

植物系廃棄物の樹脂化と資源化に関する研究

- 植物系樹脂のシート化前処理手法及びシート化手法 -

浅野 俊之*

佐藤 賢*

寺門 秀人*

1. はじめに

現在茨城県内の木質系産業廃棄物は、紙くず 45,000 トン、木くず 59,000 トン、酒粕 1,313 トンである。全国的には廃材 1,350 万トン、酒粕 9 万トン、おから 70 万トンとなっており、特に廃材の量は茨城県の森林資源蓄積量に匹敵する程である。それらの資源化率は概ね 30% であり、中でも燃焼熱の利用であるサーマルリサイクルのウェイトが大きい。しかし、取り巻く環境としては国内のダイオキシン問題、国際的には地球温暖化問題により、焼却処分が難しい環境におかれている。それら廃棄物の資源化技術の確立により、資源化率の向上はもとより、地球環境にも大きな利益をもたらすと期待できる。

茨城県工業技術センタ - では植物系産業廃棄物である紙屑、木屑、酒粕などの混合物に含まれるセルロース、ヘミセルロース、リグニン、でんぷん、アルコール等による樹脂化技術及びそれらを用いた繊維化、不織布化、発泡化、フィルム化等の資源化技術の基礎的研究を行っているところである。今年度、植物材料の資源化手法の一つとして、既存樹脂と混合することによって樹脂化が可能であるか、またその樹脂が延伸機を用いることによってシートとすることが可能であるかについて明らかにするために検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 カンナくずの液化

液化反応の条件は表 1 に示すとおりである。液化材料としては、杉をカンナで削ったときのカンナくずをミルによって粉碎し、用いた。また、液化溶媒にはポリエチレングリコール（平均分子量 400）とエチレングリコールを 4 : 1 に混合した混合溶媒（以下ポリオール）を用いた。また触媒としては硫酸を用いた。

操作は三口フラスコに液化溶媒と触媒を入れて、攪拌させた。その後材料を入れ、さらに攪拌した。その後材料と溶媒がなじんだところで油浴中にて反応させた。液化溶媒は植物系試料に対し 3 倍量、2 倍量あるいは等量用いた。等量の場合は反応開始時に溶媒を 3 倍量用い、その後、植物材料を追加し、植物材料と液化溶媒を等量とした。

表 1 木粉の液化条件

木粉	杉カンナくず	1 重量
液化溶媒	P E G 400 : 4 E G : 1	1 ~ 3 重量
触媒	硫酸	液化溶媒の 3 %
反応温度		150

2.2 予備的樹脂化

溶媒量を木粉の 3 倍量用いた液化物とエマルジョンタイプの酢酸ビニル樹脂及び、2 液性エポキシ樹脂の市販接着剤を等量で混合させ、樹脂化させた。

2.3 シート化前処理

樹脂化には既存樹脂としては、市販されているエマルジョンタイプ酢酸ビニル樹脂、2 液性エポキシ樹脂接着剤を用いた。また、試薬として市販されているポリスチレン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール（平均分子量 2 万、50 万、200 万）及び日本化学機械製造製ベンジル化セルロースを用いた。これらの既存樹脂と前述の操作によって得られた液化木材とを適量混合させ、シートを作成する樹脂とした。

その後、既存樹脂と液化木材をより混ざるようにホットプレート上で加熱しながら混ぜ合わせ、シート化の試料とした。

さらに森林総合研究所機能材料研究室所有のラボプラスチックミル（東洋精機製作所製 30C150 型）により等量の液化木材と分子量 200 万のポリエチレングリコールを 10% から 80% の混合比率によって混練させ、その混練樹脂についても延伸機によるシート化を試みた。

2.4 シート化手法

液化木材を単独あるいは 2.3 の操作によって得られた樹脂を延伸機（井元製作所製）により加熱延伸させ、シート化の検討を行った。

3. 結果と考察

3.1 カンナくずの液化

液化を行った結果、液化溶媒を木粉に対し 3 倍量、2 倍量用いて液化させたものは反応終了時に粘潤性液体であったが、液化溶媒を木粉と等量用いて液化させたものでは、粘潤性液体として得られた場合と粘土状の固形物として得られた場合があった。しかし、粘潤性液体であっても反応後冷えることによって固まってしまう取り扱い難いものであった。

3.2 予備的樹脂化

写真 1 に液化木材と酢酸ビニル樹脂の混合樹脂、写真 2 に液化木材とエポキシ樹脂の混合樹脂を示す。酢酸ビニルでは常温硬化の場合、柔軟性のある樹脂となったが、120 50 時間ほど加熱することにより、硬い樹脂になることがわかった。ここで得られた樹脂に熱水を入れても膨潤せず、また、N,N - ジメチルホルムアミドに浸漬させても簡単には溶出しない樹脂であった。また、エポキシ樹脂と混ぜ、樹脂化したものは常温硬化、あるいは熱硬化させたいずれのものでもエポキシ樹脂単独のものよりも柔軟性が大きく、衝撃吸収性のある樹脂となっているように推察された。

