

## マイクロ波加熱法による稲藁の液状化とポリウレタンフィルムの評価

寺澤 亮太<sup>1</sup>, 下古谷博司\*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 鈴鹿工業高等専門学校・応用物質工学専攻 (〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町官有地)

<sup>2</sup> 鈴鹿工業高等専門学校・材料工学科 (〒510-0294 三重県鈴鹿市白子町官有地)

\*hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp

### Liquefaction of Rice Straw by Microwave Heating and Evaluation of Polyurethane Film Prepared from the Liquefied Rice Straw

Ryota TERAZAWA<sup>1</sup> and Hiroshi SHIMOFURUYA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Advanced Applied Chemistry and Material Engineering Course, National Institute of Technology, Suzuka College, Shiroko-cho, Suzuka-shi, Mie 5100294, Japan

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Institute of Technology, Suzuka College, Shiroko-cho, Suzuka-shi, Mie 5100294, Japan

(Received January 18, 2020; Accepted February 19, 2020)

#### Abstract

Recently, microwave heating has become an increasingly popular method of heating. Rice straw was liquefied by microwave heating in the presence of polyethylene glycol 400(PEG400) and sulfuric acid. The effects of the reaction time, the sulfuric acid concentration and the ratio of rice straw to PEG400 were examined to obtain the optimum conditions for liquefying rice straw. Results shows that optimum liquefaction conditions were 30min reaction time, 3% sulfuric acid concentration, and a 1:5 ratio of rice straw to PEG400. The liquefied rice straw showed 291mPa·s of viscosity, 0.60% moisture content, an acid number of 2.76mg KOH/g, and a hydroxyl number of 252mg KOH/g. Polyurethane film (PUF) was prepared by a solution-casting technique after copolymerization of the liquefied rice straw and polymeric methylene diphenylene diisocyanate in dichloromethane. In addition, the structure of the PUF was analyzed with FT-IR, and the tensile property was evaluated. Absorption bands due to the urethane bond were observed in FT-IR analysis, and the maximum tensile strength and the Young's modulus were 31.7MPa and 0.57GPa, respectively.

Keyword : rice straw, microwave heating, liquefaction

#### 1. 緒言

日本では、高分子材料の大半が原油由来であり、その原油の輸入は中東地域に大きく依存している。また、現在のように原油の消費が続けばいずれ枯渇してしまう恐れがある [1]。そのため、原油由来の高分子材料にかわる代替材料の開発が切望されており、セルロース系バイオマス由来の高分子材料に関する研究が実施されている [2-5]。本研究では、セルロース系バイオマスとして稲藁を選択し、酸加水分解により得られた液状化物を多価イソシアナー

ト化合物と反応させることにより環境調和型ポリウレタン材料に変換することを最終目標とし、まず始めに稲藁の最適液状化条件の検討と得られた液状化物からポリウレタンフィルムを調製しその引張り特性を評価した。

また、稲藁の液状化にはグリーンケミストリーの観点から従来法 (内部加熱法) ではなくマイクロ波加熱法を利用し、マイクロ波加熱装置としては取り扱いが簡便なグリーンモチーフ I (Fig.1) を使用することとした。マイクロ波加熱法の特徴は、反応効率が高い (原料を無駄にしない)、

省エネである、環境に優しい、急速加熱が可能、反応時間を短縮できる、選択性が向上する等があげられる [6,7]。なお、下古谷はオカラやヌカを試料としこのマイクロ波加熱法によるそれらの液状化に関する論文を本誌に報告している [8,9]。



Fig.1 マイクロ波反応装置 (グリーンモチーフ I)

## 2. 実験方法

### 2.1 試料と試薬

稲藁を粉砕し、ふるいを用いて粒径 150~300  $\mu\text{m}$  に選別したものを試料とした。また、硫酸は富士フィルム和光純薬株式会社製の特級を、ポリエチレングリコール 400 (以下 PEG400 と記す) は同社の一級を、多価イソシアネート化合物は東ソー株式会社の Polymeric methylene diphenylene diisocyanate (商品名ミリオネート MR-100, 以下 MR-100 と記す) を使用した。

