると接着性能が向上することを認めた。しかし、たとえ単板材質が熱劣化しない条件範囲内であっても、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は不適當である。

一方、完全耐水性で耐候性に秀れた合板の需要が高まるに伴い、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などの見地より緩和な条件で十分な接着性能を発揮しうる変成樹脂製造に関する研究がおこな

われてきている。使用単板の種類、単板含水率、単板構成ならびに接着剤塗布量などを一定とすると、熱圧条件を軽減するためには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、レゾルシノールとの共縮合樹脂の使用、接着剤塗布時にレゾルシノール単体を添加するなどの方法によって⁶⁹⁾、⁶⁸⁾ 夫々一応所期の目的を達しているようである。

リグニン系樹脂においても、同一熱圧条件での接着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法が適用しうるため、各種硬化促進法のうち、使用時にレゾルシノールを配合する方法について検討を加えた。

本試験には試験“3.1.2”と同一のリグニン系樹脂を用い、第一にレゾルシノールおよびFを配合した樹脂接着剤の硬化時間ならびに可使用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接着剤の接着強度を測定した。

3.1.3.1 試料および試験方法

試験は第一にレゾルシノールおよびFをTable 3-15に示す配合比で添加調製した接着剤の硬化時間を測定したのち、28±1の恒温室中でリグニン系樹脂液にレゾルシノ

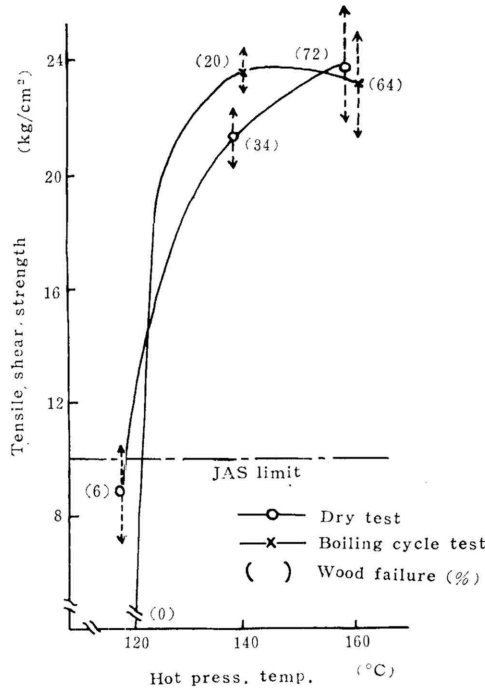


Fig. 3-13 Relation between hot pressing conditions and bonding strength of Kaba plywood.

Table 3-15 Preparation procedure of samples to measured thermo-curing time.

Item	Lignin resin (part)	Resorcinol (part)	HCHO (part)
Sample a	100	1 ~ 10	0.8 ~ 8
Sample b	100	0	0.8 ~ 4
Sample c	100	1 ~ 10	0

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。ここで硬化時間は試験方法“3.1.2.1”に記載した手法によって測定し, 28 での粘度変化は可使時間を検討するためにおこなった。即ちレゾルシノールなどの添加によって硬化時間を短縮した接着剤は可使時間も短縮されるおそれがあり, 極端に可使時間が短縮されたものは実際上使用不可能であることに留意しなければならない。

Table3 - 15に示した硬化時間測定用各種試料の調製理由はつぎのとおりである。

Sample a; 硬化促進剤としてレゾルシノールを添加し, さらにこれと反応すべき量のF, 即ちレゾルシノール1molに対し3molのFを加えて調製した。

Sample b; 水溶性フェノール樹脂の酸化促進剤としてF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。

Sample c; リグニン系樹脂液中に遊離しているFをレゾルシノールのhardnerとして利用する意図をもって調製した。

硬化時間および可使時間の測定によって適当した硫化剤配合量をみいだしたのち, リグニン系樹脂中の不揮発分に対し増量材10%および硬化促進剤を配合製糊した接着剤を用い, 試験“3.1.2”と同一のロータリー単板, 塗布量, 冷圧条件および熱圧時圧力で合板を作製し, 1類合板のJASにのっとり接着強度を測定した。なお3プライ合板作製時の熱圧温度は120, 140, 160 , 熱圧時間は 5min とした。

3.1.3.2 結果と考察

Table3 - 15に示した方法で調製した各種樹脂液の硬化時間測定結果を Fig. 3-14に示すが, Sample aによると硬化反応は明らかに促進されており, 添加量の増大にともない直線的に硬化時間が短縮されている。即ち樹脂液中のFとレゾルシノールが, NaOHの存在下で加熱されたこと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。

また, Fのみ添加した際 (Sample b) にはあまり期待しがたく, 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が, このことよりリグニン系樹脂中の

メチロール化誘導体には必要量のメチロール基が付加されているものと解釈される。

Sample cの結果によるとレゾルシノール添加率6%までは急激に硬化が促進される。しかし6%以上添加すると逆に延長される傾向にあるが, これはFの不足により遊離のレゾル

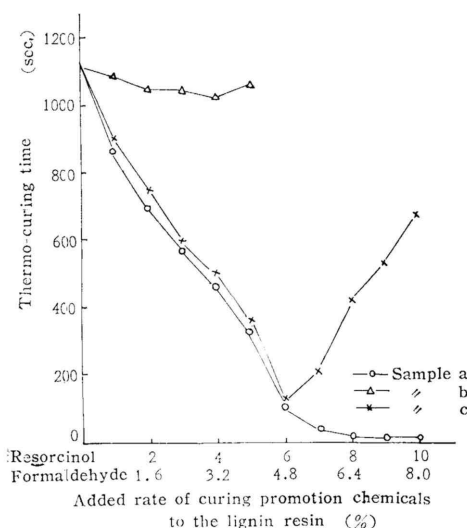


Fig. 3-14 Relation between added rate of hardner to lignin resin and thermo-curing time.

シノールが溶媒効果を示したものであろう。またSample aおよびcを比較すると、レゾルシノール6%添加までの差異は僅少であり、hardner としてさらにF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1molに対し2mol程度のFの存在で十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系樹脂の場合遊離Fが2.6%存在するため、レゾルシノール添加率6%まではレゾルシノールの添加のみで十分所期の目的を達成することが可能である。

つぎにレゾルシノールのみを2~6%添加し、28 における粘度変化を経時的に測定した結果をFig. 3-15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、著る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5poise程度の樹脂液が、数時間のあいだに50poise以上と急激な粘度上昇を示している。いづれにせよ強アルカリ液中にFが存在している場合、レゾルシノ

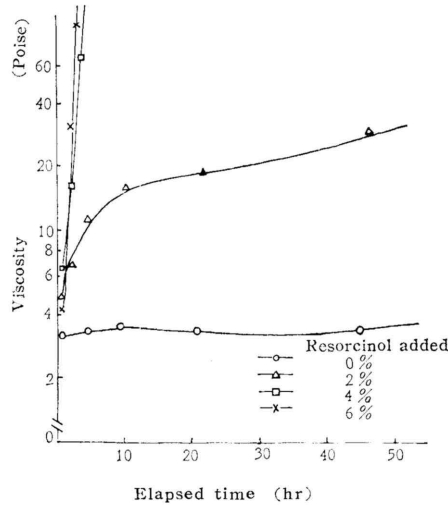


Fig. 3-15 Relation between added rate of resorcinol to lignin resin and the variation of viscosity.

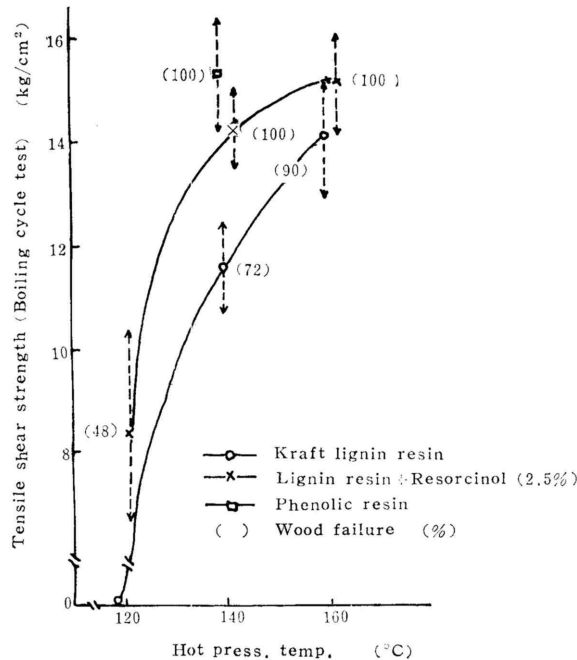


Fig. 3-16 Bonding properties of lignin resins. -Shina plywood-

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。

以上の硬化時間および可使時間の測定によって、リグニン系樹脂に対して2~3%程度の

レゾルシノールを使用時に添加することは、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、P-増量材とともにレゾルシノール2.5%を添加調製した接着剤の接着強度を測定した。市販の水溶性フェノール樹脂および上記レゾルシノール添加または無添加リグニン系樹脂を使用し作製した3プライ合板の煮沸くり返し強度を、Fig. 3-16およびFig. 3-17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は顕著であり、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

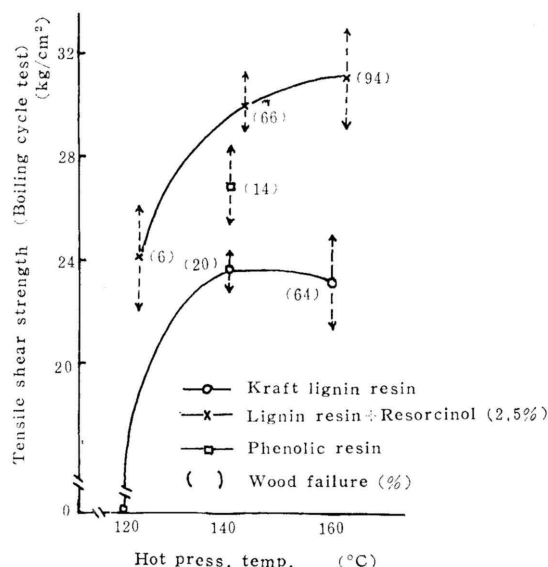


Fig. 3-17 Bonding properties of lignin resins, —Kaba plywood—

で接着した合板は、いずれも煮沸中にはく離しているが、レゾルシノールを添加調製した接着剤を使用すると、シナ合板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の2倍以上の強度を示している。

さらに熱圧温度の上昇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。シナ合板の場合フェノール樹脂の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。なおレゾルシノールを5%添加調製したリグニン系樹脂接着剤は、可使時間に難点はあるが接着強度の上昇は大きく、一例を記載すると120 で5min熱圧してえられたシナ合板の煮沸くり返し強度は、すでに11.5kg/cm² (平均値)を示していた。

これらの結果から、硬化促進剤としてレゾルシノールをリグニン系樹脂接着剤に適量添加することにより、接着力の向上および木部破断率の増大をもたらし、一定熱圧条件での接着性能の向上または熱圧条件の緩和が十分可能であることを認めた。

3.2 クラフトリグニン系樹脂パーティクル・ボードの性能

パーティクル・ボードは現在主としてユリア樹脂を接着剤として生産されているが、最近耐水性および寸度安定性の向上を目的としてフェノール樹脂・パーティクル・ボードについての関心が高まりつつある。斉藤ら⁷¹⁾は、水溶性フェノール樹脂を用い熱圧条件および熱処理条件を変化させて製造したパーティクル・ボードの性能試験をおこなった結果、水分に対する安定性はユリア樹脂より遙かに大であることを確認している。

前項においては、合板用接着剤としてのリグニン系樹脂の性能を検討したが、さらにリグ

ニン系樹脂がパーティクル・ボード製造用接着剤として用途開発しうる可能性を有しているか否かをクラフトリグニンによって考察してみた。勿論、合板用およびパーティクル・ボード用接着剤は、それぞれ接着時の機作が異なるためパーティクル・ボード製造に相当した縮合条件を見出す必要はあるが、本項においては合板用接着剤として調製した樹脂によって試験するにとどめた。

3.2.1 試料および試験方法

供試接着剤は、前項と同様20%（対リグニン）のNaOHを添加蒸煮したクラフトリグニン溶液を用い、リグニン、フェノールおよびF配合mol比0.55：0.45：1.40、温度80で60min縮合させたのち、不揮発分約50%まで脱水濃縮したものであるが、パーティクルにスプレーする関係上水稀釈によって粘性を低下せしめTable3 - 16に示す性状の接着剤を用いた。供試小片およびパーティクル・ボード製造条件は、斉藤らの試験と同様であり、カバ小片から単層ボードを製造した。

Table 3-16 Properties of kraft lignin resin adhesive.

pH	Viscosity (Poise)	Non-volatile matter(%)
10.0	3.56	44.72

製造条件はつぎのとおりである。

ボードサイズ；15mm × 320mm × 340mm

密度；0.7

リグニン系樹脂添加率；6%（樹脂塗布後のパーティクル含水率10%）
10%（ ” ” 14%）

成型；実験室用二段振動篩式成型機

水分噴霧；小片マットの両面に成型重量の1%の水を噴霧

熱圧条件；温度180 ，圧力45kg/cm²

時間10minおよび30min（閉鎖時間45sec）

各条件で熱圧製板したボードは、無処理のまま、または熱処理したのち20 で2weeks放置したのち、はく離抵抗、吸水率（20 ，24hr）、吸水厚さ膨脹率（20 ，24hr）、曲げ強さなどを測定した。なお熱処理には熱風乾燥機を用い、180 ，120minの条件でおこなった。

ボードは各条件とも2枚づつ製造し、曲げ試験片（50mm × 310mm）5コ、はく離試験片15コ、吸水および厚さ膨脹率測定用試験片は各5枚であり、曲げ試験、吸水試験片は両面各1mm研削して供試した。

3.2.2 結果と考察

クラフトリグニン系樹脂による結果をTable3 - 17に、また比較のため、斉藤ら⁷⁾が同一カバ小片と硬化性能の勝れた市販水溶性フェノール樹脂を用いて作製したパーティクル・ボード（密度；0.7）の材質試験結果の一例をTable3 - 18に示す。両種パーティクル・ボードの熱処理条件は僅か異なっているが、これらの結果を比較するとつぎのようにいえることができる。

即ち、リグニン系樹脂接着剤を用いた場合、本試験範囲では熱圧および熱処理条件の苛酷なほど好結果を与えており、また製板条件を苛酷にすると、硬化促進剤を添加していない

Table 3-17 Manufacturing conditions of lignin resin particle board and its properties.

