

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
佐世保工業高等専門学校 教 授 古 川 信 之

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、未利用の木質資源をマテリアル利用し、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た。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った。まず、フェノールを用いたヒノキ材の加溶媒分解を行い、木材の液化率に及ぼす操作条件や原料配合比率等の影響について明らかにした。次いで、得られた液化木材を基材としたプラスチック成形品（フェノール樹脂硬化物）を試作した。その結果、液化木材をヘキサメチレンテトラミンにて硬化させたフェノール樹脂硬化物は、市販のフェノール樹脂成形品と同等程度の機械特性を有することがわかった。さらに、液化木材をバインダーとしたパーティクルボードを試作し、その機械的特性を評価した。その結果、得られたパーティクルボードはJIS実用強さを有しており、液化木材はバインダーとして有用であることがわかった。

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。現在、循環型社会構築、および新産業創出の観点から、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。

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。

これまで、未利用木質資源をフェノール樹脂の合成原料としてマテリアル利用することを目指して検討を進めてきた^{[1]~[3]}。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、プラスチック成型品、接着剤・バインダー等への展開を目的とした検討を実施した。まず、フェノールを液化試剤に用いてヒノキ材の加溶媒分解を行った。次いで、得られた液化木材を基材としたプラスチック成形品（フェノール樹脂硬化物）を試作し、その機械的特性を評価したので報告する。さらには、液化木材をバインダーとしたパーティクルボードを試作したので、併せて報告する。

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℃の乾燥器中で恒量になるまで乾燥させたものを使用した。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、105℃の乾燥器中で恒量になるまで乾燥させたものを液化木材として得た。なお、反応生成物中には、液化できなかった未分解の木質部が残存していたが、あえてこれを除去することなく、未分解木質部を含んだままで液化木材とした。

2.3 液化木材を基材としたプラスチック成形品（フェノール樹脂硬化物）の試作

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金型に封入し、東洋精機(株)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分とした。プレス圧力は250kgf/cm²を目安としながら、目標比重に応じて調整した。放冷後、金型から外し、プラスチック成形品（フェノール樹脂硬化物）を得た。

2.4 液化木材をバインダーとしたパーティクルボードの試作

所定量の液化木材に硬化剤として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ものをバインダーとした。骨材には、建設系廃木材を破碎したりサイクルチップ（10mmメッシュ以下のもの）を80℃の乾燥器中で恒量になるまで乾燥させたものを使用した。骨材の木チップ100重量部に対してバインダーを25重量部添加し十分に混合した。次にこの混合物を、底面が150mm×150mmのアルミ製型枠中に均一にフォーミングした後、厚さが約9mmになるように加熱プレスした。圧縮成形温度は170℃、圧縮時間は10分とした。圧力は、調製密度に応じて150～250kgf/cm²とした。放冷後、型枠から外し、パーティクルボードを得た。

2.5 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）で希釈・洗浄した。それを濾別後、105℃で恒量になるまで乾燥させた濾別残渣を秤量し、式(1)により残渣率を、式(2)より液化率を求めた。

$$R = \frac{S_2}{S_1} \times 100 \quad (1)$$

$$L = 100 - R \quad (2)$$

ここで、 R は残渣率（%）、 S_1 は仕込み時のヒノキ試料重量（g）、および S_2 は未反応の乾燥残渣重量（g）、 L は液化率（%）である。

【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。分子量は、標準ポリスチレンを使用した検量線より換算し算出した。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】成形した硬化物から約20mm×5mm×3mmの試験片を切り出し、比重計（株島津製作所製、SMK-401）を用いてアルキメデスの原理に基づく液浸法により測定した。本測定では、空気中および水中で

試料重量を測定し、比重を式(3)により求めた。

$$d_p = \frac{W_1 \times d_w}{W_1 - W_2} \quad (3)$$

ここで、 d_p ；試料の比重（g/cm³）、 W_1 ；空気中での試料の重量（g）、 W_2 ；水中での試料の重量（g）、 d_w ；測定時の水温における水の比重（g/cm³）である。

【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】プラスチック成形品（フェノール樹脂硬化物）の曲げ特性は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点曲げ試験を行うことにより評価した。また、パーティクルボードの常態曲げ特性は、試験体から幅20mm×長さ150mmの試験片を切り出し、同様に試験より評価した。なお、スパンは135mmとし、負荷速度は10mm/minとした。

