

## リグニン含有型吸水性ポリウレタンフォームの形態的及び物理的性質

小橋川 健<sup>\*1</sup>・畠山 兵衛<sup>\*2</sup>・伊豆田 良信<sup>\*3</sup>  
兼 松 幹生<sup>\*4</sup>・廣瀬 重雄<sup>\*5</sup>・畠山 立子<sup>\*5</sup>

### Morphological and Physical Properties of Water-Sorption Type Polyurethane Foams Containing Lignin

Ken Kobashigawa, Hyoe Hatakeyama, Yoshinobu Izuta  
Mikio Kanematsu, Shigeo Hirose and Tatsuko Hatakeyama

Polyurethane (PU) foams were prepared from molasses(MOL) and Kraft lignin(KL), by polymerization with polyethylene glycol having a molecular weight ( $M_w$ ) of 200 (PEG 200) and diphenylmethane diisocyanate (MDI). Thermal and mechanical properties of PU's were studied by thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC) and compressive test. The thermal decomposition temperatures ( $T_d$ 's) of PU's decreased slightly with increasing MOL or KL contents. The glass transition temperatures ( $T_g$ 's), the compressive strength and the compressive elasticity of PU's increased with increasing MOL and KL contents in PU's, suggesting that MOL and KL act as hard segments in PU molecules.

Using the obtained results, water-sorption type PU foams were prepared by polymerization with MDI from the MOL-polyol, which was a solution of MOL in PEG 200, and the KL-polyol, which was a solution of KL in ethylene glycol. The prepared PU foams showed thermal decomposition temperature at around 220-230°C. Water absorptivity ( $W_s$ ) was calculated according to the following equation:  $W_s = (W_1 - W_0) / V$ , where  $W_0$  is weight of dry sample (g),  $W_1$  weight of sample after water-absorption (g),  $V$  volume of dry sample ( $\text{cm}^3$ ).  $W_s$  of the prepared PU foams depended on the density of sample and a maximum value was ca. 0.9  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Stress/density value ( $\text{kPa}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) of dry sample was ca. 1.9 and ca. 1.7 after water-absorption.

#### 1. 緒言

現在、市販されている汎用プラスチックは、一部の例外を除いて、微生物に侵されず軽量であるという特徴を有しており、我々の日常生活に浸透している。しかし、その反面、大量生産、大量消費に伴う使用後の廃棄物が、微生物に侵されないため自然環境の循環サイクルに組み込めず環境中に半永久的に残留する。また、軽量であることが廃棄物容積の増加となる。さらに焼却した場合には有毒ガスの発生や、二酸化炭素の発生等の数多くの問題の原因となる。このような問題を解決するため、プラスチックに生分解性を付与させるという試み、あるいはプラスチックのリサイクル法等が世界各国において検討されているが、コスト面などの問題から実用化には至っていない。

製糖産業やパルプ産業の副産物である糖蜜やリグニンは、天然物であり、本来生分解性を有する。我々はこれまでに、このような天然物を分子鎖中に組み込むことにより生分解性を付与させたポリウレタンの諸特性について検討を行ってきた。その結果、得られたポリウレタンは優れた熱的及び力学的特性を示し、さらに木材なみの生分解性を有することが明らかにされた[1-7]。

\*1 (株)トロピカルテクノセンター \*2 応用理化学科 \*3 応用理化学科大学院生 \*4 応用理化学科卒研生 \*5 物質工学工業技術研究所

本研究では、生け花などで利用されている市販の吸水スポンジに代わる吸水性を付与した生分解性ポリウレタンフォームの開発を目的として、糖蜜あるいはクラフトリグニンから得られたポリウレタンフォームの特性を検討した。さらに、糖蜜及びクラフトリグニンを組み合わせた吸水性ポリウレタンフォームの諸特性について検討した。

