

平成21年 3月31日現在

研究種目：基盤研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19360307  
 研究課題名（和文） 植物由来架橋型ポリマーをバイオナノファイバーで強化するバイオマス  
 ナノコンポジット  
 研究課題名（英文） Biomass nano-composites consist of biomass-based network polymers  
 reinforced by biomass nano-fibers  
 研究代表者  
 岸 肇 (KISHI HAJIME)  
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：60347523

研究成果の概要：アルコール類との反応により液化した木質バイオマスから液状エポキシ樹脂を高効率に合成する反応経路を見出した。硬化樹脂の耐熱性や弾性率は、アルコール種選択およびバイオマス含有率により制御可能であった。合成した液化木材エポキシ樹脂をセルロース繊維間に真空圧含浸し、セルロースナノファイバー／植物バイオマス由来架橋型ポリマー複合材を作成した。複合材の弾性率や強度は樹脂単独に比較して顕著に高く、高性能な新規バイオマスコンポジットを得ることができた。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2008年度	6,500,000	1,950,000	8,450,000
年度			
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・ 複合材料・物性

キーワード：植物バイオマス、エポキシ樹脂、セルロース、ネットワークポリマー、ナノファイバー、繊維強化、複合材料

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 循環再生可能資源である植物バイオマスは、CO<sub>2</sub>を吸収しつつ光合成により生育する。これを化学原料とすれば製品生産プロセスのトータルCO<sub>2</sub>収支が改善され地球温暖化抑制効果が期待できるため、バイオマス有効利用技術の開発が求められている。

(2) 日本の木質系残廃物量は林地残材や木材工業廃材等のみでも約750万t/年にも達するとされており、さらに多量の建築解体木材が存在する。これらはグリーンケミストリー

の思想に沿った貴重な資源である。

(3) 以上の背景から、植物バイオマスを積極活用すべしとの社会的要請は非常に高く、特に未活用間伐材や工場廃材等を用いることができれば望ましい。

## 2. 研究の目的

本研究は、植物を原料に合成したネットワーク（架橋）型ポリマーをマトリックスとし、高強度・高弾性率を有するバイオナノファイバー（セルロースナノファイバー等）を強化

材として用い、界面制御を行うことにより、既存の植物バイオマス樹脂（例えばポリ乳酸や澱粉樹脂）系グリーンコンポジットでは得がたい高性能を有する新規なバイオマスナノコンポジットの創生を目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 植物バイオマス由来架橋型ポリマーの高性能化：

①木質バイオマスの液化およびエポキシ樹脂化反応経路の探索：

酸触媒存在下、150℃程度の加熱にて、アルコール類との加溶媒分解反応により木質バイオマスが液化することは既に知られている。しかしながら、このアルコール液化木質バイオマスから高効率にエポキシ樹脂を合成する経路は知られていなかった。液化バイオマスが含有する水酸基がエポキシ樹脂化（グリシジルエーテル化）の反応基点になるが、液化条件と液化バイオマス中の水酸基含有量の関係、および水酸基のグリシジルエーテル化反応に用いる触媒や反応経路の探索を行った。

②液化木材中のバイオマス含有率と液化木材から合成したエポキシ樹脂の物性：

本研究の大目的はバイオマス有効利用であり、液化木材中にできるだけ多くのバイオマスを含有させる手法を探索した。また、バイオマス含有率と合成したエポキシ樹脂硬化物の物性（弾性率・強度、耐熱性）の関係について検討を行った。

③バイオマス液化に用いるアルコール種と液化バイオマスから合成したエポキシ樹脂の物性：

用いるアルコール種により、液化木材から合成されるエポキシ樹脂の化学構造は異なるため、硬化樹脂物性も変化する。本研究の目的である繊維強化複合材料の物性は硬化樹脂の弾性率や耐熱性の影響を強く受けるため、液化溶媒としてのアルコール種と硬化樹脂物性との関係について検討を行った。

