

白色化リグニンの中性子散乱による構造評価

産業技術総合研究所化学 プロセス研究部門 敷中一洋

1. Introduction

カーボンニュートラルの実現に向けた化石資源代替を目的にバイオリファイナリーを例としたバイオマスの有効化成品としての利用が世界的に試行されている。その中でも植物はバイオマスとしての貯蔵量・生産量が多大なため用途展開が期待される。特に有効利用が期待される非可食植物バイオマスは主に多糖類と芳香族系高分子リグニンから構成される。多糖類は古くはパルプ原料として用いられており、最近で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。一方リグニンについては燃料としての利用が主であるが、機能素材としての利用は二酸化炭素固定・貯留に繋がるためネガティブエミッションの観点から重要である。リグニンの機能素材利用が進まない理由として茶～黒色の着色が挙げられる。リグニンは抽出法に関わらず一定の着色を持っており、意匠性の高い素材としての利用に向け、着色の除去は必須である。しかしこれまではリグニンの着色を軽減する研究例はあるものの、一時的な着色低減にとどまっていた。

近年申請者はリグニンの「白色化」に世界で初めて成功した。具体的には混合溶媒中におけるリグニンへの置換基導入を経たりグニン誘導体の微粒子化と包摂「**Solvent- Control Encapsulation (SCE)**」を通じ、白色リグニンを合成した。SCEにおいては混合溶媒中における微粒子化と同時の置換基修飾により置換基がリグニン高分子鎖を包摂、光吸収を抑制しリグニンが白色化する。白色リグニンは透明塗工膜・耐熱化剤・絶縁性樹脂・発光素材への用途可能性が確認されている。更に SCE はパルプ廃液として産出される工業リグニンにも適応可能であり、意匠性向上を通じたリグニンの産業利用に寄与する。

一方 SCE を通じたリグニン白色化の機構については未解明の部分が多い。例えば導入する置換基がアルキル鎖の場合、炭素数 4 以下では白色化しないため、一定の高さを持つ置換基の導入が白色化に必要と推察される。しかし白色リグニン微粒子内で置換基とリグニンがどのような構造を取るかについての実験的な知見は得られておらず、前述の考察に対する証拠は無い。この背景を受け、白色度・熱特性・光特性などの機能デザインを通じたリグニン産業利用実現に向けた白色リグニンの構造解析が取り組むべき課題と考えた。

具体的には白色リグニン内部におけるリグニンないし修飾置換基が取る構造の解明を目的とする。SCE においては、極性の異なる二つの溶媒から成る反応場においてリグニン水酸基とイソシアネート基のウレタン結合形成を通じ置換基 (例: C_6H_{13}) を修飾、リグニンを微粒子化しながら置換基で包摂し白色化を達成する。白色リグニン微粒子内では置換基による被覆がリグニン高分子鎖の光吸収を抑制し白色化に寄与していると考えられるが、本構造は実験的に確認出来ていないため、中性子散乱により評価する。例えば、小角中性子散乱で得られる散乱曲線より白色微粒子中のリグニンないし修飾置換基がどのような形状 (例: ブラシ状高分子) を取り分布しているかを明らかにする。形状が特定できたならば、形状に応じた分子特性長 (例: ブラシ状高分子の場合直径ないし平均二乗回転半径) をフィッティングなどにより解析し明らかにする。