【湿潤時曲げ特性】試験体から幅20mm×長さ150mmの試験片を切り出し、沸騰水に2時間浸漬し、次いで常温水中に1時間浸漬した後、液滴を拭う程度で濡れたままの状態ですべてと同様の曲げ試験を行った。

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、図2に示すように、その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3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 M_w は、標準ポリスチレン換算で699だった。

図4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。

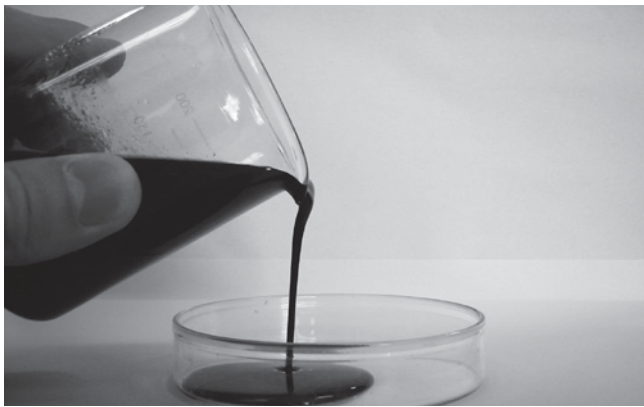


図1 液化木材の性状 (Phenol/Wood=2/1, Temp.=250°C)



図2部分的に液化した木材の性状 (Phenol/Wood=1/1, Temp.=175°C(左前), 225°C(右奥))

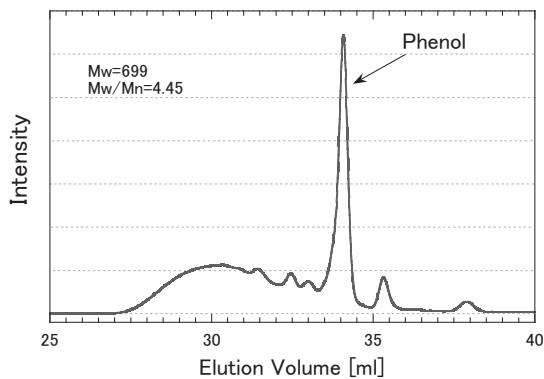


図3 液化木材のGPC曲線

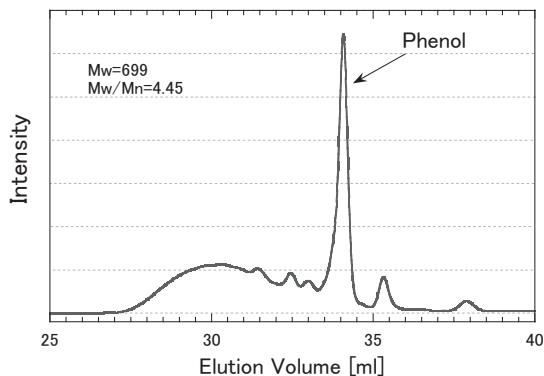


図4 液化率に及ぼす反応温度・液比の影響

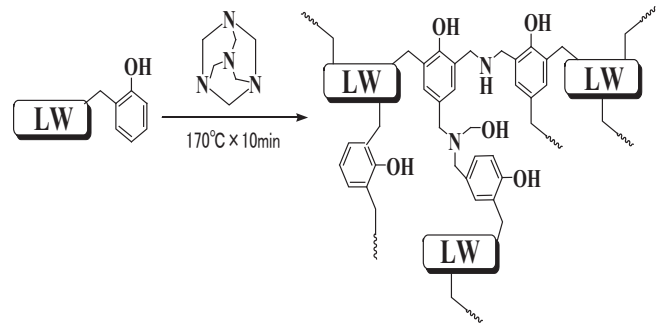


図5 液化木材の硬化反応モデル

液化木材にヘキサメチレンテトラミンを混合し熱プレスすることにより、硬化させ、プラスチック成形品（フェノール樹脂硬化物）を得た。なお、液化木材には、液化反応過程で液化できなかった未分解の木質部が残存していたが、あえてこれを除去することなく、未分解木質部を含んだままのものを液化木材として使用した。これは、可能な限り、木質原料のすべてをマテリアル利用するためである。硬化反応モデルは図5のとおりである。プラスチック成形品（フェノール樹脂硬化物）を図6に示す。

