

The evaluation of physical properties for environmentally feasible product from waste wood and its development of a new use

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-12-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Hayashi, Yoshishige メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00049351

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



木質系廃棄物からの環境調和型高付加
価値材料の創製と用途開発

15310049

平成15年度～平成17年度科学研究費補助金
(基盤研究(B))研究成果報告書

平成18年3月

研究代表者 林 良 茂

金沢大学自然科学研究科教授

金沢大学附属図書館



木質系廃棄物からの環境調和型高付加
価値材料の創製と用途開発

1 5 3 1 0 0 4 9

平成 15 年度～平成 17 年度科学研究費補助金
(基盤研究 (B)) 研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 林 良 茂
金沢大学自然科学研究科教授

研究組織

研究代表者：林 良茂（金沢大学自然科学研究科教授）
研究分担者：元井正敏（金沢大学自然科学研究科教授）
研究分担者：川西琢也（金沢大学自然科学研究科助教授）
研究分担者：荻野千秋（金沢大学自然科学研究科助手）

交付決定額（配分額） （金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 15 年度	10,400,000	0	10,400,000
平成 16 年度	3,500,000	0	3,500,000
平成 17 年度	2,000,000	0	2,000,000
総計	15,900,000	0	15,900,000

研究発表

学会誌：

林 良茂、木質系廃棄物からの環境負荷低減型高機能性材料の合成とその物性評価、環境資源工学、第 51 巻、第 2 号、2004 年 6 月。

目次

1. 序論.....	3
2. 研究背景および目的.....	4
2.1 バイオマス.....	4
2.2 木質系バイオマスの現状.....	4
2.3 ゼロエミッション.....	5
2.4 木材の成分.....	5
2.5 既往の研究.....	6
2.5.1 木材の液化と新機能性材料への応用.....	7
2.5.2 発泡体の生分解性.....	8
2.6 研究目的.....	9
3. 化学反応理論.....	11
3.1 発泡体の製法.....	11
3.2 ポリウレタンフォーム.....	12
3.3 PCL を用いたポリウレタン.....	12
3.3.1 PCL の合成法と特性.....	12
3.3.2 PCL を用いたポリウレタンの特徴.....	13
4. 実験方法.....	15
4.1 木材の液化.....	15
4.1.1 液化操作.....	15
4.1.2 液化木材の粘度の測定.....	16
4.1.3 液化木材の水酸基価の測定.....	16
4.2 発泡体の成型および物性評価.....	17
4.2.1 発泡体の成型.....	17
4.2.2 熱伝導率の測定.....	18
4.2.3 強度の評価.....	19
4.2.4 密度の測定.....	19
4.2.5 気泡径の測定.....	20
4.2.6 吸水率の評価.....	20
5. 実験結果および考察.....	26

5.1 液化木材の分析.....	26
5.2 発泡体の物性評価.....	27
5.2.1 発泡体の物性に及ぼす液化木材粘度の影響.....	27
5.2.2 発泡体の物性に及ぼす液化木材水酸基価の影響.....	29
6. 結論.....	46
APPENDIX	47
A-1 発泡体の生分解性の検討.....	47
A-1-1 実験方法.....	47
A-1-2 実験結果および考察.....	47
Literature cited	49
謝辞.....	51
Abstract	52

1. 序論

木質系バイオマスは、太陽と水により再生される有機資源であり、再生時に大気中の二酸化炭素を吸収・固定するという特徴を持っている。また、莫大な量が存在し、環境調和型のエネルギー資源として注目されている。木質系廃棄物は、年間 1450 万 t もの量が発生しており、このうちチップ化して木質ボードの原料として再利用され、固形燃料や堆肥に利用するなど一部では循環型も定着しつつある。しかし、木材関連業や建設業などから排出される木質系廃棄物の大部分は未利用のまま焼却処分や埋め立て処分されており、木質系バイオマスは循環資源として有効に利用されているとは言い難いのが現状である。よって、木質系廃棄物は、新しい付加価値を持った材料とするための再資源化技術の確立が求められている(マテリアルリサイクル)。

本研究では、これらの木質系未利用バイオマスをポリオール等の有機溶媒を用いて液化し、これを原料として、環境負荷低減型高機能性材料の合成とその物性の改善による断熱材への応用を目指す。

現在、建築物解体時に発生する断熱材の多くは他の廃材とともに埋め立て処分されており、環境に大きな負荷を与えている。発泡スチロール、グラスウール、ポリウレタン等、従来用いられている断熱材は産業廃棄物として廃棄され、焼却しても黒鉛や有害ガスを発生し、埋没処理しても腐らないという問題がある。本研究で合成する発泡体は木質系廃棄物を原料としているため、生分解性が期待できる環境に優しい材料であり、長期間の炭素固定が可能である。

本研究では、木質系廃棄物を対象にしたゼロエミッション処理システムの構築と、環境に優しい新規の材料の合成を目指している。

2. 研究背景および目的

2.1 バイオマス

バイオマスとは、エネルギーや資源として利用できる生物由来の有機体の集積体であり、樹木、草、藻類、農産残渣、畜産残渣、林産残渣、水産残渣、生物系資源由来の廃棄物、汚泥、残渣など様々なものがある。エネルギー源としての太陽光と炭素源としての大気中の二酸化炭素が存在するならば、バイオマス資源は再生可能であり、適切な消費と生産のバランスを保つことにより持続可能となる。そのため、莫大な賦存量が存在する。さらに、バイオマスは再生時に大気中の二酸化炭素を吸収・固定するため、燃焼等によりエネルギーとして使用し二酸化炭素を大気中に排出しても、正味で大気中の二酸化炭素濃度に変化を与えない。

バイオマスの一つである木材は、耐久性に優れており建築、道具等の耐久性の高い生産物が得られることから利用のスペンが長いといえる。これらはきわめて長い年月で大気中の二酸化炭素を固定していることになる。

2.2 木質系バイオマスの現状

木質系バイオマスの純生産量は、少なくとも年間約 800 億 t で、エネルギーに換算すると、 2.9×10^{21} J/年と推定される。日本のバイオマス純生産量は 3 億 7300 万 t、うち 1 億 5400 万 t は生態系の維持に必要であり、利用可能なバイオマス量は 2 億 1900 万 t (純生産量の 59%) とされている。

世界の森林は建築資材や紙の原料として、あるいは燃料として用いられる木材を生産する等の経済的な効果や地域の生活環境、生物多様性の保全等に寄与する環境的効用を発揮することにより人々の生活と深く関わっている。そのため、世界的に森林の保全、再生を図らねばならないという問題がある。しかし、それらの反面、使用されずに廃棄されている木材が多量に存在している。すなわち、林地で捨てられる残廢材、木材工場やパルプ工場から出るおが屑や樹皮、その他の廢材、そして全く利用されないことのない樹種等である。それらの量は日本の場合、年間 1480 万 t にも達し、日本人が 1 年間に消費する木材量の 4 分の 1 にも当たる。日本で生産される合成高分子総量 1300 万 t に匹敵する数字で

もある。内訳を Fig.2.1 に示す。製材工場等廃材はこれまでにほぼ全てがチップ化して木質ボードの原料や、固形燃料、堆肥として再利用されているが、建設発生木材は 60%，間伐材は全て未利用というのが現状である。未利用量の合計は、年間 680 万 t にもなる。このように、未利用バイオマスの量は莫大なものであり、これら未利用バイオマスの有機材料、有機高分子材料への変換が可能ならば十分意味のあることといえる。

2.3 ゼロエミッション

これまで、人類は大量にものをつくり、消費し、捨てるということを繰り返してきた。その結果生じる廃棄物のうち、リサイクルできないものは完全な廃棄物として焼却処分や埋め立て処分をしなければならない。これらの処分を行うことで埋立地の火災や有害物質の地下水・海水への流出、また埋立地不足やそれに伴う不法投棄等、様々な弊害が引き起こされる。そのため、先進国の間では廃棄物をどのように削減したら良いのか真剣に検討されるようになった。これに対し、1994 年、「ゼロエミッション」という画期的な考えが国際連合大学から提唱された。ゼロエミッションとは、エミッション(=廃棄物、排出物)を限りなくゼロに近づけることにより循環型社会を目指そうという理念である。何かを生産する時に発生する廃棄物を他の生産の原料として再利用することにより、廃棄物をゼロにすることができるという仕組みである。ゼロエミッションは、地球環境への負荷を極限まで減らし、完全にリサイクルできるものや地中の微生物によって分解されるもの等を製造するということなのである。

本研究では、この建設廃材として発生するおが屑等を再利用し、バイオマスの特色を生かした新たな付加価値を持った材料に変換することを考えた。バイオマスエネルギーの利用価値には地球温暖化対策もあるが、一方でごみ対策の面が非常に強いといえる。

2.4 木材の成分

木材は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの三大成分で構成されている。セルロースは骨格物質、ヘミセルロースとリグニンは充填物質といえる。セルロースは直鎖状の高分子で、数十本が平行に規則正しく束ねられてセルロース

マイクロフィブリルを形成している。セルロースマイクロフィブリルはヘミセルロースを仲介にしてラメラをつくり、ラメラが堆積して壁層を構成している。リグニンは細胞と細胞を接着するとともに、マイクロフィブリル間やラメラ間に沈積して三次元の網目を構成している高分子である。Table2.1 に三大構成成分の密度と木材の構成比率を示す。

Table2.1 木材の密度と構成比率

	セルロース	ヘミセルロース	リグニン
密度[g/cm ³]	1.6	1.4	1.3
針葉樹材	50%	20%	30%
広葉樹材	50%	30%	20%

ほとんどの木材の気乾密度は約 0.3~0.8[g/cm³]である。一方、三大構成成分の密度と構成比率はおおよそ Table2.1 のようなもので、実質の密度は針葉樹材で 1.46[g/cm³]、広葉樹材で 1.47[g/cm³]であり、四捨五入すれば約 1.5 となる。従って木材の空隙率は 47~80%となる。木材中のセルロースは重合度が 1000~1500 である。この重合度に C₆H₁₀O₅ の分子量(162)を乗ずるとセルロースの式量となることより、木材中の分子量は 16~24 万ということになる。

2.5 既往の研究

木材は熱圧加工が望めないため、利用範囲が限定されている。加工法の狭さは材料の利用範囲も狭くする。木材もプラスチック等のように加熱して軟化させるか、融解して流れやすい状態にし、様々な形に押し出すことや溶剤に溶かして加工することを可能にし、付加価値のあるものを作り出すことができれば、小径木、間伐材、林地残廢材、木材工業廢棄物としての木材小片、木粉等、その利用上問題のある部分の有効利用法の幅が広がる。

近年、木材を多価アルコールやフェノール類等の有機化合物と反応させて液状化し、それを工業材料として利用しようとする試みがある。溶液状にできるということは、木材の利用に対して多様な可能性をもたらす。この技術は、木材の液化と称され、液化木材を原料とする新素材創製の研究が各方面で行われている。

2.5.1 木材の液化と新機能性材料への応用

Shiraishi(1987)は、高温高圧下において、木材がフェノール類、多価アルコール類等に溶解しうることを発表した。また、濃硫酸等の酸触媒存在下での高温での溶解時に、加水分解と脱水反応とにより反応性の高いヒドロキシメチルフルフラール、フルフラールなどが生成することを明らかにした。溶液中で、リグニン分子の凝集状態が緩み、セルロースおよびヘミセルロースは溶剤溶解性を持つ誘導体になっており、リグニンの可溶化が進み木材全体が溶解するのに要する時間の分、多糖成分の低分子化が進むことを明らかにした。この報告を受けて、Ono(1993)は木材、樹皮などのリグノセルロース類を高圧下でフェノールによって処理し液化した際の反応様式を調査した。その結果、木材はリグニン、ヘミセルロース、セルロースの順序で反応が進行し、木質成分が低分子化されることを明らかにした。さらに、Shiraishi(1988)と Ono(1994)は液化木材を用いたウレタン樹脂化接着剤やエポキシ樹脂化接着剤等の調整を試みたが、市販のフェノール樹脂化接着剤と類似のものを得た。これらの報告から、液化木材は接着剤以外にも様々なものに应用できると考えられた。

Yao(1993)らは、デンプンは PEG400 との液比が低くても容易に液化できたことから、液化木材のバイオマス含有量を大きくすることを目的として、木材とデンプンを組み合わせて液化することを試みた。その結果、木材の液化速度が減速してしまい多くの残渣が見られた。これをふまえ、まず木材のみを溶解し、次いでデンプンを加える連続液化法を用いたところ、残渣を低く抑え高いバイオマス含有率の液化物を調整できることがわかった。その複合液化物についてウレタン反応を用いて発泡体を合成すると、市販のポリウレタンに劣らない強度を得たが、木材とデンプンの割合によっては脆くなる等、物性に変化が見られた。さらに、Yao(1994)らは液化木材の溶解性について、ジオキサンを使用して液化木材の希釈を試みた結果、ジオキサンを水と混合させることによって、液化木材の希釈剤として用いることができると報告した。

Yamada(1999)らは、リグノセルロース系廃棄物を EC(エチレン炭酸塩)を用いて液化することを試みた。その結果、セルロースの EC 系液化の速度は多価アルコール系での液化よりもおよそ 10 倍早いことがわかった。ヒマラヤスギのような軟木に適用した場合、不溶性なリグニン誘導体の生成のために液化効率は落

ちたが、EG(エチレングリコール)と混合することによって液化は十分に進行させることが可能となり、EC系で得られた液化木材はウレタン化合物を得るために用いることが期待できると報告した。

Kurimoto(1999)らは、PEG400とグリセリンの混合液を液化溶媒として用いることによって、PEGのみの場合よりも大量の液化木材を生じ、木材の再縮合の抑制剤となることを明らかにした。10%のグリセリン含有量の溶液が最も液化溶媒として適しており、液化時間によらず安定した水酸基価が得られ、ほとんどの種類の木材を95%に至るまで液化することが可能であった。さらに、Kurimoto(2000,2001)らは、PEG400/グリセリン系の液化木材とMDIよりポリウレタンフィルムを調合し、液化木材とMDIの比率($[NCO]/[OH]$)の変化や、比率を一定の下で、粘度を変化させることはフィルムの力学的特性を制御するための方法として効果的であることを明らかとした。フィルムの力学的特性は液化する木の種類によって変化するが、混合した液化木材を用いることによって各々の力学的性質を低減することが可能であった。また、液化の原料として多種多様な木材を使用したとしても、粘度を制御することは安定した力学的特性を持つフィルムを作成するために効果的であったが、水酸基の構造的性質と液化木材の縮合画分はネットワークの全体的な挙動における粘度の役割と、フィルムの力学的特性を理解するために不可欠であると報告した。

2.5.2 発泡体の生分解性

多価アルコールやポリエステル存在下で調整した液化木材からの発泡体の生分解性と光分解性についての検討から、発泡体サンプルについて6ヶ月間土壌埋没試験を行い、その前後の表面状態を走査型電顕観察した結果、試験中に土中微生物により分解されることが明らかに示されたという報告がある。また、6ヶ月屋外暴露することにより、試片の外観上の劣化、すなわち光分解も顕著に生ずることがわかっている。さらに、多種の微生物が共存する活性汚泥を用いてバイオサーモアナライザーによる分解試験を行った結果、ポリオールからのウレタン発泡体(粉末状)では、生物細胞の増殖活性を明確に描き、スギ粉末よりも多くの微生物を増殖させることが示された。この結果は、土壌中のように多種の生菌が共存する系で発泡体が生分解することを示している。Igarashi(2001)

らは、こんにゃくの製造工程で生じる微粉状の副産物である飛粉の有効利用研究の一環として、飛粉を含有するウレタン発泡体の調整を試みた。その結果、飛粉の存在により強度に影響が生じることがわかった。また、土壌埋没試験では、10ヶ月間で24%程度の重量減少が認められた。飛粉はデンプンを主成分とする炭水化物から成るため、糖類から構成される木材を原料とする本研究において合成する発泡体も、生分解の可能性があると期待できる。

2.6 研究目的

本研究では、木材関連業や建設業などから排出される木屑、おが屑、ノコ屑等の木質系未利用バイオマスをポリオール等の有機溶媒を用いて液化し、これを原料として環境負荷低減型高機能性材料の合成とその物性の改善による新機能性材料の開発を目指す。未利用バイオマスの利用では、原料と品質の確保、コストの低減、集荷や輸送が大きな課題となるが、建設廃材等は既存の生産・加工システムを活用して大量に入手することが可能であり品質的にもある程度揃ったバイオマスを確保することが可能であると考えられる。

