<総説>

(受理: 平成 24 年 8 月 6 日)

液化木材樹脂の木質パネル用接着剤への応用

Application of Liquefied Wood Resin

Adhesives to Wood Composite Panels

小林 正彦*

Masahiko KOBAYASHI

1. 天然系接着剤の近年の開発動向

現在、環境問題の顕在化に伴い循環型の資源利用が求められている。特に、生物資源（バイオマス）は比較的短期に再生産が可能な持続的資源であるため、石油に代わる新しい原料、もしくはエネルギー源として期待されている。平成 21 年 12 月に公表された森林林業再生プランでは、低炭素社会の構築のために木質バイオマスの利用促進が挙げられており、国策として、木材自給率 50% を達成すべく、具体的な取り組みがなされている。特に、これまで利用が困難であった林地残材、建築解体材、工場廃材等、低質木質資源の有効利用に関して関心が高まっている。このような低質木材の有効利用の一つとして、集成材、木質パネル産業は大きな役割を果たしている。集成材、木質パネルの製造には接着剤の使用が不可欠であるが、1940 年代以降、性能の安定性、保存性に優れている等の理由から、ユリア樹脂接着剤、メラミン・ユリア共縮合樹脂接着剤、メラミン樹脂接着剤、フェノール樹脂接着剤、及びレゾルシノール樹脂接着剤等の合成系接着剤の使用が主流であった。現在は、ホルムアルデヒドを中心とした VOC 問題等の顕在化により、水性高分子・イソシアネート系接着剤の使用が増加している。同時に、バイオマスの有効利用、非化石資源利用による環境負荷の低減という側面から、バイオマスを原料として用いた天然系接着剤が見直されてきている。木質材料用の天然系接着剤は大きく多糖類系 (polysaccharide)、タンパク系 (protein)、木材成分系 (wood components)

に分類できる。最近 5 年間 2007 年から 2011 年の木質材料用天然系接着剤関連の文献数を図 1 に示した。最も文献数の多いのは、木材成分系（多糖類系、タンパク系との混合系を含む）、続いてタンパク系、多糖類系、その他となっている。その他には天然ゴム系、無接着剤接着等を分類し

図 1 5 年間 (H7~H11) の木質材料用天然系接着剤に関する主成分別の文献数

小林 正彦

略歴: 2002 年、筑波大学大学院農学研究科博士課程農林工学専攻修了、博士 (農学) 取得。種々の職を経て、2012 年、独立行政法人森林総合研究所に入所、現在に至る。

専門: 木材・プラスチック複合材料の製造と評価。

* (独) 森林総合研究所 木材改質研究領域 機能化研究室
茨城県つくば市松の里 1 〒305-8687
Forestry and Forest Products Research Institute
Department of Wood Improvement
Chemical Processing Laboratory
1 Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki, 305-8687, Japan

た。以下に木質材料用途の天然系接着剤開発に関する最近の研究動向の詳細を述べる。

これまでの多糖類系接着剤に関する研究は、デンプンの利用に関するものが主であったが、接着強度や耐水性に問題があるのが現状である。これらの問題を改善するために、ビニルアセテートモノマーをトウモロコシデンプンに付加し、強度、耐水性を高めるといった研究¹⁾やシリカのナノパーティクルを添加することで、接着剤樹脂の物性を向上させる等の研究²⁾、アクリロニトリルを用いて、シアノエチル化し、接着強度を高める³⁾等の研究が行われている。他にも米ぬか^{4,5)}やケナフ芯部⁶⁾の粉末、キトサン等をベースとした接着剤の開発等、様々な新しい技術開発が行われており、注目を集めている。梅村らはキトサンを合板用接着剤に用いることにより、ユリア樹脂接着剤よりも高い接着性能が得られ、グルコースの添加により更に接着性能が向上すること、キトサン-酢酸溶液を用いて製造したパーティクルボードが高い物性を示すこと等を明らかにしている^{7,8)}。その他にも、セルロースナノファイバーを補強剤として添加する⁹⁾、また、製紙スラッジ等をフィラーとして用いるといった接着剤の主剤としてではなく助剤としての利用も広く検討されている^{10,11)}。

タンパク系接着剤に関する研究の大半は大豆タンパクを用いたものである。具体的には大豆たんぱくの変性、種々のポリマーとの混合、添加物による機能化等が検討されている。タンパクの変性に関しては、水酸化ナトリウム等によるアルカリ変性¹²⁾の他、濡れ性の向上を目的とした尿素による変性^{13,14)}、ラウリル硫酸ナトリウムによる界面性能の向上¹⁵⁾、耐熱性等種々の機能性の付与を目的としたクエン酸、ホウ酸変性¹⁶⁾、グリシジルエーテル化による反応性の向上¹⁷⁾等、様々な研究が行われている。他樹脂との混合に関しては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン-ユリア共縮合樹脂等との混合系樹脂^{18~20)}、ポリエチレンイミン-無水マレイン酸-水酸化ナトリウム混合系硬化樹脂^{21~23)}、ラテックスとの混合系樹脂²⁴⁾、脂肪族ポリケトンとの混合系樹脂²⁵⁾、エポキシ樹脂との混合系樹脂²⁶⁾、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート(pMDI)との混合系樹脂²⁷⁾等の接着性能に関する研究等が行われている。添加剤に関しては、種々のナトリウム塩²⁸⁾やシリカナノ粒子の添加²⁹⁾による接着性能の向上技術開発等が行われている。