No.	Item	Amount of lignin resin (%)	Hot press. time (min)	Heat treatment		Properties of lignin resin particle board				
				Temp. (°C)	Time (min)	Mean density	Bending strength (kg/cm ²)	Tensile strength perpendicular to surface (kg/cm ²)	Water absorption 24 hr (%)	Thickness swelling 24 hr (%)
1		6.5	10	—	—	0.69	135	0.3	97	32.3
2		6.5	10	180	120	0.67	147	0.4	76	14.6
3		5.7	30	—	—	0.70	186	1.5	76	20.5
4		6.5	30	180	120	0.67	163	0.7	72	13.2
5		10.8	10	—	—	0.72	95	0.1	75	29.0
6		10.8	30	—	—	0.71	211	1.5	63	13.3
7		10.8	30	180	120	0.72	206	1.4	56	10.2

Table 3-18 Manufacturing conditions of phenol resin particle board and its properties.

(Saito et al.)⁷⁾

No.	Item	Amount of phenol resin (%)	Hot press.		Heat treatment		Properties of phenol resin particle board			
			Temp. (°C)	Time (min)	Temp. (°C)	Time (min)	Bending strength (kg/cm ²)	Tensile strength perpendicular to surface (kg/cm ²)	Water absorption 24 hr (%)	Thickness swelling 24 hr (%)
1		8	180	10	—	—	249	0.9	77	17.4
2		8	180	10	180~200	120	232	1.3	71	10.9
3		8	180	30	—	—	248	1.5	72	14.8
4		8	180	30	180~200	120	187	1.3	67	9.5

リグニン系樹脂でも十分硬化性の勝れたフェノール樹脂に匹敵する性能を発揮することが認められた。

3.3 レゾール型共縮合法リグニン系樹脂発泡体の製造

近年、建築物の質的向上をめざし、断熱性、遮音性に勝れた無機質（ガラス・ウール、ロック・ウール等）または有機質の軽量建材に対する需要が増加している。有機質材料としては、ポリスチレン、ポリウレタン、ユリア樹脂を原料とした各種発泡体を含み、取り扱いが容易であり、断熱性、遮音性に勝れていることを特長としているが、さらに耐熱性を有する材料が要求されてきている。

フェノール樹脂を原材料とした発泡体は、これらの各種要求事項を満足せしめる製品であるが、現在価格上の問題などからポリスチレン系発泡体に比し生産量は少ない。しかし耐熱性にも勝れているという特質を有しているため、今後需要が拡大される可能性がある。

本章“3.1”および“3.2”において、フェノールの50~60%程度をリグニンにおきかえても、合板またはパーティクル・ボード用接着剤として十分な性能を有するリグニン系樹脂を製造しうることを認めたが、本項では同様な縮合方法によってリグニン系樹脂発泡体製造の可能性について検討を加えた。

耐熱性、寸法安定性を特長とするフェノール樹脂発泡体は、建材パネルのコア、パイプラインの保温などに用いられ、可及的に空気を多く包含するもの、つまりかさ比重の小さいものが対象となっており、その製造方法は、レゾールからつくる1段法フェノール樹脂およびノ

ボラックからつくる2段法フェノール樹脂に大別される。発泡性のリグニン系樹脂製造を意図する際は、本章の頭初においても記載したごとく、matrixとして用いるフェノール誘導体の種類によって性状の異なる樹脂がつけられると考えられ、目的に応じて縮合形式を選定する必要がある。

即ち、フェノール誘導体が多価メチロール・フェノールの場合は、比較的硬化速度が速く、しかも硬い製品となり、ノボラック型の線状ポリマーを主体としたならば、比較的可塑性のあるリグニン系樹脂発泡体となる可能性がある。しかし、いづれにせよ比較的分子量の大きいリグニンは、接着剤を目的とした際と同様メチロール基を付加させる必要があるため、樹脂化反応の最終工程はアルカリ触媒中でおこなわなければならないであろう。

本項においては、リグニン系樹脂発泡体製造の可能性を検討するため、接着剤製造の知見をもとにした樹脂、即ち共縮合法によって製造した樹脂で、かさ比重の小さい成形物（密度；0.05程度）の製造試験をおこない、共縮合条件と発泡体の性状との関連性について考察を加えた。

3.3.1 試料および試験方法

供試クラフトリグニンは、接着剤製造時と同様に液比1：3、NaOH添加率20%（対リグニン）、温度140℃で120min蒸煮した溶液として用い、Fig. 3-18に示す方法によって発泡性リグニン樹脂を製造した。

即ち、第一に所定条件で反応

せしめた3成分共縮合液中の炭水化物、無機物質および遊離Fなど発泡体の性能を劣化させる諸物質を除去し、さらに効率良く脱水濃縮するため25% H₂SO₄で中和したのち、遠心分離機によって2層分離をおこない、沈降する樹脂分を採取する。ついで湯浴上で脱水しながら発泡剤（DPT7 + 助剤3）を10%配合し、攪拌が困難になるまで脱水を続けたのちローラー脱水をおこない、発泡性樹脂粉末を製造する。この脱水操作は、均質発泡させるため、および発泡剤の早期発泡を防止するためにおこなわれるものであるが、樹脂の縮合度変化もともなうため重要な工程となる。

上記工程で調製した樹脂粉末は、50mm × 50mm × 25mmの型枠中に5gずつ精秤し、150℃で20min加熱して発泡成形物をえた。

リグニン系樹脂の共縮合条件はTable 3-19にしたがっておこなったが、リグニンの分子量は接着剤製造試験と同様94と仮定した。

以上の条件および手法によって調製した樹脂は、灰分、フロー特性、P - BF₃試薬による

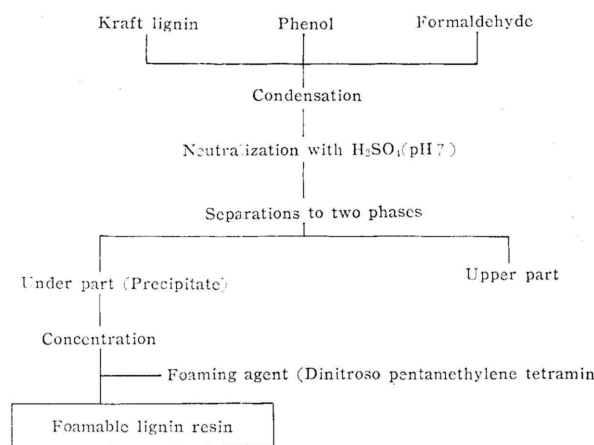


Fig. 3-18 Preparing procedure of foamable lignin resin.

