クラフトリグニン樹脂接着剤の製造

北海道大学農学部 佐野嘉拓, 遠藤健一, 遠藤 稔*

Preparation of kraft lignin-based adhesives (1)

Yoshihiro Sano, Kenichi Endo and Minoru Endo

Faculty of Agriculture, Hokkaido University

The preparation of kraft lignin-based wood adhesives with high tensile shear strength and water resistance was investigated. Softwood and hardwood kraft lignins (NKPL and LKPL) were isolated from industrial concentrated waste liquors in yields of 15.8% and 15.0% based on solids, respectively. A mixture of lignin and phenol (85 : 15~70 : 30) was hydroxymethylated by reacting with formaldehyde in an alkaline aqueous methanol for 2 hours at 80°C. The reaction products, hydroxymethylated was named a lignin-phenol resin (LP). Walnut powder was added to LP for a lignin-based adhesive (LPA). LPAs produced from NKPL or LKPL containing over 20% of phenol had high dry tensile shear strength bonds when hot-pressed for 6~15 minutes at 140°C, but their wet strengths after 48-hour boil deteriorated strikingly. Alternative lignin-based adhesives (LPRA) which consisted of 80~70% LP, 20~30% resorcinol and so forth developed satisfactory bonds in either dry or wet strength when hot-pressed for 6~15 minutes at only 75~100°C. All of 3-ply shinanoki plywoods bonded with LPRA provided higher wood failure in the wet test than in the dry test. Ether soluble fractions (LP-2) from acidified LP contained hydroxymethylated phenols such as 2,4,6-trihydroxymethylphenol, so the resorcinol together with paraformaldehyde was found to be used as crosslinking agents between ether insolubles (LP-1) such as hydroxymethylated lignin-phenol copolymers and LP-2 to form water-insoluble macromolecule for adhesion. LPRA required less energy for bonding and yielded high-quality bonds, indicating that it may be useful as wood adhesives for various kinds of wood products.

Keywords : Kraft lignin, Wood adhesives, Resorcinol, Waterproof, Hydroxymethylation

1. 緒 言

リグニンがフェノール系樹脂接着剤の基質特性を有することは古くから知られ¹⁾, リグニンを主原料とするリグニン樹脂接着剤の工業化を目指した開発研究が国の内外で継続されている。しかし, リグニンは原料の樹種や調製に用いた試薬により化学構造・分子量・

理化学的性質が異なることなどのために, 再現性のあるリグニン樹脂接着剤の製造が難しく, 更に, リグニン樹脂接着剤は廉価であるが, 馴染みのない暗褐色の不慣れな接着剤に対する拒否反応などもあって日本では殆んど工業化に至っていない。

大径木が年々減少し, 大量に搬出される間伐材などの低質木材の有効利用を検討する必要性が増大し, 低質材を用いて製造可能なパチクルボードやLVLなどの木材製品が注目されている。しかし, これらは大量の接着剤を使用するために, 廉価で耐久性のある木材接着剤の開発が要請されている。また, リグニンはセルロースに次いで大量に存在する天然有機物である

この報告の一部は第34回リグニン討論会(1989年10月, 名古屋)で発表した。

*現住所: 大建工業株式会社, Daiken-Kougyo Co., Ltd.

が、現在、パルプ化プロセスの熱源として燃やされているに過ぎない。貴重な天然資源をそのまま燃やすのではなく、十分に有効利用した後にクリーンな燃料として使用するのが得策であり、木材資源の高度利用のためにもリグニンの付加価値の高い用途の開発が望まれる。

我々はソルボリシスパルプ化法の開発研究を行ってきた。その研究の一環としてソルボリシスパルプ化で得られるクレゾールリグニンの高度利用法を検討し、クレゾールリグニンに10~30%のフェノールを混合し、ホルマリンで樹脂化すると、耐水性2類フェノール樹脂接着剤の規格を満足させるリグニン接着剤が製造できることを先に報告した²⁾。更にこのリグニン接着剤に少量のレゾルシノールまたはレゾルシノール樹脂を加えることで硬化温度を100℃以下の中温度に下げることが可能であることを報告した³⁾。リグニンを主原料とした中温硬化型接着剤に関する研究報告は新知見であり、この種のリグニン接着剤は集成材やLVLなどの接着剤として廉価に供給可能な興味深い接着剤と思われる。しかし、ソルボリシスパルプ化法によるパルプの製造は企業化されていないことから、クレゾールリグニンを大量に入手し、市販出来る高性能リグニン接着剤を製造することは不可能である。そこで、本報告はクラフトリグニンをを用いた高温硬化型と中温硬化型のリグニン樹脂接着剤の製造を詳細に検討した。

