

リグニン樹脂発泡体に関する研究

第1報 リグニンのろ過試験

目 次

1. 緒言	1
2. 基礎試験	1
2.1. 小型フィルタープレスによる加圧ろ過	1
2.1.1. 1段ろ過	1
2.1.2. 再ろ過	4
2.1.3. 析出リグニンの沈降性および粒度分布	6
2.2. リーフテストによる真空ろ過	8
2.2.1. 前処理条件およびろ材によるろ過特性の変化	8
2.2.2. 履歴によるスラリー特性の変化	11
2.2.3. ろ過圧力による抵抗の変化	12
2.2.4. Ruth式の補正	13
3. 装置試験	16
3.1. アイムコ型ベルトフィルターの機構	16
3.2. 前処理温度60 による試験	17
3.3. 前処理温度80 による試験	19
4. 総括	20
文献	21
Summary	22

はしがき

リグニンは、セルロースおよびヘミセルロースとともに木材を構成する主要成分であって、その含有率は 20～30% の範囲を示し、地球上に存在する天然有機物としてはセルロースについて豊富な資源である。しかし、工業原料として利用されるものは甚だ微々たるものであって、今日なおパルプ製造時の廃物として取扱われているに過ぎない。この主要な原因の一つとして、リグニンの性状ならびに化学構造が極めて複雑であることが挙げられてきた。即ち木材組織中にあるリグニン（プロトリグニン）は、針葉樹においてはコニフェリールアルコール、広葉樹ではコニフェリールアルコールとシンナピルアルコールをそれぞれ基本構成単位とする、3次元の網状構造をもった芳香族化合物であることは明らかにされているが、これらの結合様式は極めて複雑多岐であって、今日なお不明な点が多い。

しかし、最近におけるリグニンに関する基礎研究はめざましい進歩を遂げており、その化学構造に対してもかなり具体的に論ぜられるようになってきている。そのため、従来とかく暗中模索的な手法に頼らざるを得なかった利用研究の分野にも、ようやく正攻法による新たな展開が期待でき、とくにリグニンの芳香性に着目した合成樹脂原料としての利用開発が活発化しようとしている。

一般に、リグニンを主原料の一つとして製造される樹脂状物を総称してリグニン樹脂といっている。このリグニン樹脂の製造法としては、リグニンをエポキシ化して所謂リグニン・エポキシ樹脂とする方法等もあるが、ホルムアルデヒドと反応させてホルムアルデヒド系の樹脂とするのが最も一般的である。筆者らも、リグニン利用開発の一環として、リグニンをアルカリ分解処理した後、適量のフェノールとホルムアルデヒドとを共縮合させ、ホルムアルデヒド系の熱硬化性リグニン樹脂接着剤を製造する研究をおこない、その試験結果をすでに報告した（第 2 報の文献 5 を参照）。

本研究は、上述と同様のホルムアルデヒド系リグニン樹脂を基材として、他の市販プラスチックフォームに比し耐熱性、難燃性等に勝れた性能をもつリグニン樹脂発泡体を開発する目的で、41～42年度における北海道開発庁の委託試験として開始したものであり、さらに43年度においても経済性を重点とした製造条件の検討を進めている。今回はこれら一連の試験結果のうち、発泡性リグニン樹脂製造までのものを、工程の順序に従って下記の如く 3 報に分けて取纏め報告する。

第1報 クラフトパルプ排液からリグニンを分取するためのろ過操作に関する試験

第2報 ホルムアルデヒドとの反応性等を向上させる、即ち活性化を図るためのクラフトリグニンのアルカリ分解試験

第3報 活性化リグニン、フェノール、ホルムアルデヒドとの 3 成分系のレゾール型共縮合を経て、発泡性リグニン樹脂を製造する試験

なお、本研究を実施するに当り御教示、御指導を賜った、北海道大学教授半沢道郎、榊原彰、遠藤一夫の各博士、また研究施設の整備、貸与等について種々御尽力をいただいた、北海道開発庁滝井隆三、三浦琢右両開発専門官をはじめ関係担当の方々に對し深甚なる謝意を表する。

1. 緒言

クラフトパルプ排液中には約 5 % のリグニンが溶存しており、酸を加えることによって比較的容易に析出させることができる。しかし排液中にはリグニンのほかに樹脂性能劣化の原因となる親水性有機質および無機質を多量に含んでいるため、樹脂原料として適当なリグニンを採取するには、前記水溶性物質を可及的に除去し、効率よくリグニンを分取する必要がある。

工業的分取手法として、傾斜法、遠心分離法および恒圧ろ過法などがあるが、木材加水分解リグニンによるこれらの適否を検討した結果、恒圧ろ過法が適当であることはすでに報告した¹⁾。クラフトパルプ排液からのリグニンの分離についてもいくつかの報告^{2), 3), 4), 5)}がみられるが、いずれも分析化学的な目的でおこなわれた実験であり、ろ過特性の表現は定性的であり工学的資料としては不十分といわざるをえない。

付加価値の高いリグニン製品を開発するためには、第一に使用目的に適したリグニンを効率よく供給することが必須条件となるため、本報においては基礎試験でろ過に対するクラフトリグニンの諸特性を明らかにするとともに適正な恒圧ろ過方法について考究し、ついで基礎試験での知見をもとにしてアイムコ型ベルトフィルターによる装置試験をおこなった。

2. 基礎試験

2.1. 小型フィルタープレスによる加圧ろ過

フィルタープレス（加圧ろ過機）は各種ろ過機中、単位面積当りの設備費が最も安く、据付床面積当りのろ過面積が大であり⁶⁾、また比較的低濃度から高濃度にわたる原液処理機として使用でき⁷⁾、さらに大きなろ過圧を与えることができるのでろ過抵抗の高い原液のろ過にも適していることなどから、取扱上のいくつかの欠点にもかかわらず一般的に使用されているろ過機である。本試験では小型フィルタープレスを用いて、クラフトリグニン（以下単にリグニンという）の加圧ろ過に対する諸特性を求め、さらにリグニン粒子の沈降特性を勘案しながらろ過抵抗に関与する諸因子の影響について考察をおこなった。

2.1.1. 1段ろ過

(1) 試料および試験方法

1 段ろ過試験に用いた試料はパルプ工場より採取したブロー直後の針葉樹材パルプ排液であり、20 ℃における pH、比重および全固形分、含有リグニン量は夫々 13.36、1.079 および 15.82%、5.05%であった。即ち全固形分の約 1/3 がリグニン質であり、他の 2/3 は乳酸などを含む糖酸、無機物で占められている。

排液中に溶存しているリグニンは酸を添加することによって析出してくるが、収率は pH および採取方法によって変化しまた沈殿物の全てがリグニン質ではないので、つぎの 3 種類の方法によって収率を測定した。

pH 調整後東洋ろ紙 No 5C で直空ろ過

pH 調整後遠心分離

でえられた沈殿物をリパルプ後塩酸々性となし生成するリグニン質を測定

以上の方法でえられた結果を Fig. 1 に示すが、リグニン質の収量は pH8 前後でほとんど最大となり約80%が採取しうることが理解された。また および の方法による場合 pH 4以下で収率が低下しているが、これはリグニンを主体とする有機物の塩が Naイオンを解離するためと解釈される。

試験装置の略図を Fig. 2 に示すが、図中 F は試験用小型フィルタプレス (則武製作所製) で、ろ板7枚、ろ枠8枚より構成されており 1 ろ過面のろ過面積は 223.57cm² である。ろ布にはテビロン26番 (綾織: 中尾フィルタ工業製) を用い、また攪拌機によってスラリー濃度を一定に保つことのできる20 l 容量のタンク T をスラリータンクとした。P, G はそれぞれダイヤフラムポンプおよび圧力計であり、D はろ液の受器である。

試験は試料であるクラフトパルプ排水を充分攪拌しながら濃硫酸を 2 ~ 4 % (対排水) 添加し、投げ込みヒーターで 20 °, 40 および 60 迄加熱してリグニン粒子の凝集促進をはかり、一夜放置後ろ過圧 1 ~ 4 kg/cm² で恒圧ろ過試験をおこなった。

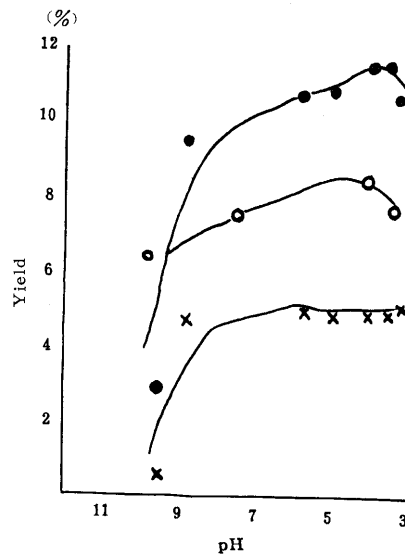


Fig. 1 The precipitates from the K P black liquor acidified with conc. H₂SO₄ (Solid % to the original liquor)
 - - Filtered with TOYO filter paper No. 5C (=Particle)
 - - Centrifuged
 - x - Refiltered after acidifying with HCl the centrifuged cake repulped (=Lignin)

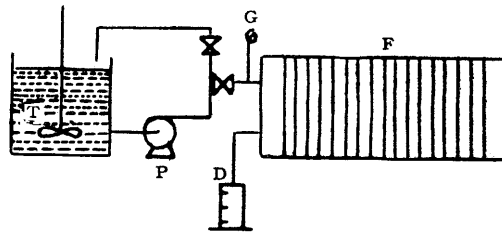


Fig. 2 The schematic diagram of the experimental filtration
 F: Filte-Press G: Pressuregauge
 P: Diaphragmpump D: Reservoir
 T: Slurry tank with an agitator

恒圧ろ過の場合、ろ液量とろ過時間との間には一般に次に示す関係があり、

$$V^2 + 2VC = K\theta \dots\dots\dots(1)$$

$$K = \frac{24pgc(1-mw)}{\eta aw\rho} \dots\dots\dots(2)$$

$$C = \frac{Rm(1-mw)}{aw\rho} \dots\dots\dots(3)$$

- V : 単位ろ過面積を通過するろ液量 [cm³/cm²]
- θ : ろ過時間 [sec]
- p : ろ過圧力 [g/cm²]

- :ろ液の比重 [g/cm³]
- :ろ液の粘度 [g/cm·sec]
- W :原懸濁液の固形分濃度 [g/g]
- m :湿潤ろ滓と乾燥ろ滓の質量の比 [g/g]
- :ろ滓の平均比抵抗 [cm/g]
- Rm :ろ材の抵抗 [1/cm]

これは1935年 Ruth^{8),9)}が発表した、いわゆる Ruth の恒圧ろ過方程式である。 常数 K とCは、Vに対する θ/V のプロットによってえられる直線の勾配と切辺より求め (Underwood法), (2), (3) 式によってろ滓の平均比抵抗 およびろ材の抵抗 Rm を求めることができる。

なお懸濁液の固形分濃度 w は、所定条件で析出するリグニン重量の全懸濁液重量に対する比であり、供試懸濁液の一定量をろ紙 (東洋ろ紙 No5 C) でろ過し補集された固形分を 105 °C で乾燥して求めた。ろ液の比重 は標準比重計、粘度はオストワルド粘度計で測定した。測定温度は20 °C である。

(2) 試験結果および考察

Fig. 3 に一例を示すように V に対する θ/V との間には極めて良好な直線関係がえられた。

この結果はリグニンのろ過においても Ruth の恒圧ろ過方程式を適用しうることを示すものであり、この図より平均比抵抗 およびろ材の抵抗 Rm を求めることができる。試験結果を Table 1 に示すが、硫酸添加率2%、温度 20 °C で処理した場合、平均比抵抗 は硫酸リグニンの比抵抗 ($15.5 \times 10^{11} \sim 25.9 \times 10^{11}$ cm/g)¹⁾ より大きな値を示すが、60

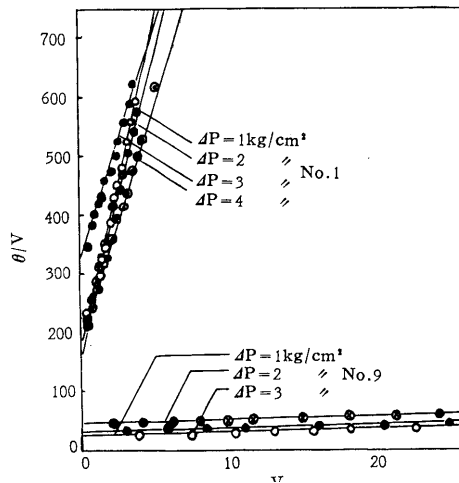


Fig. 3 The $\theta/V - V$ plots for the 1st filtrations of KP lignin

°C 迄加温すると非常に小さくなる。硫酸添加率を増加させ液の pH を低下せしめると比抵抗は低下するが、いずれの場合も加温するとろ過性はさらに向上する。硫酸添加率 4%、前処理温度60 °C で処理したものは、ほぼスーパーセルの平均比抵抗に近い値を示している。

また平均比抵抗とろ過圧力とを両対数方眼紙にプロットすると Fig. 4 のごとくほぼ直線関係がえられ、平均比抵抗とろ過圧力との間に(4)式の関係が成立つことを示しており、これよりろ滓の圧縮指数 s を計算することができる。

$$= \theta_0 P^s \quad (4)$$

Table 1. Results of constat pressure filtration of KP lignin

No.	H ₂ SO ₄ added (%)	Preheating temp. (°C)	pH	Filtration pressure (Δp) (kg/cm ²)	Average specific resistance (α) ×10 ¹¹ (cm/g)	Resistace of filter cloth (Rm) ×10 ¹¹ (1/cm)	Compress-ibility (s)	Solid in cake (%)	S.G.of filtrate	Viscosity of filtrate (P)
1	2	20	8.20	1	12.13	0.95	0.795	23.22	1.072	0.01604
				2	23.20	1.69		25.09		
				3	29.89	4.93		24.75		
				4	36.92	3.77		24.62		
2	2	40	8.20	1	7.33	0.40	0.970	21.64	1.077	0.01663
				2	13.52	0.87		22.54		
				3	20.25	2.55		23.46		
				4	21.32	3.58		23.72		
3	2	60	9.15	1	0.47	0.23	0.760	27.80	1.082	0.01845
				2	0.71	0.57		28.60		
				3	0.98	0.85		29.30		
				4	—	—		—		
4	3	20	4.35	1	1.84	0.55	1.000	21.89	1.080	0.01691
				2	4.08	1.38		22.31		
				3	5.44	2.00		24.32		
				4	5.93	3.06		22.50		
5	3	40	4.75	1	1.32	0.31	0.680	23.70	1.080	0.01600
				2	3.28	3.43		24.58		
				3	2.83	1.47		24.85		
				4	3.40	2.39		25.60		
6	3	60	5.20	1	1.16	0.57	0.680	29.83	1.080	0.01649
				2	1.46	0.86		28.51		
				3	1.67	1.25		28.93		
				4	2.05	1.55		31.30		
7	4	20	3.52	1	2.32	0.47	0.875	19.09	1.031	0.01616
				2	4.29	1.78		21.32		
				3	5.28	2.66		22.41		
				4	7.81	3.31		22.56		
8	4	40	3.63	1	0.71	0.39	0.920	23.54	1.084	0.01509
				2	1.14	1.08		24.32		
				3	1.77	1.54		25.41		
				4	2.63	5.14		25.08		
9	4	60	3.40	1	0.07	0.14	0.670	53.15	1.087	0.01638
				2	0.14	0.53		55.86		
				3	0.11	0.74		39.98		
				4	—	—		—		

圧縮指数即ちろ滓の圧縮性を示す数値は0.67から1.00と極めて高く、また前処理条件との間に特定の傾向を認めることはできなかった。このことは、酸性度を強めさらに加温処理によつてろ過性を容易にすることができて圧縮性の低下は期待できないことを示すものであるが、次項でおこなう再ろ過試験においてさらに言及する。

2.1.2. 再ろ過

1段ろ過試験によつて、リグニン質を析出させる条件によつてろ過性が変化することを認めたが、ろ滓の固形分は約20~30%程度であり相当量の非リグニン質が含有されている。利用目的によつてはさらに純度の高いリグニンを必要とすることも考えられるため、リバルブ後再ろ過する際の諸特性を明らかにする目的で再ろ過試験をおこなった。

(1) 試料および試験方法

1 段ろ過試験に供試したパルプ排水を pH 8 に調製し 60℃ 迄加温前処理後、大型フィルタープレスによって採取したろ滓を試料とした。1 段ろ過によってえられたろ滓は再度水に懸濁せしめ固形分濃度 5% の原液を調製し、pH および前処理温度を変化せしめた。即ち原液に pH が 7, 5, 3 になるように濃硫酸を添加すると同時に、前処理温度 25° および 60° で処理し供試した。

試験装置および解析方法は前項と同様である。

(2) 試験結果および考察

再ろ過の一例を Fig. 5 に示したが、一般にろ過性は極めて悪化する。Table 2 に結果をとりまとめたが平均比抵抗は実験範囲内で $10^{12} \sim 10^{13}$ (cm/g) となっており、1 段ろ過の場合の 4~5 倍から 100 倍以上の数値を示した。また原液の pH を低下させる事によってろ過性を向上しうるが、その程度は 1 段ろ過の場合より小さい。さらに前処理温度の効

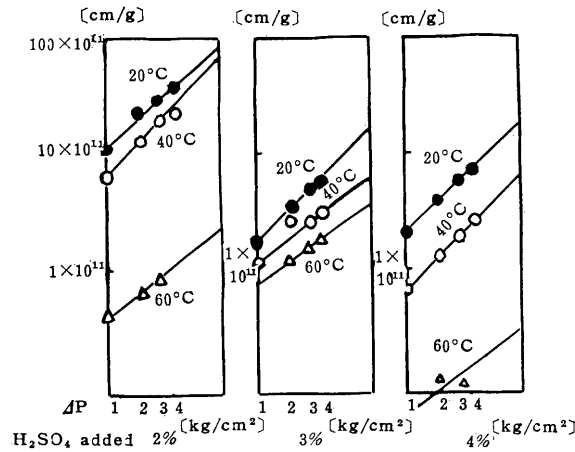


Fig. 4 The relations between average specific resistances (\bar{r}) and filter pressure (ρ) of the first filtrations of KP lignin

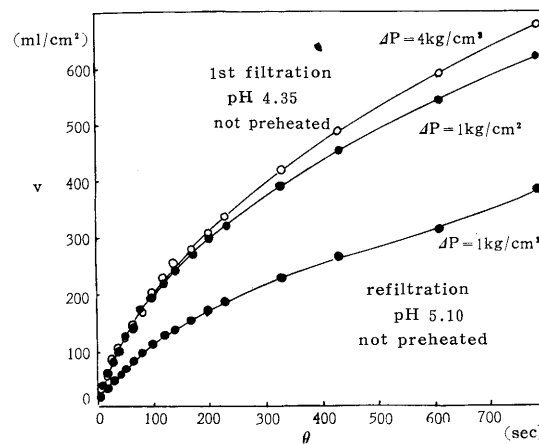


Fig. 5 The relations between the volume of filtrate (V [ml/cm²]) and the filtration time (θ [sec.])

果は pH 5 以上では負に働き、加温すると逆に平均比抵抗が大となったが、pH 3 以下ではろ過性をある程度向上させることができた。しかし、圧縮指数は 0.055 から 0.371 を示し、圧縮性が低下することを認めた。

リグニンのろ滓を静置しておくとも固状となっているが、これに振動、攪拌などの応力を加えると流動性をおび液状となる性質を有している。このような現象即ち揺変性 (Thixotropy) は、集合粒子の配列構造の変化によるものであるが、試験の結果、揺変現象は 1 段ろ過のろ滓においてとくに強く認められた。このことより、1 段ろ過において極めて大きな圧縮指数を示したことは、ろ滓内の粒子配列が、応力に対して敏感に反応する、極めて不安定なものであることを証明している。また揺変現象は電解質の存在下でおこる場合が多いため硫酸ナトリウムなどの電解質含有量が減少した再ろ過試験では、揺変現象が起りにくくなり

Table 2 Refiltration of slurries prepared by repulping the first filtered cakes

No.	H ₂ SO ₄ added (%) *	Preheating temp. (°C)	pH	Filtration press. (ΔP) (kg/cm ²)	Average specific resistance (α) ×10 ¹² (cm/g)	Resistance of filter cloth (Rm) ×10 ¹⁰ [1/cm]	Compressibility (s)	Solid in cake (%)	S.G. of filtrate	Viscosity of filtrate (P)
1	0.00	25	9.26	1	9.51	7.02	0.065	21.85	1.000	0.01536
				2	12.00	10.85		22.81		
				3	10.00	8.03		23.05		
				4	12.04	5.61		24.54		
2	1.80	25	7.40	1	5.57	0.90	0.371	20.98	1.011	0.01476
				2	5.63	2.46		21.45		
				3	6.64	3.07		22.23		
				4	7.47	4.12		22.49		
3	1.80	60	7.60	1	7.63	1.73	0.339	17.28	1.016	0.01560
				2	7.94	2.76		18.00		
				3	11.00	3.30		18.38		
				4	10.14	3.40		18.81		
4	4.80	25	5.10	1	2.90	1.45	0.274	21.80	1.012	0.01412
				2	3.50	2.08		22.52		
				3	3.96	2.39		22.85		
				4	4.03	5.87		23.00		
5	4.80	60	5.18	1	4.58	2.09	0.274	23.20	1.014	0.01363
				2	3.36	2.56		24.02		
				3	4.22	3.24		24.40		
				4	4.27	4.72		24.59		
6	11.00	25	2.90	1	1.17	1.11	0.290	18.93	1.015	0.01366
				2	1.45	3.15		20.44		
				3	1.63	2.26		20.87		
				4	1.94	2.58		21.24		
7	11.00	60	2.98	1	0.96	0.72	0.306	22.94	1.015	0.01434
				2	1.14	1.37		23.14		
				3	1.29	1.74		22.95		
				4	1.43	2.33		23.84		

* percent to solids in slurry

圧縮指数が低下したものと解釈される。

なお本試験では一応 Ruth式によって一定の平均比抵抗を求めたが、ろ滓の性質上現実にはろ滓内各部の比抵抗は刻々変化していると考えなければならない。ろ材の抵抗はろ材そのものの抵抗を示すものでなく、所定ろ過圧力に達するまでにろ材に付着したろ滓の抵抗も含まれるため、ろ過性のよい1段ろ過の場合、所定圧力に達するまでにかなりの量のろ滓がろ材に堆積し、再ろ過より一般に大きな値を示している。

2.1.3. 析出リグニンの沈降性および粒度分布

1段ろ過試験の結果、加温前処理によって著しくろ過性を向上せしむることを認めたが、いかなる機作によるものかを考究する目的の試験をおこなった。

ろ過現象に充填層中の流体の流れに関する Kozeny - Carman 式が適用しうるとするならば、ろ過抵抗は懸濁粒子の比表面積の2乗に比例する、即ち粒径の2乗に反比例するはずである。

60 加温前処理した際の圧縮指数は非加温の試料より低い値を示しているがその差は小さく、平均比抵抗の著しい低下を圧縮性のみで説明することはできない。そのため加温前処

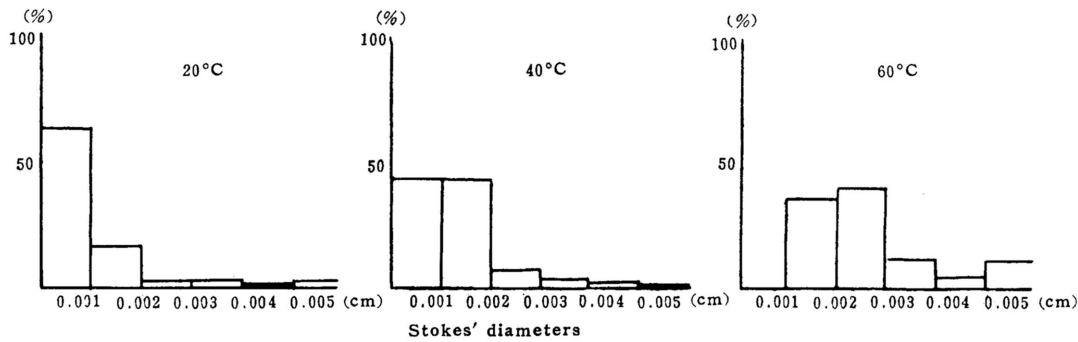


Fig.7 Particle-size distributions of KP lignin slurry preheated in different temperatures (Particle was explained in Fig. 1)

以上のフィルタープレスによる試験結果から、クラフトパルプ排液よりリグニンを分離する際、高圧でろ過するのは妥当でなく、ろ滓内の粒子配列構造を破壊しないよう可及的低压でろ過できる装置を用い、かつスラリー温度を60 以上に加温することが必要であることを認めた。

2.2. リーフテストにより真空ろ過

真空ろ過は $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下の低いろ過圧でおこなわれるため、リグニン粒子の配列構造の破壊が少なく、またろ過作業の連続化に適しているため、回転円筒式真空ろ過機が最近さかんに使用されている。回転円筒式真空ろ過機を使用する場合は、全ろ過圧に対してろ滓の抵抗による圧力降下が比較的少となり、したがってろ材の抵抗による圧力降下がかなり大きな比を占めることとなる。またろ材の抵抗と微小粒子の捕捉性といった背反する性能がろ材に要求されるなど、ろ材の選定は十分な検討を要する。

ここでは真空ろ過にあたってのろ材の選定を主目的とし、基礎的な回分試験によってリグニンの諸特性について考究した。

2.2.1. 前処理条件およびろ材によるろ過特性の変化

小型フィルタープレスによる試験と同様、リグニン析出時の諸条件を変化させるとともに数種のろ材を用い、真空ろ過におよぼす影響をRuthの恒圧ろ過方程式を用いて解析した。

(1) 試料および試験方法

試料は小型フィルタープレスによる1段ろ過試験と同一のパルプ排液である。テストリーフに各種のろ材を張りつけてFig. 8に示すような装置を用い、活栓の調節で真空圧を一定に保ちながら容器内のリグニン懸濁液を吸引ろ過し、ガラス鐘内に置いたメスシリンダーで経時的にろ液量を測定する。テストリーフはFig. 9に図示するごとく合成樹脂製のろ斗様のもので、巾4mm、厚さ8mmの格子がうえてある。この格子は回転円筒式ろ過機の格子模様に類似させたものであり、ろ液は中心付近にある4ヶの小孔を通して真空側に流出する。ろ材は側面からの気液の流入を防ぐようにしてこの格子面を覆って張りつけ、ろ過面積は 99.88cm^2 である。

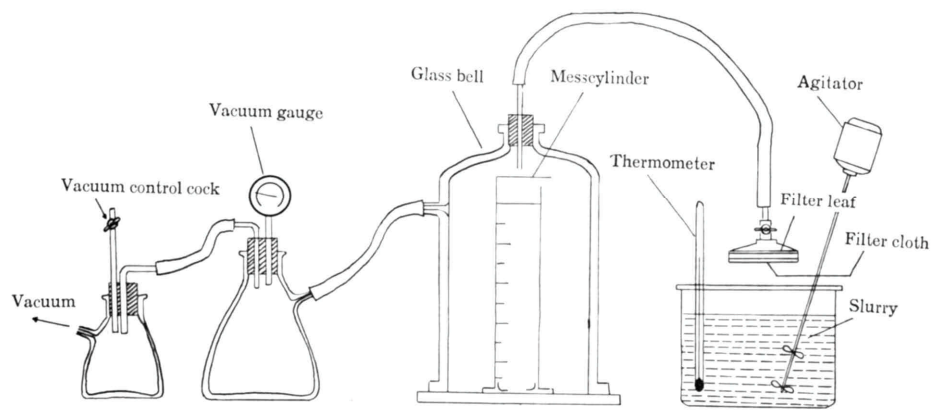


Fig.8 Small-scale vacuum filtration testing unit

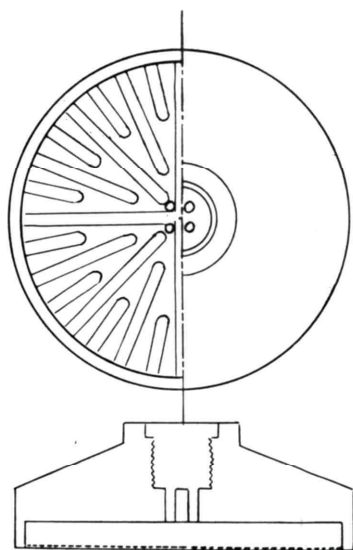


Fig.9 Test-leaf for the experimental vacuum filtration

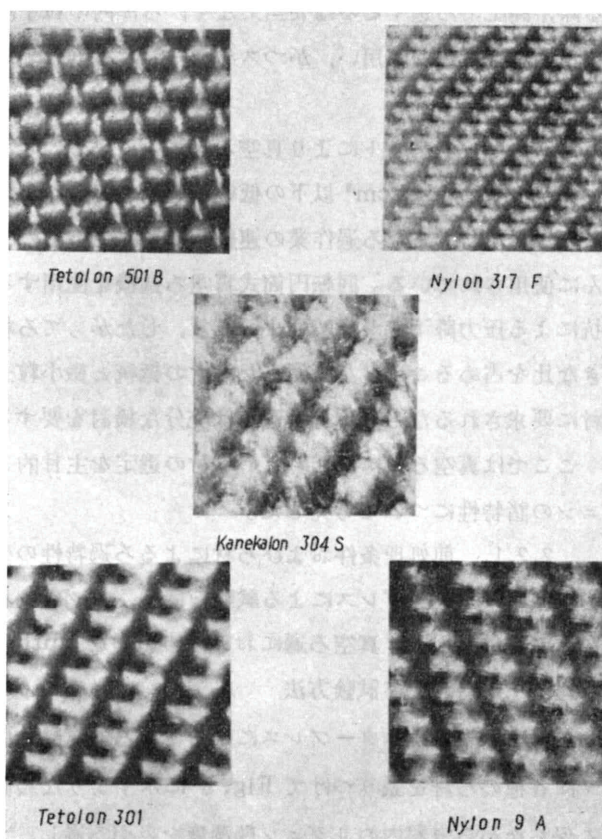


Photo.1 Enlarged view of filter cloths used for the experiments. (×10)