生成水量を測定し、加熱成形された発泡体については、圧縮強度の測定、発泡状態の観察をおこなった。

なお、樹脂のフロー特性は、高化式フローテスターを用い150における最大流出時の粘度を次式によって計算したもので比較した。

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 \ell v}$$

；絶対粘度 (Poise)

p ; 圧力 (g cm⁻¹sec⁻¹)

r ; ノズル半径 (cm)

t ; lなる長さのノズルを通じ、液体が容積vだけ流出するに要する時間 (sec)

3.3.2 結果と考察

2層分離によって沈澱してくる下層部は、Fig. 3-19 および Fig. 3-20に示すごとく、濃縮および灰分除去に有効である。即ち頭初34%前後の固形分が60%前後まで濃縮され、また18~20%程度存在していた灰分も著しく減少しており、純度向上にも有効な手段であることが理解される。

また発泡剤を含まない樹脂粉末を P-BF₃ 試薬と反応せしめ、遊離してくる生成水測定値を Table 3-20 に示す。ただし“Part1-3”において記載したごとく、原料リグニン自体も生成水を与えるため、樹脂の生成水量即メチロール基とはいえないが、供試リグニンは 0.51mol/OCH₃ の生成水を与えるため、Table3-20 に示した数値より 0.11~0.12mol 減

Table 3-19 The conditions of condensations.

No.	Mol. ratio of mixing			React. condition	
	Lignin	Phenol	HCHO	Temp. (°C)	Time (min)
1	0.50	0.50	0.50	80	60
2	0.50	0.50	0.50	80	120
3	0.50	0.50	1.00	80	60
4	0.50	0.50	1.00	80	120
5	0.50	0.50	1.50	80	60
6	0.50	0.50	1.50	80	120
7	0.55	0.45	0.50	80	60
8	0.55	0.45	0.50	80	120
9	0.55	0.45	1.00	80	60
10	0.55	0.45	1.00	80	120
11	0.55	0.45	1.50	80	60
12	0.55	0.45	1.50	80	120

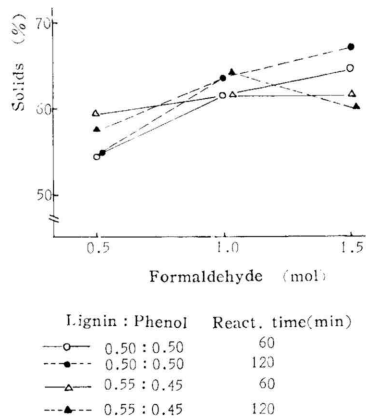


Fig. 3-19 Relation between condensation conditions and yield of solid in under part.

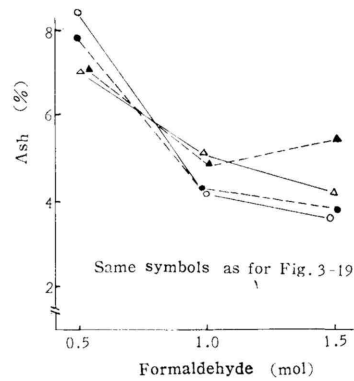


Fig. 3-20 Relation between condensation conditions and ash in under part.

じた値がメチロール基およびベンジル・エーテル基と推定される。ここで完全な補正をおこなわなかったのは、縮合度の進んだ樹脂のメトキシル基測定が不可能であったためである。Table 3-20によると、一般的傾向としては反応時間の延長にともない生成水量が小さくなっており、いわゆる縮合反応が進んだとみなされるが、レゾール型フェノール樹脂のメチロール基およびベンジル・エーテル基は 0.35~0.82mol/100g であることと比較すると、F 配合量 1.5mol で調製した樹脂はメチロール化度が大きく熱に対して極めて不安定であることが推定される。

つぎに熱硬化性の発泡体製造用樹脂として、最も重要な特性の一つである熱融性をフローテスターによって測定した。樹脂のフロー特性の重要であることは、発泡成形に関する機作上明らかである。即ち、良好な発泡体をうるためには、加熱によって樹脂を軟化熔融せしめ、流動性を帯びた時点で発泡剤が分解ガスを放出し、所定体積まで膨張したのちに樹脂が硬化完了するようにならなければならない。

フローテストは、加熱温度 150 でおこなったが、熔融物質を加圧すると Fig. 3-21のごとき流出量 - 時間曲線がえられる。即ち AB 間で試料の圧縮熔融がおこり、流動の極小点をすぎると十分の熱が与えられて熔融が進行し、C 点で最大の流動割合を示す。この間、特に C 点以後急激な硬化反応をおこし、D 点で流動性を失う。最大流出時の見掛け粘度は、このフロー曲線の微分値より計算し

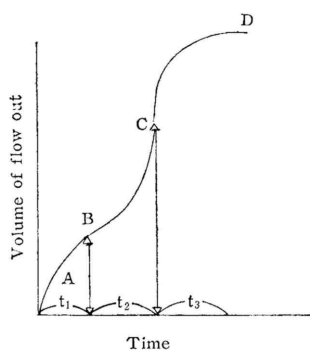


Fig. 3-21 Flow curve.

Table 3-20 Water formed in the reaction of lignin resin with P-BF₃ reagent. (mol/100g)

React, time (min)		HCHO (mol)		
Lignin : Phenol (mol)		0.5	1.0	1.5
0.5 : 0.5	60	0.4036	0.6173	0.7913
	120	0.3875	0.5549	0.7377

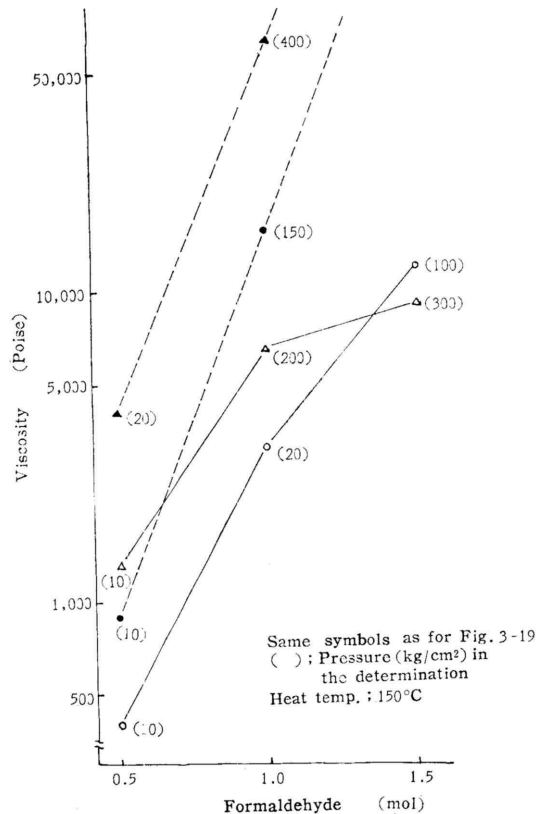


Fig. 3-22 Relation between viscosity of lignin resin and conditions of condensations.

