

バイオマス由来素材を活用した熱硬化性樹脂とFRP材料への応用展開

New Thermosetting Resin Derived from Biomass Resources and its Application for FRP Materials

齊藤 英一郎
Eiichiro Saito

丹生 貴也
Takaya Niu

濱野 幸達
Kotatsu Hamano

要 旨

バイオマス素材を用いた強度、耐熱性、耐水性の高い不飽和ポリエステル樹脂を開発した。不飽和ポリエステル樹脂のジオール成分にバイオマス由来素材を使用し、3次元架橋密度を上げることによって従来の石油系樹脂同等の強度、耐熱性、耐水性を達成することができた。これを用いた繊維強化プラスチック（FRP）は水廻り用途に対応可能な強度、耐久性をもつことが明らかになった。今回開発した不飽和ポリエステル樹脂は、これまで困難であった熱硬化性樹脂への適用を可能とするものであり、資源問題や地球温暖化問題に対応できる環境対応樹脂材料として有用である。

Abstract

We have developed an unsaturated polyester resin from biomass resources which has excellent mechanical, thermal, and water resistances. Diols from biomass resources were utilized to synthesize the unsaturated polyester resin. The mechanical, thermal, and water resistances of the developed resin were improved and became equivalent to those of conventional petroleum-based resins by increasing the crosslinking density of the resin. Fiber Reinforced Plastic (FRP) has properties applicable to water-area equipment, such as bathtubs and bathroom vanities. The developed unsaturated polyester resin will be widely used for producing thermosetting resin and thus contribute to reducing resource depletion and global warming issues.

1. はじめに

近年、石油資源枯渇や二酸化炭素（CO₂）排出量の増大に伴う地球環境への影響が顕在化し、これを防止するためのさまざまな取り組みが行われている。このためには省エネルギーだけでなく素材自体の環境対応も重要な課題である。なかでも、プラスチック材料は現代の生活に不可欠な材料であり、この材料の環境対応化についても多くの解決策が提案、実施されている。

本論文では環境対応材料として近年注目されているバイオマス由来樹脂材料の動向、および当社にて新規に開発したバイオマス由来熱硬化性樹脂について述べる。

2. 環境対応樹脂材料の考え方

2.1 環境対応樹脂材料開発の意義

一般に環境対応による効果は、大別して下記のもの挙げられる（第1表）。

- 1) 地球温暖化防止
- 2) 資源有効利用
- 3) 有害物質削減

これらのうち、資源有効利用については樹脂材料の分野において特に石油資源の使用節減に直結する課題であるため、材料開発による効果が期待される分野である。

石油資源の究極可採埋蔵量は諸説あるが、原油で51-56年、オイルサンドやオイルシェールなどを含めて

第1表 環境活動により達成できる効果とその手法

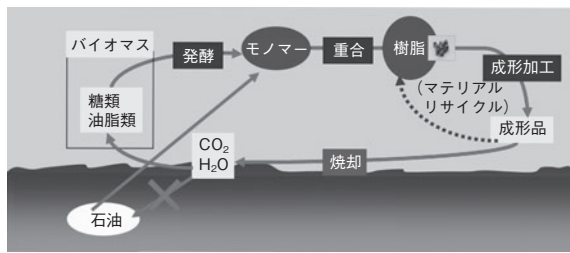
Table 1 Effects achieved through environmental activity and techniques

効果	手段	具体的手法	評価尺度
地球温暖化防止	省エネルギー	省電力、節水など	CO ₂ 排出
資源有効利用 (間接的に地球温暖化防止)	省資源	エコ素材化 ・資源再利用 (リサイクル材料) ・再生資源の活用 (植物など) 長寿命化 軽量・小型化 解体容易化	資源使用量 CO ₂ 排出
有害物質削減	化学物質管理	有害物質収支管理	PRTR VOC評価

PRTR : Pollutant Release and Transfer Register
VOC : Volatile Organic Compounds

も約200年と推定されており[1]、直近に枯渇するといった問題は考えにくい、数百万年といわれる石油生成の期間に比較してきわめて短い時間で消費されている。

また、地球温暖化の原因となる大気中のCO₂濃度についても産業革命以前には280 ppm程度であったものが現在では390 ppm程度まで上昇している。これらのことから資源およびCO₂削減のためのさまざまな技術が投入されており、樹脂材料についても新たな炭素源を利用することで、石油資源からの脱却と資源循環(カーボンニュートラル)によるCO₂削減が可能となる(第1図)。



第1図 バイオマス材料による資源循環

Fig. 1 Resource circulation utilizing biomass-derived material

2.2 バイオマス由来樹脂材料の必要性

このような観点から、樹脂材料についても環境配慮型の材料が求められるようになってきており、リサイクル樹脂やバイオマス由来樹脂の利用が進められている。樹脂のリサイクルは容器リサイクル法や家電リサイクル法が施行されてから順調に実施されており、リサイクル率は2009年には79%に達し、22%がマテリアルリサイクル、4%がケミカルリサイクル、53%がサーマルリサイクルされている[2]。ただし、マテリアルリサイクルで得られる樹脂は元の樹脂に比較して品質が低下していたり、不純物の分離が困難で色調に制約があるなどの理由で使用部位に限られるといった問題があり、リサイクル樹脂で水平リサイクルを行うにはまだ課題がある。

これに対して、もう1つの環境配慮型樹脂であるバイオマス由来樹脂がある。バイオマスとは「再生可能な、生物由来の有機性資源で化石資源を除いたもの」であり、廃棄物系バイオマス、未利用バイオマス、資源作物などがその対象である。特に資源作物から得られる成分を用いた樹脂を利用することにより、第1図に示すように資源循環のサイクルを成立させることが可能となる。これは植物を介した1種のケミカルリサイクルといえる。

2.3 バイオマス由来樹脂材料の市場・技術動向

石油資源節減やCO₂排出削減に有用であるとの観点でバイオマス由来樹脂材料の普及が進んでいる。

〔1〕バイオマス由来樹脂の特徴と課題

バイオマス由来樹脂として古くから存在するものとしては天然物そのものを利用したデンプンや松脂、人工的に合成されたセルロース樹脂などが存在したが、化学技術の進歩と環境配慮効果の利点を生かして新たなバイオマス樹脂が注目されるようになった。

現在利用されているバイオマス樹脂は、第2表に示すようにバイオマスを化学プロセスにより高分子化したものが主流となっている。

なかでも代表的な樹脂がポリ乳酸である。これは糖質

第2表 バイオマス由来樹脂の種類

Table 2 Types of biomass-derived resin

バイオマス	中間体	原材料 (化学品)	樹脂
糖質 (トウモロコシ, サトウキビなど)	グルコース など	エタノール	ポリエチレン ポリエチレンテレフタレート
		プロパンジオール	ポリトリメチレン テレフタレート
		乳酸	ポリ乳酸
		コハク酸	ポリブチレンサクシネート
脂質 (ヒマ, 大豆など)	植物油	脂肪酸類	ポリアミド エポキシ樹脂
木質	リグニン タンニン	-	リグノフェノール
		フェノール	エポキシ樹脂

を発酵して得た乳酸を重合したもので、比較的耐熱性が高く(ガラス転移温度: 約56℃)、硬質で透明性のある成形品が得られることが特徴である。当初は生分解性を生かしたフィルム、シートなどの消耗品用途に採用されてきたが、耐久性の必要な成形品への採用には耐熱性や耐衝撃性が不足するため普及が遅れていた。しかしほかの樹脂との複合化[3]により石油由来樹脂と同等の品質を達成できるようになったことから、電気製品の筐体(きょうたい)や車載部品への採用が進められるようになってきている。ただし、単純にほかの樹脂と複合化するとバイオマス成分の比率が低くなり、環境配慮効果が低くなるため、ポリ乳酸の比率を高める技術も開発されている。具体的には植物繊維複合化による方法[3]や、L体とD体を等量使用してステレオコンプレックスを形成することにより、耐熱性や成形サイクルを高める技術が実用化されている。特に後者では、ポリ乳酸比率を80%に高めながら成形サイクル、耐衝撃性、耐久性を飛躍的に向上させた事例として注目される[4]。

このようにポリ乳酸はバイオマス由来樹脂として先行して普及してきた材料であるが、これだけで石油由来の樹脂すべてを代替することは不可能であり、さらなる普及のためには新規材料の開発も重要な課題となる。

〔2〕バイオマス由来樹脂シーズの拡大

バイオマス由来樹脂のさらなる利用分野拡大の目的で次の2つの方向性で開発が進められている。

1つ目は、バイオマス素材による新規高機能樹脂の合成である。耐熱が求められる用途に対してはひまし油由来のポリアミド樹脂、透明性や耐衝撃性が求められる分野では糖質由来のポリカーボネート樹脂が開発されている。