## 2. 実験

### 2.1. 試料

糖蜜 (MOL) は翔南製糖(株)製、クラフトリグニン (KL) はWestvaco社製を用いた。ポリオールは第一工業製薬(株)製のポリエチレングリコール (平均分子量200、PEG) 及び和光純薬(株)製のエチレングリコールを使用した。イソシアネートは三井東圧化学(株)製のジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を用いた。整泡剤は日本ユニカー(株)製のシリコン系界面活性剤、スズ触媒及び発泡剤は和光製薬(株)製のジラウリン酸ジブチル錫及びアセトン、浸透剤として第一工業製薬(株)製のアルキルコハク酸塩を用いた。

### 2.2. ポリウレタンフォームの調製

MOLはPEG200に混合溶解させ、遠心分離、減圧濃縮を行って糖蜜ポリオールを調製した。KLはPEG200あるいはエチレングリコールに加熱溶解させてKLポリオールを得た。得られた糖蜜ポリオール及びKLポリオールの水酸基価はJIS K 1557に従って求めた。ポリウレタンの調製では、一定量の糖蜜ポリオールあるいはKLポリオールに整泡剤、錫触媒、発泡剤として少量の水を添加し、高速攪拌を行った。次に、MDIを加え、強力に攪拌を行い、静置することによりポリウレタンフォームを得た。また、吸水性ポリウレタンとして任意量の糖蜜ポリオールとKLポリオールを混合し、整泡剤、錫触媒、水及び浸透剤を添加し、均一に攪拌した。得られた溶液にMDIを加え、強力に攪拌を行うことにより吸水性ポリウレタンフォームを得た。ポリウレタンフォームは室温で一晩硬化させ、物性試験に供した。

### 2.3. 物性測定及び形態的観察

セイコー電子工業DSC220Cを用いて示差走査熱量測定 (DSC) を行いガラス転移温度を求めた。また、セイコー電子工業TG/DTA220を用いて熱重量測定 (TG) を行い、熱分解温度を求めた。それぞれの測定では、約5 mgの試料を試料容器に詰め、窒素気流中で昇温速度10℃/minで行った。

ポリウレタンの力学強度測定は、島津オートグラフAGS-Dを用いてJIS K 7220に基づいて圧縮試験を行った。圧縮試験では、50×50×30mmに切断した試験片を3mm/minの試験速度で圧縮することにより、10%歪み時の強度及び応力-歪み曲線の最初の傾きから圧縮弾性率を求めた。

吸水性ポリウレタンフォームの吸水率測定は、50×50×30mmに切断した試験片を25℃に温調した蒸留水中に静かに浮かべ、10分後に取りだし重量測定を行うことにより吸水率を求めた。吸水率は以下の式に基づいて求められた。

$$W_s = (W_1 - W_0) / V$$

$W_s$  : 吸水率

$W_1$  : 吸水後の試験片重量

$W_0$  : 吸水前の試験片重量

$V$  : 試験片の体積

吸水性ポリウレタンフォームの形態的観察はJEOL製JSM-5410LVで行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 吸水性フォーム調製のための基礎評価

図1にPEG中のMOL及びKL含有率に対するポリウレタンフォームのガラス転移温度( $T_g$ )を示す。 $T_g$ は高分子の主鎖の分子運動の状態を示すもので、 $T_g$ より低い温度領域では主鎖の分子運動が抑制されガラス状態となる。一方、 $T_g$ より高い温度領域では、主鎖の運動性が増加しゴム状態となる。今回調製されたMOL及びKLのポリウレタンフォームの $T_g$ は室温より高い値を示し、室温で分子鎖がガラス状態となっている硬質のポリウレタンフォームであった。MOLは主に単糖類のグルコース及びフラクトース、二糖類のスクロースで構成されており、KLはフェニルプロパン構造を繰り返し単位とし、これらが主としてエーテル結合で結ばれた分岐構造を有する高分子である。この剛直な化学構造のフラノース環やフェニル構造が、ポリウレタン分子鎖中でハードセグメントとして働く。さらにPEGのような直鎖状の2官能性分子に比較して、糖類やリグニンが多官能であることから、これらが架橋点となり、ポリウレタン分子の架橋度を増加させ、主鎖の分子運動を抑制する。その結果、図1に示すように糖類及びリグニンの効果により、ポリウレタンの $T_g$ はMOL及びKL含有率が増加するとともに増加したと考えられる。