たものである。

Fig. 3-22に各種条件で調製したリグニン系樹脂粉末の最大流出時における粘度を示したが、リグニン配合量の増加にともない粘度は上昇しており、また F配合比、反応時間の影響を強くうけていることが明らかとなった。ここで、供試樹脂の熔融物は非ニュートン流体的性質を有しているため、同一荷重で測定すべきであるが、縮合条件範囲が広く熔融性も大きく変化しているため、樹脂によって荷重を変えざるをえなかった。

上記の諸性質を有する樹脂に、発泡剤を10%添加して成形した発泡体の発泡状態および圧縮強度を Table 3-21 および Table 3-22 に示す。なお圧縮強度は、荷重速度 2 mm/min で測定し、厚さの10%まで縮んだときの耐圧力を荷重面積で除して算出した。

以上のごとく共縮合法リグニン系樹脂による軽量発泡体製造の可能性を検討した結果、本試験範囲内では F配合量を多くすると高メチロール化物がえられ、強固な成形物となるが熱に対して不安定であり、縮合時間を長くすると縮合度が大となるなど、いずれも熔融粘度を極度に高め良好な発泡体がえられず、F 配合量 1 mol 程度、時間 60 min 前後で縮合する必要のあることを認めた。

また 150 における樹脂の最大流出時の粘度が 10^4 Poise 以上になると、流動性にとぼしく、良好な発泡体とはならず、 10^3 Poise 程度の樹脂からは発泡状態の良好な成形物がえられ、発泡状態の良好な樹脂は圧縮強度も高く実用性のある発泡体がえられる可能性がえられた。

4. 結 論

Part 3 においては、Part 1 で検討した分析手法および Part 2 においてえられた基礎的知見をもとにして、リグニン、フェノールおよび F3 成分系共縮合樹脂の生成機構、および共縮合法によるリグニン系樹脂接着剤の適正製造条件について考究し、リグニンが単なる増量材ではなく共縮合原料として反応に関与することを明確化すると同時に、耐熱性に勝れた軽量発泡体製造の可能性のあることを見出した。

試験の結果を各項目別に要約するとつぎのとおりである。

Table 3-21 Aspects of lignofoam.

HCHO(mol)				
React.time (min)		0.5	1.0	1.5
Lignin : Phenol(mol)				
0,50 : 0,50	60	○	⊙	×
	120	○	△	#
0,55 : 0,45	60	○	⊙	#
	120	⊙	#	#

Note ⊙ Excellent ○ Good △ Fair
× Poor # Bad

Table 3-22 Relation between compression strength of lignofoam. (kg/cm²)

HCHO(mol)				
React.time (min)		0.5	1.0	1.5
Lignin : Phenol(mol)				
0,50 : 0,50	60	0,44 (0,057)	1,29 (0,058)	—
	120	0,75 (0,056)	0,66 (0,055)	—
0,55 : 0,45	60	0,63 (0,053)	1,68 (0,062)	—
	120	1,03 (0,059)	—	—

Note Parenthesis means density of lignofoam.

(1) 共縮合法による樹脂生成過程を明らかにするため、Part 2 における結果をもとにして選定した 3 成分配合 mol 比で反応せしめ、F およびフェノールの変化量、配合リグニンおよびフェノール誘導体の性状、熱硬化物の熱水抽出などについて検討し、さらにメチロール化した分別クラフトリグニンと、matrix としてトリメチロール・フェノールとを混合したレゾール型樹脂の接着性能を合板によって測定しつぎの諸結果をえた。

(i) 共縮合反応中における各成分の変化

クラフトリグニンとフェノールの配合比を 0.55 : 0.45 (重量比) に規制し、60 および 80 の条件で共縮合した場合、F 配合量が多いほど F 吸収量は大となり、また 80 では 60 min でほぼ一定吸収量に達し、さらに反応時間を延長せしめることは縮合反応がともなうものと推定されたことは“Part2 - 3.1.2”による結論と一致する。なお 80 , 20min と 60 , 180min の F 吸収量は類似した数値を示している。

このように、80 で反応せしめると F 吸収速度が極めて速やかであるため、実用性のある安定した樹脂を製造するためには、縮合反応中における温度の調節、攪拌効果などについても十分考慮する必要がある。また 60 の条件では、240min 反応させても一定 F 吸収量に達しておらず、相当長時間反応せしめなければならない。

つぎに、共縮合中におけるリグニンの挙動を検討するため、反応液より分離採取した沈澱物を分析した結果、共縮合法による場合でも、リグニン質が予想どおりメチロール化されることを確認した。即ち、リグニン、フェノール 1mol に対し 2 mol の F を配合し、80 , 60 min および 60 , 240min の条件で共縮合した反応液より、リグニン質に富んだ反応物(分別試料)を採取調製し、それぞれのメトキシル基および P - BF₃ 試薬による生成水量を測定した結果、10.40%、1.3978mol/OCH₃ および 11.84%、1.1948mol/OCH₃ であつて、クラフトリグニンと F との反応に関する研究結果に類似した数値を示している。但しリグニン誘導体とフェノール誘導体は完全に分離せしめることはできなかったため、共縮合樹脂は前記両物質の単なる混合物とはみなされず、フェノール・アルコールとリグニンの結合体も同時に生成される可能性がある。

またメチロール化リグニンの matrix とする目的で配合したフェノールは、反応初期でその殆んどがフェノール誘導体に変成され、PPC により matrix として適当な多価アルコールになっていることを同定した。

(ii) 共縮合リグニン系樹脂熱硬化物の熱水抽出率

一定温度で熱硬化せしめた共縮合リグニン系樹脂の熱水抽出試験の結果、抽出率は極めて少ないためリグニンは単なる増量材的存在ではなく、縮合および硬化反応に関与していることを認めた。

(iii) メチロール化分別リグニンと接着性

クラフトリグニンを分子量の差異によって 3 区分し、各試料のメチロール化物とトリメチロール、フェノール混合アルカリ溶液を接着剤として測定した合板の接着力の差異は明確で

なく、本試験内では、高分子量区分のリグニンはメチロール化度が小さくても十分接着性能を発揮することを認めた。クラフトリグニンの構造と反応性に関する研究によって、重量単位当りのメチロール基付加量は、低分子量区分の方が大きいことが判明していたため、分子量区分によって接着力の差異が表われるものと考えられるが、リグニン1unit当りのメチロール基付加量、または多少メチロール基付加量が大であっても硬化時の重合度が低いと耐水性に劣る、などの理由によって明確な強度差を示さなかったものと推定される。

以上の諸結果により、リグニンは3成分共縮合法によってもメチロール基を付加し、加熱によってフェノールを核としたリグニン・フェノール網状硬化物が生成され、熱硬化性樹脂原料としてフェノールの一部をリグニンで代替することは論理上十分可能であることが明らかとなった。これらの論拠の一つとして、リグニン1unit当りに換算すると0.2mol/100gのメチロール基付加量は、加熱によって網状構造を形成させるために少ない数値ではないこと、および分子量の異なるメチロール化リグニンとフェノールの多価アルコールとの混合物の接着性能の結果などをあげることができる。

(2) 共縮合法によって調製したリグニン系樹脂の実用性を議論するためには、使用目的に応じて十分な接着性能、硬化性能を有する縮合条件を見出すと同時に、樹脂の硬化条件と接着性能、および可使用時間、フロー特性などについても十分に検討する必要がある。

本章第3節においては、リグニン系樹脂の利用可能な用途のうち、JAS1類合板製造用接着剤、パーティクル・ボード用接着剤としての性能、および耐熱性の軽量発泡体製造試験をおこなった。

(i) 合板用リグニン系樹脂接着剤の性能

リグニン、F配合量および反応条件を変化させて樹脂接着剤を製造し、縮合液の物性および熱圧条件と合板の接着性能を測定した結果、“Part2”において記載したごとく、あくまでもリグニン自体が重縮合する条件で調製した接着剤は、作業性、流動性、接着性能にとぼしく、フェノールの約60%をクラフトリグニンに代替しても、リグニンとフェノール1mol（但しリグニンの分子量を94と仮定）に対して1.3~1.4molのFを配合し、80℃、60min縮合してえられた樹脂が最も勝れていた。このような条件で調製したリグニン系樹脂は、JAS1類合板に十分合格する耐水接着性能を有しており、またリグニンの分子量が比較的高いため単板に対する浸透性が小さく、接着層の樹脂残存率が大きいという利点も認められた。また適性条件で調製したクラフトリグニン系樹脂接着剤100部に対し、10部前後のP-増量材を配合すると接着性能は向上し、熱圧条件は苛酷なほど接着力が増加した。