2つ目は、従来の石油由来樹脂と同等の構造をバイオマス素材を使用して合成するものである。具体的には糖類発酵により得たエタノールを経由したポリエチレンや

エチレングリコールを経由したポリエチレンテレフタレートが実用化されている。これらは石油由来の樹脂と同様の使用が可能であるため、今後普及が期待される分野である。

[3] 規格認証の動向

前述のように、さまざまなバイオマス由来樹脂が開発されてきているが、環境を訴求して普及を進めるためにはバイオマス樹脂の規格化も重要な課題である。国内では日本バイオプラスチック協会が規格化を行っている。これは組成中のバイオマス由来成分を25%以上含むものを「バイオマスプラ」として認証するものである。また、日本有機資源協会ではバイオマスを活用した商品に対して「バイオスマーク」を付与する活動を行っている。

また、バイオマス樹脂の国際的な規格化を指向し、国際標準化機構（ISO: International Organization for Standardization）においてバイオマス樹脂分析方法の基準化に向けた動きが始まっている[5]。

3. バイオマス由来樹脂材料開発の方向性

バイオマス由来樹脂は今後広く普及する可能性をもった材料といえる。普及にあたっては、石油資源、地球温暖化問題といった長期的な利点を訴求することに加え、製品の使用者に対する直接の付加価値やメリットを付与する必要がある。このため、品質の向上に加えて生産性向上による価格低減といった方向性も重要である。

今後の開発の方向性としては、汎用樹脂分野への展開による価格低減や生産性向上を進めることで、量的な拡大を指向することが挙げられる。また、エンジニアリングプラスチックなどの機能性樹脂分野では、バイオマス素材独特の分子構造から得られる特性に特徴をもたせることによる、固有の機能をもつ樹脂材料の開発が望まれる。

4. バイオマス由来熱硬化性樹脂の設計と開発

以上述べたことから、バイオマス樹脂材料のさらなる普及を目指し、新たな熱硬化性樹脂材料の設計を行った。

樹脂材料は大別して熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂がある。前者は加熱により可塑性させて成形するものであり、大量生産に向くことから多くの用途で使用されている。バイオマス由来樹脂のほとんどが熱可塑性樹脂であり、リサイクル樹脂利用も可能であることから環境配慮化の手段も幅広いのが特徴である。

一方、熱硬化性樹脂は低分子の原材料を加熱により3

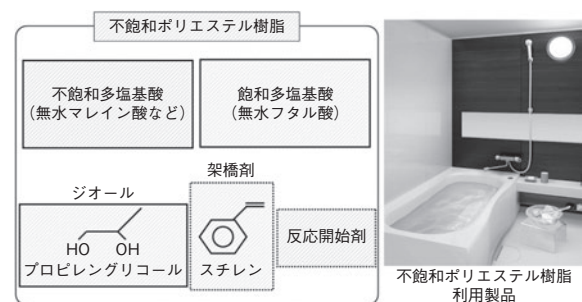
次元架橋し硬化させて不溶不融の成形体となることから、住宅の水廻り分野や電子材料分野など、耐水性や耐熱性の高い分野で用いられている。たとえば、バス、洗面化粧台などの水廻り用途に広く用いられている繊維強化プラスチック（FRP）は、熱硬化性樹脂の一種である不飽和ポリエステル樹脂をベースとしたものである。しかし環境配慮という視点で見た場合、マテリアルリサイクルが困難であるほか、高耐熱性や高耐水性という熱硬化性樹脂の利用分野の特徴からバイオマス樹脂化が遅れていた。

当社では熱硬化性樹脂分野のバイオマス化に注目し、エポキシ樹脂の硬化剤としてバイオマス由来のタンニンを用いた材料をすでに開発しているが[6]、熱硬化性樹脂のバイオマス化のさらなる普及のためには、FRPへの適用が求められ、その構成成分である不飽和ポリエステル樹脂のバイオマス化が必要である。

4.1 不飽和ポリエステル樹脂の構成

水廻りに一般的に用いられる不飽和ポリエステル樹脂は主に第2図に示す構成からなる。

これらの不飽和多塩基酸、飽和多塩基酸、多価アルコールをそれぞれ複数ずつ組み合わせることにより必要な物性を達成するものである。



第2図 不飽和ポリエステル樹脂の構成と利用製品

Fig. 2 Composition of unsaturated polyester resin and products utilized

4.2 バイオマス成分の利用における課題

不飽和ポリエステル樹脂のバイオマス由来化を図るためには、樹脂の構成成分をバイオマス成分に置き換える必要がある。しかし、一般的な不飽和ポリエステル樹脂に使用される構成成分と同じ構造を有する植物由来モノマーはほとんど存在しないため、比較的近い構造を有するモノマーを原材料として用い、不飽和ポリエステル樹脂化したものの品質を評価した後、FRPとしての特性を評価した。

