

博士論文

バインダーレス接着を適用した  
イナワラボードの開発

黒河内 葉子

# 目次

## 第1章 序論

1. 1	イナワラのバイオマス利用	1
1. 2	イナワラのボード化に関する既往の研究	3
1. 3	バインダーレスボードに関する既往の研究	4
1. 4	本研究の目的	7

## 第2章 ボード性能に影響を及ぼす製造条件の検討

2. 1	本章の目的	8
2. 2	適切なパーティクルサイズの検討	10
2. 2. 1	バインダーレスボードの製造	10
2. 2. 2	性能評価	11
2. 2. 3	走査型電子顕微鏡による観察	11
2. 2. 4	結果と考察	11
2. 3	適切なボード密度の検討	16
2. 3. 1	バインダーレスボードの製造	16
2. 3. 2	性能評価	16
2. 3. 3	結果と考察	16
2. 4	適切な圧縮温度・圧縮時間の検討	17
2. 4. 1	バインダーレスボードの製造	17
2. 4. 2	性能評価	17
2. 4. 3	熱分析	17
2. 4. 4	結果と考察	17
2. 5	適切なボード厚さの検討	23
2. 5. 1	バインダーレスボードの製造	23
2. 5. 2	性能評価	23
2. 5. 3	結果と考察	23
2. 6	適切な原料の含水率の検討	25
2. 6. 1	バインダーレスボードの製造	26
2. 6. 2	性能評価	26
2. 6. 3	熱分析	26
2. 6. 4	結果と考察	27

2. 7 本章の結論	30
------------	----

## 第3章 ボード性能に影響を及ぼす原料に関する因子の検討

3. 1 本章の目的	31
3. 2 イナワラの部位の違いがボード性能に及ぼす影響	32
3. 2. 1 バインダーレスボードの製造	32
3. 2. 2 性能評価	32
3. 2. 3 走査型電子顕微鏡による観察	33
3. 2. 4 灰分・シリカ率の測定	33
3. 2. 5 結果と考察	33
3. 3 イナワラ表面の突起構造がボード性能に及ぼす影響	38
3. 3. 1 バインダーレスボードの製造	38
3. 3. 2 性能評価	38
3. 3. 3 走査型電子顕微鏡による観察	38
3. 3. 4 結果と考察	38
3. 4 ワックスがボード性能に及ぼす影響	41
3. 4. 1 バインダーレスボードの製造	41
3. 4. 2 性能評価	41
3. 4. 3 走査型電子顕微鏡による観察	41
3. 4. 4 結果と考察	41
3. 5 シリカ率がボード性能に及ぼす影響	43
3. 5. 1 バインダーレスボードの製造	43
3. 5. 2 性能評価	43
3. 5. 3 灰分・シリカの測定	43
3. 5. 4 結果と考察	43
3. 6 本章の結論	46

## 第4章 ボード性能を改善する方法の検討

4. 1 本章の目的	47
4. 2 蒸煮爆砕処理の効果	49
4. 2. 1 蒸煮爆砕処理	49
4. 2. 2 バインダーレスボードの製造	50
4. 2. 3 性能評価	51
4. 2. 4 化学分析	51

4. 2. 5	走査型顕微鏡による観察	54
4. 2. 6	結果と考察	54
4. 3	熱処理の効果	59
4. 3. 1	熱処理	59
4. 3. 2	バインダーレスボードの製造	60
4. 3. 3	性能評価	60
4. 3. 4	各種分析	60
4. 3. 5	結果と考察	62
4. 4	蒸煮処理の効果	78
4. 4. 1	蒸煮処理	78
4. 4. 2	バインダーレスボードの製造	78
4. 4. 3	性能評価	79
4. 4. 4	各種分析	79
4. 4. 5	結果と考察	80
4. 5	本章の結論	96
第5章	イナワラバインダーレスボードの経済性の検討	98
第6章	結論	100
	謝辞	103
	参考文献	104

## 第1章 緒言

### 1. 1 イナワラのバイオマス利用

稲作に付随して発生する主な農業廃棄物はイナワラと籾殻である。イナワラと籾は収穫の際に分けられ、さらに脱穀の際に籾殻と米に分けられる。松村ら（2002）によると、これらの農業廃棄物の発生量は、米の生産量の1.2倍程度で、イナワラと籾殻の重量比は、4対1である<sup>1)</sup>。米の国内生産量は年間770万トンで<sup>2)</sup>、世界の生産量が7.5億トンなので<sup>3)</sup>、籾殻は毎年国内で185万トン、世界で1.8億トン発生し、イナワラは、国内で740万トン、世界で7.2億トン発生していることが算出できる。

籾殻は精米所でまとめて排出され、且つ寸法が均一化した木質資源であることから、様々な利用されている。珪酸を含むため、燃やすと土壤改良剤として有効であるほか、現在は堆肥の原料、畜舎の敷床、暗渠資材などに利用されている<sup>4)</sup>。粉体として、木粉の代替利用も試みられてきたが、比重が0.1程度と非常にかさばること、粉体原料としては少し大きすぎることで、表層のクチクラ層が接着障害を引き起こすことから、ボード製作やプラスチックの充填材としては強度不足が指摘されてきた<sup>5)</sup>。しかし、籾殻を利用したボード「もみがらエコボード」が平成23年度特許庁長官奨励賞を受賞するなど、積極的な利用の模索は続いている。また、川村ら（2002）は、様々な工業的な利用方法を研究しており、籾殻を粉碎圧密成形することで、比重・サイズが改善され、クチクラ層も溶融するため、籾殻そのままの利用よりも強度が改善したことを報告している<sup>6)</sup>。一方、従来から燐炭と呼ばれてきた炭化籾殻は、土壤改良剤として農家が自家利用するだけでなく、近年水や空気の浄化など環境修復材料としてもその効能が見直されている。タイなどの米の輸出国では、輸出基地近くの精米所で排出された分を、熱源目的に燃焼させる方法も考案され実用化している<sup>9)</sup>。

一方イナワラの国内での利用状況は、鋤込み61.5%、飼料11.6%、堆肥10.1%、畜舎敷料6.5%、焼却（廃棄）4.6%となっている<sup>1)</sup>。翌年の肥料効果を狙って、コンバインで収穫する際に、細かく裁断して田んぼに放置し、鋤込むという利用方法が一般的である。鋤込みにおいては、翌年の田植えまでの間に十分イナワラが分解されていることが重要であり、関東以北では鋤込み量は発生するイナワラの半量が適量とされている。また、多期作・多毛作が行われているアジア地域では、収穫から次の栽培開始までの期間が一月に満たない場合もある。この場合、イナワラは十分分解せず、肥料効果は見込めない。そのため、やむをえず野焼きをするケースも多く、環境面および人体への悪影響が問題になっている<sup>7)</sup>。一方で温室効果ガスの制御が至上命題となっている近年、田んぼから発生するメタンガスも抑制の対象となっており、その主な要因である鋤込みについて、農林水産省は堆肥づくりへの変換を推奨し、助成金を出している。このように、イナワラの利用方法は転換期にきており、

鋤込み・焼却処分に代わる新たな利用方法の模索は不可欠である。

人口増加に伴う紙需要の増加に対応するだけの森林資源の供給がない中国では早くからイナワラのパルプ化が検討されてきた<sup>8)</sup>。しかし、イナワラはシリカ率の高い原料であり、シリカを多く含む黒液の処理が問題となっており<sup>9)</sup>、中小の工場では、適切に処理することができず、垂れ流され環境汚染につながっている<sup>10)</sup>。また、家畜の飼料として、古くから活用されているが、表層を覆うシリカやワックスが消化を阻害するため、えさとしての品質は高いとはいえない。そこで、消化を改善するために、アルカリを利用した処理などが検討されているが<sup>11)</sup>、それによるコストの増加は輸入原料との競合を考えると望ましくない。

近年注目を浴びているのがバイオエタノール化である。バイオエタノールの原料としては、米の方が適しているが、食料との競合は避けるべきという議論を受け、イナワラを含む木質バイオマスからバイオエタノールを作る研究が盛んに行われている<sup>12)</sup>。木質バイオマスをエタノールに変換するには、まずセルロースをグルコースに加水分解し、それを発酵させエタノールを製造するという2ステップが必要である<sup>13)</sup>。さらに、木質バイオマスはセルロースやヘミセルロースがリグニンとともに存在しており、効率的な酵素糖化のためには脱リグニンの工程を必要とする。脱リグニンの方法には蒸煮爆砕やアルカリパルプ化などが適用されている<sup>12)</sup>。酵素糖化法において、酵素のコストダウンを図るために、同時酵素糖化法が研究されているが、イナワラに同時酵素糖化法を適用した場合、エタノールの収率が低く、生産性が低い点が問題になっている<sup>14)</sup>。

このようにイナワラに付加価値を与える新たな利用方法をめぐっては、様々な問題点が存在している。さらにパルプやバイオエタノールのような複雑な製造工程で、化学薬品を大量に使用する製造方法では、設備が整わないアジア地域で実用化するのは難しい。より簡単で、薬品の使用を抑えた方法を模索する必要がある。

## 1. 2 イナワラを原料としたボードに関する既往の研究

設備の整わないアジア地域でも実現可能なイナワラの利用方法のひとつの方法としてボード化が考えられる。イナワラを原料としたファイバーボードやパーティクルボードについての研究はいくつか報告されている。

Hiziroglu らは、尿素系樹脂にてイナワラを接着したファイバーボードの製造を試みたが、機械的性能も寸法安定性も非常に低い結果となった<sup>15), 16)</sup>。その理由のひとつは、イナワラの茎の中空な構造や表面の凹凸であり、またかさ高いため、圧縮後のスプリングバックが大きく、寸法安定性に悪影響を与えている可能性も指摘した<sup>15)</sup>。続報では、イナワラの空隙の多い構造が、接着剤を消費しやすく、必要な **glue line** が確保できず、接着力を低下させていることを報告した<sup>16)</sup>。さらに、イナワラはシリカの含有率が高く、それも接着力低下の一因と考えられる<sup>16)</sup>。

さらに、Li ら (2010) もイナワラを原料としたパーティクルボードの製造を試みるなかで、イナワラに豊富に含まれるシリカやワックスが尿素系樹脂とのぬれを阻害していると指摘した<sup>17)</sup>。尿素系樹脂と同様の、水溶性接着剤のフェノール系樹脂でも同様の報告がある<sup>18)</sup>。

そこで水溶性樹脂とイナワラとの親和性を改善するために、数々の前処理が検討されてきた。Li ら (2011) は原料のシュウ酸処理や温水抽出処理が、接着剤との親和性を改善し、接着力を向上させることを報告している<sup>19)</sup>。El-Kassas ら (2013) は、イナワラ表層のワックス層を機械的に破壊する方法を検討し、接着性能の向上を報告した<sup>20)</sup>。さらに、機械的・化学的・生物学的な処理でイナワラのワックスとシリカを減少させる試みを報告しており、結果として接着性能の改善が見られた<sup>21)</sup>。またホルムアルデヒドの放出を抑えるための処理も検討している<sup>21)</sup>。

しかし、ボード成型のために接着剤を用いるうえに、特別な前処理や化学薬品を使用することは、より簡単で薬品の使用を抑えたイナワラの新たな利用方法の開発とは相反する。イソシアネート系樹脂を使用すると、強度面では改善が見られるが、コスト面での問題が残る<sup>22)</sup>。

### 1. 3 バインダーレスボードに関する既往の研究

ボード成型のために接着剤を用いるうえに、前処理に化学薬品を使用するのでは、より簡単に薬品の使用を抑えた方法で、という本来の目的に反する。さらなる工程の簡素化と性能の向上を考慮すると、バインダーレス接着を利用するという方法が考えられる。接着剤を一切使用しないため、ホルムアルデヒドの放出もなく、薬品の使用も抑えられる。

これまでに、非着材成分を利用した接着方法は様々に考案されてきた。Gfeller ら (2004) が研究を行っている木材溶接は、2枚の木材を高速ですり合わせることで、接着剤を使用しない接着を試みたものである<sup>23)</sup>。摩擦熱により、接着部分の温度は170℃までに達し、リグニンやヘミセルロースが融解したことにより自己接着が起こったと考えられている。非着材に対する熱処理の効果など続報が報告され続けている<sup>24)</sup>。高い含水率の木粉を高压で射出成形し、平面以外の成形体を製造する研究も進んでいる<sup>25), 26)</sup>。燃料用のペレットやブリケットの製造も同様の原理で行われている。高压下で、原料の水分によって水溶性の炭水化物が軟化したり、熱によってリグニンやたんぱく質が変化し、圧力解放後冷やされる過程でSolid Bridgeが形成される。それが、パーティクル間の接着の一端を担っていると報告されている<sup>27)</sup>。

ファイバーボードの一種であるハードボードのS-2-Sタイプは、接着剤を使用せずに成形するいわゆるバインダーレスボードの一種だと考えることもできる。製造にあたっては通常3段階圧縮が施される。第1段階では、水分を大量に含んだマットの機械的脱水が行われ、第2段階ではマットに熱と圧力をかけながら含水率を下げ、第3段階で、ほぼ絶乾状態になったマットを高圧力で成形する。このハードボードの接着機構について、Back (1987) は、セルロース・ヘミセルロース・リグニンの熱軟化点は含水率が上がると低下するという現象を利用し、原料の含水率を上げ、特にリグニンの熱軟化点以上の温度を与えることによって、接着剤なしのボードの成形を可能にしていると述べている<sup>28)</sup>。繊維間の結合力はほぼ水素結合で保っているが、水素結合は水に弱く耐水性が低い。そのため、圧縮後のボードに熱処理を施し、水に強い共有結合を形成させ、ボードの耐水性を向上させている。しかし、接着剤を使用し、より簡便な乾式製法で製造したS-1-Sタイプのボードが汎用されるようになった。近年では環境的なニーズ、およびホルムアルデヒド放出の問題に対する対策としてバインダーレス製法が見直されている。

バインダーレス製法を用いたボード製造に関しての初期の研究は、樹皮を原料にしたボードであった<sup>29)</sup>。樹皮に含まれるフェノール性成分が接着に関連している可能性が示されたが<sup>30)</sup>、メラルーカの樹皮で製造したボードでは、耐水性は強いもののはく離強さ(IB)が著しく弱く実用化は実現しなかった<sup>31)</sup>。近年では、縮小する森林資源を補うために、非木材系のバイオマスを原料としたバインダーレスボードが多く報告されているのが特徴的である。

バインダーレスボードの製造方法は、大きく二つのタイプに分けることができる。ひとつ



は、原料を型枠に入れ、熱圧縮中に水蒸気を投入する閉鎖系のプレスである。棚橋（2006）の研究では、型枠内に木粉を投入し、圧縮成形装置内に挿入した後、120-150℃の飽和水蒸気下で10-20分加熱し軟化処理を施し、プレス圧1.5-2MPaで圧縮したボードが、市販のMDF以上の強度を示し、耐水性にも優れていることを報告している<sup>32)</sup>。さらに、型枠につめた木粉を120-150℃の飽和水蒸気圧で軟化させた後、常圧下で圧縮し、型枠をロックした状態で180℃の高温高压水蒸気下で固定処理を行うという、より実用的な方法も報告されている。セルロースマイクロフィブリルの非晶部分が変形によってひずみが生じたところに、活性の高い高压水蒸気が進入し、水素結合を切るとともに、変形した状態で最も安定な結晶状態へ転移することで、変形された状態で形状が固定される。このように主にセルロースの結晶構造の変化が主な接着力であり、物理的にチップ間を接着していると考えられている。

また、京都大学の川井らの研究グループは、水蒸気プレスを使用したバインダーレスボードの研究を展開しており、成果がまとめられている<sup>29), 33)</sup>。ケナフを原料としたバインダーレスボードに関して、通常のホットプレスより蒸気噴射プレスで製造する方が、ボード性能が高いことを示した<sup>34)</sup>。原料自身の水分が蒸発するまで水蒸気が発生しないホットプレスに比べて、ボードに対して効率的に水蒸気が供される蒸気噴射では、圧縮中のセルロース・ヘミセルロース・リグニンの分解効率が高く、それが自己接着に貢献していることが示唆された<sup>35)</sup>。バガスに関しても同様の研究結果が示された<sup>36)</sup>。

上述の閉鎖系にて熱圧縮する方法にて、それぞれ高い性能が示されたが、製品の形状に合わせて異なる型枠を用意する必要があるうえに、水蒸気を注入する特殊なプレスが必要であり、製造するには新たな設備投資が必要になる。そこで、より汎用性の高い一般的なプレスを用いて、型枠を使わず、開放系で圧縮する方法の開発も必至である。これらの手法に適した材料の模索や、性能向上のための前処理などが検討されている。

Suzuki ら（1998）は、オイルパームの葉柄に蒸煮爆砕処理を施した上でバインダーレスボードを製造し、JIS の規格値を満たす値を示した。高い IB を示したボードおよびその原料から多くのフルフラール前駆体が検出されたことから、フルフラールが自己接着に有効であることを示した<sup>38)</sup>。Laemsak ら（2000）も、同様の傾向を報告している<sup>39)</sup>。

Okuda らは、ケナフコアを53μm以下に粉砕することで、最高で曲げ強さ(MOR)36.1MPa、IB5.5MPaという優れた性能を示した<sup>40)</sup>。さらに熱圧縮中に起こる化学変化について考察し、熱圧縮中のリグニンの軟化や縮合構造の増加が自己接着に影響している可能性を示唆した<sup>40), 41)</sup>。また、従来自己接着に有効だとされていたフルフラールに関しては、圧縮前後の構成糖を分析し、ヘミセルロースの構成糖の比率に変化がないことから、圧縮中にフルフラールは生成していない可能性を示した<sup>41)</sup>。

オイルパームを原料とした一連の実験では、バインダーレスボードの性能に適した部位<sup>42)</sup>やパーティクルの形状<sup>43)</sup>について検討したうえで、圧縮温度・圧力・時間について検討し、200℃、10MPa、20分において最も高いMOR15.81MPa、IB0.6MPaを報告している<sup>44)</sup>。また、130℃30分の蒸煮を原料に施すことによって、機械的性能はさらに向上することを示

した<sup>45)</sup>。また、グルコースやスクロースなどの糖を原料に添加してボードを製造すると、機械的性能・耐水性ともに向上することから、オイルパームにもともと含まれる、これらの糖が自己接着に寄与していると報告している<sup>46)</sup>。

このように自己接着に関連する要因として、リグノセルロース系材料の主要構成要素である、セルロース・ヘミセルロース・リグニンのすべてが関与していると考えられており、リグノセルロース系材料の一種であるイナワラも十分自己接着力を発現する可能性がある。実際にイネ科であるススキの一種<sup>47)</sup>、ムギワラ<sup>48)</sup>、竹<sup>49)</sup>などでもバインダーレスボードの製造が報告されている。

## 1. 4 本研究の目的

本研究では、木材を代替するバイオマスとして着目されている草本系バイオマスのなかでも、温室効果ガスの減少のために、鋤込み・焼却といった従来の利用方法から変換を迫られているイナワラの有効利用方法として、新たなボードを開発することを目的とした。その際に、ホルムアルデヒドの放出がなく、石油由来の接着剤を一切使用しないバインダーレスボードの製造を検討した。また、廃液処理にもコストがかかることを考え、製造段階における化学薬品の使用も極力抑えることを目的のひとつとした。

イナワラを原料としたバインダーレス接着に関しては、若干の先行研究が存在する。長岡ら (2003) がイナワラと米ぬかを原料としたバインダーレスボードの製造を報告しており、米ぬかをイナワラに対して 50% 程度添加すると、IB が 0.1MPa を越えると報告している<sup>50)</sup>。海法らは、コムギ・タケ・イネの三種類のイネ科植物のバインダーレスボードの製造し、その性能を比較した。その結果、タケの IB が最も高く、コムギはボードは製造できたものの IB は非常に低く、イネはさらに低い結果となった<sup>51)</sup>。また、瀬戸ら (2014) はイナワラを原料としたペレットの製造を報告しているが、イナワラからエタノールを生産する際の収集コストを下げるための圧縮減容が目的であり、強度の報告などは特になされていない<sup>52)</sup>。このように、イナワラのバインダーレス接着に関しての基礎的な研究が十分なされているとは言い難い。

そこで、本研究においては、イナワラバインダーレスボードを製造し、その性能評価を行うとともに、性能に影響を与える各種条件の検討を行った。まず、第 2 章において、既往の文献にてバインダーレスボードの性能に影響を及ぼすことが報告されている各種製造条件について、個別にイナワラバインダーレスボードの性能に与える影響を検討した。続いて、第 3 章では、イナワラ特有の性質がボード性能に影響を及ぼしている可能性を考慮し、イナワラの構造や成分の影響を検討した。第 4 章では、イナワラバインダーレスボードの性能を向上させる前処理についての検討を行った。最後に、第 5 章にて、イナワラバインダーレスボードの経済性について検討を加えた。

## 第2章 ボード性能に影響を及ぼす製造条件の検討

### 2. 1 本章の目的

バインダーレスボードを製造するにあたって、まずその初期性能を正確に把握することが重要である。本章では、主に粉砕法にて原料を製造し、開放系のプレスにて熱圧縮を施しバインダーレスボードを製造した。

既往の文献にて、バインダーレスボードの性能に影響があることが報告されている製造条件は多数ある。

パーティクルサイズに関しては、Okuda ら (2004) がケナフバインダーレスボードにおいて示したように、パーティクルサイズが小さいほうが、バインダーレスボードの機械的強度は高くなる例がある一方で<sup>40)</sup>、逆にパーティクルサイズが大きい方が機械的強度が高くなる例も報告されている<sup>42)</sup>。バインダーレスボードはパーティクル間を充填し glue line を形成する接着剤が存在しないため、パーティクル同士が直に接着し glue line を形成することが不可欠である。ゆえに、パーティクル間の接着面積が大きいほど機械的強度が高くなると考えられ<sup>42)</sup>、その際に最適なパーティクルサイズは原料の物理的な性質によって異なり、イナワラの場合に最適なパーティクルサイズについて検討する必要がある。

ボード密度は、バインダーレスボードの機械的強度と強い相関がある<sup>34)</sup>。接着剤を使用しないバインダーレスボードに関しては、パーティクル同士が直に触れ、接着面積を増やすことが、自己接着力を発揮するためには不可欠である。ボード密度が増せば、接着面積も増すために、機械的強度は増加する。

圧縮温度を高くすることも、ボードの機械的性能を向上させる。Boon ら (2013) は、オイルパームの幹のバインダーレスボードにおいて、圧縮温度を 160°C、180°C、200°C と上げていくにつれ、ボードの機械的強度も上がることを報告した<sup>44)</sup>。Nonaka ら (2013) は、さらに高温の圧縮温度 200-280°C を、バガスバインダーレスボードの製造に適用した<sup>53)</sup>。その結果、圧縮温度 260°C で製造したバインダーレスボードの機械的強度が最も高く、圧縮温度 280°C では微減した。一方、圧縮時間に関しても、20 分までの範囲では、機械的強度は増すことが報告されている<sup>44)</sup>。

ボード厚さがバインダーレスボードの性能に与える影響も報告されており、ボード厚さは薄いほうが機械的強度・耐水性ともに高い結果を示した<sup>40)</sup>。

また、原料の含水率もボードの性能を左右する要因である。セルロース・ヘミセルロース。リグニンの熱軟化に関しては様々な文献が報告されている。Back (1983) は、セルロース・ヘミセルロース・リグニンのガラス転移点は、水分の存在によって下がると述べている<sup>28)</sup>。セルロースやヘミセルロースは水を吸収しやすい性質のため、含水率を上げるとガラス転

移点が劇的に下がる。リグニンに関しては、Goring (1963) は、含水率が上昇すると、熱軟化温度が下がることを報告している一方<sup>54)</sup>、Back (1983) は、リグニンは疎水性で、2%程度の水しか吸収しないので、あまり下がらないとしている<sup>28)</sup>。Okuda ら (2006) は、ケナフのバインダーレスボードにおいては、圧縮温度 150℃以下で、原料の含水率を 0-15%の範囲で上げると、含水率が高いほどボードの機械的強度が上がることを報告している<sup>55)</sup>。Goring (1963) らの研究によると、含水率 0%の状態ではリグニンの軟化温度は 134-235℃であるが、含水率を 7-20%に上げると、77-128℃まで低下するとしている<sup>54)</sup>。つまり、Okuda ら (2006) の検討していた圧縮温度 150℃においては、含水率 0%では熱軟化せず、含水率を上げると熱軟化が起こる<sup>55)</sup>。よって、含水率 0%で製造したボードより含水率を上げて製造したボードの方が機械的強度が高いということは、圧縮中に熱軟化が起こらなかったボードより熱軟化が起こったボードの方が接着力が高いことを示しており、リグニンの軟化がボード性能に与える影響は大きいとしている。

以上を踏まえて、イナワラバインダーレスボードの性能に影響を及ぼす可能性のある因子として、パーティクルサイズ、ボード密度、圧縮温度・時間、ボード厚さ、原料の含水率の検討を行った。

なお、バインダーレスボードの性能を評価する規格が存在しないため、最も近いと考えられる、JIS の繊維板<sup>56)</sup>およびパーティクルボードの規格<sup>57)</sup>を適用して評価を行った。

## 2. 2 適切なパーティクルサイズの影響

### 2. 2. 1 バインダーレスボードの製造

東京大学生態調和農学機構田無農場にて収穫されたイネ (*Oryza sativa* L. cv. Dontokoi) のワラを収穫後風乾し、原料とした。イナワラ全体をはさみで 5cm 以下にカットし、チップとした。そのチップをウィレーミル (WT-150; Miki seisakusho, Japan) で粉砕しパウダーとした。これらの原料は気乾状態で保管した。

チップ、パウダーを原料として、以下の条件にてバインダーレスボードを製造した。

- ボードサイズ : 300×300×5mm
- ボード密度 : 0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率 : 7-11%
- 圧縮温度 : 200℃
- 圧力 : 5MPa
- 圧縮時間 : 10 分

フォーミングの手順は、まず金属板の上に、アルミホイルを敷き、そのうえに内径がボードサイズと同じ木枠をセットした。そのなかに、あらかじめ (1.1) の式に従って計算した量の原料を、均一になるように一層に敷き詰めた (Fig. 2.1(a))。次にハンドプレスにて仮圧縮を行った (Fig. 2.1(b))。原料マットのくずれを防ぐために、ダンボール短冊で周りを囲い、厚さを規定するディスタンスバーをマットの両脇にセットした (Fig. 2.1(c))。次に、マットの上にアルミホイルを重ねた後、金属板を乗せた。このように原料マットを金属板で挟んだ状態で、予熱したホットプレスに挿入し、既定の温度・圧力・時間にて 1 段階圧縮を行った。1 条件につき 2 枚以上のボードを製造した。

$$W = \rho \times a \times b \times t \times \frac{100 + MC}{100} \quad \dots (1.1)$$

但し、 $W$ : 必要なボード原料の量 (g)

$\rho$ : ボード密度 (g/cm<sup>3</sup>)

$a, b, t$ : ボード寸法 (cm)

$MC$ : 原料の含水率 (%)



Fig.2.1 Forming procedure. (a) Raw materials inside the wood frame (Inside diameter: 30×30cm). (b) Pre-pressing. (c) Mat before pressing.

## 2. 2. 2 ボードの性能評価

バインダーレスボードの性能評価の方法は存在しないため、最も近いと思われる JIS A5905 繊維板<sup>56)</sup>および JIS A5908 パーティクルボード<sup>57)</sup>に準拠して、はく離強さ (IB)、吸水厚さ膨張率 (TS)、吸水率 (WA) を測定し、性能評価を行った。バインダーレスボードは接着剤を使用しないため、原料そのものから接着剤の代わりになるような接着力を生み出す必要があり、それを自己接着力という。IB は、ボード内部の接着力を示す指標であり、自己接着力を如実に示す指標として重要である。また、IB とその他の指標には強い関連性があるため、本研究ではバインダーレスボードの性能を評価する際に、IB を最も重要視した。試験体数は、IB8 体以上、TS・WA6 体以上とした。

## 2. 2. 3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

ボード性能に影響を与える因子を特定するため、粉碎後のパウダーの表面を、白金コーティング (E1030; Hitachi, Japan) した後、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, S4000; Hitachi, Japan) で観察した。

## 2. 2. 4 結果と考察

### (1) 突起構造の影響

Fig. 2.2 に示したのが本項で製造したボードの外観である。チップから製造したボードは、簡単にチップ 1 枚 1 枚がはがれ、層状にはく離してしまうため、成形できているとはいいがたい (Fig. 2.2(a))。各種性能は測定することができなかった。

一方で、パウダー状に粉碎し、接着面積を増加させることで、簡便な開放系プレスでの一段階熱圧縮で、イナワラバインダーレスボードの製造が可能であることが示された (Fig. 2.2(b))。その IB は 0.05MPa で、パーティクルボードの最も低いタイプ 8 の規格値 0.15MPa よりはるかに低い結果となった<sup>57)</sup>。

イナワラに関しては、ケナフ同様<sup>40)</sup> パーティクルサイズが小さい方が機械的強度が向上することが明らかになった。細かいパーティクルにすることで接着面積が増大することや、粉砕によって接着に有効な成分がパーティクル表面に露出したことなどが理由として考えられる。

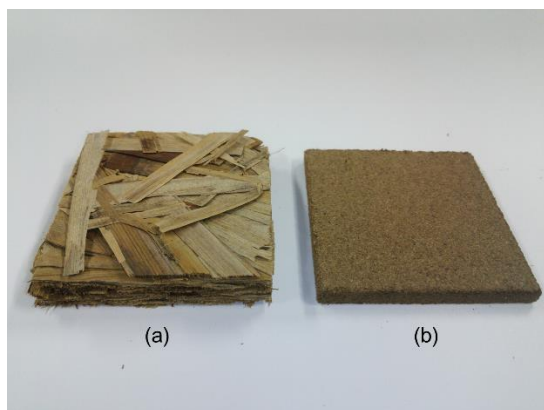


Fig. 2.2 Binderless boards made from rice straw (Board size: 5×5cm). (a) Binderless board made from chips. (b) Binderless board made from powder.

一方で、イナワラの表皮には、各種突起構造が存在することが知られている<sup>58)</sup>。その種類や分布は部位によって異なるが、多いところでは Fig. 2.3(a)に示したように、表面全域が各種突起構造で覆われている。これらの突起構造の圧縮後の変化を観察したところ、分布や形状にほとんど影響がないことが明らかになった (Fig.2.3(b))。突起構造は熱圧縮によって破壊されたり、つぶれたりしないことから、チップ同士は突起の上端部分でのみ接し、その他の多くの表面は互いに接しておらず、接着面積が大幅に制限されていることが示唆された。イナワラチップボードが成形できなかった一因として、突起構造による接着の阻害が考えられる。



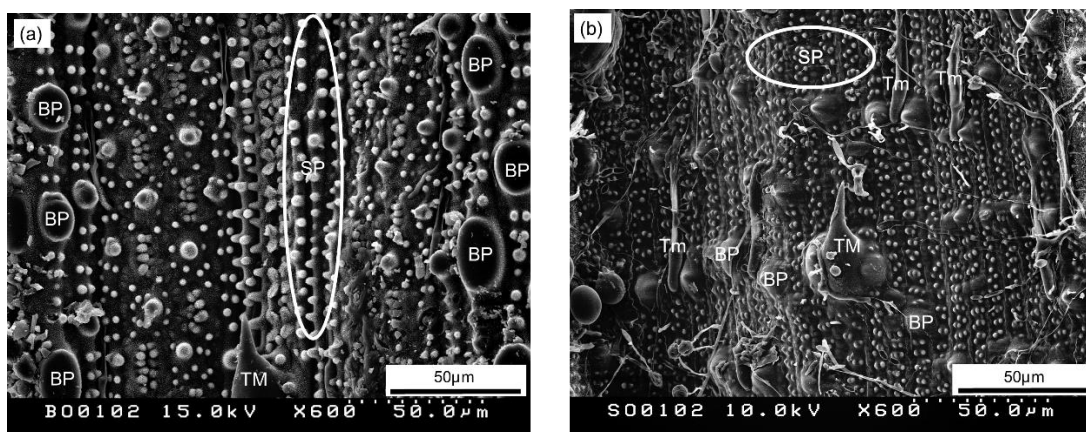


Fig. 2.3 The SEM images of the surface of rice straw. (a) The epidermis of rice straw before hot-pressing (abaxial side of leaf blade). (b) The surface of chip after hot-pressing. TM, trichome (macro hair); Tm, trichome (micro hair); BP, big protuberance; SP, small protuberance.

粉碎後のパウダーのサイズは、約  $100\mu\text{m}$ - $1\text{mm}$  であった (Fig. 2.4)。各種突起構造のサイズは、トリコームが  $50$ - $100\mu\text{m}$ 、こぶ状突起が大きいもので  $5$ - $10\mu\text{m}$ 、小さいもので  $2$ - $5\mu\text{m}$  である (Fig. 2.3(a))。パウダーのサイズより、突起構造のサイズのほうが小さいことから、粉碎したパウダーの表面にも突起構造が存在すると考えられ、突起構造はパウダー間の接着をも阻害していることが示唆された。

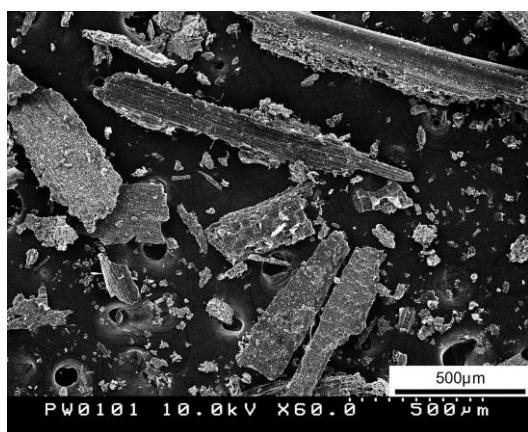


Fig. 2.4 The SEM image of rice straw powder.

## (2) ワックスの影響

低い IB に比して、イナワラバインダーレスボードの TS は 17% で、パーティクルボードの規格値 12% は満たさないものの、MDF の規格値 17% を満たす、比較的高い耐水性を示した<sup>56),57)</sup>。一般的に、IB と TS の間には負の相関関係が存在する。Boon ら (2013) は、パーティクル間が密着している場合 (IB が高い場合)、パーティクルやボードに水が入りにくくなる (TS が低くなる) と述べている<sup>44)</sup>。しかし、イナワラバインダーレスボードの場合、IB が低いのに TS も低いという逆の結果を示した。耐水性のもうひとつの指標である WA は 73% で、パーティクルボードの基準値を満たさなかった。ボードが水に浸漬されている間、パーティクル自体は水を吸わず、パーティクル間の空隙にのみ水が侵入するため、TS が抑えられ、WA は高くなっていると考えられる。つまり、パーティクルに水が浸入するのを防ぐなにかが存在する可能性が示された。

植物の葉の表皮細胞上には、クチクラが存在し、クチクラはクチンとそれを覆うワックスの層に分けられる<sup>59)</sup>。なかでも高撥水性を示す種には、クチクラを覆う明確なワックスの層があり、特にワックスの結晶が密に存在することが知られている<sup>60)</sup>。ワックスの結晶の構造には、Tubules、Rodlets など様々な形状が存在するが、イネ科植物のワックスは Platelets (結晶板状) であり<sup>61)</sup>、もちろんイネも Platelets であると分類されている<sup>60)</sup>。走査型電子顕微鏡によるイネのワックスの結晶の観察については、Takeoka ら (1983) が詳しく報告している<sup>62)</sup>。本実験での走査型電子顕微鏡観察においても、同様の形状のワックスの結晶が確認された (Fig. 2.5(a))。

粉碎後のパウダーの SEM 画像から、突起構造の上端においてやや結晶構造が破壊されているが、大部分の結晶構造は維持されていることが確認された (Fig. 2.5(b))。ワックスの融点は 57.1-71.4°C で、186°C で分解が始まるが、252°C での重量減少率は 10% に満たない<sup>63)</sup>。ボードの圧縮温度が 200°C であることを考慮すると、ほとんどのワックスは圧縮後もボード内に存在しており、撥水性に寄与していると考えられる。さらに、突起構造の一種である乳頭状突起 (こぶ状突起) の撥水性への関与も示唆されており<sup>64)</sup>、IB を低下させている可能性がある一方で、高い耐水性には貢献している可能性が示された。

尿素系樹脂を使用したイナワラボードの場合、ワックスが樹脂をはじいて機械的性能を低下させている<sup>17)</sup>。しかし、イナワラバインダーレスボードにおいては、ワックスが耐水性を向上させている可能性が示唆された。一方で、Back ら (1987) は、ワックス内では無極性のロンドン分散力しか作用しないため、ワックスがパーティクルの表面を覆っている場合、ハードボードは弱い接着力しか示さないと述べており<sup>28)</sup>、ワックスが撥水性に貢献している一方、機械的強度に悪影響を与えている可能性も考えられ、精査する必要がある。一般的なファイバーボードの製造過程でも、耐水性付与のためにパラフィンやワックスを 1-2% 添加することは常套手段であり、添加率に比例して耐水性は改善されるが、曲げ強さ等の低下を伴うこともあることが報告されている<sup>65)</sup>。

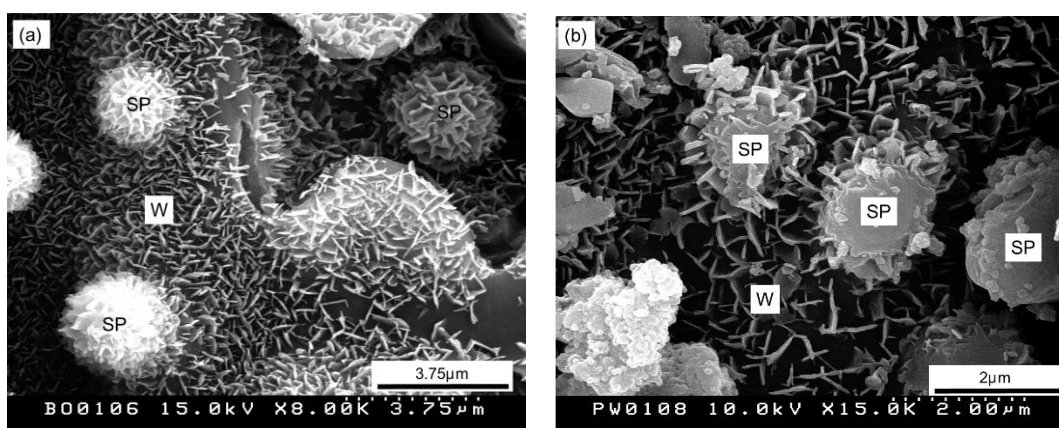


Fig. 2.5 The SEM images of wax crystals. (a) The epidermis of untreated rice straw (abaxial side of leaf blade). (b) The surface of rice straw powder. W, wax; SP, small protuberance.

## 2. 3 適切なボード密度の影響

### 2. 3. 1 バインダーレスボードの製造

2. 2. 1で製造したイナワラのパウダーを原料として、ボード密度を変化させ、その他の条件は一定とし、バインダーレスボードを製造した。製造方法は2. 2. 1と同様とした。

- ボードサイズ：300×300×5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>, 1.0g/cm<sup>3</sup>
- 含水率：7-11%
- 圧縮温度：180℃
- 圧力：5MPa
- 圧縮時間：10 分

### 2. 3. 2 性能評価

2. 2. 2と同様に実施した。

### 2. 3. 3 結果と考察

密度 1.0g/cm<sup>3</sup>で製造したボード2枚のうち、1枚において、ボードの断面に、表面に対して水平方向に層状のはく離が見られた (Fig. 2.6)。はく離はかなり広範囲で起こっており、ボード全体の7割ほどに達していた。圧縮中に水蒸気が一気にかつ大量に発生し、パウダー間の隙間を縫って外部に放出されるだけでは間に合わなくなり、爆裂が起こったと考えられる。

圧縮温度 180℃、ボード密度 1.0g/cm<sup>3</sup>という製造条件は、バインダーレスボードの製造条件としては特に過剰なものではない。実際、ケナフでは安定的なボードの製造が報告されている<sup>40)</sup>。イナワラの表層はワックスに覆われており、それが水分の蒸発を妨げている可能性が考えられる。密度の上昇に伴ってバインダーレスボードの機械的性能は向上すると報告されているが<sup>34), 40)</sup>、イナワラバインダーレスボードにおいては、1.0 g/cm<sup>3</sup>以上での製造は不可能であった。



Fig. 2.6 The side-view of the exfoliated board (Length of side: 30cm; Thickness: 5mm).

## 2. 4 適切な圧縮温度・時間の影響

### 2. 4. 1 バインダーレスボードの製造

東京大学生態調和農学機構田無農場にて収穫されたイネ (*Oryza sativa* L. cv. Koganemochi) のワラを収穫後風乾し、ウィレーミルで 1mm 以下に粉碎し、ボード製造の原料とした。圧縮温度、圧縮圧力を変化させ、その他の条件は一定とし、バインダーレスボードを製造した。製造方法は 2. 2. 1 と同様とした。

- ボードサイズ：300×300×5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率：8-9%
- 圧縮温度：180, 200, 220℃
- 圧力：5MPa
- 圧縮時間：10, 20 分

### 2. 4. 2 性能評価

2. 2. 2 と同様に実施した。

### 2. 4. 3 熱分析

2. 4. 1 で製造したイナワラのパウダーを、105℃の恒温機に一晩以上置き絶乾させた後、熱重量測定装置 (TG8120, Rigaku, Japan) および示差走査熱量計 (DSC8230, Rigaku, Japan) で分析した。TG の測定は、サンプル約 2mg をアルミパンに載せ、蓋をせず、空気流下 (500ml/min) で、30℃から 320℃まで昇温速度 10℃/min で加熱し行った。DSC の測定は、サンプル約 7mg を、ステンレスパン (Parkin Elmer, USA) に載せ、O-ring 付の蓋で密閉し、窒素流下 (200ml/min) で、30℃から 320℃まで加熱し行った。

### 2. 4. 4 結果と考察

Fig. 2.7 に圧縮温度・圧縮時間を変化させて製造したバインダーレスボードの外観を示した。圧縮温度が高くなるにつれて、色が濃くなった。また、圧縮時間が長くなることでも、色は濃くなった。

Fig. 2.8 に各圧縮条件で製造したボードの IB を示した。200℃では圧縮時間を長くすると IB が高くなったが、220℃では下がった。過度の加熱は IB を下げる傾向にあることが示された。最も IB が高かった条件は 250℃10 分で IB0.08MPa、次いで 220℃10 分もしくは 200℃20 分で IB0.06MPa であった。その他の条件における IB は 0.03-0.04MPa で、大差なかった。

Boon ら (2013) の研究では、オイルパームバインダーレスボードの圧縮温度を 180℃から 200℃に上げることで、IB が 1.5 倍程度向上していることを報告しているが<sup>44)</sup>、イナワラ

バインダーレスボードに関しては、圧縮温度の上昇が、そこまで大きな IB の向上にはつながらなかった。イナワラはシリカ率が高いため、熱反応の活性化エネルギーが低く、燃えにくいとする報告もある<sup>66)</sup>。検討した条件のなかでは、250℃ 10 分で製造したボードの IB が最も高かった。圧縮温度をさらに上げることで、更なる IB の向上が期待できるが<sup>53)</sup>、木材の火災危険温度は 270℃であり、圧縮温度としては安全性の問題があるため、本研究では 250℃までを検討対象とした。

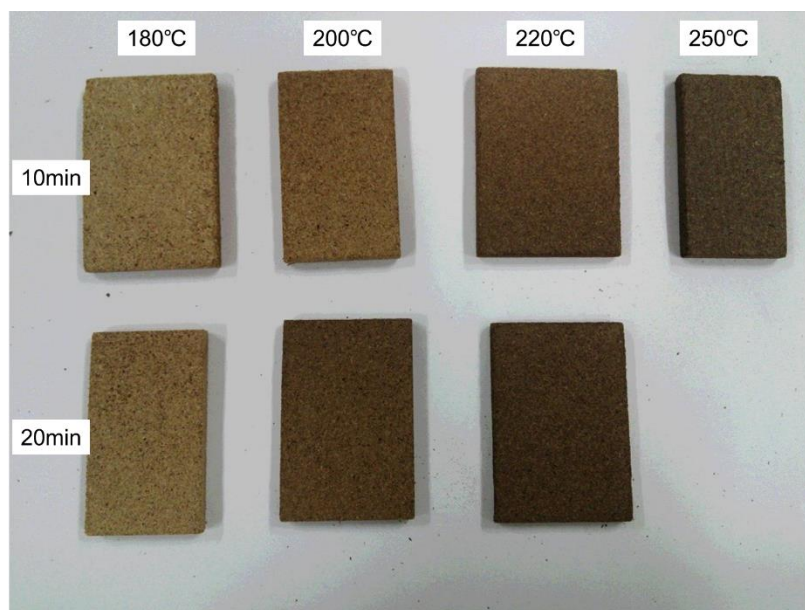


Fig. 2.7 Binderless boards manufactured at different pressing temperature and time.

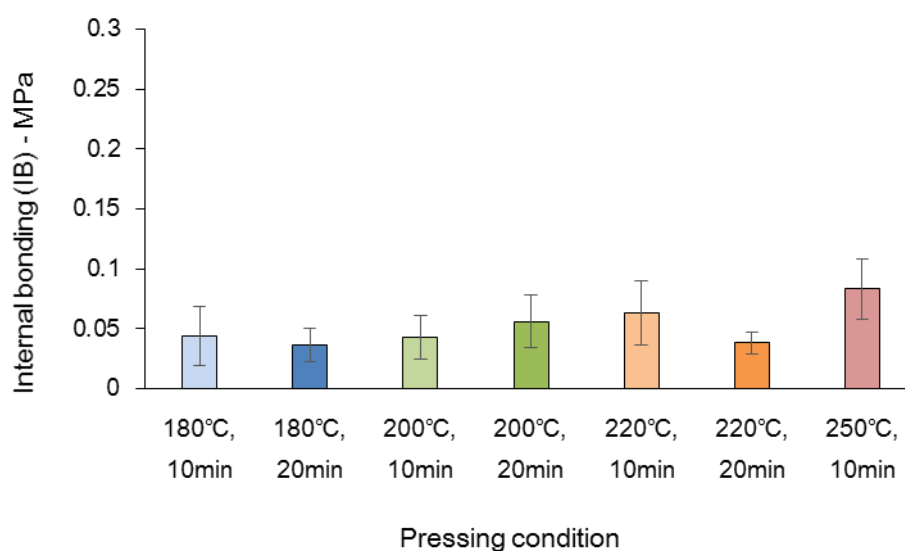


Fig. 2.8 Effect of pressing condition on internal bonding of binderless boards. The error bar shows the standard deviation.

一方で TS・WA とともに、圧縮温度が上がるにつれて、また圧縮時間が長くなるにつれて、低くなった (Fig. 2.9)。木質材料は高温で処理することにより、水分子と結合しやすい水酸基が減少するため、耐水性が高くなることが示されており、本研究の結果も同様の傾向を示した<sup>67)</sup>。さらに、成形体の色が濃いほど耐水性が低くなることが示されている<sup>68)</sup>。本研究においても、褐色が特に濃い、製造条件 220°C10min、220°C20min、250°C10min のボードにおいて TS10%、5%、9% と特に低かった。

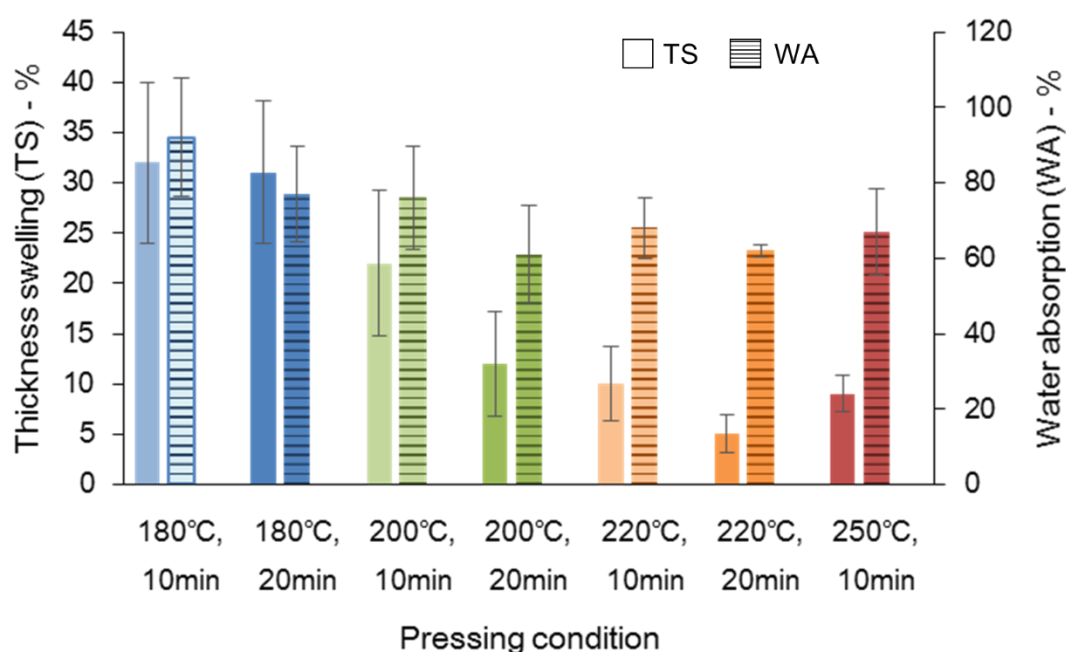


Fig. 2.9 Effect of pressing condition on water resistance of binderless boards. The error bar shows the standard deviation.

Fig. 2.10 に DSC の測定結果を示した。本実験の DSC 測定においては、圧縮中の試料の状態になるべく近い状態でサンプルを加熱することを目的に、測定条件を設定した。試料を開放系のプレスで熱圧縮する際、ボードの断面は空気に触れている。一方、ボード内部には微細な空隙が多数あるが、圧縮中は水蒸気やその他のガスが終始発生しており、ボード内部の試料は外気に触れやすい状態とはいえない。そこで、本実験では、試料を空気下で O-ring 付のパンに密閉することで、空気の供給がそれ以上起こらない、ボード圧縮中の条件に類似した条件で測定を行った。このような条件で DSC 測定を行っている研究例は少ない。

実際に Fig. 2.10 を観察すると、絶乾した試料を測定しているため、付着水の脱水のピークは存在しない。150°C くらいまでの低温帯においては、穏やかな吸熱傾向を示していた。非晶性高分子において、熱軟化は吸熱方向の反応として観測されるため、リグニン等の熱軟化が起こっている影響と考えられ<sup>69)</sup>、阿部 (1968) も同様の傾向・分析を行っている<sup>70)</sup>。

次に着目すべきは、170℃付近の発熱ピークである。有馬（1973）は、ブナおよび単離した各木質成分を、空気流下および窒素流下で酸化反応が起きないような条件で測定を試み、比較することでピークの同定を試みた。単離した木質成分と、木材中の成分ではピーク位置がずれることや、木質成分同士がピークを打ち消し合うこともあり、同定は難しいとしているが、おおよそのピークの同定がなされている<sup>71)</sup>。この研究を参考にすると、ヘミセルロースは、180℃辺りから数個の発熱ピークを生じるとしており、イナワラにおいても、ひとつの可能性としてヘミセルロースによる発熱ピークと考えることが可能である。一方で、木材を空气中で加熱し DTA を測定した沢辺らの研究（1968）では、単離したセルロースやヘミセルロースには見られなかった発熱ピークが、単離したリグニンにおいて 200℃以下の温度帯で確認されている。170℃付近の発熱ピークは、リグニンに起因するものである可能性も考えられる<sup>72)</sup>。阿部（1977）は、真空下で木材を加熱した場合、重量減少開始は 210-230℃であり、この温度以下では、重量減少を伴わない揮発物質の脱着、熱軟化など、物理・物理化学的現象が中心になると述べている<sup>73)</sup>。本実験においても、大幅な重量減少は 190℃以降で確認されており（Fig. 2.11）、170℃の発熱ピークは、熱分解などの化学反応ではなく、ヘミセルロースもしくはリグニンの状態変化等の物理変化によるものと考えられる。

次に、230℃付近で発熱ピークが検出された。有馬（1973）の研究によると、300℃までは、セルロース・リグニンともに明確な発熱ピークは示さないため<sup>71)</sup>、これもヘミセルロース由来のピークと考えるのが自然である。ヘミセルロース由来の発熱ピークは、窒素流下では小さく、空気流下では酸化をとまなうためより大きい。本研究では、比較的大きなピークであり、酸化反応が起こっている可能性が考えられる。試料のステンレスパンへの密閉を空气中で行っているため、パン内に多少の酸素の混入があり、それが要因と考えられる。TG の測定結果からも、重量減少が活発に起こっており（Fig. 2.11）、ヘミセルロースの熱分解が起こっている可能性が大いに考えられる。

一方で、磯貝（2003）によると、不活化ガス下でセルロースを熱処理すると、200℃を超えるあたりから、熱分解による重量低下が始まり、その過程で、二酸化炭素や水素、一酸化炭素、水、レボグルコサンなどが揮発する。その間、セルロースの結晶構造転移、水素結合の分解に伴う非晶化、脱水などが進む<sup>74)</sup>。ムギワラのセルロースにおいては、I<sub>β</sub>型の割合が多いものの、I<sub>α</sub>型の存在も確認されており、イナワラにも同様に I<sub>α</sub>型が存在すると考えられる<sup>75)</sup>。セルロースの I<sub>α</sub>型から I<sub>β</sub>型は、不可逆転移であり、I<sub>β</sub>型の方が I<sub>α</sub>型より安定構造であるために、発熱反応と考えられる<sup>76)</sup>。ピーク面積から換算すると、発熱エネルギーは 44.255J/g であった。イナワラのセルロースの含有率が 34.5%であり、そのセルロースが全て I<sub>α</sub>型であると仮定し、1 グルコース残基 (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>) の分子量が 162 であることを元に換算すると、44.255J/g は、20.8kJ/mol 1 グルコース残基 となる。1 グルコース残基あたりに 2 つの分子間水素結合を仮定すると、約 10kJ/mol 水素結合 と算出される。Bohek (2003) によれば、セルロースの分子間水素結合エネルギーは 10-15kJ/mol であり<sup>77)</sup>、あくまでオーダー比較の捉え方としては、この算出値はそれほど仮定に背く値ではないと思われる。ただ



し、実際の転移では  $I_{\alpha}$  型の水素結合が  $I_{\beta}$  型のそれへと組み変わる過程をとるため、むしろこの見積もりでは粗すぎる。確証に至るには直接的な議論が必要なのだが、セルロース結晶転移のエネルギーについて論じた既報は少ないながら存在するものの<sup>76)</sup>、著者の知る限り、 $I_{\alpha}$  型から  $I_{\beta}$  型への転移について直接的に測定したものがない。さらに、本研究での立ち上がり温度は  $220^{\circ}\text{C}$  だが、 $I_{\alpha}$  型から  $I_{\beta}$  型への転移の文献値は  $250^{\circ}\text{C}$  で<sup>75)</sup>、低すぎるようにも見受けられる。有馬の研究においても、セルロースの結晶転移による発熱ピークは観察されておらず<sup>71)</sup>、当該ピークについてのセルロースの関与に関しては、更なる議論が必要である。

試料をガラス転移点以上で加熱すると、試料が溶融し、パーティクル同士が接着し、それが冷えて固まることで、自己接着力を発現する。Kaliyan ら (2009) は、とうもろこしの茎からブリケットを製造する際、適切な圧縮温度を決めるために、事前に試料のガラス転移点を調べている<sup>79)</sup>。しかし、イナワラの場合、ガラス転移点より低温側で熱分解が開始してしまうため、上述のような自己接着機構を適用することができない。Zhang ら (2013) らもこの点を指摘し、イナワラから接着剤を使用せずに成形物を作ることは難しく、水酸基を補足するような接着剤を加える必要があると述べている<sup>80)</sup>。このように、自己接着力の発現にとって有意義であるガラス転移点よりも低温側で、原料の劣化を伴う熱分解が起こってしまうイナワラの熱的性質が、温度上昇に伴う機械的性能の大きな改善をもたらさず、イナワラバインダーレスボードの自己接着力を引き下げている一因と考えられる。

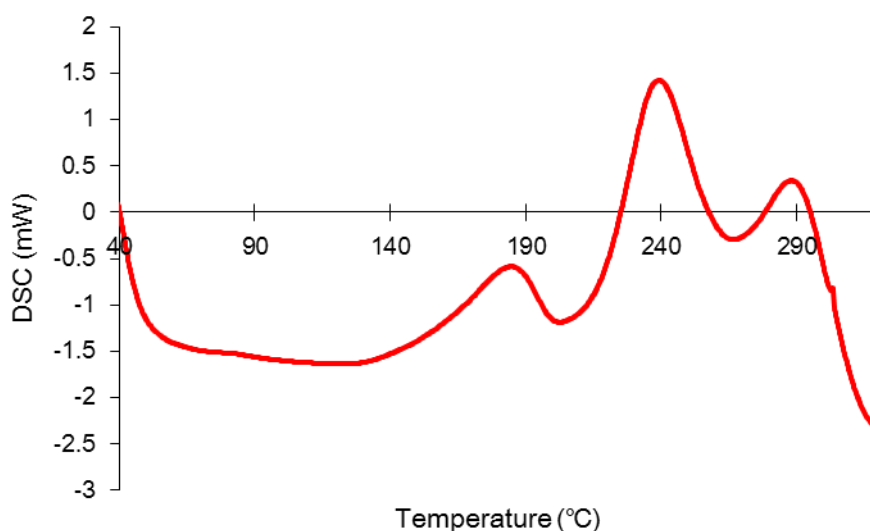


Fig. 2.10 DSC curve of the pyrolysis of original rice straw.

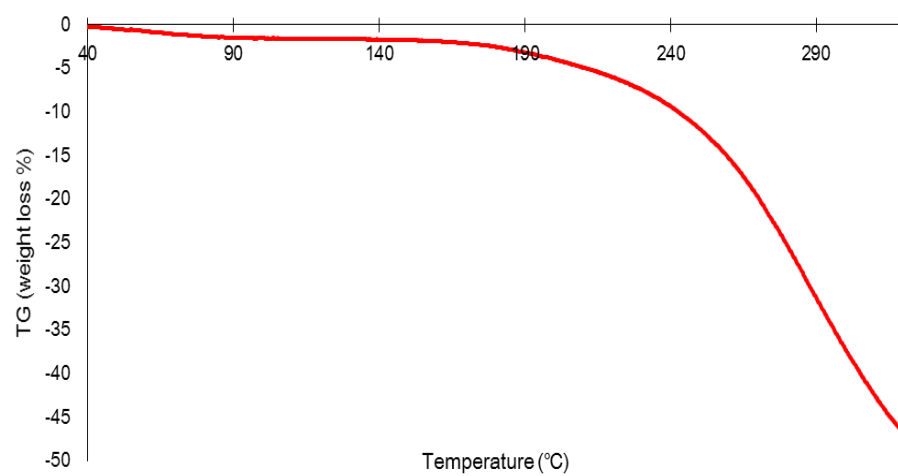


Fig. 2.11 TG curve of the pyrolysis of original rice straw.

## 2. 5 適切なボード厚さの影響

### 2. 5. 1 バインダーレスボードの製造

2. 4. 1 と同様のイナワラパウダー ( $\leq 1\text{mm}$ ) を原料とし、ボード厚さを変化させ、その他の条件は一定とし、バインダーレスボードを製造した。製造方法は 2. 2. 1 と同様とした。

- ボードサイズ：200×200 mm
- ボード厚さ：2, 3, 4, 5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率：8-9%
- 圧縮温度：220℃
- 圧力：5MPa
- 圧縮時間：10 分

### 2. 5. 2 性能評価

2. 2. 2 と同様とした。

### 2. 5. 3 結果と考察

前項で、圧縮温度を上昇させても、機械的性能があまり向上しなかったことから、イナワラは熱の伝導性が良くない材料である可能性が示された。圧縮中、ボード内部では温度勾配が存在し、中心部分の温度が最も低い。そのため、ボードの中層部分はホットプレスの設定温度まで上がっていない可能性もある。そこで、ボード厚さを薄くすることで、ボード内部の温度勾配をなるべく小さくし、ボード性能の向上を目指した。

ボード厚さが IB に与える影響を Fig. 2.12 に示した。ボード厚さを薄くしても、IB は特に向上しなかった。

Fig. 2.13 にボード厚さが耐水性に与える影響を示した。TS はボード厚さが厚いほど低い傾向を示した。WA における、ボード厚さによる顕著な変化は認められなかった。

結果として、ボード厚さを薄くすると、IB は向上せず、耐水性が低下した。ボードの薄さの調整によるボード性能の向上は図れなかった。

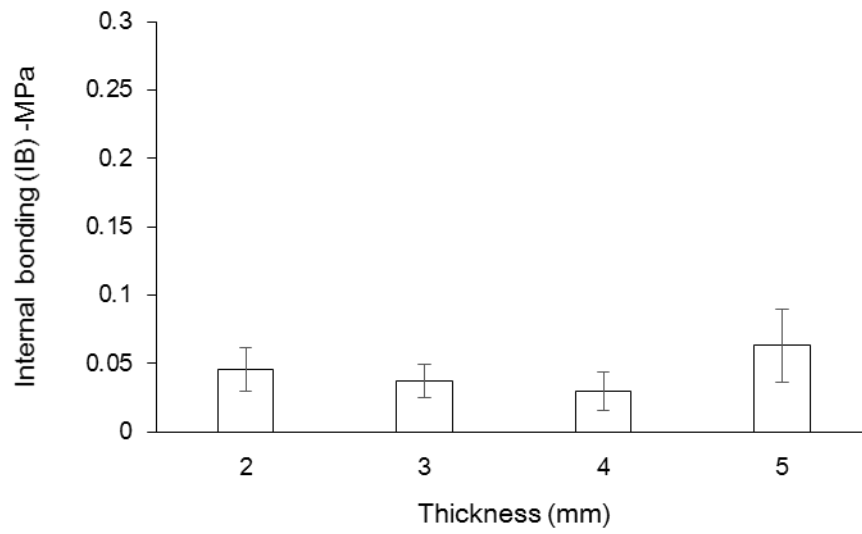


Fig. 2.12 Effect of thickness of boards on internal bonding. The error bar shows the standard deviation.

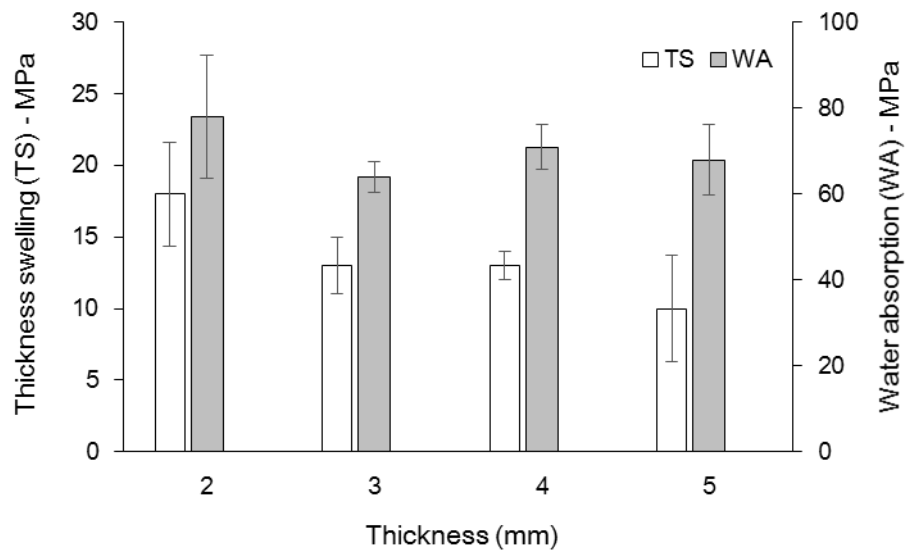


Fig. 2.13 Effect of thickness of boards on thickness swelling and water absorption. The error bar shows the standard deviation.

## 2. 6 適切な原料の含水率の影響

### 2. 6. 1 バインダーレスボードの製造

2. 4. 1 と同様のイナワラパウダー ( $\leq 1\text{mm}$ ) を原料とし、まず気乾含水率 (MC10%) に調整した原料を用意した。その原料の一部に対し、スプレーでイオン交換水を必要量加え、一晩置いてなじませ、イナワラパウダーの含水率を 30% に調整した (MC30%)。

Table 2.1 に製造条件を示した。MC10% のイナワラパウダーに関しては、これまでと同様に 1 段階圧縮にて熱圧縮を行った。

MC30% の原料の熱圧縮に関しては、圧縮中に大量の水蒸気が発生して爆裂を生じる危険があるため、1 段階圧縮ではなく、水蒸気を徐々に抜く工程を組み込んだ 5 段階圧縮を適用した。いきなり高温にて圧縮するのは危険であるため、始めの 20 分は圧縮温度  $160^{\circ}\text{C}$  とした。第 1 段階は、最終的なボード厚さの 2 倍のディスタンスバーをはさみ、ボードの密度を半減させ、水蒸気の通り道を確保し、弱い圧力で圧縮をはじめた。第 2 段階では、ディスタンスバーを目標厚さのものに変更し、第 3 段階、第 4 段階と徐々に圧力を上げた。最終の第 5 段階では圧縮温度を上げ、焼き固めた。

Table 2.1 Manufacturing condition of each board.

