

植物バイオマスを活用した熱硬化性樹脂の開発

工業材料科 主任研究員 市 瀬 英 明
工業材料科 科 長 瀧 内 直 祐

本県は、未利用天然資源(植物バイオマス)が豊富な地勢にある。しかし、その利活用については十分とは言えないのが現状である。循環型社会構築の観点から、植物バイオマスを活用した環境調和型材料の開発と利用技術の構築が望まれている。本研究では、平成20年度から3か年の計画で、植物バイオマスを活用した熱硬化性樹脂の開発と、接着剤(バインダー)としての応用検討を行う。本年度は、木質資源をフェノール樹脂の合成原料として活用することを目指して、フェノールを用いたヒノキ材の加溶媒分解を行った。また、それに引き続き、得られた液化木材を基材としたフェノール樹脂硬化物を調製し、その機械的特性について明らかにした。

1. 緒 言

本県は、未利用天然資源(植物バイオマス)が豊富な地勢にある。しかし、その利活用については十分とは言えず、利用率も依然として低調な状況にある。木材は、金属やプラスチックのように加熱により軟化して流動することがない。そのため自由に熱圧成形し難く、加工法が限定されている。よってその用途は狭い範囲に留まらざるを得ない。特に製材廃材や、林地に残存する間伐材のような未利用材の有効利用を考えると、従来の加工法では限度があり、新規な方法・技術が求められている。そこで本研究では、木質バイオマスを活用した熱硬化性樹脂の開発を行い、その応用として接着剤への展開を目的とした検討を実施する。本年度は、木質資源をフェノール樹脂の合成原料として活用することを目指して、フェノールを用いたヒノキ材の加溶媒分解を行った。また、それに引き続き、得られた液化木材を基材としたフェノール樹脂硬化物を調製し、その機械的特性を評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料及び試薬

加溶媒分解に用いた鋸屑状のヒノキ材は、予め分級し、18meshを通過したものを105℃で恒量になるまで乾燥して使用した。他に用いた試薬類は市販品をそのまま使用した。

2.2 木材の液化

ヒノキ材と予め融解させたフェノールの所定量(ヒノキ材100重量部に対し、フェノール50、100、および200重量部)を秤量し、均一に混合した。これを

200ml容ステンレス製反応容器に充填した。その後、所定の温度(150~250℃)で180分間、密閉状態で反応させた。反応終了後、反応物を容器から取り出し、未分解の木質部を除去することなく液化木材として得た。

2.3 液化木材の硬化(プレス成形)

液化木材にヘキサメチレンテトラミンを10%添加し、十分に混合攪拌した。混合物をステンレス製型に封入し、東洋精機製卓上小型プレスで加熱プレスすることにより硬化物を得た。プレス条件は、温度;170℃、時間;10分、圧力;250kgf/cm²とした。

2.4 測定と分析

【液化率】得られた液化木材を、テトラヒドロフラン(THF)で洗浄した。濾別後、その残渣を既報¹⁾に準じて処理して液化率を算出した。

【分子量分布】液化物の分子量分布はGPCにより分析した。分析条件は以下のとおりとした。カラム:Shodex LF804×3本、検出器:紫外可視分光光度検出器SPD-20A(島津製作所製)、測定波長:254nm、移動相:THF、カラム槽温度:40℃、移動相流量:1.0ml/min

【比重】既報¹⁾に準じて液浸法により測定した。

【硬度】硬化物の硬度は、ロックウェル硬度計(株明石製作所製ARK-F1000)を用いて、Mスケール(基準荷重98.07N、試験荷重588.4N、圧子φ6.350mm鋼球)で測定した。

【曲げ特性】JIS K6911に準じ、卓上型オートグラフ(島津製作所製AGS-5kNA)を用いて3点曲げ試験を行った。

3. 結果と考察

ヒノキ間伐材から得られた液化木材のうち、液化率が80%を越えるものは、図1に示すように粘稠な黒色液体だった。液化率が60～70%以下のものは、性状は液体ではなく、黒変した未分解の木質部にタール状の液化部が絡み合った固液混合物だった。

図2にフェノール/木材=1/1、反応温度200℃で反応させた液化木材（THF可溶部）のGPC曲線を示す。GPC曲線には、液化溶媒のフェノールのピークが最も顕著に現れるが、高分子量域に液化木材に由来するオリゴマー成分が確認できた。このオリゴマーの重量平均分子量Mwは、標準ポリスチレン換算で699だった。

