<総説>

(受理:平成22年11月4日)

木質バイオマス由来エポキシ樹脂システム開発の進歩(下) —木材ベースエポキシ樹脂システムの開発動向— Progress in Development of Epoxy Resin Systems Based on Wood Biomass, Part II —Development Trend of Epoxy Resin Systems Based on Native Wood—

小池 常夫*
Tsuneo KOIKE

3.2 木材ベースエポキシ樹脂システム

木材自体に何らかの処理を施した後にエポキシ化等の操作をすることで、エポキシ樹脂システムとして活用することを目指した開発手法については、表4にまとめてある。木材をエポキシ樹脂システムとして利用する手法には大別して、①木材に高温水蒸気、酸、アルコール、フェノール、オゾンなどをを用い物理的・化学的な一次処理をした後、さらにエポキシ化などの二次処理する方法と、②木材からエポキシ樹脂の原料となる物質(フェノール誘導体など)を化学的または生化学的に精製して得た後、エポキシ樹脂を得る方法、がある。また、リグニンベースの場合と同様に、木材ベースの場合についても、その変性法、架橋法について模式図を表5と表6に示してある。②の手法によるエポキシ樹脂は精製により得られるため、特性的に優れ適用範囲が広いと思われるが、①の手法によるエポキシ樹脂システムは精製を必要としない場合が多く、比較的安価なものになると期待される。したがって、適用される用途ごとにケース・バイ・ケースで、両者の棲み分けも可能になると思われる。以下、各木材ベースエポキシ樹脂システムにつき、簡単に解説を加えてみたい。

3.2.1 木材(シラカンバ材)を蒸煮処理(180℃)後、温水抽出した残渣をメタノール抽出しリグニンを分離。さ

らにオゾン処理しムコン酸残基を有するオゾン酸化リグニンを得る。このオゾン酸化リグニンを、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に熱溶解し、120℃で加熱してカルボキシル基とエポキシ基を反応させることで、プレリアクト型のオゾン酸化リグニン/エポキシ樹脂を得る方法(表4-H, 表5-H)。

このリグニンエポキシ樹脂のDETAやヘキサメチレンジアミン(HMDA)などの脂肪族ポリアミン類による硬化物は、幅広い粘弾性分散をもち一種のIPNを形成していると解釈されている。そして、オゾン酸化リグニンの添加量が多いほど分散の幅が広くなり、 T_g も高温側にシフトする傾向が確認されている³²⁾。また、硬化剤として使用するポリアミンを選択すれば、 T_g は低温域から高温域まで任意に設計できるので、接着剤や成型品への応用が可能と考えられている。

3.2.2 木材(カラマツ、杉など)を、水蒸気爆砕装置(最高温度:275℃, 最高圧力:6.0MPa)を用い高圧水蒸気により分解する。得られた固体混合物から水溶性成分を

小池 常夫

略歴:1972年3月 東京大学教養学部基礎科学科卒業。同年4月三菱油化(株)(現:三菱化学(株))入社、エポキシ樹脂および硬化剤の開発に従事。2000年4月(株)有沢製作所入社、電子材料(主にフレキシブルプリント基板)用、電気絶縁材料用、および複合材料用構成素材の開発に従事し現在に至る。工学博士(1994年 関西大学)。

* (株)有沢製作所 電子材料技術部
新潟県上越市中田原1番地 〒943-8610
Electronics Material Technology Development Dept.,
Arisawa Manufacturing Co., Ltd.
1-Nakadahara, Joetsu, Niigata, 943-8610, Japan

表4 木材処理によるリグニン成分含有エポキシ樹脂システム

研究者グループ (大学・公的機関)		木質原料	木質原料の処理方法				架橋剤の例	エポキシ 関連文献 公開年代	文献	
			一次処理			二次処理				付与官能基
			処理剤	処理内容(条件等)	生成物					
H	東京大	木材 (シラカバ)	・水蒸気 ・水、メタノール ・3%オゾン/酸素	・180℃蒸気+温水抽出 ・残渣のメタノール抽出 ・オゾン酸化+エーテル抽出	オゾン酸化 リグニン	エポキシ樹脂 (プレリアクト)	エポキシ	脂肪族アミン (in アセトン)	1987～	32
I	金沢大 徳島大 横浜国大	木材 (カラマツ、スギ)	・水蒸気 ・水、メタノール	・水蒸気爆砕 (圧力3.5 - 3.6MPa) ・残渣のメタノール抽出	メタノール可溶 リグニン	エポクロヒドリン 10%NaOH TMAH ^{b)}	エポキシ	脂肪族アミン 芳香族アミン 酸無水物 フェノール	1998～	33～35
J	筑波大 森林総研	木材(スギ) or オゾン処理木材	・PEG ^{a)} /グリセリン ・硫酸	・木材の液化化(150, 170℃)	液化木材	-	水酸基	エポキシ樹脂 脂肪族アミン or クエン酸	2000～	36～40
K	兵庫県立大	木材 (トウヒ)	・レゾルシノール ・硫酸	・木材の液化化・フェノール化 (250℃)	フェノール化 液化木材	エポクロヒドリン 50%NaOH	エポキシ	芳香族アミン	2005～	41～44
L			・PEG ^{a)} /グリセリン ・硫酸 ・エポクロヒドリン	・木材の液化化・アルコール化 (140℃) ・フェノール性OHのアルコール変換	アルコール化 液化木材 (プレリアクト)	エポクロヒドリン 相間移動触媒 ^{c)} 固形NaOH	エポキシ	脂肪族アミン	2009～	45, 46
M	三重大 大阪市工研	木材 (ヒノキ、ブナ等)	・p-クレゾール/溶媒 ・72%硫酸	・リグニンの溶媒和 ・セルロース加水分解 ・ベンジルエーテルの開裂 ・フェノールグラフト ・相分離 (常温、常圧)	リグノフェノール	エポクロヒドリン 20%NaOH	エポキシ	イミダゾール	2006～	49, 50
N	三重大 横浜国大					エポクロヒドリン 相間移動触媒 ^{d)} 50%NaOH	エポキシ	リグノフェノール	2009～	51, 52
O	東京農工大 長岡技科大 森林総研	木材	・NaOH/ニトロベンゼン ・遺伝子組換え細菌 (SYK-6株)	・木材のアルカリ分解 ・低分子リグニンの微生物分解 ・抽出・再結晶	PDC (2-ピロン-4,6- ジカルボン酸)	グリシドール or アリルアルコール	エポキシ	酸無水物	2009～	53～64

a) ポリエチレングリコール, b) 水酸化テトラメチルアンモニウム, c) 硫酸水素テトラブチルアンモニウム, d) テトラブチルアンモニウムプロミド

表5 木材変性法および架橋法模式図(1)

