

リグニンを活用した機能性材料の開発

(北海道大学大学院農学研究院) 浦木康光

【緒言】

この度、第 47 回日本木材学会賞を受賞しました。林産学・木材科学に全く無知であった私が、伝統ある賞を頂くことができましたのは、北海道大学ならびに日本木材学会北海道支部の皆様のご指導、ご鞭撻の賜物と感謝しております。受賞対象となった材料開発は、私が北海道大学農学部採用後、約 18 年に亘って一貫して行ってきた研究課題であり、ここにその概略を紹介したいと思います。

タイトルの“リグニンの活用”とは、リグニンの潜在的機能を活用するという意味であり、バイオマスとしての単離リグニンの利用、及び樹木中のリグニンの機能を模倣した材料の開発とその経緯について記すことにします。

【単離リグニンの溶融性の発見と溶融性に基づいた機能性材料の開発 I. - 溶融紡糸 - 】

現行のクラフトパルプ化では、リグニンから熱を回収する利用システムが確立されているために、単離リグニンの利用は、新たな化学パルプ化、言い換えれば、木質バイオマスの新規成分分離法の開発と対になり展開する必要があります。そこで、私は、常圧酢酸パルプ化の多様樹種への最適化に取り組み、単離リグニンに興味深い熱挙動を見出しました。

クラフトリグニンやリグニンスルホン酸などの工業リグニンは、ガラス転移はするが、熱溶融しないことが定説であり、バージニア工科大学の W. G. Glasser らや、森林総研の須藤らはリグニンに溶融性を付与する方法を開発しました。さらに、須藤らは、この改質リグニンから炭素繊維の製造法を開発しました¹⁾。このような背景の下、私は常圧酢酸パルプ化法で得られた広葉樹リグニンに熱溶融性を見出し、リグニンを改質せずに炭素繊維が製造できると考え、その製造工程確立に至りました²⁾。

また、リグニンの化学構造と溶融性との関係を明らかにするために、先ず、リグニンの溶融性を評価する方法として、熱機械分析(TMA)が好適な分析方法であることを見出し³⁾、リグニンの縮合構造と熱運動性との関連性を明らかにしました。この知見を基に、不融性の針葉樹酢酸リグニンを簡便な方法で溶融性材料に変換する手法を見出し、連続溶融紡糸、更には、炭素繊維への変換方法を確立しました⁴⁾。

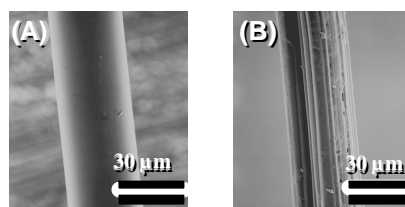


図1. 広葉樹 (A)と針葉樹 (B)酢酸リグニン炭素繊維

このリグニン炭素繊維の更なる機能化として、環境浄化資材として使用できる活性炭素繊維への変換を検討しました。広葉樹酢酸リグニン繊維に比べて、表面の凹凸が多い針葉樹酢酸リグニン繊維から大きな比表面積をもつ活性炭素繊維が調製できました⁵⁾。また、リグニンの炭素化に関する研究として、難黒鉛性材料とわかってきたリグニンの触媒黒鉛化にも成功しました⁶⁾。

【溶融性に基づいた機能性材料の開発 II. - ホットメルト型接着剤としての機能 - 】

酢酸リグニンは溶融紡糸の他に、押出成型によるフィルムの調製も可能でしたが、数平均分子量が約 3,000 と小さいために、非常に脆弱な成型物しか得られませんでした。そこで、より高強度の成型物を調製する目的で、セルロース系物質との複合化を試みました。古紙との混合物を熱圧縮することで、JIS 規格を満足する繊維板 (MDF と HDF) が調製でき、酢酸リ

グニンがホットメルト型接着剤としても利用できることを明示しました⁷⁾。

【リグニン - 親水性高分子複合体からの機能性材料の開発 I. - 親水性高分子による修飾 - 】

樹木中では、リグニンは親水性の多糖類と共存することで機能を発現している。リグニン - 炭水化物複合体 (LCC) は界面活性剤のような両親媒的な性質を示すので、単離リグニンに親水性高分子を結合させることで、LCC 模倣機能性材料が創出できると考えました。この研究では、ポリエチレングリコールを酢酸リグニンに結合させることで、セルラーゼの活性を長期に保つ水溶性固定化酵素担体として有用であるリグニン誘導体を開発しました⁸⁾。