液化木材の分子構造は、木材成分のOH基と液化溶媒のOH基を有しており、イソシアネート基と反応させることにより容易にウレタン発泡体を合成することができるため、OH基を有する液化木材の発泡方法としてウレタン発泡は最も適した方法である。本研究では、発泡剤として木屑中に含まれる水分を使用しており、発泡体はウレタン結合と尿素結合のハイブリット型であるという特徴がある。

また、従来断熱材として用いられているグラスウール、発泡スチロール、ポリウレタン等は産業廃棄物となっており環境負荷が大きいと見做されるため、この点に着目し、発泡体を断熱材として応用することを試みた。本機能性材料は木質系廃棄物を原料としているため、燃焼しても有害ガスの発生が少なく、生分解性や長期間の炭素固定ができるという木材の特性が期待できる。

本研究では、種々の合成条件において発泡体を合成しその物性評価を行った。そして、液化木材粘度、水酸基価、反応温度等の要因と得られた発泡体の熱伝導率、強度、密度等の物性との相関性を検討し、断熱材として利用するための発泡体合成の最適条件を模索した。

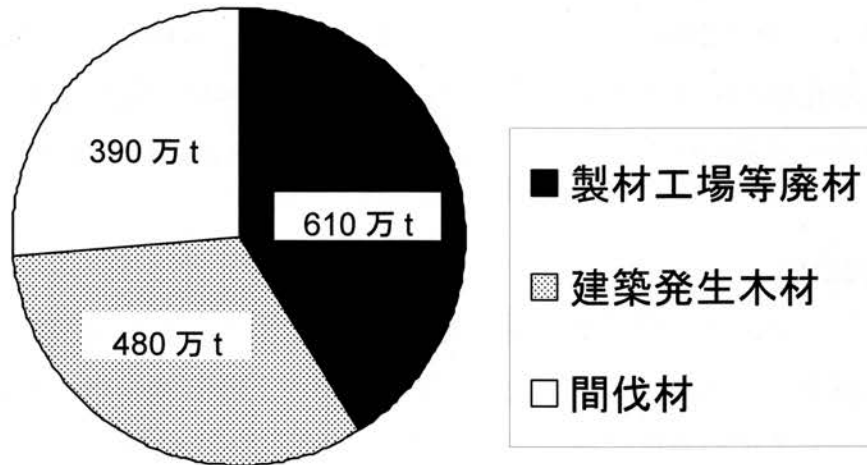


Fig.2.1 未利用木材の現状

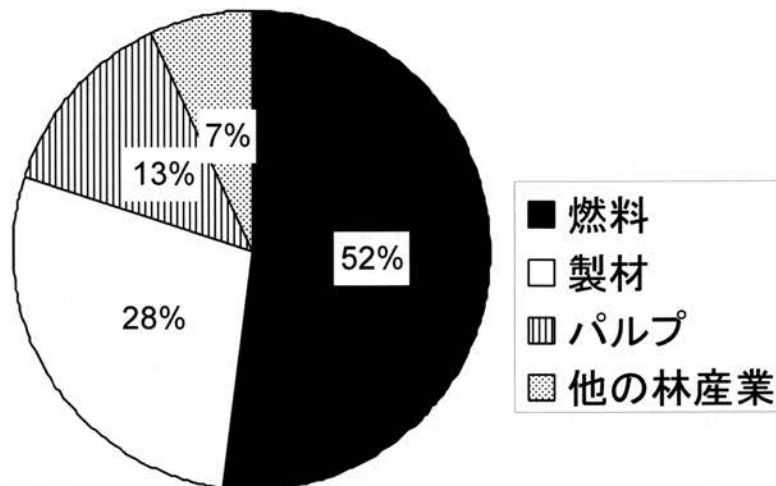


Fig.2.2 世界の木材消費の内訳

3. 化学反応理論

3.1 発泡体の製法

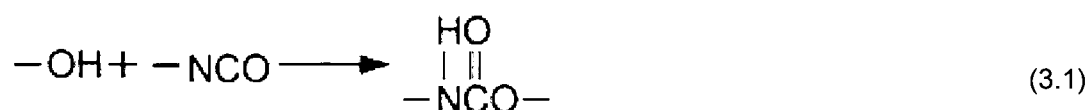
ウレタンフォームや発泡スチロール，発泡ポリエチレンの様に工業的に多量に製造されている発泡体は，プラスチックに代表される高分子材料をベースにした物が多い。本研究では、水を発泡剤とし、木屑を硫酸触媒下でポリオールを溶媒として低分子化して液状化したものに、イソシアネートを反応させる化学反応法を適用する。

化学反応法

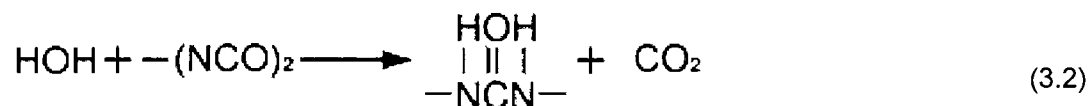
化学反応法は，高分子材料の重合過程で発生するガスを利用して発泡体を作る方法で，ポリウレタンフォームは代表的例である。このポリウレタンはポリオール(アルコール性水酸基である OH 基を 2 個以上持つオリゴマー)とポリイソシアネート(分子中にイソシアネート基である NCO 基を 2 個以上持つもの)との重合生成物であり，重合の際に発生する炭酸ガスを発泡剤として利用することにより容易にポリウレタンフォームが得られる。

ポリウレタンの生成反応

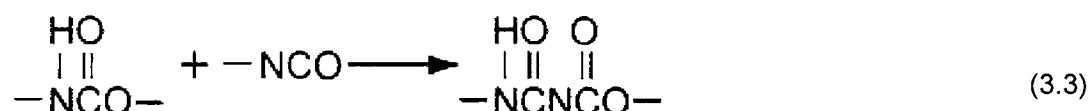
① ウレタン結合の生成(分子鎖の延長)



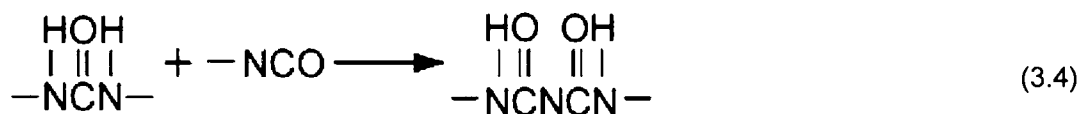
② 尿素結合と炭酸ガスの生成(発泡)



③ 架橋反応



④架橋反応



これらの反応は全て発熱を伴うものであり，反応系にフロン等の気化しやすい原料が含まれていると発泡が起こる。水が添加されている場合は，NCO基と反応し尿素結合と同時に発生する炭酸ガスによって発泡を起こす。これら発泡反応とウレタン生成反応(樹脂化反応)が同じタイミングで進行すると発泡ガスが樹脂内に閉じ込められ発泡体となる。反応で生成したウレタン結合や尿素結合は残存する NCO 基とさらに反応してアロファネート結合やビウレット結合と呼ばれる三次元結合を形成，架橋結合となる。

3.2 ポリウレタンフォーム

プラスチック発泡体の中で，ウレタンフォームは最も代表的な発泡体であり，1年間に約 30 万 t もの量が生産されている。ウレタンフォームには軟質と硬質とがあり，軟質ウレタンフォームが約 20 万 t/年，硬質ウレタンフォームが約 10 万 t/年生産されている。

3.3 PCL を用いたポリウレタン

3.3.1 PCL の合成法と特性

本研究では木屑の液化溶媒としてポリカプロラクトンポリオール(PCL)を使用した。PCL は Fig.3.1 に示したように，過酢酸等の酸化剤を用い，シクロヘキサンを酸化することで得られた ϵ -カプロラクトンを開環重合して得ることができる。PCL の合成上の特徴は，ラクトンの環重合で得られる点にあり，一般的なポリエステルポリオールと比較し，分子量分布が狭く，同一分子量でも低粘度のポリマーポリオールの設計が可能である。また，一般の 3 官能以上の多官能ポリエステルポリオールは平均の官能基数で表示されるが，PCL の場合は開環重合の特性により，正確な官能基数を有した化合物となる。

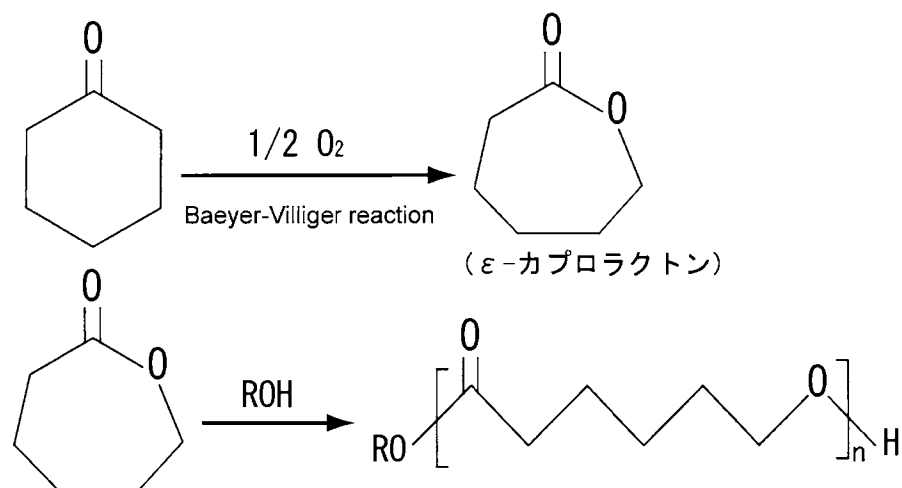


Fig.3.1 Synthesis method of PCL

3.3.2 PCL を用いたポリウレタンの特徴

PCL の大部分の用途は、ポリウレタンである。ポリウレタンは、ソフトセグメントを構成するポリオールとハードセグメントを構成するポリイソシアネート、鎖延長剤、架橋剤からなり、それらの種類を変化させることにより、要求させるポリウレタンを得ることができる。PCL と各種ポリオールのポリウレタンの性能比較を Table3.1 に示す。PCL は、PTMG と比較して、耐熱性、耐摩耗性、耐候性が優れており、PCD と比較して、低温特性が優れている。また、PCL は、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール等のアルカンジオールと比較して、耐熱性、耐油性、低温特性、耐摩耗性が優れている。

ポリウレタンフォームはポリイソシアネートを主成分として、触媒、整泡剤、難燃剤等を配合して発泡させて得られるが、エーテル系フォームと比較して、エステル系フォームは、耐熱性、熱成形性、セルの均一性、耐候性が優れている。主な用途として、クリーナー用素材、スピーカーエッジ材、吸音材、断熱

材，他工業用素材などがある。ノンフロンで，良好な耐熱特性，超低温領域でクラックを発生しない特殊な硬質のウレタンフォームを得るために，PCL が検討されている。

Table3.1 各種ポリオール系ポリウレタンの性能比較

特性	PBGA	PTMG	PCD	PCL
耐水性	×	○	◎	△
耐熱性	△	×	◎	○
耐油性	×	○	○	○
低温特性	×	◎	×	○
弾性回復性	×	◎	○	×
耐磨耗性	△	×	○	○
耐候性	○	×	○	○

PBGA: ポリブチレングリコールアジベート

PTMG: ポリテトラメチレングリコール

PCD: ポリカーボネートジオール

4. 実験方法

4.1 木材の液化

木材はそのままでは熱圧加工が不可能な素材であるため、用いられる加工法は少なく、その利用範囲は狭い。しかし、木材を多価アルコールやフェノール類等の有機化合物と反応させて液状化すると、木材の利用に対して多様な可能性をもたらす。本研究では、この液化木材を原料としてウレタン発泡体を合成し、建築用断熱材に用いることを目指した。

4.1.1 液化操作

試料

本実験では、液化溶媒として PLACCEL303(以下 PCL303) (ダイセル化学工業(株))、PLACCEL205U(以下 PCL205U)(ダイセル化学工業(株))の溶媒の混合液を、液化触媒として 98%濃硫酸(和光純薬工業(株))、原材料に木屑を用いた。木屑は、製材所で発生した様々な種類の木が混ざった建築廃材を粉砕機(日立製作所, MIXER VA-G18)で粉状にした後、乾燥機(東京理科機械(株), WFO-600ND)で乾燥したものを用いた。

PCL303 の構造式および特性を Fig.4.1 と Table4.1 に、PCL205U の構造式および特性を Fig.4.2 と Table4.2 にそれぞれ示す。

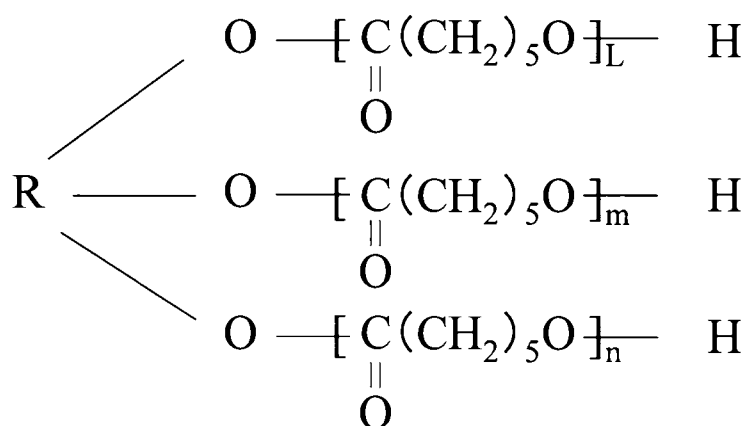


Fig.4.1 Structural formula of PLACCEL303

Table4.1 Property of PLACCEL303

	分子量	水酸基価 [KOHmg/g]	粘度(25°C) [mPa·s]	形状 (常温)
PCL303	300	530~550	1700~2000	液状

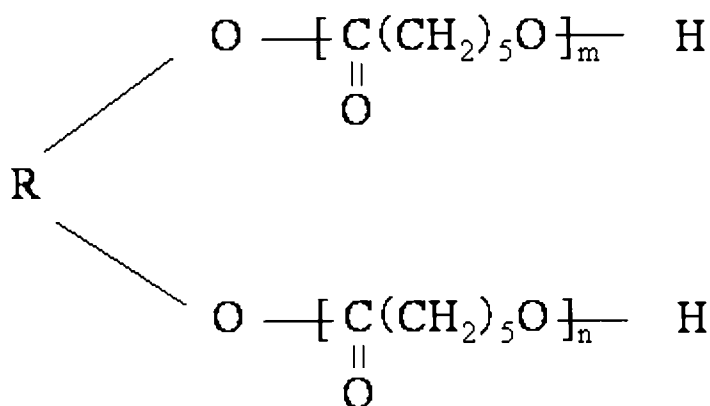


Fig.4.2 Structural formula of PLACCEL205U

Table4.2 Property of PLACCEL205U

	分子量	水酸基価 [KOHmg/g]	粘度(25°C) [mPa·s]	形状 (常温)
PCL205U	530	280~380	207~217	液状

実験操作

液化装置図を Fig.4.3 に示す。500ml ナス型フラスコに、液化溶媒を電子天秤 (Mettler-Toledo GmbH)にて量りとり、液化溶媒に対して 3wt%の濃硫酸を加えた。さらに、粉碎した木屑 60g を投入し、ナス型フラスコを冷却管に接続した。ナス型フラスコをマグネティックスターラー(ADVANTEC, SR-500)上に設置したオイルバス(ADVANTEC, OS-220)にて攪拌子で攪拌し、冷却水を流しながら 170°Cで 2 時間加熱して液化した。液化物は液状での保存が可能である。

4.1.2 液化木材の粘度の測定

発泡体の断熱性を高めるには、微小で均一な独立気泡を多く形成させることが必要であり、発泡体成形時の液化木材の粘度が大きな影響を与えるため、液化木材粘度の精密なコントロールが要求される。そこで、液化によって得られた液化木材の粘度を測定した。

液化木材の粘度測定は、デジタル回転式粘度計(ビスコテック(株), ビスコベータシックプラス R 型)を使用して行った。スピンドルと回転数の選択は各液化木材に合わせ、トルクスケール値が 15%以上になるように選択した。

