

令和元年5月15日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12648

研究課題名(和文) バイオマス溶解技術を応用し木質を余さず原料としたフィルム状・繊維状新規素材の開発

研究課題名(英文) Development of new film and/or fiber materials using all the wood as raw material by applying biomass dissolution technology

研究代表者

西脇 ゆり (Nishiwaki-Akine, Yuri)

金沢大学・男女共同参画キャリアデザインラボラトリー・特任助教

研究者番号：80758277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：微粉碎された広葉樹(ブナ)をギ酸中で室温4～7日間溶解し、続いて基材上で溶媒をゆっくり蒸発させることにより、新しい茶色透明な木質フィルムを開発した。このフィルムは曲げることができ、また水を含ませることで割れずに折り紙のように折ることができた。このフィルムはほぼ木そのものの成分であり、セルロース(紙の成分)を含むので紙のように折ることができたと思われる。またフィルムは吸水性があった。フィルムは比較的高い引張強さを持ち、また180℃まで機械的および熱的に安定で軟化しなかった。更に土に埋めて室温で6週間後、ほとんど原形をとどめなくなり、非常に高い生分解性を有した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

石油などの化石資源の枯渇を背景として、燃料や化成品を木などのバイオマスから生産することが求められている。しかし木質を成分分離して利用する研究が着実に進む一方、木質全てを利用した資源利用は従来の木材そのものとしての利用が主流であった。今回、木から成分を除去することなく、一旦溶解した後、形を変えるというプラスチックに似た簡単な加工方法を使用して木質フィルムを製造した。得られたフィルムは比較的高い引張強さを持ち、プラスチックフィルムの代替品としての利用が考えられる。また非常に高い生分解性を有した。この研究は、生分解性を持ちプラスチックの代替品ともなる「新たな成形木材」の生産への道を開くと思われる。

研究成果の概要(英文)：A new brown transparent woody film was developed by dissolving finely ground hardwood (Japanese beech) in formic acid at room temperature for 4 to 7 days, followed by slow evaporation of the solvent on the substrate. The film was bendable and could be folded without cracking like ORIGAMI with water. This film is almost the same component of wood itself, and it is foldable like paper because it contains cellulose (component of paper). The film was also water absorbent. The film had relatively high tensile strength and was mechanically and thermally stable up to 180 °C and did not soften. Furthermore, it had a very high biodegradability and it hardly retained its original form after 6 weeks buried in the soil at room temperature.

研究分野：バイオマス変換

キーワード：バイオマス セルロース ヘミセルロース リグニン フィルム 生分解性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

石油などの化石資源の枯渇を背景として、燃料や化成品を木などのバイオマスから生産するバイオマスリファイナリーへの変革が求められている。しかし木質を成分分離して利用する研究が着実に進む一方、木質全てを利用した資源利用は従来の木材そのものとしての利用が主流である。

2. 研究の目的

木質バイオマスから化成品の生産をする場合、多糖(セルロース、ヘミセルロース)、リグニンという構成成分をまず成分分離し、分離された多糖を利用する技術が近年進展している(図1上)。一方成分分離せず木材の全成分を利用することも新たな視点として求められている。全成分を利用することで成分分離のためのエネルギーが必要なく、またこれまで不要物とされてきた芳香族高分子化合物であるリグニンの紫外線吸収性などの利用も可能であり、バイオマスの有効な活用方法として意義深い(図1下)。

木材は一般的な溶媒(水、有機溶媒)に溶解しにくい

が、木材の全成分を可溶化する技術として、ギ酸が微粉碎木粉を室温で溶解することを見出した(Yuri Nishiwaki-Akine and Takashi Watanabe, Green Chem., 2014,16, 3569-3579)。

本研究ではこの木質資源を溶解する技術を利用し、新たなバイオマス素材として「成形できる木」を開発する。この素材はほぼ木と同じ成分であり、一旦溶解した後、形を変えるというプラスチックに似た方法で加工することができる。「木」であるのでカーボンニュートラルであり、かつ生分解性も高く環境にやさしいことが期待される。木質資源を新規な環境に優しい高分子素材として、フィルムという形で包装・容器、建材などに応用・利用することを目指す。

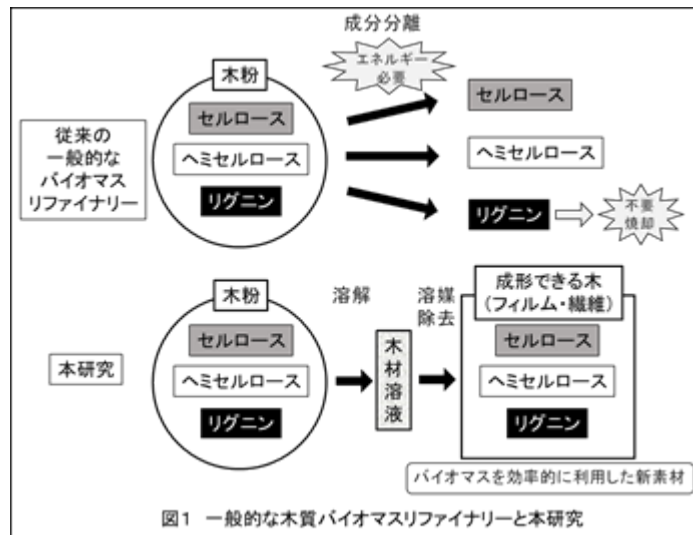


図1 一般的な木質バイオマスリファイナリーと本研究

3. 研究の方法

(1) 原料(木質の中でも特に実用化に適した原料があるかどうか)の検討・選定

まず、開発した手法により木粉をボールミルで微粉碎し、ギ酸に室温で溶解させ、溶媒のギ酸を除去、乾燥して茶色透明フィルムを作成する。スギなどの針葉樹、ブナなどの他の広葉樹についてフィルム作成を検討し、作成できたものについて以下の試験に用いる。

(2) 他の素材との比較

フィルムを実用化するために一般的なフィルムに要求される物性(引張試験、粘弾性など)を評価し、他のフィルム素材(酢酸セルロースなど)との比較を行う。

(3) 原料が木質であることによる優位性(生分解性など)の評価

このフィルムに関して、木とほぼ同等の成分であるために持つ長所と予想される物性(生分解性など)の評価を行う。生分解性については常温で土に埋めた後の重量などにより評価する。

4. 研究成果

(1) 様々な微粉碎木粉の溶解とフィルム作成

各種微粉碎木粉をギ酸に溶解する検討を行ったが、ユーカリ、ブナなどの広葉樹は溶解する(図2)ものの、スギなどの針葉樹は溶解しなかった。針葉樹、広葉樹は、その成分がそれぞれ異なり、樹種によっても異なる。例えばセルロース:ヘミセルロース:リグニン比やリグニンのSG比(シリリングル-グアイアシル比)に違いがあるので、その違いが溶解性の違いに表れたと思われる。溶解までは数日かかり、以下のフィルム作成には、主にブナの微粉碎木粉をギ酸中で約5日攪拌して得られた溶液を利用した。

フィルム作成は基材の上で溶液を自然乾燥することでフィルムを得た。作成時には基材の性質が重要になる。ガラスなどの上でフィルムを作成すると親和性が高すぎ、得られたフィルムをガラスからはがすことができなかった。またテフロンなどの上でフィルムを作成すると親和性が低すぎるために、乾燥中にはがれ落ち平面状のフィルムが得られなかった。親和性が適切である、



図2 ブナ+ギ酸溶液(0.1%)
溶解開始1週間後

ポリエチレンテレフタレート（PET、テトロン）などの上で溶液を乾燥（図3 a）すると平面状のフィルムを得ることができた。

得られたフィルムは茶色透明で、曲げることができ（図3 b）、また水を含ませることで割れずに折り紙のように折ることができた（図4）。このフィルムはほぼ木そのものの成分であり、セルロース（紙の成分）を含むので紙のように折ることができたと思われる。またフィルムは吸水性があった。更にフィルムの比重は $1.28 \pm 0.06 \text{ g/cm}^3$ で、一般的な木の比重よりも重かった。木には細胞等の構造があり、空隙も多いが、木質フィルムには空隙が少ないことで比重が重かったものと考えられる。

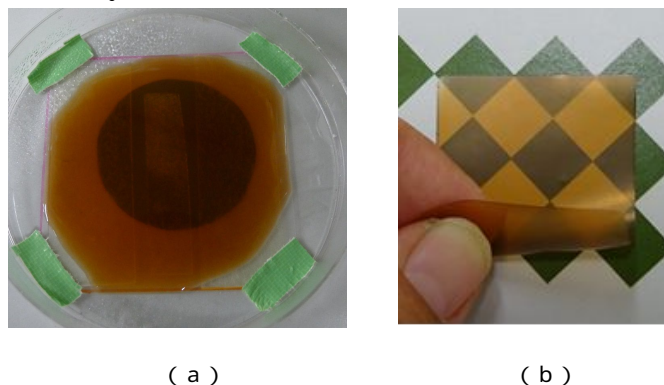


図3 (a) テトロン上での溶液の乾燥 (b) 得られたフィルム

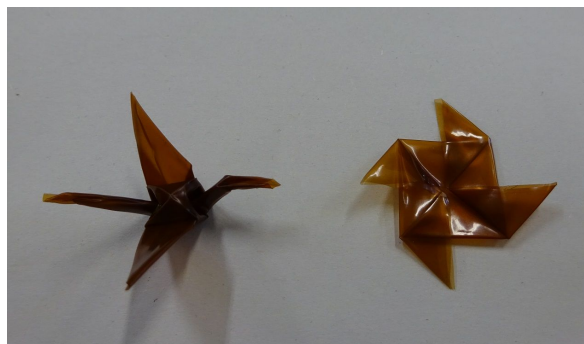


図4 木質フィルムによる折り鶴など

(2) 他の素材との比較

木質フィルム（ブナ）の機械的性質を調べるために、引張試験と線形粘弾性測定を行った。木質フィルムについて、セルロースフィルム及び酢酸セルロースフィルムと比較した。酢酸セルロースはアセチルセルロースとも呼ばれ、かつて映画用のフィルムなどとして多用されていたものである。木質フィルムがセルロースを含むことから、比較対象とした。

引張試験では応力 - ひずみ曲線から、ヤング率、引張強度、破断ひずみを求めた。

木質フィルムのヤング率は、セルロースフィルムより小さく酢酸セルロースフィルムより大きく、これは後述の線形粘弾性測定の結果と一致した。木質フィルムのヤング率の値は、既知のポリスチレンなどのフィルムの値に匹敵した。

木質フィルムの引張強度（最大応力）は、セルロースフィルム、および酢酸セルロースフィルムよりもやや低かった。また破断ひずみは、木質フィルムはセルロースフィルムより大きいものの酢酸セルロースフィルムより小さかった。これらの結果は、木質フィルムが酢酸セルロースと比べて強くないことを示す。

ただ木質フィルムの破断ひずみはセルロースの破断ひずみよりも大きく、また木質フィルムのヤング率は酢酸セルロースより大きくポリスチレンなどのフィルムに匹敵することからも、木質フィルムは実用的に使用するための十分に高い機械的強度を有する。

線形粘弾性測定では、木質フィルム（ブナ）、セルロースフィルム、および酢酸セルロースフィルムの貯蔵弾性率 (E') および損失弾性率 (E'') の温度依存性を測定した。室温では、木質フィルムの貯蔵弾性率は、セルロースフィルムの貯蔵弾性率よりも低いが、酢酸セルロースの貯蔵弾性率よりは高かった。酢酸セルロースは、アセチル化によりポリマー鎖間の相互作用が弱まり、比較的低い弾性率なのと思われる。木質フィルムについては $T_g = 180$ で、酢酸セルロースフィルムについては $T_g = 140$ で貯蔵および損失弾性率において明確なピーク

を観察した（少なくとも検討された温度範囲内で、セルロースについて明確なピークは観察されなかった）。ピーク温度を超えると、酢酸セルロースの貯蔵弾性率および損失弾性率の両方が劇的に減少した。しかし木質フィルムの場合、ピーク温度を超えても貯蔵弾性率および損失弾性率の減少は大きくはなかった。以上の結果から木質フィルムは180 未満で利用することができ、酢酸セルロースを利用することができる温度よりも高い温度でも利用できると言える。

（3）原料が木質であることによる優位性（生分解性、耐水性など）の評価

木質フィルムの生分解性を、屋外及び実験室の両方において土壌に埋めて評価した。

屋外で土壌に埋めた場合、代表的な合成ポリマーであるポリエチレンなどの場合、生分解はほとんど見られなかった。木質フィルムとセルロースについては、3 か月後に全く存在なくなり、非常に高い生分解性を示した。木質フィルムおよびセルロースの生分解性は、酢酸セルロースや代表的な生分解性ポリマーであるポリ乳酸より優れていた。

実験室での生分解試験では木質フィルムおよびセルロースを土に埋めて室温で4~5週間後、試験片の端が徐々に崩れ、また試験片に穴が開いたのが観察された。6週間後、標本はほぼ原形をとどめなくなった（図5）。この結果は、木質フィルムおよびセルロースが約1.5ヶ月で分解したことを示している。



(a)

図5 (a) 土に埋めて1日後の木質フィルム



(b)

(b) 土に埋めて6週間後の木質フィルム

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

Transparent Woody Film Made by Dissolution of Finely Divided Japanese Beech in Formic Acid at Room Temperature, Nishiwaki-Akine Yuri, Kanazawa Sui, Uneyama Takashi, Nitta Koh-hei, Yamamoto-Ikemoto Ryoko, Watanabe Takashi, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(12), 11536-11542, 2017年
DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02839

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：池本 良子

ローマ字氏名：Ryoko Yamamoto-Ikemoto

所属研究機関名：金沢大学

部局名：理工研究域地球社会基盤学系

職名：教授

研究者番号(8桁): 40159223

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。