図2にはPEG中のMOL及びKL含有率に対するポリウレタンフォームの熱分解温度( $T_d$ )を示す。図から明らかなように、ポリウレタンフォームの $T_d$ はMOL及びKL含有率が増加するとともに、若干減少する傾向を示した。MOLやリグニンは150℃以下で熱分解が開始し、他のウレタン原料に比較して熱安定性が少し低い。一方、ウレタン解離反応は200～250℃の範囲で起こるため[8]、熱的にやや不安定な糖類やリグニン等の植物成分をポリウレタン分子鎖中に組み込むことにより、ウレタン結合の解離反応が起こると同時に植物成分が熱分解を始め、揮発可能な低分子を生成し、ポリウレタンの $T_d$ が減少したものと考えられる。

ポリウレタンフォームの機械的性質として、図3にはPEG中のMOL及びKL含有率に対するポリウレタンフォームの圧縮強度( $\sigma$ ) / 密度( $\rho$ )を、図4には圧縮弾性率( $E$ ) /  $\rho$ を示す。一般に、フォームの強度は密度に大きく影響され、密度が増加すると強度が増

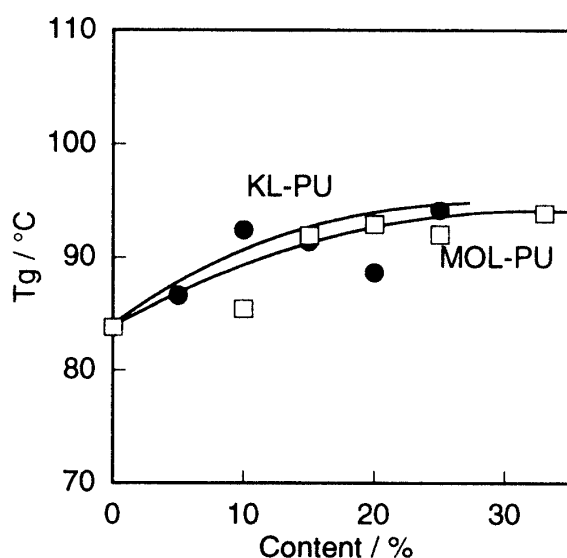


Fig.1 Change of glass transition temperature ( $T_g$ ) plotted against MOL and KL contents in PEG200 for PU foams. MOL-PU ( $\square$ ) and KL-PU( $\bullet$ )

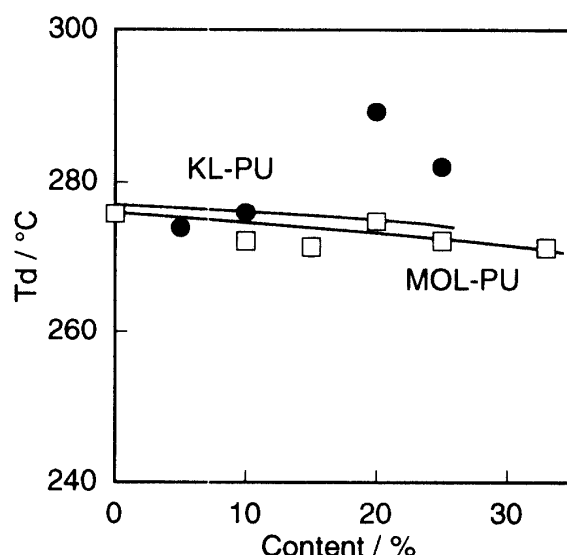


Fig.2 Change thermal decomposition temperature ( $T_d$ ) plotted against MOL and KL contents in PEG200 for PU foams. MOL-PU ( $\square$ ) and KL-PU( $\bullet$ )

