

茶滓から調製した ポリウレタンの熱的性質

Thermal Properties of Polyurethanes derived from Tea Grounds

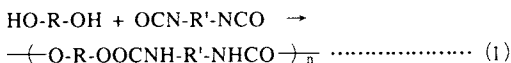
中村邦雄, 西村優子

Kunio Nakamura and Yuko Nishimura

1. はじめに

茶は東南部アジアに起源をもち、中国、唐の陸羽が「茶経」の中で起源、製法などを記述しており、日本では栄西の「喫茶養生記」に薬効などを示している。現代では中国、インド、日本などのアジアの温暖地帯を中心にアフリカ、南アメリカ、旧ソ連など33カ国に広く栽培されるとともに、コーヒー、ココアと並び三大非アルコール性嗜好飲料として世界中で飲用されている。茶の種類には、生葉を発酵させてつくる紅茶と発酵させないでつくる緑茶、両者の中間のウーロン茶などの半発酵茶がある。これらの生産量は、1988年で紅茶が全生産量の75%の182万t、緑茶が50万t、半発酵茶が10万tである¹⁾。

緑茶および紅茶の抽出粕である茶滓の主成分を比較すると、いずれも成分は類似しており、セルロースを主とした多糖類が約50%、蛋白質が約20%、タンニンが緑茶は約10%、紅茶は約20%をしめている²⁾。これらの成分はいずれも水酸基をもつ天然高分子であり(1)式に示すポリウレタン反応のポリオールとして組み込むことが可能であると考えられる。



これまでに未利用植物資源の有効利用および地球環境保全の見地から、家庭から排出する植物性廃棄物、食用油脂、コーヒー粕等を用いて生分解性高分子であるポリウレタン(PU)を調製し、その物性を明らかにしてきた³⁾⁻⁸⁾。本研究

では家庭廃棄物としての緑茶および紅茶の茶滓を用いてPUを調製し、その熱的性質を検討した。

2. 実験方法

2.1 PUの調製

Fig.1は茶滓含有ポリウレタン調製のフローチャートを示す。茶滓はUCC上島珈琲(株)の緑茶(GT)および紅茶粕(BT)を用いた。ミキサーで粉碎後、200メッシュにふるった茶滓の微粉末と、フィルムの場合は分子量400の2官能のポリエチレングリコール(PEG)を、フォームの場合は、分子量400の3官能のポリプロピレングリコール(PPG)を混合しポリオールとした。

PUフィルムの場合は、これにスズ系反応触媒とテトラヒドロフラン(THF)を加え攪拌し、さらにジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、室温で約120分間攪拌し反応させた。これをデシケーター中で水平をとったガラス板に流し込み、THFを蒸発除去してPUフィルムを

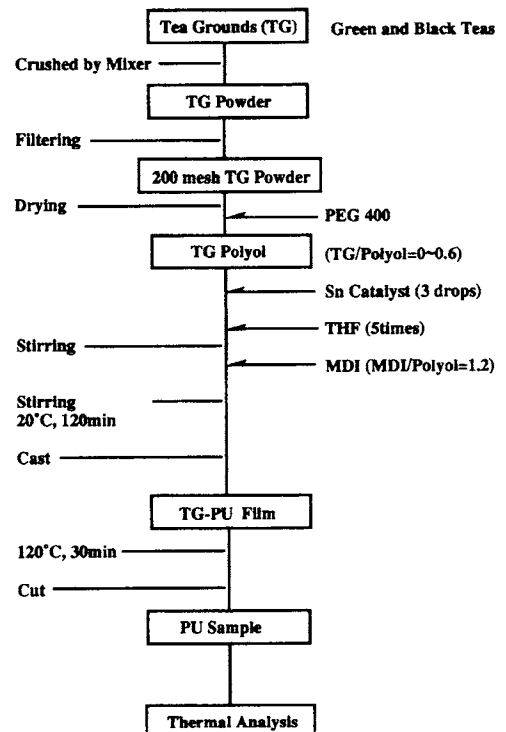


Fig.1 茶滓からのポリウレタン(PU)の調製フローチャート。

得た。

PU フォームは、ほぼ同様の方法で調製したがTHFを用いず紙コップ中でホモジナイザーを用い、攪拌反応させ調製した。得られたPUを120℃、30分間熱処理した後、カットし試験に供した。