大豆タンパク以外には、乳清タンパクをベースにした接着剤の研究^{30~33)}が多く、続いて、穀物由来のグルテンベースの接着剤に関する研究^{34,35)}が行われており、大豆タンパクと比較して問題があるとされている耐水性向上技術に関して様々な知見が得られている³⁶⁾。他にも、牛の血清アルブミンベースの接着剤^{37,38)}、羽毛ケラチンベースの接着剤³⁹⁾、更には、海洋生物であるムラサキイガイの接着性

タンパク質ベースの接着剤⁴⁰⁾、バイオディーゼルの原料であるナンヨウアブラギリ由来のタンパク質とポリケトンによるエマルジョンタイプの木質材料用接着剤の開発⁴¹⁾等、多岐にわたる研究が行われている。

木材成分系接着剤に関してはタンニン、リグニンの利用が中心である。タンニン原料には、アカシアタンニン、ミモザタンニン、ケブラチオバークタンニン、ブドウの搾りかす由来のタンニン等が用いられており、タンニンの自己縮合に及ぼすアルデヒドや尿素、さらにはイソシアネートやグリオキサール、ヘキサミン、トリス(ヒドロキシメチル)ニトロメタン等の硬化剤の添加効果や、それぞれの硬化剤を用いて調製したタンニン接着剤の性能の検討等が行われている^{42~45)}。また、フェノール樹脂やレゾルシノール樹脂等へ添加することで、接着性能を低下させることなく石油由来樹脂の一部をタンニンに置き換えることを目的とした研究が数多くみられた^{46~51)}。他にも、縮合型タンニンから調製したタンニンゲルとイソシアネートとの混合系樹脂⁵²⁾や、ポリアクリルアミド等との混合系樹脂の開発⁵³⁾等が行われている。リグニンに関しては、草本リグニン、広葉樹リグニン、針葉樹リグニン由来の、クラフトリグニン、オルガノソルブリグニン、ソーダリグニン、リグノスルホン酸等が用いられている⁵⁴⁾。リグニンは複雑に結合した芳香族化合物であるため、その芳香族性を利用し、フェノール樹脂接着剤におけるフェノール^{55~58)}及びレゾルシノール樹脂のレゾルシノール^{59~61)}の代替を目的とした研究が大半を占めている。加えて、リグニンを加ヨウ素酸塩で活性化し、フルフリルアルコールと反応させることによる、新規の樹脂接着剤の開発や⁶²⁾、メチロール化、フェノール化、グリオキサール化によりリグニンを変性し混合系樹脂原料とする研究等が行われており^{63~66)}、さらに、木材から一段階反応でリグニンを分離する際に生成するリグノフェノールを樹脂原料および硬化剤とする^{67~69)}等、リグニンに多様な反応性官能基を付加し、変性することによる接着剤等への応用に関する研究が盛んに行われている。タンニンとリグニンの混合系樹脂接着剤の開発に関しては、ヘキサミンや、グリオキサールを硬化剤として用いた系での接着性能の評価等の研究が行われている^{70~75)}。木材成分は多糖類、タンパクとも組み合わせられ、それぞれの混合系に関しても様々な研究が行われている。具体的には、耐水性に劣るコーンスターチに耐水性を付与するためタンニンと複合化した混合系樹脂への尿素、ヘキサメチレンテトラミン、フェノール樹脂等の硬化剤、および耐朽性試薬(ハウ砂)の添加効果の検討^{76~81)}や、グリオキサール化およびヒドロキシメチル化したタンパクとタンニンの混合系樹脂をヘキサミンやイソシアネート等の硬化剤で硬化した樹脂接着剤の性能評価^{82,83)}等が挙げられる。これまで述べてきた木材成分由来の原料を用いた接着剤に関す

る研究は、リグニン、タンニン等を分離して利用するものであるが、木材及び植物成分全体を丸ごと利用する方法の一つとして、木材液化と木材液化生成物(液化木材)の利用が挙げられる。次章にその詳細を述べる。

2. 木材液化の概要と木材液化生成物の木材接着材への応用

木質バイオマスの有効利用法の一つとして木材をフェノール、レゾルシノール^{84,85)}、多価アルコール、オキシエチレンオリゴマー、そして炭酸エチレン⁸⁶⁾などの有機溶媒中で処理することにより溶媒可溶性液状物質に転化させる手法が開発され^{87,88)}、木材の液化技術として広く研究されている^{89~96)}。主な木材液化法には高温高压法と酸触媒法がある。高温高压法は木粉と液化溶媒を高压下、240~270℃で30~150分間処理することで液化生成物を得る手法である。一方、酸触媒法は硫酸などの酸触媒を用い、150℃で0.5~3時間加熱することで液化生成物を得る手法である。酸触媒法は常圧下で反応が進行するため、より簡便な手法として広く用いられている。木材液化反応は木材主成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの加溶媒分解反応である^{97,98)}。すなわち、従来のソルボリシスパルプ化法⁹⁹⁾の条件を過激にした方法であると考えることができる。従って、反応初期にリグニンと炭水化物の結合が切れ、リグニンが低分子化を伴って可溶化し¹⁰⁰⁾、続いてヘミセルロース、非結晶セルロース、結晶セルロースという順で分解、液化が起こる⁸⁸⁾。

液化木材の応用、利用に関しては、フェノールを液化溶媒として用い調製した液化木材をホルムアルデヒドと反応させ、フェノール系樹脂を合成し、木材用接着剤として応用する研究や^{101~104)}、市販のフェノール樹脂接着剤、メラミン樹脂接着剤、メラミン-ユリア樹脂接着剤と混合し、石油由来の接着剤の一部を置き換えることを目的とした研究が行われている^{105,106)}。多価アルコール類を液化溶媒として用いて調製した液化木材に関しては、イソシアネートと反応させウレタン系樹脂及び発泡接着剤として応用するという研究^{107~110)}や、エピクロロヒドリンとビスフェノールAを用いてエポキシ化して樹脂化し、木材接着材に利用する等の研究報告がある^{84,85,111,112)}。