表6 木材変性法および架橋法模式図 (2)

除去し含水メタノールにて抽出後、低分子量のメタノール可溶性リグニンを得る。このメタノール可溶性リグニンをECHでエポキシ化する方法 (表4-I, 表5-I)。

中村ら^{33,34)}のグループは、カラマツの木材チップを3.6MPa/5分の条件で水蒸気爆砕した後、メタノール抽出し数平均分子量 (M_n) が約800 (重量平均分子量 (M_w) = 約1200) のメタノール可溶性リグニンを得ている。分子量の調節は抽出溶剤の種類を変更することで可能で、メタノールの代わりにイソビルアルコールを使用したり、トルエンを混合することで低分子量化が図れる (特開2009-263549)。この低分子リグニンをエポキシ化する際に、アルカリ触媒としてNaOHの代わりに水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を用いると、エポキシ化段階での高分子化が抑制され、有機溶剤に可溶なエポキシ化リグニンが得られる³⁵⁾。具体的には、 M_w が約1200の杉由来のリグニンからは M_w が約2100のエポキシ化リグニンが得られ、メチルエチルケトン等の汎用溶剤に可溶となる。このエポキシ化リグニンを用いて銅張積層板を試作したところ、市販石化ベース銅張積層板に比べ吸水率は高いが耐熱性 (高 T_g) のある積層板が得られ、他の特性はほぼ同等のものであった。また、フェノールノボラックなどのフェノール硬化剤の代替としても利用可能で、 M_w が約1600

のリグニンを電気機器用トランスファー成形モールド樹脂の硬化剤として適用する試みも行われている³⁵⁾。

3.2.3 木材 (スギ木粉) を硫酸触媒の存在下で、ポリエチレングリコール、グリセリンの混合溶媒を用い、 $150^\circ C$ に加熱することにより液化木材生成物を得る。この生成物にエポキシ樹脂を加え、脂肪族アミン硬化剤 (TETA) を加え加熱することにより硬化樹脂を調製する方法 (表4-J, 表5-J)。

この場合に加えるエポキシ樹脂は、水溶性エポキシ化合物としてPEGDGE、油性エポキシ化合物としてビスフェノールA型エポキシ樹脂が選択されているが、液化木材は水溶性、油性いずれのエポキシ化合物とも混合が可能であり、動的粘弾性試験の結果では、すべての硬化樹脂においてガラス転移に起因する損失弾性率の単一ピークが観察され、硬化樹脂系が相溶系であることが裏付けられている。また、貯蔵弾性率の高温側にはゴム弾性に基づく平坦部があることから、三次元架橋構造の存在も確認されている。さらに、木材を段階的に加える分割添加法や、オゾン酸化木材の使用で、液化木材/エポキシ樹脂中の木材含有率を高める ($\sim 53\%$) ことも可能となっている³⁶⁻⁴⁰⁾。

3.2.4 木材 (トウヒ木粉) を、①硫酸とレゾルシノー

ル/グリセリン混合溶媒 (at 140°C), で2~4h 処理 (加圧下) して液状木材混合物を得る。得られた液状木材は分離・精製せずに, 液状木材中のフェノール性水酸基やアルコール性水酸基を ECH でエポキシ化し, 木材ベースエポキシ樹脂を得る方法 (表 4-K, L, 表 6-K)。

この方法は, 岸らのグループにより開発されたもので, 上記の①と②の方法以外に硫酸を用いずに水とレゾルシノールのみで液状化する方法も可能であるが, その場合は 250°C での処理が必要となる。これらレゾルシノールや多価アルコール (ポリエチレングリコール, グリセリン) などの溶媒を木材の液状化に用いる方法 (加溶媒分解反応) では, 反応時間依存性はあるものの検討されたシステムではほとんどが木材と結合していると考えられている^{41~43)}。

レゾルシノールを用いる上記①の手法による木材ベースエポキシ樹脂は芳香族アミンによる硬化物性が評価されている。硬化物の動的粘弾性測定によるとビスフェノール A 型エポキシ樹脂に比較し T_g がやや低く, 分子量分布が広いことによる広い転移領域を示すが, ガラス状領域の貯蔵弾性率はほぼ同等で, ゴム状領域の貯蔵弾性率はやや高いという結果が得られている。また, 曲げ特性や接着特性もビスフェノール A 型エポキシ樹脂に匹敵する特性が得られ, 十分な架橋構造を有していると推定される。さらに, 植物系繊維 (亜麻繊維) を強化材とする天然繊維強化複合材料を調整したところ, 亜麻繊維への木材エポキシ樹脂の接着性は市販エポキシ樹脂より優れることが判明している (特開 2006-63271)⁴⁴⁾。

①の手法によるレゾルシノールでの木材液状化の場合は, 木材の再縮合による残渣 (不溶成分) が形成される問題があったが, ②の手法の多価アルコールによる液状化では,

グリセリンを併用することで木材同士の再縮合を防ぐことが可能となっている。一方, 多価アルコール使用の場合には, エポキシ化処理の際に木材中の反応性の高いフェノール性水酸基によるゲル化が障害となっていた。しかし, この問題は, エポキシ化前に ECH を加えプレリアクトし, フェノール性水酸基をアルコール性水酸基に変換しゲル化を抑える新規な合成ルートをとることで解決できている^{45, 46)}。このフェノール類を用いない手法は, フェノール類で問題視される安全衛生面の改善以外に, 硬化物の良好なダンピング特性を利用した用途も視野に入れた特許として出願されている (特開 2009-41010)。

