

植物系廃棄物の樹脂化と資源化に関する研究

浅野 俊之*, 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。

今回着目した木質系物質の液化手法は、京都大学においてシラカンバやマカンバとフェノール類あるいはアルコール類を密閉容器に入れて 250 の熱と圧力をかけることにより、粘稠性液体を得ることに成功したことから始まった。その後、農林省森林総合研究所では触媒として酸を加えることによって圧力を常圧にし、反応温度も 150 に下げることに成功した。この手法は溶媒に溶解させる手法ではあるが、従来液体の状態にできなかった木材を液状化させることから、木材の液化と称している。木材/液化溶媒の比率は前述いずれの手法でも 1/3 から 1/2.5 程度であり、反応開始から 2 時間ほどで一旦は液化した木材が縮合反応を起こし固形化してしまうという問題があった。

本研究ではこの手法を応用し、植物材料に前処理を行うことによって縮合反応を抑制させ、それによって得られた液化物を既存樹脂との混練し、あるいは硬化剤との反応によって発泡樹脂とすることを検討した。

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。オゾン発生器からのオゾン発生量はヨウ素の遊離による酸化還元滴定で定量した。

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、杉カンナくずのミル粉砕物を用いた。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 に混合した物を、触媒としては濃硫酸を用いた。

液化反応は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。

2.3 液化残渣量の測定

前述の操作によって得られた液化物を 1,4-ジオキサンで溶解し、残渣をガラス繊維濾紙(アドバンテック東洋製 GA100, 孔径 1.0 μm)で濾過し、残渣重量と材料の木材量より残渣率を算出した。

表 1 木粉の液化条件

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

2.4 液化木材のGPCによる分析

木粉が混合溶媒によって液化されていく過程を GPC 装置によって測定した。カラムには昭和電工社製 GPC 測定カラム(SHODEX KD-2002)を用いた。測定条件はカラムオープン温度 50 , ポンプ流速 1.0ml, 溶離液には臭化リチウム 0.01mol/l 添加ジメチルホルムアミドを用いた。試料には液化の操作で得られた液化木材のジメチルホルムアミド可溶分を用いた。

2.5 樹脂混合による樹脂化およびシート化

2.5.1 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。

2.5.2 シート化前処理

シート化の前処理としてホットプレート上で加熱混練を行った。混練には液化木材と、市販の酢酸ビニル樹脂、エポキシ樹脂、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を適量混合させ、シートを作成する樹脂とした。

さらにラボプラストミル(東洋精機製作所製 30C150 型, 以下ミキサー)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。

2.5.3 シート化手法

液化木材を単独あるいは混練させた樹脂を延伸機(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。

2.6 液化物の発泡樹脂化

2.6.1 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 10 g をビーカーに移し、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 0.03 g, シリコンオイルを 0.15 g, 日本ポリウレタン工業株式会社製多価イソシアネート化合物(ミリオネート MR100)を液化物と等量加え、30 秒程度攪拌させ、発泡樹脂を作成した。

2.6.2 発泡樹脂作成条件の検討

2.6.1 の操作によって作成した発泡樹脂では、あまり発泡度が高くなかったため、発泡剤の種類と発泡性

*生産技術部

および機械攪拌の効果を検討した。

発泡剤としては発泡剤として多用されている水、代替フロン、炭酸水素ナトリウムについて検討した。また、攪拌については 1 分あたり 3000 回転の機械攪拌の効果を検討した。

3. 結果と考察

3.1 オゾン発生量の定量

オゾン発生器から発生するオゾン量をヨウ化カリウムによりトラップし、酸化還元滴定法により求めると、オゾン発生量は $0.306 \times 10^4 \text{ mol/min}$ であった。本研究で用いている杉の平均分子量は 200 であるので、試料木粉 10 g を処理するには 0.5 モルのオゾンが必要である。

3.2 カンナくずの液化

反応開始から、10 分程度で材料が黒くなり液化が始まることが確認できた。さらに反応を続けると木粉の形がなくなり、液体の状態になる。この状態は反応開始から 30 分程度で起こり、4 時間以上はこの状態が続いていた。さらに加熱を続け 24 時間経過したものでは液化していた反応容器内に固化した液化物が張り付いてしまった。