3. 液化木材/エポキシ化合物混合系樹脂接着剤の調製

本総説では、国内の林業、木材産業活性化の観点から、国産材の一つであるスギを選択し、多価アルコール、オキシエチレンオリゴマーを液化溶媒に用い、硫酸触媒法で液化し、液化生成物とエポキシ化合物との混合による混合系樹脂の開発と木材接着剤への応用について検討を行った結果を紹介する。

液化木材は粘潤な液状物質であるため、これを樹脂製品として利用するためには、反応を制御しやすい方法で再び高分子化することが必要である。多価アルコール系液化木材が持っている官能基の多くは水酸基もしくはカルボキシル基である。従って、多価アルコール系液化木材と組み合わせることのできる化合物は反応性に富んでいる化合物に限定される。本研究では様々な化合物の中からエポキシ化合物を選択した。エポキシ化合物のエポキシ基は非常に反応性に富んでおり、酸触媒、塩基触媒の存在下で容易に開裂し硬化が起こる。図2はエポキシドの反応の模式図である。(a)は、エポキシドとアミンとの反応を示している。アミンはエポキシドとの反応が早く、発熱が大きい代表的な硬化剤である。液化木材中に多量に含まれる水酸基は、エポキシドと(b)の様に反応し、エーテル結合を形成する。また、液化木材中に含まれているカルボキシル基は(c)の様な反応によりエステル結合が形成すると考えられる。また、二官能性のエポキシ化合物は、(d)の様に、架橋構造を形成する。複数の官能基を持った化合物とこのような様々な反応の組み合わせにより、木材由来のポリマーが三次元の架橋構造を形成すると考えられる。

液化木材/エポキシ樹脂の調製方法について述べる。スギ木粉とポリエチレングリコール/グリセリン4/1の混合溶媒を等量で混合し、硫酸触媒の存在下で150℃に加熱することで液化した。水溶性エポキシ化合物として、エチレ

図2 エポキシ化合物と液化木材中の水酸基やアミン硬化剤による架橋反応

ングリコールオリゴマーのジグリシジルエーテル (EGDGE)、油性エポキシ化合物としてビスフェノール A のジグリシジルエーテル (DGEBA) を選択し、それぞれのエポキシ化合物を液化木材と混合した。その後アミン硬化剤を加え、90～180℃で加熱することにより硬化樹脂を調製し、物性の検討を行った。その結果、液化木材は水溶性、油性いずれのエポキシ化合物とも混合が可能であった。動的粘弾性試験では、すべての硬化樹脂においてガラス転移に起因する単一ピークが観察され、硬化樹脂系が相溶系であることが明らかとなった。EGDGE を用いて調製した硬化樹脂系では木材含有率を高くすることにより、ガラス転移に起因するピークの幅が広くなり高温側にシフトするという結果を得た^{113, 114)}。ガラス転移に起因するピークの幅が広くなることは、架橋密度の分布の幅が広いことを意味しているため、一種の IPN (Interpenetrating Polymer Networks) 構造^{115, 116)}の形成が推定された。また、高温域にゴム弾性に基づく平坦部が認められ、三次元的な架橋構造の形成が示唆された。結論として、様々なエポキシ化合物を用いることにより、また木材含有率を変化させることにより、様々な物性を持った樹脂の合成が可能であることが判明した。

4. 液化木材/エポキシ化合物混合系樹脂中の木材含有率の増加

木材の液化反応においては反応の進行とともに、一旦液化した木材が再縮合し、溶媒不要残渣を生じることが知られている¹¹⁴⁾。縮合反応は木材含有率を高くするに従いおこり易くなるため、液化木材中の木材含有率を増加させることは困難であった。ここでは、液化木材の木材含有率を増加させるための方法の一つとして、木粉原料のオゾン前処理について種々の検討を行った結果を紹介する^{117, 118)}。オゾンは強力な酸化剤であり、不飽和結合を選択的に攻撃し酸化する。リグニンの芳香環はオゾン処理により開裂し、ムコン酸誘導体が生成することが知られている¹¹⁹⁾。オゾ

ン処理は、スギ木粉をジオキサン/メタノール比が4/1の混合溶媒中に拡散し、オゾン濃度3%の酸素をバブリングすることにより行った。オゾン処理量は試料1gに対し0.23gとした。オゾン処理を行ったスギ木粉の多価アルコール系液化挙動を解析した結果、液相でオゾン処理を行った系で液化木材成分の縮合反応を抑制できる事が明らかとなった。オゾン処理セルロースモデルを単独で液化した系では、木材と同様に残渣率の低下が認められたが、オゾン処理リグニンのモデルを単独で液化した系では、著しい縮合反応が観察された。X線回折など種々の分析結果から、木材液化においてオゾン処理の効果が見られた原因は、リグニンの芳香環の開裂によるものではなく、非結晶セルロースのグルコシド結合の開裂等による低分子化によるものであることが示唆された。

木材をオゾン処理することにより木材液化反応における縮合反応を抑制できるという研究成果に基づき¹¹⁷⁾、液相オゾン処理木材を液化した。その結果、既法では木材含有率50%が限界であったのに対し、67%の液化木材の調製が可能であった。調製した高木材含有液化木材は従来の液化木材と同様、EGDGE、DGEBAとのブレンドが可能であり、硬化樹脂の合成が可能であった。アミン硬化剤では急速に反応が進行してしまうため、部分硬化がおこり、相溶性が低下したが、反応性の低いカルボン酸系硬化剤であるクエン酸を用いることで硬化樹脂の物性を改善することが可能であった。実用性を評価するために硬化樹脂の引張試験を試みた。その結果を表1に示す。EGDGEを用いて調製した木材含有率44%の硬化樹脂は、初期弾性率の平均値は1.4GPaと高い値を示し、引張強さの平均値は39MPaであり、市販の不飽和ポリエステル樹脂程度の強度を示した。

