

木粉中のリグニンを利用せる可塑物の製造研究

塚 島 寛

Plastics from wood powder

Hiroshi TUKASIMA.

Large quantity of saw dust appears every day in saw-mills and utilizing the dust we tried to obtain plastics.

Saw dust ground into fine powder is treated with dil. H_2SO_4 under normal pressure in order to activate the lignin in it.

Anilin, formalin or rosin, etc. is added, and then, it is moulded under pressure at high temperature. After this procedure, we examined the chemical, mechanical and electrical characters of the plastics thus obtained. Some Bakelite powder is added to this, obtaining quite satisfactory result.

製材時に廃材として得られる鋸屑鉋屑等は 原木に対して 30~60 %と云う莫大な量に上るからこれを化学的に処理し少量の薬品を加え強 圧の下に成型し可塑物を製造する研究は米ソ独各国に於て研究され我国でも阪大八浜氏等の研究があるが 著者等も特に実用工製品の製造を主眼として研究した。

木粉を硫酸と共に加熱して約 30%程度含まれるリグニンを活性化し炭水化物、樹脂質等を分解除去し更にアニリン、フォルマリンを加え 高温高压の下に成型、高分子化せしめるものである。木粉の処理法、薬品添加量、成型条件が夫々相関連して総合的に 製品に複雑な影響を及ぼすものであるから各条件の組合わせを悉く実施するのが理想的であるが多くの予備試験の結果に依り 下記の条件を撰択して他の条件を追求した。

1. 硫酸処理条件

試料木粉（市販 80メッシュ、セルロシン）を各回 200g 取り 1% H_2SO_4 1kg 中に加え加熱して水洗乾燥しこれを用い第 2 表第 12 番第 3 表第 3 番の条件で直径 4cm 厚さ 1.0cm の鉋其他を成型した。成型用プレスは大型ハンドプレスで全荷重は 3ton 程度と考えられる。此の結果を第 1 表に示した。

第 1 表

製造番号	加熱条件 kg/cm ² hr	乾燥条件 °c hr	收量 %	成 型 品 の 状 態
1	未 処 理	—	100	成型品は褐色を呈し成型不完全、表面へ固有樹脂質の浸出が著しく硝子状光沢を有する。

2	0	3	80	3	92	良好なる成型品を得る。乾燥し過ぎると、アニリン、フォルマリン其他の添加及び成型への影響が悪い。
3	0	3	50	2	90	乾燥稍不足にて添加物の混合が均一に行われぬ。
4	1	1	50	5	87	常圧のものと同大差ない。
5	1	2	50	5	88	常圧のものと同大差ない。
6	2	2	50	5	80	幾分縮合反応が速かである。
7	2	4	50	5	79	第6番と同大差ない。
8	3.5	0.5	50	5	73	加圧増加に依り樹脂の表面浸出も少く良好であるが特記すべき程度でない。

此の中未処理のものは固有の樹脂質が表面に浸出して硝子光沢を有し又成型も良くない。全般的に酸処理せる木粉は成型良好で第2番の常圧で3時間加熱し80°Cで3時間乾燥せるものが好適である。

2. 添加剤の影響

第1表第2番の条件で酸処理せる原料木粉に対して10~30%のアニリン及びフォルマリンを加えよく混合吸収せしめ80°Cにて3時間乾燥後縮合促進剤として AlCl_3 、 H_2SO_4 其他尿素松脂等を1.0~0.1%程度添加し卸等を成型した結果を第2表に示す。フォルマリンは30%のもの、アニリンは再溜精製せるものを用い其他は市販品を用いた。

第 2 表

製造番号	添 加 剤		第1表, 第2番の処理木粉を用いて第3表第3番の条件で成型せる製品の状態								備 考		
	アニリン フォルマリン 其他 AlCl_3 (原料木粉に対する重量百分率)		外 観	表面 光 沢	添加 剤の 量	伸 び 流 れ	過 剰 樹 脂 の 浸 出	瓦 斯 放 出	型 離 れ	内 部 強 度		亀 裂	縮 合 反 応
1	10 10 1		濃 褐 色	普 通	稍 不 充 分	不 充 分	僅	僅	普 通	弱	少	僅 不 充 分	
2	15 15 1		黒 褐 色	普 通	普 通	普 通	僅	僅	普 通	普 通	殆 無	普 通	大体良好 伸びに留意
3	20 20 1		黒 褐 色	普 通	稍 過 剰	良	稍 多	僅	普 通	強	殆 無	普 通	
4	29 29 1		濃 黒 褐 色	普 通	過 剰	多	稍 多	僅	普 通	強	殆 無	普 通	