試験の方法は供試パルプ排液に濃硫酸を添加してpHを8.2~8.9に調整し、前処理温度を室温、40°、60°、80°に変化させ、真空圧500mmHgでリーフテストをおこない、恒圧ろ過時間 - ろ液量の関係をRuth式にあてはめ、ろ滓の平均比抵抗およびろ材の抵抗を求めた。供試ろ材は中尾フィルター工業K.K.製のカネカロン304S、テトロン501B、ナイロン9A

および泉K.K.製テトロン301, ナイロン17Fの5種のろ布を用いた。なおテトロン501Bは平織, その他はすべて綾織である (Photo. 1参照)

(2) 試験結果および考察

真空圧500mmHgでろ過をおこなった場合のろ過時間 () と単位ろ過面積当りのろ液量 () の関係は, Fig. 10に一例を示したごとく, 前処理温度を60 以上になると加圧

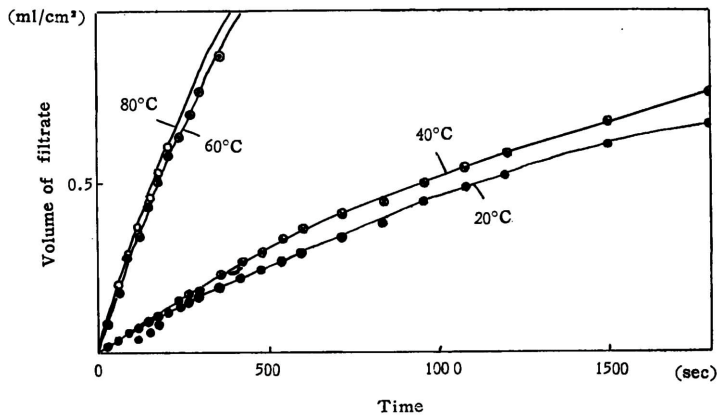


Fig. 10 The relations between volume of filtrate and filtration time at the constant pressure vacuum filtration of KP lignin, preliminarily treated in pH 8, temp ; 20°C, 40°C, 60°C, 80°C. (Filter cloth ; Tetolon 501B. Filtering Press. ; 500 mmHg)

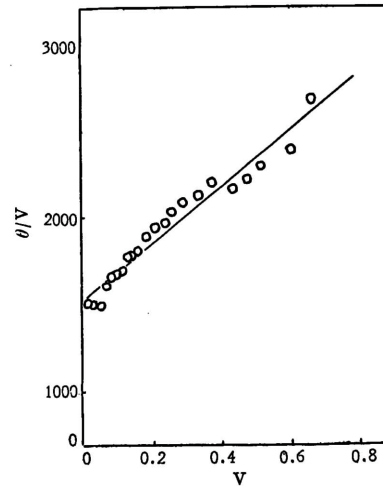


Fig. 11 V- θ/V plotting of the filtration of KP lignin (pH 8.7, not preheated, Tetolon501B) The regression line is $Y=1637.5X+1521.8$

Table 3 Results of the filtration at the leaf -tests of vacuum filtrations

Filter cloths	Preheating	pH	Vacuum (mm Hg)	α $\times 10^{10}$ [cm/g]	Rm $\times 10^{10}$ [1/cm]	Solid in cake [%]	S.G. of filtrate	Viscosity of filtrate [c.p.]
	(°C)							
Tetolon 501 B	25	8.7	500	259.32	6.98	23.76	1.082	1.452
	40	8.3	∥	299.20	4.99	27.47	1.078	1.413
	60	8.2	∥	22.47	1.46	28.69	1.080	1.378
	80	8.9	∥	0.13	0.11	31.40	1.088	1.808
Tetolon 301	25	8.7	500	890.20	4.14	24.60	1.080	1.454
	40	8.3	∥	405.80	3.52	25.59	1.080	1.572
	60	8.2	∥	25.76	1.22	31.51	1.082	1.498
	80	8.9	∥	1.85	0.31	46.39	1.120	2.088
Nylon 9 A	25	8.7	500	598.50	4.36	24.05	1.080	1.505
	40	8.3	∥	491.70	4.42	25.44	1.079	1.502
	60	8.2	∥	22.53	1.38	31.80	1.082	1.507
	80	8.9	∥	2.63	0.29	41.49	1.150	2.121
Nylon 317 F	25	8.7	500	535.00	4.83	24.89	1.075	1.408
	40	8.3	∥	396.10	3.31	25.21	1.076	1.431
	60	8.2	∥	15.07	1.45	30.58	1.082	1.409
	80	8.9	∥	0.08	0.13	30.60	1.089	1.810
Kanekalon 304 S	25	8.7	500	733.60	3.46	23.80	1.082	1.530
	40	8.3	∥	405.70	4.34	24.93	1.079	1.460
	60	8.2	∥	33.29	1.20	33.58	1.081	1.391
	80	8.9	∥	0.06	0.13	35.95	1.089	1.765

ろ過の場合と同様ろ過速度は飛躍的に向上する。これより算出したVと /VのUnder-woodのプロットはFig. 11に示す通りであり、加圧ろ過の場合に比較して多少不規則な傾向がみられるが、回帰分析の結果危険率1%で一次の相関々係にあることを認めた。したがってこの直線関係より Ruth式のパラメータKおよびCを求め、さらにろ滓の平均比抵抗 α およびろ材の抵抗 R_m を求めた。Table 3に示すように、ろ滓の平均比抵抗は同一原液であるにもかかわらずろ材によって大きく異なり、ろ材の抵抗に比例して変化している。また前処理温度を高める程抵抗値が減少し、かつろ滓の含水率も低下するなど、ろ過性におよぼす加温処理の効果は極めて大である。

前処理温度が高温の場合、各種ろ材によるろ滓の平均比抵抗の差は大きくないが低温処理の場合その差は大きく、ろ材の抵抗の大きなテトロン501Bおよびナイロン317Fでの比抵抗値が小さい。この両ろ材の場合は、その編み目を通してリグニンの微小粒子が一部流出して目づまりをおこし、かえって抵抗値を大きくするものと考えられる。

2.2.2. 履歴によるスラリー特性の変化

リグニンの析出粒子は極めて弱い力で凝集していると考えられるので、この凝集2次粒子は極めて破壊され易い不安定なものであろうと推定される。工業ろ過を目的とする場合は、スラリーの広範な輸送、攪拌操作などを伴うため生成された凝集2次粒子が破壊される過速度を遅延させる懸念がある。これらの関連性を実験室的に把握するための試験をおこなった。

(1) 試料および試験方法

つぎに示す4種類の履歴のスラリーを供試して、ろ過圧500mmHg、テトロン501Bによるリーフテストをおこなうとともに、80℃で加温前処理したスラリーの沈降特性から粒径分布の経時変化を測定した。

(イ) pH 8.5, 前処理温度を60℃の条件でリグニンの析出凝集をはかり、23hrs, 90hrs, 138hrs放置、

(ロ) (イ)のスラリーをさらに30hrs放置後、8hrs実験室用小型攪拌機で激しく攪拌

(2) 試験結果および考察

ろ過試験の結果はTable 4およびFig. 12に示すごとく、スラリーを長時間放置してい

Table 4 The variations of the properties of the KP lignin slurry with its history
(Initial pH : 8.5, Preheated temp. : 60°C, press. : 500 mmHg.
Filter cloth : Tetolon 501B)

Duration after the Preparation (hrs)	pH	α (cm/g)	R_m (1/cm)	Wet cake yield (g)	Solid in the cake (%)	Particle contents of the slurry (%)	Viscosity of filtrate (c.p.)
23	8.65	3.702×10^{11}	1.639×10^{10}	59.7	23.60	4.69	1.485
90	8.40	3.459 \nearrow	1.683 \nearrow	47.0	24.74	4.37	1.422
138	9.15	3.273 \nearrow	2.059 \nearrow	49.9	23.28	4.30	1.443
After the drastic agitation							
168	9.55	2.769×10^{12}	8.737 \nearrow	20.2	27.13	4.10	1.365

でも平均比抵抗はほとんど変化しないが、さらに小型攪拌機で8hr、激しく攪拌した場合、約10倍の平均比抵抗値を示した。

またpH10.5、温度80 で前処理をおこなった原液の沈降特性から粒径分布を計算し、経時変化を比較した結果はTable5の通りであり、凝集粒子は静置中にも徐々に破壊がおこり大径粒子が減少し小径粒子が増大することが理解される。しかしこの破壊はろ過試験の結果を参照すると、ろ滓の平均比抵抗の増大に

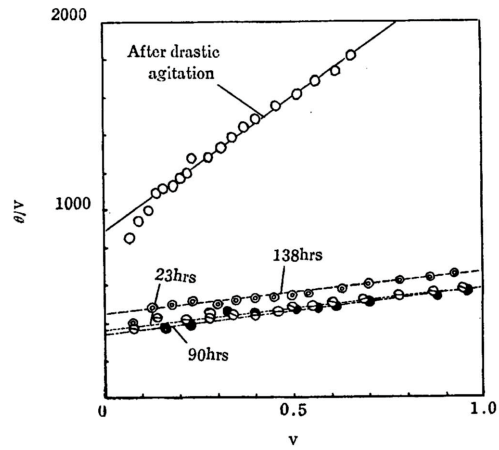


Fig.12 The variation of $V-\theta/V$ line of KP lignin with its slurry's history (Initial pH: 8.5, Preheated temp.: 60°C. Press.: 500mmHg, Filter cloth; Tetolon 501B)

Table 5 The variations of the particle-size distributions with the history of the KP lignin slurry (%) (Initial pH; 10.15, 80°C preheated)

Duration (hrs)	pH	Particle-size ($\times 10^{-3}$ cm)									
		0.5~1.0	1.0~1.5	1.5~2.0	2.0~2.5	2.5~3.0	3.0~3.5	3.5~4.0	4.0~4.5	4.5~5.0	5.0~
0	10.15	0	63.89	2.78	0	0.69	1.04	1.39	0.97	1.39	27.78
24	9.55	0	77.55	0	0.68	0	0	0.68	0.68	0.68	19.04
48	9.58	0	61.77	2.94	1.84	1.10	2.06	0	0.74	1.10	27.94
72	9.45	15.44	33.82	21.32	0	0	0	0.74	0	0	27.21
120	9.45	66.08	4.52	3.02	2.51	2.76	1.00	0.50	0.50	0.50	18.60
144	10.35	73.80	0	1.31	1.31	0.65	0.65	0.65	0	0	21.60

迄影響をおよぼさないが、微小粒子の増大のためろ材の抵抗が大きくなる。さらにプロペラ型攪拌機械などによって激しく攪拌すると凝集二次粒子の破壊が増大し、ろ滓自体の抵抗値が非常に大となる。

2.2.3. ろ過圧力による抵抗の変化

低ろ過圧力における平均比抵抗および圧縮性を検討した。

(1) 試料および試験方法

pH8に調整後、40 迄加温前処理したスラリーを用い、テトロン501Bによるリーフテストを各種ろ過圧力(400~600mmHg)のもとでおこなった。

(2) 試験結果および考察

結果はFig. 13およびTable6に示すごとく、ろ過圧力が高くなると明らかにろ滓の圧縮が認められ、平均比抵抗およびろ材の抵抗が上昇した。測定数が少ないため厳密な数値を与えることはできないが、Lewisの方法によって圧縮指数を推定すると1.19であり加圧ろ過の場合と同様極めて圧縮性の高いことを示している。

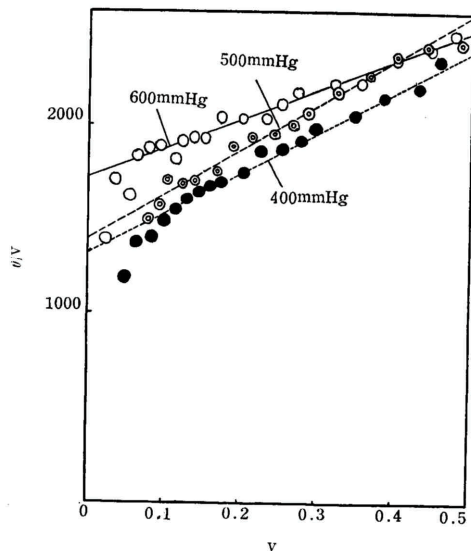


Fig. 13 V- θ/V plottings of the filtrations of KP lignin with variant vacuum pressures (pH;8, Preheated temp. ; 40°C, Filter cloth; Tetolon501B)

Table 6 The filtration properties of KP lignin with variant vacuum pressures. (pH;8, Preheated temp. ; 40°C, Filter cloth; Tetolon 501B)

Vacuum press. (mmHg)	pH	α [cm/g]	Rm [1/cm]	Solid in cake (%)
400	7.90	1.425×10^{12}	4.251×10^{10}	22.4
500	7.90	2.226	6.502	22.9
600	7.85	2.043	9.000	28.3

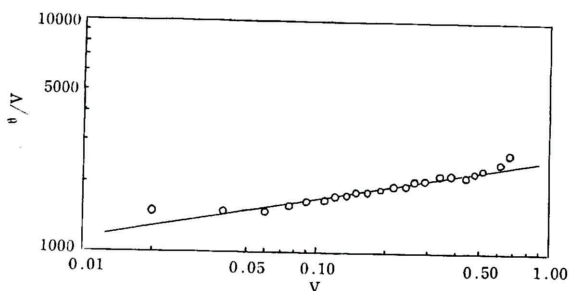


Fig. 14 Log V-log θ/V plotting of the filtration of KP lignin (pH : 8.7, not preheated, Tetolon 501B)

この事は V と θ/V の間に

$$\frac{\theta}{V} = \alpha v^\sigma + \beta \dots \dots \dots (5)$$

の関係が認められることであり、Ruth 式は実験的に σ によって補正され

$$\frac{\theta}{V} = \frac{1}{K'} V^\sigma + \frac{2C'}{K'} \dots \dots \dots (6)$$

2.2.4. Ruth式の補正

以上Underwoodのプロットから得たパラメーターK, C, からRuthの恒圧ろ過方程式によってろ滓の平均比抵抗 a とろ材の抵抗 R_m を求めたが、Fig. 11~13のUnderwoodのプロットにおいて、とくに前処理温度が低くろ過性の悪い場合、明らかに直線からはずれる部分が認められる。この部分はフィルタープレスの圧密期間^{(11), (12)}と逆に、ろ過の頭初においてみられ、ろ液量域のごく僅かな部分にすぎずそれ以後の部分は直線に乗るので、実験範囲内では1%の危険率で直線と認められたが、ベルトフィルター運転の際のろ布上の1点について考えると、そのろ過作用は約4分以内の短時間に終了してしまう。したがって、この曲線部分は實際上極めて重要な部分であり、これを無視する事はできない。(前処理加温なしのものは、4分のろ過時間内では全域が曲線部分に入る。)

Ruth式において各抵抗値を算出するためのV - θ/V 図、例えばFig. 11の数値を両対数でプロットするとFig. 14のごとくより直線性が良くなり、この直線は危険率0.1%で相関々係のあることが認められた。

の関係が与えられる。

ろ滓の抵抗のみについて考えると

$$\frac{\theta}{V} = \frac{1}{K'} V^\sigma \dots \dots \dots (7)$$

$$V = (K' \theta)^{\frac{1}{\sigma+1}}$$

$$\frac{dv}{d\theta} = K' \frac{1}{\sigma+1} \cdot \frac{1}{\sigma+1} \theta^{-\frac{\sigma}{\sigma+1}} \dots \dots \dots (8)$$

Ruth 式に準じて

$$K' = k \Delta p \quad \left(k = \frac{2 g_c (1 - m w)}{\eta w \rho a_c} \right)$$

とおくと

$$\frac{dv}{d\theta} = \frac{k}{\sigma+1} \Delta p \theta^{-\frac{\sigma}{\sigma+1}} \ln \theta \dots \dots \dots (9)$$

田口、永田等¹³⁾は醤油モロミの圧搾に関する研究で、ろ滓の比抵抗が時間と圧力の関数であることを明らかにし、搾出液の流出速度に対して、

$$\frac{dv}{d\theta} = K_3 P^{1-K_2} \exp(-K_1 \theta) \dots \dots \dots (10)$$

なる実験式を発表しており、 K_1 は流速減少指数、 K_2 は圧縮指数、 K_3 は初期速度頭を示す項であると述べている。(9)式において、 $0 < \sigma < 1$ の範囲で σ は変化し得ると考えられるが、 $\sigma = 1$ とおくと(9)式はRuth式と等しくなり、 $\sigma = 0$ の場合、田口 - 永田式の $K_1 = 0$ の場合と等しくなる。よって σ は理想的ろ過と完全圧搾の間で1から0に変化し、ろ滓の圧縮性を定量的に表現する指数であると思われる。

Tiller¹⁴⁾、白戸¹⁵⁾らはろ過過程において、ろ液の流動の摩擦力は固定層を圧縮してその空隙率を低下せしめ、ろ液のほかに搾出液を搾り出す効果 (Squeezing効果) を与えると述べている。即ち、圧縮性の高いもののろ過には圧搾の要素が含まれるわけであり(9)式はこれをよく表現し得るものと考えられる。

ろ過過程における圧搾現象を証明するために、PH8.2, 40 加温前処理のスラリーについて、テトロン501Bを用い、500mmHgで18分間真空ろ過をおこない、各時間におけるろ滓を採取、ろ滓の乾 - 湿重量比 (m)、ろ滓固形分に対するろ液量 (W)、ろ滓の平均空隙率 (ϵ_{av}) の変化を求めた。平均空隙率 (ϵ_{av}) は m と乾燥リゲニンの比重 (ρ_s) とろ液の比重 (ρ) から、

$$\epsilon_{av} = \frac{(m-1) \rho_s}{\rho + (m-1) \rho_s} \dots \dots \dots (11)$$

によって計算した。

Table 7 The successive changes of m , V/W and ϵ_{av} . during the filtration of KP lignin (pH8.2; 40°C preheated, Tetolon 501B, 500mmHg)

θ Filter time [min]	V Volume of filtrate [ml]	w Solid in cake [g]	m Wet cake / (g) / Solid in cake (g)	V/W	ϵ_{av} Void Volume
2	44.0	3.4416	4.251	12.785	0.8169
4	52.0	4.1356	4.141	12.695	0.8117
6	58.0	4.7290	4.228	12.264	0.8159
8	65.5	5.0292	4.184	13.024	0.8138
10	68.0	5.3256	4.114	12.679	0.8104
12	71.5	5.6050	4.108	12.756	0.8101
14	74.5	5.9238	4.080	12.567	0.8027
16	78.0	6.1069	4.084	12.772	0.8089
18	82.0	6.3142	4.031	12.986	0.8062

Table 8 Modified filtration coefficients (α_c) of KP lignin

	Preheating	Tetolon 501B	Nylon 317F	Kanekalon 304S	Nylon 9A	Tetolon 301
σ	Room Temp.	0.169	0.420	0.388	0.388	0.424
	40°C	0.435	0.528	0.364	0.424	0.456
	60°C	0.256	0.204	0.256	0.248	0.264
	80°C	0.136	0.048	0.072	0.352	0.232
α_c [cm/g]	Room Temp.	4.131×10^{12}	5.722×10^{12}	5.342×10^{12}	5.724×10^{12}	6.479×10^{12}
	40°C	3.794	4.067	4.807	3.676	5.467
	60°C	0.787	0.716	0.777	0.746	0.713
	80°C	0.033	0.048	0.046	0.120	0.125

Table 7 に見るように湿潤ろ滓と乾燥ろ滓の重量比 (m) はろ過の進行と共に低下し, 明らかに圧縮の現象が見られ, (11) 式によって得たるろ滓の平均空隙率 (ϵ_{av}) は明らかにろ過の進行と共に低下するが, ろ滓

Table 9 Modified filtration coefficients (α_c) of KP lignin under different vacuum pressure. (pH; about 8, 40°C preheated, Tetolon 501B)

Vacuum press. mmHg	pH	σ	α_c [cm/g]
400	7.90	0.270	1.972×10^{12}
500	7.90	0.278	3.237
600	7.85	0.198	3.677

固形分に対するろ液量の比 (V/W) には明らかな傾向が認められず Squeezing 効果を確認することはできなかった。

そこで前述のリーフテストによって得た $V - V_0/V$ の関係をすべて両対数方眼紙にプロットし, (6) 式を適用した勾配から K を, 直線上の2点を連立させて $1/K$ を求め, Ruthの方法に準じてパラメータ K から補正されたるろ滓の平均比抵抗 (α_c) を求めた。Table 8 は 2.2.1. の実験結果に (9) 式を適用して得た諸数値である。こうして得た α_c はろ材による変動が少なく, 他の因子が除かれたろ滓自体のもつ平均比抵抗を比較的正確に表現している。ナイロン9A, テトロン301のようろ過特性の悪いろ材を用いた場合, 一般的に比較的高い α_c 値を与え, ろ材によるろ過性の相異は主に σ 項によることが知られた。Table 9 は 2.2.3. の実験結果によったものであるが, α_c も σ と同様ろ過圧に従って上昇した。600mmHgで α_c が急に低下しているが, この付近でろ滓の圧縮の程度が急に大きく

なることを示している。

以上のリーフテストによる真空ろ過試験の結果、フィルタープレスによる加圧ろ過試験と類似の傾向がみられ、また、ろ材の種類によって平均比抵抗が大いに異なる事がわかった。供試ろ材中ではテトロン301およびナイロン9Aはともに漏れが多く、ろ滓の平均比抵抗を大きくするのでリグニンのろ過には不適當であることが判明した。カネカロン304SIは漏れが少なく、ろ滓の抵抗もあまり大きくないが、けばだちのためにろ滓の剥離性が悪く、これも不適當と認められた。織り目の密なナイロン317Fとテトロン501Bは共に比較的好ましい適性をもっているが、とくに501Bはろ滓の抵抗、粒子の捕捉性、ろ滓の剥離性共に最も良好であった。

またリグニスラリーは極めて粒径が小さく、圧縮性が高いためにRuthの恒圧ろ過方程式に従わない場合が多く、とくにそれはろ過の初期において顕著である。回転円筒式ろ過機を用いる場合、そのろ過時間は極めて短時間であるので、多くの場合Ruth式に従わない領域にあると思われる。そこで実験値から新たに、実験式(9)を導き出し、新たな意味をもつ平均比抵抗 c と圧搾程度を表現する 値を定義した。ここに得られる c 値はろ滓自体の平均比抵抗をより正確に表わすものと認めた。

3. 装置試験

基礎試験によって、リグニンを工業的に分離するには真空ろ過方式が適當であり、また前処理温度の上昇にともないろ過性が改善されることを認めたので、各種真空ろ過機のうち回転円筒式のアイムコ型ベルトフィルターを選定し、前処理温度60 および80 において処理したスラリーのろ過装置試験をおこなった。前処理温度については、生産性を向上せしめ製造原価をより低廉にする条件、即ちろ過性を最も改善せしめる温度を最適温度条件とすべきであるが、リグニンの質的变化も懸念されるので一応ろ過試験として上記2種の前処理温度を選定した。

3.1. アイムコ型ベルトフィルターの機構

試験に用いた回転円筒式ろ過機は月島 - アイムコベルトフィルター(月島機械K.K.製)であり、本機の略図および全景をPhoto. 2およびFig. 15に示す。

本ろ過機は回転する円筒状機体の回転軸を通して円周面を真空とし、この側面に張ったろ材を通してろ過がおこなわれる。

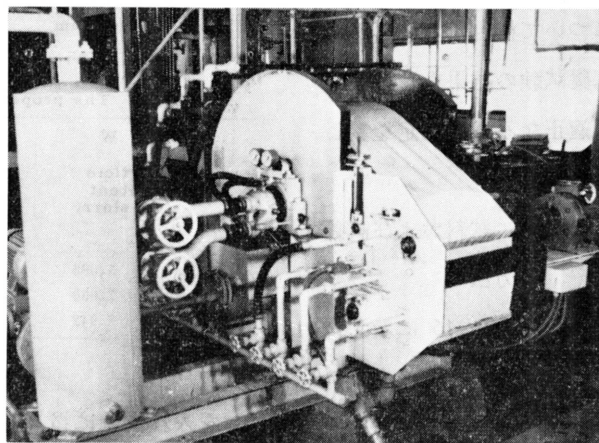


Photo.2 The Eimco Belt Filter used for the experiments

即ち液槽で真空ろ過され形成されたる滓はドラム回転に伴ない液槽を出ると脱水区域でさらに脱水され、ついでドラムを離れてディスチャージロールに達し、ここで落下排出される。ろ材はろ滓排出後、アライニングロールとテークアップロールの順に通過し、この間で洗滌水

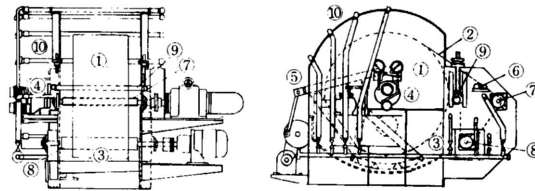


Fig.15 Line drawing of the Eimco Belt Filter.

1; Filter drum 2; Filter cloth 3; Slurry tank 4; Automatic valve 5; Agitator 6; Demurning bar 7; Discharge roller 8; Aligning roller 9; Take-up roller 10; Washing water pipings.

を吹きつけられて洗滌

された後、再び液槽に入りろ滓形成ろ過をくり返す。

本機のおおよその仕様はTable10に示すとおりであり、また接液部の材質はSS41、ドラムろ過面の格子の材質はポリプロピレンである。

3.2. 前処理温度 60 による試験

前処理温度60で調製したスラリーによって、ベルトフィルターの運転条件とろ滓生成速度との関連性について検討するとともに基礎試験の結果をもとにして適正なる材の選定をおこなった。

(1) 試料および試験方法

試験はFig. 16に示した如く、2m³容量のタンクにクラフトパルプ排液（針葉樹材）を入れ充分に攪拌しながら液に対して2.5%濃硫酸を添加し、さらに蒸気を吹き込んで60℃迄加熱後1夜放置しベルトフィルターによつてろ過を

Table 10 The specification of the Eimco Belt Filter used for the experiments.

