

リグニン分解物を原料としたポリエステル合成

ものづくり基盤技術課 出村奈々海、高松周一

1. 緒言

近年、地球温暖化等の環境問題を解決するため、再生可能なバイオマス資源を利用した材料の開発が進められている。その中で非可食性バイオマス資源は食糧と競合しないことから活用が期待される。バニリンは木材の主要な成分の一つであるリグニンを分解して得られる芳香族化合物である。現在は香料などの利用が主であり、工業利用は未だ研究段階にある。これを工業材料の原料として用いることができれば、これまで廃棄されていた未利用バイオマスの有効的な活用につながると考えられる。

本研究では、バイオマス資源より合成可能な原料を用いたポリエステルの合成を目的とし、ポリマーの物性を制御するために共重合体を形成するグリコール酸のオリゴマーの合成、およびバニリン誘導体であるバニリン酸-グリコール酸共重合体の合成について検討を行った。

2. 実験方法¹⁾

2.1 グリコール酸オリゴマーの合成

2.1.1 グリコール酸の縮合重合反応の検討

グリコール酸(和光純薬・一級)を常圧下 180℃で加熱し、系中の水を除去した後 2 時間減圧加熱を行った。これにクロロホルムを加えて 20 分間振とうし、溶解分・未溶解分に分離し、溶解分を低分子量のオリゴマーとした。

2.2 バニリン酸-グリコール酸共重合体の合成

2.2.1 アセチル化反応の検討

バニリン酸(和光純薬・一級)に無水酢酸(和光純薬・特級)、酢酸ナトリウム(和光純薬・特級)を加え常圧下で加熱還流を行った。反応溶液をメタノールに溶解し、エバポレーターで溶媒を 1/10 に濃縮後、純水に滴下した。得られた沈殿を回収し、アセチル化物を得た。

2.2.2 縮合重合の検討

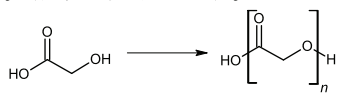
ポリマー原料に無水酢酸を加え、常圧下 180℃で 1 時間加熱し、原料を溶解した後、圧力 22 mmHg で減圧加熱を行った。放冷後、生成物をクロロホルム/メタノール再沈殿させ、ポリマーを得た。

3. 実験結果および考察

3.1 グリコール酸オリゴマーの簡便な合成法の検討

グリコール酸について、脂肪鎖長をコントロールすることで合成する共重合体の物性を制御できるのではない

かと考え、低分子量のグリコール酸オリゴマーの合成方法を検討した。結果を以下に示す。



	反応系	脱水剤	圧力 (mmHg)	収率 (%)
1	密閉系	なし	0.3	0.6
2	開放系	なし	0.3	0.7
3	開放系	なし	150.0	0.1
4	密閉系	あり	150.0	0.2

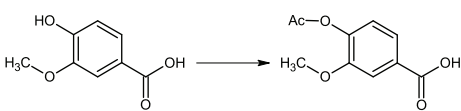
Fig. 1 Results of synthesis of glycolic acid oligomers

いずれの条件でも未溶解分が多量に確認された。これはグリコール酸の重合の進行が早く、ポリマーが生成したからだと考えている。反応後の生成物は、圧力が 0.3mmHg では白色固体、150mmHg では黄色の高粘度液体となった。反応時の圧力を上げた時、生成物が液体となったことから、生成物の分子量が低下した可能性が考えられるが、溶解分の収率は増加しなかった。次に、重合で生成する水をトラップすることで反応が促進されるか、脱水剤としてモレキュラーシーブを添加して反応を行ったが、収率に変化はなく、脱水剤の有無は現段階ではオリゴマーの生成に影響していないことがわかった。

3.2 バニリン酸-グリコール酸共重合体の合成方法の検討

3.2.1 バニリン酸のアセチル化

バニリン酸同士の重合を抑制するため、バニリン酸のフェノール性水酸基のアセチル基導入による保護を行った。アセチル化の各条件による結果を以下に示す。収率は全てのバニリン酸に対しアセチル化が進行したと仮定して算出した。



