総 説

木材の液化と二、三の応用

白石 信夫

京都大学大学院農学研究科 (〒606-01 京都市左京区北白川追分町)

Liquefaction of Wood and Its Several Applications

Nobuo SHIRAISHI

Graduate School of Agriculture, Kyoto University

(Kitashirakawa Oiwake-cho, Sakyo-ku, Kyoto-shi, 〒606-01)

Abstract : Studies on liquefaction of biomass in the presence of phenols or alcohols with or without acid catalyst has been developing. Successive liquefaction apparatuses have been developed very recently. By using these apparatus, wood can be liquefied within five to fifteen min. The liquefied wooden products can be converted easily to adhesives, three-dimensionally cured molded materials, foams, carbon fibers and others. Even injection molding is adoptable. Most of these molded materials have been proved to be biodegradable. On the other hand, after analyses of these liquefaction products it has been found that the liquefactions without catalyst at an elevated temperature of 250°C proceed mainly through homolysis, while in the presence of strong acids and under the temperature of 150°C the reactions proceed through heterolytic solvolysis.

Key words : wood liquefaction ; liquefaction mechanism ; thermosetting resins, molding, biodegradable polymers.

1 はじめに

現在、相対的に歩留まりの良い木材利用を行っている我が国においても、利用されずに廃棄される木材がかなり大量に存在する。よく取り上げられる数値として、それらの量は1年間に2700万 m³にも達するというのである。我が国の木材需要量は約1億1千万 m³/年というが、その量の約1/4にもあたる量が、木材およびパルプ工業廃材、林地残廃材、未利用間伐材として廃棄されていることになる。この量は、例えば、木材の比重を0.5として比較すると、我が国の合成高分子の年総生産量に相当するものといえ、大変多い量であることがわかる。それらをなんとか利用できないものかと考える人は多いが、適当な技術がないというのが実状である。

他方で本年、容器包装リサイクル法が施行されたが、飲料用の容器を除く紙製品については、リサイクルの用途が確立されていないこと、および、多くの地域で民間の資源回収業者が古新聞や古雑誌などを回収しており、業者に与える影響を配慮する必要があることなどの理由から当初は適用を除外し、2000年度から対象に加えることになっている。この場合も対象の古紙類は莫大な量存在し、それらを活用しうる技術を、果たして2000年

までに確立しうるものかと危ぶまれてもいる。

この様な背景下で、バイオマス及びバイオマス由来物質の利用を考えた技術の開発に現在段々と関心が集まり、たとえば超臨界流体処理によるウッドケミカルズに関する研究などが立ち上がりつつある。その様な中で、筆者らは木材などバイオマスの液化とその応用に興味を持ち、二、三検討を続けてきている。本稿では、その木材液化の現象、いくつかの応用及び液化の機構を中心に関連の事項について、以下に述べることとする。

2 プラスチック化木材^{1)~4)}

木材は金属やプラスチックのように、加熱されて柔らかくなったり、流動状態をみせるといったことはない。その木材にこの性質を持たせるようにすると、随分と様子が変わるはずである。木材がプラスチックの性質をもつようになれば、現在使えないでいるおがくずのようにエレメントとして小さくなったものでも成形でき、利用しうる可能性を生ずることになる。そのような意図で筆者らは検討を行い、簡単な化学反応で木材をプラスチックと同様な材料に変えうることを見いだした。リグニン(木材中の含有率30%)が三次元網状構造を持っており本質的に不溶不融のものであるという考え方が一般的な

ものであったことから、これまでこのようなことを試みた人はなく、新知見であった。その場合、分子容が大きく、極性の低い置換基を導入するほど、より容易に熱流動する木材となる。反対に、置換基が小さいか極性が高い場合、この内部可塑性は不十分となるが、これらの場合でも適切な外部可塑性剤を混ぜ合わせることで、実際の高いプラスチックとして用いるものとするができる。こういった成形物は土中で分解すると共に、燃しても発熱量が小さい。

3 液化木材^{1), 2), 4)~26)}

前項で、化学修飾木材が熱流動し得ることを述べた。プラスチックのようになったということであり、当然溶剤に溶かすこともできるはずだと考えられた。

事実、熱流動性のベンジル化木材はジメチルスルホキシドなど多くの溶剤に、たとえば 80℃という温度条件下で溶解し高粘度の溶液を与えることが知られた。いわゆる溶解処理だけで溶液が得られるわけで、化学修飾木材の各主成分、すなわちセルロース、ヘミセルロース及びリグニンの誘導体は高分子量のまま溶解している。

一方、熱可塑性もあまり大きくなく、何らかの可塑性剤と混練して初めて熱流動する化学修飾木材、たとえば過塩素酸や硫酸を触媒としてアセチル化して得られるアセチル化木材の場合は、溶解が困難であった。これらは、単なる溶解操作でなく温度を 150~200℃、極端な場合は 250℃にまで上げたり、硫酸などを酸触媒として用いて 80~150℃での処理により初めて、フェノール類や多価アルコール類を含むいくつかの溶媒共存下でほとんど液状化し得ることが知られた。溶解でなく液化の操作が用いられたわけである。