2. 実 験

2.1 リグニンの調製

クレゾールリグニン (T-CL) はトドマツ材のソルボリシスパルプ化により調製し、針葉樹材クレゾールリグニンとして用いた⁴⁾。針葉樹材と広葉樹材の各クラフトリグニン (NKPL と LKPL) は王子製紙(株)小牧工場と江別工場から提供された各濃縮パルプ廃液から常法⁵⁾により調製した。即ち、濃縮廃液を25%濃度に希釈した後、希塩酸でpH 8に調整し、生じた沈澱を遠心分離した。少量の水で1回洗浄した後、沈澱を5倍量の水に懸濁し、希塩酸でpH 2に調整し、沈澱したリグニンを再び遠心分離した。少量の水で洗浄した後、凍結・解凍法でリグニンを粒状化し⁴⁾、吸引濾過・凍結乾燥によりクラフトリグニンを調製した。更に調製法を検討するために、新たに入手した針葉樹材クラフト未濃縮工場廃液 (固形分17.5%) から①濃縮することなく先の方法で沈澱・調製したリグニン (NKPL-1)、②大気圧下で50%固形分まで濃縮し、同様に調製したリグニン (NKPL-2)、および③50%固形分に減圧濃縮し、同様に調製したリグニン (NKPL-3) の各リグニ

ン試料を調製した。

2.2 高温硬化型リグニン樹脂接着剤の製造

100部のリグニン：フェノール (9:1~7:3) の混合物に100部の37%ホルマリンと50部のメタノールを加え攪拌・懸濁した後、40部の20%NaOHを加えて溶解した。次いで50~80℃で1~3時間、攪拌・樹脂化した。冷却した後、樹脂液のpHを11に調整し、リグニン・フェノール樹脂液 (LP) とした。LPは粘度と固形分を測定し、10%のp-充填剤 (クルミ殻粉末、オージ社製) を加えて高温硬化型リグニン樹脂接着剤 (LPA) とした。

2.3 中温硬化型リグニン樹脂接着剤の製造

2.2で調製した樹脂液 (LP) に50%レゾルシノールアルカリ水溶液 (pH 11) を固形分比で80:20~70:30の割合に加えて攪拌・混合し、樹脂液 (LPR) とした。LPRにレゾルシノールの20%のパラホルムアルデヒドとLPRの10%のp-充填剤を加えて中温硬化型リグニン樹脂接着剤 (LPRA) とした。

2.4 接着力試験

2 mm厚のシナ単板 (15×15 cm) の表裏に各5 gの接着剤を塗布し、10 kg/cm²で30分間冷圧した後、LPAは140℃、LPRAは70~100℃で6~15分間熱圧して3-プライ合板を作成し、耐水性2種フェノール樹脂接着剤のJIS規格 (K-6802) により接着力試験を行った。接着剤のゲル化時間は室温において測定した。

2.5 リグニン・フェノール樹脂液の分析

工場濃縮クラフト廃液から調製したクラフトリグニンとフェノールの混合物 (8:2) を2.2の方法を用いて50℃または80℃で各2時間樹脂化しLPを調製した。LPを5倍量のジオキサンで希釈した後、冷却しながら希塩酸でpH 4に調整し、混合物を減圧濃縮してメタノールを留去した。次いで濃縮液を凍結乾燥し樹脂粉末を得た。1 gの樹脂を10 mlのジオキサンに攪拌・懸濁した後、100 mlのエーテルに注いでエーテル不溶部 (LP-1) と可溶部 (LP-2) に分別した。LP-1はピリジン—無水酢酸 (1:1) による常法でアセチル化した後、セファデックス LH-60 (80%ジオキサン水) による分子量分布の測定と¹H-NMR法⁷⁾による官能基分析を行った。LP-2 (10 mg) は40 μlのピリジンに溶解し、100 μlのbis (tri- methylsilyl) -trifluoroacetamideを加え70℃、30 minでシリル化し、[OV-17 (2%), 2-m カラム, 90~320℃ (5℃/min)] の条件によりGCでメチロール化フェノールを分析した。