2. Experiment

2.1 試料

- ①同時酵素糖化粉碎由来リグニン重水分散液
- ②リグノスルホン酸水分散液

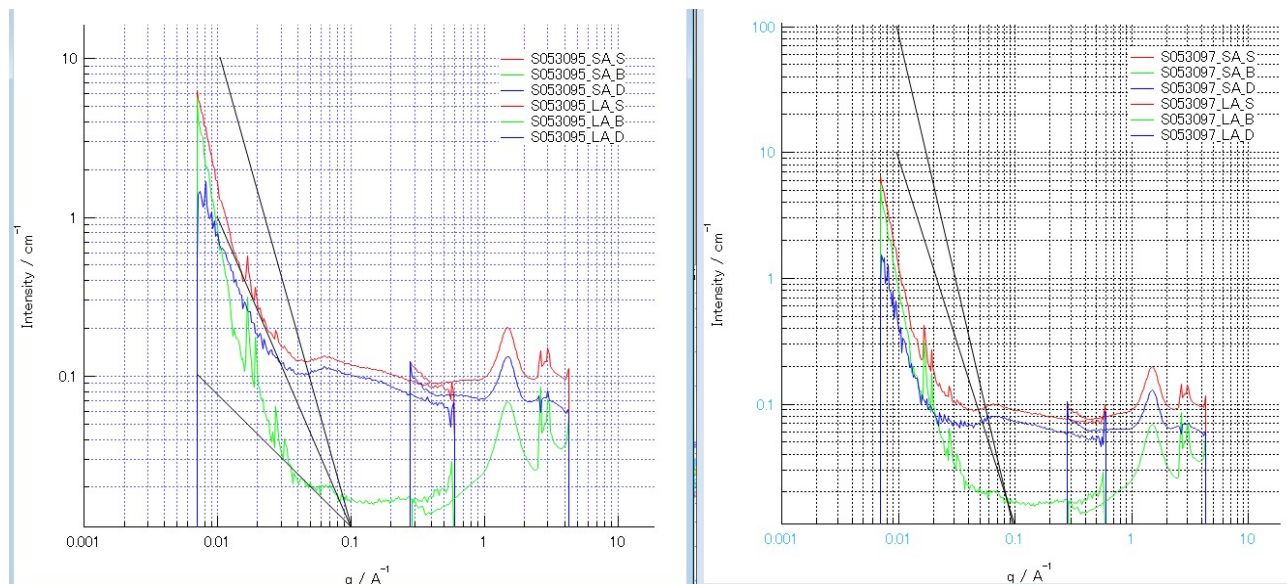
- ③ヘキシルイソシアネート修飾同時酵素糖化粉碎由来リグニン重エタノール分散液
- ④ヘキシルイソシアネート修飾リグノスルホン酸重エタノール分散液
- ⑤フェネチルイソシアネート修飾同時酵素糖化粉碎由来リグニン重エタノール分散液
- ⑥ヘキシルイソシアネート修飾同時酵素糖化粉碎由来シラカバリグニン重エタノール分散液
- ⑦ヘキシルイソシアネート修飾糖化残渣重エタノール分散液

2.2 実験方法

2.1 に記載の試料をそれぞれ専用サンプルホルダーに封入、MLF BL20iMATERIA にて小角中性子散乱 (SANS) を実施した。出力 800 kW で検出器 SE・LA15 および SA を用いて $0.007 \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で測定を実施した。予備測定から各試料の散乱強度を調べ、必要な計数時間を見積もったのち、本測定を実施した。SANS 測定で得られた散乱曲線について $I(q) \propto q^{-E}$ の関係におけるべき乗 E を評価し、リグニンないし置換基が取る分子形状を評価した。更に Cross-section plot (断面 Guinier) より分子特性長 (置換基に覆われたリグニンポリマーブラシの長さ・直径を想定) を評価する予定である。

3. Results

図として得られた散乱曲線の例を示す。試料からの散乱(SA_S vs LA_S)からバックグラウンド散乱(SA_B vs LA_B)を差し引いた散乱曲線(SA_D vs LA_D)から本測定領域で白色リグニンが明確な構造を持つことが明らかとなった。具体的には $q = 0.6 \sim 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ 付近における明確なピークが確認された。本結果はブラシ状高分子構造の存在 (平均二乗回転半径の存在) を実験的に示唆する。更に $q = 0.007 \sim 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ 付近における $I(q) \propto q^{-E}$ の関係におけるべき乗 E が置換基に応じて異なり、本スケールで異なる会合構造をとることが示唆された。今後試料毎の詳細な比較をおこない、リグニンの構造と各種物性との相関を検討する。



図：置換基の異なる白色リグニン二種から得られた散乱曲線。
 $q = 0.2 \sim 4 \text{ \AA}^{-1}$ におけるピークは寄生散乱および溶媒由来の散乱

4. Conclusion

白色リグニンについて、iMATERIA による SANS 測定を実施した。散乱曲線より白色リグニンにおけるブラシ状高分子構造の存在および置換基に応じて異なる分子会合構造の存在を示唆する結果が得られた。引き続き構造解析を進め、白色リグニンの各種物性との相関を理解し、産業利用実現に向けた構造設計につなげたい。