

粉状パーティクルによる成形板に関する研究 (II)

フェノール樹脂による成形性

浜田 良三*・満久 崇磨**・佐々木 光**

Ryōzō HAMADA*, Takamaro MAKU** and Hikaru SASAKI** : Fundamentals of Molding Wood Particles (II). Effect of Phenol-Formaldehyde Resin on Moldability

1. 緒 言

フェノール樹脂は木材の優れた接着剤であるため、パーティクルボードや木粉成形物などの結合剤¹⁾²⁾として広く用いられる。しかし、これらの場合、樹脂の作用としては単にその接着性を検討するに止まり、木材の可塑性に与える影響や、木材との反応性について考察した報告は少ない。バインダーとしてのフェノール樹脂の特長は少量の添加量で良好な接着力と耐水性が得られることであるが、このほか、1) 木材に強い可塑性を与えること、2) 硬化温度が高く、酸性・アルカリ性の両域で使用できること、および 3) 木材中の成分、とくにリグニンなどとの反応が期待できること、などの特性をもっている。したがってこのような作用の強いフェノール樹脂を木粉に浸透させて高温高圧で成形した場合、従来のパーティクルボードあるいは木粉成形物などと異なつた性状の硬質板を製造できることが期待される。

本報告は、以上のような観点からフェノール樹脂を利用するに際して、樹脂の組成および使用方法などに関する諸因子の影響を考察するとともに、前報¹⁰⁾で報告した各種薬剤およびリグニンなどを併用した場合の効果について実験・考察を行なつたものである。

2. 実験方法

次の処方でフェノール樹脂を合成し、第I報と同様の方法で圧縮金型を用いて硬質板を成形して材質試験を行なつた。

A フェノール樹脂

かなり極端に pH 値の異なる次の3種類の樹脂を用いた。また、必要に応じて縮合度、モル比などを変化させてその反応性を考察した。

(1) アルカリ性樹脂 (水溶液)

フェノール：ホルマリン：苛性ソーダのモル比 1：2：0.3 で 85°C、90分間反応させたもの。pH 13.20。

(2) 中性樹脂 (メタノール溶液)

苛性ソーダで pH 8.5 に調節したホルマリン 2 モルにフェノール 1 モルを混合し、90°C で冷水に白濁するまで反応させたのち、磷酸で中和し、メタノールを加えて 25%濃度にしたもの。pH 7.0。

* 大阪府立工業奨励館, Industrial Research Institute, Osaka Prefecture.

** 木質材料研究部門, Division of Composite Wood.

(3) 酸性樹脂（メタノール溶液）

ホルマリン 2 モルに塩酸 4cc を加えたのち、フェノール 1 モルを徐々に添加する。80°C で白濁するまで反応させ、ただちにメタノールを加えて25%溶液とする。pH 1.0 以下。

B 木粉

第 I 報¹⁰⁾と同じラワン木粉（30~60メッシュののこくず）。

C 樹脂の混合

濃度25%のフェノール樹脂を第 I 報と同じ方法で木粉に混合する。

D 含水率の調整

60~70°C の熱風乾燥器で含水率 4 % まで乾燥する。水分測定は赤外線水分計による。

E 硬質板の成形

第 I 報に同じ。

F 熱圧中の木粉の圧縮性の測定

第 I 報に同じ。

G 硬質板の材質試験

第 I 報に同じ。

3. 実験結果

A 樹脂添加量による影響

木粉の可塑性ならびに硬質板の材質に与えるフェノール樹脂含有量の影響を尿素樹脂と比較した。

Fig. 1 は 2・A の処方によるアルカリ性樹脂を 5, 10, 15% 混合した 3 種類の木粉, および尿素樹脂を 10% 含有した木粉を用いて, 圧縮力を 50~300kg/cm² に変化させて成形した硬質板の比重を示す。ただし加熱条件はフェノール樹脂の場合は 180°C, 15 分間, 尿素樹脂の場合は 140°C, 15 分間とした。含脂率が大なるほど木粉の可塑性が増加して同一圧力で高比重の硬質板が得られるが, フェノール樹脂を 5 % 含有した木粉は尿素樹脂 10% のものよりも可塑性

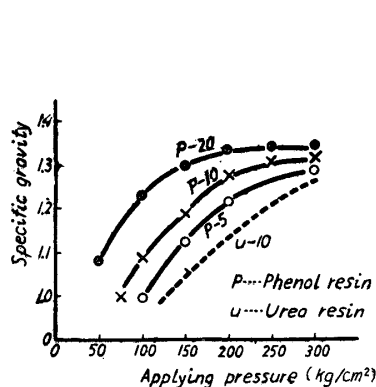


Fig. 1. Relation between applying pressure and specific gravity of board in the various phenol resin contents.

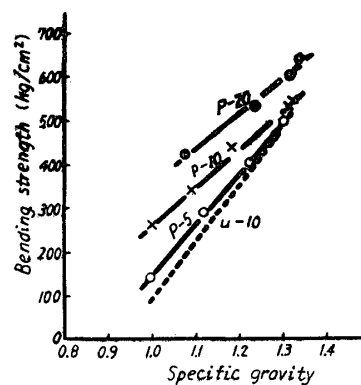


Fig. 2. Relation between specific gravity and bending strength of board in the various phenol resin contents.

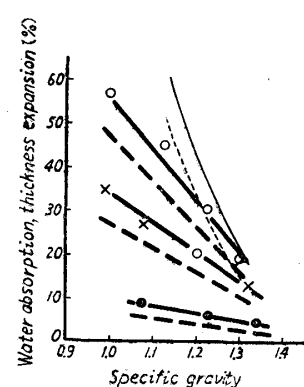


Fig. 3. Relation between specific gravity and water absorption or thickness expansion of board in the various phenol resin contents.