3.2.5 木粉に *p*-クレゾールまたは *p*-クレゾール/溶媒 (アセトンなど) を含浸し, 木材のリグニン成分を *p*-クレゾールにより溶媒和させた後, 72%濃硫酸を加え木材のセルロース部分を膨潤・分解する。*p*-クレゾールに溶媒和されたリグニン成分は, *p*-クレゾールと濃硫酸とが接触する界面においてのみ酸と接触し, この際生じた高反応サイトの α 位が *p*-クレゾールにより攻撃されて, リグノクレゾールが生成される (図 6 の模式図参照)。そして, 水相 (セルロース由来成分) と有機相 (リグノクレゾールを含む成分) に分離後, 抽出・精製することでリグノクレゾールが得られる。このリグノクレゾールを ECH でエポキシ化して, エポキシ化リグノクレゾール樹脂を得る (表 4-M, N, 表 6-M&N)。

このリグノフェノールの製造法は「相分離変換法」と呼ばれ, 船岡ら^{47, 48)} のグループにより開発されたもので, 得られたリグノフェノールはリグニンにフェノール誘導体が結合した線状の分子構造を有し, 天然リグニンの基本結合系を高度に保持している。この製法で *p*-クレゾールを

図 6 相分離変換法によるリグノクレゾール生成模式図

表7 リグノクレゾールのエポキシ化条件とエポキシ樹脂の性状

	Osaka Municipal Technical Research Institute		Yokohama National Univ.
1, Material & Reaction condition			
Lignophenol (LP)	Lignocresol ($M_w=11400$)	Lignocresol ($M_w=4700$)	Lignocresol ($M_n=5300$)
LP / ECH ^{a)} molar ratio	1/20		1/20
Phase-transfer cat.	(Not used)		TBAB ^{b)}
NaOH	20%NaOH		50%NaOH
Reaction condition	55 - 60°C/2h		80°C/4h for phase-transfer <10°C/10h for ring closure
2, Property of epoxy resin			
Appearance	Brown solid	Brown solid	Solid
Epoxy equivalent	782 g/eq	745 g/eq	230 - 250 g/eq
M_w	7720	2600	(Not available)
M_n	2390 ($M_w/M_n=3.23$)	1625 ($M_w/M_n=1.60$)	7000 - 7500
Epoxidation ratio	39%	42%	ca. 100% (estimated)

a) Epichlorohydrine, b) Tetrabutylammonium bromide

使用した場合は木材の種類による収率にほとんど差は無く、その M_w は針葉樹系素材で 5,000~10,000、広葉樹系素材で 3,000~5,000 となっている。そして、このリグノクレゾールはアルカリ等で処理することで、2 量体レベルまで低分子化が可能であり、さらに、単量体化やメトキシ基の脱メチル化により、木材由来のモノフェノール誘導体（グアイアコール、カテコール、クレゾール）へ到達できることも確認されている。

リグノクレゾールのエポキシ樹脂としての利用は、大阪市工研^{49,50)}や、横浜国立大学^{51,52)}を中心とするグループにより試みられている。表7にリグノクレゾールの主なエポキシ化条件とエポキシ化リグノクレゾールの性状を示す。リグノクレゾールは通常のエポキシ化条件（120°C）ではアルカリにより分解してしまうため、比較的低い温度条件で反応を行い、さらに NaOH と相間移動触媒を用いる 2 段エポキシ化反応手法もとられている。表7に示すように、このエポキシ化リグノクレゾール樹脂は比較的分子量が大きく室温では固形であるため、門多ら^{49,50)}や津田ら^{51,52)}は、液状のビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (DGEBA) や脂環型エポキシ樹脂 (ECEC) とブレンドし特性評価を行っている。その結果、リグノクレゾールの剛直な骨格により耐熱性の向上や接着特性の向上が確認されている。一方、リグノクレゾールをエポキシ樹脂の硬化剤として利用する試みもなされていて、津田ら⁵¹⁾は、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂をイミダゾール誘導体を触媒としてリグノクレゾールにより硬化し、バイオマス由来成分含有量最大 49%が可能で、耐熱性の向上を確認している。さらに、エポキシ化リグノクレゾールと DGEBA

や ECEC とブレンドし、リグノクレゾールで硬化させた硬化物は、バイオマス由来成分含有量最大 82%となり、 T_g が 200°Cを超え熱重量分析においても熱的に安定した値を示した⁵²⁾。しかし、機械的特性の点ではリグノクレゾールの含有量が多くなるに従い、エポキシ樹脂の剛直性が増し曲げ強度が低下するとの結果が得られている。

また、相分離変換法によるリグノフェノールの工業的生産についても、開発者である船岡らにより検討されていて、小規模生産プラントを建設・稼動済みであり、実用化も近い段階に来ていると考えられている^{47,48)}。そしてエポキシ化リグノフェノール樹脂の工業的な利用については、電気絶縁材料（特許第 3936214 号）、接着材料（特開 2004-210816）、銅張り積層板および樹脂封止材（特開 2009-292884、特開 2010-150298）などの用途向け組成物特許が数報出願されている。その他、エポキシ樹脂システムとしては特殊であるが、リグノフェノールをカルボキシアルキル化し、PEGDGE やポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどの水溶性エポキシ樹脂で架橋するという吸水性材料の特許（特許第 4015035 号）もある。

3.2.6 木材をアルカリ等で分解して得られた低分子リグニン化合物を、細菌 (*Sphingomonas paucimobilis* SYK-6 株) によりいくつかの経路を経て分解させ、最終的に均一な一つの化合物、2-pyron-4,6-dicarboxylic acid (PDC) に到達する。得られた PDC を精製した後、エポキシ化してグリシジルエステル型エポキシ樹脂を得る方法（表 4-O、表 6-O）。