3.3 シート化

予備試験の結果から、溶媒量 3 倍の液化木材とエポキ

* 生産技術部

シ樹脂あるいは酢酸ビニル樹脂を等量あるいは1:2, 2:1の割合で混合させた樹脂の延伸機によるシート化を試みた。しかしながら、溶媒分や水分が多いためか、シート化はできなかった。そのため、予備試験によって得た樹脂を延伸機にかけたが、熱硬化させた酢酸ビニルでは15では軟化せず、常温硬化酢酸ビニル及びエポキシ樹脂では軟化するものの、延伸することができなかった。

そのためポリスチレン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール（平均分子量2万、50万、200万）及びベンジル化セルロースについて、溶媒量3倍量の液化木材とのシート化を行った。ポリアミドの場合、シート化できず、その他のものについてはシート化が行えた。しかしながら、ポリスチレンでは液化木材と樹脂が分離しており、混合樹脂とはならなかった。また、平均分子量が2万のポリエチレングリコールでは融点が高いため容易に融解し、平均分子量が200万のものと混合させないとシート化できなかった。相溶性が得られもっとも良好な樹脂となったものは平均分子量50万のポリエチレングリコールであった。それでも、部分的に分離し、完全には相溶性が得られなかった。

同時に溶媒量2倍量、等量の液化木材と各樹脂とのシート化についても試みた。その結果、溶媒量2倍の液化木材については溶媒量3倍の場合と同様であったが、等量の場合はいずれの樹脂とも熱軟化ができず、シート化がなかった。樹脂単独及び液化木材との混合樹脂によりシート化させた写真を写真3から写真5に示す。

3.4 液化木材の混練及び、シート化

3.3の実験結果によりシート化できた樹脂でも完全には相溶性が得られなかったため、相溶性のあるシートが得られるかを試みた。方法としては150℃の熱をかけたホットプレートの上に型を乗せ、そこに液化木材と樹脂を入れて加熱混合し、延伸機にかけることによって相溶性が得られるかを試験した。試験には先の試験である程度の相溶性がみられた、溶媒量2倍量の液化木材と分子量50万のポリエチレングリコールを用いた。混ぜ合わせているうちに若干粘度は高くなり、次第に固形となり、シート化もできたが、もっと分子量の高いものでも混練可能性が見えたので、分子量200万のポリエチレングリコールと等量の液化木材を用いた。この場合は2倍量の液化木材と分子量50万のポリエチレングリコールのような液体とはならなかったが、液化木材の色である茶褐色の粘土状の固まりが得られた。これを延伸機によってシート化を試みると、完全に相溶性のシートとなった。

3.5 ミキサーによる混練とシート化

森林総合研究所機能材料研究室所有のラボプラストミル（東洋精機製作所製30C150型）により等量の液化木材と分子量200万のポリエチレングリコールを10%から80%の混合比率によって混練させ、その混練樹脂の延伸機によるシート化を試みた。

その結果、ポリエチレングリコールの割合が多くなるほど混練に要するトルクが大きくなり、液化木材を多く入れたものに混練に要するトルクが小さい。また、液化木材の割合の高いものは混練開始時より時間経過に従い、ト

ルクが小さくなっていった。これは攪拌羽根を用いて加熱混練している液化工程において、混練が悪く不均一な部分が、ミキサーによる加熱混練によって液化が進行したために、時間経過によるトルク低下が見られたと思われる。

次に、ミキサーによって混練した樹脂を延伸機によってシート化した。その結果、液化木材を90%入れた混合樹脂ではシート化しながら樹脂が崩れてしまい、シートとはならなかった。しかしその他の混合樹脂ではシート化出来た。ここで作成したシートは、ポリエチレングリコールの割合が少ないときに樹脂に粘りがなく、殆ど抵抗なしにぶつぶつと切れてしまった。一方、ポリエチレングリコールの割合が、80から40%の時はシートを引き延ばすことにより、ある程度の伸びと強度を感じられた。ここで、最適と思われるものはポリエチレングリコールが50から60%のものでは伸びと強度が比較的大きいように感じた。これは液化木材がポリエチレングリコールの結晶化を阻害する方向に働き、混合、共晶によって伸びと強度が得られたものと推定される。