Filter area	nominal	0.86m ²	available	0.76 m ²
Diameter of drum		903.8mm		
Width of drum		386mm		
C.P.M. of agitator		16		
R.P.M. of drum		0.236 ~ 0.785		
		0.078 ~ 0.268		
R.P.M. of discharge roller		11.8 ~ 39.3		
R.P.M. of aligning roller		25		
Capacity of tank		0.17m ³		

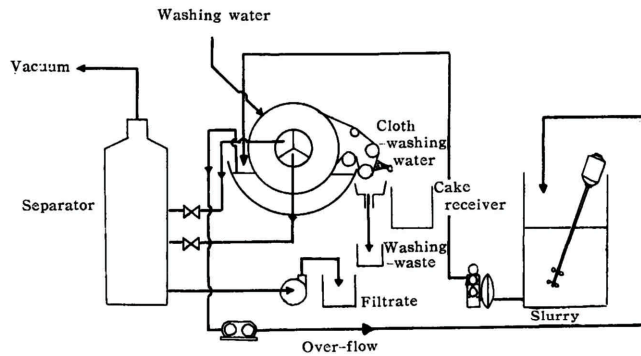


Fig.16 Schematic diagram of the Eimco-Belt Filter system

Table 11 The properties of slurry used for the experiments

No.	pH	W Particle content of slurry	ρ [S.G. of filtrate]	η [Viscosity of filtrate] (poise)	t [Temp. of Slurry] (°C)
4-1	8.55	5.096	1.062	0.01181	16
4-2	7.22	7.050	1.065	0.01141	16
4-3	9.61	3.942	1.075	0.02105	15

おこなった。供試スラリーの物性はTable 11の通りである。

ベルトフィルターのタンク中のスラリー液面は一定として浸液角 120° に保ち、ドラム回転数を $0.078 \sim 0.268 \text{ r. P. m.}$ に変化させてる滓の生成速度を測定すると同時に、各運転条件下においてる液洗減水に流失する粒子量を測定した。

(2) 試験結果および考察

ベルトフィルターのドラム回転数とろ滓生成速度との関係はFig. 17に示した如く、いずれもドラム回転数の増加に伴い生成速度が向上する。ただしスラリー濃度によってる過圧は大きく興り、また同一スラリーでもドラム回転数の違いによって圧力はかなり変動し、全試験を通じ一定圧を保つことは困難であった。しかし同一スラリーについては、その平均値附近で一応恒圧ろ過がおこなわれたものと考えられる。

つぎにろ滓収率の測定をおこなったが、ベルトフィルター運転中の固体粒子の損失は、ろ布を通過してろ液中に流亡するものと、ディスチャージロールによって排出されずろ材上に残ったろ滓が、ろ布洗浄水によって洗われて流亡するものと2つが考えられる。とくに本機はつねにろ布が洗浄されるので、ろ布の閉塞が少なく、ろ過性が秀れている一方、これら粒子の損失が多いことも当然考えられる。そこで運転試験中、ろ液と洗浄排水の流速および含有粒子量を測定し、固体粒子の損失量を計算した。なおここでい

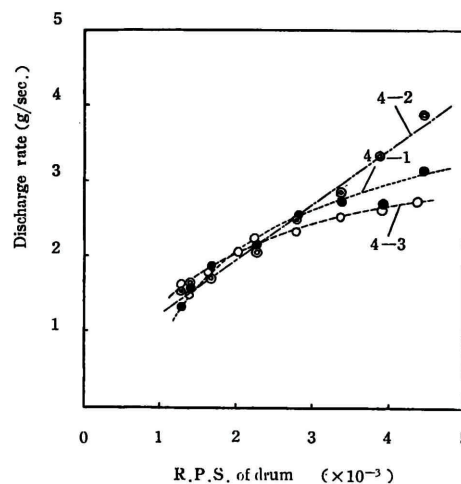


Fig.17 Discharge rate of cake vs. R.P.S. of drum of the belt filter.

うろ液中にはろ液排水ポンプ・グランド部からの漏洩冷却水も含まれており、また含有粒子量はガラスフィルター1G4を用いて算出した。

Table12にはろ材として用いたテトロン501Bとナイロン9Aの粒子捕捉性を比較して示した。

テトロン501Bを用いた場合、ろ液中から回収される粒子の量はドラム回転数によって大きく変化しないが、織り目の粗いナイロン9Aの場合ドラム回転が速くなると流出量が多くなりろ材としては不適當である。

しかし、テトロン501Bの場合でもろ材洗滌水中に流失するものはTable13に示す如く7.7%、全量で12.5%の粒子の損失が認められる。即ちろ材洗源による粒子損失は全損失中の61.9%であって、今後の検討によりろ滓の収率を90%以上にすることは十分可能である。

以上の結果、ろ滓の生成速度はスラリー濃度が高く、ドラム回転数の、速いほど大であり、また供試ろ材中では基礎試験結果と同様、ろ過性および粒子の捕捉性のよいテトロン501B

が適当であることを認めた。

3.3. 前処理温度

80 による

試験

80 迄加温前処理

をおこなったスラリー

の析出リグニン量, お

よび運転条件と採取さ

れたリグニンの純度と

の関連性について検討

した。

(1) 試料および

試験方法

供試パルプ排液は前

節と同一試料であり,

液に対し2.1%に相当

する硫酸を添加後,

80 迄生蒸気で加温1夜放置してろ過試験をおこなった。なおスラリーのpHは9.34であり, ろ材には前項試験の結果からテトロン501Bを使用した。

(2) 試験結果および考察

リグニン質は供試排液に対して4.5%, 前処理後の粒子量は3.83%, 粒子中のリグニン質は3.22%であった。それ故, 析出リグニン量は全リグニン中の

$$3.22/4.50 \times 100 = 71.56\% \text{ であった。}$$

上記性質のスラリーを用い前節同様の操作により, ドラム回転数のみ変化させてろ過運転

Table 12 The particles lost into the filtrate.

	R.P.S. of drum	Filtrate (ml./sec.)	Particles in filtrate (%)	Particle loss (g/sec.)
Tetolon 501B	4.464×10^{-3}	53.41	0.248	0.132
	3.922 /	39.72	0.160	0.064
	3.378 /	49.84	0.311	0.155
	2.825 /	43.90	0.224	0.098
	pH 8.55 2.257 /	39.76	0.314	0.125
	1.667 /	30.60	0.472	0.144
Nylon 9A	1.405 /	28.49	0.475	0.135
	1.314 /	17.49	0.512	0.089
	3.922×10^{-3}	42.94	1.872	0.842
	3.390 /	41.07	1.750	0.873
	2.817 /	38.10	1.550	0.620
	pH 9.00 2.252 /	22.17	1.932	0.451
1.667 /	13.37	1.195	0.169	
1.316 /	14.25	1.026	0.154	

Table 13 Particles lost into the filtrate and the cloth-washing water. (Filter cloth: Tetolon 501B, pH 8.55, 60°C preheated R.P.S. of drum: 3.378×10^{-3})

Item	Discharge rate (kg/min.)	Particles (g)	Ratio (%)
Distributions			
Cake	0.58	162.98	87.53
Filtrate	2.95	8.85	4.75
Cloth-washing Water	8.10	14.32	7.72

Table 14 Distributions of lignin vs. R.P.M. of drum of the belt filter.

Distributions		0.171			0.268			0.621		
		Cake	Filtrate	Cloth washing water	Cake	Filtrate	Cloth washing water	Cake	Filtrate	Cloth washing water
Discharge rate (kg/Hr)	Total	57.40	870.00	510.00	71.10	1050.00	462.00	93.90	1434.00	402.00
	Solid	31.31	100.83	1.38	38.97	122.54	1.89	51.39	169.94	3.02
	Particles	31.31	1.44	0.91	38.97	1.08	1.33	51.39	5.56	1.96
	Lignin*	26.74	14.00	0.95	33.13	16.75	0.15	44.10	23.59	2.26
Distribution (%)	Solid	23.45	75.52	1.03	23.85	74.99	1.16	22.91	75.75	1.34
	Particles	93.02	4.28	2.70	94.18	2.61	3.21	87.23	9.44	3.33
	Lignin*	64.14	33.58	2.28	66.23	33.48	0.29	63.05	33.72	3.23

*Lignin was explained in Fig.1

をおこない、ろ液、水洗液およびろ滓の生成速度および純度を測定し、Table14の結果を得た。

なおろ滓の固形分、純度および生成速度をFig. 18およびFig. 19に示す。

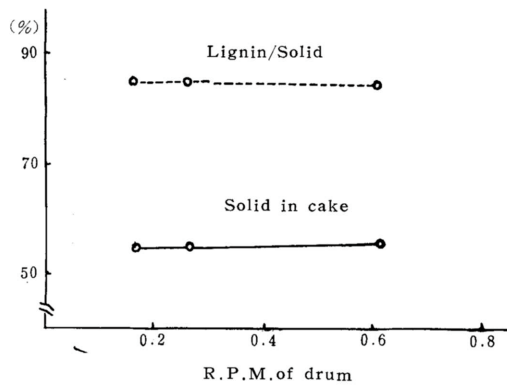


Fig.18 Solid and purity of cake vs. R.P.M. of drum of the belt filter

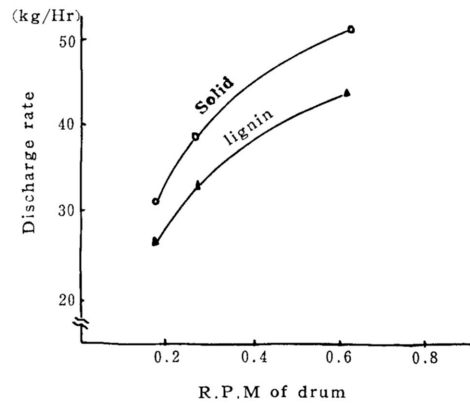


Fig.19 Discharge rate of cake vs.R.P.M. of drum of the belt filter

即ち中和処理によって生成した粒子の87～94%がろ滓として採取されており、ろ滓生成速度は固形分、リグニン質ともにドラム回転数の上昇に伴い向上していることは前節試験と同様である。またドラム回転数の変化にかかわらずろ滓の固形分はほぼ同一値を示しており、したがって純度もほぼ85%前後で一定となっている。いずれにせよ温度60 で前処理したスラリーを用いた前節試験と比較すると、ろ過速度は3～4倍以上に向上しており、前処理温度を高めることはリグニンの採取効率をいじりしく改善しうることを確認した。

4. 総括

クラフトパルプ排液よりクラフトリグニン（以下単にリグニンという）を効率よく分離するため、基礎試験においては小型フィルタープレスおよびテスト・リーフを用いて前処理温度、ろ材などの影響を考究し、装置試験においては、基礎試験の結果をもとにしてアイムコ型ベルト・フィルターの運転条件とリグニンの採取速度、精製度などについて検討した。結果を総括するとつぎの通りである。

(1) 小型フィルタープレスによる加圧ろ過

Rutb式をもとにしておこなった恒圧ろ過試験によって、その難易の程度を定量的に表した。排液の酸性化によって析出されたリグニン粒子は、スラリーのpHが低い程（実験範囲：9.15～3.40）、また前処理温度が高い程（実験範囲：室温～60）凝集し易くろ過が容易となる。またスラリー中に電解質が多いと凝集し易いが、凝集粒子は極めて不安定でろ滓は揺変性を示し、圧縮指数が極めて大きい。

(2) リーフテストによる真空ろ過試験

数種のろ材を用いて真空恒圧ろ過試験をおこなった結果、同一スラリーであってもろ材によってろ過特性が異なることを確認した。またリグニンのような極めて圧縮性の高い物質のろ過の場合は、圧搾の要素を含み、Ruthの恒圧ろ過方程式から偏寄することを認めたので、新たにこれを補正する実験式を導き出した。補正実験式によって定義されたろ滓の平均比抵抗 (α_c) は、同一スラリーの場合、ろ材による差が小さく、供試スラリーのろ過特性を表現するにはより妥当であると思はれる。また圧縮指数 (σ) は、そのろ過過程におこる圧搾の程度を定量的に表わしていると考えられる。

(3) アイムコ型ベルトフィルターによる装置試験

基礎試験の結果、析出されたリグニン粒子は圧縮性が極めて高く低圧でろ過することが望ましいことが明らかとなったため、真空ろ過方式であり、かつ連続式のアイムコ型ベルトフィルターによって小規模装置試験をおこなった。試験はろ材、前処理温度、ドラム回転数を変化させてろ滓の生成速度、ろ滓の純度などを測定した結果、基礎試験と同様にテトロン 501 B がろ材として適当であり、またろ滓生成速度はドラム回転数および前処理温度の上昇に伴って向上することを確認した。さらにろ滓、ろ液、ろ布洗滌水の量的関係を測定することによって製造原単位算出の基礎資料をえた。

文 献

- 1) 北村維朗, 阿部 勲, 布村昭夫, 森 滋; 木材誌 12, 316 (1967).
- 2) 福渡七郎, 竹田貴美, 宮崎親二郎; 紙の技協誌 14, 601 (1960).
- 3) Merewether, J.W.T.; *Holzforschung*, 15, 168 (1961).
- 4) Merewether, J.W.T.; *Holzforschung*, 16, 26 (1962).
- 5) Merewether, J.W.T.; *Tappi*, 45, 162 (1962).
- 6) Smith, W.C., Giesse, R.C.; *Ind. Eng. Chem.*, 53, 539 (1961).
- 7) VanNote, R.H., Weems, F.T.; *Ind. Eng. Chem.*, 53, 546 (1961).
- 8) Ruth, B.F.; *Ind. Eng. Chem.*, 27, 708, 806 (1935).
- 9) Ruth, B.F.; *Ind. Eng. Chem.*, 38, 564 (1946).
- 10) 水渡英二; 化学工学, 26, 900 (1962).
- 11) 栗田賢一郎; 化学工学, 31, 891 (1967).
- 12) 白戸紋平, 村瀬敏朗, 加藤宏夫, 溶谷成男; 化学工学, 31, 1125, (1967).
- 13) 田口久治, 永田史郎; 工化, 67, 708, (1964).
- 14) Tiller, F.M., Huang, C.J.; *Ind. Eng. Chem.*, 53, 529 (1961).
- 15) 白戸紋平, Tiller, F.M.; 化学工学, 26, 925, (1962).

リグニン樹脂発泡体に関する研究

第2報 リグニンのアルカリ分解試験

目 次

1. 緒言	25
2. 基礎試験	26
2.1. アルカリ分解液およびリグニン酸の組成	26
2.1.1. 試料および試験方法	26
2.1.2. 試験結果	27
2.2. アルカリ分解液とホルムアルデヒドとの反応	32
2.2.1. 試験方法	32
2.2.2. 試験結果	33
3. 装置試験	35
3.1. 試験装置および試験方法	35
3.1.1. 試験装置の概要	35
3.1.2. 試験方法	37
3.2. 試験結果	38
3.2.1. 運転状態	38
3.2.2. ペーストおよび活性化液の性質	39
4. 総 括	40
文 献	41
Summary	42

1. 緒言

クラフトリグニン（以下単にリグニンという）は各種工業リグニンのなかにあって比較的
低分子化されており、フェノール性水酸基にも富んでいるので合成樹脂原料に適していると
考えられている。

即ち Marton¹⁾によると、針葉樹リグニンの数平均分子量は1600程度であり、さらに
Bjorkmanリグニンよりもフェノール性水酸基およびカルボキシル基含有量の高いことを
特徴としており、フェノール性水酸基に対してオルソ位および側鎖にホルムアルデヒドとの
反応活性点を有していることに基づいている。しかし、リグニンのホルムアルデヒドに対す

る反応性はフェノールに比
すると遥かに小さく、樹脂
原料として利用を図る場合
可及的にその反応性を向上
させる処理即ち活性化処理
が必要である。リグニンの
活性化を図る方法としては
、次の三つの方法が考えら
れる。

1) リグニンのフェノー

ル化によってFig. 1の右のように官能基を増加する。小林らの研究によれば²⁾、酸性下で
適当な条件でフェノール化すると、リグニンの基本構成単位 (C6 - C3) あたり0.36モルの
フェノールが結合する。

2) リグニンの脱メチル化処理をおこない、Fig. 1の左のようにフェノール核の空位をす
べて官能基とする可能性が考えられる。

Table 1 Functional groups of lignin

Groups in 100 C ₆ -C ₃ unit	M.W.L. (spruce)	Kraft Lignin (pine)
Calcd. C ₆ -C ₃ unit	C ₉ H _{8.5} O _{2.4} (OCH ₃) _{0.98}	C ₉ H _{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	90	48
COOH	5	16
Total CO	20	15
Coniferyl aldehyde	3	—
α-CO	7	5
β and other CO	10	10

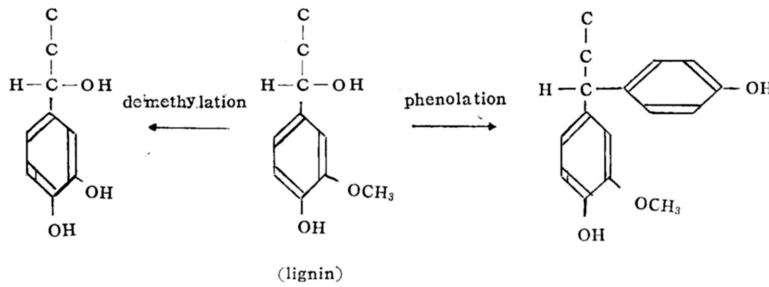


Fig.1 Activation of lignin

近年、リグニンを脱メチル化してジメチルサルファイド等の製造に関する研究が盛んとな
り、米国のCrown Zellerbach Corp. でそのプロセスが確立されたと報ぜられている。³⁾
したがって、工業的にはその脱メチル化された残渣のリグニンを対象として考えるのが適当

であろう。種田らはNa-S系によるリグニンの脱メチル反応速度、ジメチルサルファイド生成量等を検討し、その残溶としての脱メチル化リグニンが樹脂原料として好適であると報告している⁴⁾。

3) リグニンを適度に分解して低分子化することにより、反応に対する立体障害が減少し、かつ官能基が増加することも期待される。

リグニンを適度に分解するにも種々の酸化、還元分解法が考えられる。しかし工業的に容易であり、また経済性等を考慮すると、水酸化ナトリウム (NaOH) によるアルカリ分解が最も適当な方法の一つといえる。

このアルカリ分解による活性化法はソ連において活発におこなわれている。これは超高分子物となって排出される加水分解リグニンを利用の対象とするものが多いため、筆者らも濃硫酸法加水分解リグニン (硫酸リグニン) について種々検討した結果、NaOHによるアルカリ分解がきわめて効果的であることを確認している⁵⁾。

以上のことから発泡性リグニン樹脂製造に使用するリグニンも、NaOHによるアルカリ分解処理をおこなって活性化を図った。そのため基礎試験においては、リグニンの低分子化およびホルムアルデヒドとの反応量増大を目的とし、各種条件でアルカリ分解した反応液ならびにリグニン酸の組成変化および反応物とホルムアルデヒドとの反応量を測定することによって適正条件を選定した。また基礎試験結果の再現性および製造原単位算出の基礎資料をうるため、小規模試験装置による装置試験をおこなった。

2. 基礎試験

2.1. アルカリ分解液およびリグニン酸の組成

2.1.1. 試料および試験方法

(1) 試料

試料は工業的に排出された針葉樹材クラフトパルプ排水を約pH9に調整し、60℃迄加熱処理して析出してくるリグニンをベルトフィルターで一段ろ過をおこない、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3回リバルブ、水洗ろ過をおこない常温乾燥によってえられたものである

供試々料の性状は次の通りである。

合	水	率	5.94%	有機溶剤分別値 (対試料%)	
灰		分	4.01%	F ₁	0.36
				F ₂	65.73
	メトキシシル基		13.70%	F ₃	11.33
	フェノール性水酸基		4.46%	F _{4,5,6}	27.29

(2) アルカリ分解条件および分析方法

アルカリ分解処理には内容積60mlの掛法式マイクロオートクレーブ (東洋高圧精機・K・製、振盪回数70c.p.m) を使用し、リグニンペースト50~60gを装入して各種条件下で加

熱反応せしめた。反応時間は所定反応温度に達してからとし、反応終了後は直ちに水道水によってオートクレープを冷却し反応の進行を阻止した。

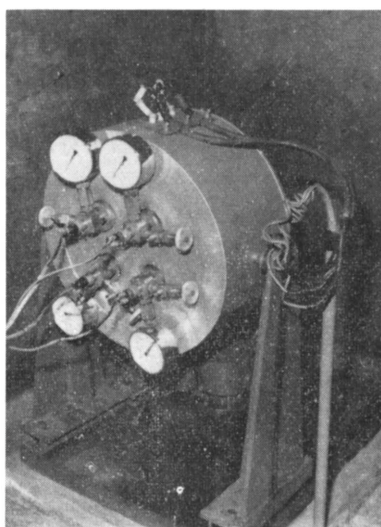


Photo.1 Micro autoclave

試験条件としては、試料に対するNaOH添加率、反応温度、反応時間を取りあげ、液比（試料とNaOH溶液との比）は1：4に限定しておこなった。小規模試験装置による場合は、さらに液比を小さくすることが可能であるが、基礎試験では不均質反応防止のため比較的液比を大とした。しかし加水分解リグニンより分子量が小さいため高濃度での処理が可能である。

Table 2 Cooking conditions of kraft lignin

NaOH added to orig. lignin (%)	10		20	
React. temp. (°C)	140		180	
React. time (hrs)	0.5	1.0	2.0	3.0

なお追加試験として、180 についてはNaOH添加率を15%および30%に変化させた場合の影響についても検討を加えた。

前記試験計画にのっとりアルカリ分解した反応液は、粘度（Ostwald粘度計使用）、全固形分測定の後20倍に稀釈後塩酸々性としてえられた析出物を十分水洗、減圧乾燥してリグニン酸として定量した。なおここでリグニン酸と称したのは、単に酸性水溶液に未溶解な部分であることを示し、原料リグニンとの混同をさけるためである。リグニン酸採取後の酸性水溶液は食塩を飽和し充分エーテル抽出してフェノール性物質をペーパークロマトグラフ法によって同定した。また反応液の粘度測定結果によって反応中での分解縮合の程度を知る指標となるが、さらにリグニン酸の数平均分子量および有機溶剤分別値によって比較資料をうることにした。有機溶剤分別法はFig. 2に示す。

2.1.2. 試験結果

(1) 反応液の組成

反応液の粘度、リグニン酸収率測定結果をTable3 およびTable4に示す。

NaOH添加率10%および20%での反応液の粘度について分散分析した結果、反応温度およびNaOH添加率の交互作用が5%

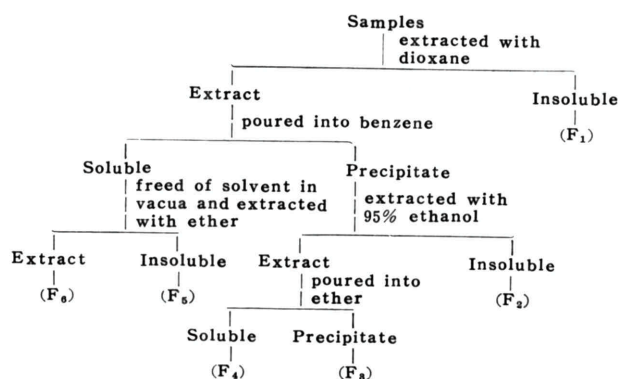


Fig.2 Fractionation scheme of lignin acids

Table 3 Viscosity of cooked liquor (c.p)

React. temp. (°C)	React. time (hrs)	NaOH added (%)	Paste	Cooked liquor			
				0.5	1.0	2.0	3.0
140	10	10	14.9	10.7	12.4	15.7	14.1
	20	20	7.8	8.6	7.1	6.3	6.2
180	10	10	14.9	26.9	44.6	98.0	167.7
	15	15	9.4	7.8	9.0	12.4	12.7
	20	20	7.8	6.6	6.9	6.9	6.9
	30	30	9.2			5.9	

Table 4 Yields of the lignin acids (%)

React. temp. (°C)	React. time (hrs)	NaOH added (%)	Paste	Cooked liquor			
				0.5	1.0	2.0	3.0
140	10	10	97.23	96.23	94.73	94.23	95.68
	20	20	98.37	96.90	95.64	94.68	94.93
180	10	10	97.23	93.13	93.43	91.73	92.48
	15	15	97.84	93.47	93.78	93.58	93.03
	20	20	98.37	91.47	91.17	89.47	91.37
	30	30	—			89.60	

Table 5 Number average molecular weight of original lignin and the lignin acids

React temp. (°C)	140		180	
	10	20	10	20
Lignin acids	1384	1188	1476	986
Orig. lignin	1334			

の危険率で認められたが、分散分析法によって解析するまでもなく、NaOH添加率が少なく反応温度の高い場合は粘度の急激な上昇が認められ、分解より重縮合反応が主たる反応となるためと予測される。

以上の予測を実証するため各種条件でえられたリグニン酸の数平均分子量を測定した。測定方法はRast法によったが、リグニン質そのままを測定した際は異常に低い数値を示すため、アセチル化誘導体としたのちカンファーをもちいて温度降下度を求め、分子量を算出した。測定結果はTable5に示す通りであり、供試リグニン酸はいずれも反応時間3hrsで得られたものである。

Marion⁶⁾が Vapor pressure osmometerを用いたクラフトリグニン(マツ)の数平均分子量測定結果は1600になっており、Table5に示した数値と類似していることより、アセチル化 - Rast法による測定結

果は妥当なものといえよう。これらの分子量変化は粘度変化と類似した傾向を示しており、前述の予測即ち温度およびNaOH添加率によって主たる反応が分解反応あるいは重縮合反応と変ることが理解される。

またリグニン酸収率の分散分析結果、NaOH添加率と反応温度の交互作用および反応時間の独立効果が認められ、反応温度の上昇、NaOH添加率の増加にともないリグニン酸収率は減少する傾向にあり、追加試験の結果も同様であるが、その差異は小さい。

なお酸性水溶液のエーテル抽出物中よりguaiacol, Vanillic acid, Vanillin, catechol誘導体などが検出同定されたが量的には僅少であった。

以上、粘度、分子量などの測定結果より、NaOH添加率10%程度では分解反応よりも重縮合反応を生じやすく、しかも反応温度の高いほどその傾向がはげしくなることが推測される。反応時間の効果は比較的小さく現れる場合が多く、加水分解リグニンによる試験⁷⁾と同様であったが、昇温に長時間要したためと考えられる。即ち加熱炉はアルミブロックよりな

っているが、温度上昇速度が緩慢であったため、あらかじめ100℃迄加熱せしめてからオートクレープを装入したが、昇温には60～110min要していた。

(2) リグニン酸の有機溶剤分別

リグニン酸収率の測定結果は反応条件の苛酷になるにしたがって減少する傾向にあるが、反応液の粘度、リグニン酸の数平均分子量は大きく変化しており、その内容は条件によって異なっているものと考えられる。Marton⁶⁾によるとクラフトリグニンの量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は2.2であったと報告している。即ちクラフト

リグニンも多岐多様な結合様式を有し、分子量のばらつきが大きいことは明白であるため、試料リグニンおよびリグニン酸の組成変化をさらに追求する必要が生じてくる。そこですでに加水分解リグニンのアルカリ分解試験の際に有用であることを認めたと有機溶剤分別法によって検討を加えた。⁷⁾ただしクラフトリグニンは加水分解リグニンと異なり当初より相当低分子化されているため含水アセトンによる処理を省略した。分別結果はF₁, F₂, F₃, F_{4,5,6}の4区分に分類しTable 6に取纏めて示す。

リグニン酸に対する各区分の分別結果を項目別に分散分析しその結果を参照しながら解析をおこなう。

1) F₁分別値に影響をおよぼす因子

NaOH添加率10%および20%の条件で反応せしめたリグニン酸の分別区分について分散分析をおこなった結果、NaOH添加率の影響のみ5%危険率で有意であった。しかし各区分中量的に極めて少なく、リグニン酸の1%にも満たない数値を示しており、アルカリ分解反応による

Table 6 Fractionation data of the lignin acids (% to the lignin acids)

React. temp. (°C)	Fraction		F ₁	F ₂	F ₃	F _{4,5,6}
	NaOH added (%)	React. time (hrs)				
140	10	0.5	0.84	63.95	12.13	29.58
		1.0	0.81	66.41	12.48	27.07
		2.0	0.92	69.34	11.51	31.75
		3.0	0.91	68.72	12.01	25.92
	20	0.5	0.86	63.36	13.82	30.24
		1.0	0.47	60.80	12.78	31.07
		2.0	0.65	65.80	11.83	30.92
		3.0	0.28	66.87	11.91	31.69
180	10	0.5	0.95	74.25	9.73	27.06
		1.0	0.94	77.77	8.71	22.65
		2.0	1.32	78.94	7.80	21.60
		3.0	1.07	79.57	6.99	21.01
	15	0.5	0.34	74.22	8.32	22.77
		1.0	0.31	73.29	10.14	21.76
		2.0	0.35	74.46	9.23	21.23
		3.0	0.27	78.80	6.58	19.22
	20	0.5	0.30	59.45	15.47	34.15
		1.0	0.46	58.24	16.13	35.17
		2.0	0.71	58.85	15.82	35.33
		3.0	0.47	60.17	14.30	36.33
	30	2.0	0.45	53.92	14.15	41.41

