

Study on production and characterization of liquefied waste
agricultural cotton stalk and its application to bio-resin

(廃棄農業バイオマス綿茎の液化処理プロセスとそのバイ
オ樹脂への適用技術に関する研究)

2022 年 3 月

埼玉大学大学院理工学研究科 (博士後期課程)

理工学専攻(主指導教員 王 青躍)

NUERJIAMALI TUOHEDI

目次

第一章序論.....	7
1.1 はじめに9	
1.1.1 バイオマス	9
1.1.2 農業廃棄バイオマス利用の現状.....	12
1.1.3 バイオマスのマテリアル利活用について.....	13
1.1.4 バイオマスの液化技術について.....	14
1.1.4.1 液化原料	16
1.1.4.2 液化溶媒	16
1.1.4.3 液化触媒	17
1.1.4.4 液化実験の反応装置	17
1.1.5 多価アルコールによる液化のメカニズムについて.....	18
1.1.6 縮合反応残渣物について.....	20
1.2 本研究の目的と意義.....	23
1.3 本論文の構成と概要	24
第1章の参考文献.....	26
第二章ポリエチレングリコールとグリセリンを用いる綿茎の液化.....	31
2.1 はじめに	32
2.2 実験方法及び分析方法	33
2.2.1 バイオマス試料.....	33
2.2.2 工業分析	34
2.2.3 炭素(C)・水素(H)・窒素(N)測定(元素分析)	35
2.2.4 成分分析	35
2.2.5 液化実験	36
2.2.6 残渣物の定量方法(残渣率の測定).....	38
2.2.7 液化物の調整.....	39
2.2.8 酸価、水酸基価の測定.....	39
2.2.9 液化物の粘度測定	41
2.2.10 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による分子量分布の測定.....	41
2.2.11 フーリエ変換型赤外分光計(FT-IR)による構造解析.....	42

2.3	結果と考察	44
2.3.1	試料の工業分析、元素分析	44
2.3.2	麦わら、トウモロコシの茎、綿の茎の液化生成物の評価	45
2.3.3	綿の茎/溶媒による残渣物結果	45
2.3.4	反応温度による残渣物結果	47
2.3.5	酸触媒の添加量による残渣物変化	48
2.3.6	反応時間による粘度の変化	48
2.3.7	FT-IR による液化物の官能基の変化	49
2.3.8	反応時間による酸価、水酸基価の変化	50
2.4	反応時間によるの分子量の変化	51
2.5	まとめ	52
	第2章の参考文献	53
	第三章液化物のポリウレタンフォームの合成と性能評価	57
3.1	はじめに	58
3.1.1	ウレタン樹脂について	58
3.1.2	ポリウレタンフォーム(PUF)について	58
3.1.3	ポリウレタンフォームの特性に影響を与える因子について	60
3.1.4	液化物由来ポリオールからの PU 合成における影響因子	60
3.1.5	充填剤がポリウレタンフォームの特性に及ぼす影響	61
3.2	実験方法及び分析方法	63
3.2.1	液化実験	63
3.2.2	PUF の合成方法	64
3.2.3	PUF の性能評価	65
3.2.3.1	密度の測定	65
3.2.3.2	寸法安定性の評価	65
3.2.3.3	表面形態の観察(SEM)	66
3.2.3.4	圧縮強度の測定	67
3.3	結果と考察	68
3.3.1	PUF の密度と圧縮強度の変化	68
3.3.2	寸法安定性	71

3.3.3	熱重量分析	71
3.3.4	表面形態の変化.....	73
3.3.5	生分解性の変化.....	74
3.4	まとめ.....	75
	第3章の参考文献.....	76
	第四章綿茎の液化物から作られたエポキシ樹脂の製造と評価.....	81
4.1	はじめに	82
4.1.1	エポキシ樹脂について.....	82
4.1.2	液化木材からのエポキシ樹脂調製について.....	86
4.2	実験方法及び分析方法.....	87
4.2.1	材料.....	87
4.2.2	液化綿茎の調製.....	88
4.2.3	酸価・水酸基価の測定	89
4.2.4	液化綿茎系エポキシ樹脂の調製.....	91
4.2.5	ゲル浸透クロマトグラフィーによる液化材料とエポキシ樹脂の分子量分布の測定	94
4.2.6	フーリエ変換型赤外分光計による液化木材とエポキシ樹脂の化学構造解析	96
4.2.7	液化綿茎エポキシ樹脂のエポキシ当量の測定.....	97
4.2.8	液化綿茎エポキシ樹脂の粘度の測定.....	98
4.2.9	綿茎系エポキシ樹脂を用いた硬化樹脂の調製.....	99
4.2.10	DSC による評価.....	100
4.2.11	TG-DTA による評価	101
4.2.12	硬化エポキシ樹脂と炭素繊維複合体の引張強度の測定	103
4.3	結果と考察	105
4.3.1	綿茎液化プロセスの最適化	105
4.3.2	水酸基価に及ぼす反応パラメータの影響.....	105
4.3.3	反応パラメータが残渣量に及ぼす影響.....	108
4.3.4	液化綿茎および液化綿茎系エポキシ樹脂の構造特性	109
4.3.5	液化綿茎系エポキシ樹脂の特性分析結果.....	111
4.3.6	液化綿花茎系エポキシ樹脂の硬化物の性質	112
4.3.7	硬化エポキシ樹脂の DSC 熱安定性.....	113
4.3.8	液化綿茎系エポキシ樹脂と硬化物の熱的性質	114
4.3.9	エポキシ樹脂の引張特性.....	115
4.4	まとめ.....	117
	第4章の参考文献.....	118

第五章 総括.....	123
5.1 本研究のまとめ.....	124
5.2 今後の展望.....	125
謝辞.....	127

第一章

序論

1.1 はじめに

1.1.1 バイオマス

世界のプラスチック消費量は年々増加しており、2007年には約2.68億トンであった。これまで、ポリマーの原料は、石油に依存してきた。しかし、ポリマーの原料として石油を消費することは、多くの問題を引き起こしている。一つ目に、化石燃料を使用することで温室効果ガスを排出するため地球温暖化の原因となる。また、合成したポリマーは、生分解性が低いことから、廃棄ポリマーの処理は、現在重大な環境問題の一つとして挙げられる。二つ目に、化石資源は枯渇性資源である。近年では化石資源の埋蔵量が減少しているにも関わらず、発展途上国を中心に消費量が増加しているが懸念されている。そのため、化石資源に代わる新たなエネルギーや化学物質の代替資源を見つける必要がある。

バイオマスとは、「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」である¹⁾。その特徴として、太陽エネルギーを源としているため再生可能である事、および地球上の炭素バランスを崩さないカーボンニュートラルである事が挙げられる。バイオマスは大きく3種類に分けられ、家畜糞尿や木くずが含まれる廃棄物系バイオマス、稲藁やもみ殻が含まれる未利用系バイオマス、サトウキビやトウモロコシ、菜種等が含まれる資源作物に分けられる¹⁾。家畜排せつ物や製材工場等残材など、高い割合で再利用されているものもある。一方、未利用系バイオマスである農作物非食部や林地残材など利用率が低いものも存在する。これらは、収集コスト等の面からそのような状況となっているが、2006年3月に閣議決定された「バイオマス・ニッポン総合戦略」の中ではこれらの利用を促進するための方針が示された。よって今後はこれらの未利用系バイオマスを有効に利用するための技術開発が必要とされる。

中国は農業国であり、バイオマス資源はきわめて豊富である。2010年の中国の調査にて、廃棄バイオマスは8.4億トン。その中、稲わら約2.11億トン、籾殻約1.54億トン、トウモロコシの茎約2.73億トン、含油作物わら（主な落

花生) 約 3700 万トン、豆類わら約 2800 万トン、芋類わら約 2300 万トン排出されている。しかし、経済といくつかの原因として、回収できるのは、約 7 億トンである(2,3)。このバイオマスは、直接燃焼する方法から、ガス化、液化して環境に優しい製品に転化して利用する方法に変わってきている。バイオマスの変換技術は、再生資源をマテリアル利用(「モノ」として利用)するものとエネルギー利用するものに大別できる。マテリアル利用のための変換技術は、実用化されているものが多い。バイオマスの利活用技術は、エネルギーとしての利活用と製品としての利活用の二つに大別され、主な技術の現状は以下のとおりである。

バイオマスは、原油と天然ガスのような他の資源ほど高価ではない。短い成長周期の植物であるバイオマスによる燃焼や製品を生産する際、CO₂を排出するが、成長時、CO₂を吸収するため、カーボンニュートラルである。植物バイオマスは、主にセルロース ($[C_6(H_2O)_5]_n$)、ヘミセルロース ($[C_5(H_2O)_4]_n$)、およびリグニン ($[C_{10}H_{12}O_3]_n$)、および少量のペクチン、タンパク質、抽出物及び灰分を含んでいる。一般的に、バイオマスがバイオ燃料や化学物質へ転換の主な経路は、生化学的および熱化学的変換に分けられる。生化学的変換は、酵素または化学工程を用いてバイオマスを糖に分解し、発酵を介して糖をエタノールに変換する。このプロセスは本研究の範囲内ではない。熱化学変換は、ガス化、熱分解、および液化などが含まれている。

化石燃料代替素材として、化学物質へ転換利用技術が開発されている。その中、ポリウレタン (PU) は、現在最も汎用性に優れた素材の一つである。ポリウレタンの多くの用途は、塗料や接着剤に、靴に使用される熱可塑性ポリウレタンに、布張りの家具の軟質フォームから壁や屋根の断熱材として硬質発泡体に及ぶ。ポリウレタンは、一つのヒドロキシル基グループを持つ化合物と一つのイソシアネート基グループを持つ化合物の反応によって生成される。バイオマス中にはヒドロキシル基が豊富に含まれており、樹脂合成に応用が可能である。これまで、多価アルコールで液化したバイオマスから、ポリウレタンの原料とするポリオールを製造するため、研究されてきた。

中国、インドなどの、綿、麦わら、トウモロコシ、チリ、サトウキビ、豆類、油糧種子のような様々な作物の農業生産国では、膨大な量の廃棄物を利用せずに燃やされる²⁾。農業廃棄バイオマスの利活用の推進は、目指すべき食糧生産国の農業像を再考する機会である。バイオマスを利活用することは、従来の食料・木材等の生産の枠を超えて、休耕田や耕作放棄農地を活用することにもなり、農村地域の活性化、雇用確保、食料自給力ポテンシャルの維持による食料安全保障にも役立つ等、農林水産業の新たな領域の開拓につながる。バイオマスの利活用は、現在の経済的価値基準で必ずしも採算がとれなくとも、脱石油時代に向けて、また外部不経済の解消が必要な時代にあつて、環境保全に資する方法で進める必要がある。

近年バイオマスは化石燃料代替素材として、化学物質へ転換利用技術が開発されている。バイオマスの有効利用法の一つとして、バイオマスを原料とした樹脂の合成が挙げられる。樹脂を合成する前段階として、バイオマスを液化する必要があり、この液化という手法は、京都大学において、木質バイオマスをフェノール類やアルコール類といった有機溶媒に加えて密閉容器に入れ、250°Cの熱と圧力をかけることで粘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によって酸触媒を加えることで圧力を常圧にし、反応温度も150°Cに下げることによって成功した。このように、固体である木材を溶媒に溶けた状態にすることから、液化と呼ばれる⁵⁾。流動性を帯びた液化物は成型が可能となり、試薬を加えて固める事で樹脂を合成することができる。この樹脂には様々な性質を持たせる事が可能であり、さらに微生物による生分解性をもつ樹脂も報告されている⁶⁾。その中、ポリウレタン(PU)は、現在最も汎用性に優れた素材の一つである。ポリウレタンの多くの用途は、塗料や接着剤に、靴に使用される熱可塑性ポリウレタンに、布張りの家具の軟質フォームから壁や屋根の断熱材として硬質発泡体に及ぶ。ポリウレタンは、一つのヒドロキシル基グループを持つ化合物と一つのイソシアネート基グループを持つ化合物の反応によって生成される。バイオマス中にはヒドロキシル基が豊富に含まれており、樹脂合成に応用が可能である。これまで、多価アルコールで液化したバイオマスから、ポリウレタンの原料とするポリオールを製造するため、研究されてきた最近では、多

価アルコールによる液化反応を、様々な農業廃棄バイオマスに適用する研究が注目されており、例えばトウモロコシ茎葉、麦わら、バガスについての研究が発表された。これらの結果より、農工業廃棄物系のリグノセルロースを原料とした低コストのポリオール合成の有効性が示された。^{1,2)}

1.1.2 農業廃棄バイオマス利用の現状

バイオマスとは、生物資源(bio)の量(mass)を表す言葉であり、「再生可能な、生物由来の有機性資源(化石燃料は除く)」のことを指す。バイオマスは、農業や林業の副産物、家畜の糞尿や生ゴミなど、さまざまな形で存在しているが、これらの内、樹木に由来するものを木質バイオマスと呼ぶ。木質バイオマスの利用方法は化石燃料に代わるエネルギー利用、プラスチック等の代替となるマテリアル利用の2つに大別することが出来る。現在、地球温暖化や資源の有限性等の問題から持続可能な循環型社会への転換が課題となっているが、森林や農地が生み出す再生可能なバイオマスを循環型資源として有効に活用していくことで、資源循環型社会の形成に貢献できる。また、木質バイオマスは小規模に分散し、収集・運搬に割高なコストがかかることが欠点であるが、木質バイオマスの利用が拡大することで、資源の収集や運搬、バイオマスエネルギーの供給施設、バイオマスマテリアルの生成施設の管理・運営等、新たな産業と雇用が創られ、山村地域の活性化につながるという効果も期待出来る。

バイオマスの中、廃棄農業バイオマスが大量に存在する。農業生産において、非食用部、非利用部が廃棄される。例えば、稲わら、麦わら、綿の茎などといったものがある。農業廃棄物は家畜敷料、堆肥、燃料として利用されていたが、敷料として家畜にエサを与えると、家畜が体調不良の恐れがあり、ただで燃やすと大気汚染となり、これらの利用方法はどれも価値が低い。中国は世界有数の農業生産大国であり、生産の殆どを国内で消費している。その中、中国新疆ウイグル自治区は農業と牧畜業を主体とする自然経済であり、農作物が豊富である。特に全国約60%近くの綿が新疆地区で生産されており³⁾、新疆の一つ重要な産業として中国で知られている。

廃棄農業バイオマスの主要構成成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンであり、抽出成分や灰分などの副成分である。セルロースとは分子式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ で表される炭化水素であり、植物の細胞壁や繊維の主成分である。ヘミセルロースとは植物の細胞壁に含まれるセルロースを除く水に対して不溶性の多糖類の総称である。リグニンとは木化に関与する高分子フェノール性化合物であり、その構造は複雑であり未だ未解明な部分が多い。

近年バイオマスは化石燃料代替素材として、化学物質へ転換利用技術が開発されている。バイオマスの有効利用法の一つとして、バイオマスを原料とした樹脂の合成が挙げられる。樹脂を合成する前段階として、バイオマスを液化する必要がある、この液化という手法は、京都大学において、木質バイオマスをフェノール類やアルコール類といった有機溶媒に加えて密閉容器に入れ、 $250^{\circ}C$ の熱と圧力をかけることで粘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によって酸触媒を加えることで圧力を常圧にし、反応温度も $150^{\circ}C$ に下げることによって成功した。このように、固体である木材を溶媒に溶けた状態にすることから、液化と呼ばれる 5)。流動性を帯びた液化物は成型が可能となり、試薬を加えて固める事で樹脂を合成することができる。この樹脂には様々な性質を持たせる事が可能であり、さらに微生物による生分解性をもつ樹脂も報告されている 6)。その中、ポリウレタン (PU) は、現在最も汎用性に優れた素材の一つである。ポリウレタンの多くの用途は、塗料や接着剤に、靴に使用される熱可塑性ポリウレタンに、布張りの家具の軟質フォームから壁や屋根の断熱材として硬質発泡体に及ぶ。ポリウレタンは、一つのヒドロキシル基グループを持つ化合物と一つのイソシアネート基グループを持つ化合物の反応によって生成される。バイオマス中にはヒドロキシル基が豊富に含まれており、樹脂合成に応用が可能である。これまで、多価アルコールで液化したバイオマスから、ポリウレタンの原料とするポリオールを製造するため、研究されてきた。

1.1.3 バイオマスのマテリアル利活用について

リグノセルロース系バイオマスは、農作物、林産物、海産物や、都市ごみ、農業廃棄物といった有機性廃棄物を含む植物由来の有機物全般を指す一般的な用語である。これは、エネルギー[や貴重な化学物質を生産するために利用

可能な豊富な再生可能資源である。農業廃棄物は豊富で広く利用されている。しかし農業廃棄物は適切に処理・利用されないと、無駄となるだけでなく深刻な環境汚染を引き起こす可能性がある。農業廃棄物資源を合理的に利用することは、自然だけでなく人間社会の調和ある発展に寄与する。農業非点源汚染を減らすだけでなく、農村の環境条件を改善し、農民の生活の質を向上させ、農業の持続的発展を促進することができる。バイオマス発電の発電機・発電設備は価格が高価であり、また、資源が広域に分散しているため木材を収集、運搬する手間など木材自体の値段以外の様々な部分でコストが掛かってしまう上、他の発電方法に比べてエネルギー利用の効率が下がってしまうため、コストに見合った経済価値を得ることができない。また、木材は金属やプラスチックのように、可塑性がないため、その形成加工には限られた方法しか適用できず素材としての利用価値も乏しい。一方、木材は光合成により吸収した大気中の二酸化炭素により樹体を形成するため、樹体内には炭素が貯蔵されているが、樹木が伐採されて、木材として使用されている間も炭素は貯蔵されたままであり、大気中から吸収した二酸化炭素は燃やさない限り木材から、大気中に放出されることはない。従って、エネルギー源として使用する前にできる限りマテリアルとして使用することで、木材を使用しながら大気中の二酸化炭素を減らすことができる。表 1-1 に見られるように、エネルギー使用をしたとしてもカーボンニュートラルであることから長期的にみれば大気中の二酸化炭素の増減はないが、マテリアル利用を繰り返した後に燃やす方が、節減される二酸化炭素量の総量は大きくなる⁵⁾。

1.1.4 バイオマスの液化技術について

一般的に、バイオ燃料や化学物質へのバイオマスの主な経路は生化学的および熱化学的変換に基づいている。生化学的変換は、酵素的または化学的工を用いて糖にバイオマスを分解し、発酵を介してエタノールに糖を変換する。このプロセスはこのレビューの範囲内ではない。熱化学変換は、ガス化、熱分解、および液化などが含まれている。

バイオオイルの項でも述べましたように、工場廃材、未利用木質資源を液化し、液状物質として新たな用途を開発することができれば、廃棄物の高付加価値化、リサイクル利用などが可能となり、化石資源の使用抑制、地球温暖化防止、環境に調和した資源活用に貢献できるものと思われる。バイオオイル製造技術は液体燃料としての用途を目指して開発されたもので、350～500℃程度の高温での反応が試みられている。



Figure 1. Liquefied wood

近年、農林水産資源、有機性廃棄物などの生物由来の有機性資源であるバイオマスを、エネルギーやマテリアルとして総合的に活用し、持続的に発展可能な社会を実現しようとする機運が高まりつつある。この技術は、まず白石らにより250℃付近の温度域・高圧下での処理方法が見いだされた。その後技術の進展により、触媒や溶媒を効果的に用いることで、100～150℃程度の温度域・常圧下という比較的穏和な条件での処理が可能となった。

バイオマスの活用は必ずしも十分に進んでいる状況とは言えない。特に、木質系バイオマスについては、間伐材・被害木などの林地残材、また建設発生木材の利用率は依然として低調な状況にある。このようななかで、木材の液化技術、さらにはその液化物を基材とした樹脂の合成技術の開発は、木質系バイオマスの有効活用策として期待されている。

簡単な化学反応で木材に可塑性を加え、プラスチックと同様な材料に変え、高付加価値の利用を可能にする技術として木材の液化技術が挙げられる。現在、プラスチックの原料には原油が使用されているが、木質バイオマスにより石油製品の代替を行うことで、化石燃料の枯渇問題の解決や、使用後に排出される二酸化炭素の排出量の削減を図ることもできる。さらに、液化木材から調製した樹脂は、従来の樹脂製品よりも微生物による分解作用である生分解性に優れているため環境に負荷を掛けないという特徴も有している。

木材の液化技術とは、木材を構成している主成分である天然高分子量のセルロース、ヘミセルロース及びリグニンが共通して持つ水素基の反応性を利してエステル化やエーテル化による化学修飾することで、樹脂の前駆体となる低分子量の液体に転換する技術である。リグノセルロース物質を燃料や化学製品に変換する液化技術は、Fierz-David が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の存在下で水素加圧と高い反応温度を適用することにより量的にセルロースをタールに似た生成物に変えた⁹⁾1925 年から研究されている。しかし、これらの多くの技術は高い反応温度と圧力に耐える反応装置を必要としていた。より反応性の高い生成物を得ることを目的にした木材の液化技術が 1985 年に Shiraishi らによって開発され、その後の技術の進展により、触媒や溶媒を効果的に用いることで 100~150℃程度の温度域・常圧という比較的温和な条件での処理が可能となった。この液化処理中では、主にセルロース、リグニンといった高分子によって構成される木材が、熱や酸触媒の影響で分解されると同時に有機溶媒と反応することによって、化学的な反応性に富んだ低分子量物質となる³。また、触媒を用いずに 250℃付近・高圧下で液化する方法もある。これらの反応によって、図 1-2 のような液化木材と呼ばれる黒色で粘性を持つ液体物質が生成される。この液化木材は多くの水素基を有することから反応性に富むため、所定の試薬を合成することで液化木材が重合し、樹脂を形成することが可能となる。

1.1.4.1 液化原料

ポリウレタン (PU) 化に液化研究の原料として、木材はよく使用されている⁴。近年は、麦わら⁵、バガス、トウモロコシの茎⁶ などを使用されている。また、液化メカニズムを分析するためにモデル物質が反応物として使用されている。現在、ポリウレタン樹脂類、エポキシ樹脂類が生成物として合成される。

1.1.4.2 液化溶媒

溶媒を使用した分解の方法で、木材が化学処理により、木材の構造を改質される⁷。さらに、液化処理にを行う。白石はフェノールを溶媒とした木材液化に関する研究を多く行っている。Kurimoto らは木材の液化を研究した時、グリ

セロール及びポリエチレングリコールを溶媒として使用し、液化効果及び生成物の分析を行った⁴。エコポリウレタンや発泡プラスチックを製造した。Krzanらはエチレングリコールを木材の液化研究に使用した⁸。現在にエチレングリコールを使用した液化研究盛んであり、多価アルコールやビスフェノールなどを液化剤として、木材を液化するためエーテル化及び、エステル化した。化学処理した木材の熱可塑性が改善されて、有機溶媒に溶解性が増した。

1.1.4.3 液化触媒

木材液化を行う場合原料として、木粉、液化触媒、液化溶媒が必要である。一般に硫酸等が触媒として用いられ、常圧下150℃付近で液化が行われる。これらの方法で液化した木材は、黒褐色で粘性なペースト状の物質となる。硫酸を触媒として用いた場合、pHが1以下と強い酸性を示した。触媒を用いずに、250℃付近・高圧下で液化する方法もある。ここ数年、有機酸触媒も液化研究に使われている⁹。これらの触媒は無機酸に匹敵する性能を持つ。

1.1.4.4 液化実験の反応装置

一般的な液化方法は三口フラスコに液化溶媒と触媒を入れて、攪拌し、その後原料を入れ、さらに攪拌する。液化溶媒は植物系試料に対し2~10 wt.%倍量用いた。その後試料と溶媒がなじんだところ油浴中で反応させる。

Krzanらは密封した100 mL PTFE 反応槽に直接挿入することができる温度センサーを装備したマイルストーン MEGA 1200 マイクロ波で反応した⁸。サンプルは300~700 W マイクロ波パルスで5 min から20 min まで実験した。結果的に、反応物の収率は長い反応時間及び強力なマイクロ波を照射で改善することを示す。液化生成物はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって分析した。両方のクロマトグラムは、高溶出時間で強いピーク (低分子量)、反応混合物中に過剰に存在していた未反応グリコールが含まれていることを見られる。より、短い溶出回のピークは有機ジオールを結びつけられた生成物を見られる。

以上紹介した結果は、以前に、一般的な液化方法プロフィールと同様な効果が期待できる。得られた液化した生成物は化学に関して詳細に検討されなかった、複雑な低分子量の構造を持っていたことだけわかった。一方、Lee らは、反応装置が小型耐圧オートクレーブ (200 kgf/cm² guarantee) を使用し、熔融塩浴で加熱した¹⁰。超臨界下でのフェノールを用いて液化反応を行った。このメソッドは、高温高压を使用するが、非常に短い時間で液化できる可能性があると報告した。

1.1.5 多価アルコールによる液化のメカニズムについて

木材の液化メカニズムは、木材を構成している多糖成分(セルロースとヘミセルロース)とリグニンの液化を考えなければならないため、非常に複雑であると考えられる。また、液化法や液化条件にも違い、巾があり、これらも考えに入れなければならない、これらを考慮した検討が続けられている。また、特にリグニンは複雑な構造を持つことから反応機構を推定することが非常に困難であることから、木材のモデル物質を液化し、その反応メカニズムを推定する研究が試みられている。

Yamada らは、木材主要成分のひとつであるセルロースのエチレングリコール (EG) による液化メカニズムの解析を行った。市販のセルロース粉末を反応条件 150 °C、3 wt.%硫酸、セルロース:EG=1:5 で液化を行い、一定の反応時間毎の液化サンプルの構成成分を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)、核磁気共鳴(C13-NMR)を使用して同定した¹¹。その結果提案されたセルロースの EG による液化機構を図 1-3 に示した。このメカニズムによると、液化反応初期段階でセルロースがまず EG-グリコシドに分解された後、反応中間体として 5-ヒドロキシメチルフルフラール (HMF) 誘導体を形成し、さらなる反応の進行で大量のレブリン酸誘導体へと変換された。

木材の 20-30 %を占める、主成分のひとつであるリグニンは高分子量のフェノール性化合物である。多数のヒドロキシルフェニルプロパン最小単位が複雑な 3 次元状網目構造を形成しており、ヒドロキシフェニルプロパン同士の結合

のうち、半数以上は β -O-4'結合を形成している。この β -O-4'結合は弱く、リグニンが分解する際にはこの結合が優先的に切断されることが知られている。

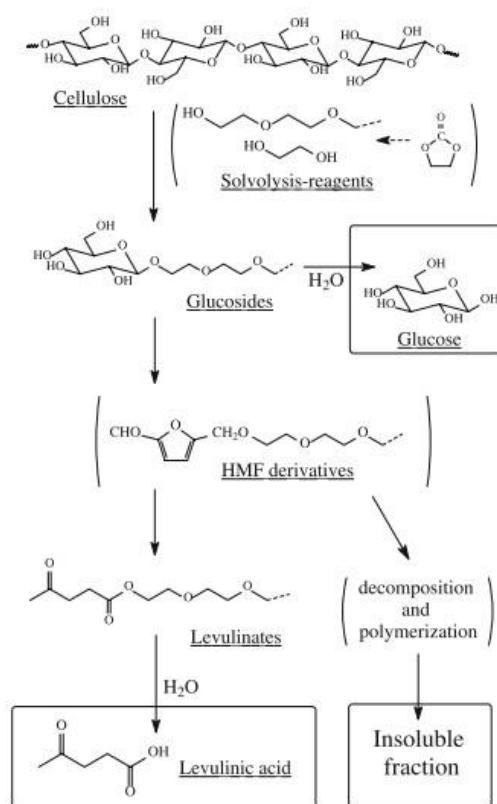


Figure 2. Mechanism of cellulose degradation and decomposition during the solvolysis reaction, and the solvolyzed product analysis

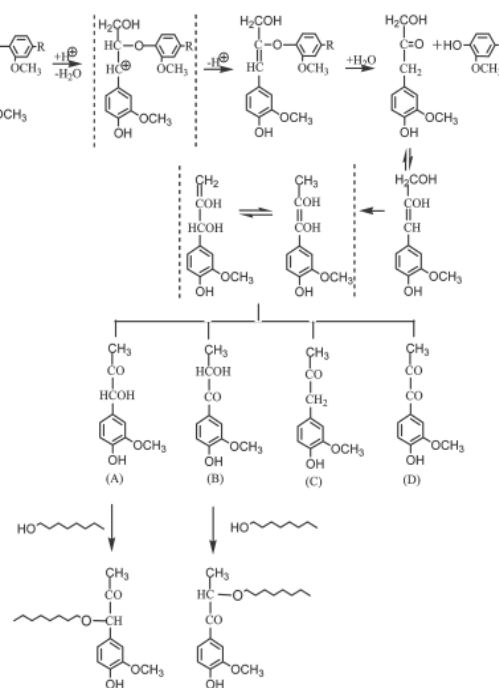


Figure 3. Lignin alcoholysis pathways catalyzed by acid.

