植物系廃棄物の樹脂化と資源化に関する研究

－植物系発泡樹脂化と発泡性に及ぼす発泡剤の影響－

浅野　俊之*　　佐藤　　賢*　　寺門　秀人*

１．はじめに

現在茨城県内の植物系産業廃棄物は，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ー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。昨年度は植物材料の資源化手法の一つとして，既存樹脂との混合により樹脂化させ，その樹脂の延伸機によるシート化について検討を行った。今年度は，植物材料の液化物に多価イソシアネート化合物を反応させるウレタン樹脂化を試み，その発泡性と発泡剤の添加による発泡性の変化について検討を行ったので報告する。

２．実験方法

2.1　液化前処理としての木粉のオゾン処理

液化前処理としてのオゾン処理は，密閉容器中に木粉を入れ，そこにオゾンを吹き込み，振とうさせて処理した。その際の吹き込むオゾン量は内容物と等モルのオゾンを吹き込んだ。

本研究では材料に杉を用いた。杉の平均分子量は200であり，試料10ｇを処理するには0.5モルのオゾンが必要である。一方，オゾン発生器から発生されるオゾン量はヨウ素の遊離による酸化還元滴定で定量出来る。

2.2　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砕し，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。また触媒としては濃硫酸を用いた。

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，加熱攪拌し，反応させた。材料と溶媒の割合は１：３になるように調整した。その後材料と溶媒がなじんだ所を見計らって油浴中で加熱させた。加熱開始を反応開始とし，開始から一定時間経過後の状態を確認した。その後，樹脂化試作装置を用いて液化を行った。以下の発泡樹脂化には樹脂化試作装置による液化物を用いた。

表１　木粉の液化条件

木粉	杉カンナくず	１重量
液化溶媒	ＰＥＧ400：４ ＥＧ　　：１	１～３重量
触媒	硫酸	液化溶媒の３％
反応温度		１５０℃

2.3　液化物の発泡樹脂化

杉カンナくずを樹脂化試作装置によって液化させた液化木材からの発泡体の作成を行った。

液化木材１０ｇをビーカに移し，４８％の水酸化ナトリウム水溶液により中和させた。その後中和させた液化木材に，触媒としてトリエチレンジアミンを液化木材の０．３％に相当する量の０．０３ｇ，また整泡剤としてシリコンオイル（東芝シリコーン株式会社製　ＹＦ３３－１００）を液化物の１．５％に相当する量の０．１５ｇ加え，それぞれよく混合した。さらに多価イソシアネート化合物として日本ポリウレタン工業株式会社製のミリオネートＭＲ１００を液化物と同じ量加えて，攪拌機を用いて３０秒程度撹拌させ，発泡樹脂を作成した。

2.4　発泡樹脂作成における発泡剤の検討

2.3の手法による発泡樹脂の作成では，あまり大きく発泡しなかったために発泡剤の種類と発泡性の検討を行った。

発泡剤としては発泡の原理から水，冷蔵庫等の断熱材の発泡剤として利用されている代替フロンから旭硝子製ＡＫ２２５，および食品添加用ふくらし粉成分である炭酸水素ナトリウムについて検討した。

３．結果と考察

3.1　カンナくずの液化

オゾン発生器の性能をオゾンとヨウ化カリウムの反応によるヨウ素の遊離量から測定した。その結果オゾン発生器の性能は0.306×10^{-3}mol/minであった。

3.2　液化状態の確認

フラスコによる液化操作の結果，木くずを３０分程度で液化できたが，樹脂化試作装置による液化では反応槽内の温度分布の不均一と攪拌効率があまり高くないことから液化時間が１時間から１時間３０分かかってしまった。

3.3　液化木材の発泡樹脂化と発泡剤の影響

発泡樹脂化条件を表２に示す。これによって杉カンナくずの液化木材からの発泡体の作成を試みた。

液化木材１０ｇから発泡樹脂を作成すると，攪拌途中から液化物に泡が出て発泡が始まり，多少ふくらんでき

*生産技術部

た。しかしながら，この発泡はビーカのかさも２倍程度とあまり増えずにすぐに終わってしまった。

表２　液化木材の発泡樹脂化条件

液化木材	１重量
中和剤（48%NaOH）	適量
触媒（ＴＥＤＡ）	０．３%
整泡剤（シリコンオイル）	３%
多価イソシアネート（ＭＤＩ）	１重量
発泡助剤	水，HCFC，重曹

発泡の原理は多価イソシアネートが水との反応により二酸化炭素を発生し，泡ができる。泡の表面ではまた，液化木材と多価イソシアネートによるウレタン化の重合が起こる。このことから小さな気泡を無数に含む発泡ウレタンの固まりができあがる。この実験では中和により用いた水酸化ナトリウム水溶液の水と中和反応によってできた水が発泡剤として働くはずであったが，あまりふくらまなかった原因には水が足りないものと考えた。そこで，発泡剤として働くべき水を２ｇあるいは５ｇ加え，同様に発泡化させた。

この結果は，２ｇ添加ではウレタン樹脂が発泡せず，練り物のようになってしまった。さらに５ｇ添加した場合には，固まりとならずに粒状になってしまった。このことから水は多すぎると発泡性に悪影響をもたらすことが分かった。

次に冷蔵庫などの断熱材としてフロンを用いていることから，それを応用して，代替フロン（旭硝子製AK-225）を水の代わりに２ｇ添加させた。この結果，水２ｇの時よりも泡が残っているようではあるが，状態は水の時と同様に練り物のようで思わしくなく，何も添加しない最初の発泡体がもっともよいという結果であった。

ついで食品添加物のふくらし粉の主成分は炭酸水素ナトリウムであり，加えた重曹が熱により分解し，二酸化炭素が発生して発泡剤として働き，ふくらむことから，この実験でも応用した。

