

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：84431

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12318

研究課題名（和文）未利用海洋バイオマスの高度利用に資する高機能熱硬化性樹脂の創製

研究課題名（英文）Development of the high functional thermosetting resin to contribute effective use of unutilized marine biomass

研究代表者

井上 陽太郎（Inoue, Yohtaro）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・和泉センター・主幹研究員

研究者番号：00372136

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：多価不飽和脂肪酸を有する水産油脂に対し、温和な条件を用い、エポキシ化水産油を合成した。得られたエポキシ化水産油と酸無水物から熱硬化させ新規な海洋バイオマス熱硬化性樹脂を得た。引張試験により機械特性を評価した。酸無水物の添加量と組み合わせにより、機械特性は大きく変化し、特に、バイオベース2官能性エポキシ誘導体を少量添加して熱硬化性樹脂を作製すると、その破断強度は15MPaの値を示した。さらに、キチン不織布に含浸させて熱硬化させ、新規な海洋バイオマス複合材料を作製した。この複合材料の破断強度は大幅に向上したことから、機械特性の向上にキチン繊維が強化剤として重要な役割を果たすことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新規な海洋バイオマス高強度熱硬化性樹脂の創製は、ほとんど利用されてこなかった海洋バイオマスの高度利用につながり、学術的に新規性の高い材料であるため、意義深いものである。また、海洋バイオマスの新しい用途開発による戦略的産業の育成に貢献でき、地方における水産業振興の活性化に結び付けることが可能となるなど、社会的波及効果も極めて大きい。

研究成果の概要（英文）：Epoxidized marine oils were synthesized using mild conditions for marine oils with polyunsaturated fatty acids. The newly marine biomass thermosetting resins were obtained by mixing and heating epoxidized marine oil and acid anhydride. The mechanical properties of the thermosetting resins were evaluated by tensile tests. The thermosetting resin prepared from EFO and methyl hexahydrophthalic anhydride (MHPA) exhibited a breaking strength of about 7.0 MPa. Furthermore, especially when the thermosetting resin was prepared with a small amount of bio-based bifunctional epoxy derivatives, its breaking strength was increased to 15 MPa. A novel marine biomass composite material was prepared by EFO, MHPA and an impregnating chitin nonwoven fabric. The composite showed a breaking strength of 33 MPa and significantly improved mechanical properties. It is clear that chitin fibers play an important role as a reinforcing agent in the improvement of mechanical properties.

研究分野：有機合成化学、バイオベース材料

キーワード：海洋バイオマス 魚油 エポキシ化 熱硬化性樹脂 複合材料

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バイオマスプラスチックが石油由来プラスチックの代替品として広く普及するためには、汎用プラスチックと同等以上の特性を有することが必須であり、さらに安定的に原料が得られることも重要である。油脂は動植物、微生物など多様な資源から搾油などの簡便な手法で生産され、安価で入手可能である。そのため、油脂や脂肪酸をベースとした材料開発は大きな可能性を秘め、研究が盛んに行われている。しかしながら、油脂は長鎖脂肪酸を有するため、柔軟性を有する材料の研究に限られ、油脂をベース骨格とした大きな強度を有する材料開発に関する研究例はほとんどない。応募者は、これまで、植物油にバイオベース材料であるフラン骨格を導入し、マレイミド誘導体と組み合わせ、熱刺激により、強靱なネットワークポリマーの作製に成功している（引張破断強度約 50 MPa）。また、このネットワークポリマーは、表面にキズがあっても加熱により容易に修復されることを見出した。しかしながら、使用した植物油は食用油であり、可食性バイオマスプラスチック原料に使用することは将来的に人口の増加による供給が不安定になることが懸念されるため、非可食性バイオマスプラスチック原料に用いることが望ましい。

一方、魚油は我が国で自給率の高い極めて数少ない資源であり、古来より生活に密着してきた素材である。近年、食用用途は減少し、飼料用油脂として利用され、また、健康補助食品分野への展開が図られている。都市部で生産される魚油は、鮮度が不均一で雑多な水産廃棄物を原料とするため、一部はボイラー燃料として焼却処分されている。魚油を用いたバイオマスプラスチックの研究例はこれまでになく、低品位な魚油を機能性樹脂の原料として転換することができれば、低品位魚油の付加価値が高まり、新たな需要が見込めることができたため、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

