

合板の濃硫酸木材糖化における接着剤の影響

檜山 亮, 山崎 亨史, 関 一人^{*1}, 折橋 健^{*2}

The effects of resin adhesives on wood saccharification using concentrated sulfuric acid

Ryo HIYAMA, Michifumi YAMAZAKI, Kazuto SEKI^{*1}, Ken ORIHASHI^{*2}

Using plywood bonded with phenol-, melamine- and urea-formaldehyde resin adhesives, the effects of the resin adhesives on wood saccharification using concentrated sulfuric acid were investigated. Pulverized plywood was solubilized using 75% sulfuric acid at 40°C and saccharified with 30% sulfuric acid at 90°C. The ratios of saccharification of veneer and plywood were 56% and 51-59%, respectively. These results indicated that the effects of resin adhesives were not so significant. When each resin adhesive was solubilized and saccharified in the same way, 31% of the phenol resin adhesive and 97% of the urea resin adhesive were eluted. In contrast, the weight of melamine resin adhesive increased by 17%.

Key words: wood saccharification, plywood, phenol-formaldehyde resin adhesive, melamine-formaldehyde resin adhesive, urea-formaldehyde resin adhesive
濃硫酸木材糖化, 合板, フェノール樹脂接着剤, メラミン樹脂接着剤, ユリア樹脂接着剤

フェノール樹脂, メラミン樹脂およびユリア樹脂接着剤を含む合板について, 濃硫酸木材糖化法における糖化率に対する接着剤の影響を調べた。40°C・75%硫酸による可溶性処理に引き続く90°C・30%硫酸による単糖化処理を行った結果, 硫酸酸性溶液中の糖化率は, 接着剤を含まない木粉で51%だったのに対し, 接着剤を含む試料における木質部分の糖化率は46~53%であり, 接着剤による糖化阻害は大きくないことがわかった。接着剤のみを同じ条件で処理したところ, フェノール樹脂では31%, ユリア樹脂は97%溶出したが, メラミン樹脂は17%重量が増加した。

1. はじめに

2001年1月に策定された「特定建設資材に係る分別解体等および特定建設資材廃棄物の再資源化等の促進等に関する基本方針(建設リサイクル法基本方針)」では, 建設発生木材の2010年度における再資源化率目標が95%とされている。

建設発生木材には, クロム・銅・ヒ素化合物系木材保存剤処理された木材(以降, CCA処理材)が含まれていることが少なくなく¹⁾, 燃焼による熱回収ではクロム・銅の重金属を含んだ灰の発生やヒ素の揮散といった問題があることから, 筆者らは糖化してバイオエタノール等の化学製品の原料に変換することを考えた。糖化の方法については, 建設発生木材の主体となる針葉樹が広葉樹と比較して酵素糖化前処理が難しい²⁾こと, また, 硫酸がCCA処理

材からCCAを除去する能力が高い³⁾ことから, 硫酸を用いた木材糖化法を採用することとした。硫酸を用いた木材糖化法には希硫酸法と濃硫酸法があるが, 濃硫酸法は高い糖化率が期待できる^{4, 5)}ため, 濃硫酸法について研究を進めてきた。

解体現場では, CCA処理材と共に, 接着剤成分を含有した合板類も約2割程度発生する¹⁾が, 現場での分別には時間や労力がかかるため, 建設発生木材を糖化原料とする際には, 合板類も糖化原料に組み入れることも考えなければいけない。また, 新築時に用いられる型枠合板も数回利用後に廃棄されていることから⁶⁾, 解体材とともに糖化原料とすることが考えられる。しかし, これら合板類の混入が濃硫酸木材糖化の糖化率にどの程度影響があるかはあまりわかっていない。合板に使用される接着剤樹

脂は成分にアルカリを含むことが多く、硫酸濃度のわずかな低下で糖化効率に大きな低下が見られることのある濃硫酸法⁷⁾において糖化率を低下させる恐れがあるため、建設発生木材の糖化を実用化するためにはこの影響を明らかにする必要がある。

そこで本研究では、合板の濃硫酸木材糖化原料としての利用可能性を検討するために、代表的な合板接着剤であるフェノール樹脂、メラミン樹脂およびユリア樹脂接着剤の3種類について、合板に含まれる接着剤が糖化率に及ぼす影響を調べた。

