

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340123

研究課題名(和文) ナノセルロース分散高性能バイオポリオールの新製と機能性ポリウレタン発泡体への応用

研究課題名(英文) Novel fabrication of biopolyols highly-dispersed nanocellulose and their application to functional polyurethane foams

研究代表者

吉岡 まり子 (Yoshioka, Mariko)

京都大学・(連合)農学研究科(研究院)・講師

研究者番号：30220594

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：グリセリン、あるいはグリセリンへの市販エチレンオキシド付加ポリオールでバイオマスを高度に液化することに成功した。均一系触媒、固体酸触媒あるいは無触媒下、それぞれ良好なバイオポリオールを得る条件を明らかにした。コハク酸モノエステル化セルロースナノファイバーが、バイオポリウレタン発泡体の物性向上に寄与することを示した。ヒドロキシプロピルセルロース粉末とバイオマスとを同時液化した場合、前者は発泡体の機械的強度、熱安定性に寄与できることが知られた。プロピレンオキシドにより液化処理する場合との比較を行い、ウレタン樹脂用バイオポリオールを得ることについて当該研究における調製法の優位性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Liquefaction of biomass in the presence of glycerol or commercial polyols manufactured from glycerol and propylene oxide could be successfully done. Acceptable conditions for obtaining excellent biopolyols under usages of homogeneous, or solid acid catalysts, or non-catalyst system could be made clear. It was demonstrated that physical properties of the bio-polyurethane foams could be improved by being composited with succinic acid monoesterified cellulose nanofibers. The simultaneous liquefaction of constarch in the presence of a small amount of hydroxypropylated cellulose gave polyols, which could result in polyurethane foams powered by better mechanical properties and thermal stabilities. It was made clear that the liquefaction done by our current studies have advantages over that through oxypropylation reaction.

研究分野：化学

キーワード：セルロースナノファイバー ポリオール バイオマス グリセリン ポリウレタン発泡体 液化 コハク酸モノエステル化 プロピレンオキシド

1. 研究開始当初の背景

1990 年来、申請者所属の研究室では、「バイオマス液化」の研究が行われてきている。

ここでいう「バイオマス液化」とは、フェノール類やアルコール類を媒体として用い、酸触媒存在下、110~160 の加温下で植物バイオマスを加溶媒分解し、液状化することである。したがって、媒体の付加が起こり、液化生成物には用いた媒体由来の反応性が付与され、その特性を利用した成形物、接着剤や塗料等への応用が可能となる。収率が 90~100%と高く、木材などリグノセルロース類を総体として液化・利用できるため成分分離する手間、エネルギーが要らず、低炭素社会実現へと導く化学技術の一つとしてその発展が望まれる。この「バイオマス液化」は、現象論的検討から始まり、反応機構解明、続いて液化物の利用の研究、安全性の研究へと進められてきた [吉岡まり子: Cellulose Communications、18(2)、65-70 (2011)]。

液化にはフェノールを媒体とするものと、多価アルコールを媒体とするものがあり、前者にはフェノール樹脂化、後者にはウレタン樹脂化やエポキシ樹脂化といった利用研究がある。それらの中で、フェノール樹脂化の検討が先に進み、2008~2009 年には灰皿やオイルフィルターキャップなど自動車部材、漆器系成形品の実用化が、それぞれ三菱自動車工業(株)や、山代漆器を扱う(株)ウチキから発表された。それらの成形品関連で食品用容器としての安全性が証明、認定され、化審法登録同等品として取り扱われてきている。[吉岡まり子:「未利用バイオマスの活用技術と事業性評価」、S&T 出版(株)、東京、2010、p.138-145; http://www.mitsubishi-motors.com/publish/pressrelease_jp/corporate/2009]

それに対して、バイオマスのポリオール液化の実用化は遅れ、課題となっている。その原因の一つは液化媒体として PEG/エチレングリコール混液など二官能のポリオールを用いてきたことにある。官能基数が二官能であるとウレタン樹脂化時、その分、生成物の架橋密度が低くなり、種々の物性低下に反映される。本研究でグリセリンを用いる理由は、それが、上述の植物由来であることに加えて、三官能であることにある。すなわち、植物由来度 100%の液化物からのポリオールの創製という事由と共に、官能基数を上げ得ることが本研究の推進力になっている。

