

九州工業大学大学院生命体工学研究科

平成 27 年度 博士学位論文

竹由来バイオマス資源からの過熱水蒸気による  
新規材料の開発

平成 28 年 3 月

山城恵作

## 博士論文概要

竹は、西日本を中心にその賦存量が 2700 万 t にも及ぶ豊富な未利用資源であるにもかかわらず、非常に堅く粉砕しにくいいため、その工業用バイオマス資材としての利用展開が進んでいなかった。従来、竹由来の繊維は、爆砕法や化学処理などの方法によって得られていた。しかし、従来の方法では、含有水分の蒸発除去や、処理に用いた化学物質の後処理、さらには、長繊維特有の手間のかかるコンポジット成形プロセスによりコストが嵩み、汎用的に竹由来の繊維を素材として利用するに至っていなかった。従って、竹をバイオマス素材として広く利用するためには、様々な成形方法に応用可能な微細な粉末に変換するための、より効率的で汎用的な粉砕方法の開発が必要であった。

竹繊維を用いたプラスチックとのコンポジットの研究は、その長繊維構造を保存して繊維強化を図るため、成形性を犠牲にしてきた。しかし、社会のニーズは多様な成形体を得るための優れた成形性を要求している。西田らは、既に竹を常圧で過熱水蒸気(Super-Heated Steam, SHS)処理することにより、その粉砕が容易となり、竹短繊維(short Bamboo Fiber, sBF)を含む竹微粉末(Bamboo Powder, BP)を得ることが可能となることを示してきた。そこで、本研究では、射出成形可能な Bamboo-Plastic Composite(BPC)にターゲットを絞り、その熔融成形性と機械的物性の向上を図るものである。

また、本研究のもう一つの目的は、竹から分離した繊維構造を有する微粉末と資源循環型社会形成推進基本法に基づいて回収されたプラスチック類とのバイオマスコンポジットの作製と、その物性を制御して有用な BPC の開発を目指すものである。2000 年に施行された容器包装リサイクル法により回収されたその他プラスチック類(容リプラ)や、家電リサイクル法によって回収分離されたプラスチック類は、回収量が向上しても、適切な再利用先が少ないという課題を抱えている。これらの回収プラスチック類と未利用のバイオマス資源である竹から、新たな高性能 BPC を開発し、地方創生と低炭素型社会形成への寄与を図るものである。

さらに、竹の SHS 処理に伴い副生する竹酢液は、従来の竹炭を製造する際に乾留生成物として得られるタール分を大量に含有する竹酢液と異なり、タール分を含まず、特異的な特性/機能が期待される。本研究では、この新しい竹酢液の成分を明らかとし、特異的な抗菌機能の有無を確認することを第三の目的とする。

第 1 章では、“竹”をめぐる日本及び地域の状況を概説し、竹をはじめとするバイオマスの有効活用により、グローバル的視点からは地球温暖化の防止、国内的視点からは循環型社会の形成、産業の発展、さらに地域的な観点からは農山漁村の活性化や地域における新たな雇用創出が期待されることを示した。次いで、バイオマスコンポジットの現状について触れ、来るべき循環型社会や次世代型自動車社会に向けて、環境負荷の少ない複合材料の研究開発が強く要請されていることを述べた。また、未利用バイオマス資源としての“竹”

の特性を紹介し、竹をバイオマス素材として広く利用するためには、孟宗竹や真竹のような硬い原料から、様々な用途に応用可能な微細でアスペクト比の大きい繊維状の粉末に変換するための、より効率的で汎用的な方法の開発が必要であることを示した。さらに、バイオマスの処理における過熱水蒸気の利用について述べ、竹の大量処理を比較的容易に行う事ができる効果的な方法であることを述べた。最後に、副生する竹酢液の機能について触れ、竹酢液の生物に対する生理作用の潜在能力について示唆した。

第2章では、SHS 処理における竹素材の乾燥状態や装置条件が BP 作製に与える影響と、SHS 処理竹の粉碎と分級工程での処理条件の影響について検討した。その結果、原料竹の乾燥度合いが、消費電力量に与える影響が極めて大きい事が分かった。これは、竹中の水分の蒸発潜熱によるものと考えられる。SHS 処理竹の粉碎によって得られた BP の粒度分布は、63 $\mu\text{m}$  以下の微粉体が最大成分であった。BP 中に含まれる sBF の多くは、150 $\mu\text{m}$  以下の粒度域に集中し、特に 63~150 $\mu\text{m}$  の粒度域に Elementary fiber 由来の sBF 成分が卓越していた。青竹と乾燥竹では、その sBF の解繊度合いに違いがあり、青竹は乾燥竹に比べて、Technical fiber から Elementary fiber への解繊が比較的容易に進行しやすい。これは、青竹に含有される水分の気化膨張と、SHS が維管束鞘の隙間に拡散し、ヘミセルロースを切断する容易さと関連していると考えられた。

第3章では、SHS 処理後の竹を粉碎分級して得られた異なる形状を有する3種の BP 成分と PP とを、二軸エクストルーダーを用いて熔融混練して BP/PP コンポジットを作製した。各コンポジットの機械的物性を評価し、その比較を行った結果、BP の形状因子として大きなアスペクト比を有する sBF 成分が、引張強度や曲げ強度において、その繊維強化機能を発現し、有意に物性強度の向上に寄与することが確認された。しかしながら、同時に BP と PP マトリックスの界面接着性が不十分であることが明らかとなった。そのため、高分子相溶化剤である無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP)を添加し、界面接着性を高めた結果、引張り強度、引張り弾性率と曲げ強度、曲げ弾性率が有意に高くなった。さらに熱膨張係数の低減が確認された。これらは、混練中に MAPP が BP 表面に吸着あるいはグラフトした結果、BP とマトリックスとの界面接着性が向上したためと考えられた。

第4章では、資源循環システムへの寄与を目的として、SHS 処理および粉碎処理によって得られた BP と容器包装リサイクル法に基づいて回収された容リプラとを熔融ブレンドし、BP/容リプラコンポジットを作製して、その機械的物性評価(引張および曲げ試験による強度および弾性率の評価)を行った。その結果、相溶化剤 MAPP の添加により、曲げ強度、曲げ弾性率および引張強度、引張り弾性率のいずれもが向上し、BP(<250 $\mu\text{m}$ )/容リプラ/MAPP(29.7:69.3:1.0 wt/wt/wt)コンポジットは、容リプラ単体に比べ、曲げ強度で 150%、曲げ弾性率で 240%、引張り弾性率で 200%の向上が確認された。これらの結果から、BP と容リプラとの複合体の利用展開の可能性が確認された。

第5章では、竹の SHS 処理に伴い副生する竹酢液の成分分析とその機能について検討を行った。孟宗竹の青竹および乾燥竹にそれぞれ SHS 処理を行い、同装置から排出される水

蒸気を冷却・凝縮して得られた竹酢液の組成分析を行った結果、竹酢液の最大成分は酢酸であり、次いでリンゴ酸、フルフラール、ギ酸、コハク酸が主成分であった。その他、クエン酸やフェノール、グアイアコール等のリグニン成分に由来する化合物が微量成分として存在することを確認した。これらの組成は、乾溜や高温加圧熱水処理によって回収される竹酢液と比べて差異があり、その原因は、ヘミセルロースの選択分解が進行する温度領域での温度制御と、SHS 処理の際に混在する空気によって、一部、酸化反応が進行したためと推定された。竹酢液中の各種有機酸成分は、SHS の温度が上昇するにつれて濃度が上昇した。さらに、ここで得られた竹酢液は、食中毒やアトピー皮膚炎の原因とされている黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*) やセレウス菌(*Bacillus cereus*)に対して増殖抑制作用を有することが確認された。

第 6 章では、竹の SHS 処理によって得られた竹酢液中のタール由来成分、とりわけ、発癌性物質として知られている多環芳香族炭化水素類(ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセン、およびベンゾ[a]アントラセン)の有無の確認を行った。その結果、180～210℃の SHS 処理温度範囲で得られた竹酢液中には、発癌性を有する多環芳香族炭化水素類が本研究で用いた液体クロマトグラフィーにおける検出限界以下であることを確認した。

以上の研究成果は、溶融成形性に優れた竹繊維強化プラスチックコンポジットという新たな材料のみならず、安全性と機能性に優れた竹酢液を同時に提供するゼロエミッションプロセスを構築するものであり、放置竹林の拡大に悩む地方自治体においては地産地消型の新しい事業の創生が期待され、資源循環型社会の形成を目指す我が国にとっては、未利用資源の有効活用と低炭素型社会への寄与が期待される。

## 目次

第1章 緒言	1
1-1 竹をめぐる日本及び地域の状況	1
1-2 バイオマスコンポジットの現状	3
1-3 未利用バイオマス資源としての竹の特性	4
1-4 バイオマスの処理における過熱水蒸気の利用	6
1-5 副生する竹酢液の機能	7
1-6 本研究の目的	7
第2章 過熱水蒸気処理された竹の粉碎分級特性	10
2-1 目的	10
2-2 過熱水蒸気処理特性	11
2-2-1 実験	11
2-2-2 結果と考察	13
2-2-3 結論	17
2-3 過熱水蒸気処理済み竹のBP化	18
2-3-1 実験	18
2-3-2 結果と考察	19
2-3-2-1 粉碎BPのサイズ分布	19
2-3-2-2 分級スクリーン径の効果	20
2-3-2-3 二次(精密)分級後の粒度・粒形分析	20
2-3-2-4 原料竹の乾燥度合いの効果	26
2-4 結論	28
第3章 竹/プラスチックコンポジットの機械的物性の評価とその向上	30
3-1 目的	30
3-2 実験	31
3-2-1 BPの作製	31
3-2-2 BP/ポリプロピレンコンポジットの溶融成型	31
3-2-3 評価試験片の作製	32
3-2-4 引張強度試験	32
3-2-5 曲げ強度試験	32
3-2-6 熱膨張性	33
3-3 結果と考察	33
3-3-1 分級BP成分のアスペクト比	33

3-3-2	BP/プラスチックコンポジットの引張特性	34
3-3-3	BP/プラスチックコンポジットの曲げ特性	37
3-3-4	BP/プラスチックコンポジットの熱膨張性	39
3-3-5	BP/プラスチック/MAPP コンポジットの引張特性	40
3-3-6	BP/プラスチック/MAPP コンポジットの曲げ特性	42
3-3-7	BP/プラスチック/MAPP コンポジットの熱膨張性特性	44
3-4	結論	45
第4章 竹/リサイクルプラスチックコンポジットの機械的物性の評価とその向上		
4-1	目的	49
4-2	実験	50
4-2-1	過熱水蒸気処理竹粉の作製	50
4-2-2	BPのアスペクト比の測定	50
4-2-3	マトリックス樹脂	50
4-2-4	BP/プラスチックコンポジットの熔融成型	51
4-2-5	評価試験片の作成	51
4-2-6	引張強度試験	52
4-2-7	曲げ強度試験	52
4-3	結果と考察	53
4-3-1	分級BP成分のアスペクト比	53
4-3-2	BP(<250 μm)/プラスチックコンポジットの引張特性	53
4-3-3	BP(<250 μm)/プラスチックコンポジットの曲げ特性	55
4-3-4	BP(<250 μm)/容リプラ/相溶化剤コンポジットの引張特性	56
4-3-5	BP(<250 μm)/容リプラ/相溶化剤コンポジットの曲げ特性	58
4-3-6	アスペクト比の異なる BP/容リプラ/相溶化剤コンポジットの引張特性	59
4-3-7	アスペクト比の異なる BP/容リプラ/相溶化剤コンポジットの曲げ特性	61
4-4	結論	63
第5章 過熱水蒸気処理に伴う竹酢液の特性評価		
5-1	目的	66
5-2	実験	66
5-2-1	材料	66
5-2-2	竹酢液の作製における過熱水蒸気処理条件	67

5 - 2 - 3	竹酢液の回収	67
5 - 2 - 4	竹酢液の分析	68
5 - 3	結果と考察	69
5 - 4	竹酢液の回収分析の結論	78
5 - 5	竹酢液の抗菌性	78
5 - 5 - 1	目的	78
5 - 5 - 2	実験	79
5 - 5 - 2 - 1	材料	79
5 - 5 - 2 - 2	抗菌性評価	79
5 - 5 - 3	結果と考察	79
5 - 5 - 4	竹酢液の抗菌性の結論	80
第6章 竹酢液における発がん性物質:ベンゾ[a]ピレンの有無の確認		82
6 - 1	目的	82
6 - 2	実験	83
6 - 2 - 1	材料	83
6 - 2 - 2	分析方法	83
6 - 3	結果と考察	83
6 - 4	結論	89
第7章 総括		91
7 - 1	研究成果の概要	91
7 - 2	研究成果の意義	92
7 - 3	今後の課題と展望	92
成果発表一覧		94
公表論文		94
参考論文		94
参考書籍		94
参考解説書等		94
参考出願特許/登録特許/登録実用新案		94
謝辞		96

## 第1章 緒言

### 1-1 竹をめぐる日本及び地域の状況

わが国は化石資源の大部分を輸入に依存しており、近年、地球の化石資源を取り巻く問題、すなわち、資源の枯渇、資源供給国の政治情勢による価格の乱高下、新興国の需要増加による資源獲得競争などにより、化石資源の安定確保が今後より困難になるのは明白である。そのため、資源の安定確保に向け様々な解決方法が検討されている。この問題の解決策の一つが、再生可能資源の有効利用による化石資源依存型社会からの転換があげられる。バイオマスとは、「動植物に由来する有機物である資源(化石資源を除く)」を意味している。バイオマスは私たちのライフサイクルの中で、生命と太陽エネルギーがある限り持続的に再生可能な資源である。

西日本一帯に膨大な賦存量を有する“竹”は、我が国随一の均質なバイオマス資源である。竹類は温暖で湿潤な気候で良く繁殖する植物であり、わが国では古くから竹材生産やタケノコ生産を目的に各地で栽培されてきた。筍を収穫するためには5年目の竹を間伐して、竹林内への日照量の確保とバランス良い配置に整える必要がある。また、竹の間伐を行うことにより、土砂崩れ等を防ぐという側面もある。竹の歴史を紐解くと孟宗竹は1615年に中国から八女に伝来し、1915年に缶詰製造技術の確立により本格的な生産が開始され、1980年にピークを迎え、農山村の重要な収入源となった<sup>1)</sup>。しかし、近年は少子高齢化による後継者不足、輸入筍の増加による価格崩壊が原因となり筍生産も減少の一途をたどることとなった。これに伴い、放置竹林が増加し、農地や植林地への侵入被害、保水力の低下による災害の懸念、農山村の環境破壊といった問題が深刻化してきた。

平成21年度の林野庁の資料<sup>2)</sup>によると、竹林面積(Fig. 1-1)は昭和50年代後半から増えつづけ、平成19年には15.9万ha、侵入率25%以上の竹林を含めると41万haに達した。竹林は特に九州や中四国地方に多く、面積比で全国の約7割を占めている<sup>3)</sup>。平成元年から20年の竹林面積の推移をみると、わが国の管理竹林面積は年々減少し、平成20年において約5.3万haである<sup>4)</sup>。従って、10万ha以上の放置竹林と25万haの侵入率25%以上の竹林が存在することになる。竹林1haあたりの竹材重量については、島根県中山間地域研究センターでの実測によれば、モウソウ竹が140t/ha、マダケおよびハチクで100t/ha(独立行政法人森林総合研究所関西支所資料)と報告されており、平均して120t/haと仮定すれば<sup>5)</sup>、放置竹林の竹の賦存量は約1200万t、侵入竹林の侵入率の平均を50%と仮定するとその賦存量は約1500万t、合計した賦存量は2700万tを超える量になる。竹の成長速度は速く、2~3か月で成木と同等の高さになり、皆伐しても3年で竹林が再生するといわれていることから、放置竹林や侵入竹林から毎年900万t以上の竹が持続的に利用可能であることを意味している。現在、筍および竹炭の全国屈指の生産拠点である八女市の竹林状況は、総面積2,461ha、うち放置竹林は750ha、放置竹林は1,711haであり年々放置竹林が増え続けている傾向にある。

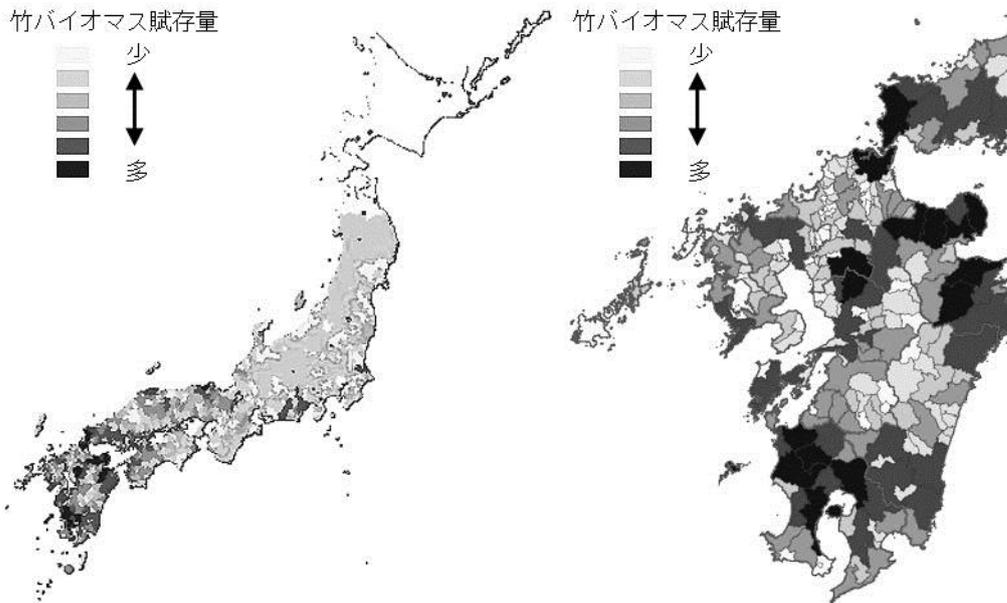


Fig. 1-1. 日本および九州における竹の賦存状況<sup>5)</sup>

国は、2010年度を目途とするバイオマス・ニッポン総合戦略において、エネルギーや製品としてバイオマスを総合的に最大限活用し、持続可能な社会「バイオマス・ニッポン」を早期に実現することを目的として、目指すべき「バイオマス・ニッポン」の姿及びその進展シナリオを示した。その後、バイオマス活用推進法(平成21年法律第52号、平成21年9月12日施行)が制定され、平成22年12月にはバイオマス活用推進基本計画が閣議決定された。放置竹林の問題、および低炭素社会の実現を両立することを目的として、福岡県八女市は地域特性を活かした合理的かつ実現的なバイオマスの利活用を推進し、立花町バイオマスタウン構想の策定、市内での木質バイオマスボイラーの導入推進、竹バイオマスの活用推進等に注力したバンブーバレー実証研究センターをオープンした(Fig. 1-2)。これらのもたらす効果として、グローバル的視点からは地球温暖化の防止、国内的視点からは循環型社会の形成、産業の発展、さらに地域的な観点からは農山漁村の活性化や地域における新たな雇用創出が期待されている。



Fig. 1-2. バンブーバレー実証研究センター（福岡県八女市辺春）

## 1-2 バイオマスコンポジットの現状

これまでの大量生産、大量消費、大量廃棄型の社会システムから、資源保全、リサイクル、再資源化を基調とする資源循環型社会への移行が求められている。そして材料の分野でもより環境負荷を軽減させた新材料の開発が進んでいる。金属に代わる軽量構造用材料として、ガラス繊維や炭素繊維などの無機・有機繊維でプラスチックを補強して強度・剛性を著しく向上させた FRP(Fiber Reinforced Plastics)は、これまでに宇宙・航空産業をはじめ自動車、鉄道、土木建設業、医療機器など幅広い分野で使用されてきた。しかしこのタイプの FRP は、非生分解性であり、化学的にも安定であるため、廃棄処分が困難となり、廃棄時の環境への負荷が大きいという欠点を有する。このため来るべき循環型社会に向けて、これに替わる環境負荷の少ない複合材料の研究開発が強く要請されている。

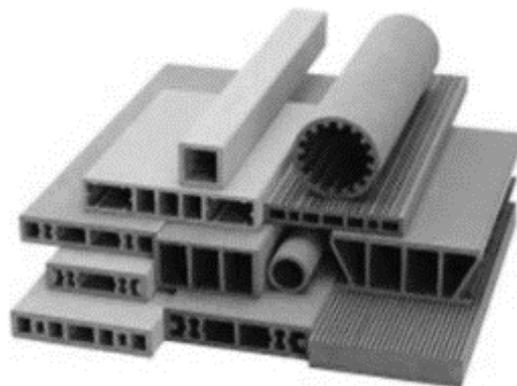


Fig. 1-3. WPC 例 (ECO-WOOD 社)<sup>6)</sup>

材料の視点から循環型社会を実現させるためには、原料として枯渇資源ではなく、持続可能な資源を用いる必要があることは言うまでもない。このような背景から、近年、樹脂をバイオマス由来の天然繊維で強化したプラスチックや木質素材をブレンドしたウッドプラスチックコンポジット(WPC, Fig. 1-3)<sup>6)</sup>に注目が集まっている。天然繊維による強化の例としては、セルロース繊維(木粉)による WPC の強化がある。Fig. 1-4 に示したよう

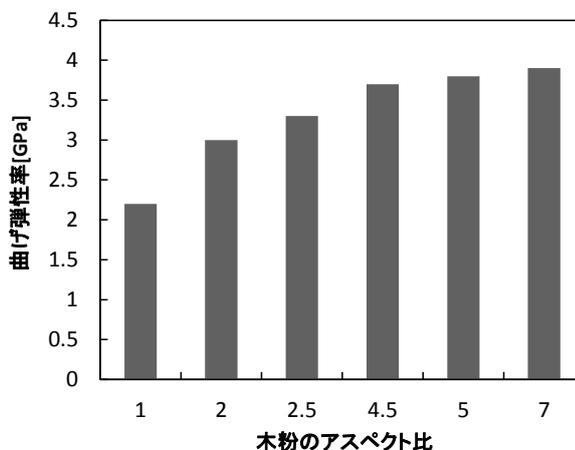


Fig. 1-4. WPC における木粉アスペクト比の効果<sup>7)</sup>

に、セルロース系破砕物である木粉の中で、繊維長方向に長いアスペクト比(2.5以上)を有する短繊維を25%以上含むWPCが良好な曲げ弾性率を示すことを開示している<sup>7)</sup>。ここで、アスペクト比とは、セルロース繊維の繊維長を繊維径で割った値であり、長い繊維ほど大きいアスペクト比を有する。しかしながら、従来、天然繊維強化プラスチックに用いられる繊維材料の調製方法は、リグノセルロースの化学処理によりセルロース繊維を取り出す方法が一般的であり、長繊維の利用によるコンポジットの熔融成形性の難しさや、化学処理液の中和などによりコストが嵩むなどの問題が生じている。木質粉末を用いた WPC の場合、吸水による寸法変化の問題も顕在化している。WPC の原料は一般的に廃材を粉砕した木

質粉末であるが、近年では廃材の供給が縮小してきているという問題も抱えている。

### 1-3 未利用バイオマス資源としての竹の特性

竹は古来より身近な資源として利用されてきたが、それ自身の組織構造に基づく強固な機械的特性により、工業原料への利用は進んでこなかった。竹は、Fig. 1-5 に示したように、その長手方向に維管束が並んでおり、一つの維管束は四つの維管束鞘と複数の導管や師管から構成されている。維管束鞘の1つ1つは径がおおよそ $100\sim 300\mu\text{m}$ のTechnical fiberであるが、それを構成しているのは径約 $10\mu\text{m}$ ほどのElementary fiberであり、これはさらに径約 $1\sim 10\text{nm}$ のnanofiberから成っている(Fig. 1-6)。これらの構造体がより合わさることにより強靱な竹繊維構造を生み出している<sup>8)</sup>。これらの繊維構造の間隙を充填するようにリグニンおよびヘミセルロースが存在することで、天然のナノレベルの複合階層構造を形成している。このような階層構造を形成することで、重力や風などの外的応力、生物アタックなどから生体を守っている<sup>9)</sup>。維管束鞘を形成する竹繊維の強度は、比強度で見ればガラス繊維にも匹敵する強力な繊維である。この維管束構造は、竹の表層に近くなるほど密に存在する。さらに、ケイ素化合物を含有する組織が最表層を形成している。この硬い表層構造のため、竹は木に比べて粉碎することが難しく、工業用素材としての利用は限られた範囲でしかなかった。

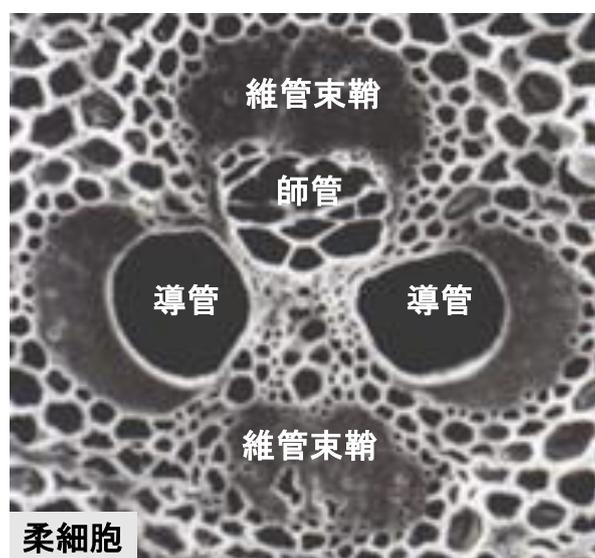


Fig. 1-5. 竹の内部構造

竹の最表層に分布するケイ素化合物が、硬いモース硬度7の結晶性シリカである場合、鉄よりも硬いため、粉碎機の刃の磨耗を引き起こしてしまう。仮に竹を機械的に粉碎・破砕する物理的方法、例えば、ローラーミル、ハンマーミル、ロータリーカッターなどを用い粉碎を行っても、アスペクト比の大きい長繊維は得られない。竹の長繊維を取り出すためには、その硬い構造組織を解きほぐす解繊から始めなければならない。このような解繊方

法としては、NaOH 処理 (マーセル化) と中和処理による化学的処理法<sup>10)</sup>、飽和水蒸気を用いた爆砕処理法などがあり、これらが組み合わせられ、比較的長いミリメートル単位、もしくはそれ以上の長い繊維を得ることができる。

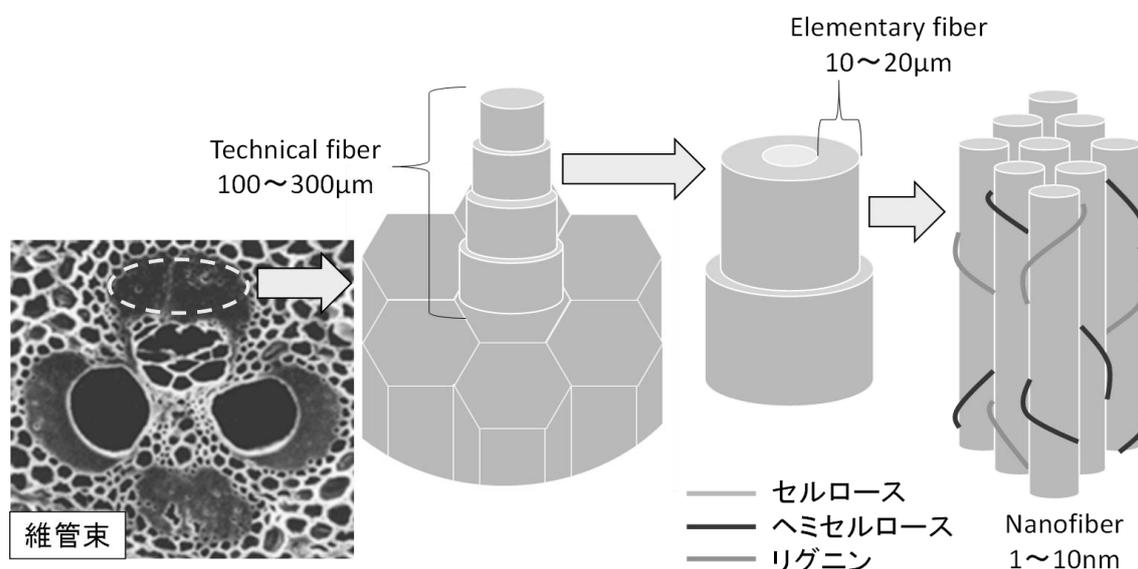


Fig. 1-6. 竹の階層構造<sup>8)</sup>

竹/プラスチックコンポジットの利用目的は、一般的に、竹繊維による繊維強化を目的としている。そのため、竹のストリップやマット<sup>11-13)</sup>、あるいは長繊維<sup>14,15)</sup>を利用して、注型重合や熱プレスによる圧縮成形によってコンポジットを作製する方法が検討されてきた。しかし、従来の方法では、バイオマスが含有する水分の蒸発除去や、処理に用いる化学物質の中和、さらには、長繊維特有の手間のかかるコンポジット成形プロセスにより、コストが嵩み、竹の長繊維を素材として利用するに至っていなかった。

バイオマスコンポジットの今後の応用展開範囲としては、自動車部品や家電部品などの意匠性が要求される用途に期待が集まっており、成形体の形状に制限のある圧縮成形方法では、今後の用途展開に対応するには難がある。従って、今後の用途展開には射出成形方法の利用が不可欠である。射出成形を検討した研究例は少ないが、合田らは直径 0.125~0.225mm で長さ 5~500mm の竹繊維を用いてその射出成形性を検討している。しかし、混練回数 1 回では成形できず、混練を繰り返すことによって、良好な複合材料が得られるとしている。ただし、混練 2 回時の引張り強さはプレス成形時より低下した。これは、混練時に繊維が損傷し、繊維長が減少したことに起因すると報告している<sup>16)</sup>。このような場合、成形時の繊維の損傷を抑える混練法を開発する必要がある。成形性を改良する手段として成形温度を高めて、マトリックス樹脂の流動性を上げる方法が選択肢の一つである。しかし、高い温度では、バイオマスの二次分解を引き起こし、成形機のスクリーンの腐食を引

き起こす有機酸類の発生に対しての懸念が示されている。したがって、天然繊維をプラスチックの繊維強化剤として射出成形に用いるには、射出成形に適用可能な長さの繊維と、長繊維の繊維強化性能に匹敵するアスペクト比の向上が必要である。

以上のようないくつもの要因のため、竹はプラスチックコンポジット用素材として広く使われていないのが現状である。従って、竹をバイオマス素材として広く利用するためには、様々な成形方法に応用可能な微細でかつ繊維強化が期待できるアスペクト比の大きい繊維状の粉末に変換するための、より効率的で汎用的な方法の開発が必要である。

#### 1-4 バイオマスの処理における過熱水蒸気の利用

九州工業大学の西田研究室では、ガラス繊維強化不飽和ポリエステル樹脂を 300°C の過熱水蒸気処理 (Super-Heated Steam 処理, 以後、SHS 処理と略記する) することで、容易に不飽和ポリエステル成分の加水分解が進行し、続いて C-C 結合の熱分解に移行し、最終的に、ガラス繊維が回収できることを報告した<sup>17)</sup>。さらに、この SHS 処理を竹に応用した結果、竹の粉碎が容易となり、射出成形可能なバイオマスコンポジットに適用できるマイクロパウダー/ウィスカーに変換しうることを見出した<sup>18)</sup>。過熱水蒸気とは、100°C の飽和水蒸気にエネルギー (顕熱) を加えることにより数百度にも達しうる高エネルギー高温蒸気のことであり、高温の水蒸気により水熱分解反応を誘導することができる。その結果、不飽和ポリエステル樹脂のエステル構造を容易に加水分解できる。さらに、過熱水蒸気は 170°C の逆転温度以上では、同じ温度の乾燥空気よりも短時間で加熱・乾燥ができるという特徴がある。

竹を構成する成分の大部分は、セルロース・ヘミセルロース・リグニンの 3 つであるが、それぞれの分解温度が約 220~260°C・約 180~220°C・約 200~800°C となっておりヘミセルロースの分解温度が一番低い<sup>19)</sup>。安藤らは、木質バイオマスの成分分離技術として、加圧熱水を木質バイオマスに接触させて分解抽出する方法を検討した。その結果、加圧熱水の温度を段階的に昇温させると、140~150°C を超えてヘミセルロースの分解が始まり、つづいてセルロースが順次分解され、それぞれの構成糖から成るオリゴ糖として成分分離されると報告した。しかし、加圧熱水を利用する場合、圧力容器が必要であり、スケールアップに大きな課題がある。

SHS 処理システムは、水蒸気発生装置と SHS 発生装置、および SHS 処理装置の単純な構造で構成されている (Fig. 1-7)。SHS 処理の大きな利点は、処理自体が常圧下に行うことができるため、装置の大型化が可能な点である。したがって、竹の大量処理を比較的容易に行う事ができると考えられる。

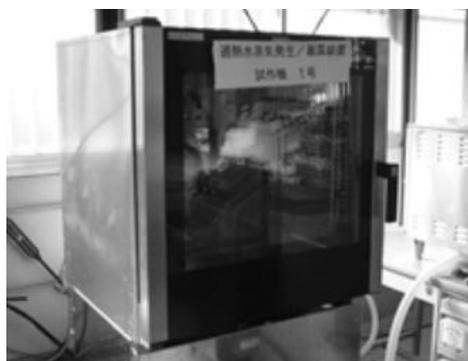


Fig. 1-7. SHS 処理装置 (直本工業社)

## 1-5 副生する竹酢液の機能

過熱水蒸気を用いて竹を処理すると竹酢液が副生する。従来の炭の製造に伴い副生する竹酢液は強い燻煙臭を持った液体である。この酢液は、水分と多くの有機酸から成っている<sup>20)</sup>。これまで、これらの酢液は、消臭や殺菌・防菌・防虫効果などがあるとされてきた。さらに、科学的知見なしに経験的にアトピー皮膚炎にも効果があるとされ、入浴剤としても利用されてきた。Tanakaらは、モウソウチクの筍の皮(*Phyllostachys pubescens*)の抗バクテリア活性を調べ、筍の皮それ自身とそのジクロロメタン抽出液は、黄色ブドウ球菌(*Staphylococcus aureus*)に対して抗菌性を有していることを示唆した<sup>21)</sup>。最近、Kobayashiraらは、皮膚の細胞の分化や機能を調節する酵素「ADAM17」ができないマウスを生み出したところ、乾燥肌やアトピー性皮膚炎のような症状を示し、皮膚に生息するさまざまな細菌群の中で *S. aureus* が異常に増えて発症に至ったと発表した<sup>22)</sup>。一方で、これらの酢液は、植物の成長を刺激し、発芽のスピードを速める成分を持っており、農業用の薬効成分としても用いられてきた<sup>23)</sup>。

しかし、炭製造で副生する酢液は、高温での処理生成物のため、大量のタール成分が含まれている。さらに、その中には、発がん性のあるベンゾピレン類の存在が確認されている<sup>24)</sup>。そのため、バイオマス由来の酢液は、その薬効における有効性が示唆されながら、未だにその薬効に基づく正当な位置づけがなされていない。

## 1-6 本研究の目的

本研究において検討し技術構築を進めたキーテクノロジーの第一は、竹を SHS 処理し、汎用の熔融成形法に適用可能な短繊維(short Bamboo Fiber, 以後、sBF と略記する)を含む微粉末(Bamboo Powder, 以後、BP と略記する)に変換する技術であり、第二は、BP とプラスチックが複合化した Bamboo-Plastic Composite(以後、BPC と略記する)の sBF による繊維強化機能を発現させる技術である。さらに第三は、特定の温度範囲の SHS 処理によって得られた竹酢液の機能発現に関する技術である。

## 参考文献

- 1) 岩松文代：“福岡県における竹林資源と竹林産物生産の史的特性”, *Bamboo Journal*, No. 27, 5-18 (2010).
- 2) 林野庁, <http://www.rinya.maff.go.jp/j/tokuyou/tokusan/megurujoukyou/pdf/4take.pdf#search=%E6%9E%97%E9%87%8E%E5%BA%81+%E7%AB%B9>
- 3) 林野庁, <http://www.rinya.maff.go.jp/j/kikaku/hakusyo/22hakusho/pdf/h22sankou-zuhyou.pdf>
- 4) 竹文化振興協会, *Bamboo Journal*, No. 27, 69 (2010).
- 5) 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, <http://appl.infoc.nedo.go.jp/biomass/about/COutTk.pdf>
- 6) 株式会社エコウッド, <http://www.eco-wood.jp/>

- 7) 特開平 8-224712 号公報
- 8) C. A. Fuentes, L. Q. N. Tran, C. Dupont-Gillain, W. Vanderlinden, S. De Feyter, A. W. Van Vuure, I. Verpoest, Wetting behaviour and surface properties of technical bamboo fibres. *Colloid. Surface. A*, **380**[1-3], 89-99 (2011).
- 9) 藤井透, 竹の高度利用-持続的再生産可能天然資源としての竹の有効利用. *加工技術*, **42**, 233-245 (2007).
- 10) 高橋宣也, 大窪和也, 藤井透, ミクロフィブリル化した竹繊維を用いたグリーンコンポジットの開発. *Bamboo Journal*, **No. 22**, 81-92 (2005).
- 11) S. Jain, R. Kumar, U. C. Jindal, Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite. *J. Mater. Sci.*, **27**, 4598-4604 (1992).
- 12) P. K. Kushwaha, R. Kumar, Studies on Water Absorption of Bamboo-Polyester Composites: Effect of Silane Treatment of Mercerized Bamboo. *Polym.-Plast. Technol.*, **49**, 45-52 (2010).
- 13) V. Kumar, P. K. Kushwaha, R. Kumar, Impedance-spectroscopy analysis of oriented and mercerized bamboo fiber-reinforced epoxy composite. *J. Mater. Sci.*, **46**, 3445-3451 (2011).
- 14) S. Shibata, Y. Cao, I. Fukumoto, Flexural modulus of the unidirectional and random composites made from biodegradable resin and bamboo and kenaf fibres. *Composites: Part A*, **39**, 640-646 (2008).
- 15) H. Takagi, Y. Ichihara, Effect of Fiber Length on Mechanical Properties of “Green” Composites Using a Starch-Based Resin and Short Bamboo Fibers. *JSME Int. J. A-Solid M*, **47**[4], 551-555 (2004).
- 16) 合田公一, 北村佳之, 大木順司, プレス成形および射出成型による竹繊維グリーンコンポジットの開発. *山口大学工学部研究報告*, **54** [1], 119-123 (2003).
- 17) 西田治男, 毛利宣子, 大島一史, 山本正, 常圧過熱水蒸気による繊維強化プラスチックの分解. *強化プラスチック*, **60**[1], 13-20 (2014).
- 18) 西田治男, 山城恵作, 第 9 章バイオマス活用系 ①竹繊維, 大島一史監修, バイオプラスチック技術の最新動向, シー・エム・シー出版, pp. 134-141 (2014.9.5).
- 19) 安藤浩毅, 古川郁子, 神野好孝, 坂木剛, 上村芳三, 幡手泰雄, 加圧熱水を用いた木質バイオマスの分解挙動. *鹿児島県工業技術センター研究報告*, **No.14**, 45-51 (2000).
- 20) 本田富義, 清水雅子, 木酢液に含まれる多様な化学物質について. *愛知県環境調査センター所報*, **36**, 33-35 (2008).
- 21) A. Tanaka, H. J. Kim, S. Oda, K. Shimizu, R. Kondo, Antibacterial activity of moso bamboo shoot skin (*Phyllostachys pubescens*) against *Staphylococcus aureus*. *J. Wood Sci.*, **57**, 542-544 (2011).
- 22) T. Kobayashi, M. Glatz, K. Horiuchi, H. Kawasaki, H. Akiyama, D. H. Kaplan, H. H. Kong, M. Amagai, K. Nagao, Dysbiosis and *Staphylococcus aureus* Colonization Drives Inflammation in Atopic Dermatitis. *Immunity*, **42** (4), 756-766 (2015).

- 23) J. Mu, T. Uehara, T. Furuno, Effect of bamboo vinegar on regulation of germination and radicle growth of seed plants II: composition of moso bamboo vinegar at different collection temperature and its effects. *J. Wood Sci.*, **50**, 470–476 (2004).
- 24) S. S. Toor, L. Rosendahl, A. Rudolf, Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, **36**[5], 2328–2342 (2011).