本研究は、バイオマスプラスチックの原料として全く利用されなかった海洋再生可能資源である魚油の高度利用に資する研究である。植物油をベースにフレキシブルなポリウレタンやネットワークポリマーなどの材料開発が国内外で活発に行われているが、原料が食用油由来であることがほとんどである。再生可能資源からの材料開発は非可食性原料であることが望ましい。とくに、魚油は、他の植物油とは異なり、約 30% の飽和脂肪酸を含むとともに、エイコサペンタエン酸 (EPA) やドコサヘキサエン酸 (DHA) など、酸化劣化しやすい多価不飽和脂肪酸骨格を多く含んでいる (図 1)。これまで、保存安定性に欠けるために、魚油をベースとしたバイオプラスチックに関する研究は全く行われてこなかった。魚油の二重結合に対し、保存安定性に優れ、反応性に富むエポキシ基のような架橋可能な基質を効率的に導入することで、同一分子内に高密度に架橋する部位、フレキシブルな部位を併せ持つため、オレイン酸やリノール酸が主体の植物油ベースの材料とは異なり、ユニークな特性を有する高機能性熱硬化性樹脂が創製できる。

さらに、カニやエビなどの外骨格の主成分であるキチンは、セルロースに次いで地球上に豊富に存在する資源であり、主に、医用材料、化粧品、食品や農業分野で活用されている。その化学構造からセルロースと同様にプラスチック強化材としての効果も期待できる。そこで、エポキシ化魚油をマトリックスとし、キチンやキトサンなどの海洋多糖類と混合加熱することにより、高強度、耐衝撃性に優れたオール海洋バイオマス複合材料の創製が期待できる。

3. 研究の方法

① エポキシ化水産油合成条件の最適化および新規な海洋バイオマス熱硬化性樹脂の作製と機械特性の評価

魚油が有する EPA および DHA は非常に酸化されやすく、化学的に不安定である。応募者はこれまでに、室温下、過酸化水素とヘテロポリ酸からエポキシ化魚油の合成に初めて成功した。本研究では水産油に対し、高強度を付与することを目的に、様々な架橋剤と混合、熱硬化させることにより、高強度な新規な海洋バイオマス熱硬化性樹脂を作製する。また、硬化後の化学構造は固体 NMR 測定により明らかにするとともに、引張試験により機械特性を評価する。

② 海洋バイオマス熱硬化性樹脂のバイオベース接着剤への展開

①で作製した熱硬化性樹脂について、接着剤への応用を検討し、EFO および架橋剤を混合した溶液をステンレス鋼板に塗布し、貼り付け後、加熱硬化させ接着片を作製し、引張せん断接着強さ

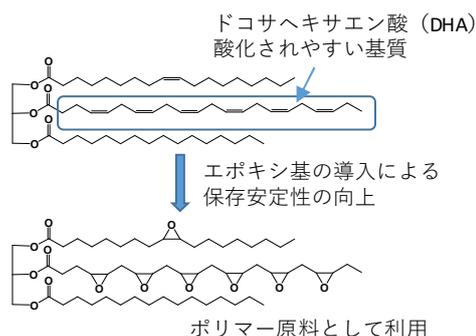


図 1 魚油およびエポキシ化魚油のモデル構造.