(2) 植物バイオマス由来ネットワーク型ポリマーの複合材マトリックスとしての成形性向上：高性能な複合材料を作成するためには、強化繊維間への樹脂含浸が十分達成されることが必要であり、そのために合成樹脂の粘度制御および樹脂含浸プロセスが重要である。複合材成形用マトリックス樹脂として求められるこれらの両方の観点から、合成した木質バイオマスエポキシ樹脂を評価した。

(3) バイオナノファイバー／植物バイオマス樹脂複合化による高性能ナノコンポジットの創出：

強化繊維としてセルロースナノファイバー不織布を用い、前項で合成・評価した木質バイオマスエポキシ樹脂をマトリックス樹脂とする複合材料（ナノコンポジット）を作成し、その力学特性を評価した。

### 4. 研究成果

(1) 植物バイオマス由来架橋型ポリマーの高性能化：

①木質バイオマスの液化およびエポキシ樹脂化反応経路の探索：

原料木材には、マツ科針葉樹のトウヒの木粉を用いた。木材液化溶媒に用いるアルコールとしてポリエチレングリコール 400(以下 PEG400 と略記：平均分子量 380~420 g/mol) およびグリセリン(分子量 92.09 g/mol)を 8:2 の重量比で混合したものを用いた（グリセリン添加は木材成分の縮合を防ぐ効果を有することが知られている）。また、液化時の触媒には硫酸を用いた。140℃における液化反応時間と液化されなかったバイオマス残渣率および液化木材の水酸基価の関係を図1に示した。

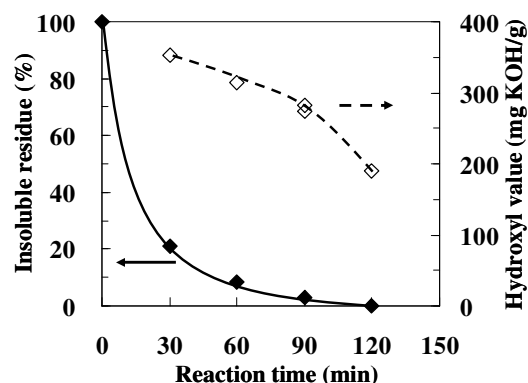


図1 木材液化反応時間と液化残渣率および液化木材の水酸基価の関係

反応時間を延ばすにつれ液化残渣は減少する（つまり液化物中のバイオマス含有率は向上する）が、得られた液化木材中の水酸基価は減少傾向にある。水酸基は次工程のエポキシ樹脂化（グリシジルエーテル化）反応の基点となるため、減少させることは好ましくない。したがって、両特性の兼ね合いから液化反応時間 90 分を標準条件と定めた。

次いで、エポキシ樹脂化を行った。一般のエポキシ樹脂合成方法に倣い、アルコール性水酸基をアルカリ条件下でグリシジルエーテル化する反応経路により液化木材からのエポキシ樹脂合成を試みた。すなわち、反応フラスコ中に液化バイオマス、エピクロロヒドリン、相間移動触媒である硫酸水素テトラブチルアンモニウムを量り取った。60℃の油浴中で攪拌しながら、NaOH(固体)を反応容器内に投入した。その後同じ温度で攪拌を継続

しグリシジルエーテル化を行った。反応終了後、得られた樹脂粗生成物をろ過、濃縮し樹脂状物を得た。

当初、合成中に多量のゲル化物が生じ、樹脂収率の向上が課題となった。液化木材中にはアルコール性水酸基のみでなく、木材中のリグニン由来のフェノール性水酸基も多量に含まれる。フェノール性水酸基はエポキシ基との反応性が高く、樹脂合成主反応にて生じたエポキシ基と反応し、結果的に分子間架橋が生じたことがゲル化の原因と推定した。そこで、液化木材中のフェノール性水酸基を先にアルコール性水酸基に変換(プレリアクション)した後にエポキシ樹脂化反応を行うという、新規な合成ルートを検討した。その結果、合成時のゲル化物を約 1/4 に低減させ液状樹脂の収率を 1.6 倍に向上させることに成功した。この液状樹脂は、FT-IR、SEC およびエポキシ当量測定により、PEG/グリセリン液化木材を原料とするエポキシ樹脂であることを確認した。

