

技術ノート

リグニン誘導体の製造

林一哉*, 増山和晃*, 奥田清貴**, 坪内一夫*, 斉藤猛*, 小西和頼*

Preparation of Lignin Derivatives from Wood

by Kazuya HAYASHI, Kazuaki MASUYAMA, Kiyotaka OKUDA,
Kazuo TSUBOUCHI, Takeshi SAITOU and Kazuyori KONISHI

[要 旨]

相分離システムに基づき、簡易装置を用いた製造方法で10kg前後の木粉から、代表的なりグニン誘導体であるリグノクレゾール精製物を約1kg製造することができた。この製造物を同定するため、赤外吸収スペクトルの観測、分子量及び相転移温度の測定を行った。

1. はじめに

森林・木材由来の未利用資源は、年間約3800万トン産出されると推定されており¹⁾、これらの活用を図ることは、二酸化炭素放出の抑制や化石資源の使用量の低減のために重要と考えられる。未利用の木質系資源を有効利用しようという研究は、木材の酸加水分解処理、酵素加水分解処理、爆砕処理、ウッドプラスチック（木材の熱流動化・溶液化）等²⁾と数多いが、企業化に至ったものはごく一部に留まっている。

当所では、三重大学で開発された相分離システム³⁾により、再生可能な循環型資源とされる木質資源中のリグニンを、その特性を活かしたままりグニン誘導体として分離し、その有効利用に関する研究を実施している。しかし、そのためには、kg単位でのリグニン誘導体が必要となるため、製材鋸屑であるヒノキ等の木粉を原料にしたリグノクレゾール（代表的なりグニン誘導体）製造研究について報告する。

2. 製造方法

リグノクレゾールの製造に関しては、船岡らが提唱している2 step法process II³⁾を基本に実施した。この製造プロセスを図1に示す。

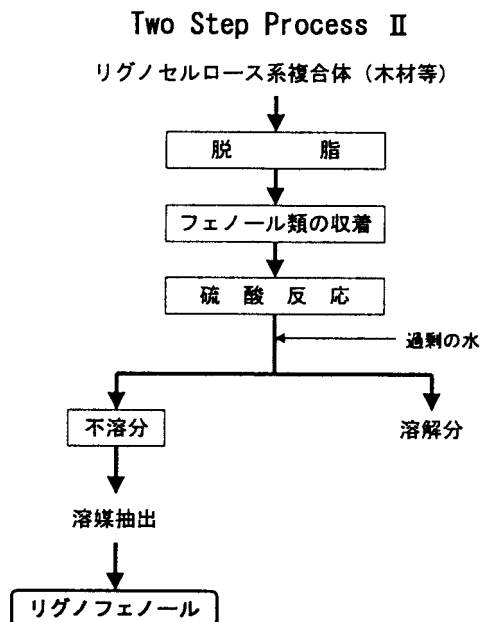


図1 船岡らの製造プロセス

* プロジェクト研究グループ

** プロジェクト研究グループ駐在
(林業技術センター本務)

簡易装置によるkg単位の製造を行うために、筆者らが実施した方法を以下に示す。

事前に、木粉粒度、p-クレゾール収着量及び木

粉に対する硫酸量を検討し、表1の条件で行うこととした。また、木粉の硫酸処理には、専用の硫酸反応装置（簡易装置）を借用して行うこととした。

表1 製造条件

| | |
|------------|-----------|
| 木粉粒度（ヒノキ） | 20メッシュスルー |
| 脱脂法 | 常温アセトン脱脂 |
| 木粉重量 | 5 kg |
| p-クレゾール収着量 | 2 mol倍 |
| 硫酸濃度，硫酸量 | 72%，30kg |
| 硫酸反応時間 | 1hr |

まず、船岡らはソックスレー抽出装置による木粉の脱脂を行っているが、この装置では大量処理に向かないので、筆者らは木粉重量の5倍量のアセトンと混合攪拌して1夜放置後、200メッシュの金網上で吸引濾過して、3倍量のアセトンを添加、混合、攪拌、濾過を繰り返して脱脂を行った。

次に、脱脂吸引濾過後、今回使用したヒノキの場合、木粉重量の3倍量のアセトン含浸木粉が得られる。これは木粉1とアセトン2の混合物になるので、この比を利用してアセトン中にp-クレゾールを混ぜて所定量を収着させ、その後アセトンを蒸発させる方法でp-クレゾール収着を実施した。

更に、この収着木粉を硫酸反応装置にて処理した後、10倍量の水に分散させて沈殿を分離し、以後中性になるまで水洗を行った。中性となった沈殿物を乾燥後、アセトンにて溶解させて不純物を濾別後濃縮し、大量のジエチルエーテル中に滴下攪拌して精製リグノクレゾールを製造した。

製造用の樹種としては、三重県において容易に入手可能で、また広葉樹より多いおよそ30wt%の天然リグニンが含まれている⁴⁾ スギ、ヒノキを使用した。

上記の方法で実施した結果、木粉10kg（5kg×2バッチ分）からおよそ1kgのリグノクレゾール精製物を製造することができた。

3. 分析結果

製造したリグノクレゾールに対し、フーリエ変換赤外分光装置（（株）パーキンエルマー社製：Spectrum2000FT-IR）、HPLC装置（WATERS社製：2690）及び熱分析装置（TAI社製：DSC2920）

により、構造解析、平均分子量・分散度及び相転移温度の測定を行った。

図2に、赤外吸収スペクトルを示す。

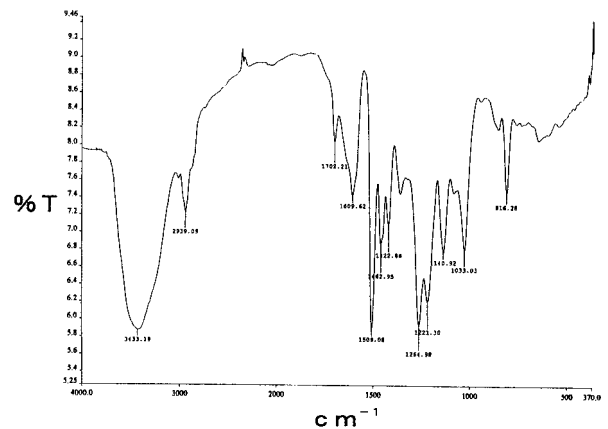


図2 赤外吸収スペクトル

このスペクトルにも、 1500cm^{-1} 付近⁵⁾にリグニンの基本骨格に由来する明瞭な吸収ピークと、 810cm^{-1} 付近に結合したp-クレゾールに由来するピークが見られ、船岡らのスペクトル⁶⁾と一致した。

また、平均分子量・分散度及び相転移温度については、各々数平均分子量ca.12100、重量平均分子量35000～49000、分散度2.86～4.00、相転移温度ca.120℃であった。

4. まとめ

簡易装置による製造（kg単位）法で、10kgの木粉から約1kg製造でき、その製造物をリグノクレゾールと同定した。

今回のリグノクレゾールの製造は、手作業で行っている方法を一部簡易装置を用いて拡大したものであり、手法の改良や大量処理用の装置の開発が必要である。更に、製造過程で発生する硫酸廃液の処理及び製造に使用する有機溶剤の回収方法の確立も必要となる。こうした中で、当所としては手法の改良を進めているところである。

謝辞

本製造に当たり、硫酸反応装置を使用させていただきました株式会社マルトー鈴鹿研究所に深く感謝します。

参考文献

- 1) 原田寿朗：第15回木質ボード・木質複合材料シンポジウム講演集 (1999)
- 2) 飯塚堯介他：遺伝. Vol.38, No. 9, p32-50 (1984)
- 3) 船岡正光：高分子加工. Vol.46, No. 3, p29 (1997)
- 4) 米沢保正他：林試研報. No.253, p55-95 (1973)
- 5) 中野準三編：リグニンの化学, ユニ出版, p178 (1990)
- 6) 船岡正光他：熱硬化性樹脂. Vol.15, No. 2, p7-16 (1994)