

平成 30 年度「杉山産業化学研究所研究助成」報告書

研究題目：木質バイオマスから調製した新規多孔性材料の創出とその構造評価

東京農工大学グローバルイノベーション研究院 堀川祥生

### 研究背景と目的

2015 年 9 月の国連サミットにおいて、持続可能な開発目標（SDGs）が採択された。これは 17 のゴール・169 のターゲットから構成されており、発展途上国だけでなく先進国自身に取り組む普遍的な目標であり、当然ながら日本も例外ではない。目標の中には気候変動に関する影響を軽減するため、持続可能なエネルギー利用が掲げられている。持続可能エネルギーとして、太陽エネルギー・風力エネルギー等も注目を集めているが、バイオマスは液体燃料や工業原料剤すなわち有機化合物の炭素供給源となりうる大きな特徴であり、且つ、極めて重要な点でもある。地球上には数多くのバイオマスが備蓄されているが、樹木いわゆる木質系バイオマスが 90%以上を占めている。木質バイオマスの本質は細胞壁であり、骨格成分であるセルロースとマトリックス成分であるリグニン・ヘミセルロースが高度に複合して構成されている。この強固な細胞壁を有する中空の細胞が整然と配列し、組織構造を形成している。したがって、木材は天然の多孔性材料であり、水分やガス吸着機能を有する。このマイクロオーダーの細孔に加え、ナノオーダーの微細孔が付与できれば、マクロ領域からメゾスコピック領域にまで及ぶ空隙を有した多孔性材料の創製が現実となる。以上の背景から本研究では広葉樹材を対象試料として、その階層構造を維持しながら、マトリックス成分を除去した新たな基盤材料の開発を主たる目的とする。化学処理条件の最適化に取り組んだ後、組織レベルから微細構造レベルまでの構造評価を実施した。

### 試料と方法

実験試料は日本の広葉樹を代表するブナ材を用いた。切り出した立方体ブロック（1 cm×1 cm×1 cm）を試験片とし、スライディングマイクロトームで薄切して顕微鏡観察を行った。前処理に用いる反応溶媒には硫酸を添加したアルコールを使用した。木材ブロックを浸漬後、耐圧管 TVS-N2 型（耐圧硝子工業社）にセットし、様々な温度ならびに反応時間で熱処理を行った。得られたブロックの表面と内部を切り出し、赤外分光分析（PerkinElmer 社）を実施した。次に、亜塩素酸ソーダ処理を繰り返すことによってリグニンを除去した。亜塩素酸ソーダ処理後も同様に赤外線吸収スペクトルを取得し、さら

に脱色の進行度をモニタリングすることによって最適前処理条件を決定した。階層構造評価を行うため、マイクロフォーカス X 線 CT (Computed Tomography) システムによって内部を観察した。さらに X 線回折測定から繊維図を得ることでセルロースマイクロフィブリルの配向と結晶構造を評価した。

## 結果と考察

顕微鏡観察の結果、ブナ材は典型的な散孔材であり、早材から晩材にかけて道管がほぼ均等に分布していた。したがって、均一な多孔性材料に適した木材試料だと判断した。次にリグニンやヘミセルロースなどのマトリックス成分を除去したブナ材を調製するために化学処理条件の最適化を実施した。処理温度を 120~180°C、反応時間を 1~6 時間と変化させてアルコリススを行った。赤外分光分析の結果、処理温度の上昇に伴いリグニン含有量の低下が認められた。試験片表面においては低時間処理でもリグニン含有量が大幅に減少したが、内部の溶脱効果は顕著ではなかった。そこで反応時間を検討したところ、少なくとも 3 時間以上は必要であることを見出した。次に亜塩素酸ソーダ処理を繰り返し行った。その結果、ブロックの中心まで脱色が進行した。赤外分光分析法で化学成分評価を行ったところ、ほぼ完全にリグニンが除去されていることを確認した。

白いブナ材の階層構造評価を実施するため、まず X 線 CT システムで内部構造を観察した。その結果、道管の形態に加え、その分布パターンなど組織・細胞構造に変化が見られなかった。次に細胞壁内のセルロースマイクロフィブリルの配向を評価するため、X 線回折像を取得した。回折パターンは未処理とほぼ同じであったことからマイクロフィブリルの配向も維持されていると結論付けた。また白いブナ材は天然セルロースの結晶構造のパターンを示したことから、結晶変態や非晶化もしていないことを確認した。以上の結果から、化学処理法の最適化に加え、多角的な構造解析により、ブナ材が本来有する 3 次元構造を維持した新規多孔性材料の基盤を構築できた。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご支援賜りました一般財団法人杉山産業化学研究所および関係各位に深謝致します。