得られた液化木材硬化物の機械的特性を表1に示す。また、使用した液化木材の調製条件とその液化率を表2に示す。この結果から、フェノール/木材配合比が同じ条件で液化させた部分液化木材は、液化反応温度が高い試料ほど（液化率が高い試料ほど）、その硬化物の機械的特性が高いことがわかった。（試作 No.1, 2, 3）

また、液化反応温度を 200°C に保った場合、若干ではあるが、今回の条件では、フェノール/木材配合比が高く、液化率も高い試料の方が、高い機械的特性を示すことがわかった。（試作 No.2,4）

前述のとおり、木材の液化物は分子量分布を有するオリゴマーである。このため、液化率が高い液化木材であるほど、硬化と樹脂化に寄与し得るフェノール樹脂前駆体が多く含まれており、結果として硬化物の機械的特性の向上に寄与しているものと考えられる。

なお、試作 No.5 の硬化物は非常に脆かった。そのため、曲げ試験や硬さ試験において、試験片が試験治具でそぼろ状に押し崩されてしまい、適切な試験結果を得ることが出来なかった。これは、硬化前の原料組成物が、液化率が極端に低く、ほぼ生木粉と思われる粉体に若干のフェノールモノマーが含まれている状態だったため、硬化剤を混合して熱プレスしても硬化反応が十分に進行できなかったためと考えられる。

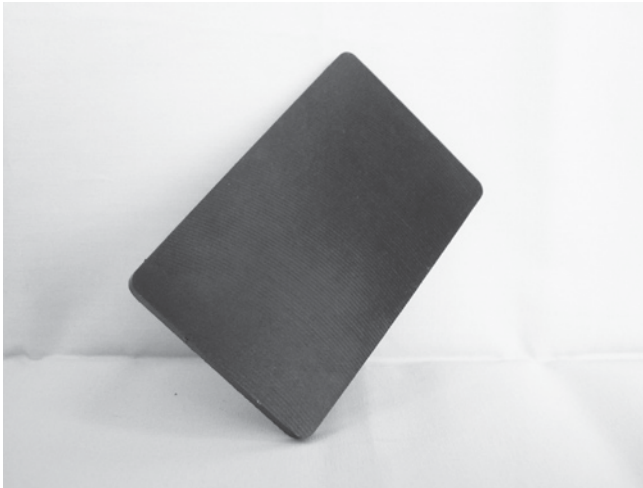


図6 液化木材を基材としたプラスチック成形品

表1 液化木材硬化物の機械的特性

試作 No.	1	2	3	4	5	フェノール樹脂 (木粉充填) [4]
比重 [g/cm ³]	1.40	1.41	1.40	1.39	1.41	1.37 ~1.46
曲げ強さ [MPa]	38.9	49.1	58.3	52.2	19.8 (参考値)	48.3 ~96.6
曲げ弾性率 [MPa]	6620	7250	7920	7430	—*	6990 ~8280
硬さ HRM	106	119	118	116	—*	100 ~115

(*: 測定不能)

表2 使用した液化木材の調製条件と液化率

試作 No.	1	2	3	4	5
反応温度 [°C]	175	200	225	200	200
フェノール/木材 配合比[-]	1/1	1/1	1/1	2/1	0.5/1
液化率 [%]	40.3	64.5	78.5	78.5	32.5

液化木材をバインダーとしたパーティクルボードを試作した (図7)。バインダーには、フェノール/木材 = 1/1 の配合で 180°C、200°C、および 220°C の条件で調製した液化木材を使用した。以下、それぞれ LW-180、LW-200、LW-220 とする。なお、ここで用いた液化木材も、それぞれの液化率 (残渣率) に相当する未反応の木質残渣を含むものを使用した。試作したパーティクルボードの曲げ強度と密度の関係を図8に示す。曲げ強さは密度とともに上昇する傾向にあった。また、パーティクルボードの密度を大きくするにしたがい、バインダーに使用する液化木材に起因すると思われる曲げ強さの差異が顕著になった。すなわち、密度 0.65g/cm³ では LW-180、LW-200、また LW-220 の

