

# 県内の未利用バイオマスを利用した機能性材料の合成と評価

## (第2報)

佐藤貴裕・芦澤里樹・小嶋匡人

### Synthesis and Evaluation of Functional Materials Derived from Unutilized Biomass in Yamanashi (2nd Report)

Takahiro Sato, Satoki ASHIZAWA and Masato KOJIMA

#### 要 約

近年、化学反応によってバイオマス資源から得られる、リグニンプラスチックやセルロースナノファイバーなどの材料に注目が集まっている。本県は間伐材や剪定枝など豊富なバイオマス資源を有することから、これらバイオマス由来の機能性材料に関する知見を蓄積し、本県の産業へと結びつけることは重要課題である。本研究は県産バイオマスからリグニンプラスチックやセルロースナノファイバーなどの機能性材料の合成を行い、これらの材料を用いて特色ある素材を作り出すことを目的としている。

今年度はスギおよびヒノキの木粉を原料としたリグニンプラスチックの合成を検討した。合成したリグニンプラスチックは熱機械分析により熱溶解することが確認でき、ホットプレスによりフィルム化が可能であった。

#### 1. 緒 言

バイオマス資源の利活用はグリーンケミストリーの観点から非常に重要である。バイオマス資源の利用については、エネルギー利用や材料利用、燃料利用など様々な利用方法があげられる。経済産業省は技術戦略マップのグリーン・サステナブルケミストリー分野の中で、バイオマスからの化学品製造を革新的技術として特に重要視している<sup>1)</sup>。バイオマス由来の化成品として昨今セルロースナノファイバーとリグニンプラスチックが注目されている。セルロースナノファイバーは鉄の4倍の強度を持ちながら軽量であるため強化材としての応用が検討される他<sup>2)</sup>、保水性やチキソ性を活かして化粧品や食品への応用も期待されている<sup>3)</sup>。また、リグニンプラスチックは多くの芳香環を有することから耐熱フィルム<sup>4)</sup>や炭素繊維原料<sup>5)</sup>等への応用が期待されている。リグニンを樹脂化する方法としては、相分離法<sup>6)</sup>やオルガノソルブ法<sup>7)</sup>、加溶媒分解法<sup>8)</sup>などが検討されている。

本研究では安全な試薬を使用し、常圧下で合成可能な加溶媒分解法を採用し、県産バイオマスを利用したリグニンプラスチックの合成および評価を行った。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 原料の前処理

原料となる木材(角材)は県産のスギ、ヒノキを用いた。昇降盤(協和製作所社製 KGK-400)を用いて木材を削り、木粉を採取した。この木粉を自動ふるい分け器により30~80メッシュの木粉に分級した。分級した木粉はエタノール/ベンゼン混合溶媒(体積比1:2)で還流脱脂した。乾燥後の脱脂木粉を合成原料として用いた(図1)。



図1 脱脂木粉(左:スギ, 右:ヒノキ)

##### 2-2 リグニンプラスチックの合成

リグニンプラスチックの合成方法は既報<sup>8)</sup>を参照した。この手法により合成したリグニンプラスチックを「PEG

リグニン」と表記する。100 mL 三ツロフラスコにポリエチレングリコール (PEG200) 10 g と 96 %硫酸 16.4  $\mu$ L を量り取り、よく攪拌した後に脱脂木粉 2 g を加えた。冷却管と温度計を取り付けてメカニカルスターラーに設置し、140°C、150 rpm の条件にて 2 時間反応させた。反応後すぐにフラスコを冷却し、0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液 24 mL を加えて 15 分攪拌した。攪拌後の液体を遠心分離機により固液分離し、上澄みをビーカーへ移した。さらに沈殿物に純水を加えて洗浄、遠心分離し上澄みをビーカーへ回収した。純水洗浄は 2 回行った。上澄み液に 1.5 M 硫酸を添加して pH 2.0 とし、これを遠心分離して上澄みを廃棄した。沈殿物は pH 2.5 の硫酸を用いて洗浄、遠心分離し、上澄みは廃棄した。硫酸による洗浄は 2 回行い、洗浄後の沈殿物を真空乾燥器で乾燥した。乾燥後の固体を純水で洗浄し、残留した酸を除去した後に再度真空乾燥し、PEG リグニン粉末を得た。

### 2-3 原料及び PEG リグニンのリグニン定量

原料木粉および PEG リグニンに含まれるリグニンをクラークソン法<sup>9)</sup>により定量した。サンプル 0.2 g に 72% 硫酸 3 mL を加えてよくすりつぶし、一晚静置した。これに蒸留水 110 mL を加えて硫酸濃度を 3%とし、この混合液を 4 時間還流した。放冷後、混合液を吸引ろ過し、熱水 600 mL で洗浄した。固体成分を 50°Cで一晩乾燥して秤量した。また、(1) 式よりリグニン含有率を算出した。

$$\text{リグニン回収率 (\%)} = Y \times KL_p / KL_M \quad (1)$$

Y : PEG リグニンの収率 (%) ,  $KL_p$  : PEG リグニンのリグニン含有率 (%) ,  $KL_M$  : 原料のリグニン含有率 (%)

### 2-4 PEG リグニンの分子量測定

合成した PEG リグニンの分子量測定を行った。測定は非水系サイズ排除クロマトグラフィー法により行った。カラムは Shodex GPC KD-802 および KD-806M を使用し、検出には示差屈折 (RI) 検出器を用いた。試料は LiBr が 10 mM となるように調製した *N,N*-dimethylformamide (DMF) 溶液に溶解した。また、標準試料にはポリエチレングリコール標準試料 (ReadyCal Set Mp 102-40,000) を使用した。

### 2-5 PEG リグニンの構造解析

PEG リグニンの化学構造を調べるため <sup>13</sup>C NMR 測定を行った。PEG リグニン 0.5 g をサンプル瓶に量り取り、重水素化ジメチルスルホキシド (DMSO-*d*<sub>6</sub>) を 6 mL 加えて PEG リグニンを溶解させた。未溶解分をろ過によって除去し、溶液を NMR チューブへ採取した。測定は山梨大学機器分析センターの Bruker Biospin 社製 AVIII

500HD) を使用した。

### 2-6 PEG リグニンの熱機械分析

合成した PEG リグニンの熱特性を調べるため熱機械分析 (TMA) を行った。石英製のペネトレーション用容器に PEG リグニン 0.025 g を量り取り、アルミプタを乗せた。測定は N<sub>2</sub> 流通下、室温から 450°Cまでペネトレーション法で測定した。測定は Bruker AXS 社製 TMA4030SA を使用した。

### 2-7 PEG リグニンのフィルム化

合成した PEG リグニンのフィルム化について検討した。前処理として、PEG リグニンを 110°Cにおいて 2 時間乾燥した。成形には 3 枚のテフロンシートを用い、2 層目は 1 cm 角の穴を開けてスペーサーとした (図 2 右上)。2 層目と下層のシートを重ねてできた 1cm 角の溝に PEG リグニン 0.05 g を量り取った。これに上層シートを重ねて 3 層シートとし (図 2 右下)、さらに 2 枚の真鍮板で挟みこんだ。これをホットプレス機に設置し、加圧せずに 90°Cで 30 分間予備加熱した。予備加熱後、190°Cまで昇温して 1.5 MPa の圧力下で 2 時間保持した。ホットプレス機は東洋精機製作所社製 mini test press-10 を使用した (図 2 左)。

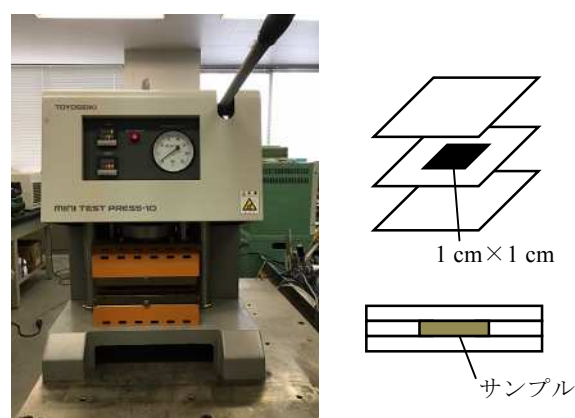


図 2 ホットプレス機および 3 層シート模式図

## 3. 結果および考察

### 3-1 PEG リグニンの合成結果

スギおよびヒノキのどちらを原料とした場合も褐色の PEG リグニン粉末が得られ、原料木粉に対する収率はスギ、ヒノキそれぞれ 26 %および 23 %であった。植物の主成分はセルロース、ヘミセルロース、リグニンであり、特に木質バイオマスの場合にはこれら主成分が全体の 90 %以上を占める<sup>10)</sup>。PEG リグニンはバイオマス中のリグニンを利用するため、原料からのリグニン回収率は重要な指標である。そこで原料木粉と合成した PEG リグニンに含まれるリグニン量をクラークソン法により定量した。結果を表 1 に示す。

表 1 原料および PEG リグニンのリグニン含有率<sup>\*1</sup>

試料	含有率(wt%)	
	スギ	ヒノキ
原料	35	31
PEG リグニン	80	76

\*1N=2

原料としたスギ、ヒノキのリグニン含有率はそれぞれ 35 %および 31 %であり、一般的に木質バイオマスに含まれるリグニン量と同程度であった<sup>10)</sup>。また、PEG リグニンのリグニン量はスギ、ヒノキそれぞれで 80 %、76 %であった。これらの結果からリグニンの回収率を算出するとスギ、ヒノキでそれぞれ 59 %、56 %であった。リグニンの回収率が 60 %程度であった原因は、合成反応後に未反応の木粉が残存していたためと考えられる。フラスコサイズや攪拌羽根の形状を検討し、均一な攪拌が可能になれば PEG リグニンの収率が向上し、リグニンの回収率も改善されると思われる。

### 3-2 PEG リグニンの化学的特性

PEG リグニンは原料中のリグニンと PEG が反応したものである。PEG リグニンの化学構造等を解析するため <sup>13</sup>C NMR 測定および分子量測定を行った。合成した PEG リグニン (スギ由来) の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを図 3 に示す。スペクトルからは 55.4 ppm (e) にリグニンのアセチル基に由来するピークが見られた。また、60.3 ppm (d)、69.8 ppm (b)、72.4 ppm (a) に PEG に由来するピークが見られた。さらに 66.4 ppm (c) からリグニンの  $\alpha$ 位にエーテル結合を介して結合した PEG のメチレン炭素に由来するピークが見られた<sup>11)</sup>。このことから合成した PEG リグニンは PEG が化学結合を介してリグニンに導入されたものと確認された。

針葉樹に含まれるリグニンは、コニフェリルアルコールがラジカル重合することで合成される複雑で巨大な高分子化合物である。リグニンを機能性材料としてバイオマスから取り出す場合、リグニンは何らかの化学的変性を受け低分子化する。そこで合成した PEG リグニンの分子量の測定を行った。結果を表 2 に示す。スギ、ヒノキどちらを原料とした場合も数平均分子量  $M_n$  および重量平均分子量  $M_w$  に大きな差は見られず、ほぼ同様の分子量および分子量分布を持つことがわかった。このことからどちらを原料とした場合も同様の物性を持ったプラスチック材料が合成可能であると推察される。

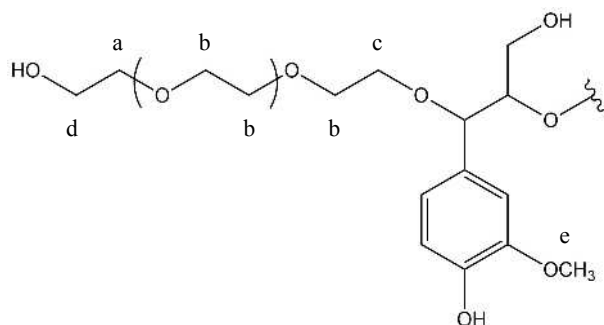
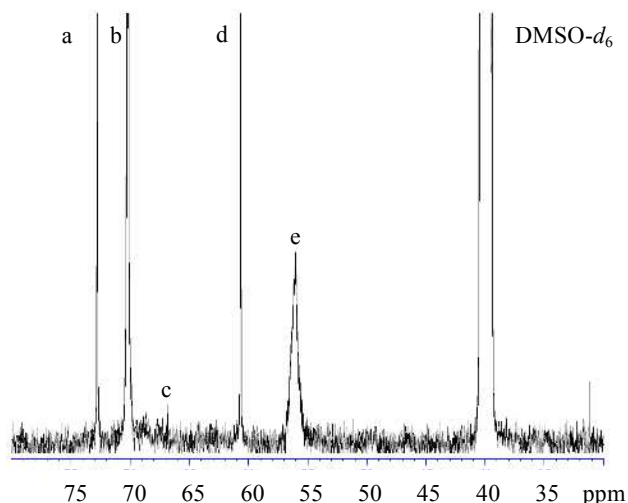


図 3 PEG リグニンの NMR スペクトルおよび化学構造 (部分)

表 2 PEG リグニンの分子量<sup>\*2</sup>

	$M_n (\times 10^3)$	$M_w (\times 10^3)$	$M_w/M_n$
スギ由来	2.0	7.4	3.8
ヒノキ由来	2.1	6.8	3.3

\*2N=2

### 3-3 PEG リグニンの熱特性

PEG リグニンの熱特性について調べるため TMA 測定を行った。測定結果を表 3 に示す。どちらの樹種から合成した場合もガラス転移点  $T_g$  および軟化点  $T_s$  がみられた。針葉樹リグニンは広葉樹に比べ芳香環の縮合構造が豊富なため熱溶解性を示しづらい<sup>12)</sup>。PEG リグニンでは合成時に硫酸の触媒作用によって巨大な分子であるリグニンの分解が進行するとともに、PEG がリグニンに導入される。よって PEG が導入されたことで針葉樹リグニンに熱溶解性が付与されたと考えられる。

表3 合成した PEG リグニンの TMA 測定結果\*3

試料	Tg(°C)	Ts(°C)
スギ由来	136	178
ヒノキ由来	142	188

\*3N=4

### 3-4 PEG リグニンのフィルム化

前項の TMA 分析結果から合成した PEG リグニンが熱溶解性を持つことが示された。これを踏まえ、PEG リグニンのフィルム化について検討した。フィルム化した PEG リグニンを図 4 に示す。スギ、ヒノキどちらの PEG リグニンを用いた場合も均一なフィルムを成形することができた。しかしながら、得られたフィルムは硬く、力を加えると割れてしまった。より強度の高いフィルムとするには成形時に他の化合物を添加して架橋する等の対策が必要であると思われる。



図4 フィルム化したPEGリグニン（スギ由来）

## 4. 結 言

県産のスギ、ヒノキ材を用いて PEG リグニンの合成を試みた。また合成した PEG リグニンについて構造解析や熱分析を行った。さらに合成した粉末状の PEG リグニンを用いてフィルム化を試みた。以下に結論を示す。

- ① スギ、ヒノキどちらを原料とした場合も褐色粉末の PEG リグニンを合成することができた。原料からのリグニン回収率はいずれもおおよそ 60 %で、樹種による差は見られなかった。
- ② 構造解析の結果から、リグニンと PEG が化学結合を持つことを確認した。
- ③ 分子量測定の結果から、スギ、ヒノキどちらを原料とした場合も同程度の分子量および分子量分布をもつことがわかった。
- ④ 熱機械分析の結果から、スギ、ヒノキのどちらを原料とした PEG リグニンも熱溶解性を示すことがわかった。
- ⑤ PEG リグニンのフィルム化を検討した結果、加熱、

加圧することでフィルム化が可能であることが明らかとなった。

## 謝 辞

原料木粉の加工は山梨県森林総合研究所の三枝氏にご協力いただいた。この場を借りて感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 経済産業省：技術戦略マップ 2010  
<[http://www.meti.go.jp/policy/economy/gijutsu\\_kakushin/kekenk\\_kaihatu/str2010download.html#2](http://www.meti.go.jp/policy/economy/gijutsu_kakushin/kekenk_kaihatu/str2010download.html#2)>（グリーン・サステイナブルケミストリー分野参照）
- 2) ナノセルロースフォーラム：図解よくわかるナノセルロース（日刊工業新聞社），pp.28-29（2015）
- 3) ナノセルロースフォーラム：図解よくわかるナノセルロース（日刊工業新聞社），pp.166-169（2015）
- 4) H. Kaneko, R. Ishii, A. Suzuki, T. Nakamura, T. Ebina, T. T. Nge, T. Yamada, *Appl. Clay Sci.*, Vol.132-133, 425-429（2016）
- 5) J. Lin, S. Kubo, T. Yamada, K. Koda, Y. Uraki, *BioResources*, Vol.7, No.4, pp.5634-5646（2012）
- 6) M. Funaoka, M. Matsubara, N. Seki, S. Fukatsu, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol.46, No.6, pp.545-552（1995）
- 7) 村田隆一，佐藤健太，郷義幸，長谷川功，前一廣，*ネットワークポリマー*，Vol.35, No.1（2014）
- 8) E. Takata, T. T. Nge, S. Takahashi, Y. Ohashi, T. Yamada, *BioResources*, Vol.11, No.2, pp.4446-4458（2016）
- 9) S. Y. Lin, C. W. Dence, *Methods in Lignin Chemistry*（Springer-Verlag），pp.34-36（1992）
- 10) 日本木材学会：木質の化学（文永堂出版），p.3（2010）
- 11) K.Yoon, S. Takahashi, T. T. Nge, O. Karlsson, A. Nakagawaizumi, H. Ohi, Y. Uraki, T. Yamada, *BioResources*, Vol.10, No.1, pp.912-921（2015）
- 12) 久保智史，石川直哉，浦木康光，佐野嘉拓，*木材学会誌*，Vol.43, No.8, pp.655-662（1997）