その延長線上で化学修飾なしで、すなわち木材を無処理のままで液化しうることが見いだされた。化学修飾木材の置換度と液化の関係を調べる過程で低置換度のものでも充分液化できることがわかってきたためである。この場合、木材をフェノール類、多価アルコール類を中心とした有機化合物のいずれかと、液比をたとえば 0.5 などとして 240~280℃で、あるいはさらに硫酸、フェノールスルホン酸、リン酸、塩酸など強酸触媒を加え、液比をたとえば 2 として 150℃程度で約 30~180 min 処理すると、液化がそれぞれ容易に進む^{5), 9), 10), 12)~14)}。酢酸など弱酸を触媒とする場合には、液化速度が遅くなるので、反応温度を高めることになる。他方、触媒をアルカリ、例えば水酸化ナトリウムにしても木材液化を進めることができる^{24)~26)}。

それらの触媒を用いる場合、共存する媒体によってはその高分子化を図ることができる。 ϵ -カプロラクトンを媒体として用いる場合²⁷⁾、ポリカプロラクトン (PCL 303) を用いる場合²⁸⁾が例としてあげられる。

他方で、この液化の場合、木材構成主成分であるセルロース、ヘミセルロース、およびリグニンは後で詳述するように低分子化され、同時にフェノールとか多価アルコールといった共存媒体の付加が起こるので、液化物はそれらに基づく反応性を持つようになる。

他方、この木材液化の時間経過と共に、とくに酸触媒の存在下で、液化生成物の間で再縮合が見られるようになる。木材をデンプンに換えるとこの再縮合は起こらなくなることから、リグニン液化物の反応性に起因するものと考えられる。デンプン液化の場合にもフェノールなど共存媒体の付加は起こるので、それらに基づく反応ではない。事実、同様な低分子化木材成分間での再縮合反応が木材の爆砕およびオートハイドロリシス処理の場合に認められている。

木材液化の場合に起こるこの再縮合のために、大きな木材濃度を持つ液化物が得難くなる。これはバイオマスの利用という観点から見て、望ましくないことである。一方、上述より予想できるように、デンプンの液化の場合液比を小さくしてもそれを進めることができ、高濃度の液化物を得ることができる。触媒濃度も低くし得る。

そこで木粉とデンプンを組み合わせて液化し、液化物中のバイオマス含量を大きくすることが試みられた⁹⁾。その際、木粉の液化の速度は液比と触媒濃度に著しく影響され、木粉とデンプンを同時に加えると、液化混合物中の液比がデンプンが加わった分小さくなり、液化が進まなくなることが知られた。事実、液比が 1 程度まで小さくなると、木粉/デンプン比がどのような値を取るにしても、木粉の約 40% は液化されず残さ(渣)として残り、液化が困難となった。そのため、まず、木粉のみを比較的大きな液比のもとで液化させ、次いでデンプンを加えるという形で反応を行ったところ、非液化残渣量は低く抑えられ、高いバイオマス含量の液化物を作りうることとなった⁹⁾。

いずれにしても、得られる木材液化物はペースト状ないし濃厚溶液状のものである。したがって、液化されない残渣の定量の際には、希釈液を用いた上で汙別などを行う必要がある。その時、一たん液化したものが多量の希釈液の添加により再び沈殿析出する様なことがあってはならない。このことに対応して、液化バイオマスの溶剤溶解性が詳細に調べられた¹¹⁾。液化成分の希釈溶剤への溶解挙動はある種の分別でもあり、ほとんどの場合、単一の溶媒のみでは完全に溶解できていない。幾つかの混合溶媒、特に電子供与性の溶媒と電子供与体であると同時に受容体である溶媒を組み合わせた二成分混合溶剤が液化バイオマスの良好な希釈剤となることが知られた。これらは関連の二成分系混合溶媒の各成分の活量が文献で調べられる限り、理想溶液挙動から正に逸脱しているという事実から説明できるとされた。多くの場合

的な二成分系溶媒の中で、特に、ジオキサン/水系について詳しく検討された。これは異なった液化条件で調製された広範な液化バイオマスに対して用いることができ、また適切なジオキサン/水混合比の範囲は充分広いことが知られた。

以上述べてきた無処理木材の液化においては、バッチ式の 100 L 容液化装置や連続液化装置が開発される様にもなっている。特に、後者の連続式液化装置が開発されたということは木材液化の能率を格段に高める結果となっている。現状で木粉を液状にするのに要する時間が数分 (5~8 min) といった段階になっており、その時間は今後さらに短縮されるものと考えられている。

