

令和 4 年 6 月 2 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15645

研究課題名(和文)イオン結合性架橋の利用による成形可能な高耐久性リグニンエラストマーの創生

研究課題名(英文)Creation of moldable and tough elastomers from lignins via ionic crosslinking

研究代表者

牛丸 和乗(Ushimaru, Kazunori)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：10770703

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、木材から亜硫酸パルプを製造する際の副生物であるリグニンスルホン酸を用いて、高強度・高耐久性エラストマーの開発に取り組んだ。具体的には、負に帯電した化合物であるリグニンスルホン酸を各種の正に帯電した化合物と複合化することで、柔軟なゴム様材料から硬質なプラスチック様材料まで、様々な力学物性を有する複合材料の調製に成功した。加えて、本技術の開発を進める中で見出した糖-アミノ基間の架橋反応を利用して、柔軟かつ透明性を有する新しい架橋材料を創生した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

持続可能な社会の実現に向けた取り組みの一つに、植物などのバイオマス資源の利活用が挙げられる。本研究の取り組みでは、代表的なバイオマス資源である木材の更なる利活用を目指し、木質由来の余剰資源であるリグニンスルホン酸を用いた新しい材料開発に取り組んだ。本研究で開発した材料は、自己修復や接着能などの特異な機能を有しており、かつ適切な原料を使用することで生分解性材料への応用も可能であるため、環境調和型の機能材料としての利用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：A development of strong and tough elastomer from wood-derived compound, lignosulfonate, was conducted in this study. Ionic complexes of an anionic lignosulfonate with cationic compounds were prepared and they revealed various mechanical properties such as a rubber-like elasticity and/or high strength. In addition to these lignosulfonate-derived complexes, we found unique elastic and transparent materials via a crosslinking reaction between sugars and amino groups.

研究分野：高分子化学

キーワード：イオン複合体 リグニンスルホン酸 -ポリ-L-リジン 自己修復 バイオベース接着剤 メイラード反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

2015年国連サミットにおける“持続可能な開発目標 (SDGs)”の採択以降、持続可能な社会の実現に向けた世界的な取り組みが加速しており、材料科学の分野においても様々な研究が進められている。特に注目されている分野の一つに、植物などのバイオマス資源を利用した材料の開発が挙げられる。本研究では、地球上で最も量の多いバイオマス資源である木質資源、中でも材料分野での利活用が最も困難な木質成分であるリグニンの利活用を目指して技術の開発に取り組んだ。

### 2. 研究の目的

木材の主成分は、セルロース、ヘミセルロース、リグニンの三種類であり、中でも有効活用が困難とされているのがリグニンである。リグニンは芳香環が共有結合で架橋された複雑かつ剛直な骨格を有しており、この剛直性を生かした高強度材料の原料としての利用が期待されている。一方で、リグニン単独では硬くて脆い材料であり、成形加工が困難なため、特有の構造を生かした材料開発は十分には進んでいない。本研究では、工業的に得られるリグニンの一種であるリグニンスルホン酸 (LS) に着目して成形可能なリグニン由来材料の開発に取り組んだ。

LS は木材から亜硫酸法でセルロースパルプを製造する際の副生物であり、架橋された芳香環骨格に強アニオン性の官能基 (スルホ基) が導入された特有の構造を有する (図 1)。分子内に疎水的な構造 (芳香環) と親水的な構造 (スルホ基) に由来する両親媒性を示し、かつ木材由来成分であり生分解性を有するため、コンクリートの減水剤や農薬等の分散剤として利用されている。一方で、これらの用途で利用される量と比べてパルプ製造時に得られる供給量が多く、現状の LS の多くが焼却などの手法で処分されている。本研究は、LS に成形性を付与した材料を創生することで、LS の構造を生かした機能性成形体としての新たな用途を広げ、木質由来の余剰資源である LS を生かした木質資源の最大限の活用と高付加価値化に貢献するものである。

