

二国間交流事業 共同研究報告書

令和4年4月28日

独立行政法人日本学術振興会理事長 殿

[代表者所属機関・部局]
九州工業大学大学院生命体工学研究科
[職・氏名]
准教授・安藤 義人
[課題番号]
JPJSBP1 20199402

1. 事業名 相手国: トルコ (振興会対応機関: TUBITAK) との共同研究

2. 研究課題名

(和文) トルコ産業の廃材(大理石加工屑、オリーブ搾油滓)を利用した環境共生機能材料の開発

(英文) Development of Up-grade recycle system by environmental-benign functional materials using waste materials (marble sludge and olive oil wastes) in Turkey

3. 共同研究全実施期間 2019年4月1日 ~ 2022年3月31日 (3 年 ヶ月)

4. 相手国代表者(所属機関・職・氏名【全て英文】)

Faculty of Engineering and Natural Sciences, Konya Technical
Univeristy・Professor・Esra Yel

5. 委託費総額(返還額を除く)

本事業により執行した委託費総額		4,218,009	円
内訳	1年度目執行経費	2,337,500	円
	2年度目執行経費	1,880,509	円
	3年度目執行経費		円

6. 共同研究全実施期間を通じた参加者数(代表者を含む)

日本側参加者等	5名
相手国側参加者等	6名

* 参加者リスト(様式 B1(1))に表示される合計数を転記してください(途中で不参加となった方も含め、全ての期間で参加した通算の参加者数となります)。

7. 派遣・受入実績

	派遣		受入
	相手国	第三国	
1年度目	4	0	2(2)
2年度目	0	0	0(0)
3年度目	0	0	0(0)
4年度目	0	0	0(0)

* 派遣・受入実績(様式 B1(3))に表示される合計数を転記してください。

派遣:本委託費を使用した日本側参加者等の相手国及び相手国以外への渡航実績(延べ人数)。
受入:相手国側参加者等の来日実績(延べ人数)。カッコ内は本委託費で滞在費等を負担した内数。

8. 研究交流実績の概要・成果等

(1)研究交流実績概要(全期間を通じた研究交流の目的・研究交流計画の実施状況等)

全期間を通じた研究交流の目的

近年では世界中で異常気象による被害が多数出ており、地球環境への関心が高まっている。特に、環境問題では大きく二つの問題があげられる。一つは、温暖化ガスの排出抑制を目的とした低炭素化社会の構築、二つ目は非生分解プラスチックによる海洋汚染と生態系の破壊である。本研究は、日本及びトルコの研究成果を生かすプラスチック材料のリサイクル技術を通し、上記の環境問題解決に向けた低炭素化プロセスの構築が目的である。

トルコ国の主産業である大理石の加工では工場排水に含まれる大理石の切削くずが問題視されている。大理石の加工屑には酸化カルシウムや酸化アルミニウムが含まれており、加工屑自体は切削粉で粒子サイズは数ミクロン程度と細かい。また、トルコはオリーブ産業も盛んであり、オリーブオイル搾油産業では農業廃棄物が豊富に排出されており、その処理が問題視されている。日本側では、循環型社会の形成を主眼に置き、これまでに生分解性材料の活用、木質バイオマスの中でも地域課題となる未利用農業資源や搾油残渣の固形廃棄物を資源として活用することに着目して研究を行っている。また、トルコ側では、石油由来プラスチック材料であるポリプロピレンやポリスチレンを高温で熱分解をおこない、テレケリック化されたオリゴマーを回収するための分解炉の開発や熱分解触媒の開発を行っていた。

そこで、本研究では日本側とトルコ側の技術を活用して、トルコ国で問題視されている排水に含まれる大理石粉、オリーブ産業の農業廃棄物を高分子材料のフィラーに利用した環境共生材料の開発が目的である。