Dorrestijn ら (2000) は、多価アルコールによるリグニンの液化反応での β -O-4'結合を持ったヒドロキシフェニルプロパンの分解メカニズムを示した (Figure.3) ¹²。酸触媒による脱水反応により、ヒドロキシフェニルプロパンの α 炭素部位でカルボニウムイオンが生じる。 β -O-4'結合が分解されることで新たにC=O基が生成し、さらに分解されることでフェニルプロパンとグアイアルアルコールが生じる。その後フェニルプロパンはさらなる分解を受けて、最終的に多価アルコールと反応する。最終生成物としては多量の脂肪酸メチルエステル (グアイアルアルコールの分解物と多価アルコールのエステル) と芳香族エステ

ル、フェノール誘導体（グアイアルコール）と多価アルコール同士の脱水物を生じる。

現在の所、セルロースとリグニンが共存する木材の状態での反応機構を示した文献はないため、今後の解明が期待される。しかし、木材をそのままフェノールあるいは多価アルコールの存在下で高無触媒法あるいは中温酸触媒法で処理すると、リグニンの液化がまず進み、ほとんど同時にヘミセルロースからアセチル基の脱離などその変性が進み、非結晶部の多糖成分の液化が進行し、続いて、結晶部を中心としたセルロースの液化が進み、最終的には木材成分のほぼすべての液化が完了することが報告されている²。また、Zhang らはバイオマス（バガス）をエチレングリコールで液化した生成物の同定を試みた¹³。その結果、セルロース由来の分解生成物としてグルコース、レブリン酸、ギ酸が、ヘミセルロース由来の分解生成物としてキシロース、シュウ酸、酢酸、メタノールが、リグニン由来の分解生成物としてフェノール、2-メトキシフェノール、4-エチルフェノールが検出された。さらにバガスに含有されていた脂肪酸由来の生成物としてヘキサデカン酸が検出され、エチレングリコール自体、およびそれがバイオマス成分と反応した生成物としてレブリン酸や蟻酸、シュウ酸のエステル、エチレングリコール自体の重縮合物が検出された。これらの内、樹脂合成プロセスにおいて樹脂化の反応性を持つものはエチレングリコール由来の生成物であるため、液化物中には樹脂合成には関与しない物質も多数含有されていることが示唆された。

1.1.6 縮合反応残渣物について

縮合反応とは、液化処理中において自発的に発生する反応であり、液化反応によって分解された液化木材成分が再び重合し、高分子量物質（縮合物）が生成してしまう反応である¹⁴。液化反応は木材が次々と低分子化していく反応であるため、縮合反応はそれに逆行する反応であるといえる。高分子化することで液化木材の流動性が低下し、それは工業化した際のプラントでの扱いが非常に困難となる。さらに縮合物は樹脂合成への反応性に乏しいと考えられる。また分解したセルロースやリグニンは、縮合物とならなければ溶媒

と反応し続ける事により、いずれは樹脂合成の有効成分となる物質である。したがって縮合反応によりそれらが縮合物に変換されてしまう事で、樹脂合成の有効成分の収率が減少してしまう。未解明な部分が多い縮合反応であるが、一般的な傾向が多くの研究によって確認されている。一つは液化溶媒の添加量が少ないほど縮合反応が起きやすい事¹⁵、および反応時間が長くなるほど縮合反応が顕著となる事である¹¹。縮合反応が進むと、縮合物は固体となるため、液化物中の固体物質（残渣物）を定量した時、反応時間前半では未反応木材の減少により残渣物が減少し、反応時間後半では固体の縮合物の生成により残渣物が増加する。以上のような性質により、縮合反応が液化処理を最適化するのを妨げてしまう。最適化とは、化石資源の節約のために、液化反応において木材の添加量を増やす事であるが、木材が多ければ多いほど、縮合し易くなるのに加え、多くの木材を分解（液化）するためには長い反応時間が必要となるが、時間を延ばせばさらに縮合反応が起きやすくなってしまう。また、激しい液化反応条件（高反応温度、高触媒添加量、原料木材の粒径が小さい条件）であるほど縮合反応が起きやすくなることが分かっている。激しい液化条件では高い液化反応速度が期待できるため、そうした条件で縮合反応が起きやすくなることは問題である。

液化反応の現状の課題の一つとして、最適な液化条件を求めるための有効な方法が存在しないことが挙げられる。現在、最適条件は、一般的にサンプル中の残渣物の割合、すなわち残渣率によって判断することが多い。残渣物とは、液化反応において液体ではない固体としてサンプル中に残存しているもので、メタノールなどの有機溶媒で液化物を希釈し、それを濾過することで分離・秤量して残渣率を算出する。残

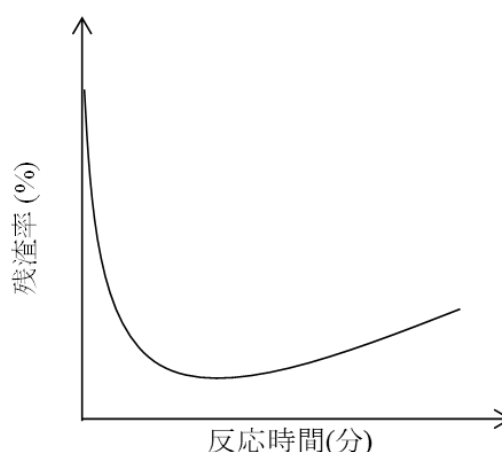
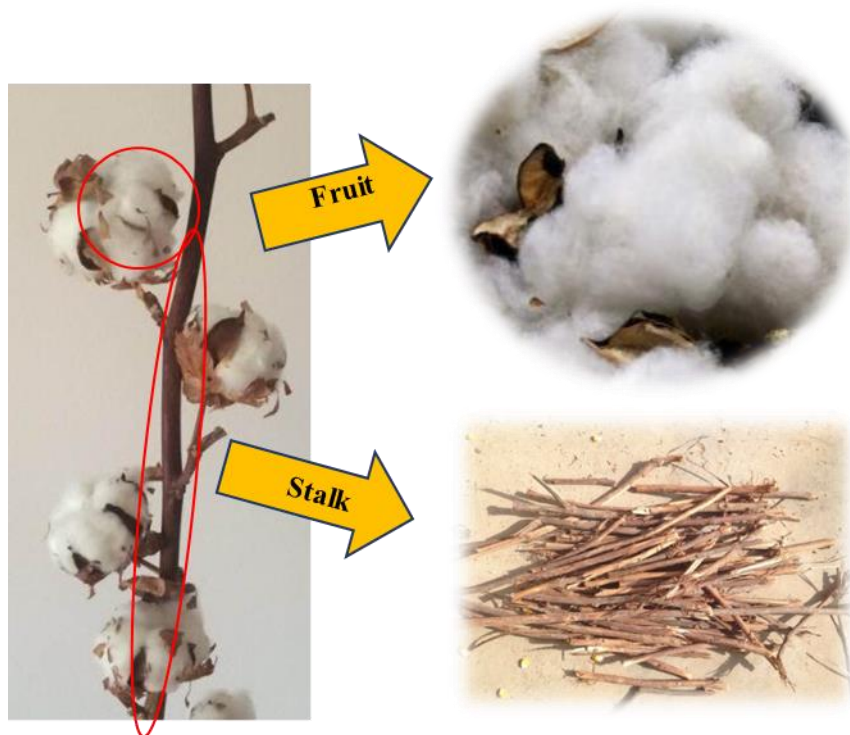


Figure 4. 反応時間に対する液化率

渣物の内容は、未反応の木材及び分解された木材が再度重合してできた高分子物質であり、樹脂合成には使用できないものとして認識されている。液化時間と共にいったん低分子化されたリグニンがお互いに、あるいは多糖成分低分子と再度縮合することが知られており、樹脂合成の反応性に乏しい不溶物を生成する。従って、液化反応が十分に進み、縮合反応が起こらない条件が最適条件であると言える。そこで残渣率が最小となる条件を最適条件としている。ただし、液化物を濾過する際に希釈溶媒に溶解せず、濾紙の孔径を通過できない固形物を残渣物と呼称しているだけに過ぎず、樹脂にならない明確な化学構造や分子量の定義がされているわけではない。そのため、残渣率はあくまで液化実験の目安であり、残渣率の傾向は、使用する木材の種類や溶媒、触媒、反応条件の違いによって様々であるため、最適な液化条件を判断するための共通理解として使用されている。一方で、Zhangらは、回収した残渣物が液化の原料に使用したバガスよりも高い高位発熱量を有していたことを示した¹⁶。従って、残渣物は樹脂合成に不適切であるが、廃棄せずに燃焼利用することも資源の有効活用のひとつとなる。一般的に、得られた残渣率の結果は Figure 4. のように反応時間との相関として示される。



※綿（ワタ）：高さ 0.6~1.5 m 実を除いて、ほとんどが茎である。

⇒ 廃棄物となる茎の部分が多量

1.2 本研究の目的と意義

中国新疆ウイグル自治区において農作物が大量に栽培されていて、農業廃棄物もたくさん残されている。現在農作廃棄物は特に利用されず簡易処分のため野焼きにされる場合が多く、資源の浪費と環境汚染の原因となり、農民の健康被害等にもつながる。また、中国西部の経済発展に伴い、エネルギーや資源が必要されている。しかし、化石燃料の使用と農業廃棄物の燃焼により汚染問題がさらに深刻化している。そこで、新疆地域のエネルギーや資源の提供と環境改善のため、廃棄農業バイオマスの利用方法を検討することは有意義である。

経済発展を背景に、多くのエネルギーや資源が消費されるようになっている。また、化石資源の使用量の増加や農業廃棄物の焼却により、生態系や環境汚染の問題が深刻化している^{17,18}。したがって、農業廃棄物残渣の付加価値を高め、環境配慮型材料の性能向上によりバイオマス全体の利用価値を向上させるた

めの研究は大きな意義を持つ¹⁹。さらに、我々の研究グループは、液化綿茎からバイオポリオールやポリウレタンフォームを製造することに成功している²⁰。

1.3 本論文の構成と概要

バイオマスの液化物を原料としたポリウレタン樹脂の合成に関する先行研究では竹やバガスを用いたものが報告されているが、綿の茎を原料として用いた報告例は少ないため、そこで本研究では農業廃棄バイオマスの綿の茎を用いて液化し、その生成物によるバイオ樹脂の合成と評価する実験を行った。

① 綿の茎の液化挙動の解明のため、ポリオール特性に対する液化条件の影響を調査しました。反応条件による残渣物量の変化、反応時間による液化物の残渣率、水酸基価、酸価、分子量分布、官能基構造の変化を調査した。残渣率の変化から最適な液化反応条件を調査しました。

② 液化溶媒として多価アルコールを用いて綿茎を液化し、およびポリウレタンフォームを調製しました。または、ポリウレタンフォームの合成に用いる液化物の反応時間がポリウレタンフォームの密度、表面形態、寸法安定性、熱分解特性に与える影響についての調査を行った。

③ 液化溶媒として多価アルコールを用いて綿茎を液化し、その液化物を重合してバイオエポキシ樹脂を生成した。液化混合物の組成が液化生成物およびエポキシ樹脂の特性に及ぼす影響について調べた。さらに、反応時間、温度、溶媒量など、綿茎の液化に影響を与える要因についても水酸基価により分析した。最後に、液化生成物をビスフェノールAのジグリセリルエーテル (Epon 828) と反応させてエポキシ樹脂を調製するためのポリオール成分として使用した。さらに、得られた樹脂の熱特性を示差走査熱量計 (DSC) および熱重量分析 (TGA) により調べた。

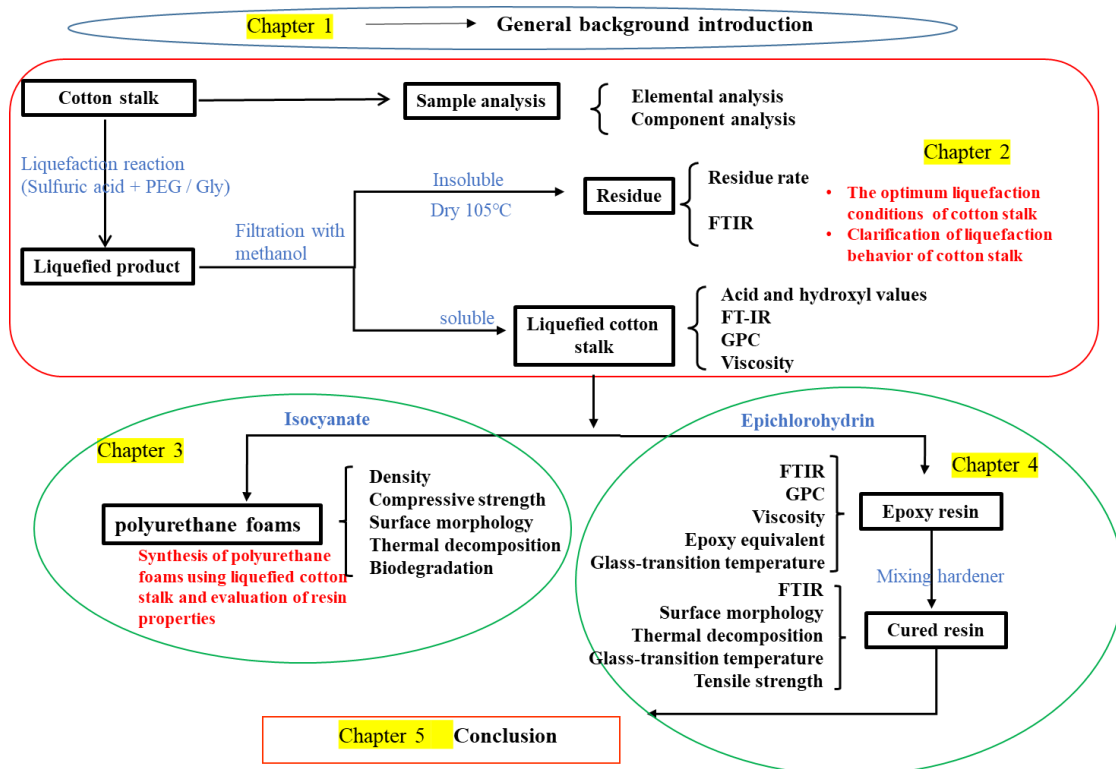


Figure 5. Map of experiment

第 1 章の参考文献

1. Chen, F. & Lu, Z. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**, 508–516 (2009).
2. Ge, J., Zhong, W., Guo, Z., Li, W. & Sakai, K. Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. I. Highly resilient foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 2575–2580 (2000).
3. Lee, S., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Liquefaction of Corn Bran (CB) in the Presence of Alcohols and Preparation of Polyurethane Foam From Its Liquefied Polyol. **78**, 319–325 (2000).
4. Kurimoto, Y., Koizumi, A., Doi, S., Tamura, Y. & Ono, H. 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).
5. Wang, H. & Chen, H. Z. A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF). *J. Chinese Inst. Chem. Eng.* **38**, 95–102 (2007).
6. Lee, J. H. *et al.* Crude glycerol-mediated liquefaction of empty fruit bunches saccharification residues for preparation of biopolyurethane. *J. Ind. Eng. Chem.* **34**, 157–164 (2016).
7. Zhang, T., Zhou, Y., Liu, D. & Petrus, L. Qualitative analysis of products formed during the acid catalyzed liquefaction of bagasse in ethylene glycol. *Bioresour. Technol.* **98**, (2007).
8. Kržan, A. & Žagar, E. Microwave driven wood liquefaction with glycols. *Bioresour. Technol.* **100**, (2009).
9. Li, H. *et al.* Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* **103**, 64–72 (2017).
10. Kim, K. H., Jo, Y. J., Lee, C. G. & Lee, E. Y. Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG#400-blended glycerol. *Algal Res.* **12**, 539–544 (2015).
11. Yamada, T., Aratani, M., Kubo, S. & Ono, H. Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *J. Wood Sci.* **53**, 487–493 (2007).
12. Huang, X. *et al.* High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction. *Mater. Des.* **138**, 11–20 (2018).
13. Li, Y., Yang, L., Zhang, H. & Tang, Z. Synthesis and curing performance of a novel bio-based epoxy monomer from soybean oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **119**, (2017).
14. Liu, Y. *et al.* Interfacial properties of loblolly pine bonded with epoxy/wood pyrolysis bio-oil blended system. *BioResources* **10**, (2015).
15. Kobayashi, M., Tukamoto, K. & Tomita, B. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforschung* **54**, 93–97 (2000).
16. Xin, J., Li, M., Li, R., Wolcott, M. P. & Zhang, J. Green Epoxy Resin System Based on Lignin and Tung Oil and Its Application in Epoxy Asphalt. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2754–2761 (2016).

17. Li, R., Li, W., Zheng, F., Zhang, Y. & Hu, J. Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, 1–8 (2019).
18. Li, R., Li, W., Zheng, F., Zhang, Y. & Hu, J. Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, (2019).
19. Cela-dablanca, R. *et al.* Efficacy of Different Waste and By-Products from Forest and Food Industries in the Removal / Retention of the Antibiotic Cefuroxime. 1–12 (2021).
20. Wang, Q. & Tuohedi, N. Polyurethane foams and bio-polyols from liquefied cotton stalk agricultural waste. *Sustain.* **12**, (2020).
21. Wang, Q. *et al.* Characterization of liquefied waste bamboo and white-rotted wood. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **195**, 63–74 (2015).
22. Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M. & Tomita, B. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *J. Wood Sci.* **50**, 407–414 (2004).
23. Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1939–1949 (1996).
24. Nohra, B. *et al.* From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* **46**, 3771–3792 (2013).
25. Panwiriyarat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J. F., Pasetto, P. & Khaokong, C. Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, (2013).
26. Lim, H., Kim, S. H. & Kim, B. K. Effects of the functionality of polyol in rigid polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, (2008).
27. Lim, H., Kim, S. H. & Kim, B. K. Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. *Polym. Adv. Technol.* **19**, (2008).
28. Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B. S. & Naik, Y. P. Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, (2008).
29. Yan, Y., Pang, H., Yang, X., Zhang, R. & Liao, B. Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstalk polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, (2008).
30. Kurimoto, Y., Doi, S. & Tamura, Y. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung* **53**, 617–622 (1999).
31. Soares, B. *et al.* Ecopolyol production from industrial cork powder via acid liquefaction using polyhydric alcohols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 846–854 (2014).
32. Wang, X., Guo, W., Song, L. & Hu, Y. Intrinsically flame retardant bio-based epoxy thermosets: A review. *Compos. Part B Eng.* **179**, 107487 (2019).
33. Rastegarfar, N., Behrooz, R. & Auad, M. L. Characterization of polyurethane foams prepared from liquefied sawdust by crude glycerol and polyethylene glycol. *J. Polym. Res.* **25**, (2018).
34. Zhang, H. R., Pang, H., Zhang, L., Chen, X. & Liao, B. Biodegradability of Polyurethane Foam from Liquefied Wood Based Polyols. *J. Polym. Environ.* **21**, 329–334 (2013).
35. Zhang, J., Hori, N. & Takemura, A. Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio-based polyurethane foams by the obtained polyols. *Ind. Crops Prod.* **138**, (2019).

36. Pan, H. Wood liquefaction in the presence of phenol with a weak acid catalyst and its potential for novolac type wood adhesives. (2007).
37. Hatakeyama, T., Tokashiki, T. & Hatakeyama, H. Thermal properties of polyurethanes derived from molasses before and after biodegradation. *Macromol. Symp.* **130**, (1998).
38. Ramon, E., Sguazzo, C. & Moreira, P. M. G. P. A review of recent research on bio-based epoxy systems for engineering applications and potentialities in the aviation sector. *Aerospace* **5**, (2018).
39. Jiang, W., Kumar, A. & Adamopoulos, S. Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives—A review. *Ind. Crops Prod.* **124**, 325–342 (2018).
40. Kishi, H., Fujita, A., Miyazaki, H., Matsuda, S. & Murakami, A. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 2285–2292 (2006).
41. Hernandez, E. D., Bassett, A. W., Sadler, J. M., La Scala, J. J. & Stanzione, J. F. Synthesis and Characterization of Bio-based Epoxy Resins Derived from Vanillyl Alcohol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 4328–4339 (2016).
42. Rao, B. S. & Palanisamy, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. *Eur. Polym. J.* **49**, 2365–2376 (2013).
43. Hu, S., Wan, C. & Li, Y. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresour. Technol.* **103**, 227–33 (2012).
44. Kuo, P. Y., Sain, M. & Yan, N. Synthesis and characterization of an extractive-based bio-epoxy resin from beetle infested *Pinus contorta* bark. *Green Chem.* **16**, 3483–3493 (2014).
45. Liu, Y. *et al.* Bio-based epoxy resins derived from eugenol with low dielectric constant. *J. Electron. Packag. Trans. ASME* **139**, (2017).
46. Dísouza, J., Wong, S. Z., Camargo, R. & Yan, N. Solvolytic Liquefaction of Bark: Understanding the Role of Polyhydric Alcohols and Organic Solvents on Polyol Characteristics. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 851–861 (2016).
47. Kishi, H. *et al.* Synthesis of Epoxy Resins from Alcohol-Liquefied Wood and the Mechanical Properties of the Cured Resins. doi:10.1002/app.33199.
48. Daneshvar, S., Behrooz, R., Najafi, S. K., Mir, G. & Sadeghi, M. com Characterization of Polyurethane Wood Adhesive Prepared from Liquefied Sawdust by Ethylene Carbonate. **14**, 796–815 (2019).
49. Li, R., Zhang, Y., Xiong, Z., Zheng, F. & Meng, F. Lique fi ed banana pseudo stem-based epoxy composites : Incorporation of phenol derivative and its characterization. *Compos. Part B* **143**, 28–35 (2018).
50. Hassan, E. barbary M. & Shukry, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Ind. Crops Prod.* **27**, 33–38 (2008).
51. Wu, K., Cheng, K., Yang, C., Wang, C. & Liu, C. Thermal and Optical Properties of Epoxy / Siloxane Hybrimer Based on. 49–59 (2015).
52. Cinelli, P., Chiellini, E. & Imam, S. H. Hybrid composite based on poly(vinyl alcohol) and fillers from renewable resources. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 1684–1691 (2008).

53. Li, L. *et al.* Investigation of the Relationship Between Reed Liquefaction Behavior and Thermodynamic Properties of Epoxy Resin Based on Liquefied Reed. *Waste and Biomass Valorization* **8**, 1285–1294 (2017).
54. Lee, H., Neville, K., Henry, L. & Neville, K. *Handbook of epoxy resins*. McGraw-Hill, second edition, New York (1982).
55. American Chemical Society.
<https://account.acs.org/ssoamweb/login/linked?orcid=0000-0003-0421-6899>.
56. Guo, K., Guan, Q., Xu, J. & Tan, W. Mechanism of Preparation of Platform Compounds from Lignocellulosic Biomass Liquefaction Catalyzed by Bronsted Acid: A Review. *J. Bioresour. Bioprod.* **4**, 202–213 (2019).
57. Chen, J., Wu, G., Huo, S. & Kong, Z. Synthesis and Characterization of Curing Reaction of Epoxy Resin Obtained from Anacardic Acids. *Chem. Ind. For. Prod.* **40**, 41–46 (2020).
58. Shibata, M. *et al.* Amino acid-cured bio-based epoxy resins and their biocomposites with chitin- and chitosan-nanofibers. *Eur. Polym. J.* **98**, (2018).
59. Benyahya, S. *et al.* Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Ind. Crops Prod.* **53**, 296–307 (2014).
60. Wang, Q. & Kawamura, S. Decayed woody material from mushroom cultivation: Characterization of liquefaction. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **217**, 481–492 (2018).

第二章

ポリエチレングリコールとグリセリンを用いる綿茎の液化

2.1 はじめに

環境への現在の懸念と石油化学資源の限られた利用可能性により、リグノセルロース系バイオマスは生分解性であり、容易に入手可能で、再生可能であるため、かなりの注目を集めています[1]。林業および農業からのリグノセルロース系バイオマスは、燃料油などのバイオ燃料やバイオベースの化学物質の製造。リグノセルロース系バイオマスの熱分解や液化などの熱化学的方法を使用して得られたバイオポリオールは、ホルムアルデヒド樹脂[2,3]やバイオベースのポリウレタンフォームの製造に有望な特性を備えています。 [4,5]それらの石油類似物に匹敵する属性を持つ。液化技術は、まず白石らにより 250°C付近の温度域・高圧下での処理方法が見いだされた。その後技術の進展により、触媒や溶媒を効果的に用いることで、150°C程度の温度域・常圧下という比較的穏和な条件での処理が可能となった。

木材製造業の残材、樹皮、公共事業に伴う支障木の根株などの焼却等の処分が不可能となり、原料が木質材料であることから、生分解性樹脂材料としての検討も行われている。また、木材を熱処理することによって反応性を高めた後、簡便な処理により液化物を得る技術も報告されている。これらの木質資源の有効活用が望まれている。

液化製品は、畳の芯材、断熱材など幅広く使用することができ、断熱性、調湿性、吸音性に優れている。また、有害化学物質の放出量も少ないという特徴があり。電気絶縁性にも優れているので、様々な分野への応用が可能な製品である。バイオマスの項でも述べましたように、工場廃材、未利用木質資源を液化し、液状物質として新たな用途を開発することができれば、廃棄物の高付加価値化、リサイクル利用などが可能となり、化石資源の使用抑制、地球温暖化防止、環境に調和した資源活用に貢献できるものと思われる。今の研究では液化効率を向上させることだけでなく、液化生成物の性能も向上させると検討している。また、木材液化装置の開発や、液化木材を原料とした機能性樹脂の開発に取り組む研究も現れていることから、今後の技術開発の進展が期待できると思う。

綿の茎はセルロースが豊富で、紙、工業用燃料、複合材料の生産のための原料として使用される可能性があります。現在、綿の茎やその他の農業廃棄物は一般的に燃焼されており、潜在的な資源を浪費し、環境を汚染し、中国の現在の経済発展には、大量のエネルギーと資源が使われています。化石燃料の使用の増加と農業廃棄物の燃焼は、特に都市部での汚染問題を悪化させています。環境汚染を減らしながら、すべてのバイオマスの価値を高める方法を研究することは意味があります。以前の研究は、バイオ燃料の要件を満たすために利用可能な前処理方法を使用してバイオエタノールに変換できる再生可能エネルギー資源としての綿茎の適用に焦点を当てていました。ポリウレタン材料の原料として綿の茎に焦点を当てた研究はほとんどありません。研究は、液化溶媒としてポリエチレングリコール (PEG) 400 とグリセリンを使用して綿茎粉末を液化するプロセスを実証することでした。

2.2 実験方法及び分析方法

2.2.1 バイオマス試料

中国新疆ウイグル自治区の代表的な農作物である綿の廃棄部となる茎を試料として選ばれ、加えて普遍的な農業廃棄物である麦わらとトウモロコシの茎も比較対象として導入した。それらをカッターミルと粉砕機を用い粒径 250 μm 以下に揃えた。



Figure 6. Cotton stalks, wheat straw and corn straw.

2.2.2 工業分析

灰分測定

あらかじめ恒量にしてある灰化容器に試料を約 1 g 量りとり、薄く広げた後、室温のマッフル炉に容器を装入した。酸素不足を防ぐため扉を少し開け、約 60 分間で 500 °C まで昇温し、その後 30 - 60 分かけて 815 ± 10 °C まで昇温して 1 時間保持した。灰化後、金属板上で 10 分間、次にデシケーター内で 15 - 20 分間 冷却後、質量を量り、以下の式から試料の灰分を算出した。

$$A = \frac{M_1}{M_0} \times 100$$

A : 試料中の灰分 (wt.%)

M1 : 灰化後の灰の質量 (g)

M0 : 量りとした試料の質量 (g)

水分測定

試料を質量既知の乾燥容器に約 1 g 量り採り、107±2 °C に保たれた乾燥機内へ装入した。1 時間加熱後、デシケーターに移し、20 分以内に質量を量り、その減量を測定し、以下の式により水分を求めた。

$$M_s = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100$$

M_s : 試料中の水分 (wt.%)

m₁ : 乾燥前の容器と試料の質量 (g)

m₂ : 乾燥後の容器と試料の質量 (g)

m₀ : 量りとした試料量 (g)

揮発分測定

試料をあらかじめ恒量にしてあるふた付きるつぼに約 1 g 量り採り、ふたをした後、900 °C に加熱しておいたマッフル炉へ挿入し、7 分間加熱した。加

熱後、冷たい金属板 上で 10 分間、次にデシケーター中で 20 分間冷却し、質量を量り、その減量から水分 を差し引いて揮発分を求めた。

$$VMad = \frac{m_1}{m_0} \times 100 - Ms$$

VMad : 試料中の揮発分 (wt.%)

m1 : 加熱減量 (g)

m0 : 量りとした試料量 (g)

Ms : 試料中の水分 (wt.%)

2.2.3 炭素(C)・水素(H)・窒素(N)測定 (元素分析)

試料中の炭素 (C)、水素 (H)、窒素 (N) の含有量を CHN コーダー (MT-5 Yanaco) にて測定した。あらかじめ加熱して有機物を燃焼除去したセラミックボートに標準試料と試料 2.0 - 2.5 mg を 10 g までそれぞれ精秤した。試料ボートを導入棒にのせ、燃焼管入り口にて数秒間ヘリウム置換後、燃焼管内部へ装入した。試料が完全燃焼分解すると、試料中の炭素、水素は CO₂、H₂O へ、窒素は酸化後に還元され N₂ ガスになるため、これらを熱伝導度検出器 (TCD) により信号値を打ち出した。はじめに標準試料 (アンチピリン) での測定を行い、それぞれの元素の質量に対する信号値を算出しておくことで、試料中の炭素 (C)、水素 (H)、窒素 (N) の含有量を求めた。

試料は炭素 (C)、水素 (H)、窒素 (N)、酸素 (O) から成る無水無灰ベース (dry and ash free base ; d.a.f.) であるものとし、これまで定量した炭素 (C)、水素 (H)、窒素 (N) の含有率を差し引くことで試料中の酸素 (O) 含有率を算出した。

2.2.4 成分分析

① 有機溶媒可溶分の定量

ソックスレー抽出器に風乾した試料を入れ、キムワイプで軽く栓をした。エタノールーベンゼンの混合溶液 (体積比 1 : 2) 約 150 mL と沸騰石をフ

フラスコに入れてソックスレー抽出器をセットし、6 時間沸騰還流した。抽出終了後、溶液をフラスコに移してエバポレーターで溶媒を留去した。このフラスコを 105 °Cの乾燥機中で 2 時間乾燥し、デシケーター中で放冷後秤量した。アルカリ可溶分の定量

風乾したバイオマス試料 2 g を小型秤量びんに入れて秤量し、フラスコに入れ、1% 水酸化ナトリウム水溶液 100 mL を加えて、1 時間水浴中で加熱した。その後ふたをしてデシケーター中で放冷後、ガラスろ過器 (1GP100) で内容物を吸引ろ過し、秤量した。

ホロセルロースの定量

有機溶媒可溶分の定量実験で得られた脱脂木粉約 2.5 g を 300 mL 容三角フラスコにとり、蒸留水約 150 mL、亜塩素酸ナトリウム約 1.0 g、酢酸 0.2 mL を加え、100 mL の三角フラスコでふたをして 80 °Cの湯浴上で一時間加熱した。その後、さらに亜塩素酸ナトリウム約 1.0 g および酢酸 0.2 mL を加える操作を 3 回繰り返した。反応終了後、内容物をガラスろ過器(1GP100)を用いて吸引ろ過し、冷水 およびアセトンで洗浄した。105 °Cの乾燥器中で乾燥し、デシケーター中で放冷後、秤量した。

酸不溶性リグニンの定量

硫酸(Klason リグニン)法に従い、次の手順で実験を行った。脱脂竹粉 0.4 g を 50 mL 容ビーカーにとり、72%硫酸 15 mL を加えて攪拌し、室温で 4 時間静置した。次にビーカーの内容物を 560 ml の蒸留水で 1 L 容三角フラスコに移し込み、リービッヒ冷却管を付けて、ホットプレートで 4 時間加熱還流して、炭水化物を加水分解する。放冷後、フラスコ内の黒色沈殿物をガラスろ過器(1G)を用いて吸引ろ過した。ろ取した沈殿物を熱水、次いで冷水で洗浄し、105 °Cの乾燥器中で乾燥し、デシケーター中で放冷後秤量した。

2.2.5 液化実験

● 試薬と装置

【試薬】

- ・綿の茎、麦わら、トウモロコシの粉末
- ・ポリエチレングリコール 400 (和光純薬工業)
- ・グリセリン (和光純薬工業)
- ・95 % 硫酸 (和光純薬工業)
- ・メタノール (和光純薬工業)

【装置】

- ・篩い振盪機 (AS200 digit 50 Hz, Retsch)
- ・篩い (SANPO)
- ・500ml 三口フラスコ (アズワン)
- ・シリコン栓 (アズワン)
- ・アリール冷却器
- ・油浴 (ANALOG EO-200)
- ・攪拌機 (TORNAOO SMT-101)
- ・攪拌シール (ゼネラル理科商会 P-100)
- ・バイアル瓶 (PS-15A)
- ・粉末漏斗 (アズワン)
- ・電子天秤 (AND HR-202i)
- ・B5 濾紙 (ADVANTECB5)
- ・アスピレータ (東京理化学器械 A-3S)
- ・吸引瓶 (東京理化学器械)
- ・吸引漏斗
- ・ガラス棒

- ・乾燥機（アズワン ON-300）
- ・500ml ナス型フラスコ(アズワン)
- ・ロータリーエバポレーター(EYELA)

● 液化実験の手順

- 1) バイオマスを篩を用いて 250 mm に分級し、105°Cの乾燥器中で 24 時間乾燥させる。
- 2) ビーカーにバイオマス、ポリエチレングリコール 400 とグリセリンの混合溶媒(体積比硫酸をそれぞれ入れ、電子天秤で秤量する。
- 3) 攪拌機と冷却器を取り付けた三口フラスコにバイオマスと混合溶媒を入れ、あらかじめ加熱した油浴に浸し、10 分間予備加熱を行う。
- 4) 硫酸を添加し、反応を開始させる(攪拌速度 700 rpm/min)。
- 5) 反応時間 15、30、60、90、180、300 分においてサンプルをピペットを用いてあらかじめ秤量したバイアル瓶に取り出す。
- 6) バイアル瓶を氷水に浸して反応を停止させる。
- 7) サンプルの入ったバイアル瓶から元のバイアル瓶の重量を差し引くことでサンプルの重量を求める。

2.2.6 残渣物の定量方法(残渣率の測定)

- 1) サンプルの入ったバイアル瓶にメタノールを 10 ml 程度加え、振とう機を用いて十分に混合し、溶かす。
- 2) 濾紙を乾燥器中、105°Cで一晩乾燥させ、重量を測定しておく。
- 3) 吸引瓶に漏斗と濾紙をセットしてアスピレータに接続し、電源を入れる。

- 4) 濾紙をメタノールで濡らす。
- 5) ガラス棒を用いてサンプルのメタノール溶液を濾紙上に注ぎ、濾過する。
- 6) ろ液が透明になるまでメタノールで濾紙を洗う。
- 7) 105 °C の乾燥機中で 24 時間乾燥させる。
- 8) 濾紙の重量を量り、濾紙の重量を差し引くことで残渣物の重量を求める
- 9) 下記の式 により残渣率を求める。

$$\text{残渣率 (\%)} = R / R_i \times 100$$

R=サンプル中の残渣物の重量割合

R_i=最初の原料中の木材粉末の重量割合

2.2.7 液化物の調整

- 1) 反応時間 15、30、60、90、180、300 分における三口フラスコ内の全反応物をメタノールを用いてろ過する。
- 2) ろ液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで 65°C の水浴で加熱しながら水とメタノールの減圧留去を行う。
- 3) 濃縮したろ液を 105 °C の乾燥機中で 24 時間乾燥させる。
- 4) 乾燥後は冷蔵庫で保管し、各種分析、PUF の合成に用いる

2.2.8 酸価、水酸基価の測定

・ 試薬と装置

【試薬】

・ 液化物

・ 1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬工業)

・ 1,4-ジオキサソ (和光純薬工業)

- ・無水フタル酸（和光純薬工業）
- ・イミダゾール（和光純薬工業）

【装置】

- ・ビュレット（アズワン）
- ・pHメーター（F-51 HORIBA）
- ・マグネティックスターラー（RS-1AR アズワン）

酸価の測定

1. 200ml ビーカーに 8g の液化物を量りとり、80ml の 1,4-ジオキサンと 20ml の水を加えて溶解させる。
2. 攪拌子を入れ、攪拌しながらビュレットを用いて 1mol/L 水酸化ナトリウムを当量点(pH8.3)まで滴定する。
3. 滴定に必要とした水酸化ナトリウムの量から次式で酸価を決定する。

$$\text{酸価 (mg KOH/g)} = \frac{(A - B)N \times 56.1}{W}$$

A：サンプルの滴定量 (mL)

B：ブランクの滴定量 (mL)

N：水酸化ナトリウムのファクター W：試料量 (g)

水酸基価の測定

- 1) 丸底フラスコに 1 g の液化物を量りとり、25 ml のフタレーション試薬（150 g の無水フタル酸、24.2 g のイミダゾール、1000 g のジオキサンを混合したもの）を加える。
- 2) 冷却器を取り付け、110℃の油浴で 20 分間加熱し、水酸基をフタル化する（フタル化する際に使用されず余った過剰のフタル酸を滴定することで水酸基価を求める）。

- 3) 混合溶液を 200 ml ビーカーに移し、50 ml のジオキサンと 25 ml の蒸留水で共洗いをする。
- 4) 攪拌子を入れ、攪拌しながらビュレットを用いて 1mol/L 水酸化ナトリウムを当量点(pH8.3)まで滴定する。
- 5) 滴定に必要とした水酸化ナトリウムの量から次式で水酸基価を決定する。

$$\text{水酸基価(mg KOH/g)} = \frac{(B - C)N \times 56.1}{W} + \text{酸価}$$

B : ブランクの滴定量 (mL)

C : サンプルの滴定量 (mL)

N : 水酸化ナトリウムのファクター

W : 試料量 (g)

2.2.9 液化物の粘度測定

反応時間 15、30、60、90、180、300 分の液化物を音叉型振動式粘度計 (SV-10,A and D) を用いて測定した。試料台にディスク容器を設置し、液化試料を標線まで (約 10 mL) 流し込み粘度計を操作した。

2.2.10 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による分子量分布の測定

GPC (Gel Permeation Chromatography)を用いてサンプルの分子量分布を測定した。GPC 測定で最も一般的に使用される溶離液はテトラヒドロフランである。GPC に使用するカラムは、充填剤の粒径により排除限界分子量 (測定できる分子量の最大値) があり、各カラムから測定可能範囲を知ることができる。本研究では、び低分子用カラム (KF-802) を併用した。データ処理ソフトには BORWIN を用いた。結果は微分分子量分布曲線図 Differential molecular weight distribution (D. MWD)で示した。GPC 測定の分析条件は **Table 2** に示した通りである。分子実験装置図は **Figure 7.**に示した。

Table 2 Analytical conditions of GPC analysis

GPC	Conditions
Mobile phase	Tetrahydrofuran
Flow rate	1 ml/min
Dilute concentration of sample	0.1 w/v %
Tetrahydrofuran Column temp.	40 °C
Volume of sample loop	100 μ l



Figure 7. Experimental apparatus of GPC (HPLC Pump Jasco PU-2080; RI Detector Jasco RI-2031; Column Thermostat Jasco CO-2060).

2.2.11 フーリエ変換型赤外分光計 (FT-IR) による構造解析

FT-IR は試料の官能基構造を分析することができる。分子中の結合は特定の振動数で振動しており、それに対応するエネルギーの波長の赤外線照射すると、エネルギーを吸収する。赤外線の波長と吸収の関係を表わしたのが IR スペクトルであり、それにより官能基構造を知る事ができる。IR スペクトルは同じ種類の結合でも官能基によって吸収が異なり、アルコールの O-H 結合とカルボン酸の O-H 結合は異なった吸収を示す。また、官能基の IR スペクトルは官能基が結合している母体の構造には依存しないので、同一の官能基ならば常に一定の吸収を示す。本研究では、液化生成物の構造解析に使用した。

【試薬】

顕微赤外用 KBr プレート(5mm×5mm) (ジャスコエンジニアリング)

【装置】

- ・フーリエ変換型赤外分光分析器 (日本分光 IR-6100)
- ・マグホルダー (ジャスコエンジニアリング)
- ・1 μ L マイクロピペット (ジャスコエンジニアリング)
- ・分析手順

- 1) 分析に用いるサンプルを 105°Cの乾燥機で十分に乾燥させる。
- 2) 顕微赤外用 KBr プレートをベースプレートのくぼみにピンセットでセットする
- 3) 液体サンプルをマイクロピペットで 1 μ l 程度 KBr プレートにたらす。
- 4) この上にもう一枚の KBr プレートを重ね、サンプルをはさむ。(ブランク測定時は KBr プレートの 2 枚重ね)。
- 5) カバープレートをガイドピンに沿って被せ、測定に用いる。
- 6) FT-IR パソコンの順に電源を入れ、スペクトルマネージャを立ち上げる。

次いで

- 「スペクトル測定」をダブルクリックする。
- 7) ブランク試料のプレートを装置にセットする。
 - 8) 「バックグラウンド測定」をクリックしてブランクのスペクトルを測定する。
 - 9) 分析試料のプレートを装置にセットする。
 - 10) 「サンプル測定」をクリックして分析試料のスペクトルを測定する。
 - 11) 複数のサンプルを分析する場合、2)~5)を繰り返す。
 - 12) スペクトルマネージャの「スペクトル解析」をダブルクリックする。

13) ピークの補正として「自動ベースライン補正」、「スムージング」、「水蒸気減算」、「CO₂減算」を行う。

14) すべての分析が終了後、パソコン→FT-IR の順に電源を切る。

2.3 結果と考察

2.3.1 試料の工業分析、元素分析

Table 3. に実験に用いた試料(麦わら、トウモロコシの茎、綿の茎)の工業分析および元素分析の結果を示した。工業分析の結果、分析に用いた灰分は 0.6% と文献値¹⁾(1.5-2.1%)よりもかなり低い値を示した綿はイネ科の植物であり、その生育のための肥料分として土壌から多くのケイ酸を吸収するため、一般的に針葉樹や広葉樹よりも灰分含有量が高いとされている。そのため、灰分量は土壌などの周りの生育環境によって大きく変化することが考えられる。元素分析の結果はおおむね文献値と近い値を示した。

Table 3. Chemical composition and Ultimate analysis of the raw material

Methods	Content	Cotton stalk
Composition analysis (%)	Lignin	25.3
	Hemicellulose	17.4
	a-Cellulose	48.8
	Ash	6.8
Ultimate analysis (%)	C	47.32
	H	5.31
	N	0.58
	O	43.7

試料のホロセルロース量、ヘミセルロース量、酸不溶性リグニン量、アルカリ可溶分量、有機溶媒可溶分量の結果を **Table 3.** にまとめた。成分分析の結果はおおむね文献値¹⁾と近い値を示した。液化反応の最適条件を求めるために最も多く使われる指標が残渣物量である。残渣物とは液化反応によって分解された液化木材成分が再び重合する縮合反応によって生成される樹脂化に不活性な物質である。そこで本研究で液化反応の最適条件を決定するにあたってはこの残渣物量が最小となるような反応条件の検討を行った。反応条件と

しては、反応温度、触媒添加量、液化溶媒量を変え、0-300 分の液化反応での残渣物量の変化を調査した。

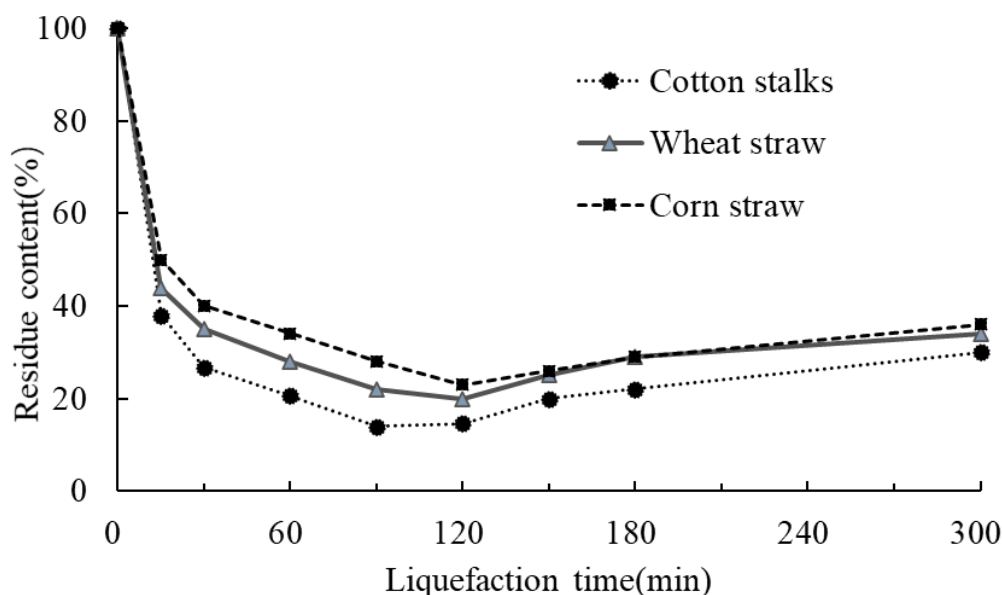


Figure 8. The Effect of liquefaction time on the residue content. Liquefaction temperature, 150°C; SA: 3%; liquefaction agent: 80%PEG+20% glycerin; liquefying solvent/raw material: 5/1.

2.3.2 麦わら、トウモロコシの茎、綿の茎の液化生成物の評価

麦わら、トウモロコシの茎、綿の茎を液化した場合の残渣率の測定結果を **Figure 8.** に示した。いずれの場合でも、スタートから、30 分頃にかけて残渣が早く減少した。その後、残渣の速度が遅くなって、90 分まで、ゆっくり減少した。麦わらとトウモロコシの茎の残渣率は綿の茎より高かった。それは、綿の茎の方がリグニンの含有量が多いためである。リグニンはセルロースより反応が速いので、最初の段階で、綿の茎の液化速度は速かった。その後、残ったセルロースの反応はいずれも遅くなった。

2.3.3 綿の茎/溶媒による残渣物結果

反応温度を 150°C、触媒量を 3wt% H_2SO_4 に固定し、溶媒量を 1:4、1:5、1:6 に変化させ、反応時間 300 分まで綿花茎と溶剤の比率が液化後に残る残渣の量

に与える影響を調べたところ、**Figure 9.** に示すような結果が得られました。その結果、溶媒量の増加に伴って残渣率が減少する傾向がみられた。これはポリオールの添加量の増大により、反応系中のポリオール濃度が高くなり、バイオマスの分解物同士の縮合反応が抑制されたと考えられる。綿花茎/溶媒比が1/6を除き、90分以降の反応時間の増加とともに残渣量が増加し、添加溶媒量の増加とともに残渣量が減少していることがわかる。これは、溶媒添加量の増加に伴いポリオール濃度が上昇し、綿花茎サンプルの分解物同士の縮合反応が制限されたためと考えられる。溶媒に対する綿花茎の割合が1/6の場合、反応後期に縮合反応が起こらず、他のバイオマス添加量に比べ残渣率が低くなった。しかし、バイオマスの有効利用という観点からは、液化生成物中のバイオマス量が非常に少ない（16.6%）と、化学物質の使用量が多くなり、設備投資額が高くなるため非効率的であることがわかった。そこで、適度な原料濃度（20%）と原料/溶媒比率（1/5）の条件で、1/6比率と同程度の残渣率の含有率を得ることができました。本研究においては、最適なバイオマスと溶媒量比を1:5に選定した。

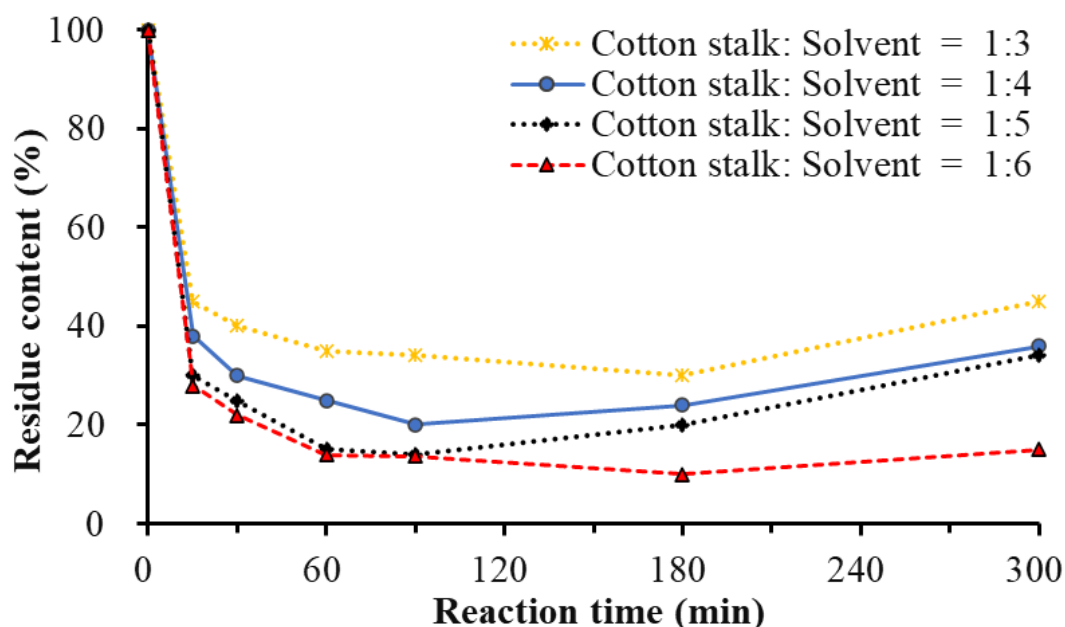


Figure 9. The influence of solvent ratios on the residue contents. Liquefaction agent, 80% PEG400 +20% glycerin; sulfuric acid ratio, 3wt%; temperature, 150°C

2.3.4 反応温度による残渣物結果

反応温度の上昇に伴って液化反応速度が上昇し、触媒量を 3wt%、溶媒量を 5:1 に固定し、反応温度を 120°C、140°C、150°C、160°C と変化させ、反応時間 300 分まで液化反応を行った時の残渣率と反応時間の関係を **Figure 10.** に綿花茎に対して 3wt.%の硫酸を用い、80%PEG400+20%グリセリンで液化した綿花茎の残渣量に及ぼす反応温度の影響を示したものである。液化温度が 120°C から 160°C に上昇するにつれて、残渣率は大きく減少した。120°C では、液化の全行程で残渣率が時間とともに減少しており、縮合反応が顕著でないことがわかる。逆に 160°C では、反応時間 30 分後の残渣分率が最も低く、縮合反応の影響は 60 分後にしか見られなかった。160°C では、反応初期に残渣率が低下し、その後上昇した。これは、高温では分解と縮合の両方が急速に起こることを示している。150°C、反応時間 90 分では最も低い残渣率となった。従って、本研究では、最適な反応温度を 150°C とした。

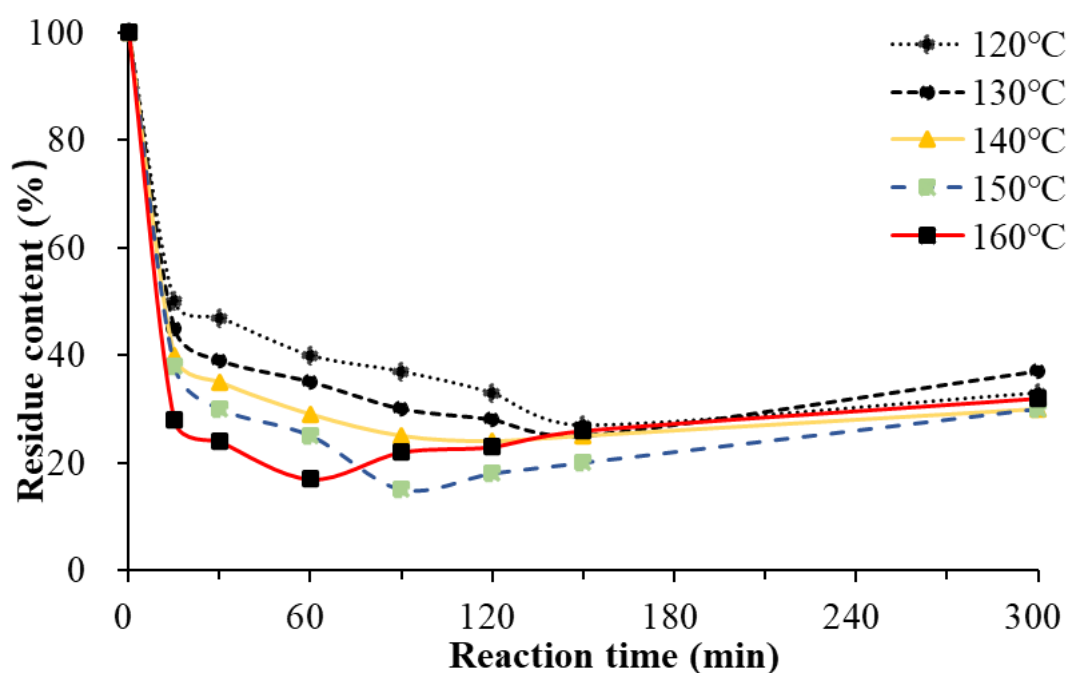


Figure 10. The influence of liquefaction temperature on the residue content. Liquefaction agent, 80% PEG400 +20% glycerine; sulfuric acid ratio, 3wt%; cotton stalk: solvent = 1:5.

2.3.5 酸触媒の添加量による残渣物変化

触媒の量を増やすと、液化の度合いが大きくなり、液化温度や時間が短くなる。しかし、酸濃度が高いと液化片の再凝縮反応が促進され、液化後の不溶性残渣の量が増加する[18]。液化綿茎に最適な酸の負荷量を決定するために、いくつかの実験を行った。図3は、80%PEG400+20%グリセリンで液化した綿花茎に対して、触媒の含有量を2wt%から6wt%に変化させ、酸の含有量が残留物量に与える影響を示している。触媒量に2wt.%の硫酸を加えた場合、残渣率は38.5%であったが、酸量を3wt.%に増やすと90分後の残渣率は15%と大幅に減少した。さらに触媒担持量を4wt.%、6wt.%と増やしていくと、30分後の残渣量が大きく減少した。30分後に残渣量が大幅に増加した。このことから、本システムでは3wt.%の酸が最適な触媒担持量であると結論づけた。この結果から、3wt% H₂SO₄が最適触媒量として選択した。

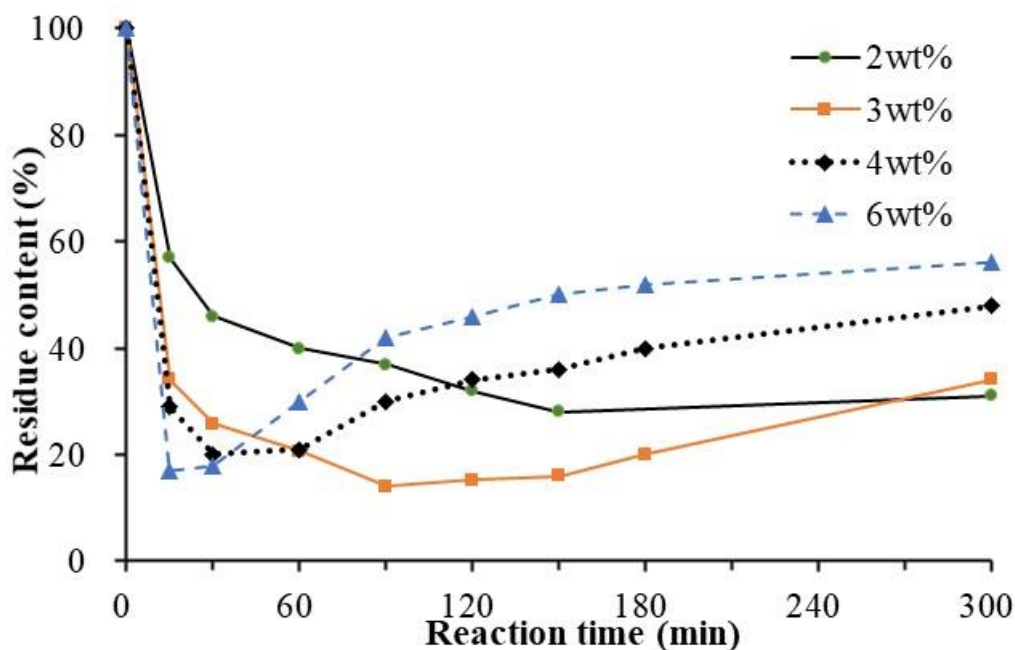


Figure 11. The influence of acid ratios on the residue content. Liquefaction agent, 80% PEG400 +20% glycerin; cotton stalk: solvent = 1:5; temperature, 150°C.

2.3.6 反応時間による粘度の変化

粘度は、ポリオールのレオロジー挙動やポリウレタンフォームの調製への適性を調べるために重要な流体特性である。**Figure12.** は、反応温度 150°C、触媒

量 3 wt.%、溶媒量 1:5 で、反応時間 300 分までの粘度に対する液化時間の影響を示しています。粘度は、最初の 90 分で 7950 から 950 mPa s まで急激に低下し、120 分以降は反応時間と共に上昇した。この粘度の上昇は、観察された残渣分率の上昇に追随しており、残渣分率も 90 分で最小値を示し、その後縮合反応により徐々に上昇したことは特筆される。測定された粘度値は、従来のポリオール粘度値よりもわずかに大きかったが、ポリウレタンフォームの調製には十分であると考えられる²¹。

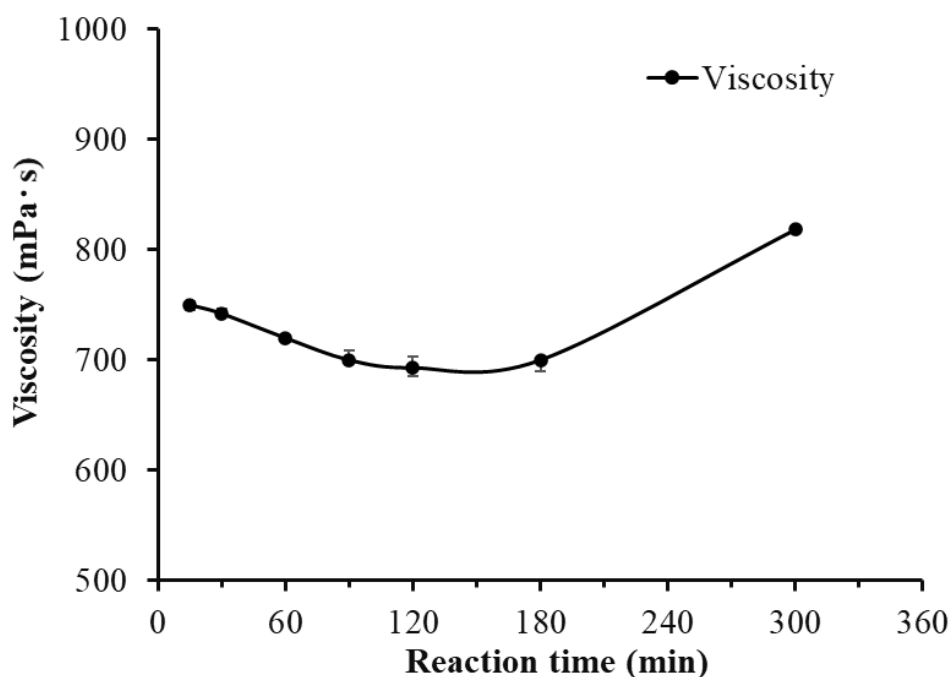


Figure 12. Effect of liquefaction time on the viscosity. Liquefaction agent, 80% PEG400 +20% glycerin; cotton stalk: solvent = 1:5; sulfuric acid ratio, 3wt %; temperature, 150 °C.

2.3.7 FT-IR による液化物の官能基の変化

Figure 13. に示した各時間における液化物の IR スペクトルを解析し、樹脂化に有効とされるセルロースの分解生成物であるレブリン酸に由来するカルボニル基のピーク ($C=O$ 伸縮振動 1720 cm^{-1}) とリグニンの分解により生じる芳香族化合物のピーク ($C-H$ 面外変角振動 840 cm^{-1} 、 $C=C$ 伸縮振動 1640 cm^{-1}) の強度を比較した。その結果、セルロースの分解生成物由来のカルボニルのピークは反応が進むにつれその強度は増していき、90 分で最大となった後、そ

の強度はほとんど変化しなかった。一方のリグニン由来する芳香環のピークは、カルボニルのピークと同様に 90 分で最大の強度を示したが、その後反応の進行とともに減少した。セルロース、リグニンのそれぞれの単体での液化反応では縮合反応は観察されないが、セルロースとリグニンの混合物での液化ではセルロース由来のレブリン酸誘導体とリグニン由来の芳香族化合物が縮合反応を起こすという報告²²があることからリグニンのみが縮合反応に関与したことは考えにくい。IR の測定ではメタノールに可溶性の液化部の測定しか行っていないため、メタノールに不溶性の残渣物の形成を明確に判断することはできないと思われた。

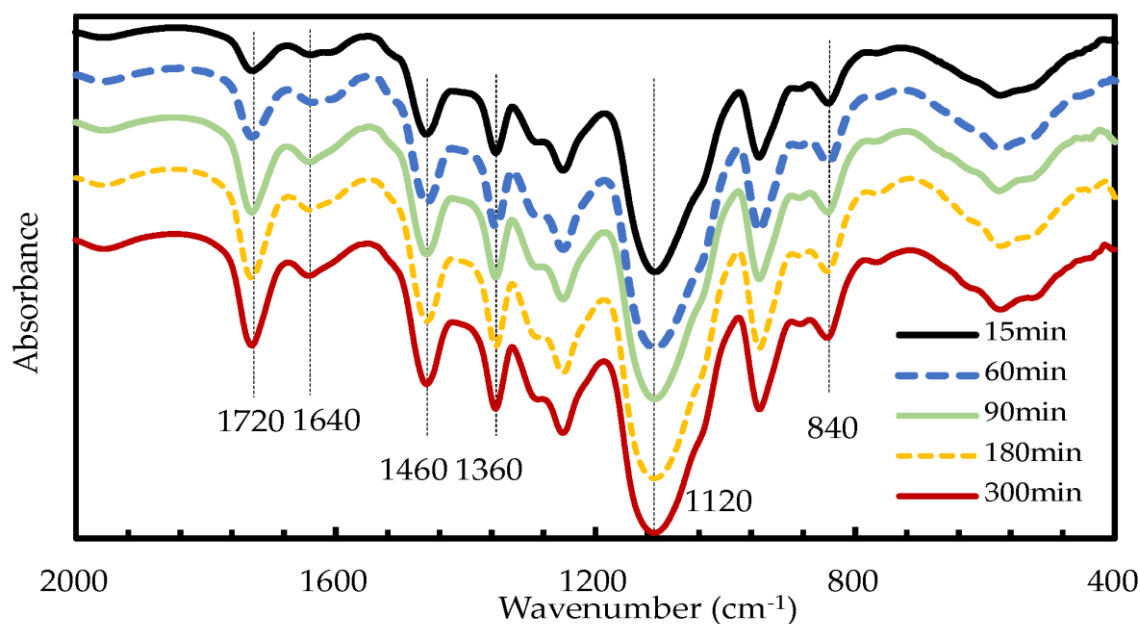


Figure 13. FTIR normalized spectra of the polyol from cotton stalk at different liquefaction times. Liquefaction agent, 80% PEG400 +20% glycerin; cotton stalk: solvent = 1:5; sulfuric acid ratio, 3wt %; temperature, 150 °C.

2.3.8 反応時間による酸価、水酸基価の変化

ポリウレタンフォームは、発泡剤、界面活性剤、触媒の存在下、ポリイソシアネートとポリオールを反応させることで調製される。そこで、反応時間 0-300 分における液化物の酸価、水酸基価の変化を **Figure 14.** に示した。バイオポリオールの酸価は、反応時間の増加とともに 17 mg KOH/g から 24 mg KOH/g

に増加した。これは、分解反応の進行に起因するもので、高分子量物質のカルボン酸などの酸性物質が生成し、多価アルコールや分解生成物が硫酸によって酸化された可能性がある²³。酸性物質はリグノセルロース成分中に存在することが多く、液化の際に炭水化物やリグニンの酸化によって生成されることもある⁴。酸基価は反応時間の増加とともに減少する傾向を示した。これはアルコールの脱水反応、縮合反応によって水酸基が消費されたためと考えられる。

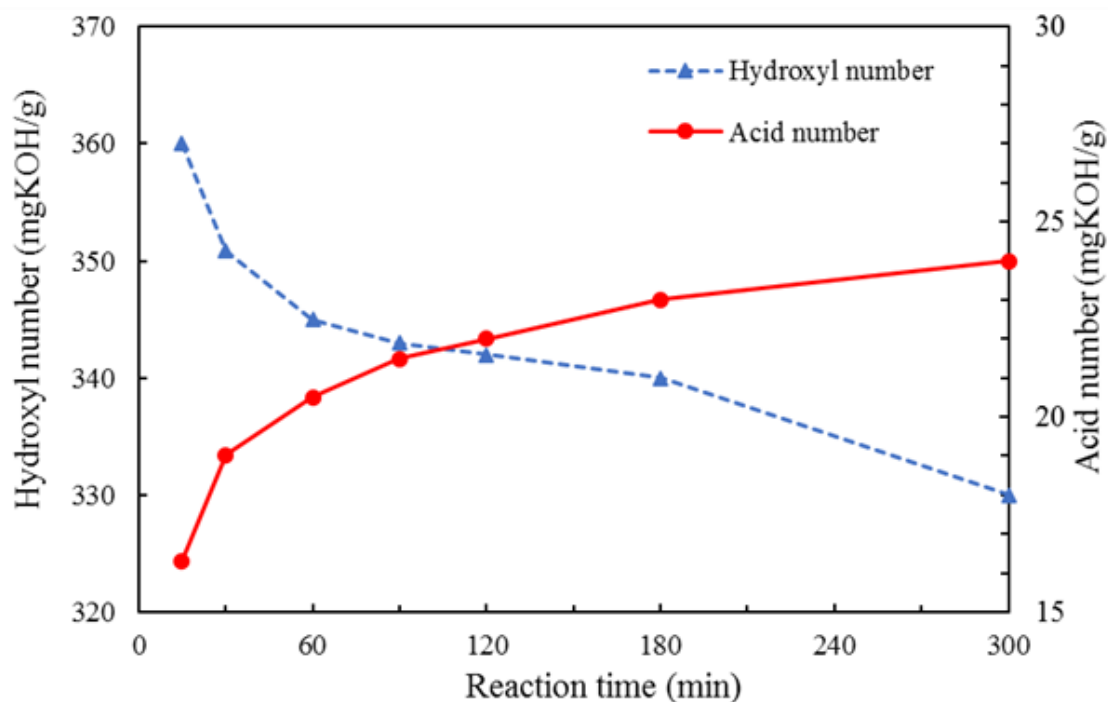


Figure 14. Time-course of the hydroxyl number and acid number of liquefied cotton stalk. Liquefaction agent, 80% PEG400 +20% glycerin; cotton stalk: solvent = 1:5; sulfuric acid ratio, 3wt %; temperature, 150 °C.

2.4 反応時間による分子量の変化

GPC データから、各液化生成物は分子量の異なる 2 つの主要なフラクションから構成されていることがわかった。反応温度 150°C、触媒含有量 3%、溶媒に対する綿茎の割合 1/5 で、各反応時間における液化綿茎の分子量分布を表 3 に示す。4 つの生成物のクロマトグラムは、形状や位置が似ており、分子量分布が類似していることがわかる。ここで、Mp1、Mp2 はそれぞれ高分子量画分、低分子量画分のピーク分子量である。分子量の異なる成分は、液化の際に同程度の速度で溶解した。30 分の時点で見られた最も高分子量領域にあっ

たピーク(セルロースの大きな分解物)は反応の進行とともに分解していき、90分においてほぼ消失した。また、分子量は反応時間 30 分から 90 分にかけて大きく減少し、より低分子量なピークへとシフトした。また 300 分においては液相中における

縮合反応により高分子量側のピークの増大が見られた。全体的に反応時間の経過とともにピーク強度が減少しているのは固相への残渣物の形成により、液相中に存在する分子が少なくなったためであると考えられる。30 分のピークと 90 分以降のピークの形状を比較すると後者のほうが高分子量領域の占める割合が大きく、平均分子量は高いと予想された。

Table 3. Influence of reaction time on the molecular weights of liquefaction products.

Reaction time (min)	M _{p1}	M _{p2}	Area _{p1} : Area _{p2}	M _n	M _w	d =M _w /M _n
30	1340	1070	2.13	1020	1200	1.18
60	1400	1060	2.1	1030	1150	1.2
90	1450	1040	2.12	1040	740	1.22
300	1500	1035	2.13	1035	1280	1.23

Liquefaction agent: 80%PEG400+20% glycerin; sulfuric acid ratio, 3 wt.%; cotton stalks: solvent = 1:5; temperature, 150 °C.

2.5 まとめ

最適な液化物の反応条件を残渣率の変化から検討した。その結果、残渣率という指標で評価した場合の最適条件は反応温度 150°C、触媒量 3wt%H₂SO₄、溶媒量 1:5 (綿の茎:溶媒) となった。最適条件で液化した 0-300 分の液化物の残渣率、酸価、水酸基価、水分量、分子量分布、官能基構造の分析を行うことでの液化挙動。残渣率は反応開始 90 分で最小となり、その後は縮合反応によって反応時間とともに増加した。水酸基価は反応時間の増加とともにアルコールの脱水反応、縮合反応によって水酸基が消費されたため減少した。分子量分布の測定の結果、反応初期(10 分、30 分)において高分子量の木材成分が分解されるため低分子量領域のピークの割合が増すが、反応後期(90-300 分)においては縮合反応による固相への残渣物の移動、液相中での縮合反応によって高分子量領域のピーク割合の増大が見られた。FT-IR による構造解析では綿

茎の主成分であるセルロース、リグニンの分解生成物由来のピーク強度の変化からそれぞれの成分の分解挙動を確認することができた。

第2章の参考文献

1. Chen, F. & Lu, Z. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**, 508–516 (2009).
2. Ge, J., Zhong, W., Guo, Z., Li, W. & Sakai, K. Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. I. Highly resilient foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 2575–2580 (2000).
3. Lee, S., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Liquefaction of Corn Bran (CB) in the Presence of Alcohols and Preparation of Polyurethane Foam From Its Liquefied Polyol. **78**, 319–325 (2000).
4. Kurimoto, Y., Koizumi, A., Doi, S., Tamura, Y. & Ono, H. 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).
5. Wang, H. & Chen, H. Z. A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF). *J. Chinese Inst. Chem. Eng.* **38**, 95–102 (2007).
6. Lee, J. H. *et al.* Crude glycerol-mediated liquefaction of empty fruit bunches saccharification residues for preparation of biopolyurethane. *J. Ind. Eng. Chem.* **34**, 157–164 (2016).
7. Zhang, T., Zhou, Y., Liu, D. & Petrus, L. Qualitative analysis of products formed during the acid catalyzed liquefaction of bagasse in ethylene glycol. *Bioresour. Technol.* **98**, (2007).
8. Kržan, A. & Žagar, E. Microwave driven wood liquefaction with glycols. *Bioresour. Technol.* **100**, (2009).
9. Li, H. *et al.* Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* **103**, 64–72 (2017).
10. Kim, K. H., Jo, Y. J., Lee, C. G. & Lee, E. Y. Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG#400-blended glycerol. *Algal Res.* **12**, 539–544 (2015).
11. Yamada, T., Aratani, M., Kubo, S. & Ono, H. Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *J. Wood Sci.* **53**, 487–493 (2007).
12. Huang, X. *et al.* High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction. *Mater. Des.* **138**, 11–20 (2018).
13. Li, Y., Yang, L., Zhang, H. & Tang, Z. Synthesis and curing performance of a novel bio-based epoxy monomer from soybean oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **119**, (2017).
14. Liu, Y. *et al.* Interfacial properties of loblolly pine bonded with epoxy/wood pyrolysis bio-oil blended system. *BioResources* **10**, (2015).

15. Kobayashi, M., Tukamoto, K. & Tomita, B. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforschung* **54**, 93–97 (2000).
16. Xin, J., Li, M., Li, R., Wolcott, M. P. & Zhang, J. Green Epoxy Resin System Based on Lignin and Tung Oil and Its Application in Epoxy Asphalt. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2754–2761 (2016).
17. Li, R., Li, W., Zheng, F., Zhang, Y. & Hu, J. Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, 1–8 (2019).
18. Li, R., Li, W., Zheng, F., Zhang, Y. & Hu, J. Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, (2019).
19. Cela-dablanca, R. *et al.* Efficacy of Different Waste and By-Products from Forest and Food Industries in the Removal / Retention of the Antibiotic Cefuroxime. 1–12 (2021).
20. Wang, Q. & Tuohedi, N. Polyurethane foams and bio-polyols from liquefied cotton stalk agricultural waste. *Sustain.* **12**, (2020).
21. Wang, Q. *et al.* Characterization of liquefied waste bamboo and white-rotted wood. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **195**, 63–74 (2015).
22. Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M. & Tomita, B. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *J. Wood Sci.* **50**, 407–414 (2004).
23. Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1939–1949 (1996).
24. Nohra, B. *et al.* From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* **46**, 3771–3792 (2013).
25. Panwiriyarat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J. F., Pasetto, P. & Khaokong, C. Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, (2013).
26. Lim, H., Kim, S. H. & Kim, B. K. Effects of the functionality of polyol in rigid polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, (2008).
27. Lim, H., Kim, S. H. & Kim, B. K. Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. *Polym. Adv. Technol.* **19**, (2008).
28. Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B. S. & Naik, Y. P. Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, (2008).
29. Yan, Y., Pang, H., Yang, X., Zhang, R. & Liao, B. Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstalk polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, (2008).
30. Kurimoto, Y., Doi, S. & Tamura, Y. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung* **53**, 617–622 (1999).
31. Soares, B. *et al.* Ecopolyol production from industrial cork powder via acid liquefaction using polyhydric alcohols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 846–854 (2014).
32. Wang, X., Guo, W., Song, L. & Hu, Y. Intrinsically flame retardant bio-based epoxy thermosets: A review. *Compos. Part B Eng.* **179**, 107487 (2019).
33. Rastegarfar, N., Behrooz, R. & Auad, M. L. Characterization of polyurethane foams prepared from liquefied sawdust by crude glycerol and polyethylene glycol. *J. Polym. Res.* **25**, (2018).

34. Zhang, H. R., Pang, H., Zhang, L., Chen, X. & Liao, B. Biodegradability of Polyurethane Foam from Liquefied Wood Based Polyols. *J. Polym. Environ.* **21**, 329–334 (2013).
35. Zhang, J., Hori, N. & Takemura, A. Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio-based polyurethane foams by the obtained polyols. *Ind. Crops Prod.* **138**, (2019).
36. Pan, H. Wood liquefaction in the presence of phenol with a weak acid catalyst and its potential for novolac type wood adhesives. (2007).
37. Hatakeyama, T., Tokashiki, T. & Hatakeyama, H. Thermal properties of polyurethanes derived from molasses before and after biodegradation. *Macromol. Symp.* **130**, (1998).
38. Ramon, E., Sguazzo, C. & Moreira, P. M. G. P. A review of recent research on bio-based epoxy systems for engineering applications and potentialities in the aviation sector. *Aerospace* **5**, (2018).
39. Jiang, W., Kumar, A. & Adamopoulos, S. Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives—A review. *Ind. Crops Prod.* **124**, 325–342 (2018).
40. Kishi, H., Fujita, A., Miyazaki, H., Matsuda, S. & Murakami, A. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 2285–2292 (2006).
41. Hernandez, E. D., Bassett, A. W., Sadler, J. M., La Scala, J. J. & Stanzione, J. F. Synthesis and Characterization of Bio-based Epoxy Resins Derived from Vanillyl Alcohol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 4328–4339 (2016).
42. Rao, B. S. & Palanisamy, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. *Eur. Polym. J.* **49**, 2365–2376 (2013).
43. Hu, S., Wan, C. & Li, Y. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresour. Technol.* **103**, 227–33 (2012).
44. Kuo, P. Y., Sain, M. & Yan, N. Synthesis and characterization of an extractive-based bio-epoxy resin from beetle infested *Pinus contorta* bark. *Green Chem.* **16**, 3483–3493 (2014).
45. Liu, Y. *et al.* Bio-based epoxy resins derived from eugenol with low dielectric constant. *J. Electron. Packag. Trans. ASME* **139**, (2017).
46. Dísouza, J., Wong, S. Z., Camargo, R. & Yan, N. Solvolytic Liquefaction of Bark: Understanding the Role of Polyhydric Alcohols and Organic Solvents on Polyol Characteristics. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 851–861 (2016).
47. Kishi, H. *et al.* Synthesis of Epoxy Resins from Alcohol-Liquefied Wood and the Mechanical Properties of the Cured Resins. doi:10.1002/app.33199.
48. Daneshvar, S., Behrooz, R., Najafi, S. K., Mir, G. & Sadeghi, M. com Characterization of Polyurethane Wood Adhesive Prepared from Liquefied Sawdust by Ethylene Carbonate. **14**, 796–815 (2019).
49. Li, R., Zhang, Y., Xiong, Z., Zheng, F. & Meng, F. Liquefied banana pseudo stem-based epoxy composites: Incorporation of phenol derivative and its characterization. *Compos. Part B* **143**, 28–35 (2018).
50. Hassan, E. barbary M. & Shukry, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Ind. Crops Prod.* **27**, 33–38 (2008).

51. Wu, K., Cheng, K., Yang, C., Wang, C. & Liu, C. Thermal and Optical Properties of Epoxy / Siloxane Hybrimer Based on. 49–59 (2015).
52. Cinelli, P., Chiellini, E. & Imam, S. H. Hybrid composite based on poly(vinyl alcohol) and fillers from renewable resources. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 1684–1691 (2008).
53. Li, L. *et al.* Investigation of the Relationship Between Reed Liquefaction Behavior and Thermodynamic Properties of Epoxy Resin Based on Liquefied Reed. *Waste and Biomass Valorization* **8**, 1285–1294 (2017).
54. Lee, H., Neville, K., Henry, L. & Neville, K. *Handbook of epoxy resins. McGraw-Hill, second edition, New York* (1982).
55. American Chemical Society.
<https://account.acs.org/ssoamweb/login/linked?orcid=0000-0003-0421-6899>.
56. Guo, K., Guan, Q., Xu, J. & Tan, W. Mechanism of Preparation of Platform Compounds from Lignocellulosic Biomass Liquefaction Catalyzed by Bronsted Acid: A Review. *J. Bioresour. Bioprod.* **4**, 202–213 (2019).
57. Chen, J., Wu, G., Huo, S. & Kong, Z. Synthesis and Characterization of Curing Reaction of Epoxy Resin Obtained from Anacardic Acids. *Chem. Ind. For. Prod.* **40**, 41–46 (2020).
58. Shibata, M. *et al.* Amino acid-cured bio-based epoxy resins and their biocomposites with chitin- and chitosan-nanofibers. *Eur. Polym. J.* **98**, (2018).
59. Benyahya, S. *et al.* Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Ind. Crops Prod.* **53**, 296–307 (2014).
60. Wang, Q. & Kawamura, S. Decayed woody material from mushroom cultivation: Characterization of liquefaction. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **217**, 481–492 (2018).

第三章

液化物のポリウレタンフォームの合成 と性能評価

3.1 はじめに

3.1.1 ウレタン樹脂について

石油由来の原料から合成されるポリマー(プラスチック)の一種にポリウレタンがある²⁴。ポリウレタンは水酸基(-OH)とイソシアネート基(-NCO)の重付加反応 (Figure 15.)によって生成され、配合処方および成形方法を変えることにより、フォームクッション、断熱フォーム、エラストマー、塗料、接着剤、合成皮革、弾性繊維などに幅広く使用することができる。近年の石油資源枯渇の問題、未利用バイオマスの有効利用の観点から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(アルコリシス)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。

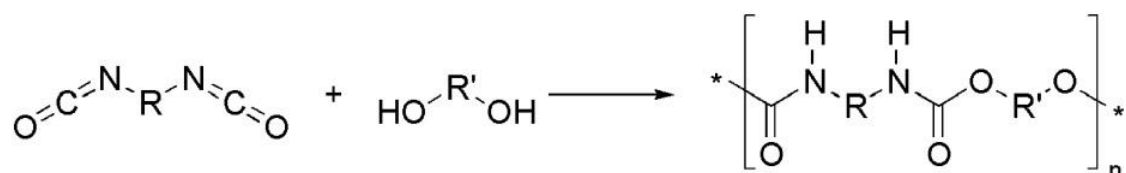


Figure 15. Synthesis of polyurethanes by the polyaddition reaction between a polyol and a polyisocyanate.

3.1.2 ポリウレタンフォーム (PUF) について

ポリウレタンフォームとは NCO (イソシアネート) 基を 2 個以上有するポリイソシアネートと OH (ヒドロキシル) 基を 2 個以上有するポリオールを、触媒 (アミン化合物等)、発泡剤 (水、フルオロカーボン等)、整泡剤 (シリコンオイル) などと共に混合して、泡化反応と樹脂化反応を同時に行わせて得られる、均一なプラスチック発泡体である。見かけは小さな泡の集合体で、この小さな硬い泡は一つ一つが独立した気泡になっていて、この中に熱を伝えにくいガスが封じ込められる。このためにウレタンフォームは長期に亘って他に類を見ない優れた断熱性能を維持する。

主原料のひとつであるイソシアネートは反応性にとみ、活性水素を有する化合物と反応する。これは、電子密度が小さいイソシアネート基の炭素原子にアミン、フェノール、アルコール、カルボン酸、水のような求核試薬が攻撃する

ことにより起こると考えられてきた。また、トルエンジイソシアネート (TDI) やジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 等の芳香族イソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) や イソホロンジイソシアネート (IPDI) に代表される脂肪族イソシアネートに比較して反応性が高く、ポリウレタンフォームの成形方法であるワンショット法 (すべての試薬を一段階で反応させる合成法) に最適である。イソシアネートの代表的な反応を Figure. 8 に示す。発泡剤として水を用いることで、イソシアネートと反応することで尿素結合(ウレア結合)と CO₂ ガスを発生させる。この CO₂ ガスがウレタン樹脂中に拡散し気泡を作ることによって発泡が起きる (化学発泡剤)。また水以外の発泡剤として低沸点のフルオロカーボン系化合物(CFC、HCFC、HFC)が用いられる(物理発泡剤)。これらはウレタン結合生成の際の発熱と機械的攪拌によって気化され、発泡反応を促進するものであるが、1987 年に「オゾン層破壊物質に関するモントリオール議定書」が採択されたことから発泡剤としての使用規制が始まった。このような背景から現在はオゾン破壊係数 (ODP)、温暖化係数 (GWP) の値も 0 で、可燃性も無く優れた発泡剤である上記した水発泡が注目を集めている。

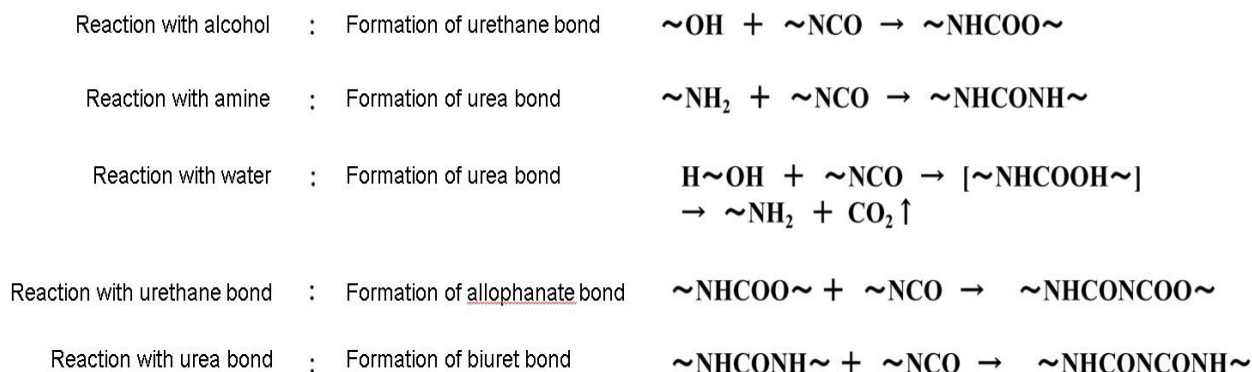


Figure 16. Reaction scheme of isocyanate.

3.1.3 ポリウレタンフォームの特性に影響を与える因子について

石油由来原料からのポリウレタン合成における影響因子石油由来のポリオールとイソシアネートを主原料として触媒、発泡剤、整泡剤の存在下、ワンショット法で混合、反応させた従来法での影響因子について調査した。

Panwiriyarat らはポリオールとして天然ゴム成分、脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートをもちいた時のポリウレタンフィルムの特性変化を調査した²⁵。その結果、用いるイソシアネートが対称線形構造か非対称線形構造かでポリウレタンフィルムの結晶化に大きな影響を与え、機械的特性を変化させた。

Lim らはポリマー原料にメチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)と水酸基価(ポリオールの炭素鎖の長さ)が300から600のポリプロピレングリコール(PPG)を用いてポリウレタンフォームを合成し、密度、セル形態、圧縮強度、寸法安定性の評価を行った^{26,27}。その結果、水酸基価の増加に伴う分子量、粘度の低下によってポリウレタンフォームの発泡反応の効率が上がり、強度が低下することを示した。

Thirumal らは発泡剤として用いる水の量を変化させたときに硬質ポリウレタンフォームの密度、機械的特性、熱特性に与える影響について調査した²⁸。その結果、密度と圧縮強度は水の増加により発泡反発泡反応(結合とCO₂の生成)が促進されるためともに低下した。また、発泡剤なしのポリウレタンフォームの密度は発泡剤ありのものより高かったが圧縮強度は逆に低くなった。これはイソシアネートと水で形成されるウレタン結合よりも強固なウレア結合とさらに派生する架橋結合が形成されなかったためである。

3.1.4 液化物由来ポリオールからのPU合成における影響因子

従来のポリウレタン合成の原料には化石資源由来のイソシアネート、ポリオールが用いられており、化石資源の枯渇、使用に伴う環境問題から再生可能な生分解性材料での代替が課題とされている。再生可能な資源としてリグノセルロース系バイオマスが注目を集めており、これはセルロース、ヘミセル

ロース、リグニンから構成されており、いずれも分子内に多くの水酸基を含有するためポリオール原料の代替として使用できる可能性がある²⁹。結晶性を持ち、反応性の乏しいバイオマスのポリマー材料への転換手法として有機溶媒下での液化反応があり、本項ではこの液化物からのポリウレタン合成における影響因子をまとめた。

Kurimoto らは異なる 6 種の木材からポリオールの代替原料である液化木材を調整し、ポリメチレンジフェニルジイソシアネート (pMDI) と $[NCO]/[OH]=1.0, 1.2$ で反応させフィルムを合成、その後 PU の機械的特性を測定し、樹種による影響を考察した⁴。その結果、樹種による液化物の水酸基価、含水率の大きな差は見られなかったが、合成した PU の機械的特性は原料に用いた木材種による影響を大きく受けた。

Chen らは麦わらの液化物と市販されるポリオールの混合物から硬質ポリウレタンフォームの合成を行い、液化物の割合によってポリウレタンフォームの機械的、熱的特性に与える影響について考察した。その結果、ポリウレタンフォームの圧縮強度は麦わら液化物の割合の増加に伴って上昇した。液化バイオマスの添加により PUF の剛性、強度、熱安定性が向上することは Kurimoto らによって報告されており³⁰、液化物の成分中で網目状構造を持ったリグニンが特にポリウレタンフォームの架橋密度の増加に寄与し、剛性を高める。液化物の添加割合が 30% を超えた時に見られる圧縮強度の低下については、過剰なハードセグメントの形成が起こったためであると示唆された。また、液化物の添加により架橋密度が増加するため、ポリウレタン主鎖の移動度が低下し、熱安定性が向上した。

3.1.5 充填剤がポリウレタンフォームの特性に及ぼす影響

樹脂合成において機械的特性の向上、新たな機能性の付加、かさ増しによるコスト低減のためにナノサイズからマイクロサイズの充填剤が加えられることが多い。充填剤はポリマー合成の際、モノマーや触媒と共に添加され、樹脂

全体に分散させて使われる。硬質 PUF の合成においてはその強度を高めるため、各種繊維が添加される。

Silva らは充填剤としてセルロース繊維を選択し、硬質ポリウレタンフォームを合成した際の圧縮弾性率の変化を調べた³¹。その結果、セルロースの添加率 1-4%の範囲においてわずかに上昇する傾向を示したが、これは高い剛性をもつセルロース繊維の寄与によるものであるとした。添加率 12%、16%における弾性率の増加はセルロース繊維添加による粘度と密度の増加によるものであると結論づけた。また、Yuan らは充填剤に木粉を選択し、硬質ポリウレタンフォームを合成した際の圧縮弾性率の変化を調べた³²。その結果、木粉添加率の増加に伴って密度は増加するにも関わらず、圧縮弾性率は全体として添加率の増加に伴い減少する傾向を示した。しかし 5-15%の範囲では顕著な減少が見られなかった。これは微量な木粉の添加によってポリウレタンフォーム内のオープンセルが木粉によって埋められるためであると結論づけている。

バイオマスの液化は、バイオマス資源を処理するための効果的な方法であり、反応条件に基づいて2つのカテゴリーに分類されます[6]：(1) 高い反応温度と耐圧反応器を必要とするプロセス、および(2) 実行されるプロセス比較的低温および大気圧で強酸の存在下で、反応性溶媒、すなわちフェノール、多価アルコール、および炭酸塩を使用します。200°C未満の温度での木質バイオマスの液化条件は、2番目のカテゴリーで最適化されています[7-9]。これらのプロセスは、リグノセルロース材料のソルボリシスに基づいており、液化生成物を貴重なポリマー製品を製造するための原料として使用できます。バイオベースの原料から製造されたフォームの細孔サイズと密度は、ニーズに合わせて簡単に操作できます。ポリオール（ポリエーテルとポリエステル）とイソシアナートは、ポリウレタンフォームを製造するための2つの主要な原料であり、現在は石油ベースの製品から汚染されている[10]。石油ベースの製品の主な欠点は、再生不可能で生分解性ではないことです。化石資源の減少とその使用による環境への影響に対する懸念が高まっているため、再生可能なバイオマスから

ポリオールを取得します。ほとんどのバイオマスは、セルロース、ヘミセルロース、およびリグニンで構成されており、分子鎖に複数のヒドロキシル基が含まれており、ポリウレタン材料を調製するための石油ベースのポリオールの代替として使用できます^{33,34}。トウモロコシの茎や麦わらなどの農業廃棄物は、環境に優しく、エネルギーや化学物質の持続可能な生産のための容易に入手できる原料です³⁵。以前は、触媒を必要とせずに、アルコールと水の混合溶媒を使用して木質バイオマスの液化を達成しました高価値のバイオ製品を生産するための農業残渣の使用は、環境への大きなプラスの影響これまで、バイオポリオール用の綿茎の液化とそれに続くポリウレタンフォームの製造に関する研究はほとんどありませんでした。

3.2 実験方法及び分析方法

3.2.1 液化実験

液化試薬として PEG とグリセリンを 4/1 (w/w%) の比率で使用し、溶媒と綿の茎の比率は 3/1~6/1 (w/w%) でした。必要な量の触媒を添加し、すべての試薬を、攪拌機と還流冷却器を備えた 500mL の 3 口反応フラスコで混合しました[14]。次に、反応フラスコを、120°C、130°C、140°C、150°C、および 160°C の 5 つの異なる温度で予熱した油浴に浸しました。15、30、60、90、120、150、180、または 300 分の異なる液化反応時間の後、フラスコ内の液化綿茎サンプルを収集し、さらに分析するためにバイアルに入れました。バイアルを冷水に浸して液化反応を停止させた。残留物をろ過するために、10 mL のメタノールをバイアルに加え、振とう装置を使用してよく混ぜ合わせました。ろ過は、ポンプ (EVP-1000、KNF、EYELA、日本) とフィルター (C5、ADVANTEC) を使用して実行されました。次に、濾過した残留物を 105°C のオーブンで 24 時間乾燥させた。残留画分は、サンプリングバイアル内の残留物の重量を、反応フラスコに添加された綿茎粉末の初期重量で割ることによって計算されました。

3.2.2 PUF の合成方法

【試薬】

- ・ 液化物（調整した試料）
- ・ ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（pMDI）（MR-200 日本ポリウレタン工業）
- ・ シリコーン整泡剤（SH-193 東レ・ダウコーニング）
- ・ 1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン（和光純薬工業）
- ・ ジラウリン酸ジブチルすず(IV)（和光純薬工業）
- ・ 蒸留水

【装置】

- ・ 攪拌機（TORNAOO SMT-101）
- ・ ポリプロピレン製円筒型容器（アズワン）

PUF の合成方法

PUF 中のウレタン結合の生成においてはこの水酸基(-OH)とイソシアネート基(-NCO) が理論的には 1:1 で反応する。しかしイソシアネート基は非常に反応性が高いため、発泡剤の水やポリオール原料に含まれる微量の水と反応し、ウレア結合の生成とともに CO₂ を発生し発泡反応を促進する。また、ウレア結合、ウレタン結合のアミノ基の活性水素との反応によりビュウレット結合、アロファネート結合を生成し、三次元架橋を起こす。そのためイソシアネート基と水酸基価の比[NCO]/[OH]を一定に保って反応を行った場合でもポリオールの分子量の違いや副反応の有無で PUF の特性が変化する。そのため本研究では PUF の合成において[NCO]/[OH]比を 1.0 : 1.0 を保って反応を行いました。この比を保って反応を行う際に必要となるイソシアネートの量は以下の式で求める（液化物の重量を 20.0g で計算）。

$$[\text{NCO}]/[\text{OH}]\text{ratio} = \frac{M_{\text{MDI}}W_{\text{MDI}}}{M_{\text{Poly}}W_{\text{Poly}} + W_{\text{Water}} \times \frac{2}{18} \times 1000}$$

M_{MDI} : pMDI に含まれるイソシアネート基の量(mmol/g)

W_{MDI} : pMDI の重量(g)

M_{Poly} : 液化物に含まれるヒドロキシル基の量(水酸基価)(mmol/g)

W_{Poly} : 液化物の重量(g)

W_{water} : 液化物に含まれる水の量(水分量)(g)

イソシアネート基と水酸基価の比 $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ を一定に保って反応を行った場合でもポリオール分子量の違いや副反応の有無で PUF の特性が変化する。そのため本研究では PUF の合成において $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ 比を 1.0 : 1.0 を保って反応を行うこととした。この比を保って反応を行う際に必要となるイソシアネートの量は以下の式で求める(液化物の重量を 20.0g で計算)。

合成の手順は以下のようになる。

- 1) ポリプロピレン製円筒型容器に液化物(20.0g)、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン (0.4g)、ジラウリン酸ジブチルすず(IV)(0.4g)、蒸留水(0.4g)、シリコーン整泡剤(0.8g)、残渣物(0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0g)をそれぞれ加える。
- 2) 攪拌機を用いて 10 分間、500rpm で予備攪拌を行う。
- 3) 攪拌速度を 2000rpm に上げ、シリンジで必要量の pMDI を素早く添加する。
- 4) 25 秒間攪拌を行ったのち、攪拌棒を混合溶液中から引き抜く。
- 5) 発泡後、室温で 2 日以上硬化させたものを各種分析に用いる。

3.2.3 PUF の性能評価

3.2.3.1 密度の測定

合成したポリウレタンフォームの 3 か所から直径 35mm、高さ 20mm の円柱型の試験片を切りだし、気温 23°C、相対湿度 50%で 48 時間放置した後、体積、重量を測定し、嵩密度を計算した。嵩密度とは物質の表面や内部の気孔を無視して求める密度のことを指す。密度は JIS-K7222 に準拠し測定した。

3.2.3.2 寸法安定性の評価

$20 \times 30 \times 10 \text{mm}^3$ に調整したウレタンフォームをオーブンで 100°Cに加熱し、冷蔵庫で-40°Cに 24 時間冷却する。その後、サンプルを取り出し室温で 1

時間放置した後、試料の大きさを測定する。各辺の測定前と後での寸法を変化割合を算出する。

3.2.3.3 表面形態の観察(SEM)

SEM (走査型電子顕微鏡) は、フィラメントから発生させた熱電子線をサンプル表面に照射し、反射電子や二次電子を検出し、電気信号を光信号に変換して画面上に投影することで、サンプル表面の微細構造を観察する顕微鏡であるこのシステムは、**Figure. 7**に示すように日立 S-2400 形 SEM にスーパードライ検出器を備えた KeveX 社デルタ Plus 形エネルギー分散形 X 線分析装置 (EDX) および PCI 社画像ファイリング装置を組み合わせたものである。S-2400 形 SEM は、熱電子放出電子銃を備えた汎用形 SEM で、その特長を次に挙げる²⁰⁾。

分析手順

- 1) $20 \times 5 \times 5 \text{mm}^3$ に切断した PUF 試験片を液体窒素に浸し、凍結させる。
- 2) ペンチ等で凍結した PUF 試験片を 2 つに破断させ、その破断面を観察に用いる (刃物による切断でセル構造が歪む可能性があるため)。
- 3) 試料台に破断させた PUF 試験片を表面カーボンテープで固定する。
- 4) サンプル表面に導電性を持たせるため、Au-Pd を蒸着させる (蒸着とは、熱エネルギーにより蒸発させた Au-Pd をサンプル表面に衝突させて成膜することを指す)。
- 5) 蒸着処理を施したサンプルを、SEM(日立製、S-2400)の試料室内に導入し、加速電圧 15 kV で観察を行う。

SEM 信号は、アナログ/デジタル変換器(ADC)でデジタル信号に変換された後、フレームメモリ(512×512 画素)に記録される。同時に、記録された情報を読み出してデジタル/アナログ変換器でアナログ信号に換えて CRT を輝度変調することにより、電子ビーム走査が終了した後も画像を表示可能なため明るい部屋で像観察が可能になる。この S-2400 形 SEM システムの主な応用範囲

は、二次電子像を用いた数十ナノメートル程度までの微細形態の観察、EDX 分析による最小 1 μm 程度の領域における組成分析およびその二次元分布の把握などである。

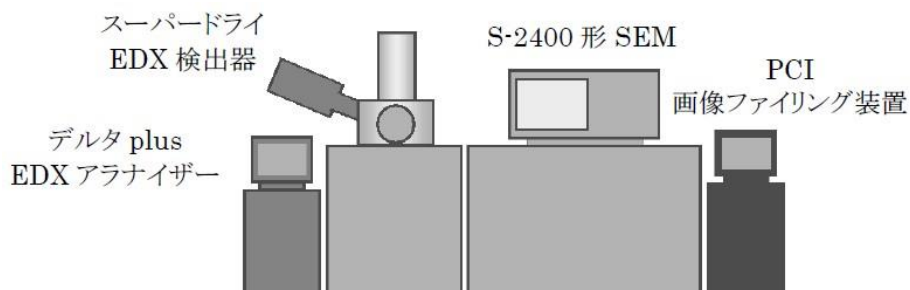


Figure 17. Configuration of the form S-2400 SEM system

3.2.3.4 圧縮強度の測定

圧縮強度について 圧縮強度とは圧縮荷重に対し材料が持ちこたえることのできることのできる最大応力のことである。圧縮強度は圧縮試験にかける試験片の元の断面積を最大荷重で割った値で求められる。圧縮されても砕けない材料の 圧縮強度は、その材料を任意の量だけ変形させるために必要な応力として定義し測定を行う (JIS-K7220 に準拠)

$$\sigma_m = \frac{F_m}{A_0} \times 10^3$$

σ_m : 圧縮強度(kPa)

F_m : 変形率 10%以内に到達した最大の力(N)

A_0 : 試験片の初めの断面積(mm²)

試薬と装置

【装置】

デジタルノギス (AD-5764A-150 エー・アンド・デイ)

万能材料試験機 (AG-100KNI 島津製作所)

分析手順



- 1) 試験片の大きさは密度測定に用いたものと同様の直径 35mm、高さ 20mm の円柱型 の試験片を用いる。
- 2) 試験片を材料試験機の 2 枚の加圧版の中心に挟む。
- 3) 装置のタッチパネルを操作して初期荷重として 1N の力を試験片にかける。
- 4) 試験速度は 1 分間当たり試験片の厚さの 10%の速度で行う(2mm/min)。
- 5) 試験は試料の変形率が 10%に達するまで行う。
- 6) 変形率 10%以内に到達した最大の力(N)から圧縮強度を算出する。

3.3 結果と考察

3.3.1 PUF の密度と圧縮強度の変化

異なる反応時間(10 分、30 分、90 分、180 分、300 分)で調整した液化物から合成したポリウレタンフォームの密度と圧縮強度の測定結果を Figure 19.に示した。ポリウレタンフォームの圧縮強度は 28~267 kPa であり、液状化中の反応時間の増加とともに減少しました。図にプロットされている値は、3 回以上の繰り返し実験から得られた平均値であり、誤差は 5%以内です。以前の研究では、液化コーンブランから調製されたポリウレタンフォームは 70~142 kPa の圧縮強度と 38~40 kg / m³ の密度を示しました) [10]、液化麦わらから調製されたポリウレタンフォームは 169~それぞれ 212kPa および 30~56 kg / m³ ³⁶。反応時間が長くなると、再凝縮分子の形成によりヒドロキシル価が低下し、ポリウレタンフォームの合成の鎖の拡張反応が減少し、イソシアネートと反応したポリオール分子量が増加しました。この実験では、イソシアネート指数は 1 : 1 であり、残留物の割合が低いため、後でポリオール成分を使用してポリウレタンフォームを調製しました。したがって、軟質成分の割合が増加し、それに応じて圧縮強度が低下した。

圧縮強度は液化物の反応時間の増加とともに減少する傾向を示した。反応時間が増加するにつれ、水酸基価は縮合物の形成や樹脂化に有効な成分同士の鎖

長延長反応によって減少し、イソシアネートと反応するポリオール成分の分子量が増加する。今回の実験ではイソシアネート[-NCO]と水酸基[-OH]が 1:1 で反応するようにイソシアネートを添加しているため、ポリオール成分の分子量が高い反応時間後期の液化物を PUF の合成にを用いることで、ソフトセグメントの割合が増加し、圧縮強度が減少したと思われる²³⁾。

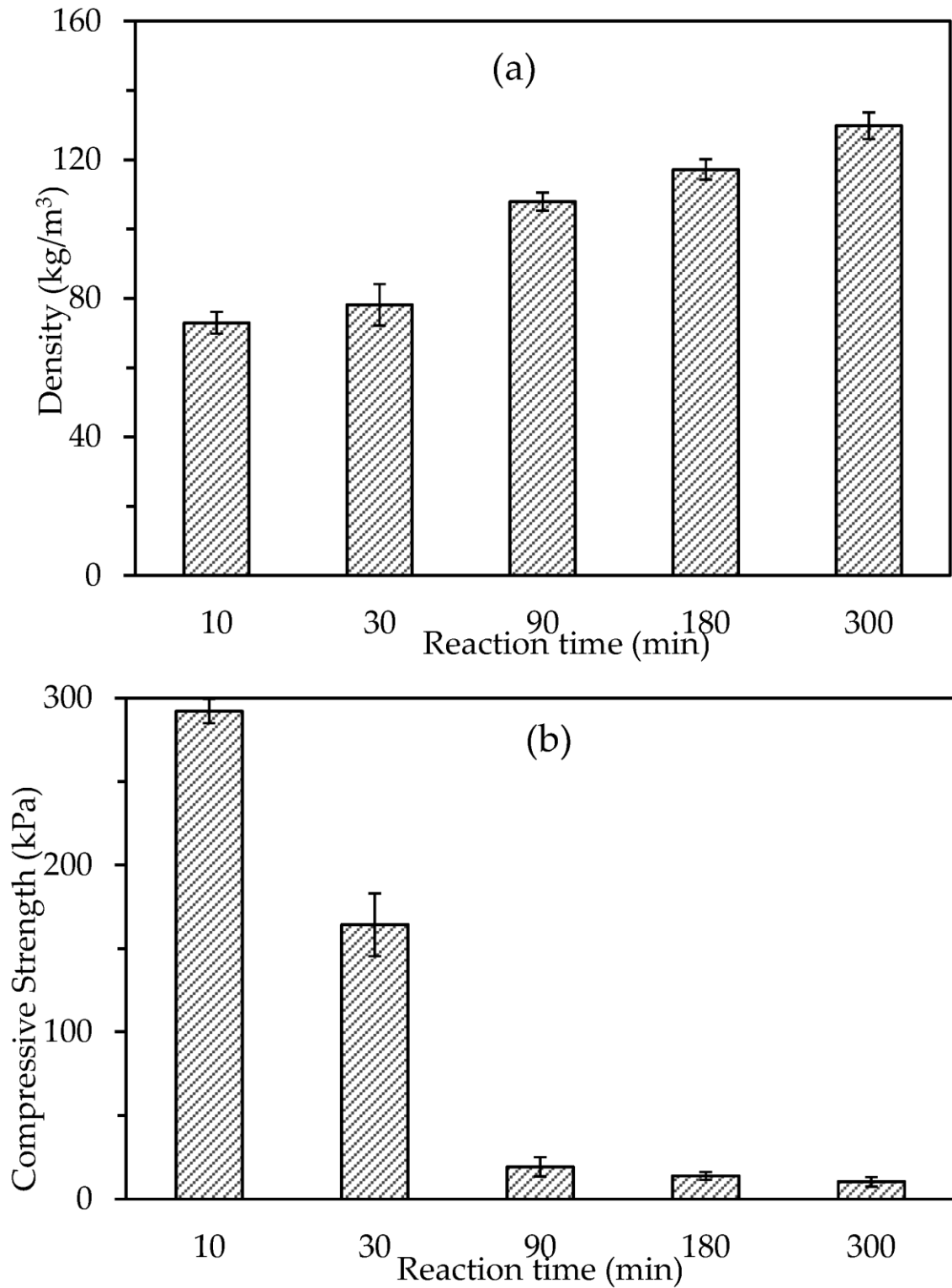


Figure 19. Effect of reaction time on the density (a) and compressive strength(b) of polyurethane foams.

3.3.2 寸法安定性

Table 4 に異なる反応時間で調整した液化物から合成した PUF の低温(-40°C)および高温(100°C)における寸法安定性の結果をまとめた。その結果、液化物の反応時間が長くなるほど、寸法安定性が低下することがわかった。この原因としては反応時間の増加に伴うポリオール分子量の増加と PUF のソフトセグメント部の割合の増加が考えられる。一般的にウレタン結合、ウレア結合で構成されるハードセグメント部は強い分子間力を持ち、強靱性と耐熱性を有しており、ポリオール成分からなるソフトセグメント部は柔軟性と熱可塑性を持つ。したがって、反応時間の増加とともに PUF の熱変型を受けやすいソフトセグメント部が増加したために、寸法安定性が低下していったと考えられる。

Table 4. Effect of reaction time on the dimensional stability of PUFs.

Reaction time	Dimensional variations(%)					
	-40°C			100°C		
	Length	Wide	High	Length	Wide	High
15	-0.38	0.1	-0.79	0.29	-4.79	5.69
30	-0.55	-0.34	-0.34	4.44	-1.8	2.73
60	-0.98	-0.15	-0.62	1.44	2.28	5.12
90	-1.2	-0.34	-0.28	5.2	-0.2	6.02
300	-2.5	-0.18	-0.59	7.8	-1.5	8.5

3.3.3 熱重量分析

ポリウレタンフォームは主に断熱材として使用されるため、その熱挙動は非常に重要である。ポリウレタンフォームの熱分解は、アルゴンまたは空気雰囲気下、昇温速度 20°C/min で行った。図 9 (a), (b) にポリウレタンフォームサンプルの TG 曲線と重量減少の時間微分を示す。ポリウレタンの熱分解は、ラン

ダム鎖の切断、鎖端の解離、架橋の組み合わせである[23]。ウレタン (200°C) と尿素 (250°C) の結合が最初に切断され、遊離のイソシアネートとアルコールに解重合されます。これにポリエーテルポリオールが続き、最終的に 600°C 以上でイソシアネートが分解されます。したがって、重量損失の大部分は 250 ~450°Cの間に発生しました。この温度以上では、構造体が重く架橋され、劣化しにくいため、重量損失は最小限に抑えられました。分解残留物の量に差はないが、液化物の反応時間が長くなると、分解開始温度は高温に移行する傾向があった。ポリオール主鎖の分解はウレタン結合の分解よりも高温で起こる [24]。液化して得られたポリウレタンフォームの分解速度は、PEG の分解速度よりも速かった。これは、液化反応により調製されたポリオール成分が不均一で分解しやすく、ポリウレタンフォームの燃焼性が向上したためと考えられる。PUF は主に断熱材として使用されるためその熱挙動は非常に重要である。PUF の熱分解燃焼はアルゴンまたは大気雰囲気下、20°C/min の昇温速度で行った。Figure 20. にアルゴン雰囲気下での PUF サンプルの熱重量曲線(TG)と PUF サンプルの重量損失の時間微分のグラフを示した。に大気雰囲気下での PUF サンプルの熱重量曲線(TG)と PUF サンプルの重量損失の時間微分のグラフを示した。その結果、アルゴン雰囲気下でのサンプルの熱重量曲線では単一の損失しか見られなかったが大気雰囲気下では二段階の重量損失がみられた。大気雰囲気下での二段階の重量損失の一段階目(260°C)はウレタン結合の分解、二段階目(400°C)はポリオール主鎖の分解によるものだと結論付けることができる³⁷⁾。二段階目の分解反応において、液化物由来の PUF の分解速度は PEG 由来の PUF の分解速度に比べて速くなった。これは液化反応によって調整したポリオール成分が不均一であることから分解されやすく、PUF の燃焼性が向上したものと思われる。また、アルゴン雰囲気下での分解反応では残渣物の添加量が多くなるにしたがって、分解残渣物の量が減少した。このことから熱分解反応において残渣物が優先的に分解されたことがわかった。

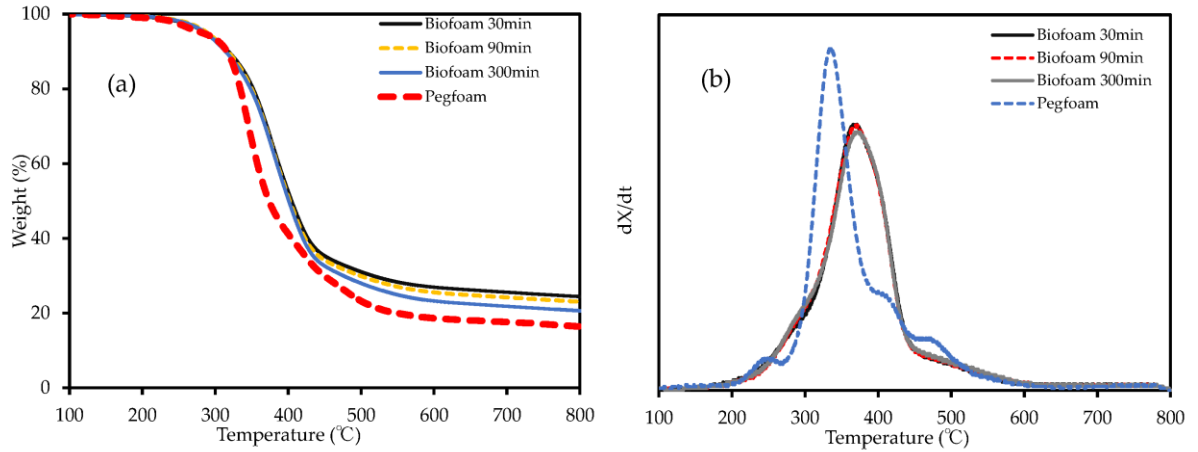


Figure 20. (a) thermogravimetric curve (TG) of polyurethane foams in argon derivative; (b) TG curves of polyurethane foams (heating rate of 20°C/min from room temperature to 800°C under argon gas flow of 200 mL/min) .

3.3.4 表面形態の変化

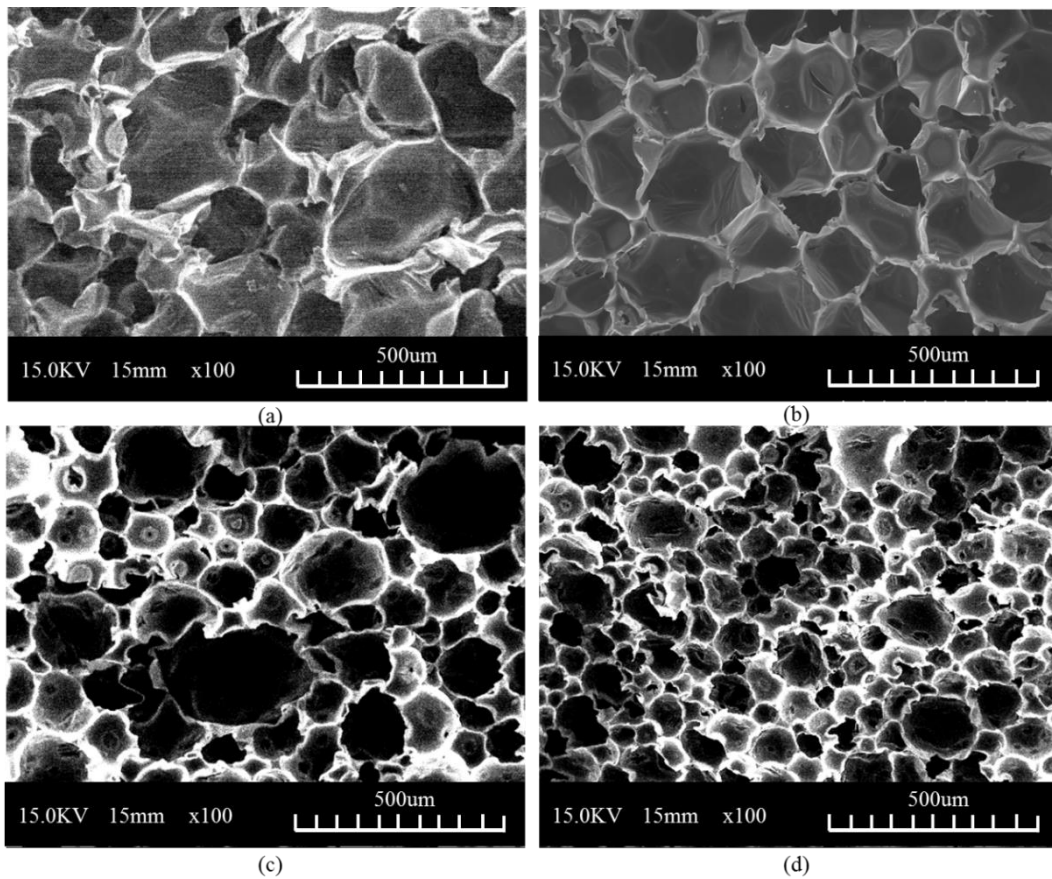


Figure 21. Scanning electron microscopy photos of polyurethane foams samples. (a)15min, (b)90min, (c)180min, (d)300min.

PUF の密度、圧縮強度に関する考察を深めるため SEM による表面構造の観察を行った。その結果反応時間の増加に従って、PUF の平均セル径が減少することがわかった(**Figure 21.**)。これは粘度上昇により発泡反応が阻害されたという上記した考察と一致する結果であった。圧縮強度の減少についてはこの SEM 画像から明確な考察をすることはできなかった。

3.3.5 生分解性の変化

石油化学に由来する汎用性高分子が大量に使用される現在、石油系高分子の大きな特徴である微生物に対する耐久性が仇となり、使用後に自然環境中に廃棄されても、微生物による分解が行われずに環境内に滞留するため、深刻な環境汚染源となっている。この問題を解決する方法の一つとして、プラスチックに生分解性を付与するという試みが行われている。そこで本研究においてもバイオマス資源を合成高分子に混合した PUF の生分解性の調査を行うこととした。PUF の土中での分解特性を表したグラフを **Figure 22.** に示した。現在までに 12 ヶ月間しか経過を見られていないが、液化物由来の PUF とポリオール由来の PUF の分解性は初期の段階から明確な差異がみられ、期間が長くなるにつれその差も大きくなった。液化物から合成した PUF は、従来法で合成される PUF よりも液化の過程で発生した多数の物質を含む。このうちのいくつかは、土壌に住む微生物の炭素源として利用されることで、フォームの構造が緩み、弱い分子鎖(ポリオール鎖)がむき出しになることで、フォームがより簡単に分解されたのではないかと考えられる。ウレタン樹脂の分解は土壌中に存在する真正細菌の一属であるストレプトマイセス属、ロドコッカス属の働きによって起こるとされている。これらの分解菌はいずれもポリオール部分を分解するものであり、PU 中のウレタン結合を切断する菌の報告はない。PUF の生分解メカニズムについて Hataketama らは糖蜜を分子鎖に含む軟質 PUF の合成と土壌中での生分解性試験を行い、生分解前後における熱的性質の変化から以下のような機構を提唱した³⁷。彼らの提唱した機構によると、図に示すように末端の糖構造がまず初めに分解され、その後 PEG 鎖、PPG 鎖と分解が進むとしている。この機構においてもウレタン結合の分解は起こらないものと

している。また今回の実験期間では、残渣物の有無による差異を確認することはできなかったが、今後さらに継続的に試験を続けていくことにより残渣物中に含まれる未反応セルロース繊維の寄与によって差異が生じる可能性がある⁵。

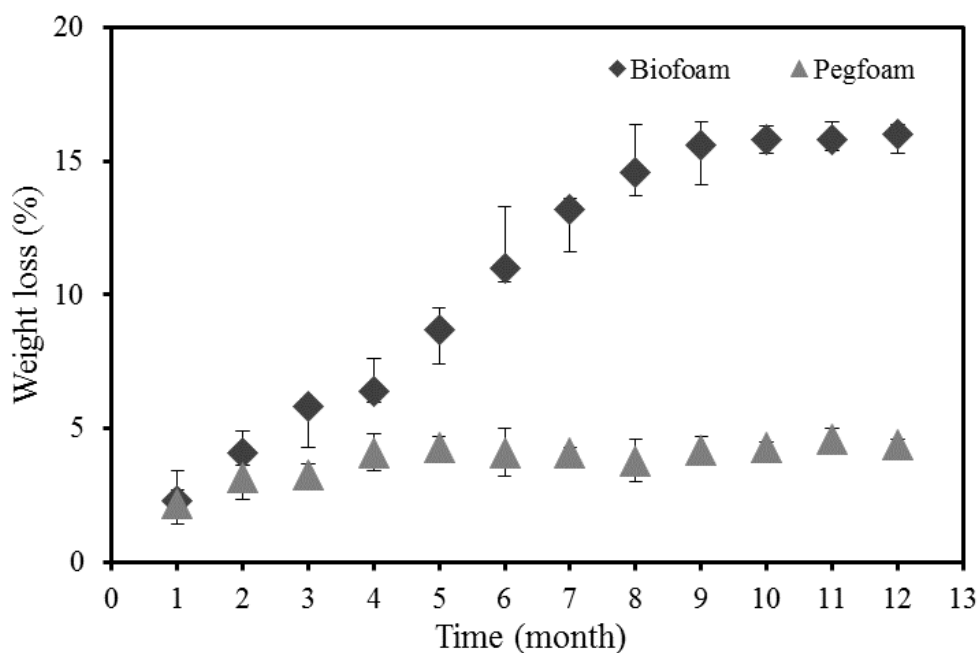


Figure 22. The weight loss of polyurethane samples changes with time.

3.4 まとめ

この研究では、ポリオール特性およびポリオール生成ポリウレタンフォームに対する液化条件の影響を調査しました。ポリウレタンフォームを調製するための最適な液化生成物反応条件は、残留比の変化から研究された。その結果、150°C、90分の液化条件、3 wt %H₂SO₄の触媒量、および20 w/w%の綿茎負荷が、有望な材料特性を備えたバイオポリオールを製造するために好まれました。優先条件下で生成されたバイオポリオールは、325~360 mg KOH/gのヒドロキシル数、5.00 mg KOH/g未満の酸数、および7950~850 mPasの粘度を示しました。優先条件下で製造されたポリウレタンフォームは、78~123 kg/m³の密度と、28~267kPaの圧縮強度を示しました。これらの結果は、ポリエチレングリコール-グリセリン混合物を液化溶媒として使用して、バイオポリ

オールを製造し、綿茎などの農業廃棄物バイオマスからポリウレタンフォームを調製できることを示唆しています。製造されたバイオポリオールとポリウレタンフォームは、石油溶剤ベースの液化プロセスからの類似体に匹敵する材料特性を示しました。

第3章の参考文献

1. Chen, F. & Lu, Z. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**, 508–516 (2009).
2. Ge, J., Zhong, W., Guo, Z., Li, W. & Sakai, K. Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. I. Highly resilient foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 2575–2580 (2000).
3. Lee, S., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Liquefaction of Corn Bran (CB) in the Presence of Alcohols and Preparation of Polyurethane Foam From Its Liquefied Polyol. **78**, 319–325 (2000).
4. Kurimoto, Y., Koizumi, A., Doi, S., Tamura, Y. & Ono, H. 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).
5. Wang, H. & Chen, H. Z. A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF). *J. Chinese Inst. Chem. Eng.* **38**, 95–102 (2007).
6. Lee, J. H. *et al.* Crude glycerol-mediated liquefaction of empty fruit bunches saccharification residues for preparation of biopolyurethane. *J. Ind. Eng. Chem.* **34**, 157–164 (2016).
7. Zhang, T., Zhou, Y., Liu, D. & Petrus, L. Qualitative analysis of products formed during the acid catalyzed liquefaction of bagasse in ethylene glycol. *Bioresour. Technol.* **98**, (2007).
8. Kržan, A. & Žagar, E. Microwave driven wood liquefaction with glycols. *Bioresour. Technol.* **100**, (2009).
9. Li, H. *et al.* Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* **103**, 64–72 (2017).
10. Kim, K. H., Jo, Y. J., Lee, C. G. & Lee, E. Y. Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG#400-blended glycerol. *Algal Res.* **12**, 539–544 (2015).

11. Yamada, T., Aratani, M., Kubo, S. & Ono, H. Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *J. Wood Sci.* **53**, 487–493 (2007).
12. Huang, X. *et al.* High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction. *Mater. Des.* **138**, 11–20 (2018).
13. Li, Y., Yang, L., Zhang, H. & Tang, Z. Synthesis and curing performance of a novel bio-based epoxy monomer from soybean oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **119**, (2017).
14. Liu, Y. *et al.* Interfacial properties of loblolly pine bonded with epoxy/wood pyrolysis bio-oil blended system. *BioResources* **10**, (2015).
15. Kobayashi, M., Tukamoto, K. & Tomita, B. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforschung* **54**, 93–97 (2000).
16. Xin, J., Li, M., Li, R., Wolcott, M. P. & Zhang, J. Green Epoxy Resin System Based on Lignin and Tung Oil and Its Application in Epoxy Asphalt. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2754–2761 (2016).
17. Li, R., Li, W., Zheng, F., Zhang, Y. & Hu, J. Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, 1–8 (2019).
18. Li, R., Li, W., Zheng, F., Zhang, Y. & Hu, J. Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, (2019).
19. Cela-dablanca, R. *et al.* Efficacy of Different Waste and By-Products from Forest and Food Industries in the Removal / Retention of the Antibiotic Cefuroxime. 1–12 (2021).
20. Wang, Q. & Tuohedi, N. Polyurethane foams and bio-polyols from liquefied cotton stalk agricultural waste. *Sustain.* **12**, (2020).
21. Wang, Q. *et al.* Characterization of liquefied waste bamboo and white-rotted wood. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **195**, 63–74 (2015).
22. Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M. & Tomita, B. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *J. Wood Sci.* **50**, 407–414 (2004).
23. Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1939–1949 (1996).
24. Nohra, B. *et al.* From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* **46**, 3771–3792 (2013).

25. Panwiriyarat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J. F., Pasetto, P. & Khaokong, C. Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, (2013).
26. Lim, H., Kim, S. H. & Kim, B. K. Effects of the functionality of polyol in rigid polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, (2008).
27. Lim, H., Kim, S. H. & Kim, B. K. Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. *Polym. Adv. Technol.* **19**, (2008).
28. Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B. S. & Naik, Y. P. Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, (2008).
29. Yan, Y., Pang, H., Yang, X., Zhang, R. & Liao, B. Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstalk polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, (2008).
30. Kurimoto, Y., Doi, S. & Tamura, Y. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung* **53**, 617–622 (1999).
31. Soares, B. *et al.* Ecopolyol production from industrial cork powder via acid liquefaction using polyhydric alcohols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 846–854 (2014).
32. Wang, X., Guo, W., Song, L. & Hu, Y. Intrinsically flame retardant bio-based epoxy thermosets: A review. *Compos. Part B Eng.* **179**, 107487 (2019).
33. Rastegarfar, N., Behrooz, R. & Auad, M. L. Characterization of polyurethane foams prepared from liquefied sawdust by crude glycerol and polyethylene glycol. *J. Polym. Res.* **25**, (2018).
34. Zhang, H. R., Pang, H., Zhang, L., Chen, X. & Liao, B. Biodegradability of Polyurethane Foam from Liquefied Wood Based Polyols. *J. Polym. Environ.* **21**, 329–334 (2013).
35. Zhang, J., Hori, N. & Takemura, A. Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio-based polyurethane foams by the obtained polyols. *Ind. Crops Prod.* **138**, (2019).
36. Pan, H. Wood liquefaction in the presence of phenol with a weak acid catalyst and its potential for novolac type wood adhesives. (2007).
37. Hatakeyama, T., Tokashiki, T. & Hatakeyama, H. Thermal properties of polyurethanes derived from molasses before and after biodegradation. *Macromol. Symp.* **130**, (1998).
38. Ramon, E., Sguazzo, C. & Moreira, P. M. G. P. A review of recent research on bio-based epoxy systems for engineering applications and potentialities in the aviation sector. *Aerospace* **5**, (2018).

39. Jiang, W., Kumar, A. & Adamopoulos, S. Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives—A review. *Ind. Crops Prod.* **124**, 325–342 (2018).
40. Kishi, H., Fujita, A., Miyazaki, H., Matsuda, S. & Murakami, A. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 2285–2292 (2006).
41. Hernandez, E. D., Bassett, A. W., Sadler, J. M., La Scala, J. J. & Stanzione, J. F. Synthesis and Characterization of Bio-based Epoxy Resins Derived from Vanillyl Alcohol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 4328–4339 (2016).
42. Rao, B. S. & Palanisamy, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. *Eur. Polym. J.* **49**, 2365–2376 (2013).
43. Hu, S., Wan, C. & Li, Y. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresour. Technol.* **103**, 227–33 (2012).
44. Kuo, P. Y., Sain, M. & Yan, N. Synthesis and characterization of an extractive-based bio-epoxy resin from beetle infested *Pinus contorta* bark. *Green Chem.* **16**, 3483–3493 (2014).
45. Liu, Y. *et al.* Bio-based epoxy resins derived from eugenol with low dielectric constant. *J. Electron. Packag. Trans. ASME* **139**, (2017).
46. Dísouza, J., Wong, S. Z., Camargo, R. & Yan, N. Solvolytic Liquefaction of Bark: Understanding the Role of Polyhydric Alcohols and Organic Solvents on Polyol Characteristics. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 851–861 (2016).
47. Kishi, H. *et al.* Synthesis of Epoxy Resins from Alcohol-Liquefied Wood and the Mechanical Properties of the Cured Resins. doi:10.1002/app.33199.
48. Daneshvar, S., Behrooz, R., Najafi, S. K., Mir, G. & Sadeghi, M. com Characterization of Polyurethane Wood Adhesive Prepared from Liquefied Sawdust by Ethylene Carbonate. **14**, 796–815 (2019).
49. Li, R., Zhang, Y., Xiong, Z., Zheng, F. & Meng, F. Liquefied banana pseudo stem-based epoxy composites : Incorporation of phenol derivative and its characterization. *Compos. Part B* **143**, 28–35 (2018).
50. Hassan, E. barbary M. & Shukry, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Ind. Crops Prod.* **27**, 33–38 (2008).
51. Wu, K., Cheng, K., Yang, C., Wang, C. & Liu, C. Thermal and Optical Properties of Epoxy / Siloxane Hybrimer Based on. 49–59 (2015).
52. Cinelli, P., Chiellini, E. & Imam, S. H. Hybrid composite based on poly(vinyl alcohol) and fillers from renewable resources. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 1684–1691 (2008).

53. Li, L. *et al.* Investigation of the Relationship Between Reed Liquefaction Behavior and Thermodynamic Properties of Epoxy Resin Based on Liquefied Reed. *Waste and Biomass Valorization* **8**, 1285–1294 (2017).
54. Lee, H., Neville, K., Henry, L. & Neville, K. *Handbook of epoxy resins*. McGraw-Hill, second edition, New York (1982).
55. American Chemical Society.
<https://account.acs.org/ssoamweb/login/linked?orcid=0000-0003-0421-6899>.
56. Guo, K., Guan, Q., Xu, J. & Tan, W. Mechanism of Preparation of Platform Compounds from Lignocellulosic Biomass Liquefaction Catalyzed by Bronsted Acid: A Review. *J. Bioresour. Bioprod.* **4**, 202–213 (2019).
57. Chen, J., Wu, G., Huo, S. & Kong, Z. Synthesis and Characterization of Curing Reaction of Epoxy Resin Obtained from Anacardic Acids. *Chem. Ind. For. Prod.* **40**, 41–46 (2020).
58. Shibata, M. *et al.* Amino acid-cured bio-based epoxy resins and their biocomposites with chitin- and chitosan-nanofibers. *Eur. Polym. J.* **98**, (2018).
59. Benyahya, S. *et al.* Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Ind. Crops Prod.* **53**, 296–307 (2014).
60. Wang, Q. & Kawamura, S. Decayed woody material from mushroom cultivation: Characterization of liquefaction. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **217**, 481–492 (2018).

第四章

綿茎の液化物から作られたエポキシ樹脂の製造と評価

4.1 はじめに

4.1.1 エポキシ樹脂について

石油消費による気候変動や、迫りくる電力危機を考慮すると、バイオマスは有望な再生可能資源である。リグノセルロース系バイオマスは、農作物、林産物、海産物や、都市ごみ、農業廃棄物といった有機性廃棄物を含む植物由来の有機物全般を指す一般的な用語である³⁶。これは、エネルギー³⁸ や貴重な化学物質^{33,39}を生産するために利用可能な豊富な再生可能資源である。農業廃棄物は豊富で広く利用されている。しかし農業廃棄物は適切に処理・利用されないと、無駄となるだけでなく深刻な環境汚染を引き起こす可能性がある。農業廃棄物資源を合理的に利用することは、自然だけでなく人間社会の調和ある発展に寄与する。農業非点源汚染を減らすだけでなく、農村の環境条件を改善し、農民の生活の質を向上させ、農業の持続的発展を促進することができる。

バイオマス資源を処理するさまざまな方法の中で、液化は有力な方法の一つである。一般的に、バイオマスの液化は、廃棄物のリグノセルロース系バイオマスを溶媒分解することで行われる。このプロセスでは、有機溶媒を使用してバイオマス中のさまざまな化学結合を切断する。木材の液化には、多価アルコール^{20,40} フェノール^{41,42} エチレンカーボネート^{21,43} ジオキサン⁴³ エタノール⁴⁴ アセトン^{45,46} など様々な有機溶媒が使用されてきた。

木材の液化は、木材の主成分である高分子量のセルロース、ヘミセルロース、リグニンに共通して存在する水酸基をエステル化またはエーテル化することにより、木材を化学修飾することが本質的な技術である。この液化技術は、廃棄物系バイオマスを効率的に生分解性樹脂に変換することができるため、廃棄物系バイオマスの処理問題や樹脂の分解性の問題を解決することが可能となる。

近年、液化の研究はフェノールや多価アルコールを溶媒として使用するものが主流となっている。例えば、岸と藤田はフェノールを溶媒として木材を液化し、得られたフェノール樹脂を原料としてエポキシ樹脂を生成した^{45,46}。液化

したバイオベースエポキシ樹脂は、マトリックス樹脂との接着性が良く、優れた機械的特性を持つ繊維強化複合材料となった。しかし、環境安全性を考慮すると、木材の液化にはフェノール類よりもアルコール類の方が良い溶媒である。現在、再生可能な資源に由来する材料の需要が高まっていることから、バイオマス由来のエポキシ樹脂が注目されている。エポキシ樹脂は、接着性や機械特性に優れ、接着剤⁴⁷や塗料⁴⁸、樹脂基複合材料^{6,13}など様々な分野で広く使用されている。

中国では綿花が大規模に栽培されており、新疆ウイグル自治区では主要な作物となっている。新疆ウイグル自治区は農業と畜産業が盛んな自然経済圏であり、作物も豊富である。現在、農業廃棄物は十分に活用されておらず、単純に焼却処分されることが多く、これは資源の浪費や環境汚染の原因となり、農民や一般市民にも健康被害を及ぼしている。経済発展を背景に、多くのエネルギーや資源が消費されるようになってきている。また、化石資源の使用量の増加や農業廃棄物の焼却により、生態系や環境汚染の問題が深刻化している⁴⁹。したがって、農業廃棄物残渣の付加価値を高め、環境配慮型材料の性能向上によりバイオマス全体の利用価値を向上させるための研究は大きな意義を持つ¹⁹。さらに、我々の研究グループは、液化綿花茎からバイオポリオールやポリウレタンフォームを製造することに成功している²⁰。本研究では、液化溶媒として多価アルコールを用いて綿花茎を液化し、その液化物を重合してバイオエポキシ樹脂を生成した。液化混合物の組成が液化生成物およびエポキシ樹脂の特性に及ぼす影響について調べた。さらに、反応時間、温度、液比など、綿花茎の液化に影響を与える要因についても分析した。最後に、液化生成物をビスフェノール A のジグリセリルエーテル (Epon 828) と反応させてエポキシ樹脂を調製するためのポリオール成分として使用した。さらに、得られた樹脂の熱特性を示差走査熱量計 (DSC) および熱重量分析 (TGA) により調べた。

木材液化技術によって形成されるエポキシ樹脂は、熱硬化性樹脂である。熱硬化性樹脂とは、加熱により網状構造を作り、硬化する性質をもつ合成樹脂で

あり、再び熱しても軟化することがなく、成形品としての使用よりも、塗料や接着剤といった原材料としての使用が中心となる。複数の架橋点を持ち、硬化により三次元的な網目構造を形成していくため、熱を掛けられた熱硬化性樹脂は一度低粘度の液体に変化した後、徐々に硬化していくという段階を得て硬化物へと変化する。低粘度の材料は様々な形に変化させることが容易であるため、この特性は、形を作る賦形という工程で大きなメリットになる。また、熱可塑性樹脂に比べて加熱に必要な温度が低く、一定であることもメリットである。最大のメリットは熱可塑性樹脂よりも耐熱性が高いことである。強固な三次元架橋のおかげで、熱硬化性樹脂は一般的に高いガラス転移温度を示す。その反面、高い耐熱性を示すために強固であるため柔軟性には欠ける。この脆さは構造設計でも様々な限界を生むことが多く、難しいところである。また、硬化が終わるまでに時間が必要である。

その熱硬化性樹脂の中でも特にエポキシ樹脂はその高い機能性を活かして特殊な塗料や、接着剤としての使用が盛んな素材である。エポキシ樹脂は、末端に反応性のエポキシ基を 2 個以上持つ分子量が数百から 1 万程度の重合体であり、高分子内に残存させたエポキシ基で架橋ネットワーク化させることで硬化させることが可能な熱硬化性樹脂の総称である。エポキシ樹脂のエポキシ基と反応する基を 2 個以上持つジアミンなどの硬化剤と呼ばれる化合物をエポキシ基と反応させて三次元の架橋構造を作り、エポキシ樹脂製品とする。硬化することで様々な特性を持つ硬化樹脂を得ることができ塗料、接着剤、繊維強化複合材料として身の回りで多用されている。樹脂に配合する硬化剤の量はエポキシ当量(1 当量のエポキシ基を含む樹脂の含むグラム数)を基にして算定される。例えば、エポキシ当量 200 の樹脂ならこの樹脂 200 g につき、アミン硬化剤では活性水素 1 当量を含むグラム(アミン当量)だけ配合すれば性質の良い硬化物が得られる。エポキシ樹脂は、硬化剤と反応して硬化することによりはじめて機械的強度や耐薬品性も優れたものとなるが、その性質は硬化剤の種類や配合比、あるいは硬化条件によって大きく変わってくる(Fig. 1-10)ため、

接着材、塗料、積層品、注型品、構造用複合材料などとして化学、電気、気化器、土木工学の分野で果たしている役割は非常に重要である。

エポキシ樹脂には多数種類がある。汎用エポキシ樹脂としては、ビスフェノール A グリシジルエーテルがあり、これは最初に開発され、現在でもエポキシ樹脂生産量の約 7 割を占めるフェノールとアセトンから合成されるビスフェノール A[2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-プロパン)]とプロピレンから合成されるエピクロロヒドリンとの縮合生成物で一般にビスフェノール型(ビス A)エポキシ樹脂と呼ばれる。反応機構を **Scheme 3**.に示した。

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂と同様の方法を用いて、ビスフェノール A の代わりにノボラックなどのフェノール系化合物(ノボラック型エポキシ樹脂)、アミン類 (グリシジルアミン型エポキシ樹脂)、カルボン酸類(グリシジルエステル型エポキシ樹脂)を用いたものや、シクロペンタジエンやシクロヘキセン誘導体等の不飽和化合物の不飽和基に有機過酸化物を用いてエポキシ機を導入する(脂環式エポキシ樹脂)方法もあり、ビスフェノール A 型樹脂とは異なった性状を持つ樹脂が得られ、これらは、汎用エポキシ樹脂に対して特殊エ

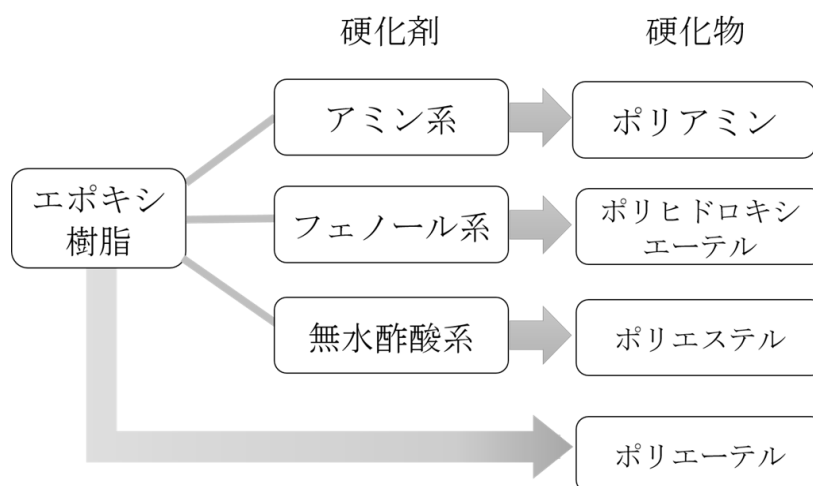


Fig. 1-10 エポキシ樹脂の特殊性

出典：柴田 (2018) エポキシ樹脂の基礎及び統制制御・評価法と応用技術

ポキシ樹脂と呼ばれている。

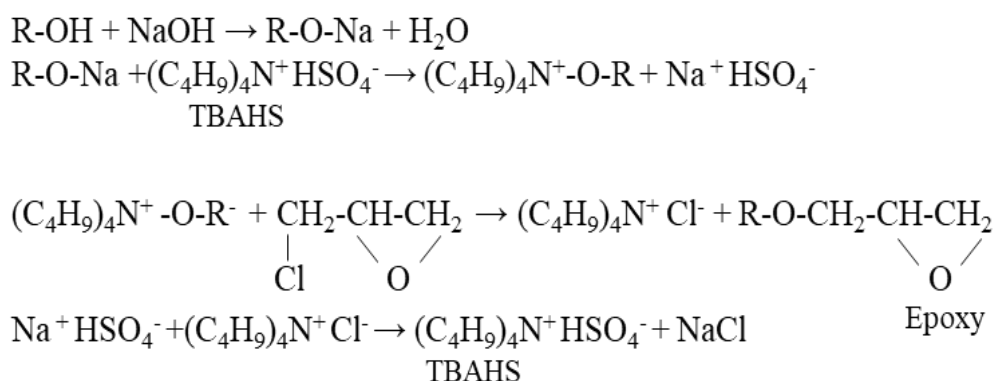
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は、電気絶縁性、耐薬品性に優れ、成形品やガラス繊維強化材料、接着剤や塗料としても使用される。ノボラック型エポ

キシ樹脂は、クレゾールタイプとフェノールノボラックの2種類があるが、どちらも耐熱性、耐薬品性、電気特性に優れており、粉体塗料、成形材料、積層板などに使用され、特に半導体封止材料用需要が大きい。グリシジルアミン型エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂の中でも特に高い耐熱性を持ち、優れた機械的特性を持つため、主に航空産業重要において耐熱性複合材料用マトリックス樹脂として注目されている。エポキシ樹脂の硬化物の特徴は、その構造炭素の化学組成によって決められ、極めて広範囲の特徴を持つ物が得られる。主鎖にはエステル構造もアミド構造も含まないため加水分解されず、耐酸・耐アルカリ性に優れ、耐湿・耐スチーム性も高く、有機溶剤などに対する耐薬品性も高い。そのため、外面腐食を予防するためには理想に近い樹脂と言える。エポキシ樹脂生産量の約7割を占めるビスフェノールA型エポキシ樹脂の材料である、ビスフェノールAは環境ホルモン様物質である可能性があり、健康へ悪影響を及ぼすかもしれないため代替品の開発が望まれている。

4.1.2 液化木材からのエポキシ樹脂調製について

エポキシ樹脂生産量の約7割を占めるビスフェノールA型エポキシ樹脂の材料である、ビスフェノールAは環境ホルモン様物質である可能性があり、健康へ悪影響を及ぼすかもしれないため代替品の開発が望まれている。Kishiら(2006, 2008)^{27,28)}と藤田ら(2006)²⁹⁾は、フェノールを溶媒として木材液化を行い、得られたフェノール樹脂を原料にエポキシ樹脂の調製を行った。合成したフェノール液化木材エポキシ樹脂は良好な接着性や機械的特性を持ち、繊維強化複合材料のマトリックス樹脂として用いることが可能であった。しかし、バイオマス液化物を原料としたエポキシ樹脂であっても、フェノール類を含有していると安全衛生上の観点から製造や使用において問題がある。そこで環境への適合性を配慮し、溶媒をフェノール類からアルコール類(ポリエチレングリコール,エチレングリコールへ変更しアルコール性水酸基のグリシジルエーテル化反応を用いて、アルコール液化木材エポキシ樹脂の合成を行った³⁰⁾。

合成したアルコール液化木材エポキシ樹脂はアルコールのみを原料に合成したエポキシ樹脂よりも高い耐熱性や引張物性を持ち、既存のビスフェノール A 型エポキシ樹脂と同等の接着強度を持つことを示した。また、アルコール液化木材エポキシ樹脂はアルコール（ポリエチレングリコール）のみを原料に合成したエポキシ樹脂に木粉を充填剤として物理的に混ぜ込んだものよりも高い耐熱性を示した。このことから、液化木材エポキシ樹脂は架橋構造中の木材由来成分を化学的に導入した結果、高耐熱性を発現したことが示唆された。



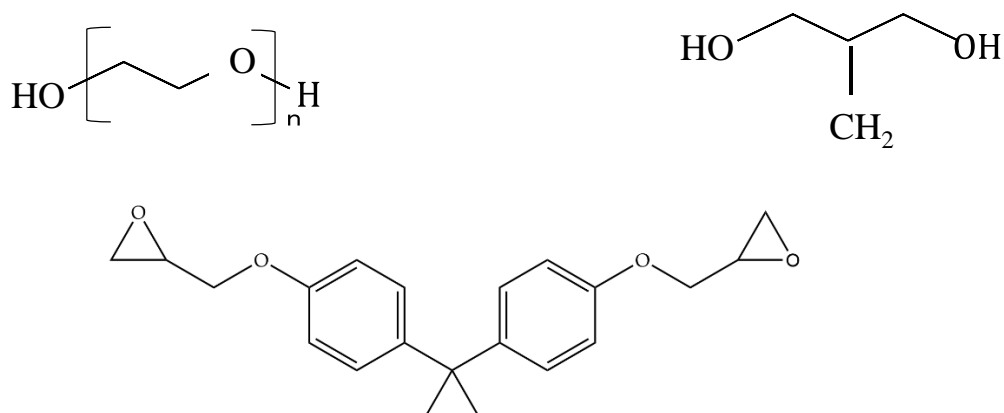
Scheme 3. Reaction routes for glycidyl etherification of alcoholic OH groups using NaOH and TBAHS.

4.2 実験方法及び分析方法

4.2.1 材料

リグノセルロース系廃棄物バイオマスである綿茎は、中国新疆ウイグル自治区の徳順農場で採取されたものである。この木材の液化と綿花茎ベースのエポキシ樹脂の合成に使用したすべての化学物質は、市販のものを購入し、さらに精製することなく使用した。ポリエチレングリコール（PEG 400）、グリセリン、および綿茎の液化に使用した他のすべての化学物質は、試薬グレードであり、さらに精製することなく使用された。エピクロルヒドリン、水酸化ナトリウム（NaOH）、テトラヒドロフラン、メタノール（MeOH）、および塩酸（HCl）は、富士フィルム和光純薬株式会社（日本・大阪）から供給されたものである。図式 1 に示されたビスフェノール A の液体ジグリシジルエーテル（Epon 828）は、エポキシ当量 185~192 eq. g であり、富士化学工業株

式会社（日本・大阪）から購入した。この樹脂を、化学量論的量のポリアミドアミン（PAA；活性水素当量：63g/eq、富士化学工業株式会社、日本・大阪）で硬化させた。



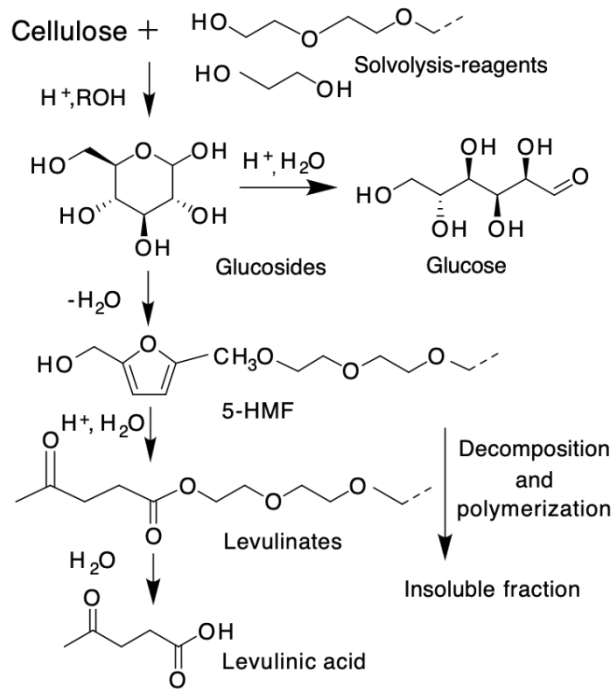
Scheme 1. Structure of liquid diglycidylether of bisphenol A (Epon 828) and PEG 400 and glycerin.

4.2.2 液化綿茎の調製

まず、サーマルコントローラを用いて、105°Cで 12 時間、綿茎を乾燥させた。次に、攪拌機と還流冷却器を備えた 500 mL の三口フラスコに、乾燥試料 (10 g) と液化試薬として用いた PEG 400 およびグリセリンを 10/0 から 6/4 (w/w%) の範囲で異なる割合で混合した^{11,40}。溶媒/コットンストーク比は 3/1 から 5/1 (w/w%) の範囲で変化させ、触媒濃度は 1-4 (w/w%) の範囲で変化させた。そして、異なる温度 (130~160°C) で、90 分で反応させた。Scheme 2 に示したのが木質材料の液化過程でのセルロース分解・分解のメカニズム^{11,50}。その後、フラスコ内の液化綿茎試料をバイアル瓶に採取し、残渣を分析した。反応サンプルは、所定の時間経過後にバイアルに採取し、直ちに冷水に浸して反応を終了させた。次に、採取した各試料にメタノール 20mL を加え、ポンプ (EVP-1000、KNF、株式会社 EYELA、日本・東京) と PTFE フィルター (C5, Advavtec) を用いて吸引濾過し、得られた試料を分析した。その後、濾過残渣を 105°Cのオーブンで 24 時間乾燥させた。そして、各サンプルの残渣を秤量し、式 (1) を用いて残渣比を算出した。

$$\text{残渣比} = \frac{R_i}{R} \times 100 \quad (1)$$

ここで、Rはサンプリングバイアル内の残渣の重量比(%)、R_iは反応フラスコ内の木粉サンプルの初期重量比(%)である。



Scheme 2. Mechanism of cellulose degradation and decomposition during liquefied processes of woody materials

4.2.3 酸価・水酸基価の測定

液化木材を樹脂合成する際には、水酸基価が重要なファクターとなる。なぜならば、エポキシ樹脂の最も一般的な合成方法であるグリシジルエーテル化では、液化木材の水酸基価がエピクロロヒドリンのエポキシ基と結合することでエポキシ樹脂が合成されるからである。液化綿花茎の酸価および水酸基価は、式(7)のように測定した。酸基の量は、JIS-K1557 標準法を用いて NaOH 滴定により推定した。その水酸基価は下式のように酸価を伴って算出するために両価数が必要となる。

【試薬】

- ・ 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬工業）
- ・ 1,4-ジオキサン（和光純薬工業）
- ・ 無水フタル酸（和光純薬工業）
- ・ イミダゾール（和光純薬工業）

【装置】

- ・ ビュレット（AS ONE）
- ・ pH メーター（F-51, HORIBA）
- ・ マグネティックスターラー（RS-1AR, AS ONE）
- ・ 丸底フラスコ

B) 測定方法

- ・ 酸価の測定

200 ml ビーカーに 2.2 項で得られた液化木材 8 g を量り取り、80 ml の 1,4-ジオキサンと 20 ml の超純水を添加して溶解させた。

攪拌子を入れ、攪拌しながらビュレットを使用して 1 mol/L 水酸化ナトリウムを当量点（pH8.3）まで滴定した。

滴定に必要とした水酸化ナトリウムの量から式(7)で酸価を決定した。

$$\text{酸価}(\text{mg KOH/g}) = \frac{(A - B_1) N \times 56.1}{W_1} \quad (7)$$

A : 終点までの滴定に消費した水酸化ナトリウムの量 (mL)

B_1 : 空試験における終点までに消費した水酸化ナトリウムの量 (mL)

N : 水酸化ナトリウムのファクター

W_1 : 液化木材量 (g)

- ・ 水酸基価の測定

- 1) 丸底フラスコに 2.2 項で得られた液化木材 1 g を量り取り、25 ml のフタレーション試薬 (150 g の無水フタル酸、24.2 g のイミダゾール、1000 g のジオキサンを混合したもの) を加えた。
- 2) 冷却器を取り付け、110 °C の油浴で 20 分間加熱し、水酸基をフタル化した (フタル化する際に使用されず余剰のフタル酸を滴定することで水酸基価を算出する)。
- 3) 混合溶液を 200 ml 容ビーカーに移し、50 ml のジオキサンと 25 ml の蒸留水で共洗いをした。
- 4) 攪拌子を入れ、攪拌しながらビュレットを使用して 1 mol/L 水酸化ナトリウムを当量点 (pH8.3) まで滴定した。
- 5) 滴定に必要とした水酸化ナトリウムの量から式(8)で水酸基価を決定した。

$$\text{水酸基価 (mgKOH/g)} = \frac{(B_2 - C) N \times 56.1}{W_2} + \text{酸価} \quad (8)$$

6) B_2 : 空試験における終点までに消費した水酸化ナトリウムの量 (mL)

C : 終点までの滴定に消費した水酸化ナトリウムの量 (mL)

N : 水酸化ナトリウムのファクター

W_2 : 液化木材量 (g)

4.2.4 液化綿茎系エポキシ樹脂の調製

液化木材中のフェノール性水酸基価をアルコール性水酸基価に変換する方法として、アルカリ条件下でフェノール性水酸基価との反王制が高い化合物を反応させ、フェノール性水酸基価を消費するとともにアルコース性水酸基価を含有することができる化合物を液化木材と反応させる方法が挙げられる。その化合物としてエポキシ環とフェノール性水酸基とが縮合するとともにアルコール性水酸基を生成するエピクロロヒドリン等の単官能エポキシ化合物を使用する方法が挙げられる。エピクロロヒドリン等の単官能エポキシ化合物の試料量として、液化木材中のフェノール性水酸基の量を正確に考慮することは困難であるため、過剰量になるように添加するとよく、例えばリグノセルロー

ス液化物の 1~30 倍加えることが望ましい。また、液化木材とエピクロロヒドリンとの相溶性を向上させる物質を共存させることが望ましく、相溶性を向上することにより、エポキシ樹脂の分子量が増加し、樹脂収率が向上する。反応は各案下、反応温度 50~120 °C が好ましく、より好ましくは 60~100 °C であり、反応時間 1~4 時間が好ましい。

液化綿茎の水酸基のモル量の 15 倍となる量のエピクロロヒドリンを 500mL の三口フラスコに入れた。液化綿茎とエピクロロヒドリンを、攪拌機と冷却器を備えた三口フラスコに入れ、60°C に予熱した高温水槽に浸漬し、10 分間予熱した。これに、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 (TBAHS) (液化綿茎の体積 5%) 及び水酸化ナトリウム (液化綿茎の水酸基価のモル比の 4.5 倍) を攪拌下でゆっくりと添加した。その後、フラスコを 60°C で 4 時間保持し、反応生成物をアセトンで希釈し、副生成物として生じた塩をガラス繊維濾紙 (東洋 GA-100 : 1 μ m 粒子保持性) を用いて濾過除去した。濾液をナス型フラスコに移し、80°C の加熱減圧下でロータリーエバポレーターを用いて蒸留し、液化したエポキシ樹脂を取り除くために未反応のエピクロロヒドリンをアセトンで除去した。

A) 試薬と装置

【試薬】

- ・液化木材
- ・エピクロロヒドリン (テトラメチルオキシラン (和光純薬工業))
- ・テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩 (東京化成工業)
- ・1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 (和光純薬工業)
- ・アセトン

【装置】

- ・500 mL 三口フラスコ (AS ONE)
- ・シリコン栓 (AS ONE)

- ・アリーン冷却器
- ・攪拌機 (SMT-101, TORNADO)
- ・攪拌シール (P-100,ゼネラル理科商会)
- ・ダイヤフラム式真空ポンプ (EVP-1000, KNF)
- ・吸引瓶 (東京理化工械)
- ・吸引漏斗
- ・ガラス棒
- ・ガラスフィルター (GA100, ADVANTEC)
- ・500ml ナス型フラスコ (AS ONE)
- ・ロータリーエバポレーター (R-100, BUCHI)
- ・恒温水槽 (B-100, BUCHI)
- ・吸引ポンプ (V-100, I-100, BUCHI)
- ・Fine 透明共通摺合円筒分液漏斗 50mL 側管付 頭平栓 PTFE コック付 (東京硝子器械株式会社)

B) 液化木材のグリシジルエーテル化

- 1) ビーカーに 2.2 項で得られた液化木材の水酸基の量の 15 倍モルとなる量のエピクロロヒドリンを入れ、電子天秤で秤量した。
- 2) 攪拌機と冷却器を取り付けた三口フラスコに液化木材とエピクロロヒドリンを入れ、あらかじめ 60 °C に加熱した高温水槽に浸し、10 分間予備加熱を行った。
- 3) 液化物の水酸基の量の 4.5 倍モルとなる量の水酸化ナトリウムと液化物の 5 % の体積量のテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩を秤量した。

- 4) 秤量したテトラブチルアンモニウム硫酸水素塩を 2)に加え、秤量した水酸化ナトリウムを分液漏斗を使用して 2)にゆっくり添加し、反応を開始させた。水浴は 4 時間 60 °Cで保った。
- 5) 反応終了後、反応物にアセトンを加え、内容物を溶解させた。
- 6) 吸引瓶に漏斗とガラスフィルターをセットし、ポンプに接続し、電源を入れた。
- 7) ガラス棒を用いて 5)を濾紙上に注ぎ、アセトンで濾過することで副生成物である KCl を除去した。ろ液をナス型フラスコに移し、ロータリーエバポレーターで 80 °Cの加熱減圧下で蒸留し、アセトンと未反応のエピクロロヒドリンを除去することで液化エポキシ樹脂を取り出した。

4.2.5 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による液化材料とエポキシ樹脂の分子量分布の測定

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) は分析試料を分子の大きさ (≒分子量) に従って分離するものである。GPC において既知分子量の標準物質 (ポリスチレンなど) を使用し、溶出時間と分子量の校正曲線を作成することで、未知試料のクロマトグラムに具体的な分子量の情報を加えることができる。また、パソコンの専用ソフトウェアを用いることで、試料の平均分子量等を算出することができる。しかし、「分子の大きさ」で分離を行う GPC において、分析対象試料と同一の標準物質を使用しない限り、校正曲線の分子量や算出された平均分子量は厳密には正しくない。多くの場合、分析試料となるべく近い構造を持つ標準物質を使用し、標準物質換算として分子量の測定が行われる。また、具体的な分子量の情報を必要とせず、検出器から出力されたクロマトグラムのみで結果の議論を行うことも多い。

液化綿茎 (10 mg) および樹脂試料をテトラヒドロフラン (0.1 w/v%) 10 mL で希釈し、HPLC ポンプ (Pump PU-2080, 株式会社 JASCO、日本)、屈折率計 (RI-2031, 株式会社 JASCO、日本) およびカラム恒温器 (CO-2060, 株式会社 JASCO、日本) で希釈試料をゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により分析

した。カラム温度が 30 分以上安定した後、ポンプ供給量を 0.5 mL/min に設定し、シリンジでインジェクターに試料を注入して分析を開始した。

A) 試料と装置

【試薬】

- ・テトラヒドロフラン 安定剤含有 (和光純薬工業)
- ・有機溶媒系 GPC カラム用標準試料 STANDARD 580 (Shodex)
- ・有機溶媒系 GPC カラム用標準試料 STANDARD 860 (Shodex)
- ・有機溶媒系 GPC カラム用標準試料 STANDARD 1440 (Shodex)

【装置】

- ・10 ml ピペット
- ・シリンジフィルター (DICMIC-25AS, ADVANTEC)
- ・カラム (KF-802, Shodex)
- ・ポンプ (HPLC Pump PU-2080, Jasco)
- ・RI 検出器 (RI Detector RI-2031, Jasco)
- ・カラムオーブン (Column Thermostat CO-2060, Jasco)

B) 測定手順

- 1) 2.2.2 項において採取した分析用の液化木材サンプルと 2.3.3 で得られたエポキシ樹脂 10 mg をバイアル瓶に取り、10 ml の THF で希釈した (0.1 w/v %)。
- 2) ポンプ、RI 検出器、カラムオーブンの電源を入れた。
- 3) ポンプの送液速度を 0.5 ml/min に設定して送液を開始した。
- 4) カラムの温度が 40 °C で安定するまで 30 分ほど待った。
- 5) ポンプの送液を止めた後、送液速度を 1.0 ml/min に設定した。

- 6) RI 検出器のリファレンスセルに溶媒を流した。
- 7) RI 検出器のゼロ点補正を行った。
- 8) PC の電源を入れ、ChromatoPRD-GPC を起動した。
- 9) 分析条件を入力し、サンプルをシリンジに注入し、フィルターで不純物を濾過し、0.5 ml 程度インジェクターに注入し測定を開始した。(サンプルループ量は 100 μ l)
- 10) 標準試料により作成した検量線により分子量を算出した。
- 11) すべての分析が終了後、PC、カラムオープン、RI、ポンプの順に電源を切った。

4.2.6 フーリエ変換型赤外分光計 (FT-IR) による液化木材とエポキシ樹脂の化学構造解析

液化綿茎試料の官能基は、以前の報告²¹にあるように、FTIR 分光法 (FT/IR-6100、株式会社 JASCO、日本・東京) で評価した。液化した試料を KBr ディスクに単純に付着させ、FTIR 装置に設置して測定した。赤外スペクトルは、 4cm^{-1} の分解能で 64 スキャンの平均を取り、 $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ の範囲で記録された。

A) 試薬と装置

【試薬】

- ・顕微赤外用 KBr プレート(5 mm×5 mm) (ジャスコエンジニアリング)

【装置】

- ・フーリエ変換型赤外分光分析器 (IR-6100, 日本分光)
- ・IR 透過測定用プレートホルダー (ジャスコエンジニアリング)
- ・1 μ L マイクロピペット (ジャスコエンジニアリング)

B) 測定手順

- 1) 2.2 項で得た液化木材を 105 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機で十分に乾燥させた。

- 2) フーリエ変換型赤外分光分析器→パソコンの順に電源を入れ、スペクトルマネージャを立ち上げた。次いで「スペクトル測定」をダブルクリックした。
- 3) KBr プレーートの2枚重ねて IR 透過測定用プレートホルダーにピンセットでセットし、分析器にセットした。
- 4) 「バックグラウンド測定」をクリックしてブランクのスペクトルを測定した。
- 5) プレートホルダーを取り出し、液体サンプルをマイクロピペットで 1 μ l 程度顕微赤外用 KBr プレートに垂らした。
- 6) この上にもう一枚の KBr プレーートを重ね、サンプルをはさみ、プレートを IR 透過測定用プレートホルダーのくぼみにピンセットでセットし、分析機にセットした。
- 7) 「サンプル測定」をクリックして分析試料のスペクトルを測定した。
- 8) 複数のサンプルを分析する場合、4)~6)を繰り返した。
- 9) スペクトルマネージャの「スペクトル解析」をダブルクリックした。
- 10) ピークの補正として「自動ベースライン補正」、「スムージング」、「水蒸気減算」、「CO₂ 減算」を行った。
- 11) すべての分析が終了後、パソコン→フーリエ変換型赤外分光分析器の順に電源を切った。

4.2.6 液化綿茎エポキシ樹脂のエポキシ当量の測定

綿茎樹脂のエポキシ当量は、JIS K7236 規格に準じて測定した。50 mL フラスコにエポキシ樹脂 (0.4~2.3 g) を 10~15 mL のクロロホルムに溶解させた。次に、臭化テトラエチルアンモニウム (10 mL) を加え、得られた溶液をマグネチックスターバーを用いて攪拌した。

4.2.7 液化綿茎エポキシ樹脂の粘度の測定

粘度とは、流体の流れやすさや流れにくさの大きさを表す物質定数であるが、研究開発の段階や製造工程での製品性能の向上、品質向上において重要なものである。粘度の評価には粘度測定が有効である。粘度測定は、分子量、分子量分布、粒度、粒度分布、濃度、構造の度合など物質の特性化・差別化に最も感度の良い方法である。化学的調合及び調合剤の種類による、流動性変化・影響についての研究のために多用される。JISの粘度測定法として規格化されているのは振動式粘度計、回転式粘度計、細管式粘度計、落下体式粘度計、カップ式粘度計の5種であるが、その中でも、測定誤差が少なく、広範囲の試料に適用が出来、簡便に測定出来るものが振動式粘度計である。振動式粘度計な試料中に、薄い振動子を挿入し、変位量一定の条件で振動させ、振動に必要となる力を検出することで液体の粘度を測定する。

振動子を一定の振動数(周波数)で振動させると、振動子と試料の間には粘性による摩擦力が働き、この摩擦力の大きさにより振幅が変化するが、振動式粘度計では、この振幅が一定になるように、振動子を振動させる駆動電流を変化させる。粘性による駆動力と粘度×密度は比例関係にあるため、粘度の異なる試料において一定の振動数で、一定の振幅になるように板ばねを振動させるとき、この振動子を振動させる駆動電流(または駆動電力)は試料の粘度と密度の積に比例し、相関関係がある。このようにして測定される物理量は、その測定原理に基づく理論式より粘度と密度の積として検出される。

本研究では、粘度計(SV-10/SV-100)を用いて、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ における粘度を測定した。振動式粘度計は、PEG 400/グリセリン系エポキシ樹脂、綿茎系エポキシ樹脂、Epon 828の測定前に、標準精製水を用いて音叉振動法により校正した。正確な測定のために、試料を室温で2時間放置した後、その10mLをガラス製試料カップ(AX-SV-35)に入れた。その後、センサープレートと温度センサーを設置した後、一定時間放置し、試料の温度($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)を安定させた²⁰。

A) 装置

- ・ 振動式粘度計 (SV-10, A&D)
- ・ サンプル容器(容量 35~45 ml) (AX-SV-33, A&D)
- ・ 少量サンプル容器(容量 10 ml) (AX-SV-34, A&D)

B) 測定方法

- 1) 2.2 項で得られた液化木材と 2.3.3 項において得られたエポキシ樹脂を室温で 2 時間放置し、10 ml を少量サンプル容器に入れ、サンプル容器(容量 35~45 ml)にセットした。
- 2) 振動式粘度計の電源を入れた。
- 3) 試料の入ったサンプル容器を振動式粘度計のテーブルに固定した。
- 4) 取手を押さえ、振動子が液面に接触しない程度までゆっくり下ろし、センサーユニットを固定した。
- 5) テーブルのノブを回して振動子のくびれ中央に試料の液面が来るように調整した。
- 6) START キーを押して計測をし、測定が終了したら STOP キーを押して測定結果を記録した。
- 7) もう一度 STOP キーを押し、次の試料をセットし、6)の操作を繰り返した。
- 8) すべての測定終了後、電源を切った。

4.2.8 綿茎系エポキシ樹脂を用いた硬化樹脂の調製

エポキシ樹脂は付加重合で硬化させるが、この反応様式で硬化する樹脂を固めるためには樹脂と硬化剤の官能基数を同様にする必要がある。官能基数が異なると、余った官能基はそのまま残るため体積当たりの結合数が少なくなるため、柔らかくなり環境遮断性が低下する。また、反応性の官能基が多数残るため、耐蝕性が悪くなる。エポキシ樹脂の種類は、主にアミン系硬化剤・酸無水

物系硬化剤・フェノール系硬化剤がある。硬化剤の種類により様々な樹脂を調整することができる。特に、酸無水和物系硬化剤を使用する場合、一般に、耐薬品性の向上の点から好ましく、アミン系硬化剤を使用する場合、一般に、低温硬化性、高接着性の点から望ましい。本研究で用いたポリアミドアミンはエポキシ樹脂の硬化剤として広く使用されており、主として大豆由来のダイマー酸とポリアミドアミンの縮合により生成したもので、分子中に反応性の一級アミンと二級アミンを有する。ポリアミドアミンはその分子中に大きな炭化水素グループを持つため、硬化したエポキシ樹脂は高度の可塑化された剛い熱硬化性共重合体となる。高い引張強度、圧縮および曲げ強度を有すると同時に耐衝撃性の優れた強靱でかつ剛性の強い硬化物が得られる。比較のために市販の樹脂の硬化も同様の方法で行った。

A) 試薬と装置

【試薬】

- ・ トーマイド 296(ポリアミドアミン)(株式会社 T&K TOKA)
- ・ エポキシ 828(三菱ケミカル)

【装置】

- ・ ホットプレート PC-400D(ケニス株式会社)

B) 硬化エポキシ樹脂調製方法

4 部の樹脂と 1 部の硬化剤を用いて 4 種類の硬化型エポキシ樹脂を調製した。この綿莖系エポキシ樹脂を、Epon828 と 0、10、20、30%の 4 種類の重量比お用いて室温で機械的に混合し、エポキシ系重合体の硬化物を得た。4 つの割合で混合した樹脂をすべて厚さ 2mm のアルミニウム型に注入した、130 °C で 2 時間、次いで 150 °C で 2 時間硬化させた¹⁹⁾。

4.2.9 DSC による評価

示差走査熱量計を用いて、バイオオイル/エポキシ樹脂の硬化物のガラス転移温度 (T_g) と熱劣化特性を分析した。樹脂の熱安定性は、DSC (DSC6200、

セイコーインスツルメンツ株式会社、日本・千葉)により評価した。エポキシ樹脂の硬化物サンプル3~5mgを天秤で秤量し、アルミパンに入れた。常温から20°Cまで温度を変化させた後、5°C/分の昇温速度で25°Cから200°Cまで昇温させた。分析は、分析ジョブ「Standard Analysis」を用いて行った。高分子の場合、高分子鎖の内部運動により機械的性質がガラス状態から高弾性状態に急激に変化する温度をガラス転移温度(Tg)と定義する。この転移の開始点がTgである。

4.2.10 TG-DTAによる評価

硬化樹脂の熱分解特性を評価するために、TG-DTA装置(DTG-60 島津製作所)を用いて、TG-TA同時分析を行った。炉内の白金セル上にエポキシ樹脂の硬化物(10 mg)を置き、装置内のガスをキャリアガス(Ar)に置換して15分間保持した。Ar流量100 mL/minのもと、20°C/minの昇温速度で室温から500°Cまで樹脂を昇温させた。重量減少曲線と微分重量減少(DTG)曲線をプロットし、解析した。

TG装置は、試料の質量を温度または時間に対して連続的に測定する熱天秤と熱天秤からの電気信号を制御する質量測定回路から構成されている。1000°C以上まで測定することができ、高温での測定の際に生じる様々な要因による誤差を少なくするために基準物質を同時差動式を取る装置が多く、差動式では多くがDTAと同時測定できる。このTGとDTAを同時に測定できるのが、TG-DTA同時測定装置である。試料の重量変化と温度の関係から、分解、酸化、還元、昇華、吸着、脱着などの反応に関する情報が得られる。試料の温度を変化させると、重量変化に伴い、融解、ガラス転移、結晶化といった転移現象や分解、酸化、硬化といった反応が起こり、試料には吸発熱などの熱変化が生じる。TGで重量変化を分析しながらDTAでは、加熱炉内におかれた試料と基準物質との温度差を分析し、試料側に生じた熱物性変化を捉えることができる。

TG (Thermogravimetric analysis)

試料を一定の温度プログラムに従って変化させながら、試料質量を温度の関数として測定する方法である。装置内天秤の変化前後の重量差を求めることで連続した定量的な測定が可能である。

DTA (Differential thermal analysis)

ヒーター内の試料と標準の温度プログラムに従い温度変化させ、試料と標準の温度差を検出し、温度の関数として測定する方法である。温度を変化させた際に質量が変わる現象すべてを対象とするため、測定対象とする物質は多岐にわたる。また、製造工程で発生するガスや室内空気汚染物質の吸脱着評価など環境面で使用されている。材料や製品の劣化解析に不可欠な手法である。本研究では、硬化エポキシ樹脂と再生炭素繊維複合体の熱分解性を調べるために使用した。

A) 装置とガス

【装置】

- ・示差熱-熱重量同時測定装置(TG-DTA) (DTG-60, Shimadzu Corporation)
- ・雰囲気制御装置 (FC-60A, Shimadzu Corporation)
- ・サーマルアナライザー (TA-60WS)
- ・AI オープン型試料容器 (GAA-0068, HITACHI)

【ガス】

- ・アルゴン (Suzuki shokan Co. Ltd)

B) 測定方法

TG-DTA、雰囲気制御装置、サーマルアナライザー(TA-60WS)の電源を入れ、制御 PC の電源を入れた。プログラムを立ち上げた。

アルゴンボンベを TG-DTA と接続し、ボンベの栓を開けた。

PC でフローコントローラーを open にしてアルゴンを装置内に流し、安定するまで待った。

2.7 項で得られた硬化エポキシ樹脂と 2.8 項で得られた炭素繊維複合体 5 mg を天秤で秤量し、アルミパンに入れ、試料総重量を天秤で測定した。

本体の蓋を開け、空のアルミパンと 4) をセットし、30 分間待って安定させた。

アルゴン雰囲気下で昇温速度 10 °C/min、到達温度 500 °C の測定を入力し、ゼロ補正を行った後、測定プログラムを開始させた。

室温になったら本体の蓋をあけ、4) のサンプル総重量を天秤で測定した。

複数サンプルがある場合は、4)~7) を繰り返した。

すべての操作後、TG-DTA 本体と温度コントローラー、制御 PC の電源を切った。

4.2.11 硬化エポキシ樹脂と炭素繊維複合体の引張強度の測定

引張強度は、工業製品を設計する上で、考慮しなければならない機械的特性の一つである。最大荷重を想定し、その荷重で破損しない材料を選択する必要がある。材料が破損しない目安となる機械的特性が引張強度であり、材料に力を加えていくと、上下方向に伸びて変形し最後は破断する。弾性限度までは、加えた荷重を止めると、材料が伸びていても元の長さに戻るが、弾性限度を超えた場合は、元に戻ることが出来ないため、弾性限度内に収まる歪量となるように設計する。さらに荷重を加えていくと、降伏点に達し、その後、材料に亀裂が入り、一旦荷重が抜け、降伏点に達し、この強度を降伏強度という。その後、さらに荷重がかかり最大点応力に達する。この状態を引張強度といい、その材料が持つ、限界の強度のことである。(Fig. 2-12)

引張強度は、式(10)で表すことが出来る。

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (10)$$

σ : 引張応力, P : 引張力, A : 断面積

応力とひずみの関係は式(11)の通りである。

$$\sigma = E\varepsilon \quad (11)$$

E:ヤング係数, ε :ひずみ

万能試験機は試験機として多くの分野で用いられており、治具を取り替えることで、多様な使い方ができることから「万能試験機」と呼ばれている。中でも引張試験に広く用いられている。材料が破断するまで引張力を加えることで、良好で完全な引張試験のデータを得ることが出来る。本研究では硬化エポキシ樹脂(原木液化木材由来・エポキシ 828)と炭素繊維複合体(原木液化木材由来・エポキシ 828)の引張強度を分析するために使用した。

A) 装置

【装置】

- ・精密万能試験機(100 kN) (AG-I 100kN, Shimadzu Corporation)
- ・5 kN ロードセル (Shimadzu Corporation)
- ・100N ロードセル (Shimadzu Corporation)
- ・デジタルノギス (AD-5764A-150 エー・アンド・デイ)

B) 測定方法

1. デジタルノギスを用いて 2.7 項で得られた硬化エポキシ樹脂と 2.8 項で得られた炭素繊維複合体試料 (長さ約 80 mm×幅約 10 mm×厚さ約 2 mm) の幅と厚さを計測した。
2. PC の TRAPEZIUMX を開き、以下の通りに試験条件を入力した。
3. 速度 : 1 mm/min(市販樹脂由来)・10 mm/min(液化木材由来)
4. 試料名試料名・厚さ・幅を入力し、データ処理項目を以下の通りに選択した
5. kN(市販樹脂由来)・100 N(液化木材由来)のロードセルを取り付けた装置のつかみ具間距離を 20 mm に設定し、試験片を万能試験機の上下の引張強度治具の中心に挟んだ。
6. つかみ具間距離を手動で微調整し、歪み取りを行った。

7. スタートボタンを押し、試料が破断するまで一定の速度で引張試験を行った。
8. 試料が破断後、ストップボタンを押し、試料を取り外した。
9. つかみ具間距離を 20 mm に設定し、次の試料を取り付け、5)-7) の操作を繰り返した。

4.3 結果と考察

4.3.1 綿茎液化プロセスの最適化

反応温度、反応時間、PEG 400/グリコール質量比、溶媒/綿茎質量比などの液化条件は液化綿茎の性質に大きく影響する。リグノセルロース系バイオマスの液化によって高品質のバイオポリオールを得るためには、適切な分子量と水酸基価を有するポリオールを液化溶媒として使用する必要がある²³。液化したバイオマスの水酸基価は、エポキシ樹脂を調製する上で重要な要素である。綿花茎の水酸基価および酸価は、無水フタル酸を用いたエステル化という標準的な方法で測定された。

4.3.2 水酸基価に及ぼす反応パラメータの影響

反応温度 150°C、反応時間 90 分、PEG 400/グリコール質量比 8/2 の条件下で、液化溶媒と綿茎の重量比がバイオポリオールの酸価および水酸基価に及ぼす影響を **Figure 23. a** に示す。液化試薬/綿茎の重量比 3/1~6/1 (w/w%) を用いて得られた綿茎由来のポリオールの酸価は 25 mg KOH/g 以下であった。なお、脂肪酸などの化学物質、または化合物の組み合わせに含まれるカルボン酸基の数を酸価と称する。綿茎系ポリオールの水酸基価は、液化溶媒と綿茎の重量比を 3/1 から 5/1 (w/w%) にすると 250 から 350 mg KOH/g と有意に増加し、さらに重量比を 6/1 (w/w%) にすると 320 mg KOH/g と僅かながら増加した。この結果から、重量比が大きくなるにつれて、水酸基価がわずかに増加することが示唆された。液化溶媒中のバイオマス含有量は、バイオポリオールの特性に大きく影響する。液化剤の主な機能は、液化生成物を溶解・分散させ、生成物の再凝縮を抑制し残留率を低下させることである⁵。液化剤は、綿花

の茎を素早く分解することができるので、液化生成物の分子量は急速に低下し、安定化する。同時に、液化剤は綿花茎成分を分解して得られる中間生成物の再凝縮を抑制する重要な役割を担っている。

PEG 400/glycol の質量比が 8/2、反応時間 90 分、液化溶媒と綿茎の比率 5/1、触媒の濃硫酸量は液化剤の質量に対して 3%である。液化温度による液化効果および液化生成物の水酸基価への影響を調査した。その結果を **Figure 1. b** に示す。液化綿茎の残渣量は 30.0%から 13.5%に減少した。液化反応温度が高いほど、液化効率は高くなる。水酸基価は、反応温度を 120°Cから 130°Cに上げると、280.6 から 360.2 mg KOH/g に増加した。反応温度を 150°Cまで上げると残渣が少なくなり、液化物の水酸基価は 343mg KOH/g まで達しうる。反応温度をさらに 160°Cまで上げると、残渣率はあまり変わらないが、温度が高すぎると液化物同士の縮合や熱分解などの副反応が起こり、液化物の水酸基価が低下する結果となる。さらに温度を上げると、残渣量が明らかに増加し水酸基価が低下することから、160°C以上の温度では液化の過程で生成物の再凝縮が起こっていることがわかる。リグニン、セルロース、ヘミセルロースの分解には、温度が高いほど有利である。しかし、温度が高くなると分解の程度が大きくなり、分解片の再凝縮が促進される。同様の現象は、Liu ¹¹ でも観察されている。

液化溶媒として PEG 400 とグリセリンを異なる比率で使用し、溶媒/綿茎の比率は 5/1 (w/w%)、触媒濃度は 3% (w/w%) で、150°Cで 90 分間反応させた。**Figure 23. c** は、PEG 400/グリセリンの質量比が液化物の性質に及ぼす影響を示している。液化試薬として PEG 400 のみ (グリセリンなし) を使用した場合、最も低い水酸基価および最も高い残渣量が得られた。液化剤のうち、PEG400 : グリセリンの質量比が 8 : 2 のときに残留率が最も低くなるが、2 : 8 のときに水酸基価が最も高くなる。これは主に PEG400 の液化効果が良くグリセリンの液化効果が悪いため、そのためグリセリンの量が多すぎると液化効果が悪くなるが、グリセリンの添加は綿茎高分子の溶解と低分子水酸化化合物の生成を助長するためである。グリセリンは優れたプロトン供与体で

あり、リグニン分解過程で発生するフリーラジカルを効果的に捕捉することができる。その結果、再凝縮を抑制し、CO₂の放出とエチレングリコールの生成を容易にし、バイオマスの液化を促進することができる¹⁶。そのため、本研究では液化補助溶媒としてグリセリンが用いられた。総合的に比較すると、液化剤中のPEG 400/グリセリンの質量比の品質比は8/2であることが示された。

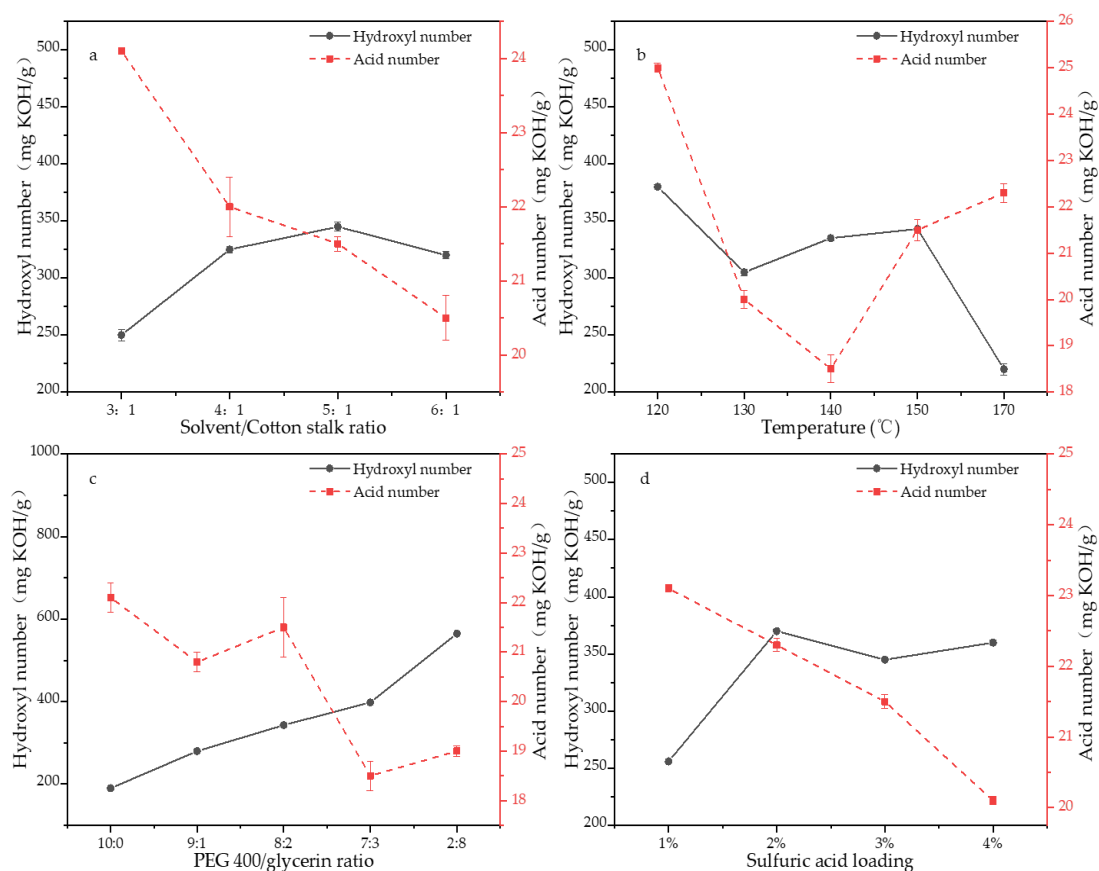


Figure 23. Effects of liquefaction conditions on the acidity and hydroxyl number of biopolyols: (a) Solvent/Cotton stalk ratio, (b) temperature, (c) PEG 400/glycerin ratio, and (d) catalyst (sulfuric acid) content.

バイオマスの液化には酸やアルカリの触媒が必要であり、リグニンやセルロースなどの主成分は加水分解反応とソルボリシス反応を繰り返して進行する。リグノセルロース系バイオマスの液化時の分解は、主に酸や塩基を触媒とした一連の加水分解反応とソルボリシス反応により進行する。Wang and Chen⁵¹は、小麦わらの液化における塩酸、リン酸、硫酸などの異なる酸の触

媒効果を比較し、硫酸が最高の触媒活性を示し、残留バイオマス量を最小にすることを発見した [26,27]。Figure 23. d に、硫酸濃度がバイオポリオールの水酸基価および水酸基価に及ぼす影響を示す。バイオポリオールの酸価は、2～4%のすべての酸濃度で 25 mg KOH/g 未満であった。1 から 3%の範囲の濃度では、触媒の量の増加とともに、液化綿茎の水酸基価は徐々に増加する。濃硫酸の量が液化剤の質量の 3%のとき、水酸基価は最大値に達する。3%より多くなると、主に濃硫酸の作用で液化物同士の縮合反応が起こるため、残留率はあまり低下しない。さらに、硫酸の量が多すぎると酸化や縮合などの副反応が起こり、系内のカルボキシル基や液化剤の水酸基と縮合反応を起こし、液化効率が低下する。そのため、触媒に使用する濃硫酸の量は、液化剤の品質に対して3%とする。

まとめると、液化生成物の水酸基価に対する変数の違いによる影響は、ポリオール液化に対する他のバイオマス原料の影響と同程度であることがわかった。綿花茎の最適な液化過程は、綿花茎と液化剤の質量比が 1 : 5、触媒中の濃硫酸の濃度が液化剤の質量の 3%、PEG/グリセロール比が 8 : 2 (w/w)、反応時間が 90 分、温度が 150°Cであるものである。

4.3.3 反応パラメータが残渣量に及ぼす影響

我々の以前の研究²⁰では、綿花茎の液化について残留率を評価し最適な液化条件を検討した。この研究では、高い液化効率を達成し再凝縮反応を最小限に抑えるために、溶媒/バイオマス比 5/1、硫酸濃度 3%、温度 150 °C で綿茎の液化を行った。しかし、これまでの研究では PEG 400/グリセリン混合溶媒の違いによる液化への影響は評価されていない。本研究では、反応時間 90 分における綿花茎の液化に及ぼす PEG 400/グリセリン混合溶媒の比率の影響を検討し、その結果を Table 1. に示した。このデータから明らかのように、PEG 400 にグリセリンを 10%混合すると綿花茎の残渣量は 30.2%から 13.4%に減少した。しかし、PEG 400 に 20%以上のグリセリンを添加すると、綿花茎の場合では残渣量がわずかだけ増加し、有益ではなかった。この結果から PEG 400 に 20%のグリセリンを添加することは、残渣量の減少あるいは液化

収率の向上において非常に有効であると判断できる。異なるバイオマス原料からポリオールを得るためには、一般的に比率の異なる多価アルコールのような二元溶媒混合物が使用される。例えば、菜種、ナツメヤシ、オリーブ石、コーンコブ、リンゴかすの処理には 4:1 (w/w%) の PEG/グリセリン比が、木材種やバガスの処理およびリグニンの酵素加水分解には 9:1 (w/w%) が使用された^{52,53}。

Table 1. Effect of reaction conditions on the minimal residue.

Parameter	Numerical Value	Minimal Residue (%)
Temperature (°C)	130	30.0
	140	20.2
	150	13.5
	160	16.6
Catalyst content (%)	1	22.4
	2	20.0
	3	13.2
	4	12.5
Solvent/cotton stalk (w/w%)	3	32.4
	4	28.3
	5	12.4
	6	10.2
※ PEG 400/Glycerin (w/w%)	10:0	43.1
	9:1	16.2
	8:2	13.2
	7:3	16.8

※ Liquefaction temperature, 150 °C; liquefaction time, 90 min; Sulfuric acid 3%; Solvent/cotton stalk, 5/1.

4.3.4 液化綿茎および液化綿茎系エポキシ樹脂の構造特性

純粋な PEG 400/グリセリン系エポキシ樹脂、液化綿茎、液化綿茎系エポキシ樹脂および Epon 828 の FTIR 吸収スペクトルを Figure 24. に示す。液化綿茎ポリオール、液化綿茎ベースエポキシ樹脂、および純粋な PEG 400/グリセリンベースエポキシ樹脂サンプルは、PEG/グリセリンポリオールの芳香族および脂肪族-OH 基の振動に相当する 3200~3600 cm⁻¹ の範囲に幅の広いピークを示した [30]。液化綿茎の特性吸収バンドは、2909 cm⁻¹ (-CH₂ 非対称), 1640 および 1426 cm⁻¹ (リグニン分解により生成した C=C 芳香環), 1097 cm⁻¹ (ヘミ

セルロースの C-O ストレッチ) および 1107 cm^{-1} (セルロースの C-H ストレッチ) で現れた。液化綿茎をエピクロルヒドリンと反応させて液化綿茎系エポキシ樹脂とした後、 $906\sim 911\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピーク (エポキシド環の非対称な屈曲による) によりエポキシ官能基化を確認した。 $835\text{-}845\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測されたピークはエポキシド環の対称的な屈曲に起因するもので、エポキシド官能基の存在を示すものである。液化綿花茎ポリオールの特クトルと比較して、エポキシ樹脂サンプル (液化綿花茎系エポキシ樹脂、純粋な PEG 400/グリセリンベースのエポキシ樹脂、および Epon 828) の特クトルで観察された大きな違いは、-OH 伸縮バンドの強度が低いことであつた。これは、フェノール性水酸基とカルボキシル性水酸基がグリシジル官能基に変換されたためである。一方、脂肪族水酸基のピークはエポキシ化時の反応性が低いために出現する傾向がある。 1330 cm^{-1} の吸収帯は-CH₂ の面内屈曲振動に起因する。エポキシおよび液化綿茎エポキシ樹脂試料では、 910 cm^{-1} にエポキシ結合の特徴的な伸縮振動バンドである CO-C が現れた。これらのピークは樹脂化において重要であると考えられているため、強度を比較の結果から、エポキシ樹脂の分子構造に綿状茎が導入されていることが示唆された⁵⁴。

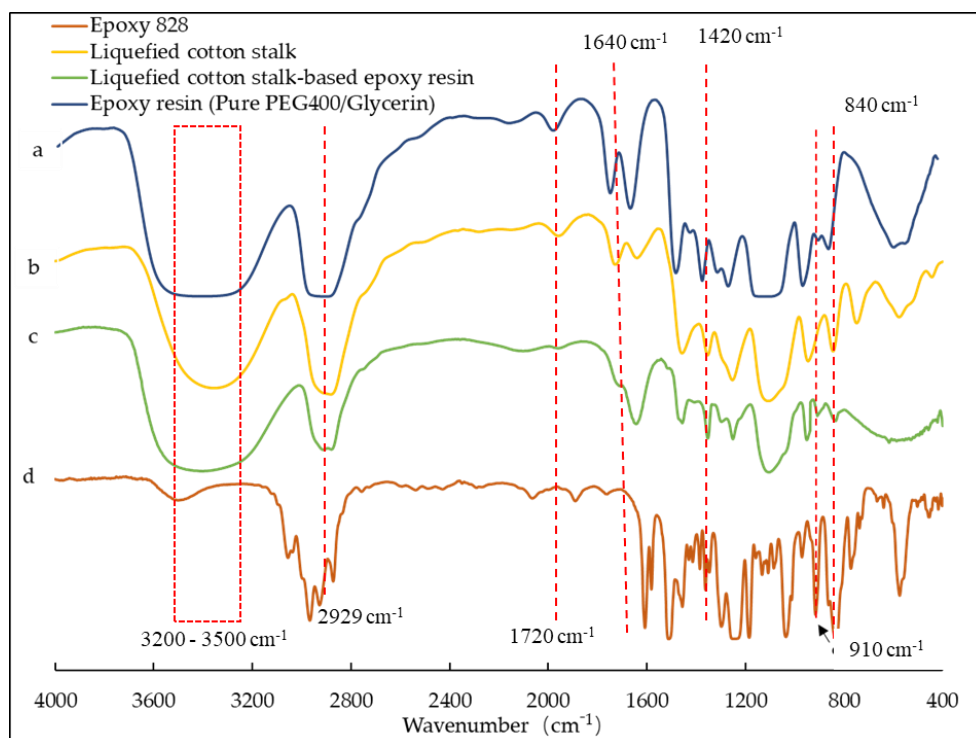


Figure 24. FTIR spectra of (a) pure PEG400/Glycerin-based epoxy resin, (b) liquefied cotton stalk, (c) liquefied cotton stalk-based epoxy resin (d) commercial epoxy resin.

4.3.4 液化綿茎系エポキシ樹脂の特性分析結果

PEG 400/グリセリン液化綿茎系エポキシ樹脂 (LCS ベースエポキシ樹脂), PEG 400/グリセリンエポキシ樹脂, エポキシ樹脂 Epon 828 の3種のエポキシ樹脂の特性を表2に示し比較した。3種のエポキシ樹脂の粘度は、粘度計を用いて25℃で測定した。LCS-ベースのエポキシ樹脂の粘度は1020 mPa・sであり、PEG 400/グリセリンベースのエポキシ樹脂およびEpon 828の粘度よりも高いことが確認された。以前の研究²⁰における様々な割合の木材を用いたデータでは、木材含有率の増加により液化した木材の粘度が著しく高くなることが示された。これは、部分的に分解された木材成分を有する液化木材片が増加したためである。その分子量はGPCで測定された。綿茎系樹脂の平均分子量は726Daであったが、PEG400/グリセリン系エポキシ樹脂とEpon828の平均分子量はそれぞれ690Daと370Daであった。PEG400/グリセリン系エポキシ樹脂と比較して、綿茎系樹脂は分子量が小さくなっており、これは硬化した樹脂がより均一に機能することを示唆する。液化綿花茎の水酸基価と液化綿花茎系エ

ポキシ樹脂のエポキシ当量を基に、滴定法により綿花茎系樹脂のエポキシ当量を求めると 250g/eq であった。また、関連する PEG400/グリセリン系エポキシ樹脂のエポキシ当量は 440g/eq と決定され、LCS 系エポキシ樹脂のエポキシ当量をかなり上回る事となった。以上の知見から、液状綿茎に由来する分子は生成されたエポキシ樹脂中で化学的に一体化されていることがわかる。

Table 5. Properties of liquefied cotton stalk-based epoxy resins.

Epoxy Resin	Properties of Liquefied Cotton Stalk			Properties of Epoxy Resins		
	PEG 400/glycerin	Hydroxyl Value (mg KOH/g)	Viscosity (m Pa·s)	Epoxy Equivalent Weight (g/eq)	Molecular Weight	Viscosity (m Pa·s)
LCS-based epoxy resin	8/2	343	1020	250	726	540
PEG 400/glycerin-based epoxy resin	8/2	321	320	440	690	577
Epon 828	--	---	---	190	370	12000

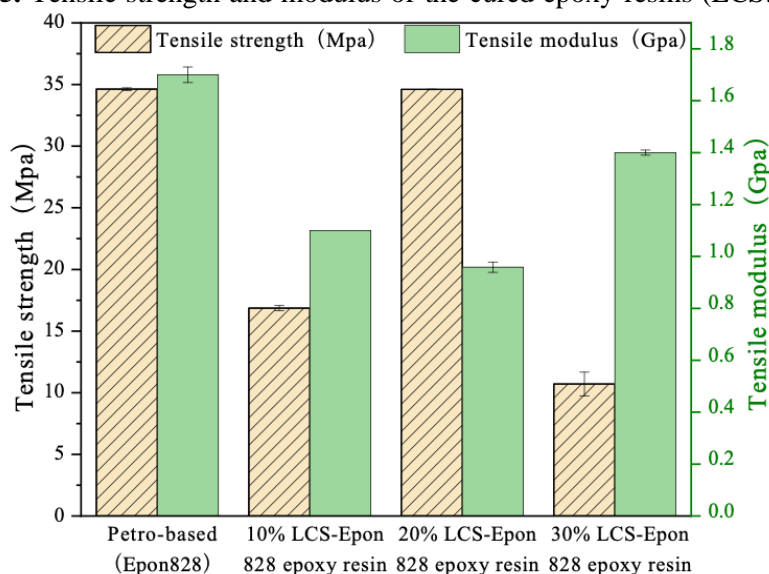
Liquid ratio, 5:1; acid content, 3%; temperature, 150 °C. Syntheses were conducted for 6 h at 4.2 NaOH/hydroxyl value ratios at 60 °C. Cured with the PAA hardener, at 130 °C for 2 h and then at 150 °C for 2 h.

4.3.5 液化綿花茎系エポキシ樹脂の硬化物の性質

機械的特性が劣るとい点では、石油系エポキシ樹脂、例えば Epon 828 の代わりにはなり得ないのがバイオ系エポキシ樹脂の最大の欠点である。本研究では、樹脂と硬化剤の比率を 4/1 として硬化型エポキシ樹脂を調製した。樹脂/PAA 硬化剤の混合物を 130°C で 2 時間、その後 150°C で 2 時間硬化させた。硬化剤である PAA は芳香族系硬化剤で、試料に低粘度と高強度を付与することができる。Figure 3. は、液状化した綿花茎系エポキシ樹脂の硬化物の室温屈曲特性と Epon 828 系樹脂の屈曲特性を比較したものである。綿花茎系エポキシ樹脂と市販エポキシ樹脂のブレンドについては、綿花茎系エポキシ樹脂の重量比率を 10、20、30% の 3 種類で調製した。綿花茎系エポキシ成分 20% のバイオエポキシ樹脂の硬化物の引張特性は市販品と同程度であった。綿花茎系エポキシ樹脂の硬化物は Epon 828 よりも高い曲げ弾性率を示した。さら

に、液化綿花茎系エポキシ樹脂の引張強度 (35.4 MPa) は、液化木材系エポキシ (34 MPa) ⁵⁵ およびエポキシ化大豆油系エポキシ (29 MPa) のいずれよりも高い値を示している。バイオ系エポキシ樹脂が代替品として使用されるのは、高剛性という価値のある特性を持っているためである。長鎖構造を持つエポキシ化大豆油と比較して、液化バイオ系エポキシは自動車や航空宇宙産業でより良い応用の見通しがある ⁵⁶。

Figure 25. Tensile strength and modulus of the cured epoxy resins (LCS: liquefied



cotton stalk).

4.3.6 硬化エポキシ樹脂の DSC 熱安定性

本研究では、共重合体エポキシ樹脂の熱特性を包括的に理解するために DSC 熱走査を行い、硬化挙動を調べた。**Figure 26.** は DSC 熱走査時の各種樹脂の熱流の変化を示している。すべての樹脂が発熱ピークを示した。発熱ピークの強度は、複合体中の液化綿花茎系樹脂の量が増えるにつれて減少し、硬化期間中に起こる架橋反応が少なくなっていることを示している。特に、Epon 828 の 30% を液化綿花茎系樹脂に置き換えた場合、得られる樹脂はピーク温度が高く、硬化反応中の熱放出が少なく、反応性が低いことが示された。同様の発見は Wu と Chen ⁵⁷ によってなされた。彼らは液化木材とエポキシ樹脂を異なる重量比で組み合わせ混合物中の液化木材の量を増やすと、硬化反応のピークがより高い温度にシフトするが、発生する熱はより少なくなるこ

とを発見した。前述のように、液化綿花茎系樹脂を共重合したエポキシ樹脂は、エポキシ当量 (EEW) が大きく、樹脂単位重量あたりのエポキシ基の含有量が少ないため、架橋反応が弱くなる可能性があることを意味している。さらに、多価アルコール液化綿茎に含まれるポリエチレングリコールの長い分子鎖が、これらの液化バイオエポキシ樹脂の反応性を低下させ、硬化反応の開始温度とピーク温度を高くしているものと思われる。

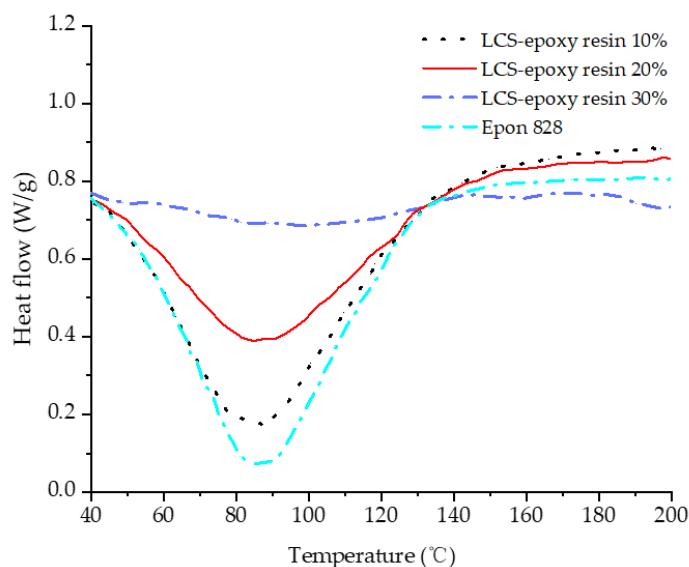


Figure 26. DSC curves of Epon828 and Epon828/ cotton stalk based-epoxy resin blend at heating rate 10 °C /min.

4.3.7 液化綿茎系エポキシ樹脂と硬化物の熱的性質

エポキシ樹脂は多くの用途において最もよく使われる機能性高分子の一つであるため、熱挙動は非常に重要な特性である。エポキシ樹脂の熱特性を向上させるために、多くの研究⁴⁷が行われてきた。例えば、藤原ら⁵⁸は異なる量の木質系試料を含むエポキシ樹脂を調製し、木質系試料の量が増加するにつれて熱安定性が低下することを見いだした。この結果は、熱分解を起こしやすい木材由来の材料が多いことに起因するとされている。その組成の主要成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンは 160~450°Cの温度で分解する¹⁹。

今研究では、TG-DTA システムを用いて樹脂の熱的特性の評価を行った。液化綿花茎系エポキシ樹脂の TGA 曲線 (図 5) から、Epon 828 の熱劣化は 3

段階あり、270~400°Cで最大重量損失~90%となった。一方、液化綿花茎系樹脂/Epon 828 ブレンドの TGA 曲線は、4 段階の劣化を示した。室温から 120 °C の間の第一段階は、試料の脱水によるものである⁵⁹。この脱水段階での重量減少はおよそ 3~5%で、120~230°Cの第 2 段階ではほぼ 2 倍の 9%であった。500 °C では重量損失が 65%に達した。500 °Cを超えると、5%という無視できる程度の損失が発生した。エポキシ 828 の場合、最も分解率が高かったのは 320°Cであり、これはエポキシ基の分解に起因するものであった。Liu⁴⁵は、クリーンエポキシが 358 °C という高い温度で最も高い分解率を示すことを発見したが、これも本研究で報告されたものと同等である。

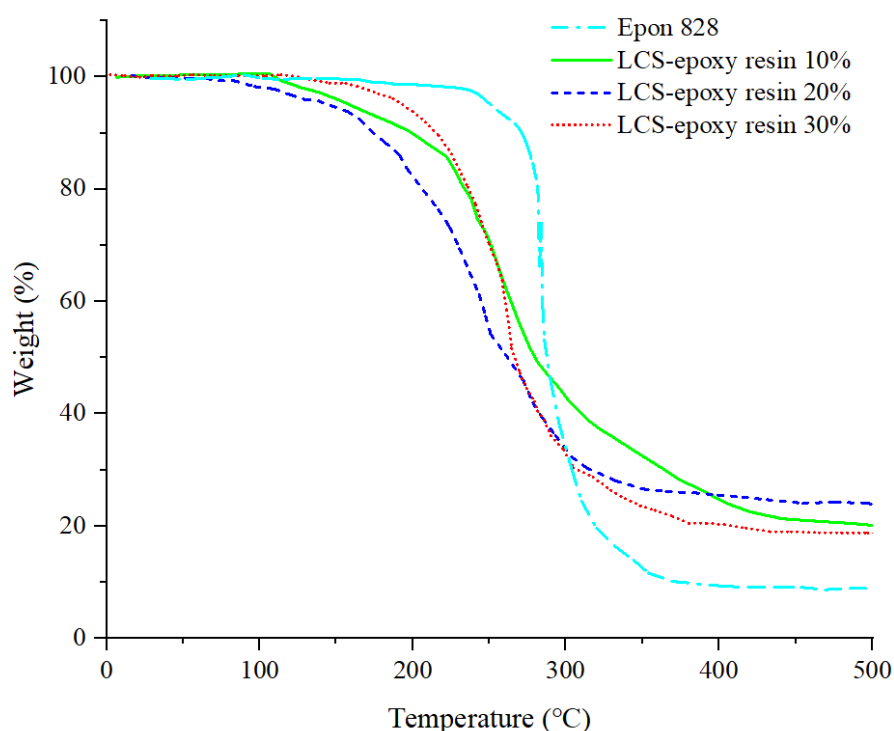


Figure 27. The thermogravimetric curves of the cured epoxy resins

4.3.7 エポキシ樹脂の引張特性

万能試験機により温度 27 °C、液化樹脂では試験速度 10 mm/分、市販の樹脂では試験速度 1 mm/分の条件で引っ張り強度の分析を行った。つかみ具間距離は 20 mm, 試料は幅 約 9 mm, 試料厚さ約 2 mm とした。本研究では、樹脂と硬化剤の比率を 4/1 として硬化型エポキシ樹脂を調製した。樹脂/PAA 硬化剤の混合物を 130°C で 2

時間、その後 150°Cで 2 時間硬化させた。硬化剤である PAA は芳香族系硬化剤で、試料に低粘度と高強度を付与することができる。Figure 3.は、液状化した綿茎系エポキシ樹脂の硬化物の室温曲げ特性と Epon828 タイプの樹脂の曲げ特性を比較したものである。綿茎ベースエポキシ樹脂と市販エポキシ樹脂のブレンドは、綿茎系エポキシ樹脂の重量割合が 10、20、30%の 3 種類で予め調製した。綿茎由来エポキシ成分 20%のバイオエポキシ樹脂の硬化物の引張特性は、市販品と同程度であった。コットンストークベースのエポキシ樹脂の硬化物は、Epon828 よりも高い曲げ弾性率を示した。さらに、液化した綿茎由来エポキシ樹脂の引張強度 (35.4 MPa) は、液化木材由来エポキシ (34 MPa) ⁶⁰ およびエポキシ化大豆油由来エポキシ (29 MPa) のいずれよりも高い値を示している。バイオベースエポキシ樹脂が代替品として使用されているのは、高剛性という価値のある特性を持っているためである。長鎖構造を持つエポキシ化大豆油と比較して、液化バイオベースエポキシは自動車や航空宇宙産業においてより良い応用の可能性を持っている ¹⁹。

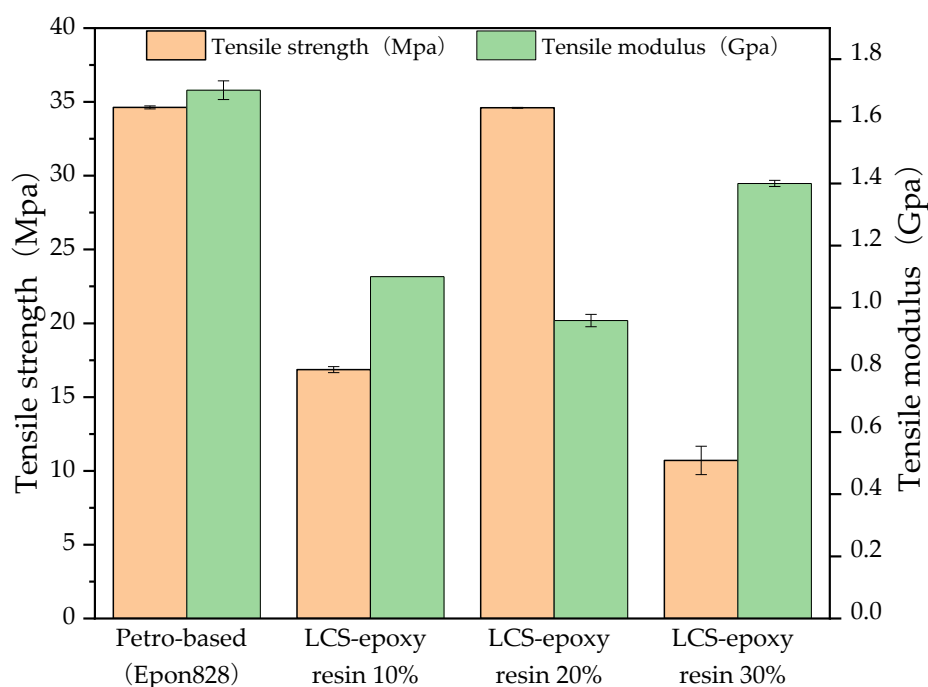


Figure 5. Tensile strength and modulus of the cured epoxy resins

4.4 まとめ

新たなバイオ系エポキシ樹脂である液化綿茎系エポキシ樹脂は、液化綿茎とエピクロロヒドリンから既知のグリコシル化手順に従って調製された。さらに、この液化綿茎系エポキシ樹脂を Epon 828 エポキシ樹脂と異なる割合（すなわち、10、20 および 30 質量%）で配合し、触媒としての 2-メチルイミダゾールの存在下、無水メチルヘキサヒドロフタル酸を硬化剤として硬化を実施した。引張強度試験の結果、Epon 828 を混合した綿茎ベースのエポキシ樹脂では引張強度が 15.2 MPa から 35.4 MPa に向上することが確認された。20%の濃度で添加した場合、綿茎エポキシ樹脂は Epon 828 エポキシネットワークの耐久性を著しく向上させた。さらに、DSC を使用して Epon 828 とバイオ系混合体の硬化挙動を調べ、TGA を使用して熱安定性を測定した。綿茎系エポキシ樹脂の添加により、Epon 828 のピーク温度の上昇、硬化熱と活性化エネルギーの減少が観測された。TGA 分析により、バイオ系エポキシ混合系の分解速度は Epon 828 よりもわずかに大きく、より低い温度で起こることが明らかになった。綿花茎の最適な液化プロセスは、綿茎と液化剤の質量比が 1:5、触媒中の濃硫酸濃度が液化剤の質量の 3%、PEG/グリセロール比が 8:2 (w/w パーセント)、反応時間が 90 分、温度が 150°C のときであった。本研究により、液化綿茎由来のポリオールを用いてエポキシ樹脂を製造することの可能性が示された。今後の課題としては、バイオマスからの液化特性や樹脂特性をより理解するために、様々な種類の農業残渣を調査する必要がある。また、今回開発した綿花茎系エポキシ樹脂の生分解性についても研究する必要がある。農業残渣を利用して価値の高いバイオ製品を生産することは持続可能な経済の確立に貢献すると同時に、環境に対して本質的にプラスの効果をもたらす。

第4章の参考文献

1. Chen, F. & Lu, Z. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**, 508–516 (2009).
2. Ge, J., Zhong, W., Guo, Z., Li, W. & Sakai, K. Biodegradable polyurethane materials from bark and starch. I. Highly resilient foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 2575–2580 (2000).
3. Lee, S., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Liquefaction of Corn Bran (CB) in the Presence of Alcohols and Preparation of Polyurethane Foam From Its Liquefied Polyol. **78**, 319–325 (2000).
4. Kurimoto, Y., Koizumi, A., Doi, S., Tamura, Y. & Ono, H. 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).
5. Wang, H. & Chen, H. Z. A novel method of utilizing the biomass resource: Rapid liquefaction of wheat straw and preparation of biodegradable polyurethane foam (PUF). *J. Chinese Inst. Chem. Eng.* **38**, 95–102 (2007).
6. Lee, J. H. *et al.* Crude glycerol-mediated liquefaction of empty fruit bunches saccharification residues for preparation of biopolyurethane. *J. Ind. Eng. Chem.* **34**, 157–164 (2016).
7. Zhang, T., Zhou, Y., Liu, D. & Petrus, L. Qualitative analysis of products formed during the acid catalyzed liquefaction of bagasse in ethylene glycol. *Bioresour. Technol.* **98**, (2007).
8. Kržan, A. & Žagar, E. Microwave driven wood liquefaction with glycols. *Bioresour. Technol.* **100**, (2009).
9. Li, H. *et al.* Preparation and characterization of bio-polyol and bio-based flexible polyurethane foams from fast pyrolysis of wheat straw. *Ind. Crops Prod.* **103**, 64–72 (2017).
10. Kim, K. H., Jo, Y. J., Lee, C. G. & Lee, E. Y. Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG#400-blended glycerol. *Algal Res.* **12**, 539–544 (2015).
11. Yamada, T., Aratani, M., Kubo, S. & Ono, H. Chemical analysis of the product in acid-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate. *J. Wood Sci.* **53**, 487–493 (2007).
12. Huang, X. *et al.* High bio-content polyurethane (PU) foam made from bio-polyol and cellulose nanocrystals (CNCs) via microwave liquefaction. *Mater. Des.* **138**, 11–20 (2018).
13. Li, Y., Yang, L., Zhang, H. & Tang, Z. Synthesis and curing performance of a novel bio-based epoxy monomer from soybean oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **119**, (2017).
14. Liu, Y. *et al.* Interfacial properties of loblolly pine bonded with epoxy/wood pyrolysis bio-oil blended system. *BioResources* **10**, (2015).

15. Kobayashi, M., Tukamoto, K. & Tomita, B. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood/epoxy resins. *Holzforschung* **54**, 93–97 (2000).
16. Xin, J., Li, M., Li, R., Wolcott, M. P. & Zhang, J. Green Epoxy Resin System Based on Lignin and Tung Oil and Its Application in Epoxy Asphalt. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 2754–2761 (2016).
17. Li, R., Li, W., Zheng, F., Zhang, Y. & Hu, J. Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, 1–8 (2019).
18. Li, R., Li, W., Zheng, F., Zhang, Y. & Hu, J. Versatile bio-based epoxy resin: From banana waste to applied materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, (2019).
19. Cela-dablanca, R. *et al.* Efficacy of Different Waste and By-Products from Forest and Food Industries in the Removal / Retention of the Antibiotic Cefuroxime. 1–12 (2021).
20. Wang, Q. & Tuohedi, N. Polyurethane foams and bio-polyols from liquefied cotton stalk agricultural waste. *Sustain.* **12**, (2020).
21. Wang, Q. *et al.* Characterization of liquefied waste bamboo and white-rotted wood. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **195**, 63–74 (2015).
22. Kobayashi, M., Asano, T., Kajiyama, M. & Tomita, B. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. *J. Wood Sci.* **50**, 407–414 (2004).
23. Yao, Y., Yoshioka, M. & Shiraishi, N. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 1939–1949 (1996).
24. Nohra, B. *et al.* From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes. *Macromolecules* **46**, 3771–3792 (2013).
25. Panwiriyarat, W., Tanrattanakul, V., Pilard, J. F., Pasetto, P. & Khaokong, C. Effect of the diisocyanate structure and the molecular weight of diols on bio-based polyurethanes. *J. Appl. Polym. Sci.* **130**, (2013).
26. Lim, H., Kim, S. H. & Kim, B. K. Effects of the functionality of polyol in rigid polyurethane foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, (2008).
27. Lim, H., Kim, S. H. & Kim, B. K. Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams. *Polym. Adv. Technol.* **19**, (2008).
28. Thirumal, M., Khastgir, D., Singha, N. K., Manjunath, B. S. & Naik, Y. P. Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam. *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, (2008).
29. Yan, Y., Pang, H., Yang, X., Zhang, R. & Liao, B. Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstalk polyol. *J. Appl. Polym. Sci.* **110**, (2008).

30. Kurimoto, Y., Doi, S. & Tamura, Y. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols. *Holzforschung* **53**, 617–622 (1999).
31. Soares, B. *et al.* Ecopolyol production from industrial cork powder via acid liquefaction using polyhydric alcohols. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 846–854 (2014).
32. Wang, X., Guo, W., Song, L. & Hu, Y. Intrinsically flame retardant bio-based epoxy thermosets: A review. *Compos. Part B Eng.* **179**, 107487 (2019).
33. Rastegarfar, N., Behrooz, R. & Auad, M. L. Characterization of polyurethane foams prepared from liquefied sawdust by crude glycerol and polyethylene glycol. *J. Polym. Res.* **25**, (2018).
34. Zhang, H. R., Pang, H., Zhang, L., Chen, X. & Liao, B. Biodegradability of Polyurethane Foam from Liquefied Wood Based Polyols. *J. Polym. Environ.* **21**, 329–334 (2013).
35. Zhang, J., Hori, N. & Takemura, A. Optimization of agricultural wastes liquefaction process and preparing bio-based polyurethane foams by the obtained polyols. *Ind. Crops Prod.* **138**, (2019).
36. Pan, H. Wood liquefaction in the presence of phenol with a weak acid catalyst and its potential for novolac type wood adhesives. (2007).
37. Hatakeyama, T., Tokashiki, T. & Hatakeyama, H. Thermal properties of polyurethanes derived from molasses before and after biodegradation. *Macromol. Symp.* **130**, (1998).
38. Ramon, E., Sguazzo, C. & Moreira, P. M. G. P. A review of recent research on bio-based epoxy systems for engineering applications and potentialities in the aviation sector. *Aerospace* **5**, (2018).
39. Jiang, W., Kumar, A. & Adamopoulos, S. Liquefaction of lignocellulosic materials and its applications in wood adhesives—A review. *Ind. Crops Prod.* **124**, 325–342 (2018).
40. Kishi, H., Fujita, A., Miyazaki, H., Matsuda, S. & Murakami, A. Synthesis of wood-based epoxy resins and their mechanical and adhesive properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 2285–2292 (2006).
41. Hernandez, E. D., Bassett, A. W., Sadler, J. M., La Scala, J. J. & Stanzione, J. F. Synthesis and Characterization of Bio-based Epoxy Resins Derived from Vanillyl Alcohol. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 4328–4339 (2016).
42. Rao, B. S. & Palanisamy, A. Synthesis of bio based low temperature curable liquid epoxy, benzoxazine monomer system from cardanol: Thermal and viscoelastic properties. *Eur. Polym. J.* **49**, 2365–2376 (2013).
43. Hu, S., Wan, C. & Li, Y. Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw. *Bioresour. Technol.* **103**, 227–33 (2012).

44. Kuo, P. Y., Sain, M. & Yan, N. Synthesis and characterization of an extractive-based bio-epoxy resin from beetle infested *Pinus contorta* bark. *Green Chem.* **16**, 3483–3493 (2014).
45. Liu, Y. *et al.* Bio-based epoxy resins derived from eugenol with low dielectric constant. *J. Electron. Packag. Trans. ASME* **139**, (2017).
46. Dísouza, J., Wong, S. Z., Camargo, R. & Yan, N. Solvolytic Liquefaction of Bark: Understanding the Role of Polyhydric Alcohols and Organic Solvents on Polyol Characteristics. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **4**, 851–861 (2016).
47. Kishi, H. *et al.* Synthesis of Epoxy Resins from Alcohol-Liquefied Wood and the Mechanical Properties of the Cured Resins. doi:10.1002/app.33199.
48. Daneshvar, S., Behrooz, R., Najafi, S. K., Mir, G. & Sadeghi, M. com Characterization of Polyurethane Wood Adhesive Prepared from Liquefied Sawdust by Ethylene Carbonate. **14**, 796–815 (2019).
49. Li, R., Zhang, Y., Xiong, Z., Zheng, F. & Meng, F. Liquefied banana pseudo stem-based epoxy composites : Incorporation of phenol derivative and its characterization. *Compos. Part B* **143**, 28–35 (2018).
50. Hassan, E. barbary M. & Shukry, N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues. *Ind. Crops Prod.* **27**, 33–38 (2008).
51. Wu, K., Cheng, K., Yang, C., Wang, C. & Liu, C. Thermal and Optical Properties of Epoxy / Siloxane Hybrimer Based on. 49–59 (2015).
52. Cinelli, P., Chiellini, E. & Imam, S. H. Hybrid composite based on poly(vinyl alcohol) and fillers from renewable resources. *J. Appl. Polym. Sci.* **109**, 1684–1691 (2008).
53. Li, L. *et al.* Investigation of the Relationship Between Reed Liquefaction Behavior and Thermodynamic Properties of Epoxy Resin Based on Liquefied Reed. *Waste and Biomass Valorization* **8**, 1285–1294 (2017).
54. Lee, H., Neville, K., Henry, L. & Neville, K. *Handbook of epoxy resins. McGraw-Hill, second edition, New York* (1982).
55. American Chemical Society.
<https://account.acs.org/ssoamweb/login/linked?orcid=0000-0003-0421-6899>.
56. Guo, K., Guan, Q., Xu, J. & Tan, W. Mechanism of Preparation of Platform Compounds from Lignocellulosic Biomass Liquefaction Catalyzed by Bronsted Acid: A Review. *J. Bioresour. Bioprod.* **4**, 202–213 (2019).
57. Chen, J., Wu, G., Huo, S. & Kong, Z. Synthesis and Characterization of Curing Reaction of Epoxy Resin Obtained from Anacardic Acids. *Chem. Ind. For. Prod.* **40**, 41–46 (2020).
58. Shibata, M. *et al.* Amino acid-cured bio-based epoxy resins and their biocomposites with chitin- and chitosan-nanofibers. *Eur. Polym. J.* **98**, (2018).

59. Benyahya, S. *et al.* Functionalized green tea tannins as phenolic prepolymers for bio-based epoxy resins. *Ind. Crops Prod.* **53**, 296–307 (2014).

60. Wang, Q. & Kawamura, S. Decayed woody material from mushroom cultivation: Characterization of liquefaction. *WIT Trans. Ecol. Environ.* **217**, 481–492 (2018).

1

第五章

総括

5.1 本研究のまとめ

そこで本研究では、綿の茎の液化処理によって得られる液化物からの PUF の合成において、反応時間が異なる液化物の組成が PUF の特性に与える影響の調査を行った。その結果、以下の知見が得られた。

第 2 章では、PUF 合成を行う際の最適な液化物の反応条件を残渣率の変化から検討した。綿茎を各液化条件で液化して、0-300 分の液化物の残渣率、酸価、水酸基価、水分量、分子量分布、官能基構造の分析を行うことで液化挙動の解明を試みた。その結果、残渣率は反応開始 30 分で最小となり、その後は縮合反応によって反応時間とともに増加した。水酸基価は反応時間の増加とともにアルコールの脱水反応、縮合反応によって水酸基が消費されたため減少した。水分量が反応時間による変化は見られなかった。分子量分布の測定の結果、反応初期 30 分、60 分において高分子量の木材成分が分解されるため低分子量領域のピークの割合が増すが、反応後期(90-300 分)においては縮合反応による固相への残渣物の移動、液相中での縮合反応によって高分子量領域のピーク割合の増大が見られた。FT-IR による構造解析では綿茎の主成分であるセルロース、リグニンの分解生成物由来のピーク強度の変化からそれぞれの成分の分解挙動を確認することができた。その結果、150°C、90 分の液化条件、3 wt %H₂SO₄の触媒量、および 20 w/w%の綿茎負荷が、有望な材料特性を備えたバイオポリオールを製造されたバイオポリオールは、325~360 mg KOH / g のヒドロキシル数、5.00 mg KOH / g 未満の酸数、および 7950~850 mPa s の粘度を示しました。

第 3 章では、バイオマスの液化物を原料としたウレタンフォームの合成と評価した。優先条件下で製造されたポリウレタンフォームは、78~123 kg/m³の密度と、28~267kPa の圧縮強度を示しました。これらの結果は、ポリエチレングリコール-グリセリン混合物を液化溶媒として使用して、バイオポリオールを製造し、綿茎などの農業廃棄物バイオマスからポリウレタンフォームを調製できることを示唆しています。製造されたバイオポリオールとポリウレタンフォームは、石油溶剤ベースの液化プロセスからの類似体に匹敵する材料特性を

示しました。液化物の反応時間が PUF の特性に及ぼす影響を調査したところ、反応時間の増加とともに液化物の分子量が増加し、PUF のソフトセグメント部の割合が増加することから機械的強度と熱安定性の低下が確認された。現在、PUF はクッション材などのように柔軟性に富むものから断熱材のような強度と断熱性に優れる製品まで幅広く応用されている。そのため、バイオマス由来の PUF を製品化する際にバイオマスの液化時間を変化させることによって、様々な用途に適した製品の製造が期待できる。

第4章では、新しいバイオベースのエポキシ樹脂である液化綿茎ベースのエポキシ樹脂は、既知のグリコシル化手順に従って液化綿茎とエピクロロヒドリンから調製された。さらに、液化綿茎ベースのエポキシ樹脂を、異なる比率(すなわち、0、10、20、30、質量%)で Epon828 エポキシ樹脂とブレンドし、2の存在下でメチルヘキサヒドロ無水フタル酸硬化剤で硬化させた。-メチルイミダゾール触媒。引張強度分析により、綿茎ベースのエポキシ樹脂で修飾された Epon828 ブレンドシステムの引張強度が 15.2MPa から 35.4MPa に増加したことが確認されました。Epon828 と比較して、20 質量%の綿茎エポキシ樹脂を組み込むことで、エポキシネットワークの靱性を効果的に高めることができます。Epon828 とそのバイオベースのブレンドシステムは、示差走査熱量測定 (DSC) を使用して硬化挙動を調査し、熱安定性は熱重量分析 (TGA) を使用して評価しました。綿茎ベースのエポキシ樹脂含有量の添加により、Epon828 のピーク温度の上昇と硬化熱の低下、および活性化エネルギーが観察されました。TGA 分析では、Epon828 と比較して、バイオベースのエポキシブレンドシステムの分解速度がわずかに高く、低温で発生することが示されました。この研究は、エポキシ樹脂を製造するために液化綿の茎に由来するポリオールを使用することの実行可能性を実証しました。

5.2 今後の展望

20 世紀の初め、染料、溶剤、合成繊維などの工業材料は木や農作物から作られた。1960 年代後半には、多くのバイオマス化学製品が石油からの製品によって変位された。1970 年代のエネルギー危機により、バイオマスからの燃料

および材料合成に関心が集まった。しかしそれから十年間ほど原油価格が下がったためにこの関心は衰退した。だがその後の数年で、発展途上国の成長によりエネルギー需要が増加し、世界の石油消費量は3倍になった。2025年までに世界のエネルギー需要は更に50%以上も増加すると予測されている。長期的に見て、有限な石油資源がエネルギー需要の増加に対応することは難しい。

バイオマスエネルギーの商業化および業界の成長には、政策支援が必要である。また、バイオリファイナリー施設の効率性向上も重要である。現在はバイオエタノールおよびバイオディーゼルの生産、使用が主なバイオマスの変換・利用方法となっている。これから先は、農業残渣、木材、草本類を利用した生体材料の合成、バイオ燃料への変換がカギを握ると考えられる(Ragauskas et al 2006)。硬化前の樹脂の特性評価を行ったが、実際に使用するのには、硬化樹脂であり硬化樹脂で比較する必要がある。また、硬化を行う際の実験条件についても検討する。

液化木材は生分解性及び光崩壊性プラスチックとしても希求されており、評価が行われているが、エポキシ樹脂でも通常のプラスチックよりも容易に分解される例が示されている。エポキシ樹脂は調製方法により様々な構造を示し、硬化剤によっても性質が変わるため、生分解性及び光崩壊性の知見を深める必要がある。エポキシ樹脂は複合体の材料としても有用な樹脂である。他の材料と混合して使用した時の評価も行う必要がある。

謝辞

指導教員の王青躍教授には、博士前期課程から研究活動全般にわたり丁寧なご指導をしていただいただけではなく、今後社会人として生きていく上での教訓をいただきました。ここに感謝に意を表します。また、門野教授、鈴木准教授、深堀准教授に研究報告等で研究方針や計画、内容など幅広く研究に対するアドバイスを賜りました。高倉洋子秘書には日頃から、様々な事務手続について管理して頂きました。小玉康一准教授、設楽浩明技術職員、徳永誠教員には分析機器の扱いについてご助言、ご指導をいただきました。公益財団法人ヒロセ財団には学費の支援をしていただきました。これらの手助けがなければ研究を行うことはできませんでした。

また、普段から研究の相談に乗ってくださり、研究報告やグループミーティングを通して研究にご助言いただいた先輩方、そして同期に厚く御礼申し上げます。さらに、留学生生活を共に過ごし常に明るい環境で支えてくださった同研究室のみなさん、お世話になった研究室修了生のみなさん、様々なご助言をいただきましてありがとうございます。皆様のご協力があり、また様々なことを循環制御研究室で経験させて頂き、本論文の執筆ができたと思います。ここで皆様に深厚な謝意を表します。

最後に、大学最後に、自分が日本に来て留学しにあたり、様々な面でサポートして頂きました家族に深く感謝致します。

これまでにたくさんの方々のご支援、ご協力があったからこそ積み重なる苦難を乗り越えることができました。その過程で諦めないことの大切さを知ることができました。今後は現状に満足することなく、常に前向きに精進していこうと思います

2022年2月

ヌアジャマリトヘディ