## 第2章 過熱水蒸気処理された竹の粉砕分級特性

### 2-1 目的

竹は、Fig. 1-5 に示したように、その長手方向に維管束が並んでおり、一つの維管束は四つの維管束鞘と複数の導管や師管から構成されている。維管束鞘の1つ1つは径がおよそ100~300 $\mu\text{m}$ の Technical fiber であるが、それを構成しているのは径約10 $\mu\text{m}$ ほどの Elementary fiber であり、さらにこれは径約1~10nmの Nanofiber からなっている (Fig. 1-6)。これらの構造体がより合わさることにより強靱な竹繊維構造を生み出している<sup>1)</sup>。これらの繊維構造の間隙を充填するようにリグニンおよびヘミセルロースが存在することで、天然のナノレベルの複合階層構造を形成している<sup>2)</sup>。

竹の繊維を取り出すために各種の解繊方法が取られている。例えば、ローラーミル、ハンマーミル、ロータリーカッターなどを用いた機械的な方法、NaOH処理(マーセル化)と中和処理による化学的処理法<sup>3)</sup>、飽和水蒸気を用いた爆砕処理法などがあり、これらが組み合わせられ、比較的長いミリメートル単位、もしくはそれ以上の長い繊維を得ることができる。しかし、従来の方法では、バイオマス特有の含有水分の蒸発除去や、処理に用いた化学物質の中和、さらには、長繊維特有の手間にかかるコンポジット成形プロセスによりコストが嵩み、汎用的に竹繊維を素材として利用するに至っていなかった。従って、竹をバイオマス素材として広く利用するためには、様々な用途に応用可能な微細な粉末/短繊維に変換するための、より効率的で汎用的な粉砕方法の開発が必要である。

竹由来素材-プラスチックコンポジット(BPC)の利用目的は、一般的に、竹繊維による繊維強化を目的としている。そのため、竹のストリップやマット<sup>4-6)</sup>、あるいは長繊維<sup>7,8)</sup>を利用して、注型重合や熱プレスによる圧縮成形によってコンポジットを作成する方法が検討されてきた。しかしながら、バイオマスコンポジットの今後の応用展開範囲としては、自動車部品や家電部品などの意匠性

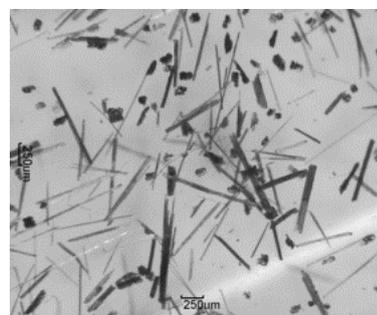


Fig. 2-1-1. 常圧 SHS および粉砕処理による BP

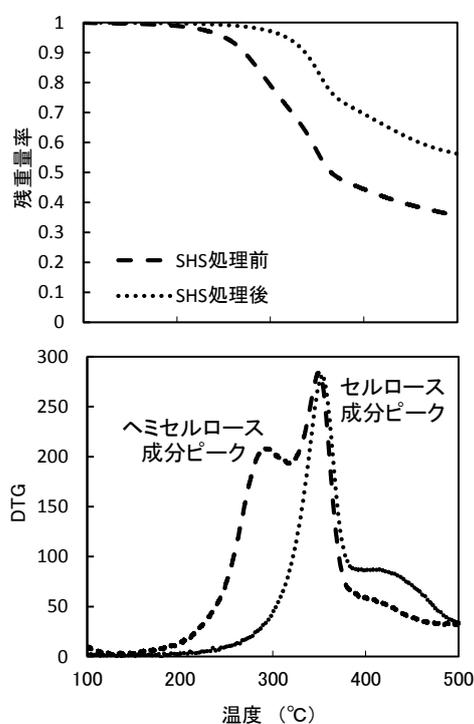


Fig. 2-1-2. 竹の常圧 SHS 処理前後における熱重量減少曲線とその微分曲線の変化

が要求される用途に期待が集まっており、成形体の形状に制限のある圧縮成形方法では、今後の用途展開に対応するには難がある。従って、今後の用途展開には射出成形方法への対応が不可欠である。そこで、本研究は、アウトプットとして多様な成形体を得るべく射出成形可能なBPCにターゲットを絞り、その成形性と物性の向上を図るものである。本章では、竹繊維をコンジットの強化繊維として用い、なおかつ、射出成形や押出成形などの汎用熔融成形プロセスに適用するため、目開き  $250\mu\text{m}$  の篩をパス可能な竹短繊維 (short Bamboo Fiber、sBF) を含む竹微粉末 (Bamboo Powder、BP) への粉碎分級を検討した。その方法として、竹の粉碎を容易にするため、常圧過熱水蒸気 (SHS) 処理の可能性を検討した。SHS 処理により、ヘミセルロース成分を優先的に分解することで、竹の剛直な組織を容易に破碎/粉碎し、sBF を含む BP を容易に取り出すことができた (Fig. 2-1-1, Fig. 2-1-2)。

2012 年、福岡県八女市のバンブーバレー実証研究センター内の九州工業大学エコタウン実証研究センター八女サテライトラボに BP 生産モデルプラント (Fig. 2-1-3) が設置され、2013 年には、より効率的かつ均一な竹の SHS 処理が可能な回転式 SHS 処理装置 (Fig. 2-1-4) が導入された。この回転式 SHS 処理装置は一回の処理で最大 400kg の竹の処理を行うことが可能である。水蒸気処理後、破碎・粉碎装置により微粉碎された BP は、風力搬送により分級装置に送られ、連続的に目開き  $250\mu\text{m}$  のスクリーンを通過して分級・回収される。ここで、BP の分級レベルは、粉碎機ピンミルの構造・動作条件とスクリーン分級機のスクリーン径を調整することにより可能である。本モデルプラントの BP 生産能力は、約 3 t/月である。

## 2-2 過熱水蒸気処理特性

竹の BP への変換に関しては、上記したとおり、SHS 処理により竹の組織構造のヘミセルロース優先分解により、BP 化への基本条件を整えることができる。本節では、SHS 処理における竹素材の乾燥状態や装置条件が BP 作成に与える影響を検討した。

### 2-2-1 実験

竹のサンプルは、福岡県八女市で採取した伐採直後の青竹と、伐採後 1 年以上経過した乾燥竹とを用いた (Fig. 2-2-1)。ここで用いた竹の水分含有率は、株式会社島津製作所製



Fig. 2-1-3. BP 生産モデルプラント

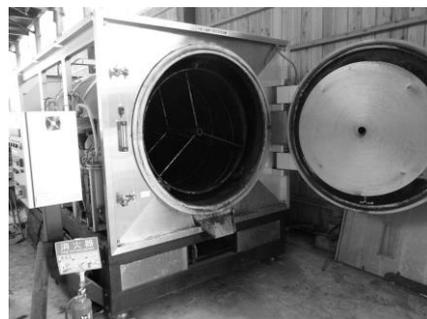


Fig. 2-1-4. 回転式 SHS 処理装置

MOISTURE BALANCE MOC-120H を用いて測定した。室温から昇温し、105℃で 60 分間保持して加熱することによって乾燥させ、処理前後の重量差より含水率を求めた。その結果、青竹と乾燥竹の水分含有率は、それぞれ、50 および 22wt%であった。

竹は、SHS 処理装置内部に十分密になるよう充填した。これを、SHS 処理庫内の温度が 210℃に達した時点で加熱を終了し冷却するという処理パターンで SHS 処理を行った。処理条件は、SHS の蒸気量に直結するボイラー出力と装置外部ヒータ温度を設定することで行い、マスバランスデータを同時に採取した。ここで、ボイラー出力が 4A と 8A の時の過熱水蒸気量は、それぞれ、11 および 22kg/min であった。SHS 処理条件を Table 2-2-1 に示す。これらの条件下において、SHS 処理完了までの時間、装置内部温度、消費電力量、処理竹回収量を測定した。装置内部温度測定箇所は、Fig. 2-2-2 に示す 8 箇所である。

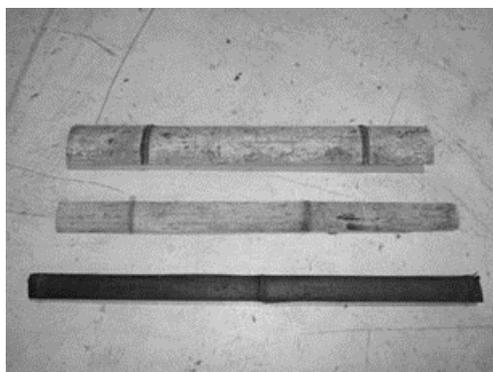


Fig. 2-2-1. 処理前後の竹(上段：青竹，中段：乾燥竹，下段：処理後の竹)

Table 2-2-1. 回転式 SHS 処理装置を用いた乾燥竹と青竹の SHS 処理条件

No.	原料竹の種類	過熱水蒸気量 (ボイラー出力)	処理容器 外部ヒータ温度
1	乾燥竹	11kg/h (4A)	480℃
2		22kg/h (8A)	
3	青竹	11kg/h (4A)	
4		22kg/h (8A)	

※共通処理条件：装置中央軸温度が 210℃到達後、恒温処理 1 時間

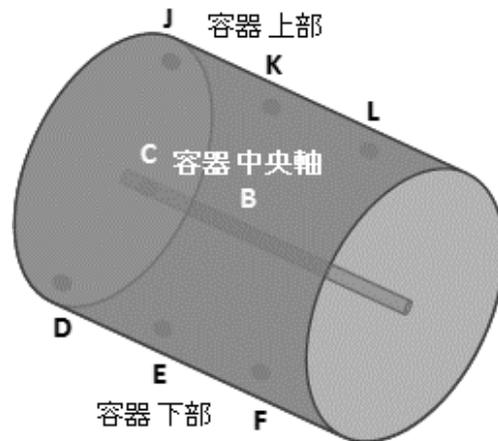


Fig. 2-2-2. 回転式 SHS 処理装置内槽と内部温度測定箇所

### 2-2-2 結果と考察

回転式 SHS 処理装置を用いて、SHS 処理庫内の温度が 210°C に達した時点で加熱を終了し冷却するという処理パターンで、乾燥竹と青竹の水蒸気処理を行った。ボイラー出力として 4A と 8A の 2 パターンでの処理に伴う内部温度の変化を Fig. 2-1-3~6、また、消費電力量を Fig. 2-1-7~10 に示す。

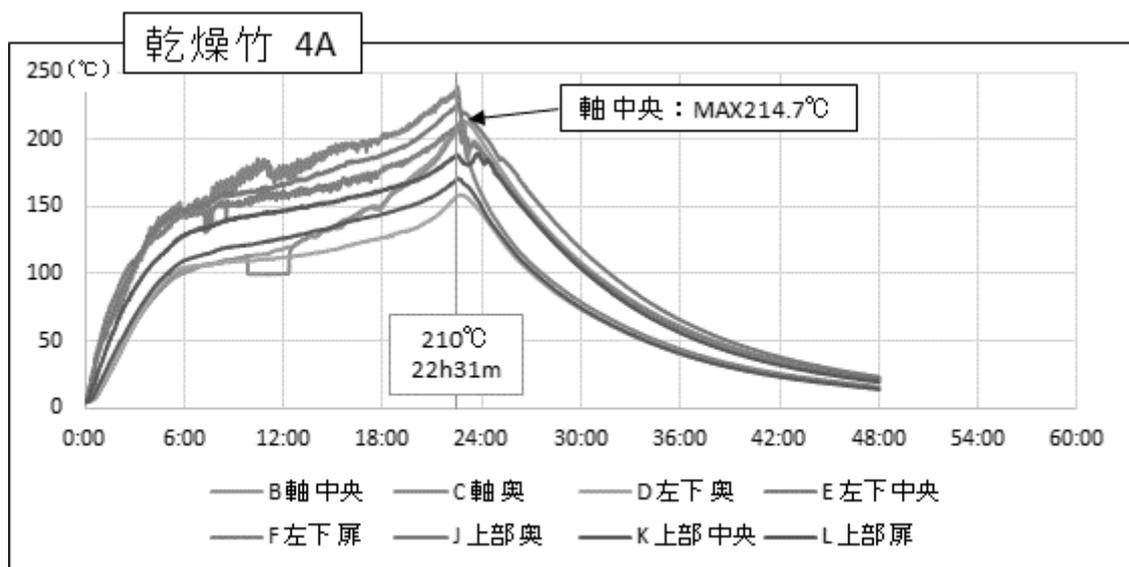


Fig. 2-1-3. 乾燥竹の SHS 処理時の処理庫内部温度の測定結果. ボイラー出力 4A

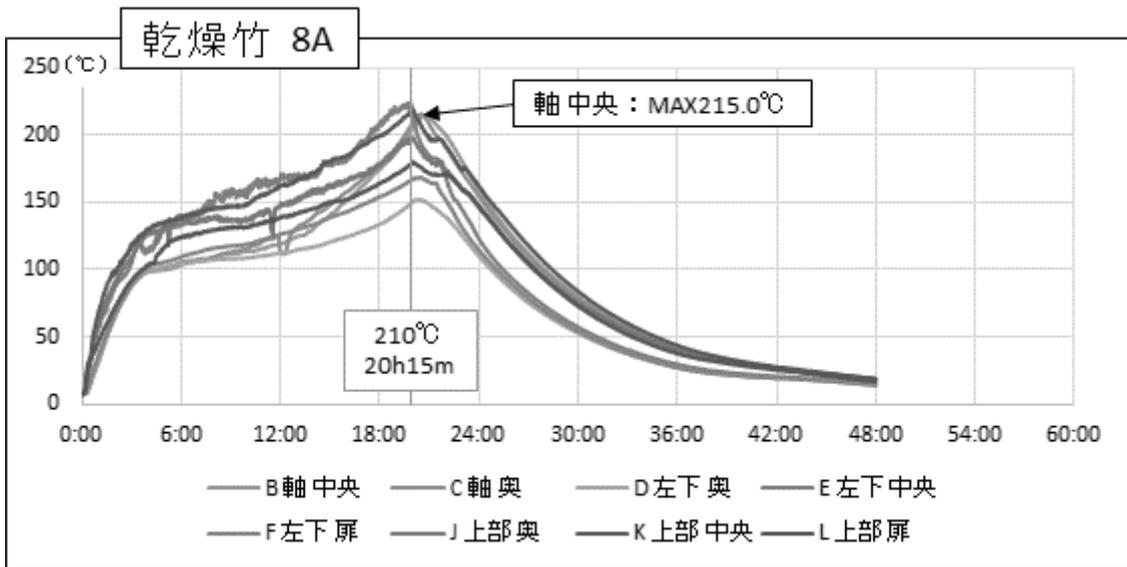


Fig. 2-1-4. 乾燥竹の SHS 処理時の処理庫内部温度の測定結果. ボイラー出力 8A

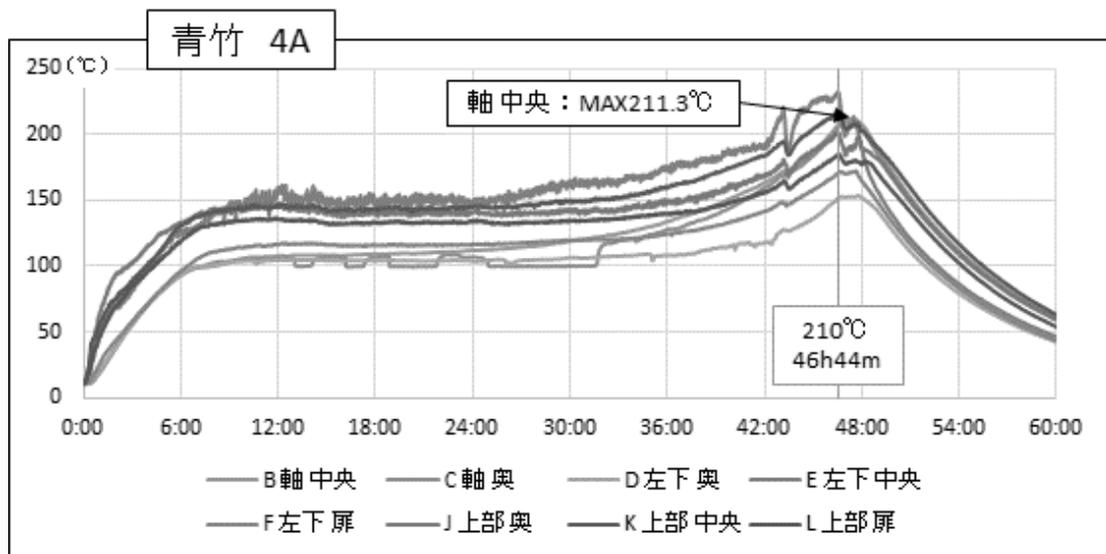


Fig. 2-1-5. 青竹の SHS 処理時の処理庫内部温度の測定結果. ボイラー出力 4A

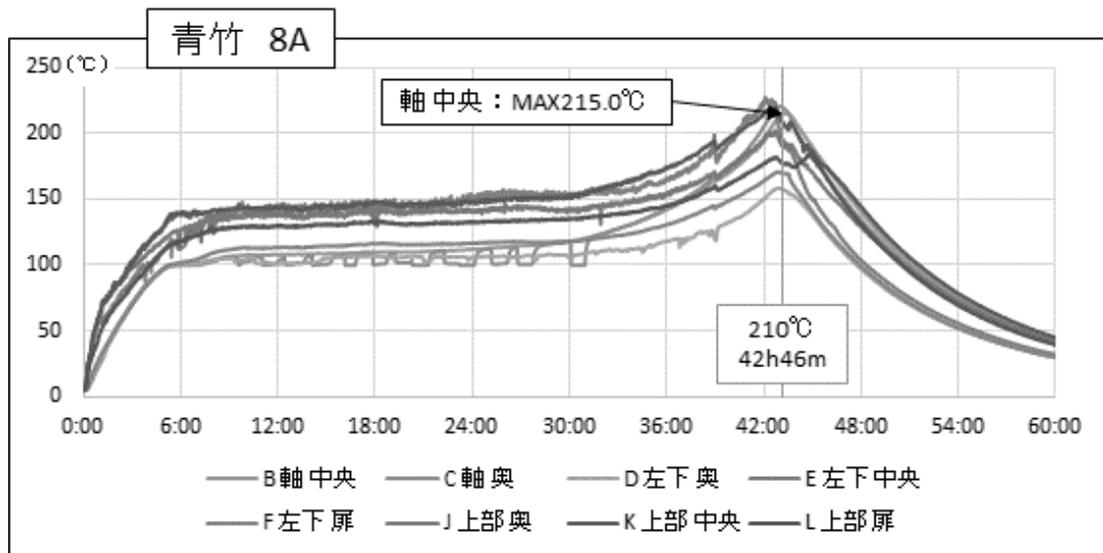


Fig. 2-1-6. 青竹の SHS 処理時の処理庫内部温度の測定結果. ボイラー出力 8A

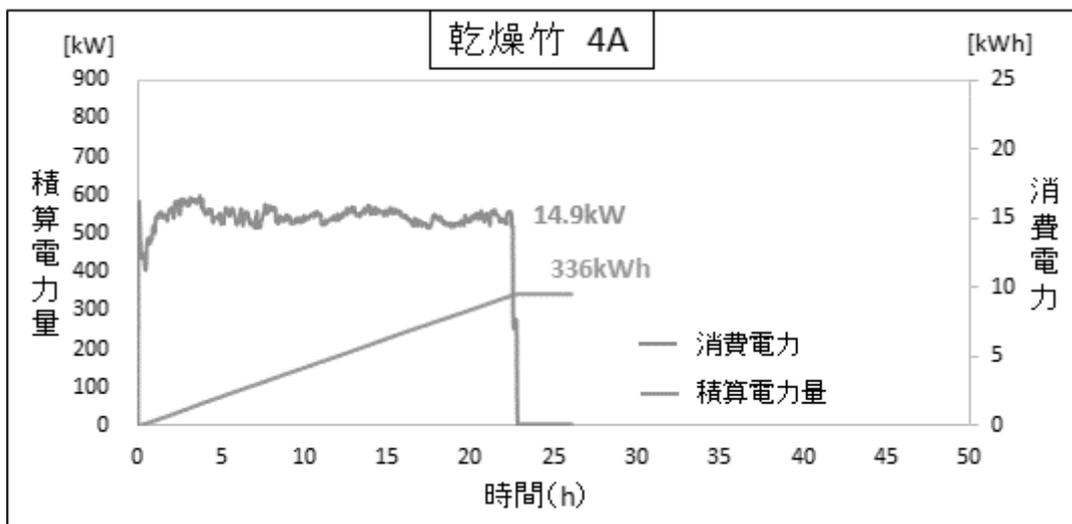


Fig. 2-1-7. 乾燥竹の SHS 処理時の電力消費量の測定結果. ボイラー出力 4A

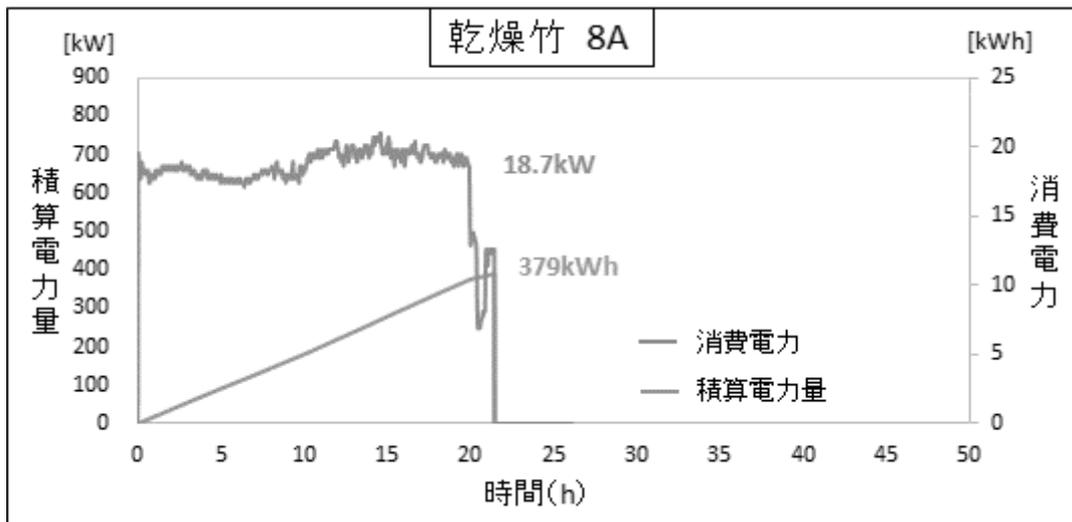


Fig. 2-1-8. 乾燥竹の SHS 処理時の電力消費量の測定結果. ボイラー出力 8A

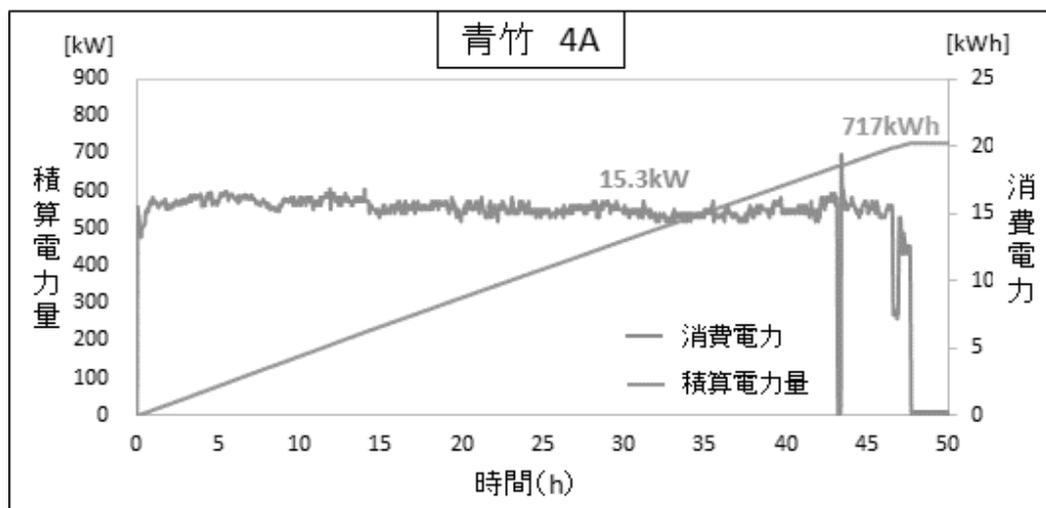


Fig. 2-1-9. 青竹の SHS 処理時の電力消費量の測定結果. ボイラー出力 4A

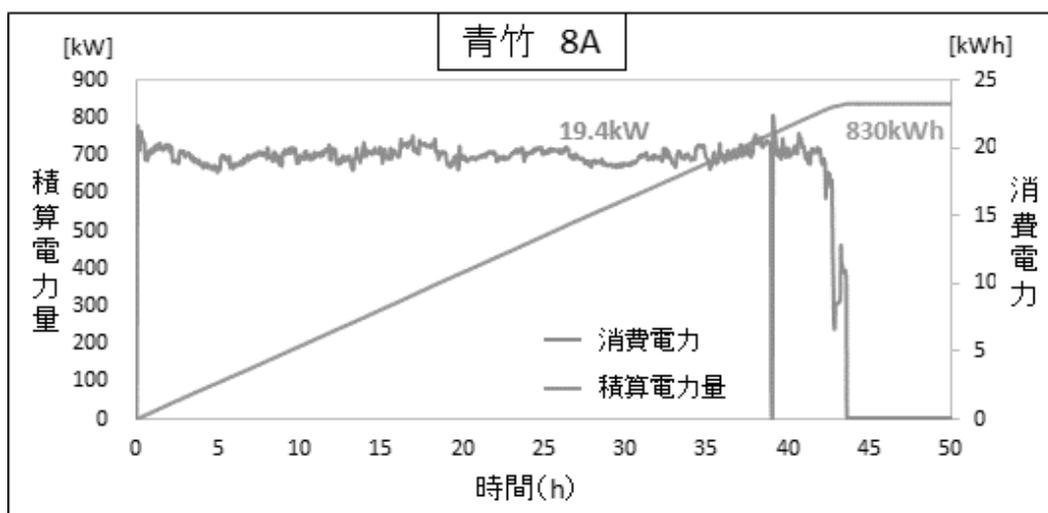


Fig. 2-1-10. 青竹の SHS 処理時の電力消費量の測定結果. ボイラー出力 8A

SHS 処理前後の重量変化、処理後の竹の収率、Fig. 2-1-3～10 の結果から求められた処理時間、積算電力量、および消費電力を Table 2-2-2 に示す。

Table 2-2-2. 回転式 SHS 処理装置を用いた乾燥竹と青竹の常圧 SHS 処理試験結果

No.	処理前重量 (kg)	処理後重量 (kg)	収率	処理時間	積算電力量(kWh)	消費電力(kW)
				210℃到達時		
1	255	190	74.5%	22h31m	336	14.9
2	225	170	75.6%	20h15m	379	18.7
3	405	195	48.1%	46h44m	717	15.3
4	410	195	47.6%	42h46m	830	19.4

Table 2-2-2 の結果より、竹の乾燥度合いによる SHS 処理時間は、乾燥竹に対し青竹は約 2 倍の処理時間となり、積算電力量も 2.1～2.2 倍となり、乾燥度の影響が極めて大きいという結果となった。このことは、竹中に含まれている水分を加熱蒸発させる潜熱として多くのエネルギーが消費されたことを意味している。一方、SHS 量を 11kg/h (4A) から 22kg/h (8A) に増加させた場合、処理時間は約 10%短縮された。しかし、積算電力量は約 13%増加したため、蒸気量と消費電力量との関係はさらに最適値を検討する必要がある。

### 2-2-3 結論

SHS 処理における竹素材の乾燥状態や SHS 量条件が BP 作成に与える影響を検討した結果、原料竹の乾燥度合いが、消費電力量に与える影響が極めて大きい事が分かった。これは、竹中の水分の蒸発潜熱によるものと考えられる。また、SHS 量と消費電力量との関係には、最適値が存在することが示唆され、今後、処理状況に応じて個々に検討していく必要があると考えられる。

## 2-3 過熱水蒸気処理済み竹の BP 化

本節では、SHS 処理竹から BP の作製において、SHS 処理竹の粉碎と分級工程での処理条件の影響について検討した。特に分級工程で使用するスクリーンの孔径の影響を検討し、sBF を効率的に採取する方法を検討した。さらに、原料竹の違いによる、BP 作製に与える影響を検討するため、乾燥竹と青竹を用いて比較検討を行った。

### 2-3-1 実験

粉碎分級試験に用いる原料竹は、2-2-1 で述べた青竹と乾燥竹を用いた。SHS 温度 210℃ で処理した竹を、奈良機械製作所製ハンマーミル HM-5 (Fig. 2-3-1) で、予め粗く破碎した竹材を使用した。破碎竹材の微粉碎は、榎野産業株式会社製マキノ式粉碎機 DD-2-7.5 (Fig. 2-2-2) を用い、粉碎用ピン回転速度 5500rpm、分級スクリーン径  $\phi 0.6\text{mm}$  を用いて微粉碎・分級を行った。さらなる分級は、ステンレス篩  $\phi 75 \times 20\text{mm}$  (目開き : 250、150、106、63  $\mu\text{m}$ ) を装着したミニふるい振とう機 MSV-1 (アズワン製) を用いて行い、振とう方法として水平回転振動方式、振動数 2500rpm、室温で 10 分間行った。また、連続分級処理には榎野産業株式会社製マイクロシフター MS-45-NS (Fig. 2-3-2) を用い、分級用スクリーンとして、孔径 : 63、150、および 250  $\mu\text{m}$  の 3 種類を用いた。



Fig. 2-3-1. 破碎機(奈良機械製作所製ハンマーミル HM-5)

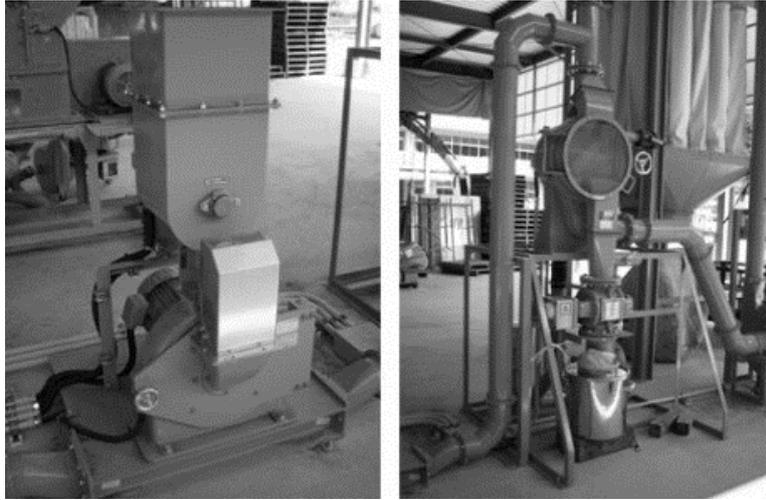


Fig. 2-3-2. 粉砕機(槇野産業株式会社製マキノ式粉砕機 DD-2-7.5(左))と分級機(槇野産業株式会社製マイクロシフターMS-45-NS(右))

## 2-3-2 結果と考察

### 2-3-2-1 粉砕BPのサイズ分布

SHS 温度 210°Cで処理した竹は、2-3-1 に述べた方法で、粗く破砕し、次に微粉砕を行った。得られたBPは、振動篩分級機を用いて一次分級し、そのサイズ分布を確認した。Table 2-3-1 に分級試験結果を示す。この結果から、60wt%が 63  $\mu$  m の孔径を通過した成分であり、この中には、柔細胞に由来する低アスペクト比の異形微粒子が主成分として存在し、Elementary fiber (直径 10~20  $\mu$  m) に由来する細い短繊維(sBF)成分が共存していた。sBF が主成分となるのは、63~150  $\mu$  m の成分であった。150~250  $\mu$  m の成分中には、Technical fiber (直径 50~100  $\mu$  m) 由来の sBF やサイズの大きい柔細胞由来の異形粒子が共存していた。

Table 2-3-1. BP の振動篩による一次分級時の粒度分布結果

	質量(kg)	割合(%)
250 $\mu$ m以上	3.5	2.4
150 - 250 $\mu$ m	15	10.2
63 - 150 $\mu$ m	40	27.3
63 $\mu$ m以下	88	60.1
合計	146.5	100

### 2-3-2-2 分級スクリーン径の効果

2-3-1 に述べた方法で得られた BP は、連続式の分級機マイクロシフターMS-45-NS を用いて連続スクリーン分級を行った。この時、分級用スクリーンとして、孔径：63，150，および250  $\mu\text{m}$  の3種類を用いた。Fig. 2-3-3 に分級プロセス、分級速度、および収量を示す。

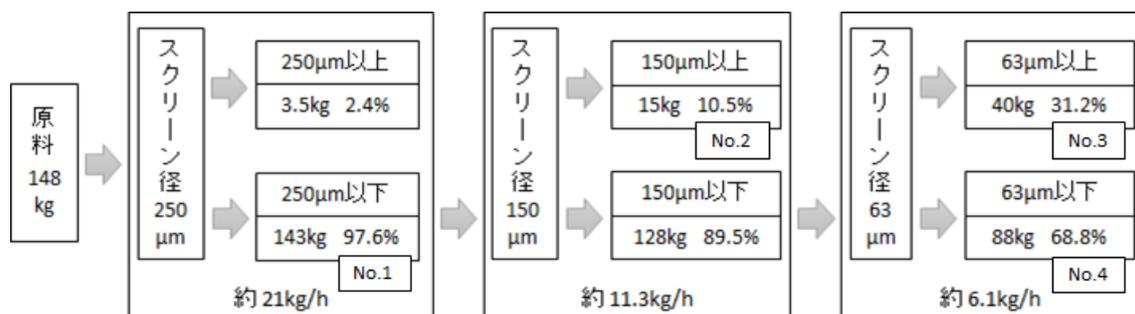


Fig. 2-3-3. 分級プロセス、分級速度、収量

BP 中に含まれる sBF の多くは、150  $\mu\text{m}$  以下の粒度域に集中し、さらに 63  $\mu\text{m}$  以下の粒度域が最大成分であった。ここで、31.2wt% 存在する 63~150  $\mu\text{m}$  の粒度域が Elementary fiber 由来の sBF 成分に卓越していた。そのため、63  $\mu\text{m}$  の目開きのスクリーンは、sBF による目詰まりが顕著であった (Fig. 2-3-4)。この目詰まりを防止するために、スクリーンの裏側からの空気逆噴射装置が存在するが、その装置の機能が十分発現する分級条件を検討する必要がある。

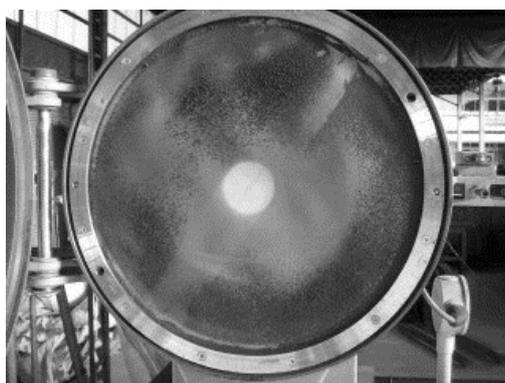


Fig. 2-3-4. 孔径 63  $\mu\text{m}$  スクリーン使用分級後の状態

### 2-3-2-3 二次(精密)分級後の粒度・粒形分析

前項 2-3-2-1 で分級した BP を、さらに小型の振動篩分級機を用いて二次分級(精密分級)を行い、粒度分析およびアスペクト比の測定を行った。精密分級を行った結果を Table 2-3-2 に示す。この精密分級結果より、スクリーンを用いた一次分級成分は、振動篩による二次精密分級によって再分級され、Table 2-3-2 に示したような分布が確認された。これはアス

ペクト比を持った粉末の分級の特徴であり、長径軸とスクリーン孔との角度に依存した衝突確率に基づくものと考えらえる。

Table 2-3-2. BP の振動篩による二次(精密)分級時の粒度分布結果

	製造竹粉			
	No.1 250 $\mu$ m以下	No.2 250-150 $\mu$ m	No.3 150-63 $\mu$ m	No.4 63 $\mu$ m以下
250 $\mu$ m以上	0.25%	0.11%	0.05%	0.19%
150-250 $\mu$ m	3.21%	70.66%	2.89%	0.06%
106-150 $\mu$ m	6.61%	19.09%	29.31%	0.66%
63-106 $\mu$ m	25.64%	9.16%	52.83%	4.09%
63 $\mu$ m以下	64.3%	0.97%	14.91%	95%

二次(精密)分級した各成分のアスペクト比の測定は、顕微鏡の視野内で sBF 成分と異形粒子成分に分け、それぞれの成分の短径と長径を測定し、それらの比から個々の sBF のアスペクト比の値を求めた。成分全体のアスペクト比は、視野内にある個体の個々の値の平均値として計算によって求めた。ただし、柔細胞由来の異形粒子(<63  $\mu$  m)を大量に含有する No.1 と No.4 の BP 成分については、平均値を求めることが困難な場合、アスペクト比測定は行わなかった。二次(精密)分級後のアスペクト比分析結果を Table 2-3-3~6、アスペクト比散布図を Fig. 2-3-5、7、9、11、アスペクト比測定に用いた各成分の顕微鏡画像を Fig. 2-3-6、8、10、12 に示す。

Table 2-3-3. BP (No. 1) 一次分級成分のアスペクト比分析結果

構成組織	全体				繊維				柔細胞			
	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
粒径(μm)	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
短径(μm)	-	23.4	54.5	169.4	-	14.5	23.8	99.9	-	48.4	130.9	184.4
長径(μm)	-	228.6	440.1	373.2	-	279.3	521.1	662	-	86.3	238.7	310.7
アスペクト比	-	16.1	20.7	2.9	-	21.1	28.3	8.7	-	1.9	1.8	1.7
測定数	-	141	129	45	-	104	92	8	-	37	37	37

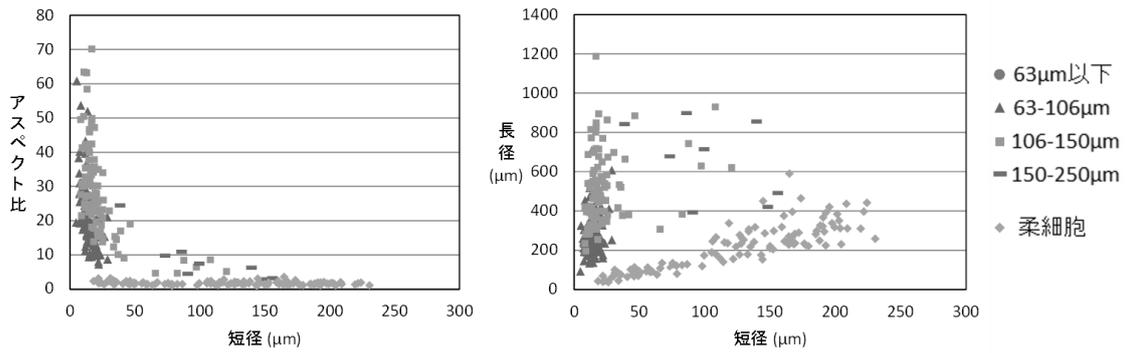


Fig. 2-3-5. BP (No. 1) のアスペクト比散布図

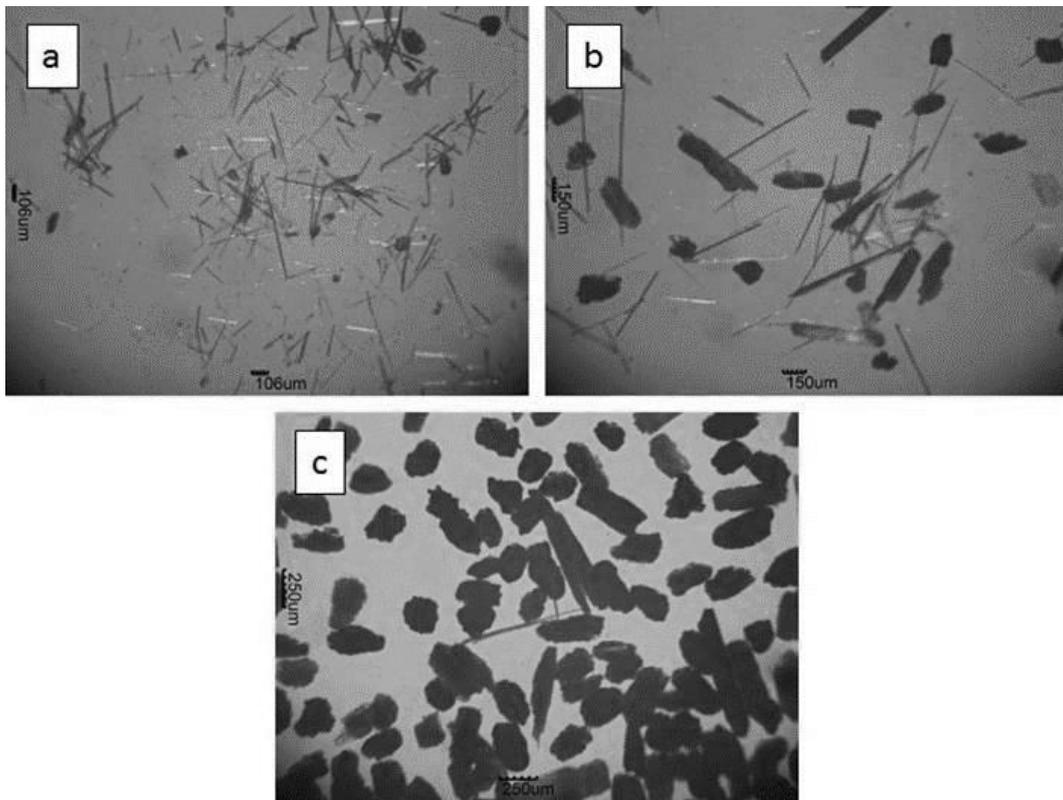


Fig. 2-3-6. BP (No. 1) の顕微鏡画像

(a : 63~106 μ m, b : 106~150 μ m, c : 150~250 μ m)

