

農産資源由来リグニンを利用した難燃性材料の開発

ものづくり基盤技術課 出村奈々海、山崎茂一*1、高松周一、川野優希、岡野 優、水野 渡*1

1. 緒言

地球温暖化などの環境問題の解決のため、化石資源の代替資源としてバイオマス資源の利用が進められている。その中で、もみ殻は非可食性のバイオマス資源であり、食糧と競合しないことから利用方法の開発が求められている。そこで、臭素系難燃剤に代わり環境調和型難燃剤として注目されている有機リン系難燃剤に着目した。この難燃剤を、非可食性バイオマス資源を原料に合成できれば、バイオマス度を低下させず機能性を高めることが可能であると考えられる。

本研究では、酸やアルカリ試薬を用いないオルガノソルブ法¹⁾で抽出したリグニンを用いた有機リン系難燃剤の合成を目的に、農産資源であるもみ殻からの高効率なリグニン抽出条件の検討および抽出したリグニンへの含窒素構造の導入とリン酸の付加反応を検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 オルガノソルブ法によるリグニンの抽出

農産資源由来の原料としてもみ殻(コシヒカリ・入善町産)、比較する原料として木粉(杉・氷見市産、岸田木材(株)より購入)の2種を用いた。リグニンの抽出は文献²⁾を参考に行った。原料に対し、1-ブタノール/水(モル比1/4)を加え、加圧反応容器で加熱を行った。有機層を溶媒留去し、得られた固体を抽出リグニンとした。抽出リグニンに含まれる低分子有機化合物の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて行った。

2.2 抽出リグニンへの含窒素構造の導入

文献²⁾を参考に含窒素構造の導入を行った。抽出リグニンを1,4-ジオキサン、酢酸で溶解し、含窒素化試薬(①ジメチルアミン、②1,1,3,3-テトラメチルグアニジン)とホルムアルデヒドを滴下した。これを60°Cで4時間加熱し、含窒素抽出リグニンを得た。窒素導入の有無について炭水窒素自動分析装置を用いて窒素の含有量を測定した。

2.3 含窒素抽出リグニンへのリン酸の付加反応

含窒素抽出リグニンをピリジンで溶解し、塩化ホスホリルを滴下し、1時間攪拌した。これを純水に滴下し、沈殿物をアセトンで洗浄し、生成物を得た。リン酸の付加の有無について核磁気共鳴スペクトル装置を用いて分析を行った。

*1 令和6年3月退職

3. 実験結果および考察

3.1 オルガノソルブ法による抽出条件の検討

オルガノソルブ法は、危険な試薬を用いないうえ、反応溶媒の再利用が可能であるため有用な反応である。この反応を用いて実際のバイオマス原料を用いた抽出条件の最適化を行った。各反応条件での結果を表1に示す。

Table 1 Examination of the reaction of lignin

	原料	反応温度 (°C)	反応時間 (h)	抽出率 (%)
1	もみ殻	120	8	3.4
2	もみ殻	165	4	18.5
3	もみ殻	200	8	44.1
4	木粉	165	4	12.9
5	木粉	200	2	23.2
6	木粉	200	8	40.1

いずれの原料を用いた場合も、反応温度を高くするにしたがって抽出率は増加する傾向が見られた。しかし、もみ殻や木粉に含まれるリグニンが約20%であることから、顕著に抽出率の高い条件では、抽出物にリグニン由来ではない成分が含まれている可能性が考えられる。そこで、得られた各抽出リグニンに含まれる成分を熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析計にて定性分析を行った。得られた成分の一部を図1に示す。

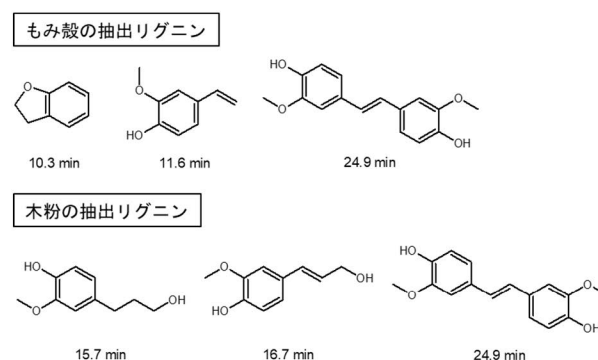


Fig. 1 Ingredients contained in extracted lignin

いずれの条件においてもリグニン由来の芳香族化合物が複数得られた。高温または長時間の抽出では、リグニン由来の芳香族化合物以外に脂肪族化合物のピークが大きく観測されたため、収率が増加した分の多くはセルロースが分解、抽出されたことが原因であると考えられる。抽