加、逆に密度が減少すると強度は減少する傾向を示す。ここでは、このような密度の影響を取り除くため、圧縮強度及び圧縮弾性率をそれぞれ密度で除することにより数値の基準化を行った。圧縮強度及び圧縮弾性率ともに、MOL及びKLの含有率が増加することにより増加する傾向が認められた。前述のように、MOLやKLはその剛直な化学構造からポリウレタン分子鎖中でハードセグメントとして働く。今回の結果は、DSCによる結果とよく一致しており、MOLやKLの効果によりポリウレタンの圧縮強度及び弾性率が増加したと考えられる。

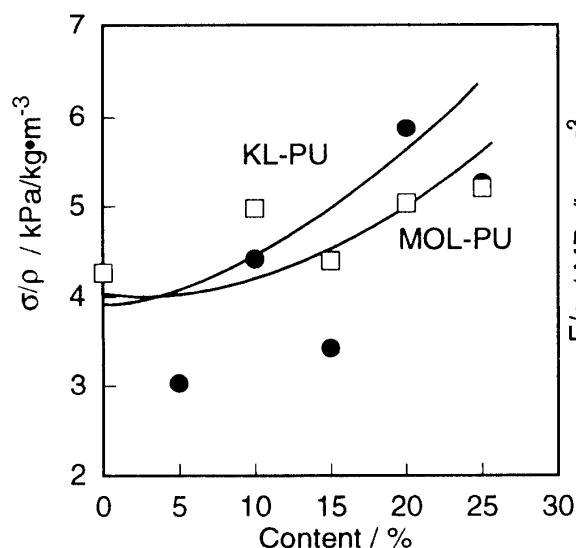


Fig.3 Change of compressive strength ( $\sigma$ ) / density ( $\rho$ ) plotted against MOL and KL contents in PEG200 for PU foams. MOL-PU (□) and KL-PU (●)

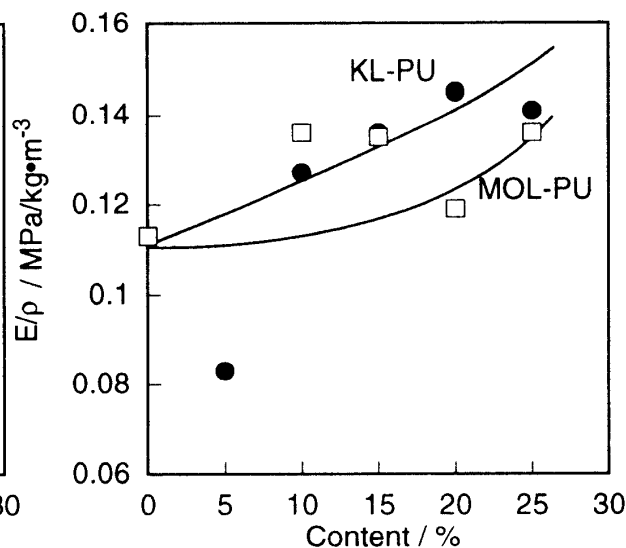


Fig.4 Change of compressive elasticity ( $E$ ) /  $\rho$  plotted against MOL and KL contents in PEG200 for PU foams. MOL-PU (□) and KL-PU (●)

### 3.2.吸水性ポリウレタンフォーム

市販されているフェノール樹脂製の吸水性フォームは、セル構造が連通化しており毛细管現象により水を吸収し、さらに適度な脆さから花が容易に突き刺せるようになっている。一方、ポリウレタンフォームは、原料の種類や配合量等を調整することで容易に脆さを与えることができる。しかし、ポリウレタンフォームのセル膜は発泡終了時の重合系の粘弾性に大きく影響される。すなわち、軟質のように高分子量の低官能性で反応性活性の低い原料では、発泡終了時にセル膜が十分な弾性を有さないため、発泡に伴うセル内の圧力増加にセル膜の強度が耐えられず、破泡し連続気泡となる。逆に硬質のように低分子量で多官能性の反応活性の高い原料は、セル膜が高弾性で圧力による膜の破壊に耐えうる十分な機械的強度を有しており、独立気泡となりやすい[9]。汎用されている吸水性フォームは花が突き刺せるような硬質タイプであることから、硬質ポリウレタンフォームのセル膜を除去し、吸水性を付与させることが非常に重要となる。

