

バイオマス素材を活用した熱硬化性樹脂の高耐熱・高強度化

High Thermal Resistance High Strength Biomass Thermosetting Resin

生駒 善光* · 齊藤 英一郎* · 菅原 亮* · 小倉 智子*
Yoshimitsu Ikoma Eiichiro Saito Ryo Sugawara Tomoko Ogura

バイオマス素材を活用した熱硬化性樹脂において、バイオマス素材である加水分解型タンニンと極性の高いエポキシ樹脂を、それぞれ硬化剤および主剤に用いることにより、従来の石油由来エポキシ樹脂硬化物とほぼ同等の耐熱性と強度を達成した。

この熱硬化性樹脂は、加水分解型タンニンを極性の高い液状エポキシ樹脂に溶解させることを特徴としており、溶剤を使用しない利点がある。したがって、成形過程において揮発成分の発生がないため、幅広い分野での利用が期待される。

In the development of biomass thermosetting resin, thermal resistance and mechanical strength nearly comparable to that of conventional petroleum-based epoxy resin have been achieved by using biomass-based hydrolyzable tannin as the curing agent and highly-polar epoxy resin as the base resin.

This thermosetting resin features dissolution of hydrolyzable tannin into highly-polar liquid epoxy resin and has the advantage that no solvent is needed. The fact that no emissions of volatile components in the curing process is expected to widen the application range of this product.

1. ま え が き

熱硬化性樹脂の一つであるエポキシ樹脂硬化物は高耐熱性と高強度という特性から、住宅設備建材用材料や電子材料など多岐にわたる分野で使用されている。このエポキシ樹脂硬化物は、エポキシ樹脂を主剤に多官能ポリフェノールや酸無水物などを硬化剤として加熱硬化させることで、図1のような3次元架橋高分子（以下、ネットワークポリマと記す）が形成されたものである。

近年、石油資源の使用節減、二酸化炭素の排出抑制などを目的として、バイオマス素材を用いたエポキシ樹脂硬化物の開発が行われている。エポキシ樹脂をバイオマス化したものとしては植物油の二重結合をエポキシ基に変性させたエポキシ化植物油が市販されており、これを使用することでバイオマス由来のネットワークポリマ（以下、バイオマスプラスチックと記す）が合成される¹⁾。しかし、このバイオマスプラスチックは主骨格が長鎖炭化水素であるため耐熱性が低くなり、高耐熱性や高強度を必要とする用途には使用できない。

これらの問題を解決する方法として、耐熱性の発現が可能なベンゼン環を有する化合物を、主剤または硬化剤に利

用するという考え方がある。たとえば、木質成分であるリグニンを変性させて主剤として用いると、高耐熱性のエポキシ樹脂硬化物が得られる²⁾。しかしこの方法には、材料の供給安定性、硬化条件、硬化物の品質において多くの問題がある。

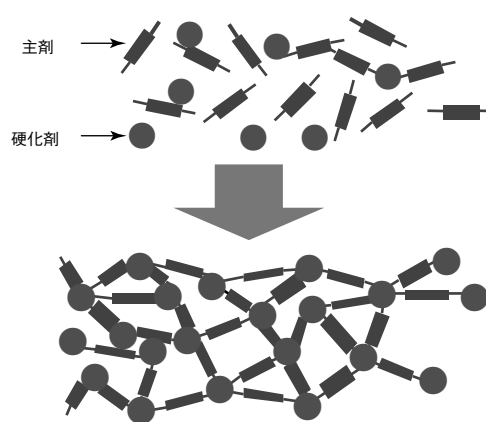


図1 ネットワークポリマの形成

そこで筆者らは、バイオマス素材である加水分解型タンニンと極性の高いエポキシ樹脂を、それぞれ硬化剤および

* 新規商品創出技術開発部 New Product Technologies Development Department

主剤に用いることにより、高耐熱性と高強度を両立するバイオマス硬化物を開発したので、以下にその内容について述べる。

2. バイオマス樹脂の検討

2.1 高耐熱性樹脂設計

耐熱性の高い熱硬化性樹脂を得るためには、高分子骨格のミクロブラウン運動が起こりにくい設計にする必要がある。この方法としては、以下の二つの方法がある。

- (1) 剛直な骨格を有する化合物の導入
- (2) 反応官能基数が多い化合物の導入

(1) に関しては骨格に芳香族構造などを導入すればよく、**図2**で示すベンゼン環構造を有するビフェニル骨格やナフタレン骨格が代表例である。

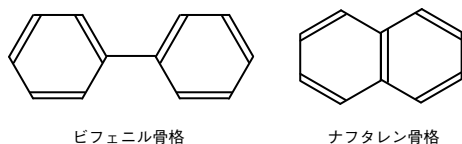
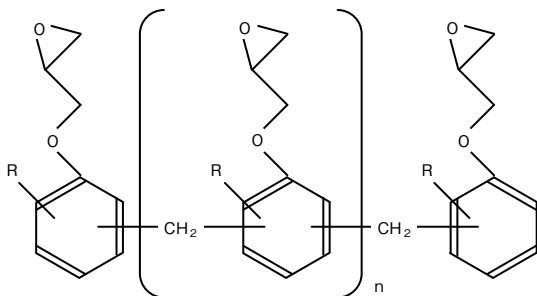


図2 剛直な骨格の代表例

(2) に関しては、**図3**で示すノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。



フェノールノボラック型エポキシ樹脂

図3 反応性官能基数が多い例

2.2 高強度樹脂設計

強度が高い（強靭性）の熱硬化性樹脂を得るための方法としては、以下の二つが挙げられる。

- (1) 柔軟な骨格を有する化合物の導入
- (2) 反応官能基数が少ない化合物の導入

(1) に関しては、脂肪族鎖のような柔軟な鎖を有するものがある。また(2)の目的は、硬化物の架橋密度を低下させるためである。

2.3 バイオマス素材の選定

2.1節と2.2節の方法は樹脂設計上相反するものであり、

高耐熱性と高強度を両立させるためには骨格構造と架橋密度をコントロールすることが課題である。そこで筆者らは各種バイオマス素材を検討した結果、**図4**に示す加水分解型タンニンを用いることが高耐熱性・高強度樹脂を得るために有効であると考えられる。この加水分解型タンニンは、ベンゼン環由来の剛直な骨格と糖由来の柔軟な構造の骨格を併せもつことから、高耐熱性と高強度を発現するバイオマスプラスチックが期待される。また、加水分解型タンニンは酸化防止剤や皮なめし剤として使用されており、市場でも安定的に入手できる。

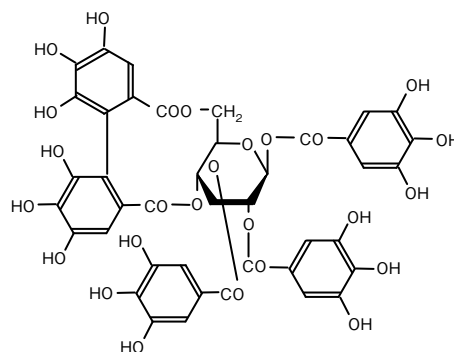


図4 加水分解型タンニンの構造式

3. 加水分解型タンニンの硬化剤への利用

3.1 加水分解型タンニンの溶解性

主剤と硬化剤の硬化反応が均一に進むためには、硬化過程において分子レベルで混ざり合っていることが好ましい。しかし、前述の加水分解型タンニンは、**図5**で示すように、融点や軟化点をもたずかつ230℃以上では分解が起こるため、エポキシ樹脂とは分子レベルで混ざり合わない。したがって、硬化反応を均一に進めるためには以下の二つの方法が考えられる。

- (1) 加水分解型タンニンを溶解できるエポキシ樹脂の使用
- (2) 加水分解型タンニンとエポキシ樹脂の両者を溶解できる溶剤の使用

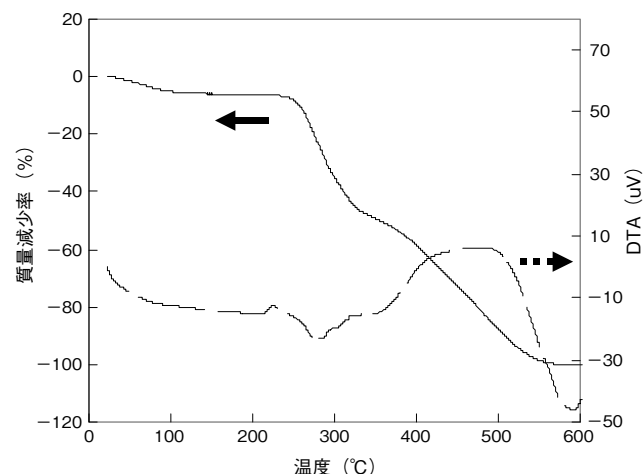


図5 加水分解型タンニンのTG-DTAチャート

そこで、溶解度パラメータ（以下、SP値と記す）が異なるエポキシ樹脂と溶剤を準備し、加水分解型タンニンの溶解性を評価する。各種エポキシ樹脂としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ化亜麻仁油、ジグリセリンポリグリシジルエーテルの3種類を、また溶剤としてアセトン、ジメチルホルムアミド（以下、DMFと記す）、トルエンの3種類を用意する。樹脂または溶剤それぞれ100gに加水分解型タンニン（富士化学薬品工業製）50gを配合する。次に100℃まで加熱し、加水分解型タンニンが溶解するか否かを目視で確認する。

表1にその結果を示す。加水分解型タンニンはジグリセリンポリグリシジルエーテルやアセトン、DMFのようなSP値の大きい化合物には溶解することが確認できる。これは、加水分解型タンニンが極性の高い官能基を数多く有していることによるものである。

表1 加水分解型タンニンの溶解性

	溶解する	溶解しない
液状エポキシ樹脂	ジグリセリンポリグリシジルエーテル	ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エポキシ化亜麻仁油
溶剤 (SP値)	アセトン (10) DMF (12)	トルエン (8.8)

3.2 エポキシ樹脂との硬化性

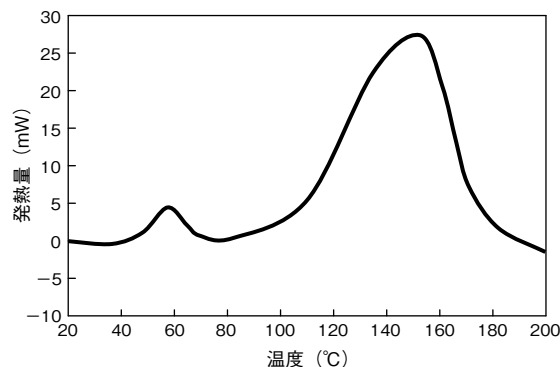
前節の溶解性の結果から、主剤と硬化剤の硬化反応を促進させる方法としては次の二つが考えられる。

- (1) 加水分解型タンニンを溶解できるジグリセリンポリグリシジルエーテルと反応させる。
- (2) まず加水分解型タンニンをDMFまたはアセトンに溶解させ、次にビスフェノールA型エポキシ樹脂と反応させる。

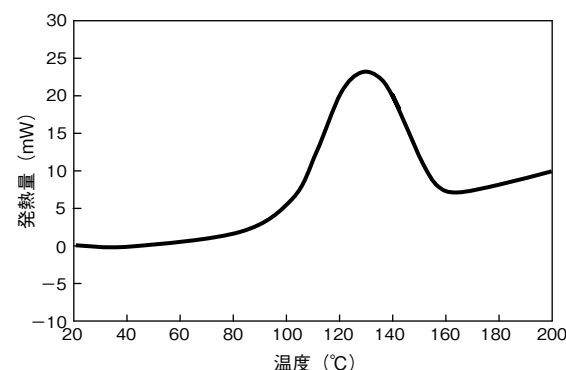
これらの方法で硬化反応が進行するか否かを確認するため、表2の配合表に基づいて示差走査熱量測定（以下、DSC測定と記す）を行い、硬化反応時に発生する熱量を測定する。また、その結果をDSC曲線として図6に示す。

表2 硬化反応性の検討

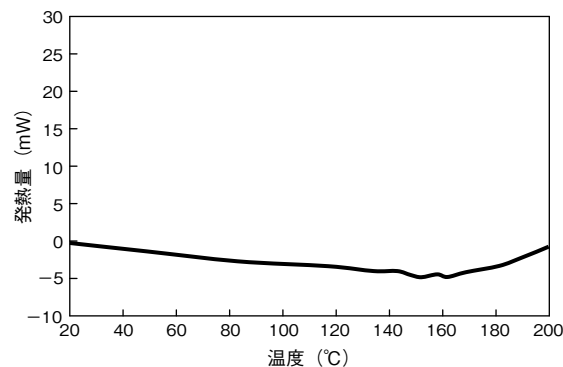
	配合1 (均一系)	配合2 (均一系)	配合3 (不均一系)
主剤	ジグリセリンポリグリシジルエーテル	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	ビスフェノールA型エポキシ樹脂
硬化剤	加水分解型タンニン	加水分解型タンニン	加水分解型タンニン
溶剤	—	DMF	—