Table 2-3-4. BP (No. 2) 二次 (精密) 分級成分のアスペクト比分析結果

構成組織	全体				繊維				柔構造			
	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
粒径(μm)	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
短径(μm)	46.6	86	122.5	194	46.6	78	106.9	121.1	-	97.6	137.5	212.4
長径(μm)	653.5	342.6	391.8	413.7	653.5	459.3	557.2	725.8	-	174	231.9	335
アスペクト比	15.6	4.3	3.5	2.7	15.6	6.1	5.4	6.9	-	1.8	1.7	1.6
測定数	87	132	116	139	87	78	57	28	-	54	59	111

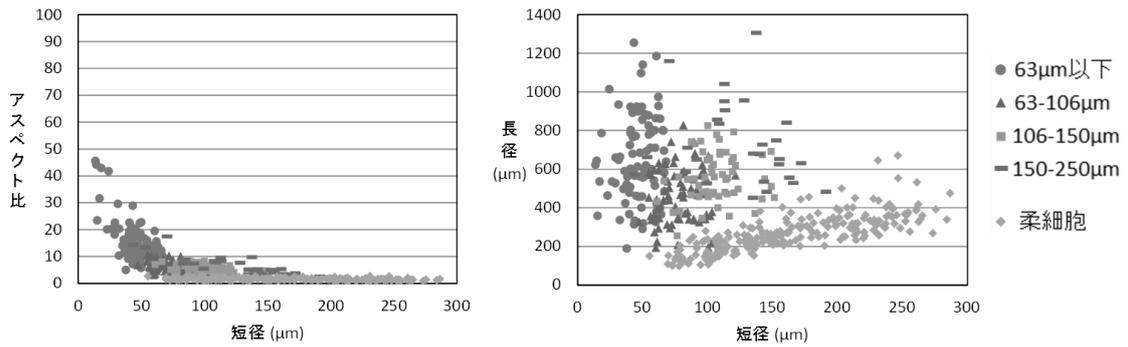


Fig. 2-3-7. BP (No. 2) のアスペクト比散布図

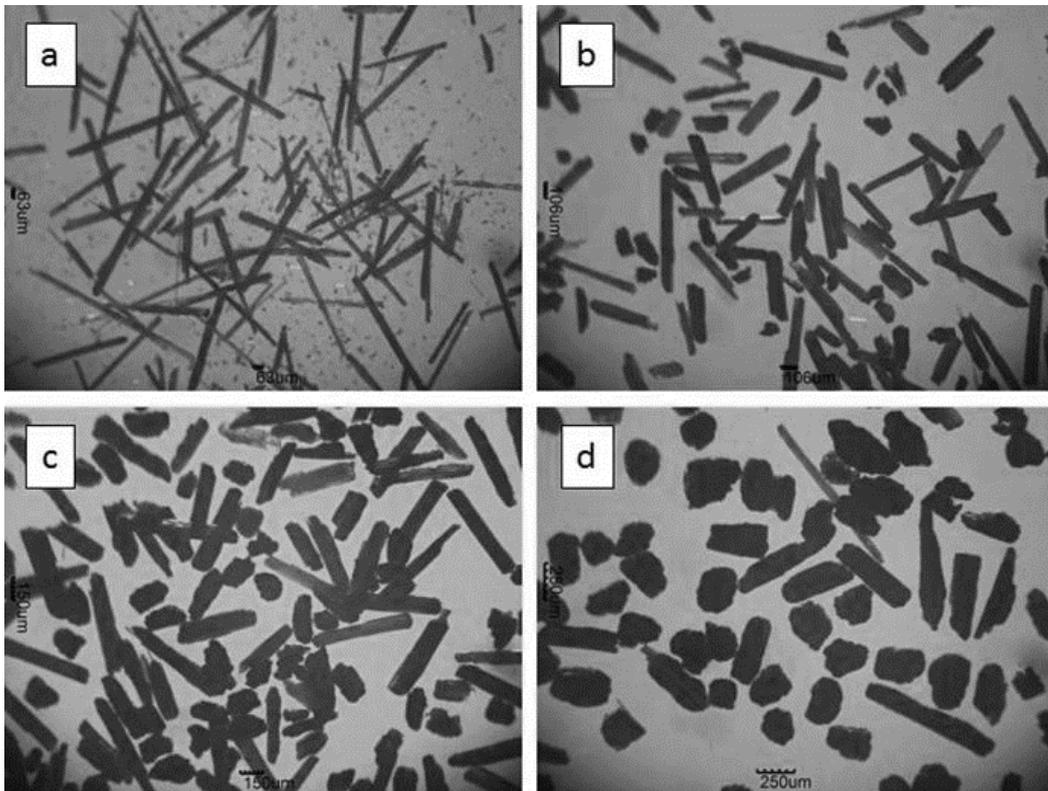


Fig. 2-3-8. BP (No. 2) の顕微鏡画像

(a :  $<63\mu\text{m}$ , b :  $63\sim 106\mu\text{m}$ , c :  $106\sim 150\mu\text{m}$ , d :  $150\sim 250\mu\text{m}$ )

Table 2-3-5. BP (No. 3) 二次(精密)分級成分のアスペクト比分析結果

構成組織	全体				繊維				柔細胞			
	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
粒径(μm)	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
短径(μm)	38.9	77.5	125.5	177.1	38.6	68.1	97.3	141.8	49.5	85.1	130.2	178.5
長径(μm)	535.5	270.2	241	293.1	549.4	434.2	470.5	613.7	124.8	136.9	203.5	280
アスペクト比	15.6	3.9	2.1	1.7	16	6.7	5.2	4.4	2.4	1.6	1.6	1.6
測定数	122	116	121	152	118	52	17	6	4	64	104	146

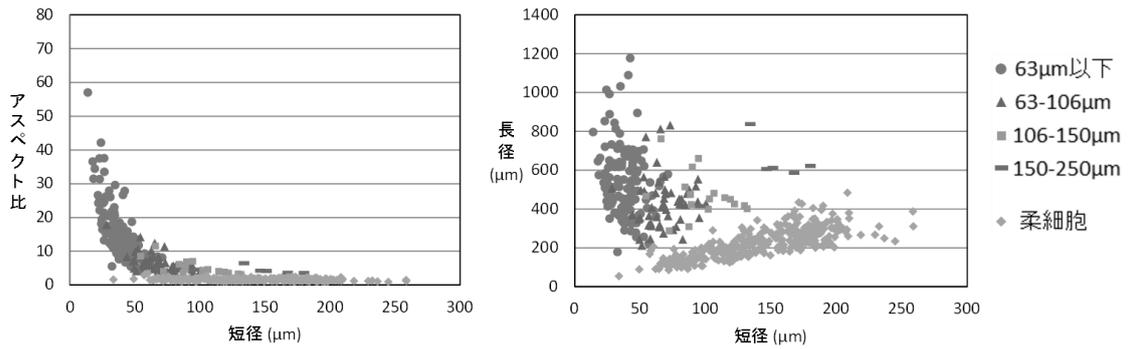


Fig. 2-3-9. BP (No. 3) のアスペクト比散布図

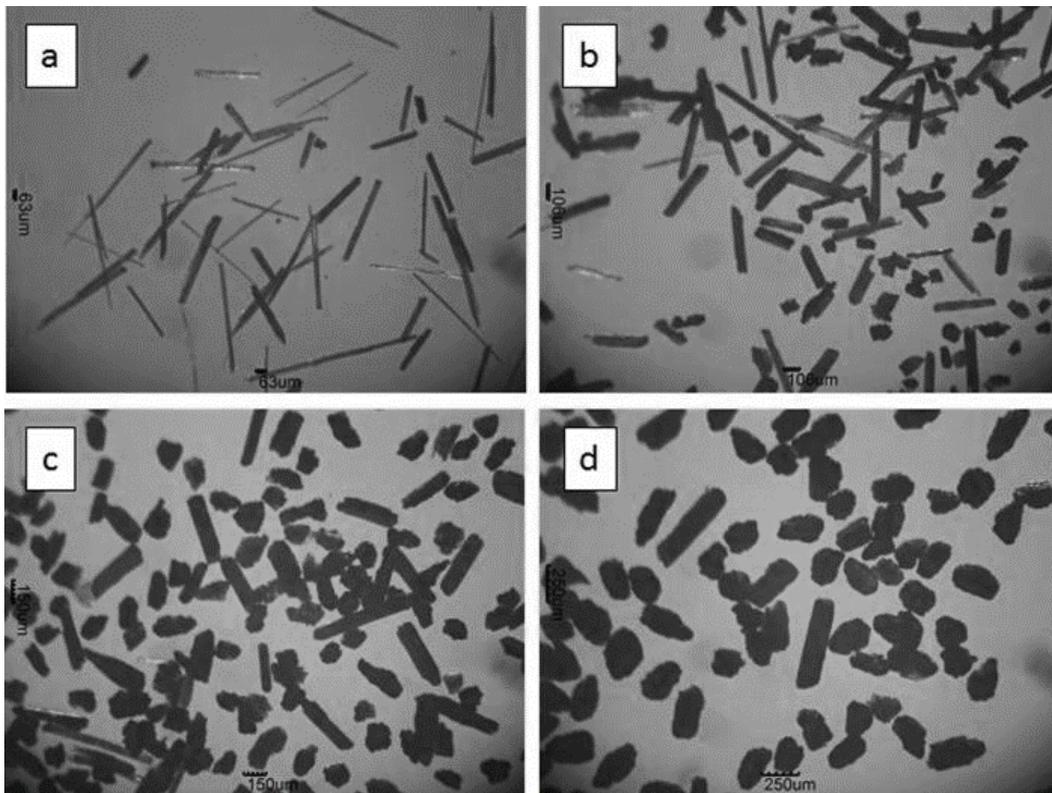


Fig. 2-3-10. BP (No. 3) の顕微鏡画像

(a : < 63 μm, b : 63~106 μm, c : 106~150 μm, d : 150~250 μm)

Table 2-3-6. BP (No. 4) 二次(精密)分級成分のアスペクト比分析結果

構成組織	全体				繊維				柔細胞			
	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
粒径(μm)	-	45.3	129.9	-	-	19	82.9	-	-	71.5	135.3	-
短径(μm)	-	239.1	242.4	-	-	363.5	548.8	-	-	114.6	207.3	-
アスペクト比	-	11.8	2.3	-	-	21.9	9.2	-	-	1.6	1.5	-
測定数	-	192	107	-	-	96	11	-	-	96	96	-

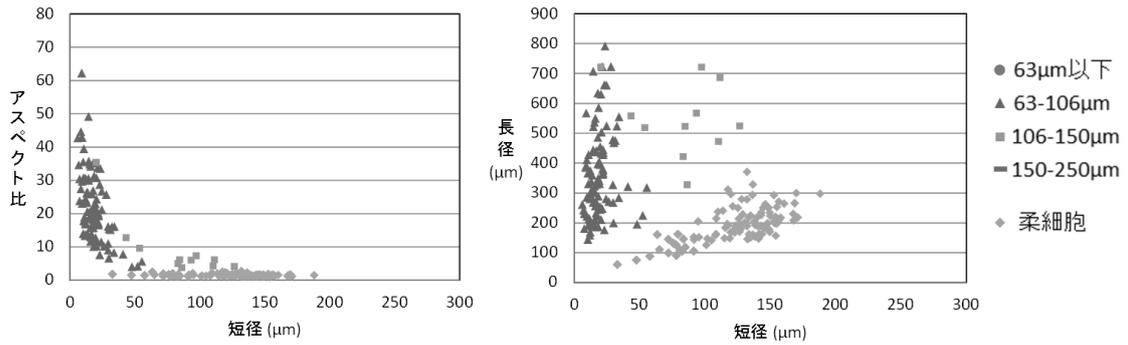


Fig. 2-3-11. BP (No. 4) のアスペクト比散布図

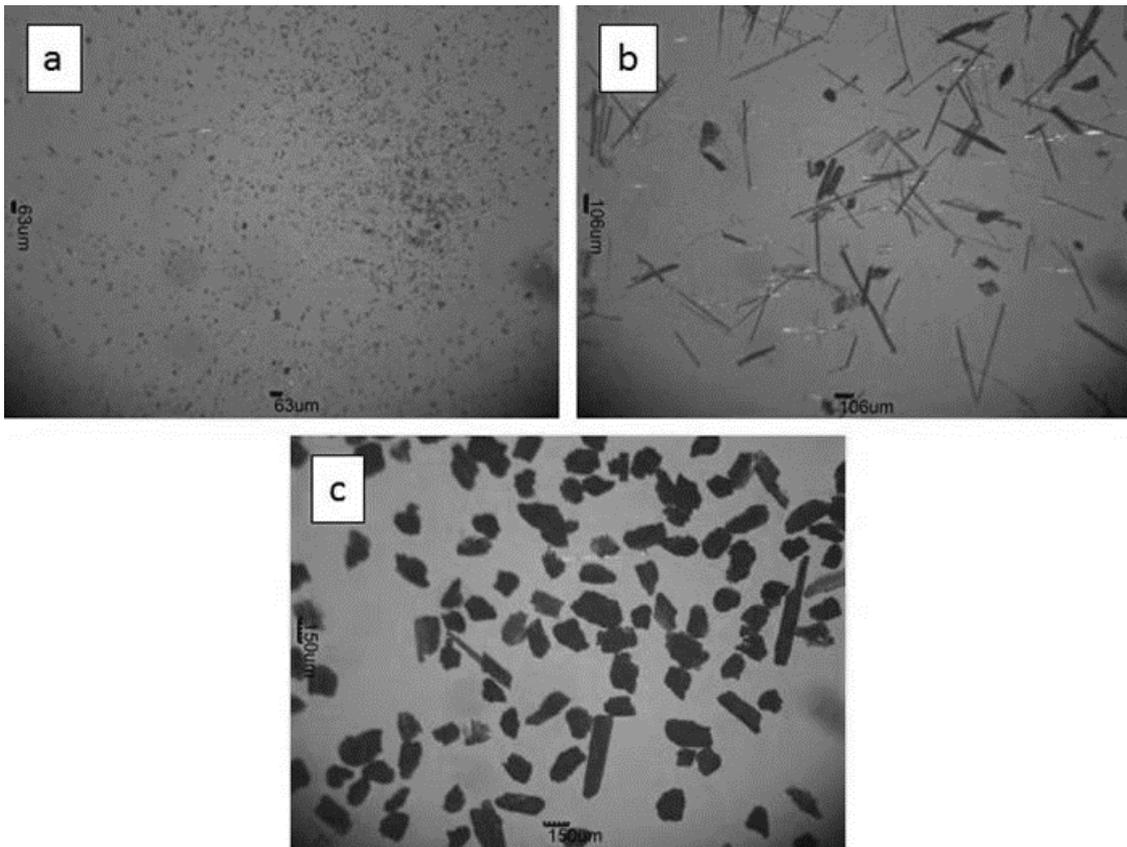


Fig. 2-3-12. BP (No. 4) の顕微鏡画像

(a : 63~106 μm, b : 106~150 μm, c : 150~250 μm)

二次(精密)分級成分のアスペクト比分析結果より、一次分級でアスペクト比の大きい sBF の割合が多いのは No. 3(63~150  $\mu\text{m}$ )であったが、二次(精密)分級後のアスペクト比分析において、高アスペクト比の sBF は、No. 3(63~150  $\mu\text{m}$ )よりも、No. 4(<63  $\mu\text{m}$ )により多く含まれていることが見出された。これらの結果は、より細かい Elementary fiber が、二次(精密)分級時に、63  $\mu\text{m}$  の篩を通過し、<63  $\mu\text{m}$  画分に移動したためと考えられる。

#### 2-3-2-4 原料竹の乾燥度合いの効果

原料竹の乾燥度合いの違いによる、BP の粒度・粒形分布への影響を検討した。ここで用いた原料竹は、2-2-1 で述べた伐採直後の青竹と伐採後 1 年以上屋外放置して乾燥させた乾燥竹である。青竹から作製した BP としては、前節 2-3-2-3 において分析した No. 1 の BP を使用し、乾燥竹としては、No. 1 と同条件下に SHS 処理及び粉碎・分級した BP (No. 5) を用いて比較した。

Table 2-3-7. 原料別 (No. 1 青竹、No. 5 乾燥竹) BP 精密分級 粒度分析結果

	製造竹粉	
	No.1 250 $\mu\text{m}$ 以下	No.5 250 $\mu\text{m}$ 以下
250 $\mu\text{m}$ 以上	0.09%	0.1%
150-250 $\mu\text{m}$	5.14%	3.14%
106-150 $\mu\text{m}$	8.61%	6.51%
63-106 $\mu\text{m}$	23.59%	25.92%
63 $\mu\text{m}$ 以下	62.56%	64.33%

BP (No. 5) は、前節度同様に二次(精密)分級を行い、各画分のアスペクト比を測定した。二次(精密)分級結果を Table 2-3-7 に示す。また、二次(精密)分級後のアスペクト比測定結果を Table 2-3-8、アスペクト比散布図を Fig. 2-3-13、アスペクト比測定に用いた顕微鏡画像を Fig. 2-3-14~16 に示す。

Table 2-3-8. BP (No. 5) 二次分級成分のアスペクト比分析結果

構成組織	全体				繊維				柔細胞			
	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
粒径( $\mu\text{m}$ )	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250	63以下	63-106	106-150	150-250
短径( $\mu\text{m}$ )	-	48.2	98.8	190.2	-	30.8	72.6	132	-	62.1	124.4	198.8
長径( $\mu\text{m}$ )	-	252.1	398.1	387.2	-	431.6	579.6	702.2	-	108.5	220.9	340.6
アスペクト比	-	8.3	6.1	2.3	-	16.4	10.6	6	-	1.8	1.8	1.7
測定数	-	207	170	132	-	92	84	17	-	115	86	115

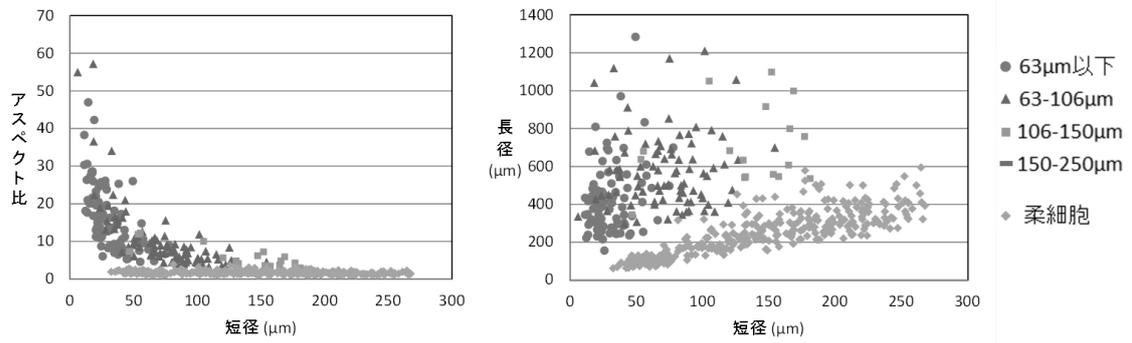


Fig. 2-3-13. BP (No. 5) のアスペクト比散布図

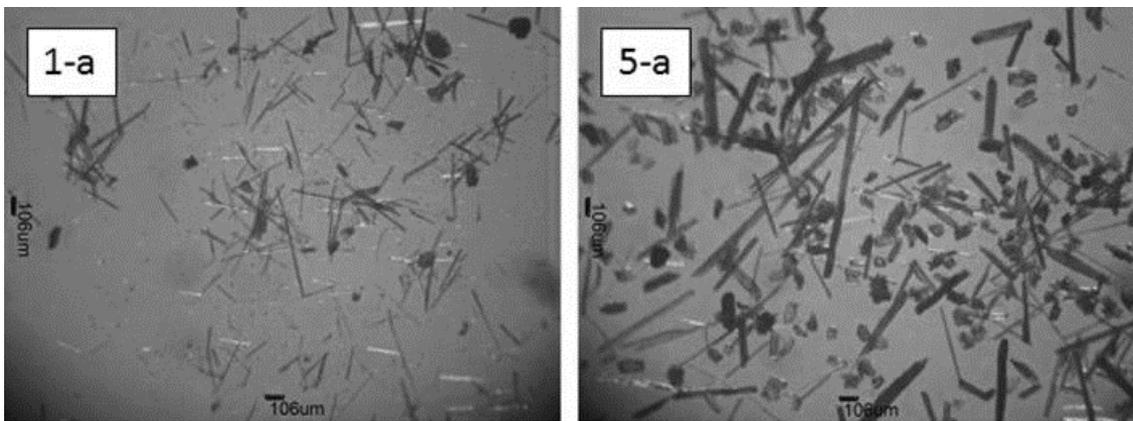


Fig. 2-3-14. BP (No. 1、No. 5) の顕微鏡画像 63~106  $\mu$ m (1-a : No. 1, 5-a : No. 5)

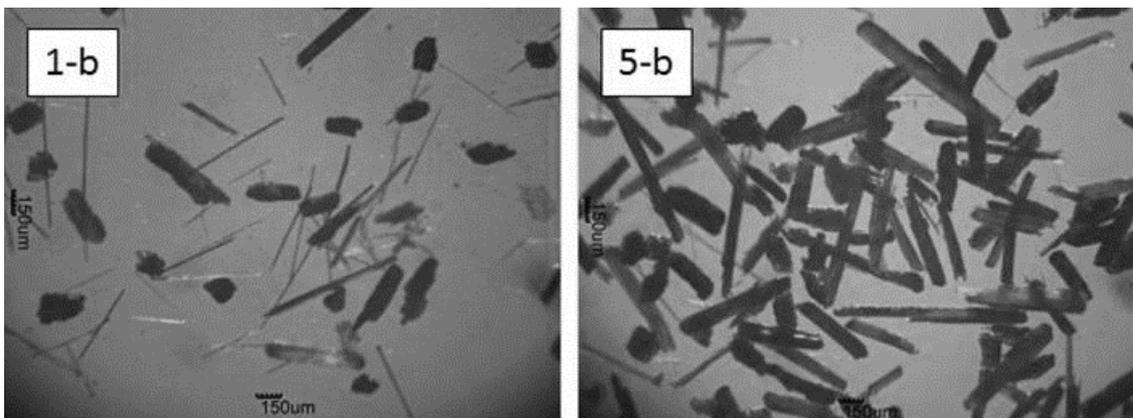


Fig. 2-3-15. BP (No. 1、No. 5) の顕微鏡画像 106~150  $\mu$ m (1-b : No. 1, 5-b : No. 5)

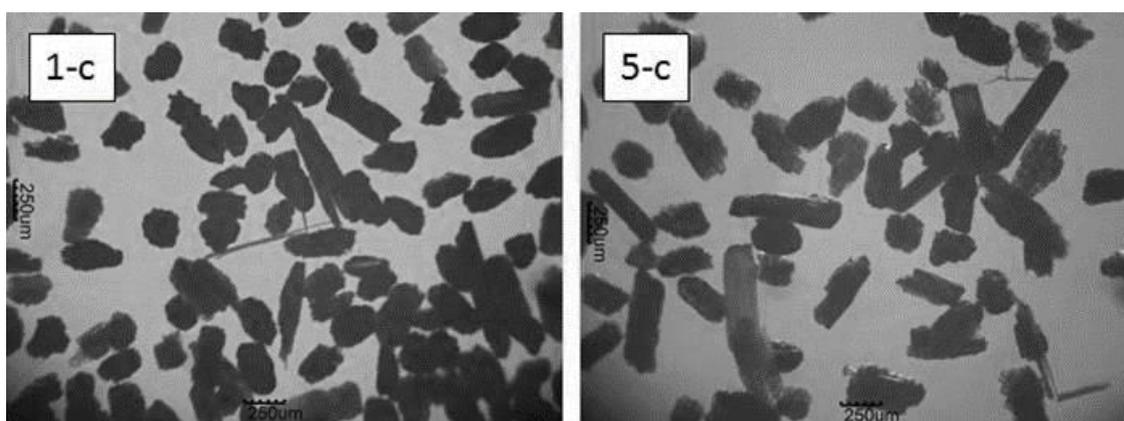


Fig. 2-3-16. BP (No. 1、No. 5) の顕微鏡画像 150~250  $\mu\text{m}$  (1-c : No. 1, 5-c : No. 5)

乾燥竹由来の BP (No. 5) の一次分級結果を、青竹由来の BP (No. 1) の一次分級結果と比較すると、粒度分布に大きな違いは見られなかった (Table 2-3-7) が、アスペクト比を比較すると大きな差異が見出された (Table 2-3-3, Table 2-3-8)。この原因は sBF の短径の差にあり、つまり青竹と乾燥竹では、その sBF の解繊度合いに違いがあることが分かった。すなわち、青竹は乾燥竹に比べて、Technical fiber の解繊が進行しやすく Elementary fiber になりやすいと考えられる。これは、SHS が維管束鞘の隙間に拡散し、ヘミセルロースを切断する容易さと関連していると考えられる。

#### 2-4 結論

SHS 処理竹の粉碎によって得られた BP の粒度分布は、63  $\mu\text{m}$  以下の粒度域が最大成分であった。BP 中に含まれる sBF の多くは、150  $\mu\text{m}$  以下の粒度域に集中し、特に 63~150  $\mu\text{m}$  の粒度域において Elementary fiber 由来の sBF 成分が卓越していた。

一次分級成分の中でアスペクト比の大きい sBF の割合が多いのは、63~150  $\mu\text{m}$  画分であった。しかしながら、二次 (精密) 分級後のアスペクト比分析において、高アスペクト比の sBF は、<63  $\mu\text{m}$  画分に移動した。これらの結果は、より細かい Elementary fiber が、二次 (精密) 分級時に、63  $\mu\text{m}$  の篩を通過し、<63  $\mu\text{m}$  画分に移動したためと考えられる。

青竹と乾燥竹では、その sBF の解繊度合いに違いがあり、青竹は乾燥竹に比べて、Technical fiber の解繊が進行しやすく Elementary fiber になりやすい。これは、SHS が維管束鞘の隙間に拡散し、ヘミセルロースを切断する容易さと関連していると考えられる。

#### 参考文献

- 1) C. A. Fuentes, L. Q. N. Tran, C. Dupont-Gillain, W. Vanderlinden, S. De Feyter, A. W. Van Vuure, I. Verpoest, Wetting behaviour and surface properties of technical bamboo fibres. *Colloid. Surface. A*, **380**[1-3], 89-99 (2011).
- 2) 藤井透, 竹の高度利用-持続的再生産可能天然資源としての竹の有効利用. *加工技術*,

- 42**, 233-245 (2007).
- 3) 高橋宣也, 大窪和也, 藤井透, ミクロファイブリル化した竹繊維を用いたグリーンコンポジットの開発. *Bamboo Journal*, **No. 22**, 81-92 (2005).
  - 4) S. Jain, R. Kumar, U. C. Jindal, Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite. *J. Mater. Sci.*, **27**, 4598-4604 (1992).
  - 5) P. K. Kushwaha, R. Kumar, Studies on Water Absorption of Bamboo-Polyester Composites: Effect of Silane Treatment of Mercerized Bamboo. *Polym.-Plast. Technol.*, **49**, 45-52 (2010).
  - 6) V. Kumar, P. K. Kushwaha, R. Kumar, Impedance-spectroscopy analysis of oriented and mercerized bamboo fiber-reinforced epoxy composite. *J. Mater. Sci.*, **46**, 3445-3451 (2011).
  - 7) S. Shibata, Y. Cao, I. Fukumoto, Flexural modulus of the unidirectional and random composites made from biodegradable resin and bamboo and kenaf fibres. *Composites: Part A*, **39**, 640-646 (2008).
  - 8) H. Takagi, Y. Ichihara, Effect of Fiber Length on Mechanical Properties of "Green" Composites Using a Starch-Based Resin and Short Bamboo Fibers. *JSME Int. J. A-Solid M*, **47**[4], 551-555 (2004).

## 第3章 竹/プラスチックコンポジットの機械的物性の評価とその向上

### 3-1 目的

竹由来素材-プラスチックコンポジット(BPC)の利用目的は、一般的に、竹繊維による繊維強化を目的としている。そのため、竹のストリップやマット<sup>1-3)</sup>、あるいは長繊維<sup>4,5)</sup>を利用して、注型重合や熱プレスによる圧縮成形によってコンポジットを作成する方法が検討されてきた。しかしながら、バイオマスコンポジットの今後の応用展開範囲としては、自動車部品や家電部品などの意匠性が要求される用途に期待が集まっており<sup>6-8)</sup>、成形体の形状に制限のある圧縮成形方法では、今後の用途展開に対応するには難がある。従って、今後の用途展開には射出成形方法への対応が不可欠である。そこで、本研究は、アウトプットとして多様な成形体を得るべく射出成形可能なBPCにターゲットを絞り、その成形性と物性の向上を図るものである。第2章では、竹短繊維(short Bamboo Fiber、sBF)を得るために竹への常圧過熱水蒸気(SHS)処理の検討を行った。これまでに、200℃程度の飽和水蒸気処理を木質系材料に施すと、材料の熱流動性および成形品の力学特性が向上することが報告されている<sup>9,10)</sup>。本章の目的は、竹のSHS処理により得られた竹微粉末(BP)とポリオレフィン樹脂との熔融成形体 Bamboo-Plastic Composite(BPC)の機械的特性に及ぼすBPの物理形状および重量含有率の影響を明らかにし、さらにBPCの機械的特性を向上させることにある。この目的のために、BPとポリオレフィン樹脂の界面を密着させる添加剤の検討も併せて行った。セルロース系素材であるBPは親水性の素材であり、ポリオレフィン樹脂は疎水性であることから、この両者は基本的に相溶性がない。通常のフィラー充填コンポジットでは、相溶性のない素材同士の複合体は、機械的特性、耐久特性等、様々な特性において相乗的な効果を発現しないことは周知である。そこで、BPとポリオレフィン樹脂との相溶性を高めるために、両極性(親水性、疎水性)を有する構造の相溶化剤が用いられる。このセルロース系材料とポリオレフィン樹脂をブレンドする際、工業的に最もポピュラーに利用されてきた相溶化剤は、無水マレイン酸変性ポリオレフィンである<sup>11-13)</sup>。この無水マレイン酸変性ポリオレフィンは、Fig. 3-1に示すように、セルロース系素材の表面上の親水部分(OH基)に酸変性部分がエステル結合もしくは水素結合により吸着し、セルロース系素材の表面特性を疎水的に改質する。これにより、ポリオレフィン樹脂との界面接着性が向上し、機械的特性の向上が期待される。そこで本章では、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(以後、MAPPと略記する)を高分子相溶化剤として用いて、SHS処理および粉碎処理によって得られたBP表面とポリプロピレン間の界面接着性を増大させ、結果として、機械的特性(引張り強度、曲げ強度および低熱膨張性)の向上を図ることを目的に検討を行った。

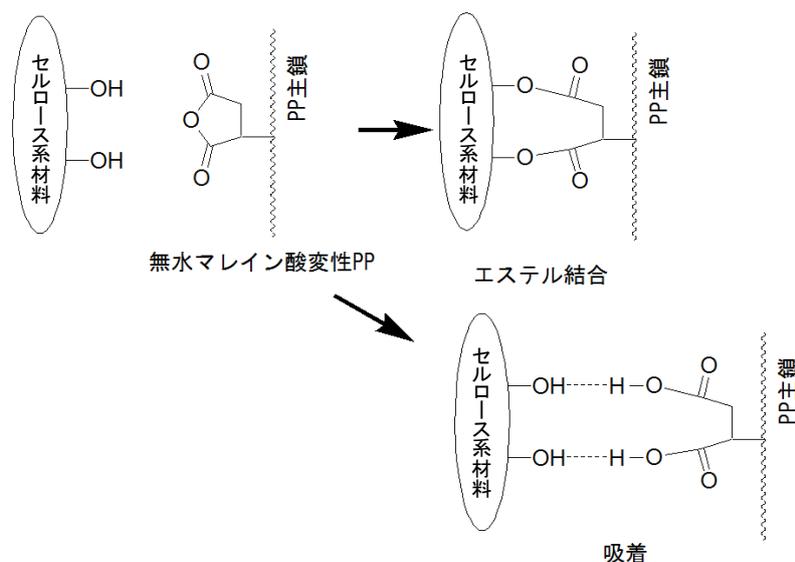


Fig. 3-1. 無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP)によるセルロース系素材表面改質モデル

## 3-2 実験

### 3-2-1 BP の作製

福岡県八女市で伐採した孟宗竹(直径 10~15cm)を、常圧 SHS 処理装置(直本工業株式会社製 NHL-1 型)を用いて 210℃で 3 時間、SHS 処理を行った。この SHS 処理した竹を一次破砕機(株式会社フジテックス製木材粉砕機、あるいは、株式会社奈良機械社製ハンマーミル型式 HM-5-CH)および二次粉砕機(奈良機械製作所製自由粉砕機 M-2 型)を用いて微粉体にし、さらに、篩分級機(レッチェ社製ふるい振とう機 AS200 ベーシック)を用いて、粒度範囲：<63、63~150、150~250 μm の各 BP 成分を得た。分級した各 BP 成分のアスペクト比の測定は、顕微鏡の視野内の個々の BP の短径と長径を測定し、それらの比(長径/短径)からアスペクト比の値を求めた。成分全体のアスペクト比は、視野内にある BP の個々の値の平均値として求めた。

### 3-2-2 BP/ポリプロピレンコンポジットの溶融成型

各種 BP とポリプロピレン(PP、日本ポリプロ株式会社製 FY6、MFR 2.5 g/10min)ペレットを混合比 50/50 および 30/70 (wt/wt)でドライ混合を行い、これを井元製作所製二軸混練エクストルーダー160B 型(同方向回転 2 軸クリュー直径：15mm、L/D：25、ベント口数：1)に供給し、所定の加熱溶融条件(ホッパー側から順に、各ゾーン温度 80、190、190、ダイス 190℃、スクリュー回転数 15rpm、スクリュー内滞留時間 約 5 分)で溶融成形し、ストランド状に押し出した後、ペレタイザーを用いて BP/PP ペレットを作製した。また、MAPP(三洋化成株式会社製、商品名：ユーメックス 1010)を添加した BP/PP/MAPP コンポジットも同様に作製した。

### 3-2-3 評価試験片の作製

ペレット状のBP/PP コンポジットをテフロンシートで作った枠(内枠サイズ：10 x 10cm<sup>2</sup>)に入れ、鉄板に挟み込み、井元製作所製の IMC-180C 熱プレス装置により圧縮成形を行った。成形条件は、熔融時間 3 分、プレス時間 5 分、プレス圧力 12MPa で行った。熱プレス後、3 分間冷却を行い、圧縮成型体を型枠より取り出して厚さ 0.3mm のフィルムサンプルを得た。この BP/PP フィルムサンプルから、打ち抜き型を用いてダンベル状の引張り試験片を作製した。

また、ペレットを、井元製作所製の IMC-18D1 型簡易射出成形機を用いて短冊状試験片(長さ：20mm, 幅：5mm, 厚さ：2mm)を作製し、曲げ試験片とした。

### 3-2-4 引張強度試験

3-2-3 で作製したダンベル型試験片は、井元製作所製の IMC-18E0 型引張圧縮試験機を用いて、JIS K 7113 に準拠して引張り試験(試験速度：1mm/min)を行い、得られた S-S カーブより、引張り強度、引張り弾性率、および伸び率の算出を行った。

引張強度は、(3-1)の式によって算出した。

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3-1)$$

ここで、 $\sigma$ ：引張強度(MPa)、F：最大荷重時における荷重(N)、A：試験片の元の最小断面積(mm<sup>2</sup>)を表す。

引張ひずみは、(3-2)の式によって算出した。

$$\varepsilon_L = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (3-2)$$

ここで、 $\varepsilon$ ：引張りひずみ(無次元)、L：破壊時の標線間距離(mm)、L<sub>0</sub>：初期標線間距離(mm)、 $\Delta L_0$ ：標線間距離の増加分(mm)を表す。

引張り弾性率は、引張応力-ひずみ曲線の初めの直線部分を用いて(3-3)の式によって算出した。

$$E_m = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (3-3)$$

ここで、E<sub>m</sub>：引張り弾性率(N/mm<sup>2</sup>)、 $\Delta \sigma$ ：直線上の 2 点間の元の平均断面積あたりの応力の差(N/mm<sup>2</sup>)、 $\Delta \varepsilon$ ：同じ 2 点間のひずみの差を表す。

### 3-2-5 曲げ強度試験

3-2-3 で作製した短冊状試験片は、井元製作所製 IMC-18E0 型引張圧縮試験機を用いて、JIS K 7171 に準拠し 3 点曲げ試験(試験速度：5 mm/min)を行い、得られた応力-歪曲線(S-S カーブ)より、曲げ強度および曲げ弾性率の測定を行った。

式(3-4)および式(3-5)を用いて、それぞれ曲げ強度および曲げ弾性率を計算した。

$$\sigma f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (3-4)$$

$$E = \frac{1}{4} \cdot \frac{L^3}{bh^3} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta \delta} \quad (3-5)$$

ここで、 $\sigma f$  は曲げ強度 (MPa)、 $F$  は荷重 (N)、 $L$  はスパン距離 (mm)、 $b$  は試験片の幅 (mm)、 $h$  は試験片の厚さ (mm)、 $E$  は曲げ弾性率 (MPa)、 $\Delta P$  は弾性域内の荷重差分 (N)、 $\Delta \delta$  は弾性域内の荷重に対するたわみ量 (mm) を表わす。

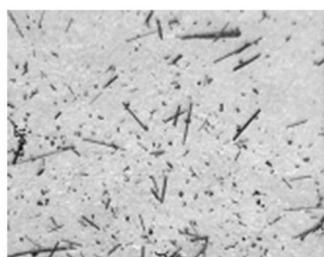
### 3-2-6 熱膨張性

3-2-3 と同様の実験操作により得られた試験片 (厚さ : 2mm, 幅 : 5mm, 長さ : 5mm) を、島津製作所製熱機械分析装置 TMA-60/60H を用いて、昇温速度 : 1°C/min で 50~80°C の温度範囲で熱膨張係数の測定を行った。

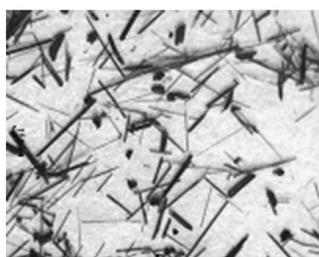
## 3-3 結果と考察

### 3-3-1 分級 BP 成分のアスペクト比

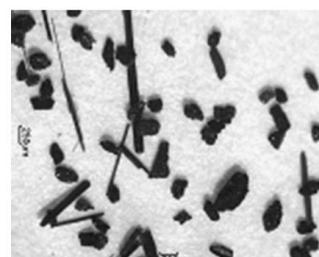
篩分け後の各 BP 成分の顕微鏡画像を Fig. 3-2 に示す。これらの画像中の個々の BP の短径と長径からアスペクト比 (長径/短径) を計算し、それらの平均値から全体のアスペクト比を算出した。得られた結果を Fig. 3-2 に併せて示す。分級後の BP の 63~150  $\mu\text{m}$  の範囲の成分は、そのほとんどが sBF 成分であり、大きなアスペクト比 9.94 を示した。一方、<63  $\mu\text{m}$  の成分は、極めて小さな微粉体であり、150~250  $\mu\text{m}$  の範囲の成分は、大きな粒子状であって、双方ともに、小さなアスペクト比 2.85 および 3.20 を示した。



