

ケナフ木質部加溶媒分解物からのポリウレタン材料 (2) フィルム試料の諸特性

堀 成人*・竹村 彰夫*・執行 薫*・小野 拓邦*

Polyurethane products prepared from solvolyzed Kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) : (2) Characterization of the polyurethane film

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

植物の加溶媒分解残渣は単なる充てん材ではなく、引張特性の強化材となりうる。

セルロース繊維が多く残る条件でケナフ木質部を加溶媒分解した。この残渣分を含む分解物をポリオール分として用いてポリウレタンフィルム試料を調製した。その特性を ATR-IR 分光分析、動的粘弾性挙動、そして引張特性によって評価した。

残渣を除いたケナフ分解物から調製したフィルムと比べて、残渣を含んだまま調製したそれは、半分の PMDI 添加量で同等の引張特性を発現する。また、損失正接ピークでの温度は、前者と比べて後者の方がわずかに高い。そのピーク高さは、フィルムに占める残渣の重量分率だけ小さくなる。一方、残渣を含むことで、ゴム状態での貯蔵弾性率は高くなる。残渣とともに調製したフィルム試料の物性値は、分解物とイソシアネート化合物との反応生成物と、残渣、この二つの物性値の単純和で表現されると筆者らは考えている。

Urethane films were prepared from a Kenaf core solvolyzed crude mixed with an isocyanate crosslinker. Kenaf solvolysis was carried out to the extent that rather a large amount of cellulose residue remained in the crude. We have focused on how the residue affects the film properties, by comparing films prepared with or without the residue. The film was characterized with ATR-IR spectroscopy, dynamic mechanical analysis, and tensile properties.

The existence of the residue has an effect on reducing the crosslinker amount for the films to achieve the same tensile properties of those prepared without the residue. Its existence also makes the glass transition temperature of the films shift to a little higher, and enlarges the magnitude of the storage modulus at rubbery region of the films.

The residue would not react with isocyanate group to produce urethane linkage. Those mechanical properties of the urethane films with the residue are presumably expressed as a scalar sum of the properties of the residue and the urethane polymers produced from solvolyzed solutions and crosslinker.

キーワード：ケナフ木質部、加溶媒分解、ポリウレタン、イソシアネート、繊維強化、バイオマス、ATR-IR、動的粘弾性、引張強さ

Keywords : Kenaf core, Solvolysis, Urethane, Isocyanate, Fiber reinforced, Polyethylene glycol, Biomass, ATR-IR, Dynamic mechanical analysis, Tensile property

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

**工学院大学 工学部 (〒192-0015 東京都八王子市中野町2665-1) :

Faculty of Engineering, Kogakuin University 2665-1 Nakano-machi, Hachioji, Tokyo 192-0015, JAPAN

1. 緒言

植物から酸触媒アルコリススによってポリオール原料を取得し、ウレタン系材料への活用が試みられている。筆者らは、ヘミセルロースやリグニンなどは溶解させ、その一方でセルロース繊維分を残す分解手法に注目している。この分解全液から調製したウレタン樹脂において、残存させたセルロース成分が繊維型補強材として作用することを期待している。この手法では成分分離や不純物除去を必要とせず、分解物をそのまま原料として材料製造が可能である。

前報¹⁾では、植物原料にケナフ (*Hibiscus cannabinus* L.) の木質部(茎芯)を用いて、セルロース分をより多く残すアルコリスス条件の最適化を試みた。溶媒量、触媒量、反応時間を因子とし、最低限の溶媒と触媒、反応時間、そして残渣にセルロースが多く残されていることを目標とした。ケナフ試料/ポリエチレングリコール溶媒の仕込み重量比=1、ケナフ試料 1g 当たりの硫酸触媒量=24.5mg、反応温度と時間=150℃で30分、が標記目標に最適な条件とした。

本報では、上記ケナフのアルコリスス物からポリウレタンフィルム試料(以下、PU フィルム)を調製し、その力学的、化学的特性を評価した。特に、残余させたセルロース分がPU フィルムの諸特性に与える影響に注目した。

2. 実験

2.1 PU フィルム原料

PU フィルムは、ポリオールとイソシアネート化合物の二つを混合して調製する。ポリ

オール分として用いるケナフ木質部分分解物は、前報で最適とした条件でアルコリススして得た。この分解物の残渣率(固形分重量比)は51.6%、アルコリスス溶媒も含む溶解液の水酸基価²⁾は219 KOH mg/gであった。また、残渣物のIRスペクトルはセルロースのそれに酷似していた。