Board type	Moisture content of raw materials	Pressing schedule				Total time (min)
		Temperature	Pressure	Thickness of distance bar	Time schedule	
	(%)	(°C)	(Mpa)	(mm)	(min)	
A	10	220	5	5	10	10
B	10	250	5	5	10	10
C	30	160	1	10	5	30
			1	5	5	
			3		5	
			5		5	
		220	5		10	
D	30	160	1	10	5	30
			1	5	5	
			3		5	
			5		5	
		250	5		10	
E	30	200	1	10	5	30
			1	5	5	
			3		5	
			5		5	
		250	5		10	

## 2. 6. 2 性能評価

2. 2. 2と同様とした。

## 2. 6. 3 熱分析

2. 6. 1で製造した MC10%および MC30%のイナワラに加え、絶乾させ含水率を 0%に調整したイナワラパウダー (MC0%) をサンプルとした。2. 4. 3と同様の手順で、30℃から 300℃まで DSC で分析を行った。

#### 3. 6. 4 結果と考察

これまで検討してきたバインダーレスボードは、原料の気乾含水率に調整した後に熱圧縮に供していた。原料の含水率を上げることで、イナワラバインダーレスボードの性能が向上するのかを検討した。

含水率によって DSC のピークがどのように変化するのかを Fig. 2.14 に示した。MC0%と MC10%を比較すると、一つ目の 170°C 付近の発熱ピークに関しては、MC10%の方がやや低温側にある。二つ目の 230°C 付近の発熱ピークは、MC0%と MC10%ではほぼ同じ温度帯に確認された。

MC30%に関しては、ピークの位置が明らかに異なっていた。まず、一つ目の発熱ピークが 150°C 付近に存在し、MC0%や MC10%よりも 30°C 近く低温側にシフトしていることが明らかになった。二つ目の発熱ピークも 10°C ほど低温側にシフトしていた。木質成分の状態変化や、熱分解の温度帯が低下することが示された。

原料の含水率は、ボードの熱圧縮中に、水蒸気の発生とともに低下していき、最終的には全乾状態になると考えられる。Table 2.1 の A と B に関しては、圧縮開始時には MC10%だが、圧縮中に徐々に MC0%に近づいてくると考えられる。圧縮温度 220°C は、一つ目の発熱ピークが収束する温度帯である。圧縮温度 250°C は、二つ目の発熱反応が起こりうる時間帯であり、ヘミセルロースの熱分解が進行していると考えられる。

一方 MC30%の原料を使用した、C・D・E に関しては、圧縮中に徐々に MC10%へ、さらに MC0%へ移行すると考えられ、それに伴って DSC 曲線も移行していくと考えられる。C・D は、圧縮開始時の圧縮温度 160°C であり、MC30%の場合一つ目の発熱反応が進行する温度帯である。C は、最終圧縮時の温度が 220°C なので、熱分解反応はあまり進んでいないと考えられる。D は最終圧縮時の温度が 250°C であるため、熱分解まで進行していると考えられる。E は、MC30%の圧縮開始時の温度が 200°C であり、また最終圧縮時の温度は 250°C であるため、一つ目の発熱反応も、二つ目の発熱反応も両方十分に進行していると考えられる。

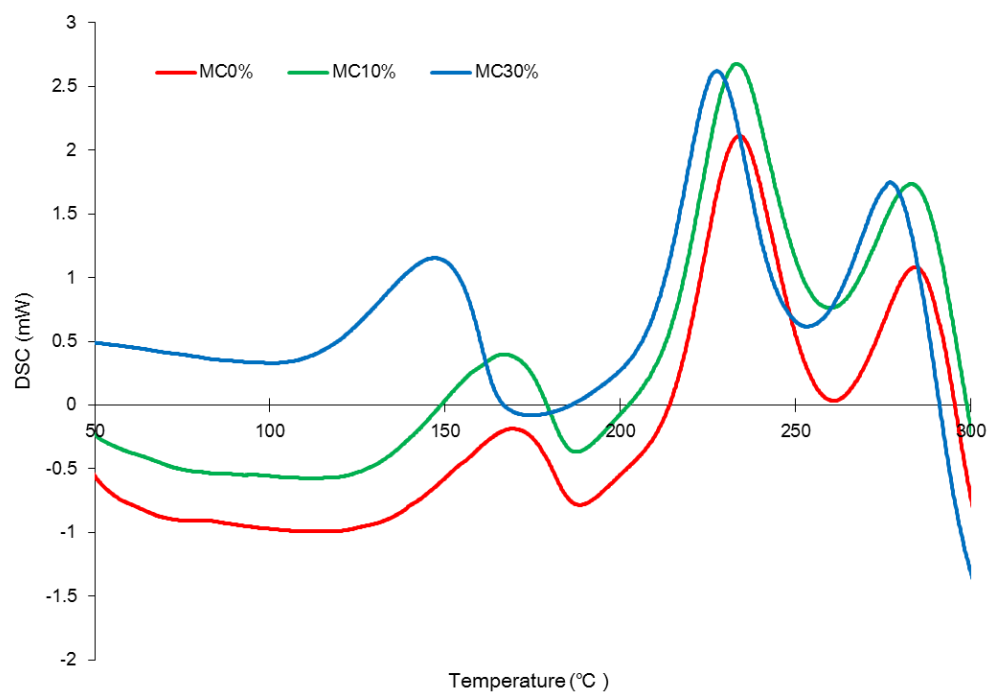


Fig. 2.14 DSC curves of pyrolysis of rice straw after conditioning of moisture content.



各製造条件で製造したバインダーレスボードの IB を Fig. 2.15 に示した。MC10%の場合、圧縮中にヘミセルロースの熱分解が起こらない圧縮温度 220℃での IB0.05MPa より、進行している圧縮温度 250℃の IB0.08MPa の方が高かった。一方、MC30%の原料で製造したボードは、圧縮温度を様々に変えても、IB は 0.07-0.08MPa で、大きな変化はなかった。

結果として、原料の含水率の向上は、自己接着力を大きく向上させることはなかった。開放系のプレスにおいては、圧縮開始時に水蒸気が大量に発生するため、含水率は早い段階で下がってしまうためと考えられる。閉鎖系のプレスにおいて原料が受ける水蒸気による反応を、開放系プレスで実現することはできなかった。

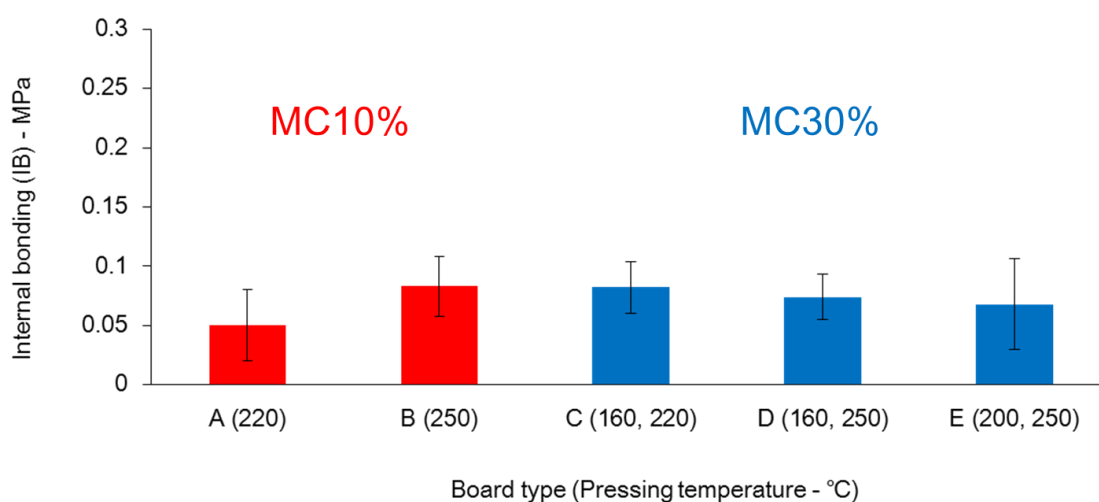


Fig. 2.15 Effect of manufacturing condition on internal bonding. The error bar shows the standard deviation.

## 2. 7 本章の結論

本章においては、イナワラバインダーレスボードの基本的な性質を把握するために、バインダーレスボードの性能に影響を与えと考えられる、各種製造条件の検討を行った。

その結果、パーティクルサイズを 1mm 以下にすることで、イナワラバインダーレスボードの製造が可能であることが示された。イナワラ表面に存在するワックスの存在により、高い耐水性能を示したものの、IB は非常に低かった。圧縮温度を上昇させることにより若干 IB は上昇したが、大幅な改善は見られなかった。ボード密度は 1.0g/cm<sup>3</sup> 以上で製造すると爆裂を生じるため、製造できないことが判明した。ボード厚さを薄くしても、原料の含水率を高くしても、イナワラバインダーレスボードの自己接着力は改善しなかった。

バインダーレスボードの性能を向上させる可能性がある製造条件を検討したが、顕著な効果は得られなかったことから、イナワラには自己接着を阻害する、固有の要因があると考えられる。

## 第3章 ボード性能に影響を及ぼす原料に関する因子の検討

### 3. 1 本章の目的

第2章において、バインダーレスボードの性能を向上させる各種製造条件について検討したが、イナワラバインダーレスボードの **IB** の大幅な改善は見られなかった。

イナワラはリグノセルロース系材料の中でも特殊な性質をもち、木材と同様の処理が通用しにくい材料といわれている。接着剤を使用したボードにおいても、形態学的な差異やワックス、シリカが豊富なことが、ボードの性能に負の影響を及ぼす可能性が指摘されている<sup>81)</sup>。まず、それらのイナワラ特有の性質のボード性能への影響をひとつひとつ検討し、イナワラバインダーレスボードの性能を改善する方法を見つけることが、本章の目的である。

### 3. 2 イナワラの部位の違いがボード性能に及ぼす影響

#### 3. 2. 1 バインダーレスボードの製造

イナワラは大きく、茎、葉、穂の部位に分けることができる。Hoshikawa (1989) によるとイナワラの茎は中空で、節 (Node) と節間 (Internode) が交互につながっている構造であり、一番上位の節間の上に穂が存在している<sup>58)</sup>。節から葉が生えており、葉は葉舌で葉鞘 (Leaf sheath) と葉身 (Leaf blade) に分けられる。より下部に位置するのが、葉鞘であり、節と接続し、その節より上位の節間にまきついて補強する役割を担っている。それぞれの部位で、表面構造や<sup>58)</sup>、構成成分の割合に違いがある<sup>82)</sup>。

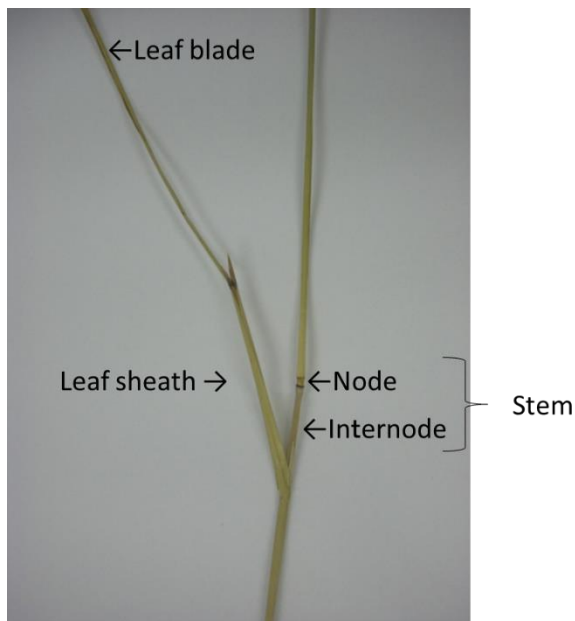


Fig. 3.1 Each part of rice straw.

部位がボード性能に与える影響を考察するため、イナワラ全体を Leaf blade (葉身)、Leaf sheath (葉鞘)、Stem (茎、Node&Internode)、Ear (穂) に分けた。割合の少ない Ear 以外の部位を、ウィレーミル (WT-150; Miki seisakusho, Japan) で 1mm 以下に粉碎し、気乾状態で保存し、ボード製造の原料とした。

以下の製造条件にて、2. 2. 2 と同様の製造方法でバインダーレスボードを製造した。

- ボードサイズ：300×300×5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率：5-8%
- 圧縮温度：200℃
- 圧力：5MPa
- 圧縮時間：10 分

### 3. 2. 2 性能評価

2. 2. 3 と同様に性能評価を行った。

### 3. 2. 3 走査型顕微鏡（SEM）による観察

部位による表面構造に違いを観察するために、2. 2. 3 と同様の手順で、原料の SEM による観察を行った。

### 3. 2. 4 灰分・シリカ率の測定

Rabemanolontsoa and Saka (2013) の測定結果によると、イナワラの灰分率は 14%で、ムギワラ 4%、バガス 2%、竹 1%など他のバイオマスに比べて、非常に高い<sup>83)</sup>。各部位の灰分・シリカ率を測定し、ボード性能への影響を調べた。朴ら (1999) の方法に準拠して、灰分率およびシリカ率を求めた<sup>84)</sup>。灰分率は、サンプル 0.5g を 700℃で 3 時間燃やした後の残渣の割合を測定することで求めた。シリカ率は、灰分を 1 M の塩酸で 30 分温めて反応させた後の残渣の割合として求めた。

### 3. 2. 5 結果と考察

Fig. 3.2 に部位別に製造したボードの IB を示した。IB が最も高かったのは Stem で 0.17MPa、次いで Leaf blade が 0.11MPa、最も低いのは Leaf sheath で 0.01MPa あった。Stem のみが JIS のパーティクルボード 8 タイプの基準値を 0.15MPa を満たしたが、MDF の基準値を満たしたボードはなかった<sup>57), 58)</sup>。Leaf sheath はイナワラ全体から製造したボードの IB より低く、全体に占める重量は 3 分の 1 程度であるものの、全体の IB を引き下げている可能性が示唆された。

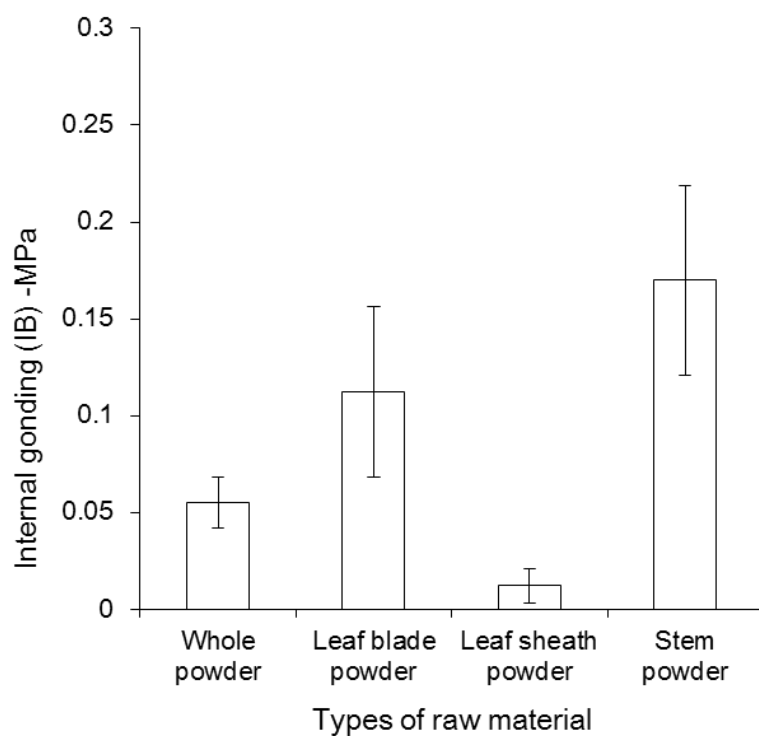


Fig. 3.2 Morphological effect of internal bonding. The error bar shows the standard deviation.

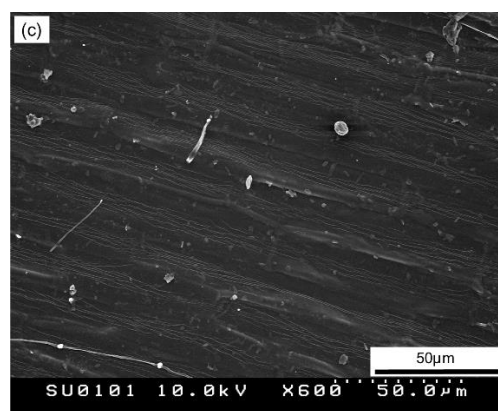
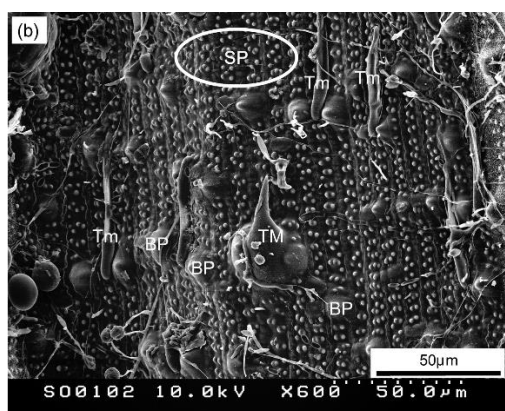
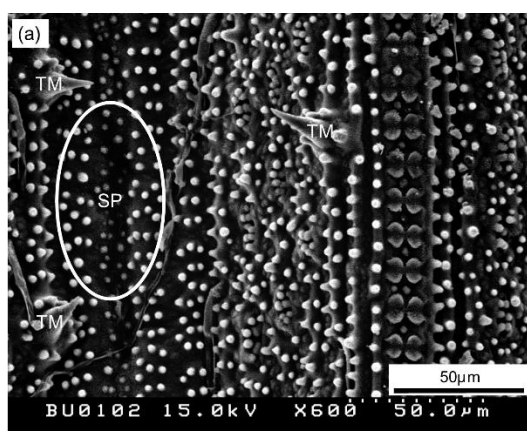
Table 3.1 に各部位の灰分率とシリカ率を示した。イナワラの灰分のほとんどはシリカであった。シリカの割合が最も多いのは、Leaf sheath、次いで Leaf blade、イナワラ全体、最も少ないのは Stem であった。シリカの割合が少ないほど、IB が高くなる傾向が示された。シリカは自己接着力を阻害する可能性が示された。

Table 3.1 Ash and silica content of each morphological part.

	Proportion	Ash	Silica
	wt%	wt%	wt%
Leaf blade	21.0	22.6	21.2
Leaf sheath	36.1	27.2	25.9
Stem	40.0	15.4	12.3
Whole	100.0	23.1	22.0

次に自己接着に影響を与える可能性がある物理的な要因について考察した。第2章において、イナワラの表面には多くの突起構造が存在し、それが圧縮後も変化しないことから、接着を阻害する可能性が指摘されている。突起構造の種類や数は部位によって異なっている<sup>58)</sup>。Leaf blade は両面ともに、太くて角状のトリコーム (Macro hair)、細長い毛状のトリコーム (Micro hair)、大小のいぼ状突起 (Protuberance) など、多数の突起構造で覆われている (Fig. 2.3(a), Fig. 3.3(a))。Stem は、内側は突起構造のない平滑な面である (Fig. 3.3(e))。外側は突起構造のある箇所とない箇所が縞状に存在している (Fig. 3.3(d))。Stem 外側の表面のうち、突起構造が存在している部分は 35-50%程度である<sup>85)</sup>。Leaf blade と Stem を比べると、Stemの方が、突起構造が少なく IB が高い。これは突起構造が接着面積を減少させている影響だと考えられる。また、加藤 (2003) は各種突起構造の表面や断面を EDXA で観測し、突起構造にはシリカが多く検出されることを示している<sup>86)</sup>。突起構造は物理的に接着を阻害するだけでなく、シリカにより化学的にも接着を阻害している可能性も考えられる。

一方で、Leaf sheath は、外側は突起構造が存在するが (Fig. 3.3(b))、内側は存在せず平滑な面である (Fig. 3.3(c))。つまり、Leaf sheath は Leaf blade より突起構造の数は少ない。しかし、IB は Leaf bladeの方が高い。これは IB が突起構造の影響だけでなく、化学成分の影響も受けるためだろうと考えられる。



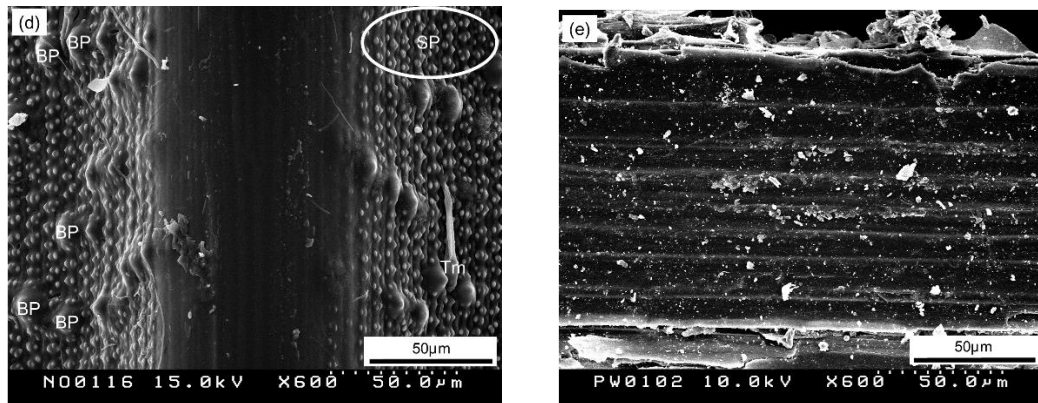


Fig. 3.3 The SEM images of the surface of rice straw. (a) The adaxial side of leaf blade. (b) The outer side of leaf sheath. (c) The inner side of leaf sheath. (d) The outer side of stem. (e) The inner side of the stem. TM, trichome (macro hair); Tm, trichome (micro hair); BP, big protuberance; SP, small protuberance.

TS はイナワラ全体と Stem のみ MDF の規格値 17%を満たしたが、すべてのボードでパーティクルボードの規格値 12%は満たさなかった<sup>56), 57)</sup> (Fig. 3.4)。最も IB が高い Stem において TS が最も低く 15%、最も IB が低い Leaf sheath において最も TS が高く 36%であった。IB が高いと TS が低くなるという、すでに報告されているバインダーレスボードの傾向に矛盾しない<sup>44)</sup>。しかし、イナワラバインダーレスボードに関しては、2. 2. 4で述べたとおり、耐水性に対するワックスの影響も無視できない。Stem のワックス層は Leaf sheath より厚く<sup>81)</sup>、そのために耐水性が高くなった可能性も考えられる。WA も TS と同様の傾向を示した。

イナワラを部位別に分ける方法はすでに研究されており<sup>87)</sup>、性能の良い茎のみでボードを製造することは工業的にも可能だと考えられる。一方で、部位によって異なる構造・成分のなかで、ボード性能に影響をしている因子は何であるか、明らかにする必要がある。次項より、個別にそれらの因子について検討を加えた。



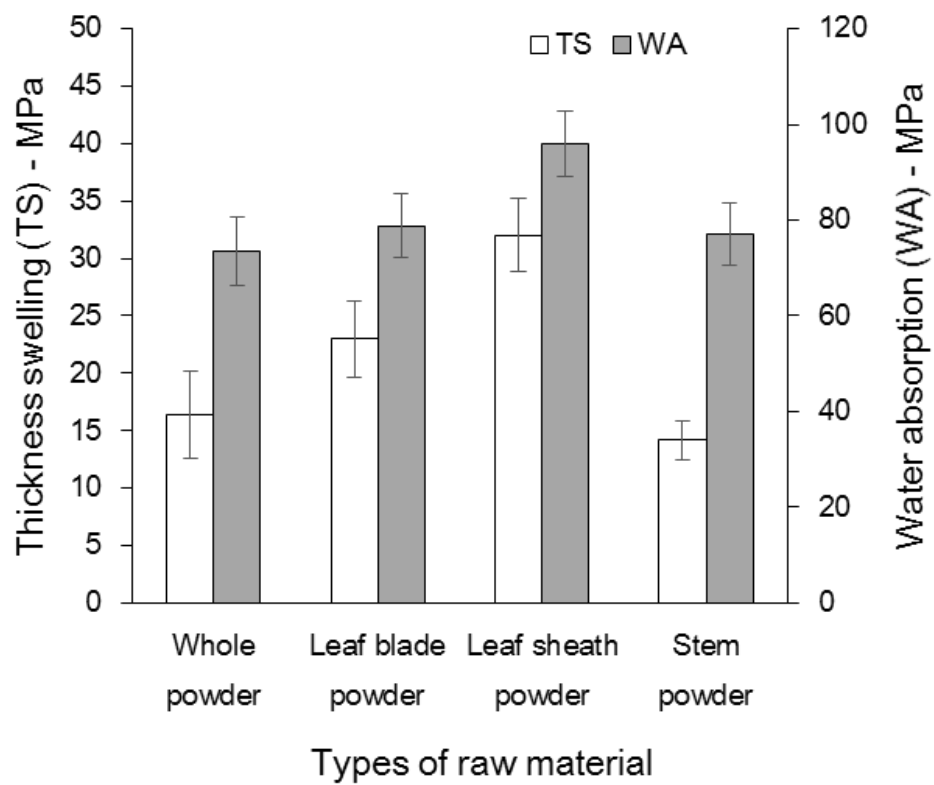


Fig. 3.4 Morphological effect of internal bonding. The error bar shows the standard deviation.

### 3. 3 イナワラ表面の突起構造がボード性能に及ぼす影響

#### 3. 3. 1 バインダーレスボードの製造

イナワラ全体をウィレーミルで 1mm 以下に粉砕した (RO)。RO をさらにフラワーミル (D3V-10; Osaka Chemical Corporation, Japan) で微細粉砕処理を施し、150 $\mu$ m のメッシュを通過したパウダーのみを集めてボード製造の原料とした (RF)。

一方、東京大学生態調和農学機構田無農場にて収穫されたコムギ (*Triticum aestivum*)、品種サトノソラを収穫後風乾し、イナワラと同様に 2 種類の粒度に粉砕し、それぞれ WO、WF とした。

以下の製造条件にて、2. 2. 2 と同様の手順でバインダーレスボードを製造した。

- ボードサイズ：300×300×5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率：5-8%
- 圧縮温度：220℃
- 圧力：5MPa
- 圧縮時間：10 分

#### 3. 3. 2 性能評価

JIS A5905 繊維板および JIS A5908 パーティクルボードにしたがって、機械的強度として曲げ強さ (MOR)、曲げヤング率 (MOE)、IB、耐水性能として TS、WA を測定した<sup>56), 57)</sup>。試験体数は、それぞれ MOR・MOE8 体、IB9 体、TS・WA6 体とした。

#### 3. 3. 3 走査型顕微鏡 (SEM) による観察

ボード性能に影響を与える因子を特定するため、ムギワラの表面、およびはく離試験後のイナワラバインダーレスボードのはく離面を、白金コーティング (E1030; Hitachi, Japan) した後、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM, S4800; Hitachi, Japan) で観察した。

#### 3. 3. 4 結果と考察

RO と RF から製造したボードの各種性能を Table 3.2 に示した。自己接着力の指標となる IB は、RF は RO の 9 倍であり、パーティクルボード 18 タイプの規格値 0.3MPa を満たす値であった。MOR・MOE も微細粉砕処理によって向上した。MOE はパーティクルボードの規格値は満たさなかったものの、MDF8 タイプの規格値 800MPa を満たした<sup>56), 57)</sup>。このような機械的性能の向上の理由のひとつは、粉砕による接着面積の向上と考えられるが、9 倍もの IB の向上には、ほかの理由もあると考えられる。

Table 3.2 Mechanical and water resistant properties of binderless boards made from rice straw.

Types of raw materials	IB (MPa)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	TS (%)	WA (%)
RO	0.04 (0.02)	2.62 (0.72)	808 (80)	11.75 (4.53)	72.23 (6.47)
RF	0.36 (0.12)	4.21 (1.14)	1180 (225)	6.81 (1.67)	58.03 (5.29)

Numbers in parenthesis are standard deviation values; internal bonding (IB); modulus of rupture (MOR); modulus of elasticity (MOE); thickness swelling (TS); water absorption (WA).

イナワラ表面は突起構造で覆われている。3. 2で示したように、RO の粉体サイズは100 $\mu$ m-1mm であり、各種突起構造のサイズより大きい。Fig. 3.5(a)は、ボード RO のはく離面の SEM 画像だが、大小の突起構造が熱圧縮後も存在していることが確認できた。これらの突起構造がそのほかの多くの表面が互いに接着することを妨げており、それによる接着面積の大幅な制限がボード RO の IB が低い要因と考えられる。細かく粉砕することで、内部構造が露出し、パーティクルの表面積に対して、突起構造が存在しない面積の割合は増える<sup>17)</sup>。実際に、ボード RF のはく離面では、突起構造は存在せず、細かいパーティクルが密に接着している様子が観察された (Fig. 3.5(b))。接着を阻害していた突起構造が破壊されたことが、ボード RF が高い IB を示した重要な要因と考えられる。

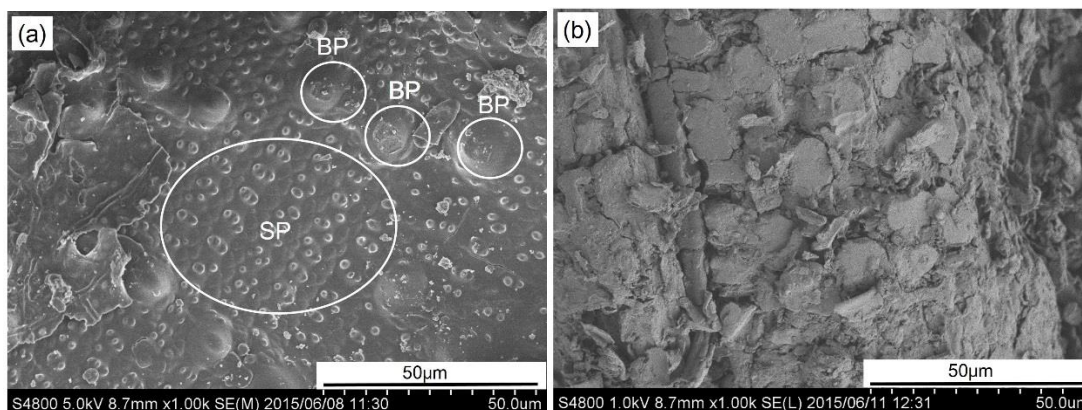


Fig. 3.5 SEM images of fracture surfaces of binderless boards. (a) The fracture surface of the board made from RO ( $\times 1000$ ). BP, big protuberance; SP, small protuberance. (b) The fracture surface of the board made from RF ( $\times 1000$ ).

耐水性に関しては、TS・WA とともに細かく粉砕することで減少した。ワックスの影響でボード RO の TS できえ、MDF の規格値 17%、パーティクルボードの規格値 12% の両方を満たしたが<sup>56), 57)</sup>、ボード RF は高い自己接着力ゆえさらに低い TS を示したと考えられる。

一方、ムギワラから製造したボード WO および WF の IB の測定結果を Table 3.3 に示し

た。粒径 $\leq 1\text{mm}$ においては、ムギワラバインダーレスボードはイナワラバインダーレスボードと同様の低い IB を示した。微細粉碎処理を施すことで、IB は 3 倍程度向上したが、イナワラほどの大幅な改善は見られなかった。

Table 3.3 Internal bonding binderless boards made from wheat straw..

Types of raw materials	IB
WO	0.04 (0.02)
WF	0.13 (0.01)

Numbers in parenthesis are standard deviation values; internal bonding (IB).

Fig. 3.6 に示したように、ムギワラの表面には突起構造が存在しない。Fig. 3.5 は茎の外側の表面だが、内側にも突起構造は存在しない<sup>88)</sup>。突起構造のないムギワラよりも突起構造が多数存在するイナワラにおいて、微細粉碎処理がより効果を上げたことから、突起構造が自己接着力を阻害していること、および、微細粉碎処理がそれらを破壊し自己接着力向上させる有効な手段であることが示された。

イネ以外にも、キビ、ヒエ、トウモロコシなど他のイネ科植物においても、突起構造の存在が確認されている<sup>89)</sup>。突起構造を持つその他のバイオマスのバインダーレスボード化にも有効な方法が開発できたといえる。

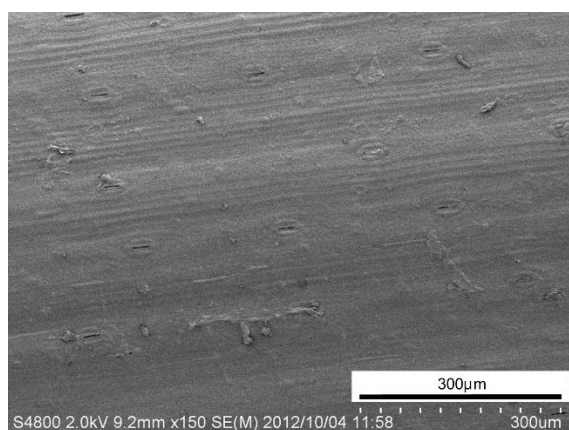


Fig. 3.6 SEM image of the surface of wheat straw at the outer side of stem.

### 3. 4 ワックスがボード性能に及ぼす影響

#### 3. 4. 1 バインダーレスボードの製造

イナワラ全体をウィレーミルで 1 mm 以下に粉砕した後 (O)、一部をヘキサンにて 5 時間ソックスレー抽出を行い、ワックス成分を除去した E を製造した<sup>90)</sup>。O・E をフラワーミルで微細粉砕処理し、150 $\mu$ m 以下に分級したものを、それぞれ FO、FE とした。

FO と FE を原料に、以下の製造条件にてバインダーレスボードを製造した。製造方法は 2. 2. 2 と同様とした。

- ボードサイズ：300×300×5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率：5-7%
- 圧縮温度：220℃
- 圧力：5MPa
- 圧縮時間：10 分

#### 3. 4. 2 性能評価

3. 3. 2 と同様とした。

#### 3. 4. 3 走査型顕微鏡 (SEM) による観察

わっくす除去の効果を確認するため、3. 3. 3 と同様の手順で、原料の観察を行った。

#### 3. 4. 4 結果と考察

Deswarte ら (2006) は、ムギワラを数種類の有機溶媒で抽出し、ワックスおよび co-extracts の割合の分析を行った<sup>90)</sup>。その結果、ヘキサンが最も効率的にワックスを抽出し、co-extracts の割合が小さいことが示された。Xiao ら (2001) も、ヘキサンによるワックス抽出率が大きく、かつ、低分子炭水化物や灰分などの co-extracts が少ないことを示しており<sup>91)</sup>、イナワラのワックスを効率的に抽出する溶媒としてはヘキサンが最適であると考えられる。

本実験によるヘキサンによる 5 時間のソックスレー抽出の抽出率は 1.46%であり、文献値と同等およびやや高く<sup>81), 91)</sup>、ワックスは完全に除去されたと考えてよい。SEM の観察結果からも、抽出前に存在した網目状のワックスの結晶が (Fig. 3.7(a))、抽出後には確認されず平滑な表面になっていることから (Fig. 3.7(b))、ヘキサン抽出によるワックス除去の効果が示された。

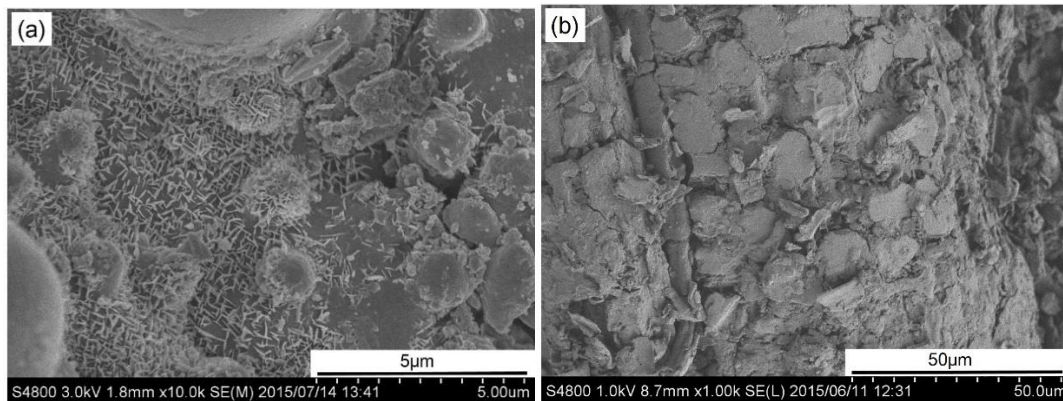


Fig. 3.7 SEM images of rice straw particles. (a) The surface of O (×10000). (b) The surface of E after extraction with hexane (×10000).

ボード FO とボード FE の各種性能を Table 3.4 に示した。ヘキサン抽出により IB は向上し、MDF の最も厳しい規格値 30 タイプの 0.5MPa を上回った<sup>56)</sup>。ワックス除去が自己接着力を向上させた結果と考えられる。

Back ら (1987) によると、ワックス内では、無極性のロンドン分散力しか作用しないため、ワックスがパーティクルの表面を覆っている場合、弱い接着力しか示さない<sup>28)</sup>。実際に、Widyorini ら (2005) は、バガスの外皮、髄それぞれから製造したバインダーレスボードの性能を比較しており、髄から製造したボードの方が性能が高いことを示した<sup>36)</sup>。その理由として、髄のほうがアルベン抽出物が多いことを上げており、ワックス成分が接着を阻害する可能性を示唆した<sup>37)</sup>。本研究の結果も、これらの既往の報告に矛盾しない。

一方、耐水性に関しては、ヘキサン抽出によってやや低下したものの、JIS の規格値を満たす高いレベルを維持していた。イナワラバインダーレスボードの高い耐水性の一因であるワックスを除去しても、高い IB により耐水性は維持されたと考えられる。

Table 3.4 Mechanical and water resistant properties of binderoess boards made from FO and FE.

Types of raw materials	IB (MPa)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	TS (%)	WA (%)
FO	0.36 (0.12)	4.21 (1.14)	1180 (225)	6.81 (1.67)	58.03 (5.29)
FE	0.60 (0.10)	4.31 (2.00)	1167 (352)	8.09 (2.27)	62.70 (5.65)

Numbers in parenthesis are standard deviation values; internal bonding (IB); modulus of rupture (MOR); modulus of elasticity (MOE); thickness swelling (TS); water absorption (WA).

### 3. 5 シリカ率がボード性能に及ぼす影響

#### 3. 5. 1 バインダーレスボードの製造

Halvarsson ら (2010) は、小麦のワラから MDF を製造する場合、細かい部分を De-dust することにより、接着効率が上がると報告している<sup>92)</sup>。本研究においては、イナワラ全体をウィレーミルで 1mm 以下に粉砕した O を、150 $\mu$ m メッシュのふるいでわけ、ふるいを通りぬけた部分を D (Dust)、ふるい上に残った部分を DD (De-dust) とした。D・DD とともにフラワーミルで微細粉砕処理し、ボード製造の原料とした。

以下の製造条件にてバインダーレスボードを製造した。製造方法は 2. 2. 2 と同様とした。

- ボードサイズ：300×300×5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率：5-8%
- 圧縮温度：220℃
- 圧力：5MPa
- 圧縮時間：10 分

#### 3. 5. 2 性能評価

3. 3. 2 と同様とした。

#### 3. 5. 3 灰分とシリカ率の測定

パーティクルサイズと灰分・シリカ率との関係を調べるために、O を 500, 355, 250, 180, 150 $\mu$ m メッシュのふるい (Iida Testing Sieve; Iida Manufacturing, Japan) で分級し、それぞれの粒度について、灰分・シリカ率を測定した。また、O および DD の灰分・シリカ率も測定した。測定方法は、3. 2. 4 と同様とした。

#### 3. 5. 4 結果と考察

Table 3.5 によると、灰分・シリカ率ともに、パーティクルサイズが小さくなるほど高くなる傾向がみられた。ウィレーミルによる粉砕の過程で、葉は茎より崩れやすいので、細くなりやすい。Table 3.1 より、茎より葉のほうが灰分・シリカ率が高いために、細かいパーティクルの部分の灰分・シリカ率が高いものと考えられる。

小麦の粉末を分級した Halvarsson ら (2010) の研究結果でも、パーティクルサイズが小さくなるほど、灰分・シリカ率が上がるという、同様の傾向が示されている<sup>92)</sup>。最も灰分・シリカ率が高い、最も細かい部分を取り除くことで (De-dusting)、接着性能の向上を図っているが、De-dusting によって具体的にどのくらい灰分・シリカ率が低下するかは明らかにされ

ていない。

Table 3.5 Ash and silica contents of rice straw after fractionation.

Particle size	Weight ratio	Ash	Silica
$\mu\text{m}$	%	%	%
$\geq 500$	2.4	15.7	13.9
355-500	12.9	17.5	16.0
250-355	27.3	18.4	17.4
180-250	24.6	19.7	19.0
150-180	9.5	20.4	19.7
$\leq 150$	23.3	28.0	25.4

そこで、Table 3.6 に、O・D・DD それぞれの灰分率とシリカ率を示した。イナワラの灰分の 90%以上はシリカであった。O のシリカ率は 19.2%で、D はそれより 7.8%も高かった。しかし、その D を O から除去した DD のシリカ率は 16.6%で、De-dusting によるシリカ率の減少は、わずか 3%未満であった。

Table 3.6 Ash and silica contents of O, D and DD.

Raw materials	Proportion (wt%)	Ash (wt%)	Silica (wt%)
O	100.0	21.0	19.2
D ( $\leq 150\mu\text{m}$ )	23.3	28.5	27.0
DD ( $\geq 150\mu\text{m}$ )	76.7	18.0	16.6

シリカ率と機械的強度の関係を調べた結果、IB はシリカ率が下がると上がる傾向にあるが、De-dusting によるわずかなシリカ率の減少では、IB は向上しなかった (Fig. 3.8)。MOR・MOE も同様の傾向を示した (Fig. 3.9)。

一方耐水性との関係においては、シリカ率が高いと TS が低くなる傾向が示された (Fig. 3.10)。シリカ自体が水を吸う性質ではないので、シリカ率が高いと耐水性が上がると考えられる。

結果として、De-dusting は、機械的強度・耐水性ともに劇的に向上させる効果はなく、イナワラバインダーレスボードの製造工程には不要と考えられる。



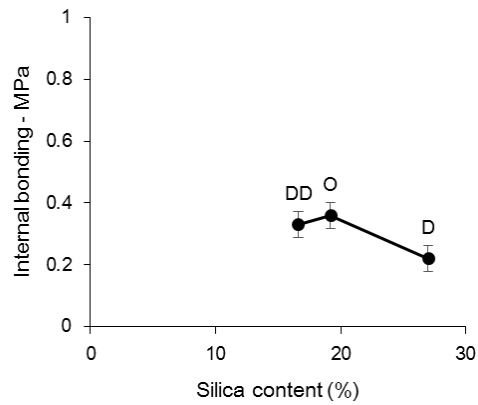


Fig. 3.8 Effect of silica content on internal bonding. The error bar shows the standard deviation.

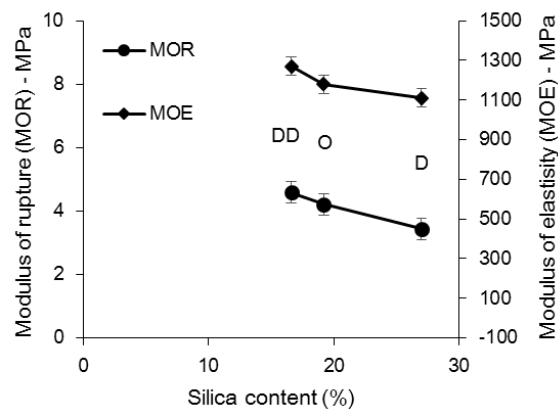


Fig. 3.9 Effect of silica content of modulus of rupture and modulus of elasticity. The error bar shows the standard deviation.

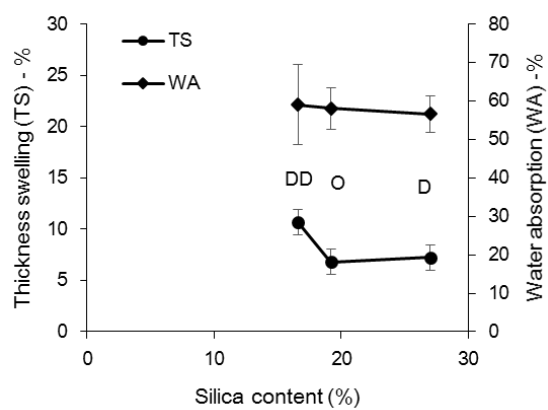


Fig. 3.10 Effect of silica content of thickness swelling and water absorption. The error bar shows the standard deviation.

### 3. 6 本章の結論

本章において、イナワラ特有の性質がバインダーレスボードの及ぼす影響について精査した結果、イナワラの部位によってボード性能が大きく異なることが示された。イナワラは、部位によって、突起構造の数、ワックス率、シリカ率などが異なることから、これらがボード性能に与える影響について個別に検討した。その結果、突起構造が接着を阻害しており、それらを微細粉碎処理によって破壊すると、ボード性能が飛躍的に向上することが示された。ワックスをヘキサン抽出で除去することも、ボード性能向上に寄与していることが確認された。一方で、原料粉碎後に最も細かい部分を取り除く、**De-dusting** 処理がもたらすシリカ率の減少は3%に満たず、ボード性能を向上させる効果は認められなかった。むしろ、シリカは耐水性に寄与していることが明らかになった。

結果として、イナワラをヘキサン抽出にてワックス分を除去し、微細粉碎処理によって突起構造を除去した後に製造したイナワラバインダーレスボードの **IB** は、パーティクルボードの 18 タイプの規格値 **0.3MPa** を満たすとともに、**MDF** のなかで最も高い 30 タイプの規格値 **0.5MPa** をも満たした<sup>56), 57)</sup>。TS も、**MDF・パーティクルボード** 両方の規格値を満たした<sup>56), 57)</sup>。

## 第4章 ボード性能を改善する前処理の検討

### 4. 1 本章の目的

第3章にて、イナワラバインダーレスボードの性能を向上させるためには、微細粉碎処理とヘキサン抽出が有効であることが示された。しかし、ヘキサン抽出のような、大量の有機溶媒を使用する前処理は、工業化を考慮すると望ましくない。化学薬品を使用しない前処理を考案する必要がある。

蒸煮爆砕処理は、これまでにバインダーレスボード製造の前処理としての適用例が数多く報告されている<sup>38), 39), 47), 93)</sup>。蒸煮爆砕処理とは、高温高压の水蒸気に晒して原料の加水分解を進めた後、圧力を一気に開放し解繊させる。原料は解繊されたパルプと爆砕液とが混ざった状態で得られる。鈴木ら（1998）は、蒸煮爆砕処理の際に分解されるリグニンや生成されるフルフラールが自己接着に有効であると報告している<sup>38)</sup>。

イナワラに対する蒸煮爆砕処理は、エタノール生産の前処理として検討されてきた。沢田ら（1997）は、蒸煮爆砕処理によって、イナワラのホロセルロースから効率的にエタノール生産ができることや、生成されるメタノール可溶性リグニンからエポキシ樹脂が生産できることを示した<sup>94)</sup>。また、蒸煮爆砕処理において、ヘミセルロースの酸加水分解やリグニンの分解と再縮合が起こっていることが報告されている<sup>95)</sup>。これらの変化もボードの自己接着に影響を及ぼす可能性が考えられる。

しかし、蒸煮爆砕処理は、圧力を一気に開放する工程を含むため、装置が大型化する傾向にあり、また安全性の担保も重要である。蒸煮爆砕処理から圧力を一気に開放する過程を取り除いた蒸煮処理も、より温和な処理だが、蒸煮爆砕処理と同様の化学変化が見込まれると考えられる。Kristensenら（2008）は、無処理、および蒸煮爆砕処理または蒸煮処理を施した小麦のワラのIRスペクトルを比較し、蒸煮処理においても、蒸煮爆砕処理と同様に、ヘミセルロースの分解やワックス成分の部分的な除去が起こっていることを報告した<sup>96)</sup>。Bastaらの研究グループは、イナワラを尿素系樹脂で接着したボードにおいて、イナワラを蒸気処理することで、ワックスが除去され<sup>21)</sup>、機械的性能および耐水性が向上すると述べている<sup>19)</sup>。第3章にて、イナワラバインダーレスボードの自己接着力向上に、ワックス除去が有効であることが示されたので、蒸煮処理がイナワラバインダーレスボードの性能を向上させる可能性があり、検討する必要がある。

また、高橋ら（2011）は、木粉に蒸煮処理を施し、高密度で熱圧縮した結果、プラスチックのような自己接着成形体の製造を報告している<sup>68)</sup>。無処理の原料の場合、熱圧縮による原料の熱流動が起こらないのに対し、蒸煮を施した木粉では熱流動が起こり、自己接着成形体の製造が可能になった。蒸煮が自己接着力を向上させていると考えることができる。

そこで本章では、イナワラバインダーレスボードの性能を向上させる効果が期待される、蒸煮爆砕処理、ならびにオートクレーブによる処理を原料に施し、その効果を検討した。

## 4. 2 蒸煮爆砕処理の効果

### 4. 2. 1 蒸煮爆砕処理

2. 2. 1 と同様のイナワラを、5cm 以下にはさみでカットしたもの (Fig. 4.1(a)) を、Fig. 4.2 に示した蒸煮爆砕装置 (Nittoukouatsu, Co. Ltd., Tsukuba, Japan) にて処理した。装置の Reaction chamber の容量は 2.5L で、1 回に 100g のサンプルを、2MPa・205℃・5min で処理した。処理後の試料は、Fig. 4.3 に示したように、解繊されたイナワラと爆砕液が混じった状態である。鈴木ら (1998) は、それぞれ、パルプ、ブラックリカーと呼び習わしていたため、本研究でもそれに習った<sup>38)</sup>。1mm のふるいで固体部分 (Pulp) と液体部分 (Black liquor) に分けて回収した。液体部分は約 2L 程度であり、凍結乾燥にて回収した。Shao ら (2008) の方法にならい、Pulp は水で洗浄せず、そのまま数週間風乾させた<sup>97)</sup> (Fig. 4.1(c))。無処理のイナワラおよび Pulp をウィレーミルで 1 mm 以下になるまで粉碎し、Original powder (Fig. 4.1(b)) と Pulp powder (Fig. 4.1(d)) を得た。

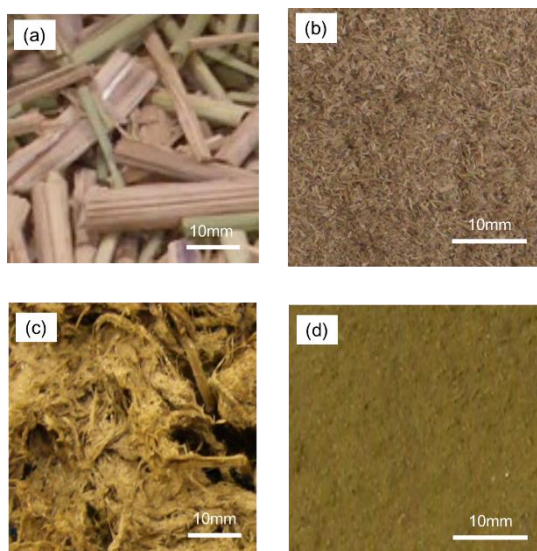


Fig. 4.1 Raw materials. (a) Chips. (b) Original powder. (c) Pulp. (d) Pulp powder.

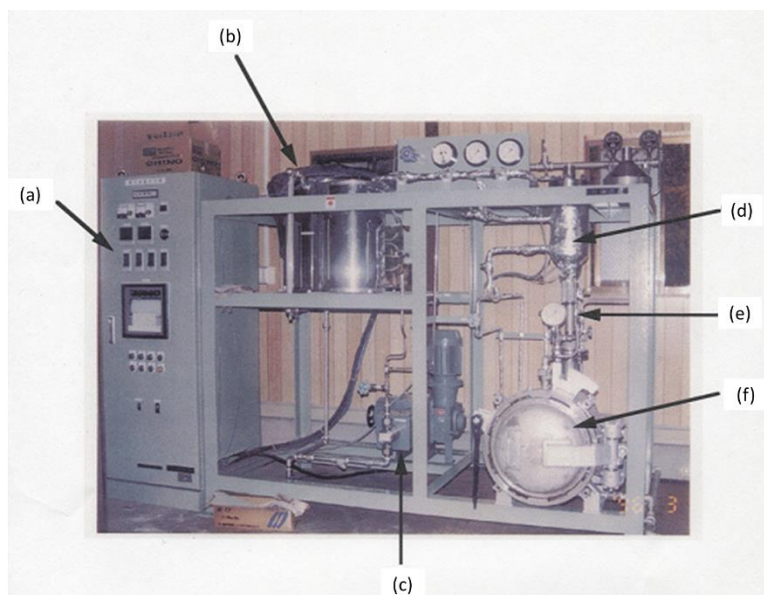


Fig. 4.2 Steam explosion digester. (a) Controller. (b) Tank. (c) Pump. (d) Reaction chamber. (e) Valve. (f) Receiver.



Fig. 4.3 Pulps and black liquor after steam explosion in the receiver.

#### 4. 2. 2 バインダーレスボードの製造

4. 2. 1で製造した Original powder、Pulp、Pulp powder をボード製造の原料とし (Fig. 4.1)、以下の条件および Table4.1 に示した熱圧縮条件にて、バインダーレスボードの製造を行った。製造方法は、2. 2. 1 と同様とした。

- ボードサイズ : 200×200×5mm
- ボード密度 : 0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率 : 6-9%

Table 4.1 Manufacturing conditions of each board type.

Board type	Pretreatment	Pressing conditions		
		Temperature	Pressure	Time
—	—	℃	MPa	min
Original	Grinding			
Pulp	Steam explosion	200	7	10
Pulp powder	Steam explosion Grinding			

#### 4. 2. 3 性能評価

2. 2. 2 と同様に性能評価を行った。

#### 4. 2. 4 化学分析

##### (1) サンプルの調整

Original powder、Pulp powder、Black liquor（凍結乾燥にて回収したもの）を、ソックスレー抽出器でアルベン（エタノール：ベンゼン＝1：2）により 6 時間抽出脱脂し、抽出成分その他の低分子物質を除いた。以上操作で得た粉末をクラークソン法によるリグニンの定量、灰分の定量およびニトロベンゼン酸化のサンプルとして用いた。また、中性糖分析のサンプルとしては、ウィレーミルで 0.5mm 以下に粉砕したサンプルを、さらに小型ボールミル（MM200, Retch, Germany）にて粉砕した粉末を使用した。

##### (A) 中性糖分析

改良アルジトールアセテート法によって実施した<sup>98)</sup>。

五酸化二リンとともに真空乾燥した試料 20mg を精秤し、15ml 容ふた付きねじ口試験管内に入れた。72%硫酸 125μl を加え、室温にて 60 分間十分攪はんしながら、セルロースの結晶構造を膨潤させた。イオン交換水 3.48ml を加え硫酸濃度を 4%とし、ふたを閉めオートクレーブで 121℃60 分処理し加水分解した。放冷後、15M アンモニア溶液を 400μl 程度加え、pH 試験紙で中性となることを確認した。内部標準として myo-イノシトール水溶液（20mg/ml）を 175μl 加え、十分に攪はんした。沈殿が沈んだ後、試料液の上澄みのみ 200μl を別のねじ口試験管にとり、水素化ホウ素ナトリウム（NaBH<sub>4</sub>）のジメチルスルホキシド

(DMSO) 溶液 (2g/100ml) を加えて、70℃湯浴中で 30 分還元し、アルジトールを得た。放冷後、酢酸 100 $\mu$ l を加えて素早く攪はんし、残存する NaBH<sub>4</sub> を分解した。無水酢酸 2ml を加え攪はんした後、触媒として N-メチルイミダゾールを 200 $\mu$ l 加えて攪はんし、室温で放置し、アルジトールをアセチル化した。イオン交換水 5ml を加えて残存する無水酢酸を分解した後、放冷し、ジクロロメタン 2ml を加えて攪はんした。室温に静置後、下層のジクロロメタン層をとり、予め少量の無水硫酸ナトリウムを入れたバイアル管に入れて脱水した。デカンテーションにより硫酸ナトリウムを除去し、ジクロロメタン層を別のバイアル管に移し、窒素ブローにてジクロロメタンを除去した後、1 $\mu$ l を GC (GC-1700, Shimadzu, Japan) で分析した。GC 条件は以下の通りとした。

- カラム GL Science 社製キャピラリーカラム TC-17 (30m $\times$ 0.25mm)
- 検出器 FID
- 昇温条件 150℃ 15min - 5℃/min - 280℃ 4min
- インジェクション温度 250℃
- 検出器温度 250℃
- キャリアーガス He

#### (B) クラーソン法によるリグニンの定量

クラーソンリグニンおよび酸可溶性リグニンを、Rabemanolonstsoa ら (2011) の方法に準拠して測定した<sup>83)</sup>。

サンプル約 1 g を精秤し、100ml 容ビーカーにいれ、72%硫酸 10ml 加え、内容物が均一になるように定期的にかき混ぜながら室温で 3 時間放置し、リグニンを酸縮合させるとともにセルロースの結晶構造を膨潤させた。次いで、ビーカーの内容物をイオン交換水 375ml で定量的に 500ml 容三角フラスコに移し、硫酸濃度を約 3%とした。30ml 容三角フラスコを用いてゆるい栓をした後、滅菌用オートクレーブを用いて 121℃で 30 分間加熱し、多糖類を加水分解した。放冷後、内容物を予め秤量しておいたガラスフィルター (1GP16) で吸引ろ過し、沈殿をイオン交換水で十分洗浄した。このガラスフィルターを 105℃の恒温機で乾燥し、恒量に達した後秤量した。この時点では、クラーソンリグニンと灰分が混じった状態であるため、沈殿物の一部をさらにマッフル炉で 700℃3 時間燃焼させ、灰分の割合を測定した。沈殿物の割合から灰分の割合を差し引き、クラーソンリグニン (%) を算出した。

さらに、ガラスフィルターろ過時のろ液と洗液の全量を 1000ml 容メスフラスコに移し、イオン交換水を用いてメスアップした。紫外線分光光度計 (UV-240, Shimadzu, Japan) を用いて 205nm の極大吸収波長の吸光度を測定した。280nm もリグニンの極大吸収波長を示す波長として知られているが、炭水化物、特にヘミセルロースの一部は、酸処理によってフルフラールやヒドロキシメチルフルフラールを生じ、これらは 280nm に強い吸収を有するので、この波長でのリグニン定量を妨害するため、205nm の極大吸収波長を採用した。UV 測



定用のろ液は吸光度が 0.3~0.7 の範囲になるように予め 4-10 倍に希釈した。また、UV 測定の際の対象液も、ろ液と硫酸濃度が等しくなるように調製した。次式により酸可溶性リグニン (%) を算出した。

$$AL = 100 \times \frac{D \times V \times (As - Ab)}{a \times W}$$

但し、AL：酸可溶性リグニン (%)、D：希釈倍率 (%)

V：クラークソンリグニンろ液の容量 (ℓ)、本実験では 1ℓ

As - Ab：試料液とブランクの吸光度差

a：リグニンのグラム吸光係数、110 (ℓ\* $g^{-1}$ \* $cm^{-1}$ )とした。

W：サンプル全乾重量 (g)

#### (C) 灰分・シリカの定量

3. 2. 4 と同様の手順にて定量した。

#### (D) リグニンの構造解析

以下の手順に従って、アルカリ性ニトロベンゼン酸化法にてリグニンの構造解析を行った<sup>99)</sup>。

五酸化ニリンとともに真空乾燥させた試料 50mg を、10ml 容ステンレススチール製オートクレーブに入れた。2M 水酸化ナトリウム 4ml とニトロベンゼン 0.25ml を加え、予め 170℃ に設定してあるブロックヒーターで 2 時間反応させた。反応後オートクレーブを氷で冷やし、内部標準のエチルバニリンのジクロロメタン溶液 (5mg/ml) を 0.1ml 加えた。その後、内容物を 100ml 容ビーカーに移し、その際オートクレーブ・蓋・ゴムリングを水 3 回とジクロロメタン 1 回で洗浄し、洗液もビーカーに加えた。

次に、ビーカーの内容物を 100ml 容分液ロートに移し、アルカリ性のまま約 30ml のジクロロメタンで 3 回抽出した。続いて、4M 塩酸を水層に加え pH1 とし、酸性化した水層を約 30ml のジクロロメタンで 2 回抽出した。下層のジクロロメタン層は回収した。分液ロートの中の水層にエチルエーテル約 30ml を加え抽出した。下層の水層は捨て、エーテル層は回収した。回収したジクロロメタン層とエーテル層を、無水硫酸ナトリウムの入った 200ml 容三角フラスコに移し、適宜振とうしながら無水硫酸ナトリウムが固まらなくなるまで脱水した。

十分に脱水した後、デカンテーションにより硫酸ナトリウムを除去し、有機溶媒層を 100ml 容ナスフラスコに移して、ロータリーエバポレーターにより溶媒を完全に除去した。乾固させた残渣に少量のエチルエーテルを加えて完全に溶解させ、ガラス製マイクロチューブ管に移した。窒素ガスでエーテル層を飛ばした後、トリメチルシリル化剤である BSA (bis-trimethylsilyl acetamide) のピリジン溶液 100μl をマイクロシリンジに加え、マイクロチューブ

管に蓋をして、105℃の電気恒温器内で 10 分間トリメチルシリル化を進行させた。反応後放冷し、1μl を GC (GC-17A, Shimadzu, Japan) で分析した。分析条件は以下の通りである。

- カラム GL Science 社製キャピラリーカラム Neutra Bond-1 (30m×0.25mm)
- 検出器 FID
- 昇温条件 150℃ 15min - 5℃/min - 280℃ 4min
- インジェクション温度 280℃
- 検出器温度 280℃
- キャリアーガス He

なお、得られた結果をもとに以下の式にしたがって、シリングル核とグアイアシル核の比である S/V 比、および得られた各ベンズアルデヒド誘導体の総量の、クラソンリグニン量に対する収率をそれぞれ計算した。

$$S/V \text{ ratio} = \frac{\text{Syringaldehyde(mole)} + \text{Syringic acid(mole)}}{\text{Vanillin(mole)} + \text{Vanillic acid(mole)}}$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{\text{Total benzaldehyde derivatives(g)}}{\text{Klason lignin in the sample(g)}} \times 100$$

#### 4. 2. 5 走査型顕微鏡による観察

3. 3. 3 と同様の手順で、蒸煮爆砕処理後のパルプの観察を行った。

#### 4. 2. 6 結果と考察

##### (1) 蒸煮爆砕処理による効果

2. 2 で検討した結果、無処理のイナワラチップからはバインダーレスボードの製造はできなかった。しかし、蒸煮爆砕処理を施したことにより、チップからもバインダーレスボードの製造が可能になり、MDF5 タイプの規格値 0.2MPa を満たす 0.24MPa を得た<sup>56)</sup>(Fig. 4.4)。

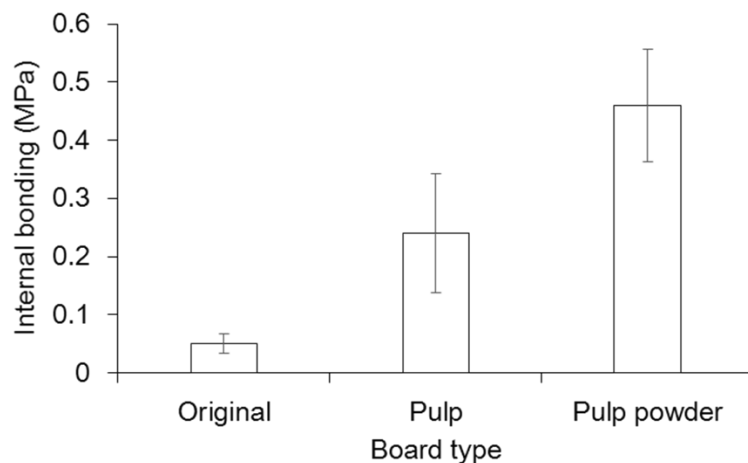


Fig. 4.4 Internal bonding of each board type. The error bar shows the standard deviation.

Table 4.2 に、中性糖分析、クラークソン法によるリグニンの定量、灰分・シリカの定量の結果をまとめた。

キシロースに着目すると、Original に比べて、Pulp で割合が減少し、Black liquor において割合が増加した。Black liquor が pH3-4 であることから考えると、処理中にヘミセルロースのアセチル基が遊離し、酸性条件下で加水分解が進行し、生成した単糖が水に溶けたものと考えられる。この現象は Moniruzzaman (1996) も報告している<sup>100)</sup>。Shao ら (2008) は、この過程でフルフラールも生成されているとし<sup>97)</sup>、Suzuki ら (1998) はこれらのフルフラールが自己接着に有効だと述べている<sup>38)</sup>。しかし、本研究のボード圧縮温度は 200℃であり、フルフラールの沸点が 167℃であることを考慮すると、たとえフルフラールが蒸煮爆砕によって生成されていたとしても、圧縮中に揮発してしまい、自己接着には寄与していないと考えられる。Lamaming (2013) らは、糖自体が自己接着を向上させるとしており、本研究においてヘミセルロースの分解が自己接着に影響している可能性は完全には否定できない<sup>46)</sup>。

クラークソンリグニンの割合に関しては、Pulp で増え、Black liquor で減少した。Shao ら (2008) は、これらのリグニンの見かけの増減は、キシランの分解の影響を受けたものだとしている<sup>97)</sup>。酸可溶性リグニンが Pulp で減少し、Black liquor で増加していることから、リグニンが酸加水分解され、酸性の Black liquor に可溶化したと考えられる。Mancera ら (2011) は、蒸煮爆砕後のパルプにリグニンを添加してボードを製造すると、性能が向上することを報告している<sup>101)</sup>。本研究においても、リグニンの割合の増加が自己接着力の向上に寄与していると考えられる。

Table 4.2 Chemical compositions of raw materials.

Types of raw materials		Original	Pulp	Black liquor
Conditions of steam explosion		-	2.0 MPa / 5 min	
Weight ratio (wt%)		100.0	65.4	20.9
Neutral sugar (wt%)	Rha	0.0	0.0	0.0
	Ara	3.1	0.6	2.8
	Xyl	16.2	7.6	21.7
	Man	0.6	0.0	0.9
	Glc	34.2	50.0	20.4
	Gal	1.7	0.5	2.4
	Total	55.7	58.7	48.3
Lignin (wt%)	Klason lignin	17.6	25.0	13.2
	Acid soluble lignin	3.0	1.4	3.8
	Total	20.6	26.4	17.0
Ash (wt%)	Silica	22.0	27.0	15.0
	Total	23.1	27.3	21.1

Rha, Rhamnose; Ara, Arabinose; Xyl, Xylose; Man, Mannose; Glc, Glucose; Gal, Galactose.

Table 4.3 にリグニンの構造解析の結果を示した。収率とは、ベンズアルデヒド誘導体のクラーソンリグニンに対する割合のことで、リグニン中の非縮合型構造の割合を反映する。S/V 比とは、シリンギル核とグアイアシル核のモル比である。メトキシル核が 2 個のシリンギル核はメトキシル核が 1 個のグアイアシル核に比べて縮合構造をとりにくい。パルプにおいて、S/V 比は上がっており、これは V 核が縮合化して減少したことによる影響と考えられ、収率が減少している現象に矛盾しない。竹の蒸煮爆砕処理においても同様の傾向が示されている<sup>97)</sup>。奥田ら（2006）は、ケナフバインダーレスボードにおいて、熱圧縮中に、収率は下がり、S/V 比が上がる傾向があり、これが自己接着に影響している可能性を指摘した<sup>41)</sup>。また、機械的性能が高いボードほど S/V 比が高くなる傾向があることも示されており、前処理の段階で S/V 比を向上させておくことが、自己接着を向上させる可能性が示唆された。

Table 4.3 Alkaline nitrobenzene oxidation products in raw materials.

Types of raw material	Original	Pulp	Black liquor
Conditions of steam explosion	-	2.0 MPa / 5 min	
Yield (wt%)	12.00	6.35	10.70
S/V ratio (molar ratio)	1.46	1.93	1.42
V : S : H (molar ratio)	1 : 1.2 : 0.5	1 : 1.9 : 0.7	1 : 1.4 : 0.7

V, Guaiacyl unit; S, Syringyl unit; H, p-Hydroxyphenyl unit.

灰分・シリカの割合は、蒸煮爆砕処理により増加した。蒸煮温度 205℃では、シリカは熱の影響を受けないため、ヘミセルロースの減少にともなう相対的な変化と考えられる。5%程度のシリカ率の増加は、性能に悪影響を及ぼさなかった。

これらの化学的な変化は、物理的な変化も引き起こした。蒸煮によって、繊維間の結合を担っていたヘミセルロースやリグニンが分解したことで、圧力を一気に解放したときに、効率的に解繊が起こった。解繊によって繊維が露出し (Fig. 4.5)、接着面積が増加したことも、自己接着力向上の一因であると考えられる。また、第3章で突起構造が接着を阻害することを示したが、繊維が露出することで、原料の全表面積に占める突起構造をもつイナワラ表皮の割合が減ったと考えられ、自己接着力増加のもうひとつの重要な要因だと考えられる。

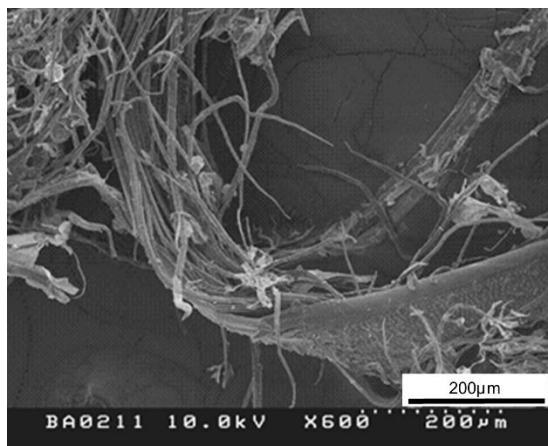


Fig. 4.5 The SEM image of defibrated pulp.

Black liquor に、セルロースの主要構成糖であるグルコースやクラフチンリグニンが含まれていることから、Black liquor は、水溶性の成分のほかに、1mm のふるいを通過した細かい Pulp 部分もかなり含まれていることが確認された。

## (2) 粉砕による効果

Pulp を粉砕することで、さらに IB は 0.46MPa まで向上し、MDF25 タイプの規格値 0.4MPa を超えた (Fig. 4.4)。Velasquez ら (2002) は、蒸煮爆砕処理を施したパルプを粉砕すると、繊維が 1 本 1 本にほぐれ、接着面積の増加につながることを指摘した<sup>47)</sup>。実際に、Pulp powder ではほとんどの繊維が 1 本ずつに分かれていた。さらに、Pulp は無処理のイナワラより崩れやすくなっており、同じ粉砕処理を施しても、無処理イナワラより細かくなっていた。これらが、IB 向上に寄与していると考えられる。

## (3) 耐水性

無処理でもイナワラバインダーレスボードの TS は 16% と低いですが、Pulp においては 13% とさらに低下し、Pulp を粉砕した Pulp powder では 9% で、10% を下回る非常に高い耐水性を示した (Fig. 4.6)。IB の向上にともない、TS が低くなる傾向が見られた。

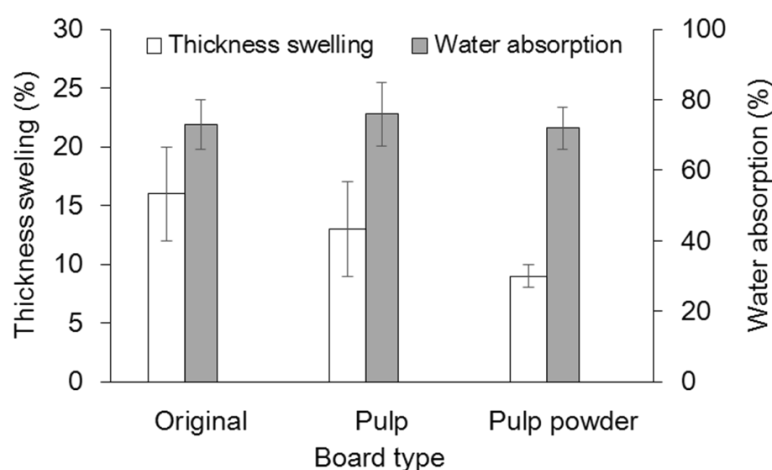


Fig. 4.6 Thickness swelling and water absorption of each board type. The error bar shows the standard deviation.

以上により、蒸煮爆砕処理によって、イナワラバインダーレスボードの性能は向上することが明らかになった。処理によって、ヘミセルロースの分解、リグニンの分解・縮合がおこり、それらが効率的な解繊を促していることが確認された。蒸煮爆砕によって、ボード性能が向上することから、これらの化学的・物理的な変化が自己接着向上に寄与している可能性が示された。

### 4. 3 熱処理の効果

#### 4. 3. 1 熱処理

2. 4. 1 と同様のイナワラを用い、5cm 以下にカットしたチップ（約 120g/回）および 1mm 以下に粉砕したパウダー（約 400g/回）を Fig. 4.7 に示したオートクレーブ（木材溶出試験器 SRT-1330S 型, ALP, Japan）で、Table 4.4 に記した条件で熱処理した。試料は瓶につめた状態で処理した（Fig4.8.）。容器内部には 4l のイオン交換水を投入し、それらが装置温度上昇に伴って蒸発し、その蒸気圧で容器内の圧力が高まる仕組みである。処理温度・圧力は一定で、処理時間を変化させた。処理後は、投入したイオン交換水が排液として装置下部から回収されるとともに、処理中に発生した蒸気も冷却され回収される仕組みである。



Fig. 4.7 Autoclave equipment.



Fig. 4.8 Samples inside the glass bottle.

Table4.4 Pretreatment condition and pressing condition of each board type.

Board type	Pretreatment condition				Pressing condition			
	Raw material size	Temperatu re (°C)	Pressure (MPa)	Time (min)	Particle size	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Time (min)
O	-	-	-	-				
P10	≦ 1mm	200	1.5	10	≦ 1mm	220	5	10
P20				20				
P30				30				
C-P10				10				
C-P20	20							
C-P30	30							
C-P40	40							
C-P50	50							
C-P60	60							
C50	50			≦ 50mm				
C-F50	50			≦ 150μm				

#### 4. 3. 2 バインダーレスボードの製造

4. 3. 1 で蒸煮処理を施した原料を風乾させた。パウダー状で処理したものは、そのまま、チップで処理したものは、そのまま（≤50mm）、もしくはウィレーミルで粉砕したパウダー（≤1mm）、さらにフラワーミルで微細粉砕したパウダー（≤150μm）に加工し、ボード製造の原料とした。フォーミング手順は2. 2. 1と同様とし、以下の製造条件および、Table 4.4 に記した圧縮条件で熱圧縮した。

- ボードサイズ：300×300×5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率：5-9%

#### 4. 3. 3 性能評価

3. 3. 2と同様に性能評価を行った。

#### 4. 3. 4 各種分析

ボード性能に影響を及ぼす因子を検討するため、物理的な分析（粒度分布、走査型電子



顕微鏡による観察) および化学分析 (熱分析、ガスクロマトグラフ質量分析) を行った。

(A) 粒度分布

無処理イナワラおよび熱処理時間 50 分のチップをそれぞれウィレーミルで 1mm 以下のふるいを通過するまで粉砕したパウダーを、500, 355, 250, 180, 150 $\mu$ m メッシュ (JIS Z8801, 2006) のふるい (Iida Testing Sieve; Iida Manufacturing, Japan) で分級し、粒度分布を調べた。

(B) 走査型電子顕微鏡による観察

サンプルは、製造したバインダーレスボードのはく離試験後のはく離面とし、3. 3. 3 と同様の手順で観察した。

(C) 熱分析

処理時間 0・10・30・50 分の熱処理チップを、ウィレーミルで 1mm 以下に粉砕し絶乾したものを、熱重量測定装置 (TG) および示差走査熱量計 (DSC) にて分析した。TG の分析条件は 2. 4. 3 と同様とした。DSC に関しては、最高到達温度は 300 $^{\circ}$ C までとしたが、その他の条件は 2. 4. 3 と同様とした。

(D) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) による解析

処理時間 0・10・30・50 分の熱処理チップを、ウィレーミルで 1mm 以下に粉砕したものをサンプルとした。サンプル約 1g を、ジクロロメタン 5ml で 24 時間抽出した。次に、ジクロロメタン抽出物を脱脂綿およびシリカゲルでろ過し、固形物および GC-MS のカラムを詰まらせる恐れのある夾雑物を取り除いた。それらを予め秤量したナスフラスコに移し、ロータリーエバポレーターにより溶媒を除去し、さらに窒素ガスで溶媒を完全に除去した後、抽出物の収率を定量した。定量後、改めて抽出物を少量のジクロロメタンで溶かし、トリメチルシリル化剤である BSA (Bis-Trimethylsilyl Acetamide) 5 $\mu$ l と触媒のピリジン 25 $\mu$ l を加えて、1 時間ほど置いて反応を進行させた。1 $\mu$ l を GC-MS (GC-MS-QP5050A, Shimadzu, Japan) に供し、以下の条件にて分析した。

- カラム GL Science 社製キャピラリーカラム Neutral Bond-1 (30m $\times$ 0.25mm)
- カラム昇温条件 60 $^{\circ}$ C 0min - 10 $^{\circ}$ C/min - 260 $^{\circ}$ C 25min
- インジェクション温度 250 $^{\circ}$ C
- デテクター温度 260 $^{\circ}$ C

#### 4. 3. 5 結果と考察

##### (1) 熱処理に置けるイナワラのサイズの影響

Table4.4 において P とは、粉砕したパウダー状のイナワラを熱処理したものを原料にしたボードであり、C-P はチップ状のイナワラを熱処理し、粉砕してから熱圧縮したボードである。つまり、ボードのパーティクルサイズは等しいが、熱処理に供する際のサイズが異なっている。チップ状またはパウダー状、どちらの方が効率的に熱処理の効果を得られるのかを検討した。

パウダー状で熱処理した原料で製造したボードの IB は、処理時間が長くなるにつれ微増するが、いずれも 0.1MPa を超えなかった (Fig. 4.9)。それに対して、チップ状で処理し、処理後に粉砕して製造したボードの IB は、処理時間 20 分以上で 0.1MPa を超えた (Fig. 4.10)。熱処理チップが、均一に色づいているのに対して、熱処理パウダーは色がまだらな箇所があった。パウダー間はチップ間より空隙が少ないため、水蒸気が入りづらく、瓶内部の位置により水蒸気による反応の進行具合に差がでたものと考えられる。

MOR・MOE も同様に、C-P の方が高い値であった (Fig. 4.11, Fig. 4.12)。

TS・WA もわずかではあるが、C-P の方が低く、高い耐水性を示した (Fig. 4.13, Fig. 4.14)。

これらの結果より、熱処理の原料としては、パウダーよりもチップの方が適していることが明らかになった。

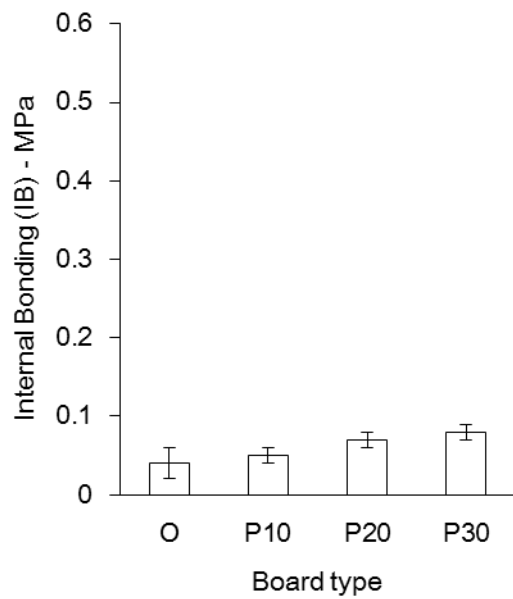


Fig. 4.9 Internal bonding of binderless boards made from heat treated powder. The error bar shows the standard deviation.

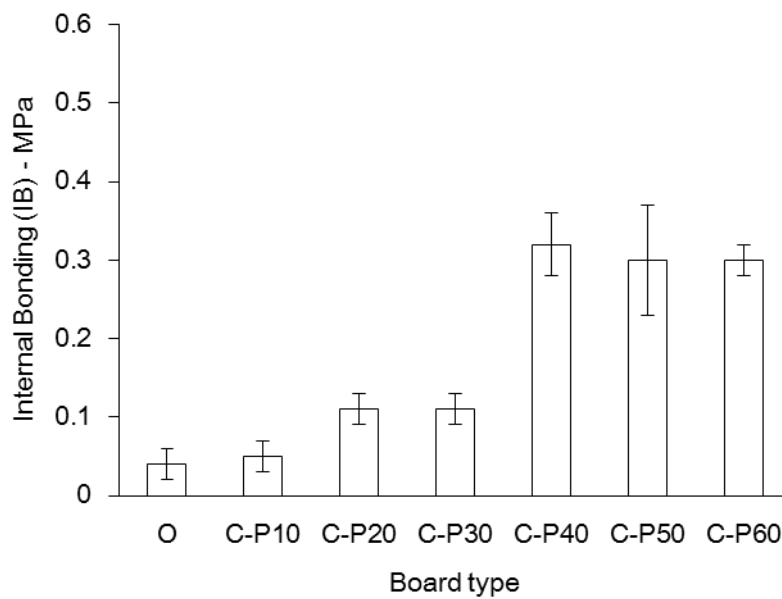


Fig. 4.10 Internal bonding of binderless boards made from milled chips after heat treatment. The error bar shows the standard deviation.

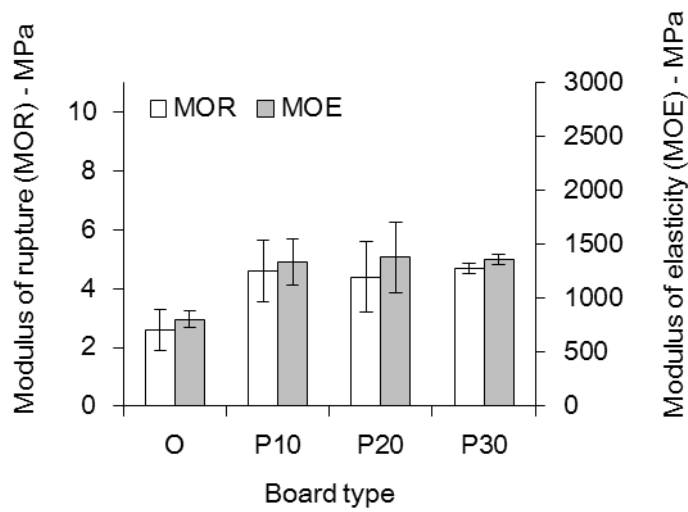


Fig. 4.11 Modulus of rupture and modulus of elasticity of binderless board made from heat treated powder. The error bar shows the standard deviation.

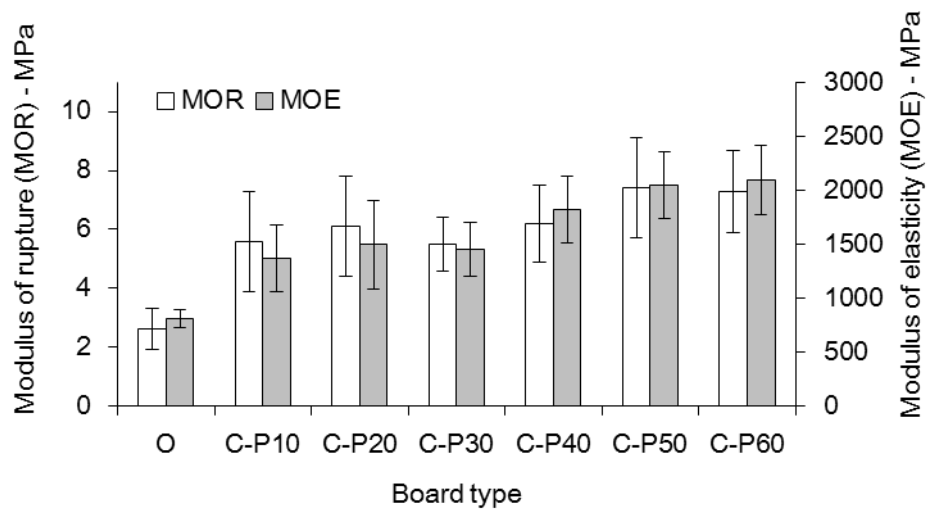


Fig. 4.12 Modulus of rupture and modulus of elasticity of binderless board made from milled chips after heat treatment. The error bar shows the standard deviation.

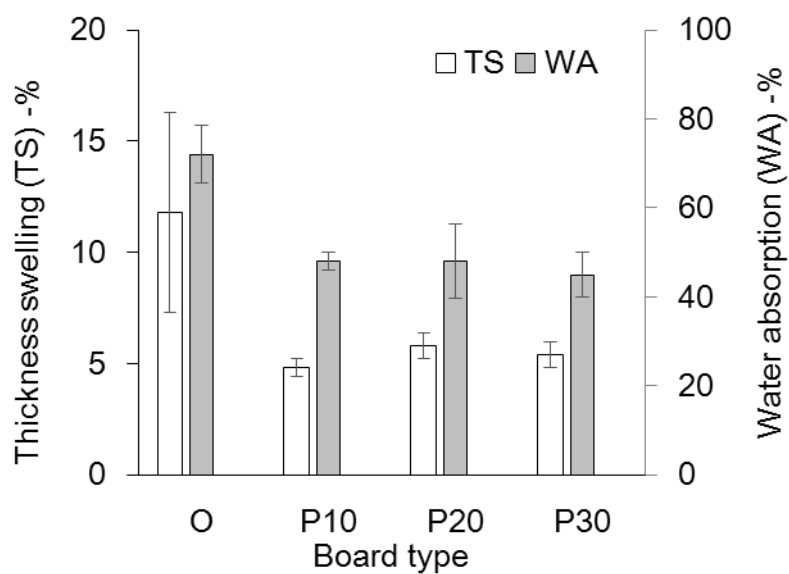


Fig. 4.13 Thickness swelling and water absorption of binderless board made from heat treated powder. The error bar shows the standard deviation.

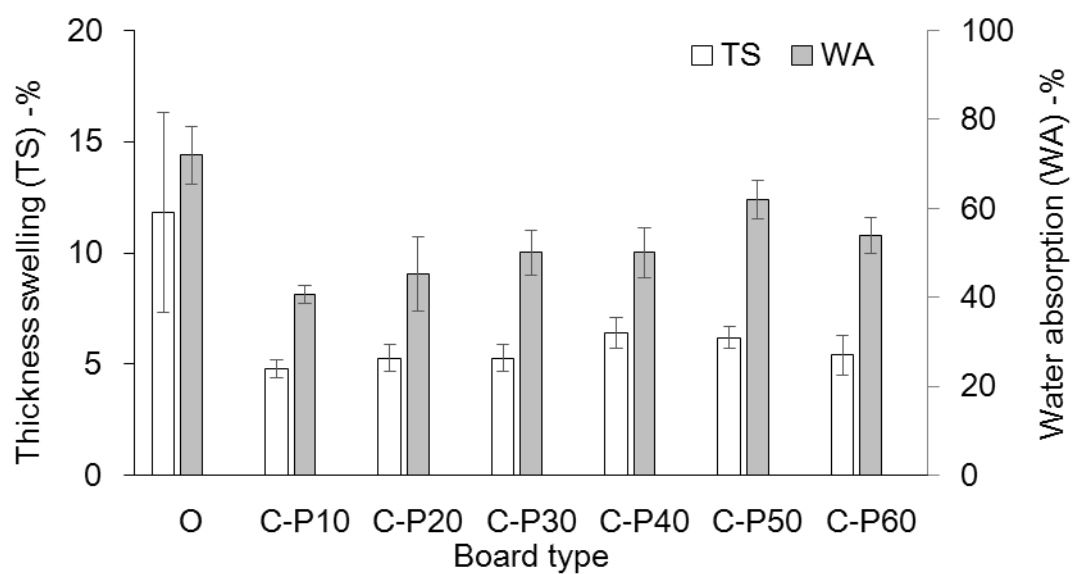


Fig. 4.14 Thickness swelling and water absorption of binderless board made from milled chips after heat treatment. The error bar shows the standard deviation.

## (2) 処理時間の影響

Fig. 4.15 に、処理時間によるイナワラの外観の変化を示した。熱処理を施すことにより、イナワラは褐色化した。処理時間 10 分では色づき具合にばらつきがあるが、処理時間 50 分では均一になるとともに、暗褐色化した。チップ自体はもろくなり、繊維や粉末などの細かい部位も増えた。熱処理による重量減少率は、処理時間によらず約 20%であった。本実験では、イナワラを瓶に入れて熱処理を行っているため、重量減少分は、処理中気化した成分と考えられる。Fig. 2.11 で示した無処理のイナワラの TG 測定結果によると、空气中で加熱したイナワラの 200℃における重量減少率は 10%未満で、熱処理による重量減少率はそれを上回る結果となった。試料を瓶にいれた熱処理とはいえ、加熱した水蒸気が存在する雰囲気下での処理であるため、試料の含水率が多少上がり分解温度下がった可能性が考えられる。また、熱処理による排液および蒸気を冷却・回収した液は、やや黄色味を帯びていたが透明であった。



Fig. 4.15 Heat treated rice straw chip ( $\leq 50\text{mm}$ ). (a) Treatment time: 0min (b) Treatment time: 10min. (c) Treatment time: 50min

無処理のイナワラから製造したバインダーレスボードと、熱処理を施したイナワラから製造したボードを比較すると、原料ほどの色の違いはなかった (Fig. 4.16)。圧縮温度が同じであるためと考えられる。

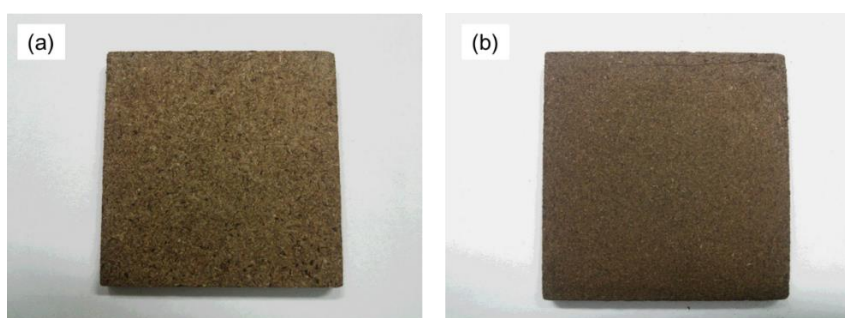


Fig. 4.16 Binderless boards made from steam treated rice straw (Size: 50mm×50mm). (a) Steaming time: 0min, (b) Steaming time: 50min

Fig. 4.10 において、処理時間 20 分以上で IB が顕著に増加し、処理時間 40 分以上で MDF15 タイプの規格値 0.3MPa を満たす値を得た。しかし、いくら処理時間を長くしても、爆砕処理イナワラから製造したボードの IB0.46MPa を超えることはできなかった。瓶にサンプルを入れた状態で熱処理をした場合、瓶の内部の温度は外部の温度より低い恐れがあり、装置の設定温度より低い温度帯での熱処理しか実現できていない可能性がある。また、処理中、装置内部は水蒸気で充満しているが、瓶の内部のサンプルと水蒸気の接触は限定的であると考えられる。より水蒸気と接触しやすいような処理条件を考案すれば、急速に加水分解反応が進み、処理時間を短縮できる可能性がある。

Fig. 4.12 において、処理時間が増加するにつれて MOR・MOE は増加する傾向にあったが、IB ほどの顕著な向上は見られなかった。MOR は IB の影響を受けると同時に、繊維の形状の影響も受けるため、同様の粉碎を施した原料間では、値にあまり差が見られなかったものと考えられる。

TS は熱処理によって低下したが、処理時間の影響は特に見られなかった (Fig. 4.14)。処理時間による自己接着力の差は何に起因するのか、各種分析結果から考察した。

(A) 粒度分布

無処理チップと熱処理後のチップを比較すると、熱処理後のチップの方がもろく崩れやすい。そのため、同じ条件で粉砕しても、粒度に差が出ている可能性がある。そこで、無処理イナワラのパウダーと、熱処理時間 50 分のチップを粉砕したパウダーの粒度を比較した。

結果として、 $150\mu\text{m}$  以下の最も細かい部分の割合が熱処理によって倍近くに増加していた (Fig. 4.17)。熱処理によってパーティクルサイズが小さくなることで、接着面積が増え、自己接着力が増加した一因になったと考えられる。

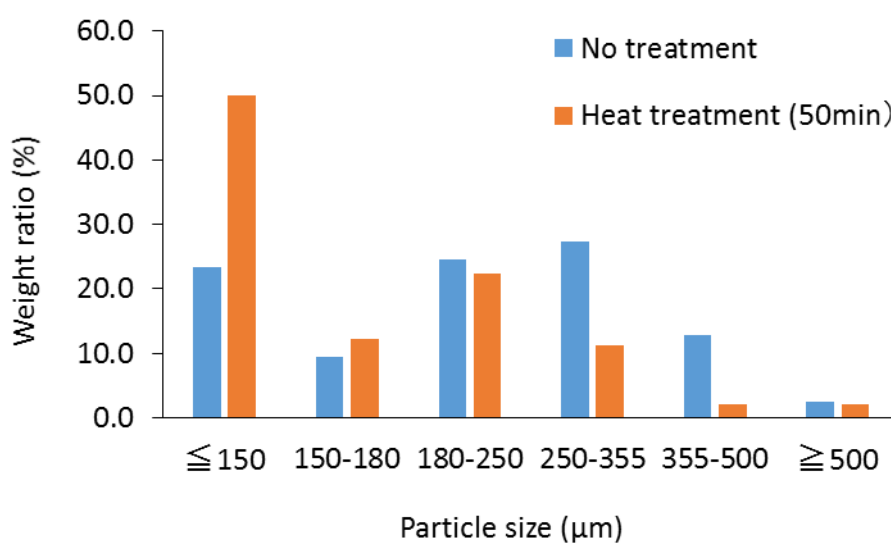


Fig. 4.17 Distribution of particle size of raw materials.



## (B) 走査型顕微鏡による観察

無処理イナワラのパウダーから製造したバインダーレスボードのはく離面を観察したところ、ワックスの結晶は溶けて確認できなかった。しかし、イナワラ特有の接着阻害要因である突起構造は確認された (Fig. 4.18(a))。一方、熱処理を施したチップを粉砕して製造したボードのはく離面においては、突起構造が折れたり (Fig. 4.18(b))、つぶれたりしている様子が観察された (Fig. 4.18(c))。熱処理によってもろくなった突起構造が熱圧縮時に、折れたりつぶれたりすると考えられ、接着面積を増加させる効果があり、自己接着力向上の一因と考えられる。

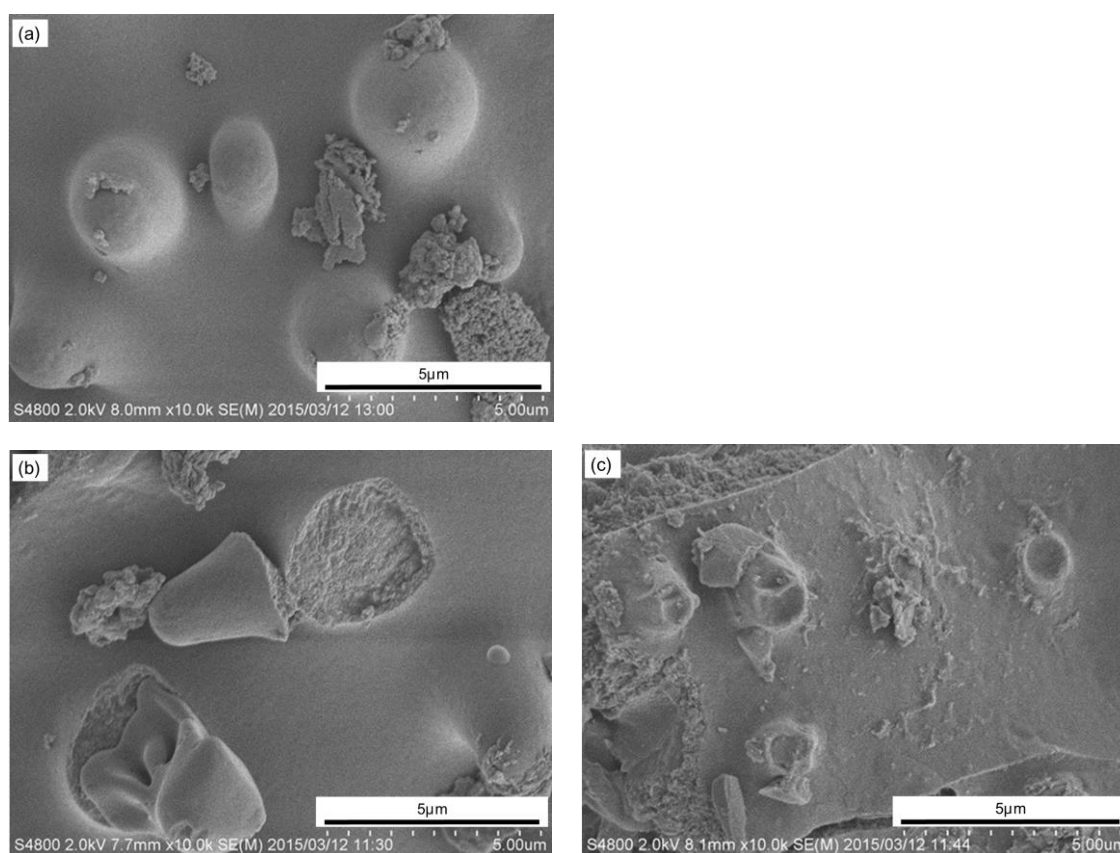


Fig. 4.18 SEM images of fracture surface of binderless boards. (a) The board made from untreated rice straw powder (O). (b), (c) The board made from milled chips after heat treatment for 50min (C-P50).

(C) 熱分析

Fig. 4.19 に TG の測定結果を示した。圧縮温度 220℃における重量減少率は、熱処理時間が長くなるにつれて減る傾向にあった。これは、熱処理中にある程度の重量減少がすでに進行済みであるためと考えられる。

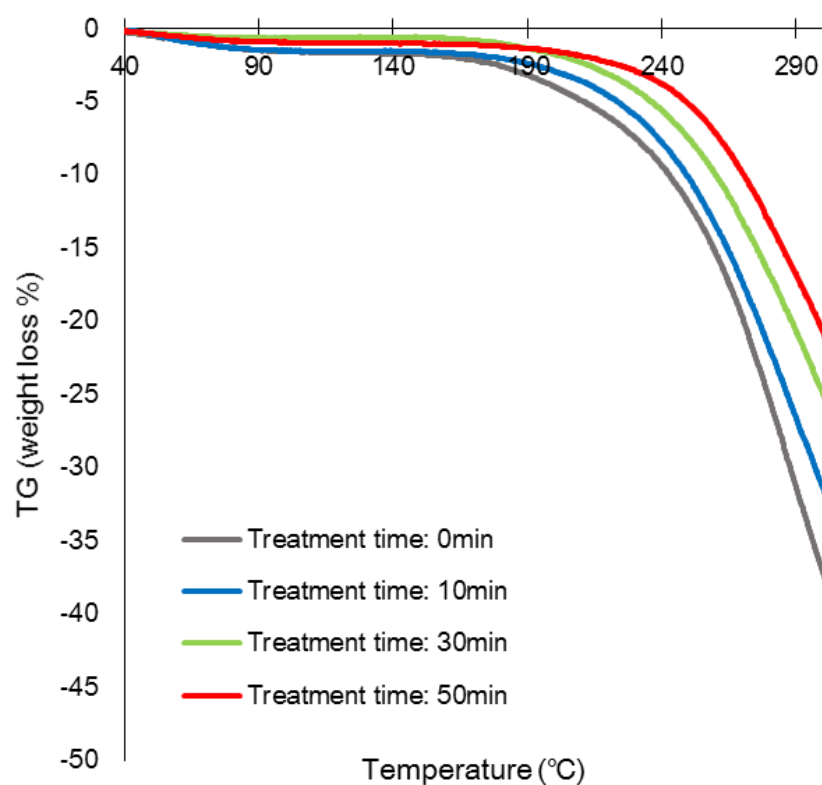


Fig. 4.19 TG curves of the pyrolysis of steam treated rice straw.

Fig. 4.20 に DSC の測定結果を示した。熱処理時間による顕著な差は認められなかった。無処理イナワラと同程度の低い IB を示した C-P10 と、0.6MPa を超えてる高い IB を示した C-P50 に特に差が見られなかったことから、熱分析の結果からは、熱処理による自己接着力増加の要因は明らかにできなかった。

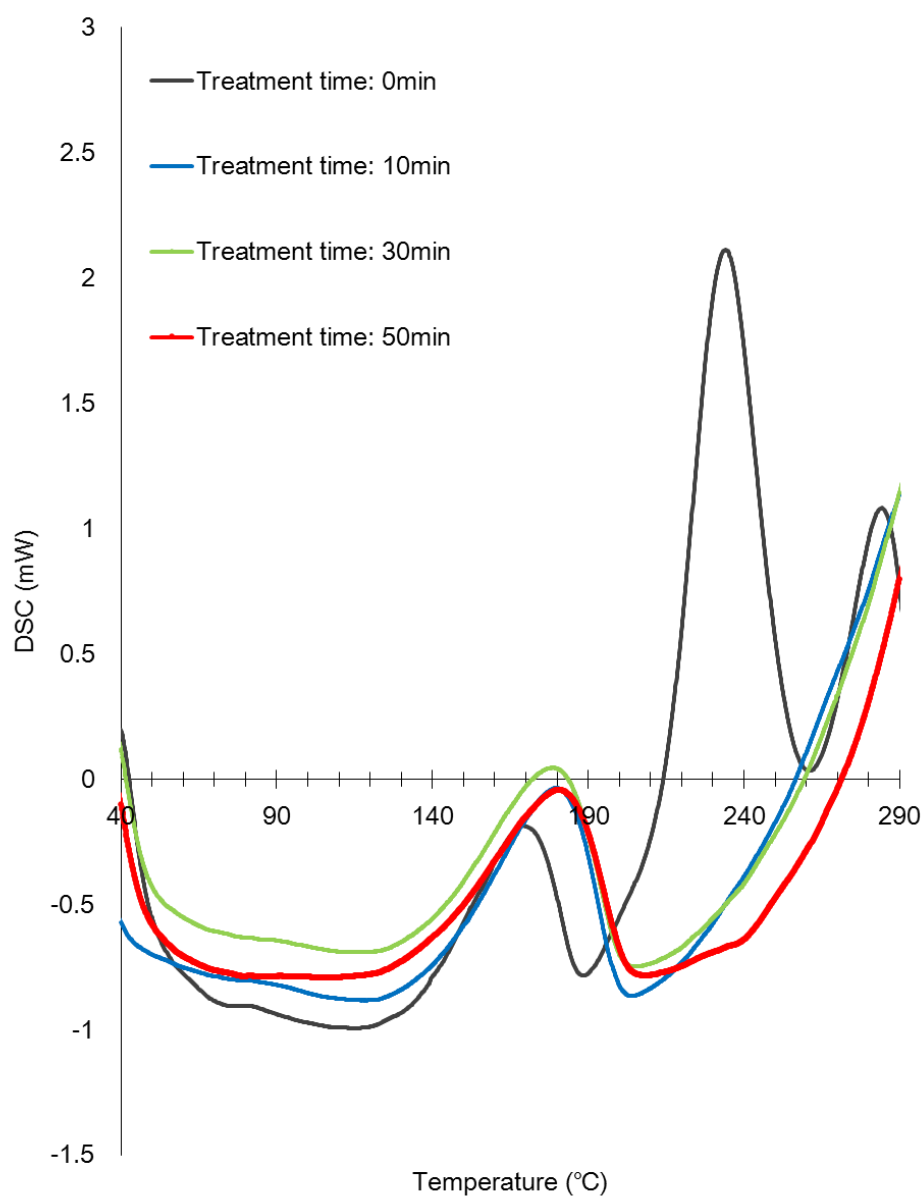


Fig. 4.20 DSC curves of the pyrolysis of steam treated rice straw.

(D) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) による解析

Fig. 4.21 に無処理イナワラおよび熱処理イナワラ (処理時間 50 分) の GC/MS のクロマトグラムを示した。両者には、大きな共通のピークがいくつか見られるが、全体のピーク数は熱処理後の方が増えていた。特に、保持時間 10 分から 20 分にかけて細かいピークがいくつも検出された。

各ピークの化合物をマスパターンにより同定した結果を Table 4.5 に示した。GC/MS は検出器が FID ではないので、正確な定量はできないが、概算は可能であり、各化合物のジクロロメタン抽出物全体に対する割合を示した。無処理イナワラにおいては、ジクロロメタン抽出物のピークのほとんどは脂肪族化合物、つまりワックス成分であった。最も割合が高かったのはヘキサデカン酸 (パルミチン酸) であり、シス-9-オクタデカン酸 (オレイン酸) やオクタデカン酸 (ステアリン酸) など検出された。これらはイナワラの親油性成分を調べた研究<sup>91)</sup>や、ムギワラの脂質などを調べた研究<sup>102)</sup>でも同様に検出されている。

これらのワックス成分のピークは熱処理後も変わらず検出された。本実験では、原料を瓶に入れて熱処理しているため、原料は直に水に触れることない。処理温度 200℃は、ワックスの融点より高いが沸点より低いため、熱処理によって溶融はしても気化はしていない可能性も考えられる。Sun ら (2003) は、ムギワラの温水抽出を行い、抽出後の温水をジクロロメタンで抽出し、ジクロロメタン可溶分を GC で分析した<sup>103)</sup>。その結果、80-95℃の温水で 30 分間抽出することで、ワックス分の 50%程度が除去されることを示した。ワックス除去効果を高めるのであれば、本実験で用いたような熱処理ではなく、実際にワラ自体が温水や熱水に触れるような処理を用いると効果的である。Sun ら (2003) はさらなる除去率の改善を目指すのであれば、抽出時間の増加とともに、水蒸気も有効であると述べている<sup>103)</sup>。また、ワラ本体ではなく液の方を分析することで、ワックス除去の効果を正確に把握でき、有用な知見となる可能性がある。

また、Table 4.5 より、熱処理後のイナワラにおいては、安息香酸、バニリンなどの芳香族化合物のピークが数多く見られた。MS のライブラリーに存在しない化合物もいくつか見られたが、マスパターンに芳香環特有のピークが検出されたものに関しては、芳香族化合物とした。それらはリグニンの分解物であり、熱処理によってリグニンの分解が進んだことが示された。ジクロロメタン抽出物全体に対する割合を見ると、処理時間 10 分で最も多く、それ以上の処理時間では低下していた。爆砕において、処理時間が長くなると、分解したリグニンの再縮合がすすむことが明らかになっているが<sup>87)</sup>、本研究の熱分解においても同様の反応が起こった可能性がある。

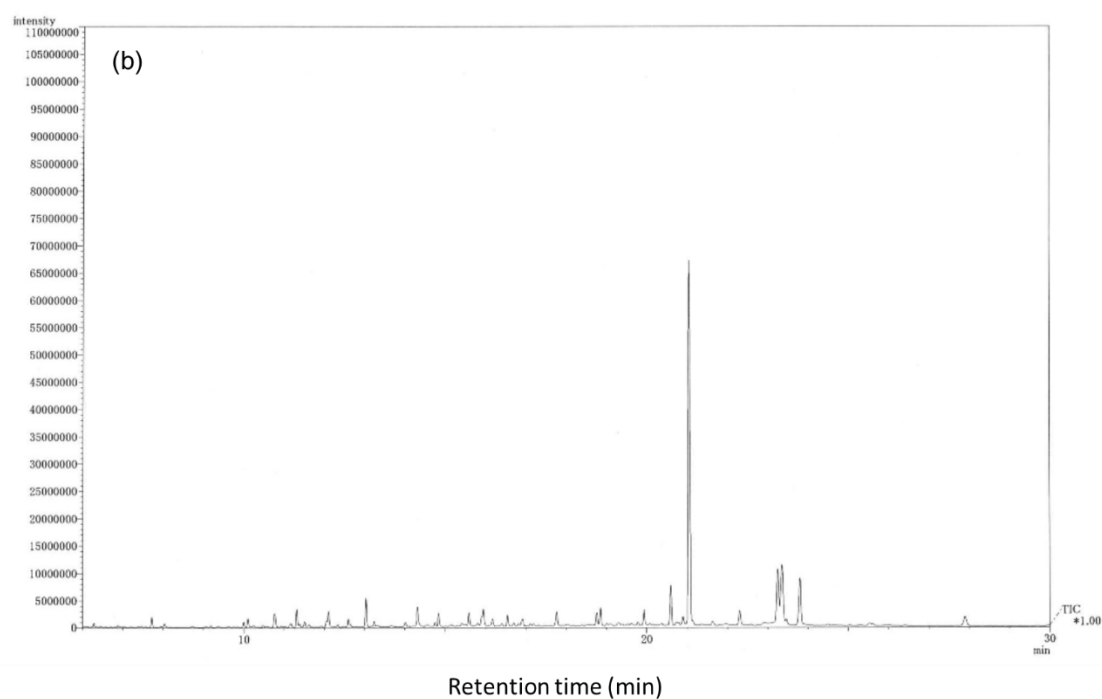
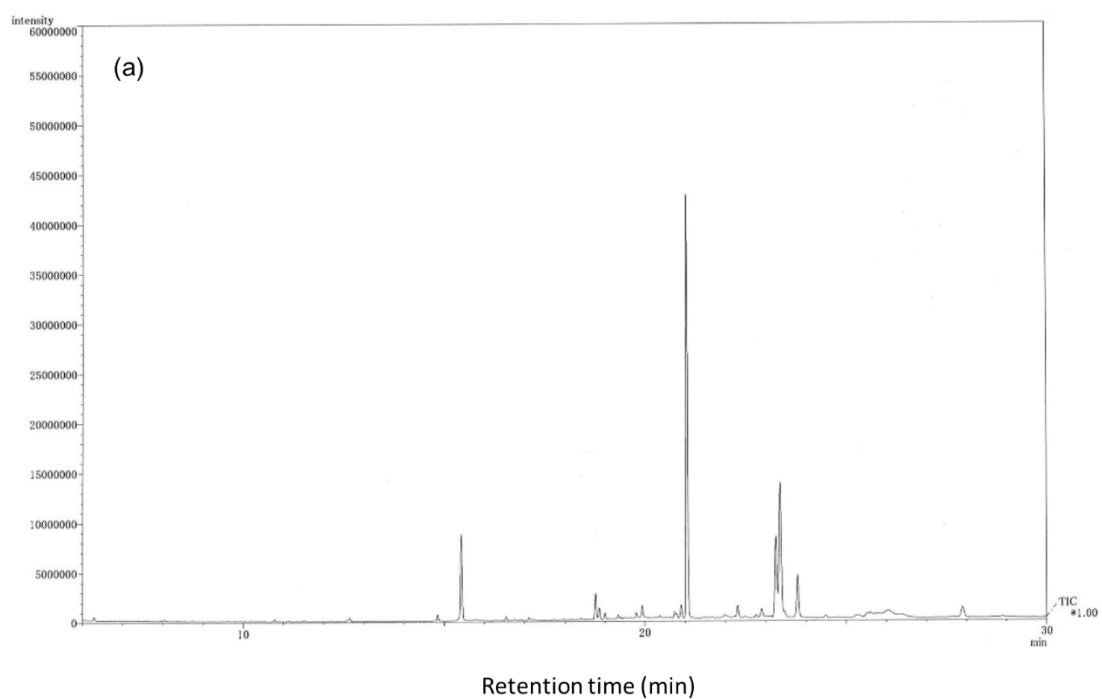


Fig. 4.21 GC/MS chromatograms of dichloromethane extracts of rice straw. (a) Original rice straw. (b) Steam treated rice straw (treatment time: 50min). Column: NB-1 (30m×0.25mm); 60°C, 0min – 10°C/min – 260°C, 25min

Table 4.5 Composition of the dichloromethane extracts.

Compound	Retention time	Treatment time at 200°C			
		GC/MS <sup>b</sup>			
	(min)	(%)			
		0min	10min	30min	50min
Waxes		98.53	70.64	80.58	80.1
Dodecanoic acid	16.5	0.00	0.00	0.80	1.05
2-Pentadecanone	18.8	2.57	1.19	1.86	1.33
Tetradecanoic acid	18.9	1.24	1.37	2.02	1.98
Octenoic acid	20.9	1.33	0.00	1.35	0.00
Hexadecanoic acid	21.1	49.98	43.10	42.75	47.60
Heptadecanoic acid	22.3	1.51	1.44	2.15	1.90
Octadecadienoic acid	23.2	12.55	7.93	8.79	8.71
cis-9-Octadecenoic acid	23.4	20.93	9.93	12.00	10.77
Octadecanoic acid	23.8	6.37	5.68	7.22	7.79
Eicosanoic acid	28.0	2.06	0.00	2.44	0.00
Lignin degradation products		0.00	23.30	13.29	13.48
Phenol	7.7	0.00	0.00	1.03	0.89
Benzoic acid	10.8	0.00	1.94	2.15	2.26
Catechol	12.1	0.00	3.81	2.15	1.01
p-Hydroxybenzaldehyde	12.7	0.00	1.00	0.00	0.00
p-Hydroxybenzoic acid	14.3	0.00	0.00	0.00	2.18
Vanillin	14.8	0.00	4.93	1.70	1.33
Syringaldehyde	16.9	0.00	2.44	1.35	0.00
Other aromatic compounds	-	0.00	9.18	4.91	5.81
Yield <sup>a</sup> (%)		1.38	2.05	2.66	3.18

<sup>a</sup> The yield of dichloromethane extraction.<sup>b</sup> Column: NB-1 (30m×0.25mm); 60°C, 0min – 10°C/min – 260°C, 25min

### (3) パーティクルサイズの影響

熱処理時間 50 分において、パーティクルサイズを変化させた 3 種類の原料からボードを製造した (Fig. 4.22)。Fig. 4.23 に各ボードの IB を示した。第 2 章において、無処理のチップからはバインダーレスボードは製造できないことが明らかになったが、前処理として、チップに熱処理を施すことによって、バインダーレスボードの製造が可能になった。熱処理チップを粒径 1mm 以下に粉砕したパウダーから製造したボードの IB は 0.3MPa で、爆砕処理の 0.46MPa を超えることはできなかった。しかし、微細粉砕処理を加えると、IB は倍以上の 0.61MPa となった。爆砕処理の際に生じる化学変化を熱処理に、解繊による物理的な変化を微細粉砕処理に代えることで、より安全性の高い装置で高い自己接着力を持つバインダーレスボードを製造することが可能となった。

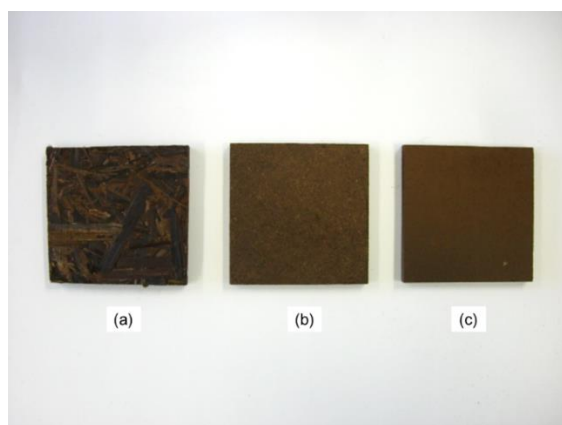


Fig. 4.22 Binderless boards made from heat treated rice straw (Treatment time: 50min; Board size: 50mm×50mm). (a) Particle size is less than 50mm. (b) Particle size is less than 1mm. (c) Particle size is less than 150μm.

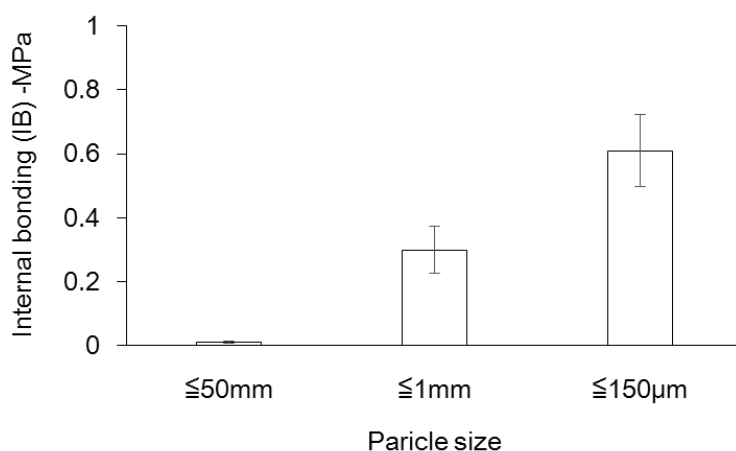


Fig. 4.23 Effect of particle size on internal bonding of binderless boards made from heat treated rice straw (Treatment time: 50min). The error bar shows the standard deviation.

一方、MOR・MOEはIBとは異なる傾向を示した (Fig. 4.24)。MOR・MOEはIBの影響も受けるが、繊維の形状の影響も受ける。微細粉碎処理によってパーティクルサイズが小さくなったことで、MORは減少したと考えられる。一方、チップボードはパーティクルサイズは大きいものの、IBが非常に低いため、粒径1mm以下のボードより低いMORであったと考えられる。MOEもMORと同様の傾向を示した。

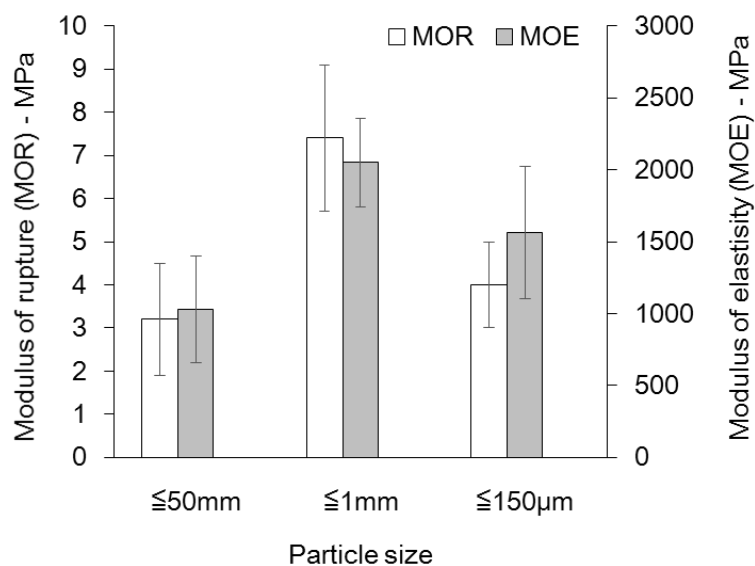


Fig. 4.24 Effect of particle size on modulus of rupture and modulus of elasticity of binderless boards made from heat treated rice straw (Treatment time: 50min). The error bar shows the standard deviation.



TS はパーティクルサイズが小さくなるほど小さくなった (Fig. 4.25)。これはパーティクルサイズが小さくなるほど IB が高くなり、パーティクル間の結合力が増し、水による膨張が生じにくくなった影響だと考えられる。微細粉碎処理を施した原料によるボードの TS は 4% であり、非常に高い耐水性を示した。WA は処理による一貫した傾向は見られなかった。

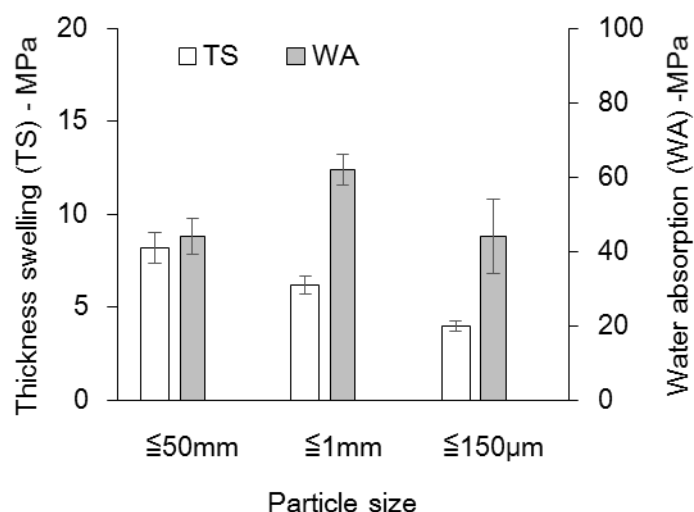


Fig. 4.25 Effect of particle size on thickness swelling and water absorption of binderless boards made from heat treated rice straw (Treatment time: 50min). The error bar shows the standard deviation.

## 4. 4 蒸煮処理の効果

### 4. 4. 1 蒸煮処理

2. 4. 1 と同様のイナワラを 50mm 以下にカットしたチップ約 200g をかごに入れた。処理中のチップの抜け落ちを防ぐため、かごの底面にのみアルミホイルを敷いた。かごに入れたチップを、バケツにためた水道水で 1 分間洗浄した後、流水でさらに 1 分間洗浄し、土壌成分などを取り除いた。

4. 3. 1 と同様のオートクレーブに、かごと試料を投入した。処理中、原料は水蒸気にさらされるが、水蒸気を発生させるために投入したイオン交換水 4l とは直接触れない構造になっている。蒸煮温度 200℃蒸煮圧力 1.5MPa は一定とし、蒸煮時間を 0・10・20 分の三段階に変化させ、蒸煮処理を行った。蒸煮処理後には、当初投入したイオン交換水 4l のうち、3l が廃液として排出され、1l が蒸気が冷やされたものとしてトラップされた。蒸煮時間 20 分の廃液は、全量化学分析のために回収した。

蒸煮処理後のイナワラは非常に湿っており、風乾だと時間がかかりかびが発生する可能性がある。したがって、Hiziroglu ら (2007) が、イナワラボードの前処理として適用していた方法を用い、80℃のオーブン内で乾燥させた後、大気中に一昼夜以上置き、気乾含水率とした<sup>16)</sup>。

### 4. 4. 2 バインダーレスボードの製造

蒸煮処理時間 0・10・20 分で処理し、含水率調整したチップを、ウィレーミルで 1mm 以下に粉碎した。処理時間 20 分のイナワラの一部は、さらにフラワーミルで微細粉碎し、150 $\mu$ m のメッシュを通過したパウダーに加工した。以上をボード製造の原料とし、2. 2. 1 と同様のフォーミング手順で、バインダーレスボードを製造した。各ボードは、以下の製造条件で製造し、Table 4.6 に示した圧縮条件で熱圧縮した。

- ボードサイズ : 200×200×5mm
- ボード密度 : 0.8g/cm<sup>3</sup>
- 含水率 : 3-10%

Table 4.6 Steaming conditions and pressing conditions of each board type.

Board type	Steaming condition			Pressing condition			
	Raw material size	Temperature (°C)	Time (min)	Particle size	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Time (min)
WO		-	-				
10-220			10		220		
20-220	≤50mm			1mm			
20-140		200			140	5	10
20-180			20		180		
20F-220				150μm	220		

#### 4. 4. 3 性能評価

3. 2. 2 と同様に製造したボードの性能評価を行った。

#### 4. 4. 4 各種分析

ボード性能に影響を及ぼす因子を検討するため、物理的な分析（粒度分布）および化学的な分析（熱分析、ガスクロマトグラフ質量分析計による分析）を行った。

##### (A) 粒度分布

4. 3. 4 と同様の方法で、処理時間 20 分のイナワラをウィレーミルで 1mm 以下に粉碎したパウダーの粒度分布を測定した。

##### (B) ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）による分析

蒸煮処理時間 10 分および 20 分の試料を、ウィレーミルで 1mm 以下に粉碎したパウダーをサンプルとした。分析方法は 4. 3. 4 と同様とした。

一方、蒸煮処理によるイナワラの化学変化をより正確に把握するため、蒸煮液の分析も行った。ろ紙でろ過した蒸煮液 3l を、分液ロートを用いて、計 500ml のジクロロメタンで 4 回抽出し、ジクロロメタン可溶分を分離した。Sun ら（2003）は、ムギワラの温水抽出物をジクロロメタンで抽出する際に、室温で 6 時間置いているが、本実験では、分液ロートを用いてより効率的に抽出を行う方法を採用した<sup>103)</sup>。硫酸ナトリウムを入れ、水分を完全に除去した後、脱脂綿でろ過し、ろ液をナスフラスコに回収した。ロータリーエバポレーターおよび窒素ブローで溶媒を完全に除去した後、ジクロロメタン抽出物の収率を定量した。定量後、抽出物を少量のジクロロメタンで溶かし、4. 3. 4 と同様の方法で GC-MS 分析を行った。なお、蒸煮液のジクロロメタン抽出物に対しては、トリメチルシリル

化は行わなかった。

#### (C) 熱分析

処理時間 10 分および 20 分の蒸煮処理チップをウィレーミルで 1mm 以下に粉碎し、絶乾させたサンプルに対して、DSC で分析を行った。分析方法は 4. 3. 4 と同様とした。

#### 4. 4. 5 結果と考察

蒸煮直後のパルプの様子を Fig. 4.26(a)に示した。同じ 200℃という処理温度にも関わらず、熱処理と蒸煮処理では、イナワラの様子が異なっていた。まず、熱処理したイナワラが暗褐色だったのに対し、蒸煮処理したイナワラは褐色化しているものの、白く脱色したような箇所も見られた。乾燥後のイナワラの様子を観察すると、灰色がかっており、すでに繊維状に分かれている箇所も多かった (Fig. 4.26(b))。Fig. 4.26(c)は、蒸煮液の様子であるが、熱処理後の廃液が透明であるのに対し、茶色く濁っていた。200℃20 分の蒸煮処理による原料の重量減少率は 31.7%にも達した。蒸煮液内に目視で確認できるような大きさのチップは確認できなかったが、蒸煮液を三角フラスコにいれて静置しておくと、細かい沈殿物がかなりの量認められた。蒸煮液には、処理によって分解・気化した成分の他、分解して細くなった固形分もかなり含まれていると考えられる。



Fig. 4.26 Steam treatment products. (a) Steam treated wet rice straw. (b) Steam treated rice straw after over-dry. (c) Drainage of steam treatment.

#### (1) 蒸煮時間の影響

Fig. 4.27 に蒸煮処理を施したボードの写真を示した。蒸煮処理によって、ボードは褐色化するが、蒸煮時間による見た目の顕著な差は見られなかった。

Fig. 4.28 に蒸煮処理時間が IB に与える影響を示した。蒸煮処理を施すことによって、IB は飛躍的に向上した。10 分という短い処理時間でも IB は 0.26MPa まで向上し十分な効果

を示した。処理時間 20 分では、JIS の MDF15 タイプの規格値 0.3MPa を満たす IB0.32MPa であった<sup>56)</sup>。熱処理より大幅に短い処理時間で自己接着を向上させる効果を得ることができた。

MOR も同様に処理時間の増加に伴って微増傾向にあった (Fig. 4.29)。

TS も蒸煮処理によって大幅に低下し、7%という非常に高い耐水性を示した (Fig. 4.30)。また、処理時間の増加に伴って微減していた。

これらの、蒸煮処理にともなうボード性能の向上が、何に起因するのか、各種分析の結果から考察した。

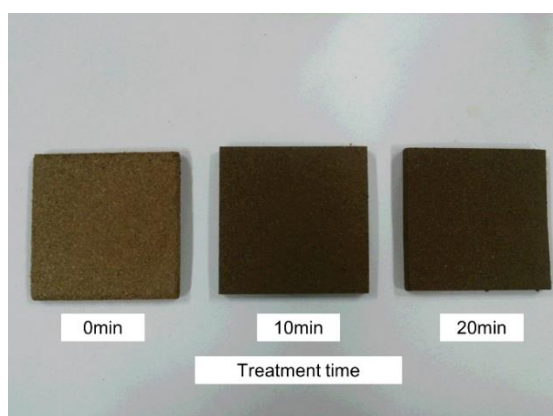


Fig. 4.27 Binderless boards made from steam treated rice straw. (Board size: 50mm×50mm)

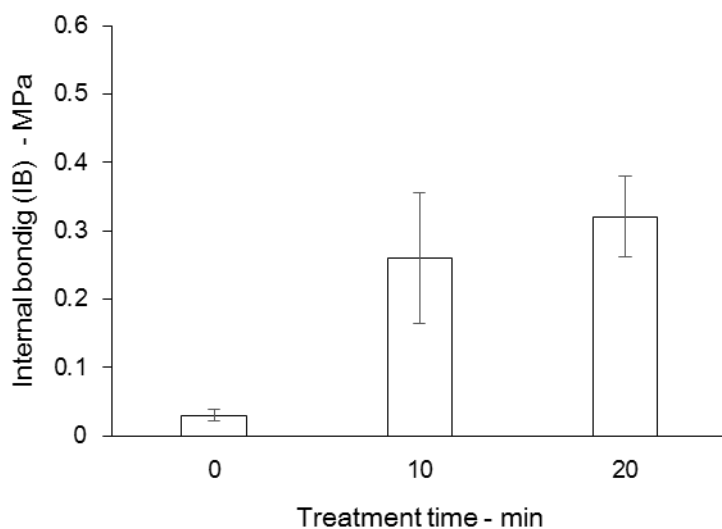


Fig. 4.28 Effect of steam treatment time on internal bonding of binderless board. The error bar shows the standard deviation.

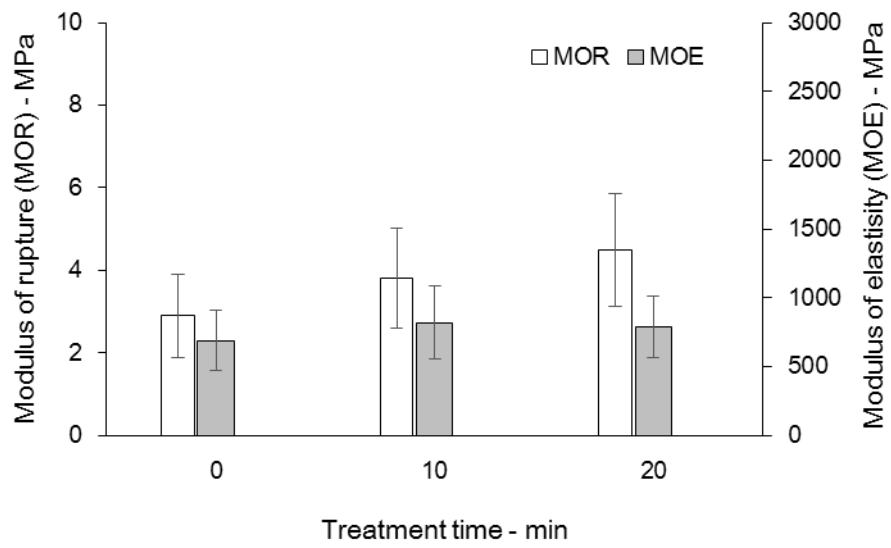


Fig. 4.29 Effect of steam treatment time on modulus of rupture and modulus of elasticity of binderless board. The error bar shows the standard deviation.

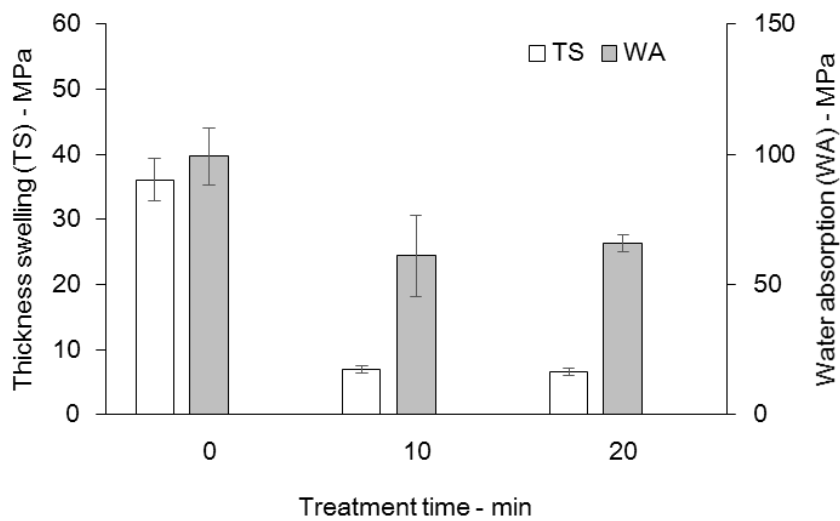


Fig. 4.30 Effect of steam treatment time on thickness swelling and water absorption of binderless board. The error bar shows the standard deviation.

#### (A) 粒径

Fig. 4.31 に蒸煮処理を施したイナワラを 1mm 以下に粉碎したパウダーを示した。近づいて観察すると、粉末部分と、細かく絡みあった細い繊維部分が混在している様子が分かる。この細かく絡まりあった繊維部分が、ふるい分けの振動で絡まりあい、固まりを形成してしまい、正確に分級することができなかった。しかし、単なる粉末より、このような形状の方が接着面積を増大させる効果は高く、自己接着に対して良い影響を与えていると考えられる。



Fig. 4.31 Steam treated rice straw after milling ( $\leq 1\text{mm}$ ).

#### (B) GC/MS による分析

GC/MS 分析の結果は、Fig. 4.32 に一部のサンプルのクロマトグラムを、Table 4.7 および Table 4.8 に検討した全てのサンプルのピークの同定結果と割合を示した。その結果、蒸煮処理がヘミセルロース・セルロース・リグニン・ワックスに及ぼす影響が明らかになった。

##### i) ヘミセルロース・セルロース

Fig. 4.32 は、蒸煮イナワラと、その蒸煮液のジクロロメタン抽出物のクロマトグラムである。両者はピーク位置が全く異なった。つまり含まれている化合物が全く異なることが示された。Fig. 4.32(b)より、蒸煮液のクロマトグラムにおいて、メインのピークはひとつだけであった。それはフルフラールのピークで、ジクロロメタン抽出物の 80%以上を占めていた (Table 4.8)。含水率 8.7%のイナワラ 199.7g を蒸煮した際に生成する蒸煮液約 3l から抽出されたジクロロメタン抽出物は 3.5g であったことから、蒸煮液のジクロロメタン抽出物の原料イナワラに対する収率は 1.92%であった。本実験で行った GC/MS 分析は、検出器が FID ではないため正確な定量はできない。しかし、概算として大まかな傾向を示すことは可能だと考えられる。Table 4.8 より、蒸煮液のジクロロメタン抽出物の 83.46%がフルフラールであったことから計算すると、原料イナワラの 1.61%相当量のフルフラールが

蒸煮液に存在する結果となった。

蒸煮液にはフルフラールが大量に含まれている一方、蒸煮イナワラでは一切検出されなかった (Table 4.7)。しかし、フルフラールと同様のフラン化合物であるヒドロキシメチルフルフラールは検出された。GC/MS の結果から概算すると、ヒドロキシメチルフルフラールは蒸煮処理 10 分で原料イナワラの 0.12% 生成し、蒸煮処理 20 分では 1.37% 生成したこととなった。

フルフラールは炭素数が 5 で、ヘミセルロースの分解物であり、ヒドロキシメチルフルフラールは炭素数が 6 で、セルロースの分解物である。つまり、蒸煮によってヘミセルロースの分解が起こるが、それによって生成したフルフラールは気化して蒸煮液で回収されることが明らかになった。一方で、セルロースの分解物であるヒドロキシメチルフルフラールはイナワラに残存することも明らかになった。フルフラールとヒドロキシメチルフルフラールの挙動の違いは沸点の違いによるものだと考えられる。フルフラールの沸点は 161.7°C であるため、200°C の蒸煮条件下では、生成するなり重合もしくは気化してしまうと考えられる。ヒドロキシメチルフルフラールの沸点は 291.5°C であるため、気化することなくイナワラに残存したと考えられる。Table 4.8 より、蒸煮液にて 2-アセチルフランおよび 5-メチルフルフラールが検出されたが、ともに炭素数 6 のセルロースの分解物であるが、沸点がそれぞれ、173°C、188°C であるため、蒸煮温度 200°C 下では気化し、蒸煮液内で回収されたものと考えられる。

棚橋 (1983) は、カラマツを爆砕した際に、爆砕後のサンプルからヒドロキシメチルフルフラールは多量に検出されることを確認した一方、フルフラールの存在は確認されなかったことから、気化している可能性を指摘した<sup>104)</sup>。本研究において、蒸煮液を分析することにより、フルフラールが蒸煮液に含まれていることが明確に示された。原料にフルフラールは残存していなく、圧縮中に生成したフルフラールによる接着への寄与も確認できなかった。

これまで、フルフラールがバインダーレスボードの接着に寄与するとする報告は多く、Okuda ら (2004) は、ケナフにフルフラールを添加し、フルフラールの沸点より低い 140°C で熱圧縮したバインダーレスボードの性能が、無添加のものより高いことを示した<sup>40)</sup>。鈴木ら (1983) は、オイルパームフロン드를爆砕処理しバインダーレスボードを製造し、無処理および爆砕処理した原料と製造したボードを、熱分解させ、フルフラールの派生物がどの程度検出するかを測って比較した<sup>38)</sup>。その結果、MOR が高かった爆砕条件においてフルフラールが多く検出されたことから、フルフラールは圧縮中にリグニンと反応し、自己接着力に寄与していると結論づけた。鈴木らの適用した圧縮温度は 150°C であった。フルフラールの沸点より低い温度での製造であるため、接着に寄与している可能性は否定できない。しかし、バインダーレスボードの一般的な圧縮温度は 200°C 前後であり、本研究での圧縮温度も 220°C である。この温度帯では、たとえ圧縮中にヘミセルロースが分解しフルフラールが生成しても、すぐに気化し接着に寄与する可能性は低いと考えられ



る。

一方ヒドロキシメチルフルフラールは、融点が 30℃、沸点が 291.5℃であるため、熱圧縮中に溶融はするが気化はせず、前処理の段階で生成された分もボード製造中に製造された分も、接着に寄与している可能性は高い。高温高压でのバインダーレスボードの圧縮中に、ヒドロキシメチルフルフラールがリグニンと縮合し、自己接着力に利く可能性については、これまでに言及されてきた<sup>33)</sup>。本研究において、蒸煮処理時間 10 分と 20 分を比較すると、20 分の方がヒドロキシメチルフルフラールの量が多く、また IB も高い。ゆえに、ヒドロキシメチルフルフラールは自己接着に寄与していることが示唆された。前項で検討した、熱処理後のイナワラについては、ヒドロキシメチルフルフラールは検出されなかった。セルロースの分解は、水蒸気による効果が大いと考えられる。

## ii) リグニン

Table 4.7 より、リグニン分解物に関しては、蒸煮イナワラにおいても熱処理イナワラと同様、バニリンやシリングアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒドなどが検出され、蒸煮処理によってリグニンの分解がすすんだことが示された。リグニン分解物がジクロロメタン抽出物に占める割合は、蒸煮時間によって差はないが、ジクロロメタン抽出物の収率自体は、蒸煮時間 20 分の方が倍以上高い。つまり蒸煮時間 20 分の方がより多くのリグニン分解物を含んでおり、それが自己接着力に寄与している可能性が考えられる。

## iii) ワックス

一方、蒸煮液からワックス成分は一切検出されなかった (Table 4.8)。つまり、蒸煮によるワックス除去効果はないことが判明した。

Kristensen (2008) らは、爆砕処理や蒸煮処理によって、ワックス成分が部分的に除去されることを、FTIR のスペクトルの比較から結論付けており<sup>96)</sup>、本研究の結果に反する。しかし、本研究の蒸煮条件においては、イナワラは一切水に触れず、水蒸気に接するのみである。イナワラのワックスの大部分を占めるヘキサデカン酸の沸点は 300℃以上で、蒸煮中に気化するとは考えにくい。その他の脂肪族化合物の沸点も概して蒸煮温度 200℃より高い。

Sun ら (2003) は、ムギワラを 80-95℃の温水で 30 分間抽出すると、50%程度のワックス成分が温水に溶け出ていることを示した<sup>103)</sup>。Kristensen ら (2008) の研究においても、蒸煮の前処理として、イナワラを 80℃の温水で洗浄するというステップを踏んでおり、むしろワックス除去はその段階で起こった可能性がある<sup>96)</sup>。ヘキサデカン酸の融点は 62.9℃であるので、温水の中に溶け出る可能性はあり、ワックスは、蒸煮処理ではなく温水洗浄の段階で除去されていたと考えるのが妥当である。Sun (2003) らは、温水抽出よりも蒸気処理の方がワックス除去効果が高い可能性がある<sup>103)</sup>、本研究で適用したような、サンプルが水に触れないような蒸煮処理の場合は、ワックスは除去されないこと

が明らかになった。ワックスは自己接着を阻害するという結論が第3章で得られており、今後、ワックス除去効果のある、水分がサンプルに直に触れるような蒸煮方法を検討すれば、さらにボード性能は向上する可能性がある。

以上により、イナワラの主な構成成分の蒸煮処理による変化およびその接着への寄与を考察したが、バインダーレスボードの自己接着への寄与が報告されているその他の成分のひとつにデンプンがある。Hashim ら (2011) は、オイルパームの幹からバインダーレスボードを製造する際に、Mid-part と Core-part を比較すると、Core-part の方が IB が高いことを報告している<sup>43)</sup>。デンプンの含有率が、Mid-part は 12.19%、Core-part が 17.17% であることから、デンプンが接着に寄与している可能性を指摘し、さらに走査型電子顕微鏡にてデンプンの顆粒が細胞内に存在する様子を観察し、デンプンの融点が 67℃ 付近であることから、圧縮中に熔融し、空隙を埋めることで、接着に寄与している可能性を指摘した。イナワラのデンプンの含有率は 9% であり<sup>83)</sup>、オイルパームの幹より少なく、さらに細胞内にオイルパームにて確認されたようなデンプンの顆粒は確認されなかったことから、接着への寄与については確認できなかった。

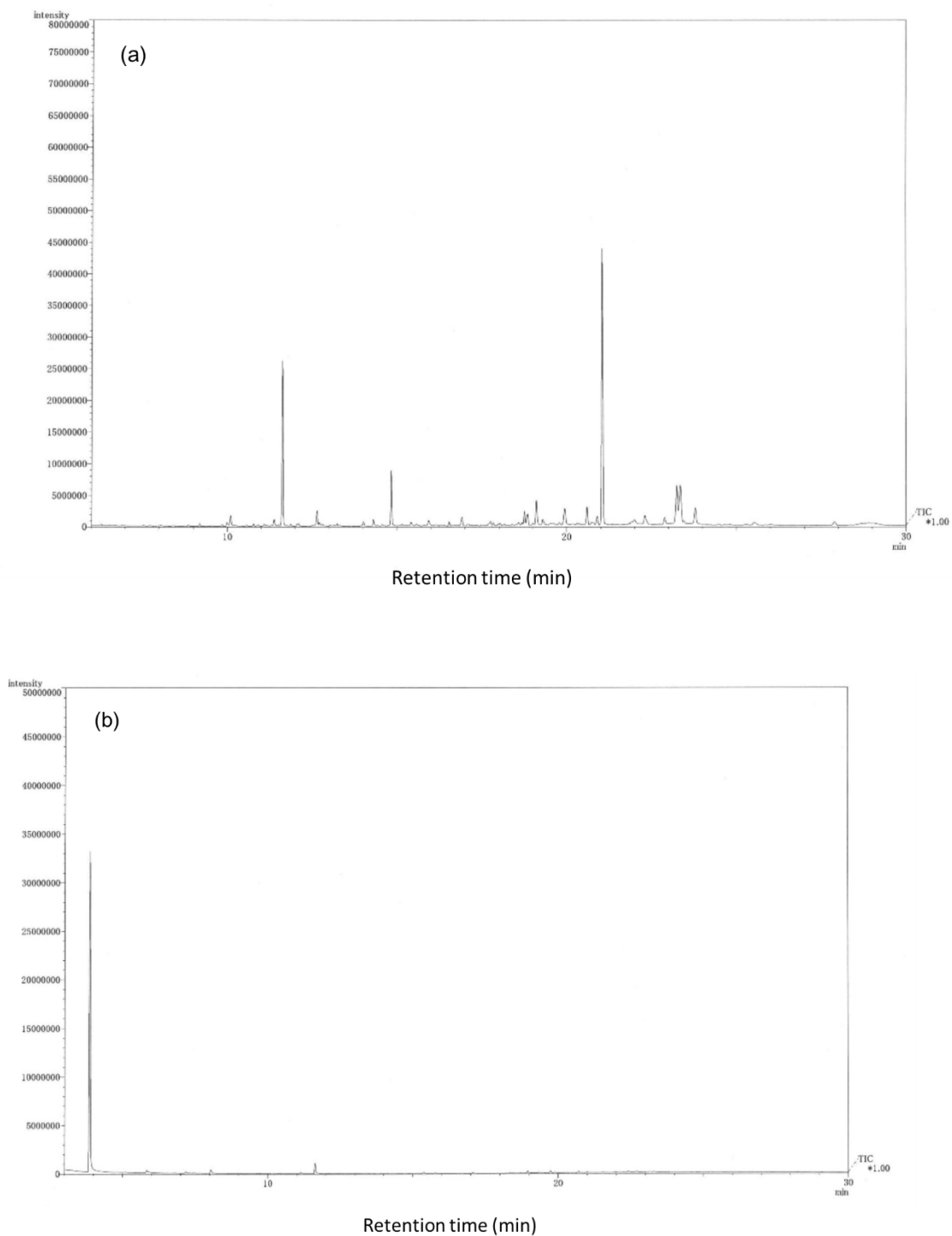


Fig. 4.31 GC/MS chromatograms of dichloromethane extracts of rice straw. (a) Steam treated rice straw (Treatment time: 20min). (b) Drainage of steam treatment (Treatment time: 20min). Column: NB-1 (30m×0.25mm); 60°C, 0min – 10°C/min – 260°C, 25min

Table 4.7 Dichloromethane extracts of steam treated rice straw.

Compounds	Retention time GC/MS <sup>b</sup> (min)	Treatment time at 200°C (%)		
		0min	10min	20min
Waxes		99.03	71.65	65.52
2-Pentadecanone	18.8	2.64	1.68	1.39
Tetradecanoic acid	18.9	1.09	1.88	1.71
Octenoic acid	20.9	0.00	1.04	1.04
Hexadecanoic acid	21.1	43.32	37.91	36.61
Heptadecanoic acid	22.3	1.20	1.71	1.81
Octadecadienoic acid	23.2	15.93	9.76	6.76
cis-9-Octadecenoic acid	23.4	24.76	11.44	8.29
Octadecanoic acid	23.8	6.48	4.50	2.86
Eicosanoic acid	28.0	1.60	0.00	0.00
Other aliphatic compound	-	2.01	1.74	5.05
Lignin degradation products		0.00	14.02	12.92
p-Hydroxybenzaldehyde	12.7	0.00	1.74	1.57
Vanillin	14.8	0.00	8.65	6.65
Syringaldehyde	16.9	0.00	1.34	1.15
Other aromatic compounds	-	0.00	2.28	3.55
Cellulose degradation products		0.00	5.30	19.09
5-Hydroxymethylfurfural	11.64	0.00	5.30	19.09
Yield <sup>a</sup> (%)		0.97	2.23	7.16

<sup>a</sup> The yield of dichloromethane extraction.<sup>b</sup> Column: NB-1 (30m×0.25mm); 60°C, 0min – 10°C/min – 260°C, 25min

Table 4.8 Dichloromethane extracts of drainage of steam treatment (Treatment time: 20min).

Compounds	Retention time	Drainage
	GC/MS (min)	(%)
Lignin degradation products		11.76
Guaiacol	8.07	1.88
o-Coumaric acid	10.12	2.58
p-Vinyl guaicol	11.67	3.77
Vanillin	12.7	3.53
Cellulose degradation products		4.78
2-acetyl furan	5.06	0.76
5-methylfurfural	5.84	4.02
Hemicellulose degradation products		83.46
Furfural	3.94	83.46
Yield <sup>a</sup> (%)		1.92

<sup>a</sup> The yield of dichloromethane extraction.

<sup>b</sup> Column: NB-1 (30m×0.25mm); 60°C, 0min – 10°C/min – 260°C, 25min

### (C) DSC による分析

DSC による分析結果を Fig. 4.32 に示した。無処理と蒸煮処理では大きく異なる結果となったが、蒸煮時間による明確な違いは確認されなかった。

一つ目の発熱ピークは無処理イナワラ、蒸煮イナワラともに同じ温度で確認された。二つ目の発熱ピークは蒸煮イナワラでは確認されなかった。一つ目のピークが蒸煮後も同様に確認されたということは、この発熱反応が可逆反応であることを示しており、状態変化等の物理変化であることを強く裏付ける結果と考えられる。逆に、二つ目のピークに関しては、蒸煮後には確認されなかったことから、不可逆反応、この場合熱分解反応だと考えて、差し支えないものと思われる。蒸煮中にヘミセルロースの分解が起こっていることは、蒸煮液の GC-MS 分析結果からも明らかである。一方で、もうひとつの可能性として考えられる、セルロースの結晶転移についても、不可逆反応であることから、可能性としては残る。

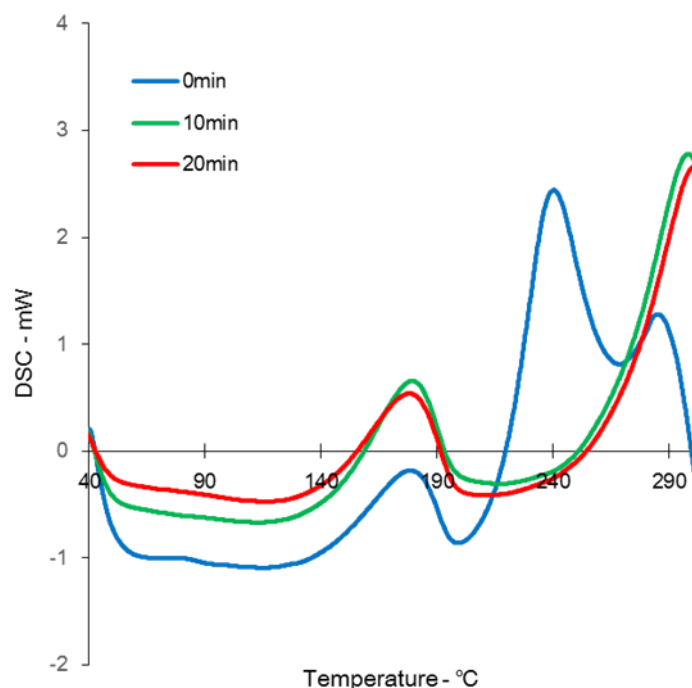


Fig. 4.32 DSC curves of pyrolysis of steam treated rice straw.

## (2) 圧縮温度の影響

高橋ら (2005) は、蒸煮木粉を熱圧縮して自己接着成形体を製造する際に、無処理の木粉の場合より低い圧縮温度の方が、性能が高くなることを示した<sup>67)</sup>。また、自己接着にヒドロキシメチルフルフラールが貢献しているのであれば、その融点以上の圧縮温度を与えれば、バインダーレスボードが製造できる可能性はある。そこで、蒸煮時間 20 分を一定とし、これまで適用してきた圧縮温度 220°C より低い、180°C、140°C で熱圧縮を行い、ボード性能への影響を検討した。

その結果、圧縮温度が下がるにつれて IB は減少した (Fig. 4.33)。高橋ら (2005) は、処理条件 200°C 20 分で蒸煮した木粉に対しては 180°C の圧縮温度が最適としていたが<sup>67)</sup>、本実験ではより高い圧縮温度が IB 向上に寄与していた。しかし、蒸煮処理を施すことによって、無処理では成形が難しい低温でのバインダーレスボードの製造が可能になることを示した。

一方で、MOR は IB とは異なる傾向を示した (Fig. 4.34)。圧縮温度 180°C の際が最も高く、さらに高温の圧縮温度 220°C では上がらずに低下した。一般的に、木質ボードにおいて、IB と MOR には相関関係が見られることが多く、JIS においても、MOR の規格値と IB の規格値は正の相関関係を示す<sup>56), 57)</sup>。バインダーレスボードにおいても、高い IB はパーティクル間の結合力が高いことを示すことから、MOR 向上に貢献すると考えられる。一方で、MOR は自己接着力のほかに、繊維の形状<sup>105)</sup>やボード表層の密度の影響も受ける

<sup>106)</sup>。木粉の自己接着成形体に竹の繊維を加えることによって、**MOR** が向上することからも <sup>107)</sup>、繊維強度が **MOR** に強く影響するは明らかである。蒸煮処理時間 20 分で処理したイナワラの GC/MS 分析において、高い割合でヒドロキシメチルフルフラールが検出されたことから (Table 4.7)、蒸煮処理中にセルロースが分解し、繊維強度が低下した可能性がある。鈴木らの研究においても、過度の爆砕処理を施すと、ヘミセルロース由来のフルフラールが減り、セルロース由来のヒドロキシメチルフルフラールが増えることから、セルロースが分解しており、**MOR** が低下する要因になっていると報告している <sup>38)</sup>。これらの蒸煮イナワラが、高い圧縮温度によって、圧縮中にもセルロースの分解が進行したことにより、**MOR** が低下した可能性が考えられる。圧縮中のボード温度は、表層部分ほど高く、中心部分ほど低くなる傾向がある。圧縮温度 220℃においては、表層部分ほど成分の分解が進みやすく、表層部分の密度が減少し、**MOR** を低下させた可能性も考えられる。

**TS** および **WA** は **IB** と同様の傾向を示し、圧縮温度が高くなるほど耐水性が上がった (Fig. 4.35)。無処理イナワラにおいても、圧縮温度が高くなるにつれて、耐水性は上がる傾向にあることが第 2 章で確認されており、蒸煮後もその傾向は変わらなかった。

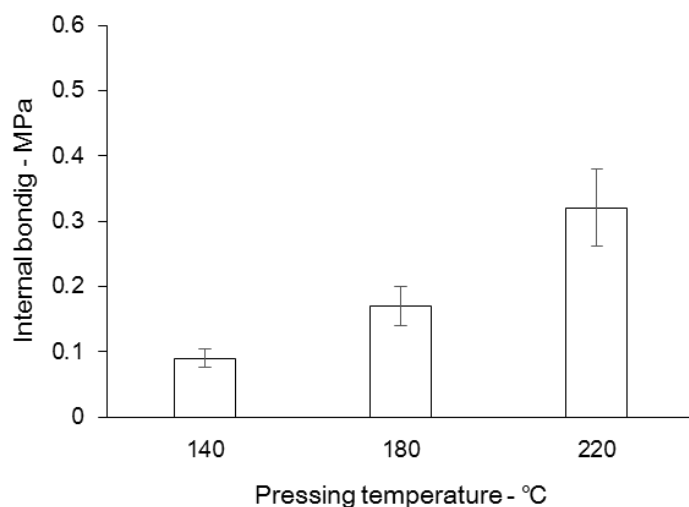


Fig. 4.33 Effect of pressing temperature on internal bonding. The error bar shows the standard deviation.

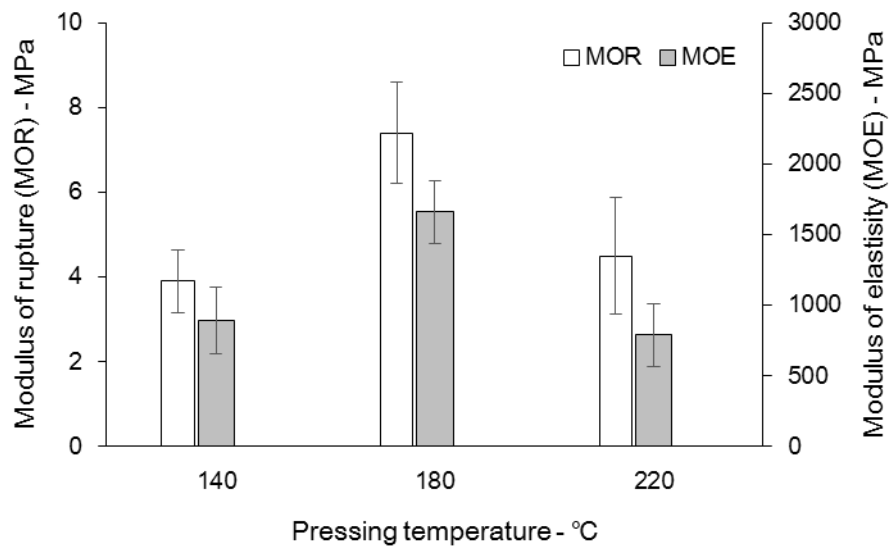


Fig. 4.34 Effect of pressing temperature on modulus of rupture and modulus of elasticity. The error bar shows the standard deviation.

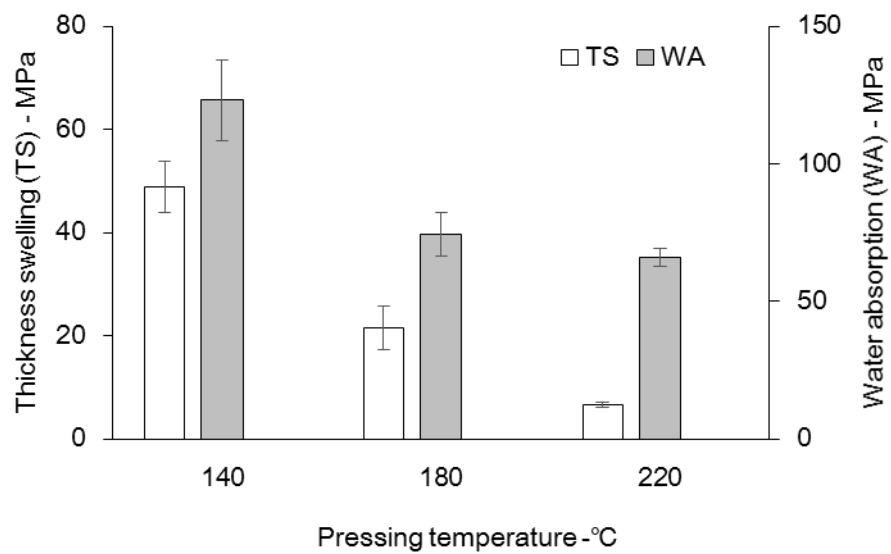


Fig. 4.35 Effect of pressing temperature on thickness swelling and water absorption. The error bar shows the standard deviation.



### (3) パーティクルサイズの影響

蒸煮処理条件 200°C20 分で処理したイナワラにおいて、微細粉碎処理を施しパーティクルサイズをより小さくすることで、IB が 2 倍近く向上し、0.6MPa となった (Fig. 4.36)。

蒸煮イナワラに微細粉碎処理を施すと、粒径は非常に細くなり、静電気で凝集する箇所もみられた (Fig. 4.37(a))。接着面積の増加が IB 増加の理由だと考えられる。その結果、製造したボードの表面は非常に滑らかで、ボード製造時に使用するアルミ箔のしわのあとがついてしまうほどであった (Fig. 4.37(b))。断面もプラスチック化しているような箇所が散見された。

MOR・MOE も IB と同様、微細粉碎処理を施すと向上し、MDF5 タイプの規格値を満たした (Fig. 4.38)。

耐水性も IB と同様の傾向を示し、パーティクルサイズが小さいほうが低くなった (Fig. 4.39)。

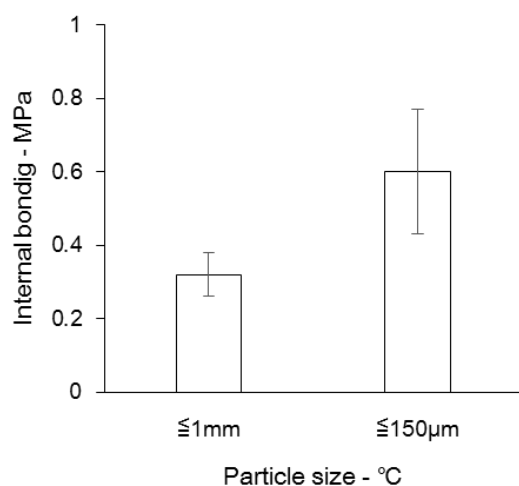


Fig. 4.36 Effect of particle size on internal bonding. The error bar shows the standard deviation.

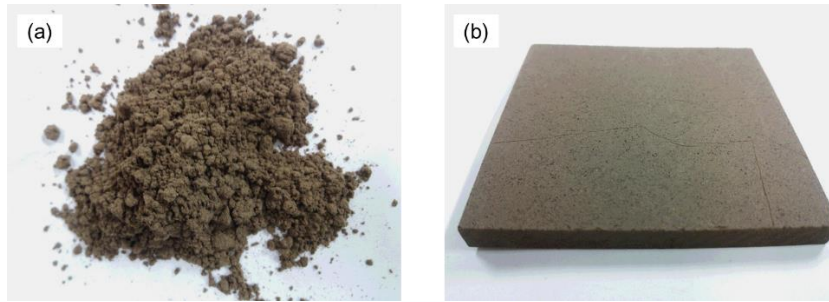


Fig. 4.37 Fine grinding on steam treated rice straw. (a) Steam treated rice straw after fine grinding ( $\leq 150\mu\text{m}$ ). (b) Binderless board made from steam treated and fine ground rice straw. (Board size: 50×50×5mm)

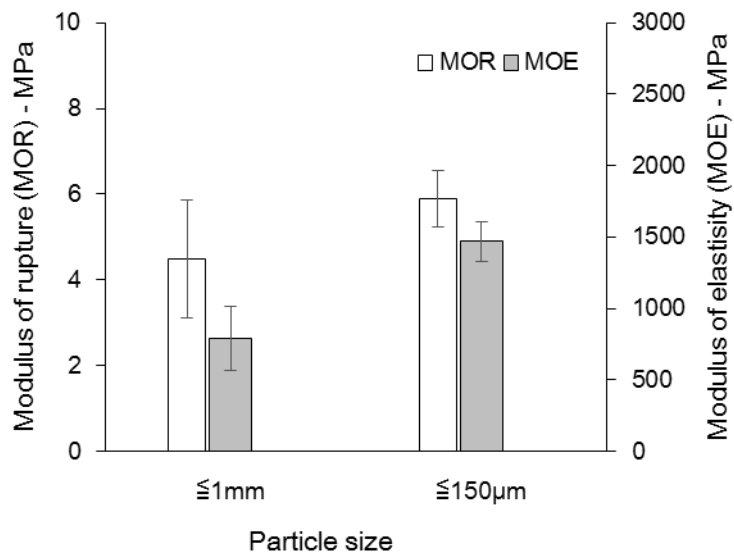


Fig. 4.38 Effect of particle size on modulus of rupture and modulus of elasticity. The error bar shows the standard deviation.

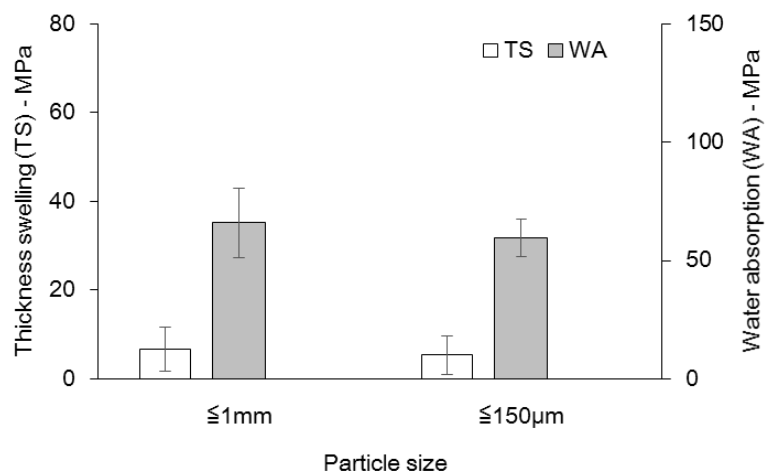


Fig. 4.39 Effect of particle size on thickness swelling and water absorption. The error bar shows the standard deviation.

