

# 難廃棄木質材料への液化技術の応用

## Application of Liquefaction to Wood-Based Materials Hard to Be Abandoned

(課題番号 13460072)

平成14年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2)) 研究成果報告書

平成 15 年 3 月

研究代表者 富 田 文 一 郎

(筑波大学農林工学系教授)

平成 14 年度科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）  
研究成果報告書

課 題 番 号      1 3 4 6 0 0 7 2

研 究 課 題      難廃棄木質材料への液化技術の応用  
Application of Liquefaction to Wood-Based Materials  
Hard to Be Abandoned

研 究 組 織      研究代表者      富田文一郎（筑波大学農林工学系・教授）  
研究分担者      黒田 健一（筑波大学農林工学系・教授）

研 究 経 費      平成 1 3 年度：      9 9 0 0 千円  
平成 1 4 年度：      3 4 0 0 千円

合              計：      1 3 3 0 0 千円

研 究 発 表

（１）学会誌等

1. Kobayashi, M., Hatano, Y., Tomita, B.: Viscoelastic Properties of Liquefied Wood/Epoxy Resin and its Bond Strength, *Holzforschung*, 55(6), 667-671(2001).
2. Kobayashi, M., Enjyouji, I., Tomita, B., Hatano, Y.: Liquefied Wood/Epoxy Resin, Adhesives, *Wood Adhesives 2000, Forest Products Society, Proceedings No.7252*, 267-272(2001).

（２）口頭発表

1. 小林正彦、富田文一郎：液化木材／エポキシ樹脂の粘弾性と接着性、第 51 回日本木材学会大会研究発表要旨集（東京）、284 頁（2001）。
2. 山田裕子、小林正彦、梶山幹夫、富田文一郎：ε-カプロラク톤を用いた木材の液化過程の解析、第 51 回日本木材学会大会研究発表要旨集（東京）、593 頁（2001）。

3. 円城寺勲、小林正彦、富田文一郎、浅野俊之：ポリオール系液化における各種バイオマスの挙動、  
第 51 回日本木材学会大会研究発表要旨集（東京）、660 頁（2001）.
4. 小林正彦、富田文一郎、浅野俊之：木材及び木材主成分の多価アルコール系液化過程の解析、  
第 52 回日本木材学会大会研究発表要旨集（岐阜）、302 頁（2002）.
5. 山田裕子、小林正彦、梶山幹夫、富田文一郎： $\epsilon$ -カプロラクトンを用いた木材の液化とその応用、  
第 52 回日本木材学会大会研究発表要旨集（岐阜）、585 頁（2001）.

## 目次

要約	i
第 1 章 序論	
1-1 本研究の背景	1
1-2 本研究の目的	2
第 2 章 各種バイオマスの液化挙動	
2-1 はじめに	4
2-2 実験	
2-2-1 試料および試薬	4
2-2-2 実験方法	
2-2-2-1 各バイオマスの液化と残渣率の算出	5
2-2-2-2 イナワラのアルカリ抽出	5
2-2-2-3 ケヤキのアルコール・ベンゼン抽出	6
2-3 結果	
2-3-1 各バイオマスの液化挙動	6
2-3-2 イナワラのアルカリ抽出結果と抽出残分の液化挙動	7
2-3-3 ケヤキのアルコール・ベンゼン抽出結果と抽出残分の液化挙動	7
2-4 考察	7
第 3 章 液化バイオマス／エポキシ化合物 樹脂の調製	
3-1 はじめに	18
3-2 実験	
3-2-1 試薬	18
3-2-2 実験方法	
3-2-2-1 液化バイオマス／エポキシ化合物 樹脂の調製	18
3-2-2-2 液化バイオマス／エポキシ化合物 樹脂の溶媒抽出試験	19
3-3 結果	19
3-4 考察	20
第 4 章 液化バイオマス／エポキシ 樹脂の動的粘弾性	
4-1 はじめに	31
4-2 実験	
4-2-1 試薬	31
4-2-2 実験方法	31
4-3 結果	32
4-4 考察	

4-4-1	米粉液化物／エポキシ化合物樹脂の動的粘弾性の温度依存性	32
4-4-2	セイタカアワダチソウ液化物／エポキシ化合物樹脂の動的粘弾性の温度依存性	33
4-4-3	イナワラのアルカリ抽出残分液化物／エポキシ化合物樹脂の動的粘弾性の温度依存性	33
第 5 章	結論	56
引用文献		58

## 要約

近年、木質廃材の有効利用法の一つとして研究されている液化は、木材等をフェノール類もしくはポリオール類中で処理することにより溶媒可溶な液状物質に変化させるものであり、その手法はさまざまな物理的・化学的特徴を有する植物資源に応用できると考えられる。そこで本研究では廃棄物系バイオマスの有効利用法として、米粉、イナワラ、セイタカアワダチソウの茎、カラマツの葉、ケヤキの葉、イチヨウの葉を液化し、得られた液化物の樹脂化の可能性について検討した。

液化は、絶乾液化原料にポリエチレングリコール 400/グリセリン混合溶媒を加え硫酸触媒下、150℃オイルバス中のバッチ式容器で行った。一定時間ごとに得た液化物は N,N-Dimethylformamide に溶解させ、非液化残渣率を算出し液化挙動を検討した。その結果、米粉が最も液化が容易であり、セイタカアワダチソウも高い液比（溶媒重量/バイオマス重量）で残渣率を低く抑えることが可能であった。イナワラは液化率を上げることが困難であったが、この原因は細胞壁中に含まれるシリカによるものと考え、アルカリ抽出を行い得られた抽出残分について液化を行った結果、液化率を向上させることが可能となった。一方、葉の液化では一様に液化は困難であった。そのため葉のワックス成分であるクチンを除去するためアルコール・ベンゼン抽出を試み、その抽出残分の液化を行ったがその効果は顕著ではなかった。

これらの結果から、米粉、セイタカアワダチソウの茎、イナワラのアルカリ抽出残分を液化に適したバイオマスであると判断し、これらの液化物にエポキシ化合物と硬化剤を混合して樹脂化を試みた。その結果、いずれも有色、透明でかつバイオマス含有率が最大で 38wt% の硬化樹脂の調製が可能であった。また動的粘弾性試験を行った結果、米粉液化物、セイタカアワダチソウ液化物およびイナワラのアルカリ抽出残分液化物からの硬化樹脂には三次元架橋構造の形成が示唆された。また常温においてガラス状態からゴム状のものまでさまざまな物性を持つ樹脂の調製が可能であることが明らかとなった。

## 第1章 序論

### 1-1 本研究の背景

今日、環境問題は21世紀における最大の問題であり課題であると言われている。その中で現在の日本において早急な対策が求められている課題の一つに、環境中および人体へのダイオキシン類汚染の問題がある。この問題に対し、現在日本では「焼却炉の大型化」と「ごみ処理の広域化」という対策が行われている。こうした対策はダイオキシン類の排出を抑制することを重要な課題としたものでありその成果も見られるであろう。しかし、この問題にとり組む上で根本的に解決が不可欠な廃棄物問題においては、リサイクル事業にとって重要な分別が行われずに処理される廃棄物の量が増しさらなるリサイクルの衰退を招いたり、廃棄物の減量という目標に対し逆の効果が現れる可能性も考えられるなど問題があると思われる。

一方で包装容器リサイクル法が施行されるなど、ようやくゼロエミッション社会を目指した取組みも始まりつつある。これからのごみ問題においては、「廃棄物の衛生的かつ迅速な処理」ではなく「廃棄物の発生回避」を目的として対策を行っていくことが重要である。なぜなら廃棄物問題は技術圏への流入が減少することによって、初めて長期的に解決される問題であるからである<sup>1)</sup>。そのためには今ある資源の活用は非常に有効であり、その一つとしてリサイクルは注目されるべき方法である。例えばエネルギーの面においては、石油などの化石燃料に代わるものとしてグリーンエネルギー、その中でもバイオマスエネルギーが現在注目され始めており、木材の微細物や畜産で出る糞尿、ビール工場の製造過程から出るメタンガスなどをもとに新しい発電システムの構築が試みられている。

そして廃棄物問題においては、特に石油資源から高温・高圧の過程を経て大量のエネルギーを消費し製造されるプラスチック廃棄物は、その焼却処分に伴う問題などその廃棄方法に大きな欠点を抱えている。この解決のために、リサイクルとともに生分解性プラスチックの開発が進められている。さらにマテリアルリサイクルやサーマルリサイクルから発展したバイオリサイクルの概念が提唱されている。これはバイオマスを石油に代替する原料とし、それをプラスチックに変換してマトリックス樹脂に使おうとする考えである<sup>2)</sup>。

こうした現状のなか、近年大量に存在する間伐材など木質廃材の有効利用法の一つとして木材をフェノール類もしくはポリオール類中で処理することにより熱流動性を持った溶媒可溶な液状物質に変化させる液化が研究されている<sup>3)</sup>。木材構成主成分にはリグニン、セルロース、ヘミセルロースが存在するが、液化することでこれらは低分子化されるとともにフェノールや多価アルコールの付加により液化物はその反応性を持つようになる。その結果、本来流動性の高い状態になることのない木材に熱流動性や溶媒可溶性を持たせることが可能となる。

そして調製された木材の液化物からはプラスチック成形物など実用化に向けたものが研究されている。さらに多価アルコールやポリエステルが存在下で調製された木材液化物からの発泡体には生分解性や光分解性があることが示唆されており、新たな可能性を持つことが期待され始めている。

## 1-2 本研究の目的

このような研究が行われている木材の液化において、無処理木材の液化の手法はさまざまな物理的・化学的特徴を有する植物資源にも応用できるのではないかと考えられた。現在、未利用のまま廃棄処分されている植物資源の有効利用法としてこの手法を用いれば、廃棄物系バイオマスをも有用なプラスチック等に変換しうる可能性があると考えられる。例えば、農産廃棄物として出るイナワラや落ち葉などは微生物の分解作用により堆肥化させ利用する他は焼却処分されるが、それらを利用するための適当な技術として液化の手法を検討することは非常に価値があると思われる。さらに有機性廃棄物は地球上の炭素の固定体であることから、そこからマテリアルリサイクルとしてつくられるものは、そのライフサイクルから見れば二酸化炭素の排出はゼロであることになる。

またこうしたバイオマスは成分面からも液化という手法に適していると考えられる。樹木の葉はリグニン、セルロース、ヘミセルロース、クチンを主な成分としている。これはリグニン、セルロース、ヘミセルロースを主成分とする木材と大きく共通しているため、木材液化の手法が適用できると思われる。さらに落ち葉としての樹葉は一度に大量に収集しやすく都合が良い。またデンプンはその液化において再縮合が起らないため、高いバイオマス含有量を有する液化物を得ることができるとされている。そのためデンプンは木材の液化において木材成分低分子化物の再縮合を避けるために木粉と組み合わせて液化され、液化物のバイオマス含有量を高める方法として使用されている<sup>4)</sup>。こうしたことから精米時に小さなエレメントとなる米粉から、高いバイオマス含有量を持つ液化物を得られることが期待された。

以上の理由から、本研究では米粉、イナワラ、セイタカアワダチソウの茎、カラマツの葉、ケヤキの葉、イチョウの葉、の6つのバイオマスを液化し、得られた液化物の樹脂化の可能性について検討を試みた。

現在、液化木材の応用を目的として行われている研究は、用いる液化溶媒によって2種類の液化法に分けられる。1つは液化溶媒にフェノール類を用いて液化を行う方法で、その液化物はホルムアルデヒドと反応させることでフェノール系樹脂が合成される<sup>5)</sup>。もう1つは多価アルコール類を用いて液化を行う方法で、その液化物はイソシアネート化合物との反応によりポリウレタン系樹脂や発泡体を合成したり<sup>6)</sup>、エポキシ化合物との反応によりエポキシ系樹脂が合成される<sup>7)</sup>。これらの中で本研究では、各種バイオマスを多価アルコール類を用いて液化し、その液化物をエポキシ化合物と反応させエポキシ系樹脂の合成を試みた。またバイオマスの有効利用という観点から、高いバイオマス含有量を持つ硬化樹脂を調製することを目的とし、液化物のバイオマス含有率を高める検討を行った。

液化は、各バイオマスの絶乾液化原料にポリエチレングリコール400/グリセリン混合溶媒を加え硫酸触媒下、150℃のオイルバス中のバッチ式容器で行った。一定時間ごとに得られた液化物はN,N-Dimethylformamideに溶解させ吸引ろ過を行い、非液化残渣率を算出し液化挙動を検討した。

次に最適な条件下で調製した液化物に2種類のエポキシ化合物と硬化剤を混合し、液化バイオマス/エポキシ樹脂の調製を試みた。調製した樹脂について目視による相溶性・成膜性の検討とN,N-Dimethylformamideによる溶媒抽出試験を行った。



さらにこの結果を基に最終的に調製したサンプルについて動的粘弾性試験を行い、どのような物性を持った硬化樹脂が調製可能であるかを検討した。

## 第2章 各種バイオマスの液化挙動

### 2-1 はじめに

木材の液化法には溶媒にフェノール類を用いる方法と、多価アルコール類を用いて行う方法がある。本研究ではさまざまなバイオマスを多価アルコール類を溶媒とし、酸触媒を用いて液化を行った。溶媒には木材の多価アルコール類を用いた液化法<sup>8)</sup>に基づき、ポリエチレングリコール 400 とグリセリンを 4/1 の割合で混合したものを扱い、その 3wt% の硫酸触媒下で液化を行うこととした。

本研究では液化原料として米粉、イナワラ、セイタカアワダチソウの茎、カラマツの葉、ケヤキの葉、イチョウの葉、の 6 種類のバイオマスを取り上げた。米粉は精米の時などに生じる粒子状のものが比較的回収しやすく、またデンプンが主な成分であることから比較的液化しやすいと推測された。草本類では農産廃棄物として出されるイナワラとセイタカアワダチソウを取り上げた。落ち葉として回収されるため収集しやすい樹木の葉は、針葉樹のカラマツ、広葉樹のケヤキ、針葉樹と広葉樹の間であるイチョウのそれぞれの葉について液化を行った。

液化を行う際にはバイオマスによって液化挙動が異なるため、それぞれのバイオマスに適した液化条件の検討が必要となる。また本研究ではバイオマスの有効利用法という観点から極力低い液比（溶媒重量/バイオマス重量）で液化し、かつ液化率の高い液化物を得ることが必要となる。そこで各種バイオマスの液化挙動を調べ、それぞれのバイオマスの最適な液化条件を検討した。

### 2-2 実験

#### 2-2-1 試料および試薬

本研究では、液化原料として次のものを取り上げた。

米粉

イナワラ (*Oryza sativa*)

セイタカアワダチソウ (*Solidago altissima*) の茎

カラマツ (*Larix leptolepis* GORDON) の葉

ケヤキ (*Zelkova serrata* MAKINO) の葉

イチョウ (*Ginkgo biloba* LINNAEUS) の葉

これらの試料はあらかじめ粉砕機で粒子状にし、ふるい (MESH NO.40, OPENING 0.420mm) にかけて粒子を揃えた。

試薬には、液化溶媒としてポリエチレングリコール 400 [PEG400] (Wako, 試薬一級)、グリセリン (Wako, 試薬特級)、触媒として硫酸 (Wako, 試薬特級)、溶媒抽出に N,N-Dimethylformamide [DMF] (Wako, 試薬一級) を用いた。またアルカリ抽出に水

酸化ナトリウム (Wako, 試薬特級), 酢酸 (Wako, 試薬一級) を、アルコール・ベンゼン抽出にエタノール (Wako, 試薬特級), ベンゼン (Wako, 試薬特級) をそれぞれ用いた。

## 2-2-2 実験方法

### 2-2-2-1 各バイオマスの液化と残渣率の算出

液化は以下の要領で行った。まず 50ml のビーカーに PEG400 を 24 g、グリセリンを 6 g 量り入れその 3wt% の硫酸を触媒として加え十分に攪拌し溶媒を調製する。その液化溶媒を 105℃ のオーブンで 24 時間乾燥させた各バイオマスの絶乾原料 30 g とともに 300ml の二口丸底セパラブルフラスコに入れ、十分に混合し密閉する。このバッチ式容器にスクローラーと冷却管を取り付け、攪拌・還流を行いながら 150℃ のオイルバス中で 480 分間反応を行った。その反応過程において最初の 60 分間は 10 分ごとに、その後は 60 分ごとに 1.5 g ずつサンプリングを行い、反応時間ごとに調製された液化物を得た。

得られたサンプルはフラスコに入れ 30ml の DMF に溶解させたのちに、ガラスフィルターを用いて吸引ろ過を行った。ガラスフィルターは 105℃ のオーブンで 24 時間の乾燥後、秤量し残渣量を求めた。また次式により残渣率を求めた。

$$\text{残渣率 (\%)} = [\text{残渣の絶乾重量 (g)} / \text{液化原料の絶乾重量 (g)}] \times 100$$

各バイオマスは液比 (溶媒重量/バイオマス重量) 2/3、3/2、2/1 においてこれと同様の方法で液化を行った。液比 2/3 では PEG400/グリセリン混合溶媒 (混合重量比 4/1) 20g に対しバイオマス 30g を、液比 3/2 では溶媒 30g、バイオマス 20g を、液比 2/1 では溶媒 30g、バイオマス 15g をそれぞれ加えた。

### 2-2-2-2 イナワラのアルカリ抽出

イナワラについては液化の前にアルカリ抽出を行い、得られた抽出残分についても液化を行った。105℃ のオーブンで 24 時間乾燥させたイナワラ 30g を 1000ml 三口丸底フラスコに量り入れ、そこに水酸化ナトリウム水溶液 500ml を注ぎ密閉し、オイルバス中で還流・攪拌を伴いながら 60 分間煮沸処理を行った。その後直ちにガラスフィルターを用いて吸引ろ過し、300ml の蒸留水、50ml の 10wt% 酢酸水溶液、300ml の蒸留水で順次洗浄した。抽出残分は 105℃ のオーブンで 24 時間乾燥し秤量した。また 5wt%、0.1wt% の各濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いてイナワラのアルカリ抽出を行い、それぞれの抽出残分を得るとともに次式によりアルカリ抽出率を求めた。

$$\text{アルカリ抽出率 (\%)} = [\text{抽出分量 (g)} / \text{抽出前のイナワラの絶乾重量 (g)}] \times 100$$

またこれらの抽出残分について液比 2/1 で液化を行い、液化挙動を検討した。

### 2-2-2-3 ケヤキの葉のアルコール・ベンゼン抽出

ケヤキの葉については、液化の前にアルコール・ベンゼン抽出を行い、得られた抽出残分についても液化を行った。まず 105℃のオーブンで 24 時間乾燥させたケヤキの葉 30g を 1000ml なす形フラスコに量り入れ、そこにエタノール・ベンゼン混合溶液（混合容積比 1/2）500ml を注ぎ密閉し、オイルバス中で還流・攪拌を伴いながら 360 分間煮沸処理を行った。その後直ちにガラスフィルターを用いて吸引ろ過を行い、得られた抽出残分を 105℃のオーブンで乾燥させ秤量した。こうしてケヤキの葉のアルコール・ベンゼン抽出残分を得るとともに、次式によりアルコール・ベンゼン抽出率を求めた。

$$\text{アルコール・ベンゼン抽出率 (\%)} = [\text{抽出分量 (g)} / \text{抽出前のケヤキの絶乾重量 (g)}] \times 100$$

またこれらの抽出残分について液比 2/1 で液化を行い、液化挙動を検討した。

## 2-3 結果

### 2-3-1 各バイオマスの液化挙動

各バイオマスの液化挙動の検討をするため、液化過程における非液化残渣率の変化と得られた液化物の状態を調べた。非液化残渣率は数値が低いほど液化反応が進み液化率の高い液化物が調製されたことを示している。

図 2.1 は米粉の液化過程における残渣率の変化を示している。液比 1/1 の場合、反応開始直後から残渣率は下がり始め、150 分頃にグラフの底辺に達し 240 分頃には最も低い値を示した。150 分頃に得られた液化物は黒色で液状のものであった。液比 2/1 の場合は反応開始直後から液化物は変色し始め 30 分で黒色になり、残渣率は 0.0%まで下がり十分な液化率を示した。また 480 分の反応時間内では再縮合は現れなかった。逆に液比を下げた液比 2/3 の場合、残渣率は 120 分以後 30%前後で推移した。また得られた液化物は常温では非常に硬いものであった。

図 2.2 はイナワラの液化過程における残渣率の変化を示している。液比 1/1 の場合は反応開始後、液化物は少し茶色に変色したが 20 分以後は変化が見られなくなった。また残渣率は反応開始 10 分後の 80%強からほとんど変化なく推移した。液比 2/1 では反応開始から 60 分は残渣率が下がるものの、その後は 70%弱で推移した。

図 2.3 はセイタカアワダチソウの茎の液化過程における残渣率の変化を示している。液比 1/1 の場合、液化物は反応開始後少し茶色に変色するものの粉状のままであった。また残渣率も図 2.6 のように 120 分以後は 60%強で推移した。液比を 2/1 に上げた場合では、液化物は 20 分後に黒色に変色し 30 分後には液状になった。それに伴い残渣率は 240 分後に一桁、420 分後では 5.7%まで下がった。

図 2.4 はケヤキの葉の液化過程における残渣率の変化を示している。液比 1/1 の場合、残渣率に経時変化が見られず 80%前後で最後まで推移し、得られた液化物は最後まで粉状

のままであった。液比 2/1 の場合では、残渣率は 50%前後で推移しほとんど下がることはなかった。得られた液化物は少しペースト状に近いものであった。

図 2.5 はカラマツの葉の液化過程における残渣率の変化を示している。液比 1/1 の場合、残渣率は反応開始後 60 分に 62.4%まで減少するが、その後は増加し始め下がることはなかった。液化物は反応開始直後わずかに黒く変色するが、粉状のまま変化は見られなかった。液比を 2/1 に上げた場合でも、残渣率は 60%中盤で推移しほとんど経時変化が見られない。得られた液化物は多少黒くなるものの粉状であった。

図 2.6 はイチョウの葉の液化過程における残渣率の変化を示している。液比 1/1 の場合、液化物は反応開始後 60 分まで黒色に変色していったが、最後まで粉状であった。残渣率は反応開始後 60 分までは徐々に下がり、その後 70%弱で推移した。液比 2/1 の場合は、残渣率が 50%強で推移した後 180 分過ぎから徐々に下がり 40%中盤まで下がった。

### 2-3-2 イナワラのアルカリ抽出結果と抽出残分の液化挙動

イナワラのアルカリ抽出は 5wt%および 0.1wt%の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いて行った。その結果、5wt%、0.1wt%それぞれの濃度でのアルカリ抽出率は 63.4%、12.3%であった。

また各濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いて抽出した抽出残分の液比 2/1 での液化過程における残渣率の変化を図 2.7 に示している。5wt%の抽出残分の場合、反応開始後から残渣率は大きく下がり 300 分後には 6.2%まで抑えられ、その後は再縮合が見られる。また得られる液化物は液状で黒色であった。0.1wt%の抽出残分の場合は、残渣率が 180 分後に 22.7%まで下がりその後は再縮合が見られた。また得られる液化物は黒色で多少粘り気のある液状のものであった。

### 2-3-3 ケヤキの葉のアルコール・ベンゼン抽出結果と抽出残分の液化挙動

ケヤキの葉についてアルコール・ベンゼン抽出を行った結果、抽出率は 1.9%であった。またその抽出残分を液比 2/1 で液化を行った結果、図 2.8 のような残渣率を示した。