3. 結果と考察

3.1 リグニンの化学分析と接着剤の分析

接着剤の原料に用いるクラフトリグニン (KPL) はパルプ工場内でパルプ廃液から調製し、残液に含まれる低分子リグニンと糖変質物などの有機物はパルプ化薬剤の回収工程に戻してエネルギー源として利用することがパルプ化プロセスのエネルギー損失を最少にする KPL の有効な利用法と思われる。しかし、KPL をパルプ工場の濃縮廃液から調製する際に、強アルカリ性廃液中に存在するリグニンが濃縮過程で如何なる変質を受けるのか、およびリグニンの変質がリグニン接着剤の強度特性にどのような影響を与えるかは不明である。濃縮による構造変化に関する知見を得るために、N 材のクラフト未濃縮廃液を入手し、未濃縮を含め 3 種類の濃縮方法で濃縮し、各々からリグニンを単離した。即ち、NKPL-1 は原液から、NKPL-2 と 3 のクラフトリグニンは常圧濃縮液と減圧濃縮液を各々 25.9% の固形分濃度に調整した後、常法により単離した。各リグニンは全固形分の 15.8, 8.1 と 15.8% の収率で得られた。常圧濃縮液からの NKPL-2 の収率は他の場合の半量程度に減少し、常圧濃縮の際にリグニンの一部が低分子化と可溶化していることを示唆した。表 1 に示した分析結果は NKPL-2 の炭素と硫黄が NKPL-3 より少なく、フェノール性水酸基が多く、常圧濃縮によりリグニンが変質していることを示唆した。また、リグニンのニトロベンゼン酸化で得られるバニリン (V) とバニリン酸 (VA) の収率でも NKPL-2 と NKPL-3 の間に相違が認められた。VA はケトール側鎖構造を持つ構造単位から多量に生成すると報告されている⁶⁾。V と VA の合計収量には差異が無いことから、NKPL-3 ではクラフト蒸解によっても開裂しないで残っていた β -エーテル結合が強アルカリ性の煮沸溶液中で開裂し、側鎖構造の一部がケトール側鎖構造

に変化していることを示唆する。NKPL-2 と NKPL-3 の各アセテートをセファデックス LH-60 によるゲル濾過により分子量分布曲線を作成し、リグニンを一定の溶出液を境に高分子区分と低分子区分に 2 分割し、区分面積を重量で比較すると、NKPL-2 と 3 の高分子区分の比率が 60% と 45% となり、NKPL-2 には高分子リグニン部分が多く存在した。これらの結果も常圧濃縮のための高温加熱と溶液の強アルカリによりリグニンの β -O-4 結合が広範囲に開裂し、低分子化すると共にリグニンの一部は側鎖の逆アルドール縮合で生成したホルムアルデヒド等により高度に縮合し高分子化することを示唆する。

3.2 高温硬化型リグニン接着剤の製造

3.1 で得られた濃縮法の異なる NKPL-1~3 の接着剤基質特性を検討するために、前報²⁾で報告した方法により高温型リグニン接着剤を調製した。2 mm 厚のシナ単板を用いて 140°C の硬化温度で 3-プライ合板を作成し接着強度を測定した。表 2 に示した結果はリグニンとフェノール (9:1) をアルカリ条件下、60°C でホルマリンと共縮合させたりリグニン接着剤 (LPA) が 72 時間煮沸試験により 10 kgf/cm² 以下の接着強度を示し、JIS の耐水性フェノール樹脂木材接着剤 (2 種) の規格 (JIS K-6802) を満足させないことを示した。しかし、8:2 の混合物からのリグニン樹脂接着剤は、NKPL-1 のリグニンの場合には 72 時間煮沸後の接着力の低下が著しかったが、NKPL-2 と NKPL-3 の各リグニンからでは煮沸後の接着強度も各々 20.1, 16.0 kgf/cm² と高く、十分に 2 種類の JIS 規格を満足させる強度特性を示した。また、ホルマリンによる樹脂化温度を 80°C にすると、煮沸後の接着力の低下が著しくなるために高温硬化型リグニン接着剤には 60°C の樹脂化温度が望ましい (表 2)。

これらの結果は、未濃縮廃液からのリグニンよりも常圧または減圧下で加熱濃縮され、高アルカリに曝さ

Table 1 Analyses of kraft lignins.

Kraft lignin	Yield (%)	% of lignin							
		C	H	S	ph-OH	alc-OH	OCH ₃	V	VA
NKPL-2	8.1	62.82	5.24	1.72	4.0	6.1	12.0	1.9	2.8
NKPL-3	15.8	64.01	5.38	2.21	3.1	5.4	10.3	2.7	2.1

NKPL-1 (yield: 15.8%), NKPL-2 and NKPL-3 were isolated from softwood kraft pulping waste liquors nonconcentrated, concentrated at atmospheric pressure, and concentrated under reduced pressure, respectively. Yield = % of solids. ph-OH and alc-OH = phenolic and alcoholic hydroxyl groups. V and VA = vanillin and vanillic acid obtained by alkaline nitrobenzene oxidation of lignin.

