研究論文

糖化残渣を充填したポリ乳複合材料の機械的特性に及ぼす ホロセルロース糖化率の影響

伊藤 一志^{*1}, 高橋 武彦^{*1}, 森 英明^{*2}

Effects of Holocellulose Saccharification on the Mechanical Properties of
Poly (lactic acid)-Based Green Composites Prepared with Enzymatic Saccharification Residue

Kazushi ITO^{*1}, Takehiko TAKAHASHI^{*1} and Hideoaki MORI^{*2}

The efficient use of lignocellulosic residue generated from bio-ethanol production is important for transition into a sustainable society. The proportion of lignin depend on plant species and hydrolysis reactivity of enzymatic saccharification treatment in bio-ethanol production. If poly (lactic) acid (PLA) green composites were prepared with lignocellulosic residue, they have merit as carbon-neutral materials. In this study, to investigate the effect of the residue surface and lignin fraction on the mechanical properties of the PLA composites, first, the effect of the hydrolysis reaction time of the lignocellulosic residue was analyzed. Field emission scanning electron microscopy analysis showed microspores on the residue surface, which increased with the hydrolysis reactivity. The PLA composites were prepared with injection molding, and their tensile strength increased with the saccharification treatment time, possibly because of physical anchoring due to the presence of microspores on residue.

Keywords : Poly (lactic) acid, Composites, Lignin, Mechanical properties, Lignocellulosic residue, Saccharification treatment.

1. 背景

近年では、地球環境問題および循環型社会の形成を目指した社会的背景から、生分解性高分子材料に植物バイオマスを充填したグリーンコンポジットと呼ばれる高分子複合材料に関する研究が進められている。植物バイオマスを充填する利点はカーボンニュートラルな資源であるため、製造および廃棄工程の環境負荷を低減できることである。さらに、ケナフならびに竹、ジュートなどの天然繊維を充填したグリーンコンポジットは、高分子母材単体に比べて機械的特性の向上や生分解性の促進などが報告されており、複合材料の機能性向上にも有効である^{1,4)}。また、天然繊維だけでなく、製紙およびパルプの製造で排出される残渣⁵⁾、バイオ燃料の製造における残渣を充填した報告もある⁶⁾。さらに、それらのグリーンコンポジットは石油由来よりも植物由来高分子を母材とすることで、環境負荷のより低い複合材料の開発が可能となる。

ポリ乳酸 (PLA) は最も代表的な植物系生分解性高分子であるため、天然繊維を充填したPLA複合材料に関する様々な報告がなされている^{1,2)}。しかしながら、バイオ燃料における残渣

を充填した報告は極めて少なく、充填量に関する議論に留まっている⁶⁾。国内外において、今後バイオリファイナリーの取り組みが活発化することは明らかであり、排出される残渣の増大も十分に予想される。残渣を充填材として用いた場合には、廃棄物処理に伴う環境負荷ならびに処理コストの低減、残渣の資源化により商業的価値を付加できるなどの利点が挙げられ、バイオリファイナリーの促進にも繋がるため、その社会的意義は大きい。さらに、残渣およびPLAはともにカーボンニュートラルであるため、作製した複合材料およびその製品は燃焼廃棄物処理においても環境負荷が小さくなる。そのため、残渣/PLA複合材料は有用な複合材料となる可能性があり、その機械的特性および熱的特性などを明らかにすることは重要である。

バイオ燃料の原料となるリグノセルロース系バイオマスはセルロース、ヘミセルロース、リグニンの成分から主に構成されている⁷⁾。セルロースはグルコースが β -1, 4-グリコシド結合を形成した繊維状分子であり、細胞壁中ではセルロースミクロフィブリルを形成している⁸⁾。ヘミセルロースはセルロースミクロフィブリルに結合して、植物の1次および2次細胞壁で観察されている⁹⁾。そして、リグニンはフェニルプロパン構造を主要骨格とする化合物であり、バイオマスの機械的強度に重要な役割を担っている¹⁰⁾。リグノセルロース系バイオマスを原料としたバイオ燃料の製造方法は糖化酵素を用いてホロセルロース (セルロースおよびヘミセルロースの総称) を糖化处理により加水分解し、生成されるグルコースをエタノール発酵する方法¹¹⁾が提案されている。その製造方法では、リグニンおよび未糖化のホロセルロースが糖化残渣として排出され、処理方法および原料によりリグニンとホロセルロースの含有率が異なる

平成30年2月6日受付; 平成30年4月15日受理

1 秋田県立大学システム科学技術学部

〒015-0055 秋田県由利本荘市土谷海老ノ口84-4

Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University 84-4 Ebinokuchi Tsuchiya Yurihonjo, Akita 015-0055, Japan

2 株式会社奈良機械製作所

〒143-0002 東京都大田区城南島2-5-7

Nara Machinery Co., Ltd. 2-5-7 Jonan-Jima, Ohta-ku, Tokyo 143-0002, Japan

る。また、一般に糖化処理の進行度合はホロセルロース糖化率として示されており、糖化反応の進行に伴いホロセルロース糖化率は高くなる。

バイオマスの成分とグリーンコンポジットの機械的特性の関係について、Graupner¹²⁾ はリグニンを含まないバイオマスに比べて、含有するバイオマスを充填したグリーンコンポジットは機械的特性が向上することを報告しており、リグニンが界面接着性を強化する役割を担っているとしている。最近では、セルロースナノファイバー単体よりもリグニンを併用したPLA複合材料の引張強さが高くなることも報告されている¹³⁾。したがって、リグニンの含有量が複合材料の機械的特性に影響を与える可能性があるため、糖化残渣を充填した高分子複合材料の開発には、機械的特性の評価のみならず、ホロセルロース糖化率に着目することが重要となる。

高分子複合材料の機械的特性は高分子母材と充填材の界面接着性および分散性が重要である。一般にリグノセルロース系バイオマスの表面は親水性であり、工業用高分子材料は主に疎水性であるため、両者を用いた複合材料では界面接着性および分散性を良好にすることは困難である。そのため、バイオマスや高分子母材の改質が提案されている^{14,16)}。リグニンを対象とした処理方法では、親水基であるヒドロキシ基の処理やメタノールを用いた方法なども提案されている。両者の親和性以外にも糖化処理はホロセルロースを分解するため、表面構造の変化に伴う界面接着性への影響も考えられる。しかしながら、糖化残渣の表面に関する知見は少ないのが現状である。そこで本研究では、PLAに充填する糖化残渣のホロセルロース糖化率を変更し、その表面構造およびPLA複合材料の機械的特性を明らかにする。

2. 実験方法

2.1 糖化残渣および複合材料試験片の作製

糖化残渣の作製には振動式ミル¹⁷⁾により平均粒径が $60\mu\text{m}$ 程度まで粉碎処理したスギ粉末を用いた。スギ粉末および酢酸バッファを混合後、 50°C まで加熱して、セルラーゼ(Meiji Seika ファルマ株式会社、メイセラーゼ)を混合し、糖化処理を開始した。本実験での糖化処理時間は3, 12, 48時間とした。糖化処理後、綿布を用いて糖化残渣と糖化液を分離して、糖化残渣を自然乾燥した。糖化処理におけるリグノセルロースおよびセルロースの分解をFigure 1の模式図に示す。リグノセルロース系バイオマスであるスギ粉末のセルロースをセルラーゼによりグルコースに加水分解する。その際、グルコースは酢酸バッファへ溶解する。一方、リグニンはセルラーゼにより分解しないため、スギ粉末に比べて、糖化残渣ではその含有量が相対的に高くなる。ホロセルロース糖化率は、スギ粉末のホロセルロース量と酢酸バッファ中の糖量から算出した¹⁷⁾。糖量はシェールズ試薬を用いて分光光度計(株式会社日立ハイテクノロジーズ、U-3900H)により測定した。乾燥した糖化残渣はカッターミル(ミナト電機工業株式会社、PS-3000S)を用いて微細化した後、目開き $100\mu\text{m}$ のふるいを用いて分級した。二軸押出機(株式会社テクノベル、KZX25TW-60MG-NH)を用いて糖化残渣およびポリ乳酸(以下、PLA)ペレット(ユニチカ株式会社、テラマック TE-1030)を混練して糖化残渣/PLA複合材料(以下、SR/PLA)ペレットを作製した。

Figure 1 Schematic diagram of the enzymatic saccharification treatment of lignocellulosic biomass.

