

# リグニン骨格に関連する芳香核構造を 分子鎖中に有する高分子の合成と物性

畠 山 兵 衛\*・広 瀬 重 雄\*\*

## Synthesis and Physical Properties of Polymers Containing Lignin-Related Aromatic Structures in the Molecular Chain

Hyoe HATAKEYAMA and Shigeo HIROSE

High-performance polymers such as polystyrenes, polyesters and polyethers were newly synthesized from phenols obtained by the degradation of lignin. New types of polyurethanes were also prepared from lignin. The chemical structures of these polymers were planned by molecular design. The obtained polymers were studied with respect to the relationship between chemical structure and physical properties such as thermal and mechanical properties. Physical properties of poly(4-hydroxystyrene) derivatives were found to be affected by hydrogen bonding between hydroxyl groups. Polyesters and polyethers having methoxy- and dimethoxyphenylene groups in the main chain showed excellent thermal stability and some polyesters showed liquid crystalline properties at high temperatures. Polyurethanes containing lignin showed sufficient physical properties for practical uses. In the above studies, physical properties of high-performance polymers and polyurethanes could be controlled by arranging lignin-related aromatic structures at the appropriate position in the polymer structure. These results suggest that lignin can be utilized more effectively as a raw material for synthetic polymers.

### 1. はじめに

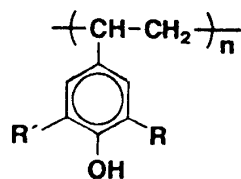
本稿においては、植物の主要構成成分の一つであるリグニン由来のフェノール類を分子鎖中に組み込んだ高分子の合成及び物性に関する著者らの研究結果についてレビューする。

高分子の機能や物性は、高分子の高次構造を介して一次構造に強く依存している。従って、この一次構造を規定することによって、高分子の機能や物性を制御する方法、いわゆる分子設計に基づいて、リグニン骨格に関連する芳香核構造を分子鎖中に組み込むことにより、熱分解温度や機械的強度が汎用高分子に比べて高い高分子、或いは融解温度より上で液晶構造を形成し、規則性の高い分子配列をとるなどの特性を有するいわゆる高性能高分子の合成が可能である。我々の研究グループでは分子鎖中にリグニンに特有の構造である4-ヒドロキシフェニル、グアヤシル、シリンギル構造等を組み込んだ高分子を合成し、その分子特性を調べた。図1に近年我々の研究グループで合成された、分子鎖中に4-ヒドロキシフェニル、グアヤシル、

---

\* 応用理化学科 \*\* 工業技術院物質工学工業技術研究所

**Polyhydroxystyrene derivatives [I, II and III]**

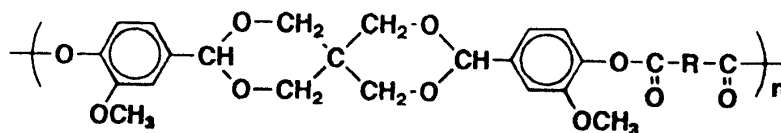


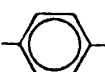
[I] : R, R' = H

[II] : R = OCH<sub>3</sub>, R' = H

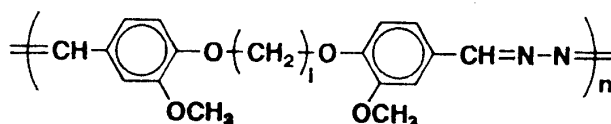
[III] : R, R' = OCH<sub>3</sub>

**Polyesters with spiro-dioxane rings [IV]**



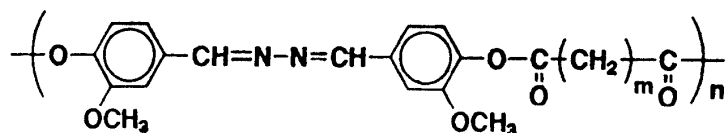
R :  $\left( \text{CH}_2 \right)_n$  , 

**Polyethers with methoxybenzalazine units [V]**



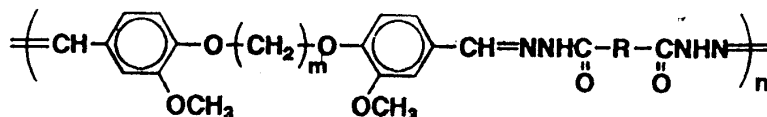
I = 4, 6 and 8 (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> and C<sub>8</sub>)

**Polyesters with methoxybenzalazine units [VI]**



m = 4, 6 and 8 (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub> and C<sub>8</sub>)

**Polyacylhydrazones having guaiacyl units with alkylene groups [VII]**



m : 2, 4, 6

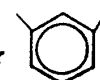
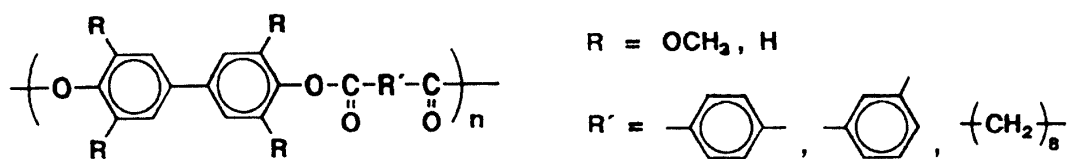
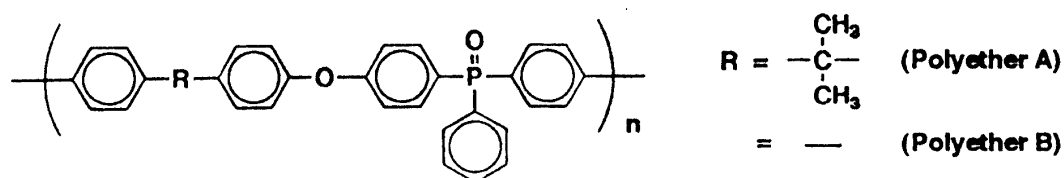
R :  $\left( \text{CH}_2 \right)_4$  or 

図 1 - a リグニン関連型構造を分子鎖中に有する高性能高分子の化学構造

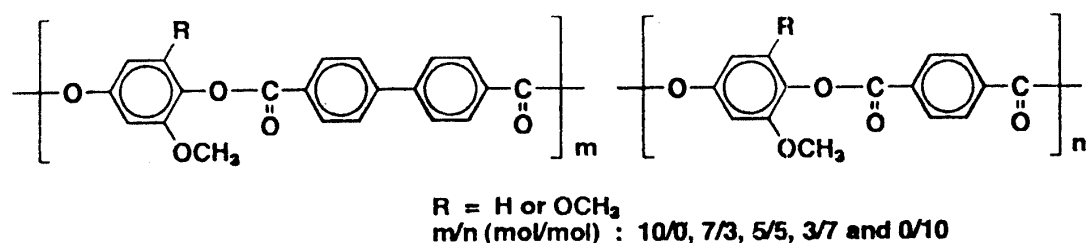
**Polyesters with syringyl-type biphenyl units [VIII]**