図3に液化率に及ぼす反応温度、液比の影響を示す。反応温度が高いほど、また木質原料に対するフェノールの添加量が多いほど、高液化率であることがわかった。

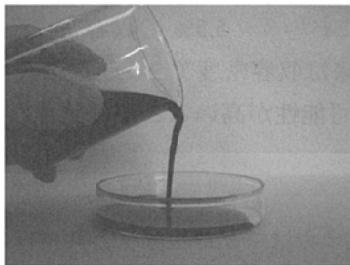


図1 液化木材の性状 (Phenol/Wood=2/1, Temp.=250℃)

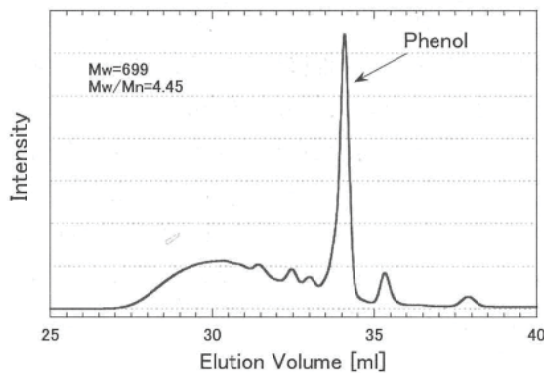


図2 液化木材のGPC曲線

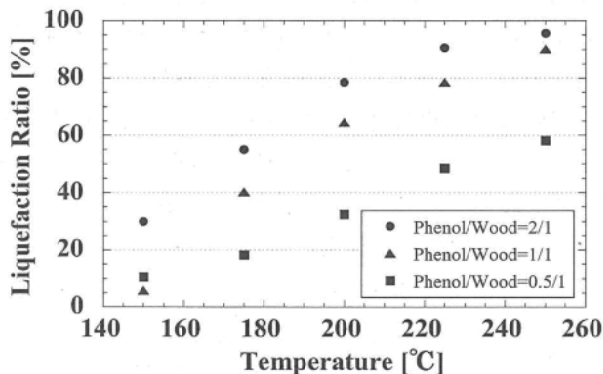


図3 液化率に及ぼす反応温度・液比の影響

フェノール/木材=1/1、反応温度200℃の条件で調製した液化木材（性状は未液化の褐色木粉に黒色タール状液化物が混合した状態）をヘキサメチレンテトラミンで熱硬化させた。硬化モデルは図4のとおりである。硬化物の特性を表1に示す。特性を市販の成形品と比較すると、曲げ強さが若干低かった。しかし、これは成形時のプレス圧力を上げることで向上の余地がある。よって、概ね市販品同等の特性が発現していると考えられる。

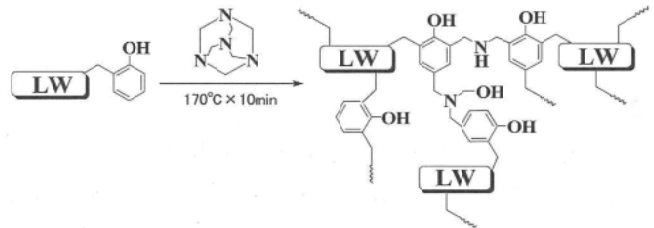


図4 液化木材の硬化モデル

表1 液化木材硬化物の機械的特性

	試作品	フェノール樹脂 (木粉充填) ²⁾
比重 [g/cm ³]	1.30	1.37~1.46
曲げ強さ [MPa]	44.4	48.3~96.6
曲げ弾性率 [MPa]	7230	6990~8280
ロックウェル硬さ HRM	120	100~115

4. 結 言

- 1). 木材の液化では、分子量分布を有するオリゴマーが生成することを確認した。
- 2). 木材の液化では、反応温度が高いほど、また木質原料に対するフェノールの添加量が多いほど、高液化率であることがわかった。
- 3). 液化木材のヘキサメチレンテトラミン硬化物は、曲げ強度が若干低いものの、概ね、市販のフェノール樹脂成形品と同等の機械特性を有することがわかった。

参考文献

- 1) 市瀬英明ほか：長崎県工業技術センター研究報告，35, p.49-51 (2006)
- 2) 中本精一：“プラスチックポケットブック”，工業調査会，p.119 (2005)