Table 7 Analysis of variance for F₂ fraction

Symbols	Sources	S.S.	φ	V	F ₀
A	React. temp.	3053	1	3053	3.64 **
B	NaOH added to orig. lignin.	45476	1	45476	54.20 **
A × B		20028	1	20028	23.87 **
e'	Error	10063	12	839	
T	Total	78620	15		

Note S.S. : Sum of square
 φ : Degree of freedom
 V : Mean square
 F₀ : Ratio of mean square
 ** : Level of significance at 1%

リグニン酸の組成変化を検討する指標としては、大きな意味がない。

2) F₂分別値に影響をおよぼす因子

NaOH加添率10%および20%で反応せしめたF₂区分の分散分析結果はTable7に示す通りであり、反応温度およびNaOH添加率の交互作用が%危険率で有意と認められた。反応時間の影響は認められなかつ

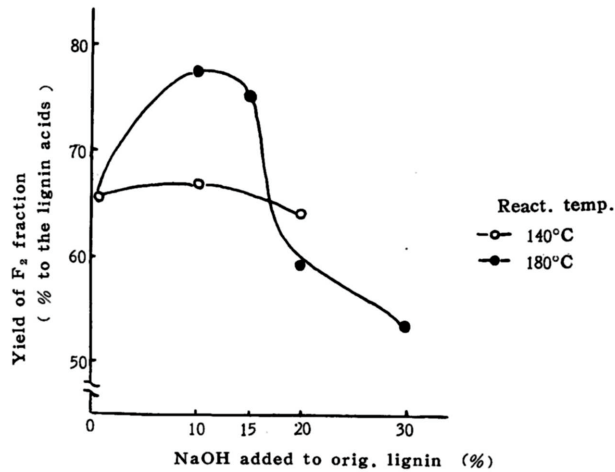


Fig. 3 Yield of F₂ fraction vs. NaOH added to orig. lignin

たので、温度180℃, NaOH添加率15%および30%で反応せしめたリグニン酸の平均分別値をあわせてFig. 3に示す。

図より明らかな如く、NaOH添加率15%以下においては試料より増加しているが20%以上になると減少の傾向にあり、しかもこの傾向は反応温度が高いと強く現れている。F₂区分は全区分を通じて最も多く、反応液の粘度に大きく影響をおよぼすものと推定される。とくに粘度変化の大きいNaOH添加率10%の場合、この傾向は明確であり、F₂区分の増加にともない急激に粘度が上昇している。

3) F₃分別値に影響をおよぼす因子
分散分析によると、反応温度とNaOH添加率の交互作用が危険率1%で有意、反応時間の独立効果が5%危険率で有意となり、反応温度の高い程、NaOH添加率の影響を強くうけている。追加試験の結果も纏めて示すとFig. 5の如くである。また反応時間の延長に伴い僅かではあるが減少する傾向にある。

4) F₄, 5, 6分別値に影響をおよぼす因子について

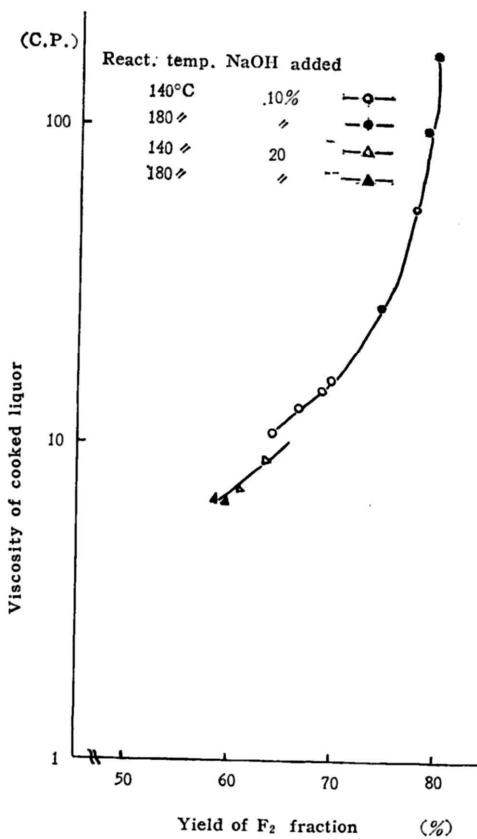


Fig. 4 The relation between yield of F₂ fraction and viscosity of cooked liquor.

リグニン酸中最も低分子部分であるF_{4,5,6}区分はF₂について含有比率が高く、F₂同様、リグニン酸の物性に大きく影響をおよぼすものと推定される。NaOH添加率10%および20%で反応せしめたF_{4,5,6}区分の分散分析結果はTable8に示す通りであり、F₃区分同様NaOH添加率と反応温度との交互作用が1%危険率で認められ、とくにNaOH添加率の影響が大きい。追加試験の結果も平均化し整理するとFig. 6の如くなる。

即ち温度140 で処理すると、NaOH添加率の増加にともない分別値も大となるがその程度は小さく、温度180 , NaOH添加率20%以上になると急激に増加しており、とくに30%添加すると試料より50%も増えている。しかし15%以下になると低分子部分が減少しており、F₂区分の場合と逆の関係になっている(

5) 溶剤分別に関する総括

各種分別値に対する反応条件の影響度合を検討した結果、NaOH添加率の増大、反応温度の上昇に伴い低分子化の傾向を示すが、温度180 °C、NaOH添加率15%以下で反応させると、分解より重縮合反応が主要反応となってくる。この現象は反応液の粘度変化およびリグニン酸の数平均分子量の変化を裏づけるものであり、高温処理する場合には十分NaOH添加率に留意する必要がある。

分散分析によって検討した結果、各区分とも反応時間の影響は極めて小さく、NaOH添

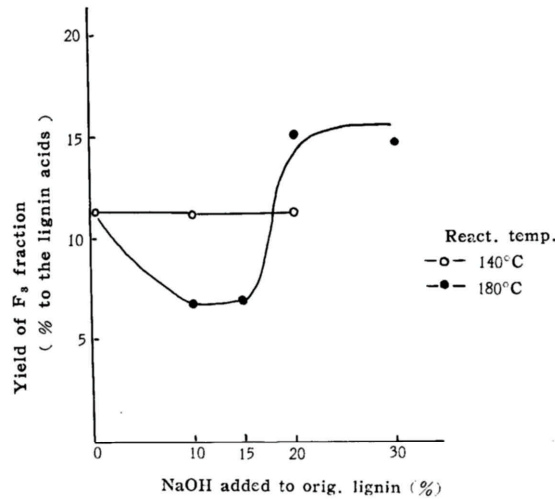


Fig. 5 Yield of F₃ fraction vs. NaOH added to orig. lignin.

Table 8 Analysis of variance for F_{4,5,6} fraction

Symbols	Sources	S.S.	ϕ	V	F ₀
B	NaOH added to orig. lignin	21097	1	21097	83.39 **
A × B		9555	1	9555	37.77 **
B × C		2418	3	806	3.19
e'	Error	2528	10	253	
T	Total	35598	15		

Note C : React. times

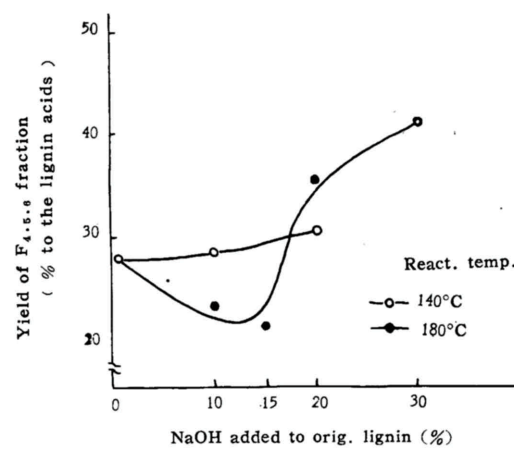


Fig. 6 Yield of F_{4,5,6} fraction vs. NaOH added to orig. lignin

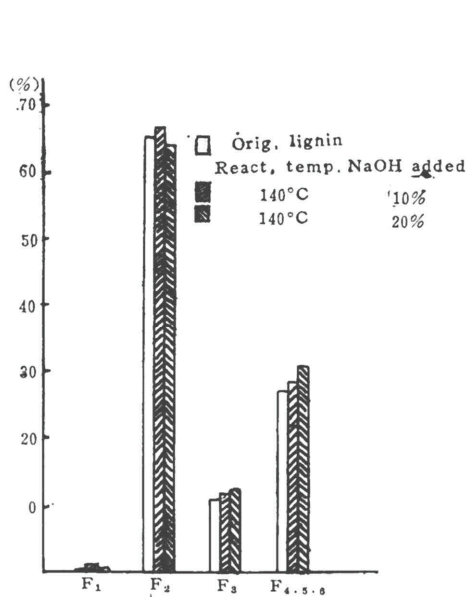


Fig. 7 Hystogram of fractionation values (1)

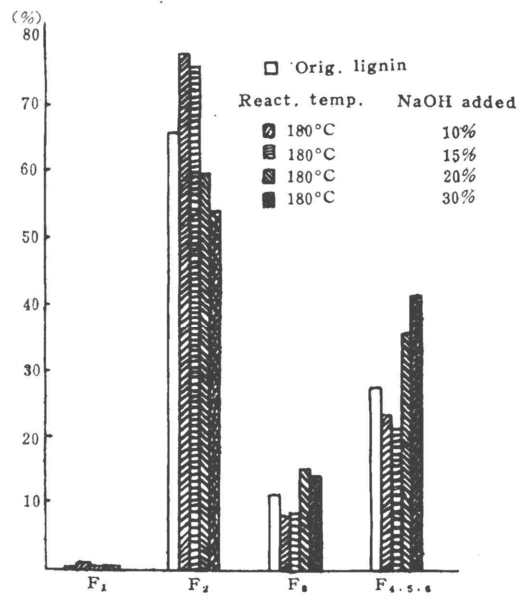


Fig. 8 Hystogram of fractionation values (2)

加率と反応温度の交互作用が高度に有意と認められたのでこれらの関係を平均化した数値で示すとFig. 7およびFig. 8のごとくになり、全体的なリグニン酸の内容変化がよく理解できる。

2.2. アルカリ分解液とホルムアルデヒドとの反応

前項迄の試験によってアルカリ分解処理は、反応液ならびにリグニン酸の物性および組成に大きな変化をもたらし、分解反応と重縮合反応のおこっていることが認められた。これらの事実はEkman⁸⁾による研究またはKratzl⁹⁾らによるモデル実験の結果によっても充分推察されることであり、低分子化されていても活性点が被覆され低分子化即活性化処理とはいふ難しいこともある。

以上の諸理由により、アルカリ分解処理の最適条件を選定する指標を得るため、リグニンペーストおよび分解液のホルムアルデヒド反応量を比較検討した。

2.2.1. 試験方法

(1) 試料および試験計画

前項と同一リグニンを用い、試料に対して10%および20%のNaOHを加え、液比1:4で調製したペースト400gを内容積500mlの振盪式オートクレープ(振盪回数70c.p.m.)に装入し140および180度で2hrs. 処理した反応液およびペーストを供試々料とし、これらを一定条件下でホルムアルデヒドと反応せしめて残留ホルムアルデヒドおよびカニツアロ一反応によって生ずるメタノールをガスクロマトグラフ法によって測定した。

(2) ホルムアルデヒドとの反応方法および定量方法

ホルムアルデヒドとの反応は、500ml容量のセパラブルフラスコに分解液またはペースト

175g (リグニン質35g), 水142g, ホルマリン (ホルムアルデヒド36%, メタノール6%) 33gを精押して混合し, マグネチックスターラー付ウォーターバスにて攪拌しながら60 で 90min加熱反応せしめた。

反応液は直ちに室温迄冷却後, 精秤した約15gの反応液に内部標準物質として0.5mlの アセトンを添加してFig. 9に示す方法で分析用試料を調製した。分析用試料はダイアソリ ッドSにジエチレングリコール・サクシネートをコーティングしたカラムを用い, ガスクロ マトグラフ法¹⁰⁾によって遊離ホルムアルデヒドおよびカニツアロー反応によって生成され

たメタノールを定量し, 次式によっ て反応ホルムアルデヒド量 (Fr) を算出した。なお操作条件はカラム 温度110 , He流量27ml/minで ある。

$$Fr = Fo - [Fi + 2 \times (Mi - Mo)]$$

但し, Fo: 添加ホルムアルデヒド量 (mol)

Fi: 遊離ホルムアルデヒド量 (mol)

Mo: 添加ホルマリン中のメタノール量 (mol)

Mi: 反応液中のメタノール量 (mol)

クロマトグラムの一例をFig. 10に示すが, ここで採用した反応条件は縮合反応がおこらずメチロール化反応が優先的におこると考えられる条件である。

2.2.2. 試験結果

ホルムアルデヒドとの反応前後のPH, 粘度および反応ホルムアルデヒド, 生成メタノール量をTable 9 およびTable10に示す。

ホルムアルデヒドとの反応前のPHが, 同一ペーストを用いたにもかかわらず変化しているのは, アルカリ分解処理条件によってpHが変化しているためで, 酸性基の増加が推定さ

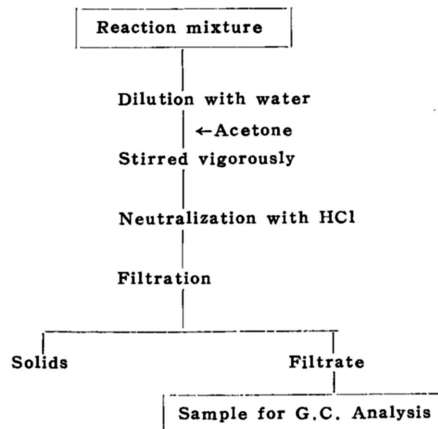


Fig. 9 Preparation procedure of sample for G.C. analysis

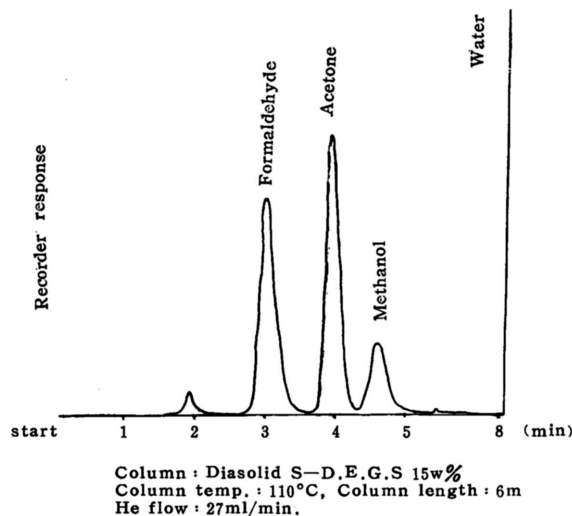
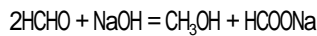


Fig.10 Gas chromatogram of formaldehyde and methanol

れる。またホルムアルデヒドとの反応後のPHがさらに低下しているのは、ホルムアルデヒドのカニツアロー反応より生成される蟻酸のためである。即ち、



カニツアロー反応は各試験においても生じており、反応時のpHが高い程はげしいことが生成メタノール量より認められる。またホルムアルデヒドとの反応前後の粘度は殆んど変化しておらず、少くとも大きな縮合反応はおきていないといいうる。

ホルムアルデヒド反応量は、ペースト、アルカリ分解反応液ともにNaOH添加率20%の

方が大であり、またアルカリ分解条件によって変化している。即ちNaOH添加率10%の場合、140 では分解反応も起らず活性点の増加も認められないが、180 になるとホルムアルデヒドの反応量が低下している。これは前項試験により、アルカリ反応液の粘度上昇、リグニン酸の分子量増加が認められていること、ならびにKratz⁹⁾らによるモデル実験、例えばクレオゾトールをアルカリ処理するとメタノールおよび炭酸ガスがえられると同時に多量のピクレオゾール(6.6 - bicroesol)が見出されていることなどよ

Table 9 Properties of lignin-formaldehyde reaction mixture

React. conditions of alkaline cooking		pH at 25°C		Viscosity at 25°C (c.p)	
NaOH added (%)	React. temp. (°C)	Before reaction	After reaction	Before reaction	After reaction
10	0	11.25	10.90	2.10	1.94
	140	10.70	10.38	2.21	1.93
	180	10.42	10.20	1.90	1.84
20	0	12.70	11.85	2.19	2.01
	140	12.35	11.80	1.91	1.90
	180	12.00	11.53	1.79	1.82

Table 10 Quantities of HCHO reacted with lignin and CH₂OH produced by Cannizzaro reaction

React. condions of alkaline cooking		HCHO absorbed	CH ₂ OH produced by Cannizzaro reaction (%)※
NaOH added (%)	React. temp. (°C)	(mol/100g lignin)	
10	0	0.111	3.40
	140	0.106	3.17
	180	0.069	3.47
20	0	0.158	10.56
	140	0.175	7.25
	180	0.155	7.26

※: CH₂OH produced (mol)/HCHO added (mol)×100

り活性点の減少が推定される。

またNaOH添加率20%、140 で処理すると分子量も僅か低下し反応量が増加しているが、処理温度を180 とすると分解反応が主反応となっているにもかかわらず、ホルムアルデヒド反応量はペーストとほとんど同一であり、活性点の被覆と分解とが同時におこり、結果的には原試料と同程度の反応量を示したものとする。

以上の諸点より、反応が活性化の方向で進んだものとしてNaOH添加率20%、反応温度140 の条件が最も適当であると認めた。なお、このようにホルムアルデヒドとの反応性を向上し得るアルカリ分解を以下活性化といい、活性化処理したリグニンを活性化リグニンということにする。

3. 装置試験

3.1. 試験装置および試験方法

3.1.1. 試験装置の概要

アルカリ分解試験装置のフローシートをFig. 11に示す。本工程はペースト調製槽，貯槽，計量槽，ペースト圧送用ポンプ，連続反応筒よりなっており，ペースト調製槽は90°の捻りをもつ一種の櫂型攪拌機（74r.p.m）およびギヤ・ポンプを附属している。

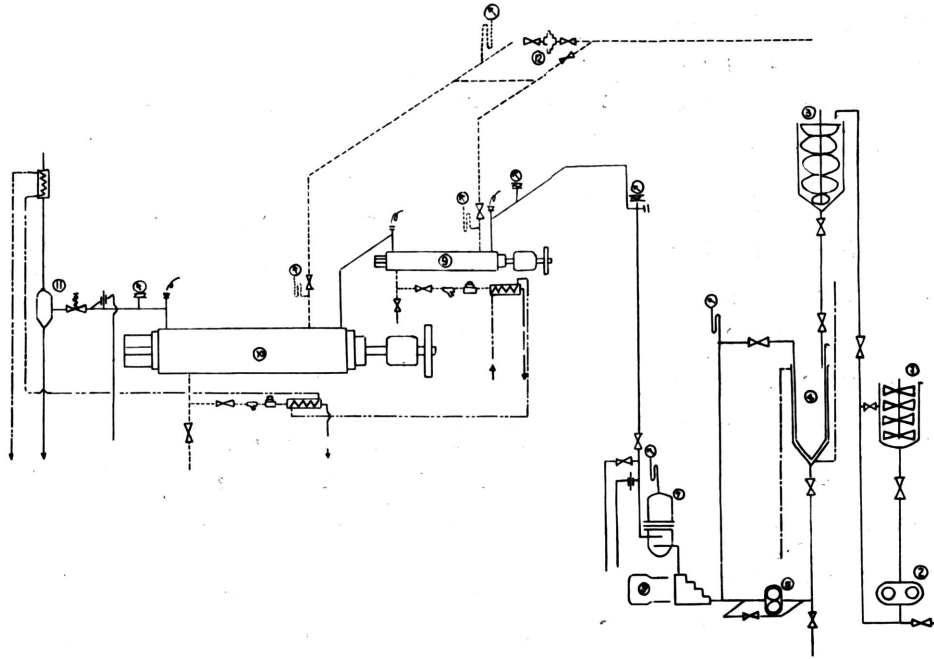


Fig.11 Flow sheet of continuous degradation process of lignin

また貯槽には螺旋帯翼攪拌（60～350r.p.m.）を使用しており，これらの攪拌機はとくに高粘性物質の均質攪拌混合および低速回転による気泡混入防止効果があり¹¹⁾，プランジャーポンプでの圧送トラブルを生ぜしめない

本装置によって調製されたリグニン・ペーストは計量槽で計量されながらギヤポンプおよびプランジャーポンプによって圧送される。また本試験装置

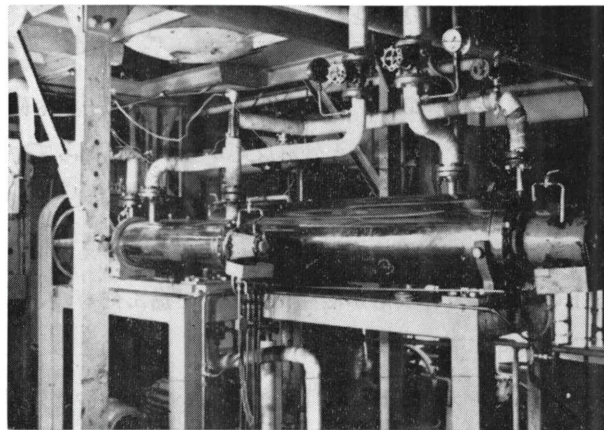


Photo.2 Continuou reactors.

では内部温度に対応する蒸気圧力より常に高い圧力を加えなければならないため、反応系中には蒸気層または空気層が存在せず、したがってプランジャーポンプの吐出による圧力変動が大きく操作上困難と危険を伴ってくる。それ故反応系圧力の脈動防止のためエア・チャンバーを設置した。圧送されてきたペーストは連続反応筒AユニットおよびBユニットによって所定の反応温度と時間を賦与され、自動圧力調整弁を経てブローサイクロンによって常圧にもどされ冷却貯液される。

連続反応筒Aユニットは内容積0.4lでブレードのついたシャフトを高速回転させる掻面式の熱交換機であり、所定温度を付与された原料は、同一温度の熱媒体で保持された反応筒Bユニットに圧送される。なおシャフト回転数は325r.p.m.であり、ペースト送液量を規整することにより、必要な反応時間だけ滞留させ連続的に反応せしめる。

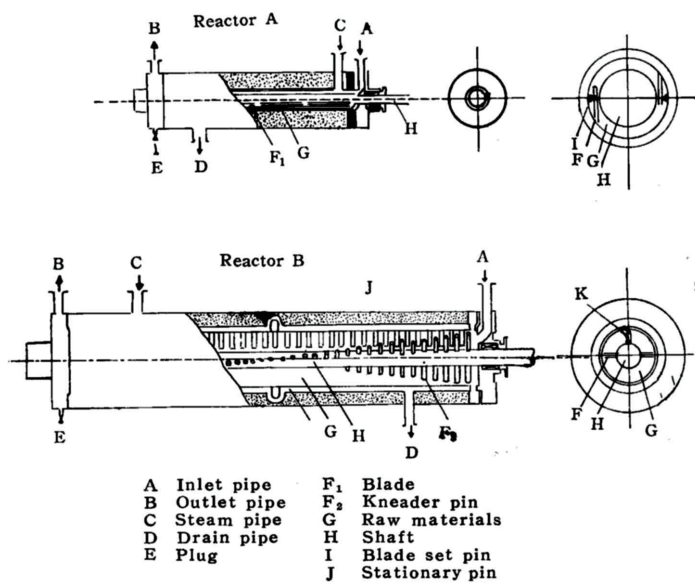


Fig.12 Structure of Reactors.

伝熱シリンダーであるAユニット内には、Fig. 12に示すごとく比較的断面積の大きな回転軸が通り（内部液の流通路は筒直径の約14%）、回転軸に自由支持されている掻き取りブレードは、遠心力と液抵抗によって伝熱面に密着され、内部液はブレードによって掻き取られる間のごく短時間内に受けとった熱量が、つぎのブレードの掻き取り操作によって原料（内部液）もろとも壁面より剥離し、遠くはなれた原料内部に混和されることによって熱伝導がおこなわれる。ここで掻き取り時間々隔（ t ）はつぎの通りである。

$$t = \frac{60}{nZ} = \frac{1}{11} \text{ (sec)}$$

n : 回転数 (r.p.m.)

Z : ブレード列数

なお本装置での均一反応性の優秀さは、すでに高粘性ペースト（粘度 40~100P）である

加水分解リグニンによる試験結果より実証されている⁵⁾。例えばNaOH添加率20%および30%、温度180℃、時間3hrで連続反応せしめた反応液の不溶解分の95%信頼限界はそれぞれ2.30±0.18% (対液) および1.39±0.02% (対液) であった。

また反応系の圧力はショートパスを防ぐため、常に外筒の蒸気圧力より高く保つようしながら自動調圧弁より排出されるが、本装置は、内部圧の変化に伴い伸縮するブルドン管の動きにより弁の開閉度を調節する一次圧自動調整弁である。

3.1.2. 試験方法

試料は針葉樹材パルプ排水よりリグニン質を析出させベルトフィルターでろ過採取し湿潤ケーキのまま供試した。試料の性状は下記の通りである。

含水率 73.56%

リグニン酸 (対試料) 91.30%

硫黄 (対リグニン酸) 1.70%

試験装置による反応条件、即ち活性化条件としては、基礎試験結果よりNaOH添加率20%、反応時間2hr、反応温度140℃を選定した。また基礎試験においては、不均質反応防止のため液比1:4に限定して反応せしめたが、攪拌効率の高い試験装置による場合はさらに低液比での均質反応が可能であると考えられるため、適当な液比の

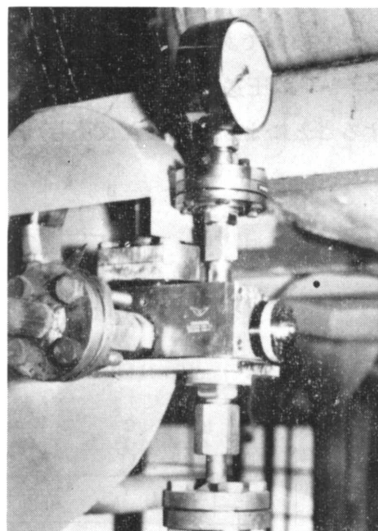


Photo.3 Automatic pressure controller

選定試験をおこなった。即ちリグニン粉末を用いて種々の液比でのペーストを作製し、B型回転粘度計 (東京計器製作所製) によって粘度測定をおこない (Table 11) に示す結果をえたので、単位時間当りのリグニン処理量を増大させることも考慮して装置試験においては、液比1:3で活性化せしめることとした。

なおこの場合NaOH添加率10%は、試料リグニンの官能基中、フェノール性水酸基およびカルボキシル基含有量より推定すると必要最少限量であるため、全試料が可溶化しえ

Lignin : NaOH added (%)	NaOHaq				
	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
10	—	0.70	0.21	0.07	0.06
20	12.12	0.69	0.22	0.10	0.07

ないこともあり、粘度測定値が不正確であることは免れえない。

送液量は連続反応筒B入口より出口調圧弁迄の容積 (43l) が滞留時間に関係するため

$$\frac{43 \times 1.10}{2} = 23.65 \text{ (kg/hr.)}$$

で送液することとなる。

上記の条件で調製したリグニン・ペーストおよび反応液については粘度、比重、全固形分、

灰分, リグニン酸, 硫黄分を測定すると同時に, 運転中における飽和蒸気(熱媒体)の温度および圧力, 反応圧, 反応温度, 送液量, 蒸気使用量を測定した。

3.2. 試験結果

3.2.1. 運転状態

試験運転結果の一例をTable 12に示す。ただし定常状態になってからの数値である。

ペースト送液量は平均24.76kg/hr。(送液容量×ペースト比重=21.8×1.136)であり,

Table 12 Operations data of the continuous reactor

Time (hr.)	Items	Temperature (°C)			Pressure (kg/cm ²)		Steam consumption (A+B) (kg/hr.)	
		Paste	A outlet	B outlet	Steam	Reactor		
0.5		13	142	144	152	4.0	4.4	14.4
1.0		15	144	146	152	4.0	4.2	—
1.5		16	144	145	152	4.0	4.4	14.4
2.0		16	144	146	152	4.0	4.2	13.6
2.5		16	144	144	152	3.9	4.7	15.0
3.0		16	145	148	152	4.0	4.2	—
3.5		17	144	144	152	4.0	4.8	13.0
4.0		17	145	146	152	4.0	4.7	12.5
4.5		18	144	145	152	4.0	4.5	—
5.0		18	140	143	152	4.0	4.5	13.1
max.		18	145	148	—	4.0	4.8	15.0
min.		13	140	143	—	3.9	4.2	12.5
Av.		16.2	143.6	145.1	152.0	3.99	4.46	13.71

大体所定の活性化条件を満足せしめることができた。

蒸気消費量は平均13.7kg/hr.であり, このうち6.8kg/hr.は反応筒Aのみで消費されている。ここでリグニン・ペーストの加温に要する熱量(Q)を試算するとつぎのごとくで

あり, 152°Cの蒸気を $\frac{2618}{504.5} \div 5.2\text{kg/hr}$ 必要とする。

$$Q = 0.83 \times (143.6 - 16.2) \times 24.76 = 2618 \text{ (kcal/hr.)}$$

即ちここで測定された蒸気中には, 放熱, トラップの効率などによって消費されるエネルギーも含まれており, 反応にのみ消費されたものではないが, 便宜上ペーストまたはリグニン質単位当りの蒸気消費量を算出し硫酸リグニンの場合⁵⁾と比較すると下記のごとくになる。

(i) クラフトリグニンでの消費蒸気量

諸元 液 比 1 : 3
 反応温度 140°C
 反応時間 2 hr

$$\text{ペースト単位当り消費蒸気量} = \frac{13.71}{24.76} = 0.55\text{kg/kg}$$

$$\text{リグニン質単位当り消費蒸気量} = \frac{13.71}{24.76 \times 0.2426} = 2.28\text{kg/kg}$$

(ii) 硫酸リグニンでの消費蒸気量

諸元 液 比 1 : 6
 反応温度 180°C
 反応時間 3 hr

$$\text{ペースト単位当り消費蒸気量} = \frac{17.96}{13.83} = 1.30\text{kg/kg}$$

$$\text{リグニン質単位当り消費蒸気量} = \frac{17.96}{13.83 \times 0.1361} = 9.55\text{kg/kg}$$

当然のことであるが、これら2種リグニンのアルカリ分解試験を通じ、供試リグニンは高濃度で、しかも緩和な条件で処理するため本工程での所要経費は硫酸リグニンの場合に比し極めて小さくなる。

また本試験では極めて均質なペーストを調製することができ、しかも全く支障なく連続アルカリ分解することが可能であった。

3.2.2. ペーストおよび活性化液の性質

Table 13に示すごとく、活性化液の粘度は活性化処理することによって小さくなっており、分解反応が進んでいることが充分予測される。活性化液のリグニン酸収率は試料に対し88.21%となっており基礎試験結果(94.68%)より小さく示されているのは試料の純度によるものである。それ故ペースト中のリグニン酸に対する数値に換算すると96.61%となり基礎試験と類似した値を示す。

Table 13 Properties of lignin paste and cooked liquor

Samples	Viscosity (Poise)	The lignin acids		Ash % to the lig. acids	Sulfur	
		% to cooked liquor	% to orig. sample		% to the lig. acids.	% to the total solid
Lignin paste	0.24	22.15	91.30	0.21	1.70	1.95
Cooked liquor	0.18	21.40	88.21	0.23	1.45	1.53

さらに基礎試験と同一手法によりリグニン酸の溶剤分別をおこないTable14の結果をえたが基礎試験と殆んど同一である。

Table 14 Fractionation of the lignin acid prepared with continuous reactor (%to the lignin acid)

F ₁	F ₂	F ₃	F _{4,5,6}
1.24	63.43	11.03	30.17

以上の諸結果より次のごとく要約される。

(イ) 供試リグニンは比較的分子量が小さいため

液比は1:3で充分であり、全く支障なく連続活性化処理することができる。

(ロ) 低液比で処理するため、単位時間当りのリグニン処理量が多く、エネルギー消費量は硫酸リグニンの場合に比し遥かに小さい。

(ハ) 活性化液の性状はよく基礎試験結果を再現することができた。

4. 総 括

基礎試験において、クラフトリグニン（以下単にリグニンという）のホルムアルデヒドに対する反応性を向上せしめかつ均質な付加縮合反応を起させる水酸化ナトリウム（NaOH）によるアルカリ分解条件を選定し、さらにその結果の再現性および製造原単位算出資料を得るための小規模試験装置による装置試験を実施した。

（1）基礎試験

NaOH添加率10～30%，反応温度140～180℃，反応時間0.5～3.0時間と変化させて実験室的にアルカリ分解をおこない、反応液の粘度およびリグニン酸の分子量ならびに有機溶剤分別法によるリグニン酸の組成変化等を測定した。また反応液とホルムアルデヒドをモル比1：4（但し反応液中のリグニン酸94gを1モルと仮定）60℃で90分加熱反応せしめ反応量を測定した。これらの結果、反応液の粘度変化および組成変化に大きな影響を与える要因はNaOH添加率と反応温度であった。またリグニンのアルカリ分解反応時には分解反応と同時に重縮合反応を伴うことが認められ、反応性を向上させるためには重縮合より分解が主反応となりうる条件を選定する必要がある。即ち、NaOH添加率の低い10～15%程度では、反応液の粘度が分解前のペーストより高く、分子量も原料リグニンで1334，1400，3時間処理では1384，1800℃処理では1476と増大し重縮合反応が主反応となっていることが認められる。この傾向は反応温度の高いほど顕著であり、1800℃処理ではリグニン酸の高分子部分であるF₂区分が原料リグニンより増加し、低分子部分であるF₃，F₄，F₅，F₆区分は減少していることから裏づけられた。なおホルムアルデヒドとの反応量は、リグニン100g当り分解前のペーストで0.11mol，1800℃処理で0.07molと重縮合反応の進行による低下の傾向が認められた。一方NaOH添加率が20%以上の場合には、反応液の粘度およびリグニン酸の分子量は低下し、また反応温度、NaOH添加率が高くなるほどF₂区分は減少して、F₄，F₅，F₆区分が増加しており、低分子化が主要な反応であることが推定された。なおこの場合、1400℃処理液ではホルムアルデヒドとの反応量が0.16mol / 100gより0.18mol / 100gと増加しているが、1800℃処理では低分子化にもかかわらず0.16mol / 100gとほとんど分解前と変わらない数値を示す。これは活性点の被覆と分解とが同時に起り、結果的には原試料と同程度の反応量を示したものと考えられる。

以上の結果から、NaOH添加率20%，反応温度1400℃のアルカリ分解条件が最も適当であり活性化の方向で反応が進んだものと認められる。なお、このようなアルカリ分解を以下活性化といい、活性化したリグニンを活性化リグニンということにする。

（2）連続反応筒（オンレーター）による装置試験

小規模試験装置は、ペースト調製槽、貯槽、計量槽、ペースト圧送用ポンプおよび連続反応筒よりなり、連続反応筒はAユニットおよびBユニットにわかれ、Aユニットは所定温度まで原料を加熱する熱交換機であり、Bユニットは所定温度で所定時間原料が保持され連続的に活性化しうるよう設計されたものである。

装置試験における活性化条件は、基礎試験の結果より NaOH 添加率20%、反応時間2時間、反応温度 140°C を選定した。また各種液比で調製したペーストの粘度を測定した結果から、試験装置の攪拌効率が高いことならびに単位時間当りのリグニン処理量を高くすること等を考慮して液比は 1 : 3 とした。

以上の条件で調製されたリグニン・ペーストおよび活性化液の粘度、リグニン酸収率、溶剤分別値等を測定し、さらに運転中における飽和蒸気の温度および圧力、反応圧、反応温度、送液量、蒸気使用量を測定した結果、ペースト送液量は 24.76kg/hr で大体所定の活性化条件を満足せしめその活性化液の性状はよく基礎試験の結果を再現した。また供試リグニンは比較的分子量が小さく、低液比で処理することが可能であるため、硫酸リグニンに比して遙かに少ないエネルギーで活性化できた。

文 献

- 1) Marton, J. ; Tappi 47, 713 (1964).
- 2) 小林晃夫, 葉賀忠照, 佐藤孝一郎; 木材学会誌, 12, 305 (1966).
- 3) Meyer, W. G., and Come, J. G. ; Chem. Eng. Prog., 54, 178 (1958) , Hearon, W. A. ; Tappi, 45, 28A (1962) ; Haller, A. K. : Tappi, 45, 132A (1962).
- 4) 種田健造, 長谷川 勇; 第11回リグニン化学討論会要旨, P104 (1966).
- 5) 北海道鋸工業開発計画調査, 木材化学試験調査報告書 (リグニン利用開発) 昭和40年.
- 6) Marton, J. and Marton, T. ; Tappi, 47, 471 (1964).
- 7) 阿部 勲, 窪田 実, 布村昭夫, 森 滋; 木材学会誌, 14, 283 (1968).
- 8) Ekman, K. ; Tappi, 48, 398 (1965).
- 9) Kratzl, K. Gratzl, J. and Claus, P. ; Lignin structure and Reaction, American chemical society, P.157 (1966).
- 10) 阿部 勲, 窪田 実; 林産試研究報告 No.50 (1967).
- 11) 永田進治等; 化学工学, 21, 278 (1957).

リグニン樹脂発泡体に関する研究

第3報 レゾール型縮合法による発泡性リグニン樹脂 の製造試験

目 次

1. 緒言	45
2. 基礎試験	45
2.1. 予備試験	45
2.1.1. 2層分離	46
2.1.2. 灰分含有率の影響	48
2.1.3. 熱可塑性樹脂の添加	50
2.1.4. 発泡剤の選定	52
2.1.5. 揮発分の影響	54
2.2. リグニン樹脂の製造	55
2.2.1. リグニン樹脂の縮合試験(その一)	55
2.2.2. リグニン樹脂の縮合試験(その二)	59
3. 装置試験	63
3.1. 試験方法	64
3.2. 試験結果	66
3.2.1. 樹脂の縮合および2層分離	66
3.2.2. 脱水混練	67
3.2.3. 発泡性リグニン樹脂粉末の物性	71
4. 発泡性リグニン樹脂の製造原単位	72
4.1. 物質収支およびエネルギー所要量	73
4.2. 製造原単位	75
5. 総括	75
文献	77
Summary	78

1. 緒言

リグニンにホルムアルデヒドを反応させて樹脂を生成させる場合、その反応機構については今日全く不明である。しかしリグニンの化学構造とSchulerudらの報告¹⁾等からも、その基本構成単位であるコニフェリールアルコールのC₅位においてホルムアルデヒドが付加縮合反応することはほぼ確実と考えてよい。

前報において、クラフトリグニンを適当な条件下でアルカリ分解すると低分子化してホルムアルデヒドとの反応性がより増大するので、その場合のリグニンを活性化リグニンと呼称すると述べた。しかし前報で詳述した活性化リグニンの諸物性値とホルムアルデヒドとの反応量等から考察するに、活性化リグニンのみとホルムアルデヒドとで縮合して得られるリグニン樹脂では、微細にして均質な泡沫組織の形成に主要な因子となる高度の流動性と適度の熱硬化性能を求めることはほとんど不可能に近い。そのため、筆者らは活性化リグニンとフェノールおよびホルムアルデヒドとの共縮合による所謂3成分系のリグニン樹脂について、その共縮合条件等を種々検討した結果、活性化リグニンとフェノールの配合モル比（リグニン酸を基準としその分子量をフェノールと同一と仮定）が0.6 : 0.4より以上にフェノールを配合すれば、レゾール型、ノボラック型いづれの縮合形式によっても、加熱により良好な泡沫組織を形成する発泡性リグニン樹脂の製造可能なることを認めた。

本報では、苛性ソーダを触媒とするレゾール型の発泡性リグニン樹脂について、その適正な製造条件を選定するための基礎試験結果と、その再現性および製造原単位算出の基礎資料を得るため実施した小規模試験装置による装置試験結果を取纏め、さらに第1報および第2報の装置試験結果もあわせて製造原単位を試算した。

2. 基礎試験

発泡性リグニン樹脂の製造工程は複雑であるが、大別すれば二つの工程に分けられる。即ち第一の工程は活性化リグニンとフェノールおよびホルムアルデヒドを添加配合して共縮合後、生成したリグニン樹脂溶液からリグニン樹脂を分離し（2層分離と称する）、大部分の水分および水溶性物質を除去する工程である。第二の工程は2層分離したリグニン樹脂に適量の熱可塑性樹脂、発泡剤を添加し、さらに加熱脱水しながら所謂ベークライトB状態まで縮合度を高め発泡性リグニン樹脂とするものである。

これら一連の製造工程における適正条件を選定するためにはその要因も多くかつ相互に関連性を有するので、予備的な試験をくり返し実施して、大略の製造条件範囲を予め設定する必要を認めた。

2.1. 予備試験

予備試験項目としては、活性化リグニンとフェノールの配合比、2層分離、灰分含有率の影響、熱可塑性樹脂の添加、発泡剤の選定および揮発分の影響をとりあげた。なお活性化リグニンとフェノールの配合比については紙数の関係上省略するが、0.6 : 0.4ないし0.5 : 0.5の範囲が適当と認めた。

2.1.1. 2層分離

リグニン樹脂液中には、活性化リグニン液中の親水性有機物および塩類等の非フェノール性物質が移行し、また遊離ホルムアルデヒド等もリグニン樹脂発泡体の性能を劣化させるから可及的に除去する必要がある。なお、発泡性リグニン樹脂中の水分が多い場合、均質な発泡体を得られないので十分脱水しなければならない。

これらの理由により、各種条件下で反応させた縮合液を酸中和して樹脂を析出させ液相の上層と樹脂相の下層との2層に分離させ、樹脂分、灰分、非樹脂分の配分比を測定し、2層分離手法の可能性について検討を加えた。

(1) 試験方法

1) 試料

クラフトリグニン（以下単にリグニンという）は含有非リグニン量の影響も検討するため1段ろ過リグニンおよび再ろ過リグニンをを用い（第1報を参照）、1段ろ過リグニンはNaOH添加率5, 10, 20%, 再ろ過リグニンは20%のみで、反応温度140℃, 反応時間2hrsで活性化した。

2) 縮合条件

供試活性化液中のリグニン量（灰分等を含む）を基準として、リグニン：フェノール：パラホルムの配合モル比=0.6：0.4：0.4および0.6：0.4：1.2とし、Fig. 1の方法にのっとり縮合した。

ここで1段縮合をおこなった場合の苛性ソーダ源として活性化リグニンの一部を用い、2段縮合時に残量を配合した。

3) 2層分離

各種条件下で得られたリグニン樹脂液を冷却後50%濃度硫酸を用いて充分捏和しながらpH4および7迄中和した後、遠心分離機（久保田製作所製）によって2層分離をおこなった。遠心分離条件は2,500r.p.m.（最大遠心効率 1.4×10^3 ）10minである。

4) 測定項目

2層分離された上層および下層液は、それぞれ収率、全固形分、灰分および全固形分中のメトオキシ基を測定した。なおメトオキシ基は島津製アルコキシ基定量装置によって定量した。

(2) 試験結果

1段ろ過リグニンからの活性化リグニンを供試料とし、縮合および2層分離した場合上下層液の固形分配分比および灰分量をTable1に示す。

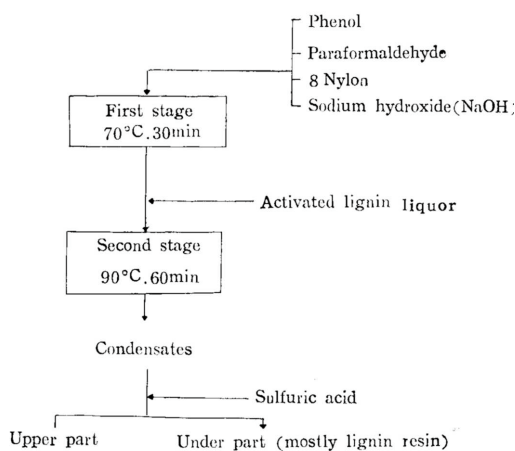


Fig.1 The preparation method of lignin resin

固形分配比および灰分は、樹脂液全体の全固形分を100とした数値で示す。また活性化時のNaOH添加率10%以上の場合、ホルムアルデヒドを1.2モル配合し縮合すると、この条件下ではゲル化し分離不能となった。

ここで、リグニン中に含まれている糖酸等の非リグニン質有機物含有量を基準として算出した非樹脂分および灰分を除いたものを樹脂分として計算すると、Table2の如くなる。

Table1の結果から上下層固形分に占める灰分の割合を計算しfig. 2に示す。

即ち2層分離することによって下層液中の灰分は8%（対全固形分）程度以下となり、また計算上96%以上の樹脂分が下層液に沈降してくることになり、2層分離手法が充分有効であることを認めた。

この場合、塩類の混入割合が少ないほど下層部の樹脂含有率は高くなり、成形用樹脂として好ましいが、pHの影響度は比較的小さく、pH 7で充分である。

次に再過リグニンからの活性化リグニンを用い、上記と同手法によって縮合、2層分離をおこなった結果をTable3に示す。

この結果によると下層液の灰分含

$$\text{有率は} \frac{5.7}{82.6} \times 100 = 6.9\% \text{ および } \frac{5.4}{80.8}$$

$\times 100 = 6.7\%$ 、樹脂分の分配率も99%および97%であり、樹脂分の大部分が下層液に移行している。

ここでリグニン樹脂分は、いずれも単にリグニン試料中の非リグニン有機質物を除いて算

Table 1 The contents of total solids and ashes in lignin resin under the various preparation conditions

	pH at separation	Test No.	1	2	3	4
		add. NaOH (%)	5		10	20
		add. HCHO (mol)	0.4	1.2	0.4	0.4
Total solid	4	Upper part	23	17	22	26
		Under part	77	83	78	74
	7	Upper p.	18	17	20	27
		Under p.	82	83	80	73
Ash	4	Upper p.	14.8	10.5	14.2	20.0
		Under p.	3.5	4.5	4.5	5.9
	7	Upper p.	9.4	8.9	12.1	19.6
		Under p.	4.9	4.4	5.9	6.3

Table 2 Calculated lignin resin contents in upper-and under part

pH at separation	Add. NaOH (%)	5		10	20	
		Add. HCHO (mol)	0.4	1.2	0.4	0.4
			Upper part	0.6	1.1	1.6
4	4	Under part	71.3	75.9	71.0	65.8
		Upper part	2.7	2.6	2.1	1.5
7	7	Under part	73.5	75.9	70.8	74.3

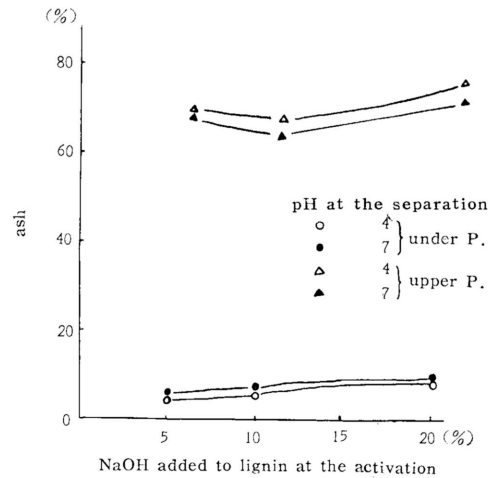


Fig.2 Contents of ash in solid

出したものであるが、この数値の妥当性を検討するため、下層液および上層液中のメトオキシル基含有率を測定し、結果をTable4に示す。

表より明らかな如く、配合されたリグニン質の99%以上も下層部に移行しており、樹脂分の配分比計算値が妥当であること、即ち樹脂分の96%以上が下層液に移行していると判断されるTable2の数値は信頼できる。

これらの試験結果によって2層分離操作は、樹脂液の脱水操作として極めて有効であり、しかも硫酸ソーダを主成分とする灰分の除去も効果的におこなわれることが明らかとなった。

2.1.2. 灰分含有率の影響

2層分離方式により、無機物を含めた非樹脂部分の大部分を除去し得るが、下層樹脂部分にはなお灰分が残留している。これら硫酸ソーダを主要成分とする灰分は吸湿性を有しており、当然発泡体の物性とくに吸湿性に影響を及ぼすものと考えられる。

よってリグニン樹脂中の灰分含有率の変化と発泡体の物性との関連性について検討した。

(1) 試験方法

1) 試料の調製

再過リグニン活性化液を用い、リグニン（灰分等を含む）：フェノール：ホルムアルデヒド配合モル比=0.5：0.5：0.75とし、前項同様2段縮合法による樹脂液をpH7迄硫酸中和後2層分離し、下層液の固形分に対しさらに5, 10, 15%の硫酸ソーダおよび前項同様の発泡剤を添加したのち、湯浴上で脱水させ発泡性リグニン樹脂を調製する。

Table 3 Result of the lignin resin prepared from the refiltrated lignin

	Test No.	5	6
	Sort of HCHO	Paraformaldehyde	37% Formalin
Total solid	Upper part	17.4	19.2
	Under part	82.6	80.8
Ash	Upper p.	13.8	13.7
	Under p.	5.7	5.4
Lignin resin	Upper p.	0.7	2.5
	Under p.	75.3	73.9

Table 4 The content of methoxyl group in the Upper-and Under part.

		Test No.	4	5	6
Total solid (g)	Upper p.		31.2	19.7	22.3
	Under p.		85.1	93.4	93.8
OCH ₃ group content (g)	Upper p.		0.03	0.01	0.03
	Under p.		5.62	6.80	6.28
percentage	Upper p.		0.5	0.2	0.5
	Under p.		99.5	99.8	99.5

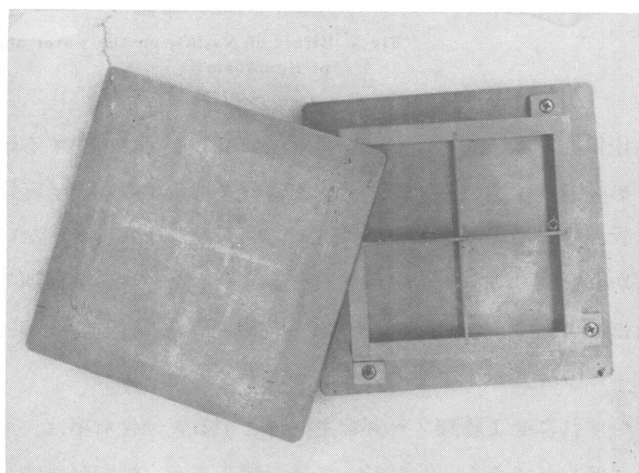


Photo.1 The apparatus for preparing of test pieces

供試樹脂はPhoto.1に示す型枠
 に入れて加熱発泡せしめ、50×50×
 25mmのリグニン樹脂発泡体を各4
 ケ作製した。

2) 物性測定

発泡体は、温度20℃、関係湿度
 60%の恒温恒湿中に一夜放置後、吸
 湿試験および圧縮試験をおこなった。吸湿試験は、温度20℃、関係湿度85%の恒温恒湿室
 中に放置し、経時的に吸湿率（重量増加率）を測定し、圧縮試験はオルゼン型万能試験機を
 用い、荷重速度1.5mm/minにて圧縮強度を測定した。

(2) 試験結果

発泡体はいずれも良好な発泡状態を示しており、物性測定結果をTable5およびFig. 3
 に示す。

Table 5 The physical properties of lignin plastic foam
 (lignofoam); Effect of Na₂SO₄ contents

Specimen No.	Add. content of Na ₂ SO ₄ (%)	Content of ash (%)	Density (g/cm ³)	Compressive strength (kg/cm ²)
1	0	6.4	0.067	2.92
2	5	11.4	0.066	2.57
3	10	16.4	0.073	2.64
4	15	21.4	0.063	2.17

Size of pieces; 50×50×25mm

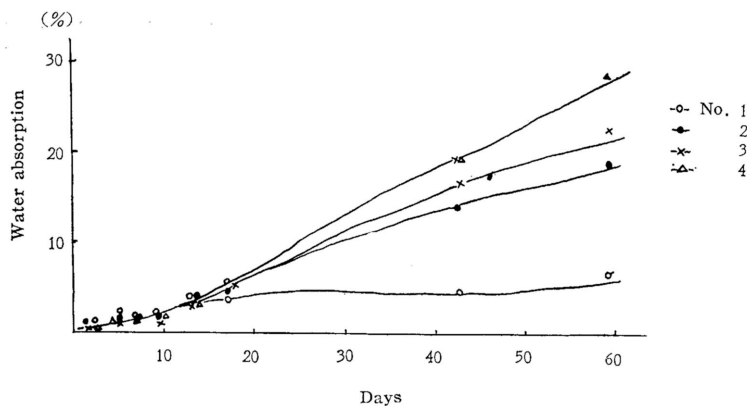


Fig.3 Effect of Na₂SO₄ on the water absorption
 of lignofoam

圧縮強度は硫酸ソーダ添加率の増加にともない減少する傾向がみられ、また吸湿率も大きく影響を受けている。即ち、硫酸ソーダ無添加のもの（灰分含有率6.4%）は2週間経過後も吸湿率の増加は少ないが、硫酸ソーダ量の増大にともない急激に吸湿性が增大している。しかし密度0.1以下の軽量物であるため、僅かの重量増加であっても増加率に大きく影響を及ぼしており、例えば試験No. 1の場合、重量増加率は5.6%であるが体積に対する重量増加率は0.4%以下である。

いずれにせよ硫酸ソーダを主成分とする灰分含有率は、可及的に小さくする必要のあることは明らかである。したがって発泡性リグニン樹脂製造時における脱水操作は単に濃縮するのみでは不十分であり、水溶性の非樹脂部分を除去しうる2層分離手法が妥当であることを確認した。

2.1.3. 熱可塑性樹脂の添加

良好な発泡体を製造するためには、樹脂の流動性（フロー特性）、発泡剤の分解温度、樹脂の硬化時間等の関連性に留意しなければならないが、とくに成形時において樹脂の流動性が適正であり、硬化時間も適度であることが要求される。また一般に熱硬化性樹脂発泡体は脆弱であるという欠点を有しており、リグニン樹脂の場合も例外でないので、熱可塑性樹脂添加による影響について検討した。

(1) 熱可塑性樹脂の選定

1) 試験方法

(i) 供試リグニン樹脂

活性化リグニン：フェノール：ホルムアルデヒド配合モル比=0.5：0.5：1.0，温度80で1hr反応せしめた樹脂液を中和，2層分離して下層液を用いた。

(ii) 発泡性リグニン樹脂の製造方法

上記リグニン樹脂に対し2.6%（リグニンに対し6%相当）の熱可塑性樹脂10種を添加し，湯浴上で脱水濃縮しながら発泡剤10%を添加し，さらにローラー脱水して発泡性リグニン樹脂を調製した。

(iii) 測定項目

リグニン樹脂に対する相溶性を観察後，加熱発泡せしめて発泡状態および揮発分を測定した。

2) 試験結果

結果はTable6に総括されるが発泡状態などにより，ポリスチレン，ポリビニルアルコール，メトキシメチル化ナイロン（ナイロン8）の3種が使用可能であった。

(2) 熱可塑性樹脂添加率と流動特性

1) 試験方法

(i) 発泡性リグニン樹脂の製造

リグニン樹脂は，活性化リグニン：フェノール：ホルムアルデヒド配合モル比=0.6：0.4：1.0，反応条件80，1hr共縮合した。反応終了後の樹脂液はpH7迄硫酸中和後，樹脂分即ち下層液を試料とし，脱水濃縮時に1～10%の熱可塑性樹脂を添加した。

なお供試熱可塑性樹脂としては，上記試験結果からナイロン8およびポリビニルアルコール（PVA）の2種を選定した。

リグニンに対する各可塑性樹脂の配合率はTable7の通りである。

Table 6 Aspect and volatile matter of lignofoam mixed with thermoplastic resin.

Sort	Figure	Aspect	Volatile matter (%)
Polyethylene (high pressure)	fein flake	△	8.9
〃 (low pressure)	powder	#	7.6
Ethylene-Vinylacetate	fein flake	#	7.4
Butyral resin	powder	#	9.6
Metacrylic resin	〃	#	8.9
Acrylonitrilstyren	〃	×	8.3
Polystyrene	fein flake	○	8.4
Styrene(monomer)	liquid	○	8.1
Polyvinylalcohol	powder	△	8.6
8 Nylon	〃	○	8.4

○ good △ fair × poor # bad

Table 7 Sort and quantity of thermoplastic resins added to lignin resin

Sort	Rate (to lignin %)
8 Nylon	1, 3, 5
Polyvinyl alcohol	2, 6, 8, 10

(ii) 物性測定方法

2層分離によって得られた樹脂液は、常法により脱水粉碎後造粒し、流動特性測定用試料を調製した。

流動特性は、高化式フローテスターによってフロー曲線を記録し温度150 における流出割合より、最大流出時における粘度、充填流動割合を次式により算出した。なお測定時の荷重は100kg/cm²である。

最大流出時の粘度は、C点での単位時間当りの流出量をVmlとすると次式で計算される。

$$\eta = \frac{\pi pr^4 \cdot t}{8 \ell v}$$

ここで : 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)

充填流動割合は、前記フロー曲線でB Cに到

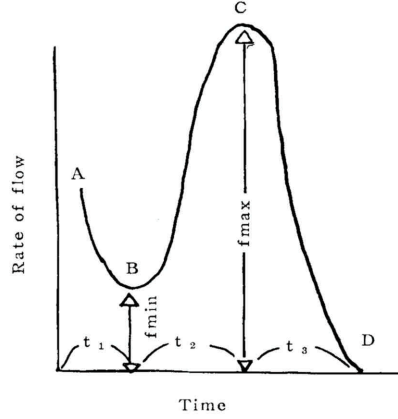


Fig. 4 Typical flow curve

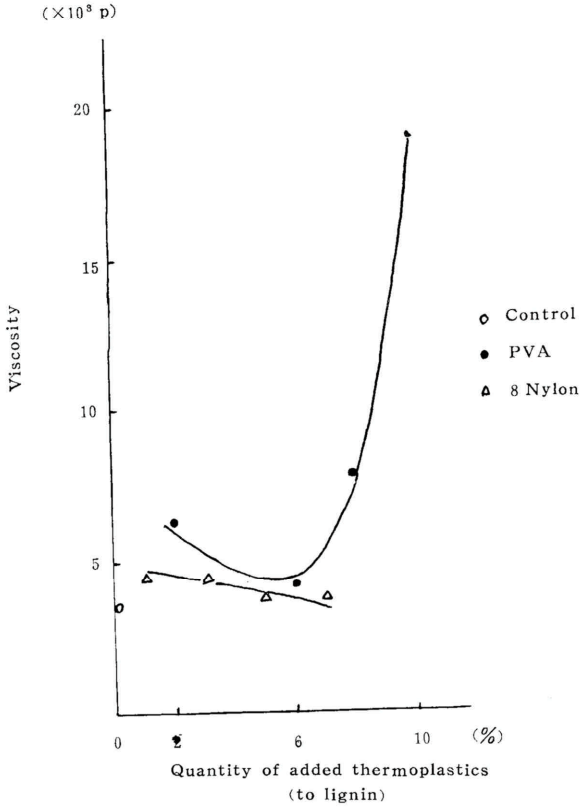


Fig. 5 Relation between viscosity and quantity of added thermoplastic resins

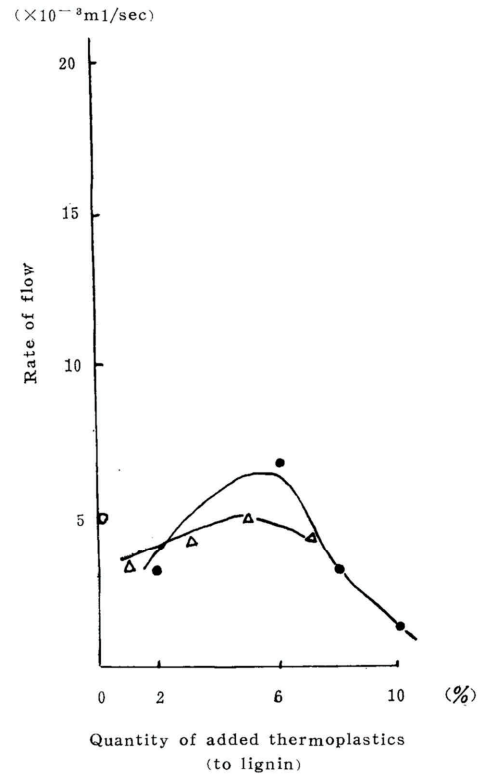


Fig. 6 Relation between rate of flow and quantity of added thermoplastic resins

る流出量と時間 t_2 との比で示され、成形に際し金型に樹脂が充填する時の難易を示す指標となる。

$$\text{流動割合} = \frac{f_{\max} - f_{\min}}{t_2}$$

2) 試験結果

試験結果をFig. 5およびFig. 6に示す。試験結果によると、PVAは配合率6%（対リグニン）において最大流出時の粘度が最小に、また充填流動割合が最大になっている、一方ナイロン8の場合は、最大流出時の粘度が配合率の増加に伴ってわずかに低下し、充填流動割合は配合率3~4%に極大が認められる。この結果、適当量の熱可塑性樹脂の配合によって、樹脂の流動特性を適度に変化しうることが期待できる。

2.1.4. 発泡剤の選定

発泡剤としては現在約20種余が市販されているが、このうち分解温度がリグニン樹脂の硬化温度に近いもの数種を供試発泡剤とし、それぞれ発泡性リグニン樹脂を製造、比較検討した。

(1) 試験方法

1) リグニン樹脂の製造

供試リグニン樹脂は、活性化リグニン：フェノール：ホルムアルデヒド配合モル比=0.5：0.5：1.0、縮合条件、反応温度 70 °，反応時間30min；90 °，60minの2段縮合法により調製し、pH7で2層分離した下層液である。

2) 発泡性リグニン樹脂の調製および発泡条件

下層樹脂液に対不揮発分（樹脂固形分）10%の発泡剤を配合し、脱水粉碎後約2gを直径1cm、高さ約1.8cmの円柱状に造粒、120 °，140 ° および160 ° の恒温乾燥器中に30min放置して発泡成形させた。

使用発泡剤の種類および性質はTable8の通りである。

3) 測定項目

自由発泡物は重量測定と同時にパラフィン被膜で表面を覆い、キシロメーターによって容積を測定して密度、発泡倍率および揮発分量を算出した。

(2) 試験結果

結果をFig. 7~9 に示す。発泡性リグニン樹脂調製中、即ち発泡剤配合後脱水操作中にいずれの発泡剤も多少早期発泡がおこっていたが、とくにTSHおよびBSHはかなりの分解を示した。

供試発泡剤のうち発泡状態、発泡倍率の点よりDPTに尿素系助剤を配合した発泡剤が最も適当である。また発泡剤を配合していない樹脂（ブランク）も揮発性成分が残留している

Table 8 Properties of foaming agents

Sort	Decomposition temp. °C	
	°C	Gas yield (ml/g)
Dinitroso pentamethylen tetramine (DPT)	208	260
DPT 7 + modified urea 3	134	187
Toluensulfonylhydrazid (TSH)	105	125
Toluensulfonylhydrazone (TSHZ)	145	150
Benzensulfonylhydrazid (BSH)	150	120

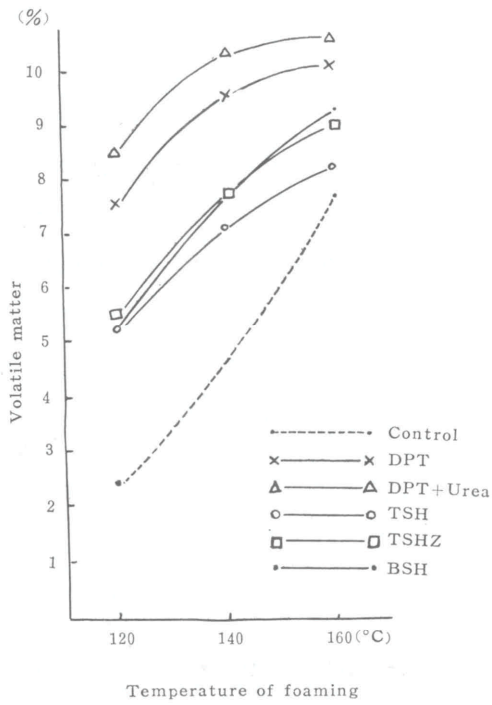


Fig.7 Relation between volatile matter and temperature of foaming with various foaming agents

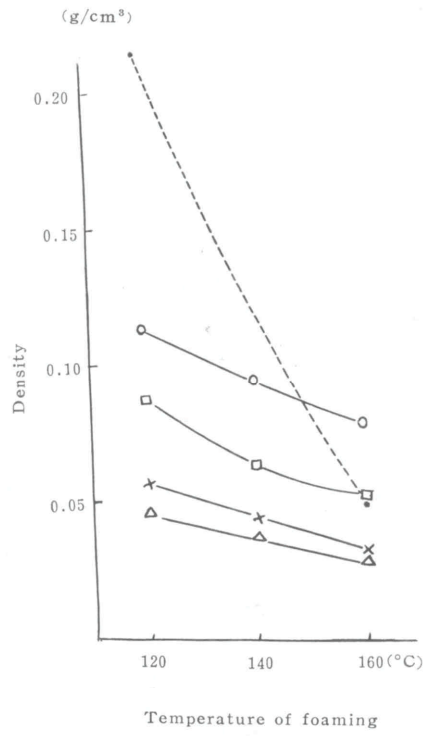


Fig.8 Relation between density and temperature of foaming with various foaming agents

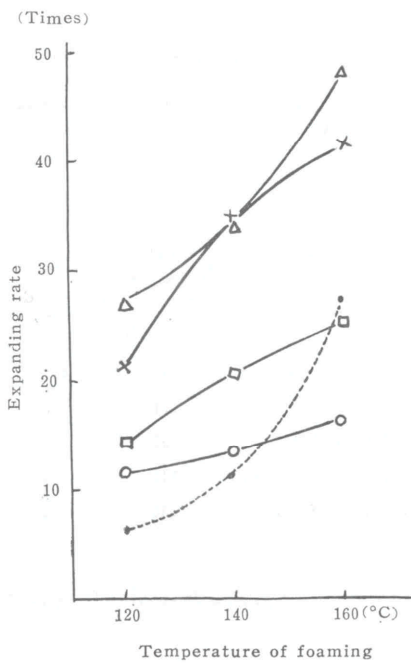


Fig.9 Relation between expansion and temperature of foaming with various foaming agents

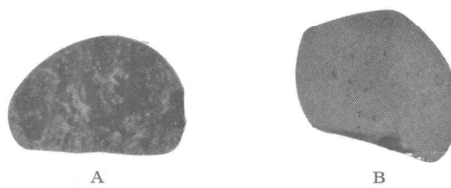


Photo.2 Comparison of lignofoams that foaming agent is added (B) and not (A).

ため気泡をつくり温度の高いほど密度が小さくなっているが、Photo. 2に発泡剤（DPT + 助剤）使用のものと比較して示すごとく、発泡が不均質であり実用に供し難い。

また以上の試験によってDPT + 助剤の発泡剤が適当していることを認めたが、さらに樹脂固形分に対する配合率を5、10および15%と変化させて樹脂を調製し、型枠に入れて発泡させた。なお発泡温度は150℃、時間は20minである。

5%配合した場合も良好な発泡状態を示しているが、10%のものに比し多少色が濃く気泡の被膜が厚いことをものがたっている。また15%配合した発泡体は気泡が大きいかつ粗であり強度も低い。

これらのことより発泡性リグニン樹脂を製造するためには、DPT7に助剤3を混合した発泡剤を樹脂固形分に対し5～10%配合することが適当である。

2.1.5. 揮発分の影響

発泡性リグニン樹脂中の揮発分（発泡剤を除いた水分その他）が高い場合、流動性は良好となるが、加熱発泡成形温度が100℃以上であるためその影響は無視出来ない（Photo. 3参照）。一方脱水所要時間の長いことは、発泡剤の早期分解、縮合度が過度になるなど好ましくない。

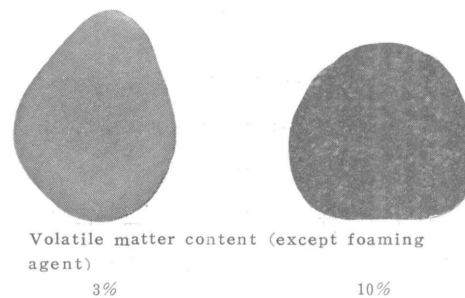


Photo.3 Effect of volatile matter on foaming

そこで適当な脱水条件を見出すため、プラスチックロールを用いて脱水時間を変化させて調製した樹脂の発泡状態を比較検討した。

(1) 試験方法

前項と同一樹脂液に樹脂固形分に対し10%の発泡剤（DPT + 助剤）を配合し、湯浴上で固形分量86%程度迄濃縮後、80℃に加熱したロールによって脱水を行った。

ロールによる脱水時間を0、7、9、30minとして得られた各試料を粉碎し、約2gを直径1cm、高さ約1.8cmの円柱状に造粒し

120℃の恒温器中に30min放置して発泡させる。またそれぞれの発泡体は発泡状態を観察後、前項同様パラフィン薄膜で表面を覆いキシロメーターによって容積測定をおこない、密

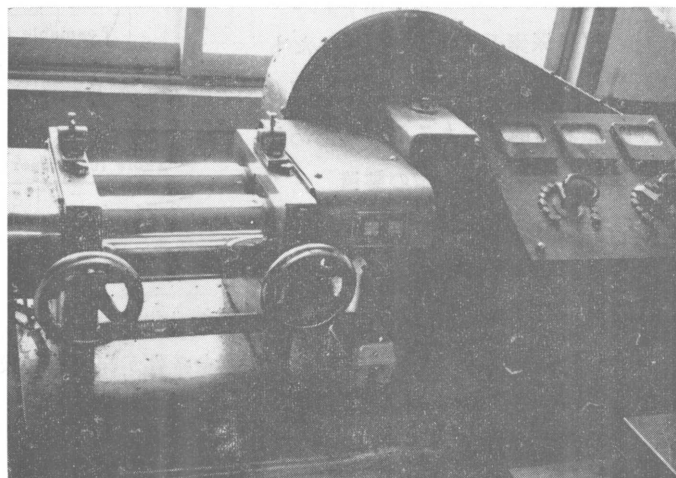


Photo.4 Plastic roller

度および発泡倍率を算出した。

(3) 試験結果

試験結果はTable 9に纏めて示す。

Table 9 Effect of volatile matter (except foaming agent) in resin

Dehydration times on the roller (min)	Aspects of resin on the roller	Properties of lignofoam			
		Volatile matter (%)	Aspect	Density (g/cm ³)	Expansion (times)
0		4.7	Partial big foams	0.028	41.6
7	Resin coil round from the front roller to the back	3.4	Small and fine foams	0.032	36.9
9	Partial foaming	1.9	∕	0.031	38.7
30	Foaming on the most parts	1.6	∕	0.030	35.1

表より明らかな如く揮発分が多いと発泡状態が不良であり、ローラー上で混練脱水されている樹脂が後部ローラーに付着せず、前部ローラーにまきつき、一部に発泡剤の分解を示す気泡が出始める時をもって脱水終了時とすることが妥当である。

以上各種試験によってFig. 10の如き方法によって発泡性リグニン樹脂を製造し、その際発泡剤としてはDPT7に尿素系助剤3を混合したものを樹脂固形分に対し5~10%配合することが適当であることを認めた。

2.2. リグニン樹脂の製造

各種予備試験によって発泡性リグニン樹脂の製造方法および製造条件のおおよその範囲を見出したので、

これらの製造方法にのっとり、樹脂の縮合条件が発泡体に及ぼす影響を検討した。

2.2.1. リグニン樹脂の縮合試験 (その一)

(1) 試験方法

1) 活性化液

供試活性化液は、針葉樹材クラフトパルプ排液に硫酸を加え、前処理温度80 でリグニン粒子を析出させ、ベルトフィルターで採取した1段ろ過試料(第1報)を4.5lの回転式ステンレス製オートクレーブを使用して活性化したものである。活性化条件は液比1:3,

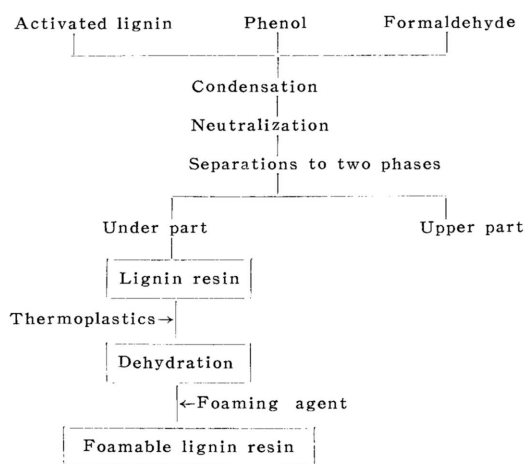


Fig.10 Preparation of the foamable lignin resin

Table 10 Properties of activated lignin liquor

Solid (%)	Viscosity (p)	Lignin acid (to liquor %)
27.40	0.17	19.96

NaOH添加率20%（対試料），反応温度140℃，反応時間2hrsとした。活性化終了後直ちに冷却してとり出したが，上層部に相当量の泡状物質が生成していたためこれを取除き供試した。供試活性化液の性状はTable10の通りである。

2) 縮合条件

フェノールは試薬1級合成フェノール，ホルムアルデヒドは37%ホルマリンを用いリグニン活性化液中のリグニン酸を基準とし，リグニン酸94gを1モルと仮定してTable11の配合モル比および反応条件で樹脂を縮合した。

3) 発泡性リグニン樹脂および発泡体の製造

Table11の条件で縮合した縮合液は，25% H_2SO_4 で中和後，遠心分離機によって樹脂分を分離し，湯浴上で脱水しながら発泡剤（DPT 7+ 助剤3）を10%配合し，攪拌困難となる迄脱水を続けた後，さらにローラー脱水をおこなった樹脂粉末を50×50×25mm の型枠中に5gづつ精秤し，150℃で20min加熱発泡せしめた。なお，本試験においては，その試験の性質上リグニン酸の量を基準として配合モル比を算出した。

Table 11 The conditions of condensations

Test No.	Rate of mixing (mol portion)			Reaction condition	
	lignin	phenol	formaldehyde	temp.(°C)	time(hrs)
1	0.50	0.50	0.50	80	1
2	0.50	0.50	0.50	80	2
3	0.50	0.50	1.00	80	1
4	0.50	0.50	1.00	80	2
5	0.50	0.50	1.50	80	1
6	0.50	0.50	1.50	80	2
7	0.55	0.45	0.50	80	1
8	0.55	0.45	0.50	80	2
9	0.55	0.45	1.00	80	1
10	0.55	0.45	1.00	80	2
11	0.55	0.45	1.50	80	1
12	0.55	0.45	1.50	80	2

4) 測定項目

縮合，2層分離の操作においては物質収支を測定し，発泡剤を配合しない樹脂については灰分，流動特性，メチロール基を測定した。

なおメチロール基の定量は次の方法によった²⁾。即ち，試料約200mgに BF_3 -Phenol 試薬を加え，アンプル中で反応させて脱水縮合させた後，反応液を脱水溶剤とともに滴定ビュレット中に注ぎ入れ，脱水量をカールフィッシャー試薬で測定した。

(2) 試験結果

縮合，2層分離時の物質収支をTable12に示す。これらの数値より，2層分離によってえられた下層液固形分および全固形分計算量に対する下層液固形分の収率をFig. 11およびFig. 12に示す。

縮合時間が2hrsの場合は，ホルムアルデヒドの配合比が大きくなるほど収率は向上しているが，縮合時間1hrでは僅か減少する傾向を示した。

また，下層液中の灰分含有率と縮合条件との関係をFig. 13に示す。

縮合液の固形分は約34%，灰分は20%程度であるが，2層分離によって55%～67%迄濃縮され，灰分含有率も3%～8%迄減少しており，純度の向上に効果的な結果を得たのは試験

Table 12 Proportion of materials after condensations

Test No.		1	2	3	4	5	6						
Weight of materials	Phenol (g)	24.0	∥	∥	∥	∥	∥						
	Activated lignin liquor (g)	117.5	∥	∥	∥	∥	∥						
	Formalin (g)	20.3	20.3	40.5	40.5	60.8	60.8						
Add, 25% H ₂ SO ₄ (g)		28.0	28.0	29.0	28.5	31.0	28.0						
Calcd. total solid* ₁ (g)		67.4	67.4	75.3	75.0	83.5	81.4						
Upper part (I) and Under part (II)		I	II	I	II	I	II						
After separation	Solid (%)	13.6	54.4	13.3	54.8	14.8	61.8	12.6	63.8	14.6	64.9	10.9	67.2
	Quantities of solid (g)	13.5	46.2	12.9	47.1	18.6	51.3	15.5	54.9	21.5	54.9	14.7	61.2
	Yields* ₂ (%)	20.0	68.5	19.1	69.9	24.7	68.1	20.6	72.9	25.7	65.3	17.8	74.3

Test No.		7	8	9	10	11	12						
Weight of materials	Phenol (g)	21.6	∥	∥	∥	∥	∥						
	Activated lignin liquor (g)	129.2	∥	∥	∥	∥	∥						
	Formalin (g)	20.3	20.3	40.5	40.5	60.8	60.8						
Add, 25% H ₂ SO ₄ (g)		31.0	28.5	30.0	28.5	30.0	28.0						
Calcd. total solid* ₁ (g)		68.8	67.9	76.0	75.4	83.5	82.7						
Upper part (I) and Under part (II)		I	II	I	II	I	II						
After separation	Solid (%)	14.4	59.8	12.9	57.8	14.7	61.6	12.0	64.2	13.0	61.7	10.2	60.3
	Quantities of solid (g)	17.7	45.7	14.6	48.3	19.7	52.1	15.4	55.2	19.4	54.9	13.3	63.3
	Yield* ₂ (%)	25.7	66.4	21.5	71.1	25.9	68.5	20.4	73.2	23.2	65.7	16.1	76.5

*₁ Calculation method of total solid = Solid in preparing + Quantity of added 25% H₂SO₄

$$\times \frac{1}{4} \times \left(\frac{96}{98} - \frac{34}{98} \right)$$

*₂ Yields = Rate to calcd. total solid

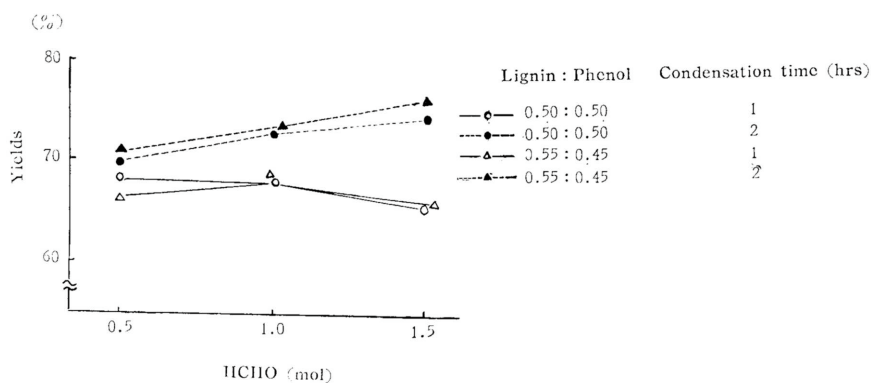


Fig.11 The relation between prepared HCHO and yield in under part (in Table 12)

2.1.1.と同様である。

これらの計算値より、灰分および供試非液中に含有している非リグニン質を除いた他の有機質を樹脂分とし、下層液固形分の組成を推定した結果の一部をTable13に示す。

即ち、下層液固形分の90%以上は有効成分よりなりたっていると解釈される。

また発泡剤を含まない樹脂粉末をBF₃-Phenol試薬と反応せしめ、生成水を測定した結果の一部をFig. 14に示す(記号は前図と同様)。

但し、この場合原料リグニンのみでも生成水を与えるので、樹脂の脱水量即メチロール基とはいえないが、供試リグニンはメトキシ基当り0.51モルの生成水を与えるため、この数値より0.11~0.12モル程度減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(なお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基測定が不可能であったためである)。

一般的傾向としては、時間の延長にともない生成水量が少なくなり、縮合反応が進んでいるとみられるがレゾール型の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が0.35~0.82モル/100g程度であることと比較すると、1.5モルのホルムアルデヒドを配合したもののメチロール化度はかなり大きいといえる。

また150における最大流出時の粘度の測定結果をTable14に示す。

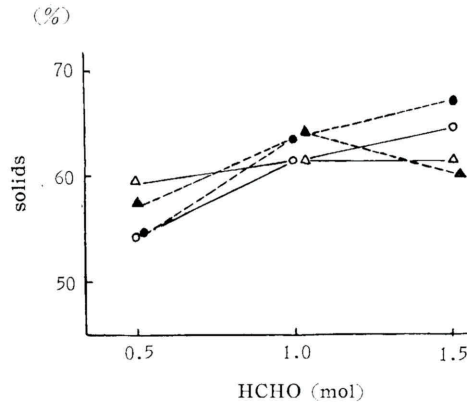


Fig. 12 Relation between prepared HCHO and solids in under part

Table 13 Compositions of under part

Test No.	3	8	9
lignin resin	94.94	91.73	93.72
non-resin	0.92	1.22	1.19
ash	4.14	7.05	5.09

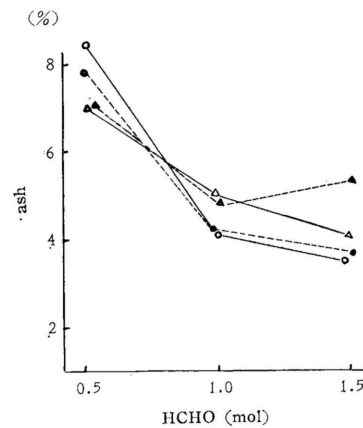


Fig. 13 Relation between prepared HCHO and ash in under part

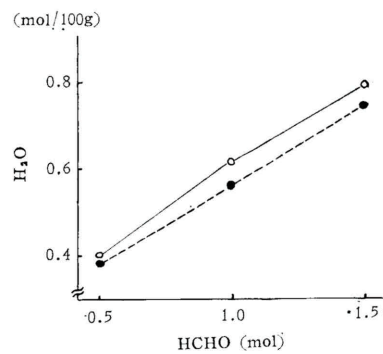


Fig. 14 Water produced in the reaction of lignin resin with BF₃-phenol reagent

測定結果中 - を記してあるものは、
400kg/cm³の荷重をかけても熔融
せず測定不可能であったものである。
なお荷重は一定で行なう必要がある
が、縮合条件範囲が過大のため、一
定荷重での測定は不可能であった。
しかしリグニンの配合量増大に伴い
粘度は上昇し、またホルムアルデヒ
ド配合比、縮合時間の影響を強くう
けていることが理解される。

上記諸性質を有する樹脂より製
造した発泡体の発泡状態および圧縮
強度をTable15およびTable16
に示す。即ち、良好な発泡状態を示
すものは圧縮強度が高い。

以上の諸結果より、150 におけ
る樹脂の最大流出時の粘度が10⁴
poise以上になると流動性にとぼし
く良好な発泡物が得られない。また
ホルムアルデヒド配合量を多くする
と高メチロール化物となり強固な硬
化物を造る可能性はあるが、粘度が
極めて高くなること或いは生成水の
関係等から良好な発泡物が得られ
ず、1モル程度で縮合する必要があ
る。

2.2.2. リグニン樹脂の縮合試験 (その二)

前項試験により適正な縮合条件、樹脂の特性および発泡体の物性との関連性について知見
を得たが、80 の前処理温度で析出採取した供試リグニンをバッチ式オートクレーブで活
性化した場合、多量の泡状物質が生成されたこと、また同一試料をオンレーター（第2報
Fig. 11）で蒸煮した活性化液より良好な発泡体を得られなかったことなどから、さらに最
適縮合条件をみいだす必要を認めたので、前処理温度60 で析出採取したリグニンを原料
として詳細な縮合条件の検討をおこなった。

(1) 試験方法

Table 14 Relations between viscosity (poise) of
lignin resin and condition of condensation

Lignin : Phenol	Prepared HCHO (mol)	Condensation times (hrs)	0.5	1.0	1.5
			0.50 : 0.50	1	401 (10)
		2	881 (10)	15,585 (150)	—
0.55 : 0.45		1	1,311 (10)	6,563 (200)	9,026 (300)
		2	4,012 (20)	64,184 (400)	—

Parenthesis means pressure (kg/cm²) at the
determination

Table 15 Aspects of lignofoam

Lignin : Phenol	Prepared HCHO (mol)	Condensation times (hrs)	0.5	1.0	1.5
			0.50 : 0.50	1	○
		2	○	△	#
0.55 : 0.45		1	○	◎	#
		2	◎	#	#

◎ excellent ○ good △ fair
× poor # bad

Table 16 Relation between compression strength
of lignofoam and condition of condensation

Lignin : Phenol	Prepared HCHO (mol)	Condensation times (hrs)	0.5	1.0	1.5
			0.50 : 0.50	1	0.44 (0.057)
		2	0.75 (0.056)	0.66 (0.055)	—
0.55 : 0.45		1	0.63 (0.053)	1.68 (0.062)	—
		2	1.03 (0.059)	—	—

Parenthesis means density (g/cm³) of lignofoam

1) 活性化液

針葉樹材クラフトパルプ排液に硫酸を加え、前処理温度60 で析出したリグニンをベルトフィルターで1段ろ過をおこない、さらに原料リグニンに20%の苛性ソーダを加え、液比1:3、温度140 で2hrsオンレーターによって連続活性化した液を供試した。活性化液は全固形分25.98%、リグニン酸含有率は16.65% (対液) である。

2) 縮合条件

使用試薬は前項と同一であり、活性化液中のリグニン酸を基準としてリグニン:フェノール配合モル比=0.55:0.45、縮合温度80 と一定とし、ホルムアルデヒド配合モル比および縮合時間をTable17の如く変化させて樹脂を縮合させた。

3) 発泡性リグニン樹脂および発

泡体の製造

調製方法、発泡剤添加率、発泡条件等は全て前項同様である。

4) 測定項目

物質収支、灰分、流動特性、発泡体の圧縮強度を測定した。また各発泡性リグニン樹脂粉末約2gを秤量して直径約1cmのタブレットを形成し、150 の恒温器で20min加熱自由発泡せしめた発泡体の揮発分および発泡倍率、密度を測定した。なお成形発泡体については吸水率も測定した。

吸水率は50×50×25mmの発泡体を、水道水の入った容器の25mm水面下にて24hrs浸漬し6面を5mmづつ切断除去して容積、重量を測定後105 で乾燥して秤量し次式により算出した。

$$\text{吸水率}(\%) = \frac{\text{吸水量}}{\text{容積}} \times 100$$

(2) 試験結果

縮合液の物性、物質収支および2層分離下層部の灰分をTable18に示す。

測定結果よりFig. 15に縮合液固

Table 17 The conditions of condensations

Test No.	Prepared HCHO (mol)	Condensation times (hrs)
1	0.7	1
2	0.8	1
3	0.9	1
4	1.0	1
5	1.1	1
6	0.5	2
7	0.6	2
8	0.7	2
9	0.8	2

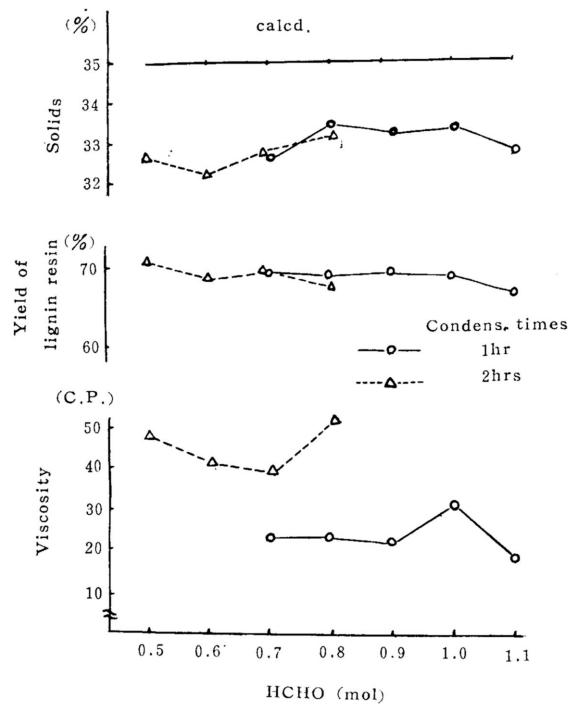


Fig.15 Relations among solids, yield of lignin resin, viscosity of condensate and prepared HCHO

形分, 下層液固形分収率, 縮合液粘度を収纏めて図示する。縮合液の粘度は縮合度と関連性が深いため, 当然縮合時間の長い程粘度は高く, またホルムアルデヒドがある程度以上増加すると縮合度が向上し粘度も高くなっている。ホルムアルデヒド配合比1.1モルで1hr縮合した場合, 1モルでの縮合液より粘度は低いが, 再試験の結果も1モルの場合より低い。ため実験誤差ではなく, 遊離ホルムアルデヒドの溶媒効果によるものであろう。また下層液固形分の収率は, ホルムアルデヒド配合比0.8モル, 縮合時間2hrsの場合と1.1モル, 1hrの場合のみ僅かに低下しているが, 計算上の固形分に対して大体70%程度の収率を示している。

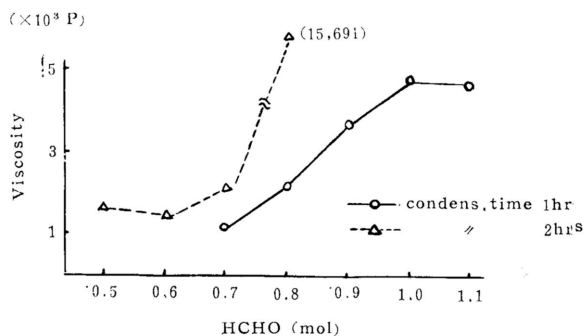


Fig.16 Relation between viscosity of lignin resin and prepared HCHO

各種条件で縮合した反応液は常法にしたがい脱水し, 150 における最大流出時の粘度を測定した結果をFig. 16に示す。図示した測定値は全て荷重50kg/cm³におけるフロー曲線の微分値より計算したものであるため, 縮合度の低い樹脂, 即ちホルムアルデヒド配合比0.7モル, 縮合時間1hrの樹脂と配合比0.5~0.7モル, 縮合時間2hrsで得られた樹脂に対しては, 荷重が過大である。また縮合度の高い樹脂, 即ち0.8モル, 2hrs反応せしめた樹脂については荷重が過小であるが, 傾向を知るためには可及的に同一荷重での測定値と比較することが妥当である。

縮合時間を2hrsにすると縮合度が向上して最大流出時の粘度が高くなることは, 縮合液粘度と同様であるが, ホルムアルデヒド配合量の増加に伴い急激に増大する傾向のあることは, 縮合液の粘度の場合と異なる。したがって, 配合比の変化している際に, 縮合液の粘度変化のみで縮合度を推論することは危険性を有していることが理解される。また, 縮合時間1hrにおいてホルムアルデヒド配合比を1モルより1.1モルに増加させても, 類似した性能を有していると推定される。

上記の諸性質を有する樹脂に発泡剤を配合し, 恒温器中で自由発泡させ, 発泡倍率, 揮発

Table 19 Effect of prepared HCHO and condensation times on the properties of lignofoams (Free foaming test)

Test No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Prepared HCHO (mol)	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	0.5	0.6	0.7	0.8
Condensation time (hrs)	1	1	1	1	1	2	2	2	2
Density before foaming (g/cm ³)	1.163	1.138	1.171	1.157	1.187	1.146	1.172	1.161	1.096
Density after foaming (g/cm ³)	0.026	0.038	0.038	0.037	0.039	0.033	0.032	0.034	0.037
Expanding rate (times)	39.75	27.59	28.22	28.34	27.49	31.76	33.04	30.73	26.71
Total solids (%)	10.23	8.51	8.80	9.37	9.49	10.00	9.61	8.80	9.77

Table 18 Proportions of materials after condensation

Test No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Prepared HCHO (mol)	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	0.5	0.6	0.7	0.8	
Condensation times (hrs)	1	1	1	1	1	2	2	2	2	
Phenol (g)	23.6	"	"	"	"	"	"	"	"	
Activated lignin liquor (g)	170.0	"	"	"	"	"	"	"	"	
Formalin (g)	31.1	35.5	40.0	44.4	48.8	22.2	26.6	31.1	35.5	
Weight of materials										
Properties after condensation										
pH	10.31	10.31	10.27	10.25	10.46	10.47	10.68	10.70	10.51	
Viscosity (p.)	0.24	0.24	0.23	0.32	0.19	0.48	0.42	0.40	0.53	
Solids (Found %)	32.8	33.6	33.4	33.5	33.0	32.7	32.3	32.8	33.2	
(Calcd. %)	35.09	35.12	35.16	35.19	35.23	35.00	35.05	35.09	35.12	
Add. 25% H ₂ SO ₄ (g)	25.0	24.7	23.9	25.5	26.3	24.0	26.1	25.7	24.9	
pH after neutralization	6.66	6.10	6.69	6.13	6.53	6.32	6.47	6.32	6.20	
After separation										
Upper and Under part (I)	I I	I I	I I	I I	I I	I I	I I	I I	I I	
Solid (%)	15.88 66.82	15.71 61.29	18.58 63.23	15.30 64.50	19.53 66.09	17.68 63.48	14.60 66.23	15.22 66.76	14.24 67.97	
(g)	23.85 54.32	22.21 54.98	27.68 56.72	23.81 57.79	31.50 57.28	32.02 51.74	21.72 52.98	22.72 54.94	21.64 56.08	
Yield of lignin resin (%)										
Ash in under part (%)	69.67 5.92	69.20 6.44	69.91 6.38	69.33 5.97	67.91 5.03	70.87 7.11	68.53 5.71	69.90 5.79	67.97 5.17	

分等を測定した (Table19参照)。これらの数値は二回くり返しの平均値であるが、縮合度の低い樹脂 (No. 1, 6, 7) の発泡倍率は比較的高く、縮合度の高い樹脂 (No. 9) の倍率が低い。またタブレット密度、揮発分もほぼ同一傾向を示している。

つぎに型枠により発泡成形した発泡体の圧縮強度、吸水率測定結果および夫々の試験片の密度をFig. 17および Fig. 18に示す。なお各測定値とも二回くり返しの平均値である。

圧縮強度は前節の試験結果より一般的に高い数値を示しているが、ホルムアルデヒド配合比1.0モル迄は配合量の増加に伴い向上する傾向にあり、同一配合量の場合は縮合時間2hrsの方が高い。また1.1モルで縮合した樹脂発泡体の強度は1モルの場合とほぼ同一強度であった。

吸水率はホルムアルデヒド配合比0.5モルを除いて0.3~0.5%前後であり、フォームポリスチレン保温材のJIS規格 (JIS A9511, 1%以下) に合格している。

ここで吸水率を測定した発泡体の密度は、試験法の項で記載した如く、

24hrs吸水後に6面を5mmづつ切断した際の密度であり、Fig. 17における密度、即ち5mm切断前の密度より小さい。このことは発泡体の密度構成に差異があるためであり (Fig. 21参照)、切断前の発泡体密度の方が樹脂縮合条件の影響をより受けやすい。

以上縮合試験 (其の一) および (其の二) の結果から、リグニンとフェノールの比を0.55 : 0.45 (活性化液固形分を基準にすると約0.65 : 0.35に相当) とし、ホルムアルデヒド配合比1.0モル、反応温度80℃、反応時間1hrまたはホルムアルデヒド配合比0.8モル、反応温度80℃、反応時間2hrsが適正縮合条件と見做されるが、後者の縮合条件では生成樹脂の粘度が高く諸条件に留意しなければならないことから、前者の方がより妥当と考える。

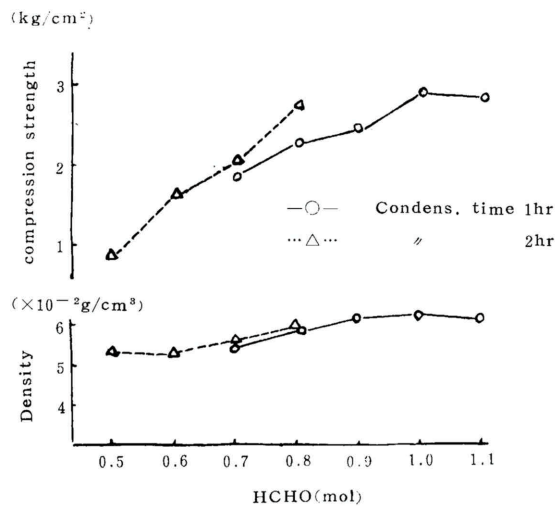


Fig.17 Variations of density and compression strength vs. prepared HCHO

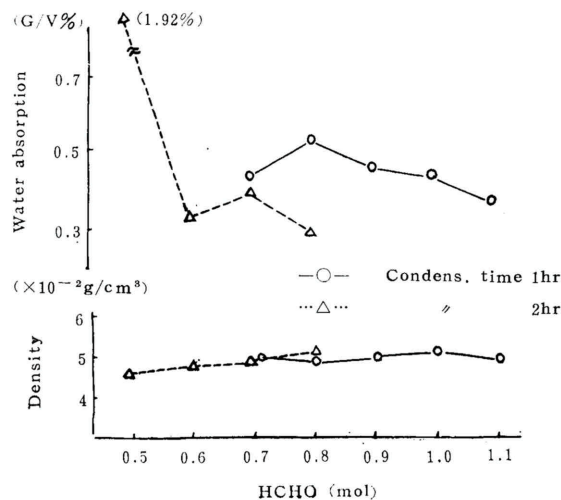


Fig.18 Variations of density and water absorption vs. prepared HCHO

3. 装置試験

発泡性リグニン樹脂の製造に関する基礎試験の結果から適正製造条件を決定したので、Fig. 10の製造方法および以下に述べる試験装置により、基礎試験の再現性および物質収支等を算出する目的で装置試験をおこなった。

発泡性リグニン樹脂製造装置仕様

(a) 縮合装置

イ) 縮合缶 (堅型二重蒸気加熱式)

内容積	100 l
内 径	470mm
高 さ	750mm
本体材質	内壁SUS24 外壁, 軟鋼
攪拌機型式	螺旋帶翼
駆動用モーター	1/4HP
攪拌機回転数	50r . p . m .
pH計	堀場製作所製工業用

同上用逆流コンデンサー (堅型多管水冷式)

伝熱面積	0.7m ²
冷却水 (入口)	1/2吋
〃 (出口)	3/4吋

ロ) 縮合缶 (堅型二重蒸気加熱式)

内容積	50l
内 径	345mm
高 さ	565mm
本体材質	内壁SUS27 外壁 軟鋼板
耐 圧	4kg/cm ²
攪拌機型式	往復回転式, 攪拌翼断面三角状
駆動用モーター	1/2HP
往復回転数	200c . p . m .

同上用逆流コンデンサー (堅型多管水冷式)

伝熱面積	10m ²
冷却水 (入口)	3/4吋
〃 (出口)	3/4吋

(b) 2層分離装置

イ) 中和槽

内容積	150l
-----	------

内 径 600mm
 高 さ 600mm
 本体材質，軟鋼製，内面ホーロー仕上

ロ) 攪拌機

型式 往復回転式，櫛形翼
 駆動用モーター 1HP
 往復回転数 200c . p . m .

(c) 濃縮脱水混練装置

本装置としては，ニーダーおよびインテンシブ・ミキサーを使用した。

イ) ニーダー（二重温水加熱式）

全容積 12l
 有効容積 3~5l
 翼の形状 双腕Z型
 駆動用モーター 1HP

ロ) インテンシブ・ミキサー

容量 1.8l
 ローター回転数 30~300r . p . m . (前ローター)
 23~230r . p . m . (後ローター)
 ホッパードア 手動式
 ディスチャージドア 空気圧作動および手動操作
 電動機 20HP超分巻式電動機165~1650r . p . m .

インテンシブ・ミキサーは，ゴム，プラスチック工業において，異種材料の混合および原料の改質等を目的とした混練機として汎用されているが，本試験機はさらに脱水効率を上げるため，混合室内を減圧にすることを可能とし，また混合室内温度を調節するためジャケット式とした。本機の主要部構造および全景を Fig . 19およびPhoto . 5に示す。

3 . 1 . 試験方法

(1) 供試活性化液

60 前処理をおこなった1段ろ過る滓中のリグニンに対して20%のNaOHを添加し，液比1 : 3，温度140 で

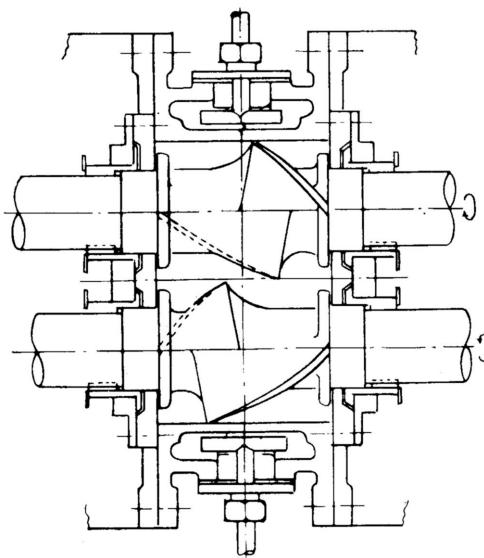


Fig.19 The structure of the main part of intensive mixer

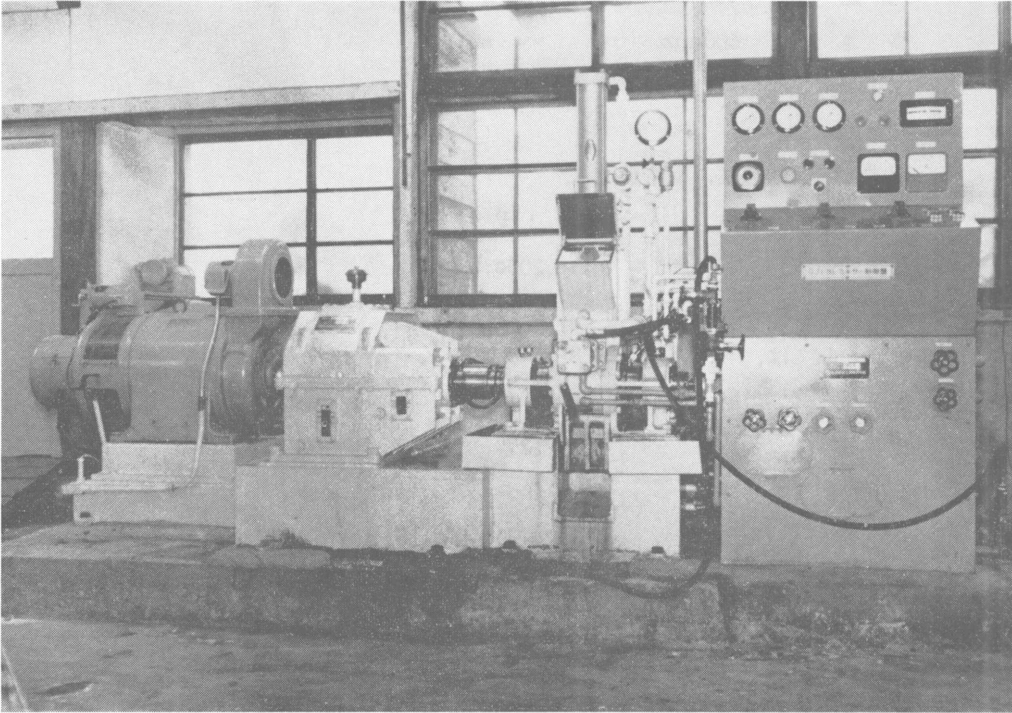


Photo.5 Intensive mixer

2hrsオンレーターにより連続活性化した液を供試した。活性化液の組成は「2.2.2.リグニン樹脂の縮合試験（其の二）」に供試したものと同一である。

（2）縮合方法

縮合条件は活性化液中のリグニン酸を基準として、リグニン：フェノール：ホルムアルデヒド配合比=0.55：0.45：1.0または0.50：0.50：1.0、温度80℃で1hrとした。なお使用装置はさきに記載した50lおよび100lの縮合缶を使用した。

（3）発泡性リグニン樹脂および発泡体の製造

前項によって製造された縮合液は、硫酸で中和してpHを中性付近まで低下せしめ、樹脂分を自然沈降によって分離し、下層部分に沈降してくる樹脂分は実験室的に性状を検討すると同時に、熱可塑性樹脂（ナイロン8、ポリスチレン、ポリビニルアルコール）を、樹脂固形分に対して1%添加した後ニーダーにより脱水した。樹脂固形分90%程度まで脱水した樹脂は、さらに1.8 l容量のインテンシブミキサーを用いて、所定量の発泡剤（樹脂固形分に対して5～10%）を添加混練して発泡性リグニン樹脂を製造した。発泡性リグニン樹脂は粉碎して50×50×25mmの型枠中に5gづつ精秤し150℃で20min加熱発泡せしめた。

（4）測定項目

物質収支、発泡剤無添加樹脂の灰分、流動特性、発泡体の圧縮強度を測定した。

3.2. 試験結果

3.2.1. 樹脂の縮合および2層分離

試験装置による縮合および2層分離試験の結果をTable20に示す。

所定温度まで上昇させるに要する時間、即ち昇温時間は50l縮合缶使用の場合で21min, 100l縮合缶では23min要しており、大きな差異はなかった。参考のため100l縮合缶使用時における時間-温度の関係をFig.20に示す。所定時間反応後、いずれも冷却水によって急冷し反応の進行を阻止した。

前章基礎試験「2.2.2. リグニン樹脂の縮合試験(共の二)」の結果に比して試験No. R-4の縮合液粘度が幾分小さいのは縮合液固形分の低下によるためである。

2層分離した場合の下層液固形分収率は、基礎試験結果に類似している。なお縮合液の中和に要する硫酸量は、活性化時に配合した苛性ソーダ量とほぼ等モルであり、中和装置に用いた往復回転式攪拌機の攪拌効率が良好であったことを示唆している。

ついで生成樹脂の特性を検討するため、前記No. R-4の下層液即ち樹脂分を常法によって実験室的に処理し、流動特性、自由発泡試験および型枠発泡物の圧縮強度を測定した。

流動特性は150における最大流出時の粘度を測定した結果3,406poise(荷重50kg/cm²)であり、基礎試験とほぼ類似した数値を示すので、100l縮合缶使用の場合でも十分基礎試験を再現しえた。

Table 20 Material valances of the condensation products

Test No.		R-2	R-4		
Lignin : Phenol : HCHO (mol)		0.50 : 0.50 : 1.00	0.55 : 0.45 : 1.00		
Condensation temp. (°C)		80	80		
Condensation time (hr)		1	1		
Capacity of reaction kettle(ℓ)		50	100		
Preparing quantities	Phenol with 10% H ₂ O(kg)	6.06	9.09		
	Activated lignin liquor (kg)	27.30	59.99		
	Formalin (kg)	9.42	15.68		
	Total	42.78	84.76		
Properties of condensation products	pH	—	10.60		
	Viscosity (c.p.)	—	20.0		
	Solid (Found) %	35.70	32.65		
	(Calcd) %	38.31	34.67		
Added 47.5% H ₂ SO ₄ (kg)		2.74	5.66		
pH after neutralization		6.45	6.30		
part After separation	Upper part (I) and Under part (I) Total weight. (kg)	25.30	18.71	52.82	34.90
	Solid (%)	17.11	62.58	14.91	61.30
	〃 (kg)	3.33	11.71	7.88	21.39
Under part	Yield of lignin resin (%)	68.04		68.81	
	Ash (%)			6.26	

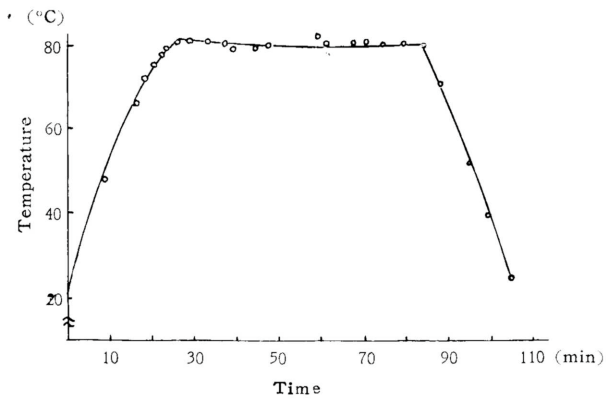


Fig. 20 Relation between the condensation temperatures and heating time

自由発泡および型枠による発泡体 (50×50mm) 試験は、R-4の樹脂固形分に対して発泡剤を5%から12.5%まで変化させておこない、Table21およびTable22の結果をえた。

これらの試験結果も基礎試験結果とほぼ同様な数値であり、十分再現し得ることを認めた。なお発泡剤添加率については10.0%の場合に最大の強度を示した。同一樹脂であっても、発泡剤添加率の違いによって圧縮強度が変化している理由の一つとして、発泡体の密度構成の変化を考慮する必要がある。例えばFig. 21は発泡体の厚さ方向(発泡体の厚さ25mm)に対する各層の密度を測定した結果であるが、発泡体の密度としては0.05~0.06g/cm³を示していても、中心部はより低密度に、表面部分はより高密度になっており、発泡剤の添加率等の差異によって分布が変化し、強度等の物性に影響を与えるものとする。

なお、添加率5%の場合は発泡体の色調が暗色化していることは基礎試験と同様であった。

3.2.2. 脱水混練

脱水混練の工程は、ニーダーによる脱水および熱可塑性樹脂の添加混練工程とインテンシブ・ミキサーによる発泡剤の添加混練工程に大別される。

(1) ニーダーによる脱水混練

ニーダーによる脱水混練試験結果をTable23に示す。

充填量は6kg~8kg程度までであるが、各条件とも約90minで固形分90%まで脱水可能であり、熱可塑性樹脂添加による差異は殆んどみられない。ニーダー脱水による樹脂固形

Table 21 Free foaming test of lignofoam prepared in test pilot plant

Test No.	R-4			
	5.0	7.5	10.0	12.5
Add. foaming agent	5.0	7.5	10.0	12.5
Density before foaming (g/cm ³)	1.250	1.216	1.246	1.226
Density after foaming (g/cm ³)	0.066	0.048	0.038	0.032
Expansion (times)	17.49	23.12	30.10	35.10
Total volatile matter (%)	7.80	8.73	9.13	9.58

Table 22 Relation between compression strength of lignofoam and added foaming agent

Test No.	R-4			
	5.0	7.5	10.0	12.5
Add. foaming agent (%)	5.0	7.5	10.0	12.5
Density (g/cm ³)	0.063	0.060	0.058	0.054
Compr. strength (kg/cm ²)	1.86	2.74	3.20	2.24

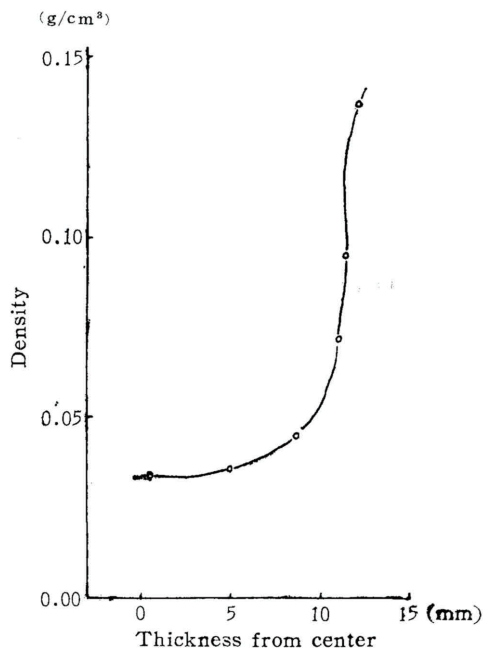


Fig.21 Distribution of density in lignofoam

Table 23 Dehydration test with the kneader

Test No.		R - 2			R - 4			
		N - 1	N - 2	N - 3	N - 1	N - 2	N - 3	N - 4
Thermo-plastic resin	Sort					Polyvinyl alcohol	8 Nylon	Polystyrene
	Rate of addition (%)					1	1	1
Charge	Weight (kg)	7.60	6.92	5.92	8.06	8.08	8.07	8.07
	Solid (kg)	4.76	4.33	3.70	4.94	4.97	4.96	4.96
Conditions of Dehydration	Vacuum (mmHg)	220	270	334	200	295	305	297
	Temp. (°C)	80	82	82	80	80	80	80
	Time (min)	88	86	81	97	86	87	89
Yield	Weight (kg)	4.44	4.70	3.45	4.95	5.05	5.07	5.08
	Solid (%)	88.20	86.40	87.80	90.90	90.40	90.20	90.50
	〃 (kg)	3.91	4.06	3.03	4.50	4.56	4.57	4.60

