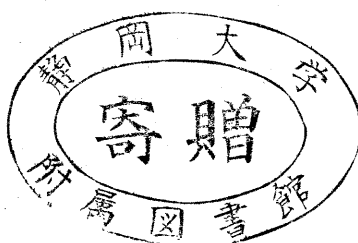


針葉樹林地残廃物の有効利用に 関する研究

(研究課題番号 04660183)

平成4年度、5年度科学研究費補助金
(一般研究C) 研究成果報告書



静岡大学附属図書館

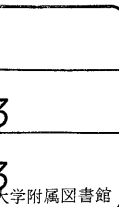
平成6年3月



030850247 5

研究代表者 滝 欽 二

(静岡大学農学部教授)



研究組織

研究代表者 滝 欽二 (静岡大学農学部教授)

研究分担者 平井信之 (静岡大学農学部教授)
 西田友昭 (静岡大学農学部助教授)
 故甲斐勇二 (静岡大学農学部教授)

研究経費

平成4年度	1,600	千円
平成5年度	400	千円
計	2,000	千円

研究発表

- (1) 片桐誠之、甲斐勇二、西田友昭、寺谷文之：
針葉の精油抽出残渣の化学修飾による新素材の開発、
第43回日本木材学会大会発表要旨集、p619、
平成5年8月
- (2) 中西光広、甲斐勇二、寺谷文之、浅井幸孝：
スギ葉油のゴキブリ忌避持続性について、
第43回日本木材学会大会発表要旨集、p483、
平成5年8月
- (3) 中西光広、西田友昭、前川英一、江口英敏：
ヒノキ葉油のゴキブリ忌避成分とその持続性、
第44回日本木材学会大会発表予定、
平成6年4月

はしがき

わが国では、第二次世界大戦後植林されたスギ、ヒノキの二大針葉樹が現在、間伐期から主伐期を迎えている。近年の地球環境への関心から、再生可能である森林の有効利用が叫ばれている。そのため各方面から様々な検討が模索されている。

故甲斐勇二教授は木材を伐採する際に林地で残廃物としてでてくる樹皮や針葉を、主として化学的利用が可能かどうかに着目し、研究を始めた。しかし、突然の病魔に見舞われ、志し半ばで帰らぬ人となった。止むなく研究代表者を筆者に交代し、研究を推進するため寺谷文之名誉教授にも御協力をお願いした。

ここに2年間の研究成果をまとめ報告する。

この報告書を謹んで故甲斐勇二教授のご仏前に捧げる。

目 次

1. 研究の目的	1
2. 樹皮からの和紙の製造	2
3. 針葉油のゴキブリ忌避作用	12
4. 針葉油抽出残渣のシアノエチル化による新素材の開発	21

1. 研究の目的

近年地球環境問題がクローズアップされるようになり、森林資源をいかに有効に利用するかが重要な課題となってきた。一方、わが国では国産材が市場競争で外国産材に押されて日本林業は厳しい立場に立たされている。このような状況のもとでわが国の林地残廃物が有効に利用できるならば、これは日本林業の苦境を救う一助になり、さらに地球環境保全にも貢献できるであろう。

本研究では林地残廃物としてスギおよびヒノキの樹皮と針葉を選んだ。そして、樹皮から和紙の製造を試みた。また針葉から抽出精油のゴキブリ忌避剤への利用、抽出残渣の化学修飾によるプラスチック化を試みた。

2. 樹皮からの和紙の製造

森林のバイオマスのうち、かなりの部分を占める樹皮は、燃料、土壌改良剤、畜舎敷料、堆肥などとして利用されている。しかし、未利用のまま廃棄物として処分されるものが大量に存在している。これらの未利用資源を有効に活用する手段の一つとして、樹皮に含まれる繊維を紙の形で利用することを検討した。こうぞ、みつまたなどの韌皮繊維は古くから和紙原料として利用されているが、スギ、ヒノキなどの針葉樹皮については、硬質の外皮は化学薬品による蒸解によってもパルプ化が困難であると判断されるので、本研究では、これらの樹種の内皮を原料として和紙様の性状を有する手抄き紙の試作を目的とした。

2. 1 実験

2. 1. 1 試料

静岡県天龍川流域産のスギおよびヒノキの丸太から剥皮された樹皮を水に浸漬し、2～3日ごとに水をかえ、1～2か月間放置した。この期間に韌皮繊維の周辺のペクチン系接合物質を発酵により溶解させ、樹皮を十分に吸水膨潤させた。柔軟化した内皮の繊維が分離し始めるようになれば、残存する外皮を除去した。

2. 1. 2 アルカリ処理

柔軟化した内皮25g（絶乾量として）に対し、1%水酸化ナトリウム溶液 600 mlを加え、一夜放置した後、十分に水洗した。

2. 1. 3 蒸解

アルカリ処理を施していない発酵精練した内皮2gと1%水酸化ナトリウム溶

液50mlをオートクレーブに入れ、150°Cで1時間蒸解した。内容物をブフナー漏斗に移し、十分に水洗した。

2. 1. 4 漂白

アルカリ処理した内皮5gに水300ml、亜塩素酸ナトリウム2.0g、酢酸0.4mlを加え、70~80°Cの湯浴中で時々振とうして1時間処理した。この漂白操作を1~4回行なった後、十分に水洗した。

2. 1. 5 紙料の調製

アルカリ処理をした内皮10gに水500mlを加え、ミキサー中で解繊した。解繊時間は、未漂白パルプについては30, 90, 300秒、漂白パルプについては10秒とした。

叩解は、ボールミルに繊維3.5gと直径2cmのボール2個を入れ、少量の水を加えて行なった。その後、ミキサーにより5秒間解繊した。

ろ水度はカナダ標準型試験機を用いて測定し、繊維長は拡大投影機により100本の繊維について測定した値を平均した。

2. 1. 6 抄紙

抄紙前にネリとして25%ポリアクリル酸溶液をパルプ重量に対して5%または10%加え、1%水酸化ナトリウム溶液を用いてpH7.0に調整した。

濃度0.12%に希釈したパルプ懸濁液を用い、標準法に準じて手抄き試験紙を抄造した。

2. 1. 7 紙の性質

白色度はTSS型ハンター式比色光度計により測定した。引張強さはストログラフR-3型試験機により、破裂強さはミューレン試験機により、耐折強さ

はMIT試験機により測定した。また、SZH実体顕微鏡を用いて試験紙の表面の繊維の状態を写真撮影した。

2. 2 結果および考察

2. 2. 1 アルカリ処理時間の影響

1%水酸化ナトリウム溶液に浸漬した内皮の重量減少率をTable 1に示す。浸漬日数による差異は僅かであるが、樹種により減少率が変化した。スギはヒノキよりも2~3%溶出物を多く含んでいた。また、Fig.1~3に示すように、作成した紙の強度試験の結果において、解繊時間及びネリ添加量による差は認められるが、アルカリ処理日数による相違はそれほど大きくない。したがって、内皮のアルカリ処理日数は1日で十分であると判断される。

Table 1. 内皮のアルカリ処理による重量減少率(%)