一方の多価イソシアネート化合物は、PMDI (*polymeric methylene bis(phenyl isocyanate)*)を用いた。このPMDIには、日本ポリウレタン工業(株)製 ミリオネート MR-200 をそのまま使用した。含有イソシアネート基の化学当量(以下、NCO 基価)は、ジ-*n*-ブチルアミン逆滴定法³⁾で測定し、7.27mMol/g(アミン当量換算136)であった。

フィルム調製において希釈媒として用いるクロロホルムは、次の手順で精製したものを⁴⁾用いた: 純水で二回洗浄、塩化カルシウム無水物で一日間脱水、還流ののちに蒸留、モレキュラーシーブス 4A を沈め暗所で密封保存、一週間以内に使用。そのほかに実験で用いた試薬類は、すべて JIS 1 級以上の市販品をそのまま使用した。

2.2 PU フィルムの調製

分解残渣がフィルム特性に与える影響を評価するために、対照試料として残渣を除いた溶解液から調製したフィルムも作成した。この溶解液は、メタノールによるソックスレー抽出で分解全液から残渣を除き、ロータリーエバポレーターで乾固ののち、60℃減圧下で24時間乾燥させたものを用いた。以後、残渣も含む分解全液から調製したフィルムを全液PU フィルム、残渣を除いた溶解液からのそれを溶解液PU フィルムとする。

分解全液または溶解液それぞれを、2倍量のクロロホルムを加えて希釈した。これら溶液に、同じように希釈した PMDI を所定量加えて、容器を1分間激しく振って内容物を混合した。PMDI の NCO 基価と溶解液の水酸基価との比 ($[NCO]/[OH]$ 、以下 NCO 比) が、0.8、1.0、1.2、1.4となるように、PMDI 添加量の異なる混合物を調製した。残渣にも OH 基は存在しているだろうが、その量はここで定義した NCO 比に組み入れてはいない。上述の原料以外に、鎖延長剤や硬化剤などは添加していない。

この混合溶液を、テフロン薄膜を貼ったペトリ皿へ注いだ。これに軽く覆いをかぶせ、室温で三日放置して製膜した。その後、100℃で8時間加熱処理して厚さ約0.5mmの PU フィルム試料を得た。

2.3 PU フィルムの分析

PU フィルム試料の化学的組成を把握するために、全反射赤外吸収分光分析 (Attenuated Total Reflectance Infrared analysis, ATR-IR 分析) を行った。測定は、ATR 測定キット A.T.K. (SPECTRATECH 社) を取りつけた赤外分光分析装置 MAGNA-IR 860 (サーモ・ニコレ・ジャパン社) で行った。分解能 4cm^{-1} 、64回スキャン、反射プリズムには ZnSe (屈折率2.4)、赤外光入射角は45°、プリズム内反射回数は8であった。フィルム試料のテフロンに接触していた面を反射プリズムへ押し当てて、スペクトルを測定した。

対照試料として、PU フィルムの原料である分解全液を透過型赤外吸収分光分析 (transmission FT-IR 分析) した。IR 測定用テフロン基材 (3M IR カード、Type 62-100-12)

に分解全液を薄く塗布して分析試料とした。測定条件は前述 ATR-IR 分析と同等であった。

PU フィルムの動的粘弾性挙動を、動的粘弾性測定装置 DVA-200S (アイティ計測制御) を用いて観察した。フィルム試料から長さ30mm、幅6mmの試験片を切りだし、引張モード、測定温度-100℃から250℃まで、昇温速度毎分10℃、測定周波数 5Hz の条件で測定した。

PU フィルムの引張特性を、JIS K7113 に準じたフィルム引張試験で評価した。長さ50mm、幅10mmの短冊形試験片を PU フィルム試料より切りだし、23℃ 50%RH 環境下で1週間保管した後に試験した。初期つかみ幅30mm、引張速度毎分10mmで、万能引張試験機 AGS-100B (島津製作所) を用いて応力-ひずみ曲線を測定した。この曲線から、引裂強さ、引裂時伸び率、および引張初期ヤング率を次式から求めた。

引裂強さ TS (Pa) ;

$$TS = F / A$$

ここで、F は引裂時の荷重 (N)、A 荷重前フィルム試料の断面積 (mm^2)