プレリアクションの効果は樹脂収率向上にとどまらず、同じ硬化剤(ポリアミドアミン)で硬化させた樹脂の動的粘弾性(温度依存性)、引張物性、接着性能にも現れた。図2に動的粘弾性評価結果を示す。PEG/グリセリン液化木材エポキシ樹脂のガラス転移温度は比較材の PEG200 エポキシ樹脂より顕著に高い。また、プレリアクションのない場合、ガラス転移温度(ここでは  $\tan\delta$  ピーク位置で判定)が 40°C 付近にあることに対し、プレリアクションを行った樹脂では 70°C 付近にあり、耐熱性が向上したことがわかった。

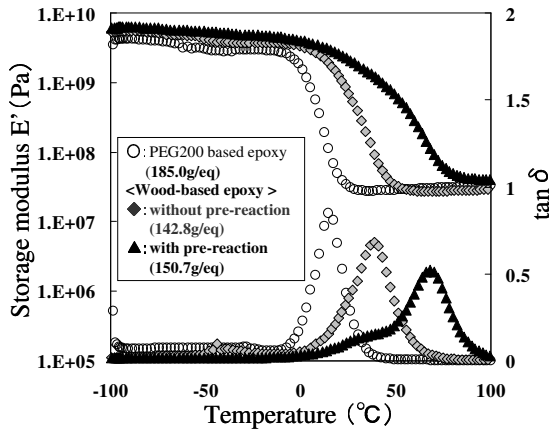


図2 PEG/グリセリン液化木材エポキシ硬化樹脂の動的粘弾性  
— プレリアクションの効果 —

図3には、この木材エポキシ樹脂の原料であるアルコール(PEG400/グリセリン)のみを用いて木質バイオマスを含むせずに合成したエポキシ樹脂、およびその合成樹脂に木粉を 30wt% 外部添加した場合の動的粘弾性を示している。木粉をフィラーとして外部

添加した場合、PEG/グリセリンベースエポキシ樹脂より弾性率は高くなるものの、ガラス転移温度の変化はほとんど見られない。つまり、上記した PEG/グリセリン液化木材エポキシ樹脂のガラス転移温度は、木材由来成分が化学的に PEG/グリセリン骨格に結合したゆえに向上したものと言える。

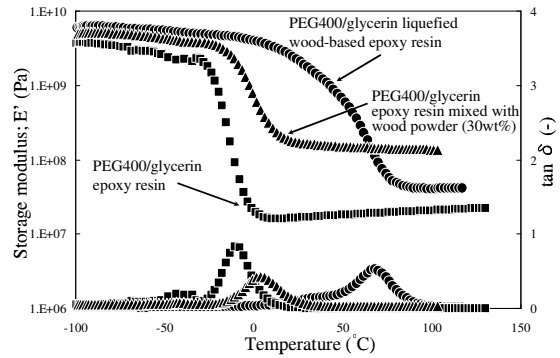


図3 PEG/グリセリン液化木材エポキシ硬化樹脂の動的粘弾性  
— フィラー木粉添加との違い —

図4には、木材エポキシ樹脂の引張物性を PEG ベースエポキシ樹脂と比較した。木材弾性率、強度ともに顕著に高くなったことがわかる。先の動的粘弾性結果を見ると、PEG ベースエポキシ樹脂が室温でゴム状領域にあることに対し、ガラス転移温度が向上した木材エポキシ樹脂の場合、室温がガラス領域にある。これが物性向上の主要因と考えられる。