3.3 オゾン処理の有無による残渣率の違い

オゾン処理の有無によって残渣率の違いが見られた。オゾン処理を行った物では残渣率の幅が小さくなり、平均して低い値をとっているのに対し、処理しない物では残渣率の幅が大きく、また高い値を示した。

同様の実験を分割添加することによって液化溶媒と等量の木粉を液化させたものでも行った。その結果、分割添加終了時を反応時間 0 分ととっているため、反応時間が長くなることにより残渣率も多くなった。しかし、その過程では、やはりオゾン処理を行ったものが、残渣率が低いという同様の結果が得られた。

3.4 液化木材の GPC による分析

木材が混合溶媒によって液化されていく過程を GPC 装置によって測定した。測定結果から目視では同等とみられる液化状態は、未反応溶媒と溶解した木材による低分子化が起こり、その後徐々に縮合により高分子化されていく様子が確認された。また、液化木材を 1,4-ジオキササンに溶解・濾過し、残渣の状態を確認したところ、反応時間が短いときには残渣に未反応の木粉がみられたが、それが徐々に少なくなり反応容器に付着して溶媒に触れなかったもののみとなった。反応を続けると、液化物は液状であるが、ジオキササンに溶けずに濾紙に残るものが多くなり、さらに反応させることにより容器内で固化してしまった。この固化物はジオキササンを入れてもほとんど溶解せず残渣となった。このことから、現象的にも GPC による測定を裏付ける結果が得られた。

3.5 樹脂混合による樹脂化およびシート化

3.5.1 予備的樹脂化

液化木材を酢酸ビニル樹脂と混合したものは、常温硬化の場合、柔軟性のある樹脂が得られたが、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。この樹脂は熱水中でも膨潤せず、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しない樹脂であった。また、エポキシ樹脂との混合樹脂では常温硬化、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い樹脂となつて

いた。

3.5.2 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シ樹脂あるいは酢酸ビニル樹脂を 1:2, 1:1, 2:1 の割合で混合し、延伸機によるシート化を試みた。しかしながら、溶媒分が多いためにシート化できなかった。また予備試験によって得た樹脂のシート化では、酢酸ビニル樹脂は 150℃ では軟化せず、エポキシ樹脂では弾力性があり軟化のみで、シートには至らなかった。

その他ポリスチレン、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 200 万、50 万、2 万）及びベンジル化セルロースの混合によるシート化を試みた。ポリアミドの場合は、軟化温度まで達せずシート化できなかった。その他のものについてはシート化が行えたが、ポリスチレンでは液化木材との相溶性が得られなかった。また、ポリエチレングリコールでは分子量が 50 万以上のものでないと融点が高いためシート化できなかった。50 万以上では部分的には分離していたが、相溶性もあり良好な樹脂となった。

3.5.3 樹脂の混練及び、シート化

分子量 50 万のポリエチレングリコールの場合相溶性は見られたが、分離している部分もあったので、完全相溶性のあるシートが得られるかどうかを試みた。混練は 150℃ のホットプレート上に型を乗せ、そこに液化木材と樹脂を入れて手動により加熱混合する方法で行った。この場合は完全相溶性が得られたほか粘性の高い、溶媒量等量の液化木材のシート化の可能性も得られた。分子量 50 万のものは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、シート化できた。分子量 200 万のものでは 50 万のもののように完全溶解することはなかったが、液化木材と同様に茶褐色の粘土状の固まりが得られた。これをシート化すると、完全に相溶性のシートが得られた。

3.5.4 ミキサーによる混練とシート化

手動混練では完全に混ぜることができないので機械による混練をミキサーにより行った。液化木材としては溶媒比 50 % 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 90 % の混合比率によって行った。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かった。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、混練が悪く不均一の部分が、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。

この操作によって得られた混練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、シートとすることができなかったが、その他の割合ではシート化できた。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 40 % 以下の少ないときには樹脂に粘りがなく、引張強度が得られなかった。一方、ポリエチレングリコールが、80 % から 40 % のもので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が感じられた。ここで、最適と思われる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られた。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。

3.6 液化木材の発泡樹脂化

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 10 g 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、多少ふくらんできた。しかしながら、この発泡はピーカのかさも 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 (T E D A)	0 . 3 %
整泡剤 (シリコンオイル)	3 %
多価イソシアネート (M D I)	1 重量
発泡助剤	水, HCFC, 重曹