引裂時伸び率 E (%) ;

$$E = (L' - L) / L \times 100$$

ここで、L は引張前の試料長さ、L' は引裂時の試料長さ

引張初期ヤング率 YM (Pa) ;

$$YM = \Delta\delta / \Delta\varepsilon$$

ここで、 $\Delta\delta$ は測定した応力-ひずみ曲線の初期2点間の応力差 (Pa)、 $\Delta\varepsilon$ は2点間のひずみ (試験前の試料長さ/引裂時の試料長さ)

5回試験を行い、その平均値と標準偏差を算出した。

3. 結果と考察

3.1 PU フィルムの性状

得られた PU フィルムの一例を、写真に示す (Fig. 1)。フィルムは、調製条件によって大きく異なる。概して、全液フィルムは黒色不透明で脆性であったが、溶解液フィルムは褐色ではあるが透光性と柔軟性がある。NCO 比が0.8と1.0で調製した溶解液フィルムには粘着性があった。全液フィルムの膜面を光学顕微鏡で透過観察したところ、残渣物が均一に分散している様子が見られた。

フィルムの密度は1.2~1.3である。NCO 比が高くなるにつれて密度は低くなる。NCO 比が同じ全液・溶解液PUフィルムではフィルム密度に違いはない。

Kurimoto らは同様な PU フィルムを調製するのに、ジクロロメタンを希釈媒として、低温下で2週間かけてゆっくり乾燥させ、気泡が少なく均一なフィルムを得ている³⁾。本研究では、クロロホルムを希釈媒として選択した。室温下で、希釈液が入ったシャーレの蓋を少し開け、クロロホルムの揮発速度を適度に調節した。3日間放置で、気泡のないフィ

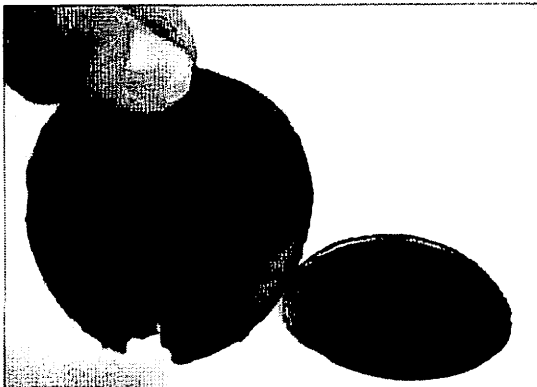


Fig. 1 Photograph of polyurethane films prepared with Kenaf core solvolyzed crude.

ルム試料が得られた。

3.2 ATR-IR スペクトル

Fig. 2に、PUフィルムの ATR-IR スペクトルと、原料の分解全液の IR スペクトルを示す。これらスペクトルは、取得したスペクトルを分光装置付属の解析ソフトウェア (Nicolet OMNIC) を用いて自動ベースライン補正を行い、 2981cm^{-1} 付近の CH_2 伸縮振動に由来する吸収帯のピーク高さで正規化した。NCO 比が1.0以上で調製した全液 PU フィルムのスペクトルはここに示していない。これら全液 PU フィルムは固すぎて反射プリズムと密着させることができず、有意なスペクトルが得られなかった。

NCO 基は、 2270cm^{-1} 付近に NCO 逆対称伸縮振動 ($\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$) に由来する強い吸収バンドを持つ。全ての PU フィルムのスペク

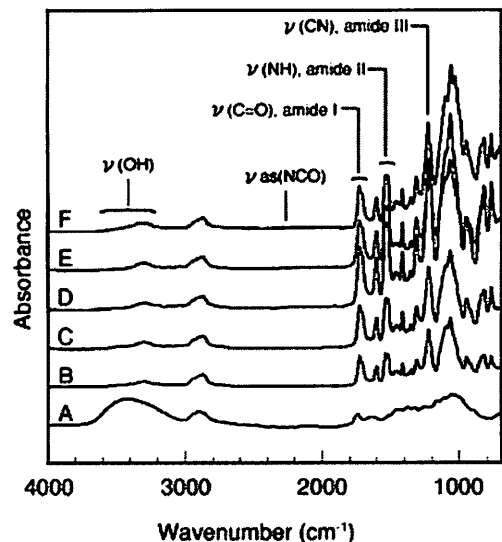


Fig. 2 ATR-IR/IR spectra of polyurethane films prepared from Kenaf solvolyzed crude. Legends: A: Kenaf solvolyzed raw crude, B~E: films without residue at NCO/OH ratio=0.8, 1.0, 1.2, and 1.4, F: film with residue at NCO/OH=0.8