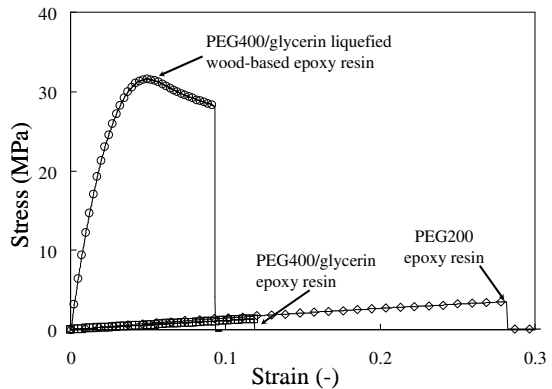


図4 PEG/グリセリン液化木材エポキシ硬化樹脂の引張物性

図5には、樹脂の接着性能(引張りせん断接着強さ)を鋼板被着体にて比較した。PEG/グリセリン液化木材エポキシ樹脂は、木質バイオマスを含むしない PEG/グリセリンエポキシ樹脂に比較し、3倍以上のせん断接着強さを発現した。この接着強さは、石油から合成する市販エポキシ樹脂の代表であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂に匹敵する性能であることがわかった。破壊様式は接着

剤樹脂層内での凝集破壊モードが主体であり、界面接着性の高さに加え、図5にて示した木材エポキシ樹脂の優れた力学特性も反映された結果と考えられる。

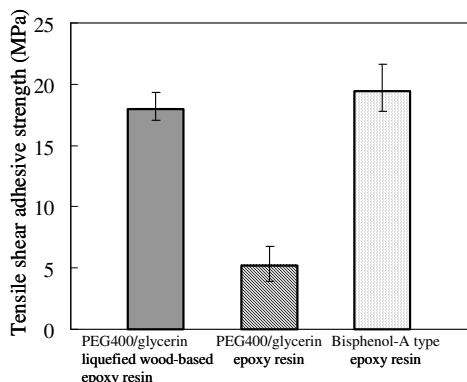


図5 PEG/グリセリン液化木材エポキシ樹脂のせん断接着強さ

ここまで述べた PEG/グリセリン液化木材エポキシ樹脂中のバイオマス含有率は、硬化樹脂の約 20% (正確には硬化剤の種類により異なる) であり、十分ではない。その主原因は、樹脂合成原料として木材液化物を調製する際、木粉に対する多価アルコール (PEG/グリセリン) を 2 倍用いており、この時点でバイオマス含有率が約 33% に低下していることにある。バイオマス有効利用が本研究の大目的であり、液化木材中、ひいては合成樹脂中にできるだけ多くの木質バイオマスを含有させるための手法を探索した。具体的には、液化処理に供する前の木粉に対し、遊星ボールミルによる機械的処理を施した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) による形態観察により、ボールミル処理にて木粉が激しく粉砕された様子が確認できた。また、X 線広角散乱 (XRD) 解析により、未処理木粉に見られる特徴的なセルロース I 結晶構造の回折パターンがボールミル処理にて崩れ、セルロースの非晶化が進行したことがわかった (図 6)。

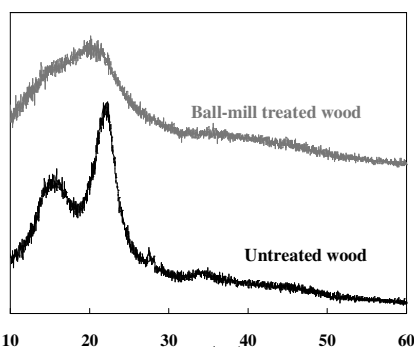


図6 XRD によるセルロース結晶構造解析 (未処理木粉およびボールミル処理木粉)

この遊星ボールミル処理を用いた非晶化により、液化時の木材/溶媒比を 2/1 にまで上げることができ、液化木材中に最大 62.5wt%

ものバイオマス成分を含有させ得ることがわかった。その結果、硬化樹脂段階において、バイオマス含有率を約 40% まで高めることに成功した (硬化剤: ポリアミドアミン PAA)。