目標としては、最終製品形態としてのFRP成形体とし

て必要とされる，強度，耐久性において既存樹脂と同等の物性を達成することとした。

4.3 バイオマス素材利用ポリエステル樹脂の設計と特性

〔1〕樹脂の設計

不飽和ポリエステル樹脂の構成成分の不飽和多塩基酸，飽和多塩基酸，多価アルコール，重合性単量体のうち，バイオマス由来素材に置き換え可能なモノマー成分としては，不飽和多塩基酸，飽和多塩基酸，および多価アルコールがある。不飽和多塩基酸として植物油脂変性長鎖不飽和ジカルボン酸，飽和多塩基酸として長鎖ジカルボン酸，また多価アルコールとしてはエチレングリコール，プロピレングリコール，1,3-プロパンジオール，1,4-ブタンジオールなどが挙げられる。

これらのうち，酸成分については使用できるバイオマス素材がいずれも長鎖構造をもつため，硬化物の架橋密度が低下し耐熱性不足が懸念される。このことから，汎用樹脂に使用されている飽和多塩基酸をバイオマス素材に置換するといっそうの架橋密度低下を引き起こすため，酸成分のバイオマス化には全量を不飽和多塩基酸，すなわち植物油脂変性長鎖不飽和ジカルボン酸とすることにより，架橋密度を確保する必要がある。また，多価アルコール成分としては1,3-プロパンジオールがバイオマス由来素材として供給も安定しているので，これを基本に利用することとした。なお，1,3-プロパンジオールは多量に使用すると架橋密度の低下により耐熱性や強度の低下が発生する問題もあるため，架橋点間距離の短いバイオマス多価アルコールの利用も検討した。

開発する不飽和ポリエステル樹脂の設計目標は，バイオマス成分比率5%以上，物性が汎用樹脂同等であることとした。

不飽和ポリエステル樹脂およびそれを用いて作製されるFRPの品質は，エステル成分自体だけでなく架橋剤による架橋度（二重結合濃度）の影響も受け，機械強度，耐熱性，耐水性が変化する。そこで，品質評価項目として，機械強度，耐熱性，耐水性を選定した。機械強度の指標としては曲げ強度と曲げ弾性率を，耐熱性の指標としては熱変形温度を，そして耐久性については水廻り用途の場合，吸水による樹脂の劣化が主な要因と考えられるため吸水性を評価した。吸水性評価は，樹脂単独では常温および煮沸吸水率を，FRPでは樹脂分が少なくなることから長期温水試験で判定した。

〔2〕実験および結果

検討した材料配合を第3表に示す。サンプルA，Bによりバイオマス由来酸成分の効果を，また，サンプルC，

第3表 検討した材料配合

Table 3 List of material formulations

項目 由来	ジカルボン酸		多価アルコール	
	バイオマス	石油	バイオマス	石油
サンプルA	・植物油脂変性長鎖不飽和酸	—	・1,3-プロパンジオール ・架橋点間距離の短い多価アルコール	—
サンプルB	(同上)	・通常の石油由来不飽和，飽和酸	(同上)	—
サンプルC	—	(同上)	(同上)	—
サンプルD	—	(同上)	・1,3-プロパンジオール	・プロピレングリコール

Dにより多価アルコール成分の効果をそれぞれ検証した。

これらに架橋剤を加え加熱硬化させて成型板を作製し，物性を評価した。比較には汎用樹脂としてイソフタル酸系の不飽和ポリエステル樹脂を用いた。結果を第4表に示す。

第4表 不飽和ポリエステル樹脂成型板物性

Table 4 Properties of cast molding board of unsaturated polyester resin

項目	バイオマス比率	曲げ強度	曲げ弾性率	熱変形温度	常温吸水率	煮沸吸水率
単位	%	MPa	GPa	℃	%	%
汎用樹脂	0	104	3.9	133	0.18	0.33
A	67	50	1.2	50	0.24	0.66
B	46	75	1.9	80	0.35	0.95
C	27	99	3.5	137	0.42	0.56
D	8	110	3.9	136	0.44	0.67

サンプルA，Bは多塩基酸と多価アルコールの両方にバイオマス成分を配合しておりバイオマス比率が高いが，強度，耐熱性が低下し吸水率が高くなった。反面，多価アルコールのみをバイオマス化したC，Dは耐水性は汎用樹脂より劣る結果となるものの，架橋密度を制御した結果，強度と耐熱性は汎用樹脂と同等となった。

強度と耐熱の低下はバイオマス多塩基酸が長鎖の脂肪族構造をもつことにより，汎用樹脂に比較して分子骨格の柔軟性が高くなり，かつ架橋密度が低下したことによるものと考えられる。また，吸水率は次章で述べるFRP化することにより，温水試験で問題ないレベルに留まると推定した。