3.6.1 樹脂発泡性に及ぼす発泡剤・攪拌の影響

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として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 2 g あるいは 5 g 加え、同様に発泡化させた。この結果、2 g 添加ではウレタン樹脂が発泡せず、粘土状になってしまった。さらに 5 g 添加した場合には、固まりとならずに粉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。

次に断熱材などウレタン発泡樹脂の発泡剤としてフロンが使われていたことから、HCFC(旭硝子製 AK-225)2 g を水の代わりに添加した。この場合も水 2 g の時と同様に粘土状で発泡剤を添加しない最初の発泡体ももっともよいという結果であった。

ついで食品添加物の発泡剤に炭酸水素ナトリウムが用いられている。これは加えた炭酸水素ナトリウムが熱により分解し、二酸化炭素が発生することから発泡剤として利用されているものである。このことから炭酸水素ナトリウムのウレタン化の反応熱を利用した発泡剤としての効果を検討した。その結果、1 g 添加時には、発泡度が発泡剤無添加の約 3 倍に膨張した。さらに添加量を増やし、3 g で同様に行った結果、かさは約 5 倍と大きく発泡度を向上させることができた。また、硬めではあるが弾力性もあり、緩衝材としての可能性も期待が持たれた。さらに添加量をふやし 3.5 g の添加では、さらに樹脂は膨張し、無添加の約 7 倍にまで発泡させることができた。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も見られた。弾力性に

ついては 3 g 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。さらに添加量を増やし、5 g 添加によって発泡試験を行った。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、樹脂としても一部は反応したが、粉状になってしまった。

以上の結果はガラス棒を用いて手で攪拌したものであるが、攪拌のみを攪拌機を用いて同様の操作を行った。攪拌条件は回転数を毎分 3000 回転とし、30 秒間行った。その結果、攪拌機を用いたものでは手攪拌に比べ、発泡度が約 7 倍に向上した。手攪拌の実験で効果のあった炭酸水素ナトリウムを添加すると、手攪拌、発泡剤無添加の約 10 倍に発泡度が向上したが、機械攪拌、発泡剤無添加に比べると約 1.5 倍の向上に留まった。

これらの実験結果から、発泡度合いに影響するのは発泡助剤よりも攪拌の効果のほうが大きいことがわかった。また、発泡剤としては炭酸水素ナトリウムが有効であること、さらに発泡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がわかった。

機械攪拌の有効性を推定すると以下のものであると思われる。高速攪拌が液化物とイソシアネートとを均一に混合させ、また液化物の中に小さな気泡を無数に入れる効果をもたらしている。このことから液化木材とイソシアネートとの接触面積が大きくなり反応が進行すると共に攪拌によって入った気泡が反応によって成長することから大きな発泡度をもたらすと考えられる。一方手で攪拌したものは 2 成分に不均一な部分があることと、部分的には発泡してくるが、細かい気泡が液化物に入らないことから気泡が成長せず、大きな穴から空気が抜けてしまうと推定できる。

3.6.2 廃棄物を用いた液化およびウレタン樹脂化

前述の結果より木粉の液化物を発泡ウレタン化させることはできた。それゆえ、実際の廃棄物への適用のために高速道路中央分離帯の植木剪定枝を集めたものと路肩の雑草を刈り取り集めたものを乾燥、粉碎し作成した木粉と雑草粉を液化材料とし、液化および発泡樹脂化を試みた。操作は木粉の液化および樹脂化と同様に行った。その結果、得られた樹脂は基本的に木粉の液化物をウレタン樹脂化させたものと同様の結果であった。唯一の違いは樹木剪定枝の発泡樹脂は液化木材のときと同等の色であったのに対し、雑草粉末を用いたものでは薄い色調になった。

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、形を変えて新たなマテリアルリサイクルが可能となる。本研究の結果から、以下のことが言える。

- (1) オゾン処理を行うことによって液化物中に木粉を多量に添加することができるのではないかと検討した。この効果は、液化物の縮合反応の抑制を行うと同時に液化時間の短縮も行うことが明らかとなった。また、縮合はセルロースとリグニンが共存するこ

