

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月25日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21580206

研究課題名（和文） 非化石資源のみから構成される木質材料の開発

研究課題名（英文） Development of wood-based materials composed of non-fossil resource substances.

研究代表者

梅村 研二（UMEMURA KENJI）

京都大学・生存圏研究所・准教授

研究者番号：70378909

研究成果の概要（和文）：非化石資源由来の物質であるクエン酸を接着剤成分として各種木質材料の開発を行った。木質成形体は木粉や樹皮粉末をエレメントとしてクエン酸粉末と共に金型を用いて熱圧成形して得た。パーティクルボードはクエン酸とスクロースの混合溶液を接着剤として作成した。合板は粉末塗布による作成を行った。得られたそれぞれの木質材料は、物性を評価することにより、最適製造条件を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Wood-based materials bonded with citric acid which is derived from non-fossil resource were developed. When wood-based moldings were fabricated, a mixture of citric acid and lignocellulosic powders was molded. In manufacture of particleboard, mixture water solution of citric acid and sucrose was used as an adhesive. Powder spreading was applied when fabricating plywood. The physical properties and bonding mechanism of each material were clarified, and each optimal fabricating condition was also elucidated.

交付決定額

（金額単位：円）

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,300,000 | 390,000   | 1,690,000 |
| 2010年度 | 1,200,000 | 360,000   | 1,560,000 |
| 2011年度 | 900,000   | 270,000   | 1,170,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：クエン酸、木質成形体、パーティクルボード、合板、天然接着剤、木質材料

## 1. 研究開始当初の背景

近年、地球温暖化の防止や化石資源の節約のため、既存のプラスチックに代わり、生物由来の有機資源から作られる、いわゆるバイオマス材料の需要が高まっている。その一例として木材を利用した木質材料が上げられるが、市販の木質材料は化石資源由来の合成樹脂接着剤を添加する必要があるため、化石資源で補完された材料と言える。そのため、

化石資源の動向に影響されやすく、将来的な枯渇に対する不安が常に問題視されている。また、接着剤を起源とした VOC 問題といった人体や環境に対する懸念も指摘されている。そのため、最近では非化石資源由来の天然物を接着剤成分として利用する研究が積極的に行われている。しかしこれまでの多く研究では、材料性能を維持するために化石資源由来の各種化合物の併用が必要不可欠で

あった。一方、木質材料の成形に接着剤を使わない、ノンコンベンショナル接着という手法も検討されているが、既存の手法で得られた材料は全般的に接着力が弱く、耐水性をはじめとした諸物性は低い。このような背景から、今後の木質材料では非化石資源のみを利用した新しい接着手法の開発が望まれている。

## 2. 研究の目的

本研究では、非化石資源由来の天然物のみを接着成分として木質材料を開発することを最終目的とした。最近、申請者らはクエン酸を木粉に加えて加熱成形すると耐水性に優れた材料が得られることを見出し、特許を申請している。ただし、各種木質材料への適応性、最適条件、接着メカニズムなど詳細な知見は全く分かっていない。そこで、ここでは主にクエン酸を使用して非化石資源のみを成分とした高性能木質材料の創成を目指す。

## 3. 研究の方法

### (1) 木質成形体の作成と評価方法

アカシアマンギウムやスギの木部および樹皮を 60 メッシュパスの粉末に調製し、クエン酸も同様に粉末化した。これらの粉末はあらかじめ 60℃の真空乾燥器で乾燥させた。クエン酸と各種粉末を所定の割合でビーカーに投入し、振盪して混合粉末とした。クエン酸：各種粉末の混合比は、10：0，8：1，4：1，2：1，1.5：1 の 5 水準とした。この混合粉末をあらかじめ予熱した金型に充填し、ホットプレスで熱圧した。金型は、JIS K 7139-1966 に準拠したダンベル型および内径 70mm の円筒形金型の 2 種類を用いた。熱圧条件は、温度を 180~220℃とし、熱圧時間 10 分、圧縮圧力 4MPa とした。