(a) 配合1 (均一系)



(b) 配合2 (均一系)



(c) 配合3 (不均一系)

図6 硬化時の発熱量

図6 (a) は、SP値の大きいジグリセリンポリグリシジルエーテルを利用することで加水分解型タンニンを溶解した系のDSC測定結果で、二つの発熱ピークが観測される。一つ目の60℃付近の発熱ピークは、加水分解型タンニンがジグリセリンポリグリシジルエーテルに溶解するときに発生する溶解熱である。そして、溶解後にみられる110℃付近から観測される発熱は、主剤と硬化剤の硬化反応時に発生する反応熱である。図6 (b) は、DMFを用いて加水分解型タンニンを溶解させた系のDSC測定結果で、前者と同様に110℃付近から主剤と硬化剤の硬化反応による発熱が観測される。

一方図6 (c) は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂と加水分解型タンニンのみを用いた系であり、加水分解タンニンがエポキシ樹脂に溶解されていないため、両者の硬化

反応による発熱がみられない。

このように、主剤であるエポキシ樹脂と硬化剤である加水分解型タンニンとが硬化反応を起こすためには、加水分解型タンニンを主剤もしくは溶剤に溶解させて分子レベルで混じり合った状態にすることが必須である。

3.3 ネットワークポリマ形成メカニズムの推定

加水分解型タンニンとエポキシ樹脂の反応は図7に示す反応式に従って進行するので、反応の前後において次のような官能基の増減が考えられる。

- (1) エポキシ基の減少
- (2) フェノール性水酸基の減少
- (3) エーテル基の増加

これらの官能基の増減を定性的に追跡するため、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光製、FT-IR-600 Plus）を用いて赤外吸収（以下、IRと記す）スペクトルを求める。

しかし、(2)のフェノール性水酸基由来のピークは周りの環境によって影響を受けやすいことや反応によって水酸基が生じることから定性的に判断しにくいいため、(1)と(3)についてIRスペクトルを観察する。

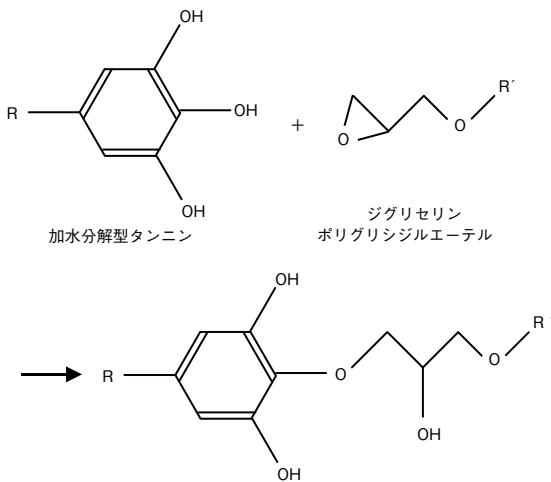
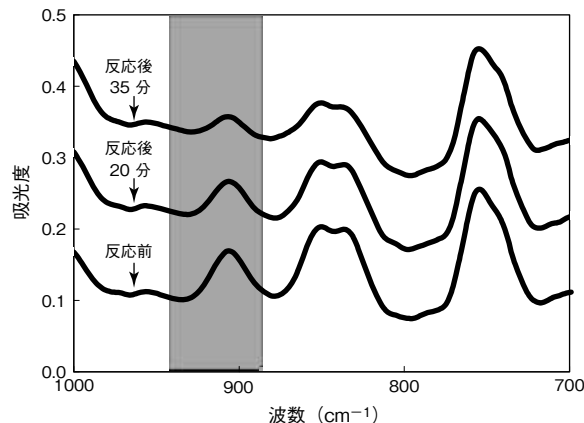
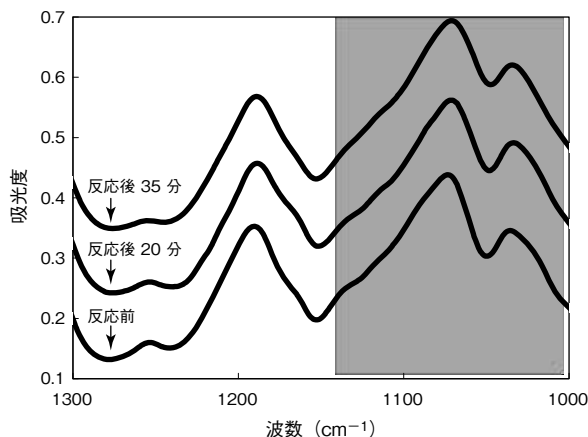


図7 加水分解型タンニンとジグリセリンポリグリシジルエーテルの反応式

図8に配合1における加熱硬化の反応過程のIRスペクトルを示す。反応前、反応20分後、反応35分後のIRスペクトルを比較すると、(a)エポキシ基由来のピークの出方は減少し、(b)エーテル基由来のピークの出方には増加が確認でき、図7の反応が起こっていることが示唆される。



(a) エポキシ基由来ピークの経時変化



(b) エーテル基由来ピークの経時変化

図8 配合1加熱硬化反応過程のIRスペクトル

4. バイオマス硬化物の作製と物性評価

4.1 バイオマス硬化物の作製

バイオマス素材を用いて熱硬化性樹脂を合成する方法として、表2の配合1と配合2の二つを見いだしたが、DMFなどの溶剤を使用する配合2は、硬化物中に溶剤が残存して物性が低下したり、硬化中に揮発成分が蒸発して発泡する可能性がある。

そこで筆者らは、溶剤を使用せずに極性の高いエポキシ樹脂を用いる配合1を採用し、さらに表3の配合表に基づいて3種類のバイオマス硬化物の作製を行う(図9)。また、比較サンプルとして、石油由来エポキシ硬化物も作製する。

表3 評価用サンプル配合表

	配合 A	配合 B	配合 C
主剤：ジグリセリンポリグリシジルエーテル	75	67	60
硬化剤：加水分解型タンニン	25	33	40

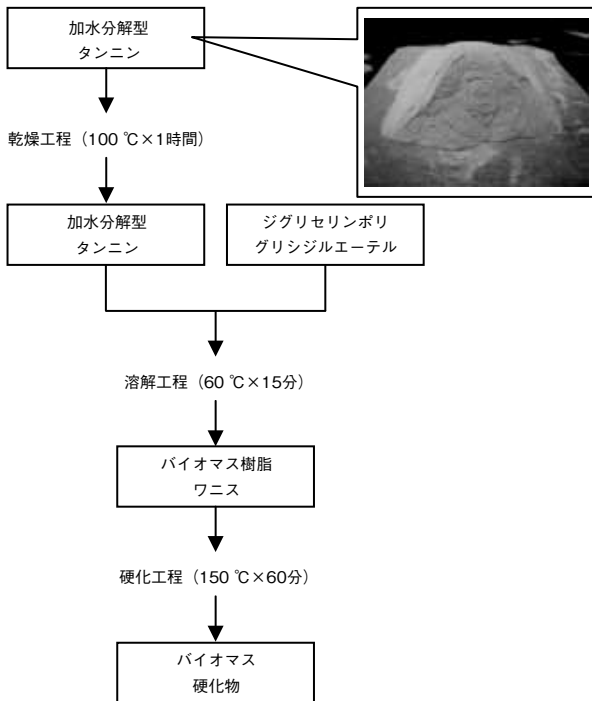


図9 バイオマス硬化物の作製方法

4.2 バイオマス硬化物の物性評価方法

バイオマス硬化物の骨格構造と性能の関係を評価するため、粘弾性スペクトロメータ法によりガラス転移温度を、曲げ試験により応力-歪曲線を求める。

4.2.1 耐熱性評価方法

バイオマス硬化物のガラス転移温度は、粘弾性スペクトロメータ法（セイコーインスツルメンツ製、EXSTAR6000）を用いて、損失弾性率の最大値から求める。測定条件は、25～200℃を昇温速度5℃/minで、加振周波数を1Hzとする。

4.2.2 強度試験評価方法

JIS K 7171に従って各試験片を切り出し、曲げ試験を行う。曲げ試験には、島津製作所製のオートグラフAG-Xを用いる。測定条件は、ヘッドスピード2mm/min、荷重10kN、支点間距離64mmとする。