ところで、世界のウレタン樹脂生産総量は 1,000 万トン強/年で、日本のポリマー生産総量が 1,500 万トン/年であることと比較すると、随分大きな需要があるといえる。最近、国内では、三井化学(株)のひまし油由来ポリオールがトヨタ自動車のシートクッション用ポリオールとして採用され、カナダでは、

大豆油由来ポリオールが同じ用途として実用化されている。しかし、それらのポリオールのバイオマス度は、現段階でそれぞれ 15%、5%と低いこと、また、油独特の臭気を持ち、疎水性過ぎるといったデメリットもあるため、まだまだ改良の余地を残しており、更なる開発が続けられている。

一方で、さらに扱い易い他種のバイオポリオールが世界的に強く求められていることも事実である。申請者らは、最近、疎水性のものを含め市販ポリオールを媒体とするバイオマス液化を検討した。液化を実現する市販ポリオールがいくつか見出され(吉岡まり子:特願 2010-281349)、得られた液化物について、他種市販ポリオールとのブレンドによる問題解決を模索した。液化物の水酸基価は格段に低くなり、市販ポリオールとの更なるブレンドが容易になるなど、問題解決の可能性は格段に拡大した。

本研究では、三官能以上のバイオポリオールを用い、最終製品、例えばポリウレタン発泡体の物性を高くするということと共に、同じ目的でセルロースナノファイバー(CNF)強化による物性・機能強化を検討する。この CNF の調製と高分子材料の物性強化については、京大の矢野らをはじめとして現在広範に行われている。

申請者らも、CNF 調製の研究を 2004 年より進めており(吉岡まり子、特願 2005-109358)、ポリオレフィンなど熱可塑性樹脂への合目的な分散と物性強化の研究を地道に進めてきている。関連の論文 3 編を学術誌に公表、或いは投稿してきている。それらの延長として熱硬化性樹脂であるポリウレタン発泡体への適用を本申請の検討で発展的に進める。

2. 研究の目的

低炭素社会、循環型社会の構築のため求められているバイオマスの有効利用手法の一つを実現することを目的とする。

具体的には、まず、植物バイオマスをグリセリンあるいはグリセリン由来ポリオールによって液状化し、液化物に適宜アルキレンオキシドを精密付加重合させることにより、疎水性が高く反応性に富む新規バイオポリオールの合成を行う。ここでグリセリンを取り上げる理由は、現在工業製品として用いられているグリセリンがほとんど 100%植物由来だからである。

並行して、申請者らが従来から行ってきた CNF の調製法をより広範に開拓し、それらの上記バイオポリオールへの複合化を検討する。最終的に、得られたナノファイバー複合化ポリオールに多価イソシアネート、水、整泡剤、触媒を所定量添加し、耐水性、寸法安定性、耐熱性、吸音性、強度等において優れた特性をもつポリウレタン発泡体を創製することで目的を達する。

3. 研究の方法

(1) バイオマスのグリセリン液化条件と液化物へのアルキレンオキシド(ALO)付加重合、生成するバイオポリオールの特性・性能及び誘導されるポリウレタン発泡体の特性に関する検討： バイオマスのグリセリン液化は 100%植物由来のポリオールを与える。そのポリオール特性の改善のために PO 開環付加重合を行った。それらの関連で、液化条件（組成、液化温度、時間など）が液化物の着色、分子量、分子量分布、粘度、水酸基価にいかんか反映されるかをまず検討し、次いで各液化物を開始剤とする ALO の付加重合を行い、ポリオールを得、それらのイソシアネートとの反応性、及び最終生成物、ポリウレタン発泡体の特性、物性への反映を検討し、合目的なバイオポリオールを実現するためのバイオマスのグリセリン液化条件を確立した。

(2) 液化媒体をグリセリンへの ALO 付加重合物とするバイオマス液化、および液化物のバイオポリオール化に関する検討： バイオマス液化物の ALO 付加重合は、バイオマス由来成分と媒体（溶媒）成分双方への付加重合を含んでいる。この場合、媒体にグリセリンを用いると、それとバイオマス由来成分との ALO 付加の競争反応となり、反応性に優れたグリセリンへの反応が優先されることがあり得る。そこで、グリセリンに予め ALO を付加させ水酸基価を 550mgKOH/g 以下とし、平均官能基数もほぼ 3 を保ったポリエーテルポリオールを媒体としてバイオマス液化物を調製し、それらに対し適宜 ALO 付加を行い、液化物中のバイオマス由来成分への選択的ないし優先的重合付加の生成について検討した。

