ケナフ靱皮繊維の中間ラメラへの水熱処理の影響

京都市産業技術研究所 南 秀明・西内滋典・門野純一郎
京都工芸繊維大学大学院 工学科学研究科応用生物学部門 杉村順夫
群馬大学大学院 工学研究科応用化学・生物化学専攻 河原 豊

Influence of Hydrothermal Treatments on the Chemical Composition of Intercellular Matrix Regions of Kenaf Fibers

Hideaki Minami^{*1}, Shigenori Nishiuchi^{*1}, Junichiro Kadono^{*1}, Yukio Sugimura^{*2}, and Yutaka Kawahara^{*3}

^{*1} Kyoto Municipal Industrial Research Institute, 134, Chudoji-minami-machi, Shimogyo-ku, Kyoto 600-8813, Japan

^{*2} Department of Applied Biology, Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

^{*3} Department of Biological & Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Gunma University, 1-5-1, Tenjin, Kiryu, Gunma 376-8515, Japan

Abstract : The influence of hydrothermal treatments on the chemical composition of intercellular matrix regions of kenaf fibers was investigated. The treatment using the hot stream of water vapor was more effective to dissolve hemicellulose fractions as compared with the treatments in hot pressurized water. On the contrary the dissolution of lignin fractions and calcium was fairly suppressed in the case of water vapor. These results suggest that the retting of kenaf fibers using hot water vapor will accompany the partial destruction of intercellular matrix although the treatment with hot pressurized water will bring about the complete destruction of the matrix.

(Received 21 May, 2009 ; Accepted 7 August, 2009)

1. 緒 言

植物繊維でプラスチックを強化した環境材料の開発が、イットの自動車産業を中心に進められ[1,2]、我が国でも積極的に実用化され始めている。強化繊維としてケナフは、ジュートなどと同様に、繊維を採取することが容易なため注目されているが、ヘミセルロースとリグニンで構成されている繊維細胞間の中間ラメラが化学的に不安定なため[3]、強化繊維として用いる場合、製造工程において注意が必要である。一方、マトリックス樹脂は植物繊維の水分によって加水分解を生じないポリプロピレンを主として用いているが、ポリ乳酸を用いるときは繊維の乾燥を十分に行っておく必要がある。

植物繊維からフィラーを製造する方法としては、粉碎によって物理的に行う方法と、水熱反応によって繊維細胞間の膠着物質を除去する方法が考えられる。既報[4]において、ジュート繊維に水熱処理を行うことで、繊維細胞間の中間ラメラが崩壊して短繊維化することを確認した。崩壊のメカニズムとして、中間ラメラを安定化させているカルシウムの溶出が大きく影響していることを確認した。植物繊維をフィラーとして用いる場合、表層の

柔細胞の除去(レッティング)は樹脂との界面の接着性を考慮すると必須であるが、繊維細胞間を膠着する中間ラメラの機能は、出来るだけ温存してフィラーの脆化は回避しなければならない。そこで、本研究では、ケナフ靱皮繊維に対して、水熱処理条件を検討し、中間ラメラの崩壊を抑制しながら柔細胞の除去が可能な処理方法の検討を行った。

2. 実 験

2.1 試料

京都工芸繊維大学、生物資源フィールド科学教育研究センターで栽培されたケナフ(*Hibiscus cannabinus* L. cv.中雑紅305)を用いた。屋外水路に採取した茎部を浸漬し、微生物の発酵を利用するバクテリアレッティング法により靱皮部を粗分離し、風乾して試料とした。

2.2 水熱処理

テフロン製内張りステンレス容器(容積30ml, 四国理科製)にケナフ繊維0.3gと蒸留水10mlを加え、密閉式高温高圧水反応処理装置(OSK-500, 四国理科製)に固定して、100~220℃, 1時間の水熱処理を行った。なお、この水

熱反応処理装置は、炉内の回転軸によって、ステンレス容器を回転させて、内容物を攪拌することができる。今回は、(1)高温水中で攪拌あり、(2)高温水中(攪拌なし)、(3)水蒸気の3水準で水熱処理を行った(Table.1)。

2.3 測定

水熱処理後、繊維については、蛍光X線分析、走査電子顕微鏡(SEM)観察、赤外吸収スペクトル(FT-IR)測定を行い、処理液については、pH、紫外吸収スペクトル(UV)、無機成分、有機酸成分の測定を行った。

