

木材を原料とした色材の開発

名古屋大学 大学院工学研究科有機・高分子化学専攻

竹岡 敬和

1. はじめに

2002年にヨハネスブルグで開催された“持続可能な開発のための世界首脳会議”にて、“化学物質が人の健康と環境にもたらす著しい悪影響を最小化する方法で使用、生産されることを2020年までに達成する”という目標が国際合意で採択された。2009年にジュネーブで行われた第2回国際化学物質管理会議では、塗料などに含まれる鉛の人への害の問題が緊急課題として取り上げられ、先進国のほとんどが2020年までに鉛系顔料を法的拘束力の下で廃絶する目標を掲げた。その結果、日本でも鉛系顔料は既に使用されなくなった。環境問題への取り組みが盛んな欧州では、他の有害な重金属を含む色材に対する規制も強化されている。アゾ染料も発がん性がある理由から一部が既に使用禁止となり、無機系だけでなく有機系の色材も使用が規制される時代になってきた。このような変化に伴い、我々の生活を豊かに彩る色材も、人の健康や環境に有害であると懸念されるものは、安全な材料から成る代替品への転換が急務となっている。自然界には、様々なメカニズムで発色する安全な色材が存在しており、それらの発色原理を正確に理解できれば、この問題の解決策を見いだせるに違いない。

一般的に知られている染料や顔料は、可視光の一部もしくは大部分を吸収し、残りの波長の光を散乱や透過することによって発色する。例えば、有機化合物からなる色素は、二重結合が一つおきに連なった共役系を持ち、この共役系の大きさによって吸収する光の波長が変わる。水酸基やニトロ基などの官能基も共役系に影響を与えるため、有機化合物の分子構造と色には密接な関係がある。無機化合物の色は、遷移金属イオンのd軌道が関与する物質特有の電子状態が光の吸収の起源である。つまり、従来の染料や顔料の色は、物質を構成する原子やイオンの電子配置や化学結合によって決まる。

一方、可視光の吸収を伴わずに鮮やかな色を呈するものも存在する。例えば、微粒子によるレイリー散乱によって青い色が生じうる。レイリー散乱では、散乱光の強度は入射光の波長の4乗に反比例するため、短い波長の光ほど強く散乱されるからだ。また、光の波長サイズの微細な秩序構造によって、特定の波長の光が選択的に干渉して強められ、鮮やかな色を示す現象もある。これを構造色と呼ぶ。構造色は、特定の波長の光を吸収する化合物を必要としないため、利用できる化合物の選択の幅が広がる。そのため、安全で安価な物質群の中から適切なものを選び、色材の構築に利用できる。レイリー散乱を利用した系では色相を自在に変えることは難しいものの、構造発色性材料は様々な色を示すものが自然界に豊富に存在する。鳥、魚、虫、哺乳類、爬虫類などのあらゆる生物や植物、さらには鉱物にも構造色が見られる。これらの構造発色性材料は、自然界に無尽蔵に存在するタンパク質、多糖などの有機高分子やミネラル成分から構成され、光の吸収を伴わないため退色しにくいものも多い。例えば、数千年前に生息していた甲虫の羽の化石が、今でも鮮やかな構造色を示すことが報告されている。つま

り、自然界に存在する構造発色性材料は、有害な重金属や化合物を使わずに様々な色合いを示す安全で退色性の低い色材である。自然界における構造発色性材料の存在と有益性を認識すれば、我々の生活にも構造発色性材料が色材として役立つことに疑念を生じないだろう。申請者は、この20年間に携わった構造色の研究経験から、我々が直面する色材の環境および人体への影響に関する問題は、自然が用いる構造発色性色材を安全で安価な素材から作ることで解決できると確信している[1-7]。

しかし、現代の暮らしにおいて構造発色性材料はほとんど活用されていない。目にする機会があるとすれば、クレジットカードやお札に施されたホログラムくらいだろう。本研究の学術的「問い」は、“なぜ、自然界で広く利用されている構造色が現代生活でほとんど使われていないのか?”ということである。申請者は、この問いに対して“構造色に対する誤解や不理解”がその原因だと考えている。構造色を知っている人に、“構造色は、複数の異なる材質によって光の波長サイズで屈折率が周期的に変化した構造を有する材料から生じる色で、光の照射方向や見る方向により色が変わる”と説明すると、多くの人々が納得する。これまでの構造色に関する研究報告でも、このような説明が用いられてきた。また、構造色を示す実物が紹介される場合、そのほとんどが従来の染料や顔料と比べて光の反射率が高く、キラキラしており、色相に角度依存性のある遊色効果を示している。そのため、多くの人々は構造色を従来の色材とは全く異なるものと認識し、同じようには使えないと考えている。申請者の最近の研究結果から、構造色に対するこれらの認識には多くの誤解があると言わざるを得ない。なぜなら、構造色を発するには、必ずしも屈折率の周期構造が必要ではなく、その結果、色の角度依存性を無くすることも可能だからだ。また、鮮やかな構造色を発現させるためには、黒色物質の利用が重要であることも明らかにした。つまり、これまでの構造色に対する誤解と不理解のために、構造発色性材料を有効に利用することができておらず、その価値が見出されてこなかったと申請者は感じている。構造色の研究は一世紀以上の歴史があるため、“現在では、ほとんどのことが分かっている”と思われ、この誤解や不理解を解消できなかったのかもしれない。申請者は、本研究で新しく提案する取り組みにより、未だ知られていない構造発色性材料の有用性を明らかに、我々の生活において構造発色性材料が有効に活用できることを証明する。

2. 研究目的

木材を構成する主要成分として、セルロースやヘミセルロースなどの多糖類に加え、リグニンという天然の芳香族ポリマーが含まれている。木材中のリグニンの含有量は、針葉樹で25～35%、広葉樹で20～25%にも達し、その架橋構造により、耐紫外線性、抗酸化性、耐熱性などの耐久性を示し、安全で費用対効果の高い構造成材料として期待されている。また、再生可能な資源としても注目されているが、その利用はまだ進んでいない

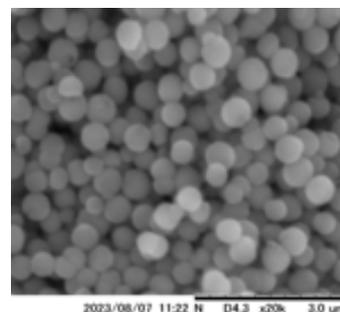
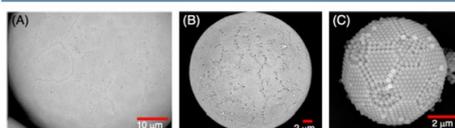
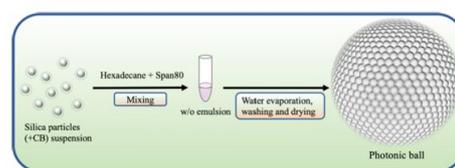


図1 リグニンからなる単分散コロイド粒子の電子顕微鏡写真

現状がある。最近、申請者は、リグニンを酵素で分解し、適切な溶媒で抽出した物質が、サブミクロンサイズの焦げ茶色のコロイド粒子として得られることを発見した（図1）。このコロイド粒子のサイズは200 nm～800 nm程度で制御できるため、単分散なコロイド粒子としての利用が可能である。申請者らは、これまで応用が進んでいなかった木材成分であるリグニンから生成される焦げ茶色のコロイド粒子を、様々な色のカラフルな顔料として活用することを提案する。申請者は、2009年に単分散なコロイド粒子が短距離秩序を持って集合したコロイドアモルファス集合体を活用し、角度依存性の少ない構造発色性材料の開発に世界で初めて成功した。さらに、多くの研究者が見逃していた重要な事実として、構造色を鮮やかにするには、黒色物質の協力が必要であることも証明した。ただし、申請者が調製したコロイドアモルファス集合体からは、鮮やかな色を示す系を調製することが困難であった。従来の色素と競合する鮮やかな色を示す角度に依存しない構造発色性の色材を構築するために、コロイド粒子が形成する周期構造を幾何学的に球形にする発想に至った。また、これまでは、安全で費用対効果の高い無機材料か、合成高分子を主に使用してきた。植物由来の物質であるリグニンは、セルロースの生産過程で大量に得られるにもかかわらず、その有効な利用方法が限られていたが、粒径が揃った焦げ茶色のサブミクロンサイズの粒子となることから、構造発色性顔料の構築に有効利用できると考えた。

3. 研究方法

申請者は、これまでに、粒径の揃ったコロイド粒子が形成する球状のコロイド結晶であるフォトニックボール（図2）について、その幾何学的な等方性から、角度に依存しない鮮やかな構造色を示しうることを報告してきた。これまでは、シリカ、酸化セリウム、酸化チタンなどの無機物質、またはポリスチレンやポリアクリレート誘導体などの合成高分子からなる白色のコロイド粒子（実際には、無色透明だが、コロイド粒子化に伴う光の散乱により肉眼では白色に見える）を用いてきた。しかしながら、これらの白色コロイド粒子から形成されたフォトニックボールは、フォトニックボール内の光の多重散乱により、フォ



ACS Applied Nano Materials, 3, 7047 (2020).

図2 単分散なコロイド粒子からなるフォトニックボールの調製方法とその電子顕微鏡像（この系はシリカコロイド粒子とカーボンブラックからなる）

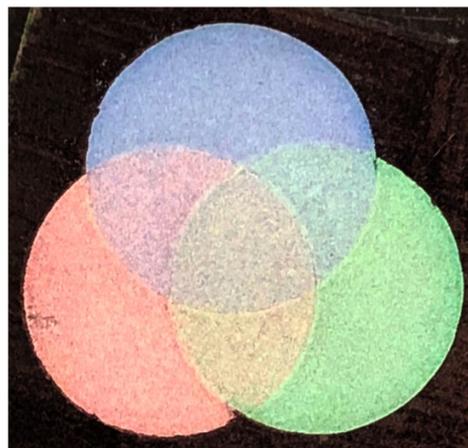


図3 申請者が開発したフォトニックボール顔料（この系はシリカコロイド粒子とカーボンブラックからなる）：赤、緑、青の三色の組み合わせであらゆる色を表現可能

トニックボールから観察される色が白くなり、鮮やかな色は示さないことが分かった。しかし、これらのフォトニックボールにわずかな量の黒色物質を添加することで、光の多重散乱を抑制し、鮮やかな色相の構造色を示すようになる。さらに、青色、緑色、赤色の三色のフォトニックボールを組み合わせることで、光の三原色によってあらゆる色を表現できることも見出している（図3）。

本研究では、安全で低コストながらも耐久性の高い焦げ茶色のリグニンからなる異なるサイズのコロイド粒子を調製し、それぞれのサイズのコロイド粒子を利用して異なる鮮やかな色相の構造色を示すフォトニックボールを構築し、環境に配慮した構造発色性材料の開発に取り組む。これまでのコロイド粒子とは異なり、その焦げ茶色の性質から黒色物質を添加せずに、青、緑、赤の三色のフォトニックボールを得ることができれば、光の三原色を活用した様々な色相の環境に配慮した構造発色性材料が開発できる。

4. 結果

4-1. リグニンの利用

リグニンは木材中の20～30%を示す天然高分子であるが、その架橋構造のために、耐紫外線性、抗酸化性、耐熱性などの耐久性を示し、安全で安価な構造材料として期待される。申請者は、酵素分解によって得られるリグニンを素材として利用した（図4）。

4-2. リグニンから成る粒径の揃った微粒子の合成とその集合体による構造発色性材料の構築

リグニンは、メタノールとアセトンを用いた溶媒抽出によって粒径の揃ったコロイド球として調製できることが分かった（図5左図）。この微粒子が集合することで、特定の波長領域の可視光を反射して色付く構造発色性材料が得られることも確認した（図5右図）。粒径の異なるリグニンコロイド球からなる集合体を構築すれば、構造色を変化させることができる。

酵素で処理されたリグニン (enzymatic hydrolysis lignin: EHL)



図4 酵素分解によって得られたリグニンの分解物の写真

今後は、安全、安価で耐久性の高いリグニンからなる微粒子を利用したフォトニックボールを構築し、環境対応型構造発色性材料の開発にさらに取り組む（図6）。

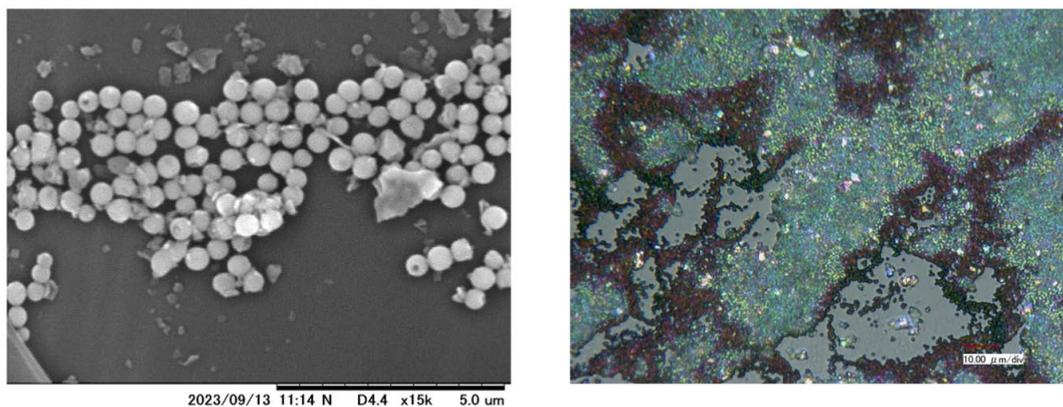
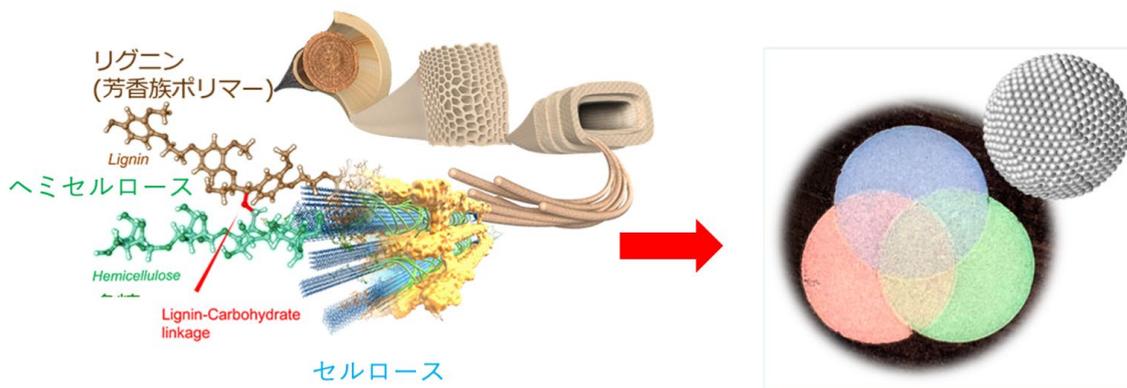


図5 左：リグニンからなる単分散な微粒子の電子顕微鏡写真、右：左の微粒子が集まることで形成された構造発色性材料の写真



<https://search.yahoo.co.jp/image/search?p>

図6 木質成分を利用した構造発色性材料の開発

5. まとめ

本研究は、研究代表者の過去 25 年間の研究経験と自然界の構造色に着想を得て、木材から得られる安全な素材の利用により、従来の色材の発色原理とは異なる新しい高機能性色材を開発する取り組みである。本研究は、以下に述べた基礎と応用の内容において、新しい学理の構築に結びつく。環境対応型構造発色性材料では、環境に優しく耐久性の高い色鮮やかな色材の開発に加え、構造発色のメカニズムを利用すれば太陽光の近赤外線の影響が可能な材料の構築も可能になる。近赤外線の影響を制御することで、室内の温度変化が少ない快適な生活環境を提供できる結果、生活にかかる電気代の約 8%を占めるエアコンの使用が抑えられるような省エネルギー化の実現が可能になる。偏光性構造発色性材料の開発においては、人間の肉眼では認知できない構造発色を利用することで、偽造防止やセキュリティ機能を有する顔料の構築が期待できる。これらの研究は、計画が目指す成果や材料が得られれば、我々の未来の生活に大きな波及効果をもたらすことから、それらが新しい学術を切り拓くことにつながる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

1. Naoki Tarutani, Ryo Uesugi, Kensuke Uemura, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru, **Yukikazu Takeoka**;
“Understanding the Electrophoretic Deposition Accompanied by Electrochemical Reactions toward Structurally Colored Bilayer Films”
ACS Applied Materials & Interfaces, **14**, 20, 23653-23659 (2022)
2. Pei Shi, Eiji Miwa, Jialei He, Miki Sakai, Takahiro Seki, and **Yukikazu Takeoka**;
“Bioinspired Color Elastomers Combining Structural, Dye, and Background Colors”
ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**, 46, 55591 – 55599 (2021).
3. Yumiko Ohtsuka, Miki Sakai, Takahiro Seki, Ryosuke Ohnuki, Shinya Yoshioka, and **Yukikazu Takeoka**;
“Stimuli-Responsive Structural Colored Gel That Exhibits the Three Primary Colors of Light by Using Multiple Photonic Band Gaps Acquired from Photonic Balls”
ACS Applied Materials & Interfaces, **12**, 48, 54127 - 54137 (2020).
4. Miki Sakai, Hyunji Kim, Yusuke Arai, Takuya Teratani, Youhei Kawai, Yuichi Kuwahara, Keisuke Abe, Yasuhiro Kuwana, Katsuji Ikeda, Kazuhiko Yamada, and **Takeoka, Y.**;
“Monodisperse Silica Nanoparticle–Carbon Black Composite Microspheres as Photonic

Pigments”

ACS Applied Nano Materials, **3**, 7047-7056 (2020).

5. Sakai, M., Seki, T., **Takeoka, Y.**;

“Colorful Photonic Pigments Prepared by using Safe Black and White Materials”

ACS Sustainable Chemistry & Engineering, **7**, 14933-14940 (2019).

6. **Takeoka, Y.**;

“Environment and human friendly Colored Materials Prepared Using Black and White Components”

Chemical Communications, **54**, 4905-4914 (2018).