(3) ポリウレタン発泡体強化用として適切な CNF の調製に関する検討： ポリウレタン発泡体の物性を効果的に向上させる CNF の調製を申請者らのこれまでの検討を踏まえて行った。セルロース種、セルロースの化学修飾（二塩基酸無水物によるモノエステル化反応を中心に）、ナノファイバー化処理の方法（超高压斜向衝突処理、超微粒摩砕処理、超高速攪拌処理の単独使用あるいは併用）などの関係する因子を系統的に精査した。

(4) 開発されたバイオポリオールを用いるポリウレタン発泡体の調製及び特性化に関する検討： 開発されたそれぞれのポリオールについて、多価イソシアネート化合物としてポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート(pMDI)を用い、それとの反応性と生成物の特性化を行った。反応性は発泡体の場合は、通常行われているクリームタイム、ゲルタイム及びライズタイムなどの測定を通じて行った。特性化は、発泡体の場合、発泡性状の観察、着色度、コア密度、独立気泡率の測定、圧縮強度の測定、DSC による T_g 測定、TGA による難燃性測

定、動的粘弾性測定などから明らかにした。(5) 連通性の高いポリウレタン発泡体の調製及び特性化に関する検討： 硬質発泡体の強度物性をもちながら連通性の高い発泡体は吸音性が大きく、車や住宅の遮音材として望まれている。申請者らの予備的検討でバイオマス液化物をポリオールとして調製したポリウレタン発泡体は独立気泡率が低いことが数値として示されてきた。これらは二官能の PEG#400 系の媒体で液化したものであったが、今回、三官能以上の優れた液化媒体での検討の機会に、きちんと検討することは意義があると考え。今回は連通性を高める市販ポリオールのブレンドや CNF 強化による連通性の高い低密度発泡体の強度物性補填といったより踏み込んだ検討を行った。

(6) 従来からの文献で用いられている ALO、特にプロピレンオキシド(PO)付加法と制御された PO 付加法から生成するそれぞれのバイオポリオールの特性比較、および高付加価値ポリウレタン発泡体の調製： これまでもリグニンのオキシアルキレーションによりエンジニアリングプラスチックの調製などが報文で 80 報に上がるなど検討されてきたが、それらには次のような、大きな過誤がある。それらの報文では、必要量の PO をバイオマス及び触媒と共に最初から耐圧反応管と一緒に仕込み、80~140 など ALO 重合に使われる反応温度で付加重合を行っている。この場合、急激な反応熱の発生と圧力上昇が起こり、温度制御が全く行われなくなる。ALO として、ほとんどの場合、PO が使われているが、この反応温度の上昇は、有意の量の PO の異性を容易に引き起こし、末端に不飽和基を生成させた一価の開始剤に変性させる。その変性物開始剤へ、PO の付加重合が起こり、重合体モノオール化合物を副生することになる。このモノオールの副生は、生成物全体をポリオールとしてウレタン樹脂化反応を行おうとする場合、網目構造の形成に寄与せず、樹脂物性を低下させることにつながる。したがって、PO の添加方法を制御した反応法を用いて、温度を所定温度に制御し、圧力も常に例えば 0.2MPa 以下にするといったコントロールされた PO 付加法により得られるポリオールの反応性、物性に関し、副生成物を生じさせる従来法との比較研究を行った。合わせて、それらから調製されたポリウレタン発泡体の特性比較も行った。

4. 研究成果

(1) 植物由来の媒体であるグリセリン或いはグリセリンへのエチレンオキシド（代表的アルキレンオキシドの一つ）付加重合物でバイオマスを液状化し、100%或いは高い値の植物由来のポリオールとする手法を、酸触媒種、反応温度などを変えて行った。特に酸触媒種選択の効果に関し知見が得ら

れ、p-トルエンスルホン酸 (PTSA) 触媒の場合は、硫酸触媒の場合よりも低温度、短時間で低い残渣率とグリセリン残存率が達成され、加溶媒分解を良好に進行させ得た。脱水や炭化反応サブ機構を有する硫酸に比べ、それらを免れる PTSA が液化触媒としてより効果的に働くことを示している。液化後の中和塩の濾別などによる除去に関してはリン酸触媒を用いることが推奨されたが、PTSA 触媒を用いる場合はこの点に関しては不利であった。