DGEBAを用いて調製した木材含有率44%の硬化樹脂は、荷重をかけ始めてから伸びをほとんど示すことなく脆性破断に至った。初期弾性率は2.4GPa、引張強さは58MPa

表1 クエン酸を用いて硬化した液化木材-エポキシ樹脂の引張性能に及ぼす液化木材/エポキシ化合物比 (L/E 比) の影響

	引張弾性係数(GPa)		引張強度(MPa)		最大ひずみ(%)	
	Ave.	SD	Ave.	SD	Ave.	SD
液化木材/水溶性エポキシ樹脂, L/E比=1/0.5	1.4	0.20	39	1.8	9.1	2.9
液化木材/水溶性エポキシ樹脂, L/E比=1/0.25	0.66	0.24	29	1.8	9.4	1.5
液化木材/油性エポキシ樹脂, L/E比=1/0.5	2.4	0.19	58	6.8	4.0	0.64
液化木材/油性エポキシ樹脂, L/E比=1/0.25	2.1	0.24	43	5.0	3.6	0.69

Ave.; 平均, SD; 標準偏差

であった。これは市販のフェノール樹脂に匹敵する強度である。DGEBA を用いて調製した木材含有率 53% の硬化樹脂は、木材含有率 44% の硬化樹脂と同様荷重をかけ始めてから伸びをほとんど示すことなく破断にいたった。しかし、初期弾性率の平均値は 2.1GPa、引張強さの平均値は 43MPa であった。高木材含有量の液化木材を用いることにより、最終製品中の木材含有率が最大で 53.3% の相溶系硬化樹脂の調製が可能であった。DGEBA を用いた系で、市販のメラミン樹脂、フェノール樹脂等と遜色の無い引張強度を示す硬化樹脂の調製が可能であることが明らかとなった。

5. 液化木材/エポキシ化合物混合系樹脂接着剤の接着性能の評価

液化木材及び液化木材/エポキシ樹脂を集成材用の接着剤として利用することを想定し、カバ木材を液化木材及び液化木材/エポキシ樹脂で接着して引張せん断試験を行った結果を示す¹²⁰⁾。試験体は、150℃、10kgf/cm²、3時間の条件で熱圧することにより作成した。引張せん断接着強さは、JIS-K6851 に基づき、常態試験、60℃温水試験、繰り返し煮沸試験により評価した。その結果を図3に示す。A₀は液化木材を単独で用いた系の常態試験の結果を示している。液化木材の縮合反応により、液化木材は単独でも熱硬化するため、接着は可能であったが、引張せん断試験後の試験片には、凝集破壊が観察され、接着強さは非常に低い値を示した。樹脂 A_I、A_{II} の試験結果における黒色で示したカラムはそれぞれ硬化剤を樹脂総重量の 5wt%、10wt% 添加した系の常態結果を示している。いずれの系もエポキシ樹脂を単独で用いた系（樹脂 C）とほぼ同等の

引張せん断接着強さを示した。木破率は、A_I で 33%、A_{II} で 19% と樹脂 C の 78% と比較すると低い値であった。同様に、硬化剤をそれぞれ 5wt%、10wt% 含んでいる樹脂 B_I、B_{II} も樹脂 C と同等もしくはそれ以上の高い引張せん断接着強さを示した。木破率は、B_I で 43%、B_{II} で 33% であった。液化木材/エポキシ樹脂の木破率が、エポキシ樹脂（樹脂 C）と比較して低いのは、塗布する前の液化木材/エポキシ樹脂の粘性が非常に高く、被着体であるカバ木材中に浸透できず、投錨効果が得られ難いためであると考えられる。灰色で示したカラムは、60℃温水試験の結果を示している。硬化剤を 5wt% 加えた系では、樹脂 A、樹脂 B とともに接着強さは高い値を保持した。しかし、硬化剤を 10wt% 加えた系では、接着強さが低下した。木破率は樹脂 C が約 100% であるのに対し、0 から 10% であった。10wt% の硬化剤添加は過剰であり、硬化障害を起こしている可能性が示唆された。白色で示したカラムは、くり返し煮沸試験の結果である。液化木材/エポキシ樹脂の接着強さ、木破率は、60℃温水試験と同様、樹脂 C より低い値を示した。天然系接着剤の大きな欠点の一つに耐水性の低下が挙げられるが、液化木材/エポキシ樹脂においても、同様の欠点が認められたため、これは今後の検討課題である。

6. 液化木材/エポキシ化合物混合系樹脂の粘性低下

高木材含有の液化生成物を木質材料用接着剤に利用するにあたり、最も重要な問題点の一つは、木材含有率を高めるに従い、液化生成物の粘度が増加する点である。従って、粘性低下法の開発が不可欠である。図4に示したように、液化反応における主反応は PEG によるセルロースの加溶

図3 液化木材/油性エポキシ (DGEBA) 樹脂接着剤を用いた木材の引張せん断接着試験

凡例 ■：常態試験，■：60℃温水試験，□：繰り返し煮沸試験

A₀：液化木材，A_I：液化木材-DGEBA 樹脂，L/E 比=1/0.5，硬化剤添加量 5wt%，A_{II}：液化木材-DGEBA 樹脂，L/E 比=1/0.5，硬化剤添加量 10wt%，B_I：液化木材-DGEBA 樹脂，L/E 比=1/1，硬化剤添加量 5wt%，B_{II}：液化木材-DGEBA 樹脂，L/E 比=1/1，硬化剤添加量 5wt%，C：DGEBA 樹脂