Sphingomonas paucimobilis SYK-6 株（以下 SYK-6 株）は片山らによりパルプ廃液処理槽から単離され、リグ

図7 *Sphingomonas paucimobilis* SYK-6 株による低分子リグニンから PDC への代謝経路

ニン 2 量体化合物を含む低分子リグニン類を多様で特異的な酵素系によって代謝できることが確認されている⁵³⁻⁵⁶⁾。この SYK-6 株により低分子リグニン化合物をことごとく分解し PDC に至る画期的な生成ルートが確立され、PDC を高分子量化しポリマーを得る応用展開の一環としてエポキシ樹脂への利用法も開発されている。低分子リグニン化合物の代表例は、バニリン、バニリン酸、シリンガアルデヒド、シリンガ酸、などであるが、木材に限らず他の植物バイオマスからも得ることは可能である。これらの低分子リグニンから PDC に至る代謝経路の中で、表 6-O のフローに関連する部分のみを示すと図 7 のとおりとなる。この代謝経路に参与する SYK-6 株の遺伝子は片山ら^{57,58)}や政井ら⁵⁹⁻⁶²⁾により詳細に解析され、さらに PDC から先の二酸化炭素、水への分解経路も確認されている。そして、SYK-6 株に由来する組換え細菌を用い、150 リッターの発酵槽でバニリンなどの低分子リグニンから効率的に PDC を生産する「遺伝子組換えバイオリクター」を構築済みである⁵³⁾。このバイオリクターで得られる PDC は、通常の化学的な合成が非常に難しいだけでなく、分子構造内に異方性を持ち電子の偏りがあるため、物理化学的特性の面でも注目されている特異な物質であり、高分子化することで、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタンなどへの応用展開が図られている⁶³⁾。

PDC をエポキシ樹脂として利用する手法としては、ECH を用いる一般的なエポキシ化法とは別に、論文⁶⁴⁾や公開

特許（特開 2010-59095）に次の 2 つの手法が提案されている。①グリシドールを用いて、テトラヒドロフラン（THF）中で低温（0～5℃）にてエポキシ化する方法、② PDC とアリールアルコールなどの不飽和アルコールを酸触媒存在下で脱水反応させた後、末端二重結合を酸化してエポキシ化する方法。こうして得られた PDC ジグリシジルエステルは、無水マレイン酸や無水フタル酸を硬化剤として用いた場合、ステンレス板や鉄板との引張り接着強度はビスフェノール A 型エポキシ樹脂より大幅に向上していることが確認されている。この高い接着強度のメカニズムについての推論もなされていて、金属の極性表面と PDC の α -ピロン環開裂により生じた極性基との相互作用に起因すると考えられている⁶⁴⁾。

3.3 リグニン以外の木質素材ベースエポキシ樹脂システム

木質バイオマスのエポキシ樹脂への利用法として、リグニン以外にセルロースやヘミセルロースなどを利用する方法もあるが、実用性という観点から木質バイオマスから分離・精製された材料として、①テルペン化合物と②天然ゴム、のエポキシ樹脂システムへの利用について述べてみたい。

3.3.1 テルペン化合物は、主にオレンジ果皮や松ヤニ、松科の樹木などから得ることができるイソプレンを構成単位とする炭化水素であり、構造によって非環式、単環式、

図8 テルペンジフェノールの合成とエポキシ樹脂システムとしての利用

二環式、三環式に分類することができる。その中で、単環式テルペン化合物としては、リモネン、ジペンテン(リモネンの光学異性体)、テルピノーレン、 α -ピネン、 β -ピネン、テルピネン、メンタジエンなどがあり、これらはエポキシ樹脂や硬化剤の原料として利用されている。その代表例には、リモネンの二重結合を酸化したジエポキシリモネンがあり、反応性希釈剤や光カチオン硬化に利用されている。その他の例としては、テルペン類にフェノールを付加したテルペンジフェノール(TDP)がある(特開平8-198791)。図8にTDPの合成法とエポキシ樹脂システムとしての利用法を、簡略化したフローで示してある⁶⁵⁻⁶⁷⁾。フローに示すエポキシ樹脂システム用素材の中で、TDP以外で実際に商品として流通した実績のあるものは、①液状のビスフェノール型2官能エポキシ樹脂に、2段法(Advancement process)によりTDPを反応させた溶剤型塗料用エポキシ樹脂(特許第3508033号)と、②TDPとホルマリンを重縮合させ、半導体封止用硬化剤として利用したTDP-ノボラック樹脂(特許第2876304号、特許第2572293号)、がある。

もう一つの環状テルペン類の利用例としては、 α -ピネンや β -ピネンの熱異性化により得られるアロオシメンに無水マレイン酸を付加したマレイン化アロオシメンがある(図9の合成法参照)。このマレイン化アロオシメンは室温では固体(融点 $>70^{\circ}\text{C}$)であるが、触媒を使用して異性化

することで室温で安定的に液状となる(特公昭62-5151)。そして、芳香族環のアルキル置換基の寄与により耐水性を向上した電気注型用酸無水物系硬化剤として多くの実績がある^{7,68)}。

3.3.2 天然ゴムはバラゴムノキ(*Hevea brasiliensis*)の樹液に含まれるcis-ポリイソプレン $[(\text{C}_5\text{H}_8)_n]$ を主成分とする木質由来の高分子で、松ヤニ同様のいわゆる「樹脂」であり、その主たる用途はタイヤである。タイヤを構成する数多くの素材の中で、天然ゴムなどの石油外材料の比率は標準的なタイヤの場合約44%とされている。脱石化原料の観点からタイヤ構成成分の石油外素材比率を上げるため、天然ゴムを過酢酸などで二重結合を酸化したエポキシ化天然ゴム(ENR)が合成ゴムの代替として用いられ、「97%石油外天然資源タイヤ」と銘打ったタイヤも商品化されている。しかし、この場合、タイヤ用ENRは加硫剤により架橋され、エポキシ基はウエットグリップ性能や亀裂防止などの特性改良用の置換基としての機能を担っているものである⁶⁹⁾。