(2) 従来からの硫酸/メタノール触媒系を用いてデンプンをグリセリン液化し、液化反応温度の違いによる生成物の化学構造の特徴をまとめた。次に、それらへの CNF の添加が及ぼす物性への影響を検討し、引き続きそれらから調製したポリウレタン発泡体の力学特性、熱的特性、連通性の評価を行い、有意で興味深い結果を得た。

(3) 近年のバイオリファイナリー技術の発展により、木質など非可食バイオマスから単糖であるグルコースやフルクトースを工業的に大量生産できる可能性が高まりつつある。これらの単糖類を、より高付加価値なバイオポリオールとしての利用により本研究の目的を達しようとする検討も進めている。まず、フルクトースを、酸触媒を使用する場合、使用しない場合の 2 通りについて、グリセリンで液状化し得られたポリオール、さらにそれらから調製したポリウレタン発泡体の諸特性比較を行い酸触媒使用の有無によるそれぞれの物性の違いを明らかにした。

(4) バイオマスのグリセリン液化に関し数多くの条件実験を行い、液化とウレタン樹脂発泡化反応に益する実験条件を確立した。液化反応生成物中の中和塩存在はウレタン化反応に悪影響を与える。その解決のために固体酸触媒による液化を広く検討し、実際性を見込める定量的知見を得た。液化生成物はポリオールであるが、それらへのアルキレンオキシド (AKO) 付加反応についても我々のこれまで行ってきた検討も踏まえ合目的な知見を得た。特に AKO 付加により生成物の粘度を格段に低減させ得たが、これは CNF 添加による液化物の顕著な粘度上昇を補償して余りあるものがあり、本研究の達成に本質的に寄与する結果であった。

(5) 液化媒体をグリセリンへの ALD 付加物とするバイオマス液化との比較検討を行い、液化は進め得、生成物の水酸基価は設計し得るといふ長所と粘度が割高になるといふ短所が認められた。

(6) ポリウレタン発泡体強化用として二塩基酸無水物半エステル化を中心とする化学修飾 CNF を調製し、それらをこれまでに作製したバイオポリオールに所定の割合で添加し各種特性化を行った。

(7) 上記(5)及び(6)の場合ともども、生成物を pMDI と反応させ実用物性のウレタン

樹脂発泡体を得ることができ、各種特性化を行った。低置換度ヒドロキシプロピルセルロースを用いる特異な CNF 強化の知見も得られた。

(8) 連通性の高いポリウレタン発泡体も実現でき、関連の特性化を行った。

(9) 欧米で行われているバイオマスを AKO 特に PO と共に 80~140 などで高温で処理することにより得られるバイオマス液化の場合との比較を行い、申請者らが検討しているバイオポリオールについて、ウレタン樹脂調製用のポリオールとしての優位性を明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

吉岡まり子、白石信夫、液化木材の成形加工と工業製品への展開、塑性と加工(日本塑性加工学会誌)、査読無、第 55 巻 637 号、2014、23 - 27

〔学会発表〕(計 14 件)

吉岡まり子、西尾嘉之、大橋宏範、斉藤大輔、橋本賀之、後藤太一、足立正之、待谷咲富子、白石信夫：バイオマスの液化研究の改良と進展、第 64 回日本木材学会大会、平成 26 年 3 月 14 日、愛媛大学城北キャンパス共通教育講義棟 3 階第 5 会場(松山市)

名嘉真悠、吉岡まり子、西尾嘉之：デンプンのグリセリン液化における酸触媒種と濃度が及ぼす効果の比較、第 64 回日本木材学会大会、平成 26 年 3 月 14 日、愛媛大学城北キャンパス共通教育講義棟 3 階第 5 会場(松山市)

吉岡まり子：ポリマー/セルロースナノファイバー複合体の調製と応用、第 82 回高分子材料セミナー(日本材料学会)、平成 25 年 7 月 12 日、京都工芸繊維大学 60 周年記念館 2 階大セミナー室(京都市)(招待講演)

吉岡まり子：セルロースナノファイバーのリチウムイオン電池用セパレータへの応用、株式会社技術情報協会セミナー No. 309202「セルロースナノファイバーの利用技術」、平成 25 年 9 月 25 日、ゆうばうと 5 階たちばな(東京都)(招待講演)

吉岡まり子：バイオマスの活用事例、バイオマス・ファインケミカルズ・リファイナリー・セミナー[経済産業省中国経済産業局補助事業](一般社団法人中国地域ニュービジネス協議会)、平成 25 年 12 月 17 日、ホテル広島ガーデンパレス(広島市)(招待講演)