	反応温度 (℃)	反応時間 (h)	収率 (%)
1	160	3	75
2	160	1	70
3	100	1	66
4	100	16	71

Fig. 2 Results of acetylation of vanillic acid

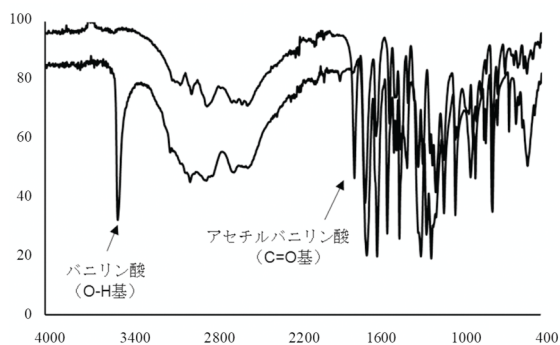
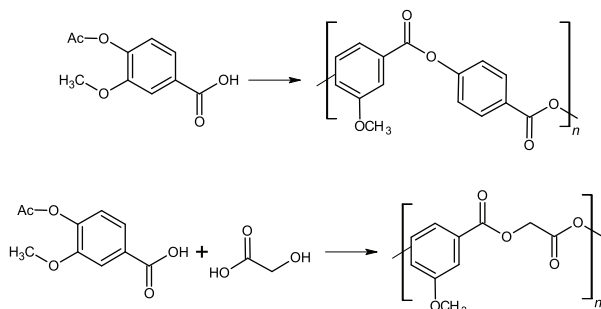


Fig. 3 IR spectra of Acetyl vanillic acid

得られた生成物の赤外スペクトルを測定したところ、いずれの条件での生成物もバニリン酸の水酸基のピークが消失し、アセチル基のピークが出現したことから、得られた生成物はアセチルバニリン酸であると判断した。160℃・3時間で反応させた時バニリン酸は収率75%で得られ、反応温度や時間を変えても大きく収率が変わらなかった。従って、より環境負荷の低い低温、短時間での反応が最適であると考えている。

3.2.2 バニリン酸-グリコール酸共重合体の合成



生成物の赤外スペクトルを測定したところ、Entry2, 4では導入されたアセチル基由来のピークの減少が確認できた。

キーワード：再生可能有機資源、バイオマスプラスチック、共重合

Synthesis of Polyesters Made from Lignin Decomposition Products

Core Manufacturing Technology Section; Nanami DEMURA and Shuichi TAKAMATSU

Non-edible biomass resources are expected to be used as they do not compete with food. In this study, we investigated a method for synthesizing copolymers using vanillic acid and glycolic acid, which can be synthesized from biomass resources. Furthermore, in order to control the physical properties of the copolymer, the oligomer synthesis of glycolic acid forming the copolymer was also investigated. The oligomer synthesis of glycolic acid was a fast polymerization rate even in a short time reaction, making it difficult to obtain a low molecular weight product. The vanillic acid-glycolic acid copolymer was acetylated to obtain a polymer in 15% yield.

	原料	収率 (%)
1	バニリン酸	49
2	アセチルバニリン酸	34
3	バニリン酸・グリコール酸	45
4	アセチルバニリン酸・グリコール酸	14

Fig. 4 Results of synthesis of copolymers

Entry1-3では生成物が黄白色固体であるのに対し、Entry4では茶色固体となった。共重合体を形成した場合構成単位での芳香族の割合が減少するため、融点等の物性はバニリン酸ポリマーより低下すると考えられる。Entry3では180℃で生成物が固体のままであったのに対し、Entry4では融解していたことから共重合体が形成している可能性がある。

4. 結言

バイオマスポリエステル合成のため、グリコール酸オリゴマー、バニリン酸-グリコール酸共重合体の合成を行った。オリゴマーの合成では、いずれの条件においてもグリコール酸の重合速度が速く、反応を低分子量のオリゴマー段階で止めることが困難であると考えられる。今後より穏やかな条件やオリゴマー精製を経由せず脂肪鎖長の異なる共重合体を合成できるか検討したいと考えている。共重合体の合成ではアセチル化を行うことで共重合体が形成するが、収率の向上のため条件を変えた実験を行う予定である。また今後これらの詳細な構造解析や物性評価をし、実用可能なポリマーであるか調査したい。

参考文献

- 1) D. Ishii, T. Iwata, *Journal of Fiber Science and Technology*, **75** (2019) 181-185.