図4 加溶媒分解によるセルロースの解重合およびリグニンの α 位へのポリオキシエチレンの付加反応

媒分解であり¹²¹⁾、PEGは、リグニンの α 位及び γ 位の炭素に結合する水酸基と反応するため、図5に示したように疎水性の木材分子の周りにPEG鎖が結合していると予想できる。そこで、水中に液化生成物を懸濁させることによる粘性低下の検討を行った。

液化木材に同重量の水を加え、マグネチック・スターラー

を用いて攪拌すると、1時間程度で液化木材は水中に容易に拡散し、懸濁液となった。また、懸濁液は分離することなく、24時間放置後も分散状態を保つことが明らかとなった。懸濁前の液化木材の粘度は常温で約 1.0×10^5 Pa.sであったが、木質ボード製造用に水分を調整した、含水率71%の液化木材水懸濁液の粘度は約0.1 Pa.sにまで低下させることが可能であった¹²²⁾。

7. 液化木材/エポキシ化合物混合系樹脂接着剤を用いたファイバーボードの製造

原料にスギのファイバーを用い、木材の液化生成物を接着剤として用いたファイバーボードの製造を試みた¹²³⁾。液化木材を純水中に懸濁し、架橋剤である水溶性エポキシ化合物(EGDGE)または、油性エポキシ化合物(DGEBA)を液化木材/エポキシ化合物比が2/1となるように混合し、さらに硬化剤としてクエン酸を加え、液化木材/エポキシ樹脂接着剤を調製し、10mm厚の木質ボードを製造した。目標密度は 0.7 g/cm^3 、樹脂率は10%および20%、マット含水率は樹脂率が10%の系で15%、20%の系で24%とした。熱板温度は約 200°C で、ボードの中心温度が 180°C に到達した後10分間保持(計約20分)し、厚さ制御により製造した。これらのボード性能は日本工業規格JIS-A5908に基づき、曲げ強度(MOR)、曲げ弾性率(MOE)、剥離強度(IB)、吸水厚さ膨張率(TS)で評価した。

液化木材/エポキシ化合物比が1/0.5の液化木材/DGEBA樹脂接着剤を用いて製造したファイバーボードのMORを評価した結果を図6に示す。樹脂率10%(LE10-0.5D)では17.12MPa、20%(LE20-0.5D)では18.29MPaであり、EGDGEを用いて同条件で製造したファイバーボードの強度(LE10-0.5E:12.49MPa、LE20-0.5E:13.61MPa)と比較し、高い値を示した。剥離強度(IB)に関しては樹脂率の影響が大きく、樹脂率20%の系が10%の系と比

図5 予想される液化木材の水懸濁液中での液化木材の状態

図6 液化木材-エポキシ樹脂接着剤を用いて製造したファイバーボードの曲げ性能

凡例 LE10 0.5E：液化木材-EGDGE 樹脂接着剤，L/E 比=1/0.5，樹脂率 10%，LE20 0.5E：液化木材-EGDGE 樹脂接着剤，L/E 比=1/0.5，樹脂率 20%，LE10 0.5D：液化木材-DGEBA 樹脂接着剤，L/E 比=1/0.5，樹脂率 10%，LE20 0.5D：液化木材-DGEBA 樹脂接着剤，L/E 比=1/0.5，樹脂率 20%，LE10 0.25D：液化木材-DGEBA 樹脂接着剤，L/E 比=1/0.25，樹脂率 10%，LE20 0.25D：液化木材-DGEBA 樹脂接着剤，L/E 比=1/0.25，樹脂率 20%

較し、高い値を示した。吸水厚さ膨張率（TS）に関しても樹脂率の影響が大きく、樹脂率 20%では、全ての系において 8%以下であった。油性のエポキシ化合物を用い、樹脂率が 20%で製造したファイバーボード（LE20-0.5D、LE20-0.25D）は JIS-A5905 に定められた MDF、15 タイプの性能を満たす優れた物性を有することが示された。

天然系接着剤の開発という観点から、エポキシ架橋剤を用いず、液化木材を単独で接着剤として用い、ファイバーボードを製造した¹²⁴⁾。液化木材単独でもファイバーボードの製造は可能であった。図7に示したように、曲げ性能に関しては、エポキシ架橋剤を用いた系と比較するとやや劣るが、樹脂率 10%の系（L10）で、MOR が 14.4MPa、20%の系（L20）では 16.9MPa を示した。MOE はそれぞれ 2.20GPa、2.45MPa であり、図6に示したエポキシ架橋剤を用いた場合と同等の値を示した。これは、木材液化生成物の縮合反応により液化木材が樹脂化し、接着剤として機能するためであると考えられる。IB に関しても L10 が 0.169MPa、L20 では 0.199MPa とある程度の値を維持したが、耐水性に関しては、エポキシ架橋剤を用いた場合と比較し、やや劣ることが示された。しかし、樹脂率を 20%に増加すると TS は 10%程度まで向上した。これは、JIS-A5905 に定められた MDF の規格を満たす値である。

図7 液化木材を接着剤として用いて製造したファイバーボードの曲げ性能

凡例 L10：樹脂率 10%，L20：樹脂率 20%

8. おわりに

木材の液化生成物, すなわち液化木材は, 樹脂成型物, 発泡体等の梱包資材, 接着剤, 塗料, 炭素繊維等, 様々な材料への応用が可能である。これらは, 利用価値の少ない廃材から付加価値のある硬化樹脂を調製する技術であり, 木質系廃棄物マテリアル利用の一つに位置づけられる。液化木材/エポキシ樹脂の開発と応用は, 数ある液化木材の利用方法の一つであり, 本総説で紹介した液化木材の粘性低下に関する知見は用途の拡大に寄与するものである。また, 液化木材単独でボード用接着剤として機能するという知見は天然系接着剤としての利用の可能性を示唆している。木材利用の最終段階で生じる木質系廃棄物を簡便かつ大量に材料に変換する技術の重要性は, ますます増大するものと思われ, 今後の展開が期待されるものである。