分級範囲 : < 63  $\mu\text{m}$   
短/長径 : 17.73/57.28  $\mu\text{m}$   
アスペクト比 : 2.85



分級範囲 : 63~150  $\mu\text{m}$   
短/長径 : 32.12/265.37  $\mu\text{m}$   
アスペクト比 : 9.94



分級範囲 : 150~250  $\mu\text{m}$   
短/長径 : 144.66/349.12  $\mu\text{m}$   
アスペクト比 : 3.20

Fig. 3-2. 分級後の BP 成分の顕微鏡画像とアスペクト比

### 3-3-2 BP/プラスチックコンポジットの引張特性

分級された BP 成分 (<63, 63~150, 150~250  $\mu\text{m}$ ) と PP を混合比 50/50 および 30/70 (wt/wt) で作製したコンポジットの引張試験の応力-歪み曲線 (S-S カーブ) を Fig. 3-3 に、引張り強度、引張り弾性率、および伸び率を Fig. 3-4 に示す。

Fig. 3-3 の S-S カーブの結果から、BP/PP=50/50 (wt/wt) コンポジットの場合、PP に比べて引張弾性率以外は、いずれも物性が低下することが確認された。BP/PP=30/70 (wt/wt) コンポジットの場合、引張り特性は、PP に比べて引張強度および伸び率の点で劣るものの、63~150  $\mu\text{m}$  の範囲の成分を含有したコンポジットが最も高い弾性率を示すことが確認された。これは、sBF の繊維強化機能を反映したものと考えられる。Fig. 3-4 の結果から、全体的な傾向として、BP を添加することによって、コンポジットの引張強度と伸び率は、PP に比べて低下し、弾性率は本質的に増大することが見出された。これは、BP の表面とマトリックスとしての PP との界面接着が不十分であることに起因する。また、異なる組成比の BP/PP を見ると、30/70 (wt/wt) の方が、50/50 (wt/wt) よりも、高い引張り強度、弾性率、および伸び率を示した。本来、もっと高い弾性率を有する BP の含有量の増加は、少なくとも弾性率の上昇に繋がるはずであるが、Fig. 3-4 の結果は、30wt% よりも 50wt% 添加の方が弾性率も低下している。従って、50wt% という大量の BP の導入は、粉末同士の凝集とその間にプラスチックが充填されていない空間を生み出し、結果として、引張り強度物性の低下を引き起こしたものと考えられる。

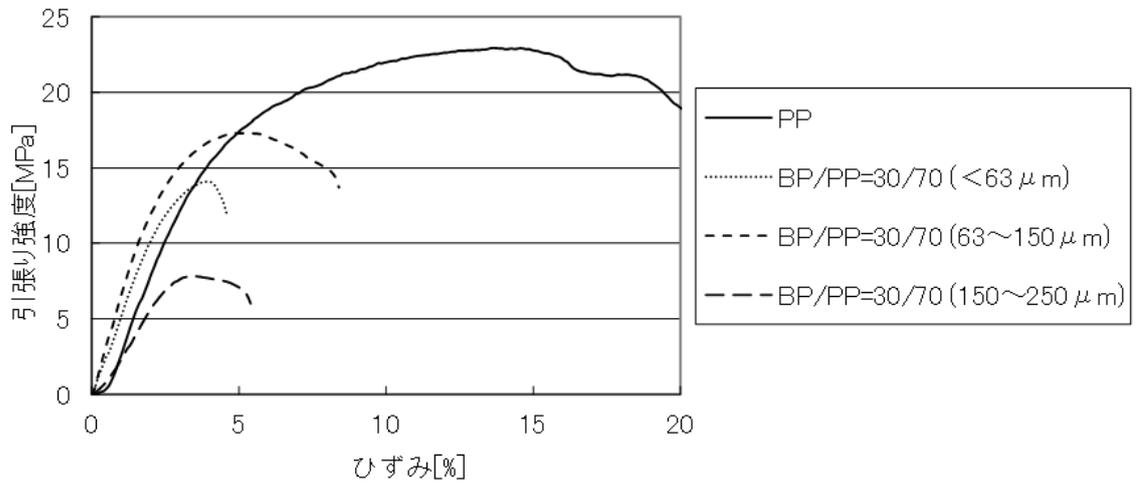
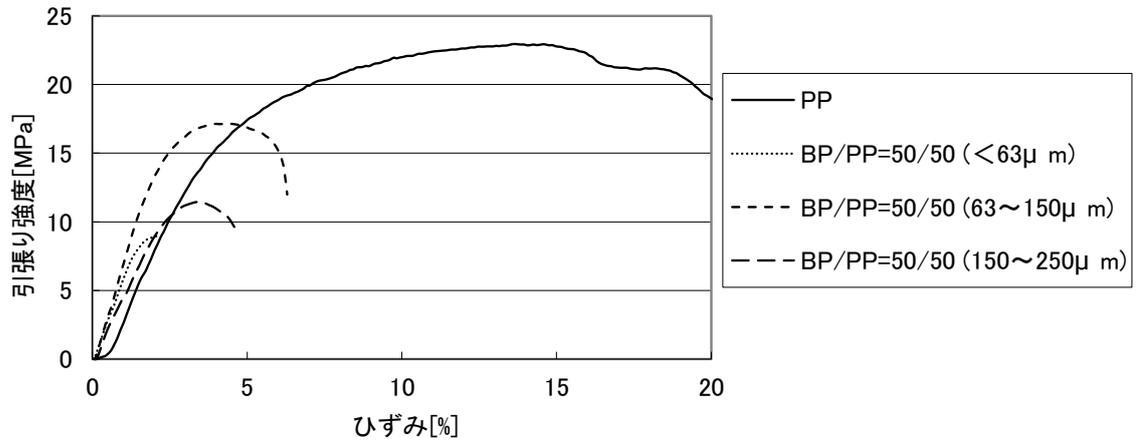


Fig. 3-3. BP/PP コンポジットの引張り試験の S-S カーブ例

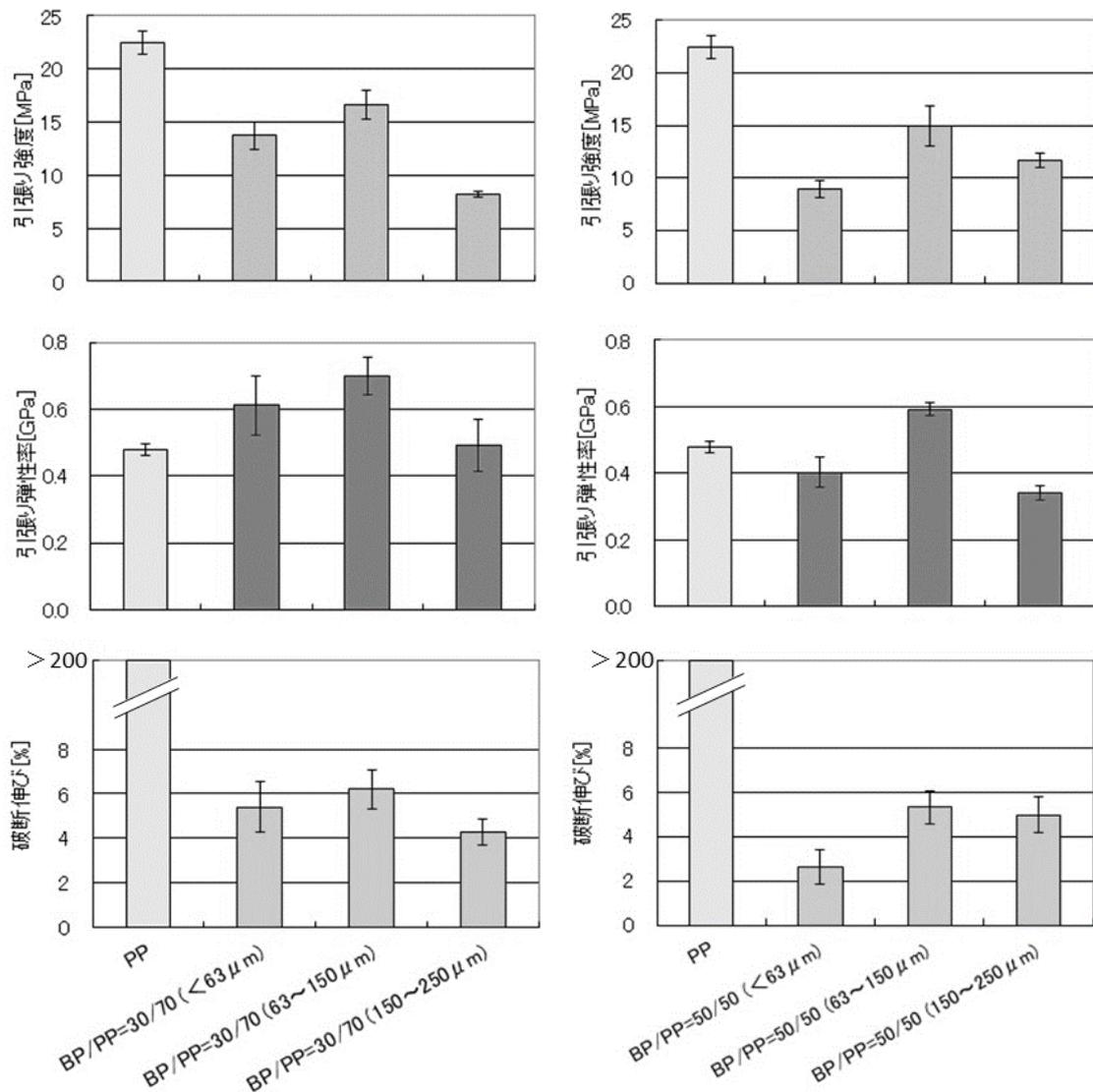


Fig. 3-4. BP/PP コンポジットの引張り試験結果

竹成分それぞれの効果を確認すると、混合比 50/50 および 30/70 (wt/wt)のコンポジットが共に BP:63~150 μm の範囲の成分が高い引張り強度および引張り弾性率を示した。Fig. 3-2 の結果より、63~150 μm の範囲の成分が最も高いアスペクト比をもつことから、高いアスペクト比を有する sBF がコンポジットにおいてより高い機械的物性に寄与することが示された。一方、<63 μm の微小異形粉末と 150~250 μm の大きな粒径の粉末とを比較すると、成分組成によって、その効果が変化することが見出された。一般的に微小な粉末がより広い界面を有しているので、界面接着力が弱かった場合、あるいは、逆に接着力が強かった場合、引張伸びや引張強度に端的に影響が現れるはずであるが、とりわけ、<63 μm の微小異形粉末の物性が特に低いあるいは高い傾向は見出されなかった。従って、これら BP

と PP との界面の接着力は低く、界面の面積が大きいほど、コンポジット物性に負の効果を与えやすいことが示された。

### 3-3-3 BP/プラスチックコンポジットの曲げ特性

分級された BP 成分 (<63, 63~150, 150~250  $\mu\text{m}$ ) と PP を混合比 50/50 および 30/70 (wt/wt) のコンポジットの曲げ試験の S-S カーブを Fig. 3-5 に、曲げ強度および曲げ弾性率の測定結果を Fig. 3-6 に示す。

Fig. 3-5 の結果から、BP:63~150  $\mu\text{m}$  の範囲の細いアスペクト比の大きい sBF 成分が、強度、弾性率、曲げひずみともに、良好であり、一方、BP:150~250  $\mu\text{m}$  の範囲の太い sBF 成分が、とりわけ曲げひずみの点で劣っていることが確認された。この原因は、太い BP 組織の間にマトリックス樹脂が充填されていない空間が存在し、圧縮応力に対して座屈に類似した現象が起こったことが推測される。

Fig. 3-6 の結果から、全体的な概要として、引張強度試験の結果と異なり、曲げ強度、弾性率ともにコンポジットの方が PP 単独よりも高くなる傾向が認められた。これは、曲げ強度が引張りと圧縮の双方の寄与があるため、PP よりも高弾性である BP が圧縮強度向上に寄与したためと考えられる。分級された各成分の効果をより詳細に見てみると、混合比 50/50 および 30/70 (wt/wt) のコンポジット共に BP:63~150  $\mu\text{m}$  の範囲の成分が、引張強度試験と同様に、高い曲げ強度および曲げ弾性率を示した。Fig. 3-2 の結果より、BP:63~150  $\mu\text{m}$  が最も高いアスペクト比 9.94 をもつ BP であることから、その sBF の形状が繊維強化剤として機能したと考えられる。

BP:<63  $\mu\text{m}$  の微小異形粉末と BP:150~250  $\mu\text{m}$  の大きな粒径の粉末との比較では、引張強度試験と同様に成分組成によって、その効果に変化することが見出された。

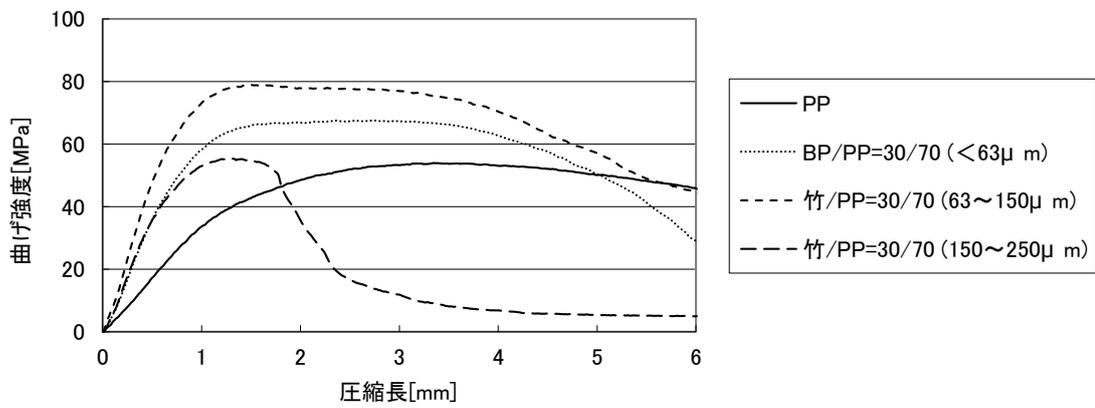
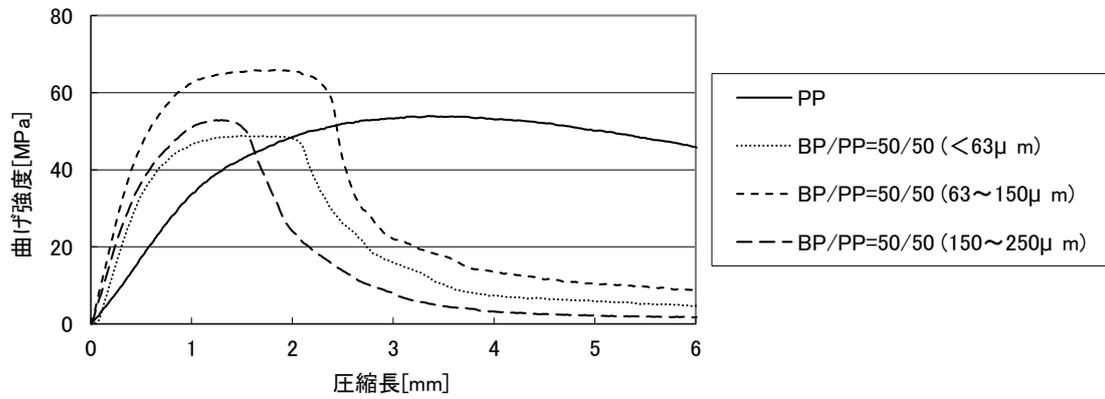


Fig. 3-5. BP/PP コンポジットの曲げ試験の S-S カーブ例  
 (International Journal of Biomass & Renewable, 4(2), 8-16 (2015)より転載)

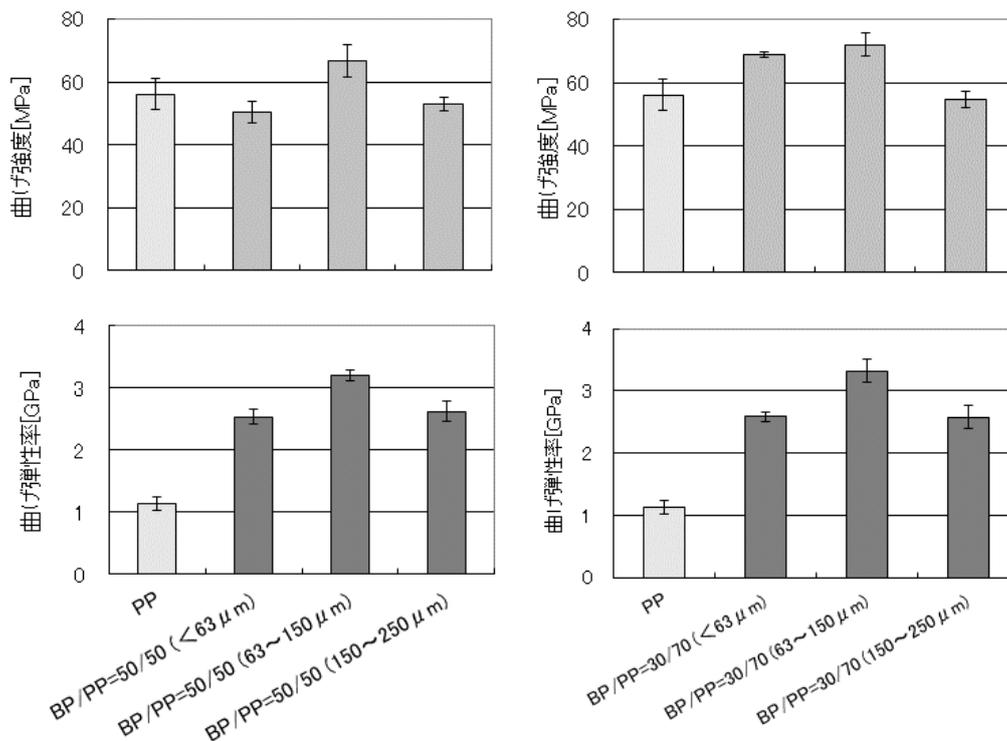


Fig. 3-6. BP/PP コンポジットの曲げ試験結果

### 3-3-4 BP/プラスチックコンポジットの熱膨張性

高いアスペクト比を有する BP (63~150 μm) と PP を混合比 30/70 (wt/wt) で作成したコンポジットの熱機械分析 (TMA) 測定結果を Fig. 3-7、熱膨張係数の測定結果を Fig. 3-8 に示す。ここで、A、B、および C 方向は、直方体試験片 (x 方向 : 2mm, y 方向 : 5mm, z 方向 : 5mm) の x、y、および z 方向を意味しており、C 方向が熔融成形時の熔融流動方向である。従って、A および B 方向は押し出し方向に対し垂直、C 方向は押し出し方向に対し並行方向にサンプルの熱膨張係数を計測している。

Fig. 3-7 の結果から、測定温度範囲 (50~80°C) において、直線的に熱膨張することが確認された。この直線から、線膨張係数を評価した。Fig. 3-7 と Fig. 3-8 において、A 方向と B 方向の熱による膨張の変位が異なるのは、サンプルの幅と厚さが異なるため、変位に違いがでていると考えられる。B 方向と C 方向はサンプルの形状が同じであるため、同等に熱による膨張が起こると推定されるが、B 方向より C 方向が熱による膨張が著しく小さかった。結果として、C 方向において、最小の熱膨張係数  $5 \times 10^{-5}$  が求められた。この値は、マトリックス樹脂である PP 単体の  $1/3$  以下の小さい値である。この結果は、BP 中のアスペクト比の大きい成分が押し出し方向に配向したため、PP に対して熱膨張係数の小さな竹繊維が、その配向方向の PP の熱膨張を抑制したためと考えられる。一方、sBF の配向方向に対して垂直方向に対しては、sBF の膨張抑制効果は小さく、結果として、A、B 方向と C 方向に明

確な差異が生じたものと考えられる。以上の考察は、sBF 表面とマトリックス PP との界面に何ら相互作用が無く、容易に界面での滑りが生じる場合、C 軸方向の膨張抑制効果は生じないと考えられるため、ここで得られた結果は、竹繊維と PP との界面にある程度の相互作用が存在することを示唆している。

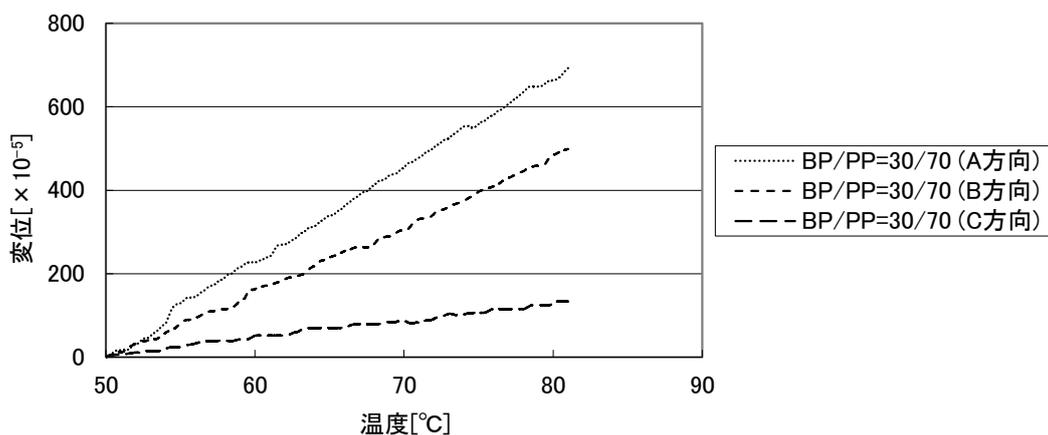


Fig. 3-7. BP (63~150  $\mu$ m)/PP コンポジットの TMA 測定結果

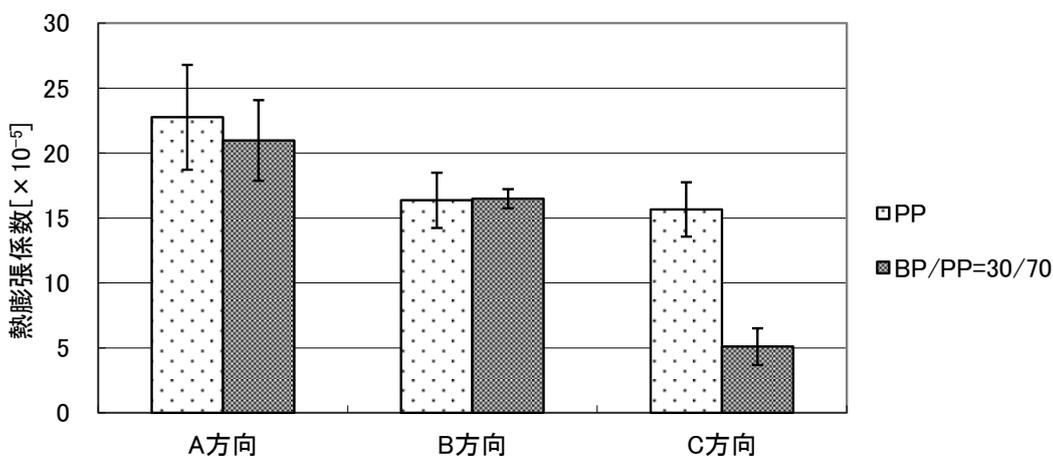


Fig. 3-8. BP (63~150  $\mu$ m)/PP コンポジットの熱膨張係数

### 3-3-5 BP/プラスチック/MAPP コンポジットの引張特性

Fig. 3-9 に BP/PP/MAPP コンポジットの引張試験の S-S カーブ、Fig. 3-10 に引張り強度、引張り弾性率、および伸び率の測定結果を示す。Fig. 3-9 において、MAPP を 1wt% 添加した場合は著しい強度の向上に寄与したことが明確である。さらに 3~5wt% の添加では、破断ひずみの改善がみられるものの、引張り強度物性が逆に低下する傾向が見出された。

Fig. 3-10 において、MAPP を 1wt% 添加したものは、添加してないものより引張り強度が

約 1.7 倍、引張り弾性率が約 1.2 倍高くなっている。混練中に MAPP が BP 表面にグラフトおよび吸着した結果、BP とマトリックスとの界面接着性が向上したためと考えられる。また、MAPP の添加量が 3~5wt% と増えるにつれ、引張り強度、引張り弾性率ともに低下した。さらに、破断歪みが非添加系よりも小さいという結果から、MAPP 自身の機械的強度はあまり高くなく、マトリックス樹脂である PP のゲル化促進機能や柔軟性付与効果も小さいと推測される。これは、MAPP が界面接着に関して特異的に機能する添加剤であることを示している。従って、引張強度試験においては、BP と PP の混合比 30/70 (wt/wt) では、MAPP の添加量は 1wt% が適当であると考えられる。

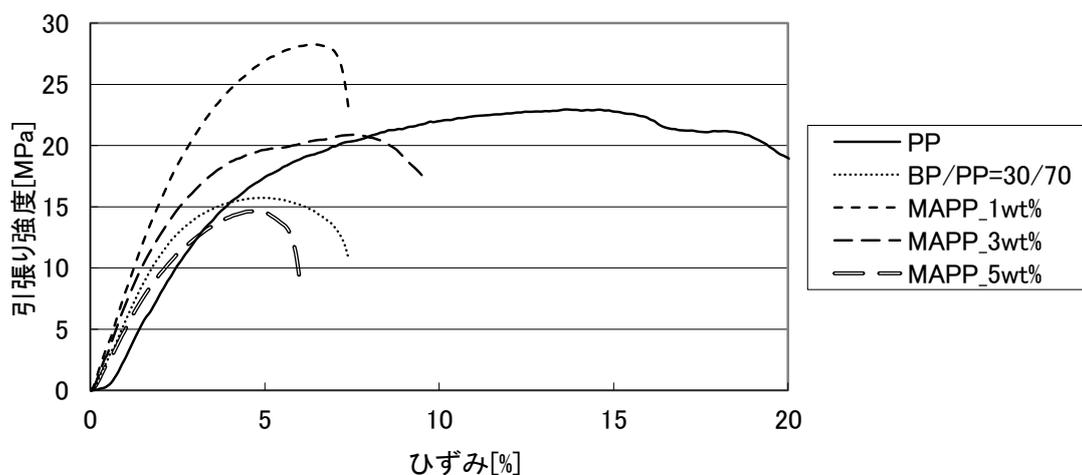


Fig. 3-9. BP/PP/MAPP(30:70:1~5 wt/wt/wt) コンポジットの引張強度試験の S-S カーブ例

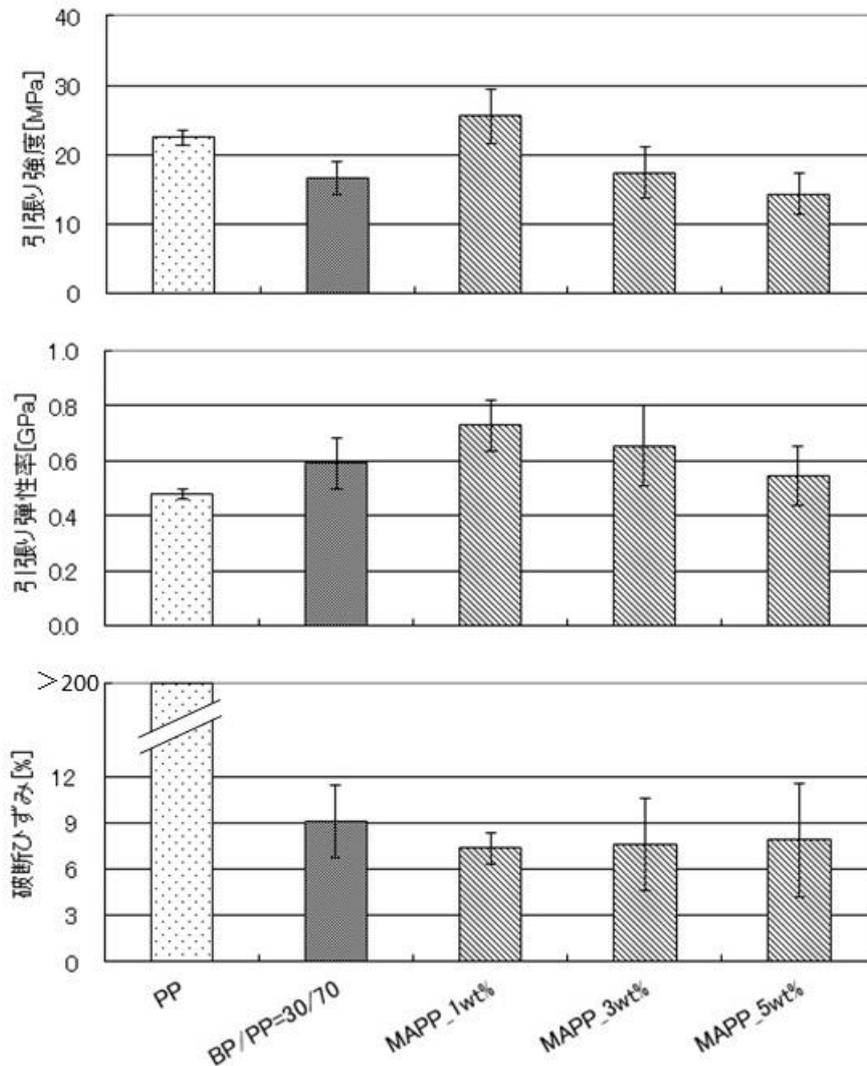


Fig. 3-10. BP/PP/MAPP(30:70:1~5 wt/wt/wt)コンポジットの引張強度試験結果

### 3-3-6 BP/プラスチック/MAPP コンポジットの曲げ特性

BP/PP/MAPP コンポジットの曲げ試験のS-SカーブをFig. 3-11に、曲げ強度および曲げ弾性率の試験結果をFig. 3-12に示す。Fig. 3-11から、MAPPの添加は、曲げ強度物性の向上に寄与するものの、座屈現象はより早期に起こることが示された。その場合も、MAPPの1wt%添加が最も座屈が抑制されていることが認められた。

Fig. 3-12において、MAPPを1wt%添加したものは添加していないものより、曲げ強度が約1.2倍高くなっている。混練中にMAPPがBP表面へグラフトおよび吸着した結果、BPとマトリックスとの界面接着性が向上したためと考えられる。また、MAPPの添加量が3~5wt%と増えるにつれ曲げ強度に変化は無かったが、曲げ弾性率では若干の増加を示した。これらの結果は、MAPP自体が圧縮応力においては高い機械的物性値を有していることを示唆し

ている。

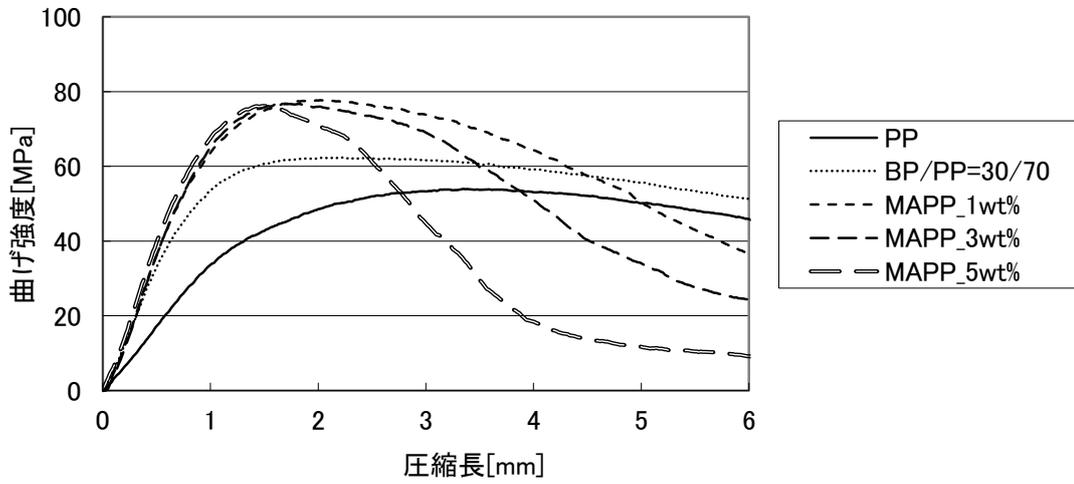


Fig. 3-11. BP/PP/MAPP(30:70:1~5 wt/wt/wt)コンポジットの曲げ強度試験の S-S カーブ 例

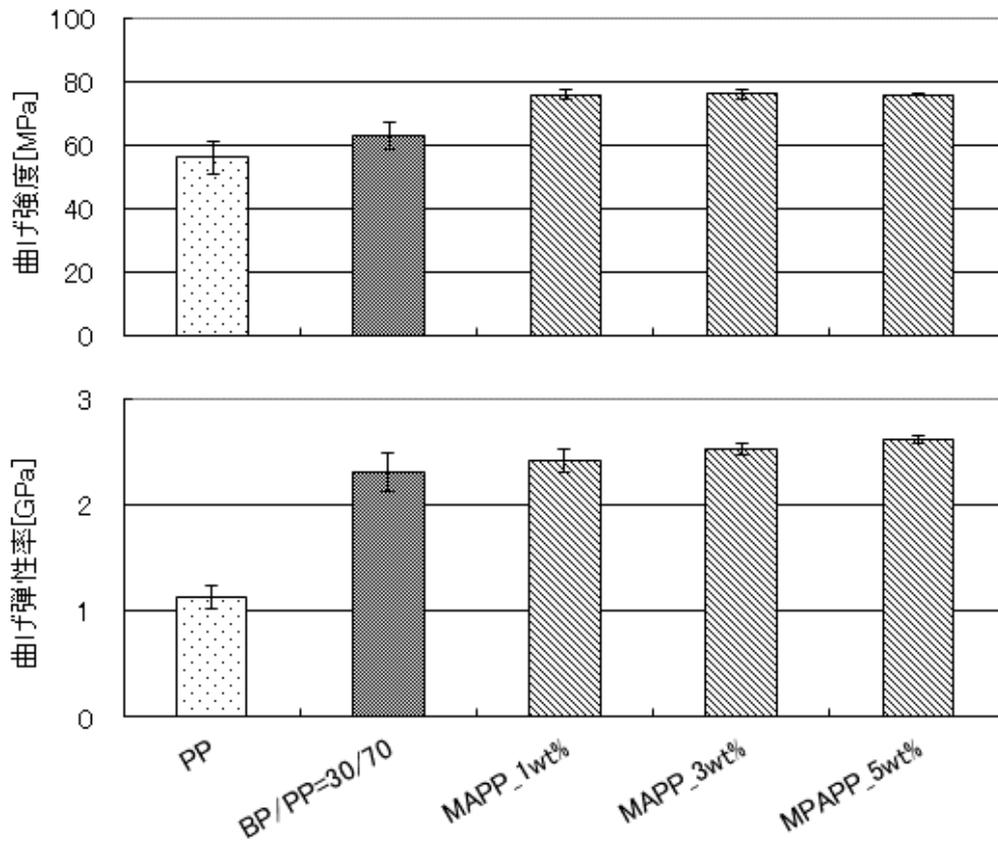


Fig. 3-12. BP/PP/MAPP(30:70:1~5 wt/wt/wt)コンポジットの曲げ強度試験結果

### 3-3-7 BP/プラスチック/MAPP コンポジットの熱膨張特性

竹-PP-MAPP コンポジットのA軸方向の熱膨張特性に関するTMA測定結果をFig. 3-13に、また熱膨張係数の値をFig. 3-14, 15に示す。Fig. 3-14は温度範囲50~60℃、Fig. 3-15は温度範囲65~80℃での熱膨張係数を示している。Fig. 3-13の結果において、MAPPを1wt%添加したものは添加していないものより熱膨張係数が低下している。混練中にMAPPがBP表面へグラフトした結果、BPとマトリックスとの界面接着性が向上したためと考えられる。昇温していくにつれて、MAPPを1wt%添加したコンポジットの熱膨張係数が上昇したのは、MAPP自身の膨張性が顕在化してきたためと推測される。また、MAPPの添加量が3, 5wt%と増えるにつれ熱膨張係数が添加していないものより高くなった。これは、Fig. 3-10の結果に見られたMAPPの過剰添加が、コンポジットの引張強度や弾性率の低下を引き起こした現象と関連して、MAPP自身の高い熱膨張係数を反映した結果と考えられる。したがって、BPとPPを混合比30/70 (wt/wt)では、MAPPの添加量は1wt%が適当であると考えられる。

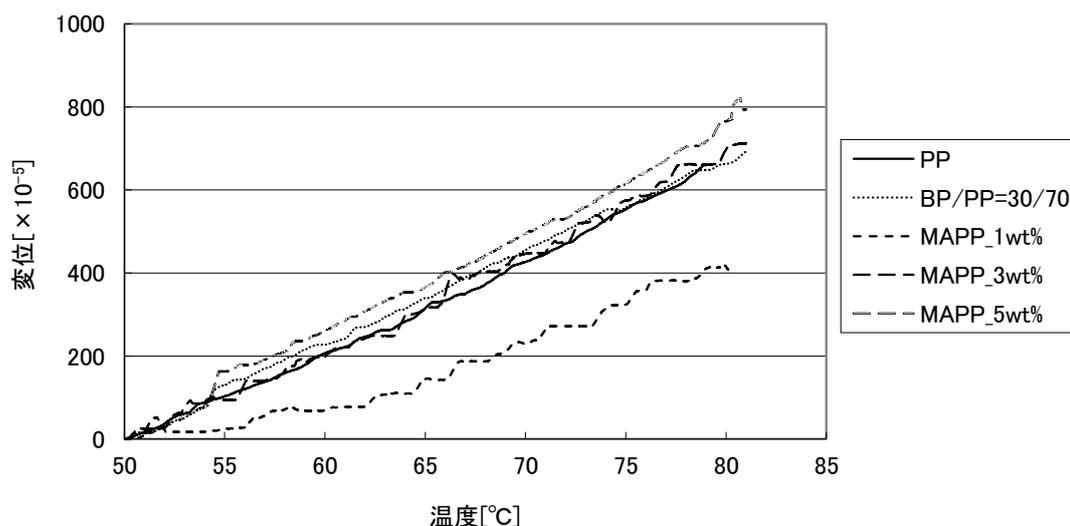


Fig. 3-13. BP/PP/MAPP (30:70:1~5 wt/wt/wt) コンポジットの TMA 測定結果 (A 方向)

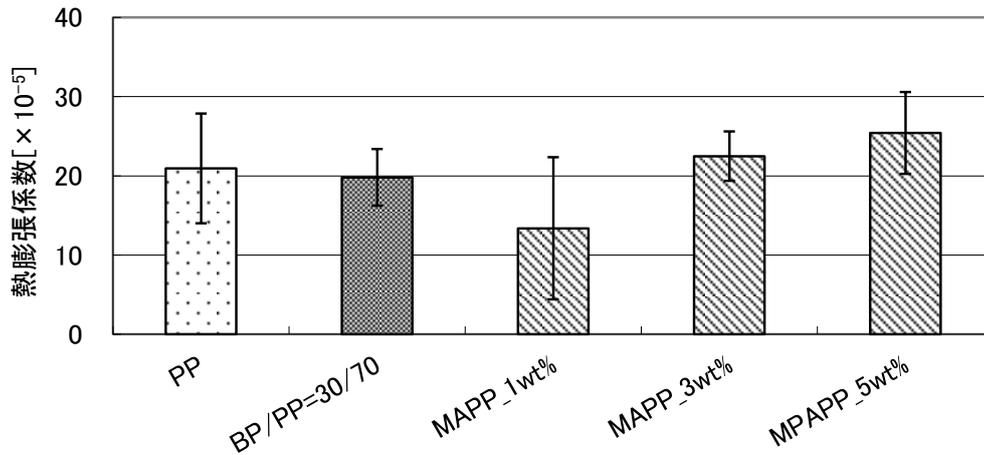


Fig. 3-14. BP/PP/MAPP(30:70:1~5 wt/wt/wt) コンポジットの熱膨張係数 (50~60°C, A 方向)

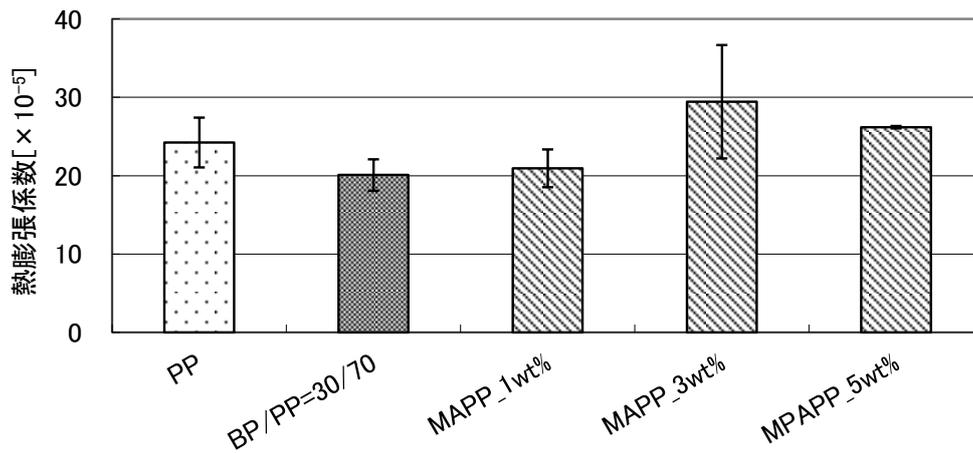


Fig. 3-15 BP/PP/MAPP(30:70:1~5 wt/wt/wt) コンポジットの熱膨張係数 (65~80°C, A 方向)

### 3-4 結論

SHS 処理後の竹を粉砕分級して異なる形状を有する 3 種の BP 成分と PP を単純熔融ブレンドし、各コンポジットの機械的物性の比較を行った。その結果、BP とマトリックス樹脂との界面における接着性が不十分であることが明らかとなった。しかしながら、BP の形状因子として、大きなアスペクト比を有する BP 成分が、コンポジットの引張強度、曲げ強度、およびそれらの弾性率において繊維強化機能を発現し、有意に物性強度に寄与しうることが確認された (Fig. 3-16 参照)。また、コンポジットの熱膨張特性において、大きなアスペクト比を有する BP 成分が配向する方向に対して、熱膨張率の低減に寄与することが確認され、BP と PP の界面では何らかの相互作用が働いていることが示唆された。

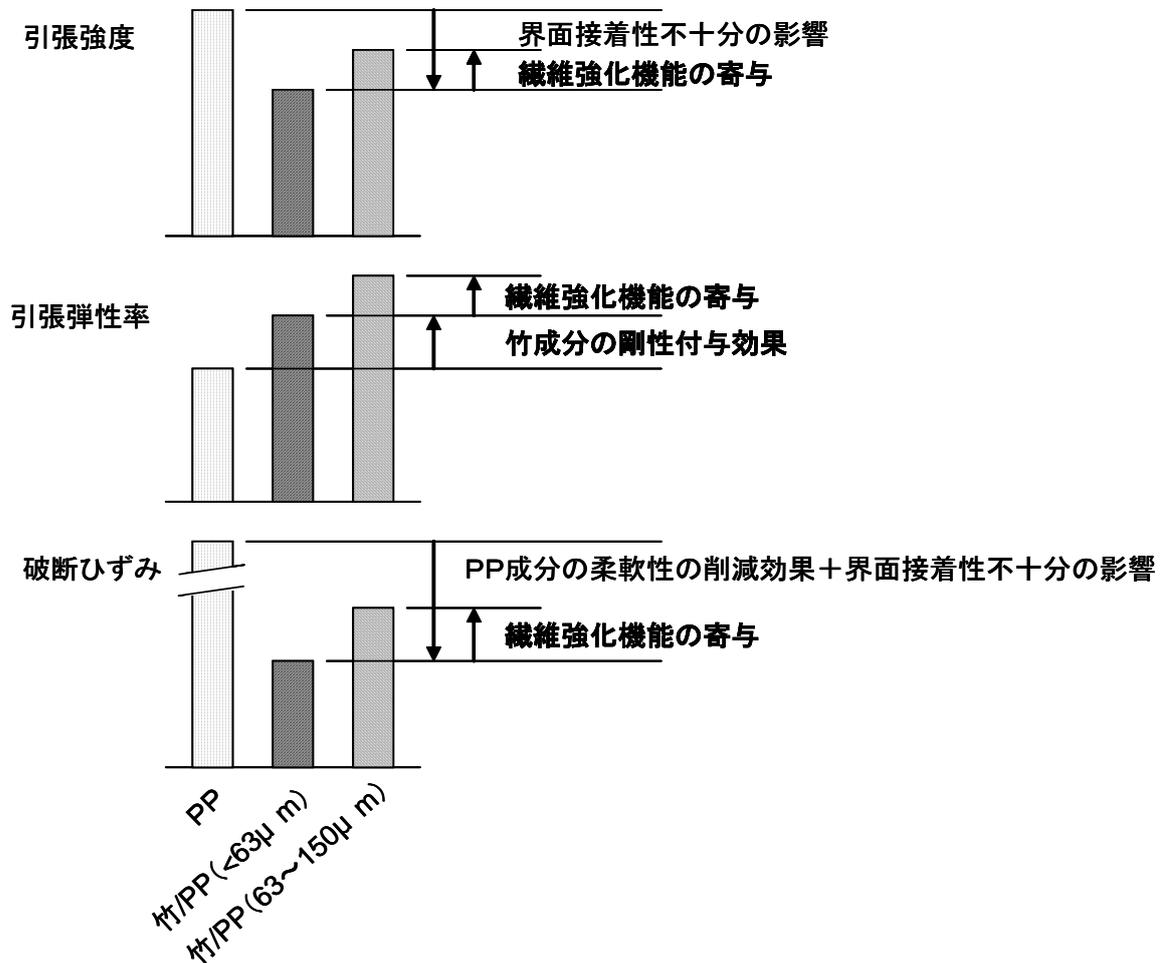


Fig. 3-16. 異なる形状を有する BP/PP コンポジットの引張強度試験結果の説明

高分子相溶化剤である MAPP を 1wt% 添加したものは、添加していないものより引張り強度、引張り弾性率、圧縮強度、圧縮弾性率、さらに熱膨張係数が有意に改善された。これは、混練中に MAPP が BP 表面にグラフトおよび吸着した結果、BP とマトリックスとの界面接着性が向上したためである (Fig. 3-17 参照)。一方、MAPP の添加量が 3~5wt% と増えるにつれ、引張り強度と引張り弾性率が低下し、熱膨張係数が増大した。これは、MAPP の柔軟な物性が直接反映されたためである。以上の結果から、MAPP は界面接着に関して特異的に機能する添加剤であり、その添加量は、BP と PP の混合比 30/70 (wt/wt) では、1wt% が適当であることが見出された。

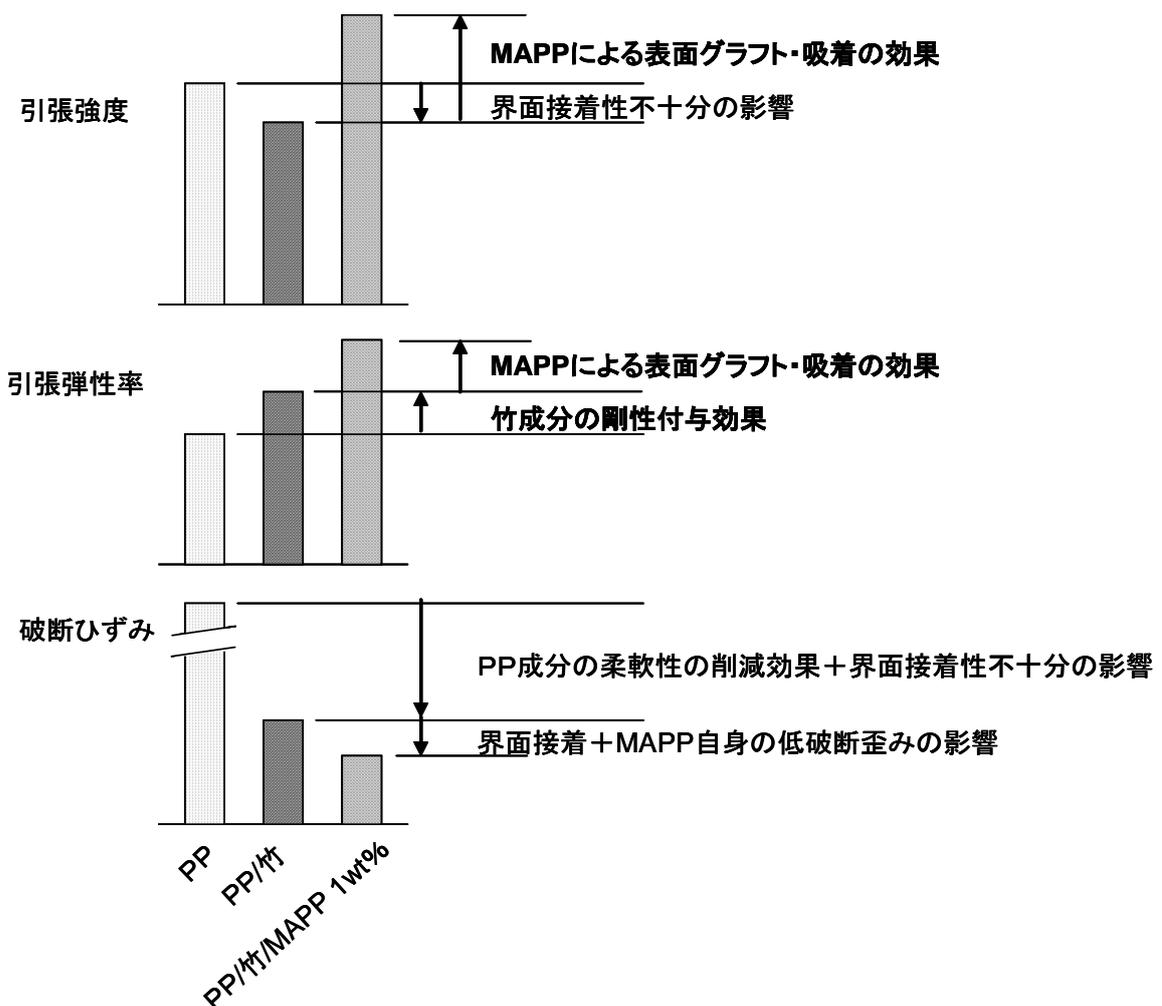


Fig. 3-17. BP/PP/MAPP 30/70/1 (wt/wt/wt) コンポジットの引張強度試験結果の説明

#### 参考文献

- 1) S. Jain, R. Kumar, U. C. Jindal, Mechanical behaviour of bamboo and bamboo composite. *J. Mater. Sci.*, **27**, 4598-4604 (1992).
- 2) P. K. Kushwaha, R. Kumar, Studies on Water Absorption of Bamboo-Polyester Composites: Effect of Silane Treatment of Mercerized Bamboo. *Polym.-Plast. Technol.*, **49**, 45-52 (2010).
- 3) V. Kumar, P. K. Kushwaha, R. Kumar, Impedance-spectroscopy analysis of oriented and mercerized bamboo fiber-reinforced epoxy composite. *J. Mater. Sci.*, **46**, 3445-3451 (2011).
- 4) S. Shibata, Y. Cao, I. Fukumoto, Flexural modulus of the unidirectional and random composites made from biodegradable resin and bamboo and kenaf fibres. *Composites: Part A*, **39**, 640-646 (2008).
- 5) H. Takagi, Y. Ichihara, Effect of Fiber Length on Mechanical Properties of "Green" Composites Using a Starch-Based Resin and Short Bamboo Fibers. *JSME Int. J. A-Solid M*, **47**[4], 551-555 (2004).

- 6) 独立行政法人産業技術総合研究所, 株式会社テクノロジーサーチ研究所, 平成21年度バイオマス資源の活用とバイオマスマテリアルの開発状況に関する実態調査報告書 (2010.2).
- 7) 一般社団法人日本産業機械工業会, 欧州でのバイオプラスチック、バイオポリマーへの取組(その1). 海外情報ウィーン, pp. 44-56 (2010.12).
- 8) 矢野浩之, サステナブルバイオによる軽自動車部材の開発に関する調査. 平成20年度エコイノベーション推進事業調査委託成果報告書 (2008).
- 9) S. Kajikawa, T. Iizuka, Injection molding using only 200 °C steamed bamboo powder by controlling metal mold temperature. *Procedia Engineering*, **81**, 1186-1191 (2014).
- 10) 高橋勤子, 蒸気処理した木質系材料の熱流動と成形. 名古屋大学大学院生命農学研究科2010年度博士論文 (2011).
- 11) 井上裕文, 変性低分子量ポリオレフィン系樹脂改質材. 三洋化成ニュース, **No. 432**, 57 (2005).
- 12) 築山健一, 橋本寿之, 塚脇聡, 横山詔常, 山本健, 花ヶ崎裕洋, 古山安之, ウッドプラスチックの材料強度に関する研究. 広島県立総合技術研究所東部工業技術センター研究報告, **No. 23**, 18-20 (2010).
- 13) 日笠茂樹, 射出成形用途のウッドプラスチック材料・加工技術開発. 岡山県工業技術センター報告, **No.40**, 29-31 (2014).

## 第4章 竹/リサイクルプラスチックコンポジットの機械的物性の評価とその向上

### 4-1 目的

2001年に特定家庭用機器再商品化法(家電リサイクル法)が施行され、家電4品目(テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコン)の再商品化率が義務付けられ、主に金属材料を対象としてリサイクルされている。プラスチック材料のリサイクルは現状ではごく限られたものであるが、再商品化率のさらなる向上を実現するためには必須となることが予想される。プラスチック廃棄物の処理は技術的、経済的な問題から大部分は単純焼却処理あるいは埋立処理されているのが現状であり、リサイクルはごく限られたものである<sup>1)</sup>。使用済み家電製品から回収・再生したプラスチックマテリアルリサイクル技術に関して報告されているが<sup>2-4)</sup>、再生プラスチックはバージンのものに比べ強度が低下してしまう課題を抱えているため、現状としては再生製品の市場価値は高いとはいえない。混合プラスチックから分離回収したポリプロピレン(PP)に、相容化剤としてスチレン/エチレン-ブチレン比の異なる2種類のスチレン系エラストマー(SEBS)を添加することで、物性を大幅に改善することが報告されており、今後再生プラスチックの物性の改質は市場拡大の条件として必須といえる<sup>5)</sup>。本研究は、自動車部品や家電部品などの意匠性が要求される多様な成形体を得るべく射出成形可能なBamboo-Plastic Composite (BPC)にターゲットを絞り、その成形性と物性の向上を図るものである。とりわけ本章では、竹から分離した繊維構造を有する微粉末と資源循環型社会形成推進基本法に基づいて回収されたプラスチックとのバイオマスコンポジットの作製と、その物性を制御して有用なBPCの開発を目指すものである。前章まで述べてきたように、竹由来の素材をバイオマスコンポジットの材料として利用する事を目的として、粉碎を容易にするため常圧の過熱水蒸気(SHS)処理を検討している<sup>6)</sup>。SHS処理によりヘミセルロース成分を優先分解することで、竹の剛直な組織を破碎/粉碎し、竹短繊維(short Bamboo Fiber、sBF)を含む竹微粉末(Bamboo Powder、BP)を容易に取り出すことができる。ここで得られたBPと容器包装リサイクル法により回収されたその他プラスチック類(以後、容リプラと略記する)から、二軸混練エクストルーダーを用いた溶融混練によりBPCを作製し、引張および曲げ試験の機械的物性の評価を行った。容リプラの主成分はポリエチレンおよびポリプロピレンであり、家電リサイクル法<sup>7)</sup>によって回収分離されたプラスチック類の主成分は、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂)である<sup>2)</sup>。本章では、過熱水蒸気処理および粉碎処理によって得られたBPと容リプラおよび5種類のプラスチック(高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂)とを二軸混練エクストルーダーを用いて各種BPCを作製し、引張および曲げ強度試験におけるBPの効果を検討した。

## 4-2 実験

### 4-2-1 過熱水蒸気処理竹粉の作製

福岡県八女市で伐採した孟宗竹(直径 10~20cm)を、キルン式常圧過熱水蒸気処理装置(株式会社山口製作所社製)を用いて回転籠の回転数を 0.5rpm として SHS 処理を行った。設定条件は、処理庫の外部ヒータ温度を 450~500℃とし、ボイラーより発生した水蒸気は、過熱ヒータを通り 700~720℃の SHS として処理庫内に誘導された。SHS の導入に伴い庫内の温度は上昇し、庫内中央位置の温度センサーが 210℃になったところで処理完了とした。この SHS 処理した竹をハンマーミル機(株式会社奈良機械社製、型式 HM-5-CH)および自由粉碎機(榎野産業株式会社製、型式 DD-2-7.5)を用いて微粉体にし、さらに分級機(榎野産業株式会社製、型式 MS-45-NF)により孔径 250  $\mu\text{m}$  のスクリーンを通過した成分を分取し、さらに、篩分級機(レッチェ社製ふるい振とう機 AS200 ベーシック)を用いて、 $<250$ 、 $63\sim150\ \mu\text{m}$  の範囲の各 BP 成分を得た。

### 4-2-2 BP のアスペクト比の測定

BP は、双眼実体顕微鏡 ST-30-2L(アズワン製)に顕微鏡デジタルシステム Moticam1000(島津理化製)を接続、もしくは高精細クイックマイクロスコープ VH-5000(キーエンス製)に高解像度ズームレンズ VH-Z500(キーエンス製)を接続して撮影し、得られた画像から、BP の短径と長径を測定し、アスペクト比(長径/短径)を求めた。

### 4-2-3 マトリックス樹脂

Table 4-1 に示した 6 種類のマトリックス樹脂を用いた。各樹脂の熱的性質は、示差走査熱量測定装置(DSC)を用い測定した。測定条件は、サンプル量 5mg、昇温速度: 9℃/min、温度範囲: 30~200℃、窒素流量: 50ml/min で行った。測定された融点( $T_m$ )は Table 4-1 に併記した。ここで、容リプラの DSC プロファイルの  $\Delta H_m$  に基づく見かけ組成比は、PE:PP=66.6:33.4 であった。

Table 4-1. 使用したマトリックス樹脂

名称	製造元	型番	MFR(g/10min)	Tm (°C)
高密度ポリエチレン (HDPE)	日本ポリエチレン株式会社	HY540	1.0	131
低密度ポリエチレン (LDPE)	日本ポリエチレン株式会社	UJ580	20.0	120
ポリプロピレン (PP)	日本ポリプロ株式会社	FY6	2.5	167
ポリスチレン (PS)	PS ジャパン株式会社	679	18.0	-
ABS 樹脂 (ABS)	UMG ABS 株式会社	EX120	26	-
容器包装リサイクルプラスチック (容リプラ)	株式会社エコフィール <sup>8,9)</sup>	PP と PE の複合材料	-	122 161

#### 4-2-4 BP/プラスチックコンポジットの溶融成形

BP と 6 種類のマトリックス樹脂のドライ混合を行い、これを井元製作所製二軸混練エクストルーダー160B 型(同方向回転 2 軸スクリー直径: 15mm、L / D: 25、ベント口数: 1) に供給し、Table 4-2 に示した条件で溶融成形した。ストランド状に押出した後、ペレタイザーを用いてペレット状の BP/プラスチックコンポジットを作製した。また、容リプラについては、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(三洋化成株式会社製、商品名: ユーメックス 1010、以下、MAPP と記す)<sup>10-12)</sup>を添加した BP/容リプラ/MAPP コンポジットも作製した。

Table 4-2. 二軸混練エクストルーダーを用いた BP/プラスチックコンポジットの作製条件

		HDPE	LLDPE	PP	PS	ABS	容リプラ
二軸混練 エクスト ルーダー	ホッパー温度	80	80	80	100	90	80
	スクリー上流側	190	145	190	200	230	190
	スクリー下流側	200	150	200	205	230	200
	出口ダイス	210	155	210	210	240	210
	スクリー回転数	15	15	15	15	15	15
射出成形機		210	160	210	210	230	210
熱プレス機		210	160	210	210	230	210

#### 4-2-5 評価試験片の作成

ペレット状の BP/プラスチックコンポジットを、井元製作所製の IMC-18D1 型簡易射出成形機を用いて短冊状試験片(長さ: 20mm、幅: 5mm、厚さ: 2mm)を作製し曲げ試験片とした。また、同ペレットをテフロンシートで作った枠(内枠サイズ: 10 x 10cm<sup>2</sup>)に入れ、鉄板に挟

み込み、井元製作所製の IMC-180C 熱プレス装置により圧縮成形を行った。成形条件は、溶融時間 3 分、プレス時間 5 分、プレス圧力 12MPa で行った。熱プレス後、3 分間冷却を行い、圧縮成形体を型枠より取り出して厚さ 0.3mm のフィルムサンプルを得た。この BP/プラスチックフィルムサンプルから、打ち抜き型を用いてダンベル状の引張り試験片を作製した。

#### 4-2-6 引張強度試験

3-2-3 で作製したダンベル型試験片は、井元製作所製の IMC-18E0 型引張圧縮試験機を用いて、JIS K 7113 に準拠して引張り試験(試験速度：1mm/min)を行い、得られた S-S カーブより、引張り強度、引張り弾性率、および伸び率の算出を行った。

引張強度は、(4-1)の式によって算出した。

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (4-1)$$

ここで、 $\sigma$ ：引張強度(MPa)、F：最大荷重時における荷重(N)、A：試験片の元の最小断面積(mm<sup>2</sup>)を表す。

引張ひずみは、(4-2)の式によって算出した。

$$\varepsilon_L = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (4-2)$$

ここで、 $\varepsilon$ ：引張りひずみ(無次元)、L：破壊時の標線間距離(mm)、L<sub>0</sub>：初期標線間距離(mm)、 $\Delta L_0$ ：標線間距離の増加分(mm)を表す。

引張り弾性率は、引張応力-ひずみ曲線の初めの直線部分を用いて(4-3)の式によって算出した。

$$E_m = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon} \quad (4-3)$$

ここで、E<sub>m</sub>：引張り弾性率(N/mm<sup>2</sup>)、 $\Delta \sigma$ ：直線上の 2 点間の元の平均断面積当たりの応力の差分(N/mm<sup>2</sup>)、 $\Delta \varepsilon$ ：同じ 2 点間のひずみの差を表す。

#### 4-2-7 曲げ強度試験

4-2-5 で作製した短冊状試験片は、井元製作所製 IMC-18E0 型引張圧縮試験機を用いて、JIS K 7171 に準拠し 3 点曲げ試験(試験速度：5 mm/min)を行い、得られた応力-歪曲線(S-S カーブ)より、曲げ強度および曲げ弾性率の測定を行った。

式(4-4)および式(4-5)を用いて、それぞれ曲げ強度および曲げ弾性率を計算した。

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2} \quad (4-4)$$

$$E = \frac{1}{4} \cdot \frac{L^3}{bh^3} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta \delta} \quad (4-5)$$

ここで、 $\sigma_f$  は曲げ強度 (MPa)、 $F$  は荷重 (N)、 $L$  はスパン距離 (mm)、 $b$  は試験片の幅 (mm)、 $h$  は試験片の厚さ (mm)、 $E$  は曲げ弾性率 (MPa)、 $\Delta P$  は弾性域内の荷重差分 (N)、 $\Delta \sigma$  は弾性域内の荷重に対するたわみ量 (mm) を表わす。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 分級 BP 成分のアスペクト比

BP は、維管束鞘に由来する繊維状成分と柔細胞に由来する異形粉末状成分からなる。繊維状成分を異形粉末状成分から分離する方法は非常に難しいが、繊維状成分の直径より少し大きな目開き ( $150 \mu\text{m}$ ) の篩を利用することで、繊維状成分と微細粉末成分を分離し、さらに、目開きの小さな ( $63 \mu\text{m}$ ) 篩を利用することで、微細粉末成分を除くことができる。

篩分け後の各 BP 成分の顕微鏡画像を Fig. 4-1 に示す。これらの画像中の個々の BP の短径と長径からアスペクト比 (長径/短径) を計算し、それらの平均値から全体のアスペクト比を算出した。Fig. 4-1 から、粒度  $<250 \mu\text{m}$  のサンプルのアスペクト比は 3.0、篩分け後の粒度  $63 \sim 150 \mu\text{m}$  の BP 成分のアスペクト比は 7.0 であった。

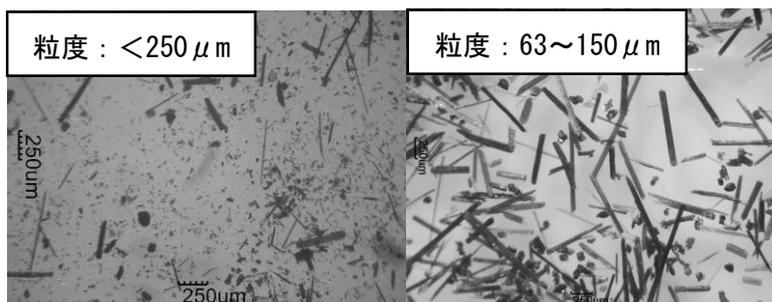


Fig. 4-1. 分級後の BP 成分の顕微鏡画像

#### 4-3-2 BP ( $<250 \mu\text{m}$ ) / プラスチックコンポジットの引張特性

BP ( $<250 \mu\text{m}$ ) と HDPE, LLDPE, PP, PS, ABS, および容リプラとのコンポジット 30:70 (wt/wt) の引張試験の S-S カーブに基づく引張強度、引張弾性率および破断ひずみの測定結果を Fig. 4-2 に示す。図の結果より各コンポジットの引張強度はそれぞれの樹脂単体に比べて  $2/3$  程度に低下し、ABS 樹脂に至っては、 $1/3$  以下に低下した。一方、引張弾性率は、樹脂単体に比べて  $10 \sim 100\%$  程度の向上が認められたが、ABS 樹脂だけは、約半分ほどまで低下が認められた。歪みに関しては、剛直な BP の特性を反映して、いずれのコンポジットも樹脂単体に比べて減少した。容リプラの引張特性は、引張強度および弾性率ともに LDPE と PP の中間に位置しているが、比較的 LDPE に近い値が得られた。引張歪みに関しては、LDPE や PP に比べて著しく低く、これは、BP とマトリックス間だけでなく、LDPE と PP との非相溶性も反映したものであると考えられる。

以上の結果から、引張強度に対してBPの添加は、負の寄与が確認された。これは、BPとマトリックス樹脂との界面接着が不十分であるためと考えられる。一方、引張弾性率については、若干の寄与が確認された。これは、引張と曲げの応力のかかる方向が異なり、曲げ試験の場合は、界面接着性の影響が小さい圧縮プロセスの寄与があるためである。一方、引張の場合は、引張応力の方向に対して配向したBPとマトリックス樹脂との界面で、容易に剥離/抜けによる離脱が生じたため、強度が一方向的に低下したものと考えられる。

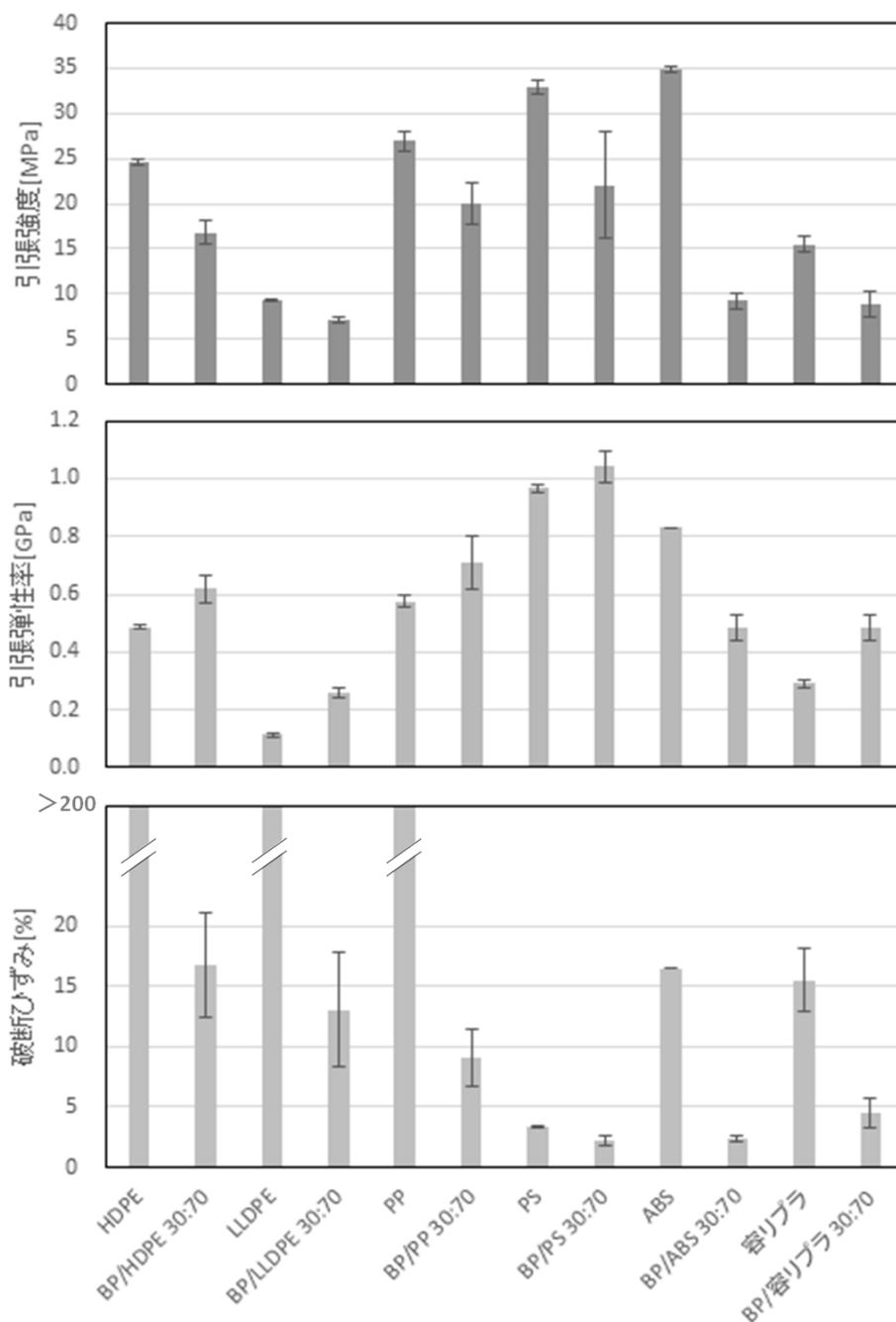


Fig. 4-2. BP (<250 μm)/各種プラスチック (30:70 wt/wt) コンポジットの引張試験結果

### 4-3-3 BP(<250 μm)/プラスチックコンポジットの曲げ特性

BP(<250 μm)/HDPE、LLDPE、PP、PS、ABS、および容リプラコンポジット 30:70 (wt/wt)の曲げ強度および曲げ弾性率の測定結果を Fig. 4-3 に示す。Fig. 4-3 の結果より各コンポジットの曲げ強度は樹脂単体に比べてほぼ同等な結果が得られた。一方、曲げ弾性率については、いずれのコンポジットも樹脂単体に対して 1.5~3 倍程度向上し剛性の付与を確認した。容リプラの曲げ特性は、曲げ強度および弾性率ともに LDPE と PP の中間に位置しているが、曲げ強度に関しては LDPE に近く、曲げ弾性率に関しては PP に近い値が得られた。

以上の結果から、BP 単独での導入では、曲げ強度への寄与は無いものの、弾性率向上には顕著な寄与があることが確認された。

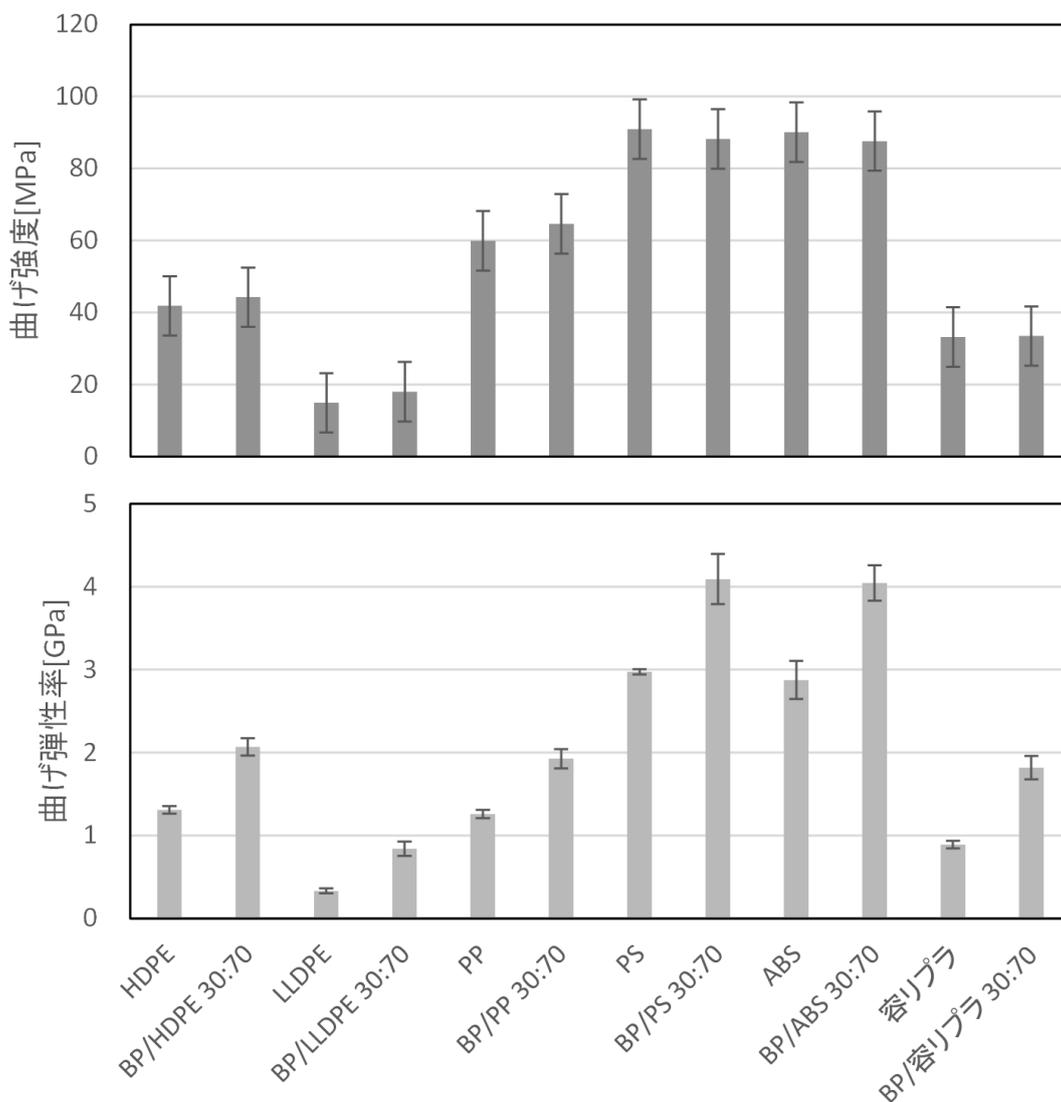


Fig. 4-3. BP(<250 μm)/各種プラスチック (30:70 wt/wt) コンポジットの曲げ試験結果

#### 4-3-4 BP(<250 $\mu$ m)/容リプラ/相溶化剤コンポジットの引張特性

BP(<250  $\mu$ m)/容リプラコンポジット(10:90, 30:70, 50:50 wt/wt)とMAPPを1および3 wt%添加したBP(<250  $\mu$ m)/容リプラ/MAPP(29.7:69.3:1.0 および 48.5:48.5:3.0 wt/wt/wt)の引張試験のS-Sカーブと引張強度、引張弾性率および破断ひずみの測定結果をそれぞれFig. 4-4と4-5に示す。

Fig. 4-4のS-Sカーブは、引張試験特有の降伏点から破断点までの塑性変形が認められない。これは、最大応力が降伏強度ではなく、界面破断強度を意味している。

Fig. 4-5の結果より、BP(<250  $\mu$ m)/容リプラコンポジットは、BPの添加量の増大とともに引張強度と歪みが低下した。引張弾性率については、BPが10~30wt%を増加する間は向上したが、50wt%で低下した。これらの結果は、BPと容リプラとの界面は、剥離しやすい状況になっていることを示している。一方、これにMAPPを添加すると、引張強度および弾性率共に改善されたが、BP50%の場合、MAPPを添加しても、容リプラ単体の物性には及ばなかった。具体的には、BP(<250  $\mu$ m)/容リプラ/MAPP 29.7:69.3:1.0 (wt/wt/wt)コンポジットは、容リプラ単体に比べ引張強度はほぼ同等であり、引張弾性率が200%の向上が確認された。

以上の結果から、相溶化剤としてMAPPを添加することで、BPと容リプラとの接着性は改善されるものの、BP 30wt%が限界であり、BP 50wt%では、容リプラ単体に及ばなかった。BPの潜在的な機械的強度はマトリックス樹脂よりはるかに大きいことは明らかである。したがって、より効果的な相溶化剤の使用によって、コンポジットの物性はさらに向上するものと考えられる。

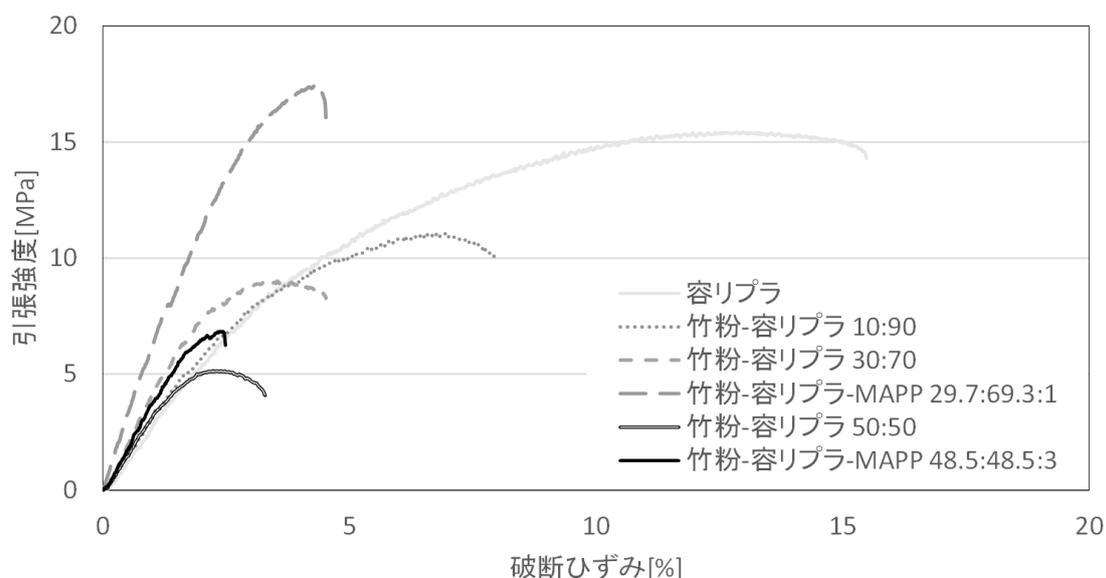


Fig. 4-4. BP(<250  $\mu$ m)/容リプラ/MAPP コンポジットの引張試験のS-Sカーブ例

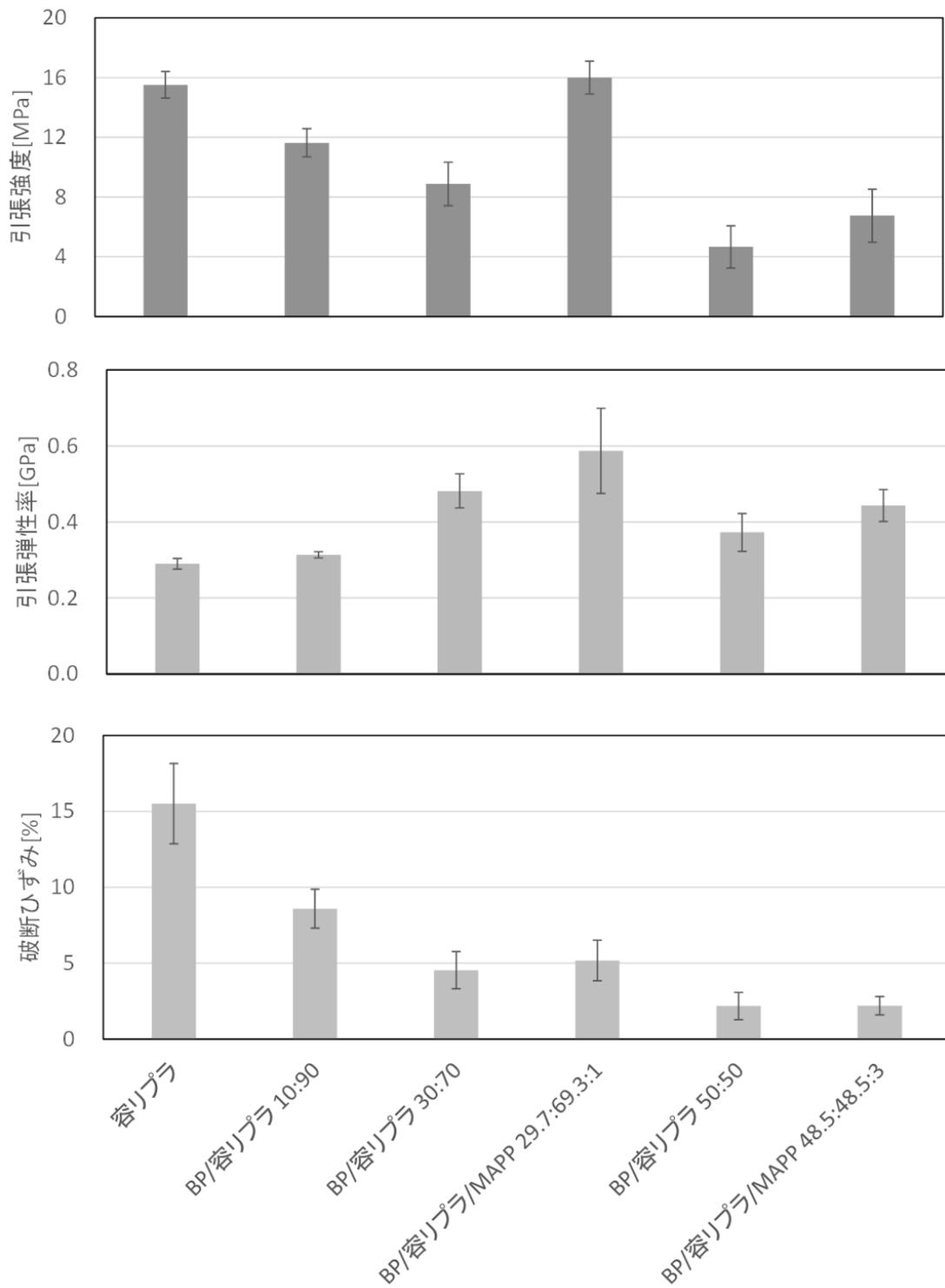


Fig. 4-5. BP (<math><250 \mu\text{m}</math>)/容リプラ/MAPP コンポジットの引張試験結果

#### 4-3-5 BP(<250 $\mu$ m)/容リプラ/相溶化剤コンポジットの曲げ特性

容リプラコンポジットの特性をさらに詳細に検討するため、BP(<250  $\mu$ m)/容リプラコンポジット(10:90, 30:70, 50:50 wt/wt)とBP(<250  $\mu$ m)/容リプラ/MAPP コンポジット(29.7:69.3:1.0, および 48.5:48.5:3.0 wt/wt/wt)の曲げ試験を行った。そのS-Sカーブ、曲げ強度および曲げ弾性率の測定結果をFig. 4-6および4-7示す。