4.1.3 液化木材の水酸基価の測定

式(3.1)~(3.4)を参照すると、液化木材の OH 基価は発泡体成型時の反応に直

接関係するため、得られる発泡体の物性に大きく影響を与えると考えられる。そこで、JIS(日本工業規格)K 1557 に準拠し液化木材の水酸基価を測定した。

実験操作図を Fig.4.4 に示す。無水フタル酸(ナカライテスク(株))15g をジオキサン(和光純薬工業(株))100ml に溶解させた後、イミダゾール(和光純薬工業(株))2.42g を加えて溶解させ、褐色瓶中で一晩保存した。この溶液をフタル化剤と呼ぶ。200ml ビーカーに木材液化物 1g を量りとり、フタル化剤 25ml を加えた。ガラス製沸石を二個入れた後アルミ箔で蓋をし、110~130℃のオイルバス(ADVANTEC, OS-220)中に入れ、沸騰を開始してから 20 分間煮沸してフタル化反応を行った。その後、水浴中で室温まで冷却し、ジオキサン 50ml、蒸留水 25ml を加えてよく攪拌した。

1 規定水酸化ナトリウム水溶液(和光純薬工業(株))を 50ml ビュレットから滴下し、pH メーター(堀場製作所, D-24)を用いて pH8~11 の変曲点で終点判断する滴定を行った。また、フタル化剤のみを煮沸したブランクの滴定も併せて行った。

以下の計算式に従い、OH 基価を算出した。

$$\text{Hydroxyl Value}[\text{mg KOH/g}] = (\text{B} - \text{A} + \text{C}) \times f \times 56.1/\text{W} \quad (4.1)$$

ここで、A はサンプル滴定値 [ml]、B はブランク滴定値 [ml]、C はサンプル中の硫酸の中和に必要な水酸化ナトリウム水溶液滴定量 [ml] である。また、f は水酸化ナトリウム水溶液のファクター、W はサンプル重量 [g] を示す。

4.2 発泡体の成型および物性評価

液化木材は木材成分の OH 基と液化溶媒の OH 基を有しており、イソシアネート基と反応させることにより容易にウレタン発泡体を合成することができる。本研究では、PCL303、PCL205U を用いた液化木材を原料としてウレタン発泡体を合成し、断熱材を用途とすることを試みた。

また、発泡体の評価は、発泡体素材の基礎物性についてだけでなく、発泡体製品の用途、使用目的などに応じて、実用的な製品性能に関しても行わなければならない。製品形状や使用環境との関係までを評価の対象にあげれば、多くの項目が挙がってくる。実用物性に関する評価に限定しても、断熱材を用途とする本研究では、必要評価項目として、熱伝導率、強度、密度(空隙率)、独泡率、吸水率等が挙げられるため、それぞれについて評価を行った。

4.2.1 発泡体の成型

試料

液化木材の中和剤として 48wt%水酸化ナトリウム(和光純薬工業(株))、反応触媒としてトリエチレンジアミン(東ソー(株))、整泡剤としてシリコーンオイル

SRX310(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)), ウレタン原料としてミリオネート MR-100(日本ポリウレタン工業(株))を使用した。

MR-100 の構造式および特性を Fig.4.5 および Table4.3 にそれぞれ示す。

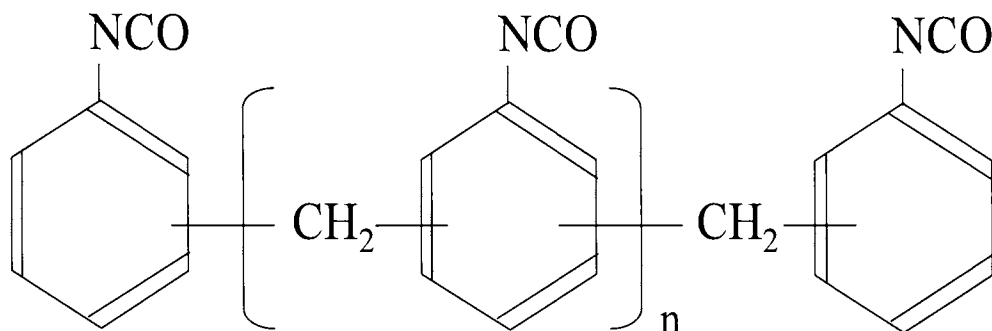


Fig.4.5 Structural formula of MR-100

Table4.3 Property of MR-100

	分子量	NCO含有率 [%]	粘度(25°C) [mPa·s]	酸度
MR-100	320	30.5~32.0	150~250	0.04以下

実験操作

実験操作図を Fig.4.6 に示す。木材液化物を 200ml ビーカーに電子天秤 (Mettler-Tolede GmbH)にて 50.0g 量りとり, オイルバス(ADVANTEC, OS-500)にて目標とする反応温度まで温めた。温めた液化物をペーパーカップ(210ml)に移し, 中和剤 2.1g, 整泡剤 1.0g, 反応触媒 0.5g を添加し, MR-100 を 50g 加え, 攪拌機(Heidolph, DIAX600)にて攪拌速度 13500rpm で攪拌した後, 食パン型容器(250X120X125mm)に投入し静置発泡させた。また, 液化物の急激な温度低下を防ぐため, 食パン型容器下部にホットプレートを設置した。

4.2.2 熱伝導率の測定

本研究では, 合成した発泡体を断熱材として応用したいと考えているが, 材料を断熱材に利用するためにはその断熱性能が高く評価されるものでなければならない。そこで, 合成した発泡体の熱伝導率を測定し, 断熱材に要求される断熱効果が認められるのか評価した。

熱伝導率の測定は迅速熱伝導率計(京都電子工業(株), QTM-500)を用いて行なった。発泡体の熱伝導率測定は 25°Cの条件下で行った。装置図を Fig.4.7 に示す。それぞれの条件で合成した発泡体について 10 サンプル以上測定し, その平均値

を採用した。

4.2.3 強度の評価

発泡体を建築用断熱材へ利用する場合、適度な強度が必要である。そこで、合成した発泡体の引張り応力および圧縮応力を JIS(日本工業規格)K 7113 および JIS(日本工業規格)K 7220 に準拠して測定した。

引張り応力の測定

発泡体の引張り応力は、万能試験機(島津製作所, AG-IS)をパソコンにて制御して測定した。制御ソフトには TRAPEZIUM2(島津製作所)を用いた。

実験装置およびサンプルを Fig.4.8 に示す。サンプルを装置のチャック部にしっかりと挟み、一定の力を加えて引張り、サンプルが破断したところで測定を終了した。このときの応力を最大引張り応力とした。それぞれの条件で合成した発泡体について 10 サンプル以上測定し、その平均値を採用した。引っ張る際にサンプルが装置チャック部で破断するのを防ぐため、JIS に従って、Fig.4.9 に示す鉄アレイ型に加工したサンプルを用いた。

圧縮応力の測定

圧縮応力は、万能試験機(島津製作所, AG-IS)をパソコンにて制御して測定した。制御ソフトには TRAPEZIUM2(島津製作所)を用いた。

実験装置およびサンプルを Fig.4.10 に示す。サンプルは JIS に従い直方体に加工したものをを用いた。加工したサンプルを装置にセットし、一定の力を加えて圧縮し、サンプルの厚みが 10%圧縮されたところで測定を終了し、このときの応力をサンプルの圧縮応力とした。それぞれの条件で合成した発泡体について 10 サンプル以上測定し、その平均値を採用した。

4.2.4 密度の測定

断熱材は、多量の空気層を含んでいることから、高い断熱効果を発揮することができる。本研究で合成した発泡体は、尿素結合で発生する CO₂ を内包することによって成型されており高い空隙率が期待できるため、断熱材への利用が可能であることが示唆される。材料中の空気の占める割合を示す空隙率は、熱伝導率に大きく影響を及ぼすと考えられるため、発泡体の密度を調査し空隙率を算出した。

見かけ密度の測定

合成した発泡体を、体積が 1cm³ 以上になるように立方体型にカットしたものをサンプルとして用いた。サンプルの寸法を測定し体積を求めた後、電子天秤(Mettler-Toledo GmbH)で質量を測定して見かけ密度を算出した。それぞれの条件で合成した発泡体について 10 サンプル以上測定し、その平均値を採用した。

真密度の測定

真密度は、気相置換法による圧力比較法により真密度測定装置(湯浅アイオニクス(株)、マルチピクノメーター)を用いて測定した。サンプルは発泡体をマイクロセル(4cm³)に収まる大きさの立方体にカットしたものをを用いた。それぞれの条件で合成した発泡体について 10 サンプル以上測定し、その平均値を採用した。

空隙率の測定

見かけ密度および真密度の測定結果を用いて、次式により発泡体の空隙率を求めた。

$$\varepsilon = 1 - d/D \quad (4.2)$$

ここで、 ε は空隙率、 d は見かけ密度、 D は真密度である。

4.2.5 気泡径の測定

発泡体は、多量の気泡を含んでいることから、高い断熱効果を持つことが期待できるが、その気泡の状態によっても、熱伝導率に変化が見られると考えられる。そこで、高精細デジタルマイクروسコープ((株)KEYENCE)にて発泡体の断面を観察し気泡径を測定した。それぞれのサンプルにおいて 400 個以上の Feret 径を測定し、平均気泡径を算出した。ここで、Feret 径とは Fig.4.9 に示したようにランダムに配向した様々な粒子の幅を、長軸、短軸などの区別をしないで一定方向についてのみ測定した粒子径である。

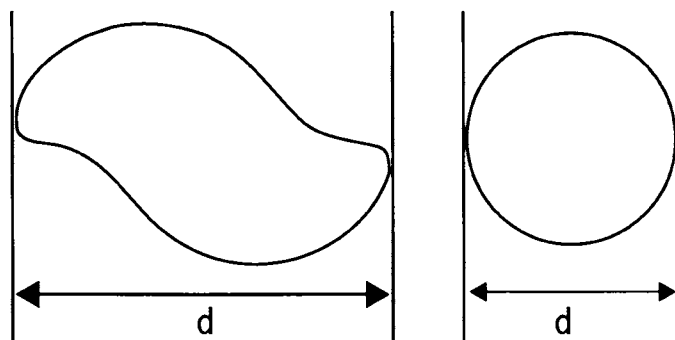


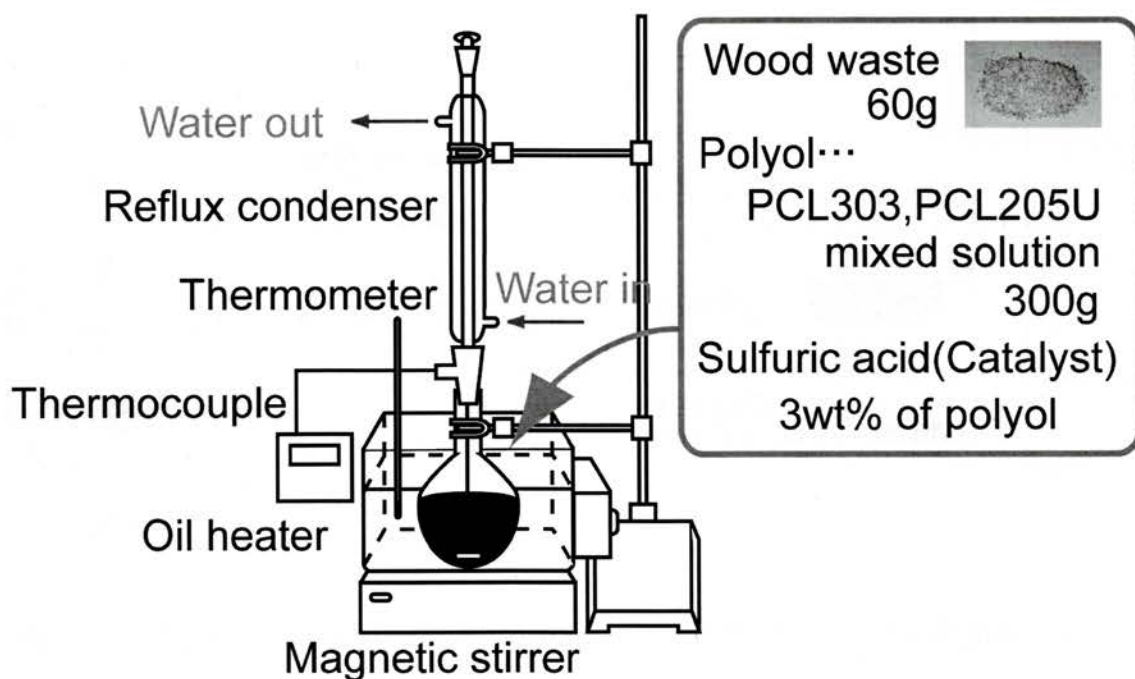
Fig.4.10 measurement method of pore diameter

4.2.6 吸水率の評価

発泡体の独立気泡率を高めると、吸水性の低いものを得ることができる。建築用断熱材として発泡体を用いる場合、結露や湿気による建物の腐食、シロアリ被害等を予防するために、強い耐水性が求められる。そこで、合成した発泡体の吸水率を JIS 規格(JIS K 6767)に準拠して評価した。

前面が切断面になるように 100×100×20mm のサンプルを作成し、試験片が

完全に水没した状態で 24 時間放置後、エタノール中に 5 秒間浸漬し、乾燥機(東京理科機会(株), WFO-600ND)にて 60°Cで 5 分間の風乾を行い、重量を測定した。その後、60°Cで 24 時間の完全乾燥を行い、重量を測定した。発泡体乾燥時の重量との変化の算出により、発泡体内部の吸水量とした。サンプルはそれぞれ 3 個用意した。



170°Cで2時間加熱し、木屑を液化する。

Fig.4.3 Laboratory apparatus

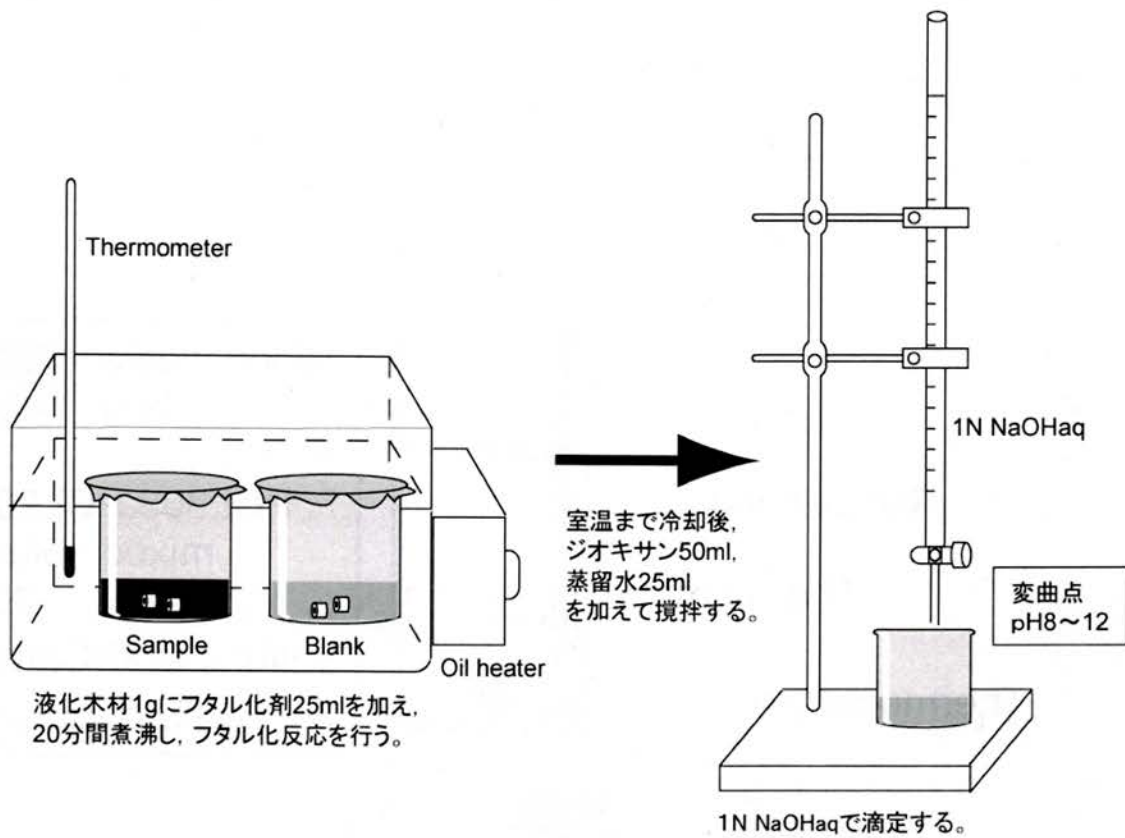


Fig.4.4 Experiment operation of the Measurement of Hydroxyl value

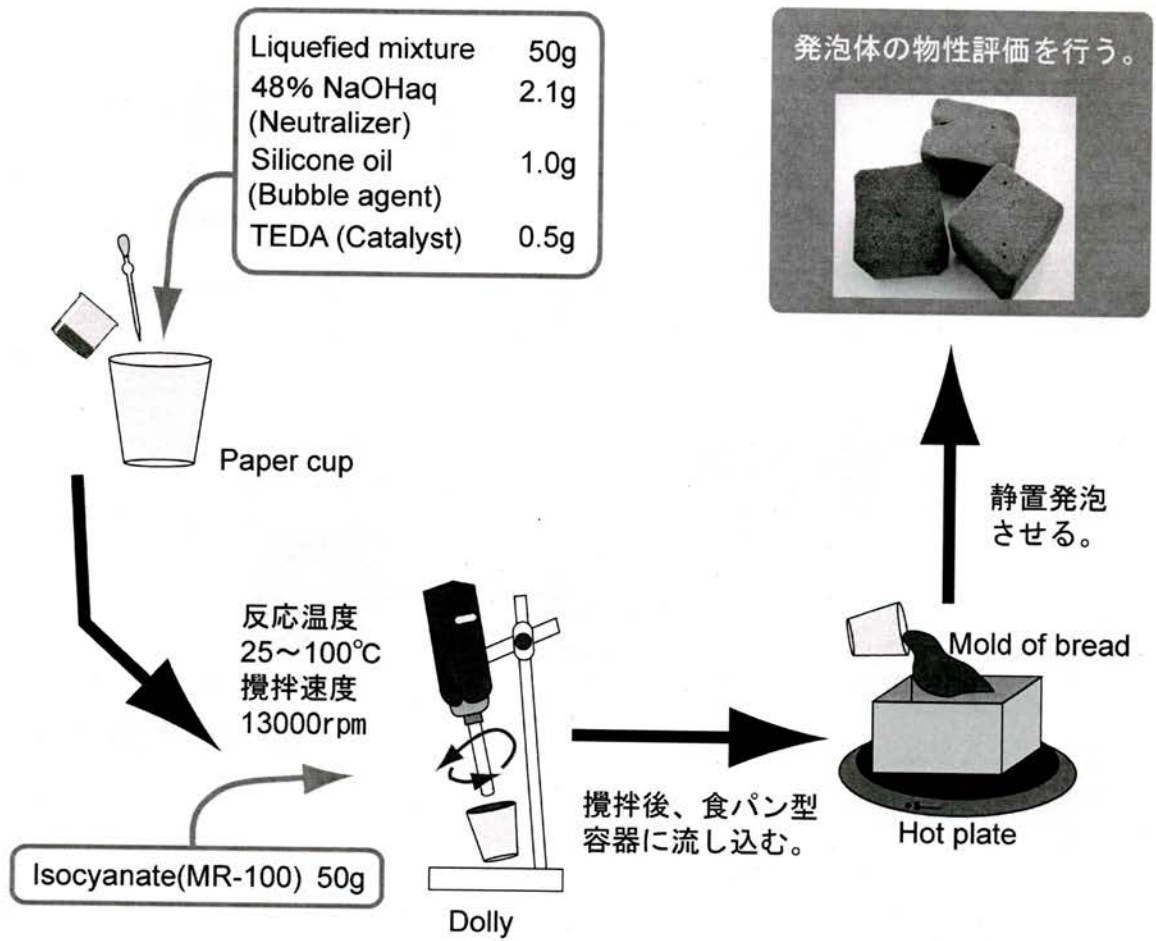


Fig.4.6 Experiment process

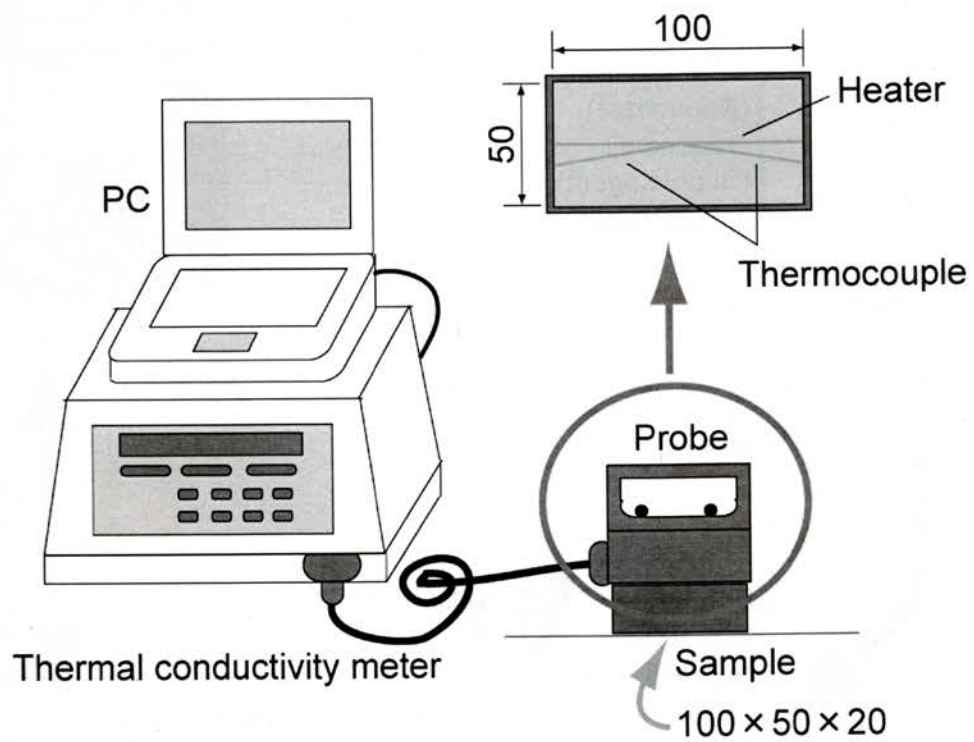


Fig.4.7 Apparatus of thermal conductivity meter

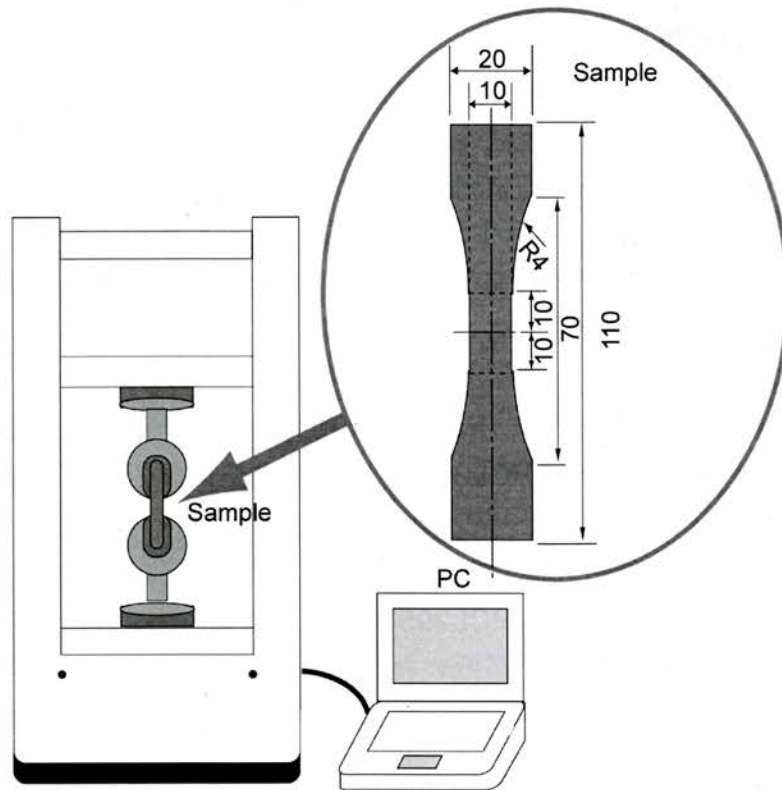


Fig. 4.8 Apparatus for determination of tensile strength and sample

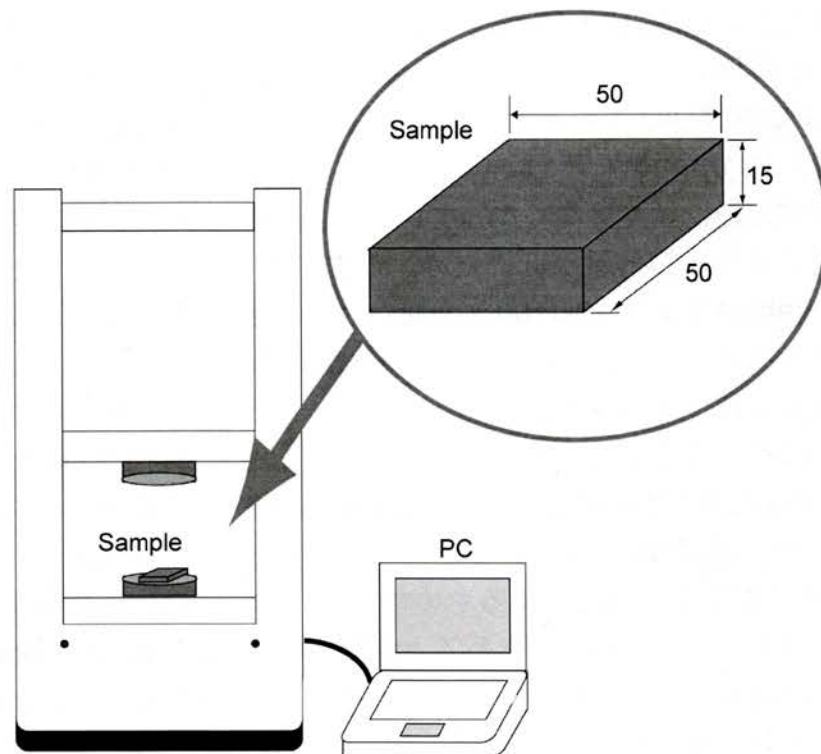


Fig.4.9 Apparatus for determination of compressive strength and sample

5. 実験結果および考察

5.1 液化木材の分析

液化木材の物性は、合成される発泡体の構造や性能に大きな影響を与えると考えられる。そこで、液化木材の諸物性について検討した。

発泡体の断熱性能を高めるには、微小で均一な独立気泡を多く形成させることが必要である。Fig.5.1 に示すように、発泡体を成型する際には、発生するガスを包み込むために、ガスの発生量が一番多い瞬間に適度な粘度を保ち、その後迅速に固化してガスを逃がさないようにすることが理想とされる。液化木材の粘度はその精密なコントロールが要求されるのである。

当研究室の以前の研究では、PCL303、PCL205U それぞれを単一溶媒として用いてきた。その結果より、PCL303 の単一溶媒を用いることで断熱性の高い発泡体を合成することができた。しかし、Table4.1 からわかるように、PCL303 自体の粘度が高いため液化木材粘度も高く、高温の反応条件でなければ合成時の攪拌が困難であった。また PCL205U は、Table4.2 に示したように溶液そのものの粘度は低いが、水酸基価が低いため硬化反応であるウレタン結合が弱く、うまく気泡を包み込むことができなかつた。そこで、双方の長所を活かすため、PCL303 と PCL205U の混合溶液を用いることによって木屑を液化し、粘度、水酸基価の制御を試みた。Fig.5.2 に PCL303 と PCL205U の配合割合を変化させた溶液に、木屑 60 g を溶かした液化木材の粘度と温度の関係を示す。Fig.5.2 より、どの配合割合においても温度 25℃から 50℃までは、温度の上昇に伴って急激に粘度が低下し、それ以上の温度では緩やかに低下した。また、PCL303:PCL205U=1:1 の条件の粘度が最も低く、PCL303 のみを用いた場合と比較しても約 1/3 の値を示していることがわかる。PCL205U の比率を 1:2, 1:4 まで増やすと逆に粘度は高くなっているが、これは PCL205U が PCL303 に比べ、木屑に対する溶解量が低いため、残渣が生じてしまったからであると考えられる。Table4.3 より MR-100 の粘度は 150~250mPa・s であり、粘度のみについて考えると、低温でも粘度の低い配合割合 1:1 の溶液を液化溶媒として用いて発泡体を合成するのが好いと考えられる。より低温で発泡体を合成することができれば低エネルギーで生産コストを抑えることが可能である。

次に、Fig.5.3 に混合割合による木屑 60g を溶かした液化木材の水酸基価測定結果を示す。式(3.1)を参照すると、ウレタン結合は液化木材中の OH 基と MR-100 の NCO 基の反応によるものである。一般的に、硬質ポリウレタンフォームを合成するために必要とされる水酸基価は、230~250KOHmg/g 以上とされているが、Fig.5.3 より、混合割合 1:1 の条件の液化物水酸基価は 297.3KOHmg/g と高く、十分な値であると言える。

5.2 発泡体の物性評価

5.2.1 発泡体の物性に及ぼす液化木材粘度の影響

本研究では、合成した発泡体を断熱材として利用することを目指している。そこで、断熱材を用途とする材料への必要評価項目として、熱伝導率、強度、密度(空隙率)、気泡径等、それぞれについて評価を行った。

ポリオールに対する木屑量の割合が増えると粘度が高くなり、反応を促進させるための攪拌に、影響を及ぼすことがわかった。また、CO₂ 発生時のガス圧との温度的マッチング、時間的タイミングが発泡に関わる主要な要因として制御の対象に挙げられるが、ガスを逃がさないようにするには、粘度の精密なコントロールも要求される。5.1 で述べたように PCL303:PCL205U=1:1 の混合溶液を液化溶媒として用いた結果、溶液 300g に対して木屑 60g を液化した場合、他の配合割合と比較しても、得られた液化木材は低い粘度を示した。広範囲の温度領域で粘度が低く一定であるということは温度の幅が広く、合成時の反応温度制御がしやすいと言える。そこで、配合割合 1:1 の混合溶液を液化溶媒として使用し、合成した発泡体の物性を調査した。Fig.5.4 に得られた液化木材より合成した発泡体の熱伝導率と反応温度との関係を示す。比較のため、PCL303 のみを液化溶媒として用いた液化木材より合成した発泡体の熱伝導率測定結果も併せて示した。Fig.5.4 より混合割合 1:1 の場合では、低温の合成条件においても安定した低い熱伝導率を示していることがわかる。これは、得られた液化木材の粘度が低いことと、当研究室での以前の研究結果より明らかのように、低温では式(3.2)で示した尿素結合に伴う炭酸ガスの発泡が遅れることに起因して、MR-100 との十分な攪拌が可能であったためであると考えられる。逆に高温の反応温度 100°C で合成した発泡体の熱伝導率は高くなっているが、これは液化木材の粘度が低すぎることによって、高温で発泡が活発化した炭酸ガスをうまく包み込むことができなかつたためであると考えられる。これらの結果より、合成の際のポリオールと MR-100 との粘度のバランスは反応をうまく進めるためにも重要であると言える。液化木材が適度な粘度を有しているときは、攪拌時のせん断応力によって気泡を細かく分断させるが、粘度が高すぎると攪拌が困難になり反応が十分に起こらず、気泡は粗大で不均一となる傾向にある。低温の条件でも熱伝導率が低かつた反応温度 40°C で合成した発泡体の熱伝導率と、従来用いられている断熱材の熱伝導率を Table5.1 に示す。Table5.1 より、本研究で合成した発泡体は従来の断熱材に匹敵する断熱性能を持っていることがわかる。

Table5.1 Thermal conductivity of insulator

	Thermal conductivity [W/m · K]
This study (reaction temperature:40°C)	0.042
Rock wool	0.035-0.05
Glass wool	0.035-0.05
Rigid polyurethane foam	0.02-0.026
Polystyrene foam	0.03-0.033
Cork carbide	0.04
Polyethylene foam	0.027-0.045

発泡体は樹脂と気体との複合体であり、その断熱性を高めるためには発泡倍率が大きく密度が小さいこと等が必要であるが、樹脂成分の種類、気体(ガス)の種類、気泡の分散形態、独立気泡、連続気泡により特性が区分され、連続気泡でもセル(気泡)を形成しているか否か、独立気泡の場合はセル材質や膜厚がどうかによっても特性が大きく変わってくる。気体分子が熱運動できないほどに気泡径が小さければ気体分子は動けず対流は起こらないため、熱伝導率は小さくなると考えられる。また、気泡壁が破れ、連通している(連泡、多孔質)のであれば、気体分子は熱を携えて移動するため熱伝導率は小さくならず、毛管吸水によって水分を吸着してしまい熱伝導率は大きくなる。1%吸水で熱伝導率は15~25%増加すると言われている。従って、Fig.5.5に示す気泡構造と物性の関係を参照すると、熱伝導率を低下させるには気泡径が小さく、かつ独立気泡であることが好ましい。