Table 2 Tensile shear strength of 3-ply-shinanoki plywood prepared with lignin-based phenol adhesives (LPA).

L : P		80 : 20						70 : 30					
Lignin (LPA)	HP	Dry test			Wet test			Dry test			Wet test		
		TS	SD	WF	TS	SD	WF	TS	SD	WF	TS	SD	WF
NKPL-1	10	15.4	—	17	9.7	—	15	—	—	—	—	—	—
NKPL-2	6	27.1	—	54	20.1	—	34	—	—	—	—	—	—
NKPL-3 (60°C, 2h)	6	23.7	—	11	16.0	—	20	—	—	—	—	—	—
NKPL (80°C, 2h)	6	16.6	1.8	23	2.5	3.0	0	17.0	0.8	5	8.2	3.4	8
	15	18.5	0.9	17	13.7	1.1	0	20.3	0.8	70	14.4	1.8	6
LKPL (80°C, 2h)	6	14.5	0.5	1	0	—	0	16.8	1.7	8	0	—	0
	15	20.0	1.7	31	10.4	0.6	0	20.1	1.3	66	11.7	0.6	0

LPA (60-2 or 80-2) was prepared by hydroxymethylation of lignin:phenol (L:P, w/w) with HCHO for 2 h at 60°C or 80°C under alkaline conditions, and then by the addition of p-filler and (HCHO)_n. NKPL-1~3=the same as those shown in Table 1. NKPL and LKPL=produced from softwood and hardwood industrial concentrated waste liquors, respectively. NKPL corresponds to NKPL-3 described in Table 1. HP=pressing time (min) at 140°C for preparation of 3-ply plywoods with LPA. Wet test=72 h boiling test for tensile shear strength. TS=tensile shear strength (kgf/cm²). SD=standard deviation. WF=wood failure (%).

れたリグニン (NKPL-2 と NKPL-3) の方が良好な基質特性を持つことを示唆する。特に, NKPL-3 は工場で濃縮した廃液から pH 8 で沈殿するクラフトリグニン (NKPL) に相応するから, 多量に安定した性状のクラフトリグニンとして入手可能な NKPL-3 はフェノール樹脂系接着剤の基質として有効である。

3.3 中温硬化型リグニン接着剤の製造

工業リグニンであるクラフトリグニンを種々の木材製品の接着剤として利用するためにはリグニン接着剤の硬化温度を下げる必要がある。そこで, 反応活性なクレゾールリグニンを用いて開発した中温硬化型リグニン接着剤 (LPRA) の調製法³⁾ をクラフトリグニンについても検討した。

クラフトリグニンには NKPL-1 と NKPL-3 のみを用いた。NKPL-2 はクラフト廃液を常圧濃縮する際に悪臭の揮発性硫黄化合物を生じ, 実験室で多量に供試することが難しいために使用しなかった。比較のためにトドマツクレゾールリグニン (T-CL) も使用した。レゾルシノールは出来るだけ少量で効果的な架橋剤として使用するために樹脂化せずに単体として用いた。単体レゾルシノールはリグニン樹脂の可塑剤としても作用する。

LPRA はクラフトリグニンとフェノール (8:2) から 2.2 の方法で得た樹脂液 (LP) にレゾルシノールのアルカリ性水溶液 (pH 11) とパラホルムアルデヒドを加える簡単な方法で調製し, 次いで 70~100°C の硬化温度で 3-プライシナ合板を作成し接着剤試験を行った。LP の固形分に 30% のレゾルシノールを加えて調製した中温硬化型接着剤 LPRA の接着剤試験の結果を表 3 に示した。T-CL を用いた LPRA は 70~100°C の硬化温度で JIS 規格 (K-6802) を十分に満足する接着力を示した。NKPL-1 から調製した LPA の接着力は表 2 に示した様に低かったが, LPRA では T-CL や NKPL-3 からの LPRA に遜色のない接着力を示し, 100°C の硬化による木破率は常態と煮沸の何れの試験でも, 他のリグニンの木破率よりも高く良好な接着剤であることを示した。NKPL-3 からの LPRA は木破率が NKPL-1 に劣るが, 煮沸後の接着力は常態の接着力よりも高い耐久性のある接着剤であることを示唆した。NKPL-3 で良好な結果が得られたことから, 以降の検討は NKPL-3 の代わりに工場濃縮廃液からの NKPL を, 広葉樹クラフトリグニンには工業濃縮廃液から調製した LKPL を用いて行った。

経済的で高性能の接着剤を製造するために, LPRA

Table 3 Properties of lignin-based adhesives (LPRA) prepared from lignin, phenol and resorcinol.