とによって起こることも明らかとなった。このことからオゾン処理を行うことによって長い反応にも耐えられるものと期待できる。

- (2) それを用いた用途としては樹脂シートと発泡ウレタンを検討した。シート化では高分子量のポリエチレングリコールと混練することで木材含量 40 %のシートが作成できた。樹脂強度が期待できたのは木材含量 30 %までであった。予備試験のみに留まったが、ベンジル化セルロースやポリビニルアルコールでも相溶性が見られ、樹脂シートが期待できた。
- (3) 発泡ウレタン化では、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。発泡性向上のために樹脂や食品等の分野において用いられている各種発泡剤と機械攪拌の有無を検討した結果、機械攪拌したもので炭酸水素ナトリウムを用いたものに良好な結果が得られた。発泡度の高かったものでは、弾力性もあり、緩衝材としての応用が期待できた。
- (4) 発泡樹脂作成時のコスト計算を行った結果、実験室で作成したものでは少量の材料を試薬を用いて作成し

ているために 1kg あたり 2500 円程度とかなり高価となってしまうが、薬品をドラム缶やタンクローリーで買えば 500 円程度まで下げられることもわかった。

今後企業化するにあたっては、製造装置のスケールアップやその性能評価が必要であり、製品化に向けては高付加価値の製品用途の検討や製品安全性の検討が必要である。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、当工業技術センターに平成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るとともに、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。



写真1 液化に使用したスギ木粉



写真2 液化木材



写真3 樹脂化試作装置

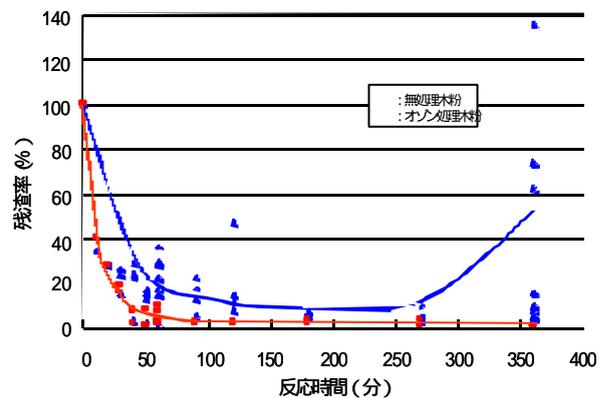


図1 木材液化物の残渣率測定結果

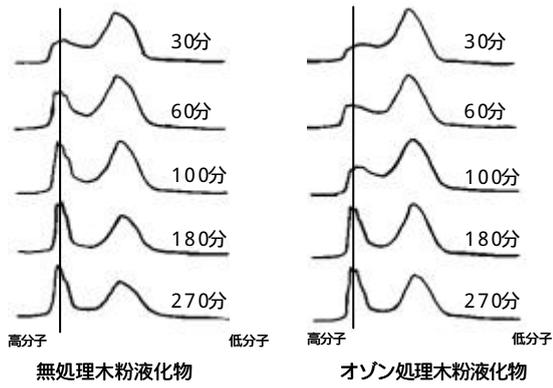


図2 木材液化物のGPC測定結果



写真4 ミキサー混練による液化木材・PEG(200万)シート
(左からPEGの割合 10%, 20%, 50%)



写真5 液化木材による発泡樹脂(発泡剤なし)



写真6 液化木材による発泡樹脂(発泡剤:重曹3g)



写真7 試作した発泡体(植木剪定枝粉末液化物)
(左:手攪拌, 中央:機械攪拌, 右:重曹・機械攪拌)

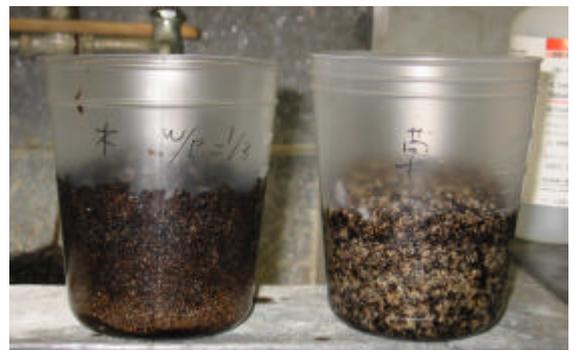


写真8 試作した発泡体
(左:剪定枝液化物, 右:雑草粉末液化物)