

ケナフ木質部加溶媒分解物からのポリウレタン材料(1) 加溶媒分解条件の最適化

堀 成人* 執行 薫* 竹村彰夫* 小野拓邦* 山田竜彦**

Polyurethane products prepared from solvolysed Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) : (1) Optimize the solvolysis condition

Naruhito HORI*, Kaoru SHIGYO*, Akio TAKEMURA*, Hirokuni ONO*, Tatsuhiko YAMADA**

ケナフ木質部をポリエチレングリコールで加溶媒分解して、ウレタン材料のポリオール成分として活用することを試みた。これまで植物を加溶媒分解し石油代替原料を取得する研究は可能な限り溶解化する点に注力が置かれてきた。本検討ではケナフに含まれるセルロース繊維分を積極的に未溶解分として残す加溶媒分解を目指した。この手法により、残存繊維分が補強剤の役割を果たす、いわばセルロース繊維強化型ポリウレタン材料の創製を期待した。

本論文では、上記に合目的なポリオール原料を得るに最適な加溶媒分解条件を報告する。検討因子は、加溶媒分解における溶媒量(液比)、添加酸触媒量、及び反応時間である。残渣率、残渣分のFT-IR分析、及び溶解分の水酸基価測定の結果を考慮すると、液比=1、酸触媒量=0.25 mMol/試料g、反応時間=30分が標記目標に適切な条件と考えられた。

キーワード：ケナフ、ポリウレタン、加溶媒分解、繊維強化、ポリエチレングリコール、バイオマス

Solvolysis of Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) core with polyethylene glycol (PEG) is studied to acquire plant-biomass-derived polyols from which polyurethane products are prepared. Conventional study to obtain alternative oil resources from biomass has focused on the solubilization as much as possible. In this work, the solvolysis is carried out to the extent of that the cellulose fiber remains in the solvolysed crude. Polyurethane products prepared from this crude would be reinforced with the residual cellulose fiber.

This paper discusses the optimization of solvolysis conditions fulfilling the above objective. Factors examined were weight ratio of PEG solvent to Kenaf, acid content added against Kenaf, and cooked time. From the results of residue ratio, IR analysis of the residues, and hydroxyl number of the filtrates, the most appropriate condition is suggested as follows ; [PEG/Kenaf] = 1 (wt/wt), sulfuric acid content = 0.25 mMol/g of Kenaf, and cooked time = 30 min.

Keywords : Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.), Polyurethane, Solvolysis, Fiber reinforced, Polyethylene glycol, PEG, biomass

*東京大学 大学院農学生命科学研究科 (〒113-8657 東京都文京区弥生1-1-1) : Graduated School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo 1-1-1 Yayoi, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8657, Japan

**独立行政法人 森林総合研究所 (〒305-8687 茨城県つくば市松の里1番地) : Forestry and Forest Products Research Institute (FFPRI) Incorporated Administrative Agency Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki 305-8687, Japan

1. 緒言

非木材系パルプ原料としてケナフ (*Hibiscus cannabinus* L.) が、東南アジアを中心として近年多く栽培されるようになった。ケナフのパルプ化は、現在全茎もしくは鞣皮部から行われている。鞣皮のみを利用した場合に残る木質部(茎芯)は利用価値に乏しく、その多くが未利用のまま放置されて大きな問題になりつつある。

一方で植物バイオマス資源有効利用方法の一つとして、植物を加溶媒分解し液状の石油代替化学原料を得る研究が行われている。その一つにポリエチレングリコール等による加溶媒分解(アルコリス)を行い液状物質を取得し、ウレタン材料のポリオール成分として活用する試みが行われている¹⁾。ここで注力がかかっているのは、植物体原料を出来るだけ溶解し、残渣分を少なくすることにある。しかし、植物には元来セルロースという良質な繊維状物質が含まれており、その優れた諸特性が有効的に利用されていない点で残念に思われる。そこで、加溶媒分解の際にセルロース繊維分を積極的に残渣分として残し、その他の成分であるヘミセルロースやリグニンなどを溶解化することに重点を置くことを発想した。この方法から得られた分解全液を原料として用いることで、溶解分はイソシアネート基と反応してウレタンを形成し、未溶解セルロース成分は繊維型の補強剤として働く、言うなれば「セルロース繊維強化型ウレタン材料」が創製できることを期待した(Scheme)。

この手法で調製される植物バイオマス由来材料は、残存するセルロース繊維によって優れた力学的性能を備え、これまで試みられた

応用例以上に高度な用途への展開が期待できる。またこの手法は、成分分離や不純物除去といったエネルギー損失の大きい過程を経ずにそのまま材料製造が達成可能である。これは複雑で大規模な工業装置を必要としないことを意味し、農林産取穫地でも十分に実行可能な技術である。得られた開発指針を更に発展・洗練させれば、有効な産業を見いだせない国内外の農作地を活性化する可能性がある。原料には木質および非木質系資源や建築廃材といった広い植物バイオマス資源の適用が考えられる。現在では廃棄物として扱われているバイオマス資源の有効利用への技術展開が可能であり、得られる結果の応用範囲は広いと考える。

本研究の目標は上記二つの課題の融合、つまり有益な利用方法が渴望されているケナフ廃棄物からゼロエミッションで市場的価値のある植物バイオマス材料を獲得することにある。その第一段階として本報告では、ケナフ木質部を試料とし上記合目的なポリオール原料を得るアルコリス最適条件を検討した。加溶媒分解における溶媒量、触媒量、及び反応時間を検討因子とし、以下を目標項目に設定した；1) セルロース繊維が多く残存している、2) セルロース成分以外がより多く分解されている、3) 高い水酸基価、4) 必要最低限の溶媒・触媒量、5) 低エネルギー(短時間・低温)。

2. 実験

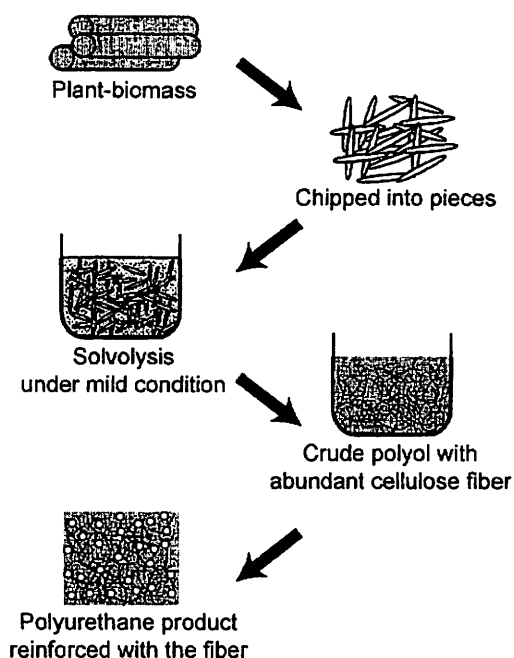
2.1 試料及び試薬

ケナフ木質部(インドネシア東カリマンタン州産、約七ヶ月生の成熟草、アラコ(株)

提供) をウィリーミルで 40~60 mesh の磨砕粉にして、105°C のオーブンで全乾にしたものを試料とした。なお本実験で使用したケナフ木質部の化学組成は Lam らによって報告されており²⁾、これに従うとセルロース 59%、リグニン 13%、ヘミセルロース 21%、ウロン酸 7% 程度である。分解試薬としてポリエチレングリコール 400 (以後、単に PEG) を、酸触媒として 36 N 硫酸を用いた。PEG はケナフ粉体試料に対する重量比で添加し、その比を以下液比と表記する。同様に、硫酸触媒もケナフ試料重量に対するモル数で添加し (硫酸ミリモル量/試料重量)、その添加量比を以下 mMol/g と表記する。用いた試薬類は全て JIS 一級以上の市販品をそのまま使用した。

2.2 加溶媒分解

15 mL 容の試験管型反応容器内で 1 g のケナフ木質部磨砕粉、所定量の PEG および硫酸を混合した。これに冷却管と螺旋形状の攪拌翼を取り付け、150°C のオイルバス中で反応を行った。所定反応時間後直ぐさまオイルバスを氷水に取り替えて急冷した。十分に冷却された生成物をメタノールで洗浄・希釈し、ガラスフィルター (ADVANTEC 社製 GC-50) を用いて濾別した。不溶部は更にメタノールで 24 時間ソックスレー抽出し、その後に減圧乾燥した。こうして得られた固形分を、残渣とする。一方、可溶部は濾別後に直ぐさま希水酸化ナトリウム水溶液で中和し、その後に前述ソックスレー抽出液を加え再度中和を行った。この中和溶液を無水硫酸ナトリウムで脱水し、更にロータリーエバポレーターでメタノールを除去した (60°C、約 25 mmHg、



Scheme Conceptual diagram of this work.

平衡に達するまで)。得られた黒褐色の粘調な液体を、濾液とする。

2.3 測定と分析

加溶媒分解における残渣率を、残渣の全乾重量を仕込みケナフ試料の全乾重量で除した値 (%) と定義した。得られた残渣の定性分析は、赤外分光分析 (IR) で行った。IR 分析は Nicolet MAGNA-IR 860 spectrometer (サーモ・ニコレー・ジャパン社製) を用い、分解能 4 cm^{-1} 、スキャン回数 64 回、KBr 錠剤法で測定した。濾液の水酸基価は、Kurimoto らの水酸基価測定法³⁾ を一部変更して次のように測定した。濾液 0.2 g と後述のフタル化試薬 5 ml を 50 ml 容ナスフラスコ中で混合し、110°C のオイルバス中で攪拌しながら 1 時間加熱した。反応終了後ただちに急冷し、1,4-ジオキサン 20 ml と蒸留水 175 ml の混合

溶液を析出が起こらないようにゆっくり加えて器壁洗浄及び希釈した。これを自動滴定装置 (Metrohm 社製 716DMS Titrino) を用いて 1 N の水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定を行った。フタル化試薬は無水フタル酸 150 g、イミダゾール 24.1 g、および 1,4-ジオキサン 1000 g を混合して調製した。水酸基価 (KOH mg/g) は以下の式によって算出した。

$$\text{水酸基価 (KOH mg/g)} = 56.1 (B - A) f/W$$

ここで、A：試料の中和に要した水酸化ナトリウム水溶液量 (ml)、B：ブランクの中和に要した水酸化ナトリウム水溶液量 (ml)、f：水酸化ナトリウム水溶液のファクター値、W：加溶媒分解物の重量 (g)。

3. 結果と考察

3.1 残渣率変化

植物の加溶媒分解に関する過去の知見から、液比 (試料に対する溶媒量) が高い程に分解が容易に進行することが分かっている。そこで予備的実験として、液比 7 の条件で残渣率変化を検討した (Fig. 1)。この液比では試料が溶媒に分散している様子が観察され、マクロな視点で反応が均一に進行すると予想される。Fig. 1 から、触媒量にかかわらず時間の経過と共に残渣率は低下する傾向が見られる。触媒量で比較すると添加量が多い条件ほど反応は急激に進行し、より低い残渣率が得られる。最も多い触媒量 0.71 mMol/g を用いた反応では、45 分で残渣率は約 20% に達し以後変化は見られない。ケナフ木質部のセルロース含有量は約 60% であり、また、リグノセルロース分解反応の律速はセルロースであると報告されている⁴⁾。本実験の目的であ

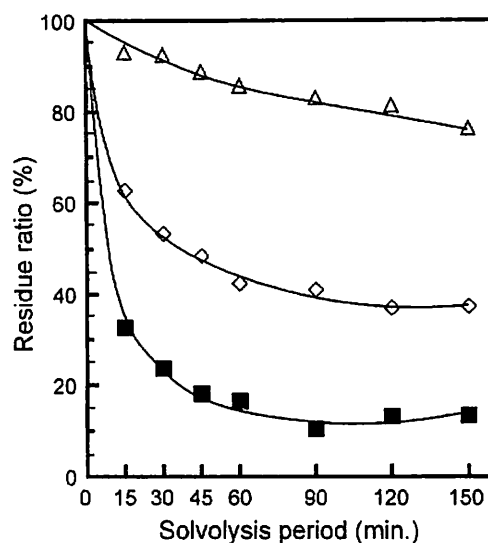


Fig. 1 Residue ratio against solvolysis period ([PEG/Kenaf] = 7 (wt/wt)).
Legends; Sulfuric acid content (mMol/g of Kenaf): ■ 0.71, ◇ 0.36, △ 0.18

るセルロース繊維を多分に残したポリオール原料の調製を考慮に入れると、残渣率は 60% 程度であることが望ましい。これらを踏まえると、液比 7 の条件では触媒量 0.3 mMol/g での反応が適当であり、検討した他二つの酸触媒量では適度な時間範囲で適度な残渣率を得るのは困難と思われる。

植物バイオマス由来材料を目指す上で、用いる化学薬品は出来る限り少ない方が望ましい。従って、液比を下げる試みを行った。Fig. 2 に、液比 3 での残渣率変化を示す。触媒量が多いほど、反応初期 (15 分) の残渣率は低い。最も多くの触媒 (0.71 mMol/g) を添加して行った反応では、30 分以降で一旦減少した残渣率が再度増加する傾向が見られる。90 分以上反応を行うと、他とは異なり粒子の大きい顆粒状残渣物が得られる。PEG を用いたアルコールシスでは他のアルコール溶媒に比べて分解が過酷とされ⁴⁾、リグ

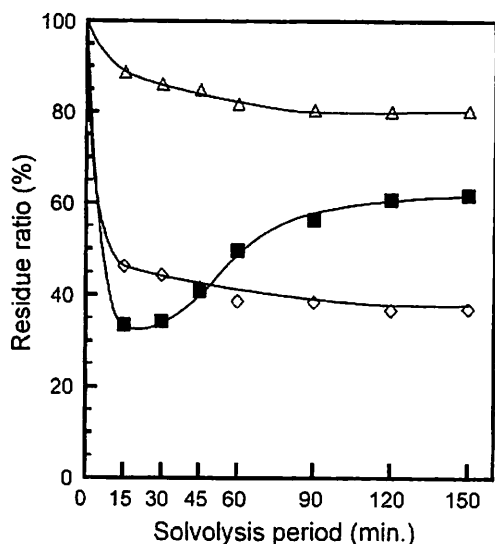


Fig. 2 Residue ratio against solvolysis period ([PEG/Kenaf] = 3 (wt/wt)).
Legends; Sulfuric acid content (mMol/g of Kenaf): ■ 0.71, ◇ 0.36, △ 0.18

ニンやセルロース等の縮合反応が起こると報告されている。このことから残渣率の再増加は、リグノセルロース分解物の再縮合によるものと考えられる。触媒量 0.18 mMol/g では、試料がやや黒色化するものの形状に変化が無く、分解がほとんど進行していない事が示される。

更に液比を 1 に下げて加溶媒分解を行った。この液比では溶媒が少ないため混合物が流動性を持たず、加熱前の攪拌は困難である。しかし触媒量 0.30 と 0.25 mMol/g の条件では加熱開始後に溶液部が急増し、15 分が経過すると固形部が一樣に溶液部へ分散している様子が観察される。触媒量がより低い 0.20 mMol/g では、分解進行が遅いために反応物の流動化が遅く、十分に可溶化して攪拌が容易となるまでに約 60 分程度要する。この液比 1 条件での残渣率変化を、Fig. 3 に示す。触媒量 0.30 と 0.25 mMol/g では、反応初期

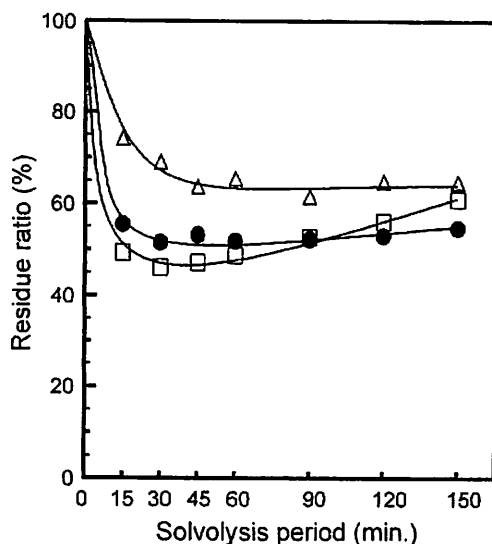


Fig. 3 Residue ratio against solvolysis period ([PEG/Kenaf] = 1 (wt/wt)).
Legends; Sulfuric acid content (mMol/g of Kenaf): □ 0.30, ● 0.25, △ 0.20

に急速に残渣率が減少する。このことは分解反応の急進を示しており、溶液部が増加するとする先の観察結果と一致する。0.30 mMol/g では反応時間 30 分以降で残渣率の上昇傾向が観察されるが、これは前述と同様にリグノセルロース分解物の再縮合に起因すると考えられる。0.25 mMol/g の条件では、反応後期でわずかに残渣率が増加するものの、30 分程度で一定値に達する。このときの残渣率は約 50% であり、原料のセルロース含有量に近い。触媒量 0.20 mMol/g では 3 割程度の可溶化が示されるが、得られた残渣物は原料粉の形状を多く残しており、反応が不均一であることが示唆される。

液比を 0.7、0.5 へと更に下げて実験を試みたが、両液比とも反応開始前で十分に試料が溶媒に浸かっているとは言い難く、攪拌が困難であった。オイルバスに浸け加熱を開始しても、容器内壁に接した試料粉末が黒色に変

色するのみで溶液状には成らなかった。このことから、本実験で用いた装置及び条件下では液比 1 程度までが限界であると思われる。

3.2 残渣の赤外分光分析

加溶媒分解反応を把握するために、加熱時間による残渣物の変化を FT-IR 分析で追跡した。分析試料には、残渣率検討から表記目標に近いと考えられる液比 1、触媒量 0.25 mMol/g の条件で得られた残渣を用いた (Fig. 4)。比較のために、ケナフ木質部と α -セルロース (Aldrich 社) のスペクトルも示す。各吸収帯の帰属は文献 4 と 5 を参考にした。

ケナフ木質部のスペクトラムでは、以下に示す化学組成に対応した特性吸収帯を持つ；セルロース (C-O 伸縮/ピーク位置

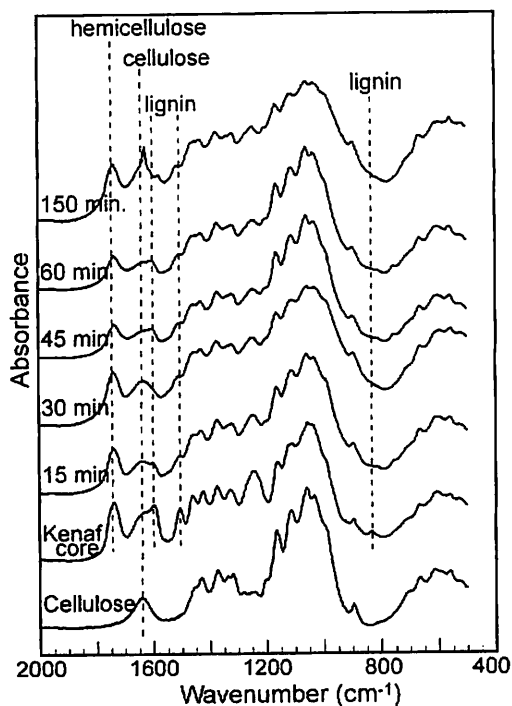


Fig. 4 IR spectra of the solvolysis residues ([PEG/Kenaf] = 1 (wt/wt), sulfuric acid content = 0.25 mMol/g of Kenaf).

1740 cm^{-1})、ヘミセルロース (C=O 伸縮/1640 cm^{-1})、リグニン (芳香族 C-C 伸縮/1595 および 1510 cm^{-1} 、芳香族面外 C-H 伸縮/831 cm^{-1})。15 分間処理でリグニン由来の吸収帯が減退の様が見られ、30 分が経過するとこれらはほぼ消失する。従って 30 分程度の処理で、リグニンの多くが分解を受け可溶部に移動すると考えられる。リグニン芳香環由来の吸収よりわずかに高波数側 (1515 cm^{-1}) で新たな吸収が出現し、時間の経過とともにそのピークが鮮明になる傾向が見られる。この位置でのピークはリグニン分解物に帰属され、いったんは分解したリグニンが縮合して残渣と成ることを示唆している。一方で、ヘミセルロースに由来する吸収帯は反応初期から減少する傾向が見られ、時間の経過とともにそのピーク位置が 1720 cm^{-1} 付近へとシフトする。1720 cm^{-1} のピークはセルロースもしくはヘミセルロースが分解して生じるヘキサメチレンフルフラール (HMF) 誘導体由来のものであることが、山田らによって報告されている⁴⁾。従って、処理時間とともにセルロースまたはヘミセルロースも、ある程度分解することが考えられる。セルロース由来の吸収帯は、リグニンおよびヘミセルロースと比較すると変質を受けないように見える。特に 30 分処理後の残渣のスペクトラムは、ヘミセルロースとリグニン分解物がわずかに残ってはいるものの、セルロース単体のそれに近い。上記の検討から、液比 1/触媒量 0.25 mMol/g の条件では反応時間 30 分が最も表記目標に近いと判断される。

ところで、上記分解物の再縮合が観察されることは、残渣率の経時変化 (Fig. 3) と照

らし合わせると興味深い。残渣率は30分以降平衡を保っているが、IR分析からは縮合物の増加が示されている。このことは、30分付近を境として分解による可溶化と縮合による残渣化が同時に進行し、残渣量が平衡を保っていると考えられる。

3.3 濾液の水酸基量

ポリウレタン材料において、ポリオール原料中の水酸基含有量は重要な要素となる。このために、濾液の水酸基価を検討した。当初はKurimotoらの手法に従って濾液の水酸基価測定を行ったが、中和過程でpHが安定せず、水を加えるとpHが低くなる現象が確認された。添加無水フタル酸量からそれを開裂させるに必要な水の理論量範囲を計算したところ、用いた水添加量では不十分であることが判明した。従って本検討では、無水フタル酸添加全量をフタル酸にするに足る水を添加した後に、中和滴定を行った。

Fig. 5に液比1の条件で得た濾液の水酸基価を示す。どの酸触媒量においても、水酸基価は加溶媒分解時間の経過とともに減少傾向を示す。また触媒量が多いほど水酸基価は少なく、その減少速度も早い。対照実験としてケナフ試料が所定量存在すると仮定して0.30 mMol/gの触媒量を加えたPEGのみを加熱し、その水酸基価の推移も検討した。この対照実験でも、反応時間の経過とともに水酸基価は減少傾向を示す。この減少はPEG中の水酸基同士の脱水縮合に起因しているものと考えられる。このことから、当加溶媒分解でも同様の縮合が起きていることが推察される。この対照実験と比べて濾液の水酸基価は反応時間15分で約15%低い値を示し、時間経過

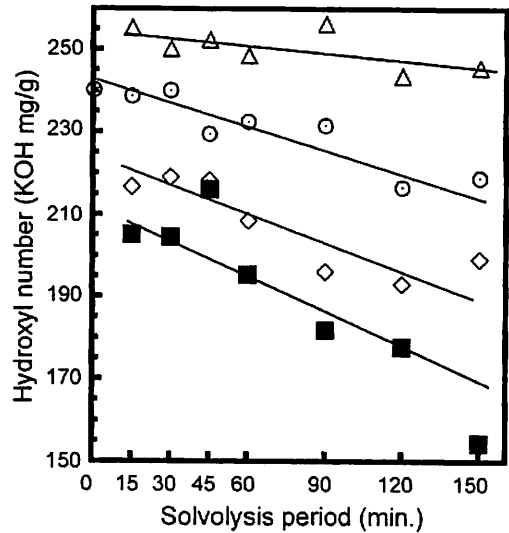


Fig. 5 Hydroxyl number of the filtrates ([PEG/Kenaf] = 1 (wt/wt)).
Legends; Sulfuric acid content (mMol/g of Kenaf): ■ 0.30, ◇ 0.25, △ 0.20, ○ 0.30 (control without Kenaf).

と共にその減少量が広がる傾向が見られる。このことと低エネルギー化を考慮に入れると、より高い水酸基価を示す短時間の反応が望ましい。

4. 結論

液比を7から順に下げていったところ、液比1までは今回用いた実験装置で加溶媒分解が可能なが判明した。液比が異なれば、表記目標に近い結果が得られる酸触媒量と反応時間が異なることが明らかになった。

液比1で行ったケナフ木質部の加溶媒分解では、最も多い酸触媒量0.30 mMol/gの場合、反応時間が経過するにつれ、一度加溶媒分解されたリグニンおよびセルロース分解物の縮合が起こる。最も少ない酸触媒量0.20 mMol/gの場合、加溶媒分解はあまり進行し

ない。中間的な触媒量の 0.25 mMol/g において、反応時間 30 分でリグニンが十分に加溶媒分解され、得られた残渣はセルロースに近いことが示された。以上のことから標記目標に最も近い結果が得られる加溶媒分解の最適反応条件は、液比 = 1、硫酸触媒量 = 0.25 mMol/試料g、反応時間 = 30 分であると判断した。

次報ではここで決定した最適反応条件から得られた加溶媒分解物を用いてポリウレタンフィルム試料を調製し、その化学的・力学的特性を明らかにする。

5. 謝辞

本検討に当たり、有益なご助言を頂いた東京大学アジア生物環境資源研究センターの飯山賢治教授に謝意を表します。また、ケナフ試料をご提供頂いたアラコ株式会社に御礼申

上げます。

<引用文献>

- 1) 例えば、K. Kurimoto, M. Takeda, S. Doi, and H. Ono, *Bioresource Technology*, **77**, 33-40 (2001)
- 2) T. B. T. Lam, K. Iiyama, in *Proc. of the 2000 International Kenaf Symp.*, 81-90 (2000)
- 3) Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi, and Y. Tamura, *Bioresource Technology*, **74**, 151-157 (2000)
- 4) 山田竜彦、HU Yanhong、小野拡邦、日本接着学会誌、**37**(12)、471-478 (2001)
- 5) C. H. Ludwing, B. J. Nist, and J. L. McCarthy, *JACS*, **86**, 1186-1196 (1965)

(原稿受付 2003 年 7 月 9 日)

(審査受理 2003 年 8 月 12 日)