リグニン由来エポキシ樹脂の硬化挙動

東京農工大学工学府 長谷川雄紀・敷中一洋・重原淳孝
東京農工大学生物システム応用化学府 梶田真也
長岡技術科学大学 政井英司
日本大学 片山義博
(独)理化学研究所 中尾愛子
(独)森林総合研究所 大塚祐一郎・中村雅哉・大原誠資

Curing Kinetics of Lignin-based Epoxy Resins

Yuki Hasegawa^{*1}, *Kazuhiro Shikinaka*^{*1}, *Shinya Kajita*^{*2}, *Eiji Masai*^{*3}, *Yoshihiro Katayama*^{*4},
Aiko Nakao^{*5}, *Yuichiro Otsuka*^{*6}, *Masaya Nakamura*^{*6}, *Seiji Ohara*^{*6}, and *Kiyotaka Shigehara*^{*1}

^{*1} Graduate School of Engineering and ^{*2} Graduate School of Bio-Applications and Systems Engineering,
Tokyo University of Agriculture and Technology,
2-24-16, Naka-cho, Koganei, Tokyo 184-8588, Japan

^{*3} Department of Bioengineering, Nagaoka University of Technology, 1603-1, Kamitomiokamachi,
Nagaoka, Niigata 940-2188, Japan

^{*4} College of Bioresource Sciences, Nihon University, 1866, Kameino, Fujisawa, Kanagawa 252-0880, Japan

^{*5} Advanced Science Institute, RIKEN, 2-1, Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198, Japan

^{*6} Forestry and Forest Products Research Institute, 1, Matsunosato, Tsukuba, Ibaraki, 305-8687, Japan

Abstract : Curing kinetics of an epoxy resin containing 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC) nuclei which is obtained from lignin biodegradation intermediates was studied. Activation energy of the resin was estimated according to Kissinger and Ozawa methods. From Kamal equation, reaction constants and reaction rates were calculated. These constants were approximately coincident to those estimated from the results of *in situ* FT-IR measurement.

(Received 31 October, 2011 ; Accepted 20 December, 2011)

1. 緒 言

化石資源依存からの脱却と持続可能な社会の実現のため、バイオマス資源の有効利用が強く望まれている[1-10]。木質バイオマスのおよそ30%を占めるリグニンは、イソプロベニルフェノールが酸化重合・ラジカルカップリングを繰り返した構成要素からなる、複雑な三次元架橋構造を有する[4]。セルロースが単一モノマーのグルコースに分解でき、バイオエタノールやポリ乳酸の原料として有用である[5-8]のに対し、リグニンの有効な利用法は確立されていない[9,10]。著者らは爆砕処理等により得られたリグニン低分子化物に微生物を作用させ、その代謝中間体である 2-pyrone-4,6-dicarboxylic acid (PDC) [11]を単一化合物として得る手法を確立した[12]。PDCは剛直な擬芳香族骨格を持つので、ベンゼン環化合物を代替できる可能性がある。したがって、従来の植物由来プラスチックに比べて機械的強度を必要とされる材料、たとえば輸送機械や建築物などの構造材への応用が期待できる。こ

れまでに我々はPDCがポリエステルやポリアミド、ポリウレタンなどの汎用樹脂に応用可能であることを示してきた[13-16]。特にPDCをエポキシ接着剤に利用した場合、従来のビスフェノールA型の樹脂よりも速く、そして強固に金属を接着する[17]。しかし、その反応速度は定量的に求められていない。また、速く・強固な接着を発現する条件やメカニズムについても詳細な検討は行なわれていない。そこで本報告では、エポキシ樹脂の物性評価に一般に用いられる硬化反応解析手法を用いてPDCエポキシ樹脂の硬化反応の定量化と、ベンゼン環を持つエポキシ樹脂との比較によりPDC樹脂の優位性を見出すこと、およびESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)測定により、PDCエポキシ樹脂と金属との界面結合による結合エネルギー変化を確かめることの2点を目的とし、研究を行った。

Fig. 1 Chemical structures of materials. (a) DGPDC, (b) DGIPA, and (c) DGEBA ; epoxy monomer. (d) MHHPA ; curing agent. (e) BDMA ; initiator.

2. 実験

2.1 材料

PDCを除くすべての材料は、関東化学(株)、和光純薬工業(株)、東京化成工業(株)、キシダ化学(株)より購入したものをそのまま用いた。PDCは既報[12]を元にバニリン酸またはプロトカテキ酸より、*Sphingomonas paucimobilis* SYK-6株の代謝経路を利用する方法で合成、精製したものを乾燥して用いた。PDC由来のエポキシモノマー、PDC diglycidyl ester, DGPDC[Fig. 1(a)]は、前報[17]の通り、脱水縮合剤 *N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミドを用いたPDCとグリシドールとのエステル化で合成、メタノールから再結晶精製して用いた。ベンゼン環を中心骨格に持つエポキシモノマー、diglycidyl isophthalate, DGIPA[Fig. 1(b)]は、イソフタル酸ジクロリドとグリシドールとのエステル化により得た粗生成物を、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル=1:1)で精製して使用した。ビスフェノールA型のエポキシモノマーには市販のBisphenol-A diglycidyl ether, DGEBA[Fig. 1(c)]を用いた。硬化剤には、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物[MHHPA, Fig. 1(d)]を、開始剤には3級アミンの *N,N*-ジメチルベンジルアミン[BDMA, Fig. 1(e)]をそれぞれ用いた。

2.2 エポキシ樹脂組成物調製

エポキシモノマー 0.25g とエポキシ基比 0.85 当量の硬化剤 MHHPA を、60℃ に加熱しながらサンプル管中で電磁攪拌し、均一に熔融混合した。その後、開始剤の BDMA

をエポキシ基比で 0.02 当量加えて攪拌し、エポキシ樹脂組成物を調製した。

2.3 熱分析

加熱硬化反応の分析は、(株)リガク製 Thermo plus DSC 8230 を用いた示差走査熱量測定(DSC)によって行った。アルミパン上に約 10mg のエポキシ樹脂組成物サンプルを載せて 50mL/min の窒素ガスフロー下測定した。測定方法は「昇温加熱測定」を選択し、測定温度は、20℃/min で -100℃ まで冷却した後、5, 10, 20, 40℃/min の昇温速度で 200℃ まで加熱した。

2.4 ESCA スペクトル測定

鉄粉(99.9%, ~45μm)2.0g と、2.2に記載した組成のDGPDCまたはDGEBAエポキシ樹脂1.0gとをよく混合し、得られたねずみ色の粘性液体を20mmφのKBrディスク上で大まかに薄板状にまとめ、130℃で30分間硬化反応させた。その後KBrディスクを大量の蒸留水中で溶出し、硬化層が鉄粉表面を薄く覆ったサンプルを調製した。ESCALAB250[サーモフィッシャーサイエンス(株)]により、モノクロX線源(AlKα, 15kV, 150W, 500μm)を用い、2×10⁻⁸Paの真空下でFe2pスペクトルを測定した。

3. 結果と考察

3.1 活性化エネルギー評価

昇温(非等温)測定による活性化エネルギー算出については、多数の報告がある[18-28]。今回はKissingerの式とOzawaの式を用い、エネルギー算出を行った。具体的には、DSCの昇温速度と発熱ピーク温度をパラメータに3種類のエポキシ組成物それぞれについて活性化エネルギーを算出した。