Fig. 4-6のS-Sカーブの結果は、明確なMAPPの効果を示している。MAPPの添加によって、強度と弾性率が向上し、伸びが低下した。BPとマトリックス界面の接着性が改善されたことを明確に表している。

Fig. 4-7の結果は、Fig. 4-6の結果を数値として表わしたものである。BP/容リプラコンポジットは、見かけ上、容リプラ単体に比べて曲げ強度が変わらない結果となった。しかし、MAPP添加により向上した。これは、上記で考察したように、BPとマトリックス樹脂の界面の接着が改善されたためである。一方、曲げ弾性率は、BPの含有率の増加とともに、また、MAPPの添加により一義的に向上し、明確な剛性の付与が確認された。具体的には、BP(<250  $\mu$ m)/容リプラ/MAPPコンポジット 48.5:48.5:3.0 (wt/wt/wt)は、容リプラ単体に比べ、曲げ強度で160%、曲げ弾性率で350%の向上が確認された。

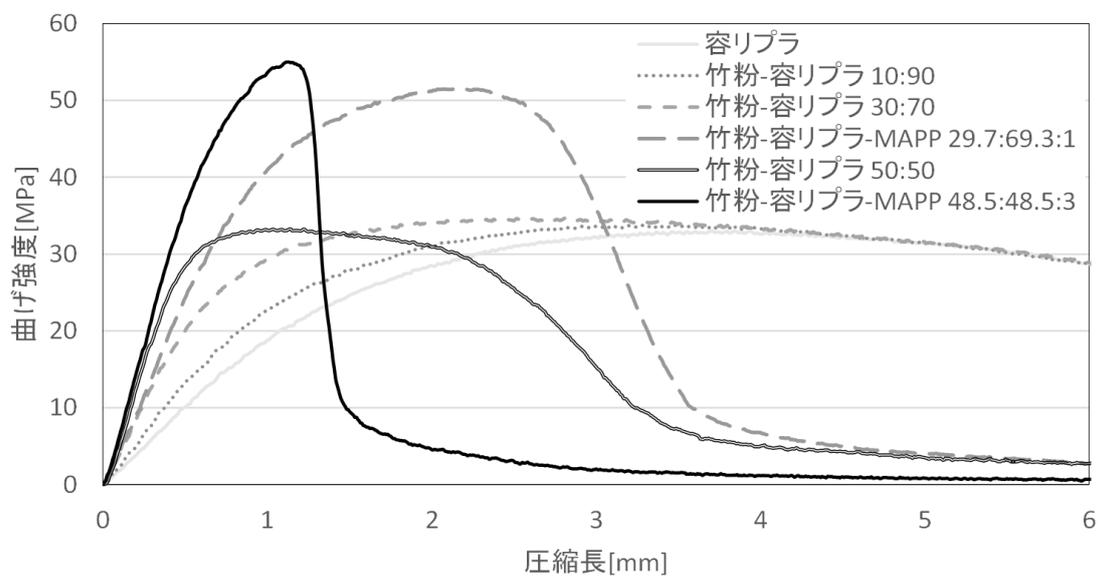


Fig. 4-6. BP(<250  $\mu$ m)/容リプラ/MAPP コンポジットの曲げ試験のS-Sカーブ例

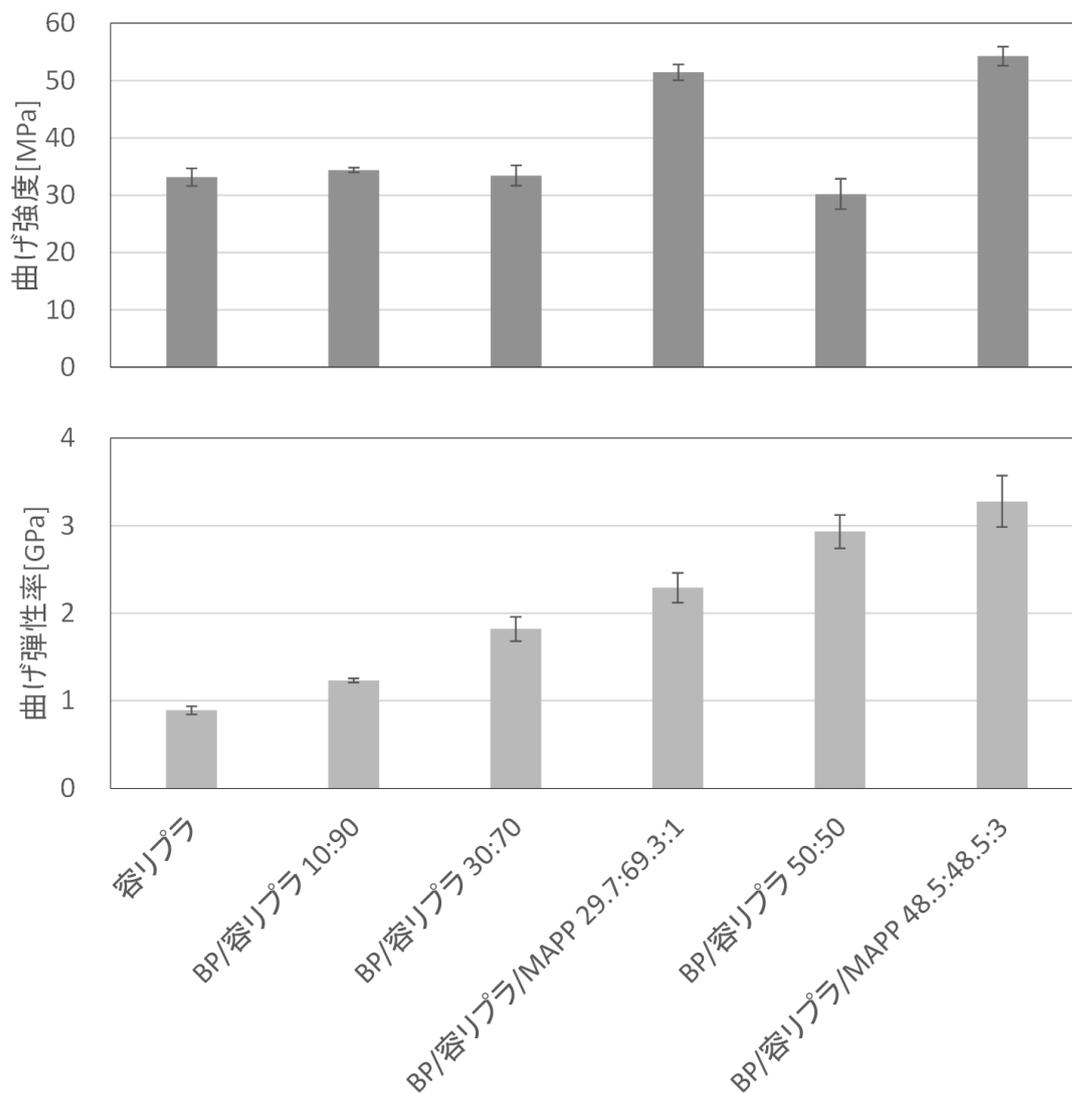


Fig. 4-7. BP(<250 μm)/容リプラ/MAPP コンポジットの曲げ試験結果

#### 4-3-6 アスペクト比の異なる BP/容リプラ/相溶化剤コンポジットの引張特性

目開き 250 μm のスクリーンを通過した BP(アスペクト比: 3.0) と目開き 63~150 μm のスクリーンで分級された BP(アスペクト比: 7.0) を用いて、4-3-4 と同様に引張試験を行い、BP のアスペクト比の効果について検討した。BP/容リプラ (30:70 wt/wt) コンポジットと BP/容リプラ/MAPP (29.7:69.3:1.0 wt/wt/wt) コンポジットの引張試験の S-S カーブ、引張強度、引張弾性率および破断ひずみの測定結果をそれぞれ Fig. 4-8 および Fig. 4-9 に示す。Fig. 4-8 の結果より、Fig. 4-4 と同様に、S-S カーブにおいて引張試験特有の降伏点から破断点までの塑性変形が認められず、最大応力が降伏強度ではなく、界面破断強度を意味している。しかし、アスペクト比の影響は殆ど認められなかった。Fig. 4-9 の強度物

性値測定結果より、BP(<250 $\mu$ m)/容リプラコンポジットとBP(63~150 $\mu$ m)/容リプラコンポジットの間に、明確な違いは認められなかった。

以上の結果は、アスペクト比が変化しても、引張強度への向上は認められないことを示している。これは、配向した竹繊維が引張応力下で脱離しやすいことを意味している。これは第3章で検討したアスペクト比の異なるBPを用いたBP/PPコンポジットの引張結果と一致していない。すなわち、相溶性に乏しいPEとPPが混在する容リプラ特有の現象の可能性が考えられる。

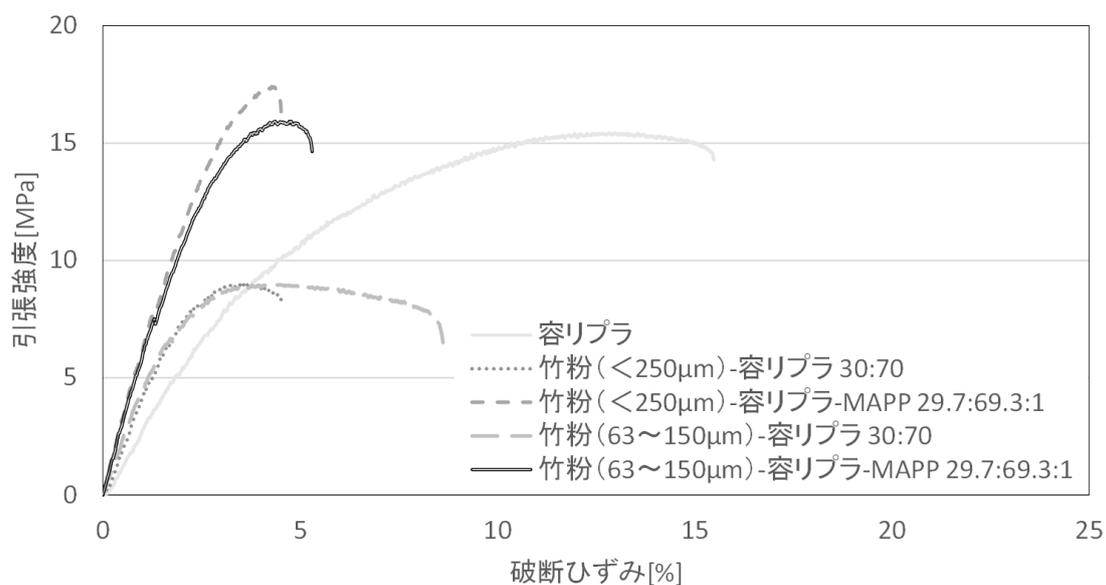


Fig. 4-8. アスペクト比の異なるBP/容リプラコンポジットの引張試験のS-Sカーブ例

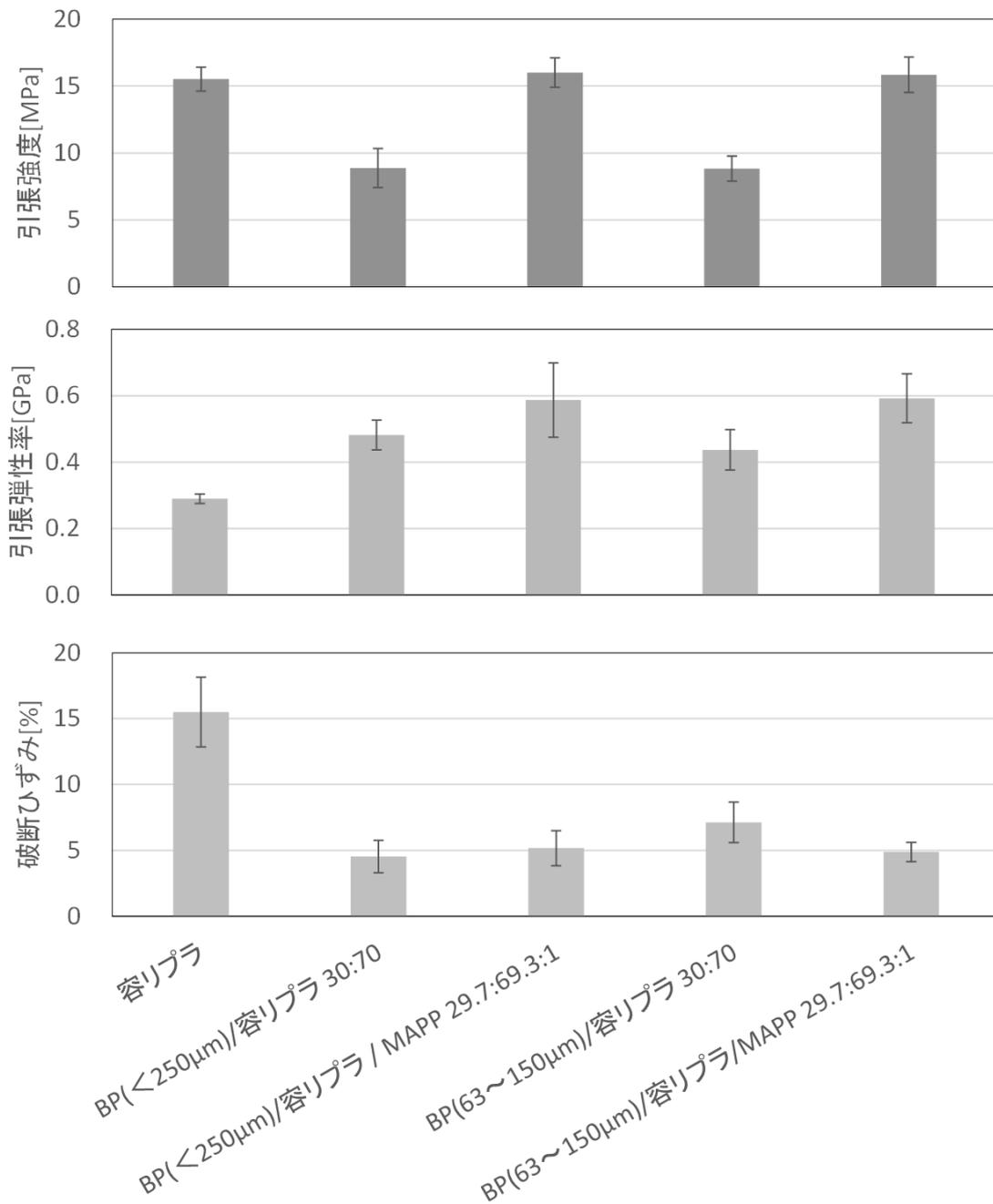


Fig. 4-9. アスペクト比の異なる BP/容リプラコンポジットの引張試験

#### 4-3-7 アスペクト比の異なる BP/容リプラ/相溶化剤コンポジットの曲げ特性

目開き 250 μm のスクリーンを通過した BP (アスペクト比 : 3.0) と目開き 63 ~ 150 μm のスクリーンで分級された BP (アスペクト比 : 7.0) を用いて、BP/容リプラ (30:70 wt/wt) と BP/容リプラ/MAPP (29.7:69.3:1.0 wt/wt/wt) コンポジットの曲げ試験を行った。得られた S-S

カーブ、曲げ強度および曲げ弾性率の測定結果をそれぞれ Fig. 4-10 および Fig. 4-11 に示す。

Fig. 4-10 の結果より、MAPP の有無に関わらず、明らかにアスペクト比の大きい BP (63~150  $\mu\text{m}$ 、アスペクト比 : 7) を用いたコンポジットの方が高い曲げ強度および曲げ弾性率を表す S-S カーブを示した。

Fig. 4-10 は、Fig. 4-11 の S-S カーブの結果を数値化して示したものである。この結果より、BP (63~150  $\mu\text{m}$ )/容リプラ/MAPP (29.7:69.3:1 wt/wt/wt) コンポジットは、容リプラ単体に比べ曲げ強度で 160%、曲げ弾性率で 270%の向上が認められた。また、BP (<250  $\mu\text{m}$ )/容リプラ/MAPP (29.7:69.3:1 wt/wt/wt) コンポジットに対しては、曲げ強度で 8%、曲げ弾性率で 9%の向上を示し、前節の引張試験の結果と異なり、アスペクト比の違いの効果が認められた。

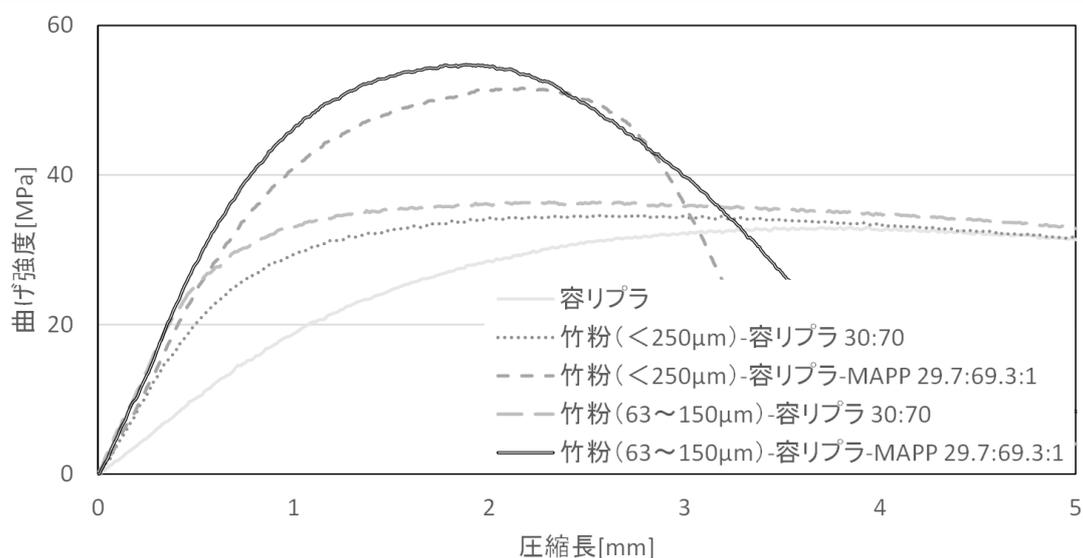


Fig. 4-10. アスペクト比の異なる BP/容リプラコンポジットの曲げ試験の S-S カーブ例

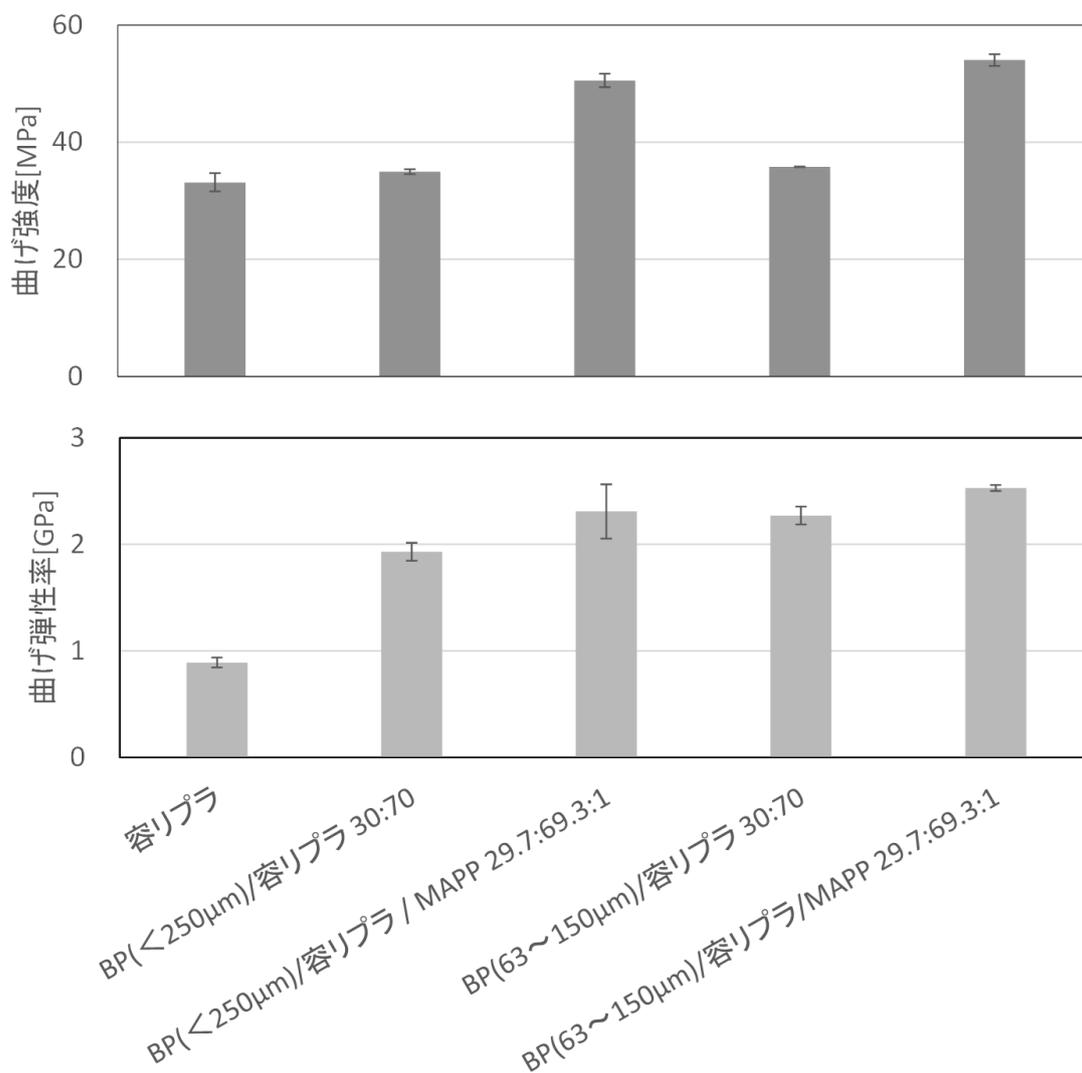


Fig. 4-11. アスペクト比の異なる BP/容リプラコンポジットの曲げ試験結果

#### 4-4 結論

本章では、過熱水蒸気処理および粉碎処理によって得られた BP と各種マトリックス樹脂および容器包装リサイクル法に基づいて回収された容リプラとを二軸混練エクストルーダーを用いて、溶融混練により BP/プラスチックコンポジットを作製し、引張および曲げ強度/弾性率の機械的物性の評価を行った。本検討により、以下の検知が得られた。

- 1) BP(<250  $\mu$ m)/HDPE、LLDPE、PP、PS、ABS、および容リプラコンポジット(30:70 wt/wt)の引張強度はそれぞれの樹脂単体に比べて 2/3~1/3 以下に低下し、引張弾性率は、10~100%程度の向上が認められた。一方、曲げ強度は各樹脂単体に比べてほぼ同等な結

果が得られ、曲げ弾性率については、いずれのコンポジットも樹脂単体に対して 1.5～3 倍程度向上し、BP による剛性の付与が確認された。

- 2) BP/容リプラコンポジットは、BP の含有率が増えるにつれ、容リプラ単体に比べ、曲げ強度は見かけ上、有意な変化が認められないものの、曲げ弾性率が向上し、剛性の付与が確認された。また引張強度に関しては、BP の添加とともに低下する傾向が認められた。しかし、弾性率は曲げ試験と同様に、容リプラ単体と比べて向上が認められた。これらの結果は、BP とマトリックス樹脂との界面の接着性が不十分であることを意味している。
- 3) BP/容リプラコンポジットへの相溶化剤 MAPP の添加により、曲げ強度/曲げ弾性率および引張強度/弾性率のいずれもが向上し、BP (<250  $\mu\text{m}$ )/容リプラ/MAPP (29.7:69.3:1.0 wt/wt/wt) コンポジットは、容リプラ単体に比べ、曲げ強度で 150%、曲げ弾性率で 240%、引張弾性率 200%の向上が確認された。これらの結果から、MAPP の添加によって、BP とマトリックス樹脂の界面の接着が改善され、強度物性に反映したものと考えられる。
- 4) BP (63～150  $\mu\text{m}$ )/容リプラ/MAPP コンポジット (29.7:69.3:1.0 wt/wt/wt) は、BP (<250  $\mu\text{m}$ )/容リプラ/MAPP コンポジット (29.7:69.3:1.0 wt/wt/wt) に比べ、曲げ強度および曲げ弾性率が向上した。この結果から、アスペクト比の高い 63～150  $\mu\text{m}$  の BP に優位性があることを確認した。

以上の結果、未利用バイオマスとして国内に豊富に存在する竹を水蒸気処理および粉碎/分級より容易に得られる竹微粉末は、容器包装リサイクル法に基づいて回収された容リプラの繊維強化成分として十分に機能しうることを確認できた。

## 参考文献

- 1) 小寺洋一, 浦島邦子, 廃プラスチック資源化の技術的展開と普及への課題. *科学技術動向*, 2011 年 3 月号, 8-19 (2011).
- 2) 松下テクノロジーサーチ株式会社, 使用済み家電製品から回収・再生したプラスチックの用途開発. *廃棄物等用途開発・拡大実施事業報告書* (2000).
- 3) 富士ゼロックス株式会社, 使用済みプラスチック重量比率 63%の外装カバー用リサイクルプラスチックを新開発 (2012.2.22).  
URL: <http://news.fujixerox.co.jp/news/2012/000606/>
- 4) キヤノン株式会社, 使用済み製品のリユース・リサイクル活動 (2016.1)  
URL: <http://canon.jp/ecology/customer/products.html>
- 5) 福嶋容子, 隅田憲武, 川口洋平, 石上佳照, 廃家電系混合プラスチック分離回収 PP のマテリアルリサイクル技術の開発. *シャープ技報*, No. 94, 57-61 (2006).
- 6) 西田治男, 山城恵作, 第 9 章バイオマス活用系 ①竹繊維. *バイオプラスチック技術の最新動向*, シー・エム・シー出版, pp. 134-141 (2014.9.5).

- 7) 一般財団法人プラスチック循環利用協会, *プラスチックリサイクルの基礎知識*, pp. 32 (2015).
- 8) 株式会社エコフィール (2016.1). URL: <http://www.ecofeel.co.jp/index.php?id=7>
- 9) 八尾滋, 中野涼子, 廃棄容器包装樹脂の高付加価値化再生プロセス. *科学技術振興機構福岡大学新技術説明会資料* (2015).
- 10) 井上裕文, 変性低分子量ポリオレフィン系樹脂改質材. *三洋化成ニュース*, No. 432, 57 (2005).
- 11) 築山健一, 橋本寿之, 塚脇聡, 横山詔常, 山本健, 花ヶ崎裕洋, 古山安之, ウッドプラスチックの材料強度に関する研究. *広島県立総合技術研究所東部工業技術センター研究報告*, No. 23, 18-20 (2010).
- 12) 日笠茂樹, 射出成形用途のウッドプラスチック材料・加工技術開発. *岡山県工業技術センター報告*, No.40, 29-31 (2014).

## 第5章 過熱水蒸気処理に伴う竹酢液の特性評価

### 5-1 目的

木酢液や竹酢液は、木炭や竹炭を製造する際に副生物として得られるものであり、強い燻煙臭を持った液体である。この酢液は、水分と多くの有機酸、例えば、酢酸、プロピオン酸、フルフラール、2-シクロペンテノン、2-ヒドロキシ-3-メチル-2-シクロペンテノンなどから成っている<sup>1)</sup>。これまで、これらの酢液は、消臭や殺菌・防菌・防虫効果などがあるとされてきた。さらに、科学的知見なしに経験的にアトピー皮膚炎にも効果があるとされ、入浴剤としても利用されてきた。Tanakaらは、モウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の筍の皮の抗バクテリア活性を調べ、筍の皮それ自身とそのジクロロメタン抽出液は、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) に対して抗菌性を有していることを示唆した<sup>2)</sup>。最近、Kobayashiらは、皮膚の細胞の分化や機能を調節する酵素「ADAM17」ができないマウスを生み出したところ、乾燥肌やアトピー性皮膚炎のような症状を示し、皮膚に生息するさまざまな細菌群の中で *S. aureus* が異常に増えて発症に至ったと発表した<sup>3)</sup>。一方で、これらの酢液は、植物の成長を刺激し、発芽のスピードを速める成分を持っており、農業用の薬効成分としても用いられてきた<sup>4)</sup>。

これまで、より制御された条件下でバイオマスを分解し、有用な成分をより効率的に取り出す方法が検討されてきた。例えば、加圧水蒸気を用いた水熱反応である爆砕処理は、バイオマスを有用な成分に転換するために用いられてきた<sup>5-7)</sup>。Mok と Antal は200-230°C の加圧熱水を用いてバイオマスを処理し、ヘミセルロース成分を100%可溶化し、単糖類の90%を回収した<sup>8)</sup>。Wahyudionoらは、350-400 °Cでリグニン成分を水熱分解し、カテコールやフェノール類、クレゾール類を得た<sup>9)</sup>。より高い温度、例えば、900-1000 °Cで熱水処理すると、乾留と同様に、benzo[a]pyreneおよびその類似化合物を含んだタール成分が生成することが報告されている<sup>10)</sup>。

本章では、常圧過熱水蒸気処理 (SHS 処理) を用いて、温度制御を厳密に行い、セルロースの分解を抑制してヘミセルロースの優先分解と一部のリグニンを分解する温度条件で、竹を分解処理した。その過程で、分解したバイオマス成分は、水蒸気流に乗って系外に排出され、これを冷却液化することによって、タール成分をほとんど含まない竹酢液を回収した。本研究の目的は、ここで回収された竹酢液の含有成分の分析とその機能を明らかにすることにある。

### 5-2 実験

#### 5-2-1 材料

福岡県八女市で伐採した孟宗竹の伐採直後の材(青竹)405kg、および伐採後放置期間中に乾燥黄変した材(乾燥竹)255kgを2mに切り揃え、Fig. 5-1に示したキルン式過熱水蒸気処理機(山口製作所社製)を用いて SHS 処理を行った。標準物質としての各種有機酸類(ギ酸、

リンゴ酸、酢酸、クエン酸、コハク酸、レブリン酸、クロトン酸)、フラン類およびフェノール類(2-フランカルボン酸、2,5-フランジカルボン酸、フルフリルアルコール、ヒドロキシメチルフルフラール(以後、HMF と略記する)、フルフラール、2-アセチルフラン、5-メチル-2-フルフラール、ヒドロキノン、フェノール、グアイアコール)、タール成分(ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセンおよびベンゾ[a]アントラセン)は、和光純薬工業株式会社から購入した。

### 5-2-2 竹酢液の作製における過熱水蒸気処理条件

本キルン式 SHS 処理機(Fig. 5-1)は、4組のボイラーと過熱ヒータを有しており、定圧電流 4A に設定したボイラーより発生した水蒸気(11kg/h)は過熱ヒータにより SHS となって処理庫内に導かれる。処理庫内には、竹を均一処理するために回転する円筒籠が設置されており、青竹は丸竹のままで充填し SHS 処理を行う。SHS 処理設定条件は、回転籠の回転数 0.5rpm、庫の外部ヒータ温度 480℃、および SHS 温度 650℃とし、ボイラーで発生した水蒸気は過熱ヒータに導かれ、過熱ヒータを通過して生成した SHS は、処理庫内に誘導された。この SHS によって、庫内の温度が所定の庫内温度に近づいていった。庫内のセンター中央位置の温度センサーが 215℃になったところで処理完了とした。

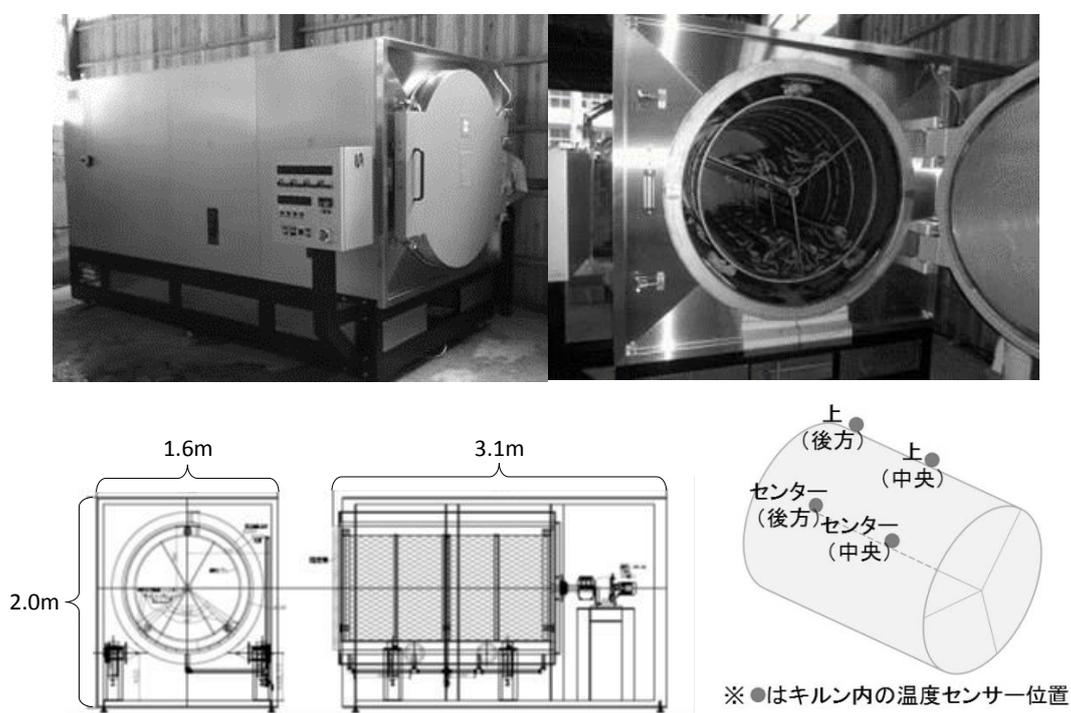


Fig. 5-1. キルン式過熱水蒸気処理機と処理庫内の温度センサーのセット位置

### 5-2-3 竹酢液の回収

Fig. 5-2 に示したように、キルン式 SHS 処理装置の排出口からの水蒸気を冷却・凝集さ

せ、竹酢液を回収した。竹酢液の回収口は2箇所(Fig. 5-2の①および②)設けた。Fig. 5-2に示した冷却用箱の中には冷却材として竹の笹を5kg充填しており、外気温による冷却効果により水蒸気の冷却液化と竹酢液の回収を行った。処理庫内のセンター中央位置のセンサー温度が170, 180, 190, 200, 210℃に到達した時に回収した竹酢液、また同温度に到達後、30および60分後に回収した竹酢液をFig. 5-3に示す。

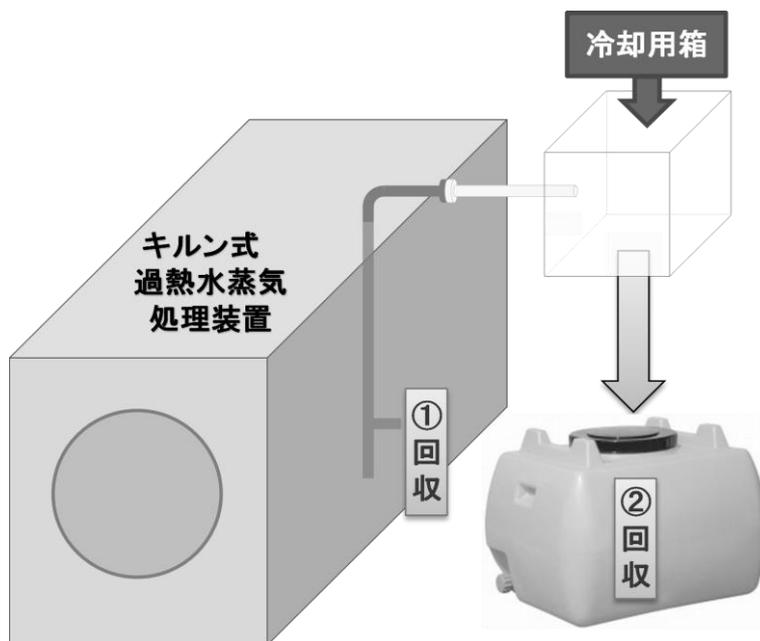


Fig. 5-2. 竹酢液の回収



Fig. 5-3. 回収した竹酢液(上段：回収口①, 下段：回収口②)

#### 5-2-4 竹酢液の分析

回収した竹酢液のサンプルは、Perkin Elmer社の液体クロマトグラフ(デガッサー:FLEXAR 5CH VAC DEGASSER、ポンプ:FLEXAR QUATERNARY POMP、カラム:YMC製 Triart C18(3 $\mu$ m, 12nm、150 $\times$ 3.0mm I.D、オープン:OVEN-FLEXAR LC COLUMN、UV装置:FLEXAR UV/VIS DETECTOR)(Fig. 5-4)により分析を行った。分析条件は、移動相:20mMリン酸、流量:0.425ml/min、サン

プル注入量：20  $\mu$ l、温度：37°C、検出波長 220nm で行った。標準試料としての有機酸、フラン類およびフェノール類の検量線を作製するため、異なる濃度の標準試料溶液を作製して、上記と同条件で液体クロマトグラフを用い測定した。その液体クロマトグラム各ピーク積分値からそれぞれの標準資料の検量線を作成し、竹酢液中に含有する各成分の量を定量的に算出した。比較として市販品の竹酢液(精製品と原液品)の測定も行った。