参 考 文 献

- 1) Z. Wang, Z. Li, Z. Gu, Y. Hong and L. Cheng, *Carbohydrate Polymers*, **88**, 699 (2012).
- 2) Z. Wang, Z. Gu, Y. Hong, L. Cheng and Z. Li, *Carbohydrate Polymers*, **86**, 72 (2011).
- 3) L. M. Nwokocha, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **25**, 893 (2011).
- 4) W. Wang, X. Zhang, E. Li and C. Qi, *Pigment & Resin Technology*, **39**, 355 (2010).
- 5) W. H. Wang, X. Q. Zhang and X. P. Li, *Pigment & Resin Technology*, **37**, 229 (2008).
- 6) M. Ando, and M. Sato, *Journal of Wood Science*, **55**, 283 (2009).
- 7) K. Umemura, A. Mihara and S. Kawai, *Journal of Wood Science*, **56**, 387 (2010).
- 8) K. Umemura, K. Kaiho and S. Kawai, *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, 2103 (2009).
- 9) F. Lopez-Suevos, C. Eyholzer, N. Bordeanu and K. Richter, *Cellulose*, **17**, 387 (2010).
- 10) D. Mishra and V. K. Sinha, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **30**, 47 (2010).
- 11) X. Geng, J. Deng and S. Y. Zhang, *Holzforschung*, **61**, 688 (2007).
- 12) P. Nordqvist, F. Khabbaz and E. Malmstrom, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **30**, 72 (2010).
- 13) H. N. Xu, Q. Y. Shen, X. K. Ouyang and L. Y. Yang, *European Journal of Wood and Wood Products*, **70**, 11 (2012).
- 14) Z. H. Zhang and Y. F. Hua, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **84**, 853 (2007).
- 15) X. Li, Y. H. Li, Z. K. Zhong, D. H. Wang, J. A. Ratto, K. C. Sheng and X. S. Sun, *Bioresource Technology*, **100**, 3556 (2009).
- 16) F. Li, X. P. Li and W. H. Wang, *Pigment & Resin Technology*, **39**, 223 (2010).
- 17) Y. Jang, J. Huang and K. C. Li, *International Journal of Adhesion and adhesives*, **31**, 754 (2011).
- 18) D. B. Fan, T. F. Qin and F. X. Chu, *Journal of adhesion Science and Technology*, **25**, 323 (2011).
- 19) P. Leiva, E. Ciannamea, R. A. Ruseckaite and P. M. Stefani, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 1301 (2007).
- 20) L. Lorenz, C. R. Frihart and J. M. Wescott, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **84**, 769 (2007).
- 21) M. Schwarzkopf, J. Huang and K. C. Li, *Journal of Adhesion*, **86**, 352 (2010).
- 22) J. Huang and K. C. Li, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **85**, 63 (2008).
- 23) Y. Liu and K. C. Li, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **27**, 59 (2007).
- 24) G. Y. Qi and X. S. Sun, *Journal of the American Oil Chemists Society*, **88**, 271 (2011).
- 25) A. Hamarneh, H. J. Heeres, A. A. Broekhuis, K. A. Sjollem, Y. Zhang and F. Picchioni, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **30**, 626 (2010).
- 26) J. Huang, C. H. Li and K. C. Li, *Holzforschung*, **66**, 427 (2012).
- 27) H. Lei, A. Pizzi, P. Nararrete, S. Rigolet, A. Redl and A. Wagner, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **24**, 1583 (2010).
- 28) W. H. Wang, X. P. Li and X. Q. Zhang, *Pigment & Resin Technology*, **37**, 93 (2008).
- 29) H. N. Xu, S. F. Ma, W. P. Lv and Z. P. Wang, *Pigment & Resin Technology*, **40**, 191 (2011).
- 30) Z. H. Gao, W. B. Wang, Z. Y. Zhao and M. R. Guo, *Journal of Applied Polymer Science*, **120**, 220 (2011).
- 31) W. B. Wang, Z. Y. Zhao, Z. H. Gao and M. R. Guo, *Bioresources*, **6**, 3339 (2011).
- 32) Z. H. Gao, G. P. Yu, Y. H. Bao and M. R. Guo, *Pigment & Resin Technology*, **40**, 42 (2011).
- 33) Z. Y. Zhao, Z. H. Gao, W. B. Wang and M. R. Guo, *Pigment & Resin Technology*, **40**, 410 (2011).
- 34) P. Nordqvist, D. Thedjil, S. Khosravi, M. Lawther, E. Malmstrom and F. Khabbaz, *Journal of Applied Polymer Science*, **123**, 1530 (2012).
- 35) S. Khosravi, P. Nordqvist, F. Khabbaz and M. Johansson, *Industrial Crops and Products*, **34**, 1509, (2011).
- 36) S. Khosravi, F. Khabbaz, P. Nordqvist and M. Johansson, *Industrial Crops and Products*, **32**, 275 (2010).
- 37) H. L. Lin and S. Gunasekaran, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **30**, 139 (2010).
- 38) N. S. Berchane, M. J. Andrews, S. Kerr, N. K. H. Slater and F. F. Jebrail, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, **19**, 1831 (2008).
- 39) Z. Jiang, D. Qin, C. Y. Hse, M. Kuo, Z. Luo, G. Wang and Y. Yu, *Journal of Wood Chemistry and Technology*, **28**, 240 (2008).
- 40) H. G. Silverman and F. F. Roberto, *Marine Biotechnology*, **9**, 661 (2007).
- 41) A. I. Hamarneh, H. J. Heeres, A. A. Broekhuis and F. Picchioni, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **30**, 615 (2010).
- 42) Z. Osman, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **107**, 709 (2012).
- 43) L. Ping, A. Pizzi, Z. D. Guo and N. Brosse, *Industrial Crops and Products*, **34**, 907 (2011).
- 44) L. Ping, N. Brosse, L. Chruciel, P. Navarrete and A. Pizzi, *Industrial Crops and Pomace*, **33**, 253 (2011).
- 45) G. Vazquez, J. Santos, M. S. Freire, G. Antorrena and J. Gonzalez-Alvarez, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **108**, 605 (2012).
- 46) T. Tabarsa, S. Jahanshahi and A. Ashori, *Composites Part B-Engineering*, **42**, 176 (2011).
- 47) A. Pizzi, H. Pasch, A. Celzard and A. Azzurek, *Journal*