蛍光X線分析は、室温で風乾した繊維を、試料ホルダーに保持し、リガク製 ZSX Primus II を用いて、ファンダメンタルパラメータ法で定性分析した。

SEM 観察は、室温で風乾した試料を、カーボンテープで固定し、金蒸着後、日本電子製 JSM-5900LV を用いて行った。

FT-IR 測定は、室温で風乾した試料の表層について、Diamond ATR 法(パーキンエルマー製 System 2000、測定条件:積分回数8回、分解能:4cm⁻¹、検出器:TGS)で測定した。

UV 測定は、蒸留水を用いて、処理液を50倍、100倍、200倍に希釈し、蒸留水をリファレンスにして、島津製作所製 UV-3000 を用いて測定した。

有機酸測定は、蒸留水を用いて、処理液を測定に最適な濃度に希釈し、日本ダイオネクス製イオンクロマトグラフ 4500i を用いて、測定条件(陰イオン交換カラム[IonPac AG4A, AS4A]、溶離液:1.0mM-NaHCO₃、流速:1.5ml/l、試料注入量:25μl、再生液サプレッサー法[硫酸])にて測定した。

無機成分の定量は、サーモフィッシャーサイエンティフィック製 ICP 発光分析装置 IRIS/AP Advantage を用いて測定した。繊維試料については、灰化した後、硝酸で酸溶解して測定溶液を調製した。測定溶液及び処理液は、測定に最適な濃度に希釈し、硝酸で酸濃度を調整して測定した。

Fig. 1 Scanning electron micrograph for as-retted kenaf fibers. The scale bar corresponds to 100 μm.

Fig. 2 Scanning electron micrographs for kenaf fibers hydrothermally treated for 1h at 160 °C : top, with rotating; bottom, without rotating the vessel. Each scale bar corresponds to 100 μm.

Table 1 Hydrothermal treatment conditions.

Mode	Procedure
Rotating	The treatment was made rotating the vessel at a speed of 12 rpm.
Without rotating	The treatment was made settling the vessel stable to keep dipping the fibers in water.
Water vapor	The treatment was made using the vessel separated into upper and lower portions by inserting the Teflon mesh. The fibers were put into the upper portion to prevent from dipping in water and to expose to the stream of water vapor.

3. 結果および考察

3.1 水熱処理した繊維のキャラクタリゼーション

3.1.1 繊維形態の変化

バクテリアレットイング後、ケナフの茎から引き裂いて分離した靱皮繊維束の側面には、隣接する柔細胞壁の残骸の付着が認められた(Fig.1)。水熱処理による繊維表面の変化を Fig.2~4 に示す。高温水中での攪拌の影響については、Fig.2 に示すように、繊維形態は同様であり、基本的に 160℃ でほぼ柔細胞の細胞壁の脱離が完了し、平滑な繊維表面となった。さらに、高温で処理すると、Fig.3 に示すように、部分的な繊維細胞間の開裂と球状の分解

Fig. 3 Scanning electron micrographs for kenaf fibers hydrothermally treated without rotating the vessel for 1h : top and middle, at 200 ; bottom, at 220 °C.

Fig. 4 Scanning electron micrographs for kenaf fibers hydrothermally treated in the stream of water vapor for 1h : top, at 120 ; middle, at 160 ; bottom, at 200 °C.

物の析出を生じ、200℃では、特に顕著な析出物の付着が認められた。処理温度を220℃にまで高めると、繊維細胞間の開裂がさらに進むため、繊維内部からの分解物の浴中への遊離が容易となり、見かけ上、繊維表面は平滑になった。この繊維表面の変化は、既報[4]のジュートの場合と同様であった。

一方、水蒸気処理した場合においても同様な形態変化が認められたが、柔細胞の離脱は比較的低温の120℃で生じ、平滑な表面が得られた(Fig.4上段)。一方、200℃での分解物の析出はそれほど顕著ではなかった(Fig.4下段)。

3.1.2 表面官能基

Fig.5に、水熱処理した繊維表面の赤外吸収スペクトルを示す。1595 cm^{-1} および1509~1507 cm^{-1} の吸収スペクトルは、共にリグニン由来の芳香環伸縮帯に対応し[5,6],

1240~1235 cm^{-1} は、芳香族メトキシ基のC-O伸縮に対応する[5]。したがって、ケナフ繊維には、グアイアシルリグニンあるいはシリングルリグニンが含まれていることがわかる。また、1735~1718 cm^{-1} の吸収スペクトルは、エステルカルボニルのC=O伸縮に対応することから、ヘミセルロースのアセチル基に由来すると判断される[7]。