一方、ENR中のエポキシ基をポリアミン類や酸無水物類などの硬化剤で架橋し、接着剤(特公平07-047723、特許第2987391号)や制振材(特開平06-220303、特許第3059838号)などへ適用する試みもなされている。一般に、天然ゴムには少量の蛋白質や脂質等の非ゴム成分が含まれ、特に、蛋白質は化学反応における副反応の原因やラテック

図9 環状テルペン化合物からのマレイン化アロオシメンの合成法

図10 天然ゴムのエポキシ化変性法

スアレルギーの原因となり、天然ゴムを合成ゴムの代替として幅広く適用するための障害となっていた。図10に天然ゴムからENRへの変性ルートを示すが、天然ゴムを①酵素（特許第2905005号、特許第4102499号）や、②尿素系化合物など（特許第3581866号）、を用いて変性後、洗

浄や複数回遠心分離などの分離手法で蛋白質をほとんど除く（窒素含有率 $\leq 0.02\text{wt}\%$ ）技術が開発され、それを用いたENRも利用可能となっている。さらに、ラジカル開始剤とアルデヒドで酸化分解することで、ENRの数平均分子量を $10^3 \sim 10^5$ 程度にまで低下させ、液状化すること

も可能になってきている(特開 2004-176013)。このように様々な技術開発により、ゴムノキから得られる「天然の樹脂」由来の cis-ポリイソプレンをエポキシ化することで、エポキシ樹脂としてばかりでなく他の高分子の合成用や変性用素材(特開 2009-173727)としても用いられ、「グリーンポリマー」として幅広い展開の可能性が出てきている。

4. 海外での木質バイオマス由来エポキシ樹脂の開発

海外での木質バイオマスのエポキシ樹脂としての利用研究は、基本的には工業用リグニンを原料として用いる手法が取られている。表 8 に海外での代表的なリグニン由来エポキシ樹脂システムの開発例を開発者グループごとに整理してみた。技術論文は 1980 年代後半から公開され始めているが、これ以前にもリグニンベースエポキシ樹脂に関する特許(1975 年出願, U.S.P. 3,984,393 など)は散見される。しかし、表には論文からの出典を中心にまとめている。表に示すように、工業用リグニンの利用方法は大きく、①単純ブレンド、②エポキシ変性、③硬化剤としての利用、となり、以下、これらの概要につき簡単に述べてみたい。

4.1 単純ブレンド

クラフトリグニンとエポキシ樹脂のブレンドに関しては、Feldman ら^{70~76)}のグループによる一連の研究がある。この場合、リグニンとエポキシ樹脂(ビスフェノール A 型)を意図して反応はさせずに、脂肪族アミン(室温硬化)と組み合わせ、接着剤用としてコストダウンの目的で検討さ

れている(表 8-P)。リグニンの硬化物の T_g とせん断接着強度(アルミ)に関して得られた主な結果をまとめると以下の通りとなる。①リグニンをブレンドしたエポキシ樹脂硬化物はリグニン添加量 20wt% までは均一で単一の T_g を持つが、25wt% 以上では二つの T_g ピークをもつ、②リグニンを 30wt% までの添加で接着強度は比較エポキシ樹脂より向上し、約 20wt% の添加で接着強度はピークとなる。③接着特性と耐久性の改善には、シランカップリング剤の添加は効果がある。なお、脂肪族アミンを用い室温硬化した場合は、リグニンはエポキシとアミンの反応にはほとんど関与しないと見られるが、加熱硬化した場合は、エポキシ樹脂と反応せずに残ったアミンがリグニンと結合している可能性も考えられている。

4.2 エポキシ変性

工業用リグニンのエポキシ変性は大きく、①各種リグニンを直接 ECH でエポキシ化する方法と、②前処理(フェノール化処理やアルキレンオキサイド付加)を行ってリグニン誘導体を生成後に、ECH でエポキシ化する方法、がある。ここでは、前処理を行った後にエポキシ化する例を取り上げ、少し述べてみたい。

4.2.1 Simionescu ら^{77~81)}のグループは、リグニンスルホン酸-アンモニウムやリグニンスルホン酸-鉄を含有する亜硫酸パルプ廃液を、フェノール誘導体類(フェノール、ビスフェノール A、ノボラックなど)でフェノール化した後、ECH でエポキシ化しエポキシ樹脂を得ている(表 8-Q)。なお、フェノール誘導体を添加しない方法や、フェノール誘導体と ECH と同時に添加し、反応させる方法も行われている。得られたエポキシ化リグニンスル

表 8 海外の代表的なリグニン由来エポキシ樹脂システム

分類	研究者グループ	原料リグニン誘導体	リグニンの処理方法				架橋剤の例	エポキシ関連文献公開年代	文献
			一次処理			二次処理			
			処理剤	処理内容(条件等)	生成物	処理剤			
ブレンド エポキシ変性	P	D. Feldman ら	・クラフトリグニン	・エポキシ樹脂	・単純ブレンド(室温混合)	エポキシ樹脂/ リグニン・ブレンド	-	脂肪族アミン	1988~ 70~76
	Q	C.I. Simionescu, C. Vasil ら	・リグニンスルホン酸- アンモニウム ・リグニンスルホン酸- 鉄	・フェノール、 ・ β -ナフトール、 ・ビスフェノール A、 ・フェノールノボラック	・フェノール誘導体付加 (122~152℃)	フェノール化 リグニン	・エピクロロヒドリン ・35%NaOH	芳香族アミン 酸無水物	1987~ 77~81
	R	K. Hofmann, W.G. Glasser ら	・クラフトリグニン ・オルガノソルブリグニン ・蒸気燻蒸リグニン	・エチレンオキサイド ・プロピレンオキサイド	・アルキレンオキサイド付加 (140℃ in トルエン)	末端OH基含有 リグニン	・エピクロロヒドリン ・固形KOH ・4級アンモニウム塩	芳香族アミン	1989~ 91~94
	S	B. Zhao ら	・リグニンスルホン酸 カルシウム	・硫酸 ・フェノール(過剰)	・リグニンのフェノール化 (95℃)	フェノール化 リグニン	・エピクロロヒドリン ・20%NaOH	酸無水物 イミダゾール	2001~ 95~97
	T	T. Malutan, V.I. Popa ら	・アルカリリグニン ・ヒドロキシメチル化 リグニン	・エピクロロヒドリン ・20%NaOH ・20%NaH ₂ PO ₄	・リグニンのエポキシ化 (50~90℃)	エポキシ化 リグニン	-	-	2008~ 98
硬化剤	U	L. Kosbar ら	・クラフトリグニン (酸洗浄後使用)、 ・オルガノソルブリグニン	・エポキシ樹脂 ・ガラスクロス	・積層板のプレス成形 (リグニンは硬化剤)	ガラスクロス積層板 (リグニン含有量 : 25~67%)	-	-	1996~ 99, 100