Fig.5.6に、配合割合1:1の条件で合成した発泡体の熱伝導率と密度との相関図を示す。Fig.5.6より、相関係数 $r=0.854$ とよい相関が見られ、熱伝導率を低くするためには密度を小さくすることが重要であることがわかる。また、Fig.5.7に低温の条件でも熱伝導率が低かった反応温度40°Cで合成した発泡体と、逆に最も熱伝導率が高かった反応温度100°Cで合成した発泡体の気泡径をそれぞれ測定したものの粒径分布図を示す。Fig.5.7より、反応温度40°Cの条件で合成した発泡体の気泡は反応温度100°Cの条件のものと比較しても測定値の分散が小さいことがわかる。また、それぞれの平均気泡径は121.1 μm 、168.2 μm であり、反応温度40°Cの条件で合成した発泡体の平均気泡径の方が小さい値を示した。発泡体の平均気泡径と熱伝導率との相関図を示したFig.5.8からわかるように相関係数は $r=0.931$ であり、熱伝導率と気泡径にもよい相関が見られ、これらの結果より、気泡径の大きさは熱伝導率の値に影響する重要な因子であることが確認できた。次に、高精細デジタルマイクロスコープによる発泡体の断面写真をFig.5.9に示す。写真から明らかなように、本研究で合成した発泡体の気泡構造は独立気泡となっていることから、これを微細なものにしていくことによ

り、高い断熱効果を得ることが期待できると言える。

以上の結果より、発泡体の断熱効果を高めるためには、発泡体の密度を低下させるだけでなく、より均一で微細であり、かつ独立気泡を保った気泡を封じ込めることが必要であることがわかった。

次に、反応温度 40°C で合成した発泡体の強度測定結果を Table5.2 に示す。Table5.2 から分かるように、PCL303:PCL205U=1:1 の混合溶液を用いた液化物より反応温度 40°C で合成した発泡体は引張応力・圧縮応力ともに従来の断熱材に匹敵する値であった。

Table5.2 Physical properties of insulator

	tensile strength[MPa]	compressive strength[MPa]
This Study (reaction temperature : 40°C)	0.658	0.338
Rigid Polyurethane foam	0.61-1.9	0.48-1.8
Soft Polyurethane foam	0.1-0.25	0.016-0.054
Polystyrene foam	0.29-0.49	0.098-0.19

5.2.2 発泡体の物性に及ぼす液化木材水酸基価の影響

熱伝導率に影響する因子として、気泡構造について検討すると、発泡体の合成は、微細で均一構造を保持し、かつ気泡が独立気泡であることが必要である。そのためにはウレタン結合と尿素結合がバランスよく進行することが要求される。ウレタン結合は、液化木材が有する OH 価と MR-100 が有する NCO 基の反応によるものであるため、水酸基価の大きさは発泡体の硬化反応に直接関わる重要な因子となる。そこで、合成時の液化木材粘度は一定とし、PCL303 と PCL205U の配合割合を変化させることによって液化木材の水酸基価を制御し、発泡体の物性に及ぼす影響を調査した。

配合割合を変化させることにより、Fig.5.3 に示したように水酸基価を制御することが可能であったが、粘度は高すぎても低すぎても反応を促進させる合成時の攪拌の際に影響がでるため 600mPa・s で一定とした。Fig.5.10 に、ポリオール 300g に対して木屑 60g を溶かした液化木材の水酸基価による発泡体の熱伝導率の変化を示す。Fig.5.10 より、水酸基価が 240KOHmg/g 以上では安定した低い熱伝導率を示していることがわかるが、それ以下では逆に熱伝導率が上昇していることがわかる。これは、水酸基価が十分な値でなかったためウレタン結合が弱く、うまく微細な気泡を包み込むことができなかったことに起因すると考えられる。次に、Fig.5.11 に Fig.5.10 と同じ液化条件である液化木材の水酸基価による発泡体の圧縮応力の変化を示す。Fig.5.11 より明らかなように、水酸

基価が低くなるにつれて圧縮応力も弱くなっていることがわかる。これも、水酸基価が低くなり、硬化反応であるウレタン結合が弱くなったためであると考えられる。水酸基価 240KOHmg/g の液化木材より合成した発泡体の圧縮応力は 0.233MPa であり、ポリスチレンフォームの圧縮応力値(0.098-0.19MPa)を上回る値であるため、水酸基価 240KOHmg/g 以上の条件で合成した発泡体の物性は従来の断熱材と比較しても勝るとも劣らないと言える。

発泡体は樹脂と気体との複合体であるため、樹脂成分は発泡体の熱伝導率に影響を与える重要な因子である。発泡体を粒径 150 μ m 以上 1.7mm 未満の粉状に粉碎し、圧縮したものの熱伝導率を測定し、この値を空隙を除いた樹脂成分のみの熱伝導率として検討した。Fig.5.12 に、液化溶媒の配合割合による樹脂成分の熱伝導率測定結果を示す。Fig.5.12 より、全ての配合割合においてほぼ同等な値が得られた。これより、PCL303 と PCL205U を混合し、配合割合を変化させることによる発泡体樹脂成分の熱伝導率への影響は小さいと言える。

Fig.5.13 にそれぞれの配合割合において合成した発泡体の熱伝導率と密度との相関図を、Fig.5.14 に発泡体の熱伝導率と空隙率との相関図を示す。Fig.5.13, Fig.5.14 より、密度が高く空隙率の低い発泡体の熱伝導率は高くなっていることがわかるが、0.08g/cm³ 以下の低密度で空隙率の高い発泡体の熱伝導率が高くなる傾向が見られた。Fig.5.15 に示すように、発泡体は一般的に発泡倍率が大きくなり密度が低くなっても、熱伝導率はある点まで下がった後、再び上昇する。これは、密度が低くなりすぎると気泡が粗大、不均一となり、気泡の膜厚が薄くなること、また、連続気泡が増加することからガス置換速度が速くなり、輻射伝熱も大きくなるため、熱伝導率は大きくなる傾向にある。ここで一般的に、発泡体の熱伝導率は固相、気泡内ガス相、気泡膜内の輻射、気泡ガス内の対流による熱伝導率の総和として示され、対流による熱伝導率は気泡径 10mm 以下では影響はないといえるため、それぞれの寄与率は固相：ガス相：輻射：対流 = 2 : 6 : 2 : 0 と考えられている。それぞれについて本研究で合成した発泡体について考えてみると、先程の結果より固相である樹脂成分の熱伝導率は配合割合の変化による影響が小さいことがわかっており、また、本研究で合成した発泡体は尿素反応に伴う炭酸ガスを発泡剤としているため気泡内ガス相の熱伝導率は 0.0146W/m \cdot K で一定である。そこで、低密度で熱伝導率が上昇した要因として、気泡径の大きさ等、気泡状態による輻射伝熱への影響が大きいと言える。Fig.5.16 に、それぞれの配合割合において合成した発泡体の気泡径とその標準偏差の変化を示す。Fig.5.16 より、PCL205U の配合量が多く水酸基価が低い液化物より合成した発泡体は、気泡径が大きく、また大きさも不均一であることがわかる。特に、Fig.5.17 に示した発泡体の断面写真からも明らかであるが、Fig.5.13 で観察されたように、密度が低くても熱伝導率が高くなった

PCL303:PCL205U=1:9 の条件で合成した発泡体の平均気泡径は $269.5 \mu\text{m}$ であり、混合割合 1:1 の条件での平均気泡径 $122.5 \mu\text{m}$ と比較しても 2 倍以上の大きさであり、測定値の分散の度合いも大きかった。この結果より、気泡径は均一で微細であるほど発泡体内の輻射遮断回数が増加し、熱伝導率の低下に効果があることがわかる。

発泡体を断熱材として利用する場合には、結露や湿気による建物の腐食を防ぐため、強い耐水性が求められる。そこで、JIS 規格に従って、発泡体の吸水率を測定し、耐水性を評価した。配合割合による発泡体の吸水率測定結果を Fig.5.18 に示す。Fig.5.18 より、PCL303 の配合量の多い条件で合成した発泡体は硬質ポリウレタンフォームに匹敵する耐水性をもっていることがわかった。PCL303:PCL205U=1:4,1:9 の条件で合成した発泡体の吸水率は高い値を示したが、これは先程の気泡径測定結果からも明らかであるが、Fig.19 の断面写真からもわかるように、気泡が粗大で不均一であるため発泡体の独立気泡構造がくずれ、局所的に連続気泡が存在するためであると考えられる。

次に、発泡体の密度と熱伝導率の相関を示した Fig.5.6 と Fig.5.13 を併せた相関図を Fig.5.20 に示す。ここで、PCL303:PCL205U=1:9 の混合溶液を用いた液化木材の粘度を $400\text{mPa}\cdot\text{s}$, $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ と変化させて合成した発泡体の測定結果も併せて示した。これまでの結果より、発泡体は発泡倍率が大きくなり密度が低くなっても、熱伝導率はある点まで下がった後、再び上昇することが明らかとなった。それは空隙の割合が大きくなりすぎると、気泡径が粗大で不均一となり、また連続気泡が増加することが要因であることがわかった。Fig.5.20 より明らかのように、本研究で合成した発泡体は密度が $0.08\sim 0.1\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲で熱伝導率は最小値を示した。これらの結果より、断熱性の高い発泡体の物性として、密度は $0.08\sim 0.1\text{g}/\text{cm}^3$ であり、均一で微細な気泡を有していることが重要であることがわかる。

