植物材料からの新しいポリウレタン

大妻女子大学 中 村 邦 雄
製品科学研究所 畠 山 兵 衛

New Types of Polyurethanes from Plant Materials

Kunio Nakamura
Otsuma Women's University

Hyoë Hatakeyama
Industrial Products Research Institute

New types of polyurethanes were synthesized from kraft lignin, solvolysis lignin and wood meal by polymerization with polyethylene glycol (PEG) and diphenylmethane diisocyanate (MDI). The results obtained are as follows.

(1) Polyurethane films were made by solvent casting, and their tensile properties were measured. It was found that kraft and solvolysis lignins contributed effectively to an improvement in the mechanical properties of polyurethanes. Polyurethanes of considerable toughness were obtained, under specific conditions of the isocyanate/hydroxyl group ratio (NCO/OH) and also depending on either kraft or solvolysis lignin content. At high kraft and solvolysis contents, the obtained polyurethanes were hard and brittle, regardless of the NCO/OH ratio used in the experiment.

(2) Polyurethane foams were synthesized from a three-component system consisting of PEG, MDI and kraft lignin. Polyurethane foams having kraft lignin contents of up to 40% and apparent densities ranging from 0.04 to 0.22 g/cm³ were prepared by controlling the kraft lignin content, NCO/OH ratio and water content. The compressive strength and elasticity of the polyurethane foams increased with increasing kraft lignin content and NCO/OH ratio.

(3) Polyurethane films and foams, which were synthesized by using wood meal as a raw material, generally showed similar mechanical properties to those of polyurethanes which were synthesized from kraft and solvolysis lignins.

1. はじめに

日本の合成高分子の生産量は1千万トンを超え、需要もその半分の500万トン近くに及んでいる¹⁾。その内ポリウレタン (PU) は約25万トンであり、需要の5%を占め年々増加の傾向にある。製品としてはフォームタイプが最も多量に使用されエラストマー、塗料、接着剤、繊維、合成皮革等がそれに次いでいる。ポリウレタンフォームは全PUの80%近くを占め、軟質フォームが約70%、硬質フォームが約30%の割合である。その用途は多分野にわたり、特に軟質フォームは家具、寝具、自動車用に、硬質フォームは断熱材、

建材等に用いられている。特に最近、PUは自動車分野に多く使用され、自動車に使われる全プラスチックの中では一番多く17%に及んでいる¹⁻³⁾。

PUはポリオールとイソシアネートの反応により得られるが、一般的には三次元架橋結合を有する高分子である。このPUの原材料であるポリオールは主としてポリエーテルタイプが用いられ、ポリエステルポリオールが少量使用されている。ジイソシアネートはトリイソシアネート (TDI)、ジフェニールメタンジイソシアネート (MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 等が使用されている。これら純粋なイソシアネートは毒性が強く、粘度が低い等の欠点

を持つ。そこで、この点をカバーするため最近ではオリゴマー化して使用するのが一般的である。これらのPU原料は、汎用の高分子に比較して高価であり、これに代わる安価な材料が手に入るならば利用範囲はさらに拡大されるものと考えられる。

一方、全世界で植物資源に由来するバイオマスとしての年間生産量は 2×10^{11} トンといわれ、エネルギー消費量の約10倍に相当し、この内の90%は木材である。木材の主要構成成分はセルロース、ヘミセルロース、及びリグニンであり、厳密には樹種により異なるが、それぞれ約45%、25%及び30%を占めている。セルロース及びヘミセルロースは糖残基に結合した水酸基を、リグニンはフェニルプロパン構造に結合した水酸基を持ち、いずれも分子中に水酸基を有した高分子であり、ポリオールとして考えることが可能である。

我々はこれまでに植物を起源にする材料を用いて工業的な応用を考えてきた⁴⁻⁶⁾。例えば、リグニン分解物を原料としてポリスチレン、ポリエステル、ポリエーテル誘導体を合成してその特性を検討した結果、耐熱性、強度特性に優れた高分子材料が得られることが明らかとなった⁷⁻¹⁵⁾。また各種リグニン、木粉及びセルロースパウダーを用いてPUを合成し、その特性を検討しこれらの材料が十分に実用性あること等を明らかにした¹⁶⁻¹⁹⁾。

ここではクラフトリグニン (KL)、ソルボリシスリグニン (SL)、ユウカリリグニン (EL) 及び木粉を用い、これらをポリオールとしてPUを合成し、その物性を測定した結果について少し詳細に述べることにする。特にリグニンの違いによる物性の特徴、共通点、フィルムとフォームの構造の違いによる特徴等について記し、リグノセルロースのPUへの応用の可能性について検討する。

2. リグニンからのPU

リグニンは木材の構成成分中で約30%も占めるにもかかわらず、これまで余り有効に利用されていなかった。例えばパルプ生産工程中に副産物として大量に得られるリグニンの主要な用途は燃料であり、僅かの量が加工されて分散剤あるいは乳化安定剤として利用されているに過ぎない。そこで我々はこのリグニンの有効利用法の一環として、適度な粘性を持つポリオールに変換しPUの調製を試みた。

2.1 クラフトリグニン (KL) からのPUフィルム

KLを用いてPUを調製しようという試みはW. G. Glasserのグループによって1975年頃から行われてきた²⁰⁻²⁴⁾。この場合、リグニンは化学的に修飾されカ

ルボキシレート化、ヒドロキシプロピル化することでポリオールとして扱い易いように工夫されている。しかしリグニンの化学修飾にはかなりの手間とコストがかかり実用的にはほとんど採用されずに今日に至っている。我々はこの点を考慮してリグニンの化学的修飾を行わずに、ポリオールを調製してPUの原料として使用することを検討した。

一般的にはPUは発泡したフォームタイプが最も多く利用されている。またエラストマー、塗料、接着剤等として用いる場合もある。しかし研究を進める上で扱い易く、情報量も多く得られるという利点があることを考慮して、まずPUフィルムを調製した。

KLからPUフィルムの調製は、溶媒を用いてKLを液化しイソシアネートと反応させてPUを得る方法を試みた。工業的利用を考慮した場合には、分別せずにKLを使用することも可能であるが、実験上の精確性を考慮して分子量分別したKLを用いた。中間領域の分子量を有するKLをポリプロピレンオキサ이드ベースのトリオールに混合し、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) とテトラヒドロフラン (THF) 中で20℃、8時間反応させた。得られた反応液を金属枠を付けた水平のガラス板上に注ぎ、1昼夜以上ドラフト中に放置してフィルムを得た。得られたPUはTHF溶媒中で均一反応が行われるため、光学的に透明で均一な褐色のフィルムであった。またかなり剛直なものからゴム状の弾性に富むPUまで得られた。この方法によるPUの調製は、反応後製膜するときに溶媒を蒸発させなければならないことが欠点である。

図1(a)にPUの架橋密度(ρ)とNCO/OH比(イソシアネート/ポリオール比)の関係を、(b)に架橋密度と熱処理時間の関係を示す¹⁹⁾。PUの物性は三元ポリマーであるから架橋密度に強く依存することは明かであるが、図1(a)に示すように架橋密度はNCO/OH比の増加と共に増加し、イソシアネートによりポリオールが架橋されPUが形成されていくことが分かる。またPU中のKLの含有量の増加も架橋密度の増加を促進していることが明かとなった。さらに図1(b)に示すようにPUを成形後に熱処理する場合、架橋密度はその熱処理温度及び時間の増加と共に増加することが分かった。このことは成形後のPUの物性が多少経時変化を起こし、熱処理により固定されることを示唆している。

図2及び3にPUの破断強度及びヤング率とKL含有量の関係を示す¹⁹⁾。強度及びヤング率はいずれも図に示すようにKL含有量の高いPUほど高くなり、ある量以上になると一定になる傾向がみられた。また

