

## 植物系天然素材に由来する新規高分子フィルムの創製

辻 直幸\*, 森田 修治\*\*, 大前 江利子\*\*, 前田 佳宏\*\*, 船岡 正光\*\*

### Preparations of Original Functional Films from Lignocellulosic Components

by Naoyuki TSUJI, Syuji MORI TA, Eriko OHMAE,  
Yoshihiro MAEDA and Masamitsu FUNAOKA

In order to prepare functional films from lignocellulosic components, the potentials of lignocellulosics as raw materials were investigated, using the phase-separation system composed of *p*-cresol and phosphoric acid. The yields of phase-separation treated lignocellulosics were more than 80% for woody materials, while about 50% for rice husks.

The transformation patterns of cell wall components through the phase-separation treatment were discussed, using the thermomechanical analysis.

Key words : lignocellulosics, phase-separation system, lignin, thermal analysis, TMA

#### 1. はじめに

化石・金属資源の枯渇危機、地球温暖化や廃棄物処理などの問題から、これらの資源利用量の低減と代替資源の探究に対応するため、リグノセルロース(LC)材料が様々な分野で脚光を浴びている。そのなかで特に、新規に開発された相分離システムによって炭水化物-リグニン複合構成体であるLC資源を、機能性素材(リグノフェノール)と炭水化物区分に変換誘導できる技術が注目されている<sup>1)3)</sup>。

リグノフェノール素材の応用研究は、生態系循環と合成化学工業への反映を意図し、古紙などのセルロース系材料、そのアセテート化合物および生分解性ポリエステルなど、外部素材とのブレンド活用——特にフィルム化<sup>4)6)</sup>——による可塑効果や紫外線吸収能などのユニークな機能発現をねらった取り組みが顕著である。

これらの成膜原料には、硫酸系相分離プロセ

ス法で誘導されたリグノクレゾール素材を機能的に採用しているが、これに限定されない。製品の分子素材設計の目的に応じ、使用する酸媒体やフェノール誘導體、相分離プロセス法および起源植物を選択することが重要となる。

一方、相分離システムにおいて硫酸系相分離プロセス法と比較し、相分離反応過程の細胞壁内における加水分解速度を低下させ、炭水化物の加水分解ロスを高度に抑制し得る方法としてリン酸系相分離プロセス法がある<sup>7)</sup>。LC資源は、この酸処理によって細胞壁凝集構造の高度な解放を発現すると考えられているが、得られるLC変換体は、水素結合によって軽度で会合した炭水化物とリニア型フェノール系リグニン誘導體(リグノフェノール)との総体である。各種の植物起源から、この誘導素材(LC変換体)の特性を明確にすれば、各種リグノフェノール素材を誘導する際の重要な知見を得ることが期待される。

そこで本研究では、親水性溶媒にリン酸、フェノール誘導體に*p*-クレゾールを選定し、各種の植物起源から相分離2段階プロセスII資源変換

\* 製品開発グループ

\*\* 三重大学生物資源学部

で得られるLC変換体の分子素材原料としてのポテンシャルを熱分析により基礎的に検討した。

## 2. 実験

### 2. 1 リグノセルロース試料の調製

超遠心粉碎機を用いて細片化単板を60meshパスサイズ木粉に調製後、エタノール-ベンゼン混液(液比1:2)により48時間脱脂処理を行った。供試材種として針葉樹には、ペイマツ(別名:ダグラスファー)[*Pseudotsuga menziesii*]、アガチス[*Agathis spp*]、広葉樹には、チーク[*Tectona grandis*]、マンガシノロ(通称:イエローラワン)[*Shorea philippinensis*]、草本類には、県産の稲モミガラ[*Oryza sativa*]の計5種を使用した。なお、モミガラの場合、簡易ブレンダーを用いて同サイズに調製し、脱脂時間を6時間とした。

### 2. 2 相分離処理

#### 2. 2. 1 p-クレゾールの収着

リグニンC<sub>9</sub>単位あたり3mol倍のp-クレゾールを、予め求めた所定量(表1)のアセトンに溶解させ、これを脱脂試料20gに加えた。ガラス棒にて液内気泡を抜きながら試料内に液を十分浸透させた後、ビーカーを密閉してp-クレゾールを24時間収着させた。なお、算出に用いたリグニン含量は針葉樹27%、広葉樹25%、モミガラ20%と設定した<sup>8)</sup>。

収着後、アセトン溶液面が試料面付近に達するまで開放し、その後ガラス棒を用いて内容物を激しく攪拌しながら、アセトンを完全留去させた。

#### 2. 2. 2 リン酸処理

99wt%リン酸結晶[E.Merck Darmstadt]より調製した95wt%リン酸水溶液200mlをp-クレゾール収着試料に加え、50℃の温浴中でガラス棒を用いて激しく攪拌させ、リン酸処理を行った。1時間の酸処理後、攪拌下大過剰の脱イオン水中に処理内容物を移し、スターラーを用いて1時間攪拌し、内容物を十分に分散させた。

攪拌停止後、内容物を遠沈管に移し、14,000G、4℃の条件で遠心分離を行い、不溶画分を回収した。脱イオン水により上澄み液がほぼ中性(pH5~6)になるまで遠心分離を繰り返して脱酸後、内容物を乾燥し、LC変換体試料を得た。

以上のプロセスを整理し、図1に示した。

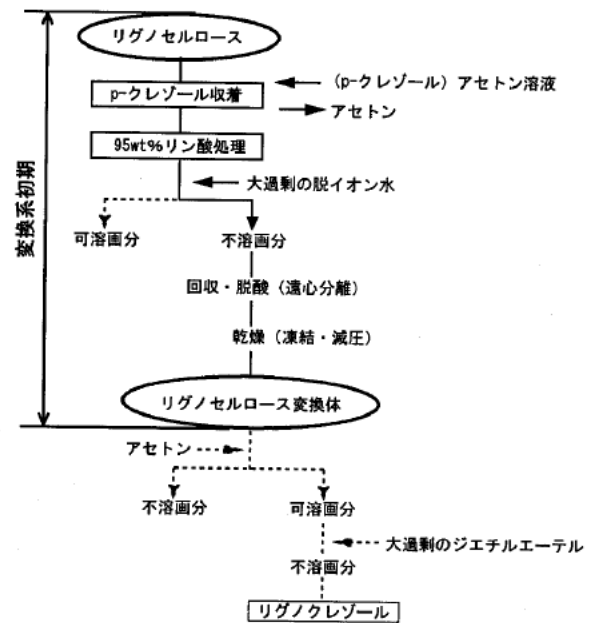


図1 相分離系によるリグノセルロース資源の初期変換方法(2 Step Process II)

### 2. 3 熱分析

#### 2. 3. 1 熱機械分析(TMA)

アルミパンにLC変換体試料を入れ、その上にアルミ片プレートを置き、針状プローブを用いて $4.9 \times 10^2$  N負荷させた。昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で $250^\circ\text{C}$ まで昇温し、この過程におけるLC変換体試料の熱挙動をプローブ検出した。

#### 2. 3. 2 熱重量測定(TG)

アルミナ粉末を基準試料として、ヘリウムガス雰囲気下、昇温速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ の条件で $250^\circ\text{C}$ まで昇温し、LC変換体試料の熱重量変化を測定した。

### 2. 4 色変化の測定

脱脂、相分離の各処理前後における試料の色変化を分光測色法(反射法)により、光源C、視野角10度、光学系d-8方式、スポット径 $\phi 30$  mmの条件でL\*a\*b\*表色系を採用し、色差 $\Delta E^*$ を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 酸処理時の反応状態

クレゾール収着試料にリン酸溶液を添加後、針葉樹と広葉樹の木本類では急激な粘性の増加が認められた。この粘性は、およそ3~10分後にピークに達した。一方、モミガラでは木本類のような顕著な粘性の増加は確認できなかった。