なお、本報告の一部は第57回日本木材学会大会(広島)で発表した。

2. 実験方法

2.1 実験材料

2.1.1 接着剤および合板

各接着剤を、それぞれユーロイド PL251、ユーロイド U355 およびユーロイド U707 (北海道三井化学製) を主剤とした、第1表に示す配合条件で調製した。これらの接着剤とトドマツ単板を用いて、厚さ 20, 12 および 5mm の 5 プライ合板を作製した。ただし、ユリア樹脂接着剤については厚さ 20 および 12mm の 2 種類のみを作製した。フェノール樹脂接着剤合板は 70g/900cm² の接着剤塗布量で、メラミンおよびユリア樹脂接着剤合板は 74g/900cm² の接着剤塗布量で作製した。

2.1.2. 糖化試料の調製

合板とトドマツ単板をそれぞれウィレー型粉砕機

(吉田製作所製) で粉砕し、篩い分けて 0.25-0.5mm の画分を得た (以降、合板粉および単板粉)。また、接着剤を単独で硬化させた薄い板状の樹脂をミルミキサー (サン製) で粉砕した (以降、接着剤粉)。20, 12 および 5mm 合板の単板それぞれについて、に対する接着剤の比率を算出し、単板粉と接着剤粉をその比率になるように混合した (以降、混合粉)。試験用の各粉体は 20°C・65%RH で平衡含水状態になるまで調湿し、一部試料を取って一昼夜乾燥して試料乾燥重量と水分を算出した。

2.2. 実験方法

2.2.1 可溶化工程

合板粉、単板粉、接着剤粉および混合粉を生重量で 0.75g を秤量し、300mL トールビーカーに入れ、3g の 75% 硫酸を加えて、40°C 水浴中でガラス棒を用いて 15 分間手動で攪拌した (以降、可溶化工程) 後、20 ~ 25°C 程度の脱イオン水を 200mL 程度加えて反応を停止させた。可溶化した成分と不溶成分を 1G-P16 のガラスフィルターで濾別し、残渣を脱イオン水で水洗して 105°C オープンで一昼夜乾燥させて重量を測定し、下式により可溶化率を算出した。

$$So = \left[1 - \frac{Wr}{Wb} \right] \times 100 \quad (1)$$

ここで、

So : 試料全量に対する可溶化率 (%)

Wb : 可溶化工程前試料乾燥重量 (g)

Wr : 濾過残渣乾燥重量 (g)

第1表 樹脂接着剤の配合条件 (重量%)

Table 1. Compositions of resin adhesives (% , w/w)

フェノール樹脂接着剤 Phenol-formaldehyde resin adhesive		メラミン樹脂接着剤 Melamine-formaldehyde resin adhesive		ユリア樹脂接着剤 Urea-formaldehyde resin adhesive	
原料 Raw materials	配合比 Compounding ratio	原料 Raw materials	配合比 Compounding ratio	原料 Raw materials	配合比 Compounding ratio
主剤(ユーロイドPL251) Base resin (PL251)	78.7	主剤(ユーロイドU355) Base resin (U355)	47.6	主剤(ユーロイドU707) Base resin (U707)	45.5
炭酸カルシウム Calcium carbonate	7.9	粒状尿素 Granular urea	9.5	粒状尿素 Granular urea	8.0
水 Water	6.3	水 Water	11.9	水 Water	14.2
小麦粉 Wheat flour	7.1	小麦粉 Wheat flour	11.9	小麦粉 Wheat flour	14.2
		SB1021	17.9	SB1021	17.0
		塩化アンモニウム Ammonium chloride	0.6	塩化アンモニウム Ammonium chloride	0.6
		DUH200	0.6	DUH200	0.6

次に、混合粉について、接着剤粉の可溶化率を用いて式(2)により接着剤成分を除いた木質部分のみの可溶化率を求めた。

$$S_w = \left(1 - \frac{W_r - \frac{W_a \times (100 - S_a)}{100}}{W_w} \right) \times 100 \quad (2)$$

ここで、

S_w : 木質部分のみの可溶化率 (%)

W_a : 接着剤粉乾燥重量 (g)

S_a : 接着剤粉可溶化率 (%)

W_w : 混合粉中の単板粉のみの乾燥重量 (g)

また、単板粉および20mm厚の合板粉について、Eflandの方法⁸⁾により全分解を行い、最大の可溶化率を求めた。

2.2.2 単糖化工程

可溶化工程終了後に、硫酸が30%となるように脱イオン水を加えてラップをし、90℃で35分間加熱し(以降、単糖化工程)、20~25℃程度の水を200mL程度加えて反応を停止させ、1G-P16のガラスフィルターで濾別した。濾液を回収して500mLにメスアップし、水酸化バリウムで中和沈殿して上澄み液を0.45 μmメンブレンフィルターでろ過して高速液体クロマトグラフィー(以降、HPLC)でグルコース、キシロースおよびマンノースの測定を行った。HPLCはカラムにAminex HPX-87P(バイオ・ラッドラボラトリーズ製)、検出器として示差屈折計検出器RID-6Aを付属したLC-10システム(島津製作所製)を用いて、カラム温度を80℃とし、溶離液を脱イオン水として流量1mL/minで測定した。木材中の多糖は糖化過程に加水分解されているため、グルコースおよびマンノースに0.9を乗じてグルカン量およびマンナン量を求め、キシロースに0.88を乗じてそれぞれキシラン量を求めた。それらを合計して糖化量とし、下式により糖化率を算出した。

$$M_o = \frac{W_m}{W_b} \times 100 \quad (3)$$

ここで、

M_o : 試料全量に対する糖化率 (%)

W_m : 糖化量 (g)

混合粉の木質部分のみの糖化率は、接着剤粉を可溶化工程および単糖化工程で分解して測定した小麦粉由来の糖量から接着剤粉糖化率を算出した値を用いて、下式により算出した。

$$M_m = \frac{W_m - \frac{W_a \times M_a}{100}}{W_w} \times 100 \quad (4)$$

ここで、

M_m : 木質部分のみの糖化率 (%)

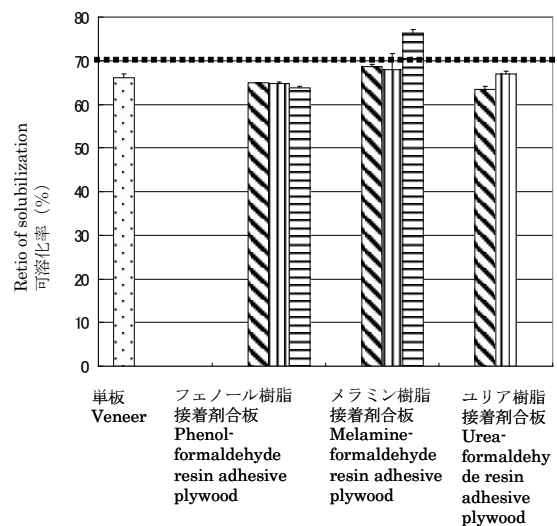
M_a : 接着剤粉の糖化率 (%)

単糖化工程の濾過残渣は脱イオン水で水洗し、105℃オーブンで一昼夜乾燥させて秤量し、単糖化残渣量とした。

3. 結果と考察

3.1 可溶化工程

単板粉および合板粉について可溶化工程を行った結果、および単板粉について全分解を行った結果を第1図に示す。各試料の可溶化率は単板粉を全分



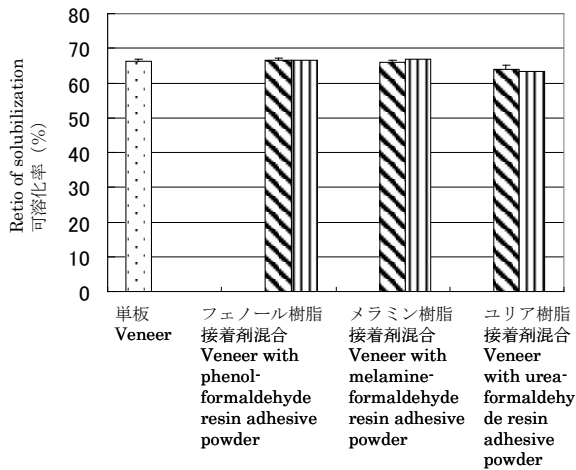
第1図 単板粉および合板粉を75%硫酸で可溶化させたときの可溶化率 (n=3, エラーバーは標準偏差)

凡例 □: 単板, ▨: 20mm厚合板, ▩: 12mm厚合板, ▪: 5mm厚合板
点線はEflandの方法により全分解したときの単板粉可溶化率を示す

Fig. 1. Ratio of solubilization of pulverized plywood using 75% sulfuric acid (n=3, error bar: standard deviation).

Legend □: Veneer, ▨: 20mm-thick plywood, ▩: 12mm-thick plywood, ▪: 5mm-thick plywood

The dotted line shows the ratio of solubilization of pulverized plywood using the complete degradation method of Efland.



第2図 単板粉および混合粉を75%硫酸で可溶化させたときの木質部分のみの可溶化率(20mmはn=2, 12mmはn=1, エラーバーは標準偏差)

凡例 □: 単板, ▨: 20mm厚合板の混合比となる混合粉, ▤: 12mm厚合板の混合比となる混合粉

Fig. 2. Ratio of solubilization of pulverized veneer with resin adhesive powder using 75% sulfuric acid (20mm; n=2, 12mm; n=1, error bar: standard deviation).

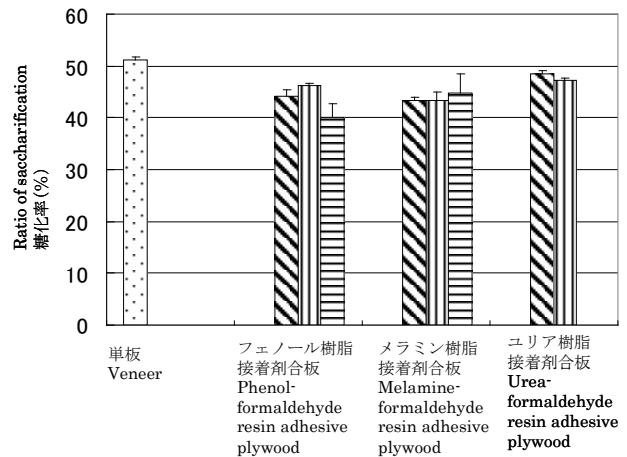
Legend) □: Veneer, ▨: Veneer with resin adhesive mimicking 20mm-thick plywood, ▤: Veneer with resin adhesive mimicking 12mm-thick plywood

解した70.1%の可溶化率に近いものであった。各合板粉の可溶化率は単板粉の可溶化率と比較してわずかに低かった。フェノールおよびメラミン樹脂接着剤合板粉において、元の合板の厚みが薄くなるほど可溶化率が小さくなる傾向が見られた。ユリア樹脂接着剤では、20mm厚に比べて12mm厚の方が、可溶化率が高かった。接着剤粉の可溶化率は、フェノール樹脂、メラミン樹脂およびユリア樹脂接着剤で29, 0および58%で、フェノール樹脂およびユリア樹脂接着剤は重量が減少したが、メラミン樹脂では重量が減少しなかった。

混合粉における木質部分のみの可溶化率を第2図に示す。木質部分のみの可溶化率は、全ての混合粉において、単板とほぼ同程度であった。フェノール樹脂接着剤およびユリア樹脂接着剤は、一部可溶化するため、アルカリ成分が溶出して木質部分の可溶化率に与える影響が予想されたが、今回の混合粉の実験結果から、樹脂接着剤が存在することによる可溶化率への影響はほとんどないということがわかった。

3.2 単糖化工程

接着剤粉について可溶化および単糖化を行った結



第3図 単板粉および合板粉を単糖化させたときの糖化率(n=2, エラーバーは標準偏差)

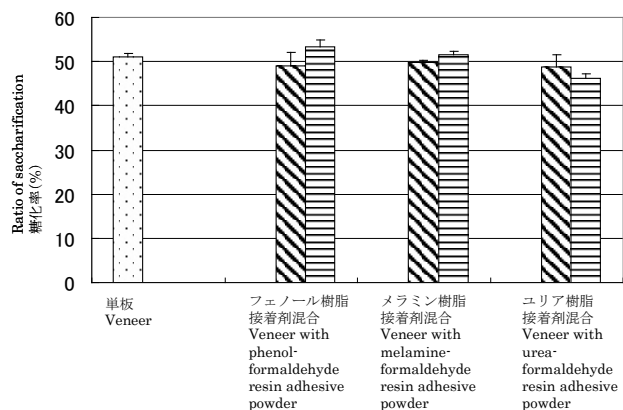
凡例 □: 単板, ▨: 20mm厚合板, ▤: 12mm厚合板, ▥: 5mm厚合板
点線はEflandの方法により全分解したときの単板粉可溶化率を示す

Fig. 3. Ratio of saccharification of pulverized plywood (n=2, error bar: standard deviation).

Legend) □: Veneer, ▨: 20mm-thick plywood, ▤: 12mm-thick plywood, ▥: 5mm-thick plywood

果、フェノール樹脂接着剤、メラミン樹脂接着剤およびユリア樹脂接着剤のそれぞれの単糖化残渣率は69, 117および3%であった。フェノール樹脂およびユリア樹脂接着剤は可溶化工程においても重量減少がみられたが、単糖化工程を経てさらに重量が減少し、ユリア樹脂接着剤については、ほぼ全て可溶化した。

フェノール樹脂およびユリア樹脂接着剤と反対に、メラミン樹脂接着剤は単糖化工程を行うことにより重量が増加した。メラミン樹脂は酸性条件下で硬化させる接着剤であり、縮合操作が難しいことが知られている。今回の実験で使用した平衡含水状態のメラミン樹脂接着剤の硬化物は105°Cオーブンで一昼夜乾燥させたとき、平衡含水状態から減少した重量の割合が20.8%であったが、重量減少分の全てが水だったわけではなく、縮合しきらずに残存していた揮発成分の一部がオーブンによる加熱で揮散したことが考えられる。また、硫酸処理を行った際に、縮合しきらずに残存していた成分の縮合が進んだことも考えられる。このような未縮合物の存在による現象により、オーブン乾燥による接着剤重量よりも硫酸処理後の乾燥重量が大きくなった可能性が考えられた。



第4図 単板粉および混合粉の木質部分のみの糖化率 (n=2, エラーバーは標準偏差)

凡例) □: 単板, ▨: 20mm厚合板の混合比となる混合粉, ▩: 5mm厚合板の混合比となる混合粉

Fig. 4. Ratio of saccharification of woody part of pulverized veneer with resin adhesive (n=2, error bar: standard deviation).

Legend) □: Veneer, ▨: Veneer with resin adhesive mimicking 20mm-thick plywood, ▩: Veneer with resin adhesive mimicking 5mm-thick plywood

単板粉および合板粉の試料全重量に対する糖化率を第3図に示す。合板粉の糖化率は単板粉の糖化率と比較して低かった。次に、単板粉と混合粉について、木質部分のみの糖化率を第4図に示す。混合粉の木質部分のみの糖化率は、単板粉と同程度であり、可溶化工程と同様に、単糖化工程においても接着剤が存在することによる糖化率の低下は見られなかった。

4. まとめ

単板粉砕物、合板粉砕物および単板粉砕物に接着剤粉砕物を混合したものについて、濃硫酸木材糖化実験を行った。その結果、木質部分の糖化率に接着剤はあまり影響しないことが明らかとなり、合板の糖化原料としての可能性が示された。

一方で接着剤は、種類によっては糖化液に溶出するため、建設発生木材を単糖化してエタノール等に変換する際には発酵や化学合成などその後の工程に影響がないか調べる必要がある。

文 献

- 1) 清野新一：林産試だより，8月号，1-3(2002)
- 2) 磯貝 明：セルロース利用技術の最先端，シーエムシー，東京，p.334(2008)
- 3) 貫上佳則，木元敦子，本田淳裕：廃棄物学会論文誌 5(5)，185-192(1994)
- 4) 山本哲史，斎藤祐二，寺島和秀，金子誠二，志知和明，南 隆雄，古来隆雄：第17回日本エネルギー学会大会講演要旨集，東京，2008，p.164-165
- 5) 山崎亨史，檜山 亮，折橋 健，関 一人：第2回バイオマス科学会議発表論文集，広島，2007，p. 102-103
- 6) 高谷典良：林産試だより，10月号，1-7(1994)
- 7) 日揮株式会社：“開発項目「バイオマスエネルギー高効率転換技術開発／セルロース系バイオマスを原料とする新規エタノール醗酵技術の開発／前処理・糖化・エタノール醗酵技術の開発」平成14年度成果報告書 概要（その1）」，NEDO，p. 15
- 8) M. J. Effland: Tappi. 60(10), 143-144
- 9) 半井雄三：木材の接着と接着 - 増補改訂版，森北出版，東京，p94，1977

－利用部 再生利用科－

－*1：利用部 成分利用科－

－*2：利用部 物性利用科－

(原稿受理：09.12.7)