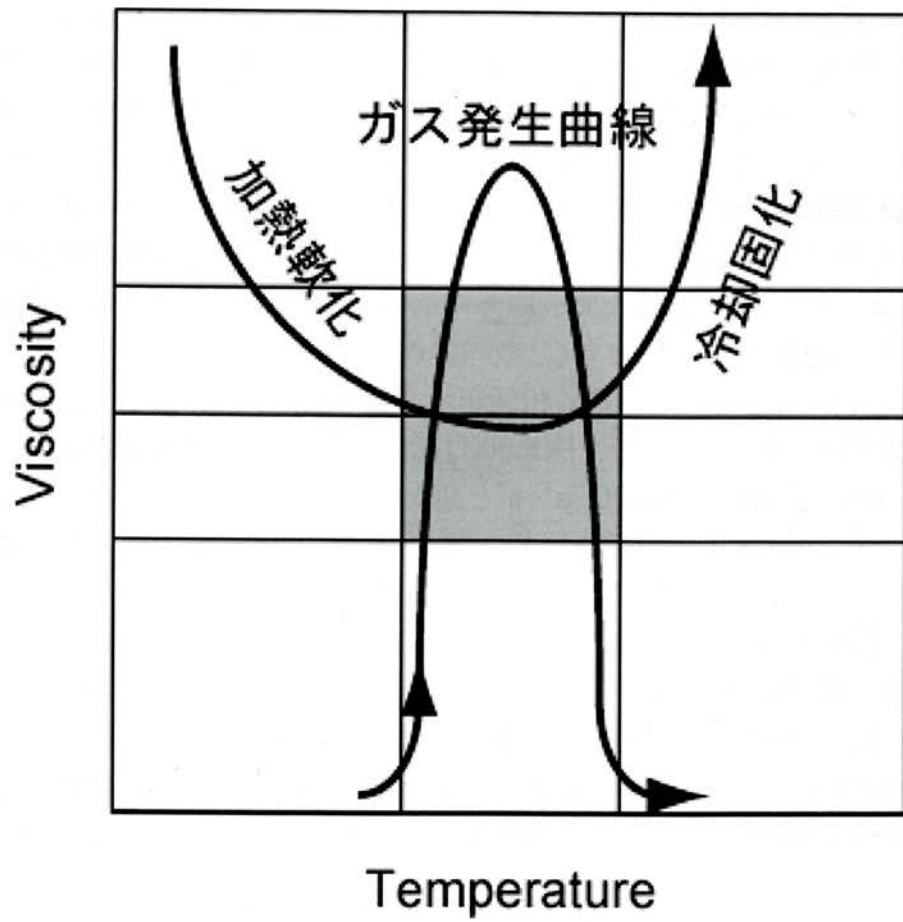


Fig.5.1 Matching of viscosity and gas occurrence

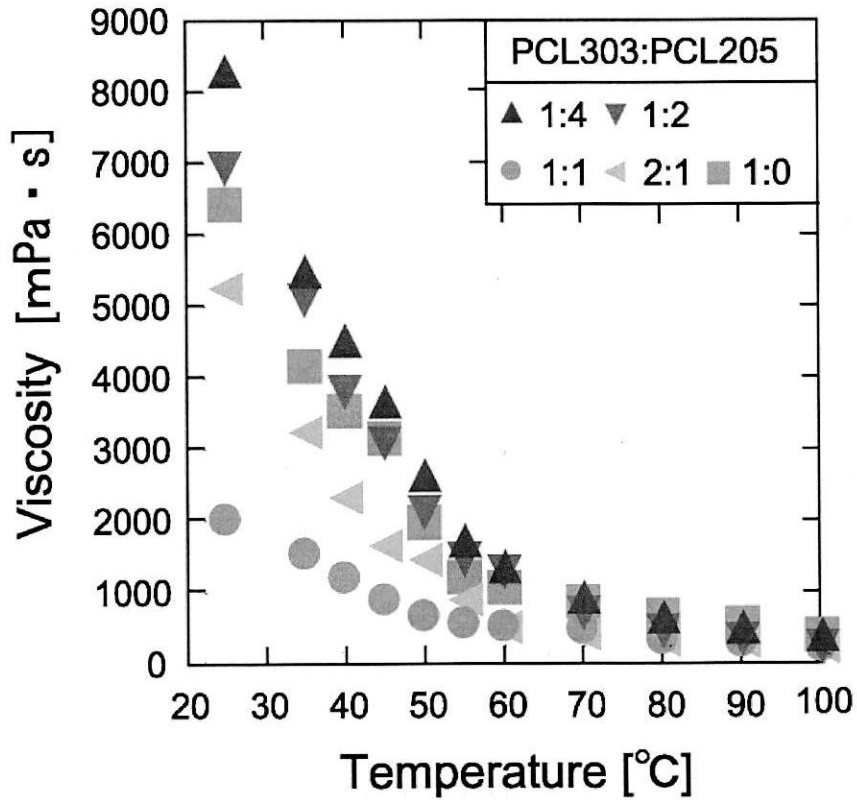


Fig.5.2 Correlation of viscosity and temperature by mixed ratio

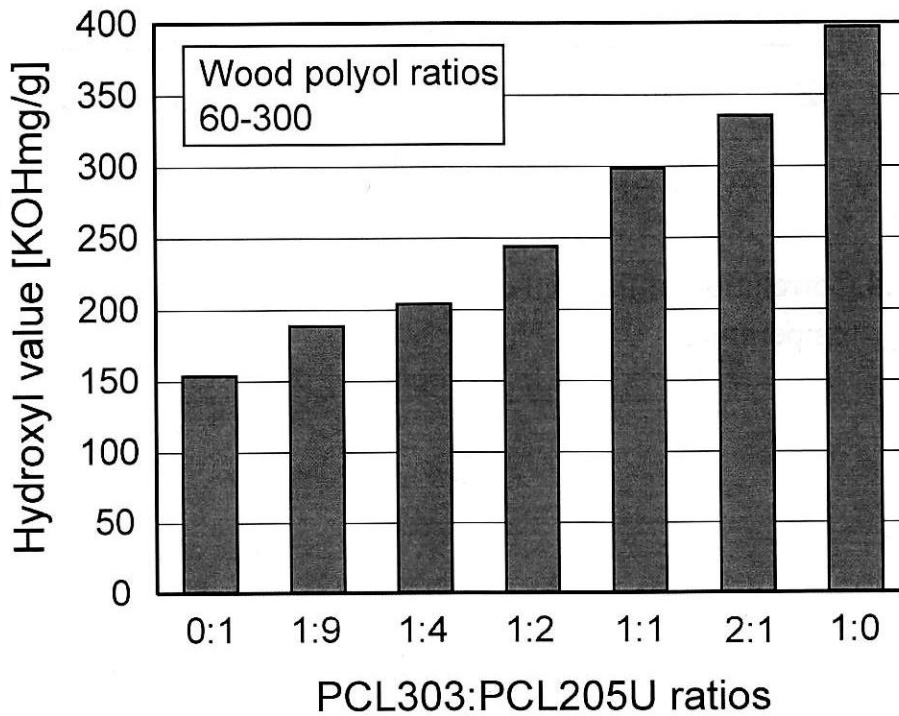


Fig.5.3 Hydroxyl value of liquefied mixture by mixed ratio

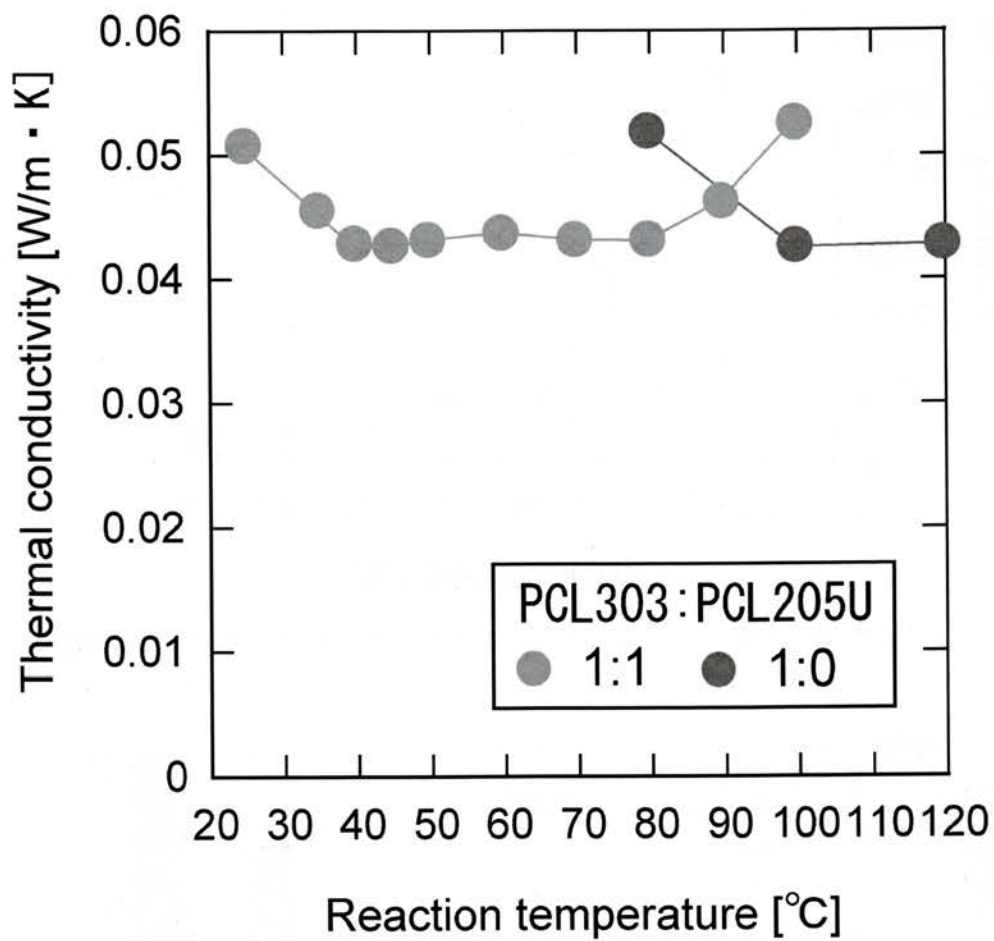


Fig.5.4 Correlation of thermal conductivity of the foam and reaction temperature

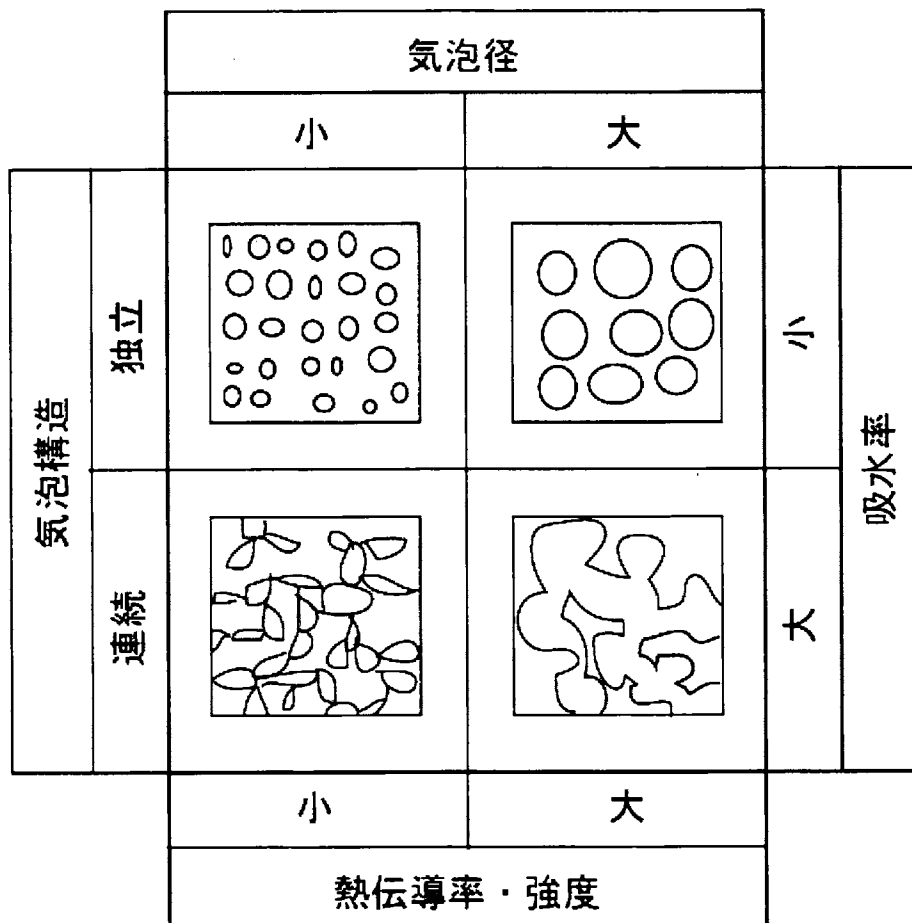


Fig.5.5 Relation between bubble structure and physical properties

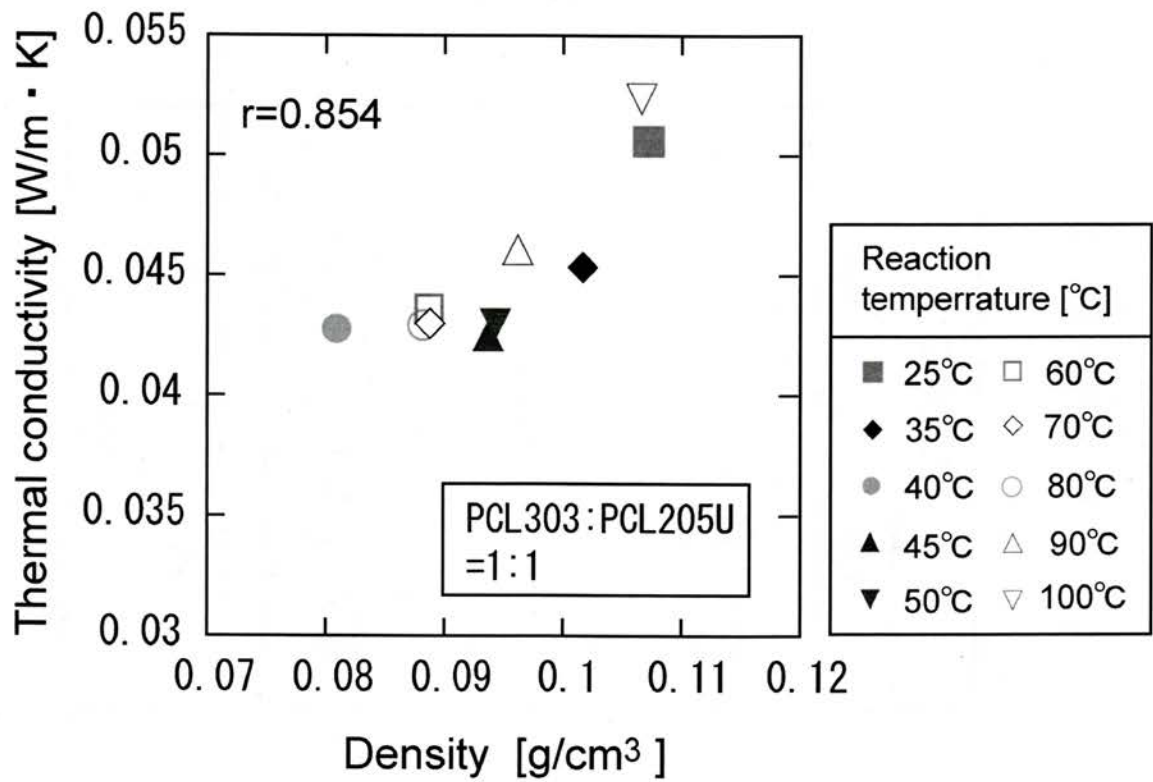


Fig.5.6 Correlation of thermal conductivity and density of the foam by reaction temperature

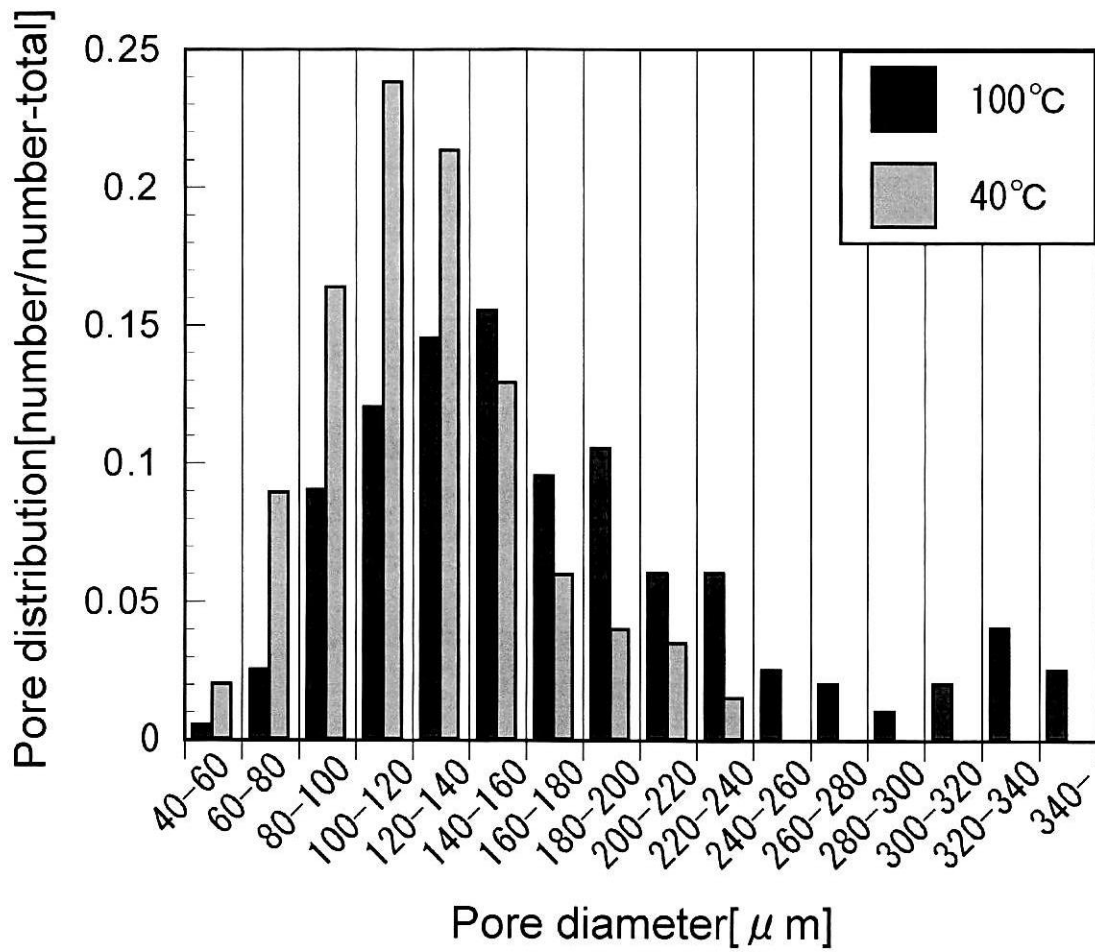


Fig.5.7 Pore distribution by reaction temperature at 40°C and 100°C

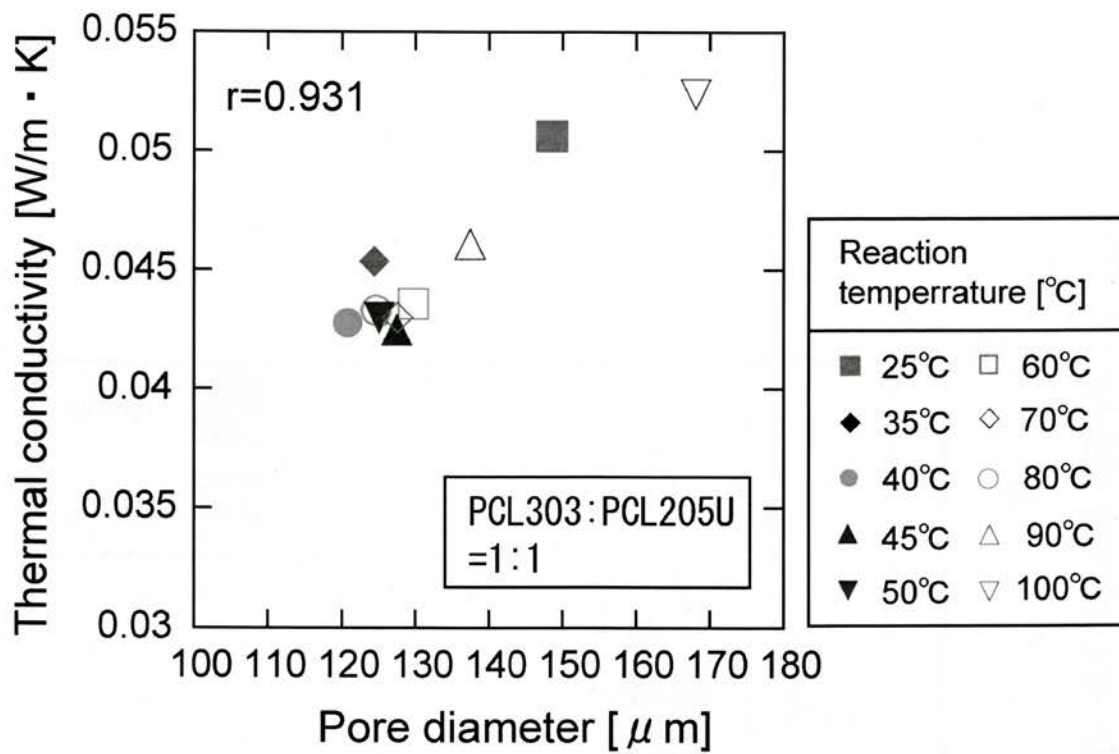
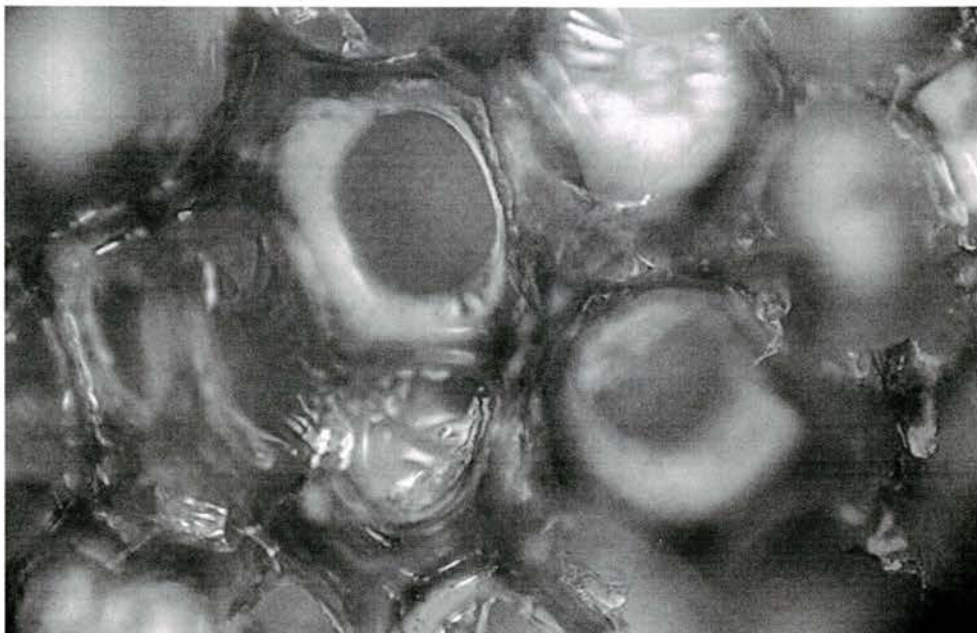