Fig. 5-4. 竹酢液分析に用いた液体クロマトグラフ

### 5-3 結果と考察

青竹 405kg および乾燥竹 255kg を SHS (流量 11kg/h) で処理し、庫内温度 170~190°C, 190~210°C, および 210°C で 2 時間分保持した間に竹酢液を回収した。排出口②より各時点で回収された竹酢液の回収量、要した SHS の量、竹の単位重量当たりの竹酢液の回収量と SHS 使用量、および見かけ収率を Table 5-1 に示す。

SHS 処理は、青竹 405kg を原料とした場合、乾燥竹 255kg の場合より処理時間が長く、SHS の使用量も多く、また回収される竹酢液の量も多かった。これは原料の含水率に起因し、含水率が高いほど水を蒸発させるために時間を要し、SHS の使用量も増え、結果的に竹酢液の回収量も増加すると考えられる。また竹酢液の回収量を SHS 使用量で割ることで竹酢液の回収率を算出すると、青竹と乾燥竹のどちらも共通しており 170~190°C では約 30%、190~210°C では約 50%、および 210°C で 2 時間分保持の場合でも約 50%であった。なお、Table 5-1 に示した排出口②からの竹酢液回収量よりも、排出口①からの竹酢液の回収量が多かったが、成分分析のために、排出口①からの竹酢液をサンプル採取したため、排出口①からの竹酢液回収のマスマランスは、今回とれていない。また、ロスした分のいくらかは回収口にたどり着く前に冷えてしまい、液体となってドレンへと流れた分もある。庫内の温度が高くなるにつれ収率が増加した理由は、冷却液化によるドレン流失によるロスが減少したためと考えられる。これらについては、今後、さらに検討を加える必要がある。

Table 5-1. 青竹と乾燥竹の SHS 処理に伴うマスバランス (排出口②より回収)

竹酢液 回収時 温度	SHS 発生量	竹総重量当たり			竹の単位重量当たり			見かけ 収率*2
		処理 時間	SHS 使用 量	竹酢液 回収量	SHS 使用量	竹酢液 回収量	竹酢液 回収率*1	
		(h)	(L)	(L)	(L/kg)	(L/kg)	(%)	
青竹 処理前の重量：405kg 処理後の重量：195kg								
170～190	11	4.0	44.0	14.0	0.1086	0.0346	31.8	
190～210	11	1.0	11.0	5.5	0.0272	0.0136	50.0	
210	11	2.0	22.0	11.0	0.0543	0.0272	50.0	
合計	-	7.0	77.0	30.5	-	-	39.6	14.5
乾燥竹 処理前の重量：255kg 処理後の重量：190kg								
170～190	11	1.5	16.5	5.3	0.0647	0.0208	32.1	
190～210	11	1.5	16.5	8.3	0.0647	0.0325	50.3	
210	11	2.0	22.0	11.0	0.0863	0.0431	50.0	
合計	-	5.0	55.0	24.6	-	-	44.7	37.8

\*1 竹酢液回収率： 竹酢液の回収量/SHS 使用量 x100

\*2 見かけ収率： 竹の SHS 処理に伴い減少した重量に対する竹酢液の回収率

青竹 405kg および乾燥竹 255kg を SHS (流量 11kg/h) で処理し、庫内温度が 170, 190, および 210°C に達した時点で、排出口①および②より竹酢液を回収し、回収した各竹酢液の成分分析は、液体クロマトグラフを用いて行った。Fig. 5-5 および 5-6 に、青竹および乾燥竹から庫内温度 210°C の時点で排出口①より回収した竹酢液の液体クロマトグラム例を示す。図の結果の通り、多くの成分ピークが観測され、それぞれのピーク成分のライブラリー検索および標準物質のピーク位置との比較から、それぞれのピーク成分を特定して図中に示した。ただし、未だ特定できていない成分も存在するため、今後、さらに調査する必要がある。ここで、特定したピークに関しては、標準物質：ギ酸、リンゴ酸、酢酸、クエン酸、コハク酸、レブリン酸、クロトン酸、2-フランカルボン酸、2,5-フランジカルボン酸、フルフリルアルコール、HMF、フルフラール、2-アセチルフラン、5-メチル-2-フルフラール、ヒドロキノン、フェノール、グアイアコールの検量線に基づいて定量を行った。検量線作成の一例として、Fig. 3-7 に酢酸の検量線を示す。ほとんどの標準物質で、決定係数  $R^2$  が 0.99 以上であり、2-フランカルボン酸と 5-メチル-2-フルフラール、フェノールの決定係数がそれぞれ 0.9667, 0.9881, 0.9889 であった。

以上のようにして作成した検量線を用いて、液体クロマトグラム上で検出・特定された各ピークの積分値から各成分の濃度を算出した。定量結果を Table 5-2～5-5、および 定量した成分濃度の温度変化を Fig. 5-8～11 に示す。

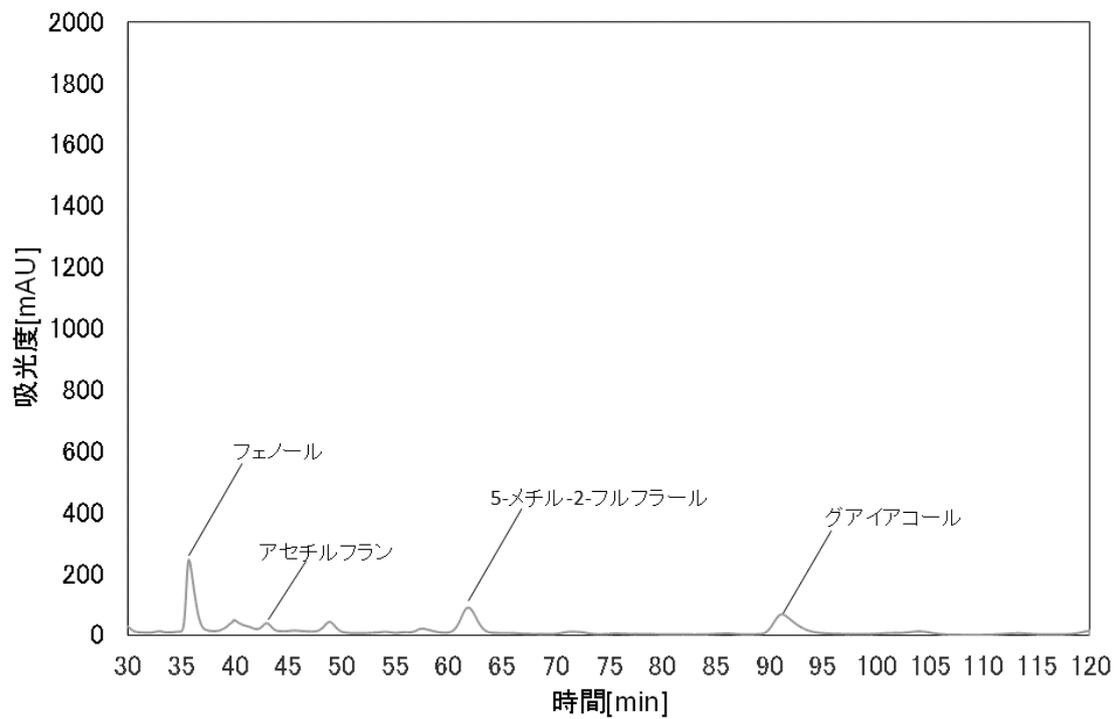
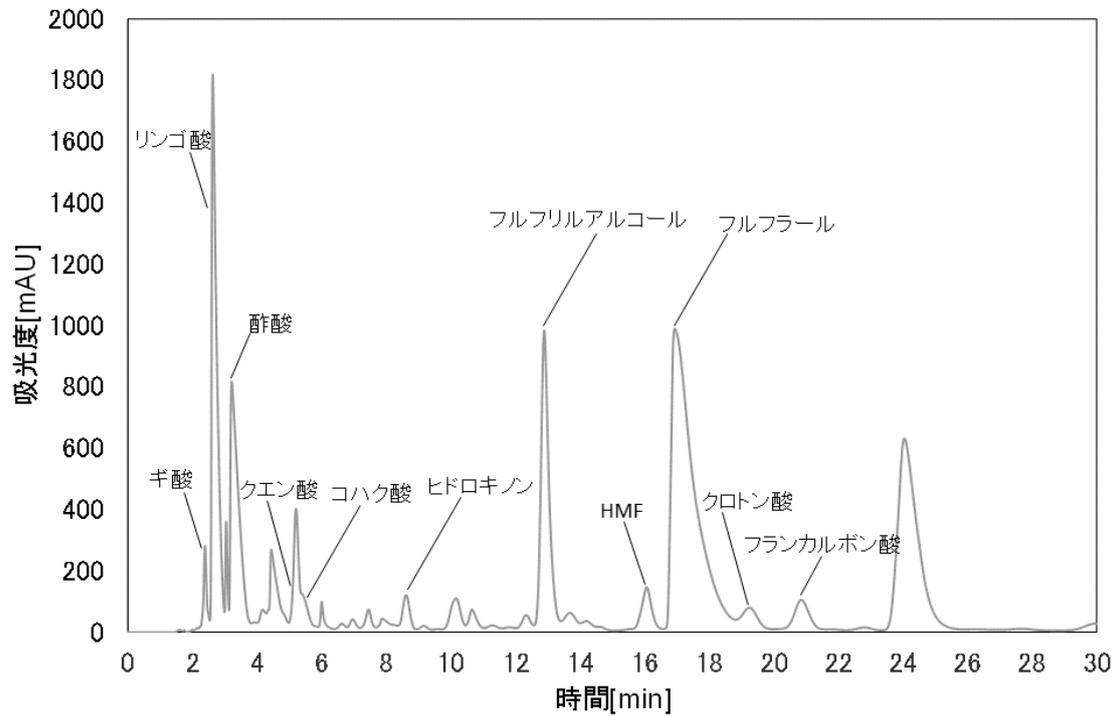


Fig. 5-5. 青竹の SHS 処理時、庫内温度 210°C で排出口①より回収された竹酢液の 10 倍希釈液の液体クロマトグラム (上段:0~30min, 下段:30~120min)

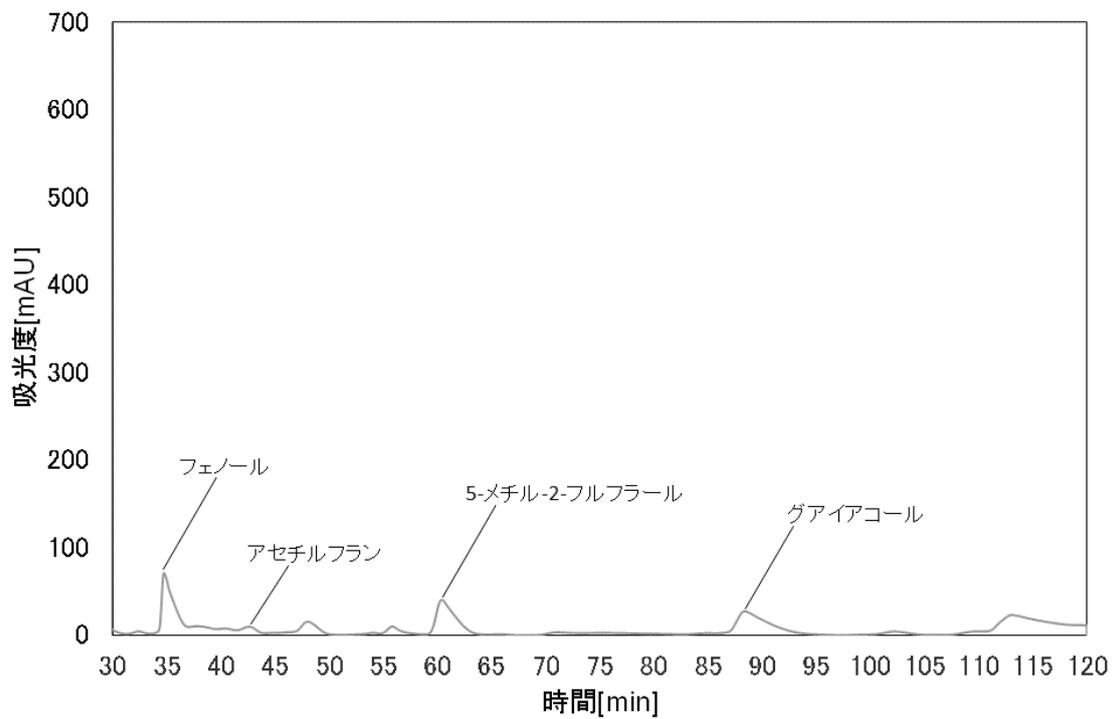
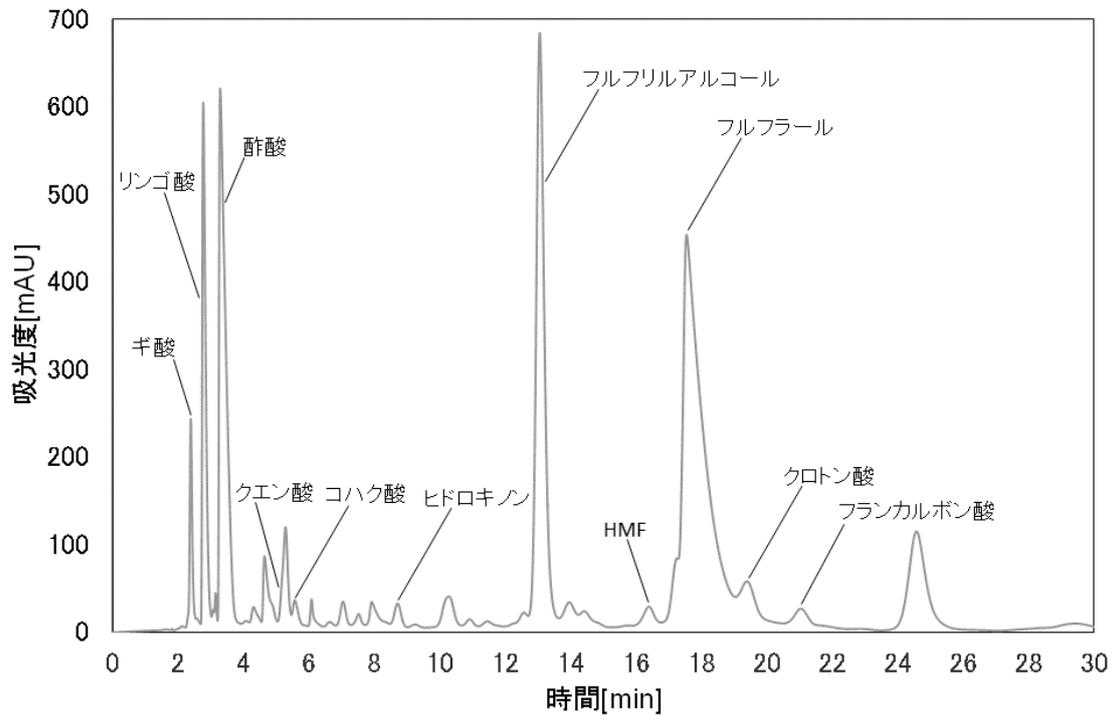


Fig. 5-6. 乾燥竹の SHS 処理時、庫内温度 210°C で排出口①より回収された竹酢液の 10 倍希釈液の液体クロマトグラム(上段:0~30min, 下段:30~120min)

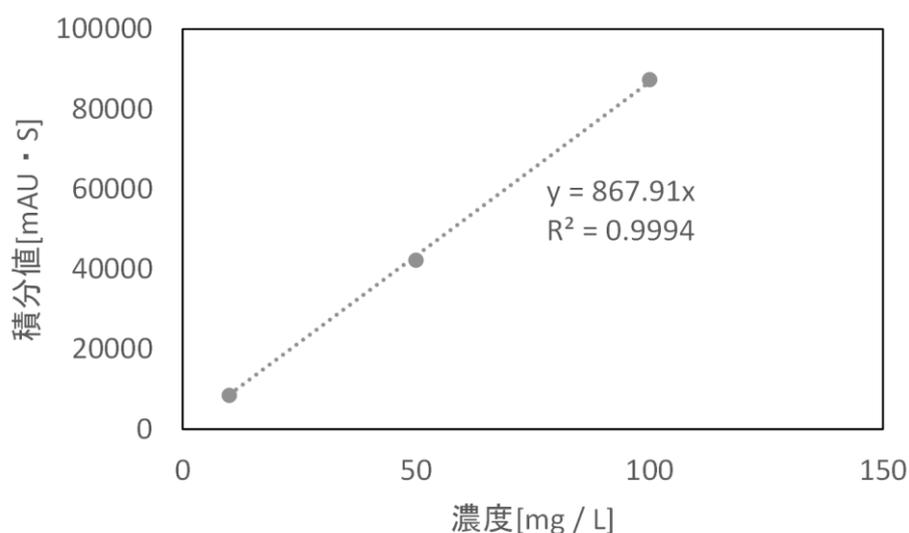


Fig. 5-7. 液体クロマトグラフによる酢酸の検量線

Table 5-2. 青竹のSHS処理に伴い排出口①より回収された竹酢液の各成分濃度

ピーク位置 (min)	成分	pKa	成分濃度 (g/L)		
			170°C	190°C	210°C
2.4	ギ酸	3.7	0.44	4.16	11.11
2.8	リンゴ酸	3.5, 5.1	1.43	33.17	144.93
3.6	酢酸	4.8	11.41	97.94	166.17
5.1	クエン酸	3.1, 4.8, 6.4	0.05	2.57	5.14
5.6	コハク酸	4.2, 5.6	0.12	2.88	11.53
9.4	レブリン酸	4.6	N. D.	N. D.	2.14
19.2	クロトン酸	4.9	< 0.01	0.14	0.15
21.6	2-フランカルボン酸	3.1	< 0.01	0.11	0.48
27.0	2,5-フランジカルボン酸	3.2, 3.6	N. D.	N. D.	N. D.
13.9	フルフリルアルコール	-	0.03	0.22	0.92
17.0	HMF	-	< 0.01	< 0.01	0.08
18.9	フルフラール	-	0.20	3.53	9.97
47.0	2-アセチルフラン	-	0.01	< 0.01	0.38
59.0	5-メチル-2-フルフラール	-	0.03	0.34	1.70
8.7	ヒドロキノン	-	< 0.01	0.03	0.18
37.7	フェノール	-	0.01	0.14	1.19
96.0	グアイアコール	-	< 0.01	0.08	1.02

備考：測定分析結果が定量下限未満は“N. D.”と記載した

Table 5-3. 青竹の SHS 処理に伴い排出口②より回収された竹酢液の各成分濃度

ピーク位置 (min)	成分	pKa	成分濃度 (g/L)		
			170℃	190℃	210℃
2.4	ギ酸	3.7	0.11	0.56	1.97
2.8	リンゴ酸	3.5, 5.1	0.07	0.18	2.95
3.6	酢酸	4.8	2.60	17.28	58.92
5.1	クエン酸	3.1, 4.8, 6.4	0.04	0.13	0.26
5.6	コハク酸	4.2, 5.6	0.03	0.07	0.58
9.4	レブリン酸	4.6	N. D.	0.76	N. D.
19.2	クロトン酸	4.9	N. D.	N. D.	0.05
21.6	2-フランカルボン酸	3.1	0.01	0.01	0.02
27.0	2,5-フランジカルボン酸	3.2, 3.6	N. D.	N. D.	N. D.
13.9	フルフリルアルコール	-	0.02	0.06	0.15
17.0	HMF	-	< 0.01	< 0.01	< 0.01
18.9	フルフラール	-	0.27	2.44	5.04
47.0	2-アセチルフラン	-	< 0.01	N. D.	0.02
59.0	5-メチル-2-フルフラール	-	< 0.01	0.01	0.04
8.7	ヒドロキノン	-	< 0.01	< 0.01	0.02
37.7	フェノール	-	< 0.01	0.14	0.11
96.0	グアイアコール	-	< 0.01	0.41	0.10

備考：測定分析結果が定量下限未満は“N. D.”と記載した

Table 5-4. 乾燥竹の SHS 処理に伴い排出口①より回収された竹酢液の各成分濃度

ピーク位置 (min)	成分	pKa	成分濃度 (g/L)		
			170℃	190℃	210℃
2.4	ギ酸	3.7	0.39	4.16	7.38
2.8	リンゴ酸	3.5, 5.1	2.83	11.71	31.86
3.6	酢酸	4.8	10.90	63.34	100.54
5.1	クエン酸	3.1, 4.8, 6.4	0.08	1.29	1.54
5.6	コハク酸	4.2, 5.6	0.18	0.66	3.68
9.4	レブリン酸	4.6	N. D.	N. D.	N. D.
19.2	クロトン酸	4.9	0.00	0.11	0.10
21.6	2-フランカルボン酸	3.1	0.01	0.03	0.12
27.0	2,5-フランジカルボン酸	3.2, 3.6	N. D.	N. D.	N. D.
13.9	フルフリルアルコール	-	0.04	0.24	0.64
17.0	HMF	-	< 0.01	< 0.01	0.01
18.9	フルフラール	-	0.20	1.61	4.14
47.0	2-アセチルフラン	-	0.02	0.02	0.09
59.0	5-メチル-2-フルフラール	-	0.08	0.31	0.73
8.7	ヒドロキノン	-	< 0.01	0.01	0.04
37.7	フェノール	-	0.01	0.07	0.39
96.0	グアイアコール	-	0.01	0.06	0.48

備考：測定分析結果が定量下限未満は“N. D.”と記載した

Table 5-5. 乾燥竹の SHS 処理に伴い排出口②より回収された竹酢液の各成分濃度

ピーク位置 (min)	成分	pKa	成分濃度 (g/L)		
			170°C	190°C	210°C
2.4	ギ酸	3.7	0.21	1.17	1.91
2.8	リンゴ酸	3.5, 5.1	0.23	0.29	2.02
3.6	酢酸	4.8	5.89	25.11	35.43
5.1	クエン酸	3.1, 4.8, 6.4	0.02	0.13	0.02
5.6	コハク酸	4.2, 5.6	0.07	0.29	0.08
9.4	レブリン酸	4.6	0.15	N. D.	N. D.
19.2	クロトン酸	4.9	< 0.01	N. D.	N. D.
21.6	2-フランカルボン酸	3.1	0.01	N. D.	N. D.
27.0	2,5-フランジカルボン酸	3.2, 3.6	N. D.	N. D.	N. D.
13.9	フルフリルアルコール	-	< 0.01	0.13	0.16
17.0	HMF	-	< 0.01	N. D.	N. D.
18.9	フルフラール	-	0.60	3.52	6.71
47.0	2-アセチルフラン	-	< 0.01	N. D.	0.01
59.0	5-メチル-2-フルフラール	-	< 0.01	0.10	0.01
8.7	ヒドロキノン	-	< 0.01	0.02	0.03
37.7	フェノール	-	0.02	0.04	0.07
96.0	グアイアコール	-	0.02	0.23	0.12

備考：測定分析結果が定量下限未満は“N. D.”と記載した

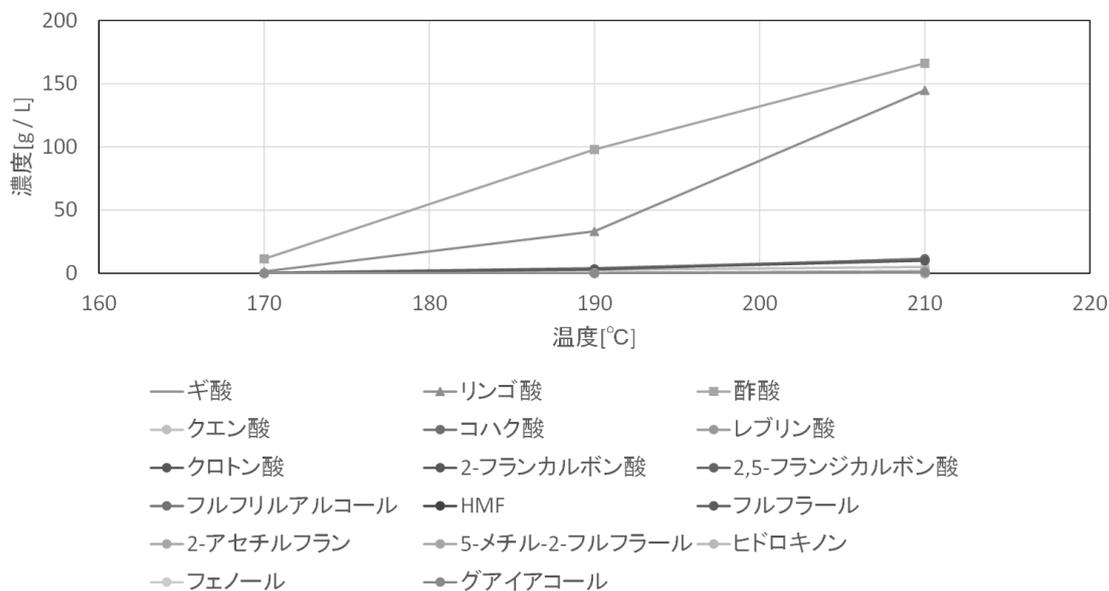


Fig. 5-8. 青竹の SHS 処理に伴い排出口①より回収された竹酢液の成分濃度変化

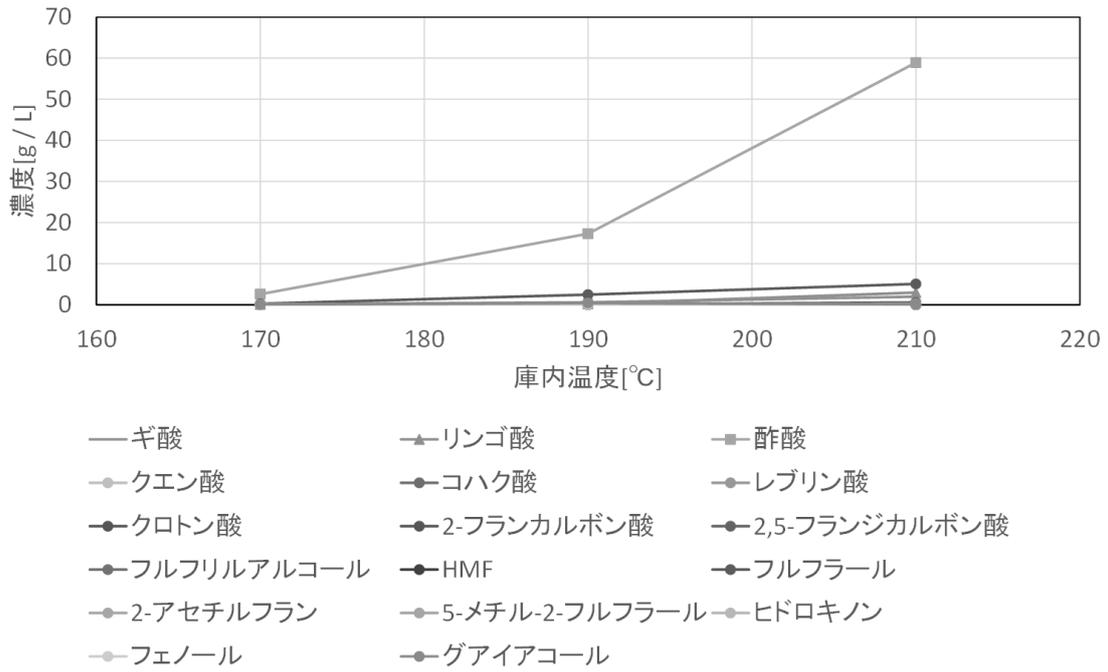


Fig. 5-9. 青竹の SHS 処理に伴い排出口②より回収された竹酢液の成分濃度変化

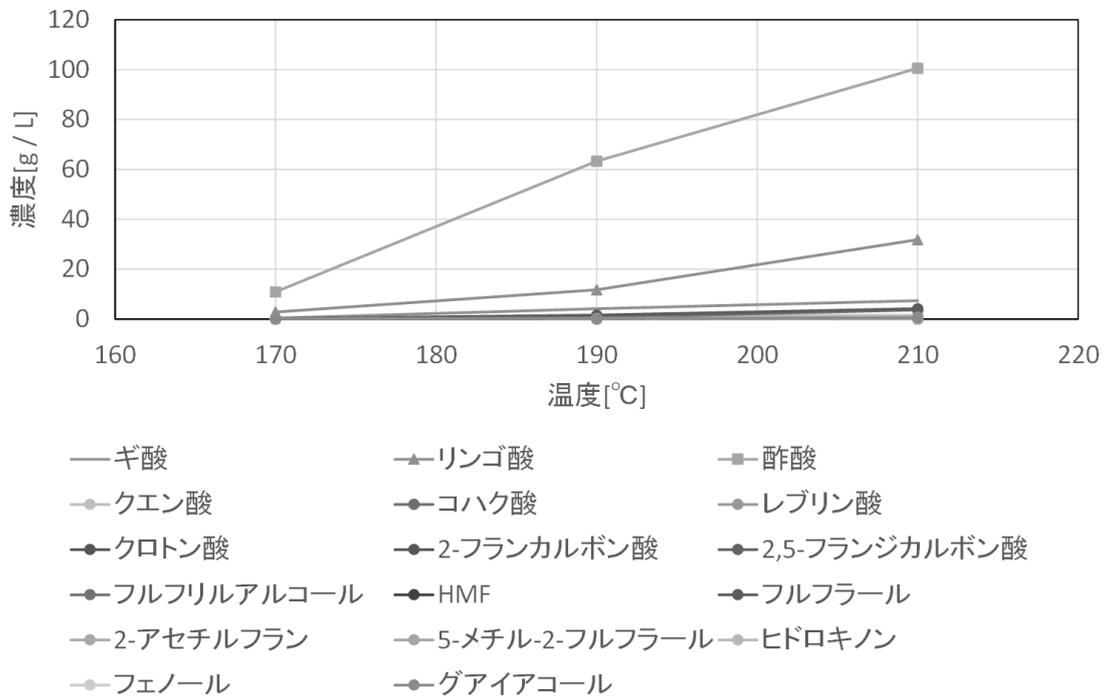


Fig. 5-10. 乾燥竹の SHS 処理に伴い排出口①より回収された竹酢液の成分濃度変化

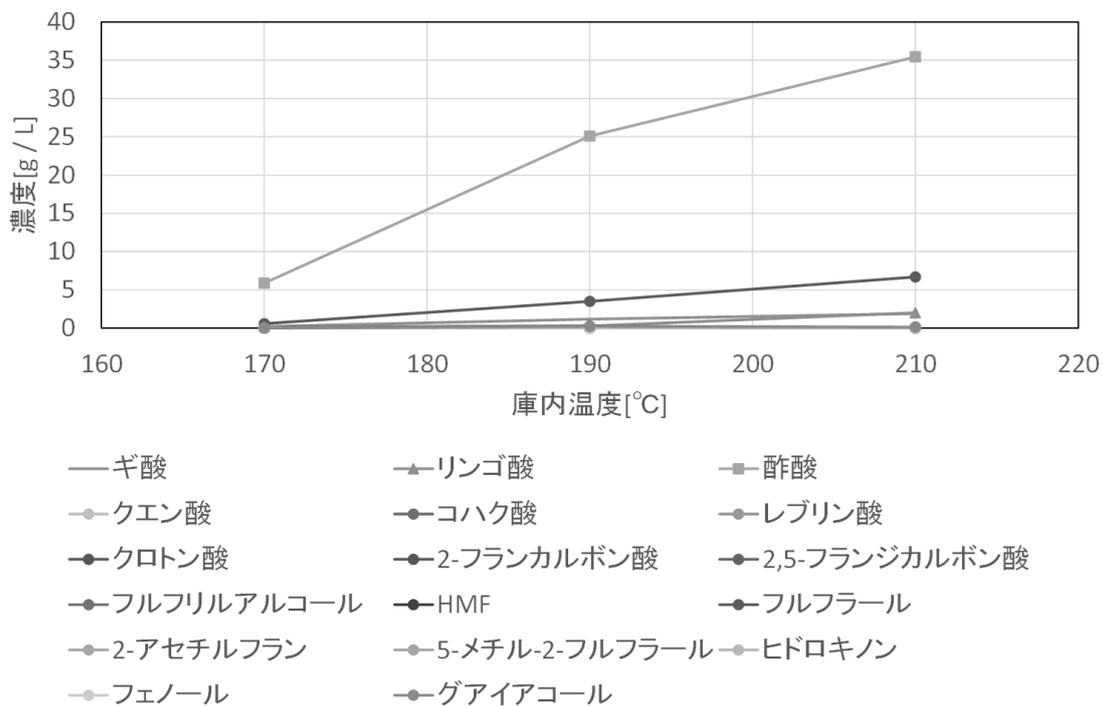


Fig. 5-11. 乾燥竹の SHS 処理に伴い排出口②より回収された竹酢液の成分濃度変化

回収した竹酢液の成分を液体クロマトグラフで測定し、定量分析した結果、すべての竹酢液のサンプルで酢酸が最大成分であり、次に、リンゴ酸、フルフラール、ギ酸、コハク酸が主成分であった。その他、クエン酸やフェノール、グアイアコール等が微量成分として常在した。Mu らは、竹の乾溜によって生成する竹酢液を 100~480°C の温度範囲で 50°C 置きに分析し、その主成分が酢酸、次に、プロピオン酸、n-酪酸、フェノール/クレゾール類、グアイアコール、シリンゴールであり、調査した温度範囲でこれらの成分の組成の変化はあまりないことを報告している<sup>4)</sup>。安藤らは、180~285°C の加圧熱水を使って、孟宗竹から分解生成物を抽出し分析している。180°C でスタートした最初のフラクションで、クエン酸、リンゴ酸、および酢酸が検出され、特にクエン酸濃度が高かった。その後、昇温とともに、クエン酸とリンゴ酸は検出されなくなり、酢酸とギ酸が主成分となっていくと報告している<sup>11)</sup>。これらの乾溜および加圧熱水分解抽出による竹酢液成分の検討結果と比較して、SHS 処理に伴って発生する竹酢液成分は、その組成において異なることが明らかである。リンゴ酸の生成に関しては、Schutt らによって、バイオマスの湿式接触酸化分解によって生成することが報告されている<sup>12)</sup>。また、Venendel らは、酸化剤の存在下にセルロースを接触分解し、コハク酸やリンゴ酸の生成を報告している<sup>13)</sup>。さらに、Hasegawa らは、リグニンの分解を 150~200°C の流動反応機中で 0.1% の過酸化水素溶液を用いた熱水酸化分解を行い、ギ酸、酢酸に加えてコハク酸の生成を報告している<sup>14)</sup>。したがって、SHS 処理に伴って発生する竹酢液成分組成と従来報告されてきた竹酢液成分組成との間の差異の原因は、温

度条件が最高 215°Cまでであることと、常圧 SHS のフロー法であるため、空気の混入が避けられず、弱い酸化条件であったためと考えられる。

Fig. 5-8~11 で見られるように、SHS 温度が上昇するにつれて各成分の濃度が高くなっていく傾向が確認された。また、回収箇所①と②の比較では、処理庫に近く、回収位置が低い①の方が、有機酸の濃度が高いことが確認された。以上の検討結果から、今回の検討に用いたキルン式 SHS 処理装置を用いることにより、得られた竹酢液中の有機酸の濃度は、青竹、排出口①、210°Cの条件で 30wt%を超える著しく高い含有量で得られることが分かった。

#### 5-4 竹酢液の回収分析の結論

キルン式 SHS 処理装置を用いて、孟宗竹の青竹 405kg および乾燥竹 255kg の SHS 処理を行い、同装置から排出される水蒸気を冷却・凝集することで竹酢液を回収した。ここで得られた竹酢液中の成分の確認とその組成を液体クロマトグラフで分析した。その結果、竹酢液の最大成分は酢酸であり、リンゴ酸、フルフラール、ギ酸、コハク酸が主成分であった。その他、クエン酸やフェノール、グアイアコール等が微量成分として常在することを確認した。SHS 処理によって得られる竹酢液の成分は、乾溜や加圧熱水処理によって回収される竹酢液と比べて、その組成に明らかな差異があり、その原因は、SHS 処理の際に混在する空気によって酸化分解が同時に進行するためと推測された。

竹酢液の成分は、SHS の温度が上昇するにつれて濃度が上昇した。キルン式 SHS 処理装置からの SHS 排出口①と②からの回収物を比較した場合、処理庫に近く、回収位置が低い①の方が、有機酸の濃度が高いことが確認された。また、SHS 処理に伴い回収される竹酢液の見かけの収率は、原料が青竹では 14.5%、乾燥竹では 37.8%であり、乾燥竹の方が青竹よりも竹酢液の回収効率が高いことが示唆された。

#### 5-5 竹酢液の抗菌性

##### 5-5-1 目的

木酢液や竹酢液は、消臭や殺菌・防菌・防虫効果、さらに、科学的知見なしに経験的にアトピー皮膚炎にも効果があるとされ、入浴剤としても利用されてきた。Tanaka らは、モウソウチク (*Phyllostachys pubescens*) の筍の皮の抗バクテリア活性を調べ、筍の皮それ自身とそのジクロロメタン抽出液は、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*) に対して抗菌性を有していることを示唆した<sup>2)</sup>。最近、Kobayashi らは、皮膚の細胞の分化や機能を調節する酵素「ADAM17」ができないマウスを生み出したところ、乾燥肌やアトピー性皮膚炎のような症状を示し、皮膚に生息するさまざまな細菌群の中で *S. aureus* が異常に増えて発症に至ったと発表した<sup>3)</sup>。一方で、これらの酢液は、植物の成長を刺激し、発芽のスピードを速める成分を持っており、農業用の薬効成分としても用いられてきた<sup>4)</sup>。

今回、上記の先行研究に基づいて、常圧 SHS 処理によって得られた竹酢液の抗菌性を調べるために、数種の微生物を用いて、それらの増殖に対する竹酢液の抑制効果を調べた。

## 5-5-2 実験

### 5-5-2-1 材料

孟宗竹(直径約 10~15 cm、長さ約 30 cm、重量 8kg)を、常圧 SHS 処理装置(直本工業株式会社 NHL-1 型)を用いて、210°C、SHS 流量 6kg/h で 5 時間の処理を行った。SHS 処理装置より排出された水蒸気は、約 3m のシリコンチューブ式水冷コンデンサーを用いて冷却凝縮し竹酢液として回収した。

### 5-5-2-2 抗菌性評価

下記の抗菌性評価は、共同研究先の Universiti Putra Malaysia の Hidayah Ariffin 研究室の Mohd Nor Faiz Norrrahim 氏と Nur Sharmila Sharip 氏に依頼し、実施されたものである。

SHS 処理 210°C で 1~5 時間で回収した竹酢液を用いて抗菌性評価試験を行った。抗菌性評価試験に使った菌類は、食中毒原因細菌 2 種 (*Bacillus cereus*(セレウス菌)、*Staphylococcus aureus*(黄色ブドウ球菌))、常在細菌 2 種 (*Escherichia coli*(大腸菌)、*Bacillus subtilis*(枯草菌)およびカビ 3 種 (*Mucor*(ケカビ属)、*Trichoderma*(トリコデルマ)、*Penicillium*(アオカビ))である。

細菌 4 種の抗菌性試験は、普通寒天培地上での増殖阻止円形成の観察によって行った。普通寒天培地上に、それぞれの細菌の培養液 150  $\mu$  L を接種し、コンラージ棒を使って寒天培地表面に展開した。次に、直径 5 mm の滅菌したろ紙を竹酢液中に浸漬したものを取出し、培地面中央に置いた。参照として、浸漬していないろ紙を同様に別の培地面中央に置いた。細菌の培養は、*E. coli* と *S. aureus* については 37°C、*B. cereus* と *B. subtilis* については 30°C で 24 時間行った。

カビ 3 種については、ポテトデキストロース寒天培地上での増殖挙動の変化を観察した。先に、寒天培地上に竹酢液 150  $\mu$  l をコンラージ棒を用いて展開した。その培地面中央に、各カビを白金耳を用いて接種した。参照として、竹酢液を展開していない培地上に、同様にカビを接種した。すべてのカビは 30°C で 48 時間培養した。

### 5-5-3 結果と考察

細菌 4 種の抗菌性試験の結果、Fig. 5-12 に示したように、*S. aureus* と *B. cereus* について、明確な阻止円が、それぞれ、ろ紙の直径の 3.2 倍と 2.6 倍で観察された。参照実験としての常在細菌 *E. coli* と *B. subtilis* については、阻止円は観察されなかった。

カビ3種の抗菌性試験の結果、いずれのカビも参照実験と同様に培地上で増殖し、明確な増殖抑制は観察されなかった。

以上の結果から、竹のSHS処理によって回収された竹酢液は、*S. aureus*と*B. cereus*に対して増殖抑制作用を有することが確認された。*S. aureus*はアトピーの原因菌として報告されており、この結果から、これまで竹酢液がアトピー皮膚炎にも効果があるとされ入浴剤として利用されてきた経験的な事象に一つの科学的知見を与えるものと考えられる。

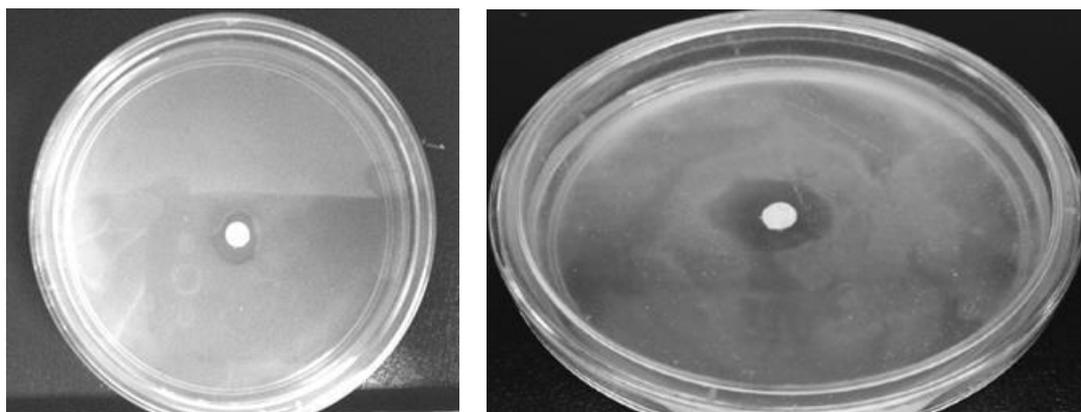


Fig. 5-12. 普通寒天培地上に置かれた竹酢液含浸ろ紙の周囲に形成した *S. aureus*(左図)と *B. cereus*(右図)の増殖阻止円(*Chemistry Letters*, **44**(10), 1342-1344 (2015)より転載)

#### 5-5-4 竹酢液の抗菌性の結論

キルン式SHS処理装置を用いて、孟宗竹にSHS処理を行い、同装置から排出される水蒸気を冷却・液化することで竹酢液を回収した。ここで得られた竹酢液は、食中毒やアトピー皮膚炎の原因とされている *S. aureus* や *B. cereus* に対して増殖抑制作用を有することが確認された。この結果は、これまで竹酢液がアトピー皮膚炎にも効果があるとされ入浴剤として利用されてきた経験的な事象に一つの科学的知見を与えるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) 本田富義, 清水雅子, 木酢液に含まれる多様な化学物質について. *愛知県環境調査センター所報*, **36**, 33-35 (2008).
- 2) A. Tanaka, H. J. Kim, S. Oda, K. Shimizu, R. Kondo, Antibacterial activity of moso bamboo shoot skin (*Phyllostachys pubescens*) against *Staphylococcus aureus*. *J. Wood Sci.*, **57**, 542-544 (2011).
- 3) T. Kobayashi, M. Glatz, K. Horiuchi, H. Kawasaki, H. Akiyama, D. H. Kaplan, H. H. Kong, M. Amagai, K. Nagao, Dysbiosis and *Staphylococcus aureus* Colonization Drives Inflammation in Atopic Dermatitis. *Immunity*, **42** (4), 756-766 (2015).
- 4) J. Mu, T. Uehara, T. Furuno, Effect of bamboo vinegar on regulation of germination and

radicle growth of seed plants II: composition of Moso bamboo vinegar at different collection temperature and its effects. *J. Wood Sci.*, **50**, 470–476 (2004).