今回吸水性ポリウレタンフォームとして、リグニンの添加を試みた。リグニンは前述のようにフェニルプロパン構造をしており、アルコール性水酸基以外にフェノール性的水酸基を有する。水酸基とイソシアネートとの反応は、



であり、フェノール性的水酸基の反応性は低い[10]。リグニンを含むポリオールはフェノー

ル性水酸基を有することから、フォーム生成時に重合反応が十分に進行せずに、セル膜の強度が低くなっていると考えられ、内圧の変化によりセル膜が破壊され連続気泡が得られやすいと考えられる。

以上のことを考慮して吸水性を付与するためにKLを、生分解性を付与するために糖蜜ポリオールを配合したポリウレタンフォームを調製した。表1に得られたポリウレタンの密度及び吸水率を、市販の吸水性フォームと比較して示す。表からも明らかなように、市販フォームに比較してポリウレタンフォーム1及び2は密度が2～2.5倍、吸水率が約1/2であった。この結果を基にして、まずKL含有率についての検討を行った。

Table 1. Densities and water absorption of a commercial foam and PU foams.

Sample	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Water Absorption (g/cm <sup>3</sup> )
Commercial foam	0.0186	0.964
PU foam 1 <sup>a)</sup>	0.0392	0.410
PU foam 2 <sup>b)</sup>	0.0483	0.583

a) (50%KL + 50%Ethylene glycol) / MP = 50 / 50

b) (30%KL + 70%Ethylene glycol) / MP = 50/50

図5には、ポリオール中のKL含有率に対する吸水性ポリウレタンの密度及び吸水率を示す。その結果、KL含有率の増加とともに密度及び吸水率は増加する傾向を示した。吸水性ポリウレタンの密度はポリオール中の水分率が大きく影響する。ここで用いた糖蜜ポリオールの配合量は一定であることから、KLの水分が影響したものと考えられる。また、吸水率がKL含有率増加により減少したのは、KL含有率の増加によりポリオールの粘度が大きく増加したため、吸水性ポリウレタン調製時の混合攪拌が困難となったことから、均一反応が行えなかったことが原因と考えられる。

図6にKL含有率を15%としてイソシアネート基と水酸基の反応モル比（NCO/OH比）に対する吸水性ポリウレタンの密度及び吸水率を示す。通常のポリウレタンフォーム調

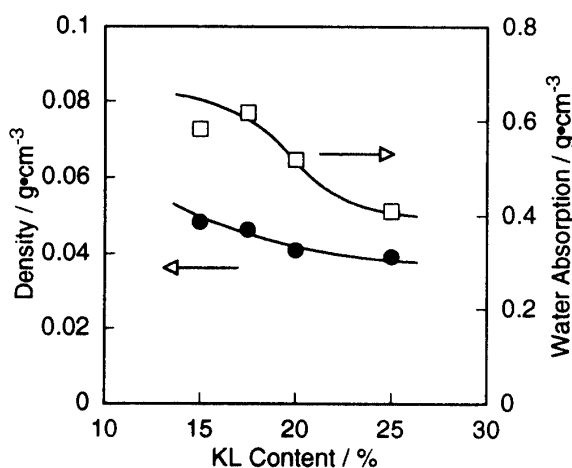


Fig.5 Change of density and water absorption plotted against KL content in PEG200 for PU foams.