(1)のKissinger式において、 Θ は昇温速度、 T_p は発熱ピーク温度、 E_A は活性化エネルギー、 R は気体定数である。 $1/T_p$ を横軸に、 $\ln(\Theta/T_p^2)$ を縦軸にしたプロットの傾きから、 E_A が求められる。

$$\Delta(\ln(\Theta/T_p^2))/\Delta(1/T_p) = -E_A/R \quad (1)$$

(2)のOzawa式(パラメータの意味は前述のとおり)では、 $\ln \Theta$ を横軸に、 $1/T_p$ を縦軸にとったプロットの傾きから、 E_A が計算できる。

$$\Delta(1/T_p)/\Delta(\ln \Theta) = -R/(1052 \cdot E_A) \quad (2)$$

DSCの測定結果から得られた昇温速度と発熱ピーク温度の関係をTable 1に示す。ここから、発熱ピーク温度はDGPDC樹脂が一番低く、次いでDGIPA、DGEBAの順となることがわかる。本結果を式(1)、(2)に代入し得られた値のプロットをFig. 2に示す。Kissinger・Ozawaのそれぞれの方法でよく線形近似できていることがわかる。今回用いたエポキシ組成物すべてについて同様の結果が得

Table 1 Peak top temperatures of each epoxy resins measured from DSC.

Heating Rate [°C/min]	T_p /°C		
	DGPDC	DGIPA	DGEBA
5	109.0	116.7	122.2
10	121.3	130.2	134.4
20	136.0	147.1	149.2
40	146.3	162.7	165.6

られたため、プロットの傾きより活性化エネルギーを算出した(Table 2)。Ozawa 式で導出される活性化エネルギーは若干高めになっているが、これは一般的な傾向である[22-25]。この結果より、活性化エネルギーは高い順に DGPDC>DGEBA>DGIPA となった。前報[17]において、他の樹脂に比べ DGPDC 樹脂は速く硬化することが実験的に明らかとなっている。通常、活性化エネルギーが小さいほど反応速度が大きくなり、本計算結果とは相反すると考えられる。ここで、式(2)では昇温速度の増加に対してピーク温度の変化が小さければ「活性化エネルギーが大きい」とみなされる。このとき、通常は低昇温速度で発熱ピーク温度の高温シフトが見られる。これは、「活性化エネルギーが大きい」=「低温での反応障壁が大きい」とみなされるからである。一方、Table 1 を見ると、DGPDC 樹脂では大きな昇温速度のとき発熱ピーク温度の低温シ

Fig. 2 Relationship between (a) $1/T_p$ and $\ln(\Theta/T_p^2)$ or (b) $\ln \Theta$ and $1/T_p$ for DGPDC resin which are plotted for calculation of the activation energies.

Table 2 Activation energies of each epoxy resin calculated from Kissinger and Ozawa's equation.

Monomer	E_A (Kissinger) [kJ/mol]	E_A (Ozawa) [kJ/mol]
DGPDC	65.87	69.39
DGIPA	56.26	60.06
DGEBA	61.84	65.48

フトがみられる。この結果は高温でより反応が進みやすいことを意味しており、このような場合でも式(2)からは活性化エネルギーが大きいと計算される。したがって、硬化反応が速い一方で活性化エネルギーが大きいという、一般的には矛盾する結果が得られたものと考えられる。DGPDC 樹脂においては、高温側で反応を加速する要素、具体的には、Fig. 3(a)に示した PDC 環に由来する開環などの副反応が考えられ、これが高温での反応加速に寄与していると考えられる[15-17]。「鉄粉/DGPDC 硬化樹脂薄膜層」界面の ESCA スペクトルを示す[Fig. 3(b)]。比較すると、後者のピークは明確に高結合エネルギー側にシフトしており、金属表面と DGPDC 樹脂硬化物との強い相互作用を反映している。すなわち、高温での硬化反応においては、金属表面の M-OH ないし M=O 基などの弱塩基に対しても PDC 骨格が開環付加していることを示唆する。それが既報した DGPDC 樹脂の極性表面への強固な接着力[約 89MPa, 対 SUS304]の源であると考えられる。なお、DGEBA 樹脂系では Fig. 3(b)に相当するような ESCA のピークシフトは見られず、通常の鉄表面と同等のスペクトルを与える。同様な PDC 化合物の開環反応は比較的強い塩基の添加によりみられ、PDC ジイソプロピルアミドに NaOEt を加えた状態での開環による鎖状化合物の生成が *in situ* NMR 測定における PDC 環 3,5-位の特徴的なプロトンシグナル消失から確認された[18]。

Fig. 3 Side reaction at the Metal/DGPDC resin interface. (a) Anticipated reaction mechanism. (b) Fe2p ESCA spectra at the surface of Fe powder (grey) and the interface of “Fe powder/cured DGPDC resin” (black).