本節の最後に、ここでの木材液化と現象的に対比する木材の油化について二、三触れておく。この木材の油化は、随分以前からバイオマスの化学変換法の一つとして研究されてきているものである。木材などリグノセルロースの炭化水素化、すなわち石油化を図るもので、反応温度も高く、多くの場合触媒を用いており、反応の内容は石炭の油化を意識したものとなっている。一例をあげると、オートクレーブ中において、木粉を水および触媒 (NiCO_3 など) の存在下、水素および窒素ガスを用いて 20 atm に加圧し、350℃まで急速に加熱するという方法により、55 wt% の収率で油状物を得ている。この場合、木材成分中の酸素をできるだけ除去し、炭化水素化することが目的であるため、収率は 60 wt% 以下の低いものとなる^{29)~31)}。

それに対して、微量抽出成分などの除去をあらかじめ行わずに木粉をそのまま高温高压法で液化した場合でも、液化収率は 90 wt% 以上となり、また後述のように硫酸触媒存在下、150℃で 0.5~3 h 木粉を液化した場合の収率は 97 wt% と高い値となることが知られている。これらの結果は、液化が油化と全く異なるものであり、二酸化炭素や一酸化炭素などを生成するような木材成分の極端な低分子化を伴う反応でないことを示唆している。

4 液化木材の利用

前節で述べたように、溶液状にできるということは、木材の利用に対して、多様な可能性をもたらすことになる。おがくずなど木材をフェノールやポリエチレングリコールを媒体として液化する場合、低分子化された木材成分にはそれら媒体が化学的に結合し、このことが液化物の反応性につながる。媒体が木材成分に結合する度合いは液化条件に依存し、反応性の大きさと関係する。液化物はそれぞれの反応性に対応した形で、フェノール樹脂やエポキシ樹脂、ウレタン樹脂にすることができる。これを利用して、接着剤、成形物、発泡体、さらには炭素繊維などへと発展させる試みがある。

たとえば、無処理木材のフェノール液化物から遊離のフェノールを減圧留去して粉末状物を得、木粉を充填剤、ヘキサミン、硬化促進剤、及びその他の添加物を加えた後、170~190℃で熱圧することによって、現在一般に使われているノボラック樹脂成形物並の物性をもつ成形物を得ることができる。成形物の曲げ強さに関しては、遊離のフェノールの留去を完全に行うほど、強度も向上するということが明らかになっている。さらに、液化の際の木材とフェノールとの反応時間を長くし、次いで遊離フェノールの留去をできるだけ完全に行った後、たとえば、コンパウンド (成形材料) 中の微量の水や中和しきれない硫酸の存在を考えて、酸化マグネシウム (MgO) など効果的な硬化促進剤を適量加えると、市販のノボラックコンパウンドに近い、あるいはそれを凌駕する硬化挙動を示すようになることが知られた。これがホルムアルデヒドとの反応なしに調製されたことは意味がある。しかも、コンパウンド中に、木材由来の成分を 75% 以上含むという特徴もあり、最終製品 (成形品) に木質感を与えている。また、同様な液化の後、未反応のフェノールを留去せずに、ホルマリンを加えてそのままノボラック樹脂化した場合、熱流動性と反応性が著しく向上した液化木材樹脂となることが知られた¹⁷⁾。

また、多価アルコールやポリエーテルポリオールさらにはポリエステルポリオールの存在下で木材を液化したものからはポリウレタンタイプの発泡体が調製されている。組成や反応条件を変えることにより、軟質及び硬質発泡体をそれぞれ得ることができる。これらは見かけの密度を 0.02 g/cm³ 程度まで小さくすることができ、しかも充分な強度と変形に対する復元性をもっている。これら発泡体の中で、木材成分は単に混じっているだけでなく、構成成分間で化学結合することによって、形態保持に積極的役割を果たしていることが証明されている。一方で、ポリカプロラクトン (PCL 303) を酸触媒存在下で用いる場合には、液化中に媒体であるポリカプロラクトンを重縮合させることができ、軟質のポリウレタン発泡体を調製しうることが知られた²⁸⁾。また、デンプンをポリエチレングリコールである PEG-400 と少量のグリセリンおよび硫酸触媒の存在下で液化して得られた液化物を連続セル調製用の整泡剤を用いて合目的に発泡することにより、吸水性ポリウレタン発泡体が得られている¹⁸⁾。

これらの無処理木材の液化とその応用の手法は、様々な物理的・化学的特徴を有する植物資源に応用できる。たとえば、デンプンやトウモロコシ子実の表皮からの発泡体¹⁵⁾や、スギの樹皮やコーヒー豆の抽出残渣、さらに OA 紙からの成形物も作られている。

一方、フェノール存在下での木材液化物より誘導されたノボラック樹脂様成形物が予想以上に生分解性をもつ

ようである。JIS 規格寸法のダンベル型試片が3か月の土壌埋没処理で、その8割を消失したという結果が得られている。

他方、多価アルコールやポリエステル存在下で調製した木材液化物からの発泡体の生分解性と光分解性についての検討から次のようなことが知られている。まず、発泡体サンプルについて、26~27℃、95% RH で6か月間の土壌埋め込み試験を行い、この試験中に土中微生物により大きく分解されるという結果を得ている。同様な実験を自然環境下で7月から翌年1月にかけて6か月間行って類似の結果を得てもいる。また、6か月間屋外暴露することにより、試片の外観上の劣化、すなわち光分解も顕著に生ずることが知られた。

引き続きバイオサーモアナライザーによる試験を、多種の微生物が共存する活性汚泥を用いて行ってもいる。この装置は生物細胞の放出する代謝熱を計測することにより細胞の増殖活性を評価するというものである。汎用ポリオールからのポリウレタン発泡体(粉末状)のデータが全く微生物増殖曲線を描かなかったのに対し、液化木材発泡体(粉末状)では、それを明確に描き、しかもスギ粉末と比較してもより多くの微生物が増殖することが知られた。これらの結果は、土壌中と同じように多種の生菌が共存する系で、木材液化物からの発泡体が生分解することを示すと共に、この装置による評価方法が定量的データを与える可能性があることも示唆している。

5 木材の液化の機構

木材の液化という場合、当然、木材を構成している多糖成分(セルロースとヘミセルロース)とリグニンの液化を考えなければならない。また、既述のように液化法、液化条件にも違い、幅がありそれらも考えに入れなければならない。そこでそれらを考慮した検討が続けられているが、紙面の都合もあり、以下リグニンの液化機構について調べた結果を中心に述べる。

5.1 リグニンの液化機構

木材をそのままフェノールあるいは多価アルコールの存在下で高温無触媒法あるいは中温酸触媒法で処理すると、リグニンの液化がまず進み、ほとんど同時にヘミセルロースからアセチル基の脱離などその変性が進み、非晶部の多糖成分の液化が進行し、続いて、結晶部を中心としセルロースの液化が進んで、最終的には木材成分のほぼすべての液化が完了することが知られている。同時に、液化時間と共に一たん低分子化されたリグニンは互いに、あるいは多糖成分低分子化物との再縮合が起こり、不溶物を生成するようになることも知られている。そこで、まず、リグニンの液化機構についての解明の結果をとり上げることとする。実験ではリグニンのモデル

化合物として、これまでよく行われて来たように、グアイアシルグリセロール- β -グアイアシルエーテル(GG)を用いている。

5.1.1 フェノール存在下での高温無触媒法によるリグニンの液化機構^{21),22)}

GG に対するフェノールの重量比(液比)を3として、両者をステンレス製耐圧反応管にはかり取り、フェノールと同重量の水を加え、250℃の油浴中で1~150 min 反応させた。反応生成物をクロロホルム可溶物とその水抽出物といった形で大別したのち、TLC によって決めた展開剤系とシリカゲルカラムを用いるゲル汙過とそれに続いての HPLC 分別により単離し、GC-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR を用いて化学構造を決定するという手法、および液化物全体や単離できなかった化合物群などに関しては、GPC を用いてデータを得、分子量分布等に関する情報を得るといった手法を主として用いて、液化の機構が調べられた。その結果、おおよそ以下の知見が得られた。

液化反応の初期(反応時間5 min)には、液化生成物の70%は分子量450以下の低分子量物質から成っていたが、GGの50%は未反応のまま残っていた。反応時間の増加とともに、分子量分布は高分子量側にシフトし、反応時間が10 min になるとGGの98%以上が変性され、分子量450以上の高分子量区分は、GGの全液化生成物の56%に達した。これらの結果より、まず低分子量物質が生成し、そしてそれらはその後、高分子量の生成物に変換されていくということがわかる。

一方、250℃で30 min、液比3という代表的条件下で得られる液化生成物を単離し、化学構造を同定した上で、グループ分けした。グループIおよびIIは、それぞれ、グアイアシルプロパニルまたはその類縁物のフェノール化物、およびグアイアシル化物から成り、グループIIIはグアイアコールとフェノールあるいはグアイアコール同士のカップリング二量体、またグループIVはGGからの分解物バニリンのフェノール化物、グループVはGGのメチロール基由来のホルムアルデヒドとフェノールよりの生成物、そしてグループVIはフェノキシラジカル同士のカップリング生成物といえる。この様に分類することにより液化反応のありようの一端がかいま見られるが、さらにこれについて情報を得るために、反応中間体の経時変化を追跡した。まず、GGが10 min以内に完全に消失すること、液化初期にグアイアコールが著しく生成され、その後減少傾向はあるものの、かなり長時間高い濃度を維持すること、グアイアコールの生成はGGの消費とよく対応していること、すなわち、前者は後者の β -O-4結合の開裂からコニフェリルアルコールと共に直接的に得られること、グアイアコールのさらなる反応は低度であるが、これは大

量にフェノールが存在するためであるといったことが知られた。事実、コニフェリルアルコールの収率は、GGの著しい消費とグアイアコールの著しい生成と対応して急激に増加する。ただし、最大となったのち、再び急激に減少して、30 min 以内に極く微量になるという現象が認められたが、これはコニフェリルアルコールが他の化合物に変換される大きな反応性を有しているということを示している。他方、グループIVのバニリンとフェノールの反応生成物に関してであるが、バニリンはこの場合、GG 又はコニフェリルアルコールのプロパン側鎖 $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 結合の開裂によって生成され、その収率は 30 min 以内に最大値に達し、そしてその後わずかに減少する。反応温度を増加させるか、又はフェノール/GG 比を増加させても、バニリンの収率は少々増加するにすぎない。さらにその収率は、グアイアコールの収率と比べて低いといえる。従って、この $C_{\alpha}-C_{\beta}$ 結合の開裂は限られており、しかも開裂生成物であるバニリンは、無触媒液化反応条件下で反応性が無視しう程度である。事実、検討した条件下でグループIVのバニリンから得られる生成物は、非常に少なく痕跡量である。

グループVの代表的化合物であるフェノールとホルムアルデヒドの縮合物、ジ(2-ヒドロキシフェニル)メタンの収率の経時変化は、反応時間とともに徐々に増加し、120 min の反応で約 1.0% に達するといったものである。ここでホルムアルデヒドは、GG 又はコニフェリルアルコール末端ヒドロキシメチル単位から生成され得る。フェノールとホルムアルデヒドのモデル反応をここで用いた液化反応条件で行うと、それら二つの化合物間の縮合反応は著しく起こることから、せいぜい 1% 程度であるというこの収率は、この液化条件下でのホルムアルデヒドの生成が限られているということを示している。グアイアコールとフェノールからの代表的な二分子カップリング反応生成物である、2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシフェニル)-フェノールの生成の経時変化についてみると、その収率は最初増加して 30 min 以内に最大に達し、そしてその後一定となっている。グアイアコールとフェノールの両者が液化混合物中で最も多量に存在しているにもかかわらず、その最大の収率は、0.8% 以下と非常に少ないものになっている。さらに、この液化条件下では、これがさらにカップリングした反応物は検出されなかった。これらの結果は、この反応条件下でのグアイアコールとフェノールのカップリングとデカップリングの平衡が、この化合物の生成量を極度に小さいものとしているということを示唆している。その他の中間反応生成物についても同様な検討が広く行われた。

以上より次のことが言える。すなわち、GG の液化をここでの条件下で行うと、非常に多種類の化合物が生成

されるが、それらは生成の様態および他種化合物への変換の特徴によって分類することができる。すなわち、アリル側鎖を含有する中間体は反応性が高く、変換される挙動も類似している。この場合、その生成が急速に起こり、消費される速度も速い。反対に、グアイアコールやそのカップリング生成物など脂肪族の側鎖を持たない中間体は、本検討で用いた反応条件下でかなり安定である。これらのことから、液化の動的な過程および液化生成物の種類が多様なものとなるといったことに、脂肪族側鎖を有する中間体の寄与が大きいということが浮び上がってくる。

それらの主な中間体の反応性、およびそれらの生成経路をさらに検証するために、対応する種々のモデル反応が行われた。すなわち、グループI~VIに対してそれぞれコニフェリルアルコールとフェノール(モデル反応I)、コニフェリルアルコールとグアイアコール(モデル反応II)、グアイアコールとフェノール(モデル反応III)、バニリンとフェノール(モデル反応IV)、フェノールとホルムアルデヒド(モデル反応V)、およびフェノールのみ(モデル反応VI)を用い、ここでの液化条件下で反応させた。各々のモデル反応から得られた生成物について分析し、各グループに属しているすべての化合物が、対応するモデル反応より合成され得ることが知られた。モデル反応I又はIIにおいて、コニフェリルアルコールは 12 min 以内に完全に消費され、グループI又はIIに属しているものすべてに対応する生成物が合成され、そしてそれら生成物の相対的収率は、GG の液化中に得られたものと類似のものとなった。これらの結果は、コニフェリルアルコールがGGの β -O-4結合の開裂によって生ずる主要中間体として生成し、その後、広範な反応が起こり、種々の対応する物質を与えるということを示している。

モデル反応III、IVおよびVIの場合、その反応を 60 min も行ったにもかかわらず、90% 以上の出発物質が未反応のまま残った。これらの結果も、前述のGGの液化の際に得られた事象とよく一致している。

モデル反応Vから、フェノールとホルムアルデヒドの反応はかなり著しく、そしてその生成物の組成は、ホルムアルデヒド/フェノール比に主として依存することが知られた。すなわち、低いホルムアルデヒド/フェノール比(1.2/100, wt/wt)を用いると、2核縮合体が主生成物となり、12 min 以内の反応では3核縮合生成物($M_n=306$)は非常に少量しか生じないこと、しかもこれがGGの液化の結果と一致したものとなることが知られた。しかし、ホルムアルデヒド/フェノール比が3.6/100のときには、フェノールのホルムアルデヒドとの反応はずっと広範に起こり、その結果多量の3核縮合生成物($M_n=306$)が12 min 以内に生成した。した

がって、GGの液化の際に2核縮合生成物ですら無視しうる収率であったということは、GGの液化の間のホルムアルデヒドの生成が、用いた反応条件下では極く少量であるということを示唆している。

上に述べた結果、およびリグニンのオルガノソルボリスや爆砕処理に関する既往の文献も参照することにより、Fig. 1に示すようなGGの反応経路が提案された。すなわち、GG(i)は、水1分子を失いキノンメチド(a)を作る。キノンメチドはそれからホモリティックな開裂を行い、コニフェリルアルコールラジカル(b)とグアイアシルラジカル(c)を生成する。コニフェリルアルコールラジカル(b)は、さらに3種の経路で反応していく。主経路では、コニフェリルアルコールラジカル(b)は、まず異性化で対応するラジカル(b')に移行する。そしてそれからラジカル(b')は、フェノールのフェノール性ヒドロキシル基から水素ラジカルを引き抜き、コニフェリルアルコール(I₁)とフェノキシラジカル(d)を形成する。コニフェリルアルコール(I₁)はさらに脱水され、キノンメチド構造物(e)に変換される。このキノンメチド(e)は親核的にフェノールにより攻撃され、対応するフェノール化生成物、例えばI₄, I₅, I₆, I₇, I₈などを形成する。これらの中間体はなお非常に活性であり、さらに反応に参画する。例えば、I₇およびI₈はそれらのフェノール性ヒドロキシル基から水素ラジカルを失って、対応するラジカル(f)および(g)となる。ラジカル(f)および(g)は、個々にフェノキシラジカルとカップリングし、引き続いて内部環化することによりI₁₀, I₁₁およびI₁₂をそれぞれに形成する。他方、ラジカル(f)および(g)の間のカップリングによって化合物I₁₃を与える。同様に、キノンメチド(e)はグアイアコールとも反応し、化合物II₁, II₂およびII₃などを生成するが、無視しうる量である。

コニフェリルアルコールラジカル(b)の第二の反応経路は、フェノキシラジカルとカップリングし、フェニルクマラン(I₉)を与えるものである。フェニルクマラン(I₉)は、水を脱離することによりフェニルクマロン(I₃)に変換されたり、又は、ホルムアルデヒドを脱離することによりスチルベンになる。スチルベンは対応するラジカル(h)に変換され、引き続きフェノキシラジカルとカップリングして化合物(I₁₄)を与える。さらに、脱離されたホルムアルデヒドはフェノールと反応し、V₁およびV₂などの化合物を生成する。

第三の反応経路はマイナーである。すなわち、コニフェリルアルコールラジカルは不斉化して、コニフェリルアルコールとコニフェリルアルデヒドを形成する。 β -O-4結合の開裂に加えて、 α - β 結合位でもマイナーな開裂が観察され、それによってパニリン(ii)が形成される。パニリンは、フェノールと反応でき、無視しう

る程度の量ではあるが、対応するジアリールメタンIV₁とトリアリールメタンIV₂を与える。グアイアシルラジカルに関しては、フェノールのフェノール性ヒドロキシル基から水素ラジカルを引き抜くことにより、主としてグアイアコール(iii)に変換される。ある限られた量ではあるが、グアイアシルラジカルは、フェノキシラジカル又は他のグアイアシルラジカルとカップリングでき、生成物III₁, III₂, III₃などを生成することができる。他方、2つのフェノキシラジカル間でのカップリングにより、対応するカップリングダイマー、例えばVI₁, VI₂, VI₃などができる。

まとめると、すべての反応経路の中で、GGの β -O-4結合のホモリティックな開裂、およびコニフェリルアルコールを中心とする開裂生成物の引き続いてのフェノール化が液化プロセスの全局面で支配的であり、液化の主生成物として対応するフェノール化物質が得られるということが示されたといえる。

以上、フェノール存在下、無触媒でのリグニンの液化機構について見てきた。液化がリグニン成分のホモリティックな開裂を中心として進むことがはっきりと示され、液化の経路についての具体的な知見が得られた。液化生成物は、単離同定したものすべてが、オルガノソルブパルプ化の過程で認められて来たものであり、ここでの場合は特に高分子化される過程のものであり、いずれ100%高分子材料化されるものであることが明らかになった。その意味では、バイオマスの液化を通しての利用に、将来の可能性があらうということになる。特にこれらの分子オーダーの知見の集積により、より合理的な液化の発展を図ったり、反応性の高い液化物を得るという検討が格段に進むことも期待でき、今後さらに研究すべき課題となったともいえる。

5.1.2 フェノール存在下での中温酸触媒法によるリグニンの液化機構^{32),33)}

GGに対するフェノールの重量比を4として、1~10 wt%の酸と共にナスフラスコにはかり取り、攪拌、還流下で45 s~120 min 反応させた。酸触媒としては硫酸、リン酸、シュウ酸および酢酸を用いた。反応終了後生成物を前述に準じて単離したのち、化学構造の同定を行った。紙面の都合で得られた結果のみ述べると、まず、硫酸、リン酸およびシュウ酸を触媒として用いる場合には、酸の種類により反応速度に違いがあるものの、Fig. 2に示されている様に、液化反応がヘテロリティックに進行するのに対し、酢酸触媒の場合には、それが前述の高温無触媒法と同様ホモリティックに進み、しかも、150℃の液化も可能など、より低温でのホモリティック機構による液化を現出した。

5.2 多糖の液化機構³⁴⁾

セルロースなど多糖の液化機構についてはセロビオー

Fig. 1 Reaction Mechanism for GG Liquefaction in the Presence of Phenol under Elevated Temperature (250°C) without Catalyst.

Fig. 2 Reaction Mechanism for GG Liquefaction in the Presence of Phenol under Medium Temperature (150°C) with a Sulfuric Acid Catalyst.

スをモデル化合物として検討が進められている。リグニンについて調べられた前述の諸機構に大凡対応する結果が得られつつある。すなわち、硫酸など強酸存在下、150℃程度の液化の場合、多糖類の液化は、糖鎖のグリコシッド結合のフェノリシスあるいはアルコリシスによる開裂によって進行し、初期生成物としてはそれぞれ対応するグリコシドが生成することが知られた。アルコールに関しては2価ないし3価のアルコール6種について調べたが、その分子量と官能度にかかわらず多糖と反応してそれぞれのグリコシドを生成し、その反応速度は、糖類のアルコールに対するアクセシビリティあるいは可溶性に依存した。アルコールとアクセシブルな糖分子間の反応速度は迅速かつ完全で、得られた液化物中にはオリゴ糖は検出されなかった。生成されたグリコシドは反応系中で反応時間の延長に伴って非特定の他物質へ変換するが、高分子化への傾向は目立っていなかった。いずれにしても、酸存在下中温での多糖の液化はヘテロリティックな反応により進むことを示唆する結果である。

他方、高温無触媒という条件下の多糖の液化に関しては現在検討が進められている。セロビオースを用いるモデル実験、セルロースを用いる実験が行われ、極性を持つ生成物が得られ、解析を進めつつある。なお、この系については、セルロースを出発物質として最近、主反応中間体がヒドロキシメチルフルフラール (HMF) であり、その HMF の生成を経て液化が進行するとした報文が発表されている³⁵⁾。それを受けて筆者らは追試を行ったが、フェノール存在下セルロースの高温無触媒液化時間、30 min, 60 min, さらに 120 min の液化セルロース中での HMF の生成量はいずれも 1% 前後でしかなく、主たる反応中間体であるという説に同意できない³⁴⁾。

6 おわりに

バイオマス特に木材成分あるいは木材の熱可塑性および液化によるプラスチック材料化、特にエコマテリアルとしてのそれらを創製する研究はこれからの高分子有機材料のありかたの問題とも関連し、興味ある研究対象である。バイオマス系廃棄物のリサイクル利用の問題もあり、リグノセルロースのプラスチック材料化、液化と樹脂化、発泡体化などについてパイロット試験の範囲内ではあるが実際の試みが幾つか見られる様にもなっている。いずれにしても有機資源としてのバイオマス資源活用問題は、今後重要性を増していく可能性がある。

(受付: 1997年6月9日, 受理: 1997年7月7日)

文 献

- 1) 白石信夫, “生分解性高分子材料”, 土肥義治編, 工業調査会 (1990) p. 137.
- 2) 白石信夫, 吉岡まり子, “木質新素材ハンドブック”, 原口隆英他編, 技報堂出版 (1996) p. 45, 152, 604.
- 3) M. Yoshioka, Y. Uehori, H. Toyosaki, T. Hashimoto, N. Shiraishi: *FRI (New Zealand)*, No. 176, 155 (1992).
- 4) 白石信夫, “バイオプラスチックのすべて”, 白石, 谷, 工藤, 福田編, 工業調査会 (1993) p. 90.
- 5) 白石信夫, 辻本直彦, 夫 世進, 公開特許 昭 61-261358.
- 6) S. Pu, N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 446, 453 (1993).
- 7) S. Pu, M. Yoshioka, Y. Tanihara, N. Shiraishi, in “*Adhesives and Bonded Wood Products*”, C.-Y. Hse, B. Tomita eds., Forest Products Soc. U.S.A., Madison, (1994) p. 344.
- 8) S. Pu, N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, 40, 824 (1994).
- 9) Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, 39, 930 (1993).
- 10) L. Lin, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 52, 1629 (1994).
- 11) Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, 40, 176 (1994).
- 12) M.H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, 41, 1122 (1995).
- 13) M.H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 675 (1996).
- 14) M.H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *Holzforchung*, 50, 85 (1996).
- 15) Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, 41, 659 (1995).
- 16) L. Lin, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 1563 (1995).
- 17) L. Lin, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1297 (1995).
- 18) Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1939 (1996).
- 19) M.H. Alma, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *Mokuzai Gakkaishi*, 41, 741 (1995).
- 20) Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted (1997).
- 21) L. Lin, Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, *Holzforchung*, in press.
- 22) L. Lin, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *Holzforchung*, in press.
- 23) L. Lin, M. Yoshioka, Y. Yao, N. Shiraishi, *Holzforchung*, in press.
- 24) D. Maldas, N. Shiraishi, *Polymer-Plastis Technol. & Eng.*, 35 (6), 917 (1996).
- 25) D. Maldas, N. Shiraishi, Y. Harada, *J. Adhesion Sci. & Technol.*, 8, 12 (1996).
- 26) D. Maldas, N. Shiraishi, *International J. Polymeric Materials*, 33 (1-2), 61 (1996).
- 27) 白石信夫, 白川欣一, 公開特許 平 6-226711.
- 28) 白石信夫, 津ヶ谷仁, 白川欣一, 公開特許 平 8-225653.

- 29) H.R. Appel, I. Wender, R.D. Miller, *U.S. Bureau of Mines, Technical Progress Report*, 25, 5 (1969).
- 30) H.R. Appel, Y.C. Fu, E.G. Illig, F.W. Steffgen, R.D. Miller, *U.S. Bureau of Mines, RI 8013*, 1975, 27.
- 31) C. Vanasse, E. Chornet, R.P. Overend, *Can. J. Chem. Eng.*, 66, 112 (1988).
- 32) 林 蓮貞, 吉岡まり子, 姚 耀廣, 白石信夫, 第46回日本木材学会大会, 熊本 (1996, 4.3-5) 「フェノール存在下でのリグニンの液化反応機構」と題して研究発表.
- 33) 林 蓮貞, 仲亀誠司, 姚 耀廣, 吉岡まり子, 白石信夫, 第47回日本木材学会大会, 高知 (1997, 4.3-5) 「種々の酸触媒を用いたフェノール存在下におけるリグニンの液化反応機構」と題して研究発表.
- 34) 姚 耀廣, 吉岡まり子, 白石信夫, 第46回日本木材学会大会, 熊本 (1996, 4.3-5) 研究発表要旨集 p. 279.
- 35) T. Yamada, H. Ono, S. Ohara, A. Yamaguchi, *Mokuzai Gakkaishi*, 42, 1098 (1996).
-

[総説]

短鎖脂肪酸の生理活性

坂田 隆^{*1}・市川 宏文^{*2}^{*1} 石巻専修大学理工学部基礎理学科 (〒986-80 宮城県石巻市南境新水戸1番地)^{*2} 東北大学医学部第二外科学教室 (〒981 仙台市青葉区星陵町1)

大腸内細菌は酢酸、プロピオン酸、酪酸のような短鎖脂肪酸をつくる。大腸内での短鎖脂肪酸生産の主要な制御要因は基質の種類と流入速度、大腸内での内容物の滞留速度である。短鎖脂肪酸は大腸上皮細胞の主要エネルギー源であるとともに、全身のエネルギー収支に貢献する。また、短鎖脂肪酸は大腸での水や溶質の吸収、大腸粘膜の血流、腸上皮増殖、腸運動、膵臓外分泌などの機能に影響する。

(連絡者：坂田 隆) Vol. 46, No. 10, 1205 (1997)

[総説]

植物スフィンゴ脂質の構造特性と低温耐性

大西 正男・伊藤 精亮

帯広畜産大学生物資源科学科 (〒080 北海道帯広市稲田町西2線)

代表的な植物スフィンゴ脂質であるグルコシルセラミド(セブレロシド)は細胞膜と液胞膜の主要な脂質成分のひとつである。一般にスフィンゴ脂質は構造的な要因として膜を強固にする機能を有することが知られているが、植物細胞では高含量のセブレロシドの存在は低温条件下での膜の流動性制御に対してマイナスに作用するとともに局所的な膜の相転移状態を引き起こす可能性がある。現在、植物の低温傷害あるいは凍結傷害と関連したスフィンゴ脂質の役割について多くの研究がなされている。

本総説では、動物スフィンゴ脂質とは顕著に異なる植物スフィンゴ脂質の構造知見を概説し、その中で低温感受性と低温耐性植物から分離したセブレロシドの分子種多様性について述べるとともに、DSC分析から明らかになったセブレロシド分子種の熱特性ならびに低温ストレスに対する応答としてのセブレロシド組成の変化について説明する。また、著者らの植物スフィンゴ脂質の代謝に関する最近の研究成果についても紹介する。

(連絡者：大西 正男) Vol. 46, No. 10, 1213 (1997)

[総説]

木材の液化と二、三の応用

白石 信夫

京都大学大学院農学研究科 (〒606-01 京都市左京区北白川追分町)

フェノール類あるいはアルコール類の存在下でのバイオマスの無触媒ないし酸触媒液化の研究が進展しつつある。極く最近には、連続液化装置が試作され、改良が図られている。それらの装置を使って木材を5~15 minの処理で液化することが可能となって来ている。液化された木材生成物は容易に接着剤、三次元硬化樹脂、発泡体、炭素繊維その他へ変換し得る。射出成形すら採用し得る。それらの成形材料のほとんどは生分解性であることが証明された。他方、それら液化物の単離、分析を通しての研究から250℃という高い温度、無触媒下での液化はホモリシスによって主として進展するのに対し、強酸存在下150℃の加温下では反応はヘテロリティックな可溶媒分解によって進展することが知られた。

(連絡者：白石 信夫) Vol. 46, No. 10, 1227 (1997)