た。PLAの各物性は、比重1.24、融点 170°C である。PLAペレットに対する糖化残渣の充填率は、20, 30, 40wt.%とした。ペレットの混練条件は、投入部温度 180°C 、中間部温度 200°C 、出口温度 190°C 、回転数60rpmである。JIS 71621 BA試験片はSR/PLAペレットを 80°C の恒温槽で6時間乾燥後、射出成型機(日精樹脂工業株式会社、NP7-1F)により作製した。成形温度はノズル温度 180°C および金型温度 60°C とした。

2.2 スギ粉末および糖化残渣の粒度分布測定

水および界面活性剤の混合液にスギ粉末および糖化残渣を添加後、超音波洗浄機で10分間攪拌した。その後、日機装株式会社社製MT3300EX IIを用いて粒度分布を測定した。

2.3 示差熱-熱重量測定およびフーリエ赤外分光法測定

スギ粉末および糖化残渣の熱分解挙動を示差熱-熱重量測定装置(株式会社島津製作所、DTG-60)を用いて評価した。試験はJIS K 7120に準じて実施した。 80°C で6時間乾燥した試料をアルミニウムセルに約10mg入れた後、窒素雰囲気下において昇温速度を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、加熱温度範囲を 40°C から 500°C として測定した。熱分解温度は従来の報告^{14,18)}から試料の初期重量に対して5%重量減少した際の温度とした。

スギ粉末および糖化残渣の化学構造を評価するため、フーリエ赤外分光法測定(FT-IR)を実施した。測定装置にはフーリエ赤外分光光度計(日本分光株式会社、FT-IR-6300 type A)を用いて全反射法により測定した。測定条件は積算回数10回、スペクトルの波数分解能は 2cm^{-1} とした。なお、各試料ともに測定前に 80°C で6時間乾燥した。

2.4 引張試験

作製したPLAおよびSR/PLA試験片の機械的特性を調べるため、万能材料試験機(INSTRON, SERIES 3360)を用いて引張試験を行った。試験はJIS K 7161に準じて実施した。試験条件は引張速度 $10\text{mm}/\text{min}$ である。応力-ひずみ線図は測定した荷重-変位線図から試験片の断面積および並行部分の長さを用いて作成した。また、弾性率は応力-ひずみ線図のひずみ

が0.5%から1.0%における直線の傾きから算出した。

2.5 糖化残渣および複合材料試験片の破断面観察

糖化残渣の表面および各試験片の引張試験における破断過程を検討するため、電界放出形走査型電子顕微鏡（Hitachi High-Technologies Corporation, SEMEDX typeNまたはS-4300）により各試料を観察した。観察前にカーボン両面テープを用いて試料台に試料を固定して、イオンスパッタ装置を用いて試料表面をAuまたはPt-Pdで被膜した。

3. 実験結果および考察

3.1 ホロセルロース糖化率および粒度分布

各糖化時間におけるスギ粉末のホロセルロース糖化率をFigure 2に示す。縦軸はホロセルロース糖化率、横軸は糖化時間である。ホロセルロース糖化率は時間経過とともに緩やかに上昇しており、糖化時間3、12、48時間でのホロセルロース糖化率はそれぞれ40.1、46.5、49.0%であった。本実験におけるスギの構成成分は重量比でホロセルロース68.0%、リグニン31.5%、灰分0.5%としており¹⁷⁾、糖化率40.1、46.5、49.0%の糖化残渣では重量比のそれぞれ49.7、52.7、53.8%がリグニンとなる。

スギ粉末および分級後の糖化残渣における粒度分布をFigure 3に示す。50%平均粒径はスギ粉末で61.1 μm 、糖化率

Figure 2 Relationship between saccharification rate of holocellulose and saccharification time.

Figure 3 Particle size distributions of wood powder and SR with saccharification rate of 40, 47, and 49%.

Figure 4 SEM images of wood powder (a, e, and i) and SR with saccharification rate of 40 (b, f, and j), 47 (c, g, and k), and 49% (d, h, and l).

が40、47、49%の糖化残渣ではそれぞれ28.3、26.3、26.8 μm であり、糖化率の相違による平均粒径の顕著な差は見られなかった。スギ粉末および各糖化残渣の粒度分布はそれぞれ単一のピークであり、糖化残渣に比べて、スギ粉末のピークは幅が狭まっていた。

スギ粉末および糖化残渣における電子顕微鏡画像をFigure 4に示す。観察には50%平均粒径と同程度の粒径となっている各粉体を対象とした (a, b, c, d)。観察倍率を5000倍とした各画像では、スギ粉末および各糖化残渣の表面にき裂および凹凸が見られた。20000倍の観察倍率では、スギ粉末は各糖化残渣に比べて表面が滑らかであり、セルロースマイクロフィブリルと考えられる繊維が観察された (白矢印)。糖化残渣の表面においても、同様の繊維が見受けられた。さらに各糖化残渣の表面には微細孔の形成が見られた (黒矢印)。微細孔は糖化率の上昇に伴って増加している傾向となっており、セルロースの分解に起因していると考えられる。さらに、糖化反応は局部的に促進する箇所があり、その結果として微細孔が形成された可能性がある。複合材料の機械的特性は母材と充填材の界面接着性が大きく関与するため、その強化方法が報告されている¹⁹⁻²⁰⁾。その手法の一つとして、材料間の絡み合いを活かしたアンカー効果を付与する方法が挙げられる。本実験では、糖化残渣表面に微細孔が生じたことから、そのような効果がPLAと糖化残渣の界面に作用した可能性がある。

3.2 スギ粉末および糖化残渣における示差熱-熱重量同時測定

SR/PLA 試験片の作製工程における加熱処理が糖化残渣の熱分解に与える影響を調べるため、糖化残渣の示差熱-熱重量同時測定を実施した。スギ粉末および糖化残渣の熱分解曲線をFigure 5に示す。植物バイオマスを対象とした示差熱-熱重量同時測定において100℃以下の重量減少は、バイオマスに含まれる水分の蒸発に起因すると報告されている²¹⁾。そのため、スギ粉末および各糖化残渣において見られる100℃までの重量減少も同様の理由であると考えられる。また、スギ粉末に比べて糖化残渣の熱分解は低い温度で始まり、緩やかに進行した。熱分解が低い温度で開始した理由は、セルロースの一部が糖化反

Figure 5 TG curves of wood powder and SR with saccharification rate of 40, 47, and 49%.

Figure 6 Decomposition temperature of wood powder and SR with saccharification rate of 40, 47, and 49%.

応によって低分子化したためと考えられる。セルロースおよびヘミセルロースに比べて、リグニンは広い温度範囲で熱分解することが報告されており、その理由は熱安定性の異なる多様な酸素官能基から構成されているためである²²⁾。そのため、スギ粉末に比べて、リグニンを多く含有している糖化残渣は緩やかな熱分解を示したと考えられる。各糖化残渣を比較した場合、糖化率の高い糖化残渣ほど緩やかな熱分解を示したことも同様の理由であると考えられる。これまでにセルロースの熱分解は315°Cから400°Cで生じ、355°Cで著しい重量減少を示すことが報告されている²³⁾。本実験の各熱分解曲線は350°C付近で変曲点が見られ、この変化はセルロースの熱分解に起因していると考えられる。また、SR/PLA試験片の作製工程における処理温度は最高200°Cである。水分が蒸発すると見なされる100°Cから200°Cまでの各糖化残渣の重量減少はFigure 5から2%以下であり、さらに糖化残渣間での差異は僅かであった。したがって、SR/PLA試験片のホロセルロースおよびリグニンの成分比に及ぼす作製工程の影響はほとんどないと考えられる。

Figure 6に各試料の熱分解温度と糖化率の関係を示す。スギ粉末の熱分解温度は256°Cであり、糖化率40%の糖化残渣では熱分解温度が210°Cと低下した。その他の糖化率47、49%の糖化残渣では熱分解温度はそれぞれ220、237°Cであり、高い糖化率に伴い熱分解温度が高くなった。リグニンの熱分解における2次生成物が熱分解を抑制する可能性が報告されており²⁴⁾、リ

グニンの含有量が多い糖化残渣、すなわち糖化率の高い糖化残渣ではその2次生成物が増加して、熱分解温度が高くなった可能性がある。

3.3 スギ粉末および糖化残渣におけるFT-IRスペクトル

スギ粉末および糖化残渣における化学構造を検討するため、FT-IRによる分析を実施した。Figure 7にスギ粉末および糖化残渣におけるFT-IRスペクトルを示す。各試料において波数3300、2950、1510 cm^{-1} 付近に吸光度のピークが見られた。これらはリグノセルロース系バイオマスの特徴的なピークであり、それぞれヒドロキシ基(OH)、芳香族炭化水素基(CH)、芳香族骨格におけるC=Cの伸縮振動に由来している^{14,25)}。FT-IRスペクトルにおけるOHの吸収スペクトルは広い波数範囲で示されることが知られており、その理由として、遊離性OHおよび他の官能基と多様な水素結合を形成しているためと考えられる¹⁴⁾。実際に木材中ではリグニンはリグニンおよびホロセルロースとの水素結合の形成が知られている²⁶⁾。

母材であるPLAと糖化残渣の親和性を検討するため、リグニンにおける芳香族骨格C=Cに対するOHの吸光度比を各吸収ピークから算出した。Figure 8に各試料におけるOHの吸光度比と糖化率の関係を示す。糖化率が高くなるに伴ってOHの

Figure 7 FT-IR spectra of wood powder and SR with saccharification rate of 40, 47, and 49%.

Figure 8 Absorbance ratio of 3300 cm^{-1} to 1510 cm^{-1} of wood powder and SR with saccharification rate of 40, 47, and 49%.

吸光度比が低下した。これは糖化処理によりホロセルロースが分解したため、ホロセルロース由来のOHが減少したこと起因している。したがって、糖化率が高くなるに伴って親水性が低下した糖化残渣の表面は高分子母材との親和性が高まることから、母材中の分散性や界面接着が向上すると考えられる。さらにリグニンのOHは反応基として利用される官能基の一つである。例えば、Gordobilら¹⁴⁾は製紙業で排出されるクラフトリグニンのOHをアセチル化して、リグニンの熱的安定性を向上させている。よって、Figure 7 から糖化率49%の長時間糖化処理した糖化残渣においてもOHを確認できることから、上述の方法を糖化残渣にも適用できる可能性がある。このような観点は糖化残渣の材料利用においても重要であると考えられる。

3.4 PLAおよびSR/PLA試験片の引張試験

PLAおよび各充填率におけるSR/PLA試験片の応力-ひずみ線図をFigure 9に示す。ここでは糖化率49%の糖化残渣におけるSR/PLA試験片を対象とした。PLA試験片では約5%のひずみにおいて約57MPaとなり、その後応力が低下して破断した。PLA単体に比べて、充填率20%のSR/PLA試験片は破断ひずみが小さくなった。充填率30%および40%のSR/PLA試験片では破断ひずみの低下は顕著であり、充填率の増加に伴いSR/PLA試験片は脆性化した。本実験に用いたPLAは耐衝撃グレードであり、降伏点を示した後、破断する特徴がある。一般的なPLAは降伏前に破断し、その破断ひずみは3%から5%程度である^{6,27)}。そのため、一般的なPLAと比較した場合、SR/PLA試験片の破断ひずみは2%から6%であるため、顕著な相違が見られなかった。また、充填率40%のSR/PLA試験片ではひずみが1.3%までの応力-ひずみ線図の傾きはPLA試験片よりも大きくなった。

各糖化率の糖化残渣を用いたSR/PLA試験片の応力-ひずみ線図をFigure 10に示す。対象としたSR/PLA試験片における糖化残渣の充填率は40%である。結果として、各SR/PLA試験片の破断ひずみに顕著な相違は見られなかった。したがって、SR/PLA試験片の破断ひずみは、糖化率に関わらず糖化残渣の充填率に依存することが分かった。

Figure 11にSR/PLA試験片の機械的特性と糖化率の関係を示す。本実験で用いたPLAの引張強さは57.4MPaであり、

Figure 9 Stress-strain curves of PLA and SR/PLA composites with saccharification rate of 49%.

Figure 10 Stress-strain curves of PLA and SR/PLA composites with SR content rate of 40%.

(a) Tensile strength

(b) Elastic modulus

Figure 11 Relationship between mechanical properties of SR/PLA composites and saccharification rate: (a) tensile strength, (b) elastic modulus.

PLAと比較して各SR/PLA試験片では引張強さが低下した。Figure 11 (a) から各SR/PLA試験片の引張強さは充填率の増加に伴い低下しており、糖化残渣の充填率が20, 30, 40%における平均引張強さはそれぞれ39.2, 35.0, 33.1MPaであった。このことから、各SR/PLAの破断はPLAと糖化残渣の界面または糖化残渣の破壊が起点となっている可能性がある。また、各充填率において高い糖化率の糖化残渣を用いたSR/PLA試験片の引張強さは高くなることが分かった。したがって、バイオマスの糖化反応を促進することは、SR/PLAの引張強さを向上させることが分かった。引張強さの最も高いSR/PLA試験片は糖化率が最も高い糖化残渣を20%充填した試験片であり、引張強さは41.4MPaであった。Figure 11 (b) にSR/PLA試験片の弾性率と糖化率の関係を示す。糖化率が高くなるに伴い、糖

化残渣を40%充填したSR/PLA試験片の弾性率は若干ながら高くなる傾向であった。さらに、充填率の増加に伴いSR/PLA試験片の弾性率は高くなった。また、PLA (1.48 GPa) に比べて、各SR/PLA試験片の弾性率は僅かに高かった。以上から、SR/PLAの機械的特性はPLAに比べて、高くないことが分かった。そのため、機械的強度の改善方法を検討しない場合には、SR/PLAは機械的強度の側面から実用の用途が制限される。しかしながら、SR/PLAは母材および充填材ともに植物系高分子であるため、カーボンニュートラルである。そのため、燃焼廃棄処理においても環境負荷が小さく、廃棄を前提とした用途には用いることができると考えられる。

3.5 PLAおよび各複合材料試験片の電子顕微鏡画像

PLAおよび各SR/PLA試験片の引張破断面をFigure 12に示す。Figure 12 (a) はPLA試験片における平行部の破断面である。本実験に用いたPLAは延性化された耐衝撃グレードのため、延性破断の特徴である伸張した繊維が破断面において見られた²⁸⁾ (白矢印)。一方、一般的なPLAの破断面では、伸張した繊維は見られず、滑らかな平面が観察されている^{6,27)}。Figure 12 (b, c, d) はSR/PLA試験片の破断面である。図中の黒矢印は糖化残渣を示す。SR/PLA試験片の破断面では糖化残渣の露出が多く、箇所観察された。糖化残渣がはく落した窪みを各画像内の左下に示す。拡大画像において、はく落した窪みでは数 μm の伸張したPLAが見られた (白矢頭)。また、残渣表面においても同様の伸張したPLAが見られた (黒矢頭)。これらは糖化残渣表面のき裂や微細孔に進入したPLAが引張負荷により伸張して形成されたと考えられる。この現象はアンカー効果を示しており、微細孔が増加した残渣表面ではアンカー効果がより強く生じ、SR/PLAの機械的強度が向上すると考えられる。実際、糖化率毎のSR/PLA試験片を比較した場合、微細孔が増加した糖化残渣、すなわち糖化率が高い糖化残渣を用いたSR/PLA試験片ほど引張強さは高くなっていた。したがって、PLAと糖化残渣の界面においてアンカー効果が生じていたと考えられる。さらに、高い糖化率の糖化残渣はOHが減少したことから、物理的な要因だけでなく、化学的な要因と

してPLAとの親和性が高くなり、成形工程における微細孔へのPLAの流入も促進された可能性がある。以上から、高分子材料への糖化残渣の充填を検討する場合にはバイオマスの糖化反応を十分に進めることが重要であることが示唆された。

また、SR/PLA試験片の破断面画像からPLAと糖化残渣の界面はく離が引張方向と垂直な面において見られた。このはく離は以下の過程により生じると考えられる。まず、引張負荷によってPLAと糖化残渣間に引張方向のはく離が生じる。その結果、はく離周辺のPLAに応力集中が発生して、PLAが変形する。その変形に伴って、PLAと糖化残渣に界面せん断応力が生じ、引張方向と垂直な面にはく離が生じたと考えられる。このように仮定すれば、応力-ひずみ線図でひずみが1.3%より小さい範囲ではSR/PLA試験片の弾性率がPLAよりも高く、それ以降のひずみでは弾性率が低下することも説明できる。ひずみが1.3%より小さく、引張方向のはく離が生じていない場合には、PLAよりも弾性率の高い糖化残渣がSR/PLA試験片の弾性率に寄与すると考えられる。その後、界面せん断応力によるはく離が生じた際にはPLAのみに引張負荷が作用するため、PLA単体よりもSR/PLA試験片の引張強さが低下することも理解できる。言い換えれば、ひずみが1.3%より大きい場合に生じるPLAと糖化残渣の界面せん断応力に耐えることができれば、SR/PLA試験片の機械的特性を改善できると考えられる。そのため、糖化残渣のアスペクト比を大きくする手法や相溶化剤の添加¹⁶⁾などが有効となる可能性がある。さらに充填材の分散性は複合材料の機械的強度にも大きく影響するため、SR/PLA試験片の機械的特性を改善するうえで重要な検討対象である。電子顕微鏡画像から、平均粒径よりも小さい糖化残渣が母材中に分散している様子も見られたが、凝集する糖化残渣も一部確認された。そのような分散状態を改善する方法として母材との親和性を向上させることが挙げられる¹⁵⁾。そのため、糖化反応を進めることで残渣表面に露出するリグニンを増加させること、さらに既報の手法^{5,14)}を用いることが有効と考えられる。以上のような、SR/PLA試験片の機械的特性の改善は今後の課題である。

4. 結 論

本研究では、セルラーゼを用いてスギ粉末を糖化处理した後、回収した糖化残渣を示差熱-熱重量同時測定により評価した。その結果、熱分解温度は糖化率の高い糖化残渣ほど高くなることが分かった。また、スギ粉末は各糖化残渣に比べて、高い熱分解温度であった。走査型電子顕微鏡により糖化残渣の表面を観察した結果、各表面では微細孔が観察され、糖化率に伴って増加している傾向であった。各糖化残渣を充填したSR/PLA試験片を射出成形法により作製した後、引張試験を実施して機械的特性を評価した。結果として、糖化率の異なる糖化残渣を用いたSR/PLA試験片の引張強さは充填率の増加に伴い低下しており、充填率20, 30, 40%における平均引張強さはそれぞれ39.2, 35.0, 33.1 MPaであった。さらに、高い糖化率の糖化残渣を用いたSR/PLA試験片の引張強さは高くなることが分かった。したがって、バイオマスの糖化反応を促進することは、SR/PLAの引張特性を向上させることが分かった。SR/PLAの破断面を観察した結果、糖化残渣がはく落したPLAおよび糖化残渣表面においても伸張したPLAが見られた。このことか

Figure 12 Fracture surfaces of PLA (a), and SR/PLA composites with saccharification rate of 40 (b), 47 (c), and 49% (d).

ら, SR/PLA 試験片内部では PLA と糖化残渣間でアンカー効果が生じている可能性が示された。さらに糖化率の高い糖化残渣では, その効果も微細孔の増加に伴い強くなると考えられる。したがって, 充填材として糖化残渣の利用を検討する場合にはバイオマスの糖化処理を十分に進めることが重要であると考えられる。

参考文献

- Ochi S. : *Mechanics of Materials*, **40** (4-5), 446-452 (2008).
- Okubo K., Fujii T. and Thostenson ET. : *Compos. Pt. A, Appl. Sci. Manuf.* **40** (4), 469-475 (2009).
- Liu L., Yu J, Cheng L. and Yang X. : *Polym. Degrad. Stabil.*, **94** (1), pp.90-94 (2009).
- Kumar R., Yakubu MK. and Anandjiwala RD. : *Express Polym. Lett.*, **4** (7), 423-430 (2010).
- Fan D., Chang PR., Lin N, Yu J. and Huang J. : *Iran. Polym. J.*, **20** (1), 3-14 (2011).
- Ouyang W., Huang Y., Luo H. and Wang D. : *J. Polym. Environ.* : **20** (1), 1-9 (2012).
- Thakur VK. and Thakur MK. : *Int. J. Biol. Macromol.*, **72**, 834-847 (2015).
- Chundawat SP., Bellesia G., Uppugundla N., Costa SL., Gao D., Cheh AM., Agarwal UP., Bianchetti CM, Phillips GN., Jr., Langan P., Balan V., Gnanakaran S. and Dale BE. : *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (29), 11163-11174 (2011).
- Hoch G. : *Funct. Ecol.* **21** (5), 823-834 (2007).
- Sahoo S., Misra M. and Mohanty AK. : *Compos. Pt. A, Appl. Sci. Manuf.*, **42** (11), 1710-1718 (2011).
- Shinozaki Y. and Kitamoto HK. : *J. Biosci. Bioeng.*, **111** (3), 320-325 (2011).
- Graupner N. : *J. Materi. Sci.*, **43** (15), 5222-5229 (2008).
- Wang X., Sun H., Bai H. and Zhang L. : *BioRes.*, **9** (2), 3211-3224 (2014).
- Gordobil O., Delucis R., Egüés I. and Labidi J. : *Ind. Crop. Prod.*, **72**, 46-53 (2015).
- Richard C., Mohamed AA., Manjusri M. and Amar KM. : *J. Polym. Environ.*, **22** (4), 439-448 (2014).
- 木口 実, 片岡 厚, 松永浩史, 桃源郁夫, 川元スミレ, 小林正彦, 大友祐晋 : 木材保存, **36** (4), 150-157 (2010).
- 高橋武彦, 佐藤好希, 伊藤一志, 森 英明 : 日本機械学会論文集 B 編, **79** (808), 2552-2556 (2013).
- Melakuu T., Rahul P., Prodyut D., and VimalK., : *ACS Omega*, **2** (10), 7071-7084 (2017).
- Zhao Y., Qiu J., Feng H., Zhang M., Lei L. and Wu X. : *Chem. Eng. J.*, **173** (2), 659-666 (2014).
- El Mechtali FZ., Essabir H., Nekhlaoui S., Bensalah MO., Jawaid M., Bouhfid R. and Qaiss A. : *Journal of Bionic Engineering*, **12** (3), 483-494 (2015).
- Lee CH., Sapuan SM., Lee JH., and Hassan MR., : *Springerplus*, **5** (1), 1680 (2016).
- Brebu M. and Vasile C. : *Cellul. Chem. Technol.*, **44** (9), 353-363 (2010).
- Yang H., Yan R., Chen H., Lee DH. and Zheng C. : *Fuel*, **86** (12-13), 1781-1788 (2007).
- Feng C., Honghu D., Xiaoli D., Jintao Y. and Mingqiang Z. : *Polym. Composite.*, **32** (7), 1019-1025 (2011).
- Mohebbi B. : *J. Agric. Sci. Technol.*, **10**, 253-259 (2008).
- Kubo S. and Kadla JF. : *Biomacromolecules*, **6** (5), 2815-2821 (2005).
- Qu P., Gao Y., Wu GF., and Zhang L. : *Bioresources*, **5** (3), 1811-1823 (2010).
- Zakaria Z., Islam MS., Hassan A., Haafiz MKM., Arjmandi R., Inuwa IM. and Hasan M. : *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2013**, DOI:10.1155/2013/629092 (2013).