池寄冴美、吉岡まり子、西尾嘉之：フルクトースのグリセリン液化によるポリオールならびにポリウレタン発泡体の調製

と特性評価、第 65 回日本木材学会大会、平成 27 年 3 月 18 日、タワーホール船堀 2 階第 8 会場 桃源(東京都)

鈴木裕貴、吉岡まり子、西尾嘉之：紫外線硬化型樹脂のセルロースナノファイバーによる強化と評価、第 65 回日本木材学会大会、平成 27 年 3 月 18 日、タワーホール船堀 2 階第 8 会場 桃源(東京都)

吉岡まり子、西尾嘉之、石黒 亮、串崎義幸、中村 諭：次世代リチウムイオン電池用セルロースナノファイバー補強セパレータフィルムの開発()、第 65 回日本木材学会大会、平成 27 年 3 月 18 日、タワーホール船堀 2 階第 8 会場 桃源(東京都)

吉岡まり子：セルロースナノファイバーのリチウムイオン電池用セパレータへの応用、サイエンス&テクノロジー株式会社セミナー「リチウムイオン電池用セパレータの高機能化と特性改善への開発技術動向」、平成 26 年 4 月 24 日、東京流通センター 2 階第 4 会議室(東京都)(招待講演)

吉岡まり子：セルロースナノファイバーのリチウムイオン電池用セパレータへの応用、株式会社技術情報協会セミナー「セルロースナノファイバーの樹脂との複合化と応用事例」、平成 26 年 7 月 30 日、技術情報協会 8 階セミナールーム(東京都)(招待講演)

吉岡まり子：クレイやセルロースナノファイバーを充填剤とするポリマー系ナノコンポジット、日本ゴム協会「平成 27 年度秋期ゴム技術講習会」、平成 27 年 10 月 9 日、(株)島津製作所関西支社マルチホール(大阪市)(招待講演)

石黒 亮、中村 諭、吉岡まり子、境 哲男、向井孝志：次世代リチウムイオン電池用革新的セパレータの実用化技術開発、第 23 回プラスチック成形加工学会秋季大会、平成 27 年 11 月 2 日、福岡大学 11 号館(福岡市)

吉岡まり子：セルロースナノファイバーとの複合化によるリチウムイオン二次電池用セパレータの改質、第 66 回日本木材学会大会、平成 28 年 3 月 27 日、名古屋大学全学教育棟(名古屋市)

中尾祐貴子、吉岡まり子、西尾嘉之：デンプン/セルロース混合系のグリセリン液化によるポリオールならびにポリウレタン発泡体の調製と特性評価、第 66 回日本木材学会大会、平成 28 年 3 月 27 日、名古屋大学全学教育棟(名古屋市)

〔図書〕(計 3 件)

吉岡まり子、石黒 亮、串崎義幸、中村 諭、(株)技術情報協会、セルロースナノファイバーの調製、分散・複合化と製品応用、2015、535

吉岡まり子、(株)シーエムシー出版、木

質バイオマスのマテリアル利用・市場動向、2015、254

吉岡まり子、石黒 亮、中村 諭、S&T 出版株式会社、セルロースナノファイバー実用化に向けた製造・機能化技術と用途開発(仮題)、2016、未定

〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)

名称：液状ポリオール組成物
発明者：吉岡まり子、他 7 名
権利者：国立大学法人京都大学、他 2 社
種類：特許
番号：特願 2013-259350
出願年月日：平成 25 年 12 月 16 日
国内外の別：国内

名称：バイオマスフェノール液化樹脂
発明者：白石信夫、吉岡まり子
権利者：(株)白石バイオマス、国立大学法人京都大学
種類：特許
番号：特願 2015-209585
出願年月日：平成 27 年 10 月 26 日
国内外の別：国内

名称：フェノール液化樹脂
発明者：佐藤安寿子、吉岡まり子
権利者：吉岡まり子
種類：特許
番号：特願 2015-209587
出願年月日：平成 27 年 10 月 26 日
国内外の別：国内

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉岡まり子 (YOSHIOKA, Mariko)
京都大学・大学院農学研究科・講師
研究者番号：3 0 2 2 0 5 9 4

(2) 研究分担者

()
研究者番号：

(3)連携研究者

西尾義之(NISHIO, Yoshiyuki)

京都大学・大学院農学研究科・教授

研究者番号：00156043