草本植物は密度が小さく、組織的に木本類のような炭水化物のフレームワーク構造をもたないため、木本類の急激な粘性増加は、細胞壁の膨潤に起因すると考えられる。

内容物の粘性や色の経時変化は、個々の樹種によってわずかに差異が見受けられた。しかし、反応過程における内容物の色は、色強度やわずかな色相の差が観察されるものの木本類とモミガラとの区別なく、すべての試料において添加直後に緑色系を呈し、1時間後の反応終了時に茶色系を呈した。また、増加した粘性はピークに達した後、すべての試料で経時的に低下する傾向が観察された。

### 3. 2 変換収率

各種起源植物の相分離処理による変換収率を、表1に示す。木本類では、マンガシノロの収率が他樹種よりもやや高く、針葉樹に比べるとチークもやや高い値となったが、木本類全体で見ると約8割の収率と見られた。本実験で得た収率値を比較する場合、脱酸処理時の流出による誤差分を考慮する必要がある。しかし、今回の試料において針葉樹よりも広葉樹で高い収率を得た原因として、いわゆる南洋材と称される代表的な樹種を広葉樹材サンプルとして用いたこ

とが挙げられる。このような樹種は一般に、国内産広葉樹に比べるとリグニン含量が多い。さらに、表1の結果より脱脂率が1割と高かったことがわかる。したがって、脱酸処理などの際におけるヘミセルロースの水可溶化分が少なかったものと推察される。

一方、モミガラの変換収率は、約50%と木本類に比べてかなり低くなった。モミガラは、構成成分として40%近くに及ぶ無機物分が占める<sup>8)</sup>点で特異である。この無機物分が脱酸処理の際に沈殿などの形態で残存したまま回収されず、収率低下に起因したものと考えられる。また木本類と比較し、イネ科植物リグニンの主構造は多様であり、多量のエステル結合を含むフレキシブルなリグニン構造である<sup>9)</sup>。それゆえ、脱酸過程における部分的なリグニン可溶化の発生も、その要因として挙げられる。

### 3. 3 処理後の色変化

脱脂処理および相分離処理に伴う色変化  $E^*$  をそれぞれ  $E_{ex}^*$ 、 $E_{ss}^*$  と記して表2に示す。表2の結果より、木本類の  $E_{ss}^*$  値が、すべて10以上の大きな色変化を示したのに対し、一方のモミガラでは、木本類の色差値の約1/2となった。木本類に焦点を絞って色差成分の変化ま

表1 各種リグノセルロース材料の変換特性

供 試 材 料	アセトン量(ml) <sup>*1</sup>	脱脂率(%)	収率(%) <sup>*3</sup>
<針葉樹> ベイマツ	140	1.8	77.1
	アガチス	116	1.7
<広葉樹> チーク	75	11.6	83.4
	マンガシノロ	105	10.6
<草本系> もみがら	56	3.1 <sup>*2</sup>	49.7

\* 1 : 調製したp-クレゾール-アセトン溶液量

\* 2 : 脱脂処理6hr

\* 3 : 脱脂後重量に対する値(導入クレゾール量を含む)

表2 処理後の色変化

供 試 材 料	$\Delta E_{ex}^*$	変換後(対比:脱脂試料)			
		明度差	色相差	クロマ差	$\Delta E_{ss}^*$ <sup>*2</sup>
<針葉樹> ベイマツ	0.85	-6.24	-8.05	-5.60	11.62
	1.45	-2.52	-7.63	-9.08	12.12
<広葉樹> チーク	9.02	-2.48	-4.32	-9.97	11.14
	4.12	-9.03	-6.01	-6.60	12.69
<草本系> もみがら	1.33	-5.79	-1.02	0.83	5.94