得られた成形体の物性は、3 点曲げ試験、耐水試験、シャルピー衝撃試験、熱分析により評価した。曲げ試験は、80×10×4-6mm に切り出した試験片を用い、スパン 50mm、荷重速度 5mm/min で行った。耐水試験は、50×20mm の試験片を 20℃の水に 24 時間浸漬後、厚み、線膨張率および吸水率を測定した。その後、60℃で 15 時間真空乾燥を行った。また、20×20mm の試験片を沸騰水中に 4 時間浸漬後、60℃で 20 時間乾燥、さらに沸騰水中に 4 時間浸漬、60℃の真空乾燥を 15 時間行う煮沸繰り返し試験を行った。シャルピー衝撃試験は、JISK7111 に準拠し 80×10×4-6mm の試験片を用いてノッチなしで行った。熱分析は、DSC 及び TGA を行い、DSC は室温から 350℃まで TGA は室温から 550℃までを 10℃/min の昇温速度で窒素雰囲気下で測定した。

### (2) パーティクルボードの作成と評価方法

原料として針葉樹を主成分としたリサイ

クルチップを、接着剤としてクエン酸とスクロースを用いた。リサイクルチップは目開きが 5.9×5.9 mm の篩に通過し、目開きが 0.9×0.9 mm の篩に残ったものを用いた。これを 80℃の恒温乾燥機で約 12 時間乾燥し、供試材料とした。接着剤であるクエン酸とスクロースは重量比で 100:0~0:100 の 5 条件の混合比で蒸留水に溶かし、濃度 59%の水溶液に調製した。所定量のリサイクルチップをブレンダーに投入し、接着剤をスプレーガンにより 5~40 wt%噴霧添加した。その後、30×30 cm のフォーミングボックスを用いてマット成形した。マットをホットプレスに挿入し、熱圧温度 140~240℃で 10 分間熱圧し、目標密度が 0.4~1.0 g/cm<sup>3</sup> のパーティクルボードを製造した。

得られたパーティクルボードの物性は、3 点曲げ試験、はく離強さ試験、吸水厚さ膨張率試験などを行い評価した。曲げ試験は、200×30×9 mm の試験片を用い、JIS A 5908 に従い、万能試験機によって 3 点中央集中荷重方式で行った。支点間距離は 150mm、クロスヘッドスピードは 10mm/min とした。応力-ひずみ曲線から曲げ強度 (MOR) および曲げ弾性率 (MOE) を算出した。はく離試験は、50×50×9 mm の試験片を JIS A 5908 に従い、材料試験機を用いて行った。引張荷重速度は約 2 mm/min とした。吸水厚さ膨張率試験は、JIS A 5908 に従い、50×50×9 mm の試験片の中心厚さを予めマイクロメーターで測定し、20℃の水中に 24 時間浸漬後、再び中心厚さを測定することで吸水厚さ膨張率 (TS) を算出した。

### (3) 合板の作成と評価方法

単板は寸法 300mm×300mm×3mm のスギ辺材のロータリー単板を用いた。接着剤には主としてクエン酸を用い、適宜、スクロース、グルコース、フルクトース、アカシア木粉、アカシア樹皮粉末、スギ木粉を用いた。単板は気乾状態 (MC=8~10%) で用い、各物質は 60 メッシュパスの篩にかけたものを 60℃で約 15 時間減圧乾燥して供試した。合板は 3 プライとし、クエン酸を含む各種粉末を所定量単板に 24 メッシュのふるいを用いて 1 接着層ずつ、均一になるよう粉末塗布した。それらの単板を積層した後、ホットプレスを用いて種々の熱圧条件で作成した。