Fig.5.8 Correlation of thermal conductivity and pore diameter of the foam by reaction temperature



PCL303:PCL205U=1:1 Reaction temperature:40°C
× 500

Fig.5.9 Bubble structure of the foam

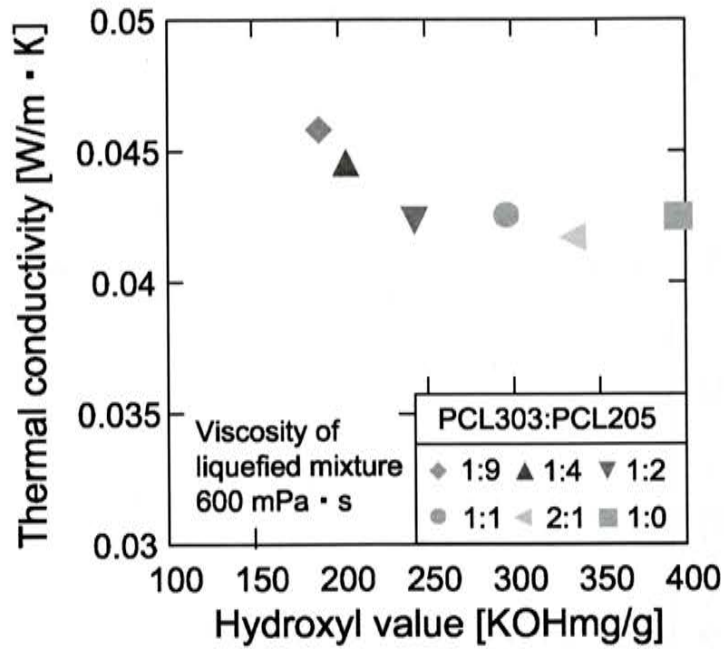


Fig.5.10 Correlation of thermal conductivity of the foam and hydroxyl value of liquefied mixture by mixed ratio (Viscosity of liquefied mixture:600mPa · s)

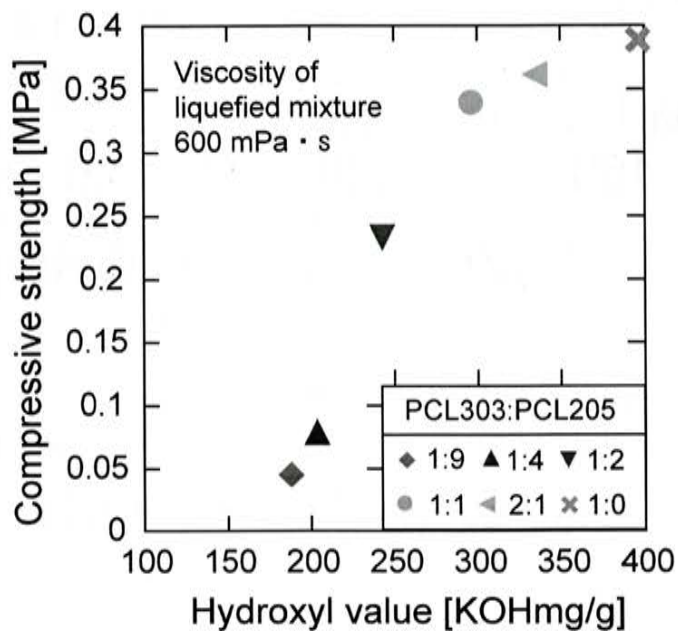


Fig.5.11 Correlation of compressive strength of the foam and hydroxyl value of liquefied mixture by mixed ratio (Viscosity of liquefied mixture:600mPa · s)

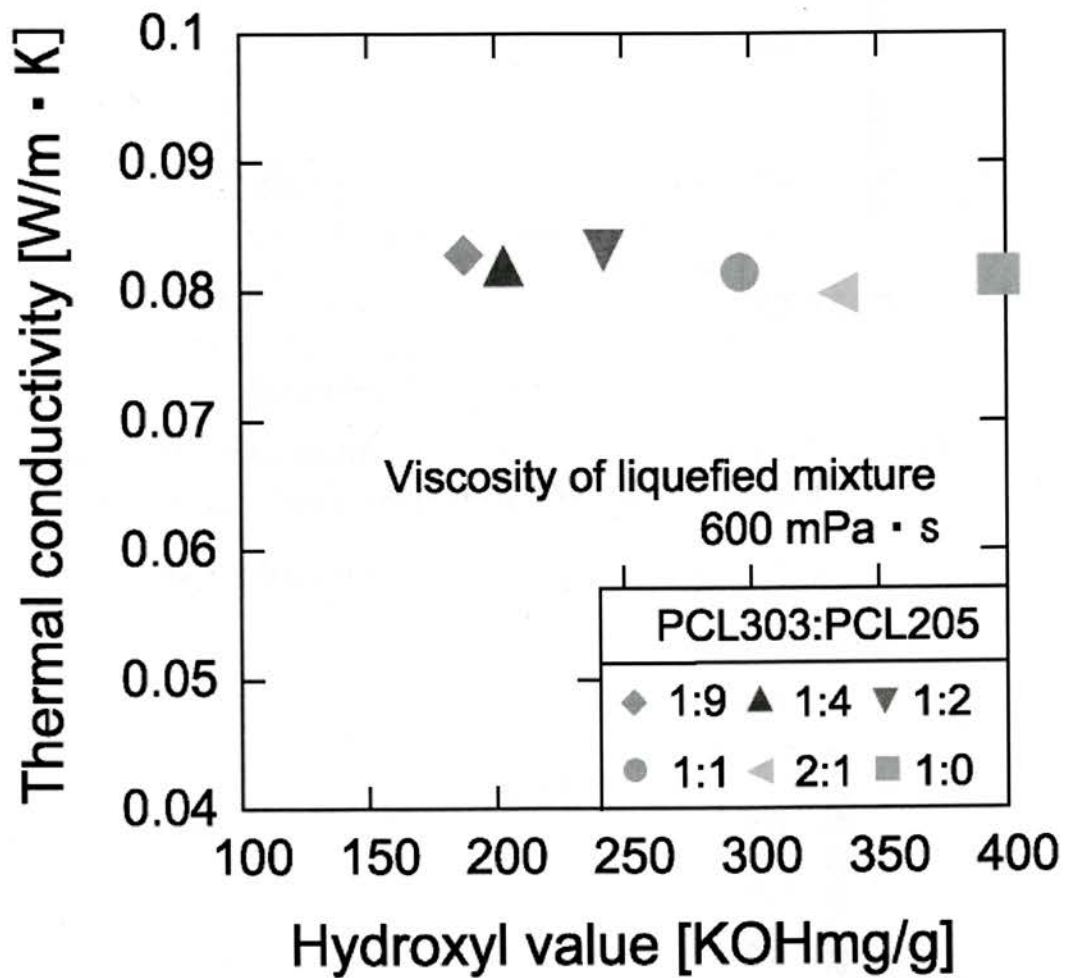


Fig.5.12 Correlation of thermal conductivity of the powder foam and hydroxyl value of liquefied mixture by mixed ratio (Viscosity of liquefied mixture:600mPa · s)

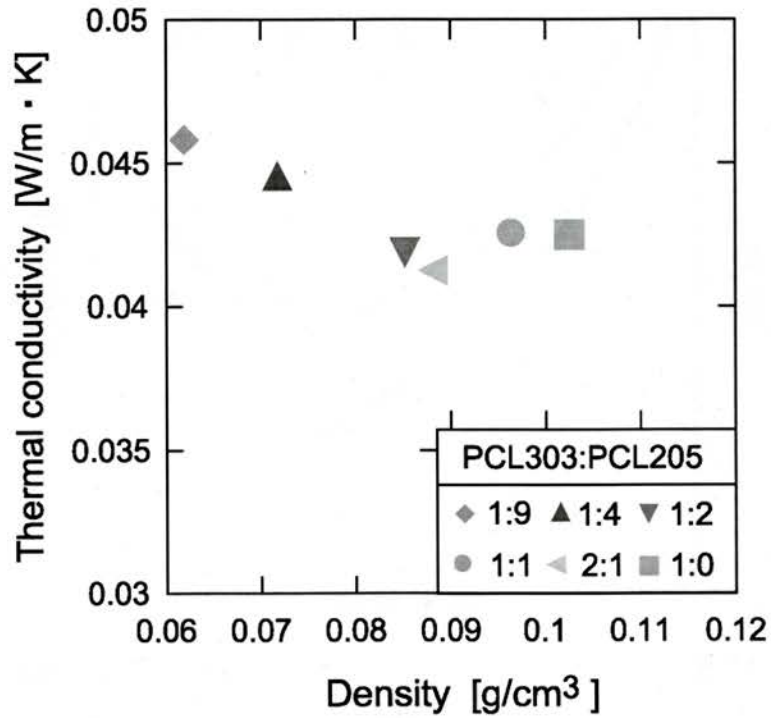


Fig.5.13 Correlation of thermal conductivity and density of the foam by mixed ratio

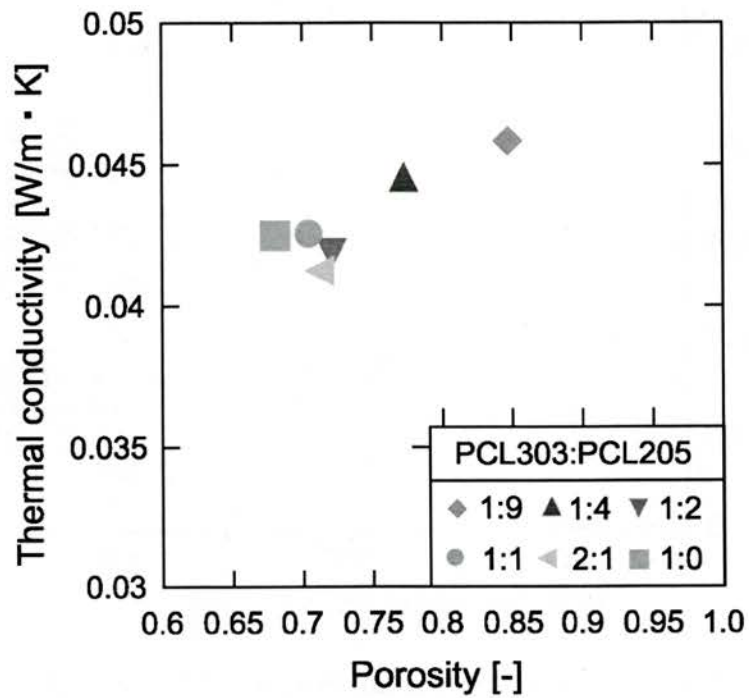


Fig.5.14 Correlation of thermal conductivity and porosity of the foam by mixed ratio

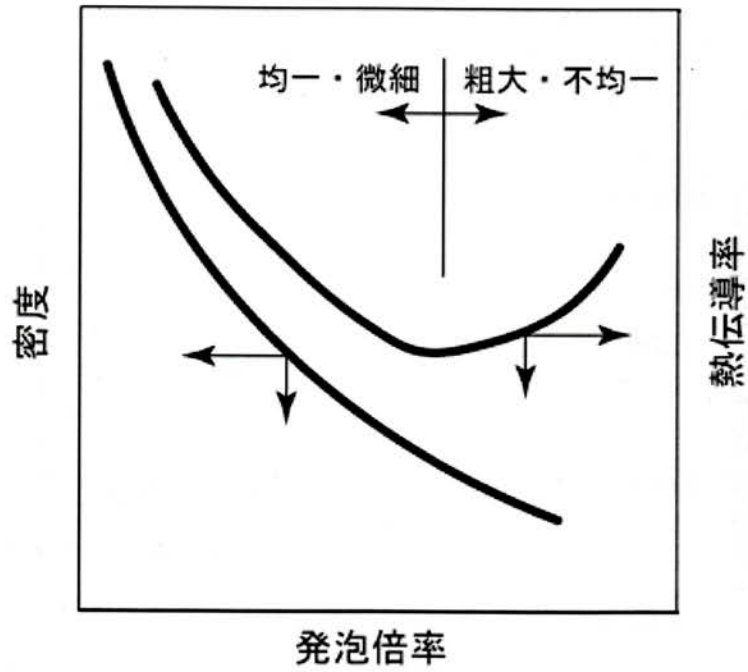


Fig.5.15 Relation between the density and thermal conductivity of the foam

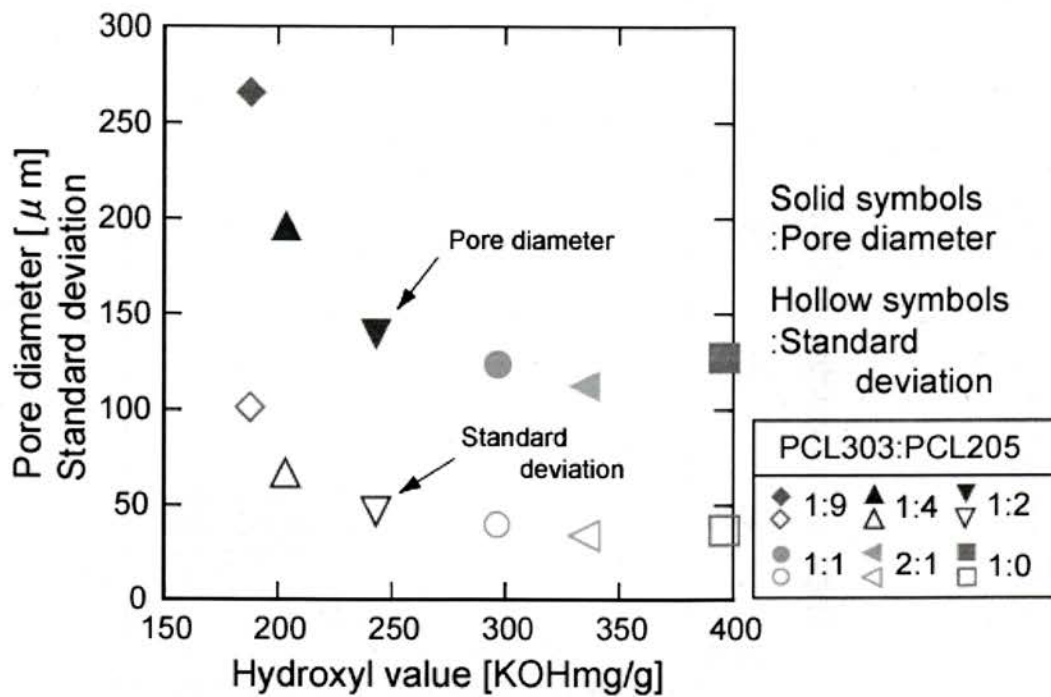


Fig.5.16 Correlation of pore diameter of the foam and hydroxyl value of liquefied mixture by mixed ratio
(Viscosity of liquefied mixture:600mPa · s)