図 1 (a) 架橋密度と NCO/OH 比の関係

図中の数字はクラフトリグニン含有率を示す

(b) 架橋密度と熱処理時間の関係

図中の数字はクラフトリグニン含有率を示す

図 2 破断強度とクラフトリグニン含有率の関係

図中の数字は NCO/OH 比を示す

図 3 ヤング率とクラフトリグニン含有率の関係

図中の数字は NCO/OH 比を示す

NCO/OH 比の増加と共に強度及びヤング率が増加することも明かである。このことはイソシアネートが架橋剤として反応し、架橋密度を増加させることはもちろんのこと、リグニンが構造中にベンゼン環を持つため PU 中でハードセグメントとして働き、なおかつ架橋効果もあるため強度が増加するものと考えられる。特に NCO/OH 比が高く、かつ KL 含量の高い試料は相当に脆く、伸度も小さく脆性破壊を起こすため強度の増加が認められなかったものと考えられる。

以上述べたように、KL から調製した PU はソフトタイプからハードタイプまで NCO/OH 比及び KL 含有量を制御することにより得られることが明かとなっ

た。

2.2 ソルポリシスリグニン (SL) からの PU フィルム

我が国で開発されたクレゾール-水系溶媒によるソルポリシスパルプ化法²⁵⁻²⁷⁾の副産物として得られる SL を原料として PU フィルムを調製した。すなわち、SL と MDI を THF 中で反応させプレポリマーを得た。次いでこのプレポリマーに PEG を加えてさらに一定時間反応させ、SL-MDI-PEG 形の PU を調製した。筆者らの実験結果に寄れば反応温度 60°C、全反応

時間2時間で得られるポリウレタンシートの引張り強度が最大であった。

さらに、架橋密度に及ぼす NCO/OH 比と PEG の分子量の影響を調べたところ、架橋密度は KL の場合と同様に、NCO/OH 比及び SL 含有量に比例して増加することが明かとなった。一方、架橋密度に及ぼす PEG 分子量の影響は余り大きくなかった。

NCO/OH 比の PU の強伸度特性に対する影響を調べたところ、ソフトセグメントである PEG を含まない SL-MDI 系の PU の強度は 80 MPa とかなり高く、一般のエンジニアリングプラスチックに比較しても劣らないことが分かった。例えば、代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリスルホンで 70 MPa、ポリカーボネートで 65 MPa 程度であるから、SL-MDI 系 PU の強度はかなり満足すべき値であると見て良からう。SL 及び MDI 共にハードセグメントとして作用するため、得られた PU の弾性率は高く、伸度は小さくなる。また強伸度特性に及ぼす NCO/OH 比の影響は余り大きくない。しかし、SL を 20% 含有する PU では NCO/OH 比の増加と共に強度及びヤング率が顕著に増加し、NCO/OH 比 1.6 で破断強度が 50 MPa 程度となり、実用的にも十分な強度が得られる。一方、SL を全く含まない PEG-MDI 系の PU では、強度が著しく低く、NCO/OH 比が 1.6 の時に 20 MPa 弱程度である。このように SL をたかだか 20% 含ませるだけで汎用の高分子に近い強度が得られることは興味深い。

図 4 に SL 含有量と強度の関係を示す。ヤング率も強度とほぼ同様の变化を示すが、強度は SL 含有量の増加と共に増加し、SL が 40% 以上含む PU の強度特性は一般のエンブレに近い値であると考えられる。ここで調製した PU は NCO/OH 比が一定であるから、SL 含有量の低い PU は逆に PEG が多いことを意味するが、PEG がソフトセグメントとして働くため強度は PEG の増加と共に下がり、伸度は上がることが分かる。

図 5 に PU 中の PEG 含有量と強度及び伸度の関係を示す。図から明かなように PU の強度は PEG の含有量の増加と共に減少し、ハードな PU からソフトな PU へ変化していくのが分かる。また伸度は PEG 含量 45% の点に極大値を持ち、その前後では伸度は小さくなることが分かる。この結果は SL 及び MDI がハードセグメントとして PU 中で作用し、PEG だけがソフトセグメントになることを意味している。このように SL-MDI-PEG 系の PU の物性は、PEG の量によりソフトなものからハードなものまでコントロール出来

図 4 引張応力とソルポリシスリグニン含有率の関係

σ_y は降伏応力, σ_b は破断強度

ソルポリシスリグニン+イソシアネート含有率, %

図 5 破断強度 (σ_b) 及び伸度 (ϵ_b) とポリエーテルグリコール (PEG) 含有率の関係

ることが分かる。さらに KL 及び SL から調製した PU フィルムの機械的性質は、リグニンの種類によらずリグニン含有量に強く依存することが明かである。

2.3 KL からの PU フォーム

PU はフォームタイプとして車両、家具、機器、建材等に利用する場合が最も多く、80%以上が硬質及び軟

質フォームとして利用されている。それ故、実用性を議論する場合は、フォームとしての利用が可能であるかどうか非常に重要になって来る。そこで我々はリグニン及び木粉を用いてPUフォームの調製を試みた。

フォームの場合は、フィルムを調製したようにTHF等の溶媒を用いる方法ではフォーム中のセルが破壊され、きめのこまかい独立気泡は得られず調製が困難であった。そこで、一般的な有機溶媒によらないリグニンの液化の方法として、ポリエチレングリコール(PEG)やポリプロピレングリコール(PPG)へのリグニンの溶解に注目した。PEGやPPGは通常のPUフォームのポリオールとして使用されているため、これらの混入はPUの製造に何等の支障を来すものではない。そこで、PEGの分子量400を用いてリグニンを溶解させポリオールとした。具体的にはリグニン含有量を制御するため、PEG 400に一定重量のKLを混合攪拌し60℃で約1時間溶解させた。分子量が高いPEG(Mw=1,000)でも高温(60–100℃)にすることによりKLは溶解させることが可能であった。またPPGも同様に均一なKLを含有するポリオールとなった。

PUフォームの調製は、一定量の上記ポリオールに一定量の整泡剤(シリコン系界面活性剤)、触媒(有機スズ化合物)及び発泡剤としての水(工業的にはフロンガス)を加え、良く攪拌し(攪拌機を使用し7,000–10,000 rpm, 約5分)、別に一定量のMDIを秤量しておき、攪拌しながらポリオール中に注ぎ発泡してくるまで攪拌を続ける。反応が始まり発泡してきたら攪拌機から反応容器を取り除き、PUフォームが成長して来るのを待つ。得られたPUフォームは均一な気泡を持ち、密度は0.03から0.15 g/cm³であり、色はリグニン量の増加と共に褐色が強くなる傾向であった。ちなみに市販のPUフォームの密度は約0.03–0.06 g/cm³である。

図6にPUの密度(ρ)と圧縮強度(σ)の関係を示す¹⁸⁾。この図から分かるように、強度は密度の増加と共に直線的に増加しほぼ比例関係にあることが分かる。これはPUフォーム中の密度の増加は空隙率の減少を意味し、強度を分担するPU固体部分が増加したためと考えられる。換言すれば、PUフォーム中のセルの肉厚が増加したためと考えられる。このようにPUフォームの強度特性は、フィルムの場合に強く影響を受けたリグニン含有量、NCO/OHよりも、さらに強く密度が影響することが明かとなった。

図7にKL含有量と強度(σ)及びヤング率(E)の関係を示す¹⁸⁾。但し先に述べたように密度(ρ)の影響

図6 圧縮強度と密度の関係

図7 圧縮弾性率/密度及び圧縮応力/密度とクラフトリグニン含有率の関係

が非常に大きいので密度でこれらの値を割った σ/ρ 、 E/ρ の値で示した。図から分かるように強度及びヤング率はKLの増加と共に直線的に増加し、KLがPU中でハードセグメントとして働いていることが分かる。