得られた合板の物性は、常態接着力試験および煮沸繰り返し試験により評価した。試験片は日本農林規格 (JAS) に準じて作成した。常態接着力試験は、養生後、万能試験機にてせん断強さと木部破断率を求めた。煮沸繰り返し試験は、試験片を沸騰水中に 4 時間浸漬した後、60℃±3℃の温度で 20 時間送風乾燥機で乾燥し、更に沸騰水中に 4 時間浸漬し、水中に浸したまま常温まで冷却し、濡れたままの状態接着力試験を行い、せん断強さ及

び木部破断率を求めた。なお、引張荷重速度は約 2 mm/min とした。

#### (4) FT-IR 測定

試料を 60°C の真空乾燥器で約 15 時間乾燥後、KBr 錠剤法でフーリエ変換赤外分光光度計を用いて測定した。測定波数範囲は 400~4000cm<sup>-1</sup> とし、積算回数は 32 回とした。

### 4. 研究成果

#### 4.1 木質成形体の作成

##### 4.1.1 アカシアマンギウム樹皮を用いた場合

アカシアマンギウム樹皮粉末とクエン酸粉末を混合し、金型を用いて熱圧縮すると容易に成形物が得られた。写真 1 は、アカシアマンギウム樹皮とクエン酸の重量比を 2 : 1 とし、熱板温度 180°C、圧縮圧力 4MPa、熱圧時間 10 分での成形体である。



写真1. アカシアマンギウム樹皮・クエン酸成形体

成形体は黒色で、表面に樹皮粉末の粒子は観察されず、プラスチック様の均一な面を形成した。これは、樹皮粉末が熱圧時に流動していることを示唆している。図 1 にクエン酸の添加量と得られた成形物の曲げ性能の関係を示す。ここでは添加量を 0~40wt%まで変化させ、上記と同じ熱圧条件で作成している。クエン酸を加えない樹皮粉末のみの成形体では、MOR、MOE とも非常に低い値しか示さな

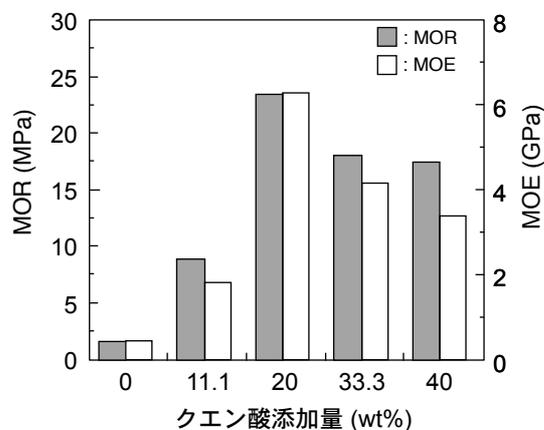


図1. アカシアマンギウム樹皮・クエン酸成形体の曲げ性能に及ぼすクエン酸添加量の影響

表1. 煮沸繰り返し処理後の重量変化

| クエン酸添加量 (%) | 0 | 11.1  | 20.0  | 33.3  | 40.0  |
|-------------|---|-------|-------|-------|-------|
| 重量変化 (%)    | 0 | -40.0 | -35.1 | -37.1 | -41.7 |

い。一方、クエン酸を添加すると著しい性能の向上が認められ、20 wt%の添加では MOR 23MPa、MOE 6.3GPa の値を示した。成形体の耐水性について、煮沸繰り返し処理後の重量変化を調べた (表 1)。クエン酸を含まない成形体は、沸騰水に投入後直ちに崩壊し耐水性を示さなかった。クエン酸を加えた成形体は、いずれの場合も 40%程度の重量低下が認められ、クエン酸由来物質や樹皮粉末の溶脱が推察されたが、崩壊せずに形状の維持が確認された。したがって、成形体はある程度の耐水性を有することが認められた。次に、物性に及ぼす熱圧温度の影響を調べるために、熱圧時間を 10 分として 140°C~220°C の範囲で熱圧縮を行った。140°Cでの成形体は非常に低い曲げ性能を示したが、加熱温度が高くなるにつれて性能の向上が認められ、180°Cでの成形体が最も優れた性能を示した。そして、200°C以上の温度になると逆に性能が低下する結果となった。これは、成形体に占めるクエン酸の割合が多くなったことに起因すると考えられた。