Table 3 Initial and calculated constants for Kamal equation.

Constants	Unit	Initial Value	Calculated Constants of each Epoxy Monomer		
			DGPDC	DGIPA	DGEBA
m	-	0.342	1.55	1.04	0.629
n	-	1.14	1.58	1.19	0.971
$m + n$	-	1.48	3.13	2.23	1.60
A_1	s^{-1}	0.1	←	←	←
A_2	s^{-1}	1.72×10^7	←	←	←
E_1/R	K	19796	←	←	←
E_2/R	K	8866	7471	8020	8354

3.2 反応速度パラメータ評価

通常、エポキシ樹脂の反応速度パラメータは、DSC を用いた温度一定での時間掃引を種々の温度で行い導出する[26-27]。しかし、今回のサンプルでは目標温度に達する前に硬化反応が開始し、上記の実験系ではパラメータを定量的に評価できない。そこで、既報[29,31-32]を参考に昇温測定から反応速度パラメータを求めた。

エポキシ樹脂の反応モデルとしては、式(3)～(5)で表わされる Kamal 式がよく用いられる。

$$da/dt = (K_1 + K_2 \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (3)$$

$$K_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) \quad (4)$$

$$K_2 = A_2 \exp(-E_2/RT) \quad (5)$$

ここで、 α は硬化度(反応率)、 m および n は反応次数、 K_1 および K_2 は反応速度定数、 A_1 および A_2 は物質固有の定数、 E_1 および E_2 は活性化エネルギーである。また、 n 、 K_1 、 A_1 、 E_1 は n 次反応成分に、 m 、 K_2 、 A_2 、 E_2 は自触媒的な反応成分に、それぞれ対応している。式(3)では反応速度が時間の微分となるため、昇温測定から直接的に求めることができない。そこで、式(3)に昇温速度 β を導入すると、反応速度が温度の微分となり、DSC の昇温測定の結果との対応が可能となる[式(6)]。

$$da/dT = (1/\beta) \cdot (K_1 + K_2 \alpha^m) \cdot (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

Table 3 に示す初期値を基に、式(6)から得られた理論曲線と Microsoft® Excel に含まれるソルバー機能を用いて実験値から得られた曲線とのフィッティング[32]を行い、各モノマーの反応次数、速度定数を算出した(Table 3)。反応初期に誘導期があるように思われるので、フィッティングにおいては、 $\alpha \leq 0.02$ の部分を除外して計算した。

Fig. 4 に示すように、DGEBA 樹脂に比べて DGPDC 樹

Fig. 4 Relationships between curing rate (α) and its temperature differentiation (da/dT) of epoxy resins consisted of (a) DGPDC, (b) DGIPA, and (c) DGEBA at heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Solid and dotted lines indicate measured and calculated data, respectively.