#### 4. 5 本章の結論

本章において、イナワラバインダーレスボードの性能が向上する前処理について、蒸煮爆砕処理、熱処理、蒸煮処理について検討した。

第2章において、製造条件の検討では、劇的な性能向上が見られなかったイナワラバインダーレスボードであるが、蒸煮爆砕処理にともなってIBは向上した。さらに、蒸煮爆砕後に、粉碎工程を加えることで、最大0.51MPaのIBを得た。IB向上の要因として、ヘミセルロースの分解、リグニンの分解・縮合が起こったことが挙げられる。また、これらの化学変化に伴って、圧力開放時に効率的に解繊が起こったことによる物理的な効果も重要である。しかしながら、蒸煮爆砕処理は装置上の制限が大きいと、より簡便な前処理を考案する必要がある。

次にオートクレーブを用いた熱処理の効果を検討した。熱処理時間40分以上で0.3MPaを超えるIBを示した。熱処理に伴って、イナワラがもろくなり、粉碎の過程で細かくなりやすく、それが接着面積の増加に貢献し、自己接着力を増加させている点が指摘された。さらに、イナワラ表面に存在する突起構造も脆弱化し、熱圧縮時に折れたりつぶれたりしている様子が確認され、これらの物理的な要因が自己接着力向上に寄与している可能性が指摘された。さらに、化学的な変化として、リグニンの分解が起こっていることがGC/MSの分析結果より明らかになり、自己接着に影響している可能性がある。

しかし、熱処理単体では、蒸煮爆砕処理のIBを超えることはできなかった。高温の水蒸気にさらされる蒸煮爆砕処理に比べて、主に熱による変化のみでは、化学変化が乏しいことが理由のひとつと考えられる。さらに、熱処理には、蒸煮爆砕処理のような物理的な解繊がないことも一因である。そのため、接着面積を向上させる効果のある微細粉碎処理を熱処理後に加えたところ、IBは0.61MPaとなり、蒸煮爆砕処理を上回る値を得た。

自己接着力を向上させる効果が認められた熱処理であるが、処理時間が長すぎるという問題点がある。より短い処理時間で効率的に化学変化を起こすような処理が求められる。そこで、試料を効率的に高温高压の水蒸気にさらす蒸煮処理の効果を検討した。蒸煮処理は、蒸煮爆砕処理から爆砕の過程を取り除いた処理であり、圧力開放の工程がない分、装置の簡略化および大幅なサイズダウンが可能である。結果として、処理時間も大幅に短縮でき、20分の蒸煮爆砕処理において、熱処理40分の効果を上回った。さらに、微細粉碎処理を加えると、IBは0.6MPaまで上がった。

処理に伴って、ヘミセルロースが分解し、フルフラールが生成するが、それらは蒸煮液に溶けていることが明らかになった。処理中にセルロースの分解も起こっており、分解物であるヒドロキシメチルフルフラールは原料に留まり、接着に寄与している可能性が考えられる。また、リグニンの分解も起こっている。ヘミセルロースとリグニンの分解により、セルロースの繊維間の結合がゆるみ、蒸煮処理後のイナワラは、解繊の工程がなくても、繊維化しやすく、接着面積向上に寄与していると考えられる。また、蒸煮処理による

ワックス除去効果は認められなかった。

適切な圧縮温度は、IB については 220℃、MOR については 180℃と異なる結果となった。蒸煮イナワラに関しては、蒸煮中のみならず、圧縮中もセルロースの分解が進む可能性があり、繊維の形状が強く影響する MOR に関しては、セルロースの分解が進みすぎると、値が低下すると考えられる。一方、セルロースの分解が進むと、分解物であるヒドロキシメチルフルフラールが多く生成され、自己接着に寄与し、IB は向上したと考えられる。

いずれの処理においても、ボード性能は向上した。特に、50 分間熱処理したイナワラを 1mm 以下に粉碎して製造したボードにおいては、MOR7.4MPa、MOE2050MPa という高い値を示し、それぞれ MDF5 タイプ、25 タイプを満たした。20 分間蒸煮処理を施したイナワラを 1mm 以下に粉碎して製造したボードの MOR も同じく 7.4MPa であった。

IB についても、熱処理 50 分もしくは蒸煮処理 20 分で処理したイナワラを微細粉碎した原料で製造したボードにおいて、0.6MPa という高い値を得た。パーティクルボード、MDF それぞれの最も厳しい基準であるパーティクルボード 18 タイプの規格値 0.3MPa、MDF30 タイプの規格値 0.5MPa を満たす、高い水準を実現した。

耐水性を示す TS に関しては、ほとんどのボードにおいて、MDF の基準値 17%およびパーティクルボードの基準値 12%を満たした。

本章の結果により、イナワラバインダーレスボードは、接着剤を使用しないだけでなく、前処理の段階においても一切の化学薬品を使用することなく、高い性能をもつボードの製造が可能であることを示した。検討したすべての項目（MOR・MOE・IB・TS・WA）において、JIS の規格を満たす値が得られ、イナワラバインダーレスボードは十分に実用に耐えうることが証明された。

世界における稲の栽培地域は広く、イナワラの排出量も多い。イナワラバインダーレスボードはそれらの地域で、繊維板およびパーティクルボードとして実用化可能であることが示された。特に木材資源の不足から、草本系バイオマスの利用が促進されている中国においては、すでに接着剤を用いたイナワラボードも実用化されており、より環境負荷が低く性能も高いイナワラバインダーレスボードの有用性は高いと考えられる。

## 第5章 イナワラバインダーレスボードの経済性の検討

イナワラ 1kg からボード 1kg を製造する場合のエネルギーコストを計算した。その際に原料のロスはないものとした。

瀬戸ら（2014）によると、イナワラの収集にかかるコストは 14.4 円/kg である<sup>52)</sup>。収穫後、まず圃場にて乾燥させ、集草し、梱包をした上、積み込み、輸送される。その中でコストが高いのが、梱包の 3.31 円/kg および輸送の 4.05 円/kg である。嵩高いイナワラの収集コストを削減するために、輸送前のペレット化が検討されるなど取り組みが続いている<sup>52)</sup>。

一方、集められたイナワラからボードを製造する際のコストを電力消費量から概算した。

まず、以下の基本的な製造条件にて 1 枚のボードを製造する場合の消費電力を単純計算することとした。工程は、原料粉碎・熱圧縮の 2 工程とし、その合計量を求めた。

### 製造条件

- パーティクルサイズ： $\leq 1\text{mm}$
- ボードサイズ：300×300×5mm
- ボード密度：0.8g/cm<sup>3</sup>
- 木粉使用量：400g
- プレス温度：220℃
- プレス時間：15min

① 粉碎にかかる電力消費量： $0.4\text{kW} \times 0.5\text{h} = 0.2\text{kWh}$

② 熱圧縮にかかる電力消費量

モーター： $2.2\text{kW} \times 0.25\text{h} = 0.55\text{kWh}$

ヒーター： $11.4\text{kW} \times 0.25\text{h} = 2.85\text{kWh}$

合計：3.6 kWh

ボード 1 枚あたりの消費電力は、3.6 kWh となった。イナワラ 1kg からボードは 2.5 枚製造できるため、イナワラボード 1kg あたりの製造にかかる消費電力は 8.9 kWh ( $3.6\text{kWh} \times 2.5 = 8.9\text{kWh}$ ) となった。

電力代を 22 円/kWh とすると、イナワラ 1kg からバインダーレスボード 1kg を製造する際のエネルギーコストは、198 円/kg ( $22\text{円} \times 9\text{kWh}$ ) と試算された。イナワラの収集にかかるコストを加算すると、イナワラボードの製造には最低でも 212.4 円/kg がかかることが明らかになった。

イナワラバインダーレスボードの製造にあたっては、これらのエネルギーコスト以外に、必要な前処理にかかるエネルギーコストや労働コスト、設備費などがかかる。イナワラの発

生には季節性があるため、安定供給には貯蔵する必要がある可能性もある。本研究で提案した製造方法は、化学薬品を一切使用しない方法であるため、原料費や排液処理のコストはかからない。サイズ 300×300mm の MDF1 枚の価格は 180 円程度、1kg で 450 円程度である。イネの栽培地域は、熱帯や温帯であるため、効率的に太陽光エネルギーを利用し、エネルギーコストを賄うなどの方法を試み、製造コストを販売価格以内に抑える工夫が必要である。

## 第6章 結論

新たな利用方法の構築が求められているイナワラに対して、接着剤を一切に使用しないバインダーレス接着の技術を適用し、新しいタイプのイナワラボードの開発を試みた。その際に、製造段階での化学物質の使用をできる限り抑えることも目指した。

第2章にて、イナワラバインダーレスボードの基本的な性質を把握するとともに、従来バインダーレスボードの性能向上に対して効果があるとされている各種製造条件について検討を加えた。

その結果、イナワラバインダーレスボードは、パーティクルサイズを 1mm 以下にすることによって、開放系のプレスでの1段階圧縮という、簡便な方法で製造できることが示された。しかし、その自己接着力は非常に低く、MDFの規格値を満たすことはできなかった。一方で、TSはMDFの規格値17%を満たし、高い耐水性を示した。

ボード密度・圧縮温度・時間・ボード厚さ・原料の含水率に対して、各々検討した結果、イナワラバインダーレスボードの性能を向上させる効果が認められたのは、圧縮温度の上昇だけであった。最適条件は、原料含水率10%、ボード厚さ5mm、ボード密度0.8g/cm<sup>3</sup>、圧縮温度250℃、圧縮時間10分であったが、この条件で製造したボードのIBは0.1MPa以下の非常に低い値であった。イナワラには自己接着力を阻害する固有の要因があると考えられた。

第3章では、イナワラに関する因子として、部位、突起構造、ワックス、シリカの影響を各々考察した。

イナワラ全体を、Stem、Leaf sheath、Leaf bladeに分け、それぞれの部位でボードを製造したところ、ボード性能はStemが最も高く、次いでLeaf blade、最も低いのがLeaf sheathであった。その理由として、突起構造・シリカが接着を阻害している可能性、および、ワックスが耐水性に貢献している可能性が示された。

それぞれの因子を個別に検討したところ、突起構造・ワックスが接着を阻害していることが明らかになった。シリカ率は、高いほど自己接着が低くなる傾向が認められたが、シリカ率の高い細かいパーティクルを除去するDe-dustingによる3%程度のシリカ率の低下は、ボード性能を改善しないことが明らかになった。

突起構造を微細粉碎処理によって破壊し、ワックスをヘキサン抽出によって除去することで、0.6MPaのIBを実現した。これは、パーティクルボード・MDFそれぞれの最も厳しい基準値、パーティクルボード18タイプ0.3MPaとMDF30タイプ0.5MPaの両方を満たす非常に高い値であった。また、イナワラバインダーレスボードの高い耐水性に寄与してい



と考えられていたワックスを除去しても、耐水性は下がらなかった。高い自己接着力が TS の増加を抑えたためと考えられる。

しかし、ヘキサン抽出は大量の有機溶媒を使用するため、工業化を考慮すると望ましい前処理とはいえない。

第4章では、ヘキサン抽出に匹敵するような前処理を、化学薬品を使用せずに実現する方法を検討した。

まず、バインダーレスボードの性能を向上させる常套手段である蒸煮爆砕処理を適用したところ、機械的強度も耐水性もともに改善した。処理に伴って、ヘミセルロースの分解およびリグニンの分解・縮合化が起こっており、それらが自己接着力を向上させていると考えられた。また、これらの化学的な変化を受けて、圧力開放時に効率的に解繊が起こり、接着面積が増加し、自己接着力向上に寄与したと考えられる。

次に、オートクレーブを用いた熱処理を行い、処理時間 40 分以上で **IB0.3MPa** を実現した。熱処理によってイナワラがもろくなり、粉碎に際してより粒度が細くなったことや、突起構造がもろくなり接着を阻害する効果が小さくなったことなどの物理的な要因が考えられた。一方で、リグニンの分解も起こっており、自己接着への寄与が示唆された。

最後に、蒸煮爆砕処理から圧力を開放する工程を取り除いた、蒸煮処理を検討した。処理時間 20 分で熱処理を上回る **IB** を得ることができた。処理後に微細粉碎処理を施すことによって、蒸煮爆砕処理を超える **0.6MPa** の **IB** を得た。蒸煮爆砕処理における化学的な変化を蒸煮処理が、物理的な変化を微細粉碎処理が担うことで、蒸煮爆砕処理を超える **IB** を実現したと考えられる。

また、蒸煮処理によって、ヘミセルロースが分解し、フルフラールが生成し、気化して爆砕液に存在することが確認された。一方で、セルロースの分解も起こっており、分解に伴って生成するヒドロキシルメチルフルフラールはイナワラに残存し、熱圧縮の段階で自己接着に寄与することが明らかになった。また、セルロースの分解は **IB** を向上させるが、繊維を弱体化させるため **MOR** は低下させることが明らかになった。

一方で、ワックスに関しては、蒸煮液には含まれず、すべてイナワラに残存しており、従来報告されたようなワックス除去効果は、蒸煮処理にはないことが明らかになった。

以上により、本研究において、前処理に蒸煮処理および微細粉碎処理を適用することにより、開放系プレスでの一段階圧縮という簡便な方法にて、高い性能をもつイナワラバインダーレスボードの製造が可能となった。その性能は、**MOR・MOE・IB・TS・WA** 全てにおいて、**MDF** の規格値を満たし、**MDF** として十分実用に耐えうることが証明された。

本研究によって、鋳込みからの利用方法の転換が迫られているイナワラに対して、バインダーレスボード化という新しい利用方法を提示することができた。従来の接着剤を利用

したイナワラボードが抱えていた接着性の問題を、接着剤のみならず、一切の化学薬品を使用せずに、効果的な前処理を加えることで解決した点も大きな意義があると考えられる。

## 謝辞

本研究を行うに当たり、多大なるご指導を賜りました佐藤雅俊教授に心より深く感謝の意を表します。卒論から7年間、いただいたご教示は大きな財産となりました。

また、実験方法・考察方法など幅広くご指導いただきました斎藤幸恵准教授に、心より感謝申し上げます。

本研究をまとめるに当たり、貴重なご助言を賜りました、山川隆教授、信田聡教授、久保智史准教授に深く感謝申し上げます。

実験機器を快くお貸しくださった、木質材料科学研究室、ならびに木材化学研究室の皆様に、この場を借りて御礼申し上げます。

また、化学的な実験を行うに当たり、数々のご助言を賜りました成田廣江博士に、心より感謝申し上げます。日々の研究生生活を支え合い過ごした国際植物材料科学研究室のメンバーにも改めて感謝申し上げます。

最後に、母になってからの学生生活を支えてくれた家族に、深謝いたします。

平成28年3月 黒河内葉子

## 参考文献

- 1) 松村幸彦、美濃輪智朗、山本博巳 (2002) 稲わら(農業残渣)資源のポテンシャルとエネルギー利用の可能性 日本エネルギー学会誌 81(5), 290-296.
- 2) 農林水産省 (2015) 平成 27 年産水陸稲の収穫量 農林水産統計
- 3) FAOSTAT (2013) <http://faostat3.fao.org/>
- 4) 農林水産省 (2003) もみがらの利用方法 [http://www.maff.go.jp/j/hey/kodomo\\_sodan/0302/01-2.html](http://www.maff.go.jp/j/hey/kodomo_sodan/0302/01-2.html)
- 5) 川村弘一、鈴木信、藤田稔 (2002) イネ粃殻の工業的利用 木材工業 57(5), 192-196.
- 6) 園部太郎、佐藤孝宏、奥村与志弘、広田勲、津田冴子、小石和成、大村善治 (2009) タイにおける持続可能な稲作由来バイオマス発電の現状と展望 Kyoto working papers on area studies No. 38 G-COE series 36, 1-15.
- 7) Pathak, H., Singh, R., Bhatia, A., Jain, N. (2006) Recycling of rice straw to improve wheat yield and soil fertility and reduce atmospheric pollution. Paddy and Water Environment 4, 111-117.
- 8) 陳国梁、有木純善 (1991) 中国における紙・パルプ工業の現状と課題ならびにその対策 京都大学農学部演習林報告 63, 173-184.
- 9) Pan, X.J., Sano, Y., Ito, T. (1999) Atmospheric acetic acid pulping of rice straw II: behavior of ash and silica in rice straw during atmospheric acetic acid pulping and bleaching. Holzforschung 53(1), 19-55.
- 10) Hammett, A.L., Youngs, R.L., Sun, X., Chandra, M. (2001) Non-wood fiber as an alternative to wood fiber in China's pulp and paper industry. Holzforschung 55(2), 219-224.
- 11) Wang, J.K., Liu, J.X., Li, J.Y., Wu, Y.M., Ye, J.A. (2007) Histological and rumen degradation changes of rice straw stem epidermis as influenced by chemical pretreatment. Animal Feed Science and Technology 136(1), 51-62.

- 12) 大原誠治 (2007) 木質バイオマスからのエタノール生産技術の現状と展望 森林科学 51, 56-59.
- 13) El-Zawawy, W.K., Ibrahima, M.M., Abdel-Fattahb, Y.R., Soliman, N.A., Mahmoud, M.M. (2011) Acid and enzyme hydrolysis to convert pretreated lignocellulosic materials into glucose for ethanol production. Carbohydrate Polymers 84(3), 865-871.
- 14) Oberoi, H.S., Babbar, N., Sandhu, S.K., Dhaliwal, S.S., Kaur, U., Chadha, B.S., Bhargav, V.K. (2012) Ethanol production from alkali-treated rice straw via simultaneous saccharification and fermentation using newly isolated thermotolerant *Pichia kudriavzevii* HOP-1. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology 39(4), 557-566.
- 15) Hiziroglu, S., Jarusombuti, S., Fueangvivat, V., Bauchongkol, P., Soontonbura, W., Darapak, T. (2005) Properties of bamboo-rice straw-eucalyptus composite panels. Forest Products Journal 55(12), 221-225.
- 16) Hiziroglu, S., Bauchongkol, P., Fueangvivat, V., Soontonbura, W., Jarusombuti, S. (2007) Selected properties of medium density fiberboard (MDF) panels made from bamboo and rice straw. Forest Products Journal 57(6), 46-50.
- 17) Li, X.J., Cai, Z.Y., Winandy, J.E., Basta, A.H. (2010) Selected properties of particleboard panels manufactured from rice straws of different geometries. Bioresource Technology 101(12), 4662–4666.
- 18) Zhang, L., Hu, Y. (2014) Novel lignocellulosic hybrid particleboard composites made from rice straws and coir fibers. Materials & Design 55, 19-26.
- 19) Li, X.J., Cai, Z.Y., Winandy, J.E., Basta, A.H. (2011) Effect of oxalic acid and steam pretreatment on the primary properties of UF-bonded rice straw particleboards. Industrial Crops and Products 33(3), 665-669.
- 20) El-Kassas, A.M., Mourad, A-H.I. (2013) Novel fibers preparation technique for manufacturing

of rice straw based fiberboards and their characterization. *Materials & Design* 55,757-765.

- 21) Basta, A.F., El-Saied, H., Lofty, V.F. (2014) Performance assessment of deashed and dewaxed rice straw on improving the quality of RS-based composites. *RSC Advances* 4, 21794-21801.
- 22) Halvarsson, S., Edlund, H., Norgren, M. (2010) Manufacture of High-Performance Rice-Straw Fiberboards. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(3), 1428-1435.
- 23) Gfeller, B., Lehmann, M., Properzi, M., Pichelin, F., Zanetti, M., Pizzi, A., Delmotte, L. (2004) Interior wood joints by mechanical fusion welding of wood surfaces. *Forest Products Journal* 54(7/8), 72-79.
- 24) Boonstra, M., Pizzi, A., Ganne-Chedeville, C., Properzi, M., Leban, J.M., Pichelin, F. (2012) Vibration welding of heat-treated wood. *Journal of adhesion science and technology* 20(4), 359-369.
- 25) Miki, T., Takakura, N., Iizuka, T., Yamaguchi, K., Kanayama, K. (2003) Possibility of extrusion of wood powders. *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering* 46(3), 371-377.
- 26) Imanishi, H., Soma, N., Yamashita, O., Miki, T., Kanayama, K. (2005) Effect of production conditions of wood powder on bending properties of wood powder molding material without adhesive. *JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering* 48(4), 432-436.
- 27) Kaliyan, N., Morey, R.V. (2010) Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. *Bioresource Technology* 101(3), 1082-1091.
- 28) Back, E.L. (1987) The Bonding Mechanism in Hardboard Manufacture. *Holzforschung* 41(4), 247-258.
- 29) 梅村研二 (2012) 被着材成分を活かした接着技術 木材工業 67(5), 192-197.

- 30) 松本章、西川介二 (1982) カラマツ樹皮を原料とするバインダーレスボード 林産試月報 365、1-7.
- 31) 甘艸洋祐、奥田修久、佐藤雅俊 (2006) メラルーカ樹皮を用いたバインダーレスボード 第 56 回日本木材学会大会研究発表要旨集 50-51.
- 32) 棚橋光彦 (2006) 3.3 バインダーレスボード “木材の科学と利用技術IX 4. 木材接着のこれから” 日本木材学会編 日本木材学会 東京 51-56.
- 33) Zhang, D.H., Zhang, A.J., Xue, L.X. (2015) A review of preparation of binderless fiberboards and its self-bonding mechanism. *Wood Science and Technology* 49(4), 661-679.
- 34) Xu, J.Y., Han, G.P., Wong, E.D., Kawai, S. (2003) Development of binderless particleboard from kenaf core using steam-injection pressing. *Journal of wood science* 49(4), 327-332.
- 35) Widyorini, R., Xu, J.Y., Watanabe, T., Kawai, S. (2005) Chemical changes in steam-pressed kenaf core binderless particleboard. *Journal of wood science* 51(1), 26-32.
- 36) Widyorini, R., Xu, J.Y., Umemura, K., Kawai, S. (2005) Manufacture and properties of binderless particleboard from bagasse I: effects of raw material type, storage methods, and manufacturing process. *Journal of wood science* 51(6), 648-654.
- 37) Widyorini, R., Kawai, S. (2010) Manufacture and properties of non-wood binderlessboard: Effect of storage method and manufacturing process on chemical composition of bagasse binderlessboard. *Wood Research* 1(1), 27-33.
- 38) Suzuki, S., Shintani, H., Park, S.Y., Saito, K., Laemsak, N., Okuma, M., Iiyama, K. (1998) Preparation of binderless boards from steam exploded pulps of oil palm (*Elaeis guineensis* Jaxq.) fronds and structural characteristics of lignin and wall polysaccharides in steam exploded pulps to be discussed for self-bindings. *Holzforschung* 52(4), 417-426.
- 39) Laemsak, N., Okuma, M. (2000) Development of boards made from oil palm frond II: properties of binderless boards from steam-exploded fibers of oil palm frond. *Journal of wood science* 46(4),

322-326.

- 40) Okuda, N., Sato, M. (2004) Manufacture and mechanical properties of binderless boards from kenaf core. *Journal of wood science* 50(1), 62-67.
- 41) Okuda, N., Hori, K., Sato, M. (2006a) Chemical changes of kenaf core binderless boards during hot pressing (I): influence of the pressing temperature condition. *Journal of wood science* 52(3), 244-248.
- 42) Hashim, R., Saari, N., Sulaiman, O., Sugimoto, T., Hiziroglu, S., Sato, M. Tanaka, R. (2011) Effect of particle geometry on the properties of binderless particleboard manufactured from oil palm trunk. *Materials & Design* 31(9), 4251-4257.
- 43) Hashim, R. Nadhari, W.N.A.W., Sulaiman, O., Kawamura, F., Hiziroglu, S., Sato, M., Sugimoto, T., Seng, T.G., Tanaka, R. (2011) Characterization of raw materials and manufactured binderless particleboard from oil palm biomass. *Materials & Design* 32(1), 246-254.
- 44) Boon, J.G., Hashim, R., Sulaiman, O., Hiziroglu, S., Sugimoto, T., Sato, M. (2013) Influence of processing parameters on some properties of oil palm trunk binderless particleboard. *European Journal of Wood and Wood Products* 71(5), 583-589.
- 45) Saari, N., Hashim, R., Sulaiman, O., Hiziroglu, S., Sato, M., Sugimoto, T. (2014) Properties of steam treated binderless particleboard made from oil palm trunks. *Composites Part B: Engineering* 56, 344-349.
- 46) Lamaming, J., Sulaiman, O., Sugimoto, T., Hashim, R., Said, N., Sato, M. (2013) Influence of chemical components of oil palm on properties of binderless particleboard. *BioResources* 8(3), 3358-3371.
- 47) Velásquez, J.A., Ferrando, F., Salvadó, J. (2002) Binderless fiberboard from steam exploded *Miscanthus sinensis*: The effect of a grinding process. *Holz als Roh-und Werkstoff* 60(4), 297-302.



- 48) Halvarsson, S., Edlund, H., Norgren, M. (2009) Manufacture of non-resin wheat straw fibreboards. *Industrial crops and products* 29(2-3), 437-445.
- 49) Saito, Y., Ishii, M., Sato, M. (2013) The suitable harvesting season and the part of moso bamboo (*Phyllostachys pubescens*) for producing binderless boards. *Wood science and technology* 47(5), 1071-1081.
- 50) 長岡剛、オンウォナ-アジマン スィアウ、棚橋光彦 (2003) 米ぬかを用いたモミガラ・イナワラバイオマスボードの改質 第 53 回日本木材学会大会研究発表要旨集 276.
- 51) 海法圭司、Ragil Widyorini、梅村研二、川井秀一 (2006) イネ科植物を原料とした高密度バインダーレスパーティクルボードの開発 第 56 回日本木材学会大会研究発表要旨集 50.
- 52) 瀬戸利嗣、長谷川文生、山崎裕介、佐賀清崇、海津裕、芋生憲司 (2014) エタノール生産のための稲わらのペレット化 農業食料工学会誌 76(1), 47-54.
- 53) Nonaka, S., Umemura, K., Kawai, S. (2013) Characterization of bagasse binderless particleboard manufactured in high-temperature range. *Journal of wood science* 59(1), 50-56.
- 54) Goring, D.A.I. (1963) Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. *Pulp and Paper Magazine of Canada* 64, T517-T527.
- 55) Okuda, N., Hori, K., Sato, M. (2006b) Chemical changes of kenaf core binderless boards during hot pressing (II): effects on the binderless board properties. *Journal of wood science* 52(3), 249-254.
- 56) JIS A5805 (2014) 繊維板 日本規格協会 東京
- 57) JIS A5908 (2003) パーティクルボード 日本規格協会 東京
- 58) Hoshikawa, K. (1989) The growing rice plant: an anatomical monograph. Nobunkyo, Tokyo 86-125.
- 59) Yeats, T.H., Rose, J.K.C. (2013) The formation and function of plant cuticles. *Plant physiology*

163(1), 5-20.

- 60) Neinhuis, C., Barthlott, W. (1997) Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of botany* 79(6), 667-677.
- 61) Barthlott, W., Neinhuis, C., Cutler, D., Ditsch, F., Meusel, I., Theisen, I., Wilhelmi, H. (1998) Classification and terminology of plant epicuticular waxes. *Botanical Journal of the Linnean Society* 126, 237-260.
- 62) Takeoka, Y., Kondo K., Kaufman, P.B. (1983) Leaf surface fine-structures in rice plants cultured under shaded, and non-shaded conditions. *Japanese journal of crop science* 52(4), 534-543.
- 63) Sun, R., Sun, X.F., Xiao, B. (2002) Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw. II. Spectroscopic and thermal analysis. *Journal of wood chemistry and technology* 22(1), 1-9.
- 64) 相賀彩織、伊藤純 (2015) 葉の表面構造と撥水性の発現機構 —イネの葉における微細構造とロータス効果— *植物科学最前線* 6, 102-111.
- 65) 鈴木弘、池田修三、高橋裕、森山実 (1965) 乾式繊維板に関する研究 (第2報) プロセス計算について *北海道林産試験場研究報告* 43, 1-17.
- 66) Nassar, M.M. (1999) Thermal analysis kinetics of bagasse and rice straw. *Energy Sources* 21(1-2), 131-137.
- 67) 高橋勤子、高須恭夫、福田徳生 (2005) 木質系材料を用いた自己接着成形体の開発 *愛知県産業技術研究所研究報告* 4, 10-13.
- 68) 高橋勤子 (2011) 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博士論文*
- 69) 浦木康 (2010) 第4章リグニンの化学 “木質の化学” *日本木材学会編 文永堂出版*, 東京 218-221.
- 70) 阿部房子 (1968) 木材および木質材料の熱的性質に関する研究(第1報) *木材の示差熱*

分析について 日本木材学会誌 14(2), 98-103.

- 71) 有馬孝禮 (1973) 木材および木材構成成分の示差走査熱量測定(第 2 報) 木材構成成分の熱重量測定および示差走査熱量測定 日本木材学会誌 19(9), 443-450.
- 72) 沢辺攻、佐道健、北尾弘一郎、佐藤惶 (1968) 木材の熱分解に及ぼす木材構成成分の影響 日本木材学会誌 14(2), 104-109.
- 73) 阿部房子 (1977) 木材および木質材料の熱的性質に関する研究-5-木材の熱分解挙動に及ぼす加熱速度の影響 林業試験場研究報告 298, 187-199.
- 74) 磯貝明 (2003) 第 7 章セルロースの反応と性質の変化 “セルロースの科学” 磯貝明編 朝倉書店, 東京 66.
- 75) Li, W., Yan, L.F., Yang, J.L. (2006) AFM study of crystalline cellulose in the cell walls of straw. *Polmer International* 55(1), 87-92.
- 76) Matthews, J.F., Himmel, M.E., Crowley, M.F. (2012) Conversion of cellulose I alpha to I beta via a high temperature intermediate (I-HT) and other cellulose phase transformations. *Cellulose* 19(1), 297-306.
- 77) Bocek, A.M. (2003) Effect of hydrogen bonding on cellulose solubility in aqueous and nonaqueous solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry* 76(11), 1711-1719.
- 78) Wada, M., Okano, T., Sugiyama, J. (2001) Allomorphs of native crystalline cellulose I evaluated by two equatorial d-spacings. *Journal of wood science* 47(2), 124-128.
- 79) Kaliyan, N., Morey, R.V. (2009) Densification characteristics of corn stover and switchgrass. *Transactions of the ASABE* 52(3), 907-920.
- 80) Zhang, G.Z., Huang, K., Jiang, X., Huang, D., Yang, Y.Q. (2013) Acetylation of rice straw for thermoplastic applications. *Carbohydrate polymers* 96(1), 218-226.
- 81) Inglesby, M.K., Gray, G.M., Wood, D.F., Gregorski, K.S., Robertson, R.G., Sabellano, G.P. (2005) Surface characterization of untreated and solvent-extracted rice straw. *Colloids and*

Surfaces B: Biointerfaces 43(2), 83-94.

- 82) Jin, S., Chen, H. (2006) Structural properties and enzymatic hydrolysis of rice straw. *Process Biochemistry*. 41(6), 1261-1264.
- 83) Rabemanolontsoa, H., Saka, S. (2013) Comparative study on chemical composition of various biomass species. *RSC Advances* 3, 3946-3956.
- 84) 朴承榮、松本雄二、飯塚堯介、飯山賢治 (1999) イネワラのアルカリ系蒸解における脱シリカ反応に影響する因子 *紙パ技協誌* 53(2), 214-221.
- 85) 松田智明、川原治之助、長南信雄 (1985) 走査電顕による水稻および陸稻稈表面の構造観察 *日本作物學會紀事* 54(別号 1), 210-211.
- 86) 加藤靖之 (2003) 稲中のシリカの状態について *東京大学大学院農学生命科学研究科生物材料科学専攻木材化学研究室修士論文*
- 87) Rizzato, E., Knight, A. (1996) A study of techniques for segregating previously disconnected botanical fractions of cereal straw. *Industrial Crops and Products* 5(2), 107-118.
- 88) Li, Y., Yang, X.H., Chen, M.Z., Tang, L.J., Chen, Y., Jiang, S.N., Zhou, X.Y. Influence of atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma treatment on the surface properties of wheat straw. *Bioresources* 10(1), 1024-1036.
- 89) 大井崇生、谷口光隆、三宅博 (2011) イネ科作物における microhair の立体構造と葉上分布の種間差 *日本作物学会講演会要旨集* 232(0), 200-200.
- 90) Deswarte, F.E.I., Clark, J.H., Hardy, J.J.E., Rose, P.M. (2006) The fractionation of valuable wax products from wheat straw using CO<sub>2</sub>. *Green Chemistry* 8(1), 39-42.
- 91) Xiao, B., Sun, X.F., Sun, R.C. (2001) Extraction and characterization of lipophilic extractives from rice straw. I. Chemical composition. *Journal of wood chemistry and technology* 21(4), 397-411.
- 92) Halvarsson, S., Edlund, H., Norgren, M. (2010) Wheat straw as raw material for manufacture of

- medium density fiberboard (MDF). *BioResources* 5(2) 1215-1231.
- 93) Quintana, G., Velásquez, J., Betancourt, S., Gañán, P. (2009) Binderless fiberboard from steam exploded banana bunch. *Industrial crops and products* 29(1), 60-66.
  - 94) 沢田達郎、中村嘉利、折笠仁志、大永誠、井上 英一 (1997) 汚染物の無発生を目指した稲わらの前処理と構成成分の有用資源化 *環境科学会誌* 10(4), 313-322.
  - 95) Ibrahim, M.M., El-Zawawy, W.K., Abdel-Fattah, Y.R., Soliman, N.A., Agblevor, F.A. (2011) Comparison of alkaline pulping with steam explosion for glucose production from rice straw. *Carbohydrate Polymers* 83(2), 720–726.
  - 96) Kristensen, J.B., Thygesen, L.G., Felby, C., Jørgensen, H., Elder, T. (2008) Cell-wall structural changes in wheat straw pretreated for bioethanol production. *Biotechnol Biofuels* 1:5.
  - 97) Shao, S., Wen, G., Jin, Z. (2008) Changes in chemical characteristics of bamboo (*Phyllostachys pubescens*) components during steam explosion. *Wood Science and Technology* 42(6), 439-451.
  - 98) Blakeney, A.B., Harris, P.J., Henry, R.J., Stone, B.A. (1983) A simple and rapid preparation of alditol acetates for monosaccharide analysis. *Carbohydrate Research* 113(2), 291-299.
  - 99) Iiyama, K., Lam, T.B.T. (1990) Lignin in wheat internodes. Part 1: The reactivities of lignin units during alkaline nitrobenzene oxidation. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 51(4), 481-491.
  - 100) Moniruzzaman, M. (1996) Effect of steam explosion on the physicochemical properties and enzymatic saccharification of rice straw. *Applied biochemistry and biotechnology* 59(3), 283-297.
  - 101) Mancera, C., Mansouri, N.E., Vilaseca, F., Ferrando, F., Salvado, J. (2011) The effect of lignin as a natural adhesive on the physico-mechanical properties of *Vitis vinifera* fiberboards. *BioResources* 6(3), 2851-2860.
  - 102) del Rio, J.C., Prinsen, P., Gutierrez, A. (2013) A Comprehensive characterization of lipids in

- wheat straw. Journal of agricultural and food chemistry 61(8), 1904-1913.
- 103) Sun, R.C., Salisbury, D., Tomkinson, J. (2003) Chemical composition of lipophilic extractives released during the hot water treatment of wheat straw. Bioresource technology 88(2), 95-101.
- 104) 棚橋光彦 (1983) 爆砕法による森林バイオマスの変換と総合利用 木材研究・資料 18, 34-65.
- 105) 鈴木弘、高橋裕、遠藤一夫 (1976) 乾式繊維仮の曲げ強さに及ぼすファイバーの形状とレジンの影響 木材学会誌 22, 288-291.
- 106) 森林総合研究所監修 (2004) 木材工業ハンドブック改訂 4 版 丸善株式会社, 東京 549.
- 107) 高橋勤子、福田徳生、山口知宏、門川泰子 (2010) 竹繊維で強化した木質成形体の機械的特性 愛知県産業技術研究所研究報告 9, 14-17.