## 2-4 考察

これらの結果をもとに各バイオマスの液化挙動の検討を行い最適な液化条件を決定する。各種バイオマスの液化挙動の経時変化では、米粉が最も液化が容易であった。デンプンの液化では再縮合は起こらないとの知見が得られている<sup>3)</sup>が、ある液化時間以降は液化物に粘度の上昇が見られたため、液比 1/1、反応時間 240 分、液比 2/1、反応時間 120 分、液比 2/3、反応時間 180 分を各液比での最適な液化条件とした。さらに、1) 液比 2/1 で最も残渣率は抑えられるが、液比 1/1 でも液化率の高い液状の液化物が得られる、2) 液比 2/3 では得られる液化物が常温において非常に硬くその後の合成は非常に難しい、という理由から液比 1/1、反応時間 240 分を米粉の最適な液化条件とした。

イナワラの液化では液比によらず残渣率に経時変化がほとんど見られず、液化物も粉状

で本研究で検討した各バイオマスの中で最も液化が困難であった。この原因についてイナワラの細胞壁中に多量に含まれるシリカが液化の阻害要因であると考えられたため、5wt%と0.1wt%の濃度の水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルカリ抽出を行いシリカの除去を試みた。アルカリ抽出では、フェノール性水酸基やカルボキシル基などの酸性官能基を有する物質などを溶出することができる<sup>9)</sup>。その結果、いずれも無処理の場合に比べ残渣率が低下し液状の液化物が得られるなど液化挙動に明らかな違いが見られた。しかし5wt%の水酸化ナトリウム水溶液を用いたアルカリ抽出では非常に高い抽出率を示した。そこで0.1%水酸化ナトリウム水溶液を用いてアルカリ抽出を行い、得られた抽出残分の液化において図2.9のように、残渣率が低くペースト状の液化物が得られた液比1/1、反応時間60分および液比2/3、反応時間60分を最適な液化条件とした。

セイタカアワダチソウの茎については、残渣率が低くペースト状の液化物が得られた液比1/1、反応時間240分および液比3/2、反応時間180分を最適な液化条件とした。

また液化が容易であると考えられた樹木の葉については、一様に液化は困難であった。この原因として葉の表面の10,16-ジヒドロキシヘキサデカン酸を主成分とするクチンが液化を阻害していることが考えられた。そこでケヤキの葉について液化前にアルコール・ベンゼン抽出処理を行いクチンの除去を試み、その抽出残分の液化を行った。アルコール・ベンゼン抽出では油脂、色素、樹脂、精油などが溶出される<sup>9)</sup>。しかし液化挙動や残渣率に顕著な効果は見られなかった。本研究では樹木の葉の主成分がリグニン、セルロース、ヘミセルロース、クチンであることからクチンが液化の阻害要因であると考えたが、その他に構造的な原因がある可能性も示唆される。また樹種による液化挙動の明確な違いは見られなかった。このように樹葉の液化はいずれも残渣率が高く液化物は粒状のものであったため、液化物としての利用に適したものは得られなかった。

以上の結果から本研究では、米粉、セイタカアワダチソウの茎、イナワラのアルカリ抽出残分を液化に適したバイオマスであると判断した。

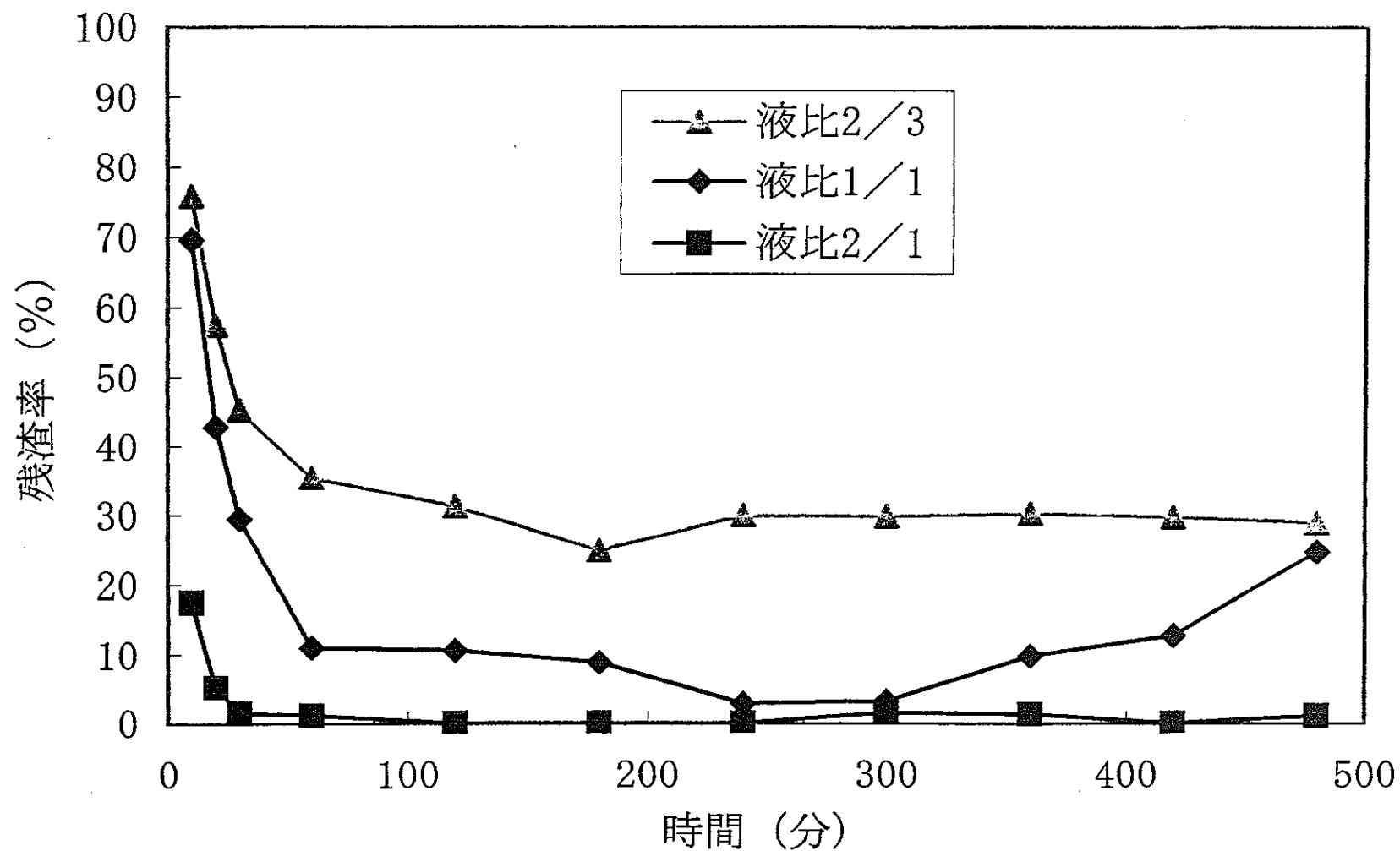


Fig. 2.1 米粉の液化過程における残渣率の変化

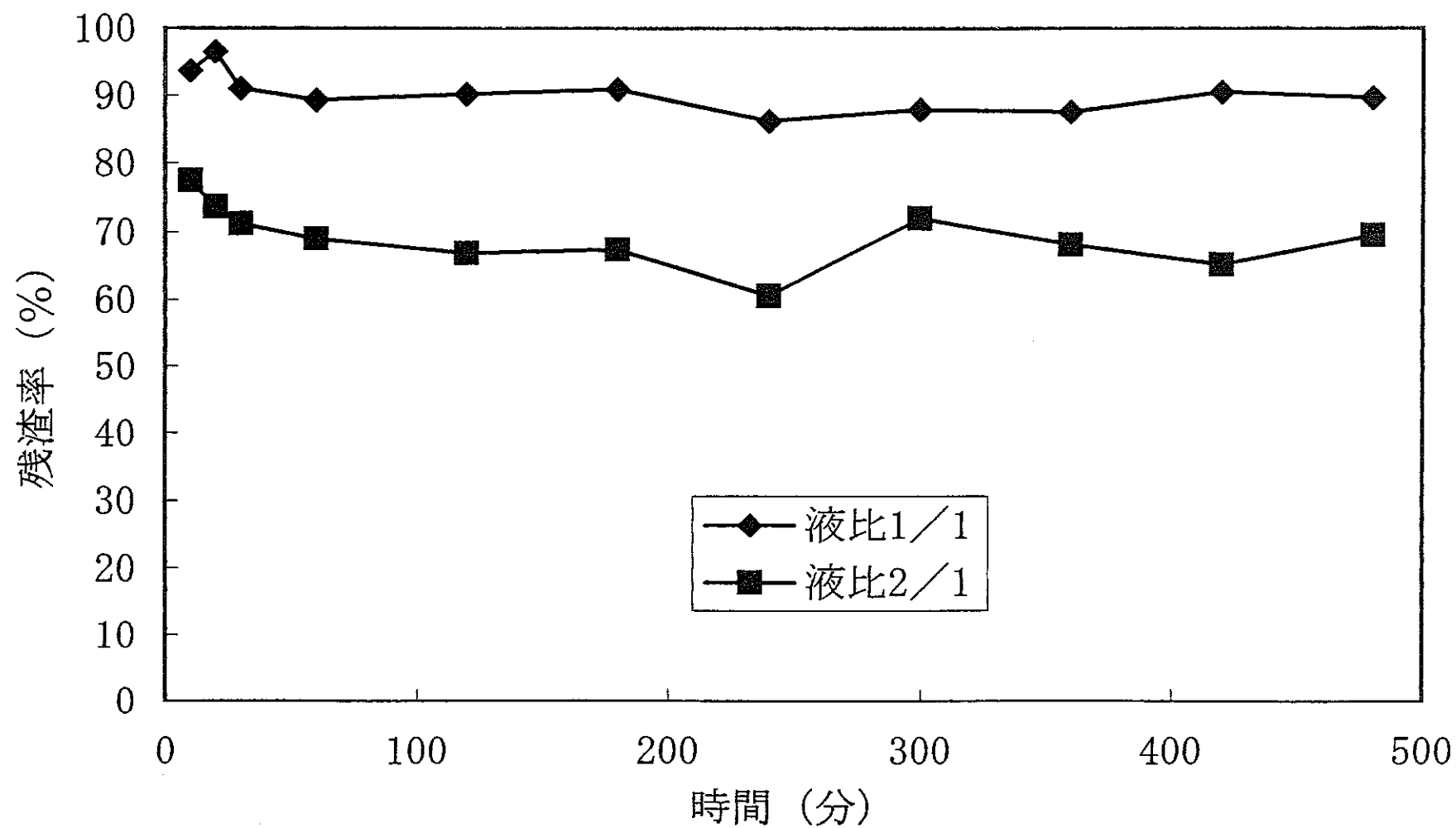


Fig. 2.2 イナワラの液化過程における残渣率の変化



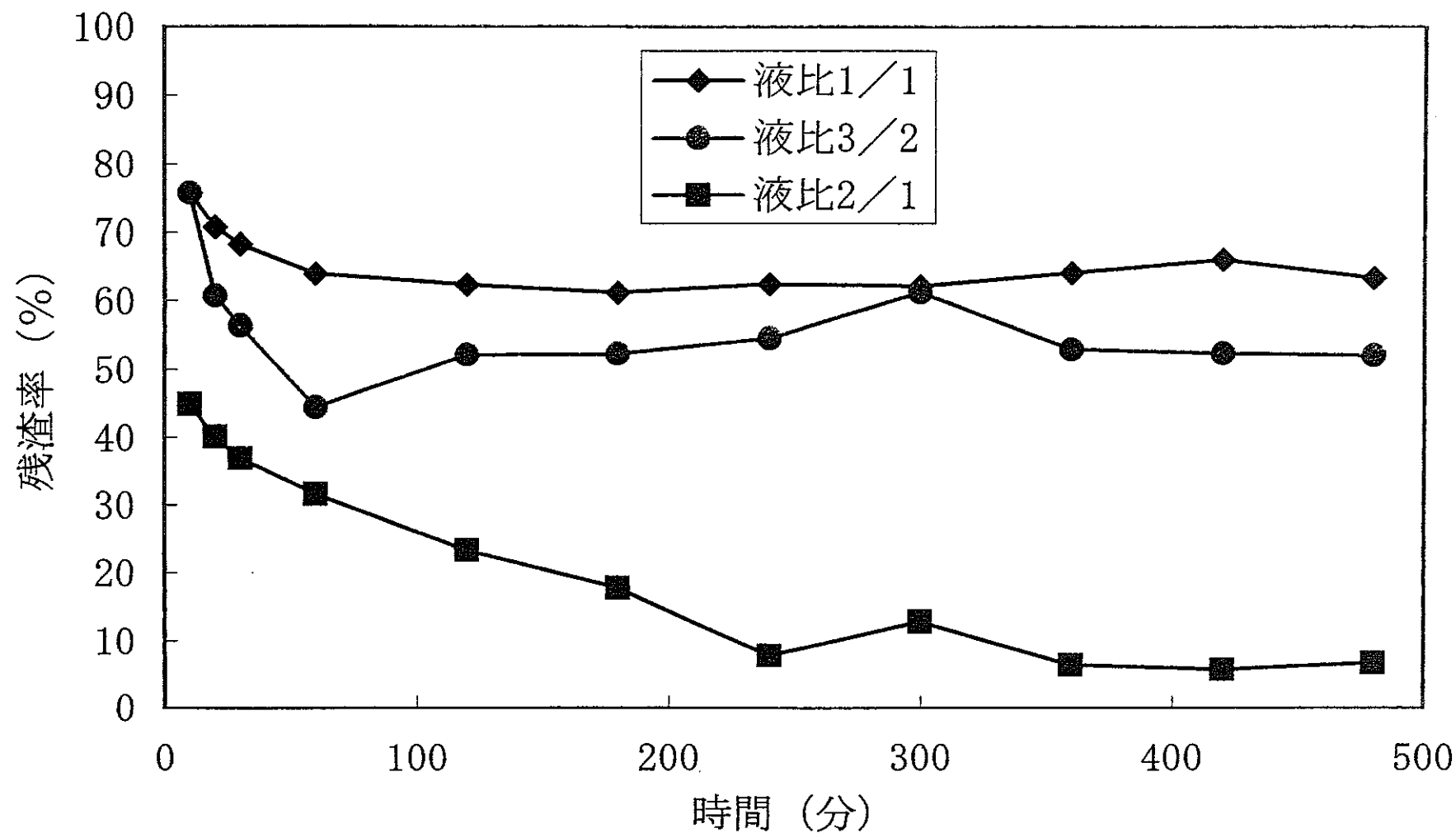


Fig. 2.3 セイタカアワダチソウの茎の液化過程における残渣率の変化

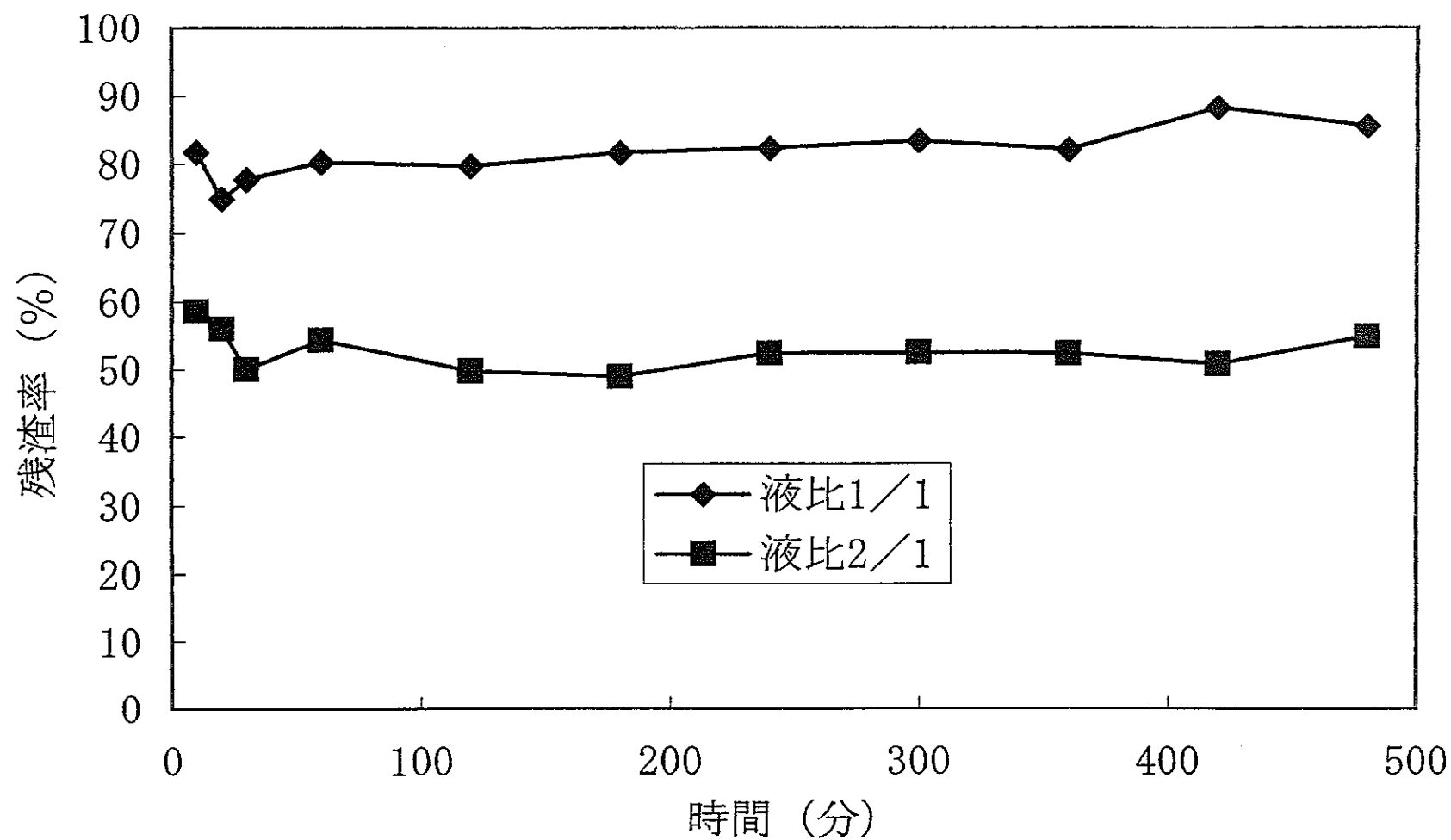


Fig. 2.4 ケヤキの葉の液化過程における残渣率の変化

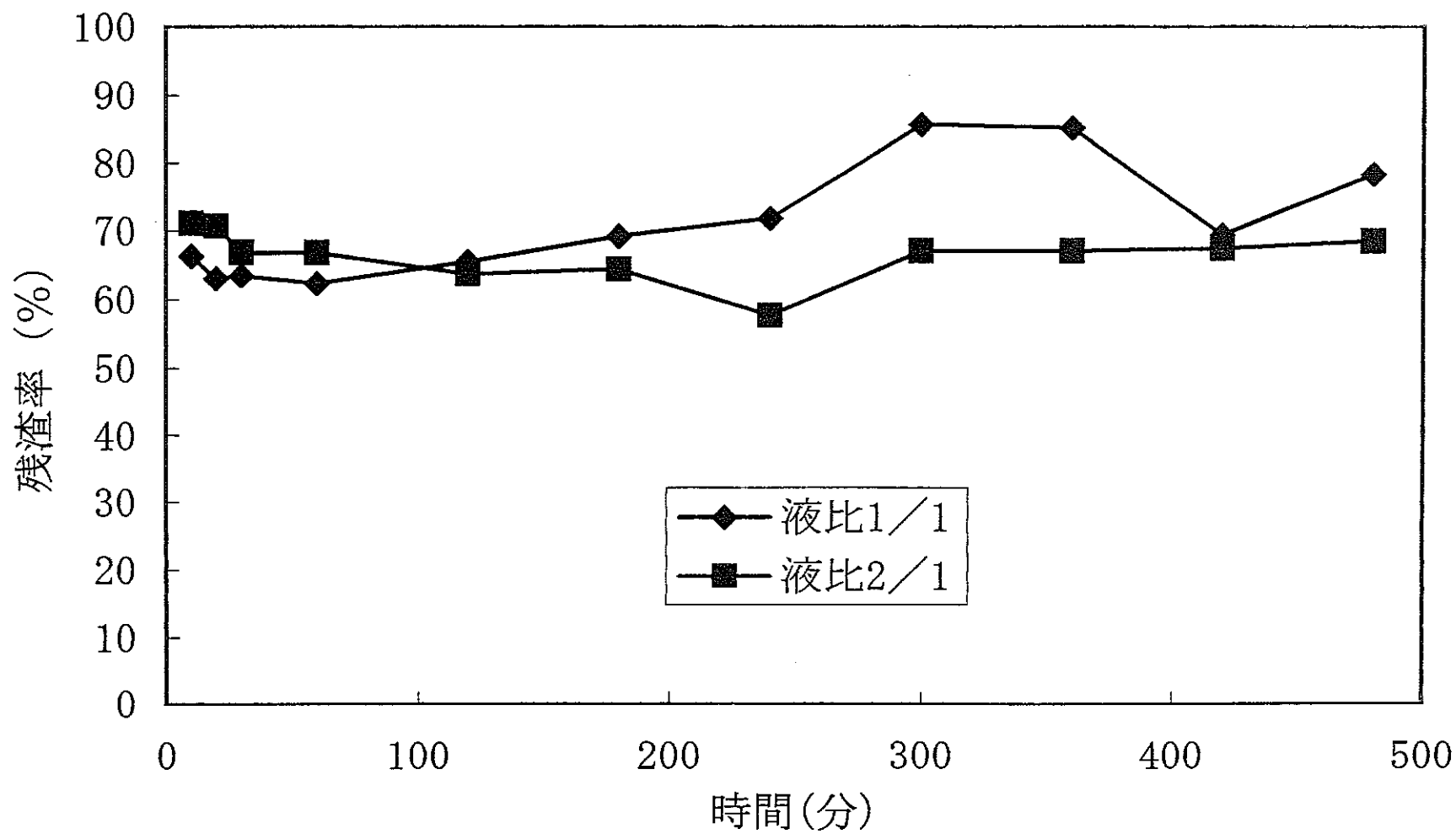


Fig. 2.5 カラマツの葉の液化過程における残渣率の変化

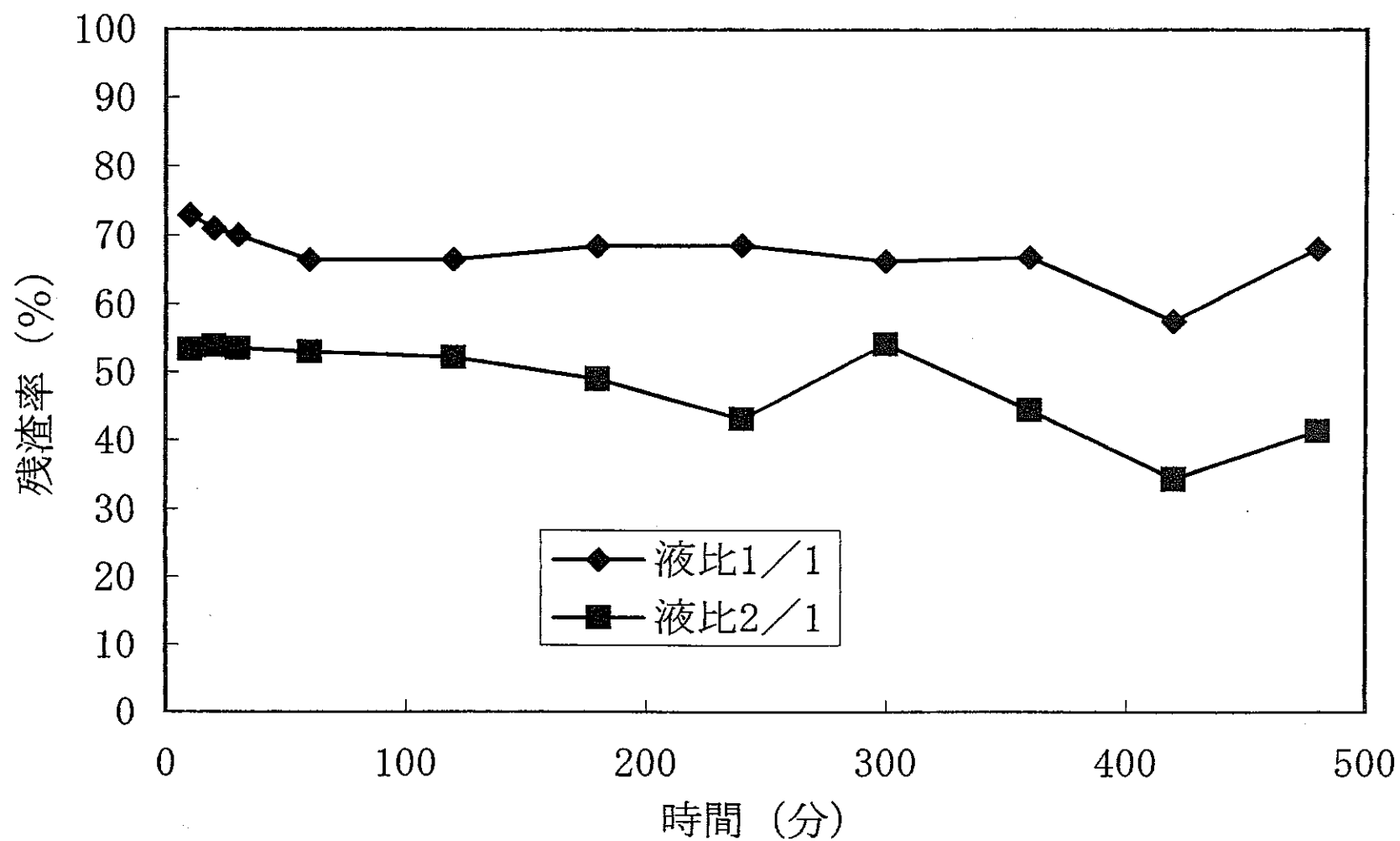


Fig. 2.6 イチョウの葉の液化過程における残渣率の変化

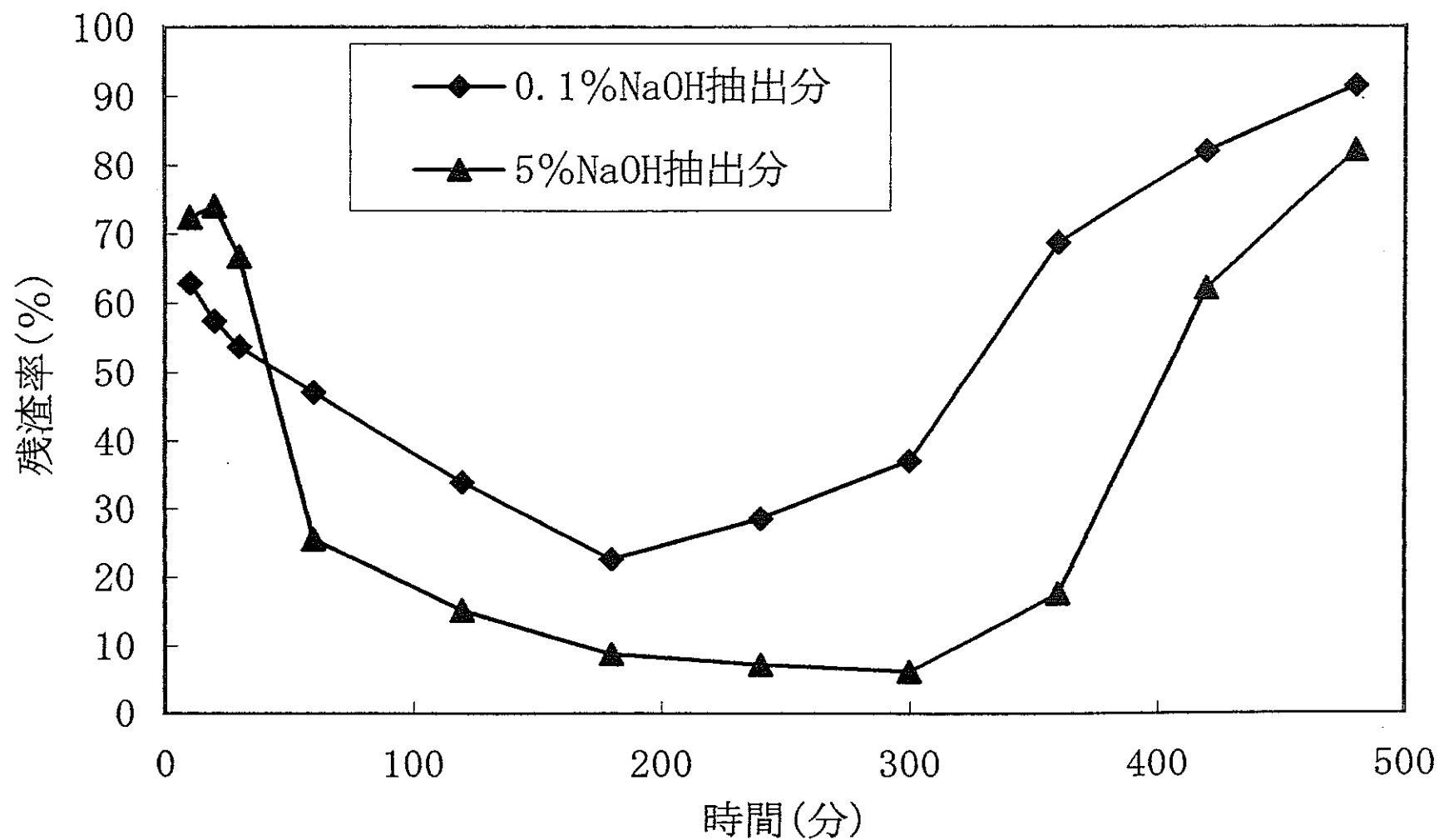


Fig. 2.7 イナワラのアルカリ抽出残分の液化過程における残渣率の変化

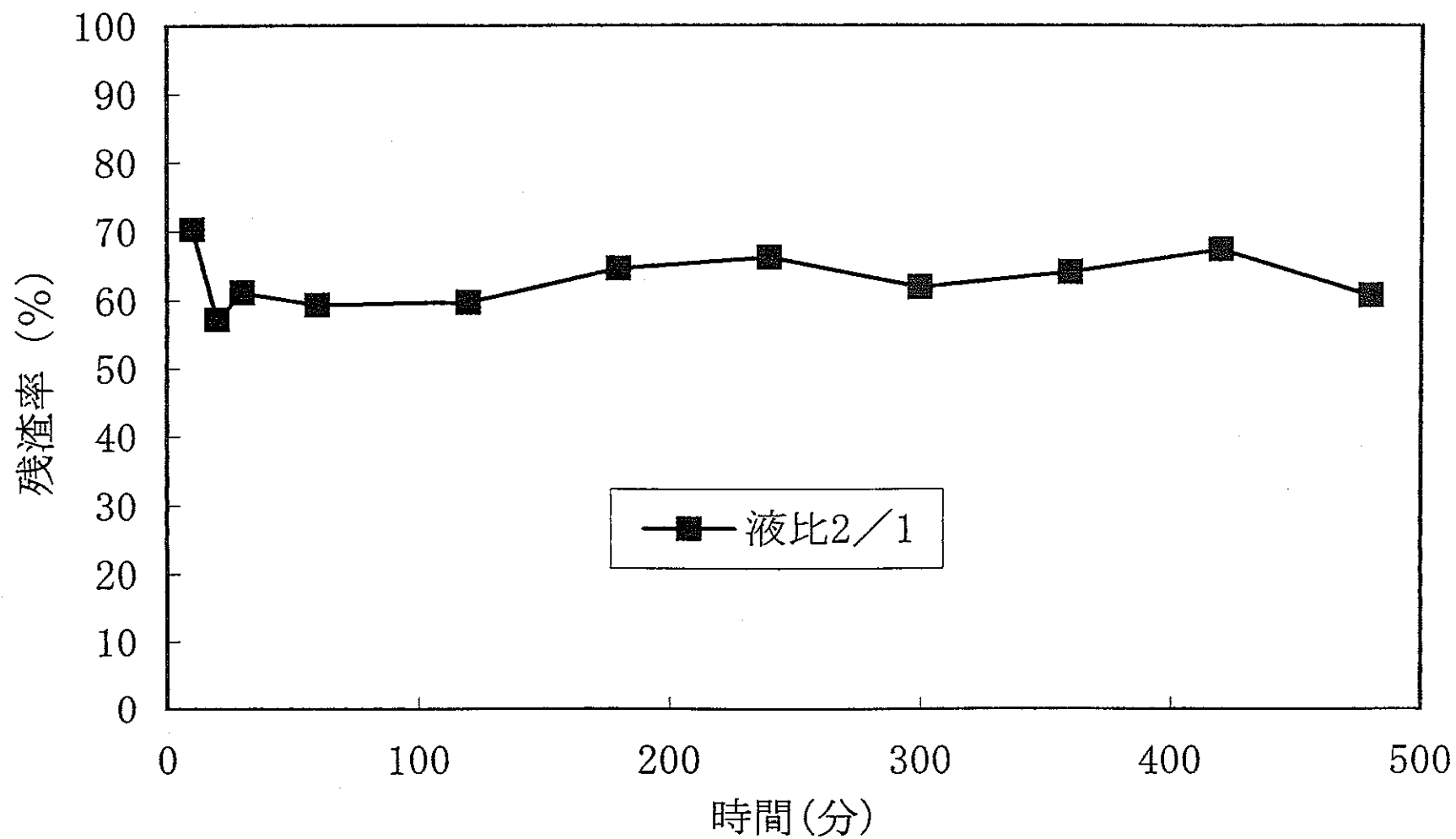


Fig. 2.8 ケヤキの葉のアルコール・ベンゼン抽出残分の液化過程における残渣率の変化

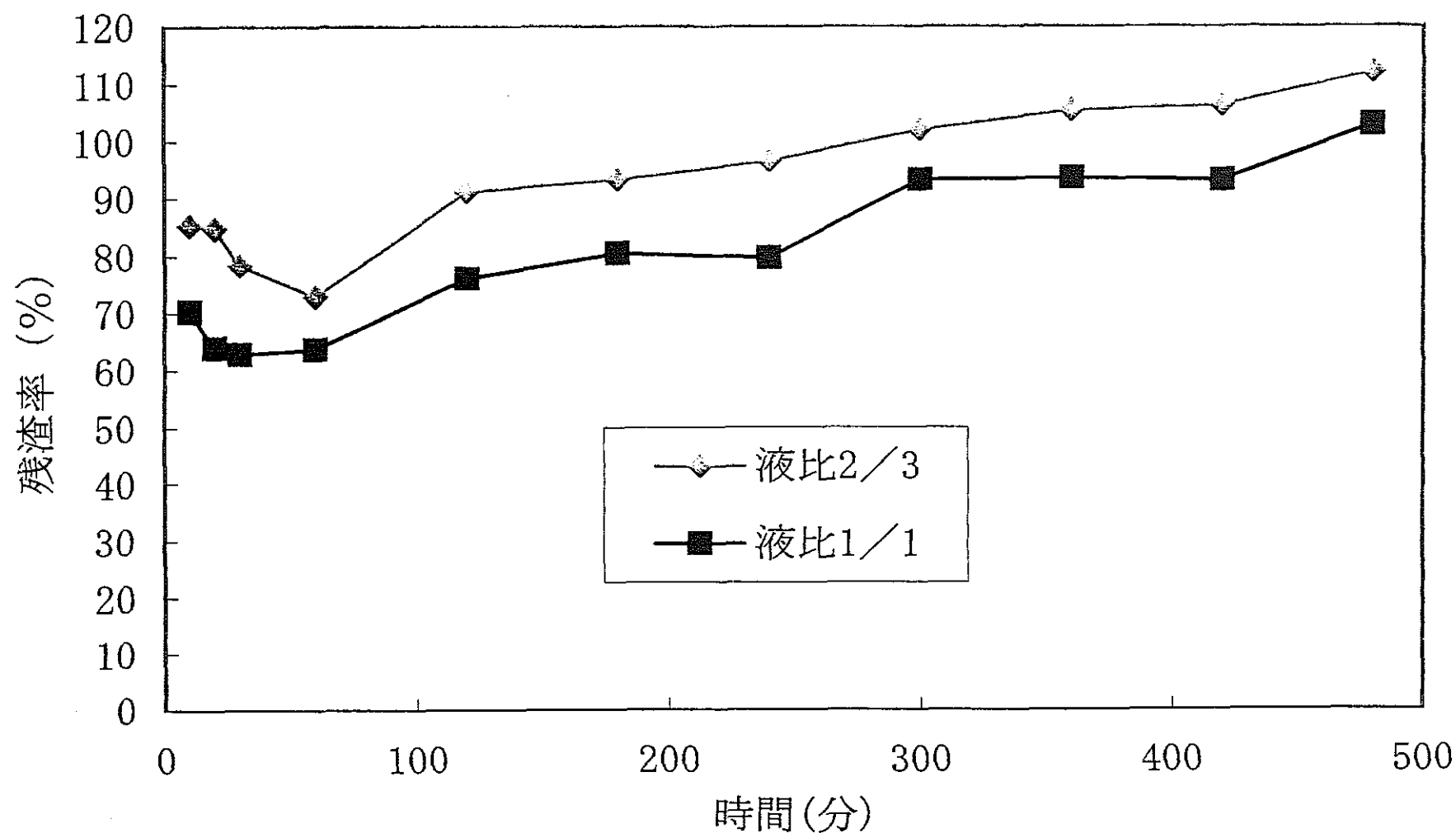


Fig. 2.9 イナワラの0.1%アルカリ抽出残分の液化過程における残渣率の変化

## 第3章 液化バイオマス／エポキシ化合物 樹脂の調製

### 3-1 はじめに

木材液化物はエポキシ化合物と反応させることで硬化樹脂を調製することが可能である。液化物中の水酸基がエポキシ化合物中のエポキシ基と反応し三次元架橋構造が形成され、硬化樹脂を調製することができる<sup>7)</sup>。

エポキシドは図 3.1(a)のようにアミンと反応するほか、液化バイオマス中に多量に含まれると考えられる水酸基と図 3.1(b)のように反応し、エーテル結合を形成する。また液化バイオマス中に含まれているカルボキシル基は、図 3.1(c)のような反応によりエステル結合を形成すると考えられる。また、二官能性のエポキシ化合物は図 3.1(d)のように架橋構造を形成する。複数の官能基を持った化合物とこのような反応のさまざまな組み合わせにより、バイオマス由来のポリマーが三次元の架橋構造を作っていくものと考えられる。さらにエポキシ化合物はさまざまな配合が可能であるため、オリゴマーであるエポキシ化合物の種類を選択したり、さまざまな硬化剤、充填材、変性材を組み合わせることにより種々の物性を示す樹脂を作りだすことができると考えられる。

本章では、最適な液化条件下で液化したバイオマスを性質の異なる2種類のエポキシ化合物と混合し、硬化剤を添加し硬化樹脂の調製を試みた。また添加する硬化剤量を検討するために硬化剤添加量の異なる硬化樹脂を調製した。そしてそれぞれの硬化樹脂について目視による相溶性・成膜性の評価、および N,N-Dimethylformamide を用いた溶媒抽出試験を行い硬化条件の検討を行った。

### 3-2 実験

#### 3-2-1 試薬

エポキシ化合物には、油性エポキシ化合物である diglycidyl ether of bisphenol A [DGEBA] (エピコート 828, 油化シェルエポキシ株式会社)、水溶性エポキシ化合物である ethylene glycol diglycidyl ether [EGDGE] (DENACOL, EX-810, Nagase Chemicals Ltd.) を用いた。硬化剤として triethylene tetramine [TETA] (Wako, 試薬一級) を用いた。また溶媒抽出試験に N,N-Dimethylformamide [DMF] (Wako, 試薬特級) を用いた。

#### 3-2-2 実験方法

##### 3-2-2-1 液化バイオマス／エポキシ化合物 樹脂の調製

液化バイオマス／エポキシ化合物 (混合重量比 1/1) 樹脂の調製は次のように行った。まず調製した液化物とエポキシ化合物を重量比 1/1 の割合で乳鉢に量り入れ、乳棒で十分に混合する。その混合物を適量テフロンシートに載せ、適当な量の TETA を加えさらに



十分に混合した。そして常温で 24 時間、150℃のオーブンで 3 時間硬化させて樹脂を調製した。

#### 3-2-2-2 液化バイオマス／エポキシ化合物 樹脂の溶媒抽出試験

調製した硬化樹脂の評価方法の 1 つとして DMF を用いた溶媒抽出試験を行った。50ml の三角フラスコに 0.7g ずつの硬化樹脂と 30ml の DMF を入れ、80℃のウォーターバス中で 2 時間加熱し抽出処理を行った。その後 24 時間常温に放置し、ガラスフィルターを用いて吸引ろ過を行った。ガラスフィルターは 105℃のオーブンで 24 時間乾燥させ秤量し、抽出量を求めた。抽出率は次式により求めた。

$$\text{抽出率 (\%)} = [\text{抽出分量 (g)} / \text{抽出前の硬化樹脂の重量 (g)}] \times 100$$

#### 3-3 結果

表 3.1 から表 3.5 は硬化樹脂の目視による評価および溶媒抽出試験の結果を示している。目視による評価においては、相溶性について 1. 硬化樹脂内に粒状のものが見られるか、2. 光沢の有無、成膜性について 1. 丈夫であるか、2. 弾力性があるか、の各項目について評価を行った。

米粉液化物と EGDGE から調製した硬化樹脂は表 3.1 に示すように相溶性が良く、光沢があり弾力のある樹脂が調製された。一方、米粉液化物／DGEBA 樹脂は硬化剤の量に関わらず光沢のないボソボソの樹脂であった。また弾力がなくあまり丈夫な樹脂でなかった。いずれの硬化樹脂でも液化物／エポキシ化合物比を上げると抽出率が上昇した。

セイタカアワダチソウの液化物から調製した樹脂では、表 3.2 に示すように液比 2/1 の液化物は DGEBA, EGDGE いずれのエポキシ化合物とも相溶性に優れ丈夫で弾力性のある硬化樹脂が調製された。液化物／エポキシ化合物比を上げると相溶性は良いが、丈夫さに欠け成膜性も劣っていた。一方、液比 3/2 の液化物は表 3.3 に示すようにいずれのエポキシ化合物とも相溶性が悪く、液化物／エポキシ化合物比を上げると相溶性・成膜性ともに悪くなり樹脂の調製が困難であった。

イナワラのアルカリ抽出残分の液化物は、表 3.4 のように液比 1/1 の液化物はいずれのエポキシ化合物とも非常に相溶性が良かった。調製された樹脂には光沢があり、DGEBA とは弾力性はないが丈夫な樹脂が、EGDGE とは弾力性のある樹脂が調製された。また液比 2/3 の液化物についても表 3.5 に示すようにいずれのエポキシ樹脂とも相溶性が優れていた。しかし液化物の粘度が非常に高くエポキシ化合物との混合が他に比べ困難であったため、液化物／エポキシ化合物比を 1/1 以上で調製することはできなかった。またイナワラのアルカリ抽出残分液化物から調製した樹脂は溶媒抽出試験の結果が優れており、同じ液化物／エポキシ化合物比で他のバイオマスの場合と比べると抽出率が低かった。

また溶媒抽出試験の結果を比較するために、DGEBA に化学等量の TETA を混合し調製した硬化樹脂と EGDGE に化学等量の TETA を混合し調製した硬化樹脂について同様に DMF を用いた溶媒抽出試験を行った。その結果、DGEBA 樹脂では 1.9%、EGDGE 樹脂

では 12.6%であった。

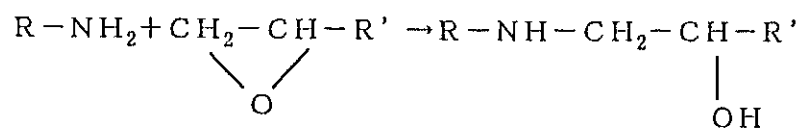
### 3-4 考察

米粉液化物/DGEBA 樹脂の調製では、相溶性が悪かった。目視による評価では硬化剤添加量による違いが見られなかったために溶媒抽出率から判断し、液化物/DGEBA=1/1 では 4%、2/1 では 8%を最適な硬化剤添加量とした。また米粉液化物/EGDGE 樹脂の調製においては、液化物/DGEBA=1/1 では 8%、2/1 では 10%を最適な硬化剤添加量とした。

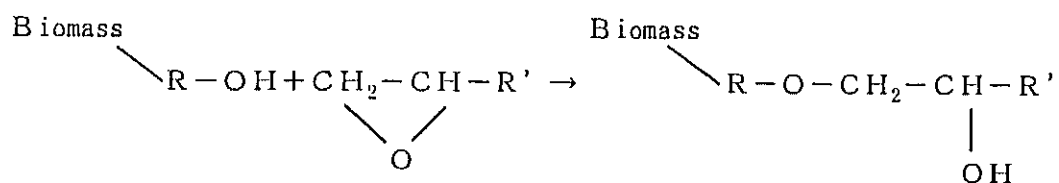
液比 2/1 のセイタカアワダチソウ液化物/エポキシ化合物樹脂は目視により相溶性・成膜性ともに良い評価である点を最適な硬化剤量とした。液化物/DGEBA=1/1 では 4%、2/1 で 6%、4/1 で 4%、液化物/EGDGE=1/1 で 10%、2/1 では 10%を最適な硬化剤添加量とした。また液比 3/2 のセイタカアワダチソウ液化物は溶媒抽出率から判断し、液化物/DGEBA=1/1 では 8%、4/1 では 4%、液化物/EGDGE=1/1 では 12%、2/1 では 4%を最適な硬化剤添加量とした。

液比 1/1 のイナワラのアルカリ抽出残分液化物/エポキシ化合物樹脂は硬化剤添加量により溶媒抽出率には大きな違いが見られなかったが成膜性に違いが見られたため目視による評価から判断し、液化物/DGEBA=1/1 では 6%、4/1 では 6%、液化物/EGDGE=1/1 では 12%、4/1 では 6%を最適な硬化剤添加量とした。また液比 2/3 のイナワラのアルカリ抽出残分液化物/エポキシ化合物樹脂は、相溶性が良く樹脂内に粒などは見られなかったため溶媒抽出率から判断し、液化物/DGEBA=1/1 では 8%、液化物/EGDGE=1/1 では 12%を最適な硬化剤添加量とした。

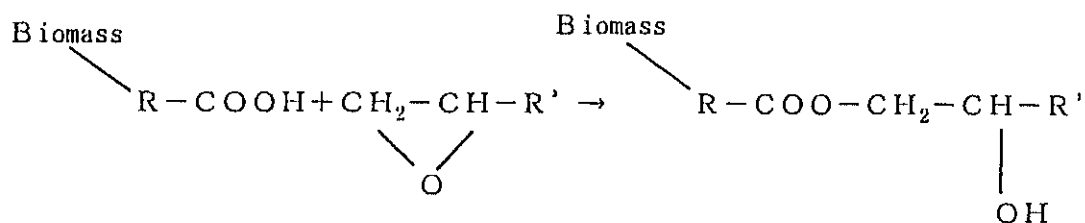
このように最適な液化条件下で液化したバイオマスと 2 種類のエポキシ化合物と混合し硬化剤を加えると硬化樹脂を調製することが可能であった。調製された硬化樹脂は有色、透明で弾力性のあるものや丈夫なものなどさまざまな性質を持つものであった。しかし調製した硬化樹脂の DMF を用いた溶媒抽出試験の結果では、最低でも 20%弱が溶媒中へ溶出することが明らかとなった。DGEBA 樹脂の DMF による溶媒抽出率が 1.9%、EGDGE 樹脂は 12.6%であったことから考えると液化バイオマス/エポキシ化合物樹脂の抽出率は非常に高いことが分かる。これは樹脂内に液化バイオマスとエポキシ化合物が完全には架橋構造を形成できていない部分があり、DMF に溶出されたためと考えられる。



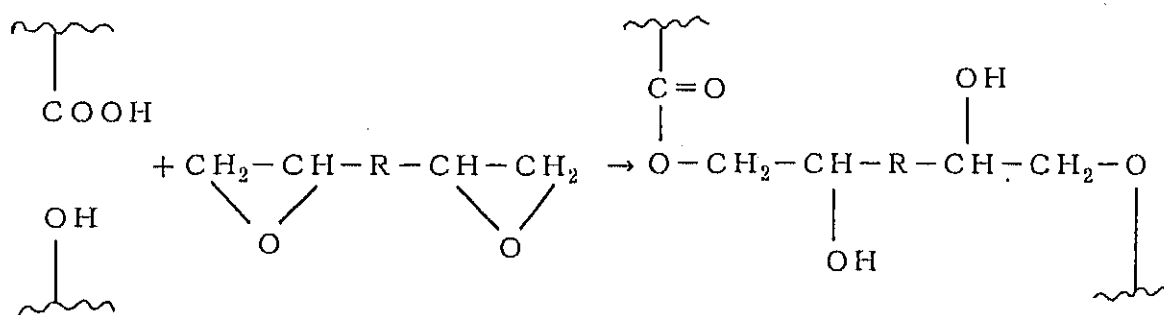
(a) アミンとエポキシドとの反応



(b) 水酸基とエポキシドとの反応



(c) カルボキシル基とエポキシドの反応



(d) エポキシ化合物の架橋結合

Fig. 3.1 エポキシと液化物中のヒドロキシル基およびアミンとの架橋反応の図式

Table 3.1 米粉の液化物から調製した硬化樹脂の目視による相溶性および成膜性の評価とDMFによる溶媒抽出率

Note. 液比1/1

相溶性 粒 ○：樹脂に粒は見られない、×：樹脂に粒が見られる  
 光沢 ○：樹脂に光沢がある、×：樹脂に光沢がない  
 成膜性 丈夫 ○：樹脂は丈夫である、×：樹脂は引っ張ると切れる  
 弾力性 ○：樹脂に弾力がある、×：樹脂に弾力がない  
 —：樹脂が形成されなかったため評価なし

硬化条件			相溶性		成膜性		溶媒抽出
エポキシ化合物	液化物／エポキシ化合物比	硬化剤量	粒	光沢	丈夫	弾力性	抽出率
DGEBA	1/1	0%	×	×	×	×	59.2%
		2%	×	×	×	×	73.4%
		4%	×	×	×	×	38.7%
		6%	×	×	×	×	40.4%
		8%	×	×	×	×	39.5%
		10%	×	×	×	×	40.4%
EGDGE	1/1	0%	—	—	—	—	93.9%
		2%	—	—	—	—	96.8%
		4%	—	—	—	—	87.1%
		6%	○	○	×	○	51.5%
		8%	○	○	×	○	42.1%
		10%	○	○	×	○	41.5%
		12%	○	○	×	○	41.4%
		14%	○	○	×	○	41.9%
		16%	○	○	×	○	44.2%
		18%	○	○	×	○	45.0%
		20%	○	○	×	○	46.2%
		22%	○	○	×	○	43.4%
DGEBA	2/1	0%	—	—	—	—	92.3%
		2%	○	×	×	×	71.2%
		4%	○	×	×	×	61.8%
		6%	○	×	×	×	58.5%
		8%	○	×	×	×	56.5%
EGDGE	2/1	0%	—	—	—	—	99.9%
		2%	—	—	—	—	97.4%
		4%	○	○	×	×	72.1%
		6%	○	○	×	×	60.4%
		8%	○	○	×	○	55.4%
		10%	○	○	×	○	51.4%
		12%	○	○	×	○	53.0%
		14%	○	○	×	○	52.2%

Table 3.2 セイタカアワダチソウの茎の液化物から調製した硬化樹脂の目視による  
相溶性および成膜性の評価とDMFによる溶媒抽出率

Note. 液比2/1

相溶性 粒 ○：樹脂に粒は見られない、×：樹脂に粒が見られる  
 光沢 ○：樹脂に光沢がある、×：樹脂に光沢がない  
 成膜性 丈夫 ○：樹脂は丈夫である、×：樹脂は引っ張ると切れる  
 弾力性 ○：樹脂に弾力がある、×：樹脂に弾力がない  
 —：樹脂が形成されなかったため評価なし

硬化条件			相溶性		成膜性		溶媒抽出
エポキシ化合物	液化物／エポキシ化合物比	硬化剤量	粒	光沢	丈夫	弾力性	抽出率
DGEBA	1/1	0%	—	—	—	—	96.3%
		2%	○	○	×	×	68.0%
		4%	○	○	○	○	33.1%
		6%	○	○	○	○	31.8%
		8%	○	○	○	×	29.6%
		10%	○	○	○	×	28.4%
EGDGE	1/1	0%	—	—	—	—	67.4%
		2%	—	—	—	—	67.7%
		4%	—	—	—	—	86.0%
		6%	○	○	×	○	59.1%
		8%	○	○	×	○	46.3%
		10%	○	○	○	○	40.4%
		12%	○	○	○	○	36.8%
		14%	○	○	○	○	39.0%
		16%	○	○	○	○	38.9%
		18%	○	○	○	○	38.7%
		20%	○	○	○	○	39.3%
		22%	○	○	○	○	40.4%
DGEBA	2/1	0%	—	—	—	—	89.3%
		2%	○	○	×	○	89.6%
		4%	○	○	×	○	50.3%
		6%	○	○	○	○	46.8%
		8%	○	○	○	×	44.0%
		10%	○	○	×	×	76.5%
EGDGE	2/1	2%	○	○	×	×	64.1%
		4%	○	○	×	×	59.7%
		6%	○	○	×	○	53.2%
		8%	○	○	×	○	47.6%
		10%	○	○	×	○	44.8%
		12%	○	○	×	○	44.6%
		14%	○	○	×	○	45.6%
		16%	○	○	×	○	45.6%
DGEBA	4/1	0%	—	—	—	—	95.2%
		2%	—	—	—	—	90.9%
		3%	○	○	×	○	65.7%
		4%	○	○	×	○	63.2%
		6%	○	○	×	○	54.1%

Table 3.3 セイタカアワダチソウの茎の液化物から調製した硬化樹脂の目視による  
相溶性および成膜性の評価とDMFによる溶媒抽出率

Note. 液比3/2

相溶性 粒 ○：樹脂に粒は見られない、×：樹脂に粒が見られる

光沢 ○：樹脂に光沢がある、×：樹脂に光沢がない

成膜性 丈夫 ○：樹脂は丈夫である、×：樹脂は引っ張ると切れる

弾力性 ○：樹脂に弾力がある、×：樹脂に弾力がない

—：樹脂が形成されなかったため評価なし

硬化条件			相溶性		成膜性		溶媒抽出
エポキシ化合物	液化物/エポキシ化合物比	硬化剤量	粒	光沢	丈夫	弾力性	抽出率
DGEBA	1/1	0%	—	—	—	—	88.8%
		2%	○	×	×	×	62.8%
		4%	○	×	○	×	37.0%
		6%	○	×	○	×	33.4%
		8%	○	×	○	×	30.7%
		10%	○	○	○	×	30.6%
EGDGE	1/1	0%	—	—	—	—	84.5%
		4%	×	○	×	×	61.8%
		6%	×	○	×	○	46.7%
		8%	×	○	○	○	35.1%
		10%	×	○	○	○	30.4%
		12%	×	○	○	○	28.8%
		14%	×	○	×	○	27.9%
		16%	×	○	×	○	27.9%
		20%	×	○	×	×	27.3%
DGEBA	4/1	0%	—	—	—	—	83.6%
		2%	×	×	×	×	59.9%
		3%	×	×	×	×	57.3%
		4%	×	×	×	×	55.5%
		6%	×	×	×	×	53.3%
EGDGE	4/1	0%	—	—	—	—	80.0%
		2%	×	×	×	×	72.8%
		4%	×	×	×	×	56.4%
		6%	×	○	×	○	52.8%
		8%	×	○	○	○	51.7%

Table 3.4 イナワラのアルカリ抽出分の液化物から調製した硬化樹脂の目視による  
相溶性および成膜性の評価とDMFによる溶媒抽出率

Note. 液比1/1

相溶性 粒 ○：樹脂に粒は見られない、×：樹脂に粒が見られる  
 光沢 ○：樹脂に光沢がある、×：樹脂に光沢がない  
 成膜性 丈夫 ○：樹脂は丈夫である、×：樹脂は引っ張ると切れる  
 弾力性 ○：樹脂に弾力がある、×：樹脂に弾力がない  
 —：樹脂が形成されなかったため評価なし

硬化条件			相溶性		成膜性		溶媒抽出
エポキシ化合物	液化物／エポキシ化合物比	硬化剤量	粒	光沢	丈夫	弾力性	抽出率
DGEBA	1/1	0%	○	○	×	×	73.0%
		2%	○	○	×	×	53.5%
		4%	○	○	○	×	20.8%
		6%	○	○	○	×	18.0%
		8%	○	×	○	×	16.0%
		10%	○	×	○	×	16.4%
EGDGE	1/1	0%	○	×	×	×	32.7%
		2%	○	×	×	×	51.1%
		4%	○	×	×	×	40.2%
		6%	○	×	×	×	35.9%
		8%	○	○	×	○	33.6%
		10%	○	○	○	○	31.0%
		12%	○	○	○	○	29.9%
		16%	○	○	○	○	31.1%
		20%	○	○	○	○	34.8%
DGEBA	4/1	0%	○	×	×	×	50.8%
		2%	○	×	×	×	47.9%
		4%	○	○	○	×	41.4%
		6%	○	○	○	×	40.9%
		8%	○	○	○	×	40.6%
EGDGE	4/1	0%	○	○	×	×	48.1%
		2%	○	○	×	×	48.7%
		4%	○	○	×	×	45.6%
		6%	○	○	×	○	44.4%
		8%	○	○	×	○	44.1%

Table 3.5 イナワラのアルカリ抽出分の液化物から調製した硬化樹脂の目視による  
相溶性および成膜性の評価とDMFによる溶媒抽出率

Note. 液比2/3

相溶性 粒 ○：樹脂に粒は見られない、×：樹脂に粒が見られる  
 光沢 ○：樹脂に光沢がある、×：樹脂に光沢がない  
 成膜性 丈夫 ○：樹脂は丈夫である、×：樹脂は引っ張ると切れる  
 弾力性 ○：樹脂に弾力がある、×：樹脂に弾力がない  
 —：樹脂が形成されなかったため評価なし

硬化条件			相溶性		成膜性		溶媒抽出
エポキシ化合物	液化物／エポキシ化合物比	硬化剤量	粒	光沢	丈夫	弾力性	抽出率
DGEBA	1/1	0%	—	—	—	—	73.0%
		2%	○	×	×	×	53.5%
		4%	○	×	○	×	20.8%
		6%	○	×	○	×	18.0%
		8%	○	×	○	×	16.0%
		10%	○	×	○	×	16.4%
EGDGE	1/1	0%	×	×	×	×	28.3%
		2%	×	×	×	×	45.3%
		4%	×	×	×	×	40.1%
		6%	×	×	×	○	39.4%
		8%	○	○	×	○	29.3%
		10%	○	○	○	○	27.3%
		12%	○	○	○	○	25.4%
		16%	○	○	○	○	24.9%
		20%	○	○	○	○	27.3%



Table 3.6 各バイオマスの液化物／エポキシ化合物樹脂のTETA添加量とバイオマス含有量

バイオマス	液比	エポキシ化合物	液化物／エポキシ化合物比	硬化剤量	樹脂のバイオマス含有量
米粉	1／1	DGEBA	1／1	4%	24.0%
米粉	1／1	DGEBA	2／1	8%	30.7%
米粉	1／1	EGDGE	1／1	8%	23.0%
米粉	1／1	EGDGE	2／1	10%	30.0%
セイタカアワダチソウ	2／1	DGEBA	1／1	4%	16.0%
セイタカアワダチソウ	2／1	DGEBA	2／1	6%	20.9%
セイタカアワダチソウ	2／1	DGEBA	4／1	4%	25.6%
セイタカアワダチソウ	2／1	EGDGE	1／1	10%	15.0%
セイタカアワダチソウ	2／1	EGDGE	2／1	10%	20.0%
セイタカアワダチソウ	3／2	DGEBA	1／1	8%	18.4%
セイタカアワダチソウ	3／2	DGEBA	4／1	4%	30.7%
セイタカアワダチソウ	3／2	EGDGE	1／1	12%	17.6%
セイタカアワダチソウ	3／2	EGDGE	4／1	4%	30.7%
イナワラ	1／1	DGEBA	1／1	6%	23.5%
イナワラ	1／1	DGEBA	4／1	4%	38.4%
イナワラ	1／1	EGDGE	1／1	12%	22.0%
イナワラ	1／1	EGDGE	4／1	4%	38.4%
イナワラ	2／3	DGEBA	1／1	8%	27.6%
イナワラ	2／3	EGDGE	1／1	12%	26.4%



米粉液化物／EGDGE樹脂  
液比1／1、液化物／エポキシ比=1／1  
TETA添加量 8%



セイタカアワダチソウ液化物／EGDGE樹脂  
液比2／1、液化物／エポキシ比=2／1  
TETA添加量 10%



米粉液化物／EGDGE樹脂  
液比1／1、液化物／エポキシ比=2／1  
TETA添加量 10%



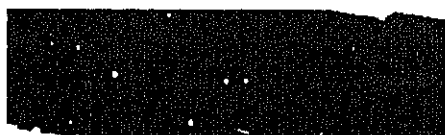
セイタカアワダチソウ液化物／EGDGE樹脂  
液比3／2、液化物／エポキシ比=1／1  
TETA添加量 12%



米粉液化物／DGEBA樹脂  
液比1／1、液化物／エポキシ比=1／1  
TETA添加量 4%



セイタカアワダチソウ液化物／EGDGE樹脂  
液比3／2、液化物／エポキシ比=4／1  
TETA添加量 4%



米粉液化物／DGEBA樹脂  
液比1／1、液化物／エポキシ比=2／1  
TETA添加量 8%



セイタカアワダチソウ液化物／DGEBA樹脂  
液比2／1、液化物／エポキシ比=1／1  
TETA添加量 4%



セイタカアワダチソウ液化物／EGDGE樹脂  
液比2／1、液化物／エポキシ比=1／1  
TETA添加量 10%



セイタカアワダチソウ液化物／DGEBA樹脂  
液比2／1、液化物／エポキシ比=2／1  
TETA添加量 6%

Fig. 3.2 バイオマス液化物／エポキシ化合物樹脂のフィルム



セイタカアワダチソウ液化物/DGEBA樹脂  
液比2/1、液化物/エポキシ比=4/1  
TETA添加量 4%



イナワラのアルカリ抽出残分液化物/EGDGE樹脂  
液比2/3、液化物/エポキシ比=1/1  
TETA添加量 12%



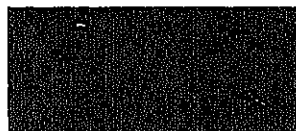
セイタカアワダチソウ液化物/DGEBA樹脂  
液比3/2、液化物/エポキシ比=4/1  
TETA添加量 4%



イナワラのアルカリ抽出残分液化物/DGEBA樹脂  
液比1/1、液化物/エポキシ比=1/1  
TETA添加量 6%



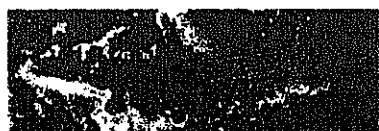
セイタカアワダチソウ液化物/DGEBA樹脂  
液比3/2、液化物/エポキシ比=1/1  
TETA添加量 8%



イナワラのアルカリ抽出残分液化物/DGEBA樹脂  
液比1/1、液化物/エポキシ比=4/1  
TETA添加量 6%



イナワラのアルカリ抽出残分液化物/  
EGDGE樹脂  
液比1/1、液化物/エポキシ比=1/1  
TETA添加量 12%



イナワラのアルカリ抽出残分液化物/DGEBA樹脂  
液比2/3、液化物/エポキシ比=1/1  
TETA添加量 8%



イナワラのアルカリ抽出分液化物/EGDGE樹脂  
液比1/1、液化物/エポキシ比=4/1  
TETA添加量 4%

Fig. 3.3 バイオマス液化物/エポキシ化合物樹脂のフィルム

DGEBA樹脂  
TETA添加量 20%

EGDGE樹脂  
TETA添加量 42%

Fig. 3.4 エポキシ化合物樹脂のフィルム

## 第4章 液化バイオマス／エポキシ樹脂の動的粘弾性

### 4-1 はじめに

各種バイオマスの最適な液化条件下で得られた液化物とエポキシ化合物を混合した結果、液化バイオマス／エポキシ化合物樹脂を調製することが可能であった。この硬化樹脂にはバイオマスの違いだけでなく混合するエポキシ化合物や硬化剤添加量によって相溶性や成膜性、DMFを用いた溶媒抽出試験の結果にさまざまな違いが見られた。

高分子材料の用途においては力学的性質が最も重要な因子であるとされている。また高分子材料は粘弾性を持っており、その諸性質は温度および時間に強く依存する。その粘弾性を評価する方法の一つに動力学的な試験がある。そこで本章では調製した硬化樹脂の物性の検討のために動的粘弾性の温度依存性を調べた。

動力学的試験では、正弦的またはその他の周期的応力に対する材料の応答が測定される。応力と歪は一般に位相が等しくないで、弾性率と損失正接（減衰）を決定できる。ここで損失正接とは振動の1周期の間に熱として散逸されるエネルギー、すなわち損失弾性率（ $G''$ ）と貯蔵されているエネルギー、すなわち貯蔵弾性率（ $G'$ ）の比のことであり、 $\tan \delta$ （ $=G''/G'$ ）によって定義される。

動的粘弾性は高分子主鎖の分子運動を反映するため、化学構造の相違による変化が見られる。動的粘弾性の温度依存性を調べるために低温から高温までの測定を行うと、 $G''$ に見られるガラス転移点より低温はガラス状領域と呼ばれ、高分子主鎖の運動が凍結され外力に対して容易に変形せず硬い。この時点では $G'$ は大きな値を示しているが、ガラス転移点を過ぎると $G'$ は急激に低下し $G''$ にピークが現れる。この頃から分子鎖のミクロブラウン運動が起こり始め、外力に対して変形するようになる。このようにガラス転移は高分子主鎖の分子運動を反映し高分子の物理的性質を示すものであり、エポキシ樹脂においてもその物性はガラス転移温度を中心に変化することが知られている<sup>10,11)</sup>。

### 4-2 実験

#### 4-2-1 試薬

動的粘弾性試験を行うための試験体の調製に、油性エポキシ化合物である diglycidyl ether of bisphenol A [DGEBA]（エピコート 828，油化シェルエポキシ株式会社）、水溶性エポキシ化合物である ethylene glycol diglycidyl ether [EGDGE]（DENACOL, EX-810, Nagase Chemicals Ltd.）を用いた。また硬化剤には triethylene tetramine [TETA]（Wako，試薬一級）を用いた。

#### 4-2-2 実験方法

試験体の調製は次のようにして行った。第2章での検討に基づく条件下で調製した液化物とエポキシ化合物を乳鉢に量り入れ、乳棒を用いて十分に混合する。そこに表 3.6 に基

づき TETA を加えさらに混合する。十分に混合したのちテフロンシートの型に流し込み、上からテフロンシートと重りにより圧縮し、常温で 24 時間、150℃のオーブンで 3 時間硬化させた。こうして調製した硬化樹脂を長さ 40mm、幅 12mm、厚さ 1.2mm の大きさに型を抜いた。

動的粘弾性の温度依存性は Advanced Rheometrics Expansion System (Reometric Scientific Co. Ltd.) を用いて測定した。測定機器の使用においては、すべての測定において次の測定条件で行った。

周波数 1Hz、昇温速度 3℃/min、測定温度 -100℃から 200℃

また-100℃から 26℃までの測定には液体窒素とエアドライヤーを併用し、26℃から 200℃までの測定にはエアドライヤーのみを使用した。

#### 4-3 結果

各液化バイオマス／エポキシ化合物樹脂の動的粘弾性の温度依存性を図 4.1 から図 4.19 に示す。また EGDGE 樹脂と DGEBA 樹脂の動的粘弾性の温度依存性を図 4.20, 図 4.21 に示す。

#### 4-4 考察

##### 4-4-1 米粉液化物／エポキシ化合物樹脂の動的粘弾性の温度依存性

図 4.1 と図 4.2 は液比 1/1 で調製した米粉液化物と EGDGE を 1/1, 2/1 の割合で混合し調製した樹脂の動的粘弾性の温度依存性である。これらには損失弾性率 ( $G''$ ) にガラス転移に伴うピークが 1 つ見られ、高温域にはゴム状平坦部が見られる。このことから米粉液化物由来の化合物と EGDGE 由来の化合物が反応し、三次元架橋構造が形成されていることが示唆される。また樹脂の米粉液化物の割合を増やすとガラス転移点が高温側に移動していることから架橋密度が高くなることを示している<sup>1,2)</sup>。一方、図 4.3 の液比 1/1 の米粉液化物と DGEBA を 1/1 の割合で混合し調製した樹脂は、 $G''$  にガラス転移に起因するピークが 2 つ見られる。図 4.4 の液比 1/1 の米粉液化物と DGEBA を 2/1 で混合した樹脂にも同様に見られるが、これは 80℃付近の  $G''$  のピークが米粉液化物由来のピークとして、また 20℃付近の  $G''$  のピークがエポキシ化合物由来のピークとして出ているためと考えられることから、米粉液化物と DGEBA がうまく混合できずに樹脂が 2 層構造を有していることが示唆される。

このように米粉液化物／EGDGE 樹脂は相溶性が良く、樹脂が三次元架橋構造を形成していることが示唆された。また  $G''$  に見られるガラス転移点は米粉液化物／DGEBA 樹脂よりも低温域にあり、常温ではゴム状の柔らかい樹脂であった。一方、米粉液化物／DGEBA 樹脂は相溶性が悪く、動的粘弾性の温度依存性において DGEBA の性質が顕著に現れた。これは前章での溶媒抽出率が高かったことと合わせて考えると、樹脂内に三次元架橋構造

が十分に形成されていないことが示唆される。そのため米粉液化物/DGEBA 樹脂は、常温において硬いが非常にもろい樹脂であった。

#### 4-4-2 セイタカアワダチソウ液化物/エポキシ化合物樹脂の動的粘弾性の温度依存性

図 4.5 と図 4.6 は液比 2/1 のセイタカアワダチソウ液化物と EGDGE を 1/1, 2/1 で混合し調製した硬化樹脂の動的粘弾性試験の結果を示している。いずれも  $G''$  に単一のピークを持つほぼ同じグラフを示し大きな違いは見られなかった。また図 4.7 と図 4.8 は液比 2/3 のセイタカアワダチソウ液化物と EGDGE を 1/1, 4/1 で混合し調製した硬化樹脂の動的粘弾性試験の結果を示している。これらも  $G''$  において  $-50^{\circ}\text{C}$  付近に単一のピークが見られる。こうしたことからセイタカアワダチソウ液化物/EGDGE 樹脂は相溶性が良く、樹脂は三次元架橋構造を形成していることが示唆される。またガラス転移点は液化物/DGEBA 樹脂よりもかなり低温域に見られ、常温では柔らかいゴム状の樹脂であり米粉液化物/EGDGE 樹脂と似た性質を持つ樹脂が調製された。

図 4.9 から図 4.11 は液比 2/1 のセイタカアワダチソウ液化物と DGEBA を 1/1, 2/1, 4/1 で混合し調製した硬化樹脂の動的粘弾性試験の結果を示している。液比 2/1 のセイタカアワダチソウ液化物と DGEBA を 1/1 で混合した樹脂は、ガラス転移領域の広い樹脂が形成されたことが分かる。しかし、液化物/DGEBA 比を 2/1 に上げた樹脂では相溶性が悪くガラス転移領域が狭まり、 $G''$  のピークは低温側へ移動した。また液化物/DGEBA 比が 4/1 の樹脂も図 4.11 のようにガラス転移領域が狭くなっている。こうしたことから液化物/DGEBA 比を上げると樹脂の性能の低下を招くと思われる。一方、図 4.12 と図 4.13 は液比 2/3 のセイタカアワダチソウ液化物と DGEBA を 1/1, 4/1 で混合し調製した樹脂の動的粘弾性試験の結果であるが、どちらも  $G''$  が  $-50^{\circ}\text{C}$  から  $-70^{\circ}\text{C}$  付近をピークに高温域まで緩やかに下がっている。一般に  $G''$  のピークの幅が広くなるのは高分子の全体的な組成の差、即ちある種の化学的不均一から生じる結果であるとされる<sup>1)3)</sup>。そのためセイタカアワダチソウ液化物と DGEBA が混ざり合わずに 2 層構造を有した樹脂であることが示唆される。

このようにセイタカアワダチソウ液化物は樹脂のバイオマス含有率を上げると DGEBA との相溶が悪くなり、調製したセイタカアワダチソウ液化物/DGEBA 樹脂は、動的粘弾性試験の結果において 2 層構造を有していることが示唆された。そのため調製した樹脂は常温では硬くもろい樹脂であった。

#### 4-4-3 イナワラのアルカリ抽出残分液化物/エポキシ化合物樹脂の動的粘弾性の温度依存性

図 4.14 と図 4.15 は液比 1/1 のイナワラのアルカリ抽出残分液化物と EGDGE を 1/1, 4/1 で混合し調製した樹脂の動的粘弾性試験の結果である。 $G''$  にガラス転移に起因したピークが 1 つ見られ、ガラス転移領域は液化物/EGDGE 比が低い方が広がった。また図 4.16 の液比 2/3 のイナワラのアルカリ抽出残分液化物と EGDGE を 1/1 で混合し調製した樹脂の動的粘弾性の温度依存性は、液比 1/1 のイナワラのアルカリ抽出残分液化

物と EGDGE を 1/1 で混合し調製した樹脂とほぼ同じ結果を示した。このようにイナワラのアルカリ抽出残分液化物は米粉液化物、セイタカアワダチソウ液化物と同様に EGDGE との相溶性が良い樹脂が調製された。ガラス転移点は他のバイオマス液化物から調製した樹脂に比べ高温側に寄っており、常温ではやや硬い樹脂であった。

図 4.17 と図 4.18 は液比 1/1 のイナワラのアルカリ抽出残分液化物と DGEBA を 1/1, 4/1 で混合し調製した樹脂の動的粘弾性試験の結果である。G''には低温域の副分散とともに非常に広いガラス転移領域が見られ、G'は常温においてもガラス転移領域である。また高温域では G''にゴム状平坦部が見られることから三次元架橋構造が形成されていることが示唆され、もろいといったことはなく弾力性のある樹脂が調製された。中でも図 4.19 の液比 2/3 のイナワラのアルカリ抽出残分液化物と DGEBA を 1/1 で混ぜた硬化樹脂の動的粘弾性の温度依存性では、G'において他の樹脂にはない幅広い緩和機構が見られる。このように幅広い緩和機構を有しているのはこの樹脂の大きな特徴で、一種の IPN (Interpenetrating Polymer Networks)<sup>1,4)</sup> 構造を形成している可能性がある。IPN 構造を持つ樹脂は、従来の線状ポリマーのブレンドと異なりそれぞれの構成成分が橋かけしていて、その網目鎖が互いに絡み合った構造をしている。そのため分子鎖の相溶性の向上、網目密度の増加、相組織のファイン化、相間結合力の増大など単一ポリマーでは得られない構造上の改変が期待される。

このようにイナワラのアルカリ抽出残分液化物は他のバイオマスに比べ DGEBA との相溶性が良く、調製した樹脂には G''に非常に広いガラス転移領域が見られた。樹脂は常温においてガラス転移領域内であるため、樹脂内のミクロブラウン運動が凝結されガラス状態で硬いものであった。



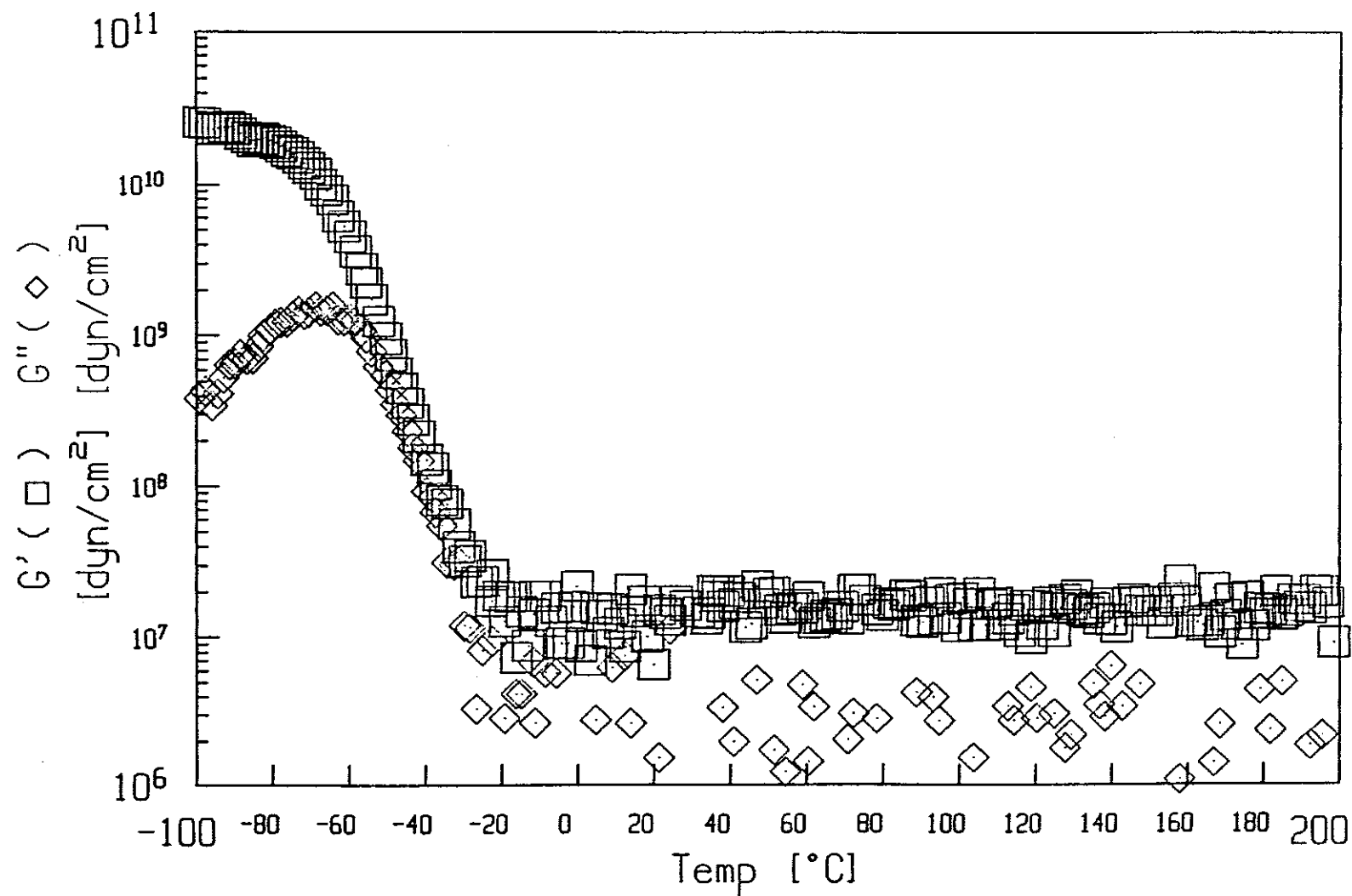


Fig 4.1 米粉液化物/EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: 液比1/1、液化物/EGDGE比=1/1、TETA添加量8%

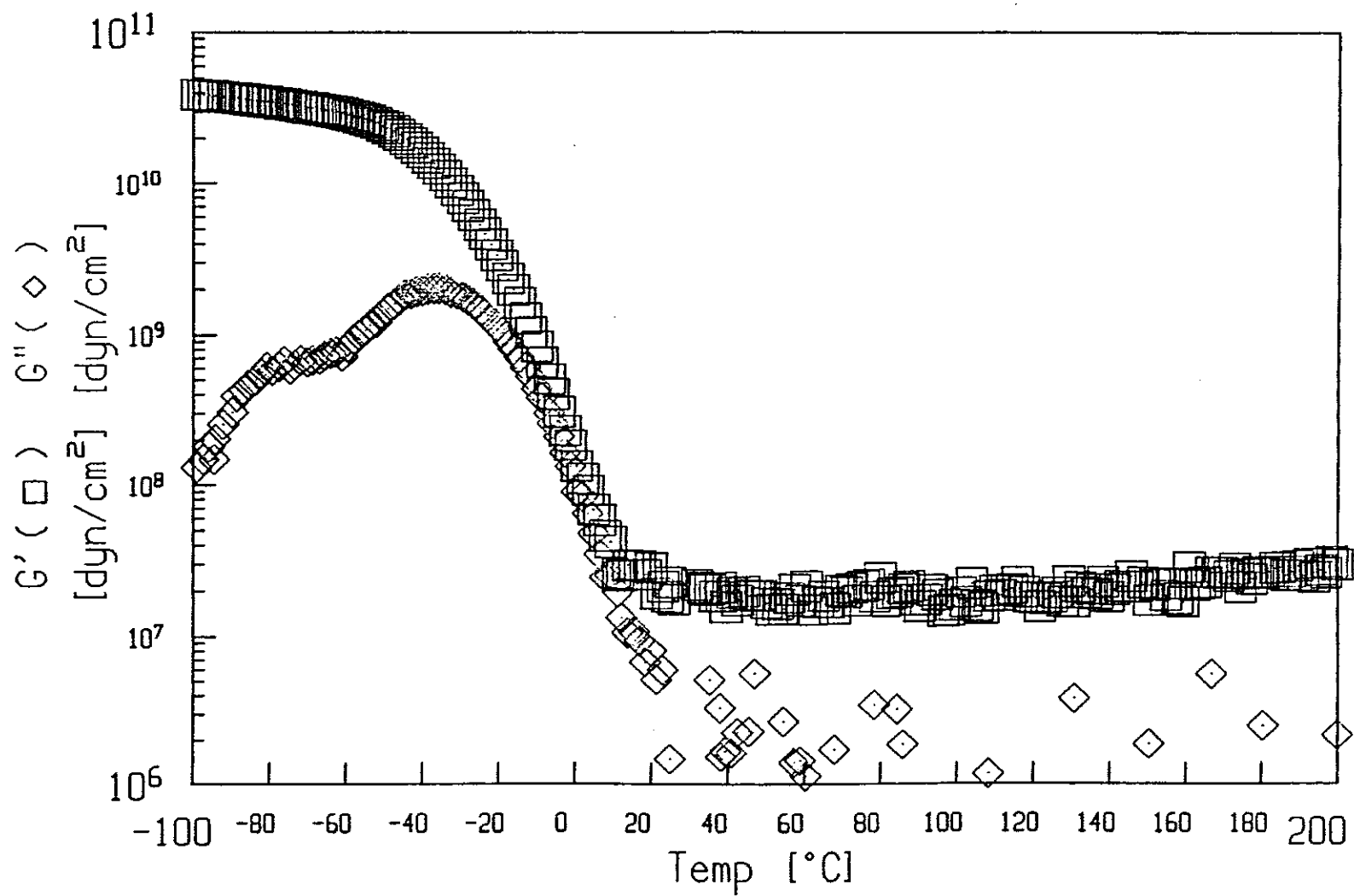


Fig 4.2 米粉液化物／EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: 液比1／1、液化物／EGDGE比=2／1、TETA添加量10%

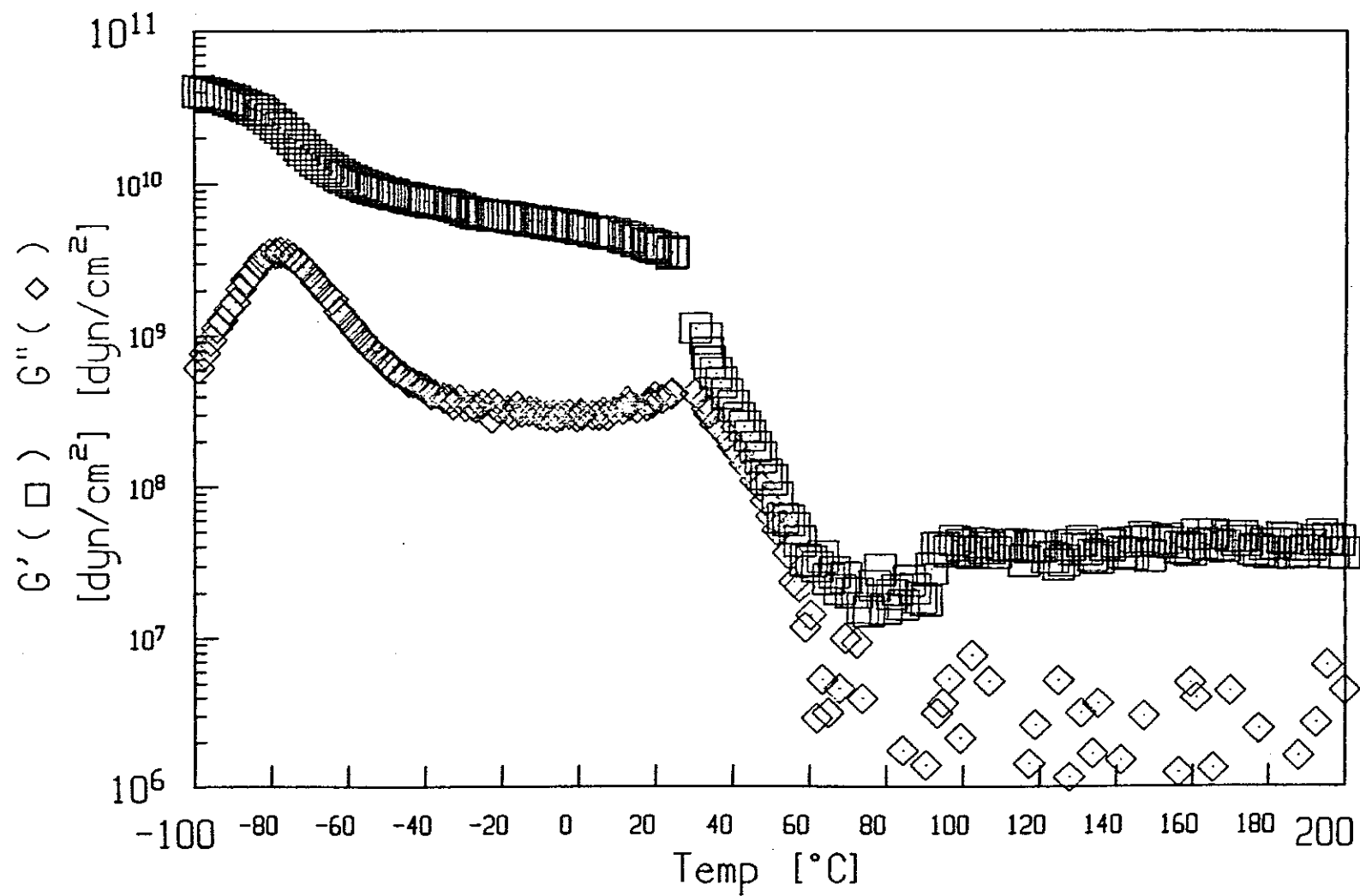


Fig 4.3 米粉液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: 液比1/1、液化物/DGEBA比=1/1、TETA添加量4%

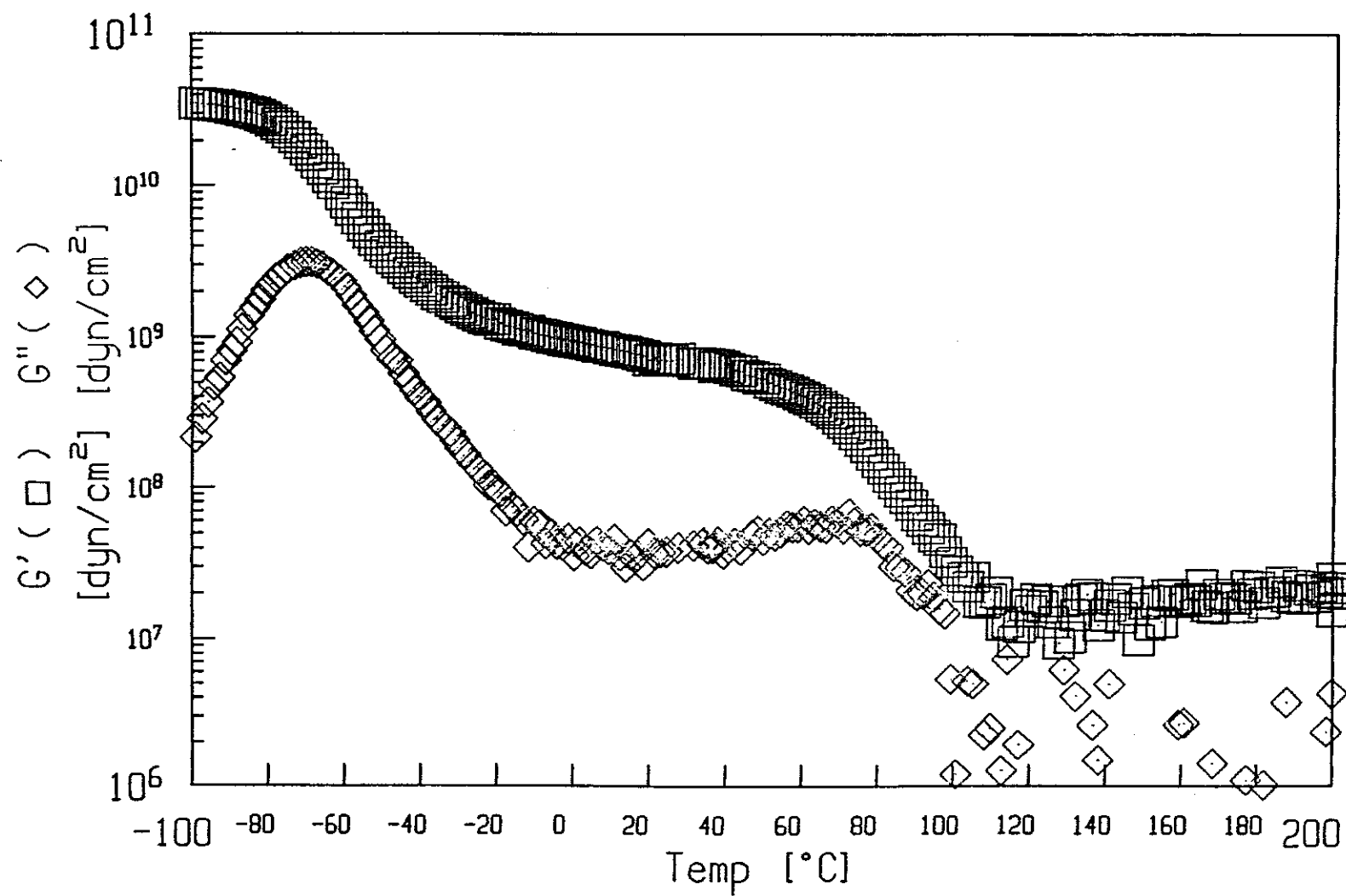


Fig 4.4 米粉液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: 液比1/1、液化物/DGEBA比=2/1、TETA添加量8%

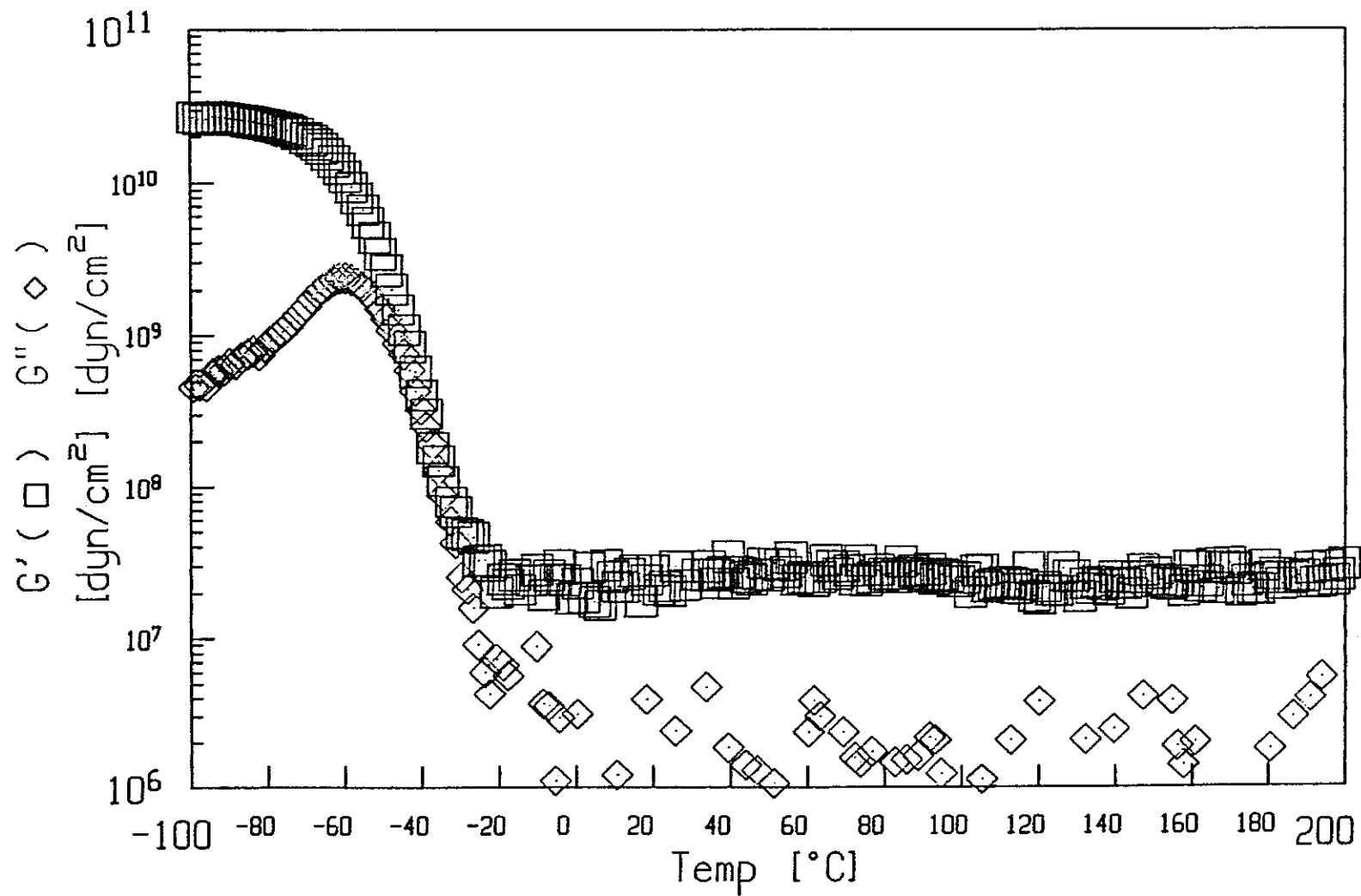


Fig 4.5 セイタカアワダチソウ液化物/EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: 液比2/1、液化物/EGDGE比=1/1、TETA添加量10%

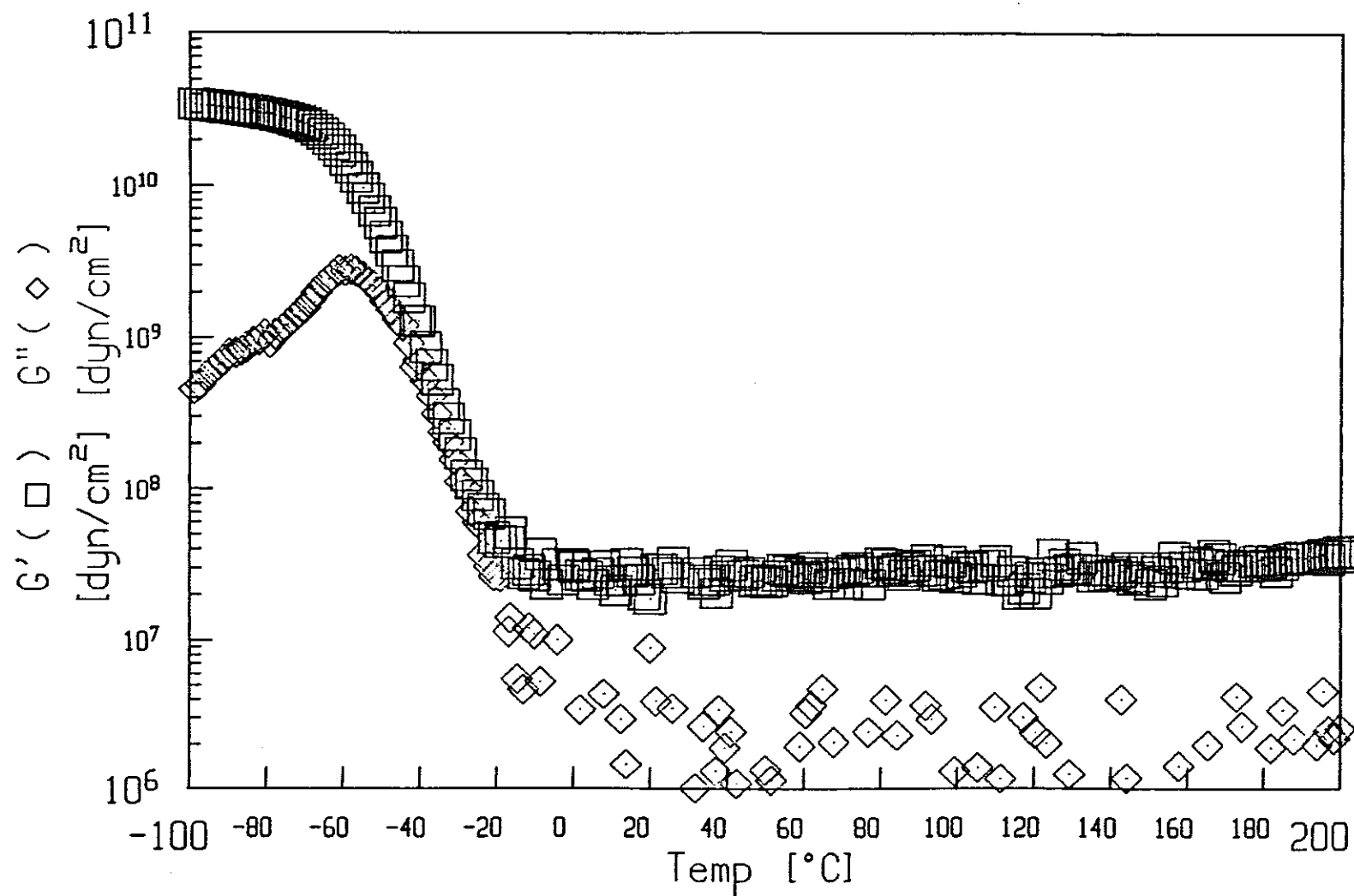


Fig 4.6 セイタカアワダチソウ液化物/EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比2/1、液化物/EGDGE比=2/1、TETA添加量10%

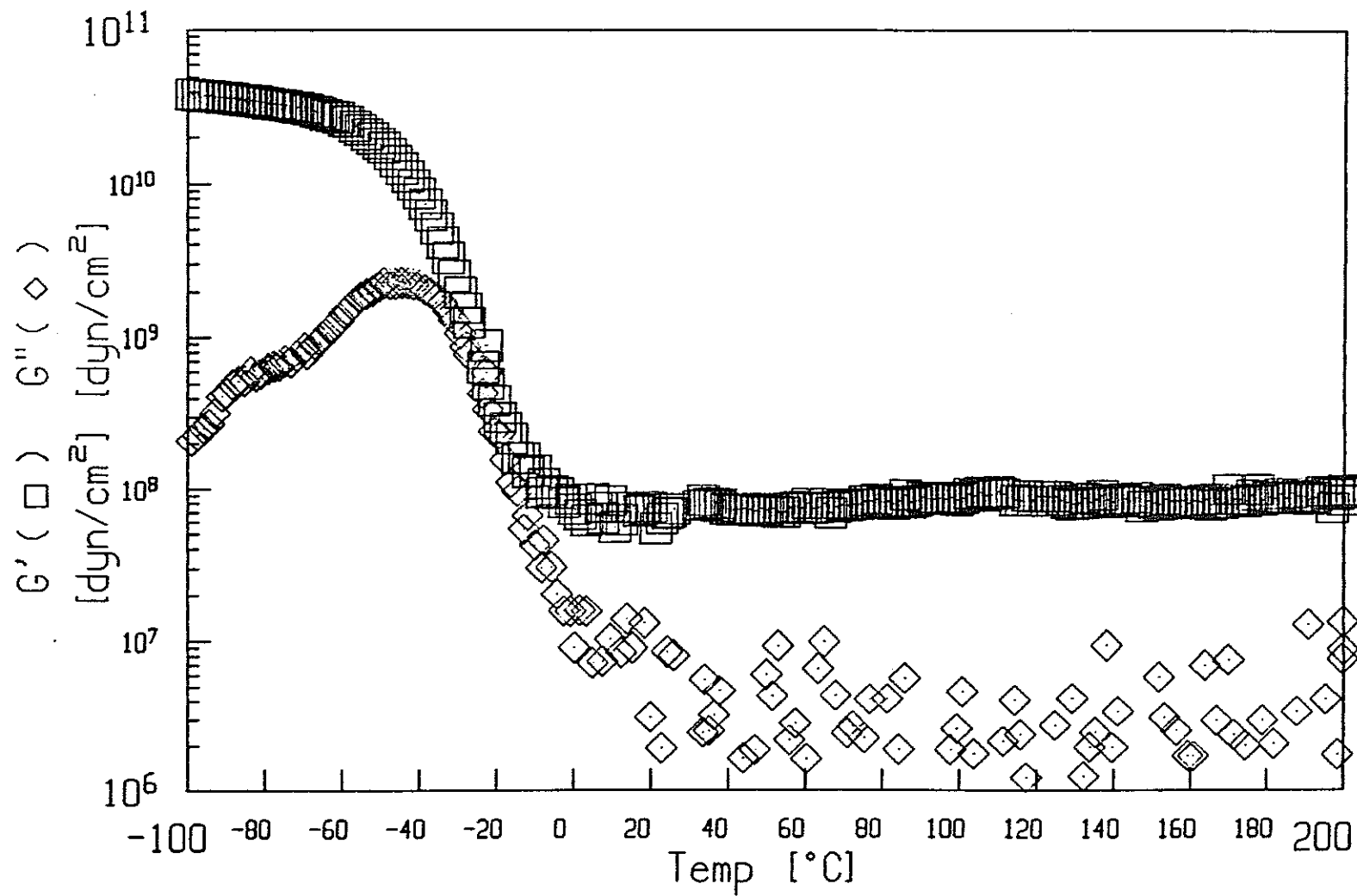


Fig 4.7 セイタカアワダチソウ液化物/EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比3/2、液化物/EGDGE比=1/1、TETA添加量12%

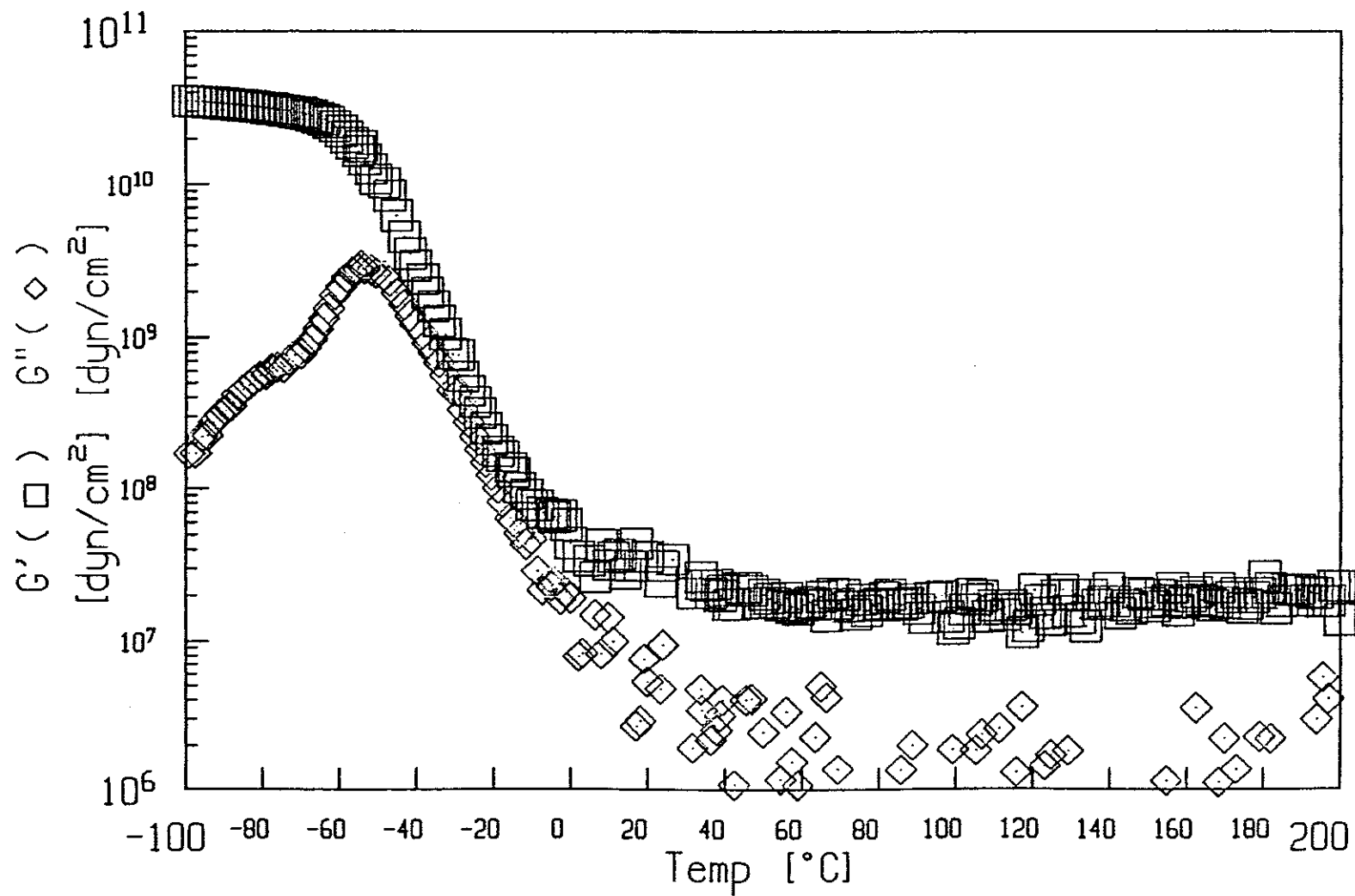


Fig 4.8 セイタカアワダチソウ液化物/EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比3/2、液化物/EGDGE比=4/1、TETA添加量4%



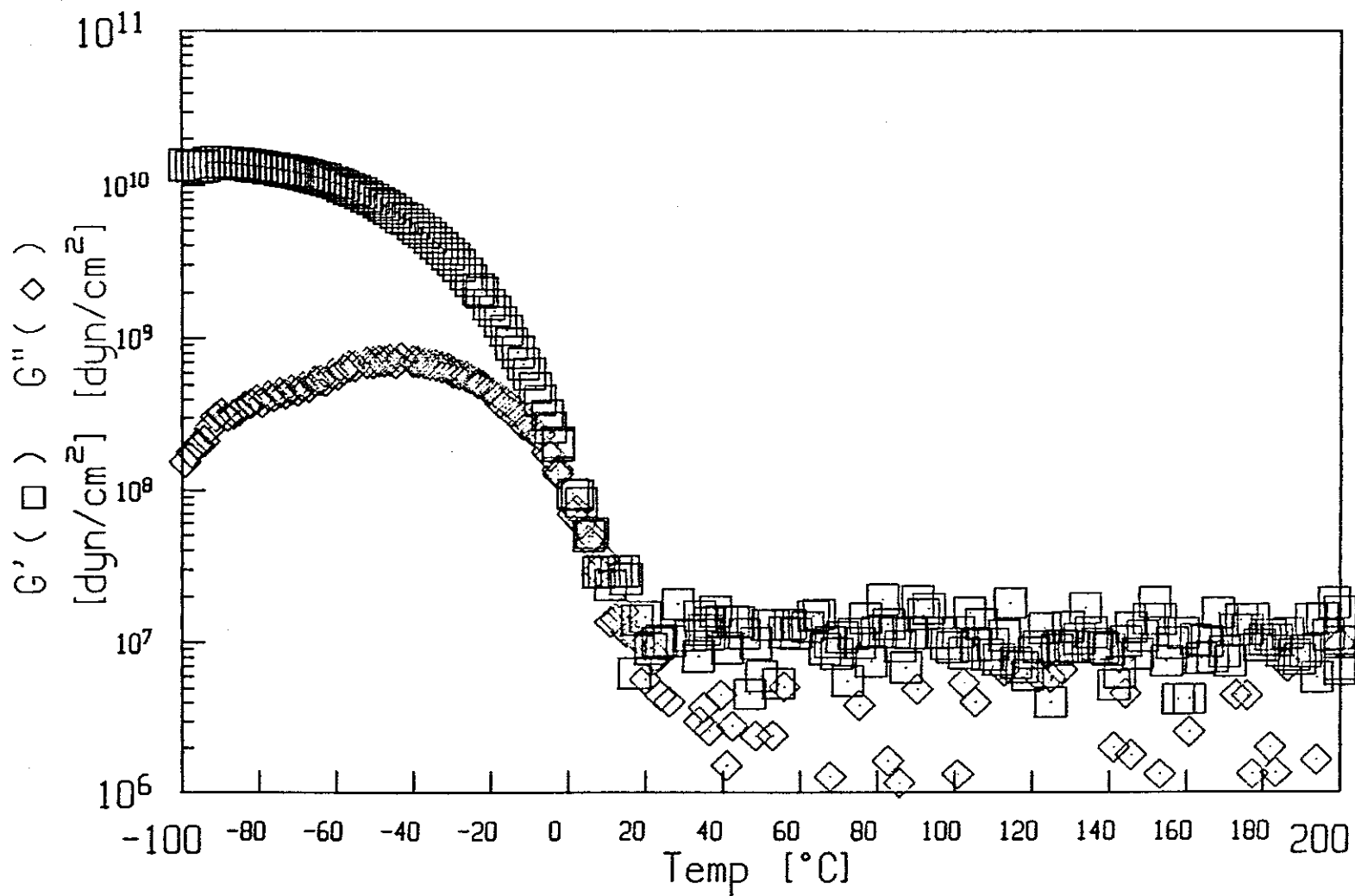


Fig 4.9 セイタカアワダチソウ液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比2/1、液化物/DGEBA比=1/1、TETA添加量4%

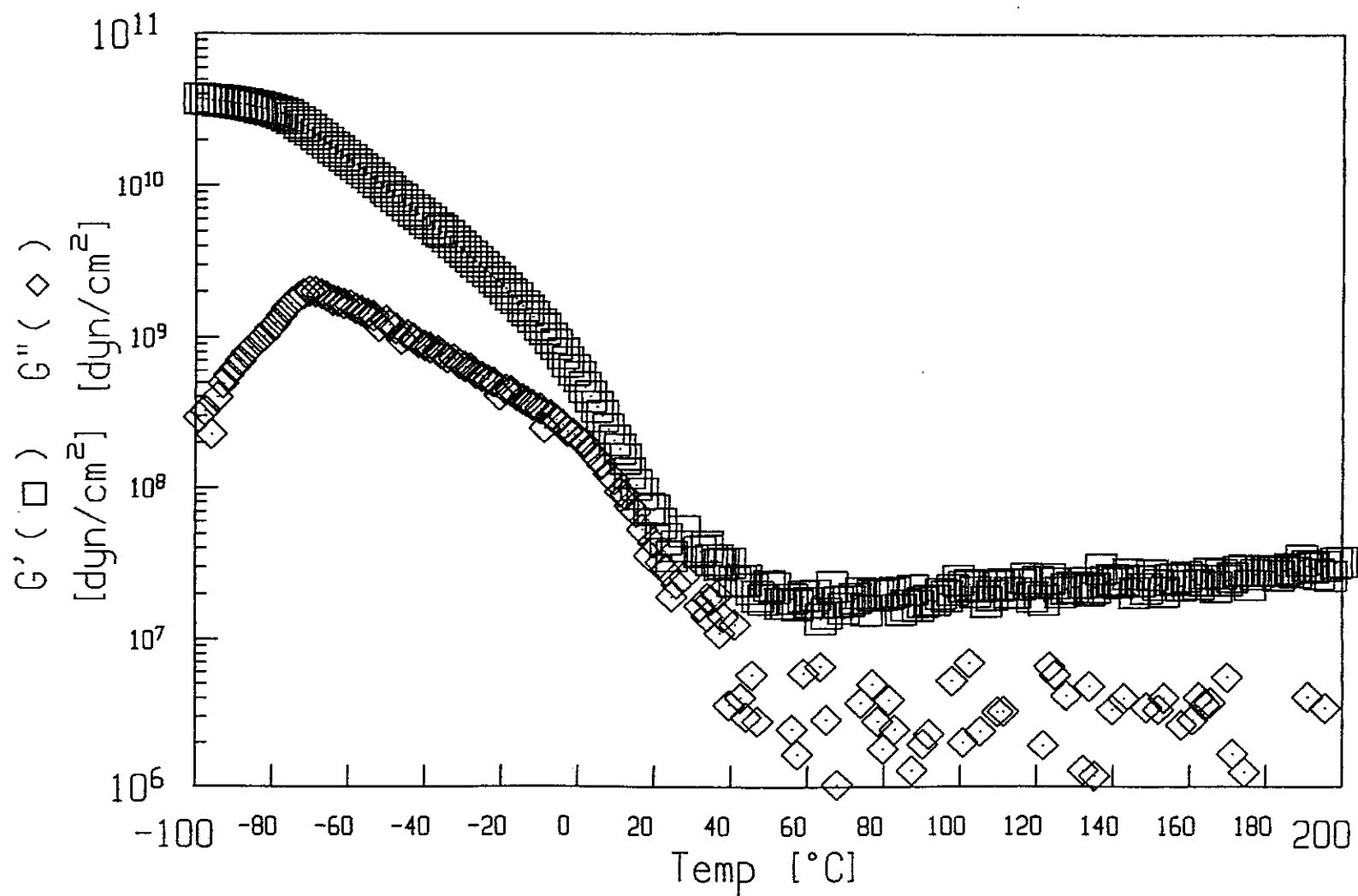


Fig 4.10 セイタカアワダチソウ液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比2/1、液化物/DGEBA比=2/1、TETA添加量6%

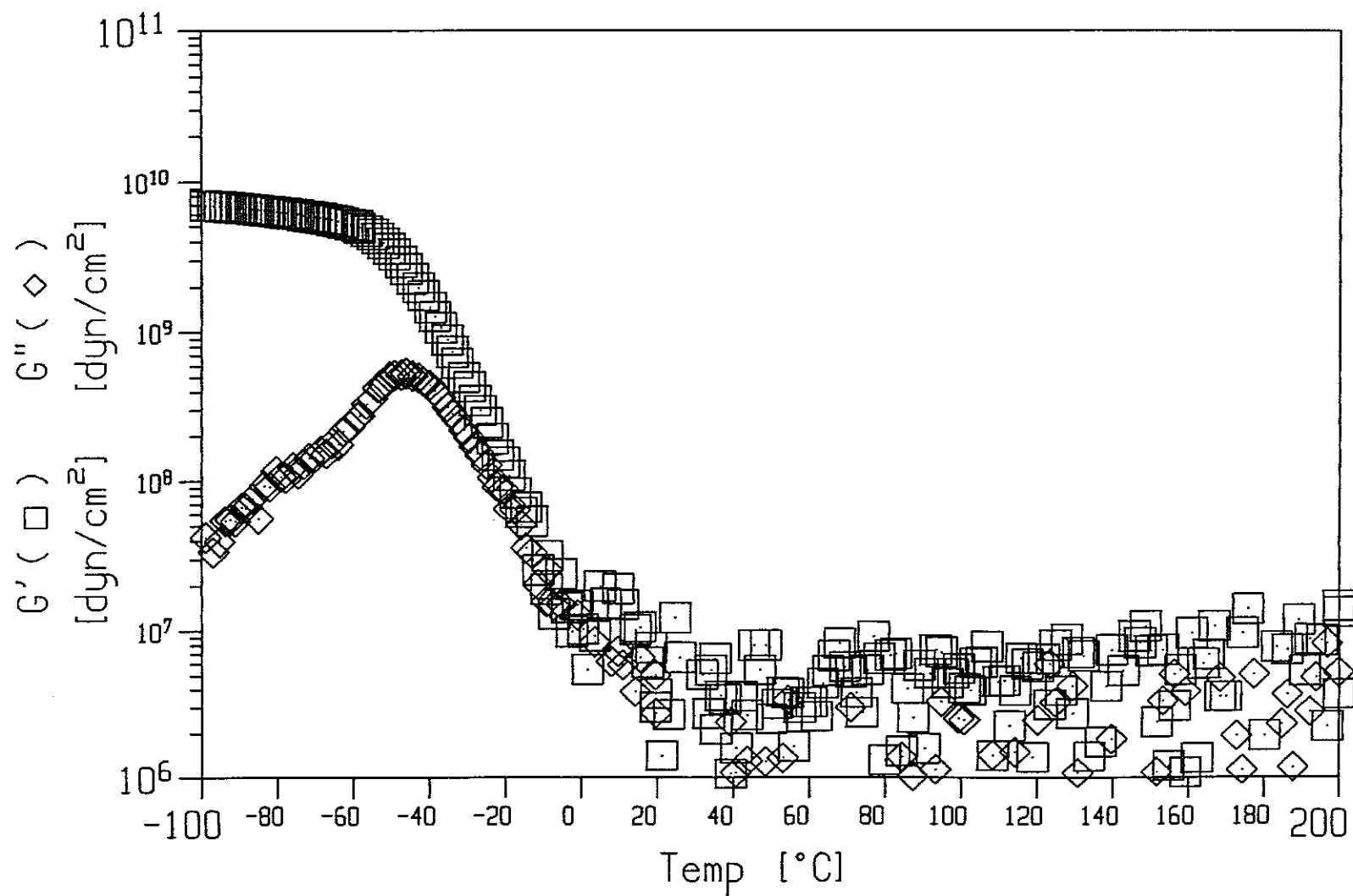


Fig 4.11 セイタカアワダチソウ液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比2/1、液化物/DGEBA比=4/1、TETA添加量4%

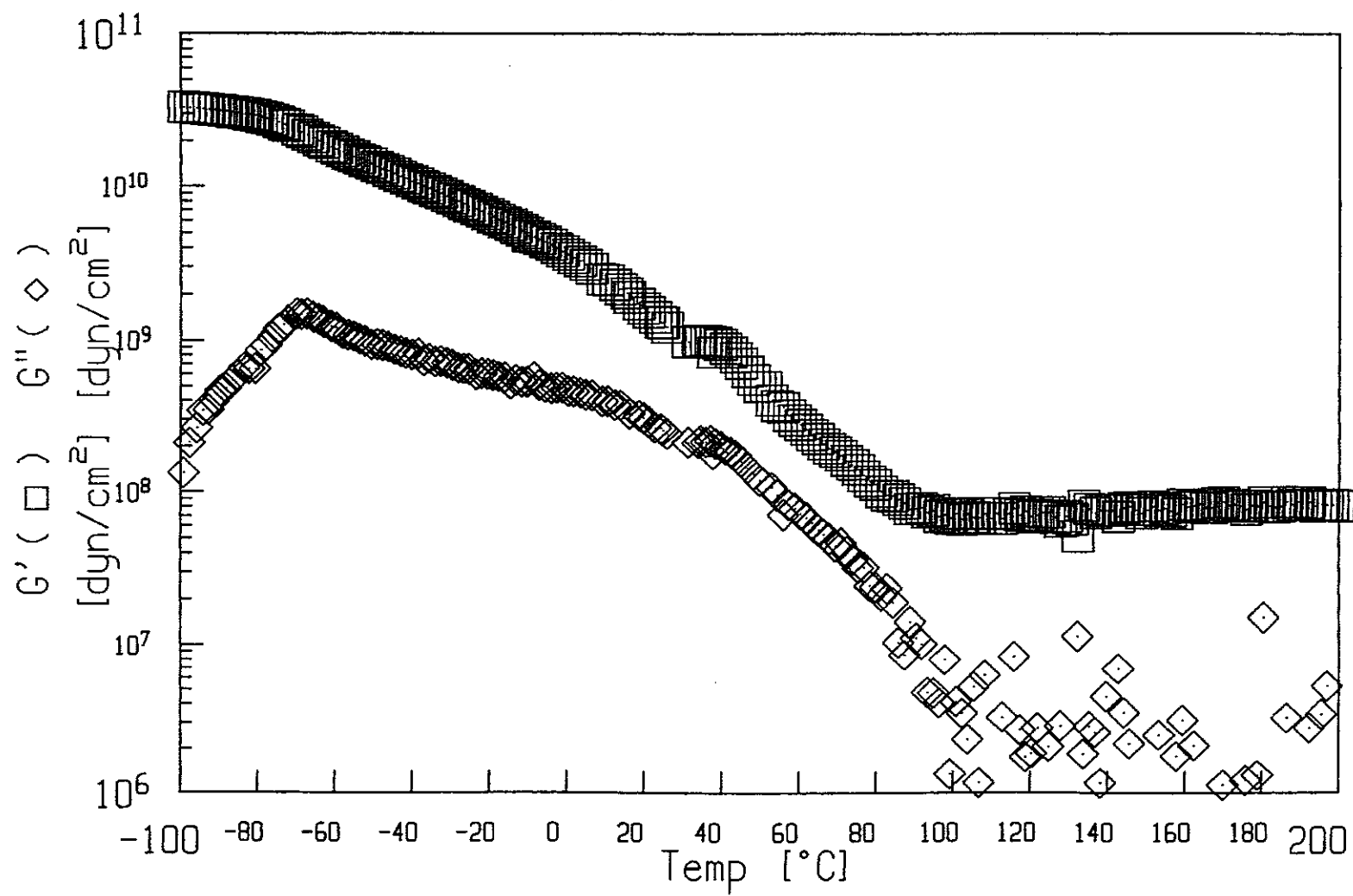


Fig 4.12 セイタカアワダチソウ液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性

Note: 液比3/2、液化物/DGEBA比=1/1、TETA添加量8%

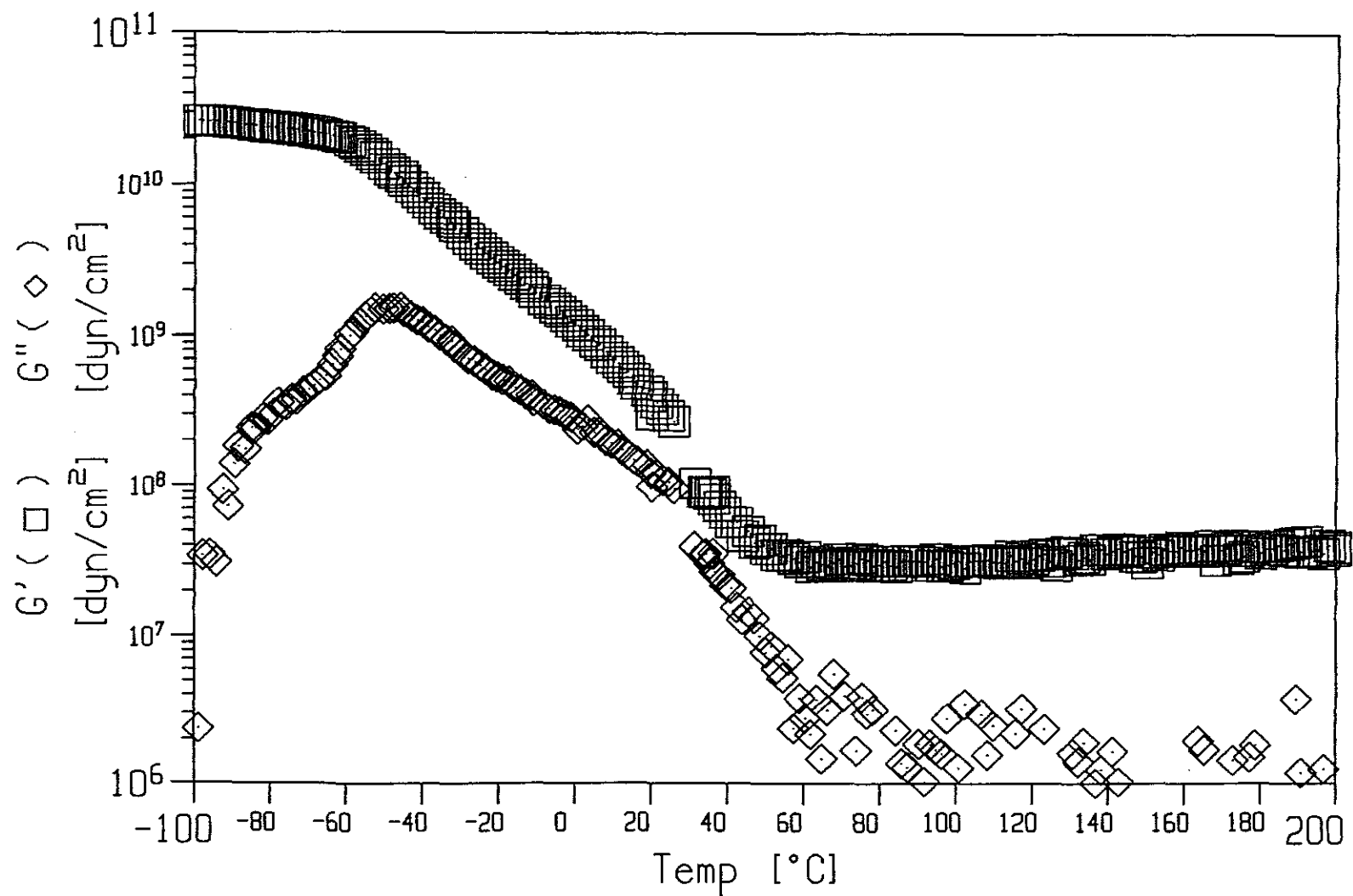


Fig 4.13 セイタカアワダチソウ液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性

Note: 液比3/2、液化物/DGEBA比=4/1、TETA添加量4%

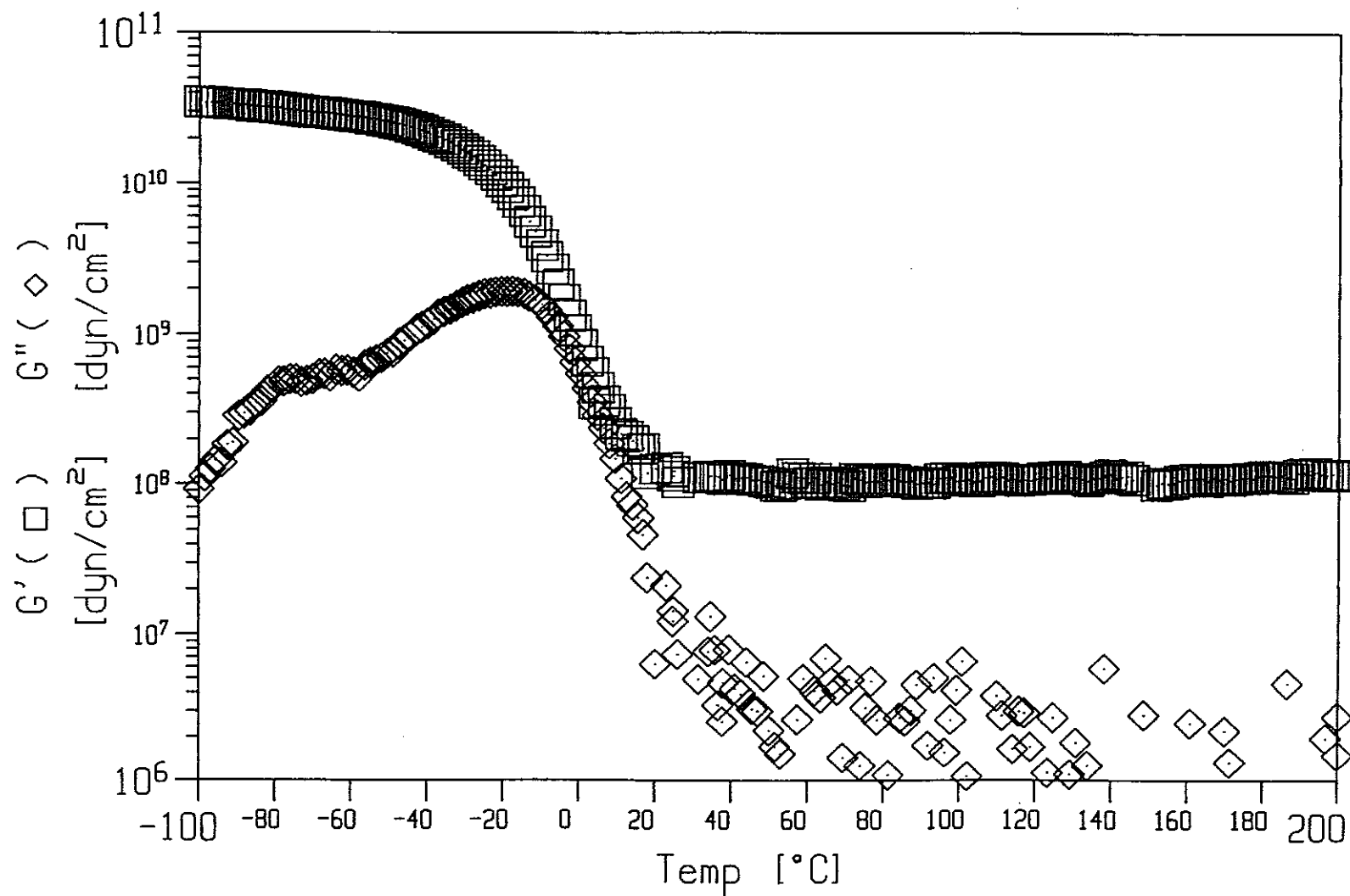


Fig 4.14 イナワラのアルカリ抽出残分液化物/EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性

Note: 液比1/1、液化物/EGDGE比=1/1、TETA添加量12%

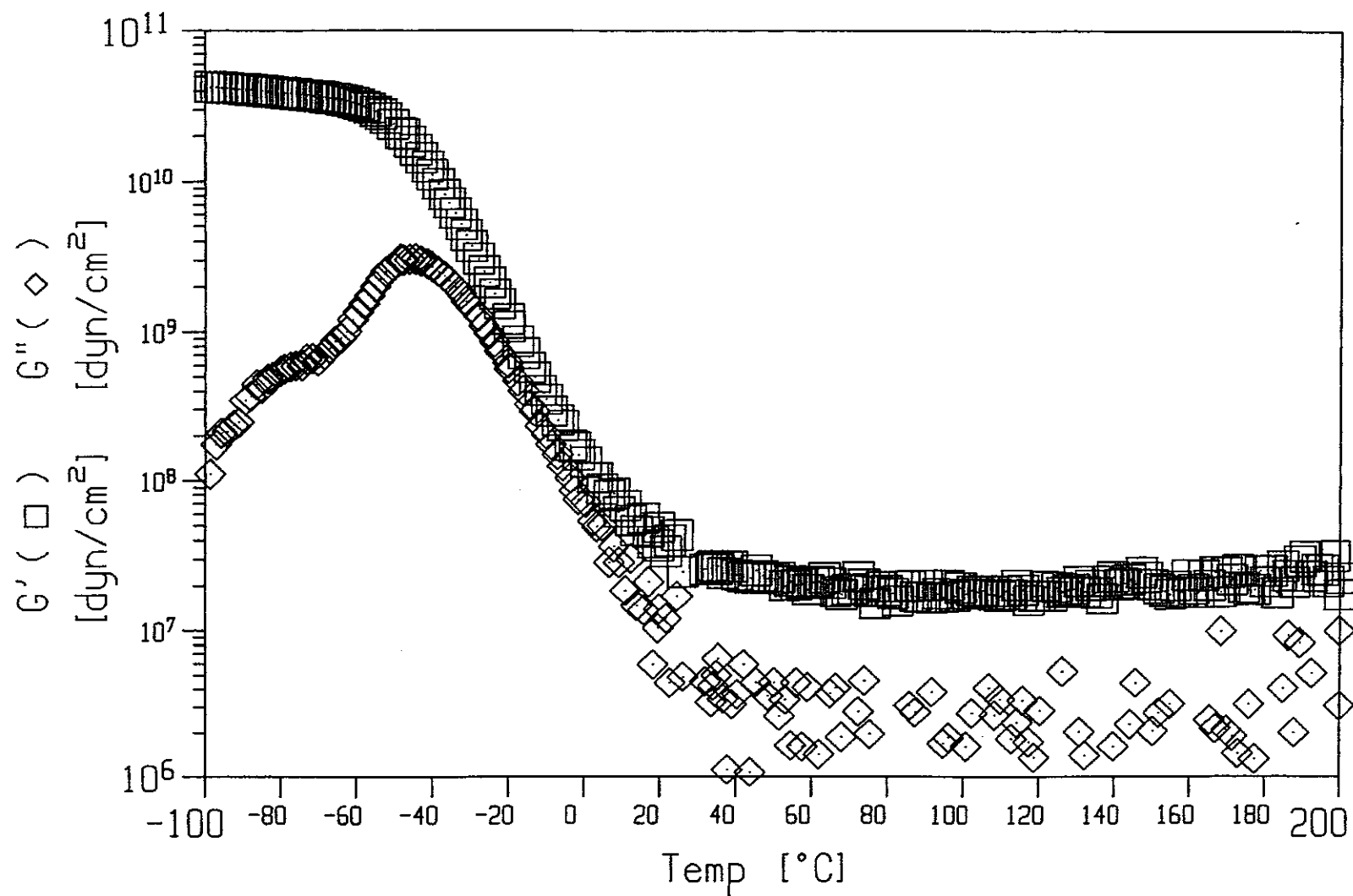


Fig 4.15 イナワラのアルカリ抽出残分液化物/EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比1/1、液化物/EGDGE比=4/1、TETA添加量4%

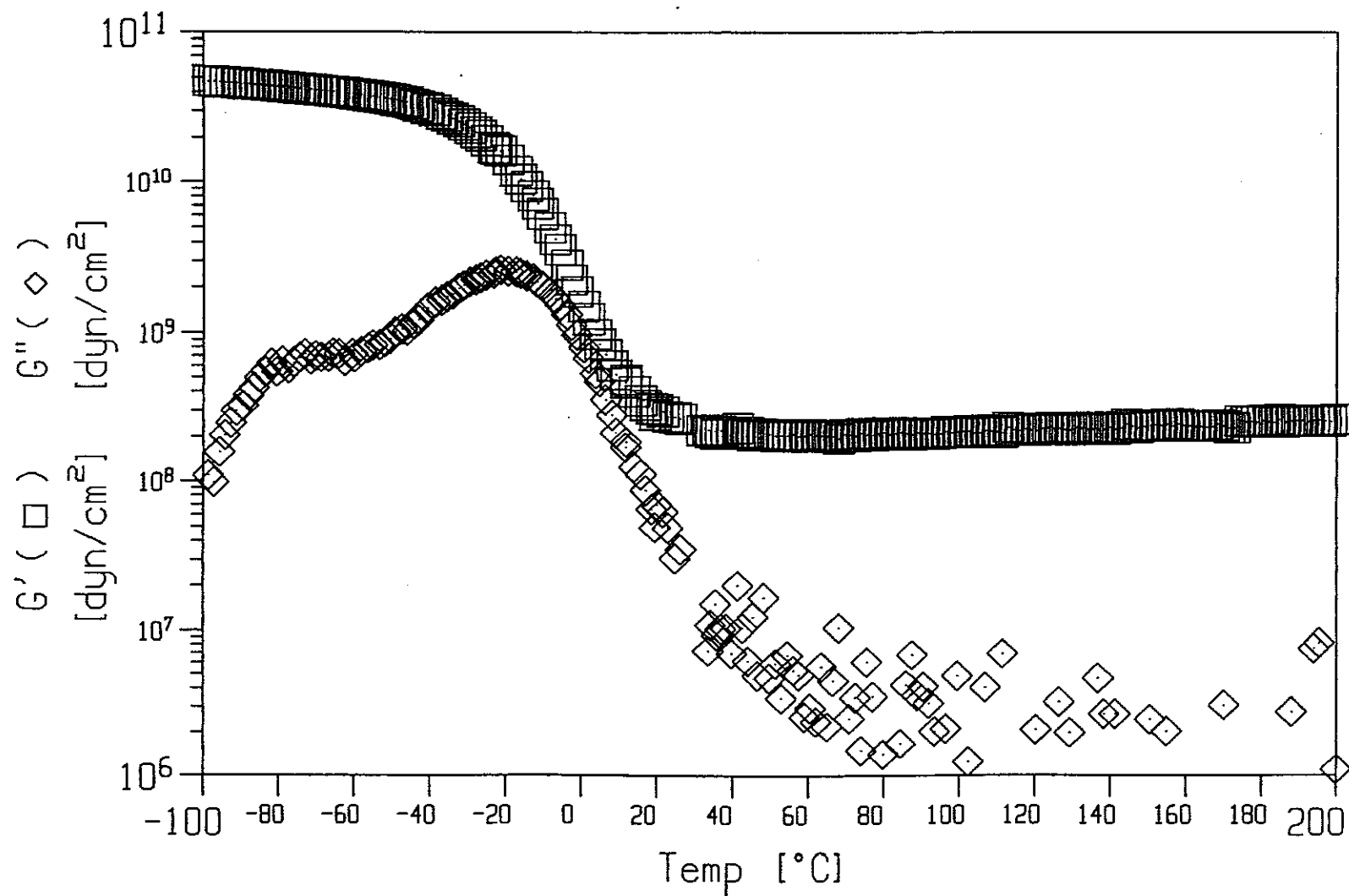


Fig 4.16 イナワラのアルカリ抽出残分液化物/EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: 液比2/3、液化物/EGDGE比=1/1、TETA添加量12%



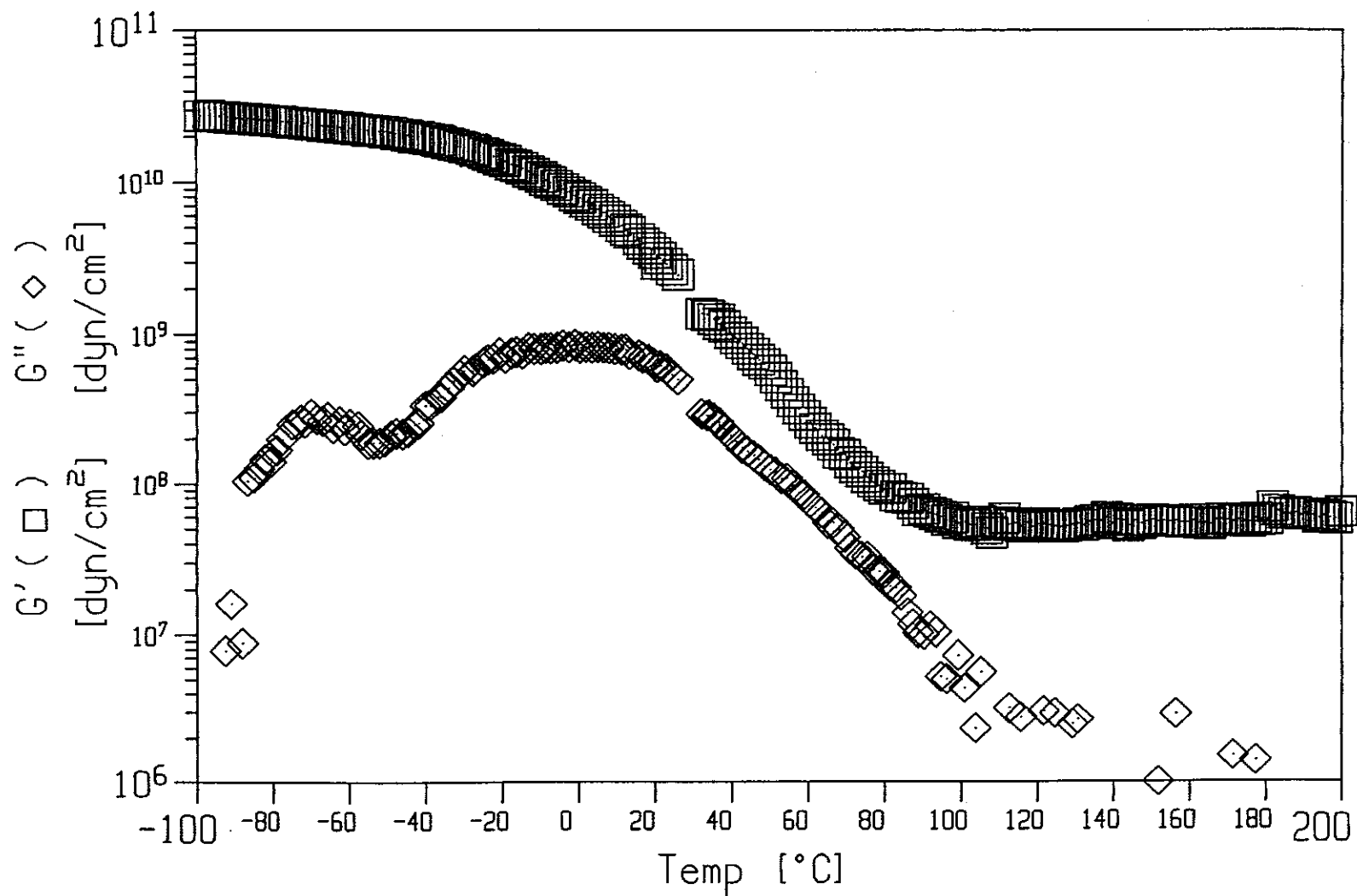


Fig 4.17 イナワラのアルカリ抽出残分液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比 1/1、液化物/DGEBA比=1/1、TETA添加量6%

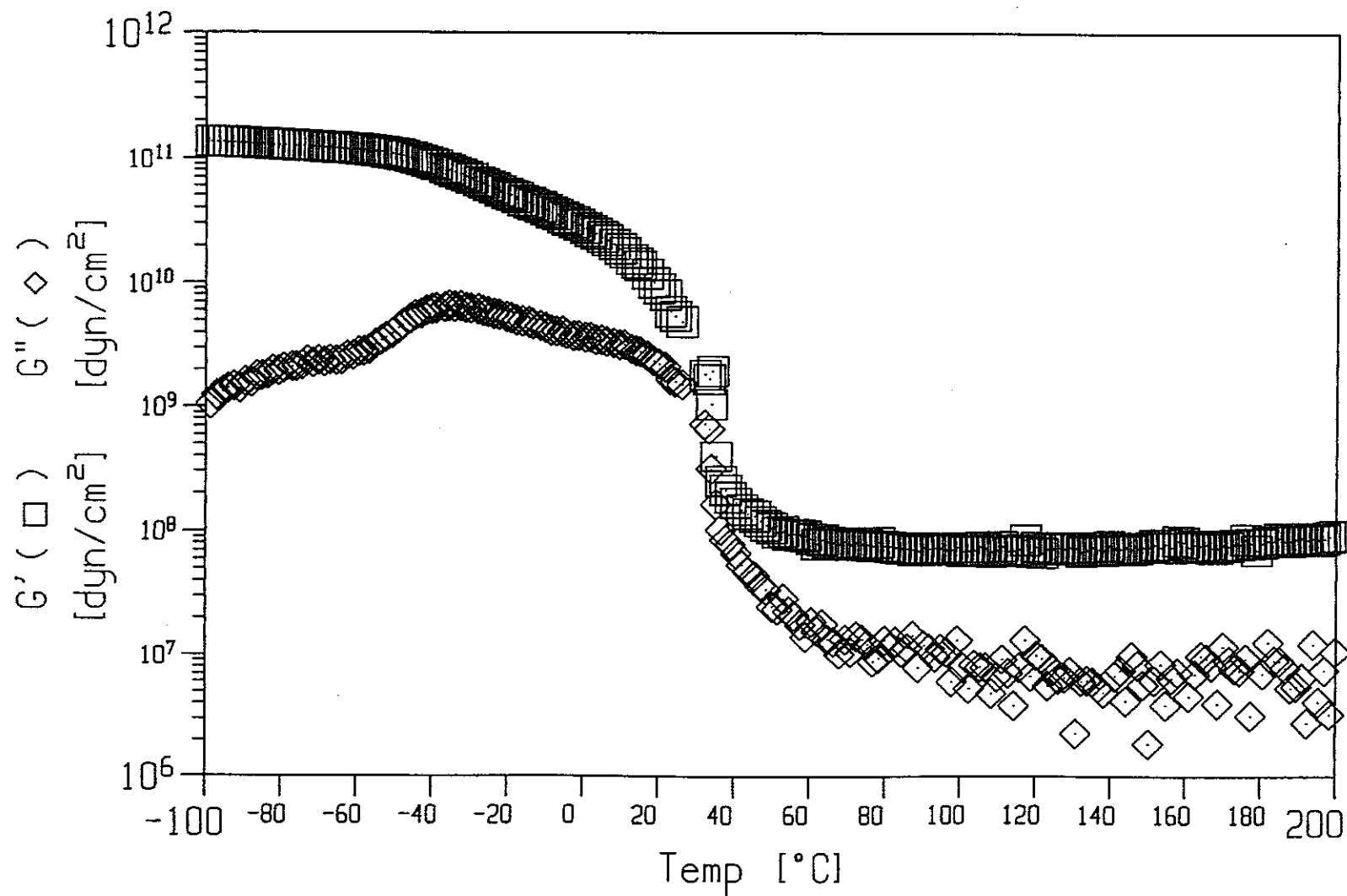


Fig 4.18 イナワラのアルカリ抽出分液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: 液比 1/1、液化物/DGEBA比=4/1、TETA添加量4%

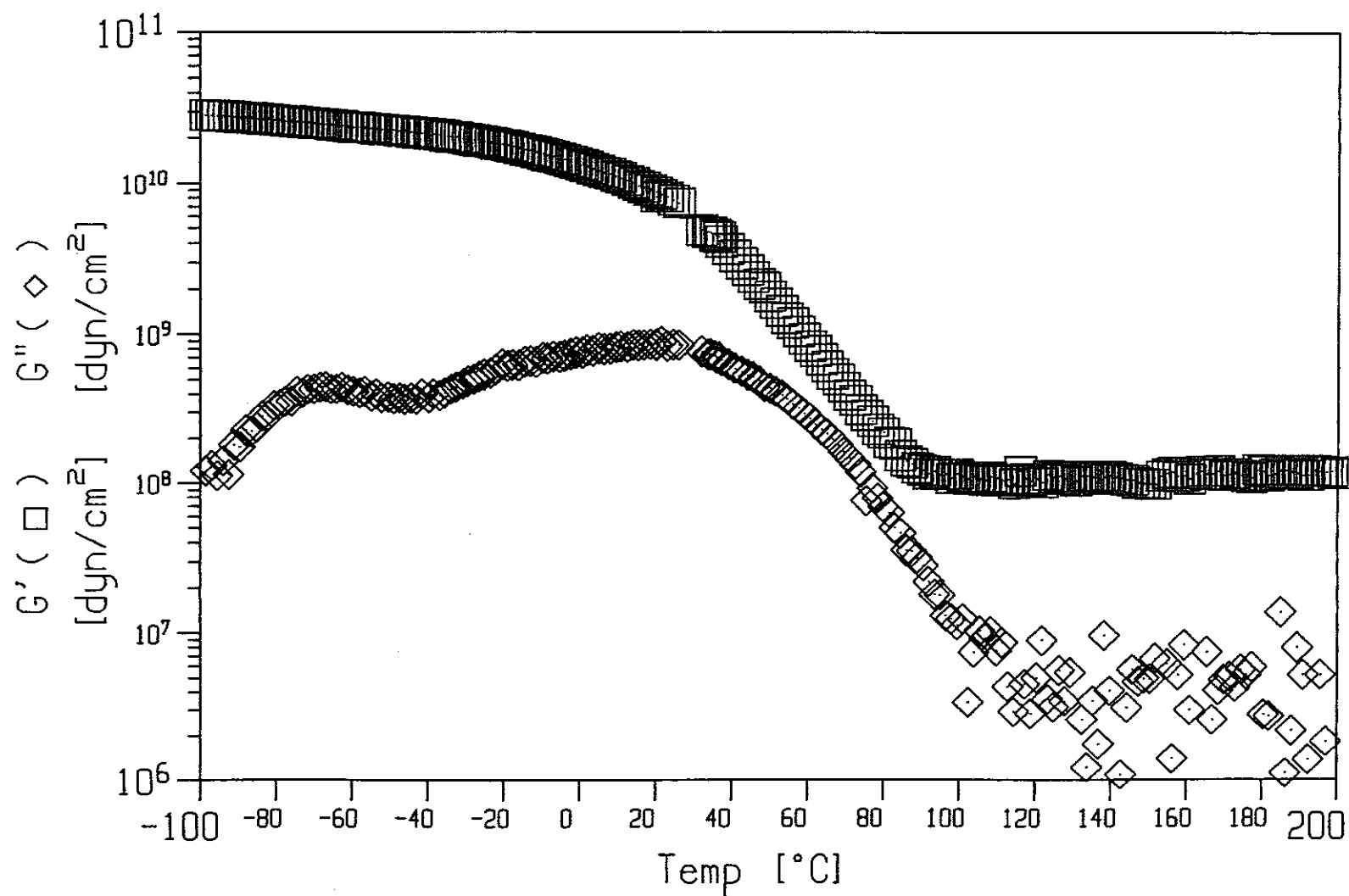


Fig 4.19 イナワラのアルカリ抽出残分液化物/DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
 Note: 液比 2/3、液化物/DGEBA比=1/1、TETA添加量8%

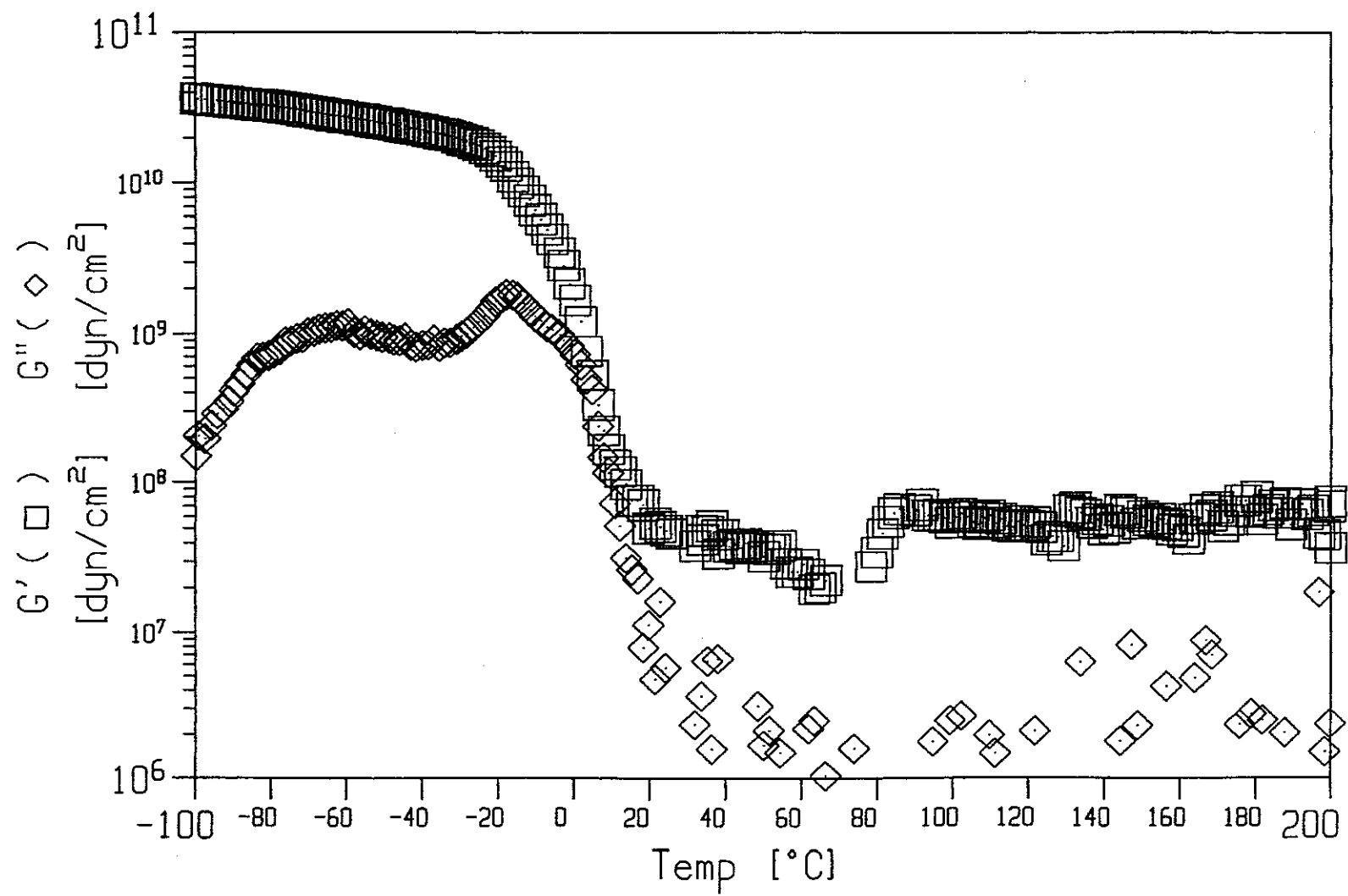


Fig 4.20 EGDGE樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: TETA添加量42%

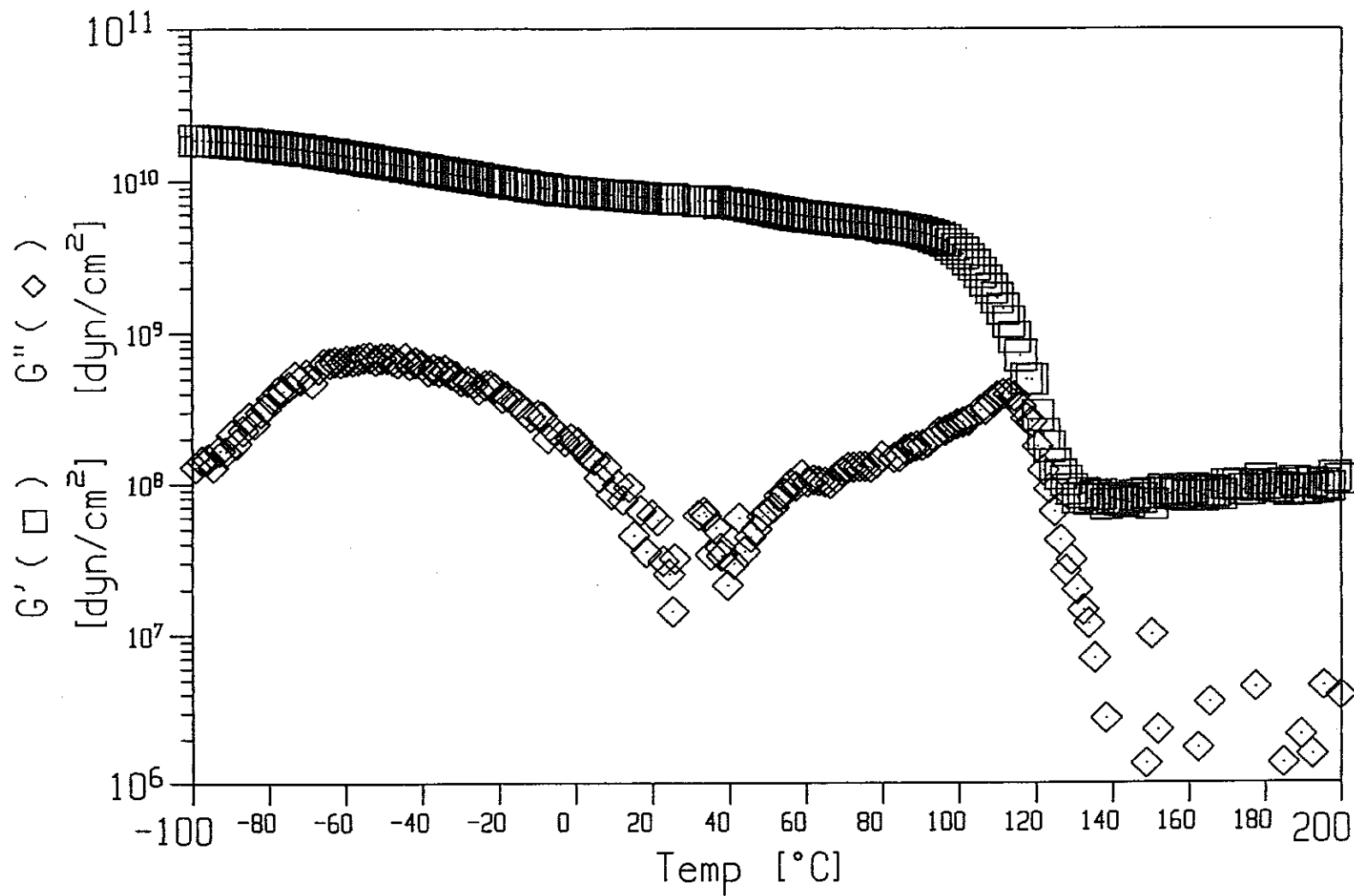


Fig 4.21 DGEBA樹脂の動的粘弾性の温度依存性  
Note: TETA添加量20%

## 第 5 章 結論

本研究では、6 つの廃棄物系バイオマスについて多価アルコールを溶媒とし酸触媒下で液化を行い、液化に適したバイオマスの検討を行った。さらに最適な液化条件下で調製した液化物に 2 種類のエポキシ化合物と硬化剤を混合し硬化樹脂の調製を試みた。そして調製された樹脂について目視による相溶性・成膜性の評価、DMF を用いた溶媒抽出試験、動的粘弾性試験を行い、物性の検討を行った。

その結果、以下の結論が得られた。

- (1) 液化物の利用とバイオマスの有効利用という観点から、低い液比で液化率の高い液化物が得られた米粉、セイタカアワダチソウの茎、イナワラのアルカリ抽出残分を液化に適したバイオマスであると判断した。
- (2) それぞれの液化物は 2 種類のエポキシ化合物と混合すると、いずれも有色で透明な硬化樹脂の調製が可能であった。調製した樹脂には相溶性や成膜性に違いが見られた。米粉液化物、セイタカアワダチソウ液化物は DGEBA との相溶性が悪かったが、その他の樹脂は相溶性の良い樹脂が調製された。
- (3) 動的粘弾性試験を行った結果、米粉液化物/EGDGE 樹脂、セイタカアワダチソウ液化物/EGDGE 樹脂、イナワラのアルカリ抽出残分液化物/DGEBA 樹脂、イナワラのアルカリ抽出残分液化物/EGDGE 樹脂は  $G''$  にガラス転移領域が幅広く分布し、常温においてはガラス状態の硬いものからゴム状の柔らかいものまでさまざまな物性を持つ樹脂であることが明らかとなった。また米粉液化物とセイタカアワダチソウ液化物を DGEBA と混合した樹脂は、2 層構造を有していることが示唆された。
- (4) 硬化樹脂のバイオマス含有率は、15.0wt%のセイタカアワダチソウ液化物/EGDGE 樹脂（液比 2/1、液化物/エポキシ化合物比=1/1、硬化剤添加量 10%）から、最大で 38.4wt%のイナワラのアルカリ抽出残分液化物/DGEBA 樹脂（液比 1/1、液化物/エポキシ化合物比=4/1、硬化剤添加量 4%）まで調製可能であった。

以上のように 6 種類のバイオマスについて液化の手法を検討した結果、米粉、セイタカアワダチソウの茎、イナワラの 3 つの廃棄物系バイオマスからさまざまな物性を持つ樹脂を調製することが可能であることが明らかとなった。またバイオマスの有効利用という観点から、最大で 38.4wt%のバイオマスを含む樹脂を調製できたことは有意義なことであった。

このように原理的に再生可能資源でありながら未利用である農産廃棄物などのバイオマスを原料として有用なプラスチックなどを調製する試みは、新たな化学原料としての可能性を検討する一つの方法である。またこうしたものが汎用合成高分子に匹敵する十分な物

性をもち、さらに石油由来のものにはない生分解性などの新たな付加価値を持つ可能性を秘めていることから、化石燃料への依存を軽減し脱却するための技術の一つとして大きな期待が寄せられる<sup>15)</sup>。今後、液化の手法がさらに発展し広く応用されて実用化が進めば、現在の石油化学製品の代替品として新たな資源となる期待がもたれる。

## 引用文献

- 1) Friedrich, Schmidt-Bleek 著, 佐々木建 訳, “ファクター10”, シュプリンガー・フェアラーク東京, 1997, p.255-311
- 2) 吉岡まり子, 化学加工の分野について思うこと, 木材工業, 52, 63-65 (1997)
- 3) 白石信夫, “木材の液化、応用および液化機構について”, 第 18 回木材接着研究会講演要旨集, p.60-73 (1997)
- 4) Yao. Y., Yoshioka. M., Shiraishi. N., Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycol/glycerin blended solvent, *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 930-938 (1993)
- 5) Lin. L., Yoshioka. M., Yao. Y., Shiraishi. N., Preparation and properties of phenolated wood/phenol/formaldehyde condensed resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1297-1304 (1995)
- 6) Yao. Y., Yoshioka. M., Shiraishi. N., Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1939-1949 (1996)
- 7) 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)
- 8) Kurimoto. Y., Shirakawa. K., Yoshioka. M., Shiraishi. N., Liquefaction of untreated wood with polyhydric alcohols and its application to polyurethane foams, *FRI Bull.*, No. 176, 163-172 (1992)
- 9) 日本木材学会・化学編集委員会, “木材科学実験書Ⅱ. 化学編”, 中外産業調査会, 1989, p.153-154
- 10) 秦野恭典, 富田文一郎, 水町浩, エポキシ樹脂の粘弾性と接着性, 木材学会誌, 29, 578-585 (1983)
- 11) Lawrence E. Nielsen 著, 小野木重治 訳, “高分子と複合材料の力学的性質”, 化学同人, 1976, p.2-19
- 12) 佐野敦子, 吉田弥明, 滝欽二, 山田千香子, 金属と木材の接着性, 木材学会誌,



44, 192-198 (1998)

- 1 3) 野中裕史, 富田文一郎, 秦野恭典, リグニン／エポキシ樹脂の物性と性質, 木材工業, 51, 250-254 (1996)
- 1 4) 李賢鐘, 富田文一郎, 細谷修二, オゾン酸化クラフトリグニン／エポキシ樹脂接着剤の開発, 木材工業, 46, 412-417 (1991)
- 1 5) 白石信夫, 生分解性プラスチック, 木材学会誌, 41, 621-630 (1995)