脂では計算値と実測値の乖離がやや大きい結果になった。通常、Kamal モデルにおける反応速度のピークは、 $\alpha \leq 0.5$ に現れると仮定されている。これは、反応進行に従い自触媒的に反応が加速する効果と、反応進行に伴う基質の減少により反応を減速する効果とが、 $\alpha = 0.5$ 付近でバランスすると考えられることによる。また、硬化反応が進行すると反応物が拡散しにくくなり、特に $\alpha \geq 0.5$ では反応速度低下がおきること知られている。しかし、DGPDC 樹脂においては $\alpha = 0.7$ 付近まで反応速度が上昇し続ける。この結果は、DGPDC 樹脂系において Kamal モデルで扱う単純なエポキシ開環反応だけでなく、他の副反応が寄与していることを示唆している。本考察は Table 3 において、DGPDC 樹脂の反応次数 $m+n$ が他の樹脂に比べ、大きいことから支持される。3.1 でも述べたように PDC の中心骨格のピロン環がラクトン環として振る舞うので、その開環反応が副反応に相当すると考えられ、エポキシと酸無水物がアニオン開環重合していく通常のエポキシ樹脂硬化メカニズムに並行して、あるいは組み込まれて進行すると推察している。なお、エポキシ基と環状ラクトンがアニオン交互共重合するという類似の報告がある[33-36]。

3.3 硬化時間シミュレーション

3.2 で求めた反応速度パラメータの妥当性を検証するため、これらを式(6)に代入し、縦軸を硬化度 α 、横軸を時間 t とした硬化時間のシミュレーションを行った。硬化温度は、前報[17]と同様の 403.15K (130°C) とした。Fig. 5 に示す結果より、硬化反応は DGPDC 樹脂が一番速いという定性的評価となった。

今回求めたパラメータの妥当性を検証するため、実測値との比較を行った。計算値としては、Fig. 5 の曲線にお

Fig. 5 Relationship between curing rate (α) and curing time (t) calculated from Kamal equation. Calculation was started from $\alpha = 0.02$ to omit the initial introduction stage.

Table 4 Curing time of each epoxy monomer.

Epoxy Monomer	DGPDC	DGIPA	DGEBA
Calculated Curing Time	2.5 min	3.5 min	4.3 min
Experimental Curing Time	2.4 min	---	4.3 min

いて、硬化度 $\alpha = 0.02$ から反応の変化がほとんどみられなくなる $\alpha = 0.95$ までの時間を「硬化時間」と定義して算出した。硬化反応物のその場測定 FT-IR における「エポキシ開環-エステル形成」の吸収帯変化の時間依存曲線から反応終了時間を交点法により算出し[17]、実測の硬化時間とした。Table 4 のとおり、計算値と実験値はほぼ一致し、反応極初期を除外して求めたパラメータの妥当性が確認できた。

4. 結 論

リグニン由来の化合物 PDC を含むエポキシ樹脂について、硬化挙動の解析を行い、硬化反応のパラメータを定量化した。また、ベンゼン環をもつエポキシモノマーとの比較を行った。ESCA 測定より PDC エポキシ樹脂と金属表面が相互作用している可能性が示唆された。DSC での昇温測定と Kissinger, Ozawa の式を用いた解析より、DGPDC 樹脂が他のエポキシ樹脂と比べ、活性化エネルギーが高いことがわかった。また、DSC の昇温測定を Kamal モデルに適用し、反応速度パラメータを導出した。その結果、DGPDC 樹脂では他の樹脂に比べて反応次数が大きいことが分かった。エポキシ樹脂硬化時間のシミュレーションから、DGPDC 樹脂の硬化時間がベンゼン系のエポキシ化合物を用いた二種の汎用樹脂と比較し、一番短い結果となり、FT-IR による実測と一致した。

謝 辞

本研究は農林水産省委託プロジェクト研究(H19-23)「地域活性化のためのバイオマス利用技術の開発」、文部科学省科学研究費「基盤研究 A (No. 18208027)」 「基盤研究 B (No. 11556030)」, 独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)産業技術研究助成事業(H16-18) (プロジェクト ID.04A19008)」, および NEDO 委託業務等の助成を受けて行われたものであり、深謝申し上げます。