そこで、硬化樹脂のバイオマス含有率と引張物性との関係性を評価したところ、液化木材中のバイオマス含有率向上に伴い、硬化樹脂の引張強度および弾性率が向上することを見出した (図 7)。樹脂架橋構造中へ木材由来成分が化学結合にてより多く導入されたことに伴う変化と考えられる。図 2、図 4 の結果と合わせると、PEG/グリセリンベースエポキシ樹脂の場合、硬化樹脂の耐熱性、引張物性は木質バイオマスを架橋構造中に取り込むに伴い向上すると言える。木質バイオマスを有効利用しながら樹脂物性向上を達成したことを示す結果である。

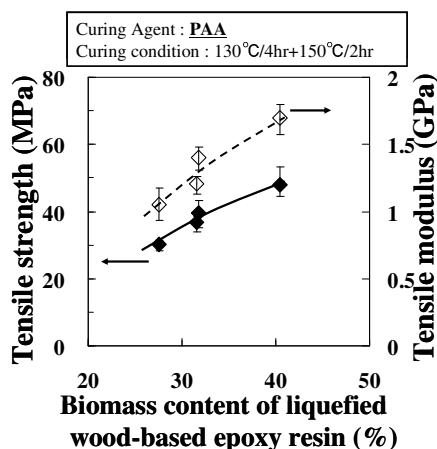


図7 PEG/グリセリン液化木材エポキシ樹脂のバイオマス含有率と硬化樹脂引張物性

さて、木質バイオマス液化に用いるアルコール種の変更検討を行い、液化溶媒は PEG/グリセリンに限定されるものではないことも次のようにわかった。例えば、デュポン社が澱粉から取り出したグルコースの発酵により生産可能であることを示した 1,3-プロパンジオールを用いたところ、140°C 液化反応 2hr 後の液化残渣率は約 15% であった。残渣が多めではあるが、木材液化溶媒として用い得る。これをエポキシ樹脂合成原料とすれば、1,3-プロパンジオールをバイオマス由来成分としてカウントできるため、高バイオマス含有率エポキシ樹脂が合成可能である。

一方、液化木材エポキシ樹脂の耐熱性向上を意図し、芳香族アルコールを液化溶媒に用いる検討も行った。具体的には、ビスフェノール A エチレンオキサイド付加物 (BPAEO) を液化溶媒として用いることを検討した。BPAEO は芳香族構造を含みながら反応性の観点では脂肪族アルコールに属する 2 価アルコールである。BPAEO/グリセリン (8:2) を用いた場合、140°C 液化反応 2hr 後の液化残渣率はほぼ 0%

であり、木材液化溶媒として優れていた。そこで、BPAEO/グリセリン液化木材を用い、PEG/グリセリン液化木材にて確立した反応経路によりエポキシ樹脂を合成した。このBPAEO/グリセリン液化木材エポキシを芳香族ジアミンであるジアミノジフェニルスルホン(DDS)により硬化させた樹脂の動的粘弾性(温度依存性)を図8に示した。

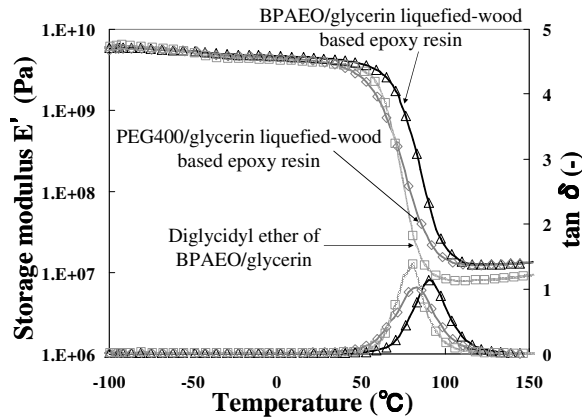


図8 BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ硬化樹脂の動的粘弾性

熱軟化開始温度を比べると PEG/グリセリン液化木材エポキシ樹脂より BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ樹脂は約 20°C 高温側にある。また、BPAEO/グリセリンベースエポキシ樹脂と比較しても熱軟化開始温度が約 20°C 高温側にある。つまり芳香族構造導入および木質バイオマス由来成分導入により樹脂耐熱性が向上したことがわかった。

次に、BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ樹脂硬化物の曲げ物性を評価したところ、図9に示すように、降伏応力は 150MPa に達する上、脆性破壊せずに大きく撓む強靱な樹脂硬化物が得られたことがわかった。応力-たわみ線図から見た初期弾性率は、石油から合成する市販エポキシ樹脂の代表であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂を上回るものであった。

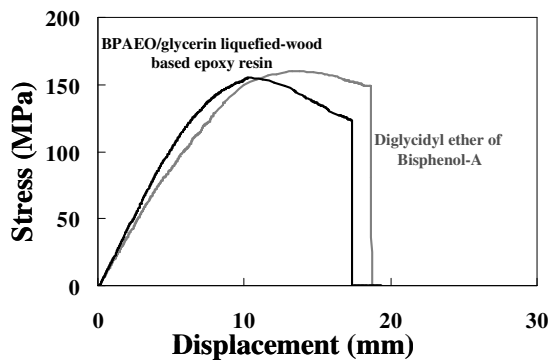


図9 BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ硬化樹脂の曲げ物性

複合材料用マトリックス樹脂への要求特性として接着強さも重要である。図10には、鋼板被着体での引張りせん断接着強さを比較した。BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ樹脂は、PEG/グリセリン液化木材エポキシ樹脂同様、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂に匹敵する接着性能を有すると言える。

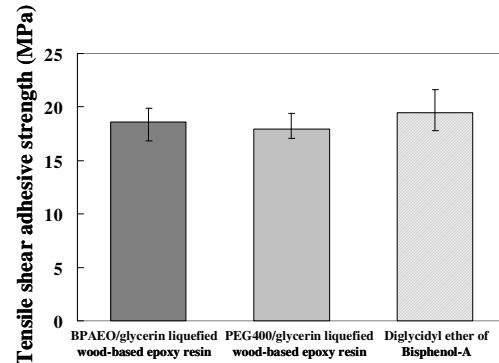


図10 BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ樹脂のせん断接着強さ

(2) 植物バイオマス由来架橋型ポリマーの複合材マトリックスとしての成形性評価:

前項までの検討により、BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ樹脂は、樹脂物性の観点から繊維強化複合材料用マトリックス樹脂として高いポテンシャルを有することがわかった。そこで、繊維強化複合材料成形におけるプロセス性を検討した。図11は、合成した BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ樹脂の室温状態を示す写真である。粘性はあるものの、室温にて十分な流動性を示した。



図11 BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ樹脂の室温流動性

この液化木材エポキシ樹脂をマトリックスとし、高圧ホモジナイザー処理によりマイクロファイブリル化されたセルロース繊維(MFC)からなる不織布(紙)をナノファイバー強化材とする複合材料の成形に取り組んだ。具体的には、MFCシートを入れた密封容器内を真空にし、外部から液状樹脂を気圧差により繊維間に注入含浸する“真空圧樹脂注入法”を試みた。図12は、樹脂注入前のMFCシートおよび、樹脂含浸後の複合材料シートの外観である。複合材料中の繊維含有率は77wt%であり、この手法により複合材料成形が可能であることがわかった。

fore, in the practical oligoesterification, the initial wood-P  
 at 150°C for 1 h before GMA was added. After 1 h of the i  
 at 150°C for 1 h before GMA was added. After 1 h of the i  
 ad f... since the system comes... labi  
 t seemed to be desirable that the reaction temperature be at

**MFC sheet**

re, in the practical oligoesterification, the initial wood-P  
 at 150°C for 1 h before GMA was added. After 1 h of the i  
 150°C for 1 h before GMA was added. After 1 h of the i  
 fu... gradually added over... labi  
 since the system comes... labi  
 seemed to be desirable that the reaction temp... as i