- of Adhesion Science and Technology, **26**, 79 (2011).
- 48) Y. B. Hoong, M. T. Paridah, YF. Loh, M. P. Koh, C. A. Luqman and A. Zaidon, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **24**, 1653 (2010).
 - 49) S. Kim, *Bioresource Technology*, **100**, 744 (2009).
 - 50) P. M. Stefani, C. Pena, R. A. Ruseckaite, J. C. Piter and I. Mondragon, *Bioresource Technology*, **99**, 5977 (2008).
 - 51) L. A. Panamgama, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 2487 (2007).
 - 52) S. Morisada, Y. H. Kim, S. Yakuwa, T. Ogata and Y. Nakano, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 12366 (2011).
 - 53) G. Nakanishi, T. Okamoto and M. Takatani, *Journal of Adhesion*, **84**, 638 (2008).
 - 54) R. J. A. Gosselink, J. E. G. van Dam, E. de Jong, E. L. Scott, J. P. M. Sanders, J. E. B. Li and G. Gellerstedt, *Holzforschung*, **64**, 193 (2010).
 - 55) L. Kouisni, Y. L. Fang, M. Paleologou, B. Ahvazi, J. Hawari, Y. L. Zhang and X. M. Wang, **45**, 515 (2011).
 - 56) N. A. Abdelwahab and M. A. Nassar, *Pigment & Resin Technology*, **40**, 169 (2011).
 - 57) Y. B. Hoong, M. T. Paridah, C. A. Luqman, K. P. Koh and Y. F. Loh, *Industrial Crops and Products*, **30**, 416 (2009).
 - 58) B. Sukhbaatar, P. H. Steele and M. G. Kim, *Bioresources*, **4**, 789 (2009).
 - 59) T. Akhtar, G. Lutfullah and Zahoorullah, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **33**, 535 (2011).
 - 60) T. Akhtar, G. Lutfullah and R. Nazli, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **31**, 304 (2009).
 - 61) T. Akhtar, G. Lutfullah and R. Nazli, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, **30**, 486 (2008).
 - 62) R. J. A. Gosselink, J. E. G. van Dam, E. de Jong, G. Gellerstedt, E. L. Scott and J. P. M. Sanders, *Holzfor-schung*, **65**, 155 (2011).
 - 63) L. H. Hu, Y. H. Zhou and M. Zhang, *Bioresources*, **6**, 3515 (2011).
 - 64) N. E. El Mansouri, Q. L. Yuan and F. Huang, *Bioresources*, **6**, 4523 (2011).
 - 65) N. E. El Mansouri, A. Pizzi and J. Salvado, *Journal of Applied Polymer Science*, **103**, 1690 (2007).
 - 66) N. E. El Mansouri, A. Pizzi and J. Salvado, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **65**, 65 (2007).
 - 67) 門多丈治, 長谷川喜一, 船岡正光, 鷺見章, *日本接着学会誌*, **40**, 101, (2004).
 - 68) 門多丈治, 長谷川喜一, 船岡正光, *日本接着学会誌*, **40**, 380, (2004).
 - 69) 門多丈治, 長谷川喜一, 船岡正光, *ネットワークポリマー*, **27**, 118, (2006).
 - 70) L. Ping, R. El Hage, A. Pizzi, Z. D. Guo and N. Brosse, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, **5**, 460 (2011).
 - 71) H. R. Mansouri, P. Navarrete, A. Pizzi, S. Rapin-Lingua, B. Benjelloun-Mlayah, H. Pasch and S. Rigolet, *European Journal of Wood and Wood Products*, **69**, 221 (2011).
 - 72) R. El Hage, N. Brosse, P. Navarrete and A. Pizzi, *Journal of Adhesion science and Technology*, **25**, 1549 (2011).
 - 73) O. Arnould, R. Stutzenbecher, S. Bardet, K. Hofstetter, D. Guibal, N. Amusant and A. Pizzi, *Holzfor-schung*, **64**, 791 (2010).
 - 74) P. Navarrete, H. R. Mansouri, A. Pizzi, S. Tapin-Lingua, B. Benjelloun-Mlayah and H. Pasch, S. Rigolet, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **24**, 1597 (2010).
 - 75) H. Lei, A. Pizzi and G. B. Du, *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 203 (2008).
 - 76) A. Mobarik, N. Causse, T. Poumadere, A. Allal, A. Pizzi, F. Charrier and B. Charrier, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **25**, 1701 (2011).
 - 77) A. Mobarik, A. Allal, A. Pizzi, F. Charrier and B. Charrier, *European Journal of Wood and Wood Products*, **68**, 427 (2010).
 - 78) A. Mobarik, B. Charrier, A. Allal, F. Charrier and A. Pizzi, *European Journal of Wood and Wood Products*, **68**, 167 (2010).
 - 79) A. Mobarik, A. Pizzi, A. Allal, F. Charrier, A. Khoukh and B. Charrier, *Starch-Starke*, **62**, 131 (2010).
 - 80) A. Mobarik, A. Pizzi, A. Allal, F. Charrier and B. Charrier, *Industrial Crops and Products*, **30**, 188 (2009).
 - 81) A. Mobarik, B. Charrier, F. Charrier, A. Pizzi and A. Allal, *Annals of Forest Science*, **66**, 109 (2009).
 - 82) H. Lei, A. Pizzi, P. Nararrete, S. Rigolet, A. Redl and A. Wagner, *Journal of Adhesion Science and Technology*, **24**, 1583 (2010).
 - 83) G. A. Amaral-Labat, A. Pizzi, A. R. Goncalves, A. Celzard, S. Rigolet and G. J. M. Rocha, **108**, 624 (2008).
 - 84) 岸肇, 藤田晶, 宮崎光, 松田聡, 村上惇, *日本接着学会誌*, **41**, 344, (2005).
 - 85) 藤田晶, 宮崎光, 松田聡, 岸肇, 村上惇, *日本接着学会誌*, **42**, 323, (2006).
 - 86) T. Yamada, Aratani, M. Kubo, S and Ono, H, *Journal of Wood Science*, **53**, 487 (2007).
 - 87) N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **32**, 755 (1986).
 - 88) 木質新素材ハンドブック編集委員会編, “木質新素材ハンドブック”, 技報堂出版, 133 (1996).
 - 89) S. Pu, M. Yoshioka and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **39**, 446 (1993).
 - 90) S. Pu and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **39**, 453 (1993).
 - 91) Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **39**, 930 (1993).
 - 92) Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **40**, 176 (1994).
 - 93) M. H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 1122 (1995).
 - 94) M. H. Alma and N. Shiraishi, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **56**, 245 (1998).
 - 95) T. Yamada and H. Ono, *Bioresource Technology*, **70**, 61 (1999).
 - 96) Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi and Y. Tamura, *Bioresource Technology*, **74**, 151 (2000).
 - 97) 白石信夫, 第18回木材接着研究会講演要旨集, 60 (1997).
 - 98) 山田彦彦, *木材工業*, **54**, 2 (1999).
 - 99) 榊原彰, 1982年, *紙パルプ技術タイムス*, **27**, 21 (1982).
 - 100) Y. Sano and A. Sakakibara, *Mokuzai Gakkaishi*, **31**, 109 (1984).
 - 101) L. Lin, M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi, *Journal of Applied Polymer Science*, **58**, 1297 (1995).
 - 102) H. M. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao and N. Shiraishi, *Wood Science and Technology*, **32**, 297 (1998).
 - 103) A. Ahmadzadeh, S. Zakaria and R. Rashid, *Industrial Crops and Products*, **30**, 54 (2009).
 - 104) E. B. Hassan, M. Kim and H. Wan, *Journal of Applied Polymer Science*, **112**, 1436 (2009).
 - 105) M. Kunaver, S. Medved, N. Cuk, E. Jasiukaityte, I.