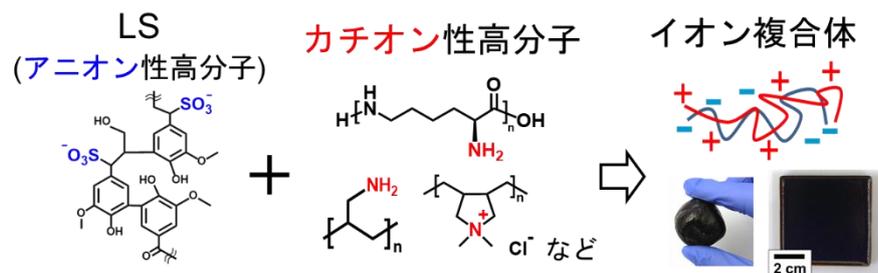


図 1. LS の部分構造とイオン複合体の調製法

### 3. 研究の方法

本研究では、アニオン性高分子である LS とカチオン性高分子を混合し、多点的なイオン結合を介して複合体 (イオン複合体) を形成させることで、LS の脆さの改善と成形性の付与を試みた (図 1)。具体的には、LS およびカチオン性高分子の水溶液を混合・乾燥させることでシート状の複合体を作成し、引張試験による力学物性の評価や、化学構造の解析、熱物性の評価を行った。

### 4. 研究成果

種々のカチオン性高分子を用いて調製したイオン複合体の力学物性を評価したところ、微生物が生産するカチオン性高分子である  $\epsilon$ -ポリ-L-リジン ( $\epsilon$ -PL、図 2) を用いることで、高い破断強度、タフネスを有するイオン複合体が得られることを見出した [1]。本複合体 (LS/ $\epsilon$ -PL 複合体) は、二成分の混合比率によってポリスチレンやアクリル樹脂様の硬質な材料から、柔軟性を有する材料まで、幅広い力学物性の複合体が調製可能である (図 2)。また、架橋剤・縮合剤や有機溶媒を用いることなく簡便に調製が可能、バイオベースの原料のみで構成、原料がいずれも生分解性を有するため得られたイオン複合体も良好な生分解性の発現が期待できるなどの特徴も有している。

また、LS 由来イオン複合体の用途の一つとして、金属や木材などの極性材料に対して良好な接着能を示すことを明らかにした [2]。特に木材に対しては、既存の酢酸ビニル系木工用ボンドを上回る接着能を示し、優れた接着性能、バイオベース由来の原料から製造、水を溶媒としており安全性が高いといった特徴を有する接着剤として今後の応用が期待できる。

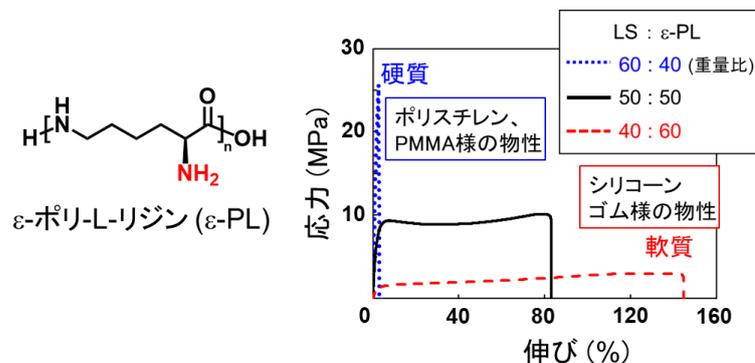


図 2. ε-PL の化学構造と LS/ε-PL 複合体の力学物性

上記の成果に加えて、イオン複合体の原料であるカチオン性高分子の解析を進める中で、新たにカチオン性高分子と還元糖の複合材料（糖複合体）の創出に成功した[3]。この糖複合体は、カチオン性高分子と還元糖が反応（メイラード反応）することで生じる架橋材料であり、単独では液体状もしくは脆い小片状で成形が不可能なカチオン性高分子から、透明性や柔軟性、弾性を示す成形体が作成可能である。特に、ε-PL とフルクトースを用いて調製した糖複合体は優れた強度、タフネスを有していた。また、原料である ε-PL が高い抗菌活性を有することに着目し、ε-PL/フルクトース複合体についても抗菌活性試験を行ったところ、液体培地中で黄色ブドウ球菌に対して抗菌性を示すことを確認した。

最後に、イオン複合体と糖複合体を組み合わせて、一つの材料内に LS とカチオン性高分子間の「イオン結合を介した架橋」とカチオン性高分子と還元糖の「共有結合を介した架橋」を同時に導入することで、力学物性の更なる向上を試みた[4]。LS、ε-PL、フルクトースの三成分を用いて調製した複合体の引張試験を行ったところ、破断強度、タフネスのいずれもイオン複合体および糖複合体における最高値を上回っており、スーパーエンジニアリングプラスチックの一種であるポリフェニレンスルファイドに匹敵する力学物性を有することが分かった。加えて、本材料の基となる LS/ε-PL 複合体は、原料の LS と ε-PL のいずれも高い水溶性を示すことから、水に浸漬すると形状が崩壊してしまう。一方で、ある程度以上のフルクトースを添加した LS/ε-PL/フルクトース複合体は水中でも崩壊することが無く、イオン複合体と比べて高い耐水性を有することを明らかにした。

[1] Ushimaru, K., Hamano, Y., Morita, T., Fukuoka, T. *ACS omega*, 4(6), 9756–9762 (2019).