研究交流計画の実施状況

研究実施前である 2014 年より今回のカウンターパートナーであるセルチュク大学(現コンヤ技術大学)のエスラ准教授(現教授)からバイオマスおよびケミカルリサイクルの研究に関して申請者の研究に興味があるという連絡が共同研究の発端となり始まった。本事業開始後に、2019 年 10 月に日本側から申請者を含め 2 名が現地の研究者と打ち合わせ、および日本のゴミ排出処理についてレクチャーをおこなった。トルコのごみ処理は埋立であるため、日本のゴミ焼却プロセス及び北九州市エコタウンで行われているリサイクル事業について情報提供を行い、互いの国でゴミ処理方法の違いについて議論した。また、大学の近くのゴミ埋立地、そして大理石加工工場を訪問し、加工屑の処理問題を直接認識した。オリーブオイルの搾油工程を見学、そして固形バイオマスである搾油かすを収集した。

2020 年 1 月、申請者も含め 2 名がトルコに渡航し、トルコ側研究者はエスラ教授を含む 2 名が 2020 年 1 月に来日し、回収したオリーブの搾油カスや大理石加工屑の提供を受けた。日本では樹脂とバイオマスや加工屑との熔融混練法の複合化についてトレーニングを行い、得られた複合材の分析を一緒に進めた。しかし、滞在期間中にコロナウィルスの世界的蔓延に伴うトルコ政府のロックダウン及び日本国政府のロックダウンにより急遽、4 月に帰国することになった。2020 年 4 月に帰国したのち、トルコの大学が 6 ヶ月以上の閉鎖になったため、共同研究を一時停止した。2021 年に入り、大学が徐々に解放された後は定期的に ZOOM 会議を行い、相互の進捗



図 1. 現地訪問の様子 a) 相手国研究者 b) 大理石加工屑 c)オリーブオイル搾油

を報告しながら研究を進めた。

コロナによる渡航や外部の活動が困難であった状況から、研究開始初期に収集した現地のサンプルを使うことで実験を実施、また、相手国での実験については困難であったため未実施に終わった。

(2)学術的価値(本研究交流により得られた新たな知見や概念の展開等、学術的成果)

申請者は、“樹脂混合用ハイブリッドフィラー及びその製造方法”を親水性セルロースナノファイバーが疎水性の樹脂に分散可能にする独自技術として特開 2020-128475 に出願している。この知見を応用して、同様の性質を持つオリーブの搾油カスと大理石加工くずを用いて水素結合により母材である樹脂の内部で凝集しやすい木質の繊維を微粒子と混合することによって、木質繊維の凝集を阻害し、かつ分散しやすい状態を簡便に作り上げることを試みた。本技術は、通常はスラリー状態でしか扱えない CNF を微粒子と組み合わせることで粉末状のフィラーとして活用できるようになる。特に作成方法も非常に簡便であるため、産業で

は非常に大きなメリットがある。本研究では、「廃棄物から価値のある材料へ」の実現のために、オリーブオイル搾油滓および大理石加工屑を廃プラスチックに充填した廃棄物由来高分子複合材料の開発と特性評価を実施した。また、各フィラーの均一分散化や充填率の最適化を検討した。また、廃プラスチックは福岡県リサイクル総合研究センターの協力を得て、使用済みのポリプロピレン(rPP)を入手し、複合材の合成を進めた。オリーブ搾油かす