\* 1 : 脱脂処理による色差値

\* 2 : 相分離処理による色差値

で観察した場合には、個々の樹種間において色変化の挙動に差異のあることが認められた。例えば、アガチスやチークの色変化では主にクロマ成分由来であるのに対し、他の樹種では明度（マンガシノロ）あるいは色相（ベイマツ）の成分変化に由来していた点が挙げられる。このような色変化挙動の再現性と樹種特性の存在が確認できれば、相分離処理過程における反応挙動との相関を推察していくことによって、相分離系や得られる素材の設計制御に資することが期待される。そのためには、より多くのLC材種を対象としてデータ収集を行うことが重要となるだろう。

### 3. 4 リグノセルロース変換体の熱特性

相分離系の初期変換で得たLC変換体のTMAおよびTGチャートを図2に示す。木本類4種のチャート曲線から、TMA曲線の減少を示す微変化の兆候が温度140~180°Cの領域で認められた。微変化の開始温度は、TG曲線の同ポイントより低温側であることから、TMA曲線の微変化が試料の熱分解によって発生したのではなく、部分的な熱流動に基づくものと判断できる。一方、モミガラはTMA-TGチャートでは、木本類のようなTG曲線に対するTMA曲線のより低温領域における微変化の発生現象は見受けられなかった。すなわち、部分的熱流動の発生を確認することはできなかった。

これらの結果から、リン酸系相分離処理によって木粉は、細胞壁における炭水化物-リグニンの複雑な剛直構造の解放に伴い、それぞれの主要構成成分が次のように変換されたと考えられる。

- 炭水化物区分は、酸媒体によって分子構造の膨潤解放とともに、その一部は低分子化されたが、セルロース分子間には依然として一部会合された状態を保持しているため、熱流動が生じなかった。
- リグニン区分は、直鎖型に転換されて熱流動性が付与された。そして、同区分が炭水化物間に侵入し、LC変換体が全体として均一な組織形態となっているために、木本類のTMAチャートにおいて部分的な熱流動の発生が確認できた。

しかし、セルロース分子間だけでなく、リグニン-セルロース間にも一部水素結合が存在するため<sup>10</sup>、LC総体としての熱流動性の付与は、困難と判断された。

一方、モミガラの場合には木本類との組織構造

の違いから、LC変換体内の両区分が均一な組織形態で存在していないために、部分的熱流動が生じなかったものと考えられる。また、変換率が低いことから、モミガラのリグニン区分が処理によって水可溶化し、変換体中に占めるリグノクレゾール含量が少なくなった点も一因として挙げられる。

以上のように、木本類と草本類の植物からリン酸系相分離プロセス法で誘導したLC変換体の熱特性の違いが明らかになった。しかし、成膜原料素材としてのポテンシャルを把握するためには、木本類や草本類の各々における個々の樹種サンプルの特性を明確にすることが重要である。今後は、各種起源植物由来の変換体からリグノクレゾール素材を分画し、同素材とLC変換体との特性の相関を検討するとともに、成膜素材誘導原料としての樹種特性と変換条件を解析する必要がある。

### 4. まとめ

植物系分子素材から成膜化を図るためには、機能性リグノフェノール素材の誘導条件およびその原料特性を明確に把握することが必要である。今回、*p*-クレゾールリン酸を採用したカスケード型相分離系により各種起源植物から新規素材としてリグノセルロース(LC)変換体を誘導した。各種のリグノクレゾール素材を合成するための重要な知見を得るために、LC変換体の特