文 献

1. A. Steinbuchel, "Biopolymers", Vol. 1 (M. Hofrichter and A. Steinbuchel, Ed.) and Vol. 3 (Y. Doi and A. Steinbuchel, Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, (2002).
2. B. Kamm, P. R. Gruber, and M. Kamm, "Biorefineries-Industrial Processes and Products", Wiley-VCH, Weinheim, (2006).
3. A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, and T. Tschaplinski, *Science*, **311**, 484, (2006).
4. M. Battle, M. L. Bender, P. P. Tans, J. W. C. White, J. T. Ellis, T. Conway, and R. J. Francey, *Science*, **287** 2467, (2000).
5. E. M. Rubin, *Nature*, **454**, 841, (2008).
6. Y. Nishio, *Adv. Polym. Sci.*, **205**, 97, (2006).
7. E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 403, (2003).
8. S. Hirota, T. Sato, Y. Tominaga, S. Asai, and M. Sumita, *Polymer*, **47**, 3954, (2006).
9. M. Baucher, C. Halpin, M. Petit-Conil, and W. Boerjan, *Biochem. Mol. Biol.*, **38**, 305, (2003).
10. M. P. Pandey and C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.*, **34**, 29, (2011).
11. P. J. Kersten, S. Dagley, J. W. Whittaker, D. M. Arciero, and J. D. Lipscomb, *J. Bacteriol.*, **152**, 1154, (1982).
12. Y. Otsuka, M. Nakamura, K. Shigehara, K. Sugimura, E. Masai, S. Ohara, and Y. Katayama, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **71**, 608, (2006).
13. T. Michinobu, M. Bito, Y. Yamada, Y. Katayama, K. Noguchi, E. Masai, M. Nakamura, S. Ohara, and K. Shigehara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2436, (2007).
14. T. Michinobu, K. Katayama, and K. Shigehara, *Hyomen*, **45**, 239, (2007).
15. T. Michinobu, M. Hishida, M. Sato, Y. Katayama, E. Masai, M. Nakamura, Y. Otsuka, S. Ohara, and K. Shigehara, *Polym. J.*, **40**, 68, (2008).

16. M. Hishida, K. Shikinaka, Y. Katayama, S. Kajita, E. Masai, M. Nakamura, Y. Otsuka, S. Ohara, and K. Shigehara, *Polym. J.*, **41**, 297, (2009).
17. Y. Hasegawa, K. Shikinaka, Y. Katayama, S. Kajita, E. Masai, M. Nakamura, Y. Otsuka, S. Ohara, and K. Shigehara, *SEN'I GAKKAISHI*, **65**, 359, (2009).
18. K. Shigehara, non-published data.
19. M. E. Brown, "Introduction to thermal analysis. Techniques and applications.", Chapman and Hall, London, (1988).
20. H. A. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702, (1957).
21. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
22. T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301, (1970).
23. A. Yusefi, P. G. Lafleur, and R. Gauvin, *Polym. Compos.*, **18**, 157, (1997).
24. M. Ghaemy, S. M. A. Nasab, and M. Barghamadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3855, (2007).
25. N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, and L. Elegant, *Angew. Makromol. Chem.*, **211**, 195, (1993).
26. A. J. Cedeno and H. Vazquez-Torres, *Polym. Int.*, **54**, 1141, (2005).
27. M. Harsch, J. Karger-Kocsis, and M. Holst, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1168, (2007).
28. P. F. Cañamero, J. L. Fuente, and M. Fernández-García, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2665, (2009).
29. P. Navabpour, A. Nesbitt, T. Mann, and R. J. Day, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2054, (2007).
30. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59, (1973).
31. M. Yoshii, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 747, (2008).
32. M. Yoshii, Y. Mizukami, and H. Shoji, *Hitachi Chemical Technical Report*, **40**, 13, (2003).
33. T. Takata, K. Chung, A. Tadokoro, and T. Endo, *Macromolecules*, **26**, 6686, (1993).
34. A. Tadokoro, T. Takata, and T. Endo, *Macromolecules*, **26**, 4400, (1993).
35. K. Uenishi, A. Sudo, and T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **47**, 1661, (2009).
36. K. Uenishi, A. Sudo, and T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, **47**, 3662, (2009).