Lignin	HP °C (min)	Dry test		Wet test	
		TS	WF	TS	WF
T-CL	70 (6)	12.6	0	13.6	0
	70 (15)	18.2	0	16.3	2
	85 (6)	22.0	2	17.6	0
	100 (6)	23.7	6	15.1	4
NKPL-1	70 (15)	12.1	3	15.6	0
	85 (6)	18.3	6	14.3	20
	100 (6)	23.4	68	16.1	42
NKPL-3	70 (15)	13.8	2	16.9	2
	85 (6)	15.7	0	17.0	2
	100 (6)	20.3	14	19.3	22

T-CL=solvolysis lignin obtained from *abies sachalinensis* Masters. Lignin-based adhesives (LPRA) were prepared by adding resorcinol and (HCHO)_n to hydroxymethylation products of lignin:phenol [LPRA=lignin:phenol:resorcinol (8:2:3)]. HP=hot pressing conditions for plywood. The others=the same as those shown in Table 2.

Table 4 Effect of amount of phenol on tensile shear strength of lignin-based adhesives (LPRA) consisting of NKPL, phenol and resorcinol.

NKPL : P : R (w/w/w)	HP (min)	Dry test			Wet test		
		TS	SD	WF	TS	SD	WF
85 : 15 : 25	6	13.5	0.7	2	14.1	1.7	4
	10	17.2	2.0	28	15.1	1.4	44
	15	19.7	3.1	89	16.1	0.3	25
80 : 20 : 25	6	15.0	0.7	1	16.3	2.3	76
	10	23.3	3.7	16	16.3	1.0	99
	15	22.3	3.7	44	15.5	1.5	100
70 : 30 : 25	6	13.8	0.4	0	15.0	1.9	85
	10	15.0	0.8	1	17.2	1.8	96
	15	14.9	1.3	6	17.0	0.4	73

Lignin, LPRA-preparation and others:the same as those described in Table 2 and 3.

の接着力に対するフェノールの効果を検討した。即ち、工場濃縮廃液から分離した NKPL とフェノールの混合比を変えて LP を調製し、LP に一定量のレゾルシノール (25%) を加えた LPRA の接着力試験を行った (表 4)。試験に供する合板は 100°C の温度で 6~15 分間熱圧し作成した。フェノールの含有率を 15% に減ら

しても JIS 規格を満足させる接着力が得られたが、煮沸後の接着力の低下が著しく、また LPA の粘度が高く接着剤の塗布性が良くなかった。比率を 20% または 30% に増やすと pH 11 の LP の粘度も 2~5 ポイズと低く、煮沸後の接着力の低下は殆ど認められず木破率の高い良好な LPRA が得られた。常態の接着力は

20%のフェノールを含む系の接着力が最大であり、煮沸後も30%のフェノールのLP系の接着力と顕著な差異がないことから20%のフェノールを含むLPRAが有効と考えられる。熱圧時間は6分間でも標準偏差値の小さい十分な接着強度を示したが、接着力がレベルオフとなる10分間が適当と思われる。

同様の操作をLKPLを用いて検討した(表5)。LKPLから調製したLPRAはNKPLからのものに

比べて全般的に粘度が低く、接着力が若干劣るが、100℃の熱圧温度でもJIS規格を満足させる接着力を示した。特にLKPLとフェノールが70:30の混合物からのLPを原料とするLPRAは100℃、15分間の熱圧で接着強度の最も良好な優れた接着剤であった。

また、NKPL:フェノール(8:2)から調製したLPをベースに、レゾルシノールの添加量を変えてLPRAを調製し、レゾルシノールの添加量による接着力の影

Table 5 Effect of amount of phenol on tensile shear strength of lignin-based adhesives (LPRA) consisting of LKPL, phenol and resorcinol.

LKPL:P:R (w/w/w)	HP (min)	Dry test			Wet test		
		TS	SD	WF	TS	SD	WF
85:15:25	6	12.9	0.6	4	12.5	0.8	4
	10	16.4	3.3	12	13.4	0.7	5
	15	17.2	4.2	15	11.0	2.1	40
80:20:25	6	13.5	1.0	2	13.3	1.0	3
	10	13.8	0.8	0	14.8	0.6	0
	15	15.0	1.2	0	13.5	0.4	1
70:30:25	6	14.0	0.3	0	13.9	1.3	0
	10	14.6	1.3	0	15.8	1.1	56
	15	20.0	3.3	3	17.0	1.1	80

LPRA-preparation and others: the same as those shown in Table 2 and 3.