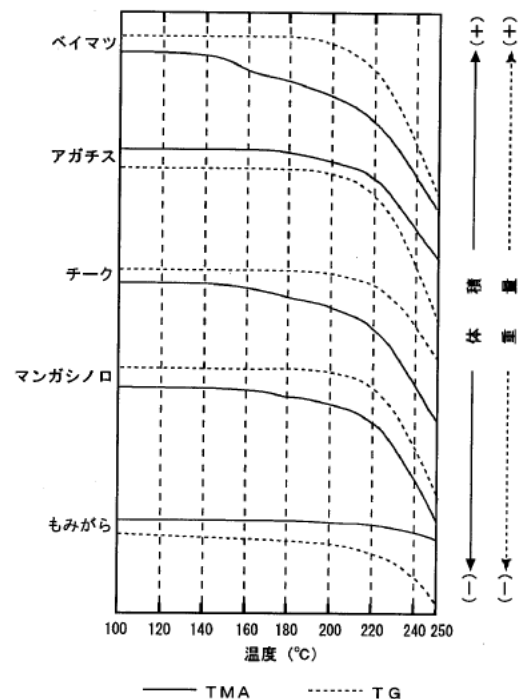


図2 リグノセルロース変換体の熱分析結果

性解明を試みた結果、以下のことがわかった。

- (1) LC変換体の収率は、木本類では80%前後を確保できたが、草本類では約50%とかなり低かった。相分離処理によりLC試料の色は変化し、木本類の変化度は、稲モミガラ約2倍となった。
- (2) 熱分析の結果から、木本類起源の変換体は、温度140～180℃の領域でわずかな流動性を示す微変化が確認できた。しかし、稲モミガラでは確認できなかった。

本研究は、平成11年度木質資源活用研究事業（学官共同研究）として実施した。

また、本報告の一部は、科学技術振興事業団の戦略的基礎研究推進事業(代表者：船岡正光)として行ったものである。

#### 謝辞

供試単板の入手に際し、協力していただいた株式会社オムニツダの富永祐一氏、北海道北三株式会社の高橋義信氏、並びにモミガラを提供していただいた県農業技術センターの村上高敏研究員に深謝いたします。実験の遂行にあたり、指導していただいた三重大学博士課程の永松ゆきこ氏をはじめ、生物資源学部木質資源化学研究室、および当研究所の研究員の皆様にお礼を申し上げます。また、本研究の遂行にあたりご協力いただいた名古屋大学大学院生命農学研究科の渡邊拓氏、工業技術院名古屋工業技術研究所構造プロセス部の今西祐志氏、および県中央農業改良普及センターの鈴木孝明氏に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) Funaoka, M., Abe, I . Rapid separation

of wood into carbohydrate and lignin with concentrated acid-phenol system.

TappiJ . 72(8), 145-149(1989)

- 2) Funaoka, M., Matsubara, M., Seki, N., Fukatsu, S . Conversion of native lignin to a highly phenolic functional polymer and its separation from lignocellulosics. B iotech. B ioeng.46(6), 545-552(1995)
- 3) 船岡正光, 井岡浩之, 賽勝智貴, 田中ゆきこ. フェノール系高分子リグニン素材の誘導と側鎖フェノール核の隣接基効果を応用するその精密構造制御. ネットワークポリマー. 17(3), 121-130 (1996)
- 4) 前田佳宏, 船岡正光. セルロース-リグニン複合フィルムの誘導とその特性. 第49回日本木材学会大会研究発表要旨集, 298(1999)
- 5) 大前江利子, 船岡正光, 芝原佳余, 藤田修三. リグノフェノール複合化によるバイオポリエステル機能変換. 同上, 299(1999)
- 6) 関範雄. 循環型社会を目指した木質資源の利用開発調査研究. 岐阜県生活技術研究所研究報告. 1, 39-43(1999)
- 7) 森田修治, 船岡正光. マトリクスリグニンの構造制御をキーとする植物体の資源特性変換. 第49回日本木材学会大会研究発表要旨集, 496(1999)
- 8) 梶田熙. 木質系パネル材料に関する最近の話題. 木材保存. 24( 6), 2-17(1998)
- 9) 榊原彰. 木材工学辞典. 日本材料学会木質材料部門委員会. 東京, 泰流社(1982)
- 10) 森田修治, 船岡正光. 相分離システムを応用する各種リグノポリフェノールの合成とその素材特性. 第50回日本木材学会大会研究発表要旨集, 551(2000)