試験により評価する。エポキシ化水産油と架橋剤の最適な組み合わせを検討し、海洋バイオマス接着剤への応用展開を検討する。

③ エポキシ化魚油とキチンおよびキトサンとのオール海洋バイオマス複合材料の開発

①で作製したエポキシ化魚油をマトリックスとして同じ海洋バイオマスであるキチンやキトサンと複合化し、硬化させることで新規な海洋バイオマス複合材料を創製する。引張試験により機械特性を評価する。特にマトリックスと強化材の最適な混合比率条件を見出し、①で作製した熱硬化性樹脂と比べて、機械強度を向上させたオール海洋バイオマス複合材料を創製する。

4. 研究成果

①エポキシ化魚油 (EFO) 合成のための反応条件最適化

これまでにリンタングステン酸およびセチルピリジニウムクロリドを触媒とし、クロロホルムに溶解させた植物油と30%過酸化水素水を30℃で反応させることにより、良好な収率でエポキシ化植物油が得られることを明らかにしてきた。劣化しやすい多価不飽和脂肪酸骨格を有する魚油 (FO) および鯨油 (WO) に対し、同様の手法でエポキシ化を検討したところ、速やかに反応が進行し、目的とするエポキシ化魚油 (EFO) およびエポキシ化鯨油 (EWO) を得た。¹H-NMR の積分比から魚油では、91%、鯨油では84%の不飽和基がエポキシ化されたことがわかった (図2)。

環境負荷低減のさらなる低減のために、無溶媒でのエポキシ化反応について検討したところ、触媒としてタングステン酸ナトリウムおよびトリ n-オクチルメチルアンモニウム硫酸水素塩を添加し、魚油または鯨油と30%過酸化水素を加え、激しく攪拌しながら、90℃で16時間加温することにより、良好な収率でEFO (エポキシ化率: 91%) およびEWO (エポキシ化率: 83%) を得ることができた。スケールアップ合成には課題が大きく、反応率は大きく低下してしまうが、無溶媒でもエポキシ化水産油が得られることを明らかにした (図2)。

②新規な海洋バイオマス熱硬化性樹脂の作製および機械特性

①で合成したEFO およびEWO がもつエポキシ基に対し、0.5当量のメチルヘキサヒドロフタル酸無水物 (MHPA) および1wt%のエチルメチルイミダゾール (EMI) を加え、酢酸エチルに溶解させた。次に、PFA モールドに流し込み、85℃で3時間加熱させ、続いて、140℃、14時間加熱することにより、透明性を有し柔軟な熱硬化性樹脂を得た (図3)。

EFO-0.5eq MHPA の固体¹³C CP/MAS スペクトルを測定したところ、75 ppm 付近にエポキシ基が架橋反応により開環した炭素に由来するブロードなピークが観測されたことから、EFO のエポキシ基-酸無水物間で架橋反応が進行し、熱硬化性樹脂が得られたことが明らかとなった (図5)。

続いて、得られた熱硬化性樹脂を短冊状にカットし、引張試験により、機械特性を評価した。その応力-歪み曲線を図6に示す。EFO-0.5 eq MHPA の破断強度は7.0 MPa を示したのに対し、EWO-0.5eq MHPA の破断強度は5.3 MPa であった。EWO はEFO