トルに、このバンドは存在しない。添加した NCO 基の全てが消費されたことを示す。一方で、分解全液の IR スペクトル (図中の A) には、 3450cm^{-1} にピークをもつ幅広い吸収バンドが存在する。これは OH 基の伸縮振動 ($\nu(\text{OH})$) に帰属できる。この OH 基由来のバンドは、PU フィルム試料のスペクトルで大きく減少している。分解全液の OH 基と PMDI の NCO 基とが反応したことを示している。

NCO 基とアルコール性 OH 基が反応するとウレタン結合 ($-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$) を形成する。このウレタン結合に由来する特性吸収バンド群が PU フィルムのスペクトルで出現している；C=O 伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{O})$)、アミド I) 1725 と 1705cm^{-1} 、NH 変角振動 ($\delta(\text{NH})$)、アミド II) 1533 と 1513cm^{-1} 、CN 伸縮振動 ($\nu(\text{CN})$)、アミド III) 1219cm^{-1} 。これら帰属は、文献 5 に従った。調製した PU フィルムには、ウレタン結合が形成している。

アミド I と II の振動モードは、それぞれ二つ吸収ピークを持つ。この違いは、水素結合が伸縮振動を拘束することに由来する。Kurimoto らはアミド I のピーク対の高さを比較して、NCO 比が高くなるにつれて水素結合性のウレタン結合が増える傾向を見いだした⁵⁾。そして、その傾向をフィルム引張強さの増加と結びつけている。しかし、著者らが得たスペクトルでは、NCO 比によらず、それらスペクトル対の高さ比は一定である。

NCO 比が 1.0 より大きい PU フィルムでも、NCO 逆対称伸縮振動由来のバンド (2270cm^{-1} 付近) は存在しない。Kurimoto らも同様の結果を得ているが、余剰とする NCO 基はユリア結合、ビュレット結合、そしてアロ

ファネート結合の形成に消費されたと考察している。しかし、後者 2 つの結合形成には 150°C 以上の高温が必要であるとする報告がある⁶⁾。またそれら結合は $1700\sim 1630\text{cm}^{-1}$ の領域に C=O 伸縮振動を持つとされる⁷⁾。筆者らが得たスペクトルにはそれらに由来する吸収バンドは見られない。評価した水酸基価の測定では検出できず、本論文で定義した NCO 比には算入されていない OH 基が分解液には存在し、それらが NCO 基と反応したと考えている。

全液 PU フィルムと溶解液 PU フィルムとのスペクトル形状に、目立った違いはない。前述した OH 基、NCO 基、及びウレタン結合に由来する吸収バンド群にも、特筆する変化は見られない。分解残渣が NCO 基と反応したかについて、ATR-IR 分析だけから言及することは難しいと筆者らは考える。

3.3 動的粘弾性挙動

Fig. 3 に、溶解液 PU フィルム群の貯蔵弾性率 E' と損失正接 $\tan\delta$ の温度依存性を示す。全液 PU フィルム群のそれらを Fig. 4 に示す。

分解液 PU フィルム、全液 PU フィルムともに、架橋構造を持つ無定型高分子の典型的な動的粘弾性挙動を示す。 $E'-T$ 曲線の挙動から、測定開始温度から昇温にともない、ガラス状態、ガラス転移、ゴム状態、そして流動領域へ至る様子が見られる。NCO 比=0.8 の溶解液 PU フィルムのみ、ガラス転移の後にそのまま流動する。このフィルムはポリエチレングリコールまたは分解液がウレタン結合を介してつながった直鎖状高分子で構成され、架橋構造がほとんどない。

