

### 3 牡蠣筏で使用された竹の樹脂用補強材としての再利用

花ヶ崎裕洋, 田平公孝, 遠藤貴士\*

Reuse bamboo used in oyster raft as reinforcing material of resin

HANAGASAKI Hiromi, TAHIRA Kimitaka and ENDO Takashi

Bamboo, widely distributed in various parts of Japan, it has been used to life as a familiar material from the old days. In Hiroshima Prefecture production of oysters has been actively carried out, bamboo has been used for some of the raft to be used for farming of oysters. In this study, the bamboo used in the oyster raft to nanofibers in a wet disk mill, was reused as reinforcing material of polypropylene. In addition, it performed chemical composition analysis of bamboo used in oyster raft, the comparison was performed of the components of the bamboo that were not used in the sea and the components of the bamboo that were used in few years the sea. It was obtained the possibility that the bamboo used in the oyster raft were able to be reused as reinforcing material of polypropylene. In addition, the result was obtained that the bamboo used in the oyster raft were not changed in the amount of cellulose, hemicellulose and lignine.

キーワード: 牡蠣筏, 竹, セルロースナノファイバー, ポリプロピレン

#### 1 緒 言

竹は日本各地に広く分布し、身近な資材として古くから生活に利用されている。広島県は牡蠣の生産が盛んであるが、牡蠣の養殖に使われる筏の一部は竹が使用されている。この牡蠣筏は数年で廃棄されることが多く、牡蠣筏で使用された竹の廃棄量は広島県内で年間数千トンに上ると推定されている。

牡蠣筏の竹は海で使用されていたため塩分濃度が高く、有機物量が多いといった問題点はあるが、パーティクルボードの材料に使われるなど再利用が進められている。本研究では牡蠣筏で使用された竹を粉砕し湿式ディスクミルによるナノファイバー (NF) 化を行い、ポリプロピレン (PP) 用補強材として再利用する検討実験を行った。また、牡蠣筏竹粉の成分化学分析を行い、数年間海で使用された竹の構成成分が海で使用されていない広島県産竹粉と比較して変化が生じているか実験を行った。



図1 牡蠣筏で約4年間使用された竹  
(広島県呉市阿賀漁協提供)

#### 2 実験方法

##### 2.1 牡蠣筏竹のナノファイバー化とポリプロピレン樹脂との混練

牡蠣筏で使用された竹は、瀬戸内海で約4年間筏として使用された竹を実験に用いた。広島県産竹は広島県立総合技術研究所林業技術センター (広島県三次市) に生えていた竹 (孟宗竹) を実験に用いた。図1に牡蠣筏で使用された竹を示す。牡蠣筏で使用された竹は、付着物により表面全体が黒ずんでいる様子が見られた。

牡蠣筏竹と広島県産竹を105℃で24時間乾燥させ、ハンマー式チップ粉砕機を用いて粉砕し、250μmのメッシュを通して竹粉とした。(レーザー回折式粒度分布計で測定した平均粒子径 約100μm) 250μmのメッシュを通した竹粉を5wt%の割合で純水に分散させ、湿式ディスクミル (増幸産業 マスコロイダー) を用いて開繊処理し、幅がナノオーダーのファイバーとした。(レーザー回折式粒度分布計で測定した平均粒子径 約5~15μm) 開繊処理した竹ナノファイバー (NF) 分散液の水溶媒を遠心分離機を用いてt-ブチルアルコールに置換し、真空凍結乾燥器を用いて真空凍結乾燥させた。図2に湿式ディスクミルで開繊処理した後、真空凍結乾燥した竹NFの走査型電子顕微鏡画像を示す。

混練押出機 (東洋精機製作所 ラボプラストミル) を用いて、PP (日本ポリプロ ノバテック MA3) 粉体70wt%, 竹粉 (250μmメッシュ通過) 25wt%, マレイン酸変性PP (化薬アクゾ カヤブリッド 006) 5wt%の割合で混練しペレット化した後、小型射出成形機 (アイオー・エム ベビープラス) を用いて曲げ試験片, 引張試験片を作製し、強度試験を行った。同様に、PP

\*産業技術総合研究所機能化学研究部門

85wt%，真空凍結乾燥した竹 NF 10wt%，マレイン酸変性 PP 5wt%の割合で混練した樹脂についても強度試験を行った。図3に湿式ディスクミルで開繊処理した後，真空凍結乾燥した牡蠣筏の竹 NF を 10wt%配合した PP の試験片の画像を示す。

## 2.2 広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉の成分化学分析

250 μmのメッシュを通した竹粉を用いて純水による溶出試験を行い，イオンクロマトグラフィーによる塩化ナトリウムの定量試験を行った。また，竹粉を約 600℃で 24 時間燃焼させ，有機物を取り除いた後の灰分の定量試験を行った。燃焼後の灰分を走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型エックス線分析装置 (SEM/EDX) を用いて構成元素の簡易定量を行った。