水熱処理を行うと基本的にはリグニンに対応した1238 cm^{-1} 及び1595 cm^{-1} のピーク、ヘミセルロースに対応した1728 cm^{-1} のピークが180~200℃以上の処理温度において、急激に低下することがわかる。これは、中間ラメラを構成するLignin-carbohydrate-complex(LCC)が高温で破壊され、溶出したことに起因する[8]。3種類の水熱処理条件の影響について比較検討すると、リグニンのピークについては同様であるが、ヘミセルロースについては、Fig.5下段の水蒸気処理の場合、他が220℃であるの対

Fig. 5 Infrared spectra of kenaf fibers : a, control and the fibers hydrothermally treated in each mode for 1h at b, 100; c, 120; d, 140; e, 160; f, 180; g, 200; h, 220 °C.

して、既に 200℃においてピークが trace レベルになっており、ヘミセルロースの溶出が進んでいることが示唆される。つまり、水蒸気処理の方が、高温水処理に比べて、ややヘミセルロースが溶出され易いのではないかと推測される。

ヘミセルロースは細胞間の固着物質であり、その溶出が水蒸気処理の場合、より進行しやすいと考えれば、処理後の繊維表面の観察において、柔細胞の脱離が 120℃で認められたことと矛盾しない。

3.1.3 無機成分量

バクテリアレット後の繊維に含まれる無機成分について、蛍光 X 線分析法で定性(半定量)分析を行ったところ、主に、Ca, Fe, Na, Si が検出された。この中で、カルシウムは、中間ラメラの安定化に重要である[4,9]。そこで、水熱処理後の繊維中の Ca 量の変化について ICP 発光分析法により定量測定し、風乾した繊維中の重量分率として Fig.6 に示す。120℃までは熱処理方法の違いによる Ca 量の差は認められず、0.2% 前後の値となった。140℃を超えると、高温水処理では試料の攪拌の有無に関わらず、Ca 量が減少し 200℃では trace レベルにまで低下した。一方、水蒸気処理では、検出量に変動はあるものの、200℃以上の高温処理においても明確に Ca が検出された。Ca は LCC とキレートして中間ラメラを安定化させる役割がある[3]。従って、繊維中の Ca 量の減少は繊維細胞間を接合している中間ラメラの崩壊を示唆する。水蒸気処理では、中間ラメラへの損傷がある程度抑えられていると考えられる。

3.2 溶出成分のキャラクタリゼーション

3.2.1 有機酸

水熱処理前の系の pH は、約 6.1 であったが、処理後の pH を測定したところ、Fig.7 に示す様に酸性側にシフトしたことがわかる。処理液の pH の低下は、繊維から分解・生成した有機酸のためではないかと考えられる。処理液をイオンクロマトグラフィーを用いて測定し、ギ酸につ

Fig. 6 Calcium contents in kenaf fibers estimated from ICP-AES measurements after hydrothermal treatment for 1h.

Fig. 7 pH of the bath measured after the hydrothermal treatment: ●, with rotating; ▲, without rotating the vessel; ×, in water vapor stream.

Fig. 8 Concentration of formic acid derived during the hydrothermal treatment: ○, with rotating; △, without rotating the vessel; ×, in water vapor stream.

Fig. 9 Concentration of acetic acid derived during the hydrothermal treatment: ○, with rotating; △, without rotating the vessel; ×, in water vapor stream.

いては Fig.8 に、酢酸については Fig.9 に示す。検出量が処理温度の上昇に伴って高くなるのがわかる。なお、これらの有機酸は、ジュート繊維を水熱処理したときも同様に検出された[4]。ギ酸は、リグニン側鎖の第1級アルコールから生じたホルムアルデヒドが、さらに空気酸化して生成したのではないかと考えられる。また、酢酸は、ヘミセルロースに含まれるアセチル基由来と考えられる[10]。

水熱処理条件の影響については、水蒸気処理の場合、140℃処理で検出されるようになり、その後も他の条件に比べて、検出量が常に多いことがわかる。

3.2.2 リグニン

水熱処理後の処理液のUVスペクトルの測定結果を Fig.10 に示す。いずれの水熱処理条件においても 205nm, 280nm 付近に溶出成分による吸収ピークが観測された。これら2つのピークは、リグニンのエチレンバンド(205nm)及びベンゾイドバンド(280nm)に対応しており、ジュート繊維のときと同様に、リグニンが含まれていることがわかる[4]。スペクトルピークの高さを比較して、(3)水蒸気処理の場合、最も低く、リグニンの溶出量が少ないことがわかる。