##### 4.1.2 スギの木粉や樹皮を用いた場合

同様に、スギの樹皮粉末や木粉を用いても成形体を得られた。クエン酸含有量を 20wt%として熱板温度 180°C、圧縮圧力 4MPa、熱圧時間 10 分で得られた成形体の表面は樹皮粉末や木粉の粒子が観察され、アカシアマンギウム樹皮とは異なった外観を示した。スギ樹皮粉末による成形体の MOR は 24MPa、MOE は 4.1GPa であり、木粉による成形体の場合はそれぞれ 39.7MPa、5.1GPa であった。樹皮粉末および木粉のみで作成した成形体は非常に脆く、MOR、MOE とも極めて低い値を示した。同じクエン酸添加量でのアカシアマンギウム樹皮成形体と比較すると、MOR は両者同様の値を示すものの、MOE はスギ樹皮粉末の方が低い値を示している。これは、アカシア樹皮粉末成形体の表面性が影響している可能性がある。この他、シャルピー衝撃試験による衝撃性能を調べた結果、クエン酸を加えない場合、樹皮では 0.21kJ/m<sup>2</sup>、木粉では 0.27kJ/m<sup>2</sup>を示し、極めて低い値であった。一方、クエン酸を添加した場合には、樹皮成形物では 1.21kJ/m<sup>2</sup>、木粉の場合では 1.17kJ/m<sup>2</sup>の値を示し、ともに比較的高い性能であることが分かった。さらに、耐水性を検討するために煮沸繰り返し処理を行ったところ、処理後の重量減少率は樹皮粉末成形体で-25.2%、木粉成形体で-19.7%の値を示し、アカシアマンギウム樹皮の場合よりも良好な耐水性

が認められた。また、処理後の成形体は樹皮粉末および木粉のいずれの場合も形状の維持が確認された。このように、スギの樹皮粉末や木粉でもクエン酸を添加して熱圧するだけで強度や耐水性に優れた成形体が得られることが明らかとなった。

#### 4.2 木質成形体でのクエン酸の役割

クエン酸の添加によって良好な接着性が得られる理由として、クエン酸が何らかの反応を起こしていることが考えられる。アカシアマンガム樹皮粉末の場合、縮合型タンニンがおよそ 30%含まれていることが知られている。一般に縮合型タンニンは反応性が高く、フェノール樹脂接着剤の原料や添加剤として利用されてきた。そのため、タンニンとクエン酸との反応による接着の可能性が考えられた。そこで、70%アセトン水溶液を溶媒として樹皮粉末からタンニンを抽出し、抽出タンニンと残渣に分離した。そして、それぞれについてクエン酸での成形性を検討した。樹皮粉末の場合と同様の条件で熱圧成形を行ったところ、抽出タンニンとクエン酸の系では、熱圧中に金型から混合物の流出が観察され、成形体を得ることができなかった。また、放冷後の固形物は非常に脆いものであった。一方、残渣とクエン酸との系では樹皮粉末での場合と同様な成形体を得ることが出来た。この成形体の曲げ性能や耐水性を検討したところ、樹皮粉末を用いた成形体と同程度であることが確認された。すなわち、クエン酸による成形には必ずしもタンニンが必要ではないことが示唆された。これは、スギの樹皮や木粉でも成形体を得られることから理解できる。

化学的な知見を得るために、20wt%のクエン酸を添加したスギ木粉成形体の煮沸繰り返し処理後の試験片を用いて FT-IR 分析を行った。結果を図 2 に示す。(a) は比較としてスギ木粉を予め円筒ろ紙に封入して煮沸

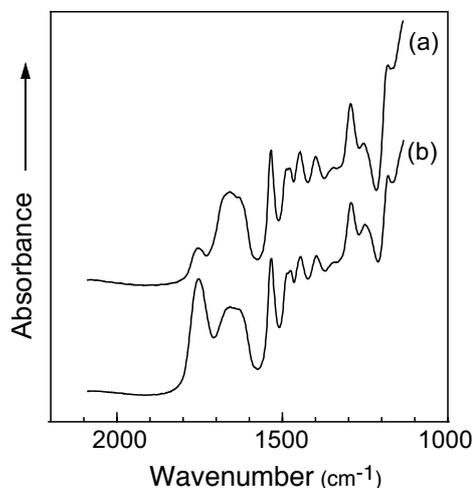


図2. 煮沸繰り返し処理後サンプルのFT-IRスペクトル  
(a) 木粉のみ成形体 (b) 木粉/クエン酸成形体

繰り返し処理を行ったものである。両者を比較すると、(b)の 1732cm<sup>-1</sup>付近のピークが大きいことが分かる。このピークは、エステル結合由来のカルボニル基と帰属されることから、クエン酸由来のカルボキシル基と木粉中の水酸基との反応が推察された。ただし、クエン酸は 175℃以上の加熱で分解し、アコニット酸などを生成することが知られている。本研究においても 180℃以上の熱圧温度で良好な物性が得られたことから、クエン酸の分解が接着の発現に寄与している可能性が高いことが示唆される。これに関しては、今後詳細に検討する必要がある。

いずれにしても、クエン酸はこれまでリグノセルロースの物性改善を目的とした架橋剤としての利用が検討されてきたが、本研究によって接着剤として利用可能であることが明らかとなった。

#### 4.3 パーティクルボードの作成

クエン酸を接着剤として木質成形体が作成出来たことを踏まえ、この手法をパーティクルボードへ利用することを検討した。パーティクルは木粉に比べると接着面積が小さくなるので、エステル結合を形成し易い物質の導入を考えた。ここでは、天然物としてスクロースの添加を行った。スクロースはサト



写真2. クエン酸・スクロース水溶液で接着したパーティクルボード

ウキビなどの植物から得られ、砂糖の主成分としてよく知られており、水に容易に溶けて安全性も高い。一般に、パーティクルボードは液状接着剤を噴霧状にしてパーティクルに塗布し、マットを形成後、熱圧して製造される。そこで、あらかじめ所定量のクエン酸とスクロースを水に溶かして水溶液を調製した。この水溶液を接着剤として噴霧塗布し、マットを形成後、ホットプレスによってボードを作成した。得られたボードはクエン酸やスクロースの熱変性により茶褐色を示した(写真 2)。クエン酸とスクロースとの混合比が物性に及ぼす影響を検討するため、100 : 0 ~ 0 : 100 まで比率を変化させてボードを作成した。添加量は 20wt%一定とし、熱板温度

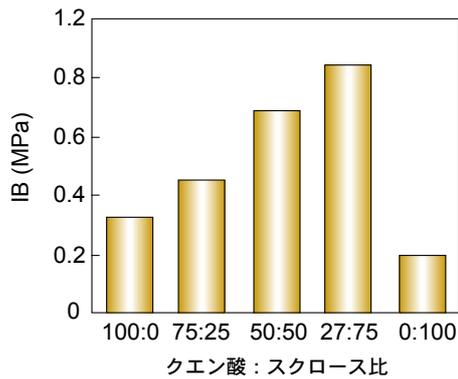


図3. はく離強度とクエン酸/スクロース比の関係

200℃、熱圧時間 10 分、目標密度 0.8g/cm<sup>3</sup>とした。チップはリサイクルチップを使用し、プレス前のマット含水率は 15~20%であった。図 3 は剥離強さ (IB) に及ぼすクエン酸とスクロースの添加割合の影響である。クエン酸のみで作成したボードは 0.32MPa の強度であり、クエン酸だけでもある程度の接着力を発現することが分かる。スクロースを添加すると、割合が増えるに従って強度も向上し、クエン酸/スクロース比が 25/75 で 0.88MPa の値を示した。また、曲げ試験や寸法安定性試験においても優れた値を示すことが明らかになった。さらに、ボード物性に及ぼす熱圧温度の影響を検討するために、140~240℃の範囲でボードの製造を行った。その結果、140℃から 200℃までは物性の向上が認められ、特に 180℃と 200℃では大きな違いが観察された。一例として寸法安定性の結果を図 4 に示す。180℃で製造したボードの TS は 50%程度の値を示すのに対し、200℃でのボードは 11.8%の値を示した。これは、クエン酸/スクロース接着剤の温度依存性を示唆する結果であり、200℃以上の熱圧