何れをバインダーに使用してもパーティクルボードの曲げ強さは 12.1 ~ 16.8MPa とさほど大きな違いはなかった。しかし、パーティクルボードの密度が 0.75、0.85 g/cm³ と大きくなるにしたがい、曲げ強度は LW-180 < LW-200 < LW-220 の順に、より高温処理して得られた液化木材を使用したものほど、高強度を発現することが確認できた。これは、高温処理して得られた液化木材であるほど、高液化率 (すなわち未反応木質残渣を含まない) であり、バインダーとしての流動性、木チップ骨材への適度な浸透性に優れるためと考えられる。

同様に湿潤曲げ強さを評価した。常態曲げ強さと同様に、パーティクルボードの密度を大きくするにしたがい、バインダーに使用する液化木材に起因すると思われる曲げ強さの差異が顕著になった。しかし、常態曲げ強さより、その差異は小さかった。

本研究で試作したパーティクルボードは、すべてが JIS A5908 (パーティクルボード) に分類されるいずれかの強度規格を満たすものだった。そのなかでも、6割程度の液化率しかない (すなわち4割弱の未反応木質残渣を含む) LW-200 においてさえも、0.85g/cm³ 以上の密度で成形すれば、素地パーティクルボード 18タイプ、および 24-10タイプの規格を十分にクリアできることは意義ある結果と考える。



図7 液化木材をバインダーとしたパーティクルボード

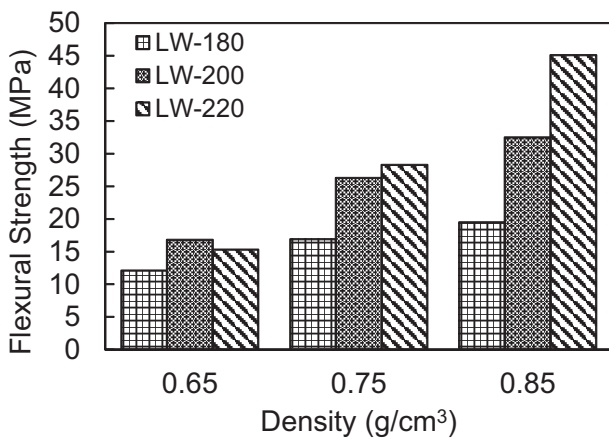


図8 パーティクルボードの常態曲げ強さ

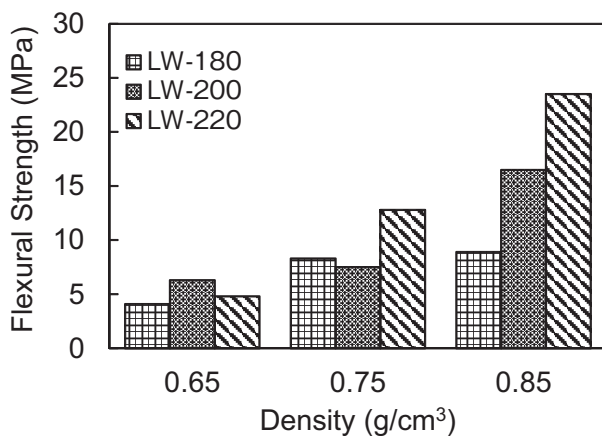


図9 パーティクルボードの湿潤曲げ強さ

7). 液化木材をバインダーとして用いても、得られるパーティクルボードは JIS 規定の曲げ強さを発現した。

参考文献

- [1] 市瀬英明, 古川睦久: 日本接着学会誌, 44(7), pp.252-257 (2008)
- [2] 市瀬英明, 瀧内直祐: 長崎県工業技術センター研究報告, 38, pp.36-37 (2009)
- [3] 市瀬英明, 瀧内直祐: 長崎県工業技術センター研究報告, 39, pp.45-46 (2010)
- [4] 本間精一: “プラスチックポケットブック”, 工業調査会, pp.119 (2005)

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、高液化率だった。
- 3). 液化木材のヘキサメチレンテトラミン硬化物は、市販のフェノール樹脂成形品と同等の機械特性を有した。
- 4). 液化木材は、液化反応温度が高いほど（液化率が高いほど）、その硬化物の機械的特性が高かった。
- 5). 液化木材は、フェノール/木材配合比が高いほど（液化率も高いほど）、その硬化物の機械的特性が高かった。
- 6). 液化木材をバインダーとしたパーティクルボードでは、より高温処理して得られた液化木材を使用したものほど、高強度を発現した。