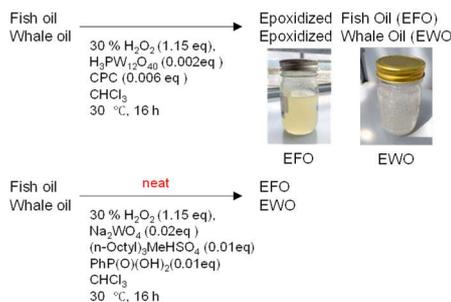


図2 EFO および EWO の合成。

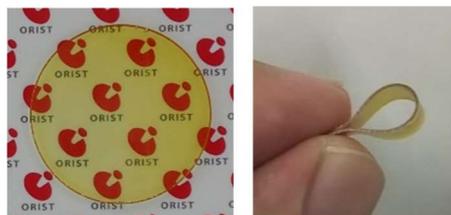


図3 EFO-0.5eq MHPA 熱硬化性樹脂の外観写真。

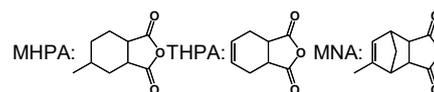


図4 架橋剤として使用した酸無水物。

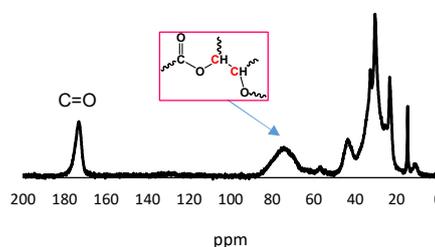


図5 EFO-0.5eq MHPA の¹³C CP/MAS スペクトル。

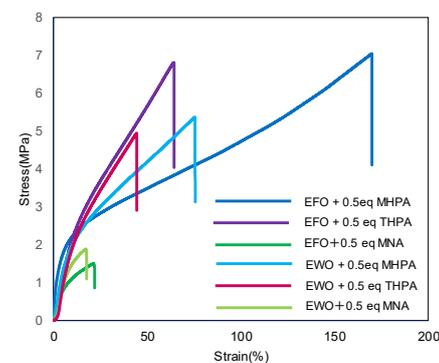


図6 EFO および EWO と様々な酸無水物架橋剤から作製した熱硬化性樹脂の応力-歪み曲線。

に比べて、架橋点が少ないため、破断強度および歪みが小さな値を示したものと考えられる。さらに、MHPA の添加量を 0.65 eq まで増やして作製したところ、EFO-0.65eq MHPA の破断強度は 8.8 MPa に達した。MHPA の添加量をさらに増やして、熱硬化性樹脂を作製すると、硬くなりモールドから取り出すことができなかった。さらにテトラヒドロフタル酸無水物 (THPA) を架橋剤として加熱硬化させ、熱硬化性樹脂を作製し、同様に引張試験を行ったところ、MHPA から作製した熱硬化性樹脂と比較すると、破断強度はほぼ同程度であったが、伸びは明確に小さくなった。

③多官能性バイオベースエポキシ誘導体の添加による機械特性の向上

機械特性のさらなる向上を目的として、エポキシ化水産油に多官能性バイオベースエポキシ誘導体を少量添加することにより、①で作製した海洋バイオマス熱硬化性樹脂の機械特性の向上を目指した。

まず、3 官能性バイオベースエポキシ誘導体として、レブリン酸から合成されるジフェン酸とエピクロロヒドリンとの反応により DPTG を合成した (図 7 左)。また、2 官能性バイオベースエポキシ誘導体として、フランから 4 段階で BF および TF を合成した (図 7 右)。

EFO または EWO のエポキシ基に対し、0.033 当量の DPTG、エポキシ基総量の 0.5 当量の MHPA を混合・加熱し、熱硬化性樹脂を作製した。また、2 官能性誘導体である BF および TF についてはエポキシ化水産油のエポキシ基に対し 0.05 または 0.1 当量添加し、MHPA と混合後、熱硬化性樹脂を作製した。得られた熱硬化性樹脂はいずれも褐色透明で柔軟性を有していた。

3 官能性バイオベースエポキシである DPTG を少量添加して加熱硬化させ作製した熱硬化性樹脂の応力-歪み曲線を図 8 に示す。伸びは小さくなるものの、EFO 系では破断強度は 11.4 MPa を示し (EFO-0.5eq MHPA : 破断強度 7.0 MPa)、EWO 系の破断強度は 8.6 MPa の値を示し (EWO-0.5eq MHPA : 破断強度 5.3 MPa)、DPTG を少量添加すると破断強度が約 1.6 倍向上することが分かった。

さらに、2 官能性バイオベースエポキシ誘導体を添加して作製した熱硬化性樹脂の機械特性の結果を図 9 に示す。図 8 と比較して、2 官能性バイオベース誘導体を添加すると伸びは小さくなるものの、破断強度は向上した。同じ 2 官能性でも BF を添加した場合の方が破断強度は向上した。BF と MHPA の添加量を増やして作製した EFO-0.1eq BF-0.65eq MHPA および EWO-0.1eq BF-0.65eq MHPA の応力-歪み曲線では降伏点が現れ、破断強度は、それぞれ、16.5 MPa、15.3 MPa を示した。

④EFO-MHPA 熱硬化性樹脂のバイオベース接着剤への応用

EFO と MHPA から熱硬化性樹脂を作製した時、MHPA の比率を高めると、得られた熱硬化性樹脂は硬くなる傾向が観察された。そこで、ステンレス鋼板への接着特性について検討した。

EFO と MHPA の比率を変えながら混合し、ステンレス鋼板に塗布後、140 °C、14 時間の加熱で接着させ、接着試験片を作製し、引張せん断接着強さ試験を行った (図 10)。EFO-0.5eq MHPA の接着強度が 8.4 MPa であったのに対し、モールドから取り出すこと

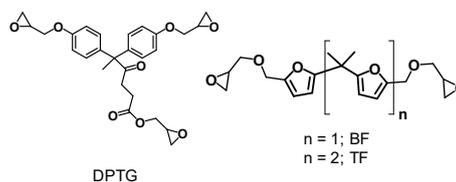


図 7 多官能性バイオベースエポキシ誘導体の化学構造。

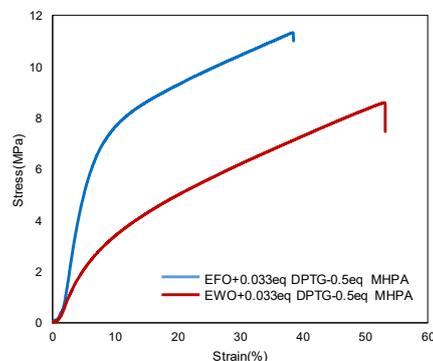


図 8 DPTG を少量添加して作製した熱硬化性樹脂の応力-歪み曲線。

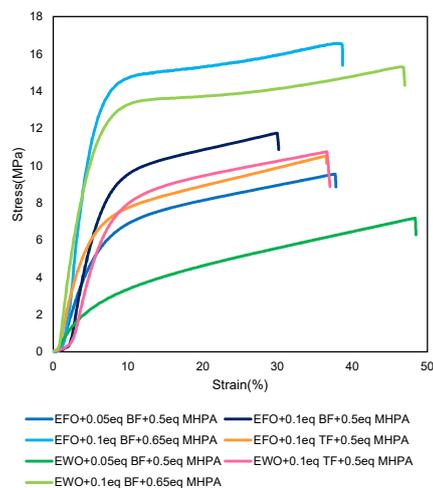


図 9 BF または TF を少量添加して作製した熱硬化性樹脂の応力-歪み曲線。

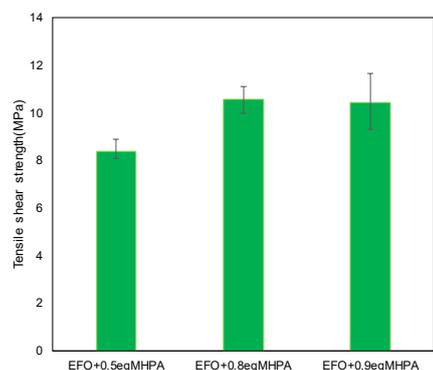


図 10 EFO-MHPA の引張せん断接着強さ。

ができず機械特性の評価ができなかった EFO-0.8eq MHPA および EFO-0.9eq MHPA の接着強度は 10.5 MPa まで向上した。

⑥エポキシ化魚油と海洋バイオマスからなる複合材料の作製

キチンやキトサンはカニやエビなどの外骨格から容易に得られ、セルロースに次いで地球上に豊富に存在する海洋バイオマス資源である。その化学構造からセルロースと同様にプラスチック強化材としての効果も期待できるため、キトサン、キチンをマトリックスとし、EFO との複合化を検討した。

別途作製した多孔質性キトサンに対し、1 wt% 熱酸発生剤を含む EFO 酢酸エチル溶液に含浸させ、酢酸エチルを減圧留去後、2 MPa の加圧条件下、110 °C、2 時間加熱することにより、EFO-キトサン複合体を得た。キチンについても多孔質性キチンを作製し、同様の手法で EFO-キチン複合体を作製した。しかしながら、得られた複合体はいずれも非常に脆く、機械特性の評価を行うことができなかった。

そこで、入手可能なキチン不織布（厚み約 100 μm）を用い、架橋剤として MHPA を添加することで、強靱な EFO-キチン複合材料の作製を検討した。1 wt% の EMI を含む EFO と MHPA の酢酸エチル溶液をキチン不織布 4 枚重ねて敷いたモールドに流し込み、含浸させた。80 °C で 3 時間加熱し、溶媒を溜去後、真空乾燥させた。次に、加熱プレス機を用い、2 MPa の加圧下、140 °C、14 時間で熱硬化させることにより、海洋バイオマス複合材料である EFO-0.5eq MHPA-キチン不織布複合体を得た。得られた複合体の厚み約 0.25 mm であり、黄色を呈し（図 11 左）、屈曲性を有していた（図 11 右）。全光線透過スペクトルから、500~1500 nm の領域において、透過性に優れていることが明らかとなった。

また、EFO-0.5eq MHPA-キチン不織布複合体断面の FE-SEM 観察したところ（図 12）、キチン繊維内に EFO-0.5eq MHPA 熱硬化性樹脂が、空隙なく充填されたことが分かった。

さらに、この複合体を短冊状に切断し、引張試験により機械特性の評価を行った。その結果を図 13 に示す。EFO-0.5eq MHPA の破断強度は 7.0 MPa であるのに対し、複合体の破断強度は 33 MPa を示し、破断強度は大幅に向上した。機械特性の向上にキチン繊維が強化剤として重要な役割を果たすことが明らかとなった。

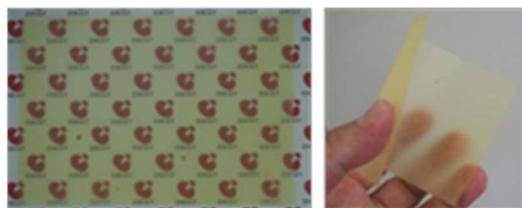


図 11 EFO-0.5eq MHPA-キチン複合体の外観写真。

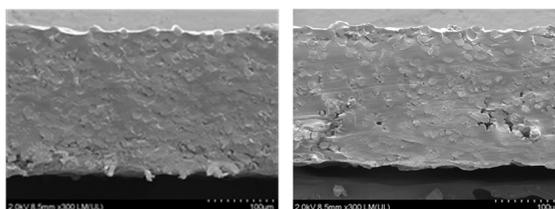


図 12 EFO-0.5eq MHPA-キチン不織布複合体（断面）の FE-SEM 写真。

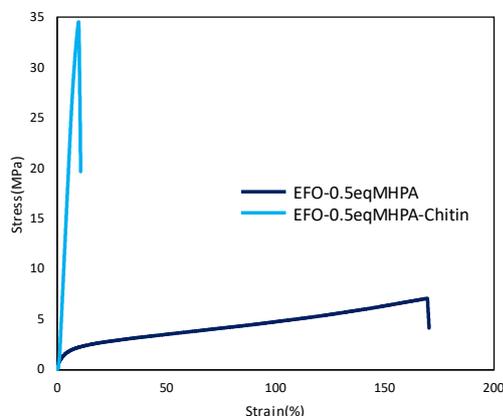


図 13 EFO-0.5eq MHPA-キチン不織布複合体の応力-歪み曲線。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井上陽太郎
2. 発表標題 過酸化水素によるエポキシ化魚油の合成と熱硬化性樹脂の作製
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上陽太郎
2. 発表標題 植物油骨格を基にした機能性材料の開発
3. 学会等名 ORIST技術セミナー（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井上陽太郎
2. 発表標題 水産動物油をベースとする熱硬化性樹脂とその特性
3. 学会等名 日本化学会第103回春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上陽太郎
2. 発表標題 フラン骨格を有する新規な硬化剤の合成とオールバイオベースネットワークポリマーの作製
3. 学会等名 第72回高分子学会年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上陽太郎
2. 発表標題 水産油脂をコア骨格とするネットワークポリマーの作製
3. 学会等名 第12回GSCシンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上陽太郎
2. 発表標題 魚油および鯨油を用いたマリンバイオベースネットワークポリマーの作製
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井上陽太郎
2. 発表標題 エポキシ化水産油から作製したネットワークポリマーの機械特性の評価とバイオベース複合材料の作製
3. 学会等名 日本化学会第104回春季年会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------