浸漬日数	スギ内皮	ヒノキ内皮
1	15.4	12.9
3	14.1	11.8

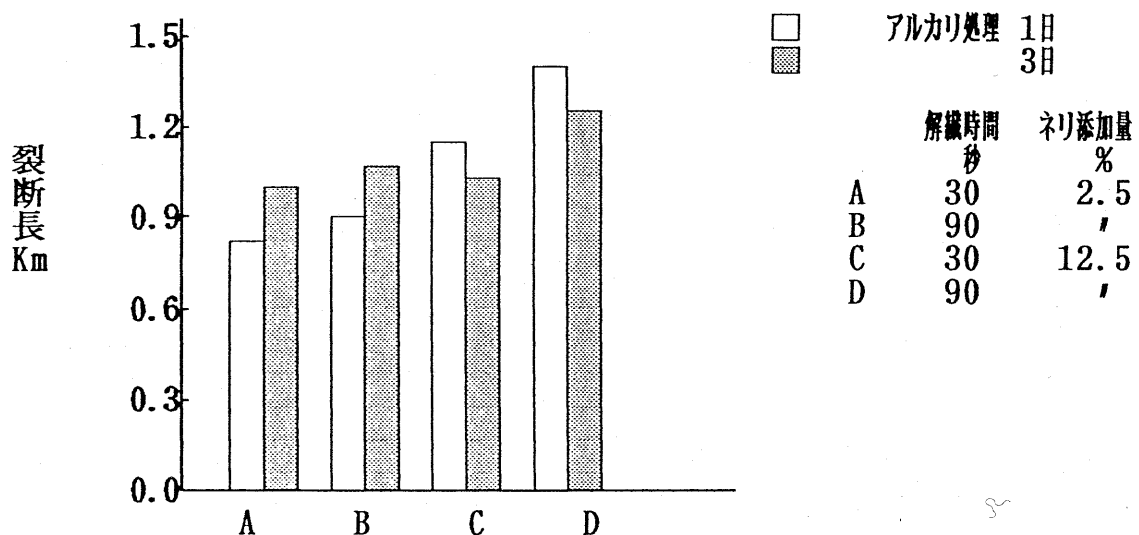


Fig.1 アルカリ処理日数と裂断長との関係

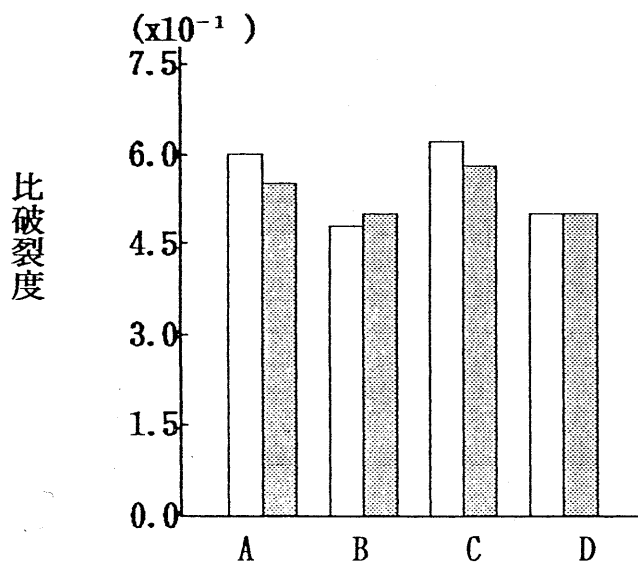


Fig. 2 アルカリ処理日数と比破裂度との関係

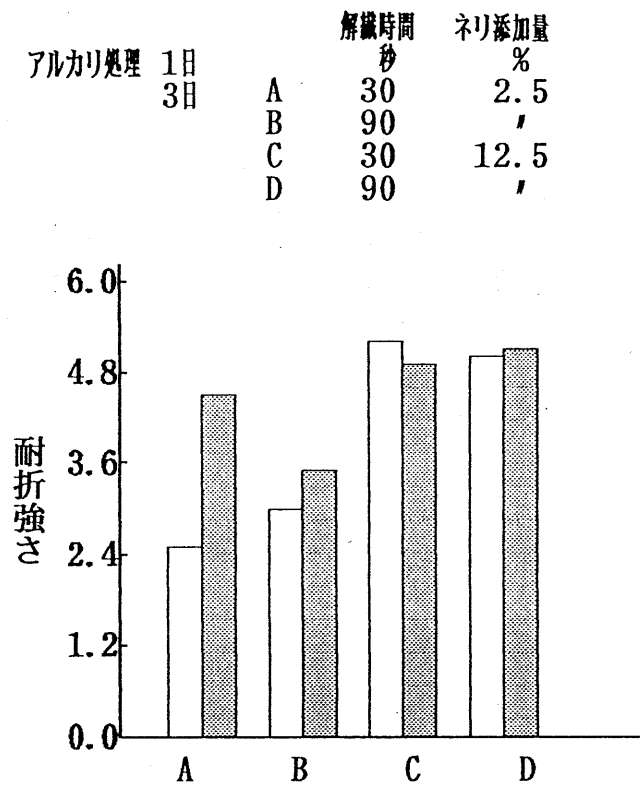


Fig. 3 アルカリ処理日数と耐折強さとの関係

2. 2. 2 蒸解の効果

スギ内皮について、常温におけるアルカリ処理と蒸解によるパルプ化とを比較検討した結果をTable 2 に示す。作成した和紙の強度的性質には大きな差異は認められない。したがって、工程的に簡易なアルカリ処理を用いるほうが有利である。

Table 2. 蒸解による紙の強度への影響

処理方法	裂断長、Km	比破裂度	耐折強さ
アルカリ処理	2.32	0.59	10
蒸解	1.95	0.69	5

2. 2. 3 漂白の効果

亜塩素酸ナトリウムによる漂白は、Table 3 に示すように、内皮パルプの重量減少と白色度の増加をもたらした。パルプ重量は漂白回数の増加とともに徐々に減少するが、4回目の処理により急激に低下した。また、ヒノキの重量減少はスギよりも全体にかなり大きい値を示した。

Table 3. 漂白による重量減少と白色度の増加

漂白回数	重量減少率(%)		白色度	
	ヒノキ	スギ	ヒノキ	スギ
1	8.4	7.8	30	28
2	13.1	9.1	38	33
3	15.5	10.1	41	36
4	30.3	17.6	50	41

白色度は漂白の進行とともに向上したが、ヒノキはどの漂白回数においてもスギよりも高い値を示し、また、その差が大きくなる傾向が認められた。しかし、4回漂白処理したパルプでも白色度が50以下であり、通常の木材パルプに比べるとかなり難漂白性であることが認められる。特にスギの内皮はヒノキよりもさらに漂白が困難なことが明らかになった。

2. 2. 4 パルプのろ水度及び繊維長への影響

ヒノキ内皮から調製した解繊時間の異なる未漂白パルプ、及びヒノキとス

ギの漂白度の異なるパルプのろ水度に及ぼす叩解の影響を検討した。Table 4 に示すように、ボールミルによる叩解が短時間であったため、ろ水度の低下はあまり大きくなかったが、漂白が進んだパルプではかなり叩解の効果が認められた。特に漂白4回のは未叩解紙料でも低いろ水度を示した。

Table 4. パルプのろ水度及び繊維長への影響

	処理方法	ろ水度, ml		繊維長 (最小~最大), mm 叩解紙料
		未叩解紙料	叩解紙料	
ヒ	未漂白、解繊 30秒	752	748	5.2 (0.6~33.3)
	90 "	797	777	3.4 (0.5~20.6)
	300 "	793	757	2.7 (0.3~14.1)
ノ キ	漂白1回、解繊 10秒	765	730	4.5 (0.8~21.4)
	2 " "	759	733	3.9 (0.3~28.7)
	3 " "	749	611	3.4 (0.5~10.8)
	4 " "	592	443	2.6 (0.2~8.2)
ス ギ	漂白1回、解繊 10秒	732	734	
	2 " "	711	635	
	3 " "	629	547	
	4 " "	425	404	

繊維長については、ヒノキの未漂白パルプでは解繊時間の延長とともに平均繊維長が減少し、針葉樹木部仮道管の長さとはほぼ同程度になった。また、漂白が進行すると、同様に平均繊維長が減少したが、同時に繊維長のバラツキも小さくなり、解繊による場合と異なる様相を示した。十分に漂白されたパルプでは細胞壁が吸水膨潤して柔軟性を増し、叩解によって容易に短繊維

化し、ろ水度の減少をもたらしたものと考察される。

2. 2. 5 手抄き紙の強度的性質

未漂白の手抄き紙の強度は、内皮の解繊時間の長さ及び抄紙の際のネリ添加量に関係なく、大きな変化が認められず、ヒノキ、スギともに全体的に強度の低い紙を与えた。

ヒノキの漂白和紙の強度は、Fig. 4~6に示されるように、耐折強さを除いて漂白の進行とともに裂断長及び比破裂度が増加した。ネリ添加量については5%よりも10%の場合に強度を高める効果が認められた。スギの漂白和紙については、Fig. 7~9に示すように、耐折強さも他の二つの強度と同様に漂白が進むにしたがい増加したが、ネリの効果に関しては、裂断長を除き、ヒノキの場合ほど明確に現れなかった。

ヒノキとスギの漂白和紙を比較すると、いずれの強度においてもヒノキのほうが優れた性質を示し、スギは特に破裂強さと耐折強さが低かった。単繊維強度を測定していないので断定的なことはいえないが、スギの内皮繊維はフィブリル化が起こり難く、繊維間結合面積が増加しないため結合強度が小さいことに原因があるのではないかと推察される。

また、市販の和紙として千代紙、雲竜紙、民芸紙の3種を選び、強度試験を行ない、手抄き和紙と比較検討した。市販和紙のうち、最も強度の高い雲竜紙と比べると、ヒノキの漂白パルプからの手抄き和紙はそれと同等の裂断長と破裂強さを有するが、耐折強さがかなり劣っていた。

紙の耐折強さは、単繊維強度及び繊維間結合強度に支配されるので、内皮の解繊、パルプの漂白、叩解などの処理において、なるべく繊維を傷めないようにして短繊維化を防ぎ、十分にフィブリル化させて繊維間結合強度を高めるように工夫すれば、ヒノキ内皮から優れた性質をもつ和紙を製造することが可能であると考えられる。

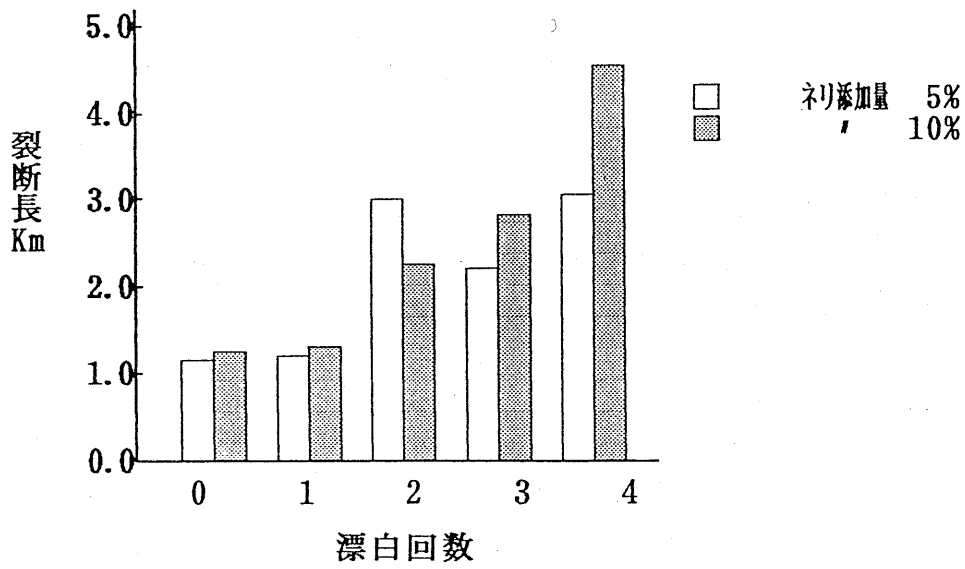


Fig.4 ヒノキ内皮和紙の裂断長

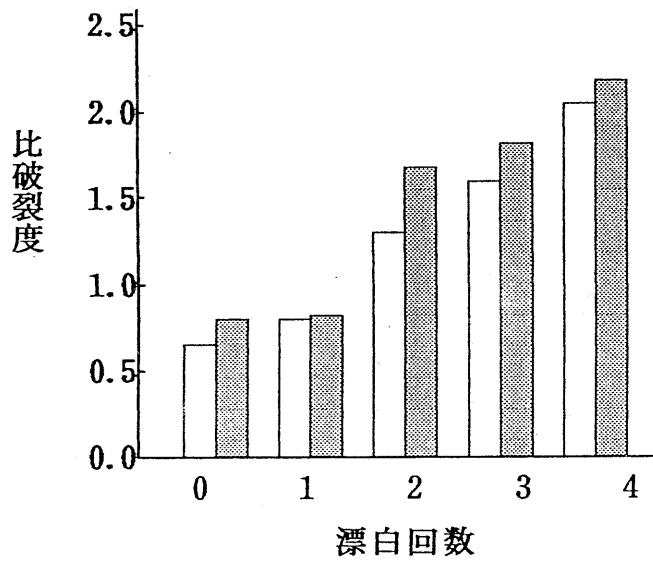


Fig.5 ヒノキ内皮和紙の比破裂度

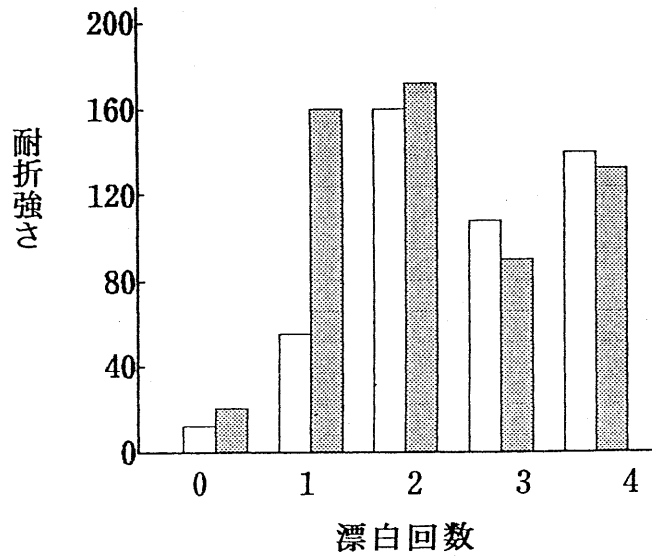


Fig.6 ヒノキ内皮和紙の耐折強さ

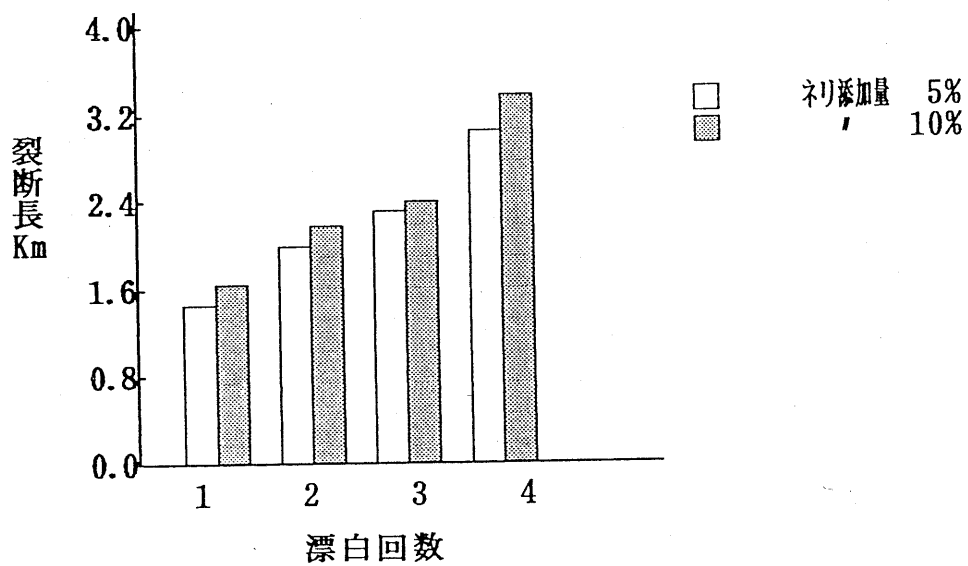


Fig. 7 スギ内皮和紙の裂断長

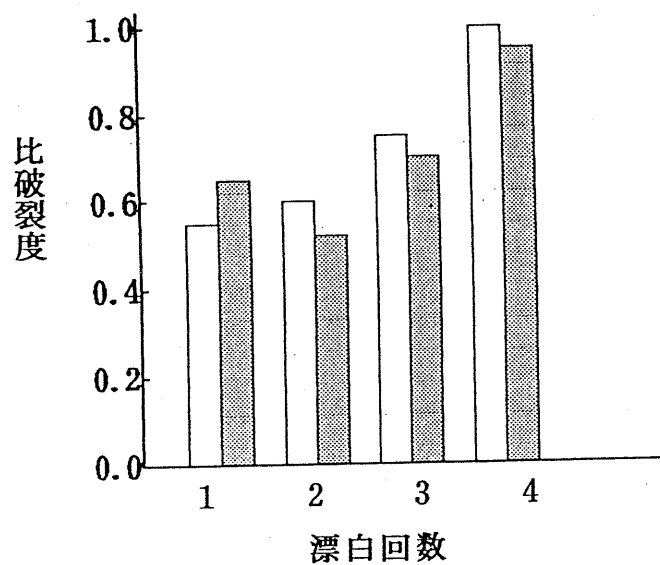


Fig. 8 スギ内皮和紙の比破裂度

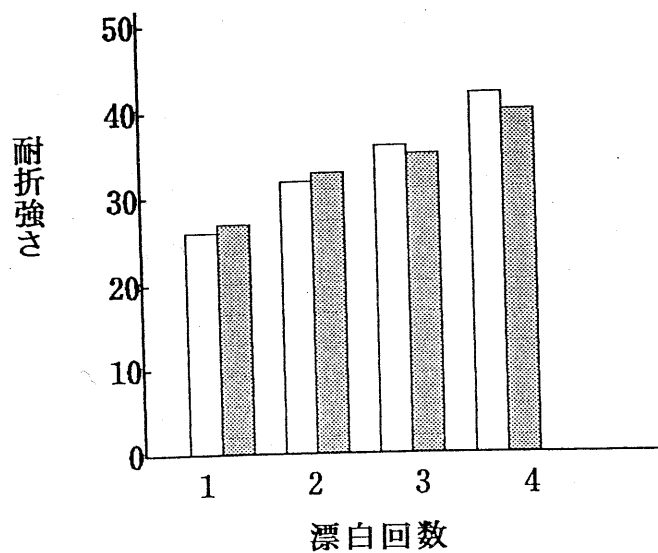


Fig. 9 スギ内皮和紙の耐折強さ

2. 3 まとめ

スギ及びヒノキの樹皮からの和紙の製造の可能性について検討した。樹皮を1～2か月間、水に浸漬して発酵精練した後、外皮から内皮をほぼ完全に分離した。内皮を1%水酸化ナトリウム溶液に1夜浸漬した後解繊すれば、十分にパルプ状になり、アルカリ蒸解があまり効果的でないことを認めた。

未漂白パルプは淡褐色を呈し、短時間の叩解では十分なフィブリル化が起これず、ネリを添加しても強度の低い紙しか与えなかった。しかし、漂白回数を増すと、ろ水度が低下して地合いが向上し、また、白色度、強度ともに上昇し、独特の風合いのある和紙が得られた。ヒノキの内皮繊維はスギのそれよりも易漂白性であり、紙の性質も優れていた。

市販の和紙類と比較すると、これらの内皮繊維の手抄き紙の強度的性質は同等以上であり、各種の用途に利用し得るものと判断される。また、蒸解を必要としないので、装置・生産の低コスト化が可能である。

文 献

- 1) 伊藤貴文、松山将壮：奈良県林業試験場研究報告、No.14, 26 (1984)
- 2) 伊藤貴文、松山将壮：木材工業、41, 113 (1985)
- 3) 伊藤貴文、松山将壮：奈良県林業試験場研究報告、No.16, 18 (1986)

3. 針葉油のゴキブリ忌避作用

近年、天然物である樹木抽出成分から精神の緊張緩和をもたらす成分や、防虫、殺虫、抗菌、抗酸化作用を有する生物活性成分が見いだされており、実用化への期待が高まっている。

そこで、本研究では針葉の有効利用を図る目的で、スギおよびヒノキ針葉油のゴキブリ忌避性について検討した。

3. 1 実験

3. 1. 1 試料

静岡大学構内で採取したスギおよびヒノキ針葉を家庭用ミキサーで粉碎した後、水蒸気蒸留して得られた葉油をゴキブリ忌避効力試験に供試した。

なお、マイクロ分別蒸留装置を用いて各沸点別に分画したヒノキ葉油についても忌避効力試験に供試した。

3. 1. 2 供試虫

累代飼育中のクロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa* SERVILLE) の幼虫 (2~4 令) を供試した。

3. 1. 3 ゴキブリ忌避効力試験

ゴキブリ忌避効力をスランディングカード & 箱試験法で評価した。アセトンで希釈した各葉油および沸点別に分画したヒノキ葉油をアセトンで希釈した後、所定量を濾紙に含浸させた。葉油含浸濾紙とアセトンのみを含浸させた濾紙を風乾した後、八つ折りしてポリエチレン容器内に設置し、それぞれの濾紙を箱で被覆して供試虫を10匹放飼した (Fig. 3-1)。試験開始20時間後に箱内および濾紙内に潜伏している供試虫を数え、次式によって忌避率を算出した。

$$\text{忌避率(\%)} = \frac{\text{葉油未含浸濾紙潜伏虫数} - \text{葉油含浸濾紙潜伏虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

なお、1試料について10回反復試験を行い忌避率の平均値を求めた。

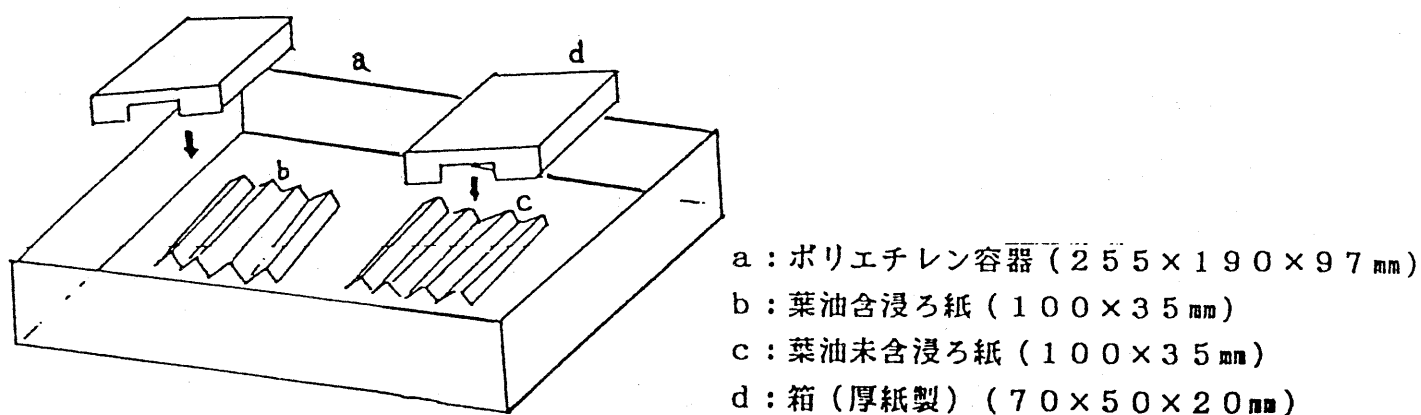


Fig. 3-1 ゴキブリ忌避試験装置

3. 1. 4 ヒノキ葉油成分のガスクロマトグラフィー分析

蒸留して沸点別に分画したヒノキ葉油についてはガスクロマトグラフィー分析 (担体: OV-1、キャピラリーカラム: 0.25mm X 25m、カラム温度および保持時間: 50℃ X 10分、50-200℃ (昇温5℃/分5)、200℃ X 10分) を行い、分画状況を確認した。

3. 1. 5 β-サイクロデキストリンによるヒノキ葉油の包接

β-サイクロデキストリン (日本食品加工(株)、セルデックスN) 1.55g に水100ml を加え、飽和溶液を調製した。これにβ-サイクロデキストリンの1/2量のヒノキ葉油を加え、マグネチックスターラーで2時間攪拌した後、遠心分離 (10,000rpm X 10分) によって上澄液を除去し、沈澱物 (包接複合体) を回収した。包接複合体の洗浄を行う目的で、沈澱物に水を加えて攪拌し再度遠心分離を行うという操作を3回繰り返した後、風燥した。

3. 2 結果および考察

3. 2. 1 ゴキブリ忌避効力

スランディングカード&箱試験法は、ゴキブリが夜間活動し昼間は狭い隙間や暗所に潜伏する性質を利用するものである。葉油中に忌避成分が含まれており、葉油含浸濾紙を避けて未含浸濾紙の方へ全ての供試虫が潜伏すれば忌避率は100%となる。一方、忌避成分が含まれず両方の濾紙に等しく潜伏すれば忌避率は0%となり、忌避率がマイナスになれば葉油中に誘引物質が含まれていることになる。

スギおよびヒノキ葉油のゴキブリ忌避率をTable 3-1 に示す。両者ともに忌避効果を有し、上市されている忌避剤であるN,N-Diethyl-m-toluamide(DET)よりも優れた忌避効力を示した。

なお、同一含浸量で比較するとヒノキ葉油の方がスギ葉油よりも忌避効果は若干優れていると判断されたため、ヒノキ葉油を沸点別に分画しどの画分が忌避効果を示すのかについて検討した。

Table 3-1 スギおよびヒノキ葉油のゴキブリ忌避率(%)

	含 浸 量 (mg/m ²)							
	1000	300	100	50	25	10	5	1
スギ葉油	100	86	58	64	74	66	46	-8
ヒノキ葉油	100	88	90	72	96	86	52	-34
DET	100	41	71	14	-	32	-	-

3. 2. 2 ヒノキ葉油成分の分別とゴキブリ忌避効力

ヒノキ葉油成分のガスクロマトグラフィー(GC)分析を行った結果、約40種の成分が含まれていることが確認された(Fig. 3-2)。そこで、マイクロ分別蒸留装置を用いて、沸点別に33~125℃までの8画分と125℃では分溜できない残渣画分に分別した(Table 3-3)。

それぞれの画分についてGC分析を行った結果、画分-1には保持時間(R

T) 5分までの成分、画分-3にはRT 5~10分の成分、画分-5にはRT 15~20分の成分、画分-7にはRT 20~30分の成分、残渣画分にはRT 25分以降の成分が含有されており、沸点別に5グループに大別することができた (Fig. 3-3 ~ 3-7)。

そこで、これらの画分のゴキブリ忌避効力を比較検討し、葉油成分の沸点と忌避効力の関係を明らかにしようとした。その結果をTable 3-4 に示すが、忌避率は画分-1、画分-3、画分-5、画分-7、残渣画分の順に減少し、沸点の高い成分になるほど忌避効力が低下すること、低沸点成分が忌避効力に優れていることが判明した。

Table 3-3 分画条件

	留出温度(°C)	分別量(g)	収率(%対供試量)
画分-1	33~ 65	0.842	9.32
2	65~ 72	0.982	10.87
3	72~ 76	1.192	13.20
4	76~ 83	0.906	10.03
5	83~ 88	0.559	6.19
6	89~103	0.876	9.70
7	103~115	0.267	2.96
8	115~125	0.355	3.93
残渣画分		0.145	1.61
合計		6.124	67.81

註) ヒノキ葉油の供試量: 9.031g (10ml)

Table 3-4 各画分のゴキブリ忌避率 (%)

含浸量(mg/m ²)	画分-1	画分-3	画分-5	画分-7	残渣画分
100	74	79	62	46	- 8
50	73	59	32	19	-24
10	85	41	26	39	-22

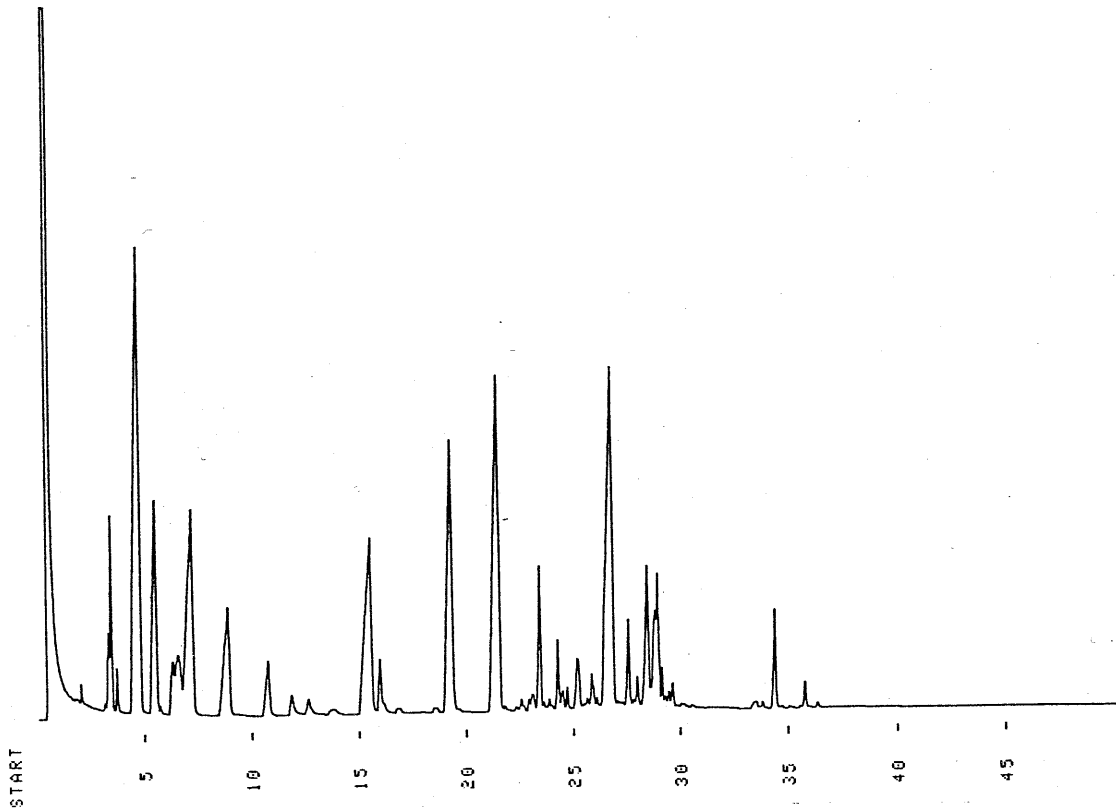


Fig. 3-2 ヒノキ葉油のガスクロマトグラム

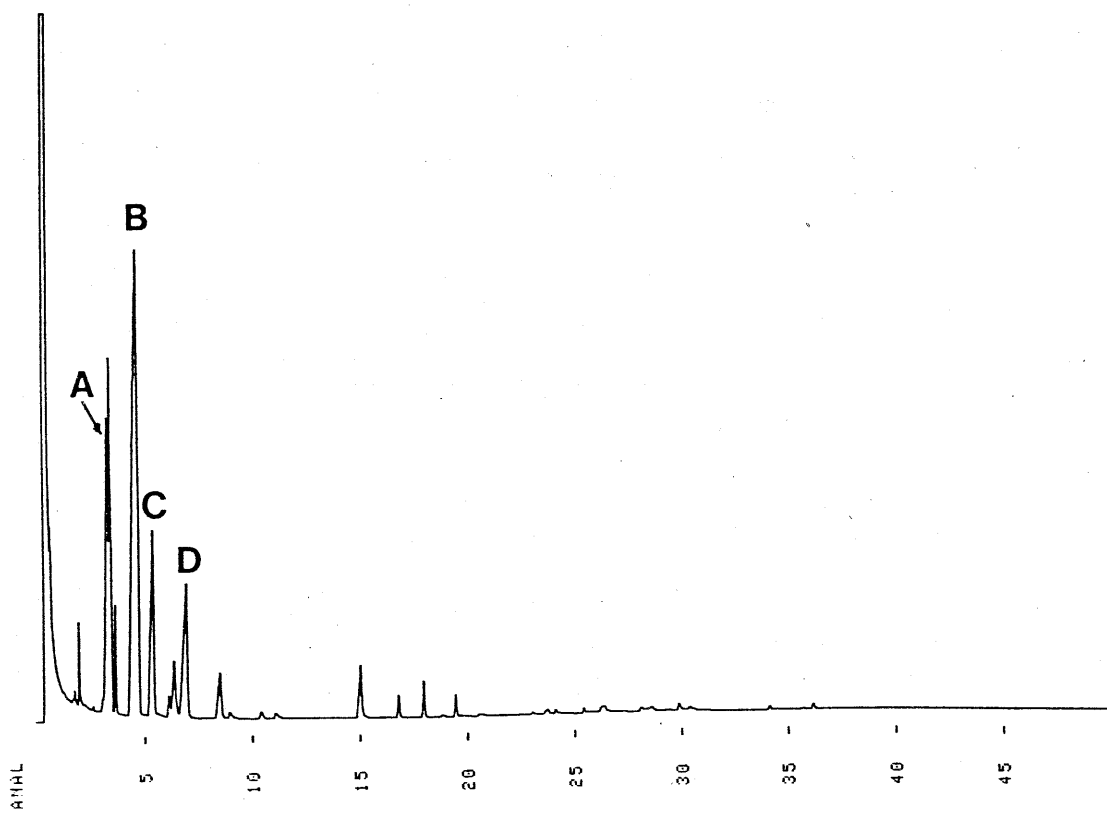


Fig. 3-3 画分-1のガスクロマトグラム

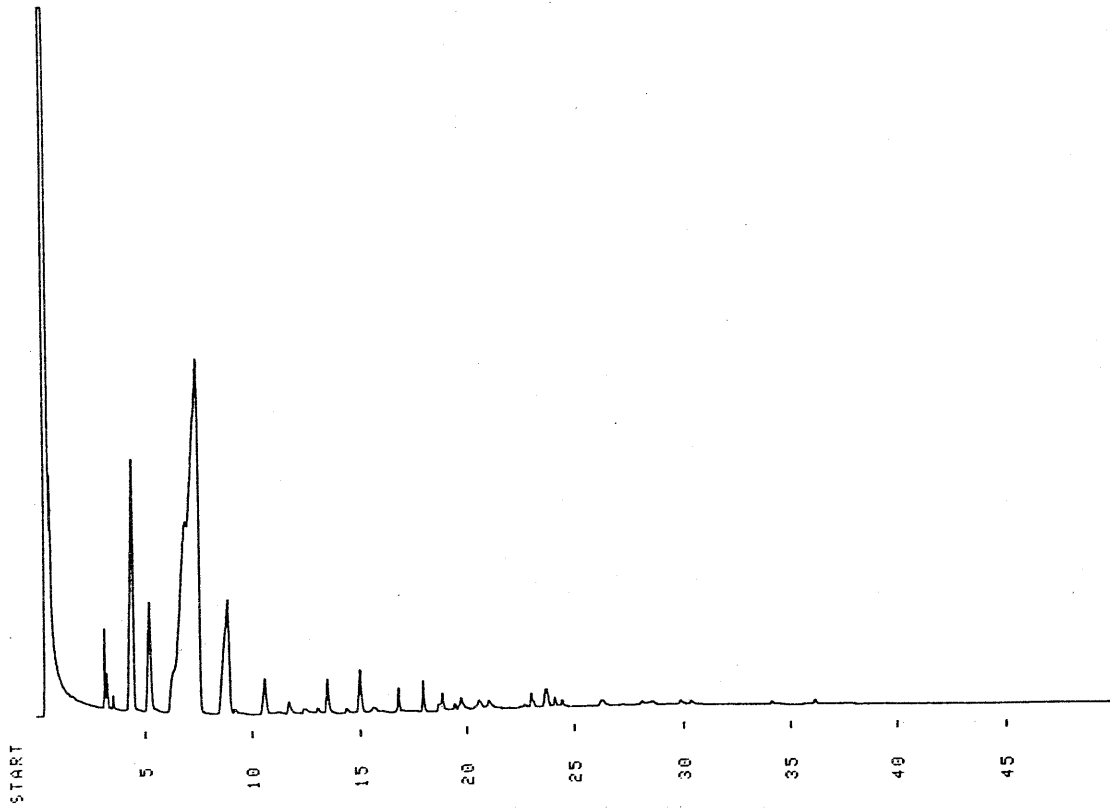


Fig. 3-4 画分-3のガスクロマトグラム

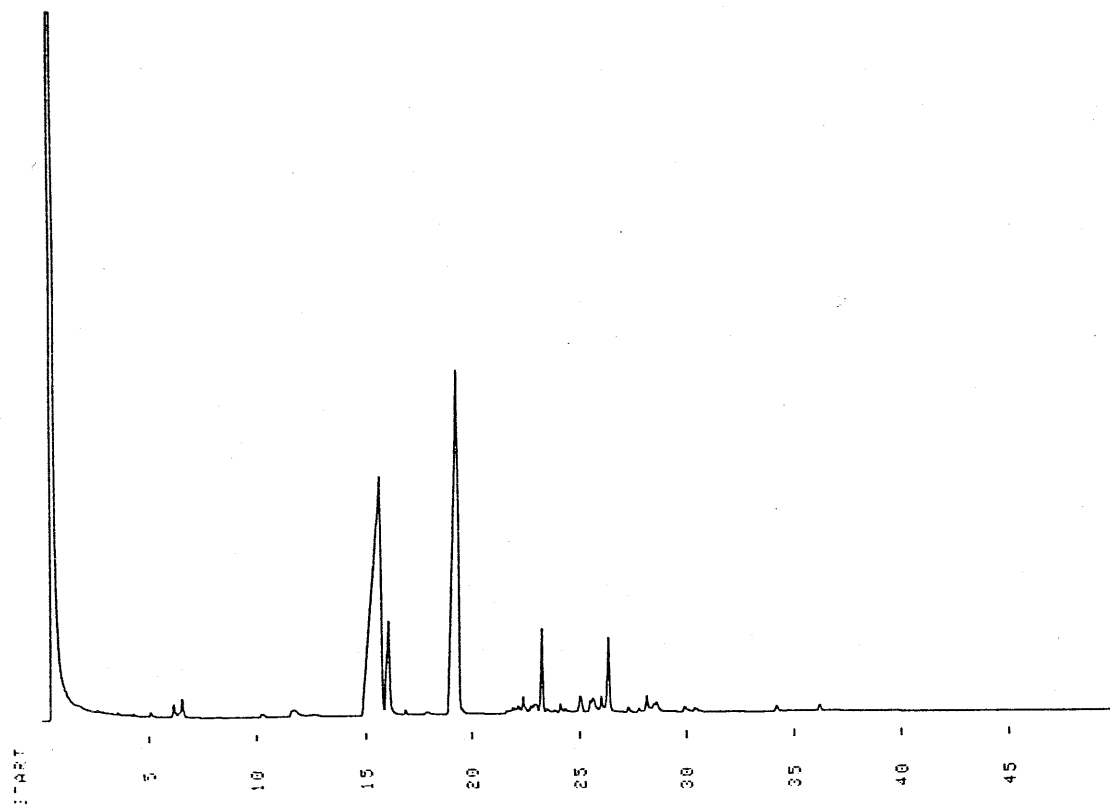


Fig. 3-5 画分-5のガスクロマトグラム

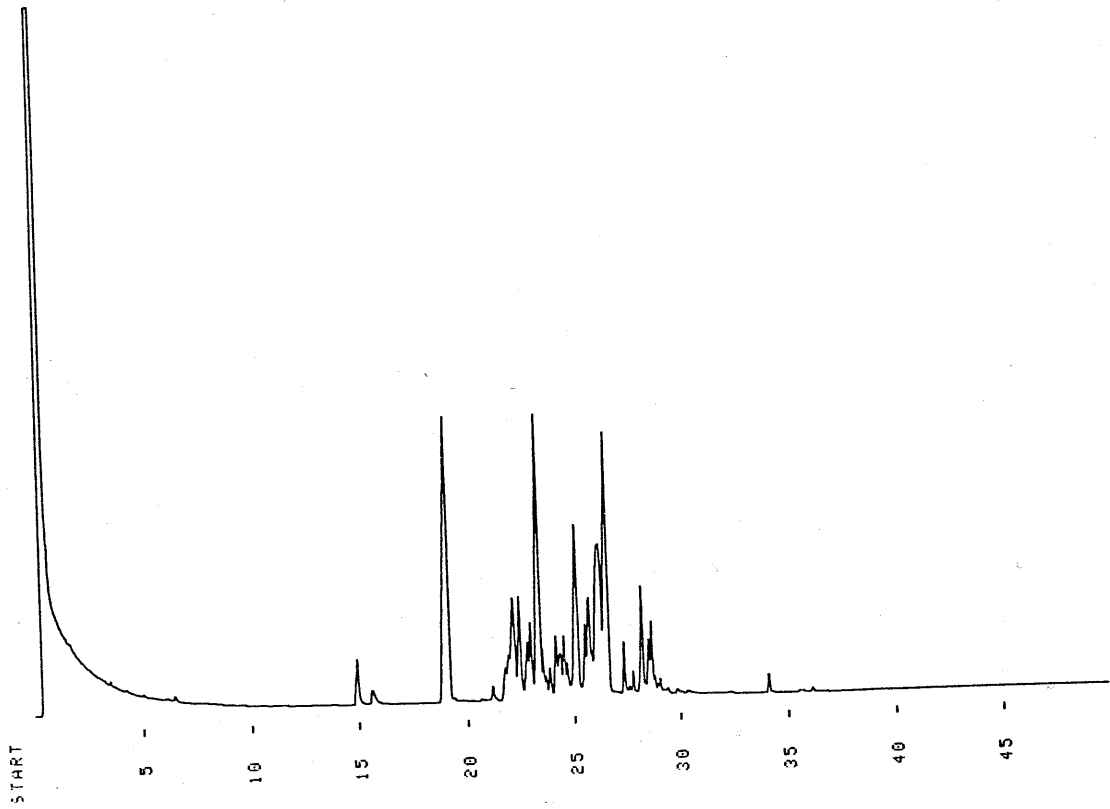


Fig. 3-6 画分-7のガスクロマトグラム

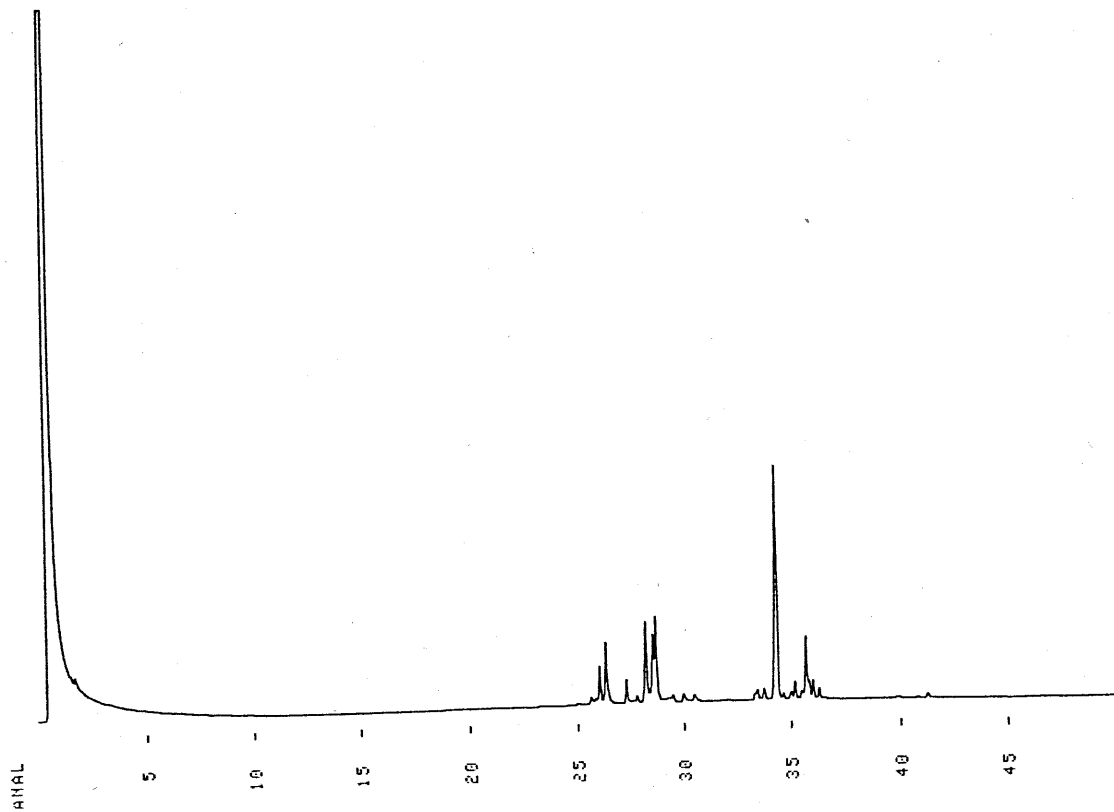


Fig. 3-7 残渣画分のガスクロマトグラム

なお、最も高い忌避効力を示した低沸点部の画分-1についてGC-MS分析を行った結果、Fig. 3-3のピークA、B、CおよびDはいずれも分子量136のモノテルペン類であり、GC分析による標品とのRTの比較から、それぞれのピークは α -ピネン、サビネン、ミルセン、リモネンであることが推定された。

3. 2. 3 ゴキブリ忌避効力の持続性向上

上述の結果から、低沸点部がゴキブリ忌避効力に優れていることが明らかになったが、低沸点部の成分は揮発しやすいため効力の持続性に欠ける恐れがある。

この点を確認するため、ヒノキ葉油を濾紙に $2,000\text{mg}/\text{m}^2$ 含浸させて直ちに忌避効力試験を行った場合(A)と、含浸後7日間大気中に放置して試験を行った場合(B)の忌避率を比較した。その結果、(A)では100%の忌避率を示すのに対し(B)では21%であり、成分が揮散することで忌避効力は低下した(Table 3-5)。

そこで、忌避効力の持続性を図る目的でヒノキ葉油を β -サイクロデキストリンで包接した複合体を調製した。調製後、7~60日間大気中で放置した包接複合体を用いて忌避効力を検討した結果をTable 3-5に示す。

包接複合体中の葉油量を求めた後、 $2,000\text{mg}/\text{m}^2$ の含浸量に相当する包接複合体を秤量して供試したが、7~60日間放置しても高い忌避率を安定して示し、葉油の β -サイクロデキストリンによる包接はゴキブリ忌避効力の持続性付与に有効であることが判明した。

Table 3-5 ゴキブリ忌避効力の持続性

	放置日数					
	0	7	14	31	45	60
未包接 ¹⁾	100	21	—	—	—	—
包接複合体	100	96	88	89	90	86

1) 未包接のヒノキ葉油

3. 3 まとめ

スギおよびヒノキの針葉油は、市販されているゴキブリ忌避剤であるN,N-Diethyl-*m*-toluamide(DET)よりも優れた忌避効力を示し、ヒノキ葉油の方がスギのそれよりも若干効力が高かった。

ヒノキ葉油成分を沸点別に分画した結果、高沸点部よりも低沸点部に高い忌避作用が認められた。ヒノキ葉油をゴキブリ忌避剤として用いる場合、低沸点部が揮散しやすいため忌避効力の持続性に欠けるという難点があったが、 β -サイクロデキストリンで包接することにより解決でき、調製後60日間大気中に放置した包接複合体でも高い忌避効力を有していた。

4. 針葉油抽出残渣のシアノエチル化による新素材の開発

前項3で、スギおよびヒノキの針葉油はゴキブリ忌避作用を有していることを明らかにした。

そこで、針葉の更なる高度利用を図る目的で、スギ・ヒノキ針葉油を抽出した残渣をシアノエチル化して熱流動性および有機溶媒に対する溶解性を付与し、プラスチック化することを試みた。

4. 1 実験

4. 1. 1 試料（針葉油抽出残渣）の調製

静岡県天竜川流域産のスギおよびヒノキ針葉を風乾した後、ローターピーターミル（三田村理研）を用いて粉碎し、80メッシュ通過画分を分取した。

次いで、水蒸気蒸留で精油を抽出した後、残渣をメタノールで抽出（80℃、6 hr X 4回）し真空乾燥した。

4. 1. 2 試料のシアノエチル化

真空乾燥試料1gを各種濃度の水酸化ナトリウム溶液30mlに30分間浸漬した後、約3gになるまで圧搾して除液し、三ッ口フラスコに移した。次いで、アクリロニトリル15mlを加え、所定温度で1～3hr攪拌を行いながら反応させた。反応終了後、1N酢酸で中和してガラスフィルターに移し、200mlの蒸留水で3回洗浄して真空乾燥した。なお、シアノエチル化処理前後の試料重量から次式によって重量変化率（%）を求めた。

$$\text{重量変化率（\%）} = \left(\frac{\text{処理後重量}}{\text{処理前重量}} \right) \times 100$$

4. 1. 3 シアノエチル化針葉の分析

(1) シアノエチル化度の測定

シアノエチル化度の指標として、ケルダール法による窒素含有量¹⁾を求めた。なお、シアノエチル化処理前の試料についても同様に窒素含有量を測定

し、この量を差し引くことで処理後試料の窒素含有量を補正した。

(2) IRスペクトルの測定

シアノエチル化処理前後の試料について、赤外分光光度計 (Report-100, 日本分光) を用いて IR スペクトルを測定し、 $-CN$ 基の伸縮振動による吸収帯の確認を行った。

(3) 熱流動性の測定

マイクロ試験管にシアノエチル化針葉を 8mm 充填し、その上にガラス棒を乗せた。温度計の先端とマイクロ試験管底部の位置をそろえた後、シリコンオイル中に入れて $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させ、軟化によってガラス棒が下がった時の温度を測定し、熱流動開始温度を求めた (Fig.4-1)。

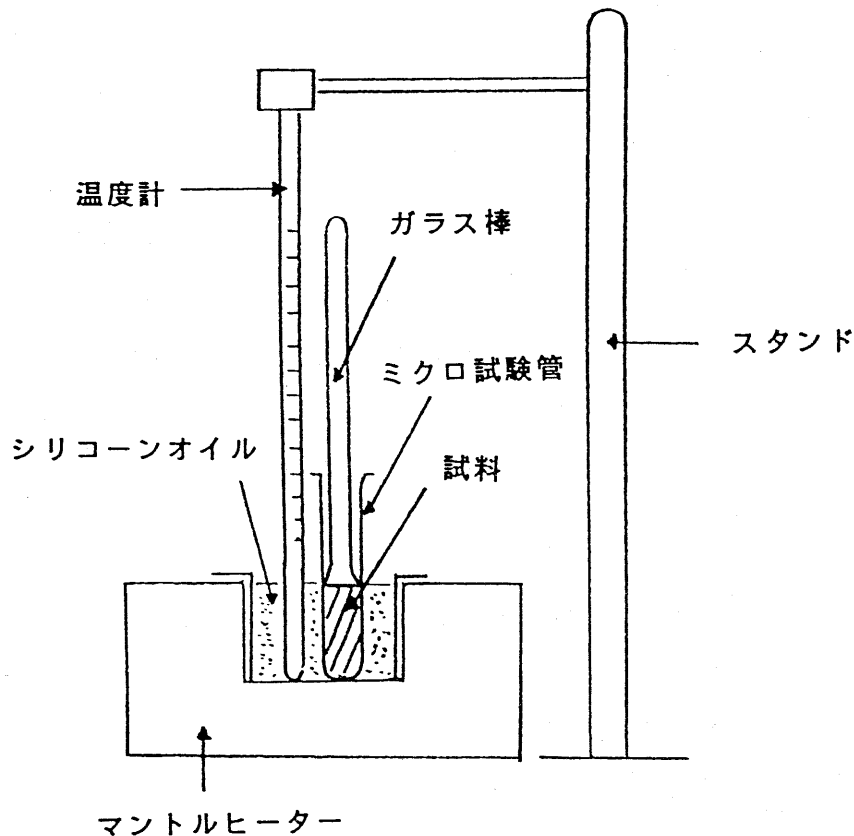


Fig. 4-1 熱流動測定装置

(4) 有機溶媒に対する溶解性

シアノエチル化針葉 1 部に各種の有機溶媒 200部を加え 20℃で 24時間攪拌した後、遠心分離 (10,000rpm, 10分間) を行った。不溶部を回収して真空乾燥した後重量を測定し、次式によって溶解量を算出した。

$$\text{溶解量 (\%)} = \{ (A - B) / A \} \times 100$$

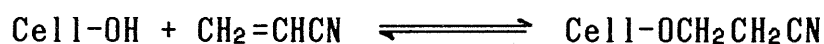
A: 供試量(g) B: 有機溶媒不溶部重量(g)

なお、有機溶媒としてアセトンを用いたさいの可溶部については、これをテフロン製の鑄型 (縦 5 X 横 5 cm、深さ 0.5mm) に移し、真空乾燥してアセトンを蒸散させることでフィルム化を試みた。

4. 2 結果および考察

4. 2. 1 シアノエチル化条件の検討

セルロースのシアノエチル化は、次式のようにアルカリ存在下でのセルロースとアクリルニトリルの付加反応 (可逆反応) によるものであることが知られている²⁾。



一方、セルロース以外にヘミセルロース、リグニンおよび抽出成分を含有する木粉のシアノエチル化も試みられており³⁾、そのさいにはアルカリを木材組織の中へ均一かつ十分に浸透させる必要があるため、予め木粉をアルカリ溶液に浸漬させる前処理が行われている。

そこで、本実験でも針葉精油抽出残渣をアルカリに浸漬させた後、シアノエチル化する方法を採用した。シアノエチル化反応時の温度および時間、アルカリ浸漬時のアルカリ濃度がシアノエチル化度 (窒素含有量) および重量変化にどのような影響を及ぼすのかについて検討し、シアノエチル基を高度に導入できる最適処理条件を明らかにしようとした。

(1) 反応温度の影響

20~80℃でシアノエチル化を行ったさいのスギ針葉油抽出残渣の窒素含有量をFig. 4-2に示す。反応温度が高くなるにつれて窒素含有量が増加する傾向が認められ、本実験の範囲内では80℃が最適と判断された。

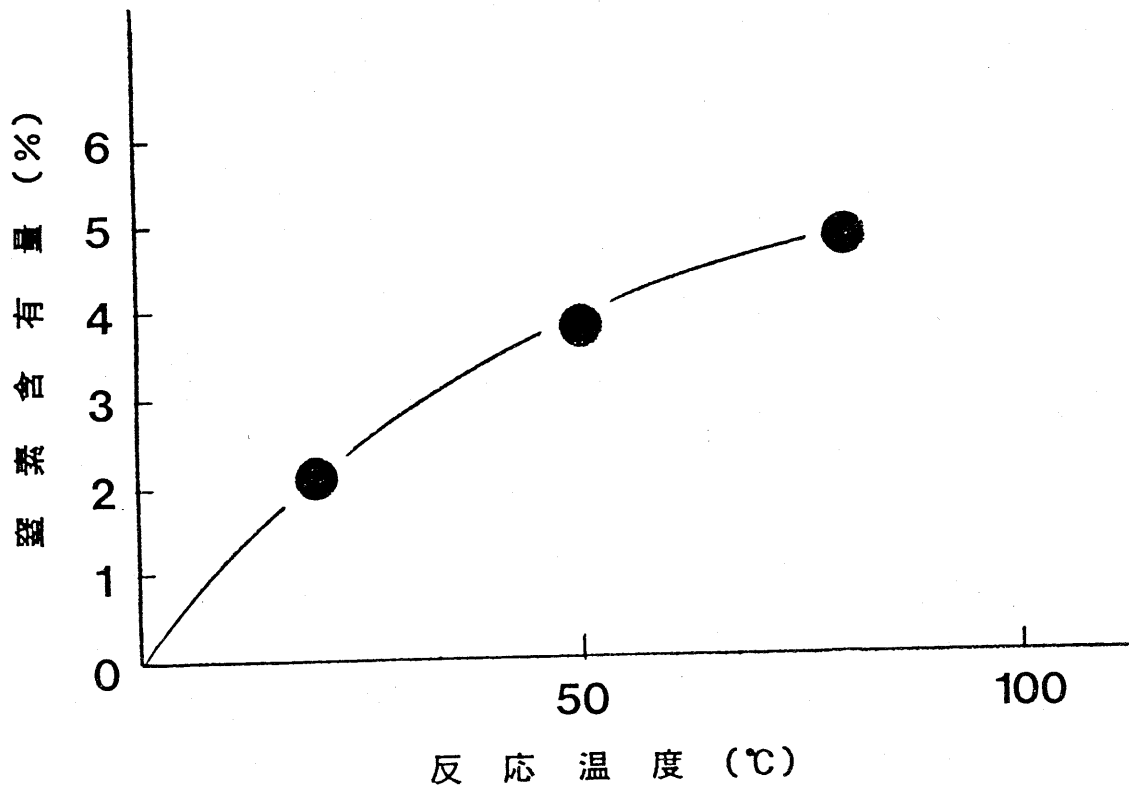


Fig. 4-2 反応温度と窒素含有量の関係

(2) 反応時間の影響

上述の結果から、反応温度を80℃として1～3 hrの反応を行い窒素含有量（スギ針葉油抽出残渣）に及ぼす反応時間の影響を検討した。なお、シアノエチル化反応前のアルカリ浸漬の影響も予備的に検討する目的で、種々の濃度のNaOHに浸漬した試料を用いてシアノエチル化を行った。

その結果をFig. 4-3に示すが、反応時間2 hrまでは時間とともに窒素含有量が増加した。しかしながら、3 hr反応させると窒素含有量は逆に減少しており、反応は1～2時間にとどめるべきと判断された。

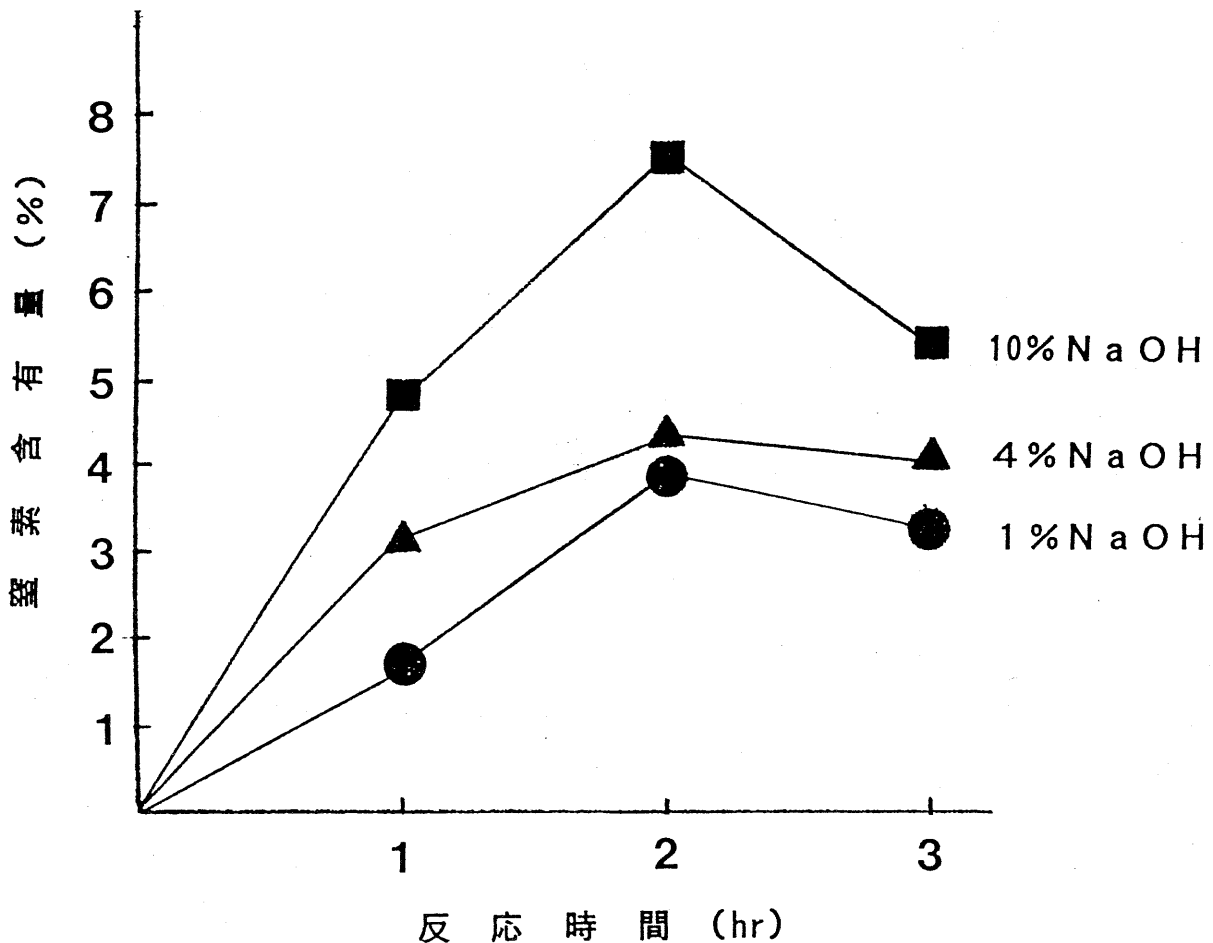


Fig. 4-3 反応時間と窒素含有量の関係

なお、反応時間が3hrになると窒素含有量が低下する理由としては、①可逆反応であるシアノエチル化反応の平衡が次式のように左辺に片寄る、



②ニトリル基がアルカリによりカルバモイル基を経てカルボキシエチル基になる副反応($\text{Cell-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cell-OCH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2 \rightarrow \text{Cell-OCH}_2\text{CH}_2\text{COONa} + \text{NH}_3$)が起こるなどが考えられる。

NaOH濃度については、いずれの反応時間でも濃度が高くなるにつれて窒素含有量が増加する傾向にあり、シアノエチル化に先立つアルカリ浸漬段のNaOH濃度はシアノエチル化反応に大きな影響を及ぼすことがわかる。

(3) NaOH濃度の影響

種々の濃度のNaOHを用いて、スギおよびヒノキ針葉油抽出残渣を浸漬処理した後、シアノエチル化(80℃、1hr)を行い窒素含有量および重量変化率を測定した。

NaOH濃度が高くなるにつれて窒素含有量が増加し、スギについては20%濃度で、一方ヒノキについては25%濃度でそれぞれ最大の窒素含有量(14.3%および16.8%)を示した(Fig. 4-4)。なお、最適濃度以上になると窒素含有量が減少する理由としては、浸漬・圧搾後の試料中に残留するNaOHによって上記(2)で述べたような副反応が生じた為と考えられる。

重量変化については、アクリロニトリルの付加によって増加すると考えられるが、NaOH浸漬処理による針葉油抽出残渣成分の溶出を伴うため最適NaOH濃度に達するまで、すなわちシアノエチル基の導入が少ない間は重量が漸減した。最適濃度になるとシアノエチル基の導入量も多くなるため重量は増加し、これ以上のNaOH濃度になると成分の溶出が多くなりシアノエチル基の導入量も少なくなるため、再び重量が減少した(Fig. 4-5)。

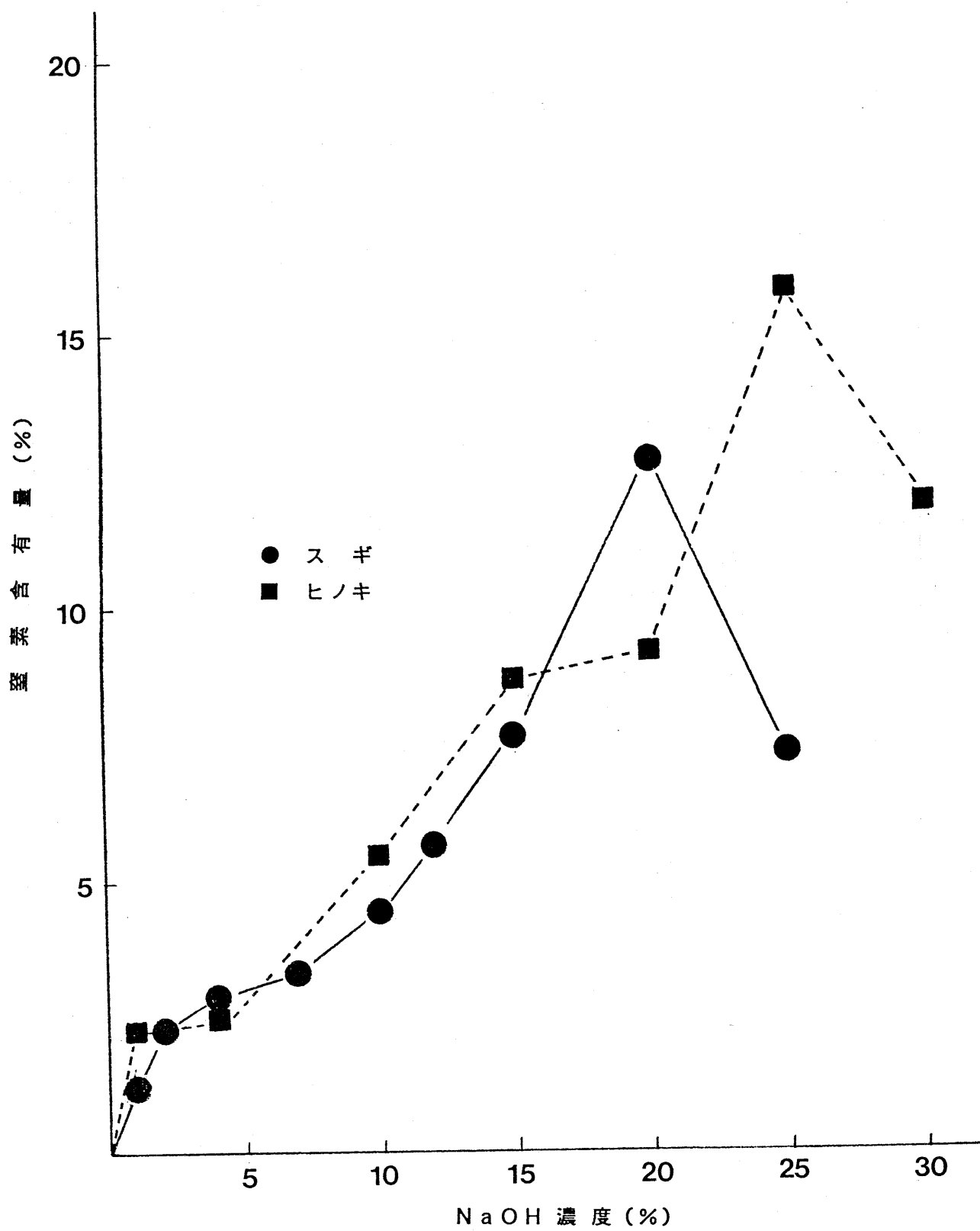


Fig. 4-4 NaOH 濃度と窒素含有量の関係