(OP) は、メカノケミカル法による解繊方法を用いて微細繊維に加工

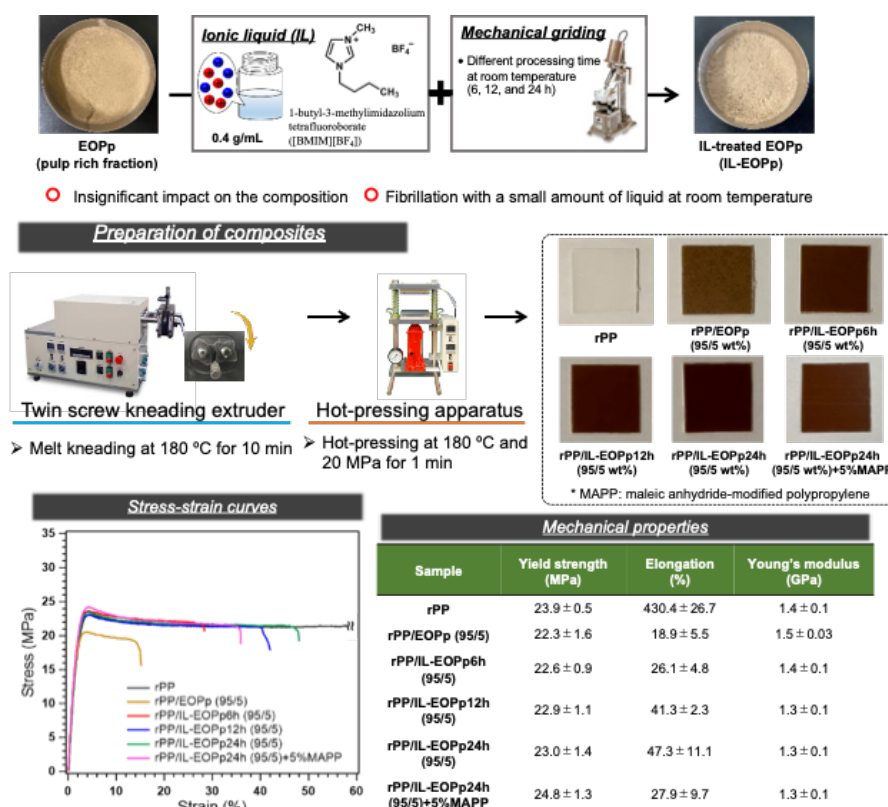


図2 メカノケミカル法による解繊、それを用いた複合樹脂とその引張試験結果

(Kubra et.al., J. Appl. Polym. Sci. 2017, 134, 44469.)を行い、熔融混練法を用いて繊維強化複合材の成形を行った(図2)。微粉化したOPと大理石加工屑の粒度分布測定より、それぞれ1-2 μmの粒径であることが分かった。OPの化学構造解析より、他のリグノセルロース系バイオマスと同様にヘミセルロース、リグニン、セルロースから構成されていることが示唆された。また、大理石加工屑の元素分析から、炭酸カルシウムを主成分とし、マグネシウムや凝集剤に由来する元素が含まれていることを確認した。得られた複合材料は、熱プレスによってフィルム化を行った。得られたPPフィルムはOPからの着色とみられる茶色へ変色し、複数個所にオリーブ繊維の凝集が観察された。ダンベル状に切り出した複合材フィルムの試験片を使って引張試験を行った。興味深いことに、種が混入しているOP繊維とのPP複合フィルムの方が未混入のOP繊維に比べて伸び率も大きく、引張強度も大きい値が得られた。樹脂と繊維の複合材料と比べて、おそらくリグニン成分の多い種と樹脂の界面接着性が大きいため物

性値が大きくなったと思われる。しかし、繊維強化樹脂としての機能性には不十分であるため、OP と樹脂内への分散性を向上させるために相溶化材としてマレイン酸変性 PP の利用の検討も考慮に入れて作成を行った。

次に、大理石加工くずと組み合わせたハイブリッドフィラーモデルは各条件を振って得られた結果を用いて機械的物性値から、新たに応答曲面二次モデルを作成し、最適化条件を予想し、予想値と実際の値を比較して予想モデルを評価した。各種パラメーターの土台となった樹脂 PP はペレットを使用しており、最終的には得られた予測値は PP で実現することができた。一方で、リサイクル PP (rPP) を使ってそれらの予測値を用いると全体的に値が低下した。母材となる PP によって僅かに予測値からの乖離が見られることがわかった (図 3)。