溶出液のベンゾイドバンドの吸収ピークは 276nm にあり、グアイアシルリグニン(280nm)とシリングルリグニン(274nm)の各々の吸収ピークの中間に位置することから、処理液中にはグアイアシルリグニンとシリングルリグニンの両方が含まれていると考えられる[4,11]。

3.2.3 カルシウム

中間ラメラの安定化には、Ca が深く関わっていることから、水熱処理で中間ラメラに損傷があれば、処理液中への Ca の溶出に反映されると予想される。そこで、水熱処理後の処理液に含まれる Ca 濃度を ICP 発光分析法により定量測定した(Fig.11)。繊維が高温高圧水で処理されたときは攪拌の有無によらず、140℃を超えると Ca の検出量が急増した。この変化は、Fig.6 において同様の処理を行った繊維中の Ca 含有率が低下し始めたことに対応している。この処理系では LCC への損傷が著しいことがわかる。一方、水蒸気で処理した場合においては、Ca の溶出が 140℃から検出され、極大を示した後 220℃で減少する。この変化は、Fig.6 の水蒸気処理した繊維の Ca 含有率が 180℃で極小となった後、回復していることと対応していて興味深い。極値を生じる原因については今後さらに検討する必要があるが、少なくとも水蒸気処理では、中間ラメラは部分的に破壊される程度であると考えられる。

4. 結 言

水熱条件を検討した結果、120℃・1 時間の水蒸気処理を行うことで、ケナフ繊維の中間ラメラを構成する LCC の破壊や LCC と錯体を形成し、中間ラメラの安定化に重

Fig. 10 Ultraviolet spectra for the bath after the hydrothermal treatment for 1h at a, 120 ; b, 140 ; c, 160 ; d, 180 ; e, 200 ; f, 220 °C.

要なカルシウムの溶出をある程度抑えながら柔細胞を除去することが可能であることが示された。なお、今回の結果は、ケナフ韌皮組織中のリグニン量が2%程度[12]に過ぎないことが影響したのではないかと考えられるため、今後は、リグニンリッチなケナフの芯部についても、水蒸気処理の効果を検討していく予定である。

付記：研究に用いた ICP 発光分析装置は平成 11 年度日本自転車振興会補助金、密閉式高温高压水反応処理装置は平成 13 年度日本自転車振興会補助金、蛍光 X 線分析装置は平成 19 年度日本自転車振興会補助金を受けて設置した物件であり、付記して謝意を表します。

Fig. 11 Concentration of calcium contents estimated from ICP-AES measurements for the bath after hydrothermal treatment of kenaf fibers for 1h : ○, with rotating ; △, without rotating the vessel ; ×, in water vapor stream.

文 献

1. A. K. Bledzki, S. Reihmane and J. Gassan, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **37**(4), 451 (1998).
2. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
3. Y. Kawahara, K. Tadokoro, R. Endo, M. Shioya, Y. Sugimura, and T. Furusawa, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 115 (2005).
4. Y. Kawahara, Y. Kawata, R. Endo, H. Minami, and S. Nishiuchi, *Sen'i Gakkaishi*, **61**, 142 (2005).
5. A. C. Mukherjee and U. Mukhopadhyay, *Text. Res. J.*, **53**, 473 (1983).
6. N. L. Owen and D. W. Thomas, *Appl. Spectrosc.*, **43**, 451 (1989).
7. N. N. Das, S. C. Das and A. K. Mukherjee, *Carbohydr. Res.*, **127**, 345 (1984).
8. N. N. Das, S. C. Das, A. S. Dutt and A. Roy, *Carbohydr. Res.*, **94**, 73 (1981).
9. S. Shimizu, "*Shokubutsu Seirigaku*", Shokabo, Tokyo, pp.122-123 (2002).
10. H. Abe, "*Mokuzai kogyo Handbook*", Maruzen, Tokyo, p.145 (1982).
11. T. Yamasaki, K. Hata, and T. Higuchi, *Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 299 (1973).
12. W. H. Morrison III, D. E. Akin, D. Archibald, and P. L. Raymer, "*Kenaf properties, processing and products*", (T. Sellers Jr., N. A. Reichert, Eds), Mississippi State Univ., p.173 (1999).