が大きい。Fig. 2 は同じ試片について含脂率と硬質板の比重—曲げ強さの関係、Fig. 3 は含脂率と比重—吸水率および厚さ膨脹率の関係を示す。硬質板の曲げ強さは比重および含脂率に比例して増加し、吸水率および膨脹率は反対に減少するが、フェノール樹脂と尿素樹脂との間ではかなり顕著な材質の差違が認められる。Fig. 4 は含脂率の異なる木粉を 180°C , $250\text{kg}/\text{cm}^2$ で圧縮した場合の熱プレス中の木粉の圧縮経過を示したもので、含脂率によつて木粉の

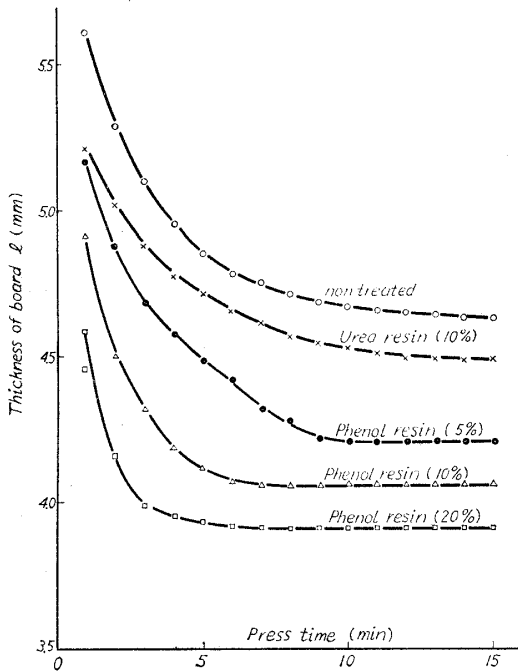


Fig. 4. Compressing process of wood powders blended with phenol resins during hot pressing.

フェノール樹脂の触媒には、樹脂の合成に際して添加するものと、硬化促進に用いるものがあり、種々の酸、アルカリが用いられる。ここでは 2・A の処方による pH 値の異なる 3 種類の樹脂を用いて、木粉の可塑性および硬質板の材質に与える影響を測定した。

Fig. 5 は酸性 (pH 1 以下)・中性 (pH 7.0)・アルカリ性 (pH 13.2) の各樹脂を 10% 混合した木粉を用いて 180°C , 15 分間の加熱条件で、圧縮力を $100\sim 350\text{kg}/\text{cm}^2$ に変化させた場合について、圧縮力—比重に及ぼす樹脂の影響を示す。酸性樹脂>アルカリ性樹脂>中性樹脂の順に木粉の可塑性に与える効果大きい。Fig. 6 は同様の関係を圧縮力—曲げ強さについて示したもので、低圧縮力の領域では酸性樹脂が良好な値を示し、圧力 $250\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上ではアルカリ性樹脂、中性樹脂を用いた硬質板の強度が大である。Fig. 7 は各樹脂によつて成形された硬質板の比重—曲げ強さの関係を示し、Fig. 8 は比重—吸水率の関係を示す。曲げ強さは低比重側 (1.1~1.25) では酸性樹脂を用いた場合、高比重側 (1.25 以上) では中性樹脂を用いた場合に強度が大であり、吸水率は酸性樹脂が最も小さく、アルカリ性樹脂は中性樹脂よりも吸水しやすい。

酸性樹脂による硬質板が耐水性の良い理由は、酸および樹脂による木粉のプラスチック化が他の樹脂よりも強く行なわれて、木粉が疎水性になるものと思われる。これに対して、中性

圧縮性が異なること、またフェノール樹脂を含浸した木粉は尿素樹脂のそれに比較して圧縮性が良好なことがわかる。

フェノール樹脂と尿素樹脂とで以上のように顕著な圧縮性の相違が認められる理由は、樹脂本来の性質のほかに木粉の pH 値、および圧縮温度の相違によるものと思われる。また、緒言にも述べた如く、本実験では樹脂を低濃度に希釈して木粉内部に滲透させた。したがつて高濃度の樹脂をバインダーとして使用した場合ではかなり傾向が異なつてくるであろう。

B 樹脂の組成 (触媒, 縮合度, モル比) による影響

フェノール樹脂は触媒, 縮合度, モル比などによつて組成および性状の異なつた樹脂が得られる。以下、これらの諸因子と木粉の成形性との関係について実験を行なつた。

(1) 触媒 (酸・アルカリ) による影響

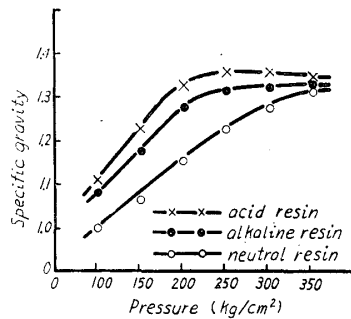


Fig. 5. Relation of applying pressure to specific gravity of board in various phenol resin treatments.

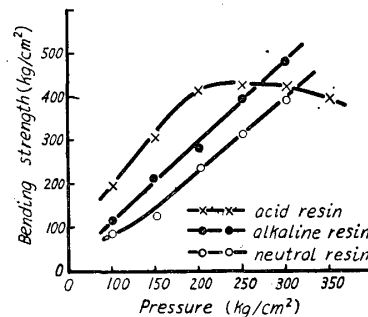


Fig. 6. Relation of applying pressure to bending strength of board in various phenol resin treatments.

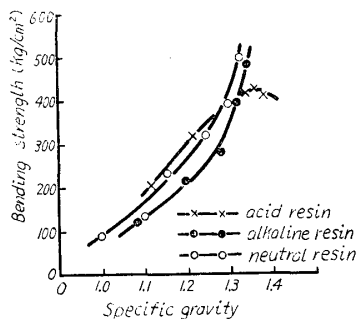


Fig. 7. Relation between specific gravity and bending strength of board in various phenol resin treatments.