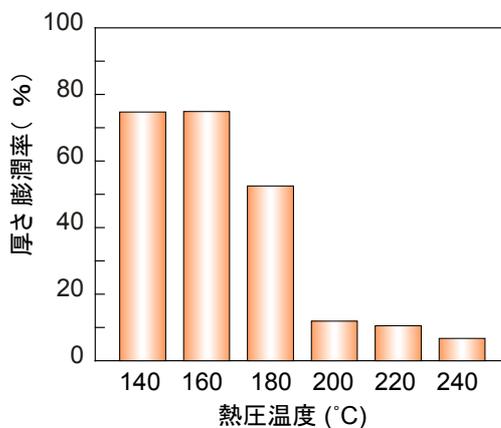


図4. ボードの厚さ膨潤率に及ぼす製造時の熱圧温度の影響

温度が良好な寸法安定性をもたらすことが明らかとなった。

#### 4.4 合板の作成

次に、クエン酸による接着技術を合板に適用することを検討した。予備実験としてクエン酸水溶液を単板に塗布して合板の作成を試みたところ、著しい浸透により接着層の形成が困難で有ることが認められた。そこで、ここではクエン酸粉末を散布する塗布方法により合板を作成した (写真 3)。



写真3. クエン酸粉末で接着した合板

図 5 に塗布量 80g/m<sup>2</sup>、圧縮時間 10 分、圧縮圧力 1MPa とし、圧縮温度を変化させた際の接着強度を示す。180℃の場合、常態接着力は約 0.7MPa であったが、煮沸繰り返し試験でははく離を起こし、耐水性が得られなかった。圧縮温度が 200℃以上になると耐水性を示し、220℃では常態強度が約 1MPa、煮沸繰り返し試験後で約 0.5MPa を示した。したがって、良好な接着性を発現するためには、220℃の圧縮温度が必要であることが分かった。

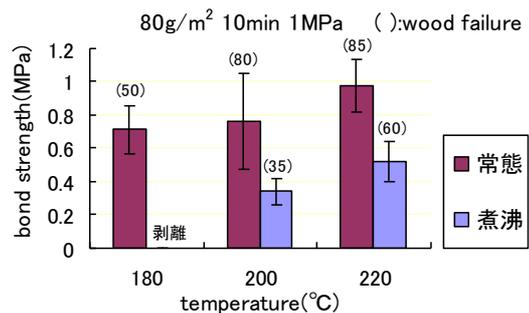


図5. 圧縮温度と接着強度の関係

図 6 に圧縮温度 220℃、圧縮時間 10 分、圧縮圧力 1MPa とし、塗布量を 20~60g/m<sup>2</sup>まで変化させた際の接着強度を示す。塗布量を増やすことによって接着性能が向上する傾向を示した。しかし、塗布量が 60g/m<sup>2</sup>以上では接着性能に大きな変化は認められなかった。また、圧縮時間を変化させた際の接着強度の影響を調べた結果、圧縮時間が長くなるにつ

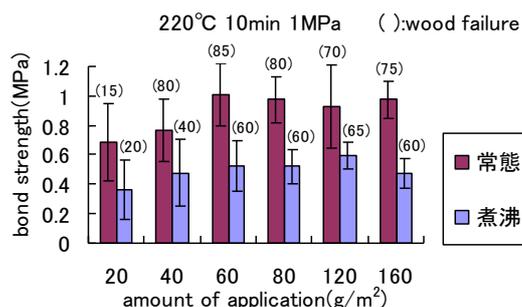


図6. クエン酸塗布量と接着強度の関係

れて接着性能も向上することが分かった。

接着性能の向上を目的としてスクロースやグルコース、フルクトースさらにはアカシア木粉、アカシア樹皮粉末、スギ木粉の添加を試みた。ここでは、固形分塗布量を 60g/m<sup>2</sup>一定として、クエン酸と各種添加物の重量比を変化させた。グルコースの場合、添加による常態強度の向上が見られ、特に、グルコース混合率 75% の場合、常態強度が 1.2MPa を超える値を示し、クエン酸のみの場合での常態強度 0.93MPa を上回った。耐水性については、グルコースを混合すると木破率が若干低下するものの、接着強度に大きな変化は見られなかった。フルクトースを混合した場合はグルコースと同様に、常態強度の向上が確認され、耐水性については大きな変化は見られなかった。また、スクロースを混合した場合は常態強度、耐水性ともに向上は認められなかった。一方で、アカシア木粉、アカシア樹皮、スギ木粉の混合については、混合することで常態強度、耐水性とも低下する傾向を示した。これらの結果から、クエン酸による合板の性能を向上させるためには、グルコースやフルクトースの添加が有効であることが明らかとなった。

#### 4.5 研究のインパクトと今後の展望

クエン酸を接着成分とした各種木質材料の創成を行った。本研究では、クエン酸やクエン酸とスクロース混合物を接着剤として各種木質材料が製造できることを示すとともに、得られた各材料の物性を明らかにした。その結果、強度や耐水性に関して比較的優れていることを見出した。したがって、原料に関して化石資源に依存すること無しに物性に優れた木質材料を製造する手法を新たに示したことから、資源循環型社会に向けた環境調和型木質材料の礎を築いたと言える。また、本研究の結果は木材接着および木質材料分野において新たな展開を先導するものであり、今後も研究を継続する予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- (1) Kenji Umemura, Tomohide Ueda, Shuichi Kawai: Characterization of Wood-based Molding with citric acid, J Wood Sci. 58. 38-45 (2012) (査読有り)
- (2) Kenji Umemura, Tomohide Ueda, Sasa Sofyan Munawar, Shuichi Kawai: Application of Citric Acid as Natural Adhesive for Wood, J. Appl. Polym. Sci, Vol.123 (4), 1991-1996 (2012) (査読有り)
- (3) 梅村研二: クエン酸による木材接着、Journal of Timber Engineering、24(1), 11-16 (2011) (査読なし)
- (4) 梅村研二: 木材用接着剤としてのクエン酸の利用、生物資源、Vol.4, No.1, 8-13 (2010) (査読無し)

〔学会発表〕(計 8 件)

- (1) 梅村研二、川井秀一: クエン酸接着における実用化への課題、生存圏ミッションシンポジウム、京都、3/1 (2012)
- (2) 名倉健祐、梅村研二、川井秀一: クエン酸を接着剤とした合板の性能向上の試み、第 62 回日本木材学会大会、北海道、3/15-17 (2012)
- (3) 杉原理、梅村研二、角田邦夫、川井秀二: クエン酸とスクロースを接着剤としたパーティクルボードの開発 III-物性に及ぼすプレス前含水率の影響および特性評価-、第 61 回日本木材学会大会、京都、3/18-20 (2011)
- (4) Kenji Umemura, Tomohide Ueda, Sasa Sofyan Munawar, Shuichi Kawai: Possibility of Citric Acid as a Wood Adhesive, Adhesion 2011, 2011.9.7-9, (York, United Kingdom)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

梅村 研二 (UMEMURA KENJI)  
京都大学・生存圏研究所・准教授  
研究者番号: 70378909

##### (2) 研究分担者

川井 秀一 (KAWAI SHUICHI)  
京都大学・生存圏研究所・教授  
研究者番号: 00135609