これらの使用試験によって、十分にその性能を発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のあることが明らかとなったため、さら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、あるいは熱圧条件軽減の可能性を検討

した。即ちリグニン系樹脂接着剤にレゾルシノールあるいはFを使用時に添加し、硬化時間、可使時間および接着性能への影響について試験をおこなった。試験の結果、F添加の硬化促進効果は認められなかったが、レゾルシノールの効果は大であり、さらに樹脂液中の遊離Fがhardnerとなるため、樹脂液に対して2~3%のレゾルシノール添加のみで十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。なお可使時間については、メタノールの添加によってさらに延長せしめることが可能である。⁷²⁾

(ii) クラフトリグニン系樹脂パーティクル・ボードの性能

水分に対して安全性のあるパーティクル・ボード用接着剤として利用可能か否かを検討するため、合板用接着剤と同一条件で調製したクラフトリグニン系樹脂を用いてパーティクル・ボードを製造し性能を判定したが、硬化促進剤を添加しなくてもボード製造条件を苛酷にすると、硬化性の勝れたフェノール樹脂に匹敵する性能を有していることを認めた。

(iii) レゾール型共縮合法リグニン系樹脂発泡体の製造

断熱性、遮音性および耐熱性に勝れた軽量発泡体を、共縮合樹脂によって製造しうる可能性のあることを見出した。発泡体製造のためには、水分含有量の極めて少ない樹脂が熱熔融する必要があり、適量のメチロール基が付加され熱硬化する性質を有すると同時に、流動性にも勝れていることが重要な要因となる。

共縮合条件を変化せしめて調製した樹脂粉末のメチロール基量、フロー特性を測定し、さらに発泡剤を配合した樹脂粉末より発泡体を製造した結果によると、接着剤用樹脂と異なり高メチロール化合物は熱安定性が不良であり不適当であった。本試験範囲内では、フェノールの50%をリグニンにおきかえ、リグニンおよびフェノール1molに対して1molのFを配合し、80℃で60min共縮合した樹脂液を用い、2層分離、脱水、発泡剤添加などの諸工程によって調製した発泡性リグニン系樹脂より実用性のある発泡体がえられたが、matrixとしてのフェノール誘導体の形状を変化させることによってさらに特徴のある発泡体を製造しうるかと推定される。

以上、リグニンを樹脂原料として、共縮合法による接着剤、発泡体などの製造試験をおこなったが、性能的には、フェノールの50~60%をリグニンに代替させても十分実用性のある製品を製造しうることは明らかであった。

摘 要

本研究は、ホルムアルデヒド系樹脂原料としてのリグニン（クラフトリグニン，加水分解リグニン）の意義を明確にし，さらにリグニン・フェノール・ホルムアルデヒド3成分系共縮合樹脂の生成機構および性能について考究したものである。

なおリグニンの構造から類推して，本目的のためには，リグニンが重縮合反応することなく，メチロール基付加反応のみを惹起せしめることが最も重要なポイントである，との仮定にもとづいて研究をすすめた。

本研究で得た結果を要約するとつぎのとおりである。

1. 吸収ホルムアルデヒド，メチロール基および遊離フェノールの定量

共縮合による樹脂の生成機構および素反応の一つであるリグニンとホルムアルデヒドとの反応性を考究するためには，目的に最も適当した各配合成分および変成物の迅速定量法を確立することが第一に必要である。リグニンを研究対象とする際には，研究事例が少ないため，特にこれらの手法を明確にする必要性が大である。

1.1 吸収ホルムアルデヒドの定量

ジエチレングリコール・サクシネート - 珪藻土カラムを用いたガスクロマトグラフ法によって，微量の遊離ホルムアルデヒドおよびCannizzaro反応によって生成するメタノールを精度良く定量することが可能であり，またアルカリ溶液中におけるホルムアルデヒドの副反応はCannizzaro反応のみであることを確認した。さらに3成分およびこれらの変成物が混在するアルカリ性反応液を，塩酸々性化して疎水性物質を沈澱除去するのみで，吸収ホルムアルデヒドを迅速に定量しうることができた。

1.2 メチロール基の定量

フェノールとの脱水反応を応用して，リグニン質の付加メチロール基を定量する方法について検討を加えた。

本試験によって，3弗化硼素・フェノール錯化合物と，凍結乾燥したメチロール化リグニンとを80℃，3hrの条件で振盪しながら十分反応せしめ，生成水量をKarl - Fischer法で定量する方法が適当しており，また本試薬との反応機構は，塩酸触媒によるリグニンのフェノール化と類似していることを認めた。しかし，主反応のみを効果的に促進する特質を有する触媒であるため，フェノール化は塩酸触媒より緩和な条件で進行する。

1.3 遊離フェノールの定量

各種成分が混在しているアルカリ性反応液に，内部標準物質およびエーテルを添加し，食塩飽和後塩酸々性化処理をおこない，エーテル層をガスクロマトグラフ用試料とする方法で，迅速且つ精度良く微量のフェノールも定量することが可能である。

2. リグニンとホルムアルデヒドとの反応

3成分共縮合反応中においては，リグニンとフェノール・アルコール，メチロール化リグ

ニンとフェノールまたはメチロール化リグニンとフェノール・アルコールとの反応も考えられるが、素反応であるフェノールとホルムアルデヒドおよびリグニンとホルムアルデヒドに関する反応機構および反応速度的研究をおこなうことが第一に必要である。NaOHを触媒としたフェノールとホルムアルデヒドに関しては、すでに多くの研究がおこなわれており、今日のプラスチック工業の輝かしい発展の基礎になっている。しかしリグニンとホルムアルデヒドに関しては研究事例が極めて少ない。

以上の理由によって、リグニン・モデル物質、クラフトリグニンおよび加水分解リグニンのメチロール基付加反応を主要目的とした研究をおこなった。

2.1 モデル物質とホルムアルデヒドとの反応

疎水性の工業リグニンを対象とした本研究においては、リグニンに関する構造研究から考え、メトキシル基、カルボニル基、C=C2重結合、カルボキシル基などの各種官能基が、ホルムアルデヒドとの反応性におよぼす影響を検討しなければならない。勿論リグニンの構造研究などと同様、結合様式の異なるモデル物質によっても考究する必要はあるが、メチロール化反応に関する基本的知見をうるために、比較的単純なモデル物質によって研究を進めた。

ホルムアルデヒドの吸収速度、メチロール基付加量、PPCあるいはUVスペクトルなどによって検討した結果、メトキシル基はphenoxy核に対するメチロール化速度を僅かながら遅速させるが、側鎖構造の影響度が大きいことを認めた。

即ち、カルボニル基、カルボキシル基、C=C2重結合が核に共役している物質はLeadererおよびManasse反応を阻害するが、側鎖 位に飽和炭素が存在すると、これら陰性原子などは、Phenoxy核に対するメチロール化反応に悪影響をおよぼさない。また側鎖での反応としては、共役C=C2重結合に対するものが主要なものであった。なお触媒としたNaOHは、フェノール性水酸基を解離せしむるに必要な量を配合すべきであることを認めた。

