

平成21年 5月20日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19760300

研究課題名（和文） 木粉液化樹脂の長さ変化メカニズム解明のための基礎研究

研究課題名（英文） Fundamental study on length change mechanism of liquefied wood polymer

研究代表者

出雲 健司 (IZUMO KENJI)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10312381

研究成果の概要：木粉を溶媒と酸触媒を使って液化することにより、ポリオールを製造し、それにイソシアネートを混ぜることにより液化木粉樹脂を製造する。樹脂の使用用途としては木質系のポーラスコンクリートやレジンコンクリートの結合材などを想定している。液化木粉樹脂自体の研究は国内外で行われているが、土木材料としての適用例はあまり見られず、構造設計などで問題となる長さ変化に関する研究はほとんどない。本研究では、針葉樹である杉と広葉樹である白樺を使って、樹脂の製造に関する研究から始め、出来上がった樹脂の長さ変化を測定することを目的とした。その結果、杉と白樺では液化に要する時間が異なること、線膨張係数が異なること、杉由来樹脂は白樺由来樹脂に比べて、加湿状態における膨張が小さく、除湿状態における収縮が大きかったなど、原料によって性状が異なることが判明した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,400,000	0	1,400,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	480,000	3,480,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学 土木材料・施工・建設マネジメント

キーワード：木由来バイオポリウレタン樹脂、木粉、木粉の液化、杉、白樺、長さ変化、線膨張係数

1. 研究開始当初の背景

社会的背景として、地球温暖化防止や環境保全の点だけではなく、原油高などの経済的な点においても、植物性由来（バイオマス）の製品が見直されており、急速に技術革新が進んでいる。当然、この流れは建設材料の分野でも無視できる流れではなく、積極的に取

り入れなくてはならない。申請者はこれらの社会的要望の実現と資源の有効活用の点からも考えて、未利用率が高い間伐材（杉・白樺）に着目し、これらのおが屑を使用し、液化処理を行うことにポリオールを製造し、イソシアネートを混ぜることにより、ポリウレタン結合を主体とする結合材（樹脂）を製造する。

この液化木粉樹脂の開発のその他の利点としては、間伐材を焼却処理するよりコストが安いことやセメントの製造と比べて燃料コストが安いなどが挙げられる。また、とうもろこしからプラスチックを製造する技術などに比べると、食料を原材料としていないので、その食料自体を食料と製品の原料に分かれての争奪戦を行わなくて済むことが挙げられる。現在、食料の大幅増産が困難なことや人口問題などから鑑みるとこれは大きな利点といえる。さらに、バイオマス製品なので自然との調和性が高いこともその利点として上げられる。

本研究で扱う液化木粉樹脂の使用用途としては現在のところ木材チップを集積させた平板製造の際の接着剤、木質系のポーラスコンクリートの結合材などを想定している。しかしながら、ポリウレタン結合により接着効果を発揮する点からいうと、レジンコンクリートの結合材、コンクリート構造物の補修材、構造物の補強に使用する連続繊維シートなどの接着剤としての用途拡大も視野に入れている。

液化木粉樹脂自体の研究は国内外で広く行われているというわけではないが、製造する技術は図1のように確立されている³⁾。また、十分ではないが接着強度や引張強度などの力学的特性は行われているものの、その他の物性に関しての研究は新しい材料ゆえにほとんど行われていないのが現状であり、データ収集から始める必要がある。そのうちのひとつとして、長さ変化が上げられる。特に、ポリウレタン結合で問題になるのが、吸水した場合の膨潤であり、乾燥した際に収縮する。このような長さ変化はレジンコンクリートやポーラスコンクリートでは内部欠陥につながることもあり、性状の把握と共にその改善法を検討する必要があると考えられる。申請者にとって長さ変化に関する研究はセメント・コンクリートの分野で行っており、その手法が適用できると考えて本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

(1) 杉と白樺の液化性状の検討

針葉樹である杉と広葉樹である白樺を液化する際の性状の検討を行う。

(2) 樹脂の力学的特性

本研究の樹脂は既往の研究と比べて、コスト削減や製造の際の副産物減量のため、不純物を取り除かない樹脂を製造する。したがって、樹脂の力学的特性を検討する必要がある。

(3) 長さ変化の測定

目的(1)と(2)を達成した後、本研究の最終目的である液化木粉樹脂の長さ変化を測定し、その特性を検討する。

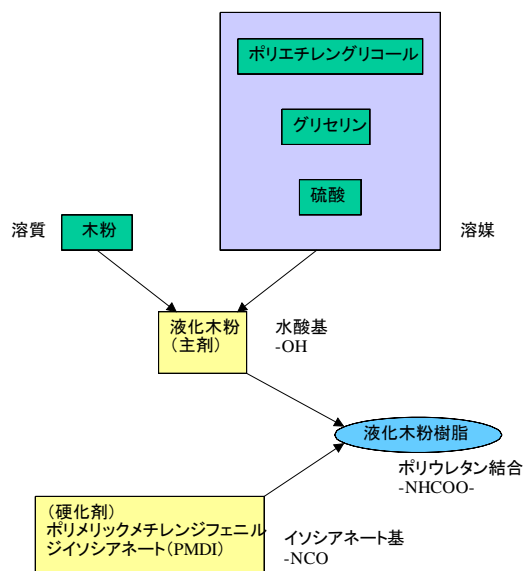


図1 液化木粉樹脂の製造法

3. 研究の方法

(1) 使用材料

液化木粉樹脂の原料として、木粉、溶媒としてグリセリンとポリエチレングリコール(平均分子量400)(以下、PEG400)の混合液、酸触媒として硫酸を使用した。木粉は、広葉樹である北海道産白樺と針葉樹である秋田県産杉を使用した。また、白樺はFSCの認証を受けた割り箸の製造の際に発生するおが粉、杉は間伐材を破碎したものを使用しており、いずれも利用率の低いバイオマスを使用した。なお、主剤製造の際、木粉は2mmのふるいに掛けて、通ったものを使用した。

木粉に関しては、元素分析を北海道大学機器分析センターで行っており、その結果を表1に示す。

表1 木粉の元素分析結果

	C	H	N	O	Ash
杉	50.2	6.2	0.1	42.7	0.8
白樺	50.2	6.4	0.1	42.4	0.9

硬化剤は、ポリメリックメチレンジフェニレンジイソシアネートを使用しており、NCOの含有率は30.9%だった。

(2) 主剤の合成条件

白樺・杉にかかわらず、木粉を60g使用し、溶媒としてグリセリンとPEG400を1:9の割合で180g使用し、酸触媒として5.4gの硫酸を使用することにより、木粉を液化して主剤を製造した。既往の研究⁴⁾では、合成温度を150℃で液化していたが、予備実験の結果、白樺の液化ができなかったため、合成の温度は175℃とし、合成時間を検討した。なお、木

粉は105°Cで24時間乾燥させたものを使用した。

(3) 滴定試験

本研究の液化液化木粉樹脂はポリウレタン系の樹脂である。ポリウレタンの強度などの力学的特性は[NCO]/[OH]比の影響が大きいことが知られている。[NCO]に関しては、含有率から計算し、筆者らが製造した主剤は滴定試験において[OH]を算定することとした。

滴定試験法は既往の研究²⁾を参考に、以下のように行った。

a. 水酸基価

① 200mlのビーカーに1.0gのLWと20mlのフタル酸試薬を入れ、110°Cで20分加熱する。なお、フタル酸試薬の内訳は無水フタル酸150g、イミダゾール24.2g、ジオキサン1000gである。

② ①に50mlのジオキサンと25mlの蒸留水を加える。

③ ②を2M水酸化ナトリウムで当量点まで滴定する。

④ 以下の式を使って水酸基価を算定する。

$$\text{OH Number} = \frac{(B - A)N \times 56.1}{W} + \text{acid Number} \quad (1)$$

ここで、A:主剤の滴定試験で当量点までの水酸化ナトリウムの量(ml)、B:ブランクの滴定試験で当量点までの水酸化ナトリウムの量(ml)、N:水酸化ナトリウムの濃度(M)、W:主剤の量(g)

b. 酸価

① 200mlのビーカーに2.0gのLW、80mlのジオキサンと20mlの蒸留水を入れる。

② ①を0.2M水酸化ナトリウムで当量点まで滴定する。

③ 以下の式を使って酸価を算定する。

$$\text{Acid number} = \frac{(C - B)N \times 56.1}{W} \quad (2)$$

ここで、C:主剤の滴定試験で当量点までの水酸化ナトリウムの量(ml)

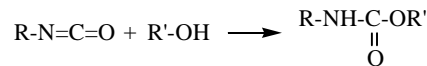
(4) 樹脂の製造

前述しているとおり、樹脂の力学的特性は[NCO]/[OH]に大きく影響されることが知られており、本研究では[NCO]/[OH]をパラメータとして樹脂を製造することとした。

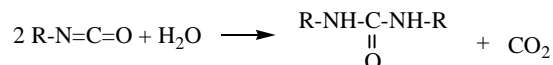
本研究の液化木粉樹脂は、図2に示されるように、主剤の水酸基と硬化剤のイソシアネート基の反応の他に、主剤に含まれる水とイ

ソシアネート基の反応が考えられる³⁾ので、水の含水率を補正しなくてはならない。したがって、以下の式から配合を決定した。

$$[\text{NCO}]/[\text{OH}] = M_{\text{PMDI}} W_{\text{PMDI}} / \left(\frac{\text{OHNumber}}{56.1} + \frac{2 C_w}{18 \cdot 100} \right) W_{\text{LP}} \quad (3)$$



(a) ウレタン結合



(b) ウレア結合

図2 化学結合

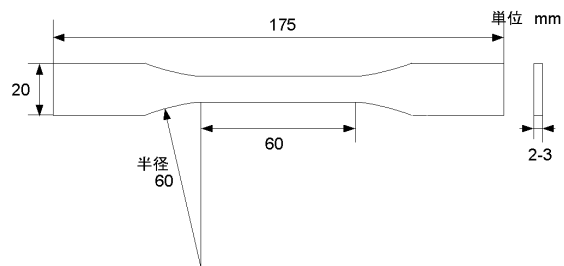
なお、含水率の測定は、ハロゲンランプを使った加熱乾燥式水分計を使用した。

樹脂の製造は、式(3)から導き出した主剤と硬化剤の量を室温で10分間、1200回転の攪拌機で練混ぜを行い、型枠に打設した後に、温度25°C・相対湿度60%の恒温恒湿槽に設置した。材齢1日で脱型し、材齢7日まで恒温恒湿槽で養生し、後述する引張試験、線膨張係数の測定、長さ変化の測定に使用した。

(5) 引張試験

樹脂の引張試験はJIS K 7113に準拠して試験を行った。供試体サイズは図3に示すとおりで、載荷速度を2mm/minに設定し、3本の供試体の平均値をとった。

図3 供試体寸法



(6) 膨張係数の測定

樹脂の線膨張係数は引張試験と同等の供試体を使用し、ひずみゲージを使用して測定した。温度履歴は図4に示すとおりであり、線膨張係数は3供試体の平均から算定した。

(7) 長さ変化の測定

樹脂の長さ変化も引張試験と同等の供試体を使用し、ひずみゲージを使用して測定し

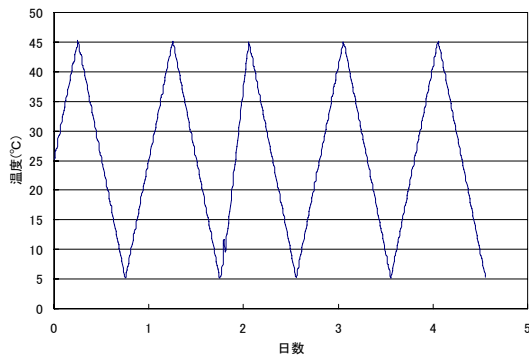


図4 温度履歴

た。温度は25°C一定とし、湿度を60%→70%、70%→80%、80%→70%、70%→60%と変化させ、それぞれひずみの変化が微小になったところで測定を終了した。なお、ひずみは3本の供試体の平均値を取った。

4. 研究成果

(1) 主剤の合成

主剤の合成過程を図5に示す。図5(a)のように、ビーカーに溶媒と触媒、木粉を入れ、オイルバスで175°Cにて熱し、時間経過と共に図5(b)のように、木粉の黒色化が始まる。その黒色化が進行していくと、木粉自体の液化が進行していき、図5(c)のような主剤が完成する。

白樺と杉では、図5(b)から(c)へとの木粉の黒色化が全体に広がる時間が異なることが合成条件の検討をしている際に判明した。白樺の方が杉よりも黒色化が全体に広がるのが遅く、結果的には木粉の液化がその分遅れるので合成時間が長くなった。



(a) 加熱前 (b) 加熱中 (c) 液化後

図5 木粉の液化過程

本研究では検討の結果、杉を55分間、白樺を85分間合成することとした。杉を白樺の合成時間に合わせることも検討したが、杉を85分間合成した場合、主剤の粘性が大きくなり、取り扱いが難しくなる点やその主剤で樹脂を製造した際に、樹脂が大きく膨潤し引張強度の低い樹脂が出来上がるなどの傾向が見られたため、本研究では合成時間を樹種で

変えることとした。

針葉樹である杉と広葉樹である白樺の合成に必要な時間が異なる理由として、それぞれの化学組成が異なることが挙げられる。木の主成分⁴⁾として、セルロース、ヘミセルロース、リグニンが挙げられ、化学変化を受けやすい順として、リグニン、ヘミセルロース、セルロースとなっている。つまり、液化は化学変化の受けやすい順に液化していくと考えられており、リグニンが木粉の液化に与える影響が大きいと考えられる。リグニン自体は非常に複雑で分子構造を解明するのは困難であるが、一般的に図6に示すとおり、リグニンを構成しているその基本単位が針葉樹と広葉樹では異なることが知られている。つまり、図に示されているように、針葉樹ではオルト位の一つ、広葉樹では両オルト位にメトキシ基が芳香核水酸基に付いている点が合成時間に影響しているものと推察される。ただし、木粉の液化過程は既往の研究においてもほとんど明らかになっていない部分であり、今後液化過程についての研究が必要と思われる。

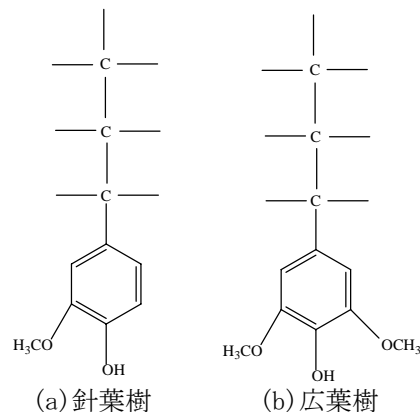


図6 リグニンの基本単位である p-ヒドロキシフェニルプロパン構造

(2) 滴定試験

滴定試験の結果を表2に示す。このように示されるように、滴定試験による水酸基価は、合成時間や樹種が異なるにもかかわらず、杉と白樺ではほぼ同じという結果になった。

(3) 樹脂の製造

主剤の含水率の結果を表2に示す。この表に示されるように、主剤の含水率は、合成時間が長くなるほど、含水率が低下しており、水が蒸発しやすい条件の方が低くなっているので、理に適った結果と言える。

以上の結果より、式(3)を使用して樹脂の配合を表3のように決定した。また、[NCO]/[OH]=1.0の樹脂を製造した場合、杉と白樺では主剤と硬化剤の配合が異なるので、

それぞれ同じ量の主剤と硬化剤の量を使用した供試体も作成した。

表2 主剤の物性

	OH Number	含水率
杉	200	3.26
白樺	197	2.69

表3 樹脂の配合表

	[NCO]/[OH]	主剤(g)	硬化剤(g)
杉A	1.0	30.0	29.4
白樺A	1.0	30.0	26.4
杉B	0.9	30.0	26.4
白樺B	1.1	30.0	29.4

(4) 引張試験

引張試験の結果を図7, 8, 9に示す。図7に示されるように、[NCO]/[OH]が大きくなると、杉・白樺共に引張強度が大きくなった。図8に示されるように、弾性係数が杉では[NCO]/[OH]が大きくなると下がるなどしており、どのような傾向にあるかは判別しにくいという結果になった。図9に示されるように、破断伸度においては[NCO]/[OH]が大きいほど、破断伸度が大きいという結果になった。

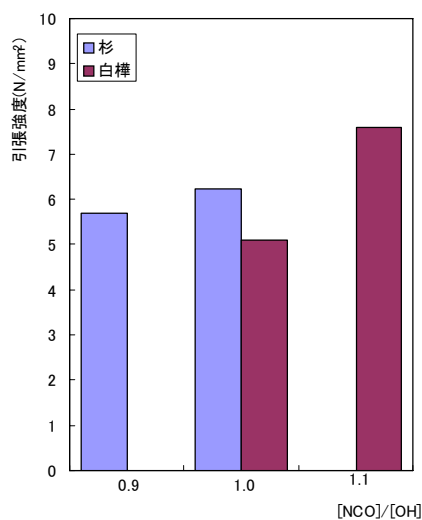


図7 引張強度

(5) 線膨張係数

線膨張係数の測定結果から線膨張係数は、杉由来の樹脂は $61 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、白樺由来の樹脂は $52 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ となった。

(6) 長さ変化

長さ変化の測定結果を図10に示す。この図に示されるように、杉由来の樹脂の方が白樺由来の樹脂に比べて加湿状態での膨張は

小さく、除湿状態での収縮は大きくなった。

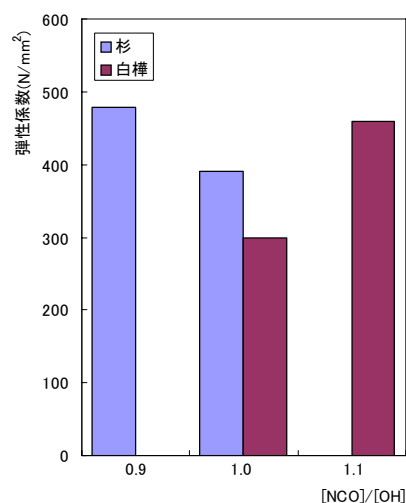


図8 弾性係数

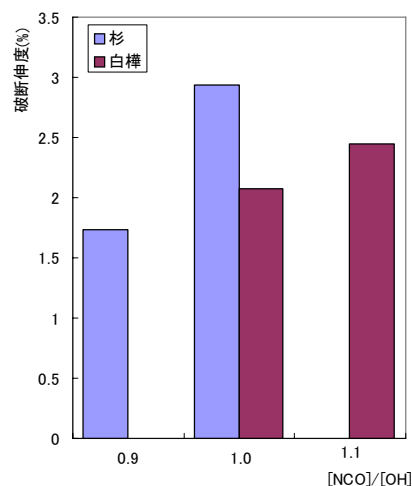


図9 破断伸度

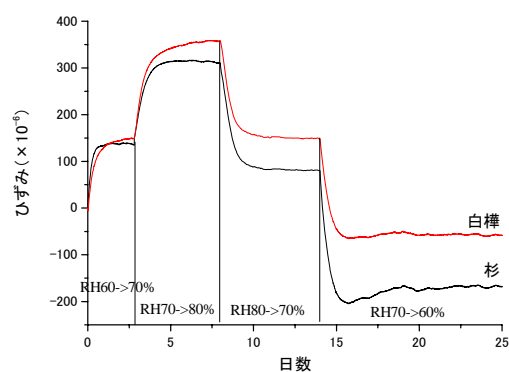


図10 長さ変化

参考文献

- 1) Y. Kurimoto; ., A. Koizumia, S. Doi, Y.

Tamura, H. Ono: Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood, Biomass and Bioenergy 21, pp.381-390 (2001)

2) Yasuji Kurimoto, Shuichi Doi and Yasuo Tamura: Species Effects on Wood-Liquefaction in Polyhydric Alcohols, Holzforschung 53, pp. 617-622(1999)

3) 松永勝治: ポリウレタンの基礎と応用, シーエムシー出版, pp. 2(2006)

4) 城代進, 鮫島一彦: 木材科学講座 4 化学, 海青社, pp. 15-62(1993)

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)

[学会発表] (計 1 件)

1) 出雲健司、福嶋正巳: 針葉樹と広葉樹を原料にしたバイオポリウレタン樹脂について、日本化学会第 89 春季年会、2009.3.27、日本大学理工学部 (船橋)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

出雲健司 (IZUMO KENJI)

北海道大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10312381

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし