

## フェノールによる竹材からのフィルム調製

瀬山智子<sup>1</sup>・水村麻由<sup>1</sup>

1 東京農業大学地域環境科学部

**要旨**：竹は、成長が早い利点もあるが、放置竹林の問題点もある。また、管理されている竹林からも整備に伴い竹材が発生することから、竹材の有効利用が求められている。本研究では、フェノールを溶媒として木材を液化する際に、木材成分の中でもリグニンが先に溶解することに着目した。竹材にもこの手法を応用し、セルロース残渣の回収を試みた。竹粉末 0.8 g にフェノール 80g を加え、152°C まで反応温度を上昇させた時に得られた残渣は、吸引ろ過によりフィルム状に成形が可能であった。反応後の残渣にはリグニンは含まれず、フィルムの基板面の方が親水性であった。さらに、走査型電子顕微鏡の観察から、表面は空気面の方が基板面より平滑であり、内部は層状の構造であった。よって、フェノールを溶媒としたセルロース素材を得る手法として期待される。

**キーワード**：モウソウチク、セルロース、フィルム、フェノール

### Film preparation from bamboo by phenol dissolving

Tomoko SEYAMA<sup>1</sup> and Mayu MIZUMURA<sup>1</sup>

Faculty of Regional Environment Science, Tokyo University of Agriculture

**Abstract**: Bamboo woods are required to be utilized not only because bamboo forests increase very fast but because in some cases cut bamboo comes out from tendered bamboo forest owing to the maintenance of the forest. In this study the fact that lignin resolved first among the wood when the wood was liquefied was focused on, and the same method will be used for bamboo wood. As a result, lignin was not detected among the tendered bamboo. A film was formed by suction filtration under the condition of powder 0.8g, phenol 80g, and 152 degrees Celsius. The board surface was more hydrophilic. Also we found that the air surface was more smooth than the board surface and the inside of it was shown layered structures. As a result it is expected that the method of obtaining cellulose from bamboo can be developed in the future.

**Key-word**: *Phyllostachys pubescens*, cellulose, film, phenol

### I はじめに

竹は、軽さと弾力性を兼ね備えていることから、我々の生活の中で様々に利用されてきた。その後、プラスチック製品の普及に伴い、次第にその利用は減衰した。さらに、竹林の管理を担う人手の不足によって放置竹林が増加し、林地や住宅地へ侵入することによる弊害生じたため、竹材の有効利用が言及されてきた(1)。竹は、樹木に比べて成長が早く、地下茎により生育範囲を拡大させることから、一度、放置竹林となった場合は管理がより難しい(4, 5)。しかし、近年の脱プラスチックを促進する動向や再生可能資源として利用するための加工や変換技術が向上したこともあり、成長が早いことを利点として捉え、竹の天然素材としての利用価値が再び注目され始めている(4, 5)。

放置竹林の対策として伐採した後の竹材の利用方法が着目されやすいが、竹の子生産を目的とした管理されている竹林においても、林内の整備に伴い毎年大量の竹材が発生する。持続的な竹の子生産のためには、若い親竹を残し、竹の子の発生数が少ない4年目以降の竹を伐採する必要がある。したがって、いずれの竹林においても竹材の有効利用が求められている。

そこで本研究では、日本国内で最も広い面積を占めているモウソウチクに着目し、竹の主要成分の一つであるセルロースを竹試料から調製する方法を検討した。草本植物や木本植物から主要構成成分であるセルロースを単離する手法は様々であり、本研究では、液化の手法に着目した。液化する条件を少し温和に設定することにより、残渣としてセルロースを得ることができないかを検討し

た。木材を液化する手法として、フェノールにより溶解させることによりプラスチックを調製することを目的とした白石ら(2, 3, 6)の研究が報告されている。主要構成成分は、リグニン、ヘミセルロース、セルロースの順に溶解することから、リグニンが最初に溶解するこの手法を竹試料にも応用した。完全に溶解させる時よりも温和な条件とすることにより、リグニンを先に溶解させてセルロースの残渣を得ることを試みた。さらに、残渣を回収する際にフィルム状に成形が可能であったことから、フィルムが成形可能な条件についても検討し、得られたフィルムの特性を併せて解析した。

## II 材料と方法

1. 材料 静岡県南伊豆地方の管理されている竹林(図-1)から提供していただき、モウソウチク(*Phyllostachys pubescens*)の新竹(1年目)の稈を使用した。なお、節は除去した。



図-1. モウソウチクの竹林

Fig.1 A bamboo forest of *Phyllostachys pubescens*

2. 試料の調製 モウソウチクは、乾燥させた後、卓上ボール盤とワンダーブレンダーにより粉碎した。粒径を揃えるために、ふるいを用いて40-80メッシュに調整した竹粉を試料とした。また、溶解に用いる試薬はフェノールとし、触媒として硫酸を用いた。

3. フェノールによる反応とフィルムの調製 竹粉0.4, 0.8 および 3.2g にフェノール 80g と硫酸 0.24g をそれぞれ加え、マントルヒーターで加熱した。温度は、140, 152 および 175℃とし、各1時間反応させた。放冷後、ガラスフィルター(1GP16)を用いて吸引ろ過により残渣を回

収した。その後、フェノールを除去するためにエタノールで洗浄し、ドラフト内でエタノールを揮散させることにより常温で24時間乾燥させた。乾燥後の試料に、フロログルシン・塩酸溶液を滴下し、呈色の有無を確認した。

4. フィルムの表面特性 フィルムの空気面とガラスフィルターに接していた基板面の接触角をそれぞれ測定した。フィルム試料は、測定環境を一定に保つため、測定する24時間以上前に恒温恒湿室に静置させて温度と湿度を安定させた。接触角の測定には、液滴法の拡大映像法を用いた。試料をスライドガラス上に固定し、純水を静かに1μl滴下して15秒後の画像を撮影した。下記の式を用いて接触角を算出し、ぬれ性を評価した。

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h/r)$$

5. フィルムの構造と元素分析 光学顕微鏡(BX50, OLYMPUS)の簡易偏光を用いてフィルム中の結晶構造を観察した。さらに、走査型電子顕微鏡(SU1510, HITACHI)によりフィルムの表面である空気面と基板面、そして断面の構造を観察した。フィルム試料は試料台に両面テープで固定し、白金パラジウムにより金属コーティングした。なお、加速電圧は7kVとし、真空度は低真空の条件とした。元素分析では、走査型電子顕微鏡に装着しているエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いた。加速電圧7kV、プローブ電流70pA、フォーカス位置15mmの条件で元素固有のX線を検出した。また、画像中の元素の局在を示すマッピングも試みた。

## III 結果と考察

1. フィルム調製の条件 竹粉試料からフィルムを調製することが可能であったのは、試料0.8g、フェノール80g、温度152℃の条件の時であった。得られたフィルムを図-2に示した。表面は、わずかに光沢があり半透明であった。



図-2. 竹試料から調製したフィルム

Fig.1 A film prepared from bamboo powder

竹材におけるフェノールによる溶解温度を確認するために、フィルムが形成されるよりも低温と高温の条件も

検討した。反応温度を 140°C に低くした場合には、残渣は白色になり、フロログルシン・塩酸反応でも呈色しなかったことから、リグニンが溶解したと判断した。しかし、吸引ろ過の際に粉状のままであり、フィルムは形成されなかった。152°C で反応させた残渣と比較して分解が進んでおらず、解繊されなかったために層状に堆積できなかったと考えられる。一方、反応温度を 175°C に高くなった場合には、試料はすべて溶解したため、残渣は得られなかった。次に、反応温度を 152°C として試料の量を変えた場合、0.4g では 0.8g の試料を用いた時よりも溶解が進み、回収の際にフィルムは形成されたが、薄すぎたために回収は困難であった。

さらに、反応量を増やした場合について、溶解性とフィルム形成を確認した。まず、竹粉 3.2g、フェノール 90g、硫酸 0.26g とした場合は、上述の 140°C の時と同様に粉状のままであり、フィルム形成には至らなかった。つづいて、竹粉 3.2g、フェノール 200g、硫酸 0.6g の割合としたところ、フィルムは形成されたが、脆く、透明度も低下した。

また、溶媒が再利用可能であるか検討した結果、フィルムが形成された条件下において、1 回目では厚さが 0.01mm であり、2 回目では 0.03mm であったため、約 1.5 倍の厚さになった。よって、同条件でも厚いフィルムが形成されることが明らかとなった。

したがって、温度、試料と溶媒の量比および溶媒の再利用によって、得られる残渣一つ一つの形状が異なるため、半透明のフィルム形成に大きく影響することが明らかとなった。吸引ろ過による回収の際に空気面の凹凸が小さく、内部で層状に堆積する微繊維が得られることにより半透明のフィルムが形成されると考えられる。

**2. フィルムの特性** 接触角を測定した結果、空気面では  $72.7 \pm 12.6^\circ$  であったのに対し、基板面では  $57.7 \pm 6.2^\circ$  であり、基板面の方が親水性であった。よって、フィルムが形成される面によって表面特性に差が生じることが明らかになった。液滴の画像を図-3 に示した。また、接触角の測定値のばらつきが大きかったことから分解残渣のサイズが不均一であることが示唆された。今後はより平滑な表面を形成させられるような残渣を得られるような条件の精査が必要である。

次に、光学顕微鏡を用いてフィルムを観察した。その結果、透過光により、繊維状の構造が観察され、多層に堆積していることが示唆された。さらに、簡易偏光により、フィルム内の繊維状構造が偏光を示すことを確認したことから、セルロースの結晶構造であると推察した。

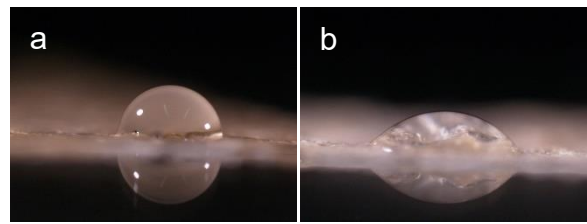


図-3. フィルムの空気面 (a) と基板面 (b) の液滴像

Fig.1 Images of droplet on air (a) and board (b) surface of the film

なお、フロログルシン・塩酸反応によりリグニンの有無を確認した結果、着色されなかった。よって、本研究のフィルム形成条件ではリグニンが溶脱していると判断した。

さらに、接触角を測定した際に空気面と基板面において繊維の堆積状態が異なっていることが示唆されたため、走査型電子顕微鏡により詳細に構造を観察した。その結果、表面構造では、空気面の方が基板面よりも平滑であった (図-4 a)。一方、基板面は剥離や亀裂等の損傷があり (図-4 b)、ガラスフィルターから取り出す際に凹凸が大きくなった可能性が高い。よって、このような表面粗さが、接触角に影響をおよぼしたと考えられる。また、空気面では、束状の繊維が堆積した構造が観察された (図-4 a)。一方、断面は層状の構造であった (図-5)。よって、図-4 a で示した繊維が何層にも密着して堆積することによりフィルムの成形が可能になったと考えられる。フェノールと試料の量比を変えた反応条件の中では、残渣が得られてもフィルムに成形できなかったこともあった。したがって、密着した堆積が可能なサイズの繊維化がフィルムの成形には不可欠であることが明らかとなった。さらに、空気面に繊維構造ではない顆粒状の構造が観察されたため、元素を分析した。その結果、Si が検出された。電子顕微鏡像と Si の局在を合せたマッピング画像 (図-6) を取得したところ、顆粒状の構造と一致した。なお、図-6 に示した黒色の点が Si を示していることから、残留した Si が表面の粗さやフィルムの不均一さに影響を与えていると考えられる。繊維だけでなく残留物によるこのような不均一さは、表面の凹凸を大きくすることに加えてフィルムの強度の低下や割れを招く恐れがある。そこで、表皮と柔細胞に分けて部位別の Si の含有量を測定した。その結果、表皮のスペクトルから Si が検出された。

したがって、Si の影響を抑えるためには、表皮を除去

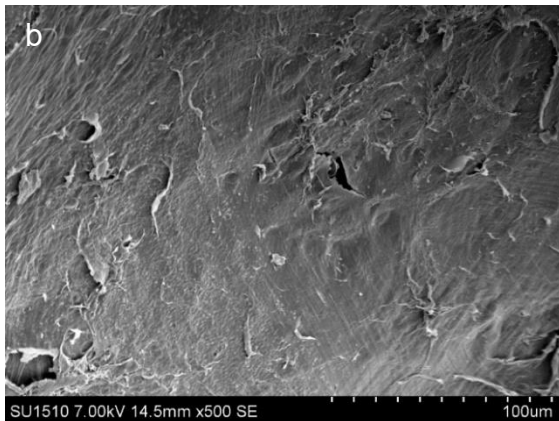
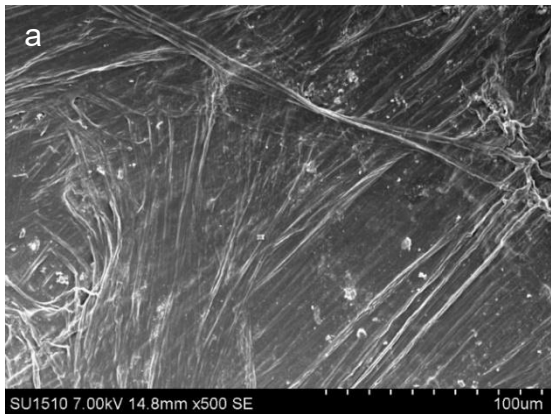


図-4. フィルムの空気面 (a) と基板面 (b) の走査型電子顕微鏡像

Fig.4 Images of air (a) and board (b) surface of the film using scanning electron microscopy

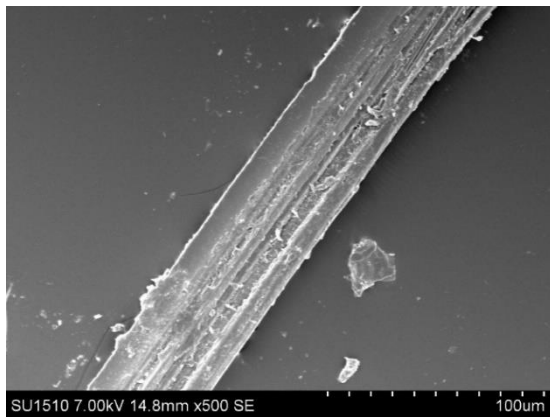


図-5. フィルム断面の走査型電子顕微鏡像

Fig.5 A cross sectioned image of the film using scanning electron microscopy

してから用いることや、溶解後に残渣を回収する前に Si を除去する方法を確立すること等の工夫が必要である。

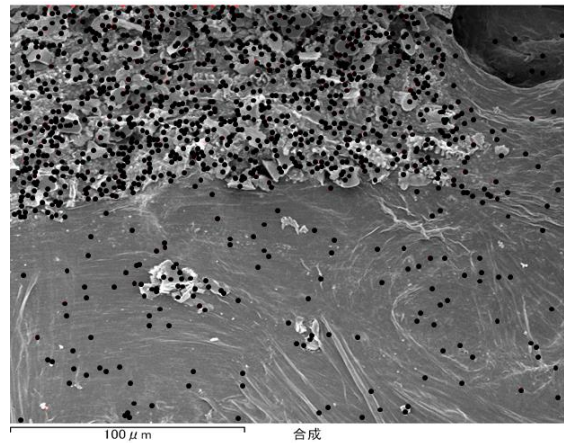


図-6. 空気面上の Si の局在

Fig.6 Localization of Si (black dots) on air surface of the film detected by EDX and SEM

#### IV おわりに

フェノールを溶媒として竹試料からフィルム状の構造物を吸引ろ過という簡易な手法により成形することが可能であった。また、試料とフェノールの量比を変化させることにより、得られる残渣の形状や量が変わることが明らかとなった。したがって、常圧下の加熱によって反応が進行するため、セルロース残渣やセルロース素材を得る手法として有用であると期待される。今後は、Si の除去方法や残渣のサイズをより均一化する条件等を検討する予定である。

**謝辞:** 試料を提供していただいた、一条竹の子村の清水秀樹様、清水真由美様、山本剛様に厚く御礼申し上げます。

#### 引用文献

- (1) 林野庁 (2018) 平成 30 年度版 森林・林業白書. 林野庁, 東京: 137-138
- (2) 白石信夫 (1997) 木材の液化と二, 三の応用. 日本油科学会誌 46(10): 1227-1316
- (3) 白石信夫 (2000) ウッドケミカルの最新技術. シーエムシー, 東京: 227-256
- (4) 内村悦三 (2005) タケと竹を活かす. 林業改良普及双書, 東京: 196pp
- (5) 内村悦三 (2009) 現代に生かす竹資源. 創森社, 東京: 217pp
- (6) 吉岡まりこ, 白石信夫 (2014) 液化木材の成形加工と工業製品への展開. 塑性と加工 55(637): 103-107