2.2 クラフトリグニンとホルムアルデヒドとの反応

NaOH溶液中におけるクラフトリグニン（N材）とホルムアルデヒドとの反応性を、反応条件およびリグニン構造との関連性において考究した結果、本試験範囲内でつぎの知見をえた。

- (1) クラフトリグニンのメチロール化反応は、見掛け上2次反応速度式に合致する。
- (2) メチロール基付加量を最大にする反応条件は、60 ，180min以上または80 ，60min前後であり、さらに苛酷な条件で反応せしめると、メチロール基量が減少することを認めた。
- (3) メチロール基付加量を最大ならしめるためには、リグニンの中和当量点に相当するNaOH量、即ちリグニン1mol（MW.188と仮定）に対し0.5～1.0mol配合すべきである。この結論はモデル物質による試験においても同様にえられたものである。

なお、適正条件下でリグニンは0.22mol/100gのメチロール基を付加する。

(4) 供試クラフトリグニンの低分子量区分は、フェノール性非縮合単位が多いため、高分子量区分より反応性に富んでいる。また低分子量区分は、還元処理によってさらに反応性が增大するため、フェノール性非縮合単位にカルボニル基が共役結合している構造の多いことが推定される。

(5) クラフトリグニン中に存在すると推定されるカテコール型構造、あるいは側鎖にもとづくphenoxy核への付加反応は、KMnO₄酸化分解試験によってメタ・ヘミピン酸が認められなかったことより、重要視する必要はないものと推定した。

以上の諸結果は、リグニン系樹脂の縮合条件選定に有用であり、またリグニンに対するメチロール基の付加位置は大部分phenoxy核ortho位であることが推測されたと同時に、リグニンは単なる充填材ではなく、クラフトリグニン1unit (量平均分子量, 3,500; J. Marton) を対象として考えると、熱に対して比較的容易に感応するメチロール化誘導体とすることができる。

2.3 濃硫酸法加水分解リグニンのアルカリ分解およびホルムアルデヒドとの反応

各種薬剤に対して難溶性であり、且つホルムアルデヒドとの反応性も極めて低い濃硫酸法加水分解リグニン(シラカバ材)のNaOH分解試験をおこなった結果、適正可溶化条件はNaOH添加率30%(対試料)、反応温度180℃、時間2hrであり、分解リグニンは原試料よりフェノール性非縮合単位が増加していることを認めた。したがって、アルカリ処理によってえられた分解リグニンは、ホルムアルデヒドとの反応性が増大し、共縮合用原料として利用可能な形態に変成することができた。

3. 共縮合法によるリグニン系樹脂の製造

Part2において、NaOH水溶液中におけるリグニンとホルムアルデヒドとの反応機作、適正メチロール化条件について考究したが、リグニンの性質上メチロール化リグニンとともに分子量が比較的小さく反応性の大である共存体が必要となる。

本研究は、フェノール・アルコールをmatrixとし、しかもリグニン、フェノール、ホルムアルデヒド3成分系のアルカリ溶液より共縮合法によって耐水性樹脂を製造することが目的であり、特につぎの2点について検討を加えた。

(1) 共縮合においても、リグニンが予想通りのメチロール基が付加されるかどうかを確認すると同時に、反応系の組成変化を明らかにする。

(2) 使用試験を十分におこない、リグニン系樹脂の性能を明らかにする。

3.1 共縮合法に関する基礎試験

共縮合反応中における配合各種成分の変化を追求め、さらにリグニン分子量と樹脂性能との関連性を検討した結果は、つぎのごとく要約しうる。

(1) リグニン、フェノールの重量配合比を0.55 : 0.45に規制し共縮合した場合、吸収ホル

ホルムアルデヒド量は配合ホルムアルデヒド量が多い程大となり、また80℃では60minでほぼ一定値を示すにもかかわらず、60℃では180min経過しても僅かながら増加している。これらの結果から、80℃、60min以上反応せしむることは重縮合反応の惹起をうながすこと、および80℃の条件ではホルムアルデヒド吸収速変が極めて速いため、反応操作に十分留意しなければならないことを示唆している。

(2) 3成分共縮合法より採取したリグニン質に富んだ変成物質とP-BF₃試薬との反応生成水量より、共縮合によっても、予想どおりのメチロール基がリグニンに付加されること、および配合フェノールは多価アルコールに変化していることを認めた。

(3) リグニン系樹脂加熱硬化物の熱水抽出試験によっても、リグニンは縮合および硬化反応に関与していることが推察される。

(4) 分別クラフトリグニンのメチロール化物に、トリメチロール・フェノールを混合したNaOH溶液を接着剤として製造した合板の強度測定結果によると、分子量区分による差異は明確でなく、したがって高分子量区分の供試リグニンは、メチロール化度が小さくても十分接着性能を発揮することを認めた。

以上の諸結果から、3成分共縮合法によってもリグニンにはメチロール基が付加され、加熱によってリグニン・フェノールの網状構造の形成を推定することができ、また必要メチロール基量はリグニン1unitに対する量で推定さるべきことなどが結論づけられる。

3.2 共縮合法リグニン系樹脂の製造

3成分（リグニン、フェノール、ホルムアルデヒド）共縮合法によって、耐水性合板用リグニン系樹脂接着剤の適正縮合条件とその性能、およびパーティクル・ボード用接着剤としての性能などの使用試験をおこない、さらに軽量発泡体製造の可能性を検討した。

3.2.1 合板用リグニン系樹脂接着剤の性能

フェノールの約60%をクラフトリグニンあるいは活性化した加水分解リグニンに代替しても、十分合板用耐水性接着剤としての性能を有している共縮合樹脂を製造しうる。適正共縮合条件は、80℃、60min程度であり、本条件は基礎試験の結果とも一致し、また単板への浸透汚染が少いなどの利点も有する。

また熱圧条件を苛酷にしなければならないが、使用時にレゾルシノールを2~3%（対樹脂液）添加することによって、樹脂性能が改善されることを樹脂の硬化時間、可使時間、接着性能などより確認した。

3.2.2 クラフトリグニン系樹脂パーティクル・ボードの性能

水分に対して安全性のあるパーティクル・ボード用接着剤としての性能を判定するため、合板用接着剤としての適正条件で縮合した樹脂を供試した結果、製板条件を苛酷にするとフェノール樹脂ボードに匹敵するパーティクル・ボードがえられることを認めた。

3.2.3 レゾール型共縮合法リグニン系樹脂発泡体の製造

耐熱性、断熱性にすぐれた軽量発泡体製造の可能性を共縮合法によって検討したところ、80°C、60min の条件でえられた樹脂液を用い、2層分離、脱水、発泡剤添加などの処理によって、フェノールの約50%をクラフトリグニンに代替した発泡性樹脂を製造しうることが明らかとなった。ただし、樹脂の流動性の問題から接着剤用樹脂の場合より、比較的少量のホルムアルデヒドを配合する必要があると同時に、加熱によって流動性を帯び発泡後に熱硬化する性質を保有せしめなければならないため、発泡性リグニン系樹脂の調製には細心の配慮が必要である。