KLを含むPUフォームの系においても、強度はNCO/OH比の増加と共に増加する。これはイソシアネートが架橋密度を増加させ、PUの三次元化が進行するためと考えられる。またイソシアネートがリグニン同様にPU中でハードセグメントとして働くことが強度の増加に寄与していると考えられる。

以上のようにクラフトリグニン(KL)を用いてPU

フォームを調製することが可能であり、その機械的性質は、フォームの密度に強く依存し、リグニン含有量に比例して向上することが分かった。特に KL を 40% 含む PU フォームの圧縮強度は 0.7 MPa 近く、市販の PU フォームより高くなり、リグニンの使用により強度面での改良が著しいことが明かである。

3. 木粉からの PU

木粉からの PU の調製は、リグニンの場合とは異なり、ポリオール調製の調製が少し複雑である。即ち、木粉を液化するためには、通常 200°C 以上の高温で加圧条件下で反応させなければならない。液化した木粉中にはかなりの量の水分が含まれるため、実験室的には 120°C で 1 昼夜程度の脱水処理が必要である。得られたポリオールを原料として MDI を用いて、KL から PU フォームを調製したのとほぼ同様の条件で PU フォームを調製し得る。

図 8 に木粉から調製したポリオール（ウッドポリオール）の量と得られた PU の密度及び圧縮強度の関係を示す。図から明らかなように密度及び強度はウッドポリオールの増加と共に直線的に増加するのが分かる。このことからウッドポリオールが PU 中でハードセグメントとして働き、その増加により PU の強度が増加しているのが分かる。ヤング率も同様の変化を示した。これはリグニンの結果と類似しており、ウッドポリオールもリグニンポリオール同様の性質を有していると考えられる。

図 8 圧縮強度及び密度とウッドポリオール含有率の関係
 ρ は密度、 σ は強度を示す

PU の強度及び密度と MDI/ポリオール比の関係を調べると、強度は MDI/ポリオール比の増加と共に増加するが、密度は逆に減少することが分かる。MDI/Polyol 比が約 1.0 までの低い範囲では架橋密度が低く、得られた PU はかなりソフトで弾力性に富んでいた。さらに PU の寸法安定性が悪く、体積収縮が時間と共に進行した。1.0 以上になると強度も増し、気泡も均一化され次第に PU の物性は安定して来ることが分かった。このように密度が減少するにもかかわらず強度が増加するのは密度の効果よりも架橋密度の効果の方が強く現れたためと考えられる。この傾向は KL から調製した PU フォームの結果とよく一致するが、ユーカリリグニンからの PU フォームの場合は逆の関係になり、リグニンの種類により得られる PU の性質が異なって来ることが示唆された。

また PU の強度及び密度に及ぼす発泡剤として用いた水の量の影響を検討したところ、低水分率の範囲では強度は水分率の増加と共に減少する傾向が認められた。しかし水の量が更に増加すると極小値をとり強度、密度共に増加することが分かった。これは極小点以上では水の量が過剰であり、一度できた気泡をつぶして再び気泡を作るという繰り返しが行われ、最終的には密度の高い肉の厚いセルとして安定化するためと考えられる。ヤング率の測定結果からも同様の傾向が認められた。さらに木粉を溶解させるのに用いた PEG の分子量と得られた PU の強度及び密度の関係を検討したところ、PEG の分子量の増加と共に密度は減少し、強度も 600 までは減少した。しかし 1,000 では密度は減少するにも拘らず、強度は多少増加することが分かった。このことから、PEG の分子量は PU の物性に一定の影響を及ぼすと推定される。

