

草本系ソーダリグニン添加によるフェノール樹脂の高性能化

High-performance Phenolic Resin including Soda Lignin from Herbaceous Crops



扇 剛士 / 中央研究所 開発室 第二チーム

Takeshi Ougi Research & Development Department, Central Research Laboratory

(本研究は、2010年10月に東京で開催された第60回ネットワークポリマー講演討論会にて発表しました)

1 はじめに

近年、石油資源の枯渇・地球環境保全の観点から、植物由来の材料の有効利用が期待されている。植物由来の材料のうち、地球上に最も豊富に存在するセルロースはパルプ原料として利用されており、近年ではバイオエタノールの原料としても注目されている。

一方、リグニンは、天然の芳香族ポリマーとして最も豊富に存在しているにもかかわらず、その用途開発はほとんど進んでいない。リグニン産業が発展しない一因として、原料として安価に入手できるリグニンがほとんどないことが挙げられる。

ハリマ化成では、『自然の恵みを、くらしに活かす』という理念の下、未利用バイオマス資源であるリグニンの工業化を進めている。パルプ製造時の黒液には多量のリグニンが存在するが、黒液のままではリグニンのポテンシャルを活かすことができないため、当社では黒液中リグニンの高純度化を行っている。今回、当社で高純度化した「草本

系ソーダリグニン」を用いて熱硬化性樹脂に関する研究を行ったところ、リグニン添加により高性能化することを見出した。本稿では、当社の「草本系ソーダリグニン」と「リグニン添加熱硬化性樹脂」について紹介する。

2 リグニン

リグニンは、セルロース、ヘミセルロースとともに、植物細胞壁を構成する主要成分である。リグニンの含有率は、針葉樹材で25~35%、広葉樹材で20~25%を占め、草本植物でも15~25%存在する。リグニン構造の基本骨格と構造の模式図を図1、2に示す。リグニンは、基本骨格であるフェニルプロパン単位 (C₆-C₃単位) が酵素により不定形に酸化重合した高分子化合物である。特徴的な官能基としてメトキシル基があり、C₆-C₃単位中のメトキシル基数によって、リグニンの基本骨格はグアイアシル型 (G型)、シリングル型 (S型)、p-ヒドロキシフェニル型 (H型) と称される。