5	15 15 0		黒褐色	普通	普通	普通	僅	僅	普通	普通	甚少	稍遅	酸処理後の残存硫酸が作用して成型可能
6	15 15 0	H ₂ SO ₄ 0.3	黒褐色	普通	普通	普通	僅	僅	稍不良	普通	甚少	普通	型の曇が著るしい
7	15 15 1	尿素 0.5	濃褐色	少	稍過剩	普通	稍多	稍多	不良	弱	有	遅	
8	15 15 1	松脂 0.5	濃褐色	甚少	過剩	良	多	僅多	稍不良	普通	甚多	普通	
9	15 15 1	松脂 0.1	黒褐色	普通	僅過剩	稍良	僅多	僅	普通	普通	有	普通	
10	15 15 1	トリフェニール フオスフイート 0.5 松脂 0.1	濃褐色	少	稍過剩	普通	稍多	僅	普通	弱	僅有	遅	
11	15 15 1	グリセリン 0.5	濃褐色	少	僅過剩	良	稍多	僅多	普通	弱	僅有	遅	
12	15 15 1	パラフォルム アルデヒド 0.5 ステアリン 0.1	黒褐色	普通	僅過剩	良	普通	僅多	普通	普通	僅多	普通	伸びも普通で好適 ガス放出に注意
13	15 15 1	木タール 0.5	黒色	甚少	僅過剩	普通	僅多	僅多	稍不良	普通有	有	普通	木タール添加量を 少くして成型条件 に留意

此の中第2番のアニリン、フォルマリンを15%、塩化アルミニウムを加えたものが良好で第12番のステアリン、パラフォルム添加せるものはより好適である。

3. 成型条件

第2表第12番の処理木粉を用いて鉋等を成型せる結果を第3表に示す。

製造番号	成型条件		第1表第2番の処理木粉を用いて								備考	
	°c	min	外觀	表面光沢	伸び流れ	瓦斯放出	型離れ	内部強度	龜裂	表面凸起		縮合反応
1	165	7	茶褐色	甚少	不良	普通	普通	弱	無	無	不充分	内部は木粉そのまま 表面のみ反応せり
2	180	6	黒褐色	良好	良好	普通	良好	普通	殆無	無	稍不充分	時々成型不良のものが 出来て不揃である
3	190	5	黒褐色	良好	良好	普通	良好	良好	殆無	無	良	含有水分量、適当であれば ベークライト製品に劣らない
4	200	3	濃黒褐色	良好	不良	甚多	不良	脆	有	多	急激	温度が高か過ぎる爲ガス 放出が悪く製品に凸起、 龜裂が出来易い

第3番の 190°C5min. の条件が好適である。木粉中の水分が成型に大きな影響があり大体 14~15%の水分が含まれると原料の伸びも良く好適である。水分が多過ぎると瓦斯等の放出が著しく製品に龜裂を与える原因となる。又少な過ぎると原料の伸びが悪く押むらが出来て成型出来ない。又処理木粉の比重が小(約 0.39)であるから成型用型は特に留意して造くらねばならない。

4. 木粉可塑物の諸性状

第1表第2番, 第2表第12番の処理木粉を用いて下記の新たな成型条件で電氣的機械的諸性状の試験片を成型した。

使用機械	37ton 油圧プレス
成型条件	200kg/dm ² , 190°C, 3min.
成型品	10×10×0.4cm 方形板
試験片	10×2×0.4cm 矩形板

結果は第4表の如くである。

第 4 表

性状	文献上の木粉可塑物	本木粉可塑物	ベークライト製品 (某工場)
比重	1.41 (八浜氏)	1.38~1.40	1.30
破壊電圧 kv/mm		10~ 15	17
抗張力 kg/cm ²	150 (八浜氏)	190~ 252	420
抗折力 kg/cm ²	600 (W.H.Mason)	325~ 380	630

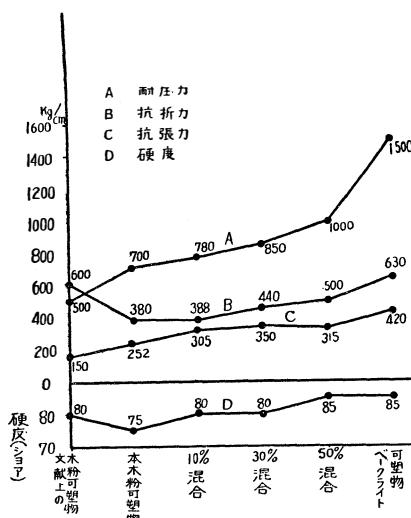
耐 圧 力 kg/cm ²	500 (W.H.Mason)	510~ 720	1500
硬 度 (ショア)	80 (八浜氏)	75~ 80	85
耐 水 性	1.5%/5min. (八浜氏)	2.1%/24hr.	0.6%/24hr