Table 6 Effect of amount of resorcinol on tensile shear strength of lignin-based adhesives (LPRA) consisting of NKPL, phenol and resorcinol.

NKPL:P:R (w/w/w)	HP (min)	Dry test			Wet test		
		TS	SD	WF	TS	SD	WF
8:2:2.0	6	13.7	0.7	0	15.9	1.4	60
	10	20.6	3.3	2	16.3	1.7	96
	15	24.3	2.7	3	17.3	2.0	97
8:2:2.5	6	15.0	0.7	1	16.3	2.3	76
	10	23.3	3.7	16	16.3	1.0	99
	15	22.3	3.7	44	15.5	1.5	100
8:2:3.0	6	21.6	3.7	4	16.4	1.5	84
	10	20.6	2.7	9	15.8	1.0	97
	15	16.1	3.0	15	14.3	0.3	98

LPRA was prepared by adding resorcinol (R, based on solids of LPA) and 20% (HCHO)_n of R to LPA with NKPL:phenol (8:2).

Temperature of HP:100℃. The others: the same as those described in Table 2.

響を検討した(表6)。LPの固形分にレゾルシノールを20~30%加えて同様に合板を作成した。レゾルシノールを20%加えた条件でも常態と煮沸試験の接着力は共にJIS規格を十分に満足し、特に熱圧時間を10分間以上にすると21~24 kgf/cm²(常態試験)の高い接着力を示した。煮沸すると16~17 kgf/cm²となり、接着力が若干低下するが、木破率がほぼ100%であることから実際の接着力は煮沸によってもあまり低下していないと思われる。常態接着力・煮沸接着力・木破率などの総合的考察では常態での木破率の高い25%のレゾルシノールが有効であり、25%以上のレゾルシノールの添加は必ずしも接着力の改善に寄与しないことを示唆した。反応性の高いレゾルシノールを多く加えても、LPRAの接着力がそれ程増加しないのは、レゾルシノールを予めホルムアルデヒドで樹脂化したり、フェノールとレゾルシノールをホルムアルデヒドで共縮合物にしてリグニン樹脂に加えたのではなく、レゾルシノール単体をパラホルムアルデヒドと共に架橋剤として加えたことに起因すると思われる。即ち、レゾルシノールの一部が高分子接着剤に組み込まれないで遊離の状態で存在し、接着層を損傷し、接着力を低下させる。詳細な硬化機構は検討中である。

3.4 リグニン接着剤の分析

LPAとLPRAのリグニン接着剤の性能を改善するには両者に共通するリグニンとフェノールの混合物から樹脂液(LP)の性状を詳細に分析する必要がある。そこで、リグニン：フェノール(8：2)の混合物を2.2の条件に準じてアルカリ存在下、50℃または80℃でホルムアルデヒドにより樹脂化してLPを調製し性状を検討した。

先ず樹脂化温度と合板接着力の関係を検討し結果を

表7に示した。工場濃縮廃液からのNKPLとLKPLから調製したLPAおよびLPRAの各リグニン接着剤が共に十分な接着力を発現するには50℃よりも80℃の樹脂化温度が有効であった。50℃の樹脂化ではLPAは煮沸後の接着力が低く、特にLKPLからのものでは煮沸時に合板が全て剥離したが、LPRAはJIS規格を満足する接着力を示した。LKPLからのリグニン接着剤はNKPLからのリグニン接着剤の70~80%の接着力を示し、なお改良の余地を残すが、反応性に乏しいシリリングル核を主要骨格の一つとするLKPLもまた、中温硬化型のリグニン接着剤の原料として有効利用できることを示唆する。

リグニンの種類および樹脂化温度による接着力の発現の違いを考察するために、LPの溶液を弱酸性としてから凍結乾燥し、エーテルにより可溶部(LP-2)と不溶部(LP-1)に分別し各々を分析した。分別の結果(表7)は樹脂化温度が高くなるとLP-2は減少し、特にNKPLの樹脂液でこの傾向が顕著であった。

LP-1はリグニンとフェノールの共縮合物であるのか、それともリグニンまたはフェノール単独からの縮合物の混合物なのか明らかでない。そこで、LP-1の組成を考察するためにLP-1のアセテートを調製し、分子量分布曲線を測定し図1に示した。50℃の樹脂化物ではNKPLとLKPLからのものは共に2つの山を持つ分子量分布曲線を与えるが、NKPLからの低分子区分の山はLKPLからの相応する山よりも高分子領域に存在し、80℃で樹脂化するとこの山が高分子領域に組み込まれて明白でなくなる。LKPLでは80℃の樹脂化によっても高分子化傾向はNKPLほど明瞭でなく、約50%の物質がなお低分子区分の山に存在する。樹脂の分子量分布の結果は50℃の樹脂化物には低分子部

Table 7 Effect of temperature for hydroxymethylation on tensile shear strength of lignin-based adhesives.

