

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21780165

研究課題名 (和文) リグノスルホン酸の水酸基とスルホ基をそれぞれ賦形化と機能発現に活用した材料創製

研究課題名 (英文) Material utilization and functionalization of liginosulfonic acid via microcompositions with synthetic polymers

研究代表者

寺本 好邦 (TERAMOTO YOSHIKUNI)

京都大学・大学院農学研究科・助教

研究者番号：40415716

研究成果の概要 (和文)：本研究ではリグノスルホン酸 (LSA) のスルホ基を活かしながら賦形化することを目的として、LSA を担持したセルロースアセテート (CA) との複合体および LSA とポリビニルアルコール (PVA) との複合ゲルの調製を検討した。CA との複合体については、CA と LSA のいずれとも良好に相溶するポリビニルピロリドン (PVP) を相溶化剤として用いた。調製条件の選択によって、表面に LSA が局在した多孔性粒子を得られ、生理活性物質であるニコチンと高い頻度でイオン性相互作用して、その吸着能が高いことがわかった。一方、PVA との複合ゲルについては、スルホ基がフリーで存在するものが得られ、高い吸水性能 (自重の 500 倍以上吸水) やニコチンなどのカチオン性生理活性物質の吸着および徐放 (数時間オーダーで徐放) 機能を発現した。

研究成果の概要 (英文)：Utilization of isolated lignins as a solid material is constrained by poor film formability and insufficient moldability due to their low molecular weight and molecular structure. In the present study, we prepared (1) lignosulfonic acid (LSA)-containing composites with cellulose acetate (CA) via poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PVP) as a compatibilizer and (2) LSA/poly(vinyl alcohol) (PVA) composite hydrogels. For the composite (1), LSA was effectively incorporated into the composites via hydrogen bonding with vinylpyrrolidone unit of PVP. Adsorption property of the composites to catch nicotine was evaluated with Freundlich and Langmuir models, which revealed the occurrence of a strong interaction between LSA and nicotine. On the other hand, for the approach of (2), cross-linking moiety was introduced by thermal treatment or reaction with glutaraldehyde. By thermal cross-linking, an elution of LSA in aqueous media could be prevented by formations of hydrogen bonding and sulfonate ester between LSA and PVA, both of which were corroborated by FT-IR measurement. The thermal-treated composite hydrogels demonstrated a sustained-release behavior of nicotine in normal saline solution. On the other hand, pre-interlinking of LSA was performed using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether as a linking agent, in order to improve the LSA content for the LSA/PVA composite hydrogel prepared via chemical cross-linking in aqueous media. Thereupon, the incorporation of linked-LSA achieved much improvement of water retentivity for the composite hydrogels, where the maximum retentivity of distilled water was > 500 times its own weight.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究代表者の専門分野：バイオマス複合材料化学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：リグニン，リグノスルホン酸，賦形化，機能化，微視的複合化，ハイドロゲル，吸水性，徐放性

1. 研究開始当初の背景

リグニンは、パルプ化やバイオマス変換の研究では燃焼により熱エネルギー源として充当することが一般に想定されている。その一方で、近年活発に研究開発が進められているセルロース系バイオマスからのエタノール等のバイオ燃料製造が本格化した場合、リグニン生産（副生）量は増大する。これに備えて研究代表者は、材料科学的立場から、マテリアルとしてのリグニンの高付加価値利用の例証を蓄積したいと考えた。それにより、バイオエタノール等の製造プロセスのトータルコストが低減され、プロセス実現の一助ともなり得る。

研究代表者は、リグニンを材料として高度利用するためには賦形性と何らかの機能の同時付与が必要であると考えた。まず、リグニンは賦形化しにくく強度も発現しない。パルプ化等でリグニンが副生するプロセスは、リグニンを取り出すことを主目的としておらず、単離されるリグニンの分子量が低いのである。これを改善するためには、単離リグニンの集合体を作る必要がある。単離リグニンには、その単離プロセスに応じた官能基が付与されており、これを活用して集合体を作り、賦形化できる。単離リグニン特有の官能基は、同時に機能発現にも活用できる。