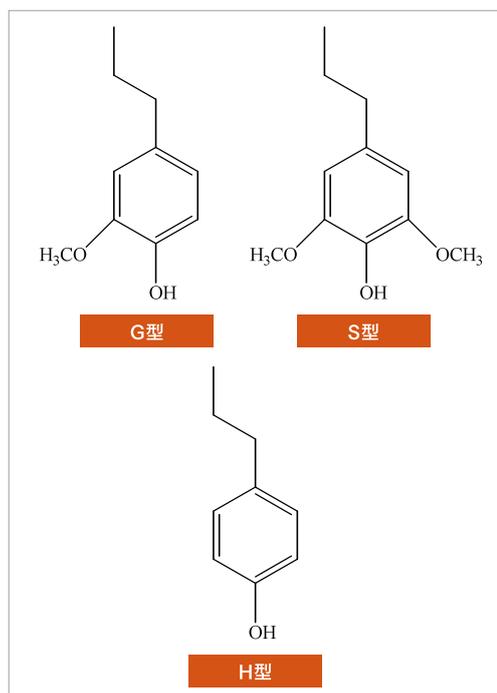


図1：リグニンの基本骨格

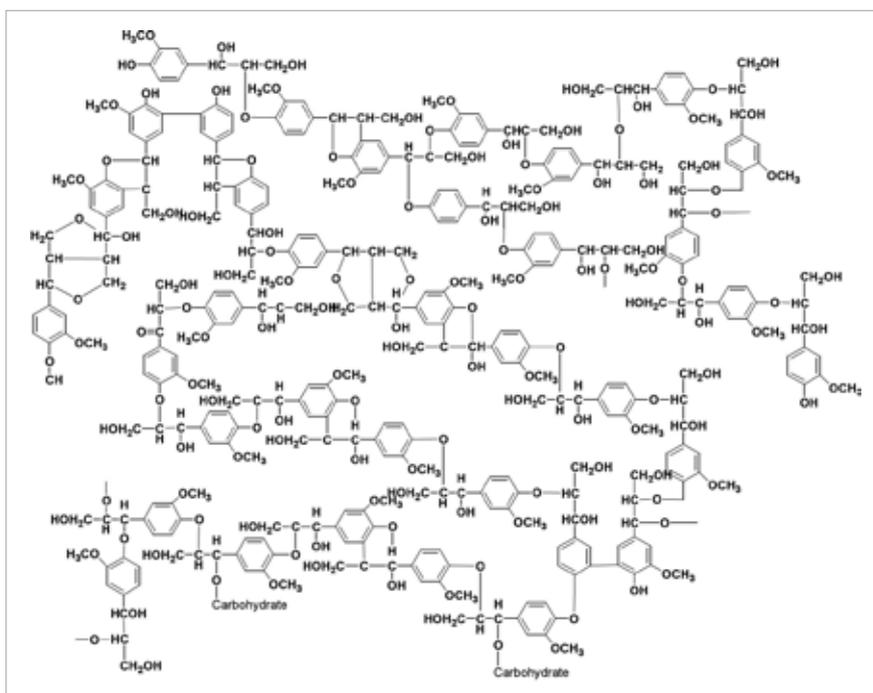


図2：リグニン構造の模式図

2. 1. 植物によるリグニン構造の差異

リグニンは由来により、針葉樹リグニン、広葉樹リグニン、草本リグニンに大別され、構成している基本骨格が異なる。一般に、針葉樹リグニンはG型、広葉樹リグニンはG型とS型、草本リグニンはG型、S型およびH型で構成されているのが特徴である。

2. 2. パルプ化法によるリグニン構造の差異

パルプ製造時の黒液には、セルロースやヘミセルロースから分離されたリグニンが多量に存在する。代表的なパルプ化法と、それとともなうリグニン構造の差異を図3に示す。クラフトリグニンは、パルプ化法の主流であるクラフト法(水酸化ナトリウム/硫化ナトリウムなどで高温高圧処理)由来のリグニンであり、構造中にチオエーテル結合などを有している。リグノスルホン酸は亜硫酸法(亜硫酸/亜硫酸水素カルシウムなどで高温高圧処理)由来のリグニンであり、構造中にスルホン酸基を有している。またソーダリグニンはソーダ法(水酸化ナトリウムでの高温高圧処理)由来のリグニンで、構造中に硫黄を含有しない。

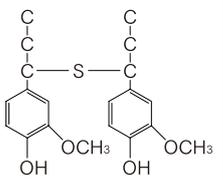
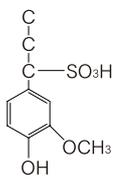
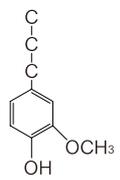
原料	木本		草本
パルプ化法	クラフト法	亜硫酸法	ソーダ法
廃液中のリグニン (基本構造)	 <p>クラフトリグニン</p>	 <p>リグノスルホン酸</p>	 <p>ソーダリグニン</p>

図3：パルプ化法によるリグニン構造の差異

3

当社リグニン開発品の特徴

当社のリグニンは、草本植物を原料とするソーダパルプ製造時の廃液から回収した「草本系ソーダリグニン」である。したがって、当社のリグニンは以下の特徴を有する。

- ・オルソ位がフリーなH型を含むため、高反応性が期待できる(草本リグニン)
- ・パルプ化時の変性が少なく、構造中に硫黄を含まない(ソーダリグニン)

現在、サンプル提供しているリグニンの組成を表1に示す。

表1：当社リグニンの組成

リグニン	80%
水分	3%
灰分	10% 無機成分：主にSiO ₂

4

用途開発(リグニン添加熱硬化性樹脂)

プラスチック材料のひとつである熱硬化性樹脂は、従来から、各種電気分野、自動車分野等の幅広い分野で使用されており、成形品の機械的強度、耐熱性、電気絶縁性等のさらなる向上が求められている。本項では、当社リグニンの原料としての可能性を探るため、リグニンを添加した熱硬化性樹脂を作製し、リグニン添加の効果を調べた。