- Poljansek and T. Strnad, *Bioresource Technology*, **101**, 1361 (2010).
- 106) J. U. Lee and Y. S. Oh, *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, **34**, 303 (2010).
- 107) Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, **41**, 659 (1995).
- 108) Y. Yao, M. Yoshioka and N. Shiraishi, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 1939 (1996).
- 109) MF. Juhaida, M. T. Parridah, M. M. Hilmi, Z. Sarani, H. Jalaluddin and A. R. M. Zaki, *Bioresource Technology*, **101**, 1355 (2010).
- 110) W. J. Lee and M. S. Lin, *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 23 (2008).
- 111) C. C. Wu and W. J. Lee, *Polymer Journal*, **42**, 711 (2010).
- 112) C. C. Wu and W. J. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, **116**, 2065 (2010).
- 113) M. Kobayashi, K. Tukamoto and B. Tomita, *Holzfor-schung*, **54**, 93 (2000).
- 114) M. Kobayashi, T. Asano, M. Kajiyama and B. Tomit, *Journal of Wood Science*, **50**, 407 (2004).
- 115) 李賢鐘, 富田文一郎, 細谷修二, *木材工業*, **46**, 412 (1991).
- 116) Y. Nonaka, B. Tomita and Y. Hatano, *Holzfor-schung*, **51**, 183 (1997).
- 117) M. Kobayashi, T. Asano, M. Kajiyama and B. Tomita, *Journal of Wood Science*, **51**, 348 (2004).
- 118) T. Asano, M. Kobayashi and B. Tomita, *Holzfor-schung*, **61**, 14 (2007).
- 119) M. Kajiyama, S. Sato, T. Sato and B. Tomita, *Adhesives and Bonded Wood Products*, Forest Products Society, 406 (1991).
- 120) M. Kobayashi, Y. Hatano and B. Tomita, *Holzfor-schung*, **55**, 667 (2001).
- 121) T. Yamada, H. Ono, S. Ohara and A. Yamaguchi, *Mokuzai Gakkaishi*, **42**, 1098 (1996).
- 122) 小林正彦, 秦野恭典, 第 56 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 58 (2006).
- 123) 小林正彦, 秦野恭典, 第 57 回日本木材学会大会研究発表要旨集, 49 (2007).
- 124) 小林正彦, 秦野恭典, 第 3 回バイオマス科学会議発表論文集, 88 (2008).