

植物芳香族系高分子リグニンの白色化を通じた機能素材創製

(産総研) ○敷中一洋

＜緒言＞ 脱炭素社会実現に向けた化石資源代替を目的に植物の有用化成品としての利用が世界的に取り組まれており、近年植物非可食部を構成する多糖類およびリグニンの機能素材利用が期待されている。多糖類はナノファイバーなどの機能素材として用途検討が広くなされているが、芳香族系高分子リグニンの用途は燃料が主である。リグニンの素材利用においては茶～黒色の着色が課題であることを受け、本研究グループでは置換基修飾を通じたリグニン包摂「Solvent-Control Encapsulation (SCE)」による白色化反応を開発した¹⁾。本反応は各種手法で抽出されたリグニン誘導体に適用可能であり、得られる白色リグニンは従前に無い高い意匠性がありながらも機能素材としての用途可能性を持つ。本発表ではリグニン誘導体の白色化機構と白色リグニンの特性 (熱安定剤特性・絶縁性など) を報告する。

＜実験手法＞ 既報²⁾に従い調製した同時酵素糖化粉碎由来のリグニン誘導体 (SESC リグニン) ないしリグノスルホン酸 (TCI 製) を混合溶媒中で有機イソシアネートと混合、50℃で5時間攪拌しリグニン水酸基とイソシアネートの反応をおこなった。反応物はろ過で回収し真空乾燥をおこない、FT-IR, 色空間測定, 熱重量測定等により分析した。また反応物における有機イソシアネートの重量比を高温メタノールによるウレタン結合分解で生じるカルバミン酸より定量した。またプレス機により反応物ないし反応物とポリカプロラクタム (PCL) の熱混練複合物の製膜をおこない、熱重量測定により耐熱性を抵抗率計により体積抵抗率をそれぞれ評価した。

＜結果・考察＞ 水/エタノール混合溶媒中におけるリグニンと有機イソシアネートの反応を通じリグニン分が 50 ~ 60 wt%以上含まれる粉体状白色リグニンが得られる。水ないしエタノール単一溶媒における反応では白色化が起こらずかつアルキル鎖修飾反応においては一定 (4) 以上の炭素数を持つアルキル鎖でのみ白色化反応が進行することから、極性の異なる混合溶媒中における一定の高さを持つ官能基のリグニンへの修飾が「白色化 = リグニン包摂」に必要であることが示唆される。

白色リグニンは溶媒キャスト・乾燥により透明塗工膜となる (Figure a)。更に SESC リグニンは自身の優先的熱分解と芳香族水酸基によるラジカル捕捉を通じ、高分子に対する耐熱フィラーとして機能する³⁾が、白色 SESC リグニンも同様に PCL の熱分解温度を飛躍的に向上させる (Figure b)。このように白色リグニンは従来リグニンにない高い意匠性がありながらも熱安定剤としての用途可能性を持つ。

またリグニン白色化は有機ジイソシアネート修飾でも達成出来、キシリレンジイソシアネート (XyDNCO) 複合白色リグニンは例えば体積抵抗率 (10^{13} オーダー) において従前のノボラック型フェノール樹脂に匹敵しさらに複合により PCL の体積抵抗率が增加する事から、電気絶縁性白色芳香族系高分子としての用途が期待される。

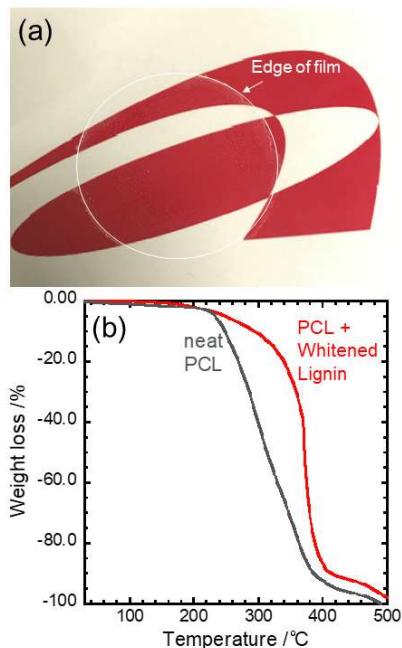


Figure. Photographs of the transparent film consisting of hexyl modified SESC lignin obtained by solvent casting. (b) Thermo-gravimetric analysis of a mixture of poly(ϵ -caprolactone) (PCL; M_n = 10 000) and heptyl modified SESC lignin. (PCL: lignin = 95 : 5 w/w%).

＜謝辞＞本研究は JST 未来社会創造事業 (JPMJMI19E8) の委託および科研費基盤研究(B) (21H02007) の支援を受けて実施しました。深謝申し上げます。

＜参考文献＞ 1) K. Shikinaka et al., *Green Chem.*, **2022**, 24, 3243. 2) K. Shikinaka et al., *Green Chem.*, **2016**, 18, 5962. 3) K. Shikinaka et al, *J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 837; H. Sotome et al, *Polym. Degrad. Stab. A*, **2020**, 179, 109273.

Creation of functional materials from lignin, a plant aromatic polymer, via its whitening, Kazuhiro SHIKINAKA: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Nigatake, 4-2-1, Miyagino-ku, Sendai 983-8551, Japan, Tel: 022-237-8014, E-mail: kaz.shikinaka@aist.go.jp