出物にリグニン由来の芳香族化合物が高い割合で含まれ、抽出率の高い最適条件として、165°C・4時間(もみ殻)、200°C・2時間(木粉)を最適条件とした。

3.2 種々の抽出リグニンへの含窒素構造の導入

酸やアルカリで抽出したリグニンのマンニッヒ反応²⁾がオルガノソルブ法で抽出したリグニンを用いても進行するか検討した。原料として用いた抽出リグニンの窒素含有率は、もみ殻は165°Cで1.0%、200°Cで0.8%、木粉は200°Cで0.4%、250°Cで0.3%であった。各原料、試薬を用いた反応の結果を表2に示す。収率は原料に対する生成物の重量比とした。

Table 2 The result of the mannich reaction to the lignin

抽出リグニン	窒素試薬	収率 (%)	窒素含有率 (%)
1 もみ殻・165°C	①	15.7	3.1
2 もみ殻・200°C	①	17.5	4.2
3 もみ殻・165°C	②	30.8	3.9
4 もみ殻・200°C	②	34.3	4.4
5 木粉・200°C	①	10.1	3.6
6 木粉・250°C	①	7.1	3.9

窒素試薬①、②での収率の差は、導入する窒素構造のモル質量の差に寄与していると考えられる。もみ殻では高温(200°C)で抽出したリグニンを用いたとき、最適温度(165°C)のものを用いたときより収率が高くなった。これは高温条件で抽出した際に発生するセルロース由来の脂肪族カルボニル化合物が反応に用いられたためと推測される。木粉では高温条件(250°C)ではセルロースの分解があまり進行していないため、最適条件(200°C)と比べ収率が低いものと考えている。また、いずれの抽出リグニンを

用いた場合も生成物中の窒素含有率は約3~4%と増加したため、含窒素構造の導入が進行したと判断した。

3.3 含窒素抽出リグニンへのリン酸の付加

3.2で合成したもみ殻・165°C①、もみ殻・165°C②の含窒素抽出リグニンに対し、リン酸の付加反応を行った。収率はそれぞれ①83%、②24%であった。②を用いた場合溶媒であるピリジンに対し溶解残りが見られ、そのためリン酸の付加が進行しにくかったと考えられる。生成物のNMRではリン酸以外のピークが観測されたことから、反応が進行していると判断した。

4. 結言

オルガノソルブ法によるリグニン抽出条件の最適化を行った。もみ殻では165°C、4時間で最もリグニン由来の芳香族化合物の割合が高く、約20%程度の抽出率を保つ条件となった。また、抽出リグニンを難燃剤として用いるための反応として、含窒素構造の導入では約3~4%窒素が含有したリグニンが得られた。

今後、さらなる生成物の同定や難燃性能の確認を行い、バイオマス由来の添加剤として利用できるか検討していきたい。

参考文献

- 1) 川又ほか, 北海道大学. 博士(工学) 甲第14016号.
- 2) 原田忠克: 難燃性樹脂組成物の製造方法, 特許第6098800号公報(2017)

謝辞

本研究推進にあたりリグニン抽出の最適条件の検討にご協力いただいた三協立山(株)天池様に深く感謝致します。

キーワード: 再生可能有機資源、オルガノソルブリグニン、有機リン系難燃剤

Development of Flame-retardant Materials Using Lignin Derived from Agricultural Resources

Core Manufacturing Technology Section; Nanami DEMURA, Shigekazu YAMAZAKI*¹,
Shuichi TAKAMATSU, Yuki KAWANO, Masaru OKANO and Wataru MIZUNO*¹

Rice husks is a Non-edible biomass resource and is necessary to develop use to avoid competing with food. This time, we focused on organic phosphorus-based flame retardant, which is attracting attention as an environmental harmonious material.

In this study, for the purpose of synthesizing organic phosphorus-based flame retardant agents extracted by the organosolve method, it is a nitrogen structure to the extracted lignin to study high efficiency lignin extraction conditions from agricultural resources. We will report the introduction of nitrogen structures on the lignin and the additional reaction of phosphate.