炭酸水素ナトリウム添加量１ｇでは，ビーカのかさが２．５倍から３倍程度に膨張した。さらに炭酸水素ナトリウム添加量を増やし，３ｇで同様に発泡させた。その結果，かさは５倍程度に大きくふくらませることができた。また，硬めではあるが弾力性もあり，緩衝材としての応用も可能ではないかと感じた。３．５ｇの添加では，さらに樹脂は膨張し，かさが６，７倍にまでふくらんだ。しかしながら，このときは樹脂の中ほどに大きな割れがあり，発泡剤による悪影響が見られた。弾力性については３ｇの添加時よりも硬くてもろいような感触で緩衝材としての利用には向かないようであった。さらに炭酸水素ナトリウム添加量を増やすと発泡体のかさが増すかどうかを５ｇにして調べた。その結果，中和剤と中和によってできた水の量だけでは炭酸水素ナトリウムが溶けきらず，粉末が残ってしまった。また，発泡はせず，樹脂としても水５ｇを添加したときと，同じような状態であった。

これらの実験結果から，特に発泡助剤を入れなくてもある程度発泡させられること，発泡助剤は適量を加えると効果があるが，入れすぎると悪影響を及ぼすこと。発泡助剤としては水や揮発性の高い有機溶剤のほかに炭酸水素ナトリウムのような分子が壊れて炭酸ガスを発生するような固体粉末も使用可能なこと。さらに今回の実験では炭酸水素ナトリウムが発泡剤として有効であることがわかった。

４．まとめ

この研究は木材やその他植物系材料が廃棄物として多量に処分されている現状で，サーマルリサイクルに偏った資源化から新材料への転換ができないかと考え，実施している。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，液化木材を多価イソシアネートと反応させることによって，ウレタン系発泡樹脂を作成することが可能であった。また，樹脂，食品等の分野において用いられている各種発泡剤の添加によって，本ウレタン系樹脂の発泡性が発泡剤として添加する物と添加量によって大きく影響を受けることが分かった。今回の結果からは炭酸水素ナトリウムを３ｇ添加した物が弾力性もあり，緩衝材としての応用が期待できた。

今回は発泡剤として，様々な薬品を添加し，試してみたが，最適な薬品の選定と量が把握できたとは言い難い。特に水や代替フロンでは良好な結果が得られなかった。

植物系廃棄物を樹脂として資源化するためには液化物を有用材料に転換することが重要であり，そのためには，得られた樹脂の化学的，物理的特性を測定・評価し，樹脂化手法の再検討が必要である。今回の研究で得られたデータは発泡樹脂としての応用には重要なデータとなるが，資源化するためには，次のような課題の追求が必要である。

① 発泡助剤として炭酸水素ナトリウムを使用したものについては，緩衝材としての利用の可能性が見えたために，樹脂の弾性，引張強度などの物理的性質を調べる必要がある。
② 代替フロンについては地球温暖化の原因物質にもなるため，あまり好ましくはないが，水については発泡剤としての可能性も残されているので添加量の検討が必要である。
③ 安全性の高い他の発泡剤があれば，検討の必要性がある。
④ 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。
⑤ 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 廃棄後の樹脂の問題についても考慮し，生分解性の有無を検討することも必要である。
⑦ 工業化への一歩として生産コストを考慮した液化物，あるいは樹脂の作成が必要である。

この研究を基に液化木材の応用手法をいろいろな観点から検討課題を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。

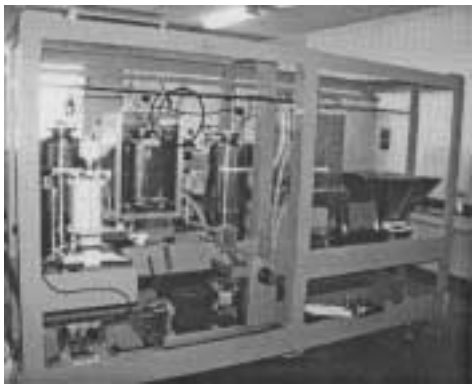

写真１　樹脂化試作装置

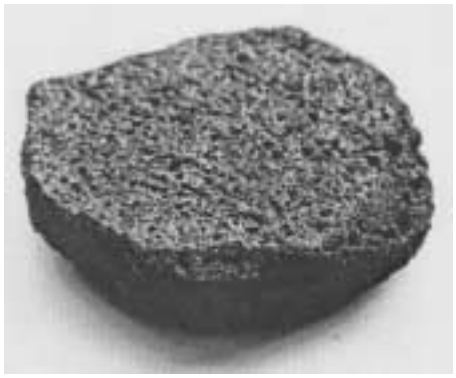

写真２　液化木材による発泡樹脂（発泡剤なし）

写真３　液化木材による発泡樹脂（発泡剤：水2g）

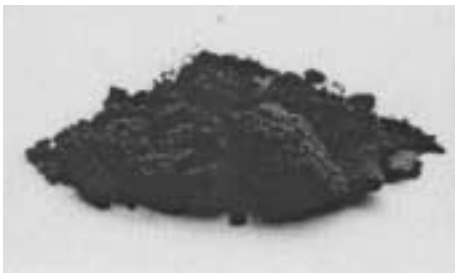

写真４　液化木材による発泡樹脂（発泡剤：水5g）

写真５　液化木材による発泡樹脂（発泡剤：HCFC2g）

写真６　液化木材による発泡樹脂（発泡剤：重曹1g）

写真７　液化木材による発泡樹脂（発泡剤：重曹3g）

写真８　液化木材による発泡樹脂（発泡剤：重曹3.5g）