4. ま と め

この研究は木材やその他植物系材料が廃材として多量に廃棄されている現状で、サーマルリサイクルに偏った資源化を新材料として利用できないかと考え、始めた。本研究の成果により植物系廃棄物が樹脂原料として利用できれば、形を変えてマテリアルリサイクルが可能となる。

本研究では、液化木材とポリエチレングリコール（平均分子量200万）との混練により、液化木材80%、樹脂中に40%の木材を入れることが可能であった。しかし、得られた樹脂の特性を考慮すれば、液化木材と等量のポリエチレングリコールを入れたものに良好な性質が見られた。混練樹脂中の液化木材が40から50%の時は樹脂を引き延ばすことにより、ある程度大きい伸びと強度を感じた。60%の時は多少の伸びと強度は感じたが、強く引っ張ると簡単に切れてしまった。それ以外のところでは樹脂に粘りがなく、ぶつぶつと殆ど抵抗なく切れてしまった。このため、シート化にはポリエチレングリコールでは樹脂中に液化木材が80%まではシート化できるものの、使用可能な樹脂となるには液化木材を60%までに抑える必要があることがわかった。また、予備試験のシート化によってベンジル化セルロースあるいはポリビニルアルコールでも相溶性が期待できた。

5. 今後の検討課題

植物系廃棄物を樹脂という形で資源化するためには液化物中の植物材料の量をいかに増やすかが最も重要であり、また、液化物を樹脂として利用するには、樹脂化手法の検討と、得られた樹脂の化学的、物理的特性を測定・評価しなければならない。今回の研究で得られたデータは樹脂の方向性を決めるための重要なデータとなるが、資源化するためには、次のような課題を追求する必要がある。

ポリエチレングリコールではシート化の可能性が見えたために、樹脂の引っ張り強度などの物理的性質を

調べる必要がある。

また、今回はあまり手を着けられなかった、ポリビニルアルコール、ベンジル化セルロースについても同様の試験を行う必要がある。

それらの結果を踏まえ、さらに液化工程から樹脂化手法までの再検討を行う必要がある。

液化物を樹脂化させるうえで、混練という作業を行ったが、これを行わないとうまくシート化できないため、効率的な混練を検討することもある。

液化物や樹脂化物の成分分析、物性評価により、樹脂化物と既存樹脂との比較を行う。

6. 今後の展開方針

スケールを大きくすると予測できない問題点の発生や、得られた樹脂が実験室レベルとは違うことも予測される。しかし、先の工業化を念頭に置くと、スケールアップという状況は避けることができない課題である。そのために、当工業技術センタ - に平成11年度導入した樹

脂化試作装置を用いて試験し、スケールアップの問題点を探すとともに、装置によって得られた液化物から樹脂を作成し、その物性評価を行う。このことによって、既存樹脂との相違点を探し、資源化に向けた用途開発が可能となる。さらに、装置の検証を行うことにもなり、樹脂化させる上での適正な処理ができる実用化に向けた装置の検討もでき、企業化支援に向けた検討が可能である。

液化木材の応用手法として従来検討されていない樹脂ではあるが、この研究を基にいろいろな観点から検討課題を一つずつ解決することによって、製品展開できるものと考えている。

最後に本研究を進めるに当たり、農林省森林総合研究所木材化工部機能材料研究室の平林靖彦室長はじめ、研究室の皆様方に実験設備等の便宜をはかっていただき、あるいは様々な助言いただきましたことを、改めて深謝いたします。

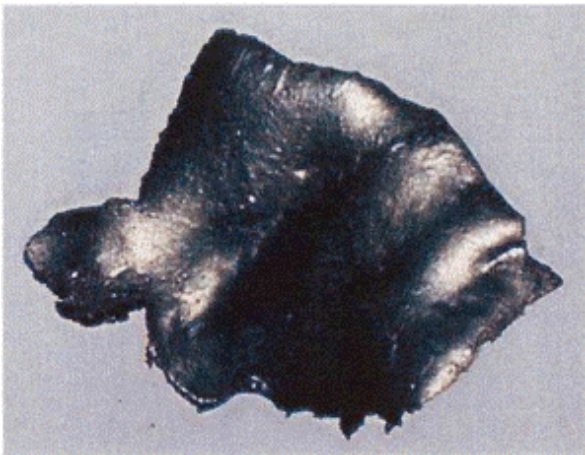


写真1 液化木材と酢酸ビニル樹脂の混合樹脂



写真2 液化木材とエポキシ樹脂の混合樹脂



写真3 ポリスチレン



写真4 PEG (50万)

樹脂単独及び液化木材との混合樹脂シート



写真5 ポリアミド(左)