- 5) 5)C. Asada, Y. Nakamura, F. Kobayashi, Waste reduction system for production of useful materials from un-utilized bamboo using steam explosion followed by various conversion methods. *Biochem. Eng. J.*, **23**, 131–137 (2005).
- 6) 6)S. Shao, G. Wen, Z. Jin, Changes in chemical characteristics of bamboo (*Phyllostachys pubescens*) components during steam explosion. *Wood Sci. Technol.*, **42**, 439–451 (2008).
- 7) H. de Lasa, E. Salaiques, J. Mazumder, R. Lucky, Catalytic Steam Gasification of Biomass: Catalysts, Thermodynamics and Kinetics. *Chem. Rev.*, **111** (9), 5404–5433 (2011).
- 8) W. S. L. Mok, M. J. Antal Jr., Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (4), 1157–1161 (1992).
- 9) Wahyudiono, T. Kanetake, M. Sasaki, M. Goto, Decomposition of a Lignin Model Compound under Hydrothermal Conditions. *Chem. Eng. Technol.*, **30** [8], 1113–1122 (2007).
- 10) S. S. Toor, L. Rosendahl, A. Rudolf, Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, **36**[5], 2328–2342 (2011).
- 11) 安藤浩毅, 古川郁子, 神野好孝, 坂木剛, 上村芳三, 幡手泰雄, 加圧熱水を用いた木質バイオマスの分解挙動. 鹿児島県工業技術センター研究報告, **No.14**, 45-51 (2000).
- 12) B. D. Schutt, B. Serrano, R. L. Cerro, M. A. Abraham, Production of chemicals from cellulose and biomass-derived compounds through catalytic sub-critical water oxidation in a monolith reactor. *Biomass and Bioenergy*, **22**, 365 – 375 (2002).
- 13) J. J. Verendel, T. L. Church, P. G. Andersson, Catalytic One-Pot Production of Small Organics from Polysaccharides. *Synthesis*, **2011**(11), 1649-1677.
- 14) I. Hasegawa, Y. Inoue, Y. Muranaka, T. Yasukawa, K. Mae, Selective Production of Organic Acids and Depolymerization of Lignin by Hydrothermal Oxidation with Diluted Hydrogen Peroxide. *Energy Fuels*, **25**, 791–796 (2011).

## 第6章 竹酢液における発がん性物質：ベンゾ[a]ピレンの有無の確認

### 6-1 目的

木酢液や竹酢液は一般に乾溜によって製造されるため、タール成分が大量に混在する<sup>1)</sup>。これらの木酢液や竹酢液は、有害性を持った成分を有していることが知られている。例えば、炭化プロセスの主成分であるタールはフェノール化合物から成っており、それらを植物に噴霧した際、土壌や穀物に影響が及ぶことが危惧されている<sup>2)</sup>。このタール成分には、発がん性物質として良く知られたベンゾピレン類が含まれていることが報告されており<sup>3)</sup>、酢液は、これらのタール成分を除くために、一般的に半年から1年以上の静置、濾過、蒸留等の精製プロセスが必要である<sup>4)</sup>。ここで、ベンゾピレンとは、Fig. 6-1に示す構造を有する多環芳香族炭化水素類の1種である。これまでの研究において、発がん性(発がん性の誘発)物質としての可能性が強く示されており、急性毒性を示す半数致死量LD<sub>50</sub>はマウスの実験から250mg/kgとされている。多環芳香族炭化水素類の毒性は、異性体の構造や環の数に依存する。多環芳香族炭化水素の一つ、ベンゾ[a]ピレンは初めて発癌性が見つかったことで有名である。欧州連合(EU)は、欧州食品安全機関(EFSA)の結論に基づき、2011年、遺伝毒性及び発がん性のある多環芳香族炭化水素として、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセンの4種の総量基準値を新たに設定した<sup>5)</sup>。

本章では、過熱水蒸気処理(SHS 処理)により生成する竹酢液中のタール分および多環芳香族炭化水素類の生成の確認を行った。乾溜ではなく水蒸気を用いた水熱分解の場合、例えば、900-1000° Cで水熱処理すると、乾溜と同様に、ベンゾ[a]ピレンおよびその類似化合物を含んだタール成分が生成することが報告されている<sup>6)</sup>。竹のSHS処理に伴い排出される蒸気を冷却・凝縮して得られた竹酢液は、赤褐色～暗褐色の液体であった。前章で述べたように、成分のほとんどが水であるが、各種有機酸(酢酸など)が含まれ弱酸性を示した。さらに、有機酸以外の成分として、フルフラールやヒドロキシメチルフルフラールといった芳香族アルデヒド類、フェノール類やグアイアコールといった芳香族化合物などが含まれていた。本章では、多環芳香族炭化水素類：ベンゾピレンおよびその類似化合物：ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセンおよびベンゾ[a]アントラセン(Fig. 6-1)について、それらが微量成分として存在するか否かについて確認を行った。

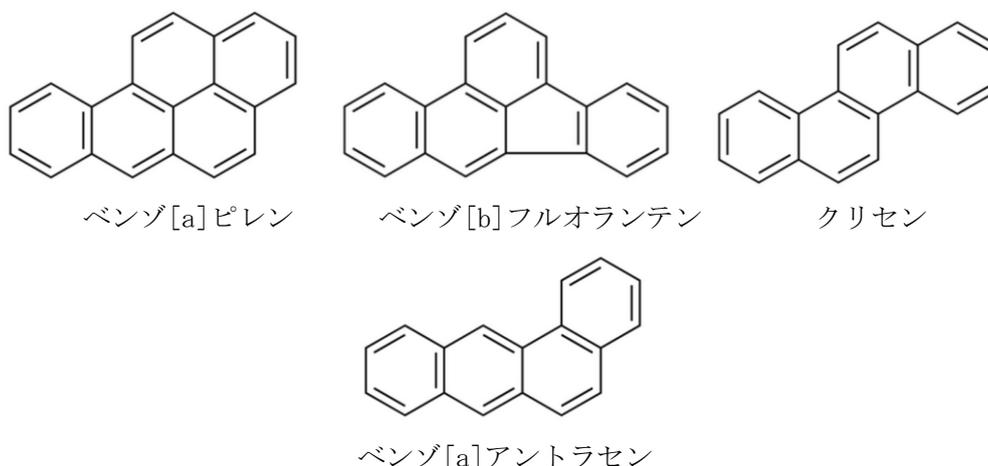


Fig. 6-1. 多環芳香族炭化水素類：ベンゾピレンおよびその類似化合物

## 6-2 実験

### 6-2-1 材料

ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセンおよびベンゾ[a]アントラセンの標準試料は、和光純薬工業株式会社より購入した。これらのサンプルを、アセトニトリル(和光純薬工業株式会社)で希釈して、液体クロマトグラフ分析用の較正曲線作製のため、濃度の異なる溶液(1mg/Lと0.01mg/L)を調整した。

### 6-2-2 分析方法

5-2節での実験と同様の方法で作製した竹酢液をPerkin Elmer社の液体クロマトグラフ(デガッサー：FLEXAR 5CH VAC DEGASSER、ポンプ：FLEXAR QUATERNARY POMP、オーブン：OVEN-FLEXAR LC COLUMN、UV装置：FLEXAR UV/VIS DETECTOR、分析カラム：島津製作所VP-ODS(150mm×4.6mm i. d.))により、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセンおよびベンゾ[a]アントラセンの定量分析を行った。液体クロマトグラフの測定条件は、移動相：アセトニトリル/10mMリン酸緩衝液=80/20 v/v、流速：0.8ml/min、注入量：20 $\mu$ l、温度：37 $^{\circ}$ C、検出波長254nmで行った。6-2-1で作製した異なる濃度の多環芳香族炭化水素溶液の液体クロマトグラム上のそれぞれのピーク積分値から検量線を作成した。

## 6-3 結果と考察

多環芳香族炭化水素類：ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセン、およびベンゾ[a]アントラセンの異なる濃度の溶液から、それぞれの検量線を作製した。各標準物質のリテンションタイムと定量化のための係数をTable 6-1に示す。標準物質のリテンションタイムは、10.798~15.402 minの範囲であり、クリセンとベンゾ[a]アントラセンが若干のピークの重なりが生じるものの、各標準物質は、独立したピークとして認識された。また、各標準物質の測定限界値は、約10 $\mu$ g/L(10 ppb)であった。

Table 6-1. 各標準物質のリテンションタイムと濃度係数

	リテンションタイム (min)	濃度係数 (1 mg/L)	定量限界 ( $\mu$ g/L)
ベンゾ[a]ピレン	15.4	218387.14	10
ベンゾ[b]フルオランテン	14.2	252704.50	
クリセン	10.7	358659.14	
ベンゾ[a]アントラセン	10.9	228871.17	

Fig. 6-2～10 に、青竹および乾燥竹の SHS 処理時に庫内温度:170, 190, 210°C, 排出口①および②より回収された竹酢液の液体クロマトグラムについて、多環芳香族化合物の検出範囲を拡大して示す。また、検出されたピークに関して、Table 6-1 の濃度係数に基づいて、定量化した結果を Table 6-2 に示す。

液体クロマトグラフで測定した結果、SHS 処理装置の庫内温度が 170 および 190°C の場合、2 箇所の回収口(①および②)から回収された竹酢液は、上記に示す 4 種之多環芳香族炭化水素は一切検出されなかった。この結果から、各多環芳香族化合物の含有量は測定限界値である 10  $\mu$ g/L(10ppb) 以下であると考えられる。

一方、Fig. 6-10 に示した青竹の SHS 処理時に 180～210°C の温度範囲で連続的に回収された竹酢液(排出口②) (20 倍濃縮)を分析した結果、20 倍濃縮液でも多環芳香族化合物は検出されず、それぞれの多環芳香族化合物の濃度は、0.5  $\mu$ g/L(0.5ppb) 以下であると考えられる。

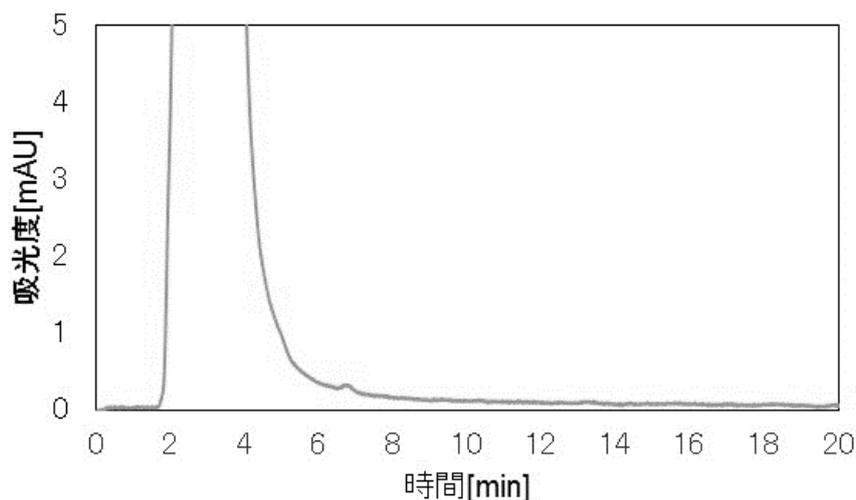


Fig. 6-2. 青竹の SHS 処理時、庫内温度 170°C で排出口①より回収された竹酢液の液体クロマトグラム

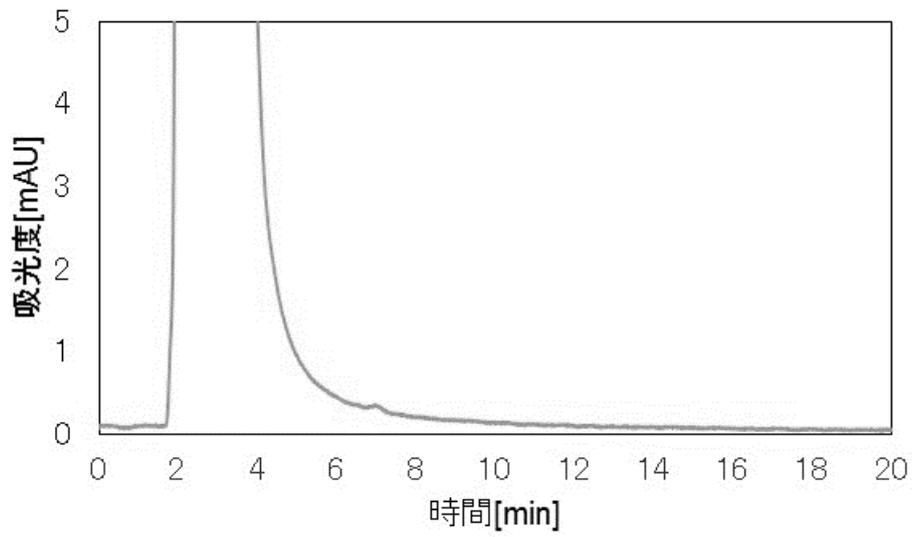


Fig. 6-3. 青竹の SHS 処理時、庫内温度 170°C で排出口②より回収された竹酢液の液体クロマトグラム

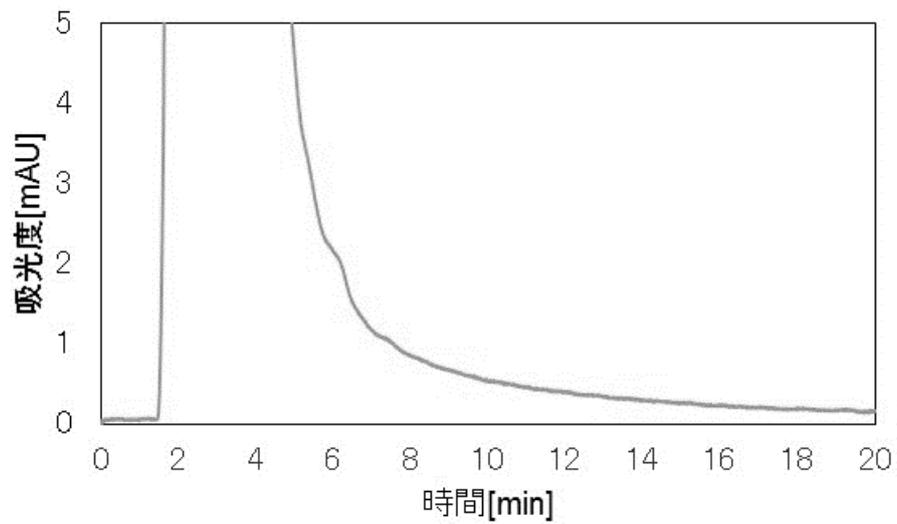


Fig. 6-4. 青竹の SHS 処理時、庫内温度 190°C で排出口①より回収された竹酢液の液体クロマトグラム

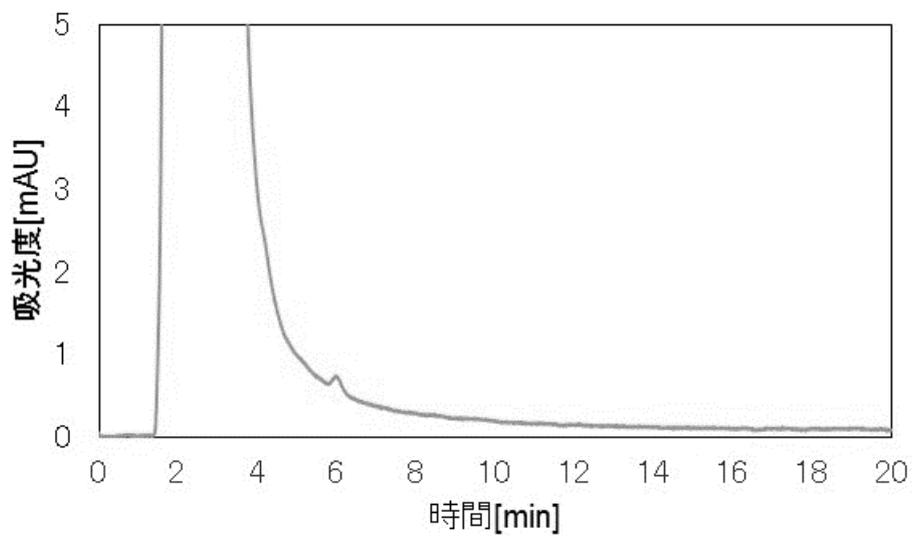


Fig. 6-5. 青竹の SHS 処理時、庫内温度 190°C で排出口②より回収された竹酢液の液体クロマトグラム

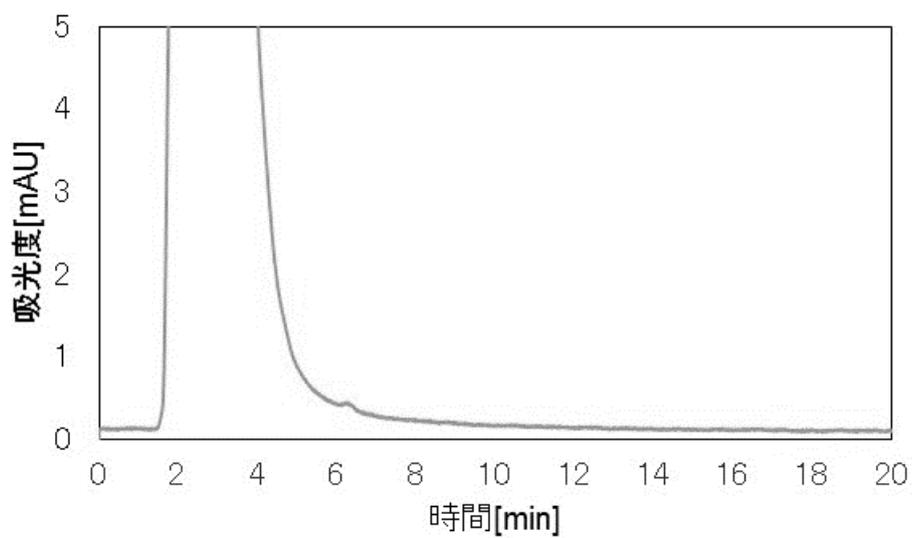


Fig. 6-6. 乾燥竹 SHS 処理時、庫内温度 170°C で排出口①より回収された竹酢液の液体クロマトグラム

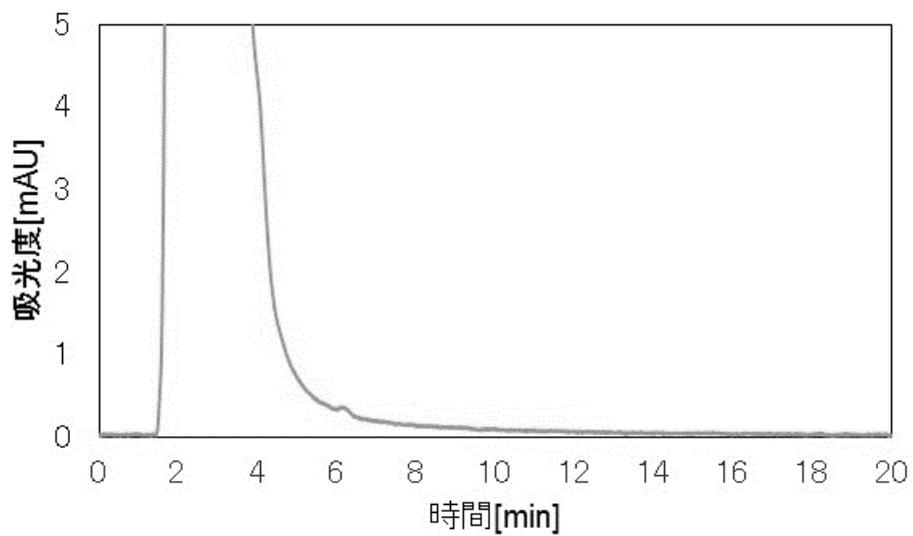


Fig. 6-7. 乾燥竹 SHS 処理時、庫内温度 170°C で排出口②より回収された竹酢液の液体クロマトグラム

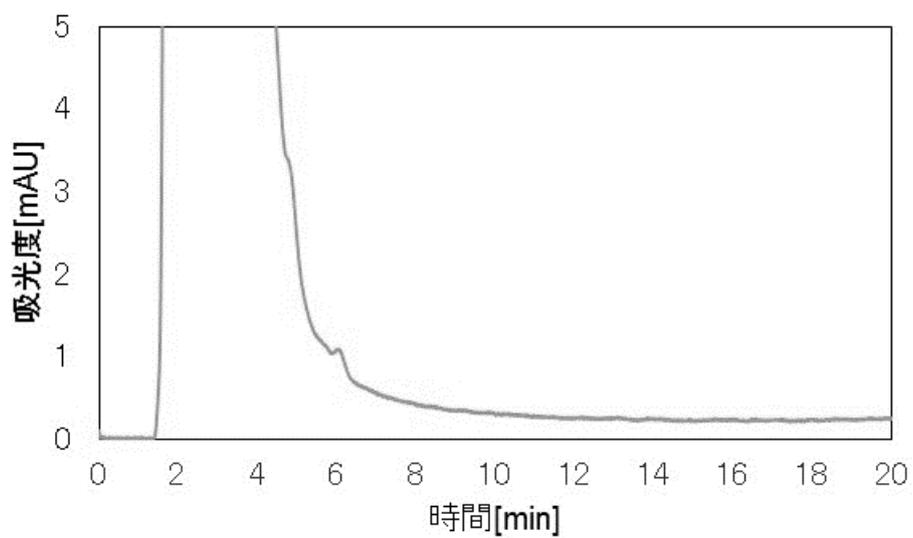


Fig. 6-8. 乾燥竹 SHS 処理時、庫内温度 190°C で排出口①より回収された竹酢液の液体クロマトグラム

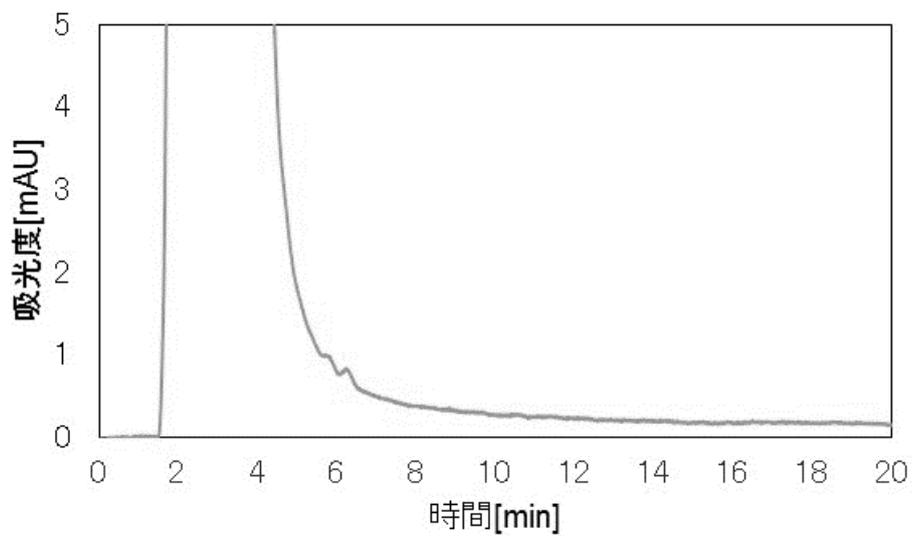


Fig. 6-9. 乾燥竹 SHS 処理時、庫内温度 190°C で排出口②より回収された竹酢液の液体クロマトグラム

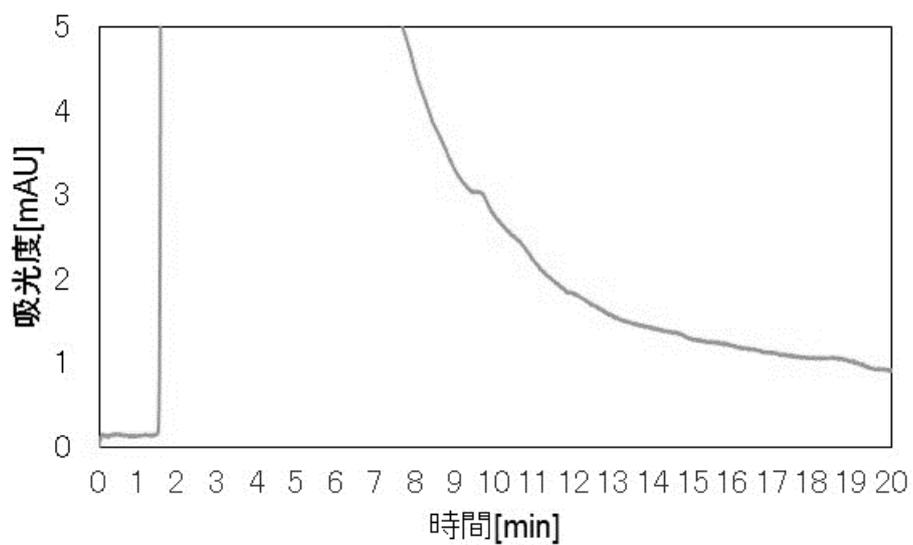


Fig. 6-14. 青竹 SHS 処理時、庫内温度 180~210°C で排出口②より回収された竹酢液の液体クロマトグラム (20 倍濃縮)

Table 6-2. 各サンプル中の多環芳香族炭化水素の含有量

SHS 処理温度 (°C)	回収 口	多環芳香族炭化水素 (μg/L)			
		ベンゾ[a] ピレン	ベンゾ[b] フルオランテン	クリセン	ベンゾ[a] アントラセン
青竹					
170	①	< 10	< 10	< 10	< 10
	②	< 10	< 10	< 10	< 10
190	①	< 10	< 10	< 10	< 10
	②	< 10	< 10	< 10	< 10
180~ 210°C	②	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
乾燥竹					
170	①	< 10	< 10	< 10	< 10
	②	< 10	< 10	< 10	< 10
190	①	< 10	< 10	< 10	< 10
	②	< 10	< 10	< 10	< 10

#### 6-4 結論

キルン式 SHS 処理装置を用いて、孟宗竹に SHS 処理を行い、同装置から排出される水蒸気を冷却・凝縮することで竹酢液を回収した。ここで得られた竹酢液中の成分の確認とその組成を液体クロマトグラフィーで分析した。その結果、SHS 処理装置の庫内温度の中央部が 190°C 以下の温度であれば、得られる竹酢液には発がん性が確認されている多環芳香族化合物(ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセン、およびベンゾ[a]アントラセン)の含有量は $< 10 \mu\text{g/L}$ であり、180~210°Cの温度範囲で連続的に得られた竹酢液の場合では同多環芳香族化合物が $< 0.5 \mu\text{g/L}$ であり、いずれも本検討に用いた分析方法の検出限界以下であることが分かった。

#### 参考文献

- 1) D. C. Elliott, Chapter 6. Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils. *ACS Symposium Series, Vol. 376 Pyrolysis Oils from Biomass*, 55-65 (2009).
- 2) J. Mu, T. Uehara, T. Furuno, Effect of bamboo vinegar on regulation of germination and radicle growth of seed plants II: composition of moso bamboo vinegar at different collection temperature and its effects. *J. Wood Sci.*, **50**, 470-476 (2004).
- 3) G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.*, **106**, 4044-4098 (2006).
- 4) S. P. Mun, C. S. Ku, Pyrolysis GC-MS analysis of tars formed during the aging of wood and

bamboo crude vinegars. *J. Wood Sci.*, **56**, 47–52 (2010).

- 5) 食品安全委員会 : [https://www.fsc.go.jp/sonota/factsheets/f05\\_pahs.pdf](https://www.fsc.go.jp/sonota/factsheets/f05_pahs.pdf)
- 6) H. de Lasa, E. Salices, J. Mazumder, R. Lucky, Catalytic steam gasification of biomass: catalyst, thermodynamics and kinetics. *Chem. Rev.*, **111**, 5404-5433 (2011).

## 第7章 総括

### 7-1 研究結果の概要

本研究の目的は、西日本を中心に膨大な賦存量を有し、さらにその勢力範囲を拡大しているため、社会問題にまで発展してきた放置竹林の問題に対応するものであり、このやっかいものの“竹”を豊富な未利用資源と捉えて、工業用バイオマス資材として利用展開を図るものである。

従来、竹由来の粉末や繊維は、爆砕法や化学処理などの方法によって得られていたが、従来の方法では、含有水分の蒸発除去や処理に用いた化学物質の後処理、さらには、長繊維特有の手間にかかるコンポジット成形プロセスのため、汎用的に竹由来の素材が利用されるに至っていなかった。従って、竹をバイオマス素材として広く利用するためには、様々な用途に応用可能な性能と機能を持った粉末および繊維をより効率的で汎用的な方法で得る必要があった。

本研究において検討し技術構築を進めたキーテクノロジーの第一は、竹を常圧の過熱水蒸気(SHS)で処理し、汎用の熔融成形法に適用可能な短繊維(sBF)を含む微粉末(BP)に変換する技術であり、第二は、この BP とプラスチックとを複合化した **Bamboo-Plastic Composite(BPC)**において、BP/sBF の繊維強化機能を発現させる技術である。さらに第三は、特定の温度範囲の SHS 処理によって得られた竹酢液の機能発現に関する技術である。

第2章では、SHS 処理における竹材の乾燥状態や処理条件、および SHS 処理後の竹の粉碎と分級工程での処理条件の影響について検討した。その果、原料竹の乾燥度合いが、消費電力量に与える影響が極めて大きい事が分かった。これは、竹中の水分の蒸発潜熱によるものと考えられた。SHS 処理竹の粉碎によって得られた sBF の多くは、150 $\mu$ m 以下の粒度域に集中し、特に 63~150 $\mu$ m の粒度域に Elementary fiber 由来の sBF 成分が卓越していた。

第3章では、BP とマトリックス樹脂としてのポリプロピレン(PP)を二軸のエクストルーダーを用いて熔融混練し、各種 BPC を作製した。各 BPC の機械的物性の比較を行った結果、BP の形状因子として、大きなアスペクト比を有する sBF 成分が、引張強度、曲げ強度および熱膨張係数において、その繊維強化機能を発現し、有意に物性強度に寄与することが確認された。しかしながら、BP/PP 界面における接着性がそのままでは不十分であり、高分子相溶化剤である無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP)の添加効果を検討した結果、引張り強度、引張り弾性率および曲げ強度、曲げ弾性率の向上が顕著に見出され、さらに sBF の配向方向への熱膨張係数の低減が確認された。これらの機械的物性の向上は、MAPP の共存により界面接着性が向上したためであると推定した。

第4章では、資源循環システムへの寄与を目的として、容器包装リサイクル法に基づいて回収されたプラスチック(容リプラ)との BP/容リプラコンポジットに関して、その特性を評価した。BP/容リプラコンポジットは、相溶化剤 MAPP の添加により、曲げ強度、曲げ弾性率および引張り強度、引張り弾性率のいずれもが向上し、容リプラ単体の機械的物性に

比べ曲げ強度で 150%、曲げ弾性率で 240%、引張弾性率で 200%の向上が確認された。本検討結果から、BP と容リプラとのコンポジットがバージンポリマーであるポリエチレンやポリプロピレンと比較しても遜色なく、十分に利用展開が可能であることを確認した。

第 5 章では、竹の SHS 処理に伴い副生する竹酢液の特性解析と機能評価を行った。その結果、温度を精密に制御した SHS 処理によって得られた竹酢液の主成分は酢酸であり、リンゴ酸、フルフラール、ギ酸、コハク酸などの脂肪族有機酸類がそれに次ぐ成分であった。一方で、リグニン分解によって生成しやすい芳香族成分の生成は非常に少なかった。これらの組成は、乾溜や高温加圧熱水処理によって回収される竹酢液と比べて差異があり、その原因は、ヘミセルロースの選択分解が進行する温度領域の精密制御と、SHS 処理の際に混在する空気によって、一部、酸化反応が進行したためと推測された。竹酢液中の各種有機酸成分は、SHS の温度が上昇するにつれて濃度が上昇した。さらに、ここで得られた竹酢液は、食中毒やアトピー皮膚炎の原因とされている黄色ブドウ球菌(*S. aureus*) やセレウス菌(*B. cereus*)に対して増殖抑制作用を有することが確認された。

第 6 章では、竹の SHS 処理によって得られた竹酢液中のタール由来成分、とりわけ、発癌性物質として知られている多環芳香族炭化水素類(ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、クリセン、およびベンゾ[a]アントラセン)の有無の確認を行った。その結果、180~210°C の SHS 処理温度範囲で得られた竹酢液中には、発癌性を有する各多環芳香族炭化水素類は検出限界(<0.5µg/L)以下であることを確認した。

## 7-2 研究成果の意義

本研究は、未利用バイオマス資源“竹”を有効利用することを目的とし、孟宗竹に SHS 処理を行うことで、sBF を含む BP を容易に得ることができ、MAPP を添加することで sBF-プラスチックコンポジットの効果的な繊維強化機能の発現を確認した。同時に、タール成分を含まず、食中毒原因菌に対して抗菌機能を有する竹酢液を得ることができることを確認した。これらの研究成果は、放置竹林の拡大に悩む地方自治体においては地産地消型の新しい事業の創生が期待され、資源循環型社会の形成を目指す我が国にとっては、未利用資源の有効活用と低炭素型社会への寄与が期待される。

## 7-3 今後の課題と展望

本研究では、竹を工業資材に有効利用することを目的とし、竹に SHS 処理を行いアスペクト比の高い sBF を作製し、プラスチックとの射出成形可能な BPC の開発を行った。BPC の強度を向上させるためにはより高いアスペクト比をもつ BP が効果的だが、それに相反して成形性が困難になってしまう。さらに、混練時にスクリー混練によりアスペクト比の大きい sBF は、その繊維構造の破損は避けられないため、適正な成形方法を見出し、用途に応じて機械的強度と成形性とのバランスを検討する必要がある。

今後の展開として、BPC を自動車や家電部品に応用するためには、今回検討を行った機

械的強度試験(引張試験および曲げ試験)に加えて、衝撃試験や流動性試験、難燃性など、クリアしなければならない課題は多数存在すると予測される。

**SHS** 処理に伴い副生する竹酢液の生理的機能に関しては、安全性の確認や品質の安定化など、医療関係機関との相互協力のもとに、さらに明確にしていく必要がある。

現在進行形で拡大しつつある放置竹林の問題や化石資源の使用を徐々に抑えつつ低炭素社会へシフトしなければならない現状に対し、本研究で見出された技術は、その解決の足掛かりとなるものと考えられる。

## 成果発表一覧

### 公表論文

1. Keisaku Yamashiro, Hidayah Ariffin, Haruo Nishida, Tar-free and Benzo[a]pyrene-free Hydrothermal Liquefaction of Bamboo and Antibacterial Property of Recovered Vinegar. *Chemistry Letters*, **44(10)**, 1342-1344 (2015).
2. Keisaku Yamashiro, Haruo Nishida, Structural and Compositional Changes of Bamboo fibers during Super-Heated Steam Treatment and Thereby Composite Preparation. *International Journal of Biomass & Renewable*, **4(2)**, 8-16 (2015).

### 参考書籍

1. 西田治男, 山城恵作, 第 9 章 バイオマス活用系 ①竹繊維, 大島一史監修, バイオプラスチック技術の最新動向, シー・エム・シー出版, pp.134-141 (2014.9.5).
2. Haruo Nishida, Keisaku Yamashiro, Takayuki Tsukegi, Chapter 10. Biomass Composites from Bamboo-based Micro/Nano Fibers”. in Handbook of Composite from Renewable Materials, Volume 7: Nanocomposites: Science and Fundamentals, Wiley-Scrivener, *accepted*.

### 参考解説書等

1. 山城恵作, 安岡丈博, 西田治男, 福岡八女 竹の粉碎と樹脂ファイバーへの応用. *粉体技術*, **7(10)**, 949-955 (2015).
2. 西田治男, 山城恵作, 安岡丈博, 特集バイオイノベーションと高度利用-未利用資源「竹」からのノンタール・抗菌性竹酢液. *ケミカルエンジニアリング*, **61[2]**, (2016). *in press*.

### 参考特許出願/登録特許/登録実用新案

1. 発明の名称： 側溝蓋  
発明者： 西田治男、山城恵作、安岡丈博  
実用新案登録番号： 第 3178915 号 (2012.9.12)
2. 発明の名称： 竹酢液の製造方法  
発明者： 西田治男、山城恵作、安岡丈博  
特許公開番号： 特開 2014-148630 (2014.8.21)
3. 発明の名称： 側溝蓋  
発明者： 西田治男、山城恵作、安岡丈博  
特許公開番号： 特開 2014-173280 (2014.9.22)
4. 発明の名称： 複合成形体  
発明者： 西田治男、山城恵作、安岡丈博  
特許公開番号： 特開 2015-000921 (2015.1.5)

5. 発明の名称： 竹の熱処理装置  
発明者： 西田治男、安岡丈博、山城恵作  
特許登録番号： 第 5713413 号 (2015.3.20)

## 謝辞

本研究を行うにあたり、終始懇切丁寧な御指導、御鞭撻頂きました、九州工業大学大学院生命体工学研究科の西田治男教授、白井義人教授、安藤義人准教授、附木貴行研究員、脇坂港准教授に感謝の意を表します。また、様々なサポートをして頂きました、研究室の皆様にお礼を申し上げます。