

# リグニンの化学構造が熱挙動に与える影響 —C6-C3 型 $\beta$ -O-4 人工リグニンポリマーの熱流動性—

森林資源科学講座 森林化学分野 杉山祐介

【緒言】 リグニンの熱運動性の解明は、木材から単離したリグニンの利活用ばかりでなく、機械パルプの製造や無接着剤ボードの製造と関連する重要な課題である。近年、単離リグニンに溶解性が見出され、リグニンの化学構造と熱溶解性との相関が、特に注目されている。しかし、好適な高分子リグニンモデルがなかったために、この解明は殆ど進んでいない。当研究室は、 $\beta$ -O-4 結合というリグニンの主要単位間結合のみで構成されている人工リグニンポリマーの合成に成功したので、このポリマーを用いて、 $\beta$ -O-4 結合とリグニンの運動性との関係について検討した。

【実験】 フェニルエタン (C6-C2) 型およびフェニルプロパン (C6-C3) 型人工リグニンポリマーを Williamson 合成を用いて調製し、種々の熱分析を行った。

【結果と考察】  $\beta$ -O-4 型ポリマーは高い熱運動性を示し、容易に熱溶解すると想定していた。しかし、Fig. 1 に示すように、C6-C2 型は Tg と熱流動開始温度に相当する二段階の相転移を示したが、C6-C3 型はガラス転移しか示さず、熱溶解しないことが熱機械分析により明らかとなかった。これら 2 つのモデルの構造的差異は、リグニン化学では $\gamma$ 位の水酸基と呼ばれる第 1 級水酸基の有無である。したがって、C6-C3 型は、分子間水素結合を形成する結果、熱溶解しないと推測した。この仮定を証明するために、温度可変 IR 測定を行った。Fig. 2 に、 $3000\text{ cm}^{-1}$  以上の水酸基の吸収帯における最大吸光周波数を示す。低温では、C6-C3 型が、C6-C2 型より低波数で最大吸光を示し、分子間水素結合が形成していることを示した。また、C6-C3 型では、最大吸光波数は二段階の上昇を示し、その転移点は DSC のガラス転移温度 (Tg) に一致した。二段階目の周波数シフトを、C6-C3 型ポリマーの熱分解開始温度まで外挿しても遊離水酸基の波数に到達しないことより、分子間水素結合が完全に開裂する前に熱分解が始まり、C6-C3 型は熱溶解しなかったと推定された。

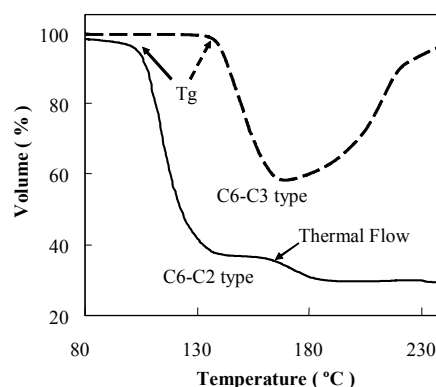


Fig.1. Thermomechanical analysis of C6-C2 type and C6-C3 type of artificial lignin polymers

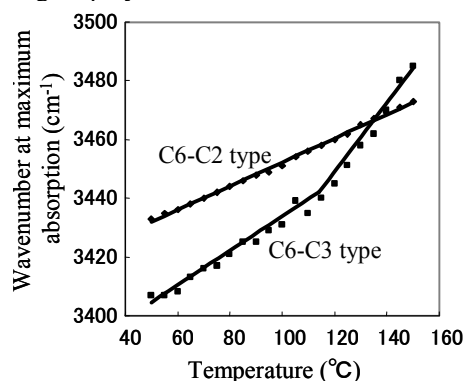


Fig.2. Wavenumber of hydroxyl band in C6-C2 type and C6-C3 type of artificial lignin polymers at maximum adsorption