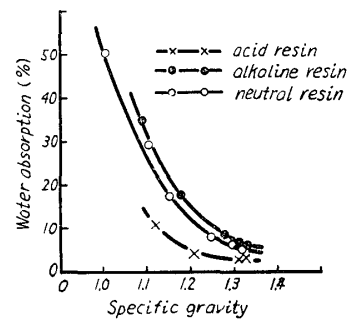


Fig. 8. Relation between specific gravity and water absorption of board in various phenol resin treatments.

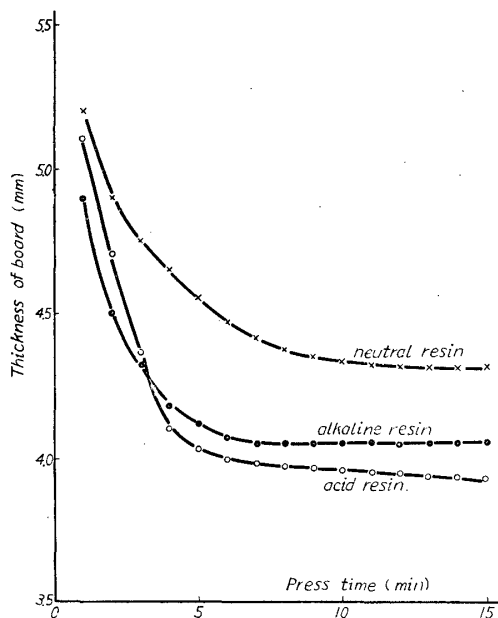


Fig. 9. Compressing process of wood powders blended with various phenol resins.

（またはアルカリ性）領域で成形した場合には、木粉の可塑性は小さいが、木材の損傷が少なく、硬化した樹脂の性状がよいため、比重の相違の少ない高比重領域では酸性樹脂よりも良好な曲げ強さを与えるのであろう。

Fig. 9. は上記3種類の樹脂を10%含有した木粉を 250kg/cm^2 , 180°C で圧縮した場合の圧縮中の木粉の圧縮経過を示す。酸性、アルカリ性、中性の順に圧縮性が良好なこと、および最小試料厚さ l に到達する時間（成形時間と関連すると思われる）が、それに比例して短いことがわかる。なお、本実験で使用した酸性、およびアルカリ性樹脂は、予備実験によつて、木粉に対してとくに強い可塑性を与える処方を用いた。したがって接着剤（または結合剤）としては必ずしも適正なものではない。

（2）縮合度による影響

フェノールホルムアルデヒド初期縮合物の組成については瀬戸²⁾らによつて詳細な検討が行なわれており、竹中³⁾らは苛性ソーダ触媒による水溶性接着剤を用いて粘度と樹脂の組成成分の関係およびリグニン（リグニンスルホン酸ソーダなど）とフェノール樹脂の共縮合反応性について検討し、低粘度の初期縮合物（粘度 20~60 c.p.）では1~2核体のメチロールフェノールが主体をなし、粘度の増加（180~400 c.p.）とともにぜんじ高次縮合物が現われて、リグニンとの反応性が低下することを述べている。また C. F. SCHULARUD⁵⁾らは木材から単離したリグニン（Reax）とフェノール樹脂の混合樹脂を用いて積層板を成形し、アルカリ触媒による初期化合物のみがリグニンとよく反応して良好な積層板を製造し得ることを紹介している。ここでは2・Aの処方によるアルカリ性樹脂の反応過程より数種の粘度段階の樹脂を取り出し、硬質板を成形してその材質に及ぼす樹脂粘度の影響を考察した。

Fig. 10 および Fig. 11 は粘度の異なるアルカリ性樹脂を10%含有した木粉を用いて 250kg/cm², 180°C, 15分間で加熱圧縮して成形した硬質板について、樹脂の粘度と硬質板の比重および曲げ強さの関係、ならびに吸水率・膨脹率の関係を示す。本実験に用いた粘度範囲内では、

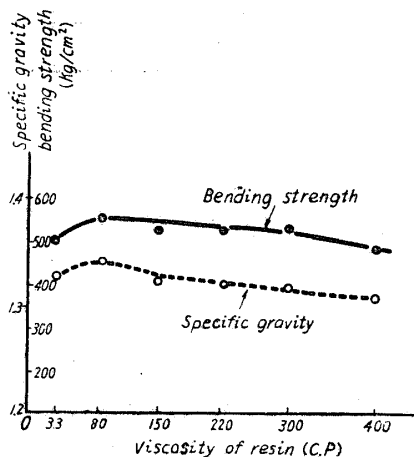


Fig. 10 Effect of viscosity of alkaline phenol resin on specific gravity and bending strength of boards.

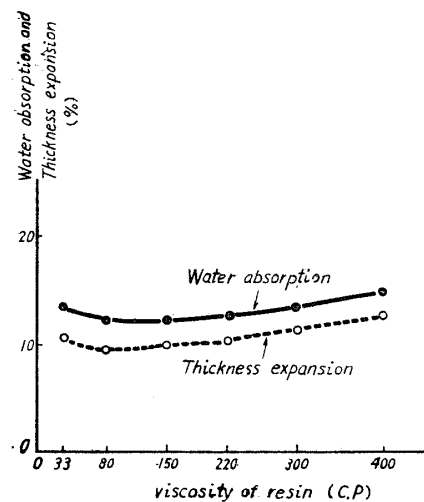


Fig. 11. Effect of viscosity of alkaline phenol resin on water absorption and thickness expansion of boards.