竹粉をトルエン-エタノール抽出し，抽出物の割合を求めた。抽出後の竹粉に 72%硫酸を加えて多糖成分の膨潤，溶解を行った後，硫酸濃度が 3%になるように水で希釈し，煮沸してクラソンリグニンの割合を求めた。トルエン-エタノール抽出後の竹粉に亜塩素酸ナトリウム，酢酸を加えて約 80℃で 1 時間加温し，この操作を数回繰り返してホロセルロースを作製した。

得られたホロセルロースを 17.5%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬させ，溶解するものを取り除いた残差から α-セルロースの割合，溶解量からヘミセルロースの割合を求めた。また，亜塩素酸ナトリウム，酢酸処理後のホロセルロースを 72%硫酸により加水分解した後，高速液体クロマトグラフィーを用いて単糖の構成比を求めた。図4に成分化学分析のフローチャートを示す。

## 3 実験結果および検討

### 3.1 竹粉/竹ファイバーを配合した PP の強度試験

各試験体の曲げ強度の結果を図5に，曲げ弾性率の結果を図6に示す。各試験体の引張強度の結果を図7に，アイゾット衝撃試験 (ノッチあり) の結果を図8に示す。強度試験は，曲げ試験，引張試験で各 10 体，アイゾット衝撃試験で各 20 体行った。広島県産の竹粉を 25wt%加えた PP に比べ，牡蠣筏の竹粉を 25wt%加えた PP の曲げ強度，曲げ弾性率は少し低い値を示したが，広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉で同程度の補強効果を示した。広島県産の竹粉を 25wt%加えた PP に比べ，牡蠣筏の竹粉を 25wt%加えた PP で引張強度が低下していた。また，広島県産竹粉を 25wt%加えた PP に比べ，牡蠣筏の竹粉を 25wt%加えた PP でアイゾット衝撃値のばらつきが大きい結果が得られた。牡蠣筏の竹の表面には付着物が付いており，この付着物が引張強度の低下，アイゾット衝撃値のばらつきの原因となったことが考えられる。湿式ディスクミルを用いてナノファイバー化させた広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉を 10wt%加えた PP で比較すると，曲げ強度，引張強度，アイゾット衝撃値で大きな違いは見られなかった。湿式ディスクミルを用いてナノファイバー化させることにより，付着物の影響を小さくすることができる可能性がある。

### 3.2 牡蠣筏竹粉の成分化学分析結果

表1に広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉の成分化学分析結果を示す。表2に高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いたホロセルロースを硫酸加水分解した後の単糖の構成比を示す。

図2 NF 化した竹粉の走査型電子顕微鏡画像  
左：広島県産竹粉 右：牡蠣筏の竹粉



図3 NF 化した牡蠣筏竹を配合した PP  
左：引張試験片 右：曲げ試験片

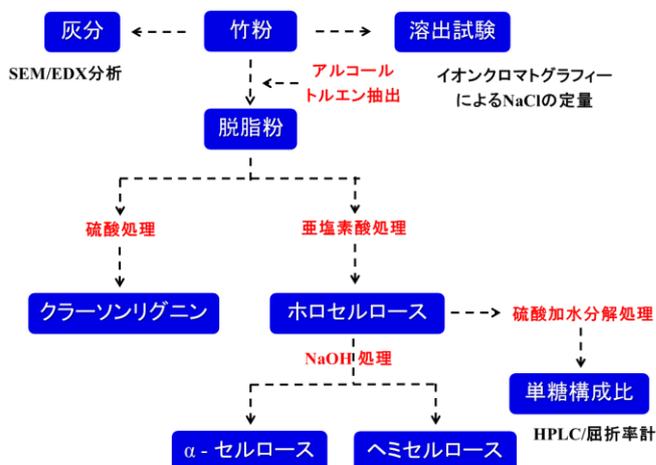


図4 広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉の成分化学分析のフローチャート

3 牡蠣筏で使用された竹の樹脂用補強材としての再利用

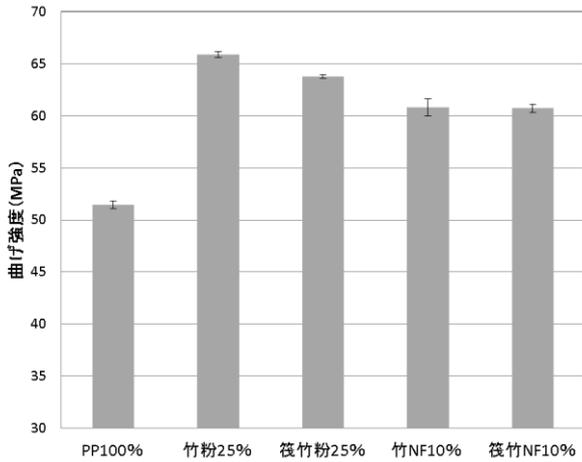


図5 各試験体の曲げ強度

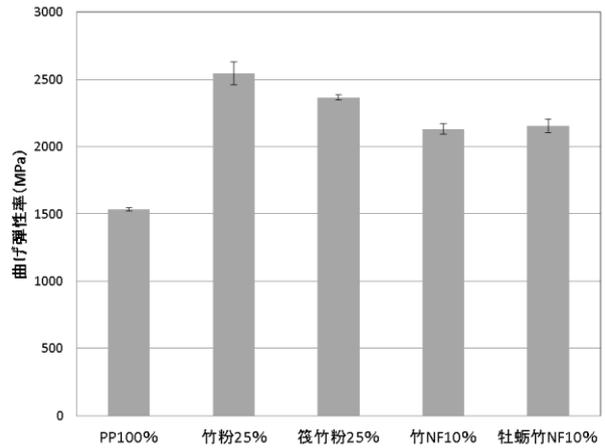


図6 各試験体の曲げ弾性率

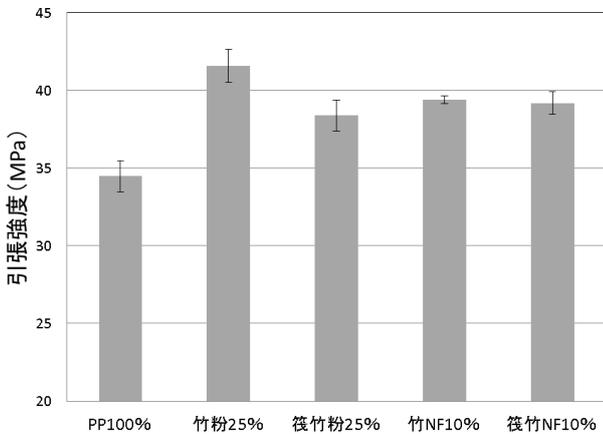


図7 各試験体の引張強度

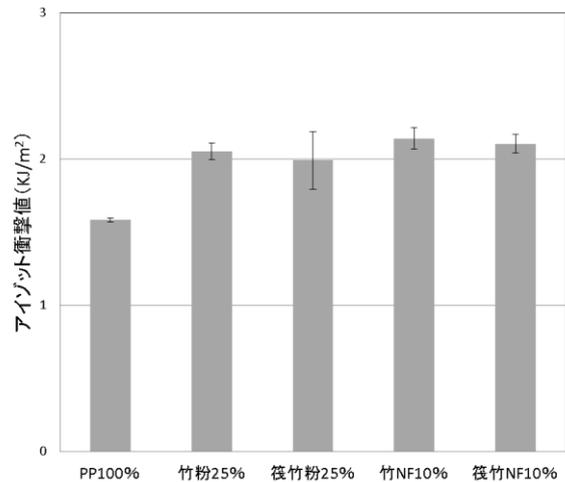


図8 各試験体のアイゾット衝撃値

表1 広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉の成分化学分析結果

単位 %

|        | 塩化ナトリウム | 灰分  | トルエン-エタノール抽出物 | リグニン | セルロース | ヘミセルロース |
|--------|---------|-----|---------------|------|-------|---------|
| 広島県産竹粉 | 0.094   | 1.3 | 7.80          | 23.8 | 48.5  | 24.6    |
| 牡蠣筏竹粉  | 0.37    | 1.6 | 2.47          | 24.3 | 48.7  | 24.1    |

表2 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) を用いた硫酸加水分解したホロセルロースの単糖構成比

|        | 単位 %   |       |
|--------|--------|-------|
|        | 広島県産竹粉 | 牡蠣筏竹粉 |
| グルコース  | 69     | 68    |
| キシロース  | 30     | 31    |
| アラビノース | 1.2    | 1.1   |

\*セロビオース, ガラクトース, マンノースは検出されず

表3 竹粉の灰分の SEM/EDX を用いた簡易定量の結果

単位 %

|    | 広島県産竹粉 | 牡蠣筏竹粉 |
|----|--------|-------|
| C  | 7.3    | 4.2   |
| O  | 35     | 38    |
| Na | 4.7    | 11    |
| Mg | 3.7    | 12    |
| Si | 7.1    | 2.1   |
| P  | 6.0    | 1.7   |
| S  | 2.0    | 13    |
| Cl | 0.1    | 0.1   |
| K  | 27     | 2.1   |
| Ca | 3.6    | 12    |
| Fe | 1.3    | 1.5   |

表3に竹粉の灰分のSEM/EDXを用いた簡易定量分析の結果を示す。SEM/EDXを用いた定量分析値は、5回測定の平均値を示した。

広島県産竹粉に比べ、牡蠣筏竹粉はトルエン-エタノール抽出物の量が低下していたが、リグニン、セルロース、ヘミセルロース構成比に大きな違いは見られなかった。高速液体クロマトグラフィーを用いたホロセルロースの単糖構成比についても広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉で大きな違いは見られなかった。竹は、海で数年間使用される間に油に近い成分は溶出するが、リグニン、セルロース、ヘミセルロースの構成比に変化は起こらないことが推測される。溶出試験後のイオンクロマトグラフィーによる塩化ナトリウムの定量実験では、広島県産竹粉に比べ牡蠣筏竹粉は塩化ナトリウム量が約4倍となっていたが、樹脂混練機等の装置の劣化を引き起こす量ではないと考えられる。牡蠣筏の竹粉は広島県産竹粉に比べ、灰分量が増加していた。灰分に含まれる元素の構成比は、広島県産竹粉に比べ牡蠣筏竹粉ではナトリウム、マグネシウム、硫黄、カルシウムで増加しており、ケイ素、カリウムで減少している結果が得られた。竹は微量成分としてケイ素、カリウムを多く含むが、牡蠣筏として使用されている間に海水によって流れ出ることが考えられる。

## 4 結 言

本研究では、牡蠣筏で使用された竹をポリプロピレン用の補強材として再利用する検討実験を行った。また、牡蠣筏の竹粉と広島県産竹粉の成分化学分析を行った。その結果、以下のことがわかった。

- (1) 広島県産の竹粉を25wt%加えたPPに比べ、牡蠣筏の竹粉を25wt%加えたPPの曲げ強度、曲げ弾性率は同程度の補強効果を示した。
- (2) 広島県産の竹粉を25wt%加えたPPに比べ、牡蠣筏の竹粉を25wt%加えたPPで引張強度が低下していた。また、広島県産竹粉を25wt%加えたPPに比べ、牡蠣筏の竹粉を25wt%加えたPPでアイゾット衝撃値のばらつきが大きい結果が得られた。
- (3) 湿式ディスクミルを用いてナノファイバー化させた広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉と比較すると、曲げ強度、引張強度、アイゾット衝撃値で大きな違いは見られなかった。
- (4) 広島県産竹粉に比べ、牡蠣筏竹粉はトルエン-エタノール抽出物の量が低下していたが、リグニン、セルロース、ヘミセルロース構成比に大きな違いは見られなかった。
- (5) 高速液体クロマトグラフィーを用いたホロセルロースの単糖構成比は、広島県産竹粉と牡蠣筏竹粉で大きな違いは見られなかった。
- (6) 溶出試験後のイオンクロマトグラフィーによる塩化ナトリウムの定量実験では、広島県産竹粉に比べ牡蠣筏竹粉は塩化ナトリウム量が約4倍となっていた。
- (7) 灰分に含まれる元素の構成比は、広島県産竹粉に比べ牡蠣筏の竹粉でナトリウム、マグネシウム、硫黄、カルシウムで増加しており、ケイ素、カリウムで減少していた。また、牡蠣筏の竹粉の方が灰分量が多い結果が得られた。

## 文 献

- 1) 近藤：木材学会誌, 54(2008), 107-115
- 2) B. L. Peng, N. Dhar, H. L. Liu and K. C. Tam: The Canadian Journal of Chemical Engineering, 89(2011) 1191-1206
- 3) 磯貝：セルロースの材料科学, 東京大学出版会(2001)
- 4) 磯貝：東京大学農学部演習林報告, 126, 1-43(2001)
- 5) 齋藤, 廣田, 田村, 磯貝：第59回日本木材学会大会研究発表要旨集, 58(2009)
- 6) 岩本, 山本, 遠藤：第64回日本木材学会大会研究発表要旨集, 51(2014)
- 7) 北野, 安藤, 中坪, 矢野：第64回日本木材学会大会発表要旨集, 102(2014)
- 8) 伊佐, 佐野, 鈴木, 小島, 伊藤, 牧瀬, 岡本：第64回日本木材学会大会研究発表要旨集, 164(2014)
- 9) 花ヶ崎, 田平, 羽原：第64回日本木材学会大会研究発表要旨集, 172(2014)
- 10) 野上, 川端, 遠藤：第65回日本木材学会大会研究発表要旨集, 91(2015)
- 11) 花ヶ崎, 田平, 羽原：第65回日本木材学会大会研究発表要旨集, 171(2015)
- 12) 小島, 小堀, 鈴木, 石野, 伊藤, 牧瀬, 岡本：第65回日本木材学会大会研究発表要旨集, 171(2015)
- 13) 花ヶ崎, 田平, 遠藤：第66回日本木材学会大会研究発表要旨集, 199(2016)