

分子～ナノレベルの解析評価に基づく木材の熱処理技術の高度化

産業技術総合研究所

西田 雅一

1. はじめに

産総研では、持続的利用を可能とする工業的な木材処理技術を指向して、木質系素材の組織制御技術に主眼を置いた新規技術の開拓を行ってきた。特に、プラスチックなど異種材料との複合材の射出成形や押出成形、飽和水蒸気や過熱水蒸気を用いた木質系素材の工業資源化、さらには、木材の変形能を利用した流動成形の開発に注力するとともに、分子レベルでの微細構造変化に関する情報も蓄積してきた。

しかしながら、上記プロセスの高度化を図るうえで、分子レベルの変化、特に表面以外の材料内部の化学的挙動についての情報は依然として不足している状態にある。本研究では、固体 NMR 法を中心とした計測手法を用いることで、木質系素材の熱処理過程に対して分子レベルから積み上げた化学的・物理的解析を行った。ここでは、過熱水蒸気などによる熱処理過程、熱処理における寸法安定性の発現についての分子レベルでの変化を検討するとともに、それらの応用例として流動成形における薬剤や水の影響を評価した。

2. 固体 NMR 法の概要と特徴

固体 NMR 法は、ラジオ波を用いる分光法であり、X線回折法や赤外分光法などと比較して、ごく弱いエネルギーの照射で観察が可能である。通常、木質素材などの固体試料に対しては、双極子デカップリング (DD: Dipolar Decoupling) とマジック角回転 (MAS: Magic Angle Spinning) を合わせて行うことで、分子間の相互作用の異方性の影響を減少させることが必要となる。本研究課題においては、主として、 ^{13}C CP-MAS NMR (CP: Cross Polarization) 法と ^{13}C PST-MAS NMR (PST: Pulse Saturation Transfer) 法を用い、それぞれのスペクトルを比較することで、木質素材を構成する分子の運動性を調べた。 ^{13}C CP-MAS NMR 法は運動性が低く、磁化移動が起こりやすいユニットの測定に適した測定法であるのに対して、 ^{13}C PST-MAS NMR は測定サイクルを短くすることで、近傍に ^1H が存在する運動性の高いユニットを強調することが可能である。さらに、分子の運動性に加えて周辺環境の影響を調べるために、核磁気緩和解析として水素核のスピン-格子緩和時間 $T_{1\rho\text{H}}$ の測定も行った。熱処理試料のシグナルの帰属は、セルロース、キシラン、リグニンなどの標準試薬を用いるとともに、Klaudiz 法に準拠した脱リグニン処理や脱ヘミセルロース処理などの脱成分処理により調整した木質素材を用いて行った。

3. 過熱蒸気処理プロセスの解析

木質系バイオマスをはじめとする天然資源の工業技術化では、素材そのものの化学的・物理的変性が必要になるが、薬剤添加による樹脂処理や化学修飾などに加えて、水蒸気処理による熱変性などが知られている。近年、飽和水蒸気を更に加熱した常圧のガスである過熱水蒸気を用いた変性処理が開発されている。ここでは、モウソウチク (*Phyllostachys pubescens* Mazel) (以下、タケ) の過熱蒸気処理を対象として、蒸煮処理との比較を行った。

粉碎したタケをバッチ式の過熱蒸気処理装置により 220°C~240°C で 2~4 時間処理を行った。220°C, 2 時間で試料は微粉末になり、処理温度の上昇とともに黒化していた。一方、タケの蒸煮処理では 200°C, 30 分間の暴露では肉眼で観測が可能な繊維状試料となり、着色も過熱蒸気処理の場合と比較して少なかった。以上の蒸気処理試料の SEM 画像を Fig.1 に示す。いずれの場合についても、タケの柔細胞が消失し、維管束鞘が残存していた。過熱蒸気処理においては、温度が高く、また、処理時間が長くなるにしたがって、残存する維管束鞘は細分化されていた [Fig.1(a-c)]。一方、蒸煮処理では処理温度が 200°C 低いこともあって、比較的、維管束鞘の形状が保持されていた [Fig.1(d)]。

これらの熱処理タケの固体 NMR 測定においては、水の影響を排除するために、全て乾燥後の試料について測定を行った。過熱蒸気処理では、220°C で 2 時間の処理を行った時点 [Fig.2(b)] で、20ppm 付近のアセチル由来の CH₃ が消失し、同時に糖鎖の 65 ppm と 105 ppm のシグナルの減少が観察された。一方、リグニンのシグナルについては 110 ppm から 160 ppm までの芳香環のピークが大幅に増大していた。過熱蒸気処理の温度、時間の増大により [Fig.2(c)]、リグニンの芳香環と OCH₃ のシグナル強度が増大していた。一方、蒸煮処理 [Fig.2(d)] でもアセチル由来の CH₃ が消失しているのは同様であるが、ヘミセルロースの糖鎖ピークの減少率とリグニン芳香環のピークの増加率は、過熱蒸気処理と比較して少なめであった。

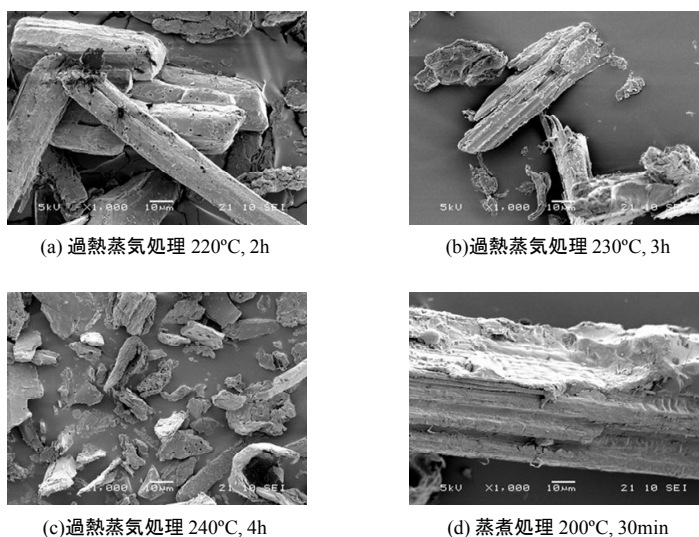


Fig.1 熱処理タケの SEM 画像

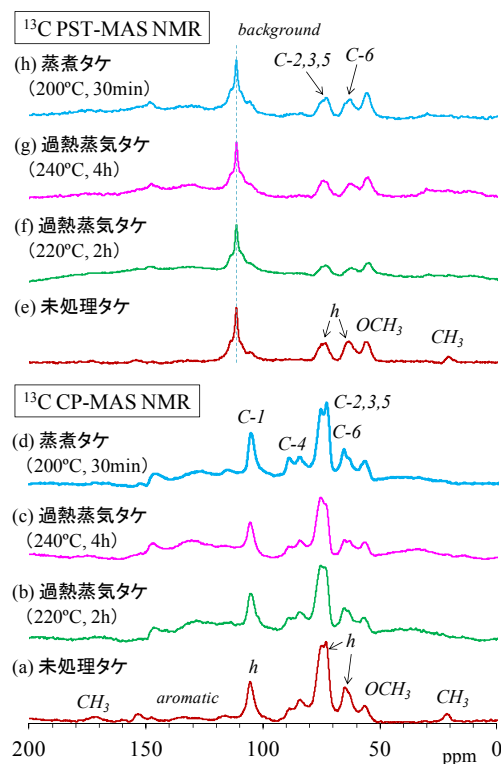


Fig.2 熱処理試料及び対照試料の
13C MAS NMR スペクトル

一方、 ^{13}C PST-MAS NMR は近傍に ^1H が存在する運動性の高いユニットのシグナル強度が大きくなる。220°C で 2 時間の過熱蒸気処理を行うことで糖鎖由来のシグナルが減少していた[Fig.2(f)]が、処理温度を上げ、処理時間を長くすることでリグニンのシグナルが増大するとともに、糖鎖のシグナルも増大していた[Fig.2(g)]。これらの糖鎖、リグニンのシグナルは過熱蒸気処理よりも蒸煮処理で強度が強くなることから[Fig.2(h)]、蒸煮処理では糖鎖、リグニンともに運動性が増加していることがわかった。

熱処理試料を構成する分子の運動性については、緩和時間解析によっても考察することができる。Fig.3 に熱処理試料の $T_1\rho$ を示す。緩和時間についても、過熱蒸気の処理条件の影響が同様に観察され、処理温度が高く、かつ、処理時間が長くなることで $T_1\rho$ は減少していた[Fig.3(b, c)]。NMR スペクトルの結果と合わせて考えると、タケの過熱蒸気処理においては、

まずヘミセルロースが分解し系外に失われ、 $T_1\rho$ がわずかに低下する。さらに、処理温度、時間の増加に従って、セルロース及びリグニンの分子量の低下が起こり、 ^{13}C PST-MAS NMR でのシグナル強度が増加するとともに、 $T_1\rho$ が大きく減少する。一方、蒸煮処理では ^{13}C CP-MAS NMR での糖鎖のシグナルパターンに大きな変化がないにも関わらず、 ^{13}C CP-MAS NMR と ^{13}C PST-MAS NMR のいずれにおいてもリグニンのシグナル強度が増加し、 $T_1\rho$ の減少が見られる[Fig.3(d)]。

SEM 画像の変化を固体 NMR の測定結果から説明すると、試料のマイクロ構造の変化は Fig.4 のように説明することが可能である。タケの過熱蒸気処理ではまずヘミセルロースの分解が最初にかかるが、この時のタケの組織構造の変化は少なく[Fig.4(b)]、処理温度と時間の増加とともにリグニンやセルロースの分子量の低下が起こり、組織構造が大きく破壊されることがわかった[Fig.4(c)]。一方、蒸煮処理の場合にはリグニンの分子量の低下は大きい、系内にヘミセルロースも残存しているため[Fig.4(d)]、本来の組織構造も比較的維持されていたと考えられた。

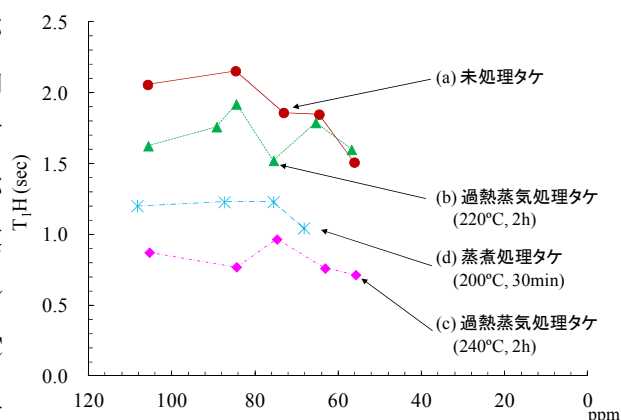


Fig.3 熱処理試料及び対照試料の $T_1\rho$

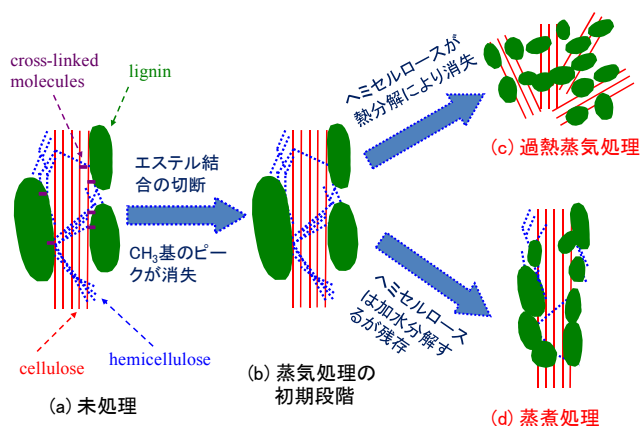


Fig.4 熱処理過程のマイクロ構造モデル

4. ポリエチレングリコール含浸木材の熱に対する寸法安定性の解析

木材に特定の分子量の PEG を含浸することによって、水に対する寸法安定性が向上することがよく知られている。今回、PEG を含浸した木材(ヒノキ)に対して、降温－昇温操作を繰り返し、熱膨張挙動を調べた。

結果、熱に対する寸法安定性も向上していることがわかった。特に、分子量が400から1540までのPEGをヒノキに含浸させた場合、60℃以上の線膨張係数が小さくなっていった。この熱処理過程において、PEG や水がどのような挙動を示し、ヒノキを構成する分子とどのような相互作用をするのか、温度可変固体 NMR 法により調べた。なお、水については未処理や PEG200 を含むヒノキについて ^1H MAS NMR で観察されたが、いずれの場合も 60℃以上に昇温することで水のシグナルは消失していた。

PEG そのものについては ^{13}C PST-MAS NMR で効率よく観察することができるが、 ^{13}C CP-MAS NMR ではそのシグナル強度は弱い。しかしながら、PEG がヒノキの構成成分と相互作用することにより、PEG を効率よく検出することができる。Fig.5 に分子量の異なるPEGを含浸したヒノキにおけるPEGのシグナル強度の温度依存性を示したが、熱に対する寸法安定性の高い PEG600 や PEG1540 を含浸したヒノキでは、低い温度領域から PEG のシグナルを検出することができた。これは、PEG がヒノキとの相互作用により運動性が低下して、 ^1H から ^{13}C への磁化移動が起こりやすくなったためであると考えられた。一方、PEG6000 や PEG20000 で PEG 単独と PEG 含浸ヒノキとでシグナル強度の差異は少なく、PEG とヒノキとの相互作用は限定的にあることがわかった。以上より、PEG600 や PEG1540 ではそれらが細胞壁内のナノ空隙に存在し、ヒノキを構成する成分と相互作用することで、熱に対する寸法安定性が発現することがわかった。

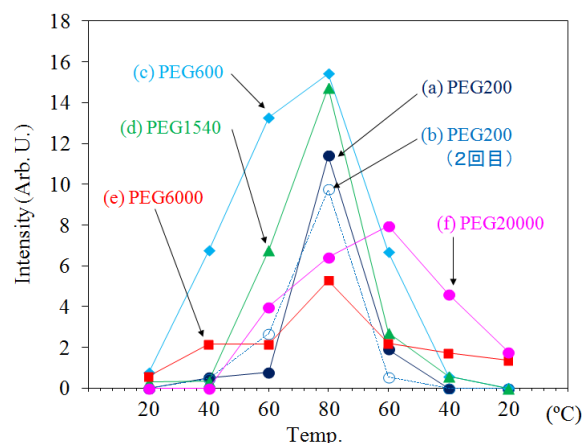


Fig.5 ^{13}C CP-MAS NMR における PEG シグナル強度の温度変化 (PEG 含浸ヒノキ)

5. フェノール樹脂含浸木材の流動成形における薬剤の影響の評価

流動成形技術は木材を粉砕せずに一回のプレス成形のみで賦形するだけでなく、成形と同時に接合することもできる技術である。流動成形技術は成形前の薬剤の含浸や成形後の乾燥・調湿などの手順で行うが、その流動・固化メカニズムについての詳細は不明な点が多い。この流動成形においては水の影響が非常に大きく、水分量を制御することが流動成形過程を成功の可否に大きく関与している。

系中の水については ^1H MAS NMR で直接観察することが可能である。Fig.6 にフェノール樹脂含浸量と調湿量の異なるフェノール樹脂含浸木材(スギ)の ^1H MAS NMR を示す。同じ調湿量でもフェノール樹脂の含浸量によって、シグナル強度が大きくことになっているが[Fig.6(c-e)]、これにはフェノール樹脂と水との相互作用により、水の ^1H シグナルが広幅化するためであり、特に、含浸量が多いほど水はフェノール樹脂と大きく相互作用すると考えられた。一方、 ^{13}C CP-MAS NMR における

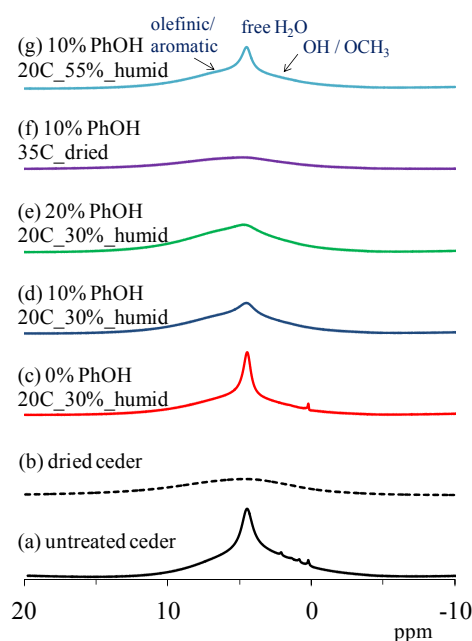


Fig.6 フェノール樹脂含浸木材の ^1H MAS NMR スペクトル

セルロース、ヘミセルロース、リグニンなど木材を構成する成分のシグナルは、水が存在することにより ^1H - ^{13}C 間の磁化移動の効率が向上するため、それらの構成成分のシグナル強度は増加する。しかしながら、フェノール樹脂が存在する場合は、水が存在する場合でもこのシグナル強度の増加はあまり観察されず、ここでも同様に水は主としてフェノール樹脂と相互作用することが確認された。続いて、 ^{13}C PST-MAS NMR では、それぞれの官能基に対して運動性がどのように変化するかをシグナル強度の変化から調べることができるが、フェノール樹脂の添加量を増加させることで、特にリグニンの OCH_3 や糖鎖の CH_2 部位に顕著なシグナルの増大が見られた[Fig.7(c-e)]。これらは水とフェノール樹脂が相互作用する一方で、リグニンや糖鎖の末端部位の運動性が増加することを示している。

しかしながら、スペクトル解析のみでは、流動成形時の細胞壁間層のすべり現象そのものに対する水の影響については不明瞭であるので、PEG 含浸木材の温度可変によるスペクトルや緩和時間の変化も合わせて議論を行う予定である。

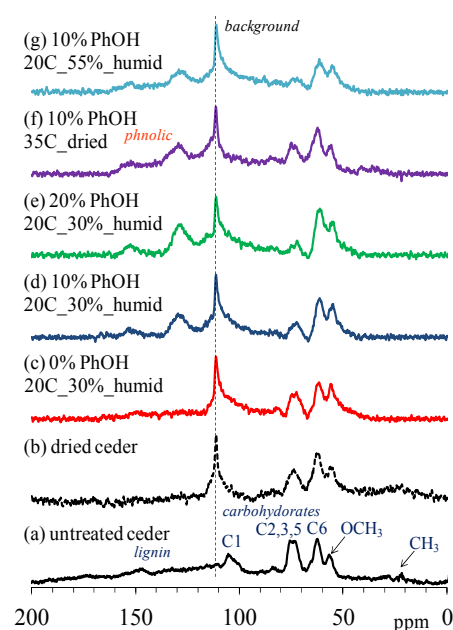


Fig.7 フェノール樹脂含浸木材の ^{13}C PST-MAS NMR スペクトル

8. まとめと今後の展開

以上のように、固体 NMR は木質系材料を構成する分子の構造や運動性を非破壊で定性・定量的に検知できる方法である。特に、 ^{13}C CP-MAS NMR 法と ^{13}C PST-MAS NMR 法ではそれぞれ感度よく測定が可能な置換基や分子が異なるため、構成する分子や置換基ごとについての挙動を独立して検出することができる。本研究課題においては、固体 NMR における種々のスペクトル測定や緩和時間測定によって、熱処理を始めとする木材の組織制御技術を分子～ナノレベルから解析を行ってきたが、より正確に定量化を行うためには、外部からの摂動に対する応答としてスペクトルの解析を行うなどの数値解析法を用いる必要がある。さらには、それぞれの固体 NMR 測定法相互や他の空間スケールとの議論については相関解析を行い、事例によって個別の測定法を使い分けるのではなく、マルチスケールでの計測評価技術 (Fig.8) としてパッケージ化することで、複雑系である木材の組織制御技術に対する固体 NMR 法の適用範囲がいつそう広がることが期待される。

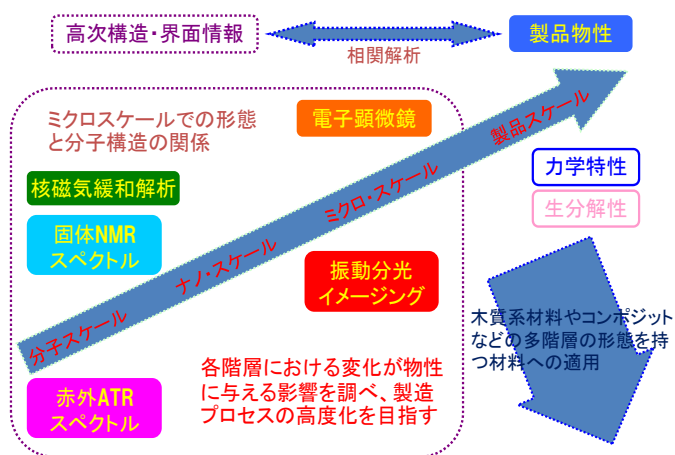


Fig.8 マルチスケール評価技術の概要

謝辞: 奈良県森林技術センターの伊藤貴文様には過熱蒸気処理試料の提供をしていただくとともに、実験の概要に関する貴重なデータをいただきました。ここで厚く御礼申し上げます。また、以下の共同研究者の皆様には謝意を表します。三木 恒久、重松 一典、関 雅子 (産総研)、金山 公三 (京都大学)