2. 研究の目的

このような研究背景に基づき、本課題では賦形性と機能の同時付与の対象として、亜硫酸パルプ化で副生するリグノスルホン酸（LSA）をターゲットとした。LSAはスルホ基を有する電解質で、静電相互作用を活用してコンクリート分散剤などとして利用されており、現状で一般に入手可能な工業リグニンである。LSAは水酸基も持つために、これに基づく被化学修飾能や水素結合能をも有する。本課題では、水酸基を賦形化のために、スルホ基を機能発現のために用いた。賦形化して得られる形態として、LSAを担持した複合体ならびにLSAゲルの創製を図った。発現する機能として、生理活性物質の吸着・徐放性を想定した。

3. 研究の方法

(1) LSAを担持したセルロースアセテートとの複合体

フィルター材料として用いられるセルロ

ースアセテート（CA）とLSAの複合化を検討した。その際、CAと相溶し、リグニンともなじみがよいピロリドン環含有ポリマーを相容化剤として活用することを試みた。構造的には、ピロリドン環中のC=O基とCAならびにLSAのOH基との間に働く水素結合が複合化に効く。

複合体調製には、

- ポリビニルポリピロリドン（PVPP）あるいはCA/ポリ（N-ビニルピロリドン）（PVP）コンプレックスのLSA水溶液への浸漬・吸着（LSA水溶液浸漬系複合体）
- CA、PVPおよびLSAのジメチルホルムアミド（DMF）混合溶液のテトラヒドロフラン（THF）への再沈殿（再沈殿系複合体）

の2通りの手法を用いた。複合化の模式図を図1に示す。

それぞれの手法で調製した複合体の化学組成はFT-IRにより求め、レーザー回折法により粒径分布評価を行った。次いで、複合体を等温条件下で種々の濃度のニコチン水溶液に浸漬して吸着量を測定し、吸着データをFreundlichおよびLangmuir吸着モデルを用いて整理した。

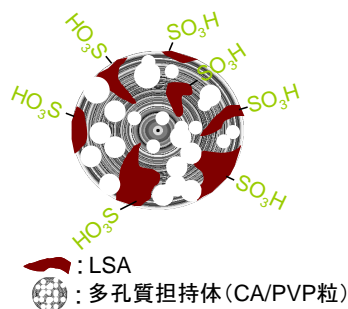


図1 PVPを介したCA/LSA複合体の模式図

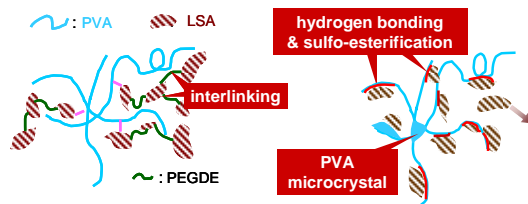
(2) PVAとの複合ゲル化

予備検討として、PVAとLSAとをグルタルアルデヒド（GA）で架橋することを試みた。しかしながら、蒸留水に浸漬するとゲル中のLSAの溶出が著しいことがわかった。

LSA含有率を高めるために、以下の2通りの方法で複合ゲルを調製した（複合化の模式図を図2に示す）。

- リグノスルホン酸ナトリウム（LSANa）をイオン交換したプロトン型LSA（LSA(H））とPVAとのブレンドフィルムを熱処理（PVA/LSA(H）熱架橋ゲル）
- LSAを予めポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（PEGDE）で架橋させ

て分子量を高めたもの (linked-LSA) と PVA との GA で架橋 (PVA/linked-LSA-GA 架橋ゲル)



(a) GA-crosslinked linked-LSA/PVA (b) thermal-crosslinked LSA/PVA

図2 方法(a)および(b)の模式図

ブレンドフィルムの相溶性を DSC 熱分析により評価した。a)ならびに b)の方法で得られたゲルは、いずれも十分に蒸留水で洗浄した後に、FT-IR により LSA 含有率を測定した。次いで、蒸留水あるいは塩水中の保水性、イオン交換能、およびニコチン吸着徐放性などを調査した。

4. 研究成果

(1) PVP を介した CA との複合化 (学会発表 1-5)

CA/PVP コンプレックスは THF 中では細粒状であり、蒸留水で置換した際にいったん粒子同士が凝集し繊維状となったものの、凍結乾燥後に乳鉢ですり潰すと白色粉末となった。PVPP は白色粉末であり、LSA 水溶液浸漬すると水溶液中で分散し、攪拌を続けると PVPP/LSA 懸濁液となった。一方 CA/PVP を LSA 水溶液に浸漬すると、CA/PVP の粒径が小さくなった。浸漬の際に CA/PVP 中の PVP が溶出し液相の粘度が上昇した。

一方、CA, PVP および LSA の DMF 混合溶液の THF への再沈殿による複合体調製では、均一な混合溶液から均一な褐色沈殿が得られた。

CA/PVP および PVP/LSA 混合物の組成比と FT-IR スペクトルにおけるバンド強度比との関係から、調製した複合体の CA/PVP/LSA 組成比を算出した。一般に CA と LSA の単独体どうしでは強い相互作用を持たないが、PVP を介することで CA と LSA を複合化できた。LSA 水溶液浸漬系複合体では、CA/PVP/LSA = 74/17/9 (w/w/w) の試料が得られた。FT-IR スペクトルから、ピロリドン環の C=O 基に対する LSA の OH 基の存在比がいずれも約 0.4 と見積もられた。このことは PVP の C=O 基と LSA の OH 基とが水素結合を形成し、複合体中では一定の比率で存在していることを示唆している。

一方、再沈殿系複合体の組成比は、CA, PVP, および LSA の 3 成分の THF への溶解性の序列を反映しており、CA/PVP/LSA = 5/53/42 (w/w/w) となるなど、CA 含有率が低い傾向に

あった。

各複合体および CA をニコチン水溶液に浸漬して等温吸着曲線を作成した。LSA 水溶液浸漬系複合体の最大吸着量は、CA を上回り、低ニコチン濃度側での吸着量が大きい傾向が観られた。

吸着モデルによりデータを整理した結果、上述の複合化法 a) によって得た試料は、多孔性粒子表面に LSA が局在しているため、ニコチンと高い頻度でイオン性相互作用していることがわかった。

(2) PVA との化学架橋ゲル (学会発表 6-9)

酸性条件で LSA と PEGDE を混合・攪拌すると、水溶性且つ高分子量 (元の LSA の 2~3 倍程度) の linked-LSA が得られた。

GA 架橋の際に linked-LSA を用いると、PVA との複合ゲル中の LSA 含有率が増大した。すなわち、LSA の高分子量化は LSA 含有率の向上に効果的であった。

得られた複合ゲル (図 3) の保水率は、PVA 単独のゲルよりも向上し、linked-LSA を用いるとさらに増大した。特に、プロトン型の linked-LSA を用いると、自重の 500 倍以上の蒸留水を保水することがわかった。



図3 linked-LSANa(左)および linked-LSA(H) (右) を用いて調製した化学架橋ゲルの外観

(3) PVA との熱架橋ゲル (学会発表 6-9)

乾燥複合ゲルフィルムの熱分析により、LSA と PVA は良相溶状態にあることを確認した。

調製したゲル (図 4) の熱分析や分光分析の結果から、熱処理に伴い水素結合と PVA 微結晶が発達し、これらに加えてスルホン酸エステルが生成することが確認され、いずれもが架橋形成に寄与していることが示唆された。熱架橋によって LSA 含有率は著しく向上し、得られた複合ゲルの LSA/PVA 比は仕込み比とほぼ同等であり、効率的な試料調製が可能となった。

熱架橋ゲルのイオン交換能は最大で ~1.4 mmol/g-gel であった。乾燥時の厚さが約 0.4 mm のゲルフィルムをニコチン溶液に浸漬するとニコチンを最大で 0.8 mg/cm² 程度取り込み、生理食塩水中に移すと h オーダーの徐放挙動を示した。ニコチン吸着・徐放挙動には、架橋密度やスルホン酸エステル化度との相関が観られた。架橋形成の構造因子は熱処理

条件に依存することから、吸着・徐放挙動も熱処理条件によってコントロールできることがわかった。

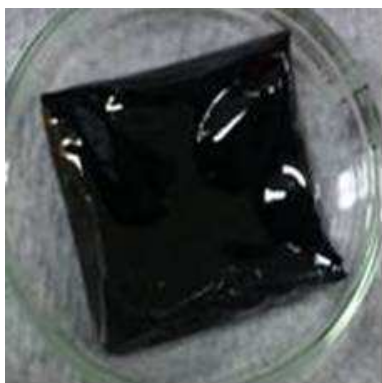


図4 熱架橋ゲルの外観

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

(1) Matsumoto, Y., Teramoto, Y., Nishio, Y., 2010. Preparation of Thermoplastic Magnetic Wood via Etherification and In-situ Synthesis of Iron Oxide. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **30** (4) 373-381. [査読有り]

(2) Teramoto, Y., Lee, S.-H., Endo, T., Nishio, Y., 2010. Scale of homogeneous mixing in miscible blends of organosolv lignin esters with poly(ϵ -caprolactone). *Journal of Wood Chemistry and Technology* **30** (4) 360-372. [査読有り]

(3) 寺本好邦, 久住亮介, 西尾嘉之, 2010. バイオマスポリマー/脂肪族ポリエステル複合系の微細構造設計と分子・材料特性解析. *Cellulose Communications* **17** (2) 67-73. [査読なし]

(4) Sugimoto, M., Kawahara, M., Teramoto, Y., Nishio, Y., 2010. Synthesis of acyl chitin derivatives and miscibility characterization of their blends with poly(ϵ -caprolactone). *Carbohydrate Polymers* **79** (4) 948-954. [査読有り]

(5) 寺本好邦, 西尾嘉之, 2009. 木材とその構成成分および類縁バイオマス素材の化学修飾と機能材料設計. *日本接着学会誌* **45** (12), 493-499. [査読なし]

(6) Higeshiro, T., Teramoto, Y., Nishio, Y., 2009. Poly(vinyl pyrrolidone-co-vinyl acetate)-graft-poly(ϵ -caprolactone) as a Compatibilizer

for Cellulose Acetate/Poly(ϵ -caprolactone) Blends. *Journal of Applied Polymer Science* **113** (5) 2945-2954. [査読有り]

[学会発表] (計9件)

(1) 仲西雄亮, 寺本好邦, 西尾嘉之, 「ポリビニルアルコール/リグノスルホン酸複合ヒドロゲルの吸水性能および生理活性物質徐放機能の評価」, 第66回日本木材学会大会, 2011年3月18日, 京都大学農学部総合館

(2) Teramoto, Y., Nakanishi, Y., Nishio, Y., “Material utilization of isolated lignins via diversified microcompositions with synthetic polymers”, PACIFICHEM 2010 (2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), 2010年12月15日, Hawai’I Convention Center, Honolulu (米国) [Invited lecture]

(3) 仲西雄亮, 寺本好邦, 西尾嘉之, 「リグノスルホン酸/ポリビニルアルコール複合ゲルの調製とキャラクタリゼーション」, 第55回リグニン討論会, 2010年10月21日, 京都大学百周年時計台記念館

(4) 仲西雄亮, 寺本好邦, 西尾嘉之, 「リグノスルホン酸/ポリビニルアルコール複合ヒドロゲルの調製と生理活性物質吸着徐放機能の開拓」, 第60回日本木材学会大会, 2010年3月17日, 宮崎市民プラザ

(5) 寺本好邦, 「バイオマス構成成分の化学修飾や異種成分との複合化による機能材料設計」, セルロース学会北海道・東北支部セミナー, 2009年12月17日, 北海道大学 [招待講演]

(6) 仲西雄亮, 寺本好邦, 西尾嘉之, 「リグノスルホン酸/ピロリドン環含有ポリマー複合体の調製と吸着機能材料としての応用」, 第54回リグニン討論会, 2009年10月30日, 静岡県男女共同参画センター

(7) 寺本好邦, 久住亮介, 西尾嘉之, 「バイオマス構成成分と脂肪族ポリエステルの微視的複合化と分子・材料特性解析」, 第1回バイオプラスチックシンポジウム, 2009年10月2日, 池田市民文化会館 (大阪府)

(8) Teramoto, Y., Nishio, Y., “Elaborate designing of biodegradable blends and graft copolymers composed of cellulose alkyl ester and aliphatic polyester”, International Conference on Polysaccharides as a Source of Advanced Materials, EPNOE 2009, 2009年9月24日, Åbo

Akademi University, Turku (Finland) [Invited lecture]

(9) 寺本好邦, 西尾嘉之, 「バイオマスポリマー／脂肪族ポリエステル微視的複合体の構造設計と分子・材料特性解析」, 第58回高分子討論会, 2009年9月17日, 熊本大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺本 好邦 (TERAMOTO YOSHIKUNI)

京都大学・農学研究科・助教

研究者番号: 40415716

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし