

# 県内の未利用バイオマスを利用した機能性材料の合成と評価

## (第3報)

佐藤貴裕・芦澤里樹・三神武文

### Synthesis and Evaluation of Functional Materials Derived from Unutilized Biomass in Yamanashi (3rd Report)

Takahiro SATO, Satoki ASHIZAWA and Takefumi MIKAMI

#### 要約

本県は豊富なバイオマス資源を有しており、未利用バイオマスの有効活用は重要な課題である。本研究では県内の未利用バイオマスの利用促進とバイオマス産業の振興を目的に、リグニン樹脂およびセルロースナノファイバー(CNF)を合成し、樹脂成形物への応用を検討した。

昨年度、リグニン樹脂の合成を検討し、フィルム状の成形物を得ることに成功した。しかし、樹脂単体の成形物は脆く、実用材料としては強度不足であった。今年度はリグニン樹脂の高強度化のため、架橋剤およびエポキシ化合物の使用を検討した。その結果、特に液状酸無水物系架橋剤とエポキシ化合物の両方を使用した場合に、リグニン樹脂の強度が大きく向上した。また、リグニン樹脂の含有率を保ったまま高強度化するため CNF を添加し、補強効果を検討した。その結果、疎水性 CNF を添加した場合に、無添加のものより強度が向上した。

#### 1. 緒言

近年、持続可能な社会の実現に向けて世界的にバイオマス資源の利活用が進められている<sup>1)</sup>。バイオマス資源は主に未利用系と廃棄系に分類され、一部がエネルギー利用や燃料利用、マテリアル利用などの形式で使用されている。バイオマスの利用率は上昇傾向にあるが、未利用系バイオマスと廃棄系バイオマスの食品廃棄物は利用率が35%未満と依然として低い<sup>2)</sup>。よって、これらのバイオマス資源の利用拡大が課題となっている。

一方、本県の状況に目を向けると、森林率が高く、農業が盛んなことからバイオマス賦存量は大きい。しかし、未利用系バイオマスである林地残材やワイン製造時などの食品廃棄物は、毎年大量に発生するもののほとんどが利用されていない<sup>3)4)</sup>。

本研究では、これら県内の未利用バイオマスの利用促進を目的に、スギの間伐材からリグニン樹脂の合成を、ワイン製造時の廃棄物から CNF の合成を検討してきた<sup>5)6)</sup>。リグニン樹脂と CNF は近年注目されるバイオマス由来の機能性材料である。これまでの研究で両材料の合成に成功し、前年度はリグニン樹脂の成形を検討した。ホットプレス法によってリグニン樹脂の成形には成功したが、リグニン樹脂単体の成形物は非常に脆く、実用性

に乏しかった。本年度は、強度不足という課題解決のため、架橋剤の使用およびエポキシ化合物との複合化を検討した。また、リグニン含有率を保ったまま高強度化するため、CNF を補強材としての利用を検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 原料の前処理とリグニン樹脂の合成

原料となる杉木粉の採取・前処理およびリグニン樹脂の合成方法の詳細は前報のとおりである<sup>6)</sup>。合成法は(国研)森林研究整備機構(旧(国研)森林総合研究所)が開発した PEG 改質法を利用した<sup>7)</sup>。以下に簡潔に説明する。

原料木粉は県内の杉木材から採取した。木粉は 30~80 メッシュに分級し、エタノール/トルエン混合溶媒(体積比 1:2)を使用して還流脱脂した。脱脂木粉 40 g およびポリエチレングリコール(PEG200) 200 g、96%硫酸 0.33 mL を 1 L セパラブルフラスコに量り取り、140°C のオイルバス中で 2 時間反応させた。反応後、0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液 460 mL を加えて 15 分攪拌し、遠心分離により固体残渣を除去した。上澄み液に 1.5 M 硫酸を添加してリグニン樹脂を塩析し、これを遠心分離して上澄みを廃棄した。さらに pH 2.5 の硫酸を

用いて洗浄し、同様に遠心分離して固形分を真空乾燥した。乾燥後の固体は純水で洗浄して中性とし、再度真空乾燥してリグニン樹脂粉末を得た（図1）。



図1 原料木粉（左）と合成したリグニン樹脂（右）

### 2-2 架橋剤によるリグニン樹脂の高強度化

架橋剤には無水マレイン酸（MA）、ヘキサメチレンテトラミン（HMT）、4,4'-カルボニルジフタル酸無水物（CDPA）、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（MHHPA）を使用した。各架橋剤の化学構造を表1に示す。試薬はHMTのみ和光純薬から入手し、他の試薬は東京化成工業から入手した。

成形法はホットプレス法とした。まず原料となるリグニン樹脂と架橋剤を混合し、これをPTFE製の治具に移した。リグニン樹脂と架橋剤の混合比はMAおよびCDPAは官能基比で1:2、アミンであるHMTは官能基比で1:1、MHHPAは官能基比で1:3とした。治具は厚さ1mmのPTFEシートに10×30mmの穴をあけ、これを厚さ0.08mmのPTFEシートで挟んだものを使用した。試料を充填したPTFE製治具を2枚の金属板で挟み、ホットプレス機で任意の圧力に加圧し、180℃で所定の時間硬化処理を行った。

ただし、液状架橋剤であるMHHPAは以下のように成形した。まずリグニン樹脂とMHHPAをよく混合した。その後、防水スプレー（フッ素樹脂系）を塗布したシリコン型に移し、乾燥器を用いて180℃で所定時間の加熱処理を行った。

### 2-3 リグニン樹脂とエポキシの複合化の検討

前項の架橋リグニン樹脂の強度向上を目的にエポキシとの複合化を検討した。主剤としてリグニン樹脂、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（BADGE）を使用し、架橋剤にMHHPAを使用した。BADGEの化学構造は表1に示したとおりである。リグニン樹脂以外の試薬はすべて東京化成工業から入手した。

成形手順は以下のとおりである。リグニン樹脂およびBADGE、MHHPAを量り取り、よく混合した。混合比率は主剤（リグニン樹脂+BADGE）：MHHPA = 6:4とし、主剤に占めるBADGEの割合をエポキシ添加率とした。混合した原料を防水スプレーを塗布したシリコン型に移し、乾燥器を用いて180℃にて48時間の加熱処理を施した。

### 2-4 CNF添加効果の検討

前項のエポキシ複合化リグニン樹脂をより高強度にするため、CNFの添加効果を検討した。CNFは市販品およびサンプル提供品を使用した。使用した各CNFの詳細を表2に示す。

成型方法は①キャスト法、②乳鉢混練法の2種類を検討した。キャスト法は、リグニン樹脂：BADGE：MHHPA=3:3:4となるように量り取り、これにCNF量が成形物に対して5wt%となるよう各CNFを添加した。粉末である疎水化CNF①のみ溶媒としてN,N-ジメ

表1 架橋剤およびエポキシ化合物の化学構造

略称	化合物名	化学構造
MA	無水マレイン酸	
HMT	ヘキサメチレンテトラミン	
CDPA	4-4'-カルボニルジフタル酸無水物	
MHHPA	4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸	
BADGE	ビスフェノール A ジグリシジルエーテル	

チルホルムアミド (DMF) を 1 mL 加えた。これを振とう器により分散した。分散後の原料は防水スプレーを塗布したシリコン型に移し、ホットプレート加熱して溶媒を除去した。溶媒除去後、乾燥器を用いて 180°C で 48 時間の加熱処理を行った。

乳鉢混練法は、分散液状態の親水性 CNF と疎水性 CNF②はそれぞれ 50°C で乾燥し、溶媒を除去した。BADGE と固体状 CNF をアルミナ乳鉢に量り取り、乳棒でよく混合した。CNF の添加量は親水性 CNF で 5 wt%、疎水性 CNF で 1 wt% とした。防水スプレーを塗布したシリコン型に移し、遠心分離機を用いて 3,500 rpm で 5 分の遠心分離を行った。その後、乾燥器を用いて 180°C で 48 時間の硬化処理を行った。

表 2 検討した CNF 種

試料名	状態	含有率
		(wt%)
親水性 CNF	水分散液	2.1
疎水性 CNF①	粉末	-
疎水性 CNF②	アルコール分散液	5

### 2-5 成形物の引張試験

成形物の強度は引張試験により評価した (図 3)。引張試験機には (株) オリエンテック製 UCT-30T を使用した。ロードセルは成形物の強度に応じて 50 N または 1 kN を使用した。試料サイズは 10 mm×30 mm×1 mm を基本とした。試験速度は 1 mm/分とした。



図 3 引張試験の様子

## 3. 結果および考察

### 3-1 架橋剤によるリグニン樹脂の高強度化

リグニン樹脂は熱溶解性を持つため、加熱成形が可能である。前報にてリグニン樹脂単体からフィルム状の成形物が得られた。しかしながら、非常に脆いため実用性

に乏しく、実用材料とするには強度の改善が必要であった (図 4)。

ここで、リグニン樹脂の化学構造に着目すると、リグニン樹脂は分子構造内に複数のヒドロキシ基 (OH 基) を有し、様々な化合物と化学反応が可能である (図 5)。よって、ヒドロキシ基と反応可能な官能基を 2 つ以上持つ化合物 (架橋剤) を使用することで、リグニン樹脂と架橋剤による三次元構造が形成され高強度化が期待できる。そこで、複数種の架橋剤を使用してリグニン樹脂を成形した。各架橋剤を使用して得られた成形物の引張試験結果を図 6 に示す。

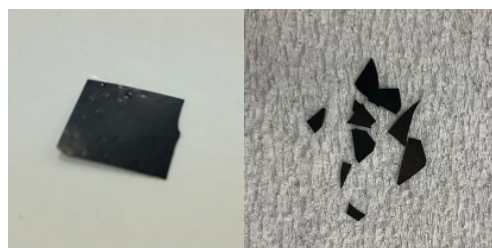


図 4 成形したリグニン樹脂 (左) と破損後の様子 (右)

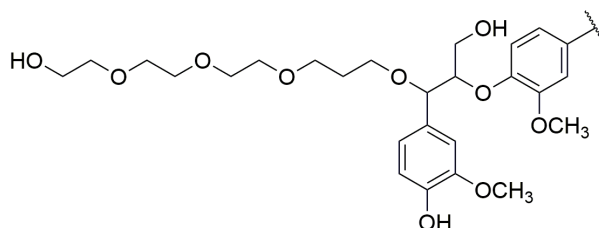


図 5 リグニン樹脂の化学構造 (一部)

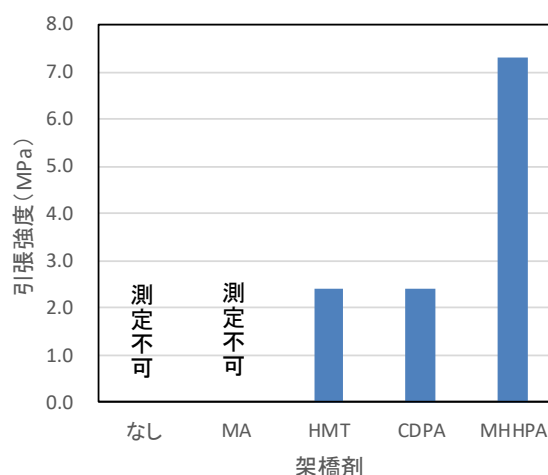


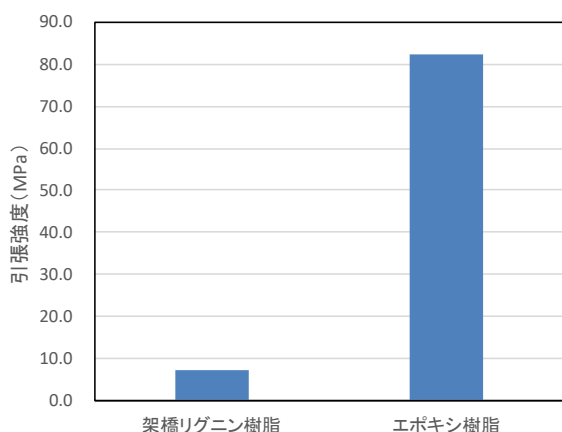
図 6 架橋剤による引張強度の変化

MA は単体よりも高強度であったが、単体同様に装置へのチャック時に破損し、引張試験ができなかった。図 6 のとおり、MA 以外の架橋剤では引張試験が可能で、

単体よりも高強度となった。特に液状酸無水物系架橋剤である MHHPA は、引張強度が 7.3 MPa と最も高い値を示した。これは固体である他の架橋剤と比較して、リグニン樹脂に均一に広がり、十分に架橋が進行したためと考えられる。よって、液状架橋剤がリグニン樹脂の高強度化に適していることが明らかとなった。しかしながら、類似の化学構造を持ち、代表的な熱硬化であるフェノール樹脂（引張強度 20~40 MPa 程度）と比較すると強度は低く、より高強度とする必要があった。

### 3-2 リグニン樹脂とエポキシ化合物との複合化の検討

架橋剤を使用したリグニン樹脂をより高強度とするため、エポキシとの複合化を検討した。エポキシ樹脂は回路基板や接着剤として使用される材料であり強度が高い（図 7）。エポキシ化合物は酸無水物と反応してエポキシ樹脂を生成する。よって、リグニン樹脂と MHHPA にエポキシ化合物を添加することでリグニン樹脂の高強度化が期待できる。



\*架橋リグニン樹脂：リグニン樹脂+MHHPA、エポキシ樹脂：BADGE+MHHPA

図 7 架橋リグニン樹脂とエポキシ樹脂の引張強度

エポキシ化合物として一般的なビスフェノール A 系の BADGE を使用し、添加量を変化させて成形物を作成した。

図 8 に得られた成形物の外観を、図 9 にエポキシ化合物の添加率と引張強度のグラフを示す。エポキシ化合物の添加率が増えるに従って引張強度は著しく向上した。特にエポキシ添加率 80% では引張強度が 60 MPa と非常に高い値を示した。しかしながら、本研究の目的であるバイオマスの利用という観点から考えると、エポキシ添加率 80% ではリグニン含有率が低く、さらなるリグニン含有率の向上が望まれる。よって、リグニン樹脂の含有率がある程度高く、かつ強度も高いエポキシ添加率

50% の成形物に対し、CNF を加えて高強度化することを検討した。



図 8 エポキシ複合化リグニン樹脂成形物の外観

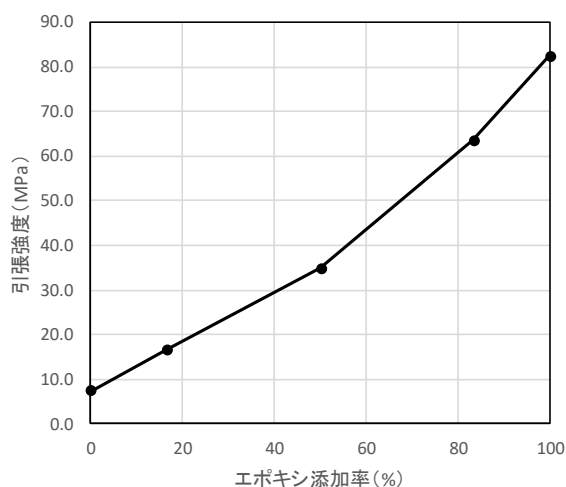


図 9 エポキシ添加率による引張強度の変化

### 3-3 CNF 添加効果の検討

一般的に樹脂材料には難燃性や強度の改善など様々な目的で補強材が使用されている。その中でも炭素繊維やグラスファイバーなど繊維状の補強材は樹脂の機械的強度を向上させる。CNF はバイオマス由来の繊維状材料であり、樹脂に添加した場合に機械的強度が向上することが報告されている<sup>8)</sup>。そこで、エポキシ複合化リグニン樹脂への CNF の添加を検討した。複合化リグニン樹脂のエポキシ添加率は 50% とした。

まず、疎水性 CNF①および②について、キャスト法による成形を検討した。疎水性 CNF①は粉末であるため、分散処理後は高粘度となり注型が困難であった。そこで疎水性 CNF①では DMF を添加して分散した。キャスト法により得られた成形物の引張試験結果を図 10 に示す。

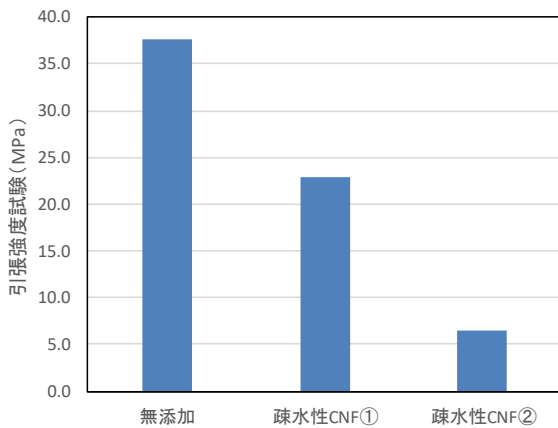


図 10 キャスト法における CNF 添加効果

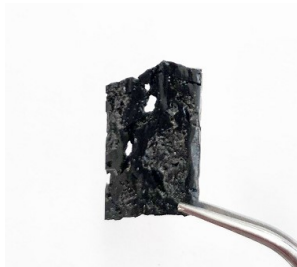


図 11 キャスト法成形物に見られた成形不良

いずれの CNF を添加した場合も無添加に比べて強度は低下した。この原因として、溶媒除去時に成形物内に気泡が発生したことが考えられる。CNF には増粘効果があり、高粘度の試料から溶媒が揮散する際に気泡を生じたと考えられる。実際、キャスト法によって得られた成形物は CNF 無添加の成形物と比較して表面の凹凸が多く、大きな気泡や穴が見られた試料もあった（図 11）。

キャスト法では気泡の問題解決が困難であったため、溶媒を使用しない方法として乳鉢混練法を検討した。混合に際し、リグニン樹脂は褐色のため CNF の分散状態が確認しづらいが、最初に透明化合物である BADGE と CNF を混練すると、CNF の分散状況が視認しやすい。その結果、親水性 CNF は微細な CNF の塊が残った一方、疎水性 CNF はよく分散した。混練後の原料は高粘度であったため、型に均一に充填することが困難であった。そこで、原料を型に移した後に遠心分離することで、原料を均一に充填した。

乳鉢混練により得られた成形物の引張試験結果を図 12 に示す。いずれの CNF でもキャスト法と比較して強度は向上した。しかし、親水性 CNF では依然として無添加のものより強度は低かった。親水性 CNF は乾燥によって凝集すると、ナノファイバー同士が水素結合により強固に結合する。よって、凝集した CNF が再分散せ

ず、充填剤としての機能を発揮していないと考えられた。また、リグニン樹脂やエポキシ樹脂と親水性 CNF の相溶性が悪いことも原因と考えられる。一方、疎水性 CNF を添加した場合には無添加よりも強度が向上した。特に疎水性 CNF②では引張強度は 52 MPa を示した。これは図 9 の複合化リグニン樹脂のグラフで見るとエポキシ添加率 70 % に相当する。疎水性 CNF を 1 wt% という少量添加することで、エポキシ複合化リグニン樹脂の強度が著しく向上し、CNF がリグニン樹脂の補強材として有効であることが明らかとなった。

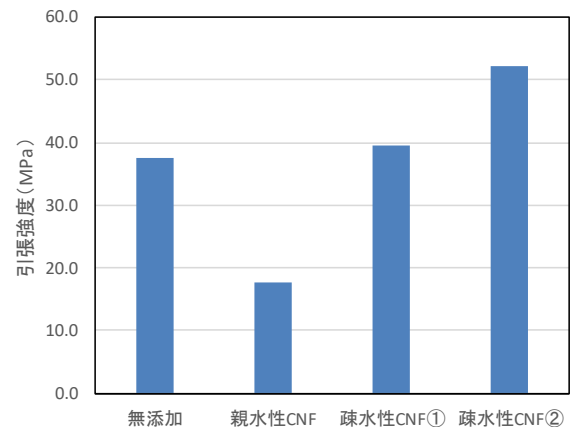


図 12 乳鉢混練法における CNF 添加効果

また、疎水性 CNF②を添加したエポキシ複合化リグニン樹脂を用いて、直方体成形物を作成した（図 13）。成形物はおおよそ 10 mm×10 mm×30 mm であるが、大きな巣も見られず高強度な成形物が得られた。このように、比較的大きな成形物も成形可能であり、実製品への応用が期待される。