Density (●) and water absorption (□)

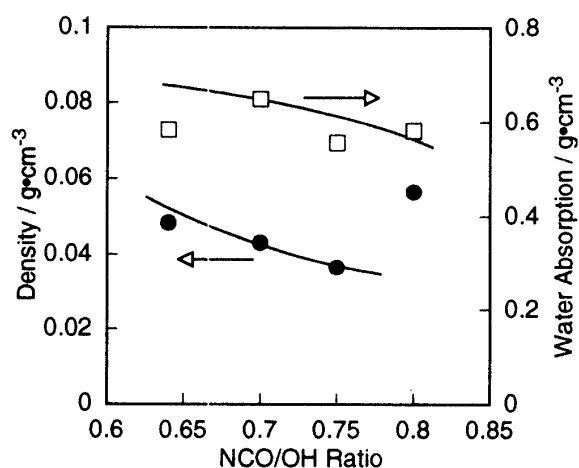


Fig.6 Change of density and water absorption plotted against NCO/OH ratio for PU foams.

Density (●) and water absorption (□)

製においては、NCO/OH 比を1.0～1.2とすることで、水酸基を十分に反応させ、さらに若干過剰のイソシアネート基のウレタン結合への架橋反応によりアロハネート結合を生成させ、ポリウレタンの強度を増加させる。NCO/OH 比が低い場合（1.0未満）には、未反応水酸基が残留し十分な重合反応が進行しないことや、架橋反応がほとんど起きないためにポリウレタンの強度が低下し、ポリウレタンフォームの収縮が起きやすくなる。しかし、ウレタン結合中に親水性の高い水酸基を残留させることは、フォームの吸水性向上につながる。以上の理由により、適度なNCO/OH 比について検討した。ここでは、予備試験によりNCO/OH 比が0.64以上の場合にはほとんど収縮しないことが確認されていたことから、0.64～0.80の範囲で吸水性ポリウレタンを調製した。その結果、NCO/OH 比の増加に伴い吸水性ポリウレタンの密度及び吸水率は減少する傾向を示した。NCO/OH 比が低い場合には若干ではあるが吸水性ポリウレタンは収縮する。逆に、NCO/OH 比が増加すると、収縮の割合は小さくなる。一方、ポリウレタン分子鎖中の水酸基がNCO/OH 比の増加により減少するため、親水性が低下し、吸水率が減少したと考えられる。

また、吸水性ポリウレタンの $T_g$ は220～230℃を示し、MOLあるいはKL系のポリウレタンに比較して低い値を示した。これは、前述のように親水性を高めるためにNCO/OH 比を1以下としたためと考えられる。しかし、 $T_g$ が200℃以上であったことから、実用上の支障はないと考えられる。

次にアセトンを発泡剤として使用して吸水性の改良を試みた。アセトンの添加量に

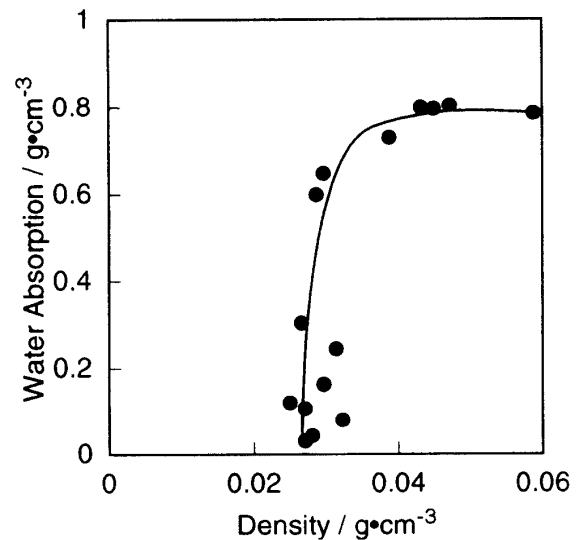


Fig.7 Change of water absorption plotted against density for PU foams.

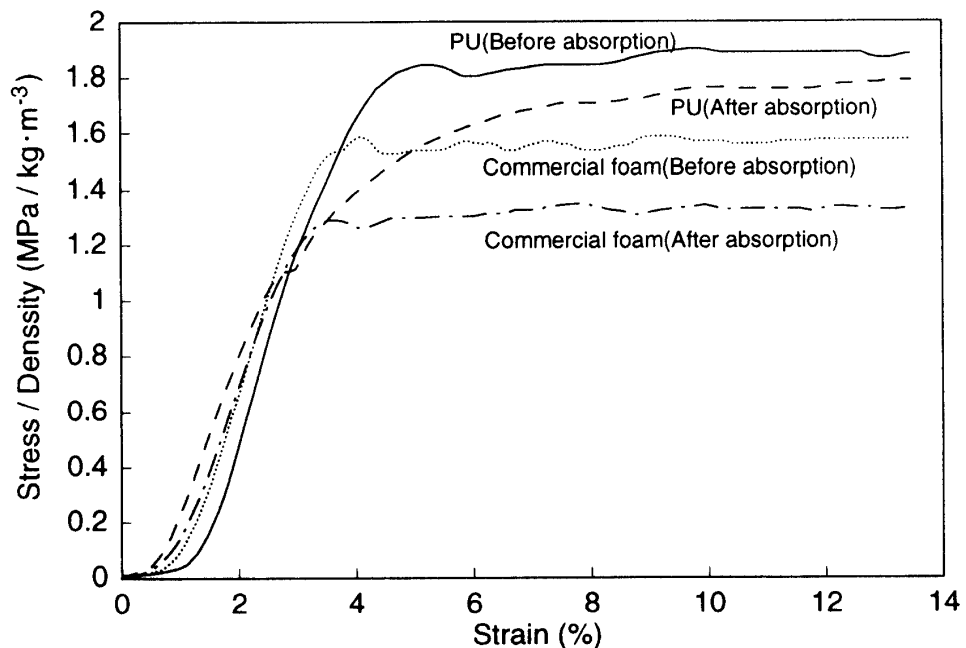


Fig.8 Stress-Strain curves of PU foams and commercial foams.

対するポリウレタンの密度や吸水率はバラツキが大きく、顕著な結果は得られなかったが、全体的にはアセトン添加量が余り増加すると密度や吸水率は減少する傾向を示した。図7にはアセトンを添加した吸水性フォームの密度に対する吸水率を示す。その結果、 $0.03\text{g/cm}^3$ 前後の密度の場合には、吸水率が $0.25\text{g/cm}^3$ 以下とかなり低い値を示した。しかし、密度が $0.04\text{g/cm}^3$ 以上となると吸水率が飛躍的に向上し、市販吸水性フォームの約80%の吸水率まで向上した。この結果より吸水性ポリウレタンの密度は吸水率に大きく影響することが明かとなった。

図8には調製された吸水性ポリウレタンと市販の吸水性フォームの吸水前後の応力-歪み曲線を示す。その結果、両者ともに吸水により強度がやや低下するが、吸水性ポリウレタンは市販の吸水性フォームに比較して強度が高く、吸水後、強度が低下した状態でも乾燥した市販吸水性フォームより高い値を示した。このことから、今回調製された吸水性ポリウレタンは、実用的に優れていると考えられる。

さらに電子顕微鏡によるセルの形態的観察を行い、吸水性ポリウレタンと市販の吸水性フォームの比較を行った。図9及び10にアセトンを2%及び10%添加した場合の吸水性ポリウレタンの電子顕微鏡写真を示す。それぞれの吸水性ポリウレタンはセル膜が破壊され、

連通化構造をとっている。このようにセル膜が連通化することにより、毛細管現象により水が吸収され、吸水性ポリウレタンの吸水性が向上している。しかし、アセトン添加量が多いと、ポリウレタンフォーム生成時のアセトンの気化による生成ガス量及びセル内圧力の増加により、セルの容積が増加し、さらにセル骨格が細くなり一部破壊されている。よって、毛細管現象による吸水力が低下することから、過剰にアセトンのような発泡剤を添加すると吸水率が低下すると考えられる。

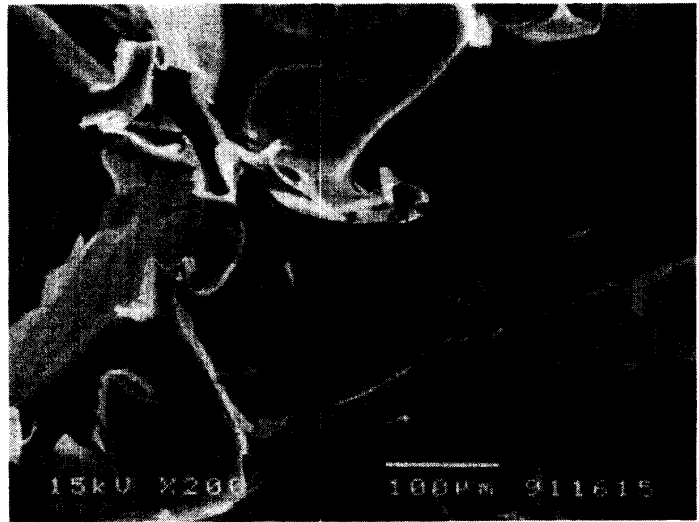


Fig.9 Scanning electron microphotograph of PU's containing 2% acetone.



Fig.10 Scanning electron microphotograph of PU's containing 10% acetone.

#### 4. 結論

以上の結果から、次の結論が得られた。

- ①ポリウレタンフォームはMOLあるいはKLを用いて調製が可能で、これらがポリウレタン分子鎖中でハードセグメントとして働くことから、ポリウレタンの $T_g$ や圧縮強度、弾性率は増加した。
- ②吸水性ポリウレタンフォームはMOLとKLを用いて調製でき、その $T_g$ は220～230℃と他のポリウレタンと比較して低い値を示したが、実用的にはほとんど問題ない。
- ③吸水性ポリウレタンフォームの吸水率は最大で市販フォームとほとんど差のない0.9g/cm<sup>3</sup>を示した。また、吸水率は密度に依存しており、密度を0.04g/cm<sup>3</sup>前後に調整することにより、吸水性を向上させることが出来た。
- ④吸水性ポリウレタンフォームの圧縮強度は、吸水後に若干低下するが市販フォームに比較していずれも高い値を示し、花を指した場合の安定性が高いと考えられる。
- ⑤吸水性ポリウレタンフォームの電子顕微鏡による観察の結果、過剰にアセトンのような発泡剤を添加した場合には、セル容積の増加やセル骨格の破壊により毛細管現象による吸水力が低下し、ポリウレタンフォームの吸水率は減少する。

#### 参考文献

- [1] J. Nakano, Y. Izuta, T. Orita, H. Hatakeyama, K. Kobashigawa, K. Teruya and S. Hirose, *Sen'i Gakkaishi*, 53(10), 416 (1997)
- [2] 小橋川健、畠山兵衛、福井工業大学研究紀要、第27号、243 (1997)
- [3] H. Hatakeyama, S. Hirose, T. Hatakeyama, K. Nakamura, K. Kobashigawa and N. Morohoshi, *J. Macromol. Sci.*, A32(4), 743 (1995).
- [4] 渡嘉敷唯章、廣瀬重雄、畠山兵衛、繊維学会誌、51(3)、118 (1995)
- [5] S. Hirose, K. Kobashigawa and H. Hatakeyama, *Sen'i Gakkaishi*, 50, 538 (1994)
- [6] 廣瀬重雄、小橋川健、畠山兵衛、熱測定、21(3)、114 (1994).
- [7] 諸星紀幸、廣瀬重雄、畠山兵衛、渡嘉敷唯章、照屋輝一、繊維学会誌、51(3)、143 (1995).
- [8] J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology" in *High Polymers Vol. XVI, Part I*, Interscience, New York, 1962, p.103.
- [9] J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology" in *High Polymers Vol. XVI, Part I*, Interscience, New York, 1962, p.251.
- [10] 今井嘉夫、「ポリウレタンフォーム」、高分子刊行会、1987、p.41.

(平成9年11月5日受理)