[2] Ushimaru, K., Morita, T., Fukuoka, T. *J. Wood Chem. Technol.*, 40(3), 172–177 (2020).

[3] Ushimaru, K., Morita, T., Fukuoka, T. *ACS omega*, 5(36), 22793–22799 (2020).

[4] Ushimaru, K., Morita, T., Watanabe, R., Fukuoka, T. *Polymer Journal*, 53(9), 1037–1045 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Ushimaru Kazunori, Morita Tomotake, Fukuoka Tokuma	4. 巻 5
2. 論文標題 Bio-Based, Flexible, and Tough Material Derived from -Poly-L-lysine and Fructose via the Maillard Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 22793 ~ 22799
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01813	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ushimaru Kazunori, Hamano Yoshimitsu, Morita Tomotake, Fukuoka Tokuma	4. 巻 4
2. 論文標題 Moldable Material from -Poly-L-lysine and Lignosulfonate: Mechanical and Self-Healing Properties of a Bio-Based Polyelectrolyte Complex	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9756 ~ 9762
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.9b00968	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ushimaru Kazunori, Morita Tomotake, Fukuoka Tokuma	4. 巻 40
2. 論文標題 A bio-based adhesive composed of polyelectrolyte complexes of lignosulfonate and cationic polyelectrolytes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Wood Chemistry and Technology	6. 最初と最後の頁 172 ~ 177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/02773813.2020.1722701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ushimaru Kazunori, Morita Tomotake, Watanabe Ryota, Fukuoka Tokuma	4. 巻 53
2. 論文標題 Biobased and mechanically stiff lignosulfonate/cationic-polyelectrolyte/sugar complexes with coexisting ionic and covalent crosslinks	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1037 ~ 1045
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-021-00501-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 牛丸和乗、森田友岳、福岡徳馬
2. 発表標題 リグニン誘導体を原料とするバイオベース接着剤
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牛丸和乗、森田友岳、福岡徳馬
2. 発表標題 リグニンスルホン酸から成る複合材料の開発と接着剤への応用
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牛丸和乗
2. 発表標題 イオン結合を利用したリグニンスルホン酸由来の複合材料の開発および応用に関する研究
3. 学会等名 日本油化学会第59回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牛丸 和乗
2. 発表標題 イオン相互作用を介するリグニンスルホン酸エラストマーの開発と自己修復特性
3. 学会等名 第8回JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ushimaru Kazunori、Morita Tomotake、Fukuoka Tokuma
2. 発表標題 Elastic and Self-Healable Polyelectrolyte Complexes from Lignosulfonate
3. 学会等名 1st International Lignin Symposium (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牛丸 和乗、森田 友岳、福岡 徳馬
2. 発表標題 リグニン誘導体を原料とする自己修復性エラストマーの開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牛丸 和乗、森田 友岳、福岡 徳馬
2. 発表標題 成形性と自己修復性を有する機能性リグニン由来エラストマーの開発
3. 学会等名 高分子学会関東支部 茨城地区「若手の会」 第34回茨城地区「若手の会」交流会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 牛丸 和乗、森田 友岳、福岡 徳馬
2. 発表標題 イオン結合を利用したリグニン誘導体由来エラストマーの開発と機能評価
3. 学会等名 高分子学会 エコマテリアル研究会 19-3エコマテリアルシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 牛丸 和乗、森田 友岳、福岡 徳馬
2. 発表標題 リグニン誘導体を原料とする柔軟な多機能材料 -自己修復材料やバイオベース接着剤への展開-
3. 学会等名 第10回JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牛丸 和乗
2. 発表標題 木質由来リグニン系化合物から成るバイオベース接着剤の開発
3. 学会等名 第60回日本油化学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 牛丸 和乗
2. 発表標題 イオン結合を利用したリグニンスルホン酸由来の複合材料の開発および応用
3. 学会等名 第4回オレオマテリアル学術交流会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 牛丸 和乗、森田 友岳、福岡 徳馬	4. 発行年 2020年
2. 出版社 株式会社 技術情報協会	5. 総ページ数 446
3. 書名 自己修復材料、自己組織化、形状記憶材料の開発と応用事例 第14節 イオン相互作用を介するリグニンスルホン酸エラストマーの開発と自己修復特性	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------