樹脂成形材料と樹脂成形品の作製フローを図4に示す。当社の草本系リグニンをフェノール樹脂と組み合わせ、木粉をフィラーとしてミキシングロールで成形材料を作製した。そして成形材料を、170°Cで15分のトランスファ成形により成形を行い、図5に示すリグニン添加成形品を得た(草本系成形品)。なお比較として、リグニン無添加、あるいは木本系リグニンを添加した成形品についても作製した(それぞれ、リグニンなし成形品、木本系成形品)。得られた成形品について各種特性を評価した。

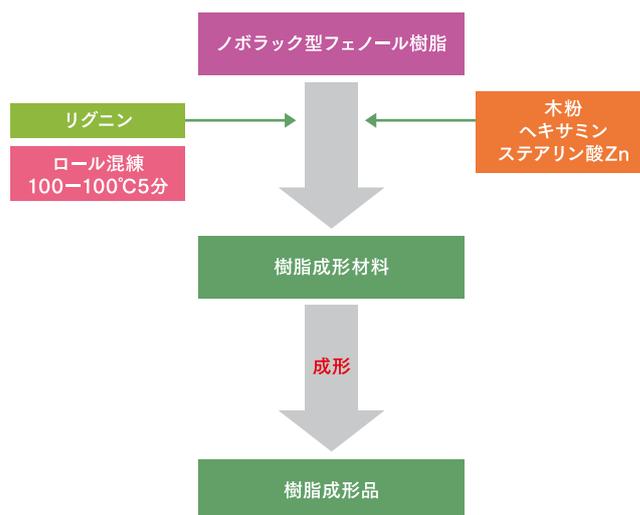


図4：評価用サンプル作製フロー



図5：当社リグニンを添加した樹脂成形品(大阪市立工業研究所にて作製)

4. 1. 耐熱性評価

成形品の固体動的粘弾性測定(周波数1Hz、昇温速度2°C/分)の結果を図6に示す。固体動的粘弾性測定から得られるtan δ曲線のピーク温度(ガラス転移温度、T_g)は、

リグニンなし成形品では $T_g=189^\circ\text{C}$ に対して、草本系成形品、木本系成形品では $T_g=206^\circ\text{C}$ となり、リグニン添加による耐熱性の向上が認められた。

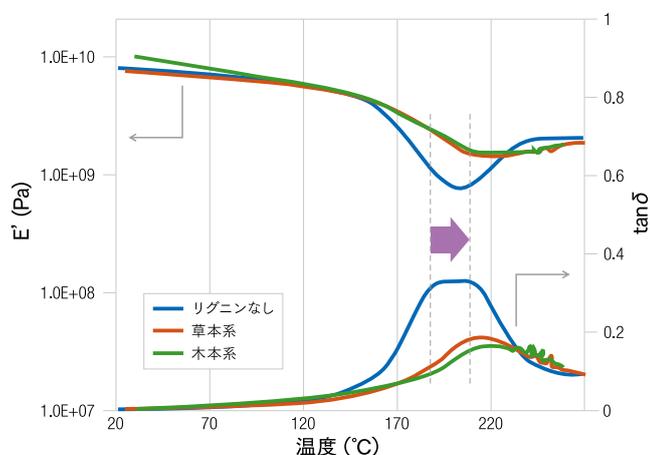


図 6：成形品の動的粘弾性測定

4. 2. 熱膨張評価

成形品の熱機械分析 (TMA) の結果を図7に示す。TMA曲線の傾きから 100°C での線膨張係数を求めたところ、リグニンなし成形品の線膨張係数は 5.0×10^{-5} ($1/^\circ\text{C}$) に対して、草本系成形品と木本系成形品の線膨張係数は 4.1×10^{-5} ($1/^\circ\text{C}$) であった。すなわち、リグニン導入により熱膨張しにくい成形品が得られたといえる。

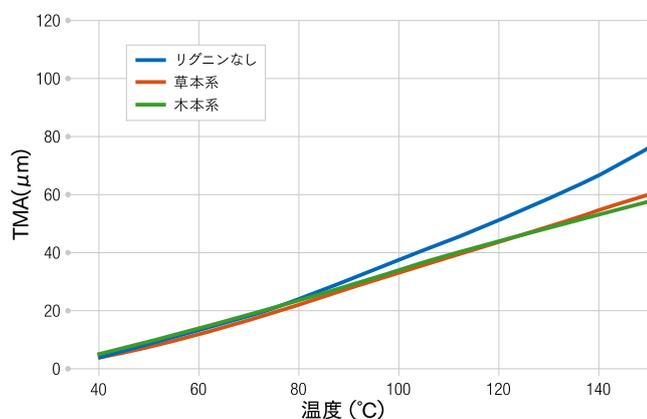


図 7：成形品の TMA 測定

4. 3. 電気的特性評価

成形品の周波数 1 GHz における誘電率を図8に示す。リグニンなし成形品の誘電率4.25に対して、草本系成形品と木本系成形品では誘電率4.19となり、リグニン導入により誘電率の低下が認められた。また成形品の体積抵抗率を図9に示す。草本系成形品の体積抵抗率は 1.2×10^{12} ($\Omega \cdot \text{cm}$) となり、リグニンなし成形品、あるいは木本系成形品の体積抵抗率よりも高かった (それぞれ 1.7×10^{11} ($\Omega \cdot \text{cm}$), 5.6×10^{11} ($\Omega \cdot \text{cm}$))。すなわち草本系リグニン導入により電気絶縁性が向上したといえる。

以上のことより、当社の草本系ソーダリグニンをノボラ

ック樹脂に添加することで、耐熱性・電気絶縁性に優れた成形品ができることが分かった。

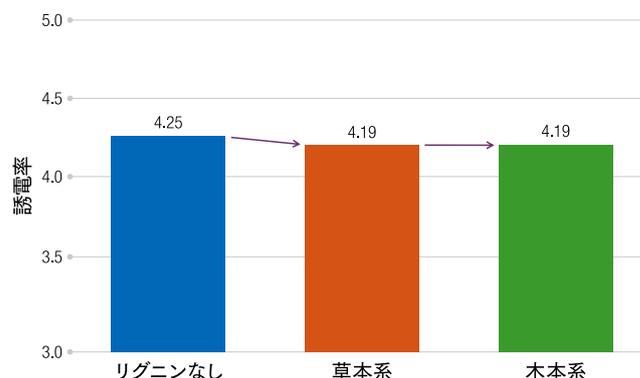


図 8：成形品の誘電率測定

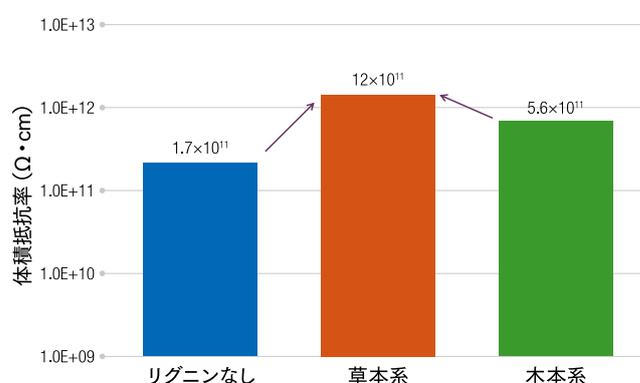


図 9：成形品の体積抵抗率測定

5 おわりに

本稿で紹介したパルプ黒液中のリグニンは、入手性や経済性を考慮すると、最も工業原料として可能性のあるリグニンである。特に草本系ソーダリグニンは、構造の点からも、木本系リグニンより反応性が高いことが期待できる。これまで、木本系リグニンとしては、リグノスルホン酸など工業的に利用されているリグニンもあるが、草本系リグニンの工業化については前例がなく、当社の取り組みが初めてではないかと思われる。

不定形ポリマーであるリグニンは、未だに化学構造が不明瞭な点も多く、化石資源代替材料としてはまだまだ課題点も多い。今回、当社のリグニン添加によって熱硬化性樹脂が高性能化することを紹介したが、その他にもさまざまな用途でリグニンの利用が期待される。

今後、ハリマ化成では、草本系ソーダリグニンの安定供給体制を確立し、当社のリグニンを市場に供給することで、リグニン産業の発展に貢献していきたいと考える。

なお樹脂成形材料と樹脂成形品の作製については、(地独)大阪市立工業研究所で実施していただいた。

<参考文献>

1) Stephen Y. Lin 著 中野準三訳 「リグニン化学研究法」 ユニ出版 (1994)