また、熱特性では PP と大理石粉末との複合材は耐熱性が向上することが分かった。大理石粉末と OP 繊維を併用した耐熱性 PP 強化繊維複合材として期待できる。

今回の研究で興味深かったのは、応答局面 2 次モデルを利用した複合材料の合成では添加材として搾油カス(OP)、相溶化材(MAPP)、大理石屑(TrP)と多くの添加材を利用しているにも関わらず、最適化条件の予想値とほぼ合致していた。したがって、今回は OP や TrP の量が不十分であったため、敬遠した使用済み PP (rPP) を使った応答局面二次モデルを同様に作成することができれば、rPP を使っても使用前の樹脂のパフォーマンスと同様の製品を得られることが期待できる。

近年では、地球温暖化と環境保護を背景に脱プラスチックと樹脂リサイクルの技術開発が盛んである。その中で、この環境とリサイクルの両面を基盤にした技術は新たなプラスチック循環利用の概念として大きく期待できる。

(3)相手国との交流(両国の研究者が協力して学術交流することによって得られた成果)

まず、我々が実施したのは両国におけるプラスチック収集を含むゴミ処理方法や課題について理解を行った。廃プラスチック、さらにはゴミ処分の方法を日本とトルコの違いを比較するために、日本側研究者は北九州市のごみ処分場と飯塚市のごみ処分場の見学を行い、家庭ごみの回収から処分までの流れについて学習した。ゴミの埋め立てではエコタウンにある響灘開発株式会社を見学、トルコ国内においてもゴミの埋め立て会社を訪問して、両国のごみの埋立方法の違いについて学んだ。トルコの主なゴミ処分方法は埋め立てである。日本とトルコの大きな違いは、回収したゴミの埋め立て方法にある。日本は焼却場で処分した後に、その灰を埋め立てに利用するが、トルコを含めた海外では、ゴミをそのまま埋め立てるために地盤沈下やメタンガスの発生などが起こり、周辺地域には風などによるゴミの拡散や腐敗臭、漏出液など被害を与えることがわかった。一方、日本は灰を埋め立てするために、そのような被害は極力抑えられており、埋め立て跡地を土地開発に利用して