以上から，バイオマス素材を利用した不飽和ポリエステル樹脂の設計においては，多価アルコール成分のバイオマス素材化が可能であることが明らかとなった。

5. FRP材料への応用

5.1 FRP化に求められる特性

浴槽などの水廻りに使用されるFRPには、強度に加えて、耐温水に対する耐久性が求められる。

そこで、評価として曲げ強度、曲げ弾性率（JIS K7017）、アイゾット衝撃（JIS K7062）に加えて90℃での温水浸漬試験を行った。浸漬時間は0、250、500時間とし、60℃光沢試験（JIS Z8741）およびフクレの有無につき評価し、判定基準としては250時間で汎用樹脂同等であることとした。

5.2 バイオマス素材利用FRPの評価

4.3節で検討したように、酸をバイオマス成分に置換したサンプルA、Bは樹脂単体での品質が低いことから除外し、C、Dを用いてFRPを作製した。なお、比較用としてイソフタル酸系汎用樹脂を用いたFRPも作製し、物性比較を行った。

FRP作製条件としては、樹脂80重量部、低収縮剤20重量部、スチレンモノマー5重量部、炭酸カルシウム80重量部、水酸化アルミニウム80重量部、内部離型材5重量部、硬化剤1重量部、重合禁止剤0.05重量部および全体に対してガラス繊維15重量部でSMC（Sheet Molding Compound）を作製し、金型温度145/130℃、300秒で成型することにより300mm角の平板を得た。その物性を第5表に示す。

第5表 FRP成形板物性

Table 5 Properties of molded FRP board

項目	曲げ強度	曲げ弾性率	アイゾット衝撃	90℃温水浸漬 (上：60℃光沢, 下：フクレ有無)		
				0 h	250 h	500 h
汎用樹脂	109	9.2	32	85 無	82 無	80 無
C	105	9.1	33	84 無	81 無	78 有
D	110	9.2	34	85 無	81 無	79 有

この結果から、初期強度に関しては汎用樹脂≒C=Dの関係となり、また温水浸漬試験では汎用樹脂≧C=Dという結果となり、品質面では500時間温水浸漬以外はほぼ同等の結果であることから、当初の目標を達成できた。

したがって、多価アルコール成分をバイオマス化したFRP材料は、非常に高い耐水性を求める用途を除けば水廻り用途へ展開可能であることが明らかとなった。

6. まとめ

バイオマス原料を用いた強度、耐熱性、耐水性の高い不飽和ポリエステル樹脂を開発した。これを用いたFRPは水廻り用途の強度、耐久性の必要な部位に展開できることがわかった。

本論文で示したバイオマス原料を用いた不飽和ポリエステル樹脂の物性評価結果をもとにコストバランスを加味し、FRP製洗面ボウル一体型カウンターとして2012年度中の商品化を計画している。

今後は、さらなるバイオマス比率の向上および成形体の耐熱、耐水性向上の両立が求められる。そのためには架橋密度向上が可能なバイオマス不飽和多塩基酸の活用、さらには重合性単量体に関してもバイオマス化を進める必要がある。

また、当社取り組みとして、石油資源使用量の削減のためにも、本技術の展開製品および使用量の増加をよりいっそう加速していく次第である。

参考文献

- [1] “石油の埋蔵量について,” 今日の石油産業2011, 石油連盟, 東京, 2011, p.7.
- [2] “廃プラスチックの処理と資源化,” プラスチックリサイクルの基礎知識, 社団法人 プラスチック処理促進協会, 東京, 2011, pp.5-9.
- [3] 斉藤英一郎 他, “バイオマス由来樹脂を活用した高耐熱・高強度環境対応複合材料,” 松下電工技報, vol.54, no.1, pp.15-22, 2006.
- [4] 上野晃 他, “ハイサイクル・高耐衝撃性のポリ乳酸樹脂成形材料,” パナソニック電工技報, vol.59, no.1, pp.55-59, 2011.
- [5] 猪股勲, “バイオプラスチック,” プラスチックス, pp.118-121, 2012.1.
- [6] 生駒善光 他, “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,” パナソニック電工技報, vol.59, no.2, pp.53-58, 2011.

執筆者紹介



斉藤 英一郎 Eiichiro Saito
材料・プロセス開発センター
Material & Process Development Center



丹生 貴也 Takaya Niu
エコソリューションズ社 コア技術開発センター
Core Technologies Development Center, Eco
Solutions Company



濱野 幸達 Kotatsu Hamano
エコソリューションズ社 ハウジングシステム
事業グループ
Housing Systems Business Group, Eco Solutions
Company