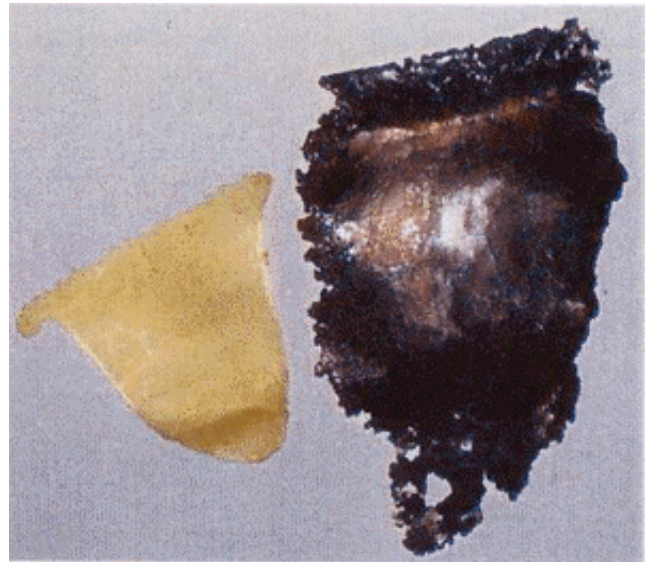


写真6 ベンジル化セルロース(右)

樹脂単独及び液化木材との混合樹脂シート

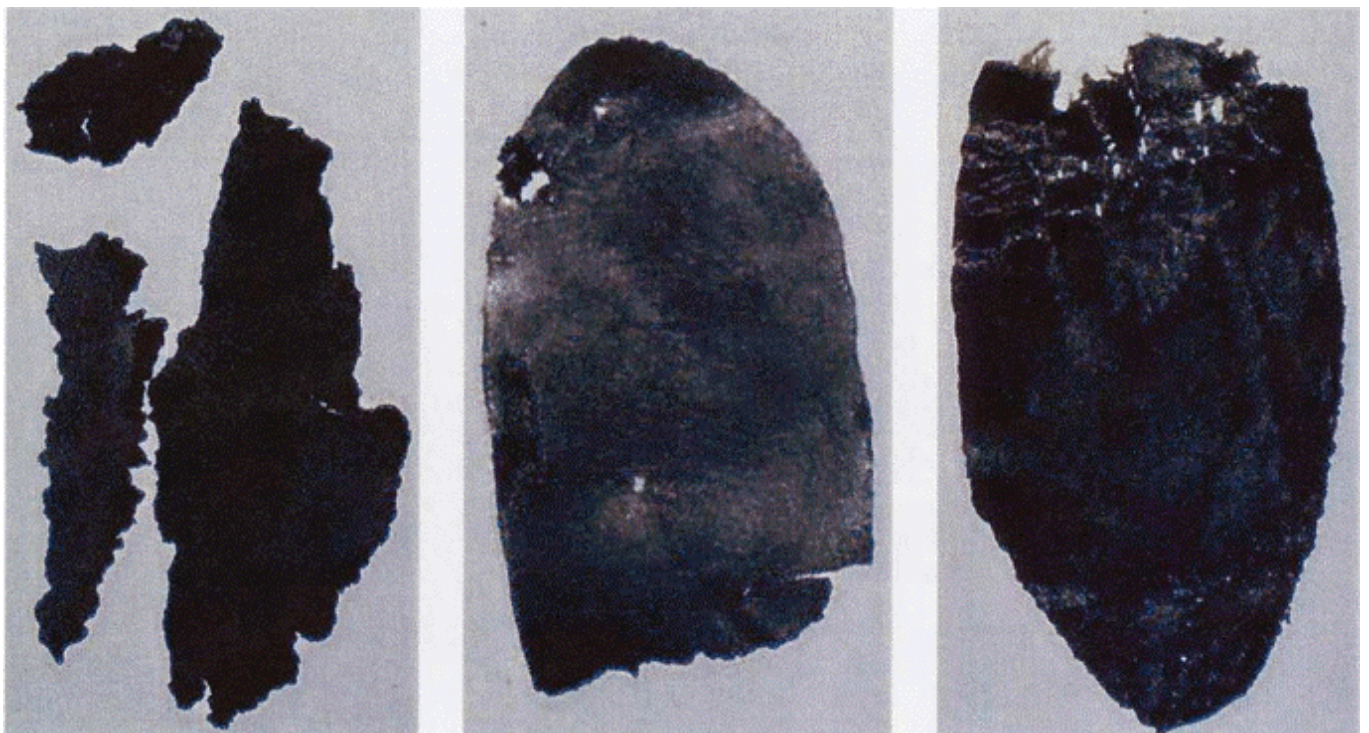


写真7 ミキサーにより混練の後，延伸機にかけた液化木材・PEG(200万)
(左からPEGの割合 10%，20%，50%)