フォン酸は、通常二成分からなり、一つは茶褐色液状で水に一部溶解し、もう一つは、水に不溶な黄褐色の高分子固形樹脂である。

これらのエポキシ化リグニンスルホン酸は、単独又はビスフェノール A 型エポキシ樹脂とブレンドして特性評価され、硬化物は均一な構造で注型もフィルム成形も可能であり、誘電特性や力学的特性に優れることが判明している。しかし、その後、リグニンスルホン酸-アンモニウムベースのエポキシ樹脂については、架橋して硬化物として利用するのではなく、Cazacu らのグループにより、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなど）にブレンドすることで、土壤中での生分解性を付与する方向に研究が進められている^{82~89)}。また、エポキシ化リグニンスルホン酸の機能向上手法として、リン含有ジオールを反応させることで、熱安定性と難燃性を付与したエポキシ化合物を得る試みもなされている⁹⁰⁾。

4.2.2 Glasser ら^{91~94)} のグループは、リグニンとアルキレンオキシドを反応させた後に ECH と反応させてエポキシ化リグニン樹脂を得ている（表 8-R）。一般的には、まずプロピレンオキシド（PO）を何モルか付加して鎖を延長し溶剤溶解性を向上させた後、エチレンオキシド（EO）でエンドキャップして一級の水酸基を末端に残す形が好ましい。EO、PO はリグニン中のフェノール性水酸基にもアルコール性水酸基にも付加するが、一例として、フェノール性水酸基に EO、PO を付加した後にエポキシ化する反応の模式図を図 11 に示す。具体的には、リグニンとしてオルガノソルブリグニン、蒸煮爆砕リグニンを用い、様々なモル量の PO と EO を付加して得られたエポキシ化リグニン樹脂は、分子量が 1000 から 30000、エポキシ当量が 200 から 700g/eq であった。このエポキシ化リ

グニン樹脂をメタフェニレンジアミン（mPDA）で硬化し、注型物とフィルム形状で T_g と引張り特性が評価したところ、市販の液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（Epon 826）と比較し、分子量にも依存するが、引っ張り特性に優れていることが確認されている。

4.2.3 Zhao ら^{95~97)} のグループは、以下の手法でエポキシ化リグニン樹脂を得ている（表 8-S）。①リグニンスルホン酸カルシウムに硫酸と過剰のフェノールを加え、95℃で 3 時間反応させて 2 相（有機相と水相）に分かれる生成物を得る。②有機相を中和後、フェノールを蒸留除去

図 11 リグニンのアルキレンオキシド付加とエポキシ化模式図

図 12 リグニンスルホン酸ベースエポキシ樹脂の代表的な化学構造

し黒色ゲル状物(PLS)を得る。PLSは水に一部可溶であり、水可溶成分(PLS1)と水不溶成分(PLS2)に分離可能である。③このPLS2にECHと20%NaOH溶液を加え反応させることで、暗赤褐色の液状エポキシ樹脂(LEPL)と黄色の固形エポキシ樹脂(LEPS)が得られ、両者とも水に不溶である。

液状タイプのエポキシ化リグニンスルホン酸の分子量は365(エポキシ当量 $\approx$ 213g/eq)で、比較的低分子量のものが得られている(図12参照)。固形タイプ樹脂(エポキシ当量 $\approx$ 588g/eq)についても、化学構造の推定および生成メカニズムの解析が行われていて、分子量1106, 1406, 1706, 2006の各構造ユニットについて、それぞれの化学構造が例示されている。一例として分子量1106の構造ユニット(エポキシ当量 $\approx$ 370g/eq)を液状タイプ樹脂の化学構造とともに図12に示すが、固形タイプの他の3種の構造ユニットは図の構造ユニットのエポキシ基にLPEL構造ユニットが付加した形となっている。またZhaoらは、液状タイプ樹脂について無水マレイン酸などの酸無水物硬化剤やイミダゾールで硬化した場合の硬化特性の解析を行っている。

4.3 硬化剤としての利用

リグニンのエポキシ樹脂の硬化剤として利用は、銅張り積層板(ガラス-エポキシ積層板)への適用が試みられた例がある。Kosbarらは^{99,100)}、酸洗浄によりイオン不純物(主に、 Na^+ , K^+)を100~200ppmレベルにしたクラフトリグニンと、オルガノソルブリグニン(イオンレベル<100ppm)はそのまま用い、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を三級アミン系促進剤とともに硬化させ、リグニン含有量が25~67wt%の硬化物を得ている(表8-U)。これらのエポキシ硬化物の T_g は100~145°Cで、その他の特性も含め一般的な難燃積層板グレード“FR-4”規格にマッチしている。また、リグニン含有量約60wt%までは特性良好で、それ以上の含有では特性の低下が見られるが、その場合でも低級積層板用途(“FR-1”や“CEM”)には適用可能と考えられている。なお、多官能エポキシ樹脂と組み合わせることで、 T_g が180°Cまで達成可能であることも判明している。さらに実用途への適用を前提に、リグニン含有量約50wt%のパイロットスケール樹脂配合の積層板特性も評価され、ジシアジアミド(DICY)硬化の一般的なFR-4タイプ積層板と同等以上の特性が確認され、特許も出されている(U.S.P. 5,833,883, U.S.P. 6,339,116)。そして、エネルギー消費量の面では、積層板生産に必要な燃料を約40%削減可能との試算も得られている。