此れより破壊電圧は某工場製 ベークライト製品に比肩し得る事又抗張力, 耐圧力, 硬度, 耐水性等も良好な結果を得た。次に県内某工場製 ベークライトパウダーを処理木粉と混合するに依り機械的強度の増加及び成型時の流れ伸びの改良を計つた。其の結果は第1図に示す。10%では殆ど影響が見られず 20~30%の混合が適当である。

5. 縮合促進剤の比較

リグニン, アニリン, フォルマリン三者の縮合促進剤を 考えるべきであるが先ずアニリン, フォルマリンの縮合促進剤として硫酸, 蔞酸, 塩酸, 塩化アルミニウムを用い何れが最も効果的であるか比較試験せり。アニリン 10gr を試験管に取り促進剤各 0.5g 宛添加せるフォルマリン 10gr を加えて各促進剤に依る影響を時間的に観察した。第5表より硫酸の促進作用最有効で15分後に固化した。塩化アルミニウムが此れに次ぐ事を知つた。然かし硫酸は第2表第2番に示す如く型を曇らす作用の方が甚しいから塩化アルミニウムが最好適な事を知つた。

結論としてリグニンを主体とした可塑物の製造条件を追求し釘其他の成型品を試作し機械的電氣的性状等に於てベークライト製品に遜色なき製品を得たのである。



第 1 図

第 5 表

時 間	塩 酸	硫 酸	蔞 酸	塩 化 アルミニウム
2分後	二層に分かれ 上層赤褐色 下層白色乳濁	速かに薄茶色に 固化	二層に分かれ 上層白色 下層薄茶褐色	層分明ならず下 部白色
3分後	下層橙色に変化	同 上	同 上	同 上
10分後	三層に分かれ 上層白色乳濁 中層赤色乳濁 下層白色乳濁	赤色油状物質析 出	同 上	層分明となり白 色固化物浮き上 る
15分後	同 上	横置せるも流動 せず	白色固状質浮き 下層濃茶褐色	殆ど全体が白色 となる

25分後	上層黄色 中層茶色 下層赤白色	同 上	同 上	同 上
60分後	流動性減ず	同 上	流動性あり	横置せるも流動せず
24時間後	赤色固化し上層は赤褐色に液状分離	同 上	上層橙色 下層濃茶色固化	全体が白色固化

参 考 文 献

- 大島敬治著 最新合成樹脂
 日本木材加工技術協会 木材工業 昭和23年6, 8, 11, 12月号
 本研究に当り富山県工試, 北村場長に深謝する
 (日本化学会電気化学協会近畿支部富山地方大会, 昭和25年10月8日発表)

正 誤 表

頁	誤	正
15頁 終りから 8行目	$\Omega^2=24.27$	$\Omega_1^2=24.27$
15頁 終りから 7行目	$\Omega^2=0.1728$	$\Omega_5^2=0.1728$
18頁 13行目	摺動抵抗	摺動抵抗
24頁 12行目	ような	ような
25頁 5行目	の位置	の位置
26頁 12行目	テスター	テスター
33頁 題を含めて10行目	about	about
40頁 表を除き1行目	硝子光沢	硝子状光沢
41頁 表中13の10列目	普有	普通
42頁 表を除き1行目	190°C 5 min	190°C, 5 min.
42頁 表を除き9行目	200kg/dm ²	200kg/cm ²
43頁 第1図縦軸上部	kg/cm	kg/cm ²
45頁 題を含めて5行目	Jigokudani	Zigokudani
49頁 下から4行目	3. From Figure 3,	3. From Figure 2,
53頁 Exp. No. 14	0.391	0.361
100頁 下から2行目	不確実さる	不確実さを
102頁 8行目	4 におて	4 において
102頁 下から11行目	有効経	有効径
最終頁CONTENTS 8行目	Elctric Conductivity	Electric Conductivity
〃 〃	Water	Water
〃 9行目	Instantaneus	Instantaneous
〃 24行目	Electro-depostiion	Electro-deposition
〃 28行目	(Part1)	(Part 1)