

天然木質資源を用いた繊維強化プラスチックの開発とその抗酸化機能

Development of Fiber Reinforced Plastics Using Wood Based Resource and Their Antioxidative Property

発表者：石垣有萌¹⁾

指導教員：山下俊^{2),3)}

研究協力者：小林亜由美^{2),3)}、入谷康平^{2),3)}、加柴美里^{3),4)}、奥村航⁵⁾、ネーティティ⁶⁾、山田竜彦⁶⁾

1) 東京工科大学 工学部 応用化学科 高分子・光機能材料学研究室

2) 東京工科大学 工学部 応用化学科

3) 東京工科大学 先端リグニン材料研究センター 4) 東京工科大学教養学環

5) 石川県工業試験場

6) 森林総合研究所

キーワード：リグニン, 脱メチル化, 抗酸化性, 繊維強化プラスチック, 木質バイオマス

1. 緒言

温室効果ガス排出の抑制のために、脱石油による材料生産に関する研究が世界規模で盛んに行われている。その一環として、木質バイオマスであるリグニンは、剛直な芳香族ポリマーとして材料への応用が期待されている。最近では、リグニンを複合化した母材を用いて繊維強化プラスチック (FRP) の開発も行われている。また、分子内にポリフェノール構造が存在するため抗酸化性を示すと考えられる。しかし、抗酸化機能に寄与するフェノール性水酸基は、ポリマー構造を形成する分子間の結合 (β -O-4 結合) 形成による重合に使われているため、抗酸化性が十分に発揮できていない問題がある。リグニンの単位には、ベンゼン環に直接付加したメトキシ基が存在するので、これを脱メチル化することで抗酸化性が向上すると考えた。そこで本研究では、ポリマー構造を保ち材料として利用できるように β -O-4 結合を切断せずにリグニン中のメトキシ基を脱メチル化し (Fig. 1)、脱メチル化リグニンおよびリグニン含有 FRP の抗酸化性を評価することを研究の目的とした。今回はリグニンをポリエチレングリコール (PEG) で修飾した改質リグニン (GL)、パルプ製造の廃棄物として得られるリグニンスルホン酸アンモニウ

ム塩 (SL) の二種類のリグニンの脱メチル化を行った。また、改質リグニンを樹脂化して作製された改質リグニン含有 FRP の抗酸化性の評価も行った。

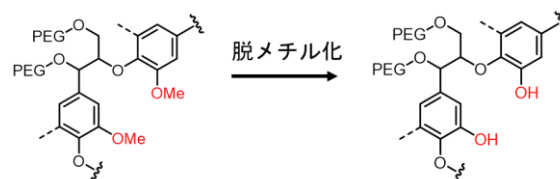


Fig1. 改質リグニンの脱メチル化反応

2. 実験方法

GL、SL をそれぞれ 1-ドデカンチオール (DT) を用いて脱メチル化を行い、それぞれの脱メチル化体 (deMe-GL および deMe-SL) を得た。既報に従い、アセチル化法または Folign-Ciocalteu 法により、それぞれのリグニンのヒドロキシ基の定量化を行った。また、¹³C NMR 測定によりメトキシ基の定量化を行った。リグニン含有 FRP は、石川県工場試験場により作製したものを使用した。リグニンおよび FRP の抗酸化性は、溶液中における 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) との反応に基づき算出される 50% 阻害濃度 (IC₅₀) により評価した。具体的には、DPPH の吸光度の減少率から阻害率を算出し、それを試料の濃度に対してプロットし、阻害率が直線的に変化する領域のフィッ

ティングに基づき IC_{50} を求めた。

3. 結果及び考察

まず、抗酸化性に寄与するフェノール性水酸基およびメトキシ基の定量化を行った。GL の場合は、ピリジン中で無水酢酸を反応させアセチル化を行った。 1H NMR スペクトルの解析に基づき、脱メチル化によりフェノール性水酸基が増加したことが分かった (Table 1)。また、SL では Folin-Ciocalteu 試薬との反応後の吸光度分析に基づき定量化し、この場合も脱メチル化により増加した (Table 1)。さらに、 ^{13}C NMR に基づきメトキシ基を定量化すると、GL と SL とともに脱メチル化に伴い値が減少していることが分かった (Table 1)。さらに、GL の場合は PEG 基に由来する脂肪族ヒドロキシ基は減少したもののある程度維持できたことも示唆された。

$$\text{阻害率} = \frac{\text{Abs(DPPH)} - (\text{Abs(Mix)} - \text{Abs(Lig)})}{\text{Abs(DPPH)}} \times 100$$

ここで、Abs(DPPH)、Abs(Lig)、Abs(Mix)は、溶媒中での DPPH、各リグニン、および DPPH とリグニンの混合物の 30 分後の吸光度を表す。リグニンの濃度に対してそれぞれ算出した阻害率のプロットを Fig. 2 に示す。低濃度の領域の直線的に変化する領域のヒッティングを点線で表している。これらの直線において阻害率が 50% となるときの溶質濃度を IC_{50} とし、それぞれの値を Table 1 にまとめた。GL、SL のいずれも脱メチル化に伴い IC_{50} の値が小さくなっていった。 IC_{50} は値が小さいほど高活性であることから、フェノール性水酸基の増加に伴い、抗酸化性が向上したことが分かった。

次に、母材としてエポキシ樹脂を、繊維として炭素繊維を用いた GL 含有 FRP の抗酸化性の評価を同様の方法を用いて行った。Fig. 3 の赤色の点は、GL 添加率に対する阻害率のプロットを示す。また、GL60 wt% 含有 FRP において、連続して 5 回測定を行い、2 回目以降の阻害率を黒色の点で示している。GL 含有 FRP は含有率の増加に伴い抗酸化性が向上することが分かった。また、GL は FRP から溶出していなかったことから、GL 含有 FRP の抗酸化性は

FRP 表面に存在している GL が寄与していると考えられる。また、繰り返し用いると抗酸化性は低下していくことから、表面近傍に存在する GL が消費されると抗酸化性が低下することが示唆された。

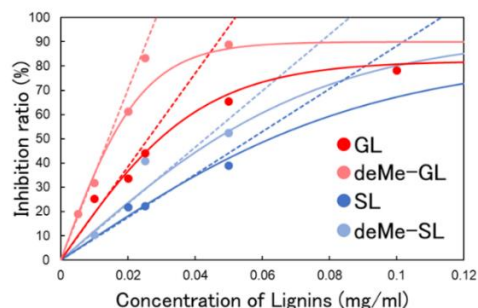


Fig 2. リグニンの濃度に対する阻害率。

Table.1 リグニン 1g 当たりのフェノール性水酸基およびメトキシ基の含有量と IC_{50}

	IC_{50} (μ g/ml)	芳香族性OH (mmol/g)	メトキシ基 (mmol/g)
GL	31	2.00	10.7
deMe-GL	15	5.15	3.83
SL	57	1.32	4.33
deMe-SL	37	2.21	3.53

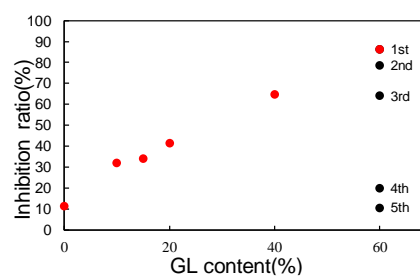


Fig.3 リグニン含有量に対する FRP の阻害率。

4. 結論

本研究では、天然材料の高機能化を目指して、脱メチル化によるリグニンの抗酸化機能の向上および FRP の抗酸化性評価を行った。脱メチル化に関しては反応条件を検討した結果、ポリマー構造を維持したままメチル基を除去することに成功し、脱メチル化によりリグニンの抗酸化性を向上できることを見出した。さらにリグニン含有 FRP の抗酸化性評価により、リグニンは樹脂化しても抗酸化性を維持できることを明らかにした。この研究は、天然木質バイオマスであるリグニンを用いた応用展開への足掛かりとなる可能性があり、サステイナブル社会に大いに貢献できるといえる。