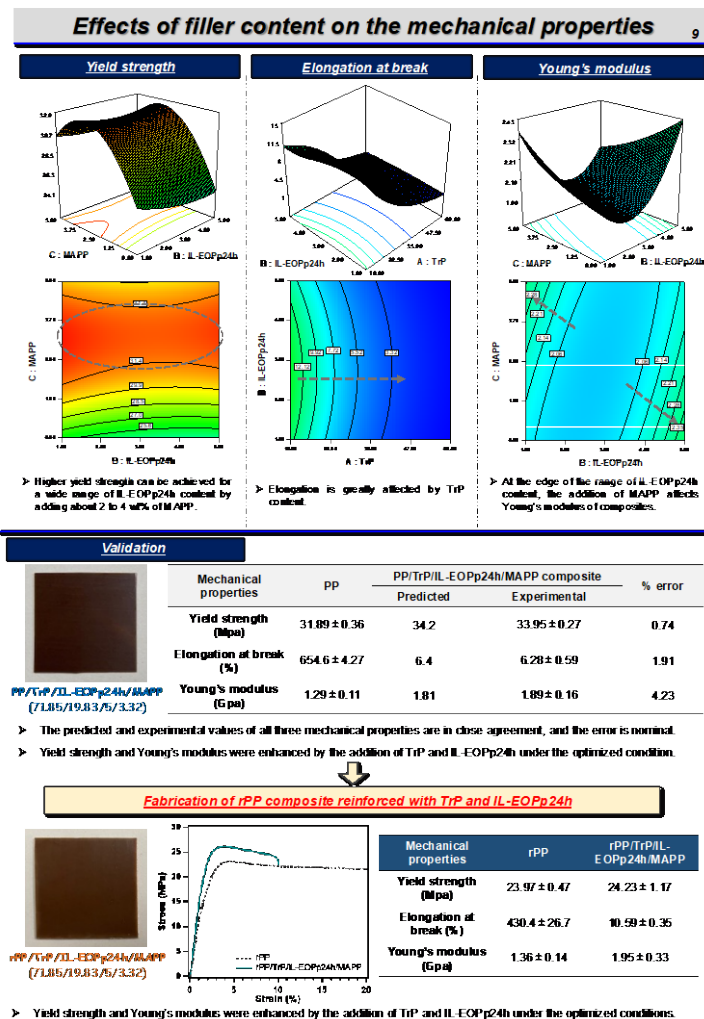


図 3 引張試験による結果を用いた応答局面二次モデルによる PP 複合材の評価

いるのが実情である。

リサイクル技術については、北九州市エコタウンにあるエコタウンセンターを通して西日本家電リサイクル株式会社を見学し、家電の回収方法、それに利用されているプラスチックの種類や再利用方法について学習した。また、株式会社エコウッドを訪問して廃プラと廃木材粉末を利用した木材・プラスチック再生複合材について工場の見学及び内容について学習を行った。これらの知見を踏まえて、トルコでは PET のリサイクル率が低い、日本では PET の回収率が高いだけでなく、再生率も高いことを説明した。その大きな理由は生産者である企業が PRT を再生しやすいようにラベルやボトルの色などに制限をかけていることを説明し、リサイクル率を上げるには民間だけでなく企業の努力も必要であることを伝えた。

一方、技術的な面では大理石加工屑を PP の熱分解触媒に使用できないか、大理石加工屑を複合化した PP を使って、大理石加工屑が PP の熱分解挙動に与える影響を調べた。その結果、加工屑が熱分解触媒としてではなく、耐熱性を供与することが明らかになった。さらに、高温による分解から得られる揮発性ガスや残渣物についても細かく分析を行い、環境に与える影響を評価した。

(4)社会的貢献(社会の基盤となる文化の継承と発展、社会生活の質の改善、現代的諸問題の克服と解決に資する等の社会的貢献はどのようにあったか)

今回、コロナが蔓延する前にオリーブ油の搾油工場の見学をおこなうことができた。その際に搾油カスは工場の裏手に放置され、その後にある程度乾燥した搾油カスは山中の埋立地に運ばれていることがわかった。そこで貯められた最終廃棄物からはメタンガスが発生しており、環境にとって決して良いと言えるものではなかった。また、大理石加工工場では工場に隣接している大きな空き地に排水から回収して乾燥させた大理石加工屑のケーキ(塊)が山積みになっていた。広大な土地を有するトルコでは、搾油カスも加工屑も最後は放置されているのが現状だった。

そこで、コロナ禍で渡航できない期間に日本国内のオリーブ畑の訪問を試みた。搾油時期がコロナの蔓延時期と重なり移動できず、残念ながら搾油後の訪問になってしまった。我々が訪問した長崎県西彼杵郡長与町の長与カラフルのアグリウム社(森満工業社)は、国内では珍しく自社で搾油も行っており、国内でも第2位の規模でオリーブ栽培をしている。日本国内では、まだまだ産業としてオリーブオイルは成り立っていないらしいが、年々の規模は大きくなっているとのことだった。また、搾油カスについては国内でも処分に困っているらしく、一部は飼料や肥料として利用しているが、ほとんどはゴミとして廃棄しているとのことだった。また、トルコでは廃棄されていたオリーブの種子には特別な効能を持つ成分が含まれており、それについては他大学と研究を進めているということだった。剪定時期は剪定する枝葉の量が多く、全てゴミとして廃棄されており、ゴミの量を問題視しており、何かに利用できないかと相談を受けた。今回、我々が行っている研究について説明し、木質の繊維やセルロースナノファイバーの特性などを説明したところ、ゴミとして廃棄していたものが利用価値のあることに非常に興味を持っており、ゴミから機能性のある材料ができることに高い関心を寄せていた。