**Aromatic polyethers with phosphine oxide groups [IX]**



**Copolyesters with gualacyl and syringyl groups [X]**



**Copolyesters with syringyl groups [XI]**

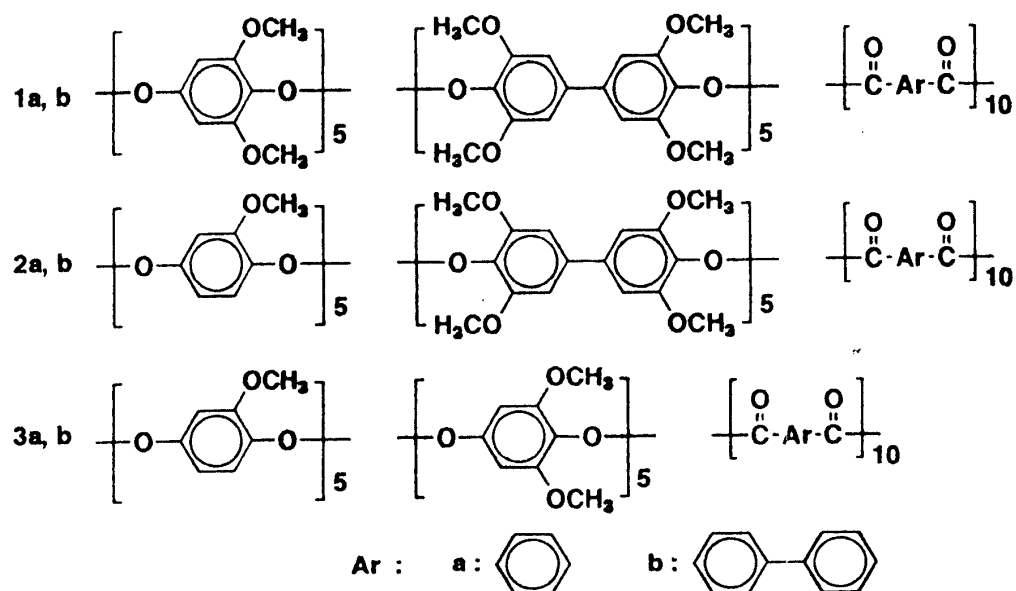


図1 - b リグニン関連型構造を分子鎖中に有する高性能高分子の化学構造

シリリングル構造等を有するポリスチレン、ポリエーテル、ポリエステル等の化学構造を示す。これらの新規高分子は、高機能高性能高分子、耐熱性高分子及び液晶性高分子に分類されるので、以下にそれぞれについて記述する。また、環境負担の低減を目的とするポリウレタン誘導体を合成したので、それについても述べる。

## 2 高機能性高性能高分子

機能性を有する高分子としては、主鎖に導入したペンダントグループに活性基を有する高分子が考えられる。リグニンの場合には芳香核にフェノール性の水酸基を有し、それが活性基として反応にあずかることが多い。そこで、芳香核の4-位に水酸基を有するポリスチレン誘導体を合成した。

ポリスチレン誘導体：ポリ(4-ヒドロキシスチレン) [I]、ポリ(4-ヒドロキシ-3-メトキシスチレン) [II]、ポリ(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメトキシスチレン) [III]、およびそれらのアセチル化物は4-ヒドロキシベンズアルデヒド、バニリン及びシリンガルデヒドから合成された[1]。

上記のポリヒドロキシスチレン誘導体の分子量は重合条件を変えることにより、 $6.6 \times 10^3$  から  $3.7 \times 10^5$  の範囲で制御した。分子量分布は2.2から4.3の範囲であった。ポリスチレン誘導体の示差走査熱量測定(DSC)による $T_g$ は化学構造と分子量の差異により、320 Kから450 Kの範囲で変化した。芳香核の4-位へのヒドロキシル基の導入により、 $T_g$ は顕著な影響を受けた。すなわちポリヒドロキシスチレン[I]、[II]及び[III]の $T_g$ は通常のポリスチレンに比較すると、10-60 K高くなる。一方、芳香核の3-位にメトキシル基が導入すると、 $T_g$ が低下し、また4-位のヒドロキシル基をアセチル化しても、 $T_g$ は顕著に低下する。これらの結果から、水素結合が分子運動に大きな影響を与えることが明かとなった。さらに、本ヒドロキシスチレン誘導体は生分解性である[2、3]。

## 3. 耐熱性高性能高分子

リグニンを特徴づける構造として芳香核がある。芳香核は化学的に安定であるため、一般に耐熱性高分子の構造に組み込まれることが多い。そこで、我々は以下に述べるような耐熱性高分子の合成を試みた。

スピロジオキサン環を有するポリエステル：ポリエステル(IV)はバニリン及びペンタエリスリトールから合成された3,9-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro-[5,5]undecaneを塩化テレフタロイル或いは塩化セバコイルと反応させて得られた[1]。熱重量測定(TG)による熱分解温度 $T_d$ はIV-テレフタレートで568 K, IV-セバケートで527 Kであった。IV-テレフタレートではDSCにより $T_g$ が観測されなかったが、IV-セバケートでは $T_g$ が363 Kに認められた。X線回折によれば、IV-テレフタレートは結晶性であり、IV-セバケートは非晶性である。

メトキシベンザルアジン構造を有するポリエーテル及びポリエステル: 鎖長の異なるアルキレン鎖 (C<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>及びC<sub>8</sub>) を有するポリエーテル[V]及びポリエステル[VI]をバニリンを原料として合成した [1]。ポリエーテル[V]は 4,4'-alkylenedioxybis(3-methoxybenzaldehyde) と hydrazine monohydrate とを反応させて得られた。ポリエステル[VI]は 4,4'-dihydroxy-3,3'-dimethoxybenzalazineと 2 塩基酸クロリドを反応させて得られた。ポリエーテルの $T_g$ は、V-C<sub>4</sub>, 574K, V-C<sub>6</sub>, 570 K, V-C<sub>8</sub>, 571 Kであった。ポリエステルの $T_g$ は、V-C<sub>4</sub>, 533K, V-C<sub>6</sub>, 541 K, V-C<sub>8</sub>, 539 Kであった。X線回折の結果によれば、ポリエーテル、ポリエステルの両者とも高結晶性である。このように、フェノール性水酸基のオルト位にあるメトキシ基の影響を、ポリマー分子鎖の他の構成分子構造を適当に変えることによって除き、高結晶性高分子を合成することが出来る。

ポリアシルヒドラゾン誘導体: アルキル鎖と結合した2つのグアヤシル基を繰り返し構造単位中に有するポリアシルヒドラゾン誘導体[VII]がバニリンと 2 臭化アルカンを原料として合成された [1]。合成されたポリヒドラゾン誘導体の固有粘度、 $T_g$  及び $T_d$ は表1に示す通りである。表1の結果から芳香環を含む構造が多いほど分子鎖が剛直になることが分かる。

表1 ポリヒドラゾン誘導体[VII]の固有粘度、 $T_g$  及び $T_d$ 。 [1]

-(CH <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> -	-R-	$\eta_{inh}$ , dl/g	$T_g$ , K	$T_d$ , K
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	0.56	394	609
4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	0.60	358	609
6	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	0.53	363	610
2	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-	460	622
4	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.92	450	618
6	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	0.95	430	615

シリリング型ビスフェニル構造を有するポリエステル: ポリエステル[VII]は2,6-ジメトキシフェノールから合成された4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethoxybiphenylを原料として得られた [1]。合成されたポリテレフタレート、ポリイソフタレート及びポリセバケートの $T_g$ はそれぞれ、614 K, 618 K及び588 Kであった。ポリテレフタレートは分解まで相転移を示さない。しかし、ポリイソフタレート及びポリセバケートは、それぞれ525 K及び 365 Kに $T_g$ を示す。ポリセバケートの $T_g$ が低いのは柔軟なアルキル鎖を有するためであろう。

ホスフィンオキシド構造を有するポリエーテル: ホスフィンオキシド構造を有するポリエーテル[X]をbis(4-fluorophenyl)phenylphosphine oxide とビスフェノールを反応させて合成した [1]。得られた芳香族ポリエーテルの固有粘度、 $T_g$  及び $T_d$ は表2に示す通りである。ポリエーテルX-Bの $T_g$  及び $T_d$  はポリエーテルX-Aのそれよりも高い。これはビフェニル構造

の結合解離エネルギー及び剛直性がジフェニルプロパン構造のそれらよりも小さいためであると考えられる。

表2 ホスフィンオキシド構造を有するポリエーテル[X]の固有粘度、 $T_g$  及び $T_d$  [1]

	$\eta_{inh}$ , dl/g	$T_g$ , K	$T_d$ in $N_2$ , K
Polyether A	0.63	470	778
Polyether B	0.48	498	808

#### 4. 液晶性高性能高分子

リグニンに特有な芳香核を一定の規則性を持たせて主鎖中に組み込むことにより、液晶性を有する高分子を合成することが可能である。以下にその合成例及び得られた高分子の物性について述べる。一般に、芳香環などの剛直な単位がエステルやアミド基でつながれた高分子は、一定の温度以上で分子鎖がのびきった棒状の形態をとり、液晶状態を形成する。この場合、分解温度以下で液晶構造を形成させるために、屈曲構造や置換基などを分子鎖中に適度に導入して液晶転移温度を制御することが必要である。

グアヤシル及びシリリングル構造を有するポリエステル共重合体：ポリエステル共重合体[X, XI]はグアイアコールと2,6ジメトキシフェノールを原料として合成された[4, 5]。  $T_d$  は約630 Kであり、ポリエステルXでは $R = H$ 構造を有する誘導体( $m/n=7/3, 5/5$ )のみが570 K付近で液晶性を示す。対称性の高いシリリングル誘導体は分解温度以下では液晶転移は示さず、適当な $m/n$ 比すなわち剛直性を有する、対称性の低いグアイアシル誘導体のみが液晶性を示すと理解される。表3にポリエステルXIの $T_g$  及び液晶転移温度( $T_{lc}$ )を示す。対称性の高いシリリングル構造及び剛直性の高いビフェニル構造を有するポリエステルがそうでないポリエステルよりも高い $T_g$  を示すことが分かる。液晶性を示すポリエステルについて $T_{lc}$ を比較すると、 $T_g$  の場合と同様な傾向が認められる。

表3 ポリエステル[XI]の $T_g$  及び液晶転移温度( $T_{lc}$ ) [5]

Polester	$T_g$ (K)	$T_{lc}$ (K)
1a	436	568
1b	443	--- <sup>(a)</sup>
2a	447	578
2b	468	---
3a	413	518
3b	421	598

(a) Not observed.

## 5. リグニンを分子鎖中に組み込んだ生分解性高分子

ポリウレタン (PU) はシート或いはフォームのどちらの形状にも容易にすることが出来る 3 次元架橋高分子であるため、産業用或いは家庭用に幅広く使用される汎用材料である。基本的には水酸基を有する化合物とイソシアネートの反応により、調製できるため、リグニンも原料として利用できる。リグニンをポリウレタンの分子鎖中に組み込んだ場合には、物性的にも非常に優れ、機械的強度の高い高分子となり、また非常にゆっくりと生分解するため、建築材料及び家具用材料としての用途が期待される。

PUの調製に於いては、リグニン系の原料としては、クラフトリグニン (KL)、ソルボリシスリグニン (SL) 等が利用可能である。分子量及び分子の柔軟性を調整するために、各種の分子量を有するポリエチレングリコール (PEG) 或いはポリプロピレングリコール (PPG) 等を使用する。イソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) やトリレンジイソシアネート (TDI) 等を用いる。さらに、反応を調整するために、界面活性剤や触媒を添加する。合成されたリグニンに由来する構造を含むPUの化学構造を模式的に示すと図2のようになる[6]。

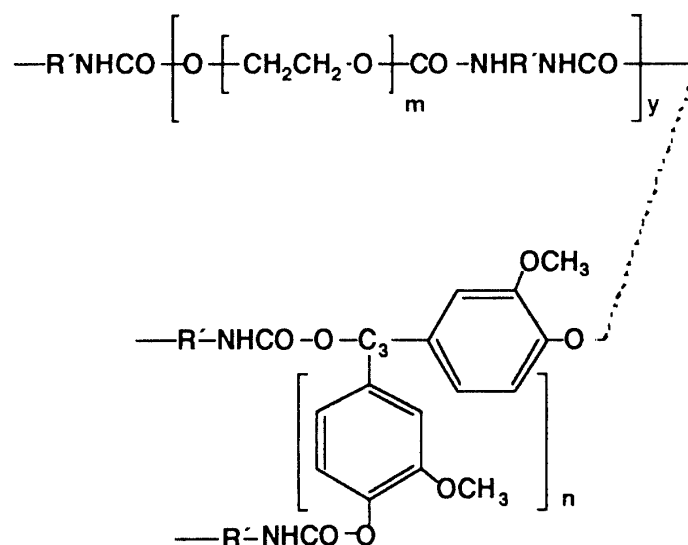


図2 リグニンから誘導されるポリウレタンの化学構造の模式図

PUの $T_g$ 及び $T_g$ は分子鎖中に含まれるリグニンの含有量に支配される。通常 $T_g$ は分子鎖中の糖或いはリグニンの含有量が増大すると若干下がる傾向をしめす。この理由は糖の場合には、糖の $T_g$ が相対的に一般のPUより低いためであり、リグニンの場合には、リグニン中のフェノール性水酸基とイソシアネート基との間の解離温度がアルコール性水酸基とイソシアネート基との間のそれよりも低いためである[7]。PU分子鎖中の糖或いはリグニンの含有量が増大すると $T_g$ は顕著に高くなる。また、PU中に於けるSL含有量、架橋密度及び $T_g$ の関係について述べると、SL含有率が $T_g$ に与える影響は架橋密

度よりもはるかに顕著である。機械的性質についても、強度及び弾性率ともにPU分子鎖中に於けるリグニン含有率が増大すると高くなる。さらに、リグニンは分解速度は遅いが、本質的には生分解性であるため、環境適合材料としても有望である。

## 6. おわりに

上述のように、分子量、相転移温度、結晶性、液晶性等の各種の分子特性は芳香核、水酸基、メトキシル基等の分子配置を分子設計に基づいて工夫することにより、相当程度まで制御することが可能であり、リグニン分解物から得られるフェノール類利用の可能性を示す。リグニン骨格に関連した構造を有する芳香核を分子鎖中に組み込んだ高分子は、エンジニアリングプラスチック等の高性能材料やポリウレタン等の汎用材料としての展開が可能である。さらに、基本的に生分解性であるため、環境適合材料としての用途開発も可能である。ブラジルのBiocarbo社がユーカリの製炭過程に於ける副産物として、シリンゴールの生産を企画していることや、米国のRepap社がアルセルリグニンの生産を試験的に行っていること等を考慮すると、リグニン利用が必ずしも夢とばかり言い切れなくなっている。植物性原料は石油資源の枯渇、環境問題の深刻化等に対処するための可能性を示すとも言えよう。

## 参考文献

- [1] H. Hatakeyama, S. Hirose and T. Hatakeyama, "High Performance Polymers from Lignin Degradation Products" in "*Lignin Properties and Materials*" (W. G. Glasser and S. Sarkanen, Eds.), ACS Symposium Series 397, ACS, Washington D. C., **1989**, pp. 205.
- [2] H. Hatakeyama, E. Hayashi and T. Haraguchi, *Polymer*, **18**, 759 (1977).
- [3] T. Haraguchi and H. Hatakeyama, "Biodegradation of Lignin-Related Polystyrenes" in "*Lignin Biodegradation: Microbiology, Chemistry and Potential Applications*" (T. K. Kirk and H-M. Chang Eds), CRC Press, Florida, **1980**, pp. 147.
- [4] S. Hirose, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Sen-i Gakkaishi*, **47**, T-388 (1992).
- [5] S. Hirose, M. Acevedo and H. Hatakeyama, *Rept. Polym. Phys., Japan*, **37**, 141 (1994).
- [6] H. Hatakeyama, S. Hirose, K. Nakamura and T. Hatakeyama, "New Types of Polyurethanes Derived from Lignocellulose and Saccharides" in "*Cellulosics: Chemical, Biochemical and Materials Aspects*" (J. F. Kennedy, G. O. Phillips and P. A. Williams Eds), Ellis Horwood, Chichester, **1993**, pp. 525
- [7] K. Nakamura, T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Polymers for Advanced Technologies*, **3**, 151 (1992).

(平成7年12月8日受理)