フェノール樹脂の縮合度が硬質板の材質に与える影響はあまり顕著ではないが、傾向としては粘度 80 c.p. 附近の比較的低縮合度の樹脂を用いたものは高粘度（400 c. p.）によるものよりも比重、曲げ強度が大きく、吸水率、膨脹率がやや小である。原因としては分子量の小さい低縮合樹脂は木材組織内への透過性が良く、木粉の可塑性を大ならしめたことが考えられる。木材中のリグニンと各フェノール樹脂との反応性については明らかではないが、少なくとも本実験の粘度範囲では著しい差は認められない（反応性に著しい差があつた場合には比重に関係なく強度差が現われるはずである）。なお、縮合度とリグニンとの共縮合性については(ii)において報告する。

(3) モル比による影響

フェノール：ホルマリンのモル比と木材との反応性について考察した報告は見当たらないが、

後藤⁶⁾らはモル比 1:1~1:1.5 で合成したアルカリ性フェノール樹脂が木材の Dimensional Stability に最も良好な効果を与えると述べ、合板などの接着剤では 1:2 程度のモル比が適正とされている。

Fig. 12 および Fig. 13 は酸性樹脂およびアルカリ性樹脂（いずれも 2・A の処方）を用いてモル比を変化させた場合の硬質板の比重と曲げ強度（Fig. 12），ならびに吸水率，膨脹率（Fig. 13）に与える影響を示す。ただし、各硬質板ともフェノール樹脂含有量 10%，圧縮条件は 250kg/cm²，180°C，15 分間加熱の同一条件で成形した。ここで興味ある傾向は、酸性樹脂、アルカリ性樹脂ともにホルマリンモル比の増加にともなつて硬質板の比重が小（木粉の可塑性が減少）となるのに反して、曲げ強度は殆んど変化しない（アルカリ性樹脂の場合）か、あるいは若干増加する（酸性樹脂の場合）傾向を示すことである。原因は明らかではないがホルマリンモル比の大きい樹脂を用いた場合には過剰に存在するホルマリンおよびメチロール化合物が木材成分と反応して木材の可塑性を減少せしめるが、他方において木材との親和性が強い

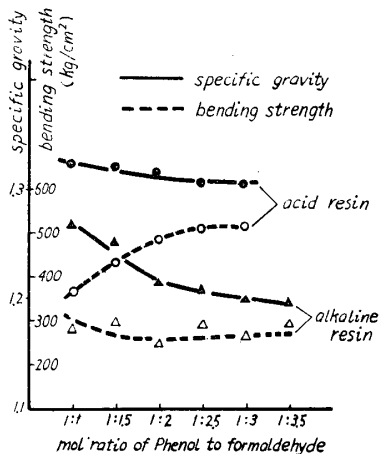


Fig. 12. Effect of mol ratio of phenol to formaldehyde on specific gravity and bending strength of boards.

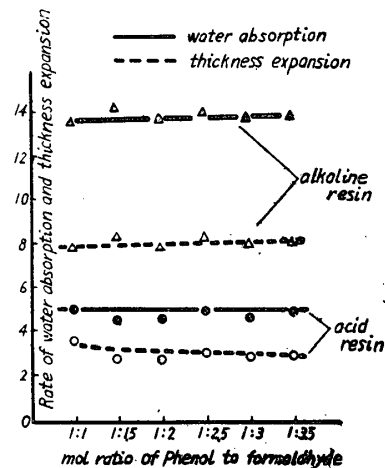


Fig. 13. Effect of mol ratio of phenol to formaldehyde on water absorption and thickness expansion of board.

め良好な接着力を与えるものと考えられる。しかし、モル比による影響は 1:1~1:2 の間において著しく、それ以上のモル比ではそれほど顕著ではない。

なお、本実験においてアルカリ性樹脂を用いた硬質板の比重および曲げ強度が全般的に小さな数値を示したのは木粉を乾燥し過ぎて含水率 1% 以下で成形したためである。含水率の影響については次項で述べる。

C 水分による影響

水は木材の良好な可塑剤であるため、いわゆるパンク（内部割れ）の生じない範囲で適当量の水分が存在することは重要なことと思われる。本実験では木粉（フェノール樹脂を含有した状態）の水分を 0~16% に変化させて硬質板を成形し、木粉の可塑性ならびに硬質板の材質に及ぼす水分の影響を検討した。なお、含水率の増加にともなつて成形中にパンクが発生しやすくなるので、このような木粉の成形では必要に応じてガス抜きを行ない、またパンクを防止できなかつた試料については欠点部を避けて試片を採取した。

Fig. 14 はフェノール樹脂含有量が同一（アルカリ性樹脂 10%）で水分含有量の異なる 3 種

類の木粉を用いて圧縮力を $100 \sim 350 \text{ kg/cm}^2$ に変化させた場合について、圧縮力と硬質板比重との関係を示す。ただし、加熱条件はいずれも 180°C 、15分間で行ない、図中の点線の部分はガス抜きを必要としたことを示す。含水率によつて、成形される硬質板の比重が著しく変化することがわかる。Fig. 15 は同一成形条件（含脂率10%、圧縮条件 250 kg/cm^2 、 180°C 、15分）で製造された硬質板について、圧縮前含水率と硬質板の比重および曲げ強さとの関係を示す。含水率1～6%の間では含水率の増加に比例して比重および曲げ強度が増加するが、それ以上の水分が存在しても比重は増加せず、曲げ強さは反対に減少する。（図中の点線はパンクを示す。） Fig. 16 は同様の実験を木粉含水率と硬質板の吸水率、膨脹率との関係について行なつたもので、含水率の大なる木粉で成形した硬質板ほど吸水率、膨脹率が小である。この原因は水分が過少の場合には成形物の圧縮性が悪いのに対し、水分が多い場合には樹脂水溶液によつて木粉がプラスチック状化されて疎水性になるためと思われる。この現象は成形された硬質板の外観からも観察された。Fig. 17 は Fig. 14 の実験に用いた各硬質板について、比重と

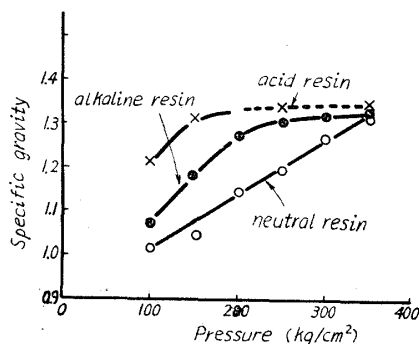


Fig. 14. Relation between applying pressure and specific gravity of board in various phenol resin contents.

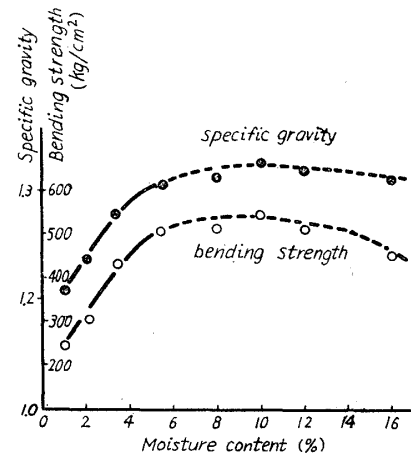


Fig. 15. Relation of moisture content to specific gravity and bending strength of boards.

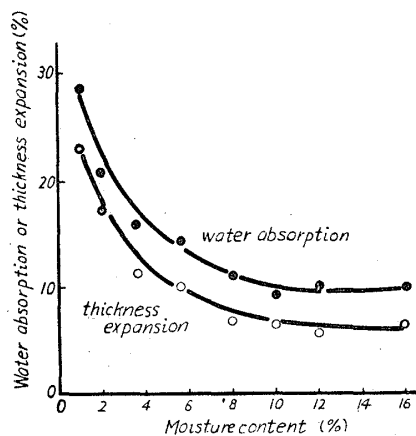


Fig. 16. Relation of moisture content to water absorption and thickness expansion of boards.

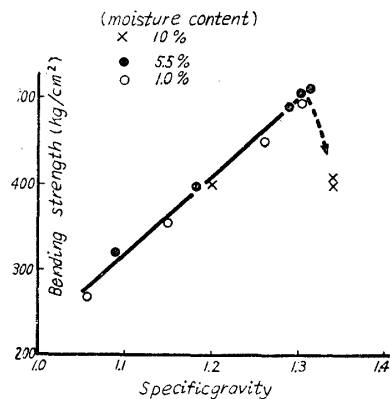


Fig. 17. Relation between specific gravity and bending strength of board in various moisture contents.

曲げ強度の関係を示したもので、とくに過剰の水分と高圧縮力で成形された硬質板（×印）を除いて、圧縮前含水率に関係なく硬質板の曲げ強さは比重によつて支配されること、すなわち、水分は木粉に可塑性を与えて密度の大なる硬質板を成形させる作用をするが、樹脂の接着力にはそれほど著しい影響を与えないことがわかる。

D 薬剤の添加による効果

第Ⅰ報で報告した各種薬剤をフェノール樹脂に混合し、その併用効果を考察した。フェノール樹脂は、2・Aの処方によるアルカリ性樹脂および酸性樹脂を用い、木粉に対する添加量はフェノール樹脂10%、薬剤5%とした。また圧縮条件は180°C、15分間で、圧縮力を100~250kg/cm²に変化させて硬質板の比重、曲げ強さ、吸水率、膨脹率などに与える影響を測定した。

Table 1 はアルカリ性樹脂に対しグリセリン、グリコール、グルコース、尿素、ジシアンジアミド、アニリン、パラトルエンスルホンアミドなどを添加した場合の実験結果を示す。薬剤の添加によつて硬質板の比重が若干増加し、曲げ強度がかなり顕著に増加する。薬剤のうちで強度の増加が著しいのはアニリン、ジシアンジアミドを用いた場合で、とくにアニリンの場合では吸水率が顕著に減少した。これに対してグリセリン、グリコール、グルコースなどは、

Table 1. Effect of various additives on properties of board molded with alkaline phenol resin.

Additives	Pressure (kg/cm ²)	Properties of boards			
		Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
Non treated	150	1.21	450 (443—462)	21.0	18.6
	250	1.30	513 (506—521)	13.8	7.8
Glycerine	150	1.25	490 (480—499)	29.5	27.0
	250	1.32	605 (589—616)	18.9	6.1
Glycol	150	1.26	502 (500—505)	28.0	24.9
	250	1.33	611 (601—622)	16.9	14.0
Glucose	150	1.25	505 (496—512)	27.5	26.0
	250	1.32	625 (611—636)	14.3	13.0
Urea	150	1.24	480 (473—486)	18.6	15.9
	250	1.30	645 (633—658)	11.6	10.8
Dicyan diamide	150	1.25	515 (508—522)	13.4	11.9
	250	1.32	710 (701—722)	9.6	9.0
Aniline	150	1.22	505 (500—516)	9.1	8.6
	250	1.32	740 (731—749)	6.3	5.3
Para-toluen- sulfonamide	150	1.22	485 (480—492)	12.8	11.8
	250	1.30	654 (649—663)	8.7	7.0

硬質板の比重および曲げ強度を若干増加させる一方、吸水率、膨脹率も大である。アニリンー
ジシアンジアミド、および尿素などによる材質改善の効果が著しい理由として、木材に対する
薬剤の作用のほか、フェノール樹脂と反応して共縮合物を生成することが考えられる。

Table 2 は同様の実験を酸性樹脂を用いて行なつた場合の結果を示す。なお、この場合はジ
シアンジアミドの代りに酸性状態の使用法に適すると思われるパラトルエンスルホンアミドお
よびフルフリルアルコールを用いた。酸性樹脂の場合ではアルカリ性樹脂と異なり、樹脂自体
が強い可塑性附與の作用をもっており、圧力 250kg/cm² において硬質板は既に比重の最高値
に達しているため、薬剤の効果は圧縮力 100kg/cm² または 150kg/cm² の比較的低圧で成形
した場合に顕著である。薬剤のうちで良好な効果を与えたのはアニリン、パラトルエンスルホ

Table 2. Effect of various additives on properties of board
molded with acid phenol resin.

Additives	Pressure (kg/cm ²)	Properties of boards			
		Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
Non treated	250	1.35	435 (426—444)	3.3	2.9
	150	1.33	320 (319—333)	3.8	3.4
	100	1.12	200 (189—216)	16.2	11.3
Glycol	250	1.36	449 (442—453)	9.4	4.6
	150	1.34	426 (419—436)	11.0	9.3
	100	1.26	386 (377—396)	18.3	10.9
Glucose	250	1.36	460 (449—476)	7.8	4.9
	150	1.35	444 (438—453)	8.6	7.0
	100	1.24	380 (369—398)	10.3	9.5
Urea	250	1.30	446 (433—454)	3.9	3.0
	150	1.29	396 (390—406)	4.9	4.1
	100	1.25	370 (362—381)	9.1	8.6
Aniline	250	1.35	611 (606—620)	1.7	1.3
	150	1.31	573 (566—581)	3.0	2.4
	100	1.14	346 (340—352)	6.8	6.0
Para-toluen- sulfonamide	250	1.38	610 (601—616)	2.1	1.9
	150	1.34	475 (469—481)	4.1	2.9
	100	1.24	413 (404—421)	7.8	6.5
Furfuryl alcohol	250	1.35	528 (516—534)	2.9	2.0
	150	1.33	462 (455—471)	3.8	3.0
	100	1.18	373 (366—382)	7.1	5.8

ンアミド，およびフルフリルアルコールなどで，これらはいずれもフェノール樹脂との共縮合が可能な薬剤である。

E リグニンの添加による影響

木材中のリグニンとフェノール樹脂との反応性を考察することは現状では困難であるが，種々の方法で単離したリグニンとフェノール樹脂との反応性を利用して接着剤やプラスチックなどに利用した報告はかなり多い。例えば D. NARAYANAMURTI⁷⁾らは木材糖化の残渣リグニンおよびリグニン含有量の大きい腐朽木材とフェノール樹脂により合板用接着剤をつくり，フェノールの50%をリグニンに置換えても接着剤の性質が変わらないことから，リグニンとフェノール樹脂との間には単なる増量剤としての作用以外の結合が行なわれると推定しており，このほか W. HERNIC⁸⁾，N. C. JAIN⁹⁾，らも同様のことを実験的事実から証明している。

ここではクラフト法リグニン（トーパーリンP）を用いて種々の条件下でフェノール樹脂との混合樹脂をつくり，硬質板の材質に与える影響からその効果を検討するとともに，硬化樹脂（140°C，45分で硬化）の熱水可溶分を測定して両者の反応性を考察した。

i) リグニンの混合方法による影響

リグニンフェノール樹脂の合成の方法としては，（1）最初からリグニン，フェノール，ホルマリンの3者を共縮合させる方法，（2）予めフェノールとホルマリンを反応させ，途中でリグニンを加え，さらに反応させる方法，（3）リグニンとフェノール樹脂を単に混合する方法，の3方法が考えられる。ここでは下記の4種類の樹脂を合成して，硬質板試験および熱水抽出試験を行なった。

（1）PF 樹脂……A・2の処方によるアルカリ性フェノール樹脂。

（2）PFL樹脂……PF 樹脂と同一処方のフェノール・ホルマリン混合液に対し，重量比で1：0.6 のリグニンを混合し，80°～90°C で約60分間共縮合させたもの。

（3）PF-L 樹脂……PF 樹脂の反応初期（20°C で粘度 30 C. P.）にリグニンを重量比で 1：0.6 混合し，約20分間 80°C で加熱攪拌したもの。

（4）PF:L 樹脂……PF 樹脂にリグニンを 1：0.6 重量比で添加し，温浴上で混合したもの。

Table 3 は上記4種類の樹脂を用いて成形した硬質板（含脂率10%，圧縮条件 250kg/cm²，180°C，15分）の材質試験結果を示す。PF-L 樹脂および PF:L 樹脂により成形された硬質板は PF 樹脂によるそれにほぼ匹敵する材質を示し，PF:L 樹脂すなわち最初から共縮合を行なったものは明らかに材質が不良である。

Table 3. Properties of board molded with various lignin-phenol blend resin.

Kind of resin	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
PF	1.32	513 (502—521)	13.8	7.8
PFL	1.33	405 (396—417)	19.6	14.5
PF-L	1.33	509 (500—516)	12.1	8.3
PF:L	1.33	495 (486—510)	14.6	8.8

Table 4 は4種類の樹脂各々をアルミ箔皿にとり 140°C で60分間加熱（恒温器）して硬化させた樹脂の粉末（3 gr）をソックスレー抽出器にかけて熱水抽出分（抽出重量／もとの樹脂の重量）を測定した結果を示す。抽出量が PFL>PF:L>PF-L>PF の順に大である。

Table 4. Percentages of extractives from various lignin-phenol blend resin.