分の回収率は90%前後であるが、連続的にもしくは容量の大なる装置で運転を行なう場合は、当然収率の向上が期待される。

脱水混練時にニーダーにかかる負荷の一例 (No. R - 4, N - 1) を Fig. 22に示したが、脱水の進むにつれて電力消費が急激に上昇し、最終的には駆動用モーターの最大負荷量まで脱水をおこなった。なお、所要熱量計算のための固形分60%の下

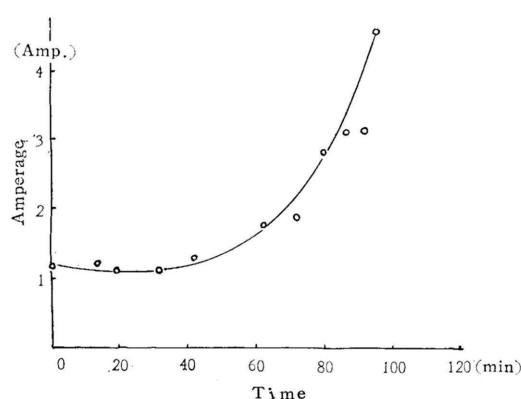


Fig. 22 Load in dehydrating with the kneader

層液の常圧下における沸点を測定したが、100.5 であり、沸点上昇は殆んど認められなかった。

(2) インテンシブミキサーによる発泡剤の混練

ニーダーにより固形分90%まで脱水された樹脂は、インテンシブミキサーにより発泡剤とともに混練し、発泡性リグニン樹脂を製造する。インテンシブミキサーによる混練度に及ぼす因子としては、ローター回転数、充填率、混練時間があげられるが、ポリエチレンに対するカーボンの混練試験の結果およびリグニン樹脂の熔融性を考慮して、ジャケット温度60，充填量1.5~1.7kg，モーター回転数550r.p.m. (前ローター回転数100r.p.m.，後ローター回転数77r.p.m.)とし、運転時間は樹脂のみ10min熔融混練の後、発泡剤を添加しさらに10min混練をおこなって回収した。

混練試験は、予備的にNo. R - 3 (No. R - 4 と同一条件で50l縮合缶で製造したもので

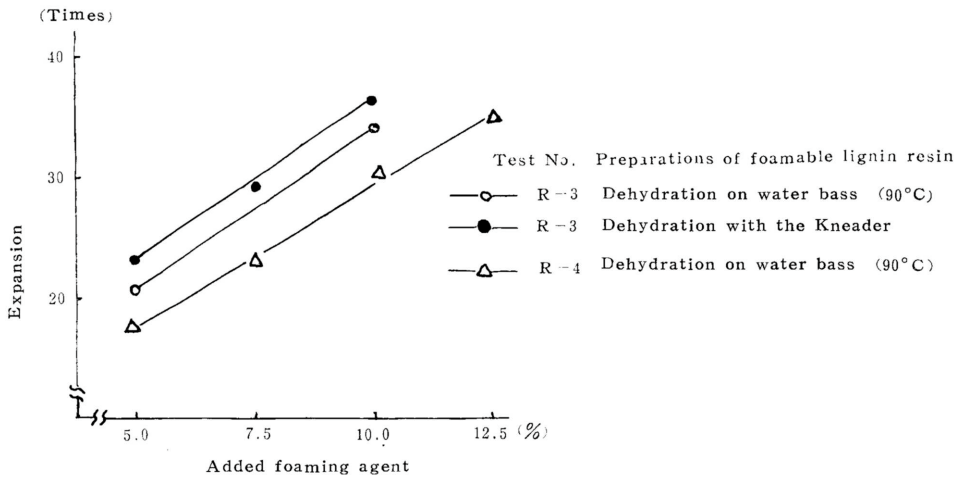


Fig. 23 Free foaming test of lignofoam ;Relation between expansion rate and added foaming agent

あり、最大流出時粘度1,003poiseである)より調製した樹脂に発泡剤を5~12.5% (対樹脂固形分)添加して発泡性リグニン樹脂を製造し、自由発泡試験および50×50mm型枠による発泡体を成形して圧縮強度等を測定した。その結果を、さらにNo. R-4およびR-3について実験的に詳細に検討した結果とあわせてFig. 23~26に図示する。

Fig. 23には各樹脂による自由発泡倍率を示したが、樹脂の熔融粘度の差異によって発泡倍率が異なる。またFig. 24より、インテンシブミキサーの場合、実験室より揮発分多く、かつ異なった様相を示すことが理解される。

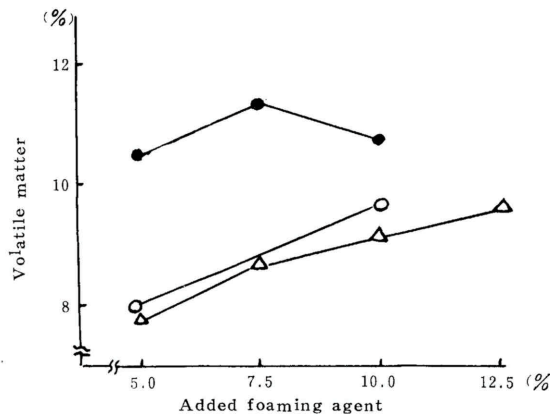


Fig. 24 Relation between volatile matter and added foaming agent

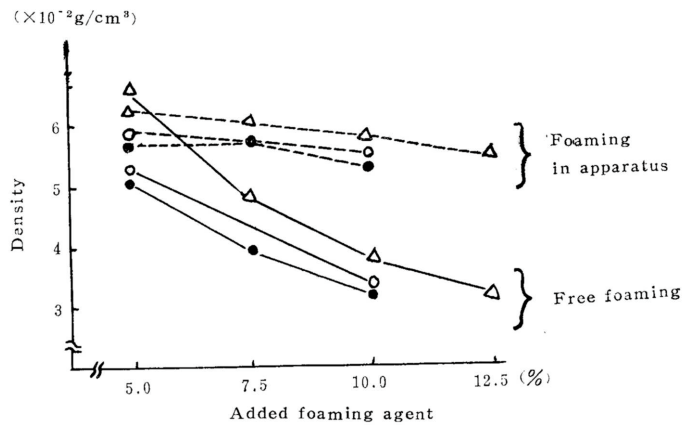


Fig. 25 Relation between density and content of added foaming agent

Fig. 25およびFig. 26には自由発泡体、圧縮強度測定用発泡体の密度および自由発泡倍率と圧縮強度との関連性を図示した。前記した如く0.05g/cm³前後の低密度発泡体にあつては、密度構成の差異が物性に影響を強く与え、また密度構成は発泡性リグニン樹脂の自由発泡倍率と関連性があるものと考えられる。

なおFig. 26の発泡性リグニン樹脂の発泡倍率と圧縮強度との関係から、発泡倍率30倍前後で最も好結果を与えており、本試験内においては自由発泡倍率を測定することによって適正な発泡剤添加率を推定することができる。

以上の結果から、試験装置によって製造した発泡性リグニン樹脂の揮発分が実験室製造樹脂より高く、発泡倍率もより大になることが判明したので、試験No. R-4のN-1~4の樹脂については、樹脂固形分に対して7.5%の発泡剤を添加混練することとした。Fig. 27にインテンシブミキサーによる混練試験の一例として、No. R-4, N-2 による運転状況を示すが、他の条件による樹脂の結果も殆んど一致している。なお充填量は樹脂1.6kg、発泡剤108gである。混練運転開始後1min前後において最大負荷がかかるが、2min以上になると無負荷状態とほとんど変りない。なお混練室内温度は最高68 まで上昇したが、温度計取付位置の関係上、真の数値を示していない(混練が終了し排出直後の樹脂温度をサーミスター温度計で測定したところ88 であった)。

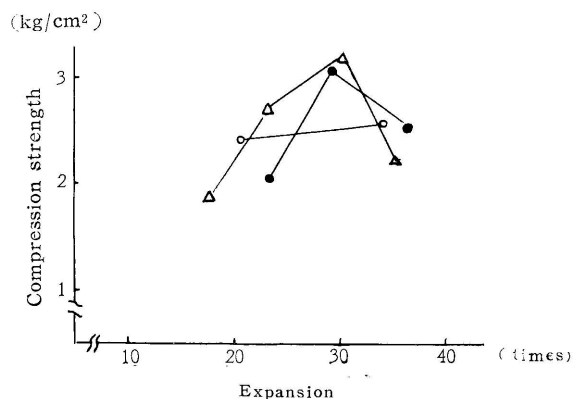


Fig.26 Relation between compression strength and expansion

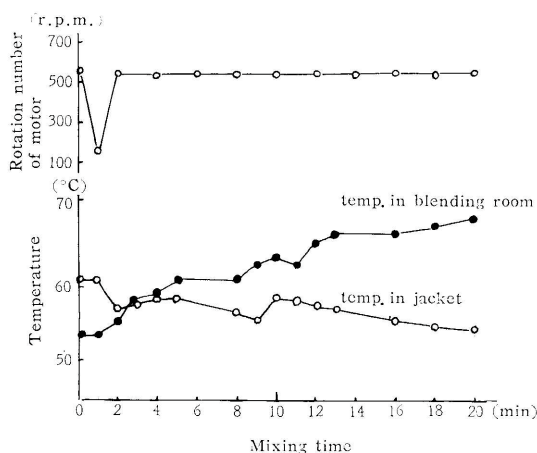
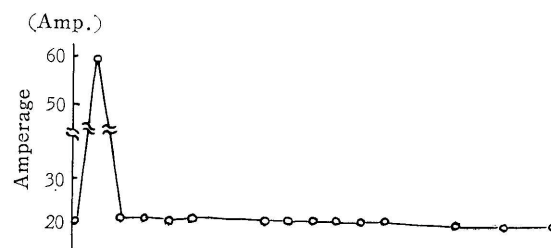


Fig.27 Relation among variations of amperage, rotation number of motor, temperature and mixing time in Intensive Mixer

上記の方法で製造したNo. R - 4の発泡性リグニン樹脂4種を、自由発泡および50×50 mm型枠発泡して圧縮強度を測定し、Table24およびTable25の結果をえた。自由発泡試験結果を、同一樹脂より実験室的に調整した樹脂の試験結果と比較すると (Table21参照) 揮発分が多く発泡剤添加率7.5%で30倍近い発泡倍率を示し、また僅かではあるが同一発泡剤添加率 (7.5%) の発泡体より高い圧縮強度を示している。

Table 24 Properties of lignofoams prepared with various thermoplastic resins (in free foaming)

Test No.	R - 4			
	N- 1	N- 2	N- 3	N- 4
Sort of added thermoplastic resin	—	Polyvinyl- alcohol	8 Nylon	Polystyrene
Rate of addition (%)	—	1	1	1
Rate of addition of foaming agent (%)	7.5	7.5	7.5	7.5
Density before foaming (g/cm ³)	1.288	1.275	1.290	1.294
Density after foaming (g/cm ³)	0.039	0.042	0.038	0.046
Expansion (times)	29.02	26.48	30.11	25.10
Total volatile matter (%)	11.75	11.75	11.95	10.86

Table 25 Properties of the lignofoams foamed in apparatus

Test No.	R - 4			
	N- 1	N- 2	N- 3	N- 3
Density (g/cm ³)	0.058	0.057	0.057	0.057
Compression strength (kg/cm ²)	2.78	2.69	1.92	2.39

3.2.3. 発泡性リグニン樹脂粉末の物性

良好な発泡体を成形するためには、種々の予備試験の結果、発泡性リグニン樹脂を粉末化し、これを予め均一にフォーミングした後、加熱発泡することが適当であることを認めた。このような単位操作をおこなうためには、第一に取扱うべき物質、即ち発泡性リグニン樹脂粉末の物性を明らかにしておく必要があるため本試験をおこなった。

(1) 試験方法

1) 試料

供試発泡性リグニン樹脂はNo. R - 4, N - 1を用いた。

2) 測定項目

測定項目は粒度分布、安息角、真比重、容積重および空隙率の5項目とし、次の方法によった。

(i) 粒度分布

自動粒度測定器 (第1報9頁を参照) によってトルエン溶媒中に懸濁させた樹脂粉末の粒度を測定した。

(ii) 安息角

直径4cmの円板上に篩網を通して落下堆積した粉体錐の高さを求め、次式により安息角（注入角）を算出した。

$$\tan \theta = \frac{\text{高さ}}{\text{円板半径}}$$

(iii) 真比重

樹脂粉末約5gを50mlメスフラスコに採取し、これにリグロインを標線まで加える。この際の重量差および溶媒の比重から次式によって算出した

$$\text{真比重} = \frac{\text{試料重量}}{50 - \frac{\text{リグロイン重量}}{\text{リグロイン比重}}}$$

(iv) 容積重

約40mlの容器によって見掛け密度を測定した。

(v) 空隙率

(iii) および (iv) の測定結果より次式を用いて算出した。

$$\text{空隙率} = 1 - \frac{\text{真の容積}}{\text{見掛け容積}} = 1 - \frac{\text{容積重}}{\text{真比重}}$$

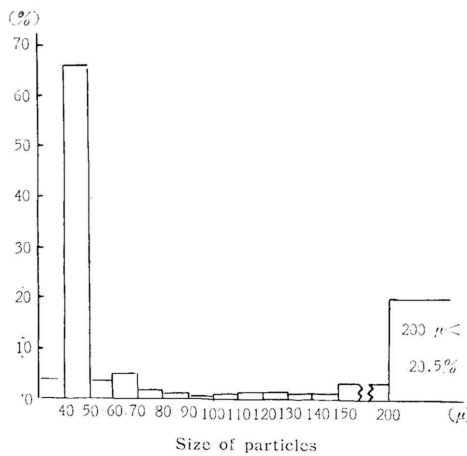


Fig.28 Size Distribution of the foamable lignin resin powder

(2) 試験結果

測定結果をFig. 28およびTable26に示す。

Table 26 Properties of the foamable lignin resin powder

Item	Determination value
Angle of repose	65°40'
Specific gravity	1.346(g/cm ³)
Bulk density	0.323(g/cm ³)
Void volume	76.09%

粒度分布の測定結果、発泡性リグニン樹脂は容易に微粉化され、200 μ（タイラー標準篩65メッシュ前後）以上のものは約20%であり、全体の66%は40~50 μ（400メッシュ前後）程度の微粉末である。しかし安息角は大きく粘着性物質であることが理解される。即ち、発泡性リグニン樹脂は粉末化が容易であり、調製上の利点を有するが、粘着性物質であるためフォーミング工程では問題点が多い。

4. 発泡性リグニン樹脂の製造原単位

使用した試験装置は、工程毎にその処理能力が異なり（第1報，第2報参照），とくに発泡性リグニン樹脂製造装置の能力が過小であるため，3.の装置試験結果より正確な製造原単

位を把握することは困難である。しかし全工程を通じての原単位を把握しておくことは、製造方法の効率化に関する検討あるいはパイロットプラントによる試験を企画するための基礎資料ともなるので、試験装置によって得た物質収支等の測定結果より原単位を算出した。

4・1 物質収支およびエネルギー所要量

物質収支および所要エネルギー算出にあたり、製造条件は各種試験結果（第1報，第2報参照）より，次の如く設定した。

原料リグニン：前処理温度60とし，ベルト・フィルターによって採取した1段ろ過リグニンを試料とする。試料の固形分は27.36%であり，19.78%のリグニン酸を含有する。

活性化工程：液比1：3，NaOHの添加率20%（対リグニン酸）の条件で調製したペーストを，反応温度140，反応時間2hrsで連続活性化。

縮合工程：活性化リグニン：フェノール：ホルムアルデヒド配合モル比=0.55：0.45：1.00，縮合温度80，縮合時間1hrとする。但し活性化リグニンは活性化液中のリグニン酸を基準とする。

中和2層分離工程：活性化液中の苛性ソーダを中和するのに必要な硫酸を加え，2層分離をおこなう。

脱水混練工程：下層液中の樹脂固形分（不揮発分）に対し1%の熱可塑性樹脂を添加し，ニーダーによって温度80で脱水をおこなう。さらに不揮発分に対して7.5%の発泡剤（DPT7：助剤3）を添加し，インテンシブミキサーによって混練し発泡性リグニン樹脂を製造する。

以上の条件について，第2報3．リグニンの活性化装置試験および本報3．装置試験の結果を基礎として算出した。

物質収支およびエネルギー所要量について検討するまえに，湿潤リグニン1トン処理する場合，当場に設置してある各試験装置の運転所要時間を算出した結果をTable27に示す。但し，連続的に運転するものと仮定した。

これまでの各工程毎におこなってきた装置試験結果に基づき，物質収支および蒸気所要量をFig. 29にとりまとめた。即ち1トンの湿潤リグニンより，揮発分11.60%の発泡性リグニン樹脂を459.23kg生成し，1263kgの蒸気を必要としている。

また Table27 の運転所要時間を基礎にして，1トンの湿潤リグニンを処理する際の各工程での所要電力量をTable28に示す。

Table 27 Necessary preparation times in each equipment per 1,000kg wet kraft lignin

Equipments	Reaction cylinder for activation	Condensation kettle	Vessel for neutralization	Kneader	Intensive mixer
Process	Continous activation	Condensate reaction	Seperation to two part	Dehydrating & blending	Mixing of foaming agent
Necessary times (hrs)	52.0	30.6	17.8	117.3	92.3

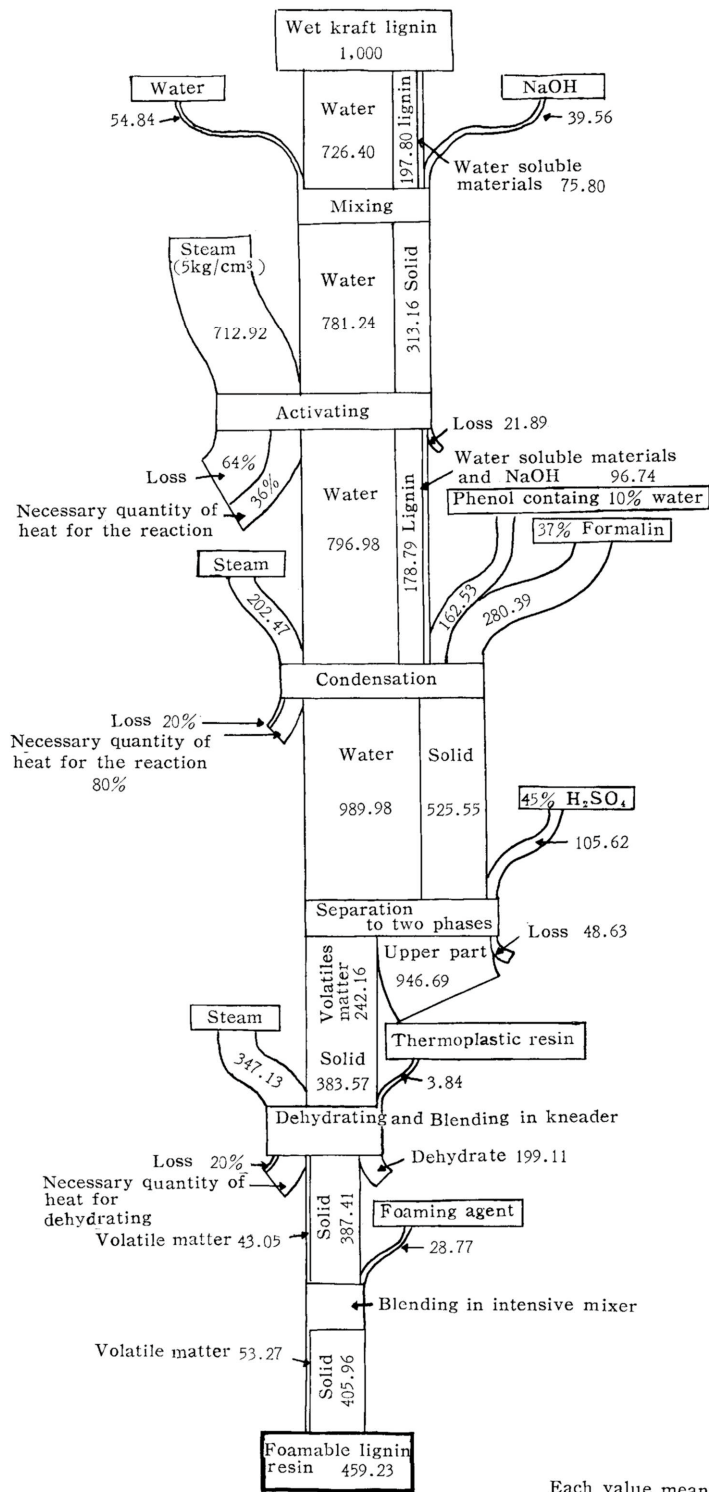


Fig.29 Materials and heat valance on the preparation of foamable lignin resin

Table 28 Necessary electric power in each equipment per 1,000kg wet kraft lignin

Item	Activation	Condensation	Neutralization	Dehydrating and blending	
Equipments	Gear pump 2 Plunger type metering pump 1 Agitator 1 Reaction cylinder 2	Agitator 1	Agitator 1	Kneader vaccum pump	Intensive mixer
Necessary electric power (KWH)	289	12	14	526	844

4.2 製造原単位

上記物質収支、エネルギー消費量を基礎として活性化リグニン：フェノール：ホルムアルデヒドの配合比、0.55：0.45：1.00の場合について、発泡性リグニン樹脂（揮発分11.60%）、1トン製造するに要した原単位をTable29に示す。前述の如く、とくに発泡性リグニン樹脂製造装置の一つであるニーダーおよびインテンシブミキサーの処理能力が極端に小さいので、これら所要エネルギー量は設備の拡大によって変化してくることを十分考慮する必要がある。

Table 29 Necessary quantities of chemicals, electric power and steam for the preparation of 1,000kg foamable lignin resin

Sort		Necessary quantity	Percentage
Kraft lignin		430.73kg	
Chemicals	Phenol	318.54kg	
	Caustic soda	86.15%	
	37% Formalin	610.58%	
	Sulfuric acid	103.50%	
	Thermoplastic resin	8.36%	
	Foaming agent	62.65%	
Electric power	Activation	629 KWH	17.14%
	Condensation	26 %	0.71%
	Neutralization	30 %	0.82%
	Dehydration	2984 %	81.33%
	Total	3669 %	100.00%
Steam	Activation	1552kg	56.46%
	Condensation	411%	16.04%
	Dehydration	756%	27.50%
	Total	2749%	100.00%
Foamable lignin resin		1000kg	

5. 総括

基礎試験においては、発泡性リグニン樹脂の製造工程がFig. 1およびFig. 10に示す如く複雑でありその要因も多いので、活性化リグニンとフェノールの配合モル比を、均一な泡沫組織体の形成可能な0.6：0.4および0.5：0.5に限定してリグニン樹脂を製造し、これらを用いて予備的に2層分離、灰分含有率の影響、熱可塑性樹脂および発泡剤の選定に関する試験などを実施、それらの結果に基づいて3成分系の共縮合条件と発泡体の物性との関係を詳細に検討した。ついで、これら基礎試験結果の再現性および製造原単位算出資料を得るため、小規模試験装置による装置試験を実施した。なお第1報より本報までの装置試験結果に基づいて発泡性リグニン樹脂の製造原単位も試算した。

(1) 基礎試験

1) 供試リグニン樹脂液を硫酸でpH4および7とした後、遠心分離機(2500r.p.m., 10min, 最大遠心効率 1.4×10^3)によって、液相の上層と樹脂相の下層との2層に分離し、両者それぞれの固形分、灰分、樹脂分およびメトキシ基を測定した結果、下層液の灰分含有率は6.7~8%(対全固形分)程度と少なく、樹脂分の分配率は96%以上、またリグニン質の99%が下層液に移行している。また発泡性リグニン樹脂中の灰分(Na_2SO_4)含有率とリグニン樹脂発泡体の吸湿率および圧縮強度との関係を測定した結果、 Na_2SO_4 の増加に伴って吸湿率は急激に増大し圧縮強度は低下する傾向を示す。以上のことから、灰分その他非樹脂分の除去法としてまた経済的脱水法として、2層分離して上層液をすてる操作は有効かつ適切な方法といえる。

2) 適度な樹脂の流動性と硬化性を付与し、かつ熱硬化性樹脂発泡体の脆弱性を改善するため、10種類の市販熱可塑性樹脂を1~10%添加し発泡状態を観察した結果、ポリスチレン、8ナイロンおよびポリビニルアルコールの3種が適当であることを認めた。ついで、8ナイロンおよびポリビニルアルコールの2種について、その添加率と最大流出時の粘度および充填流動割合の関係を検討した。その結果ポリビニルアルコールの場合は、配合率6%で樹脂の最大流出時の粘度は極小となり充填流動割合が極大を示した。また8ナイロンの場合は配合率3~4%で充填流動割合が極大を示すが、最大流出時の粘度は配合率の増加に伴ってわずかに低下した。以上のことから、適当な熱可塑性樹脂の添加によって樹脂の流動性を適度に変化させることができる。

3) 市販の発泡剤のうち分解温度が100~200 のもの数種を選び、それぞれ樹脂分に対し10%添加した発泡性リグニン樹脂を120~160 で加熱発泡試験をおこなった結果、ジニトロソペンタメチレンテトラミン7部と尿素系助剤3部を混合した場合が最も適当であり、その添加率としては5~10%の範囲が適当である。

4) 発泡性リグニン樹脂の揮発分(発泡剤からのものを除いた)が多いと泡沫が粗雑となり、本試験範囲内ではリグニン樹脂に対し3.4%程度が適当であった。

5) 活性化リグニン：フェノール：ホルムアルデヒドの配合モル比を、それぞれ0.50~0.55：0.50~0.45：0.5~1.5 と変化させ縮合時間を1~2hr、縮合温度80 で縮合させて得られたリグニン樹脂の諸物性を検討し、さらに一定の条件でそれぞれ発泡性リグニン樹脂に調製して加熱発泡させた発泡体の圧縮強度を測定した。その結果、本試験範囲内では活性化リグニン：フェノール：ホルムアルデヒドの配合比で0.55：0.45：1.0とし、反応温度80 で1時間反応させる共縮合条件がもっとも適正であり、この樹脂から得られた発泡体は圧縮強度 $3\text{kg}/\text{cm}^2$ (密度 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$)を示し、また吸水率も0.24%(密度 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$)でJIS A9511フォームポリスチレン規格に合格した。

(2) 装置試験

50lおよび100l容縮合釜による縮合、150l容の中和槽による2層分離、12l容ニーダー

による下層液の脱水濃縮，および 1.8ℓ 容インテンシブミキサーによる発泡剤の混練など一連の小規模装置試験をおこなった。

1) リグニン樹脂の縮合および 2 層分離試験における樹脂および下層液の固形分収率は，基礎試験とほぼ類似した数値を示し，また最大流出時の粘度，発泡倍率および発泡体の圧縮強度などの測定結果からも十分基礎試験結果を再現できたと認められる。

2) ニーダーによる脱水濃縮試験の結果，本試験範囲内では固形分 90% まで脱水可能であり，また熱可塑性樹脂添加による差異はほとんど認められない。

3) インテンシブミキサーによる混練試験は，ジャケット温度 60°C，充填量 1.5~1.7kg，モーター回転数 550r.p.m. とし，当初 10 分間樹脂のみにて熔融混練した後発泡剤を 5~10% 添加し，さらに 10 分間混練しておこなった。その運転状況としては，混練運転初期において最大負荷がかかるが 2 分以上になると無負荷状態とほとんど変らない。また混練室内の温度は時間の経過とともに上昇し，一部発泡剤の早期分解がみられた。なお，試験装置で製造した樹脂をインテンシブミキサーで混練する場合，発泡剤の添加率は 7.5% で十分である。

4) 発泡性リグニン樹脂は容易に微粉化され，全体の 3 分の 2 が 40~50 μ の微粉子となる。なお真比重 1.346，容積重 0.323，空隙率は 76.09% であり，安息角は 65°40' と高く粘着性物質である。

(3) 発泡性リグニン樹脂の製造原単位

湿潤リグニン 1,000kg（固形分 27.36%，リグニン酸 19.78%）より揮発分 11.6%（発泡剤の揮発分を含む）の発泡性リグニン樹脂 459.23kg を製造する場合の物質および熱収支を Fig. 29 に示し，各工程における所要電力量を測定して上記発泡性リグニン樹脂 1,000kg を製造するに要した原単位を算出した（Table 29）。

文 献

- (1) Schulered C., Doughty J. ; Tappi, 44, 11 (1961).
- (2) Stenmark G., Weiss F. ; Anal. Chem., 28, 260 (1956).