E' 曲線で観察されるガラス転移領域に対応

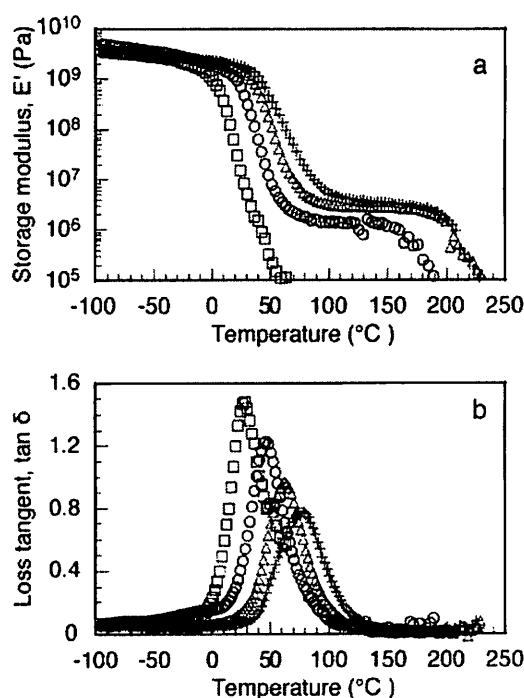


Fig. 3 Storage moduli and loss tangents of PU films prepared without solvolysis residue. Legend symbols: \square NCO/OH=0.8, \circ 1.0, \triangle 1.2, and \dagger 1.4.

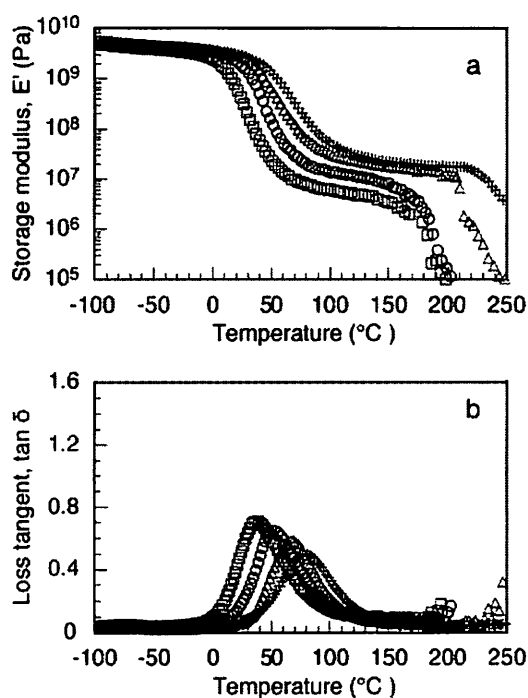


Fig. 4 Storage moduli and loss tangents of PU films prepared with solvolysis residue. Legend symbols: \square NCO/OH=0.8, \circ 1.0, \triangle 1.2, and \dagger 1.4.

した温度付近で、 $\tan\delta$ 曲線は大きなピークを持つ。 $\tan\delta$ のピーク値 ($\tan\delta \max$) と、そのときの温度 ($T \text{ at } \tan\delta \max$) を Table 1 に示す。この $\tan\delta$ ピークは分解媒のポリエチレングリコールを含む溶解液が PMDI でつながった分子鎖のガラス転移に帰属できる。以後は、この分子鎖を溶解液ポリマー、 $T \text{ at } \tan\delta \max$ を単にガラス転移温度と呼ぶ。

溶解液・全液 PU フィルムどちらでも、NCO 比が大きくなるにつれてガラス転移温度は高温方向へ移動する。この移動は、ガラス転移に必要な見かけの活性化エネルギー ΔH^* が大きくなることに対応する。NCO 基の添加により、溶解液ポリマーの分子鎖が長くなるか、その架橋構造が発達したと考えられる。

同じ NCO 比で調製した分解液 PU フィル

ムと全液 PU フィルムとのガラス転移温度には違いがある。その温度差 ($\Delta(T \text{ at } \tan\delta \max)$) を Table 2 に示す。 $\Delta(T \text{ at } \tan\delta \max)$ の符号はすべて正であり、ガラス転移温度は全液 PU フィルムのほうが高い。残渣が分解液ポリマーのミクロブラウン運動を抑制しているために、見かけの ΔH^* が高くなったと考える。NCO 比が大きくなるにしたがって、 $\Delta(T \text{ at } \tan\delta \max)$ は小さくなる。PU フィルム中の分解液ポリマーが発達することで、見かけの ΔH^* は残渣による影響を受けにくくなったと考えられる。

全液 PU フィルムの $\tan\delta$ のピーク値は、分解液 PU フィルムのそれと比べて半分程度の高さである (Fig. 3 b と Fig. 4 b を見比べて)。一般則として、 $\tan\delta$ のピーク値は、その緩和

Table 1 Maximum tangent δ and its temperature of polyurethane films prepared with or without solvolyzed residue.

	Molar ratio of [NCO]/[OH]	Tan δ max	T at tan δ max (°C)
PU films prepared with residue	0.8	0.71	37.5
	1.0	0.65	51.9
	1.2	0.58	67.9
	1.4	0.50	79.6
Those without residue	0.8	1.48	28.6
	1.0	1.23	46.7
	1.2	0.97	63.0
	1.4	0.78	77.8

に関連した運動単位が大きいほど、またはその単位数が多いほど大きい^{*)}。全液フィルムの残渣がこのガラス転移へ与える影響は小さく、従って溶解液フィルムと比べて全液フィルムの tan δ ピーク値が低くなると筆者らは考える。残渣からの影響はないと仮定して、tan δ ピーク値の補正を試みる。Tan δ ピーク値を (1 - フィルム重量に占める残渣の重量分率) で除した次の K 値を定義した。そして、同じ NCO 比で調製した全液フィルムの K 値と溶解液フィルムのそれとの比 (K 比) を算出した (Table 2)。

$K = (\text{tan}\delta \text{ ピーク値}) / (1 - \text{フィルム重量に占める残渣の重量分率})$

K比 = K (溶解液 PU フィルム) / K (全液 PU フィルム)、ここで両フィルムの NCO 比は等しい。

先述の一般則を適用し、かつ残渣がこの tan δ ピークに関する緩和にまったく関与していないならば、K 比は 1 となる。Table 2 から、NCO 比と K 比とは負の一次相関がみ

Table 2 ΔT at tan δ max and ratio of K coefficients.

[NCO]/[OH]	0.8	8.9	1.20
	1.0	5.2	1.12
	1.2	4.9	1.01
	1.4	1.8	0.97

Note: compared pair is films with/wihtout residue prepared at same [NCO]/[OH] molar charge ratio.

$\Delta(T \text{ at tan}\delta \text{ max}) =$
(T at tan δ max of film prepared with residue)
- (it without residue)

Ratio of K =
(K of film prepared with residue)
/ (it without residue),
where K is a coefficient defined as (tan δ max / (1 -
(weight ratio of residue)))

られる (傾き -0.402、R²=0.963)。全液 PU フィルムは、NCO 比が低いほど溶解液ポリマーのガラス転移は残渣の影響を受ける。NCO 比が1.2以上になると K 比は 1 にほぼ等しい。これは溶解液ポリマーが十分に発達したため、そのガラス転移は残渣の影響を受けなくなると考えられる。

ここで定義した K 比が、どの程度 1 に近いと残渣の影響がないと言えるかは、他にデータがないので明言できない。筆者らは、K 比が最大で1.2とまずまず 1 に近いので、残渣が PU フィルムのガラス転移に与える影響は小さいと評価している。

全てのフィルムにおいて -75°C 付近に tan δ の小さなピークがあるが、この帰属はできなかった。それらの以外には目立った tan δ のピークがない。ポリウレタン材料ではしばしば、ウレタン結合の水素結合により形成される結晶について議論がなされる。ガラス転移より高温域に、明確な tan δ のピークを持

たない。この PU フィルムは結晶部がない無定型と言える。

ゴム状領域の E' 曲線は、傾きをもつ直線を描くものもあるので、一意にゴム状領域の E' の値を評価できない。ゴム状領域に回帰直線を引いて⁹⁾、その直線左端での E' をゴム状態での E' と定義した。それらを Table 3 にまとめる。溶解液・全液 PU フィルムともに、NCO 比が高くなるにしたがってゴム状態での E' は高くなる。ゴム弾性理論式から、ゴム状態での E' の値と架橋密度は比例関係にある^{10)・11)}。架橋剤 PMDI をより多く添加することで、PU フィルムの架橋構造がより発達することを示唆している。

溶解液フィルムのゴム状領域での E' は平坦に近いが、全液フィルムのそれは少しずつ減少する。この傾向は、ゴム状領域に引いた回帰直線の傾きの絶対値が全液フィルムで大きいことに現れている (Table 3 を参照)。全液フィルムに含まれる残渣の E' が徐々に小さくなることで、PU フィルム全体の E' が漸減していくと考えている。全液フィルムでの回帰直線の傾きは、NCO 比が高くなると小さくなる。分解液ポリマーの発達により、全

液フィルムの E' が残渣の E' から受ける影響は小さくなるからだろう。全液フィルムのゴム状態での E' は、溶解液フィルムのそれよりも 1 桁大きい。ゴム状領域での全液フィルムの E' は、残渣の E' が加算されるためにより大きい値となっている。

3.4 引張特性

Fig. 5 に、PU フィルム群の引張強度、引裂時伸び率、そして初期引張ヤング率を示す。これら物性値を、次のように略す；引張強さ、伸び率、ヤング率。NCO 比と、全液 PU フィルムまたは溶解液 PU フィルムとを変数にしている。棒グラフと合わせて、標準偏差か

Table 3 Temperature (T) and storage modulus (E') at rubbery region of polyurethane films prepared with or without solvolized residue.

	Molar ratio of [NCO]/[OH]	T at rubbery region (°C)	E' at rubbery region (Pa)	Slope of regression line (ln(Pa) / °C)	R^2
PU films prepared with	0.8	82.2	7.55×10^6	-4.13×10^{-3}	0.966
	1.0	87.0	1.74×10^7	-4.68×10^{-3}	0.991
	1.2	119.0	2.46×10^7	-3.18×10^{-3}	0.969
	1.4	135.9	2.49×10^7	-2.86×10^{-3}	0.973
Those without	0.8	Not detected	-	-	-
	1.0	100.8	1.44×10^6	-2.00×10^{-3}	0.722
	1.2	96.9	3.42×10^6	-1.24×10^{-3}	0.880
	1.4	103.0	5.04×10^6	-2.84×10^{-3}	0.957

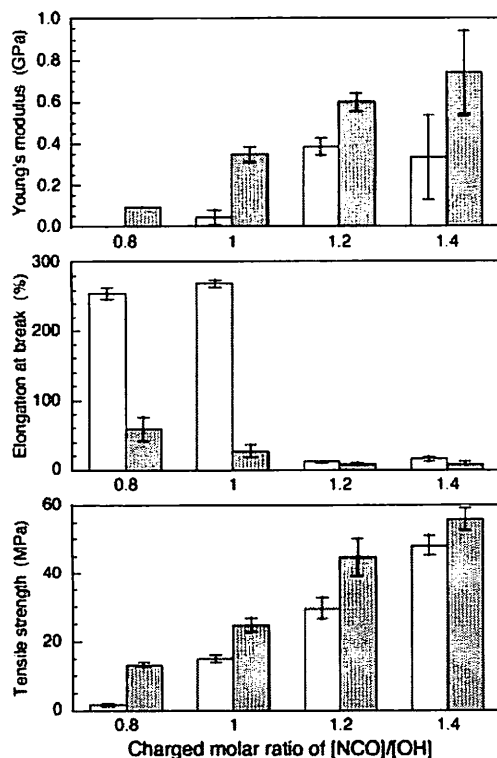


Fig. 5 Tensile properties of polyurethane films prepared from Kenaf solvolized crude with PMDI. Legends: gray bar: films prepared with residue, white bar: those without residue.

ら算出した誤差線をつけた。

溶解液 PU フィルムにおいて、NCO 比0.8および1.0で調製したフィルム群は、同1.2および1.4のそれらと比べて、引っ張り特性が大きく異なる。前者群は、伸び率が大きく、ヤング率が低い。これらフィルムは測定条件下で可塑性であることを示している。室温で前者のフィルム群はガラス転移の途中またはゴム状態であると考えられる。このことは、先述した動的粘弾性挙動から支持される。なお同様な挙動を、NCO 比が低いとそれに比例して架橋構造が貧弱となるためとする考察がある⁵⁾。NCO 添加量と引っ張り特性とに直線性がないことから、筆者らはそのように考えていない。

引張強さが高いフィルムを得たいならば、溶解液 PU フィルム比べて、全液 PU フィルムの方が少ない PMDI 添加量で達成できる。たとえば、NCO 比=1.0で調製した全液 PU フィルムの引っ張り特性は、NCO 比=1.2の溶解液 PU フィルムのそれと同等である。これらのフィルムではケナフ分解液100部に対して PMDI 量を、全液 PU フィルムの場合は26部、溶液 PU フィルムでは64部添加して調製している。残渣は単なる充てん剤ではなく、フィルムの引っ張り特性に強い影響を与えている。このことは、動的粘弾性挙動で述べたように、残渣がゴム状領域でのE'値を押し上げていることから支持される。

NCO 比の増加とともに、フィルムの引張強さは大きくなり、伸び率は低くなり、ヤング率は高くなる。これは、フィルム中の溶解液ポリマーの架橋密度が高くなるからと考えている。