Conditions for LP		Fraction from LP LP-1 : LP-2	LPA (HP : 140°C, 15 min)				LPRA (HP : 100°C, 15 min)			
			Dry test		Wet test		Dry test		Wet test	
Substrate	Temp		TS	WF	TS	WF	TS	WF	TS	WF
NKPL : phOH (8 : 2)	50°C	71 : 29	12.1	0	3.3	0	16.4	6	2.2	36
	80°C	84 : 16	18.5	17	13.7	0	20.8	10	17.2	28
LKPL : phOH (8 : 2)	50°C	71 : 29	14.1	1	0	0	12.6	0	12.6	0
	80°C	78 : 22	18.3	42	11.8	0	17.5	4	16.4	39

LPRA was prepared with 25% resorcinol of LP solids. phOH=phenol.

LPA powdered was fractionated into ether-insolubles (LP-1) and ether-solubles (LP-2). HP=hot pressing conditions for 3-ply shinanoki plywoods (2mm×3).

The others: the same as those shown in Table 2.

Fig. 1 Gel-filtration curves of acetates of LP-1 shown in Table 7.

分に若干のフェノールのみの樹脂化物がLP-1に混在するが、80°Cの樹脂化ではリグニンの一部がフェノール樹脂化物により架橋され高分子化していると推定される。LP-1のアセートの¹H-NMRスペクトルを測定し図2に1例を示した。また、各プロトンシグナル強度からニトロベンツアルデヒドを定量用内部標準物とした内部基準法⁷⁾により官能基分析を行った。 δ 1.70~2.20 ppm および 2.20~2.45 ppm のアルコール性とフェノール性の各アセトキシ基のメチルプロトンシグナルから全アルコール性水酸基 (alc-OH) とフェノール性水酸基 (ph-OH) を定量した。また、 δ 4.8~5.5 ppm の芳香核に結合したアセトキシメチル基 ($\text{Ar}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$) のメチレンプロトンシグナルからヒドロキシメチル基 ($\text{Ar}-\text{CH}_2\text{OH}$) を、メトキシ基 (OCH_3) は δ 3.6~4.0 ppm のシグナル強度から定量した。樹脂化で生成するジフェニルメタン ($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$) 構造のメチレンプロトンシグナルはリグニンのメトキシ基のプロトンシグナルと重なるために定量出来なかった。また、比較のために未処理のNKPLとLKPLの各アセートの分析を同様に行い、分析結果を合わせて表8に示した。NKPLとフェノールの共縮合物のエーテル不溶部には $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{OH}$ が50°Cの樹脂化物で5.1%, 80°Cで9.1%存在した。LKPLでもほぼ同様の結果を示すことから、導入された $\text{Ar}-\text{CH}_2\text{OH}$ 基は主にリグニンに縮合したフェノール末端メチロール基に由来すると思われる。また、樹脂化物のフェノール性水酸基は50°Cと80°Cの樹脂化で4.2%と4.8%存在し、両者に大きな差異はないが、80°Cの OCH_3

含量は50°Cよりも若干減少していることから共縮合したメチロール化フェノールのフェノール性水酸基の一部はリグニンとエーテル結合していることを示唆する。未反応のリグニン(NKPLとLKPL)が多量のph-OHを含むのはフェノール性水酸基に富むエーテル可溶性の低分子リグニンの1部が混在していることに起因すると思われる。

樹脂化物のエーテル可溶部をシリル化し、GC-MSを測定し、標品や合成品などとの比較から可溶部に存在する成分の化学構造を検索した。即ち、2,6-dihydroxymethylphenol (4) は2-hydroxymethylphenol (2) から調製したhydroxymethyl化物 (HMP), 2,4-dihydroxymethylphenol (5) と2,4,6-trihydroxymethylphenol (6) は4-hydroxymethylphenol (3) からのHMPの各GC-MSから同定した。50°Cの樹脂化で得られるエーテル可溶部は何れの場合も未反応のフェノール(1)および(2)と(3)を主要ピークに、(4)~(6)と未同定の多くの随伴ピークを有するクロマトグラム(図3)を示した。80°Cからのエーテル可溶部は(6)および(6)よりも大きな保持時間(RT)を持つ多くの未同定ピークを主要ピークとし、(2)~(5)を随伴ピークとするクロマトグラム(図3)を示し、更に微量の(1)を示した。エーテル可溶部の成分検索は継続中であるが、(6)よりもRTの大きなピークはジフェニルメタン構造を有するHMPと推定される。従ってLPRAは(4)~(6)およびジフェニルメタン構造のHMPのように分子中に2個以上のhydroxymethyl基を有するフェノールからのHMPがリグニン・フェノール共縮合物と共

Fig. 2 ^1H -NMR spectra of acetates of LP-1 shown in Table 7.

