

相分離システムを応用したリグノセルロースの利用

— リン酸処理によるリグノセルロースの調製 —

中山 伸吾*, 齋藤 猛*, 辻 直幸*, 岸 久雄*

Utilization of Lignocelluloses Treated
with Applied Phase-Separation Systems
— Preparation of Lignocelluloses with
p-Cresol and Phosphoric Acid —by Shingo NAKAYAMA, Takeshi SAI TOU,
Naoyuki TSUJI and Hisao KISHI

[要旨]

p-クレゾールと95%リン酸を用いて生成された変換リグノセルロース素材は、処理時間の延長とともにリグノフェノール抽出量が増加した。また、変換素材に加熱処理を繰り返すと、リグノフェノール抽出量は減少した。このことより変換リグノセルロース素材自体は損傷を受けていると考えられる。変換リグノセルロース素材自体には、塑性変形を与えるほどの熱流動性は認められなかった。

1. はじめに

再生可能な資源の一つとして、木質系バイオマス資源が様々なところにおいて取り上げられている。このうち、これまで利用が困難とされてきたリグニンを機能的に変換し、それを循環型資源として総合利用するための基礎的な研究が進められている¹⁾。すなわち、相分離システムにより木質資源から分子素材(リグノフェノール)への変換を行い、工業的に利用しようとするものである。

本研究は、相分離システムを応用したリン酸処理により木質資源の変換を行い、変換されたリグノセルロース素材の有効的な活用方法を見いだすことを目的とした。そして、その素材特性を明らかにし、工業的利用をふまえた製造プロセスについて検討を行うことにより、成型体などを含めたリグノセルロース素材の利用について可能性を検討した。

本年度は予備的調査として、船岡らのリン酸処理手法²⁾に従って変換リグノセルロース素材を調製した。また、変換リグノセルロースからのリグノフェノール抽出量に着目し、検討を行った。

2. 実験方法

2.1 木粉試料

三重県産スギ材をウイレー型粉碎機にて粉碎し、32-100meshにふるい分けしたものをソックスレー抽出器にてエタノール:ベンゼン[=1:2]で6時間抽出した。これを風乾させ、得られた脱脂木粉を試料とした。

2.2 変換リグノセルロース素材の調製

木粉試料1gをビーカーに取り、*p*-クレゾール0.55g(C9単位当たり約3mol量に相当)をアセトン10mlに溶解したものに浸せきさせた。アルミホイルで蓋をして24時間室温で放置し、試料に*p*-クレゾールを収着させた。試料はアセトン臭がなくなるまでドラフト内で乾燥させた後、

* 製品開発グループ

95%リン酸18gを加え温度を50℃に保ちながらガラス棒を用いて攪拌を続け、所定の時間反応を行った。ただし、1時間を超える処理については反応初期において粘度がピークに達するまで連続的な攪拌を行い、その後は時々攪拌を行うのみとした。

反応後、生成物を約500mlの蒸留水に投入し、スターラーで攪拌して水中に分散させた。メンブレンフィルターで濾過を行い沈殿物を回収した後、残留する酸を取り除くために蒸留水で洗浄を繰り返した。これをデシケーター中で減圧乾燥し、変換リグノセルロース素材を調製した。

2. 3 リグノフェノールの抽出

変換リグノセルロース素材を、めのう乳鉢を用いて粉碎し、その一部を精秤した後、5mlのアセトンで5回抽出を行った。得られた抽出物はデシケーター中で減圧乾燥後、2mlのアセトンに再溶解させた。これを20倍量のジエチルエーテル中にゆっくり滴下し、生成した沈殿を遠心分離によって回収した。回収した沈殿を溶媒留去した後、デシケーター中で減圧乾燥して抽出リグノフェノールを得た。

2. 4 加熱処理

木粉試料10gをp-クレゾールリン酸で3時間処理し、得られた変換リグノセルロース素材[収率:約88%(対木粉)]から約0.5gを10ml容ガラス製遠沈管に精秤した。

ドライオープン中で1時間加熱した後、デシケーター中で放冷する行程を1サイクルとし、160℃、180℃、200℃でそれぞれ1回、3回、5回処理を繰り返した。処理後、2.3に従い、それぞれの試料についてリグノフェノール抽出を行った。

3. 結果と考察

3. 1 p-クレゾールリン酸処理条件

p-クレゾールリン酸処理条件についてみると、処理時間が30分以下のものは木粉の形状がかなり残存していた。また、60分以上の処理については、反応後に分散させた水の割合が減少すると沈殿物の粘度がかなり高くなることから、酸の洗浄を濾過によって行う場合には障害となりうる事が確認され、酸の除去方法については再考する必要がある。

生成した変換リグノセルロース素材について、処理時間の延長に伴い、木粉試料に対する収率の低下がみられた(図1)。

これは主にヘミセルロース及びセルロースの一部がリン酸により低分子化して溶脱したものと考えられる。市販セルロース粉末(ナカライテスク社製)を95%リン酸で10分間処理した場合、約85%の回収率となったことから長時間の処理においてはリグニン鎖の解裂とともにセルロースの低分子化がかなり進んでいると推測される。また変換リグノセルロース素材は未反応のp-クレゾールを多く含んでいると思われる、このまま利用する場合にはこれらのことを考慮する必要がある。

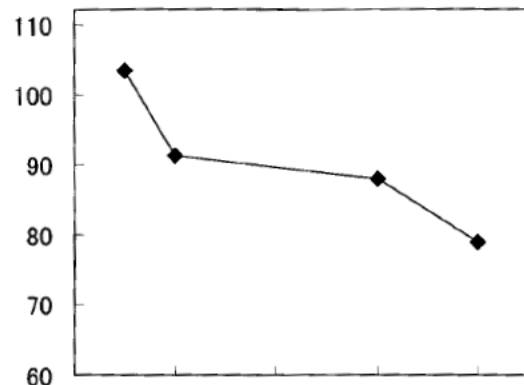


図1 p-クレゾールリン酸処理の時間による変換素材の収率変化

3. 2 リグノフェノールの抽出

処理時間を变化させた場合の変換リグノセルロース素材に対するリグノフェノール抽出量は、処理時間の延長に伴い増加した(図2)。

これは、短時間ではリン酸によるセルロースの膨潤が十分に進まず、リグニンの三次元構造の切断及びp-クレゾールとの間に反応が起こりにくいためと考えられる。このため、反応を促

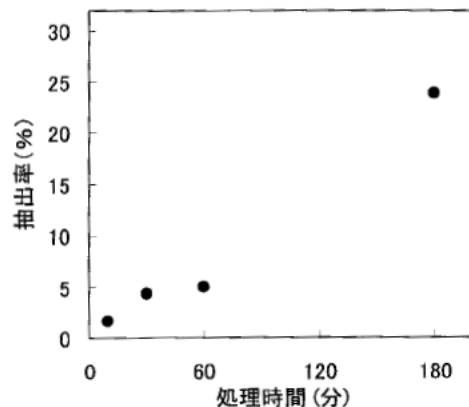


図2 p-クレゾールリン酸処理の時間によるリグノフェノール抽出量の変化

進するにはリン酸と木粉を十分に接触させる攪拌条件を設定するか、もしくは木粉の粒度を細かくしてリン酸との接触面積を多くする必要が

ある．そこで，粒度の細かい領域(80-100mesh)のみを用いて1時間処理を行ったところ，リグノフェノール抽出率は4.9%から5.6%に上昇した．しかし，粉碎にかかるエネルギーを考慮する必要があり，用途に合わせた処理条件の設定を行うことが重要である．

3. 3 加熱処理による影響

変換リグノセルロース素材を成型体材料として利用し，さらにリサイクルが行われる場合，その過程において加熱処理の繰り返しが生じると想定される．そこで，繰り返し加熱処理を行った時のリグノフェノール抽出量の変化を測定した．

その結果，処理回数及び処理温度の増加に伴いリグノフェノール抽出量は減少していた(図3)．

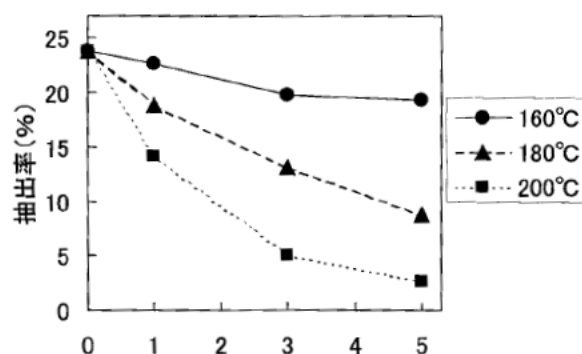


図3 加熱処理によるリグノフェノール抽出量の変化

この抽出量の減少については，リグノフェノール自体の変性のほか，熱によりセルロースの再配向が起こりリグノフェノールの溶出が困難になったことなどの影響が考えられる．特に180°C・5回や200°Cでの処理においては，変換リグノセルロース素材が暗色化すると同時に素材粉末が塊状になっていた．このため，素材のリサイクルを行う場合は高温での繰り返し加熱処理は不向きであると思われ，熱処理を伴う利用法については検討を行う必要がある．

この時のリグノフェノールのうち5回処理のものについてフーリエ変換赤外分光装置を用いKBr法による測定を行った．その結果，160°Cの処理では特に大きな変化を確認できなかったが，180°Cおよび200°Cの処理を行ったリグノフェノールについてはピークに多少の変化を生じており，その構造に何らかの変性を受けていることを示唆する結果となった(図4)．

このことについて，加熱処理によりクレゾール未導入の α 位において二次的なクレゾールの導入及びリグノクレゾールの自己縮合が生じ，

高分子化しているとの報告³⁾がある．さらに変換リグノセルロース素材中には未反応な*p*-クレゾールが多量に存在していることから，それらの影響についての検討も必要とされる．

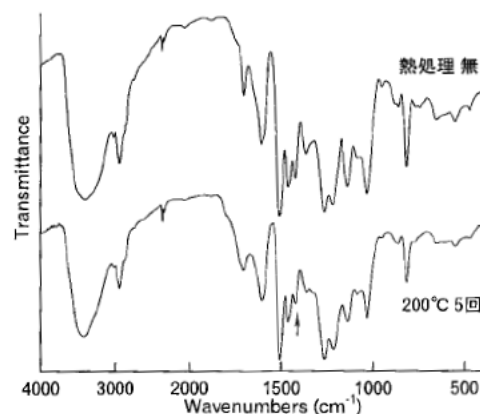


図4 抽出リグノフェノールのIRチャート

4. まとめ

p-クレゾール-リン酸処理により変換リグノセルロース素材を製造する場合，その収率やリグノクレゾール抽出量が，攪拌条件や処理時間などにより大きく影響を受けていることから，変換リグノセルロース素材および抽出リグノクレゾールの分子量等にも影響することが予測された．

また変換リグノセルロース素材について，素材自体の熱流動性は低く，リグノフェノールについても熱処理を繰り返すことにより変性することが示唆された．このため，現段階において無処理の状態では熱圧による変換リグノセルロース素材からの成型体の製造を行うことは難しいことが確認された．

今後はリグノフェノールの分子設計を含めた変換リグノセルロース素材製造法の確立，および変換リグノセルロース素材の性状について調査を行い，用途に合わせた利用条件等の検討を進める予定である．

参考文献

- 1) 例えば森田修治, 船岡正光: 第50回日本木材学会大会研究発表要旨集, p549-552(2000)
- 2) 森田修治, 船岡正光: 第49回日本木材学会大会研究発表要旨集, p496(1999)
- 3) 平成10年度地域研究開発促進拠点支援事業 RSP可能性試験報告書“機能性リグニンによる木質資源の再利用”, p52-61(1999)