なお、matrix の選定によって、性能の異なる発泡性リグニン系樹脂製造の可能性があるため、興味深い用途の一つである。

引用文献

- 1) Walker, J. ; Formaldehyde, Chap. 17, Chap. 18 (1944)
- 2) 高分子実験学講座 11, “重縮合と重付加反応,” 第1章
- 3) 阿部 勲, 窪田 実 ; 林産試験場月報, 13, 154 (1964)
- 4) 高山雄二 ; 化学の領域, 20-3 (1966)
- 5) Auerbach, F., Barschall H. ; Arb. Kaiserl. Gesundheitsamt., 22, 508 (1905)
- 6) Schou, S. ; J. Chim. Phys. ; 26, 72 (1926)
- 7) Hibbin, J. ; J. Am. Chem. Soc., 53, 2418 (1931)
- 8) Hall, M., Piret, E. ; Ind. Eng. Chem., 41, 1277 (1949)
- 9) Sandler, S., Strom, R. ; Anal. Chem., 32, 1890 (1960)
- 10) 吉見, 山尾, 河北, 田中 ; 工化誌, 66, 283 (1963)
- 11) Bennett, C., Franklin, N. ; Statistical Analysis in Chemistry and the Chemical Industry, p 231 (1954)
- 12) Freeman, J., Lewis, C. ; J. Am. Chem. Soc., 76, 2080 (1954)
- 13) 井本, 垣内, 近藤 ; 工化誌, 55, 369 (1952)
- 14) 瀬戸正二 ; 大阪市立工業研究所報告, 第24回 (1960)
- 15) Lilley, H., Osmond, D. ; J. Soc. Chem. Ind., 66, 425 (1947)
- 16) Martin, R. ; Anal. Chem., 23, 883 (1951)
- 17) Stenmark, G., Weiss, F. ; Anal. Chem., 28, 260 (1956)
- 18) Yoshimi, N., Yamao, M., Tanaka, S. ; Talanta, 11, 901 (1964)
- 19) Somiya, T., Hirano, S., Tanaka, S., Kurachi, T. ; Ann. Report Eng. Res. Inst., Fac. Eng., Univ. Tokyo, 18-2, 130 (1960)
- 20) 三川 礼 ; 工化誌 53, 134 (昭和25年)
- 21) Marton, J., Marton, T., Falkehag, S., Adler, E. ; Advance in Chemistry Series, vol. 59, 125 (1966)
- 22) 室井 要, 小川邦彦, 石井八重子 ; Japan Analyst, 12, 963 (1963)
- 23) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎 ; 木学誌, 12, 305 (1966)

- 24) 載 清華, 中野準三, 右田伸彦; 木学誌, 14, 40 (1968)
- 25) 小林晃夫, 葉賀忠昭, 佐藤孝一郎; 木学誌, 13, 60 (1967)
- 26) 島内武彦; “赤外線吸収スペクトル解析法”, 南江堂, P 48 (1960)
- 27) Wacek, A., Limontschew, W.; Monatsch Chem., 84, 453 (1953)
- 28) Kratzl, K., Buchtela, K., Gratzl, J., et al; Tappi, 45, 113 (1962)
- 29) 石川久雄, 高市克美; 日林誌, 38, 20 (1956)
- 30) Marton, J.; Tappi, 47, 713 (1964)
- 31) 大坂太一郎; 化学工業, 15, 842 (1964)
- 32) Martin, R.; The Chemistry of Phenolic Resins, P250 (1956)
- 33) 大島, 井本; 高分子化学, 3, 57 (1956)
- 34) Smith, J., Rugg, F., Bowman, H.; Anal. Chem., 24, 497 (1952)
- 35) 藤原藤夫, 杉本近江, 堀内 光; 第14回熱硬化性樹脂講演討論会 (1964)
- 36) 堀内 光, 瀬戸正二; 第15回熱硬化性樹脂講演討論会 (1965)
- 37) Stevens, M., Percival, D.; Anal. Chem., 36, 1023 (1964)
- 38) 阿部 勲, 窪田 実; 未発表
- 39) Hultzsck, K.; Angew. Chem., A 60, 179 (1948)
- 40) Hultzsck, K.; Chemie der Phenolhärze, Springer-Verlag, Berlin, (1950)
- 41) 巴波敏郎, 安東忠直; 工化誌, 59, 668 (1956)
- 42) Davidson, D., Bogert, M.; J. Am. Chem. Soc., 57, 905, (1935)
- 43) Fuson, R., Ross, W., Mckeever, C.; J. Am. Chem. Soc., 60, 2935 (1938)
- 44) Marton, J., Adler, E.; Tappi, 46, 92 (1963)
- 45) 三川 礼, 佐藤孝一郎, 高崎千鶴子, 海老沢きよ “木材蒸解反応より見たリグニンの化学”, 昭和32年
- 46) 福渡七郎; 島根農科大学研究報告, 第14号, P 113 (昭和40年)
- 47) 榊原彰; 未発表
- 48) Mikawa, H., Sato, K., Takasaki, C., Ebisawa, K.; Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 259 (1956)
- 49) 三川 礼, 軒原栄三, 佐藤孝一郎; 工化誌, 53, 94 (昭和25年), 53, 134 (昭和25年)
- 50) 上代 昌; 林産科学, 2, 2 (1948)
- 51) Borisek, R., Polcin, J.; Chem. Abst. 46, 4223 (1952)
- 52) Marton, J., Marton, T.; Tappi, 47, 471 (1964)
- 53) 石津 敦, 老田 靖, 中野準三, 右田伸彦; 木材誌 11, 114 (1965)
- 54) Goldschmid, O.; Anal. Chem., 26, 1421 (1954)
- 55) Adler, E., Marton, J.; Acta Chem. Scand., 13, 75 (1959)
- 56) 榊原 彰; 未発表
- 57) Opol'nova, G.; “加水分解工業と木材化学工業”, 4 (1962)
- 58) Sukhanovskii, S., Chudakov, M.; Chem. Abst., 50, 16104 (1956)
- 59) Kühn, K., Böhm, R.; Holzforschung, 16, 47 (1962)
- 60) 中野準三, 佐々木和仁, 高塚千代子, 右田伸彦; 木材誌, 9, 107 (1963)
- 61) Sobolev, I., Schverch, C.; Tappi, 41, 447 (1958)

- 62) Ekman, K. ; Tappi, 48, 398 (1965)
- 63) Kratzl, K., Gratzl, J., Claus, P. ; Advance in Chemistry Series, 59, 125 (1966)
- 64) Sarkanen, K., Chirkin, G., Hrutfiord, B. ; Tappi, 46, 375 (1963)
- 65) Boer, J. ; The Phenomena of Polymerization and Condensation, The Faraday Society, London P10 (1935)
- 66) Houwink, R. ; Trans Faraday Soc., 32, 122
- 67) 北海道鋸工業開発計画調査・木材化学試験調査報告書(昭和37~39年度)ーリグニン利用開発試験ー昭和40年3月；試験担当者，一北海道開発庁，北海道立林産試験場
- 68) 阿部 勲，齊藤 勝；未発表
- 69) 半井勇三，渡辺俊毅；木材誌，11， 4 (1965)
- 70) 山岸祥恭，本江満，佐藤光秋；林産試月報，163， 7 (1965)
- 71) 齊藤藤市，穴沢 忠，大久保勲，北沢政幸；林産試月報，199， 5 (1968)
- 72) 阿部 勲，齊藤 勝；未発表