Table 8 Analyses of ether insolubles (LP-1).

Lignin	Temp (°C) for LP	% of LP-1			
		ph-OH	alc-OH	methylol	OCH ₃
NKPL	—	5.1	6.4	—	9.9
	50	4.2	7.3	5.1	9.4
	80	4.4	9.8	9.1	8.3
LKPL	—	6.3	6.3	—	16.6
	50	4.8	8.0	5.1	14.1
	80	4.9	9.8	9.5	12.4

Ether insolubles were the same as that shown in Table 7.
Contents of phenolic OH (ph-OH), alcoholic OH (alc-OH) and phenylmethanol (methylol) groups were analyzed by ^1H -NMR method.

Fig. 3 Gas-chromatograms of silylated LP-2 shown in Table 7.

にLP中に混在し、これらのhydroxymethyl基が新たに添加されたレゾルシノールと効果的に架橋し、耐水性を有する接着層を形成すると考えられる。

4. 結 論

クラフトリグニン (KPL) を主な原料とする耐水性リグニン接着剤の製造を検討し、以下に示す結論が得られた。

(1) N材およびL材の各工業クラフト濃縮廃液から固形分の15.8%と15.0%の各収量でN材およびL材クラフトリグニン (NKPLとLKPL) を単離した。リグニンは共にメトキシル基が少なく、フェノール性水酸基が多い典型的なクラフトリグニンの分析結果を示

した。

(2) 高温硬化型リグニン接着剤 (LPA) (合板作成の熱圧条件140℃, 15 min) はフェノールの70~80%をこれらのリグニンで代替してもフェノール樹脂接着剤 (2種) のJIS規格 (K 6802) を満足する接着強度を示した。しかし、72時間の煮沸後の接着強度の低下が著しく木破率が低い。

(3) NKPL: フェノール (8:2) から調製した樹脂液 (LP) に固形分比で20~30%レゾルシノールを加えた中温硬化型リグニン接着剤 (LPRA) は熱圧温度を100℃に降下させてもJIS規格を十分に満足させる接着力を有し、木破率も高い優れた接着性能を示した。

(4) LKPL から同様に調製した接着剤はNKPLの

ものに比べて接着力が若干劣るが、JIS規格を満足させる接着力を示した。

(5) LPを弱酸性として凍結乾燥した樹脂粉末にはリグニン・フェノール共縮合物の他に低分子のヒドロキシメチルフェノール類が存在した。

(6) LPRAではLP中のリグニン・フェノール共縮合物と低分子のヒドロキシメチルフェノール類がレゾルシノールおよびホルムアルデヒドにより架橋され、不溶性の巨大分子の接着剤を形成すると推定される。

(7) リグニンの可溶化促進などのために樹脂化溶媒の1部にメタノールを用いたが、メタノールはメチロール化の後に樹脂液から回収し再使用できる。

(8) 中温硬化型リグニン接着剤(LPRA)はリグニン：フェノール：レゾルシノール：メタノール：HCHO：NaOH(8：2：2～3：4：3.7：0.8)(重量比)からなり、多様な木材製品の接着に使用可能と思われるが、常態の木破率の改善が今後の課題である。

謝 辞

王子建材工業(株)から針葉樹クラフトパルプ廃液を、

王子製紙(株)江別工場から広葉樹クラフトパルプ廃液を提供頂きました。記して関係各位に謝意を表します。

引用文献

- 1) Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H.: "Lignins", Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 852
- 2) 佐野嘉拓, 市川 明: 木材学会誌, 33, 42-46(1987)
- 3) 佐野嘉拓, 山根直樹: 木材学会誌, 33, 47-52(1987)
- 4) 中野準三, 樋口隆昌, 住本昌之, 石津 敦: 木材化学, ユニ出版, 1983, p. 157
- 5) Sano, Y.; Endo, M.; Sakashita, Y.: Mokuzai Gakkaishi, 35, 807-812 (1989)
- 6) Sarkanen, K. V.; Ludwig, C. H.: "Lignins", Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 438
- 7) 佐野嘉拓, 榊原 彰: 木材学会誌, 30, 857-863 (1984)

(受理: '92.6.2)