【リグニン - 親水性高分子複合体からの機能性材料の開発 II. - リグノセルロースの活用 - 】

リグノセルロースとも呼ばれる木材から、リグニンを単離することなく、リグニンの疎水性を活用した材料開発を考え、リグニンを多量含む未晒しパルプをヒドロキシプロピル化することでパルプ誘導体を調製しました。この化合物は、水中で残存リグニンの疎水的相互作用により分子会合を生じることが見出され、増粘剤としての利用や、疎水的な会合ドメインに低分子化合物を取り込む包接化合物としての応用、さらに、タンパク質分解酵素の自己分解を抑制する保存剤としての利用の可能性を見出しました⁹⁾。これらの機能は、対応するセルロース誘導体の HPC では見出されず、リグニンを含有するパルプ特有のものでありました。

また、このリグノセルロース誘導体は下限臨界共溶温度 (LCST) が 36 と、純粋な HPC に比べ 4 K 以上低い値を示しました。この物性変化も残存リグニンの疎水性の影響であります。この誘導体をヒドロゲル (紙おむつなどに使われる材料) に変換させた結果、LCST と同様に体温付近で顕著な体積変化を示すことが分かりました。このゲルは病態時に薬物を放出するドラッグデリバリーシステムへの応用が期待でき、リグノセルロースから体温応答型

のインテリジェントゲルが開発されたこととなります¹⁰⁾。したがって、化学パルプにおいて不要とされるリグニンも、新たな機能性材料を設計するための重要な官能基として活用できることが、以上の結果より示すことができました。今後は、リグニンの生理学的機能も活用した新規材料を開発していきたいと考えています。

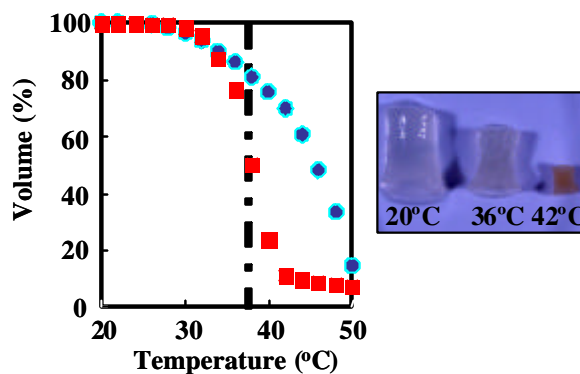


図2. ヒドロキシプロピル化未漂白パルプゲル (■) と HPCゲル (●) の加熱による体積変化

【参考文献】

- ¹⁾ Sudo, K., Shimizu, K. *Journal of Applied Polymer Science* 44(1), 127-134 (1992).
- ²⁾ Uraki, Y., Kubo, S., Nigo, N., Sano, Y., Sasaya, T. *Holzforchung*, 49 (4), 343-350 (1995).
- ³⁾ Kubo, S., Uraki, Y., Sano, Y. *Holzforchung*, 50 (2), 144-150 (1996).
- ⁴⁾ Kubo, S., Uraki, Y., Sano, Y. *Carbon*, 36 (7-8), 1119-1124 (1998).
- ⁵⁾ Uraki, Y., Kubo, S., Kurakami, T., Sano, Y. *Holzforchung*, 51 (2), 188-192 (1997).
- ⁶⁾ Kubo, S., Uraki, Y., Sano, Y. *Journal of Wood Science*, 49 (2), 188-192 (2003).
- ⁷⁾ Uraki, Y., Nemoto, J., Yanaga, K., Koizumi, A., Hirai, T. *Journal of Wood Science*, 51 (6), 589-594 (2005).
- ⁸⁾ Uraki, Y., Ishikawa, N., Nishida, M., Sano, Y. *Journal of Wood Science*, 47 (4), 301-307 (2001).
- ⁹⁾ Uraki, Y., Hanzaki, A., Hashida, K., Sano, Y. *Holzforchung*, 54 (5), 535-540 (2000).
- ¹⁰⁾ Uraki, Y., Imura, T., Kishimoto, T., Ubukata, M. *Cellulose*, 13 (3), 225-234 (2006).