NCO 比が1を超えても、引っ張り特性は直線的に変化している。3.2では、用いた測定

法では検出されない OH 基が分解液に存在し、それが NCO 基と反応していると考察している。生成したウレタン結合の増加のみから、このような挙動を説明しきれないだろう。しかし少なくとも、NCO 比が1を超えても NCO 基は残渣の OH 基とほとんど反応しないと考えている。もし NCO 比1を超えた NCO 基が余剰となり残渣と反応しているならば、引張特性は大きく増加するだろう。

4. 結論

ケナフ木質部を、セルロース繊維が多く残る条件でアルコリスした。この残渣も含む分解全液からポリウレタンフィルムを調製した。繊維強化プラスチックにおける強化材の役割を、残渣へ期待した。

溶解液の水酸基に対して、化学当量比が最大で1.4倍のイソシアネート基を添加しても、そのすべてが消費される。ウレタン結合の生成は確認したが、そのアルコール性水酸基の供給元を同定することはできなかった。残渣の有無によるスペクトルへの有意な差は現れない。

調製したすべての PU フィルムには、大きな $\tan\delta$ ピークが1つ現れる。これは、分解溶媒またはケナフ分解液から生成するポリウレタン高分子（分解液ポリマーと呼ぶ）のガラス転移に帰属できる。

残渣を除いて調製した試料と比べ、残渣を含むことで、このピーク温度は高温へシフトする。しかし、その移動量は小さい。高い NCO 添加量比では、ほとんど移動しない。分解液ポリマーのガラス転移温度へ残渣が与える影響は、ほとんど無いと筆者らは考えて

いる。

残渣を除いて調製したフィルムのゴム状領域は平坦であるが、残渣を含むそれは負の傾きを持つ直線上にある。また、後者は前者より1桁高い。分解液ポリマーがゴム状態になっても、残渣がガラス状態のままであることを示唆している。

フィルムに高い引張強さを求めるのであれば、残渣は有効である。残渣があるフィルムは、分解溶液のみから調製したフィルムと同等の引張特性を、約半分量のイソシアネート化合物の添加で達成できる。

セルロース繊維が多く残る条件で行ったアルコールシスの残渣に繊維型強化材のような役割を果たすことができると筆者らは評価する。それでも、市販用の製品へ用いるには脆性すぎる。植物の加溶媒分解物がより細く、より長い繊維状となれば、実使用に耐えられる繊維強化プラスチックが得られると筆者らは期待している。

5. 謝辞

本研究は、文部科学省科学研究費補助金(若手研究(B))「ケナフ茎芯廃材を用いたセルロース繊維強化型ポリウレタン複合材料の創製」の援助を受けて行った。また、ケナフを提供いただいたアラコ株式会社に御礼申し上げます。

<引用文献>

- 1) 堀成人、執行薫、竹村彰夫、小野抜邦、山田竜彦、日本包装学会誌、12(6)、343(2003)
- 2) 日本工業標準調査会、JIS K 1557-1970

(1988確認)：ポリウレタン用ポリエーテル試験方法、6.4 水酸基価

- 3) 高分子学会高分子実験学編集委員会編、単量体II、共立出版、p.199(1977)
- 4) W.L.F. Armarego and D.D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals" Fourth Edition, Butterworth-Heinemann, p.143(1998)
- 5) Y. Kurimoto, M. Takeda, A. Koizumi, S. Yamauchi, S. Doi, and Y. Tamura, Bioresource Technology, 74, 151(2000)
- 6) R.N. Hunt, J.W. Rosthauser, W.S. Gustavich, and K.W. Haider, "International Contributions to Wood Adhesion Research" Proceedings No. 7267, A.W. Christiansen and L.A. Pilato Eds., Forest Products Society, p.65(1998)
- 7) 例えば、T. Yamamoto, M. Shibayama, and S. Nomura, Polymer Journal, 21(11), 895(1989)
- 8) 高分子学会編、高分子科学の基礎(第2版)、220-221(1994)
- 9) 回帰直線(T-ln(E'))直線の式は、最小二乗法を用いて算出した。できるだけ線分が長く、かつR²値が大きくなる領域を統計的手法を用いて選択した。
- 10) L.E. Nielsen、小野木重治訳、“高分子と複合材料の力学的性質”、化学同人、p.15(1980)
- 11) 村橋俊介、谷久也、“高分子化学”、共立出版、p.277-279(1974)

(原稿受付 2006年7月20日)

(審査受理 2006年8月4日)