5. おわりに

以上、木質バイオマスのエポキシ樹脂への利用研究につ

いて、主に技術文献を中心にして特許情報も交え、浅学を省みずにまとめた。エポキシ樹脂への木質バイオマスの利用研究は、世界的に見ても日本が最も進んでいるように思える。特に、木材からエポキシ樹脂の原料となる物質を精製して得る技術に関しては、他に類を見ないユニークな技術確立や実用化準備が進み、世界を大きくリードしていると言っても過言ではない。これは、将来を見据えた政府管轄の各種研究推進支援による成果の現れ一つであると思われる。天然資源が無いと言われる日本ではあるが、再生可能な木材資源は生態系のバランス(生物多様性)を崩さない範囲で、いくらでも豊富に継続して得ることができるものである。

本格的な木質バイオマスベースのエポキシ樹脂の開発はまだ緒についたばかりであるが、従来からある植物油ベースエポキシ樹脂の高機能化技術の開発と相まって、脱化石資源による環境調和型・資源循環型社会の構築に向けて、今後も更に開発が加速されていくであろう。そして、地道な開発努力の先には、化石資源枯渇後もエポキシ樹脂が様々な形で供給され続けていく姿が、見えてくるものと思われる。

参 考 文 献

- 32) 富田文一郎, 農林水産省大型別枠研究バイオマス変換計画, 昭和61年度委託事業報告書「リグニン樹脂の開発」(1986).
- 33) 中村嘉利, 沢田達郎, 中本義章, ネットワークポリマー, 19, 26 (1998).
- 34) 中村嘉利, *Cellul. Commun.*, 6, 85 (1999).
- 35) 香川博之, 岡部義昭, 中澤ゆり, 榎本裕治, *Material Stage*, 10(7), 36 (2010).
- 36) M.Kobayashi, K.Tukamoto and B.Tomita, *Holzforschung*, 54, 93 (2000).
- 37) M. Kobayashi, Y. Hatano and B. Tomita, *Holzforschung*, 55, 667 (2001).
- 38) M. Kobayashi, T. Asano, M. Kajiyama and B. Tomita, *J. Wood Sci.*, 51, 348 (2005).
- 39) 小林正彦, 木材工業, 60, 202 (2005).
- 40) T. Asano, M. Kobayashi, B. Tomita and M. Kajiyama, *Holzforschung*, 61, 14 (2007).
- 41) 岸肇, 藤田晶, 宮崎光, 松田聡, 村上惇, 日本接着学会誌, 41, 344 (2005).
- 42) 藤田晶, 宮崎光, 松田聡, 岸肇, 村上惇, 日本接着学会誌, 42, 323 (2006).
- 43) H. Kishi, A. Fujita, H. Miyazaki, S. Matsuda and A. Murakami, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102, 2285 (2006).
- 44) H. Kishi and A. Fujita, *Eng. Manage. J.*, 7, 517 (2008).
- 45) 岸肇, 科学研究費補助金研究成果報告書(課題番号: 19360307), 「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」(2009).
- 46) H. Kishi, Y. Akamatsu, M. Noguchi, A. Fujita, S. Matsuda and H. Nishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, 120, 745 (2011).
- 47) 船岡正光, 科学技術振興機構, CREST研究終了報告書「植物系分子素材の高度循環活用システム」(2004).
- 48) 船岡正光, 科学技術振興機構, SORST研究終了報告書「植物系分子素材の逐次精密機能制御システム」(2009).
- 49) 門多丈治, 長谷川喜一, 船岡正光, ネットワークポリマー, 27, 118 (2006).

- 50) 門多丈治, 日本接着学会誌, **43**, 20 (2007).
- 51) 津田祥平, 中川佳織, 大山俊幸, 高橋昭雄, 岡部義昭, 香川博之, 山田真治, 岡部洋治, ネットワークポリマー, **31**, 75 (2010).
- 52) 津田祥平, 大山俊幸, 高橋昭雄, 岡部義昭, 香川博之, 山田真治, 岡部洋治, 高分子論文集, **67**, 497 (2010).
- 53) 片山義博, 科学研究費補助金研究成果報告書 (課題番号: 18208027), 「生命科学と有機材料科学を基盤とした植物バイオマス資源からの機能性高分子材料の創製」(2009).
- 54) Y. Katayama, S. Nishikawa, M. Nakamura, K. Yano, M. Yamasaki, N. Morohoshi, and T. Haraguchi, *Mokuzai Gakkaishi*, **33**, 77 (1987).
- 55) 大塚祐一郎, 中村雅哉, 大原誠資, 片山義博, 重原淳孝, 政井英司, 福田雅夫, 環境バイオテクノロジー学会誌, **6**, 93 (2006).
- 56) E. Masai, Y. Katayama and M. Fukuda, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **71**, 1 (2007).
- 57) Y. Noda, S. Nishikawa, K. Shiozuka, H. Kadokura, H. Nakajima, K. Yoda, Y. Katayama, N. Morohoshi, T. Haraguchi, and M. Yamasaki, *J. Bacteriol.*, **172**, 2704 (1990).
- 58) S. Nishikawa, T. Sonoki, T. Kasahara, T. Obi, S. Kubota, S. Kawai, N. Morohoshi and Y. Katayama, *Appl. Environ. Microbiol.*, **64**, 836 (1998).
- 59) E. Masai, K. Momose, H. Hara, S. Nishikawa, Y. Katayama and M. Fukuda, *J. Bacteriol.*, **182**, 6651 (2000).
- 60) E. Masai, M. Sasaki, Y. Minakawa, T. Abe, T. Sonoki, K. Miyauchi, Y. Katayama, and M. Fukuda, *J. Bacteriol.*, **186**, 2757 (2004).
- 61) D. Kasai, E. Masai, K. Miyauchi, Y. Katayama and M. Fukuda, *J. Bacteriol.*, **186**, 4951 (2004).
- 62) T. Abe, E. Masai, K. Miyauchi, Y. Katayama and M. Fukuda, *J. Bacteriol.*, **187**, 2030 (2005).
- 63) 道信剛志, 重原淳孝, 未来材料, **9**(8), 36 (2009).
- 64) Y. Hasegawa, K. Shikinaka, Y. Katayama, S. Kajita, E. Masai, M. Nakamura, Y. Otsuka, S. Ohara and K. Shigehara, 繊維学会誌, **65**, 359 (2009).
- 65) 張偉, 飯島孝雄, 福田和吉, 友井正男, ネットワークポリマー, **18**, 59 (1997).
- 66) 松本明博, 木村肇, 長谷川喜一, 福田明德, 比留井絹, 岡本忠, 日本接着学会誌, **34**, 66 (1998).
- 67) H. Kimura, Y. Murata, A. Matsumoto, K. Hasegawa, K. Ohtsuka, A. Fukuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2266 (1999).
- 68) 三浦希機, 大沼吉信, ポリマーダイジェスト, **54**(6), 62 (2002).
- 69) 内田守, 科学と工業, **83**, 96 (2009).
- 70) D. Feldman and D. Banu, *J. Polym. Sci.*, **26**, 973 (1988).
- 71) D. Feldman and M. Khoury, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2**, 107 (1988).
- 72) D. Feldman, D. Banu and M. Khoury, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 877 (1989).
- 73) J. Wang and D. Feldman, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **5**, 565 (1991).
- 74) J. Wang, D. Banu and D. Feldman, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 587 (1992).
- 75) D. Feldman, D. Banu, A. Natansohn and J. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1537 (1991).
- 76) D. Feldman, D. Banu, M. Lacasse, J. Wang and C. Luchian, *J. Macromol. Sci. Pure Applied Chem. A*, **32**, 1613 (1995).
- 77) C. I. Simionescu, G. Cazacu and M. M. Macoveanu, *Cell. Chem. Technol.*, **21**, 525 (1987).
- 78) C. I. Simionescu, V. Rusan, G. Cazacu, M. M. Macoveanu, R. Lipsa and G. Stoica, *Cell. Chem. Technol.*, **24**, 397 (1990).
- 79) C. I. Simionescu, V. Rusan, M. M. Macoveanu, G. Cazacu, R. Lipsa, A. Stoleriu and A. Ioanid, *Cell. Chem. Technol.*, **25**, 355 (1991).
- 80) C. I. Simionescu, V. Rusan, K. I. Turta, S. A. Bobcova, M. M. Macoveanu, G. Cazacu and A. Stoleriu, *Cell. Chem. Technol.*, **27**, 627 (1993).
- 81) C. I. Simionescu, V. Rusan, M. M. Macoveanu, G. Cazacu, R. Lipsa, C. Vasile, A. Stoleriu and A. Ioanid, *Compos. Sci. Technol.*, **48**, 317 (1993).
- 82) C. Vasile, M. Downey, B. Wong, M. M. Macoveanu, M. Pascu, J. H. Choi, C. Sung and W. Baker, *Cell. Chem. Technol.*, **32**, 61 (1998).
- 83) G. E. Agafitei, M. C. Pascu, G. Cazacu, A. Stoleriu, N. Popa, R. Hoge and C. Vasile, *Angew. Makromol. Chem.*, **267**, 44 (1999).
- 84) G. Cazacu, M. C. Pascu, G. E. Agafitei and C. Vasile, *Macromol. Mater. Eng.*, **283**, 93 (2000).
- 85) M. Pascu, M. M. Macoveanu, C. Vasile, A. Ioanid and R. C. Oghina, *Cell. Chem. Technol.*, **34**, 399 (2000).
- 86) G. Cazacu, M. C. Pascu, L. Profire and C. Vasile, *J. Environ. Prot. Ecol.*, **3**, 242 (2002).
- 87) G. Cazacu, M. Mihaes, M. C. Pascu, L. Profire, A. L. Kowarskik and C. Vasile, *Macromol. Mater. Eng.*, **289**, 880 (2004).
- 88) G. Cazacu, M. C. Pascu, L. Profire, A. I. Kowarski, M. Mihaes and C. Vasile, *Ind. Crop. Prod.*, **20**, 261 (2004).
- 89) I. Mindreci, C. Vasile, M. Pascu and G. Cazacu, *Rom. Journ. Phys.*, **50**, 1163 (2005).
- 90) O. Petreus, G. Cazacu, A. M. Necula and D. Ciolacu, *Cell. Chem. Technol.*, **42**, 569 (2009).
- 91) W. L. S. Nieh and W. G. Glasser, *ACS Sym. Ser.*, **397**, 506 (1989).
- 92) K. Hofmann and W. G. Glasser, *J. Wood Chem. Technol.*, **13**, 73 (1993).
- 93) K. Hofmann and W. G. Glasser, *J. Adhesion*, **40**, 229 (1993).
- 94) K. Hofmann and W. Glasser, *Macromol. Chem. Physic.*, **195**, 65 (1994).
- 95) B. Zhao, G. Chen, Y. Liu, K. Hu and R. Wu, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 859 (2001).
- 96) H. Sun, G. Sun, H. Lv, Y. Liu, B. Zhao, N. Zhu and K. Hu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 2332 (2007).
- 97) G. Sun, H. Sun, Y. Liu, B. Zhao, N. Zhu and K. Hu, *Polymer*, **48**, 330 (2007).
- 98) T. Malutan, R. Nicu and V. I. Popa, *BioRes.*, **3**, 1371 (2008).
- 99) L. L. Kosbar and J. Gelorme, *Annu. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng. (54th)*, **2**, 1378 (1996).
- 100) L. L. Kosbar, J. D. Gelorme, R. M. Japp and W. T. Fotorny, *J. Ind. Ecol.*, **4**, 93 (2000).