Resin	P F	PFL	PF-L	PF:L
Solubility in hot water (%)	2.5	13.6	7.8	8.6

両表の結果より、リグニンフェノール樹脂の反応のさせ方としては最初からリグニン、フェノール、ホルマリンを共縮合させるよりも、予めフェノールホルムアルデヒドの化合物をつくり、それにリグニンを反応させた方が良好な共縮合物が得られることがわかる。この理由としては、最初から三者を反応させる場合では各成分間の反応速度が異なるため、円滑な共縮合が行なわれないこと、および触媒として用いた苛性ソーダがリグニンに吸収されてフェノールホルマリン間の反応を阻害すること、などが考えられるのに対し、フェノールのメチロール化物とリグニンとの反応ではフェノール樹脂のメチロール基とリグニンの官能基（水酸基、メトキシ基など）の間に反応が行なわれて良好な混合樹脂を生成するものと思われる。PF-L 樹脂と PF:L 樹脂との間では本質的な相違はないようである。

ii) フェノール樹脂の組成（縮合度，モル比）による影響

i) においてフェノール樹脂中間体とリグニンを反応させた混合樹脂が結合剤として良好な性質を示すことを認めたので、ここではフェノール樹脂の組成，すなわち縮合度およびモル比とリグニンとの反応性について次の実験を行なった。

a) 縮合度の異なる樹脂を用いた場合

まず、アルカリ性フェノール樹脂の合成過程より4種類の粘度段階（33, 81, 180 および 400 c. p.）の初期化合物をとり出し、竹中⁴⁾らのペーパークロマト法によつて各樹脂の組成成分を測定した。樹脂の粘度と組成成分に関する詳細は別報において報告するが、粘度 33 c. p. の初期化合物では 2, 4, 6 Trimethylol phenol, 2, 4 Dimethylol phenol, 4 methylol phenol, 2, 6 Dimethylol phenol, 2methylol phenol などの1核体のメチロールフェノールによつて構成されており、粘度 81 C. P. の樹脂では、3, 5, 3', 5' tetramethylol-4, 4'-dioxydiphenylmethane などの2核体ないし3核体のメチロール化合物のスポットが現われ、さらに 180 C. P. ~400 C. P. と粘度が上昇するにしたがつて高次縮合物の生成を認めた。つぎに、上記4種類のフェノール樹脂中間体とリグニンとの混合樹脂（混合比1:1, 混合後80°C の温浴で約15分間加熱攪拌）をつくり、硬質板を成形した。この際、木粉に対するフェノール樹脂とリグニンの添加量を10%とし、圧縮条件は 250kg/cm², 180°C, 15分間で行なった。各硬質板の材質試験結果は Table 5 に示す。本実験に用いた粘度範囲ではフェノール樹脂の縮合度による影響は顕著ではないが、傾向としては低縮合樹脂を用いたものは、高粘度樹脂（とくに 400 c. p.）に比較して曲げ強度がやや大、吸水率，膨脹率が小さい。Table 6 は各混

合樹脂の硬化物（140°C, 60分間加熱により硬化）の熱水抽出量の比較を示す。低縮合樹脂による硬化物ほど抽出量がやや小である。

Table 5. Effect of viscosity of phenol resin on properties of board molded with lignin-phenol blend resins.

Properties of board Viscosity (c. p.)	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
33	1.34	656 (648—664)	8.0	5.3
81	1.34	661 (655—670)	8.4	6.0
180	1.33	636 (631—638)	8.7	6.2
400	1.33	613 (606—619)	9.6	6.6

Table 6. Effect of viscosity of phenol resin on solubility of lignin-phenol blend resins in hot water.

Viscosity of phenol resin (c. p.)	33	81	180	400
Solubility in hot water (%)	7.8	9.1	9.8	11.4

以上の如く、本実験に用いたフェノール樹脂はいずれも水溶性段階のメチロール化合物を主成分としたものであるため、縮合度によつてリグニンとの相溶性などに多少の相違があつても、両者の反応性には本質的な差違はないようである。

b) モル比の異なる樹脂を用いた場合

フェノール：ホルマリンのモル比を 1:1~1:3.5 に変化させた数種のアルカリ性樹脂を合成して、a) と同様の方法でリグニンとの混合樹脂をつくり、硬質板の材質および熱水抽出分に与える影響を測定した。

Table 7 はフェノール樹脂およびリグニンを10%添加した硬質板の材質試験結果、Table 8

Table 7. Effect of mol ratio of phenol to formaldehyde on properties of board molded with lignin-phenol blend resins.

Properties of board Mol ratio	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
1:1	1.28	484 (477—494)	16.9	14.0
1:1.5	1.30	533 (526—543)	11.9	10.0
1:2	1.34	640 (634—648)	9.7	6.7
1:2.5	1.34	649 (640—655)	9.4	6.6
1:3	1.34	660 (648—672)	9.1	6.0
1:3.5	1.34	651 (644—662)	8.8	5.9

Table 8. Effect of mol ratio of phenol to formaldehyde on solubility of blend resin in hot water.

Mol ratio	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5	1:3	1:3.5
Solubility in hot water (%)	14.2	12.0	9.1	8.8	8.9	8.4

水抽出分を示す。両表より明らかな如く、傾向としてはホルマリンをやや過剰に用いた樹脂による硬質板の材質がよく、熱水抽出分も少ない。しかし、モル比による影響は 1:1~1:2 の間において著しく、2 モル以上ではそれほど顕著ではない。

なお、a) および b) の実験結果は実験 B の結果とほぼ同傾向である。

iii) リグニンの混合量による影響

フェノール樹脂に対するリグニンの混合量を変化させた場合、硬質板の材質および硬化樹脂の性質に如何なる影響を与えるかを知るため、次の実験を行なった。混合樹脂の製造方法、および硬質板の成形条件は ii) と同様である。

Table 9 は木粉に対するフェノール樹脂およびリグニンの添加量を種々に変化させた場合の硬質板の材質試験結果を示す。フェノール樹脂の添加量が同一の場合では、リグニンの添加に

Table 9. Effect of lignin addition on properties of board molded with lignin-phenol blend resins.

Content in board (%)		Properties of board			
Phenol resin	Lignin	Specific gravity	Bending strength (kg/cm ²)	Water absorption (%)	Thickness expansion (%)
10	0	1.32	513 (505—524)	13.8	7.8
10	5	1.35	621 (618—626)	11.6	7.1
10	10	1.34	640 (632—655)	9.7	6.7
10	20	1.37	645 (633—661)	9.6	6.5
7.5	0	1.29	395 (388—404)	18.9	13.4
7.5	2.5	1.32	530 (521—542)	12.1	7.0
5	0	1.28	313 (306—324)	24.0	15.1
5	5	1.32	463 (455—469)	15.6	13.4
5	10	1.35	524 (516—540)	11.3	9.8

よつて硬質板の比重および曲げ強さがかなり顕著に増加し、吸水率、膨脹率は殆んど変化しないか、または減少（とくに低含脂率の場合）する。すなわち、リグニンの混合によつてフェノール樹脂の添加量を節減することができ、たとえば木粉に対するフェノール樹脂添加量を10%から7.5~5%に減少させて残部をリグニンで増量しても硬質板の材質は殆んど変化しない。Table 10 はフェノール樹脂：リグニンの混合比率と樹脂硬化物の熱水可溶分との関係を示す。リグニン混合量の増加にともなつて熱水可溶分も増加するが、混合比率 1:0.5~1:2 の範囲

Table 10. Effect of ratio of phenol resin to lignin on solubility of blend resins in hot water.

Phenol resin/Lignin	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2	1 : 3
Solubility in hot water (%)	7.8	10.8	12.4	24.5

は樹脂硬化物の熱では抽出量はそれほど顕著に変化せず，混合比 1 : 3 以上において抽出量が急激に増加した。

以上の如く，フェノール樹脂のかかなりの部分をリグニンにおきかえても，結合剤としての樹脂の性能が低下しないことより，両者の間に良好な共縮合反応などが行なわれたことが推察される。

摘 要

木粉（ラワンのこくず，30～60メッシュ）に種々の形態のフェノール樹脂を混合してボードを成形し，パーティクルの可塑性ならびにボードの材質に与える樹脂の影響について実験を行なった。また前報で述べた種々の薬剤およびリグニン（クラフトリグニン）をフェノール樹脂に添加してその効果を考察した。実験結果の概要は次の如くである。

1) フェノール樹脂は尿素樹脂に比較して木粉の可塑性に与える効果が大きく，少量の添加で良好な材質のボードを得ることができる。

2) 木粉の可塑性およびボードの材質はフェノール樹脂の pH によつて著しく影響される。酸性の強い樹脂ほど可塑性に与える効果が大きく，またボードに疎水性をも与える。しかし，高比重領域におけるボードの曲げ強度は中性樹脂を用いた場合に良い値を示した。

3) フェノール樹脂の縮合度およびモル比がボードの材質に与える影響は顕著ではないが，一般的傾向としてホルマリンをやや過剰に用いた低縮合樹脂はリグニンとの反応性がよく，品質のよいボードを得ることができる。

4) 木粉の可塑性は圧縮前含水率によつて著しく影響される。しかし成形されたボードの曲げ強度は同一比重の場合殆んど含水率による影響が認められない。

5) フェノール樹脂に対しグリセリン，グルコース，尿素，ジシアンジアミド，パラトルエンスルホンアミド，アニリン，フルフリルアルコールなどを混合すると，木粉の可塑性が増加し，ボードの材質が顕著に改善される。これらの薬剤のうちではアニリンがもつとも優れた効果を示した。

6) アルカリ性フェノール樹脂はリグニンとの反応性がよく，良好な混合樹脂を生成する。フェノール樹脂の同量をリグニンで置換えても成形されたボードの強度は殆んど低下しない。

Résumé

Effects of various types of phenol resins on moldability of wood particles (lauan saw dust, 30 to 60 mesh) were investigated. Thioglignin and some chemicals (see report 1¹⁰⁾) were also tested as extender or fortifier of phenol resins.

Results obtained were as follows :

1) Plasticizing effects of phenol resin on wood particles was superior to that of urea resin, and better water resistance and strength properties of board were obtained.

2) Plasticity of wood particles and properties of board treated with phenol resins were influenced considerably by pH value of resins. Better plasticity of wood particles and good water repellency of board were given by the treatments with higher acidity of phenol resin, but strength properties of board in the range of higher specific gravity were excellent in those molded with neutral phenol resins.

3) The effects of curing conditions of phenol resins on properties of boards were not so remarkable, but better results were obtained when phenol resins were synthesized in lower curing degree using excessive amount of formaldehyde.

4) Plasticity of wood particles was influenced considerably by moisture content before pressing, but bending strength of boards in the same specific gravity was analogous.

5) Plasticity of wood particles and properties of boards were modified remarkably by additions of chemicals such as glycerine, glucose, urea, dicyandiamide, aniline, paratoluensulfonamide and furfuryl alcohol. Among these chemicals aniline was superlative.

6) Lignin (kraft lignin) reacts well with alkaline phenol resin. Phenol resin could be substituted with equivalent amount of thioglignin without loss in strength of board.

引 用 文 献

- 1) BROCKSCHMIDT, K. H., For. Prod. J. **10**, 179 (1960).
- 2) 田中耕, 小西勉夫, 木材工業, **18**, 7 (1963).
- 3) 瀬戸正二, 尾崎公一, 工業化学雑誌, **56**, 963 (1953) ; **57**, 309, 603 (1954) .
- 4) 竹中二郎, 接着, **8**, 22 (1964).
- 5) SCHULERUD, C. F. and J. B. DOUGHTY, Tappi **44**, 823 (1961).
- 6) 後藤輝男, 梶田 茂, 木材研究, No. 12, 39 (1954).
- 7) NARAYANAMURTI, D., Kunststoffe **52**, 341 (1962).
- 8) HERRIK, F. W., U. S. 3,095,392 (1963).
- 9) JAIN, N. C., Paint India **12**, 22 (1963).
- 10) HAMADA, R., T. MAKU and H. SASAKI, Wood Research, No. 34, 174 (1965).