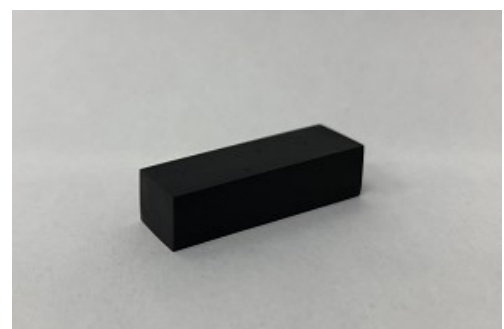


図 13 CNF 添加リグニン樹脂を原料とした直方体成形物

## 5. 結 言

リグニン樹脂の高強度化のため架橋剤の使用、エポキシとの複合化を検討した。また、リグニン含有率を保ったまま高強度化するため、CNF の添加効果を検討した。

いかに結論を示す.

- ① 架橋剤の使用によりリグニン樹脂の高強度化に成功した. 特に液状酸無水物系架橋剤である, MHHPA が有効であることが明らかとなった.
- ② ビスフェノール A 型エポキシ化合物である BADGE を添加することでリグニン樹脂が高強度化した.
- ③ エポキシ複合化リグニンに少量の CNF を添加することで, 強度が向上した.

以上の結論から, 県内のバイオマス資源から得られたリグニン樹脂を用いて実製品を成形できることを見いだした. また, バイオマス由来の CNF によりリグニン樹脂が高強度化できることは, バイオマス資源のさらなる利活用が期待される結果である.

## 参考文献

- 1) バイオマス活用推進会議: バイオマスをめぐる現状と課題, <[http://www.maff.go.jp/j/biomass/b\\_kenntou/01/pdf/1\\_1.pdf](http://www.maff.go.jp/j/biomass/b_kenntou/01/pdf/1_1.pdf)> (2019-5-15 参照)
- 2) 農林水産省食料産業局: バイオマスの活用をめぐる状況, <<http://www.maff.go.jp/j/shokusan/biomass/pdf/meguji1.pdf>> (2019-5-15 参照)
- 3) 山梨県森林環境部林業振興課: 山梨県木質バイオマス推進計画の概要 (H28.3 変更), <[https://www.pref.yamanashi.jp/ringyo/mokuryu/biomass/documents/h25keikaku\\_gaiyou-h28-3rev.pdf](https://www.pref.yamanashi.jp/ringyo/mokuryu/biomass/documents/h25keikaku_gaiyou-h28-3rev.pdf)> (2019-5-15 参照)
- 4) 国税庁課税部酒税課: 国内製造ワインの概況 (平成28年度調査分), <<https://www.nta.go.jp/taxes/sake/s-hiori-gaikyo/seizogaikyo/kajutsu/pdf/28wine.pdf>> (2019-4-22 参照)
- 5) 佐藤貴裕: 県内の未利用バイオマスを利用した機能性材料の合成と評価, 山梨県工業技術センター研究報告, No.31, pp.14-17 (2017)
- 6) 佐藤貴裕: 県内の未利用バイオマスを利用した機能性材料の合成と評価, 山梨県産業技術センター研究報告, No.1, pp.9-12 (2018)
- 7) E. Tanaka, T. T. Nge, S. Takahashi, Y. Ohashi, T. Yamada, BioResources. Vol.11, No.2, pp.4446-4458 (2016)
- 8) 田崎裕人 編: 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 (技術情報協会, 東京), pp.247-251, pp.257-269 (2016)