4.3 3種類のバイオマス硬化物の物性比較

4.3.1 加水分解型タンニンによる耐熱性の向上

表4に3種類のバイオマス硬化物と酸無水物エポキシ硬化物のガラス転移温度を示す。ガラス転移温度は、加水分解型タンニンの配合量が増加するにつれて高くなっている。これは、硬化物のネットワークポリマの構造に加水分解型タンニンの剛直な骨格を導入したことによるものである。

また、配合B、配合Cのガラス転移温度はそれぞれ103℃、116℃と石油由来の酸無水物エポキシ硬化物に比べて多少低いものの、熱硬化性樹脂成形品として必要な100℃以上の耐熱性を有することがわかる。

表4 ガラス転移温度 (DMS測定)

	配合 A	配合 B	配合 C	酸無水物エポキシ硬化物
ガラス転移温度 (°C)	72	103	116	129

4.3.2 加水分解型タンニンの強度への影響

作製したバイオマス硬化物と酸無水物エポキシ硬化物の曲げ弾性率および曲げ強度の測定結果を表5に示す。また、これらの応力-歪曲線を図10に示す。

加水分解型タンニンの配合量が増加するにつれて、曲げ弾性率は向上するが、曲げ強度は配合Bで最大値となり、配合Cでは減少している。これは、硬化物中の加水分解型タンニン比率の増加に伴って硬化物の架橋密度が高くなることから、配合A、配合Bは降伏点を越えても破断しないが、配合Cは降伏点に到達する前に破断したためである。また、物性がもっとも良好な配合Bの曲げ弾性率と強度は、酸無水物エポキシ硬化物とほぼ同等といえる。さらに図10から、配合Bは酸無水物エポキシ硬化物と同様に、降伏点を越えてもすぐに破壊することはなく、靱性の高い材料であるといえる。

表5 曲げ弾性率と曲げ強度

	配合 A	配合 B	配合 C	酸無水物エポキシ硬化物
曲げ弾性率 (MPa)	2850	4160	4330	3080
曲げ強度 (MPa)	93	135	86	152

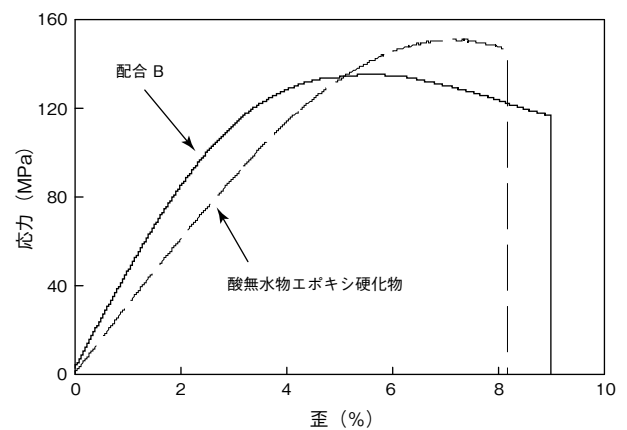


図10 応力-歪曲線

5. あとがき

バイオマス素材を活用した熱硬化性樹脂において、バイオマス素材である加水分解型タンニンと極性の高いエポキシ樹脂を、それぞれ硬化剤および主剤に用いることにより、従来の石油由来エポキシ樹脂硬化物とほぼ同等の耐熱性と強度を達成した。

この熱硬化性樹脂は、加水分解型タンニンを極性の高い液状エポキシ樹脂に溶解させることを特徴としており、溶剤を使用しない利点がある。したがって、成形過程において揮発成分の発生がないため、幅広い分野での利用が期待

される。

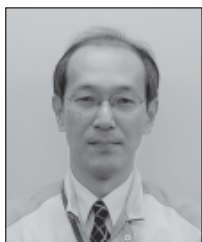
*参考文献

- 1) サイエンス & テクノロジー：植物由来プラスチックの高機能化とリサイクル, p. 141 (2007)
- 2) 特開 2010-150298

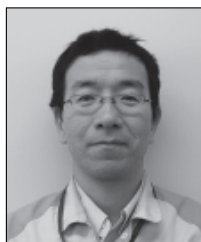
◆執筆者紹介



生駒 善光
新規商品創出技術開発部



斉藤 英一郎
新規商品創出技術開発部



菅原 亮
新規商品創出技術開発部



小倉 智子
新規商品創出技術開発部