**MFC/wood-based epoxy composites**

図 12 ミクロフィブリルセルロース(MFC) 繊維不織布および木材エポキシ樹脂をマトリックスとする MFC 複合材料

(3)セルロースナノファイバー/植物バイオマス由来架橋型ポリマー複合材の高性能化：  
 前項で成形した複合材の引張物性を図 13 に示す。MFC 不織布単独と比較し、BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ樹脂を含浸させ成形した複合材の弾性率および強度は顕著に高い。樹脂単独での引張強度は 40MPa 程度であり、複合化により繊維不織布単独や樹脂単独の物性を上回る力学特性が得られたと言える。すなわち、バイオマスであるセルロースナノファイバーを強化材とし、木質バイオマス液化エポキシ樹脂をマトリックスとする高性能な新規バイオマスコンポジットを得ることに成功したことがわかった。

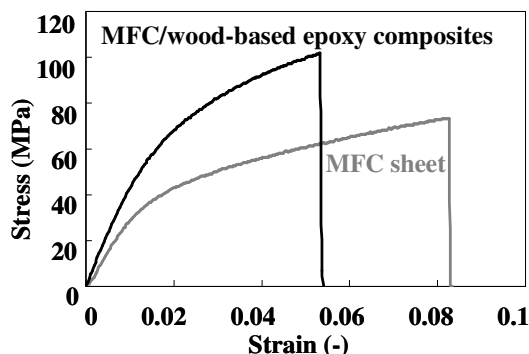


図 13 セルロース繊維 (MFC) 不織布強化 BPAEO/グリセリン液化木材エポキシ複合材の引張物性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Hajime Kishi and Akira Fujita, Wood-based epoxy resins and the ramie fiber reinforced composites, *Environmental Engineering and Management Journal*, **7** (5), 517-523 (2008), 査読有
- ② Hajime Kishi, Y. Akamatsu, M. Noguchi, K. Nishimoto, Satoshi Matsuda and Hirofumi Nishida, Alcohol-liquefied wood-based epoxy resins as matrix resins for green composites, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Workshop on Green Composites*,

5, 89-93 (2008), 査読有

〔学会発表〕(計 6 件)

- ① 野口雅幸,赤松悠紀,松田聡,岸肇,西田裕文,木質バイオマスを原料としたアルコール液化バイオマスエポキシ樹脂の合成と物性,第54回ネットワークポリマー講演討論会,2008.10.9,東京工業大学
- ② 西本和将,赤松悠紀,松田聡,岸肇,セルロース系バイオマスナノコンポジットの力学特性,第54回高分子研究発表会(神戸),2008.7.18,兵庫県中央労働センター
- ③ 岸肇,赤松悠紀,野口雅幸,松田聡,西田裕文,アルコール液化バイオマスエポキシ樹脂の合成と力学特性,第46回日本接着学会年次大会,2008.6.26,関西大学
- ④ 岸肇,西本和将,赤松悠紀,松田聡,村上惇,オリゴエステル化木材の化学構造と物性,第53回高分子研究発表会(神戸),2007.7.20,兵庫県中央労働センター
- ⑤ 赤松悠紀,西田裕文,岸肇,植物バイオマスを原料とするエポキシ樹脂の合成,第53回高分子研究発表会(神戸),2007.7.20,兵庫県中央労働センター
- ⑥ 岸肇,多田幹大,松田聡,村上惇,セルロースナノファイバーを用いたバイオマスナノコンポジットの力学特性,第45回日本接着学会年次大会,2007.6.28,東京大学 弥生講堂

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称:エポキシ樹脂

発明者:岸肇、赤松悠紀、西田裕文、野口雅幸

権利者:兵庫県他

種類:特許権

番号:特願 2008-187115

出願年月日:2008.7.18

国内外の別:国内

名称:エポキシ樹脂

発明者:岸肇、赤松悠紀、西田裕文

権利者:兵庫県他

種類:特許権

番号:特願 2007-187447

出願年月日:2007.7.18

国内外の別:国内

6. 研究組織

(1)研究代表者

岸 肇 (KISHI HAJIME)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号:60347523

(2)連携研究者

松田 聡 (MATSUDA SATOSHI)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号:40316047