4. おわりに

以上述べたように、リグニンおよび木粉のいずれもポリオール化することにより、PU の原料となり、調製した PU の物性はこのポリオールの含有量に強く依存する。ポリオールの含有量が高いと、PU の強度及び弾性率はエンジニアリングプラスチックに匹敵するくらいの高さを示すようになる。また PU フォームの場合には、リグニン含有量の高い硬質フォームの方が経済的メリットが大きいと考えられる。いずれにせよ、実用面での検討は今後に残された課題であり、研究次第でいろいろと面白い用途が見いだされると期待される。

謝 辞

本研究を行うにあたり、貴重な試料を御恵みいただいた日本紙パルプ研究所、三木産業ならびにスウェー

デン紙パルプ研究所に深く感謝する。

文 献

- 1) 高分子工業年鑑, 高分子, 6月号増刊, 高分子学会 (1989)
- 2) ポリウレタン樹脂ハンドブック, 岩田敬治, 日刊工業新聞社 (1987)
- 3) ポリウレタン樹脂製品, 日本ウレタン工業協会 (1986)
- 4) 畠山兵衛, 繊維と工業, 38, P-72 (1982)
- 5) 畠山兵衛, 高分子, 36, 426 (1987)
- 6) 畠山兵衛, 化学と工業, 40, 941 (1987)
- 7) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, Polymer, 22, 473 (1981)
- 8) 中村邦雄, 畠山立子, 畠山兵衛, 高分子論文集, 12, 765 (1982)
- 9) K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, Polymer J., 18, 219 (1986)
- 10) 広瀬重雄, 畠山立子, 畠山兵衛, 高分子論文集, 39, 733 (1982)
- 11) 広瀬重雄, 畠山兵衛, 畠山立子, 繊維学会誌, 42, T-49 (1986)
- 12) 広瀬重雄, 畠山兵衛, 畠山立子, 繊維学会誌, 39, T-496 (1983)
- 13) 広瀬重雄, 畠山兵衛, 畠山立子, 繊維学会誌, 41, T-432 (1985)
- 14) 広瀬重雄, 中村邦雄, 畠山立子, 畠山兵衛, 繊維学会誌, 43, 595 (1987)
- 15) H. Hatakeyama, S. Hirose and T. Hatakeyama, ACS Symposium Series 397, 205 (1989)
- 16) S. Yano, S. Hirose and H. Hatakeyama, in "Wood Processing and Utilization" (J. F. Kennedy et al. eds.), Ellis Horwood, Chichester, 1989, p.263
- 17) S. Hirose, S. Yano, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, ACS Symposium Series 397, 382 (1989)
- 18) K. Nakamura, R. Mörck, A. Reimann, K. Kringstad and H. Hatakeyama, in "Wood Processing and Utilization" (J. F. Kennedy et al. eds.), Ellis Horwood, Chichester, 1989, p.175
- 19) H. Yoshida, R. Morck, K. Kringstad and H. Hatakeyama, J. Appl. Polym. Sci., 34, 1187 (1987)
- 20) V. P. Saraf and W. G. Glasser, J. Appl. Polym. Sci., 29, 1831 (1984)
- 21) T. G. Rials and W. G. Glasser, Holzforschung, 38, 191 (1984)
- 22) V. P. Saraf, W. G. Glasser, G. L. Wilkes and J. E. McGrath, J. Appl. Polym. Sci., 30, 2207 (1985)
- 23) V. P. Saraf, W. G. Glasser and G. L. Wilkes, J. Appl. Polym. Sci., 30, 3809 (1985)
- 24) O. H. H. Hsu and W. G. Glasser, Appl. Polym. Symp., 28, 297 (1975)
- 25) 佐野嘉拓, 榊原 彰, 木材学会誌, 30, 569 (1984)
- 26) 佐野嘉拓, 榊原 彰, 笹谷宣志, 木材学会誌, 30, 857 (1984)
- 27) 佐野嘉拓, 榊原 彰, 木材学会誌, 31, 109 (1985)