PCL303:PCL205U=1:1



PCL303:PCL205U=1:9

× 5 0 0

Fig.5.17 Bubble structure of the foam by mixed ratio

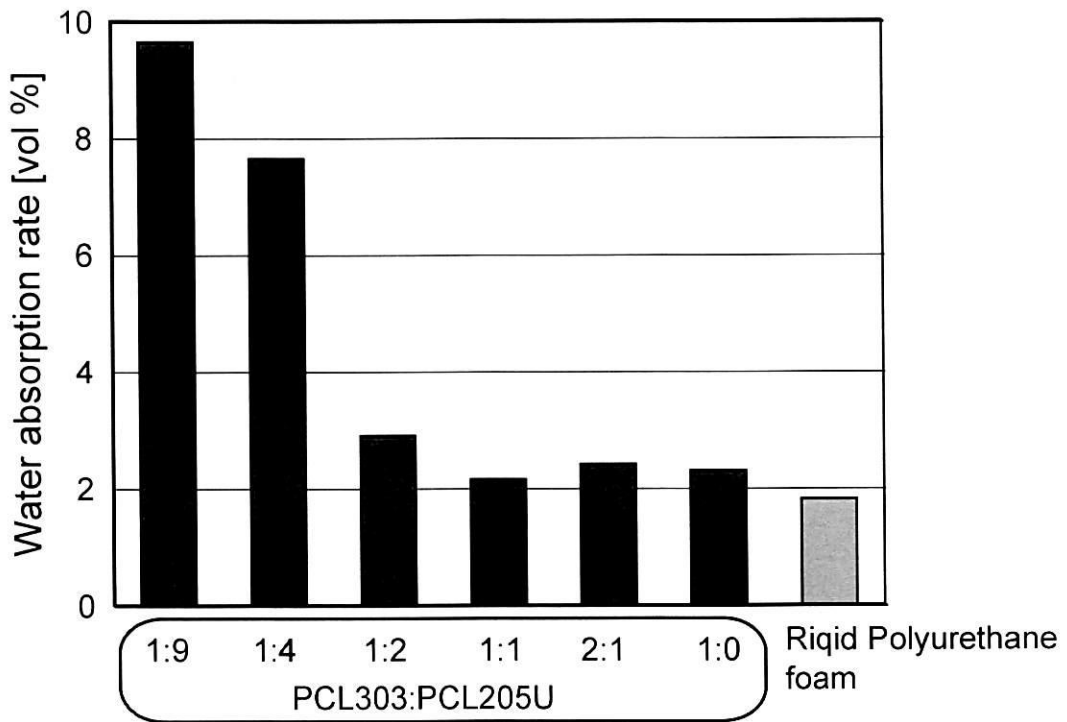


Fig.5.18 Water absorption rate of the foam by mixed ratio
(Viscosity of liquefied mixture:600mPa · s)



PCL303:PCL205U=1:9
× 5 0 0

Fig.5.19 Bubble structure of the foam

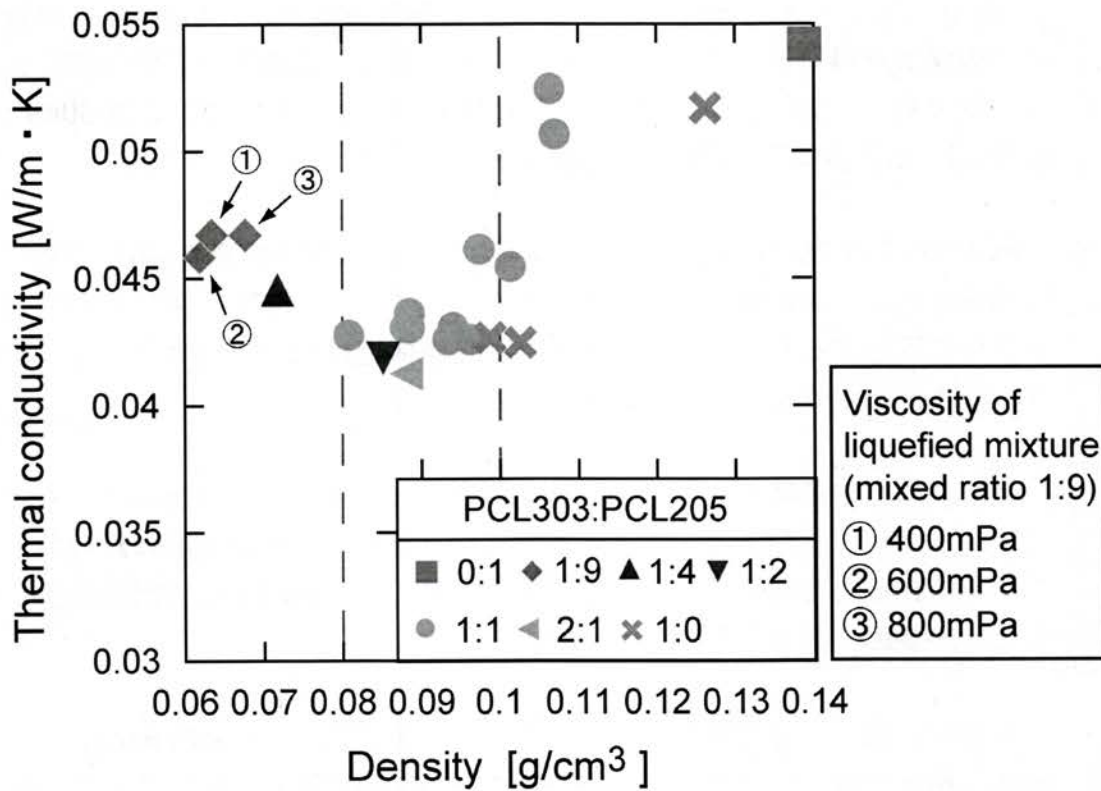


Fig.5.20 Correlation of thermal conductivity and density of the foam by mixed ratio

6. 結論

本研究ではポリオールを溶媒とした液化木材を用いて、新規の発泡体を合成し、その技術開発および物性評価を行い、断熱材への応用の可能性について検討した。その結果、以下の知見を得た。

- PCL303 と PCL205U の混合溶液を液化溶媒として用いた結果、ポリオール 300g に対して木屑 60g を液化した場合、PCL303:PCL205U=1:1 の混合割合の溶媒より得られた液化木材の粘度が最も低く、広範囲の温度領域において一定であり、また、水酸基価も十分な値を示した。その粘度は $2000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25°C)、水酸基価は 297KOHmg/g であった。
- PCL303:PCL205U=1:1 の条件で得られた液化木材は低温の 40°C でも高い断熱性を持った発泡体を合成することが可能であり、強度に関しても従来の断熱材に匹敵する物性を示した。また、気泡構造は独立気泡構造となっており、優れた耐水性を持っていることがわかった。
- 発泡体は発泡倍率が大きくなり密度が低くなっても、熱伝導率はある点まで下がった後、再び上昇することが明らかとなり、それは空隙の割合が大きくなりすぎると気泡径が粗大で不均一となり、また連続気泡の割合が多くなることが要因であることがわかった。
- 断熱材に適した発泡体を合成するためには水酸基価 240KOHmg/g 以上の適度な粘度を持った液化木材を用いることが必要であり、断熱性の高い発泡体の物性として、密度は $0.08\sim 0.1\text{g/cm}^3$ であり、均一で微細な気泡を有していることが重要であることがわかった。

APPENDIX

A-1 発泡体の生分解性の検討

ゼロエミッションの考えに基づき循環型社会を目指す上で、地球環境への負荷を極限まで減らし、完全にリサイクルできるものや地中の微生物によって分解されるもの等を製造することが要求される。

本研究で合成する発泡体は木材を原料としていることから、生分解性等の木材特有の性質を持つことが期待できる。そこで、合成した発泡体サンプルについて埋没試験を行い、土中の菌類等による生分解性が見られるのか検討した。

A-1-1 実験方法

金沢大学角間キャンパス工学部近辺の山中を埋没場所とした。PCL303 を液化溶媒として使用し、溶媒 300g に対して 60g の木屑を溶かした液化木材より合成した発泡体を 100mm×30mm×5mm, 10mm に加工したものをサンプルとして用いた。また、同じ条件で加工した発泡スチロールを比較のために用意した。埋没前にサンプルは、乾燥機(東京理科機会(株), WFO-600ND)にて、温度 60℃ において 48 時間調湿し、重量を測定した。埋没後、30 日毎にサンプルを掘り出し、乾燥後、重量を測定した。

A-1-2 実験結果および考察

Fig.A.1 に、2 ヶ月経過した時点でのそれぞれのサンプルの重量変化を示す。Fig.A.1 より、埋没後、1 ヶ月では重量にほとんど変化は見られなかったが、2 ヶ月後には発泡体の重量変化が確認できた。また、Fig.5.9 に示すように、発泡体は独立気泡構造をしており、吸水性が低く水をはじく。しかし、試験後に掘り出した際のサンプルは土中の水分を吸収して湿っていた。これは、埋没することによって独立気泡を形成していた樹脂の壁が崩され、気泡が連通してしまう等の変化があったことを示唆している。埋没後の発泡体には確実に構造変化が起きており、本発泡体には生分解性があるといえることから、さらに長期的な観察が必要であると考えられる。

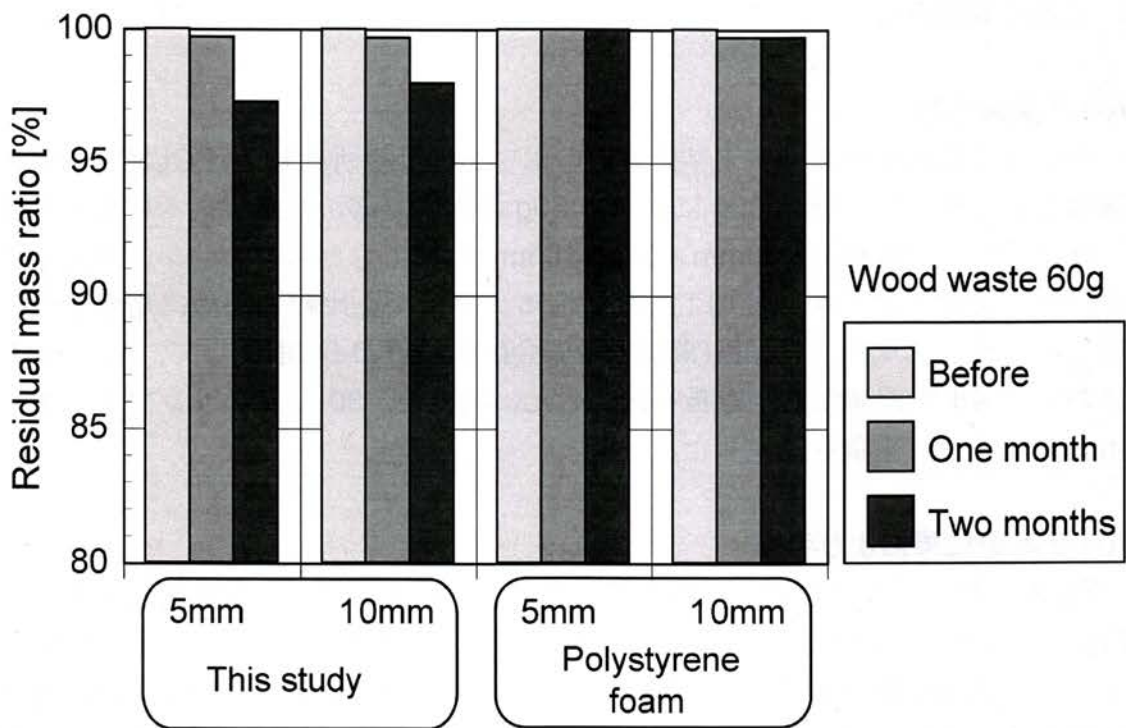


Fig.A.1 Change in the mass of the foam

Literature cited

- Yasuji Kurimoto, Shuichi Doi, Yasuo Tamura ; "Species Effects on Wood Liquefaction in Polyhydric Alcohols", *Holzforschung*, 53, 617-622 (1999)
- Yasuji Kurimoto, Shuichi Doi, Yasuo Tamura ; "Mechanical Properties of Polyurethane Films Prepared from Liquefied Wood with Polymeric MDI", *Bioresource Technology* 74, 151-157 (2000)
- Yasuji Kurimoto, Shuichi Doi, Yasuo Tamura ; "Wood Species Effects on the Characteristics of Liquefied Wood and the Properties of Polyurethane Films Prepared from the Liquefied Wood", *Biomass and Bioenergy*, 21, 381-390 (2001)
- Yaoguang Yao, Mariko Yoshioka, Nobuo Shiraishi ; "Combined Liquefaction of Wood and Starch in a Polyethylene Glycol/Glycerin Blended Solvent", *Mokuzai Gakkaishi*, 39(8), 930-938 (1993)
- Yaoguang Yao, Mariko Yoshioka, Nobuo Shiraishi ; "Soluble Properties of Liquefied Biomass Prepared in Organic Solvents I .The soluble behavior of liquefied biomass in various diluents", *Mokuzai Gakkaishi*, 40(2), 176-184 (1994)
- Yaoguang Yao, Mariko Yoshioka, Nobuo Shiraishi ; "Rigid Polyurethane Foams from Combined Liquefaction Mixtures of Wood and Starch", *Mokuzai Gakkaishi*, 41(7), 659-668 (1995)
- Tatsuhiko Yamada, Hirokuni Ono, ; "Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate", *Bioresource Technology* 70, 61-67 (1999)
- Katsuyuki Funaki, Yukio Nakayama, Yoshimasa Shimbo, Ken Matsumoto, Yukio Hirose, and Yoshiyuki Yamada ; "Preparation of the Foam Block using Waste Paper", *Research report*, 50, 42-47 (2000)
- Hiroyuki Miyake, Toshinori Kinoshita ; "Development and Physical Properties Evaluation of Soft Urethane Foams containing wood element", *Research report*, 83-88 (2002)
- W.C.Hupper ; "Cancer induction by Polyurethane and Polysilicone Plastics", *J.of National Canser Institute*, 33(6), 1005 (1964)
- Carl.U.Dernehe ; "Health Hazards Associated with Polyurethane Foams", *J.of Occupational Medicine*, 8, 59 (1966)
- D.R.Anderson ; "Thermal Conductivity of Polymers", *Chemical Review*, 66,677-691 (1966)
- A.J.Freeman ; "Handling Urethanes Property", *Mill and Factory*, 78 Mar (1965)
- *Modern Plastics*, 199 July (1963)
- 稲葉文 ; 修士論文,(2005)
- 白石信夫, 田村靖夫, 辻本直彦 ; "木材の溶液化および接着剤化(1)", *木材工*

- 業, 42(11), 2-8 (1987)
- ・ 白石信夫, 田村靖夫, 辻本直彦; "木材の溶液化および接着剤化(2)完", 木材工業, 43(1), 2-6 (1988)
 - ・ 五十嵐昭, 瀧上昭治, 三上哲弥; "飛粉を含んだポリウレタンの調整とその性質", 群馬県工業試験場研究紹介 (2001)
 - ・ 山田竜彦; "木材の液化技術の開発", 森林総合研究所研究成果選集 (1997)
 - ・ 横浜市環境事業局; セルロース系廃棄物資源化技術開発研究報告書 (2000)
 - ・ 山地賢治, 小木知子, 湯川英明, 坂井正康, 渡邊裕, 遠藤真弘, 正田剛, 横山伸也, 大内健二, 杉浦純, 美濃輪智朗, 木田健次, 小寺栄; バイオマスエネルギーの特性とエネルギー変換・利用技術, (株)エヌ・ティー・エス (2002)
 - ・ 松永勝治; 最新ポリウレタン材料と応用技術"ポリウレタン創製への道", (株)シーエムシー出版 (2005)
 - ・ 近藤武夫; 発泡体・多孔質体技術と応用展開, 東レリサーチセンター (1996)
 - ・ 竹内雍; 多孔質体の性質とその応用技術, フジ・テクノシステム (1995)
 - ・ 白石信夫; "木質系", 生分解性プラスチックハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス (1995)
 - ・ 日本工業規格; "発泡プラスチック, 硬質材料の圧縮試験", 日本規格協会, JIS K 7220
 - ・ 日本工業規格; "プラスチック引張り試験法", 日本規格協会, JIS K 7113
 - ・ 日本工業規格; "ポリウレタン用ポリエーテル試験方法", 日本規格協会, JIS K1557
 - ・ 日本工業規格; "発泡プラスチック, ポリエチレン試験方法", 日本規格協会, JIS K6767

Abstract

Woody biomass is the renewable organic resources, and it has the feature of absorbing and fixing carbon dioxide. It is also paid attention as the energy resource of environmental harmony type due to its abundance. A much amount of wood waste is ,however, being scraped without being used. Therefore, it is necessary to use the wood waste effectively from a viewpoint of global environmental conservation and zero emission. General heat insulators such as the glass wool, the polystyrene foam and polyurethane foam are being scraped as industrial waste. And environmental disruption of waste materials have been developing rapidly.

In this study, wood waste was liquified by polyol in the presense of sulfuric acid as a catalyst, and the foam was synthesized by using liquefied wood. In addition, some properties of liquefied wood and physical properties of the foam synthesized in various conditions were evaluated, and compared to that in heat insulator for construction.

The viscosity and the hydroxyl value of liquefied wood were controlled by mixing PLACCEL303 and PLACCEL205U used as solvent. The correlation between the thermal conductivity and the density or state of the bubble of foam were investigated. The high foam magnification and low density were subjected to synthesize high thermal insulating properties. We have understood that the thermal conductivity probably increases by the influence of the radiation of heat transmission, even if the density is low. It was found that the uniform and minuteness diameter of the bubble were required to improve the thermal insulating properties.