### 2.2 グリーンモチーフ I による稲藁粉末の液状化

50ml 三口フラスコにあらかじめ設定した重量比になるように稲藁粉末 (g) と PEG400 (g) (触媒として硫酸を PEG400 量に対し任意量 (wt%) 添加) を投入し、マグネチックスターラーで攪拌混合した。三口フラスコをマイクロ波反応装置 (グリーンモチーフ I, (株)IDX 社) にセットし、150°C で一定時間反応させ液状化した。

得られた液状化物に 5 倍量の蒸留水を加え希釈し吸引ろ過した後、ろ紙を 120°C の乾燥器内で 3 時間乾燥した。ろ紙を乾燥機からデシケーターに移し室温になるまで冷却した。その後、ろ紙の重量を測定し、残留する固形物量を求め、液状化率は次式により計算した。

$$\text{液状化率 (\%)} = (A - B) / A \times 100$$

A: 稲藁粉末 (g), B: ろ紙上の固形物 (g)

### 2.3 液状化物の性状

得られた液状化物の酸価と水酸基価は、日本工業規格に準じ測定した。液状化物の粘度は SV 粘度計 (A&D 株式会社 MODEL SV-10) を用いて、水分含有量は加熱乾燥式水分計 (A&D 株式会社 MODEL MF-50) を用いて測定した。

### 2.4 ポリウレタンフィルムの調製

ポリウレタンフィルム (以下, PUF と記す) は, Kurimoto らの方法に準じて調製した [10]。液状化物の水酸基と MR-100 のイソシアネート基のモル比が 1:1.1 になるように混合した後, 混合物と同量 (重量比) のジクロロメタンを加え, 均一になるように攪拌した。超音波洗浄機を用いて混合物を減圧下で脱気した後, フィルムの厚さが 0.25mm になるようにシャーレに注いだ。インキュベーター (三洋電機株式会社 MODEL MIR-153) 内に移し, 4°C で 24 時間, 20°C で 24 時間静置した後, 80°C で 8 時間硬化させ PUF を調製した。

### 2.5 PUF の引張試験

PUF の引張り試験は, Kurimoto らの方法に準じて実施した [10]。調製した PUF から試験片を作成し, 引張試験機 (株式会社今田製作所 MODEL SV-55C) を用いて, 引張速度 10mm/min で試験片が破断するまで実施した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 反応時間の液状化率に及ぼす影響

反応温度 150°C, 稲藁使用量: PEG400 使用量=1:5, 硫酸濃度 3% とし, 稲藁粉末の液状化率に対する反応時間の影響について検討した。Fig. 2 は反応時間と液状化率の関係を示している。

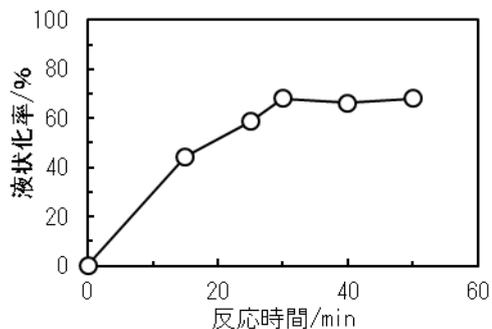


Fig. 2 反応時間と液状化率の関係

稲藁粉末の液状化率は、反応時間 30 分までは直線的に増加したが、その後は一定値を示した。そのため、最適反応時間として 30 分を選択した。

### 3.2 硫酸濃度の液状化率に及ぼす影響

反応温度 150℃、反応時間 40 分、稲藁使用量 : PEG400 使用量=1:5 という条件下で、触媒である硫酸濃度の液状化率に及ぼす影響について調べた (Fig. 3)。

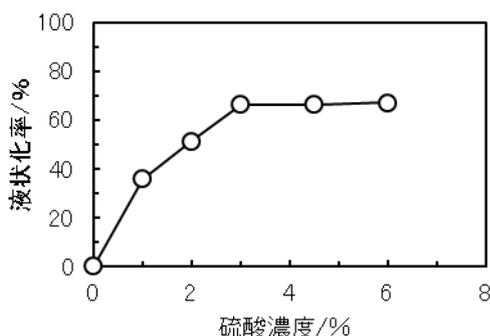


Fig. 3 硫酸濃度の液状化率に及ぼす影響

硫酸濃度 3%までは、硫酸濃度の上昇とともにほぼ直線的に液状化率は増加したが、その後は頭打ち状態となった。従って、触媒である硫酸の最適濃度は 3%を選択した。

### 3.3 PEG400 使用量の液状化率への影響

反応温度を 150℃、反応時間を 40 分、硫酸濃度を 3% の条件に固定し、稲藁粉末と PEG400 使用量の比率 (重量比) を 1:3~1:10 と変化させた時の液状化率に及ぼす影響について調べた (Fig. 4)。

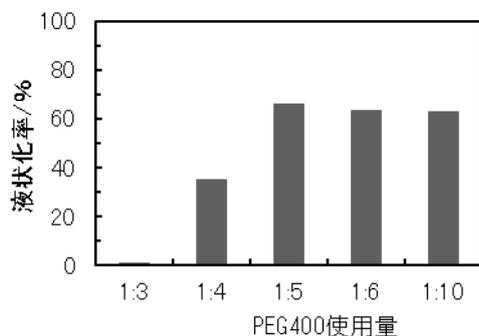


Fig. 4 PEG400 使用量が稲藁粉末液状化率に及ぼす影響

稲藁粉末と PEG400 の比率が 1:3 の時は、ほとんど液状化されなかったが、PEG400 使用量を 4 倍、5 倍と増加する

につれて液状化率も上昇し、5 倍以上ではほぼ一定値を示した。従って、PEG400 の使用量は稲藁粉末の 5 倍量が最適であると判断した。PEG400 の使用量が稲藁粉末の 4 倍以下では反応混合物中に占める稲藁粉末の割合が大きく、その結果、混合物の粘性が高くなり、攪拌困難な状況となった。そのため、稲藁粉末が炭化する傾向が強くなり、PEG400 の溶媒としての効果が低下し稲藁粉末の液状化率が低下したものと考えられた。

以上の結果をまとめると、グリーンモチーフ I により稲藁粉末を液状化する場合の最適な液状化条件は稲藁粉末と反応時間 30 分、硫酸濃度 3%、PEG400 使用量は稲藁粉末の 5 倍であった。



Fig. 5 稲藁粉末から得られた液状化物

Fig. 5 は、グリーンモチーフ I を用いて稲藁粉末を最適液状化条件下で処理した時に得られた液状化物である。液状化物は濃いチョコレート色を呈していた。これは、稲藁粉末中のセルロース等が酸触媒により分解され低分子化すると同時に、競争反応である糖質の炭化反応も進行し、その結果、液状化物が濃いこげ茶色になったと考えられる。

### 3.4 液状化物の性状

得られた稲藁粉末由来の液状化物の水分含有量は 0.60%で有り、酸価と水酸基価はそれぞれ 2.76mgKOH/g と 252mgKOH/g であった。このことから、カルボキシ基はほとんど存在せず水酸基が多く PUF 調製時の多価イソシアナート化合物である MR-100 との反応では水酸基とイソシアナート基の反応が主であることが考えられた。

### 3.5 ポリウレタンフィルム

稲藁粉末から得られた液状化物から調製した PUF を Fig. 6 に示す。



Fig. 6 稲藁粉末由来液状化物から調製した PUF

得られた PUF は茶色で光透過性を有しており表面には光沢が観察された。また、多価イソシアネート化合物である MR-100 と液状化物が反応しポリウレタンが生成しているかを確認するために FT-IR (日本分光株式会社 MODEL PR0410-S) により分析した。その結果を Fig. 7 に示す。

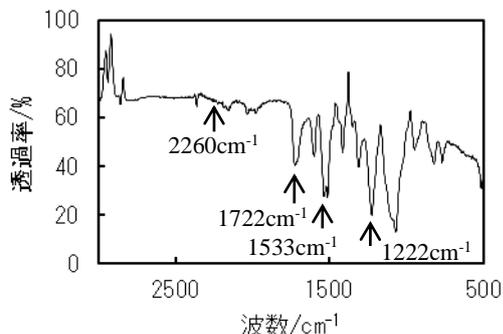


Fig. 7 PUF の FT-IR 分析結果

1722  $\text{cm}^{-1}$ , 1533  $\text{cm}^{-1}$ , 1222 $\text{cm}^{-1}$  のウレタン結合に起因する吸収ピークが観察され、稲藁液状化物と MR-100 が反応しポリウレタンが生成していることを確認した。また、2260 $\text{cm}^{-1}$  におけるイソシアネート基特有の吸収バンドが観察されなかったことから、未反応のイソシアネート基が存在しないことも確認した [11]。

### 3. 6 PUF の引張り特性

得られた PUF に対して引張試験を実施したところ、引張強度は 31.7MPa を、弾性率は 0.57GPa を示した。この値は Kurimoto ら [12] が報告している落葉松 (36.3MPa, 0.39GPa), 赤松 (36.7MPa, 0.28GPa), 山羊桜 (32.7MPa, 0.29GPa), 水楡 (35.9MPa, 0.36GPa) の木粉から同様に調製された PUF と同程度であった。

### 4. まとめ

マイクロ波反応装置を用いた稲藁の最適液状化条件は、反応時間 30 分、硫酸濃度 3%, PEG400 使用量は稲藁使用量

に対して 5 倍であった。

稲藁液状化物は濃いチョコレート色で、粘度 291mPa・s、水分含有量 0.60%, 酸価 2.76mgKOH/g、水酸基価 252mgKOH/g であった。

得られた PUF は引張強度 31.7MPa, 弾性率 0.57GPa であり、これまでに報告されている赤松等の木粉由来の PUF と同程度の引張り特性を有していた。

稲藁を液状化し、その液状化物を用いて調製したポリウレタンは、稲藁がカーボンニュートラルであることから、環境調和型高分子材料への展開が期待できる。

### 6. 参考文献

- 1) 古田雅雄, 国際政治と第 4 次石油危機の可能性, 社会科学雑誌, 第 8 巻, pp.115-177 (2013)
- 2) 小椎尾謙, バイオマスをベースとしたポリウレタン材料の研究開発動向, 日本ゴム協会誌, 86 巻, 6 号, pp.176-180 (2013)
- 3) Ruchi Agrawal, Alok Satlewal, Ruchi Gaur, Anshu Mathur, Ravindra Kumar, Ravi Prakash Gupta, Deepak K. Tuli, Pilot scale pretreatment of wheat straw and comparative evaluation of commercial enzyme preparations for biomass saccharification and fermentation, Biochemical Engineering Journal, vol.102, pp.54-61 (2015)
- 4) M. Schnitzer, C. M. Monreal, E. E. Powell, Wheat straw biomass: a resource for high-value chemicals, J. Environ. Sci. Health B, vol.49, pp.51-67 (2014)
- 5) 白石信夫, 植物資源から高分子材料の開発, バイオサイエンスとインダストリー, vol.56, No.9, pp.605-608 (1998)
- 6) 柳田祥三, 和田雄二, 山本哲士, マイクロ波化学の応用, 化学工業, 10 号, pp.1-5 (2002)
- 7) 小島秀子, 有機合成におけるマイクロ波の利用, 化学工業, 10 号, pp.58-63 (2002)
- 8) 下古谷博司, 内田享佑, 国枝義彦, 高木康之, 林征雄, 鈴木郁功, マイクロ波加熱法によるオカラ液状化条件の検討, 技術・教育研究論文誌, vol.18, No.1, pp.1-4 (2011)
- 9) 下古谷博司, 加藤大樹, 国枝義彦, 高木康之, 林征雄, 鈴木郁功, マイクロ波加熱法によるヌカ液状化条件の検討, 技術・教育研究論文誌, vol.17, No.2, pp.67-70 (2010)
- 10) Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Doi and Y. Tamura, Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI, Bioresource Technology, vol.74, pp.151-157 (2000)
- 11) T. Yamada and H. Ono, Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate, Bioresource Technology, vol.70, pp.61-67 (1999)
- 12) Y. Kurimoto, A. Koizumi, S. Doi, Y. Tamura and H. Ono, Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood, Biomass and Bioenergy, vol.21, pp.381-390 (2001)