図 4. アグリウム社 a) オリーブ畑 b)搾油工場

今回、実施したテーマは廃棄された木質バイオマスである搾油カスや大理石屑を活用した樹脂の物性強化やリサイクル樹脂の物性強化であったが、トルコだけでなく、国内のオリーブ産業にも同じような課題があることがわかった。特に、両者共にゴミをなんとか減らしたいという思いが根幹にあった。したがって、ゴミの付加価値化による産業の発展が鍵となっており、今回の研究の着眼点が間違っていないことがわかった。

(5)若手研究者養成への貢献(若手研究者養成への取り組み、成果)

国内では博士後期課程の学生 1 名を本研究に従事させて、トルコへの渡航(2 回)および国内の企業訪問(北九州市ゴミ処分場、飯塚市ゴミ処分場、北九州市エコタウン 西日本家電リサイクル株式会社、株式会社エコウッド、響灘開発株式会社)に同行させて外部との連携およびトルコ側研究者の来日時には一緒に研究を実施して外部との連携について経験を積ませた。また、同学生はこれまでの研究活動の実績が認められ JST 次世代研究者挑戦的研究プログラムで本学の支援学生の 1 人に採択された。

また、研究成果としては下記に示す学会に参加、発表を行った。

- 第 70 回高分子学会年次大会(2021 年 5 月)
「オリーブ搾油滓と大理石加工屑を用いた廃棄物由来ポリマーコンポジットの開発」
- 第 70 回高分子学会討論会(2021 年 9 月)
「廃棄物由来の有機-無機ハイブリッドフィラー充填高分子 複合材料の開発と特性評価」
- International Symposium on Feedstock Recycling of Polymeric Materials (e-ISFR) (2021 年 11 月)
「Development and characterization of recycled polymer composites filled with waste derived organic-inorganic hybrid filler」

また、トルコ側若手研究者である Dr.Gamze の滞在中に、本研究室が所有する二軸混練押出機、引張試験機、電子顕微鏡、赤外分光スペクトルの測定技術および理論を修得出来るように指導を行った。また、木質バイオマスなど廃材を利用した複合材料の製作の一連の流れをトルコ側研究者滞在中に指導を実施し、一緒に試料作成を行った。

(6)将来発展可能性(本研究交流事業を実施したことにより、今後どの様な発展の可能性が認められるか)

今回、オリーブ搾油カスの課題は申請者がこれまで携わっていたマレーシアにおける油ヤシの搾油工場の問題と大きく重なる場所が見出せた。また、国内のオリーブオイル産業においても同様の課題が見られたことから、多くの国々でも同じように植物油の搾油カスの問題が大きいことが推測される。申請者は、油ヤシの搾油カスである中果皮繊維を使ったセルロースナノファイバー(CNF)による繊維強化複合樹脂材料の合成について JST aXis プログラムにて実施し、得られた CNF を樹脂中に分散させることに成功し、その力学物性の評価を行った。今回のオリーブ搾油カスでも同様な実験を実施したかったが、オリーブの搾油カスは油ヤシと異なり通年では獲得できず、試料が不十分であった。しかし、オリーブオイルの搾油カスでも油ヤシの中果皮繊維と同様のことができるはずである。廃棄される大理石加工屑や搾油カスを材料として特開 2020-128475 “樹脂混合用ハイブリッドフィラー及びその製造方法”を活用することで、樹脂の強化をすることができれば樹脂から樹脂への再利用や樹脂の強化による減容ができる。さらに、世界的な風潮であるバイオプラスチックの利用についても力学特性を強化することで、より利用性を向上することができる。

将来的にもっと大きな目で見ると、本事業の成果は廃棄せざるをえない木質バイオマスを廃棄するのではなく、機能性フィラー(強化材)として国内外で利用できる発展性を持つ。

(7)その他(上記(2)～(6)以外に得られた成果があれば記述してください)

例:大学間協定の締結、他事業への展開、受賞、産業財産権の出願・取得など

2019 年 部局間協定の締結

2020 年 JST 持続可能開発目標達成支援事業(A タイプ) 白井義人代表