2.2 PUの熱分析

試料のガラス転移温度 (T_g) は、示差走査熱量計 (DSC, DSC220C, セイコー電子工業(株)) を用いて、試料重量約10mg、昇温速度10℃・min⁻¹で-80℃から150℃まで測定した。冷媒は液体窒素を用いた。また分解ガスの測定はTG-DTAとFT-IRの同時測定装置 (TG-DTA-FT-IR, セイコー電子工業(株)) を用い、試料重量約10mg、昇温速度20℃・

min⁻¹で25℃から800℃まで200ml・min⁻¹の空気中で行った。

3. 結果および考察

Fig.2に緑茶 (GT) から調製した茶滓含有量の異なるGT-PUフィルムのDSC曲線を示す。緑茶、紅茶のPUフィルム、フォームのいずれの場合も茶滓の増加とともに、ガラス転移温度 (T_g) が高温側に移動することがわかった。フォームの場合、 T_g はフィルムより全体に高温側となった。

Fig.3に、GT-PUのDSC曲線から得られた T_g および T_g 前後の比熱容量差である ΔC_p を示す。Fig.3 (a) はフォーム、Fig.3 (b) はフィルムの結果を示している。いずれの場合も、茶滓含有量が増加するにしたがって T_g は増加し、フォームの場合は約50℃～150℃まで、フィルムの場合は約25℃～120℃まで高くなり ΔC_p は低下することがわかる。このことから茶滓がポリウレタンのハードセグメントとして作用していると考えられ、フィルムの引張試験による強度の増加の結果ともよく一致している。これは2官能のPEGを用いたフィルムより3官能のPPGを用いたフォームの方が3次元架橋がより進んでいるためと考えられる。

次にこれらのPUが廃棄され、焼却した場合の熱分解挙動を検討するため、TG-DTA-FT-IR測定を行なった。

Fig.4は空気中におけるPUのTG-DTA測定の結果を示す。図から明らかなように、分解温度 (T_d) はPEG-MDI系が約310℃であるのに対し茶滓を含むPUは約305℃であり、茶滓を含有したほうが分解が低温からはじまっていることがわかる。また、この曲線から分解は約400℃までと、約600℃までの2段階で起こっていることがわかる。

Fig.5 (a), (b) は、TGと同時測定したFT-IRの結果を示す。PUの分解時の発生ガスのピークが温度の上昇とともに変化していくのがわかる。PUの分解ガスの特徴として

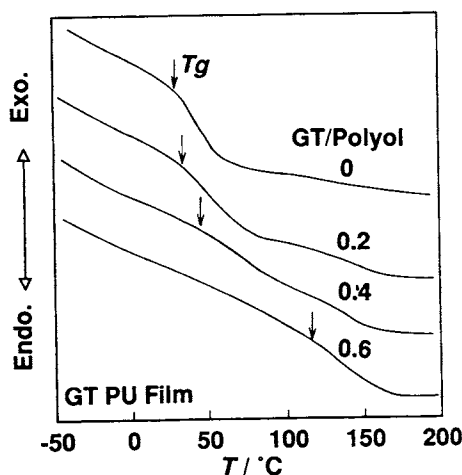


Fig.2 緑茶粕を含有するPU (GT-PU) のガラス転移 (T_g) 付近のDSC曲線。

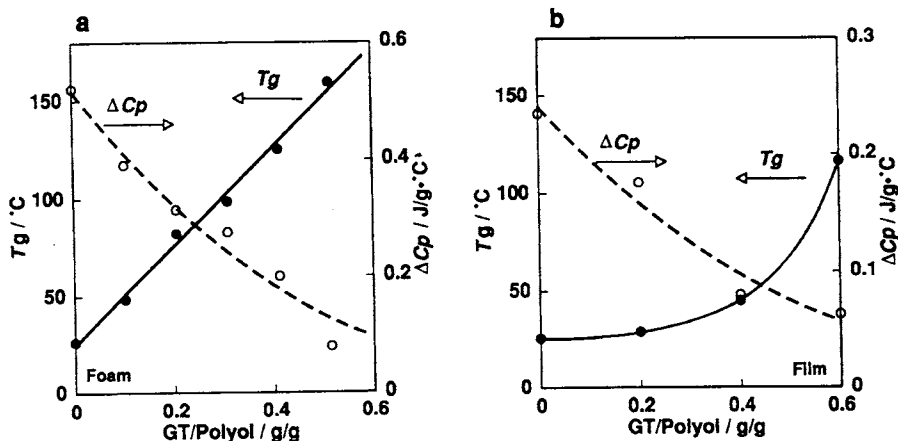


Fig.3 GT-PU フォーム (a) およびフィルム (b) の茶滓含有量と T_g および ΔC_p の関係。

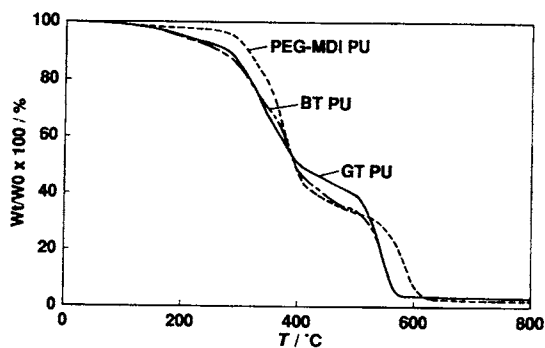
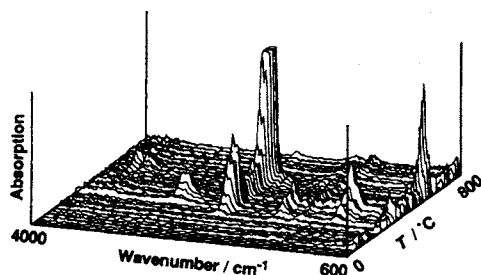


Fig. 4 緑茶 (GT) および紅茶粕 (BT) を 40 % 含有する PU の TG 曲線。

(a) PEG-MDI PU



(b) GT PU

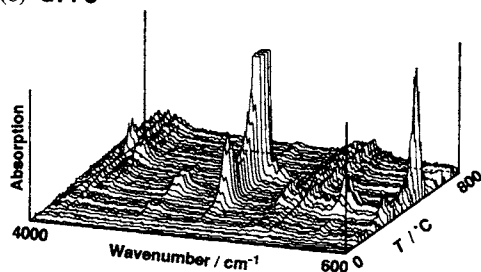


Fig. 5 (a) 茶滓を含有しない系 (PEG-MDI-PU) と (b) 含有する系 (GT-PU) の分解ガスの FT-IR 曲線。

は、 2800cm^{-1} 、 2300cm^{-1} 、 1700cm^{-1} 、 1100cm^{-1} 付近に大きな分解ガスの吸収がみられる。Fig. 5 (a) は PEG-MDI 系すなわち茶滓の入らない系を、Fig. 5 (b) は緑茶を含む PU の場合を示す。これらの図から明らかなように分解ガスのピークに多少の差があることがわかる。 2800cm^{-1} 付近の吸

収はカルボン酸の COOH に依存するもので、 2300cm^{-1} 付近が NO_x 、 1700cm^{-1} および 1100cm^{-1} 付近が CO_2 の吸収を示している。茶滓の系は CO_2 が減少し、 NO_x は多少増加していることがわかる。

以上の結果から、PU のポリオールとして茶滓を用いることにより汎用の PU より低温で分解し、分解ガスも減少し、地球環境保全に有効であることが明らかとなった。

4. 結 論

1. 茶滓から調製したポリウレタンは、茶滓量の増加とともに茶滓がハードセグメントとして作用するため、ガラス転移温度が高くなることがわかった。また分解温度は茶滓の増加とともに低温側になること、および分解ガスが減少することが明らかとなった。
2. 茶滓をポリオールとして調製したポリウレタンは、天然物組み込み型高分子として生分解性が期待でき（ここには示していないが活性汚泥中での生分解性が確認されている⁹⁾）、資源の有効利用および地球環境の保全に役立つと考えられる。

文 献

- 1) 村松敬一郎, 茶の科学, 朝倉書店, 東京 (1991) .
- 2) 科学技術庁資源調査会, 日本食品標準成分表, 大蔵省印刷局, 東京 (1993) .
- 3) K. Nakamura, R. Mörc, A. Reimann, K. P. Kringstad and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Technol.* **2**, 41 (1991) .
- 4) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Technol.* **3**, 151 (1992) .
- 5) K. Nakamura, R. Mörc, A. Reimann, K. P. Kringstad, and H. Hatakeyama, "Wood Processing and Utilization", J. F. Kennedy, G. O. Phillips, and P. A. Williams, Eds. Ellis Horwood, Chichester, Ch. 21, 176 (1989) .
- 6) 中村邦雄, 畠山兵衛, 紙パ技協誌 **44**, 849 (1990) .
- 7) 中村邦雄, 西村優子, 高論集 **50**, 881 (1993) .
- 8) H. Hatakeyama, K. Nakamura, S. Hirose and T. Hatakeyama, "Cellulose : Chemical, Biochemical and Material Aspects", J. F. Kennedy, P. A. Williams and G.O. Phillips Eds., Ellis Horwood Ltd., Chichester, Ch. 77 (1993) .
- 9) 中村邦雄, 未発表データ .