

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。初年度は、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。今年度は、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。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。

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8%添加し、十分に混合攪拌した。混合物をステンレス製型枠に封入し、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、目標比重に応じて若干の調整を行った。

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⁾²⁾に準じて処理して液化率を算出した。

【比重】既報²⁾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-5 kNA）を用いて3点曲げ試験を行った。

3. 結果と考察

前報²⁾より、ヒノキ間伐材から得られた液化木材のうち、液化率が7割程度以下のものは、図1に示すとおり、常温では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である。また、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ている。



図1 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))

今回は、図1のような固形状の部分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、硬化させた。硬化モデルは図2のとおりである。

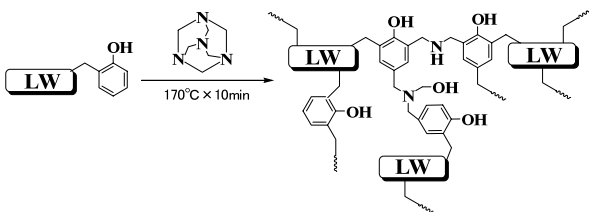


図2 液化木材の硬化モデル

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)

前報²⁾では、木材の液化物は分子量分布を有するオリゴマー (Mw699, Mw/Mn=4.45) であることを報告している。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

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ば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浸さ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。

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) ³⁾
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

4. 結言

1). 液化木材のヘキサメチレンテトラミン硬化物は、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。

2). 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いことがわかった。

3). 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いことがわかった。

参考文献

- 1) 市瀬英明, 古川睦久, 日本接着学会誌, **44**(7), 252 (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**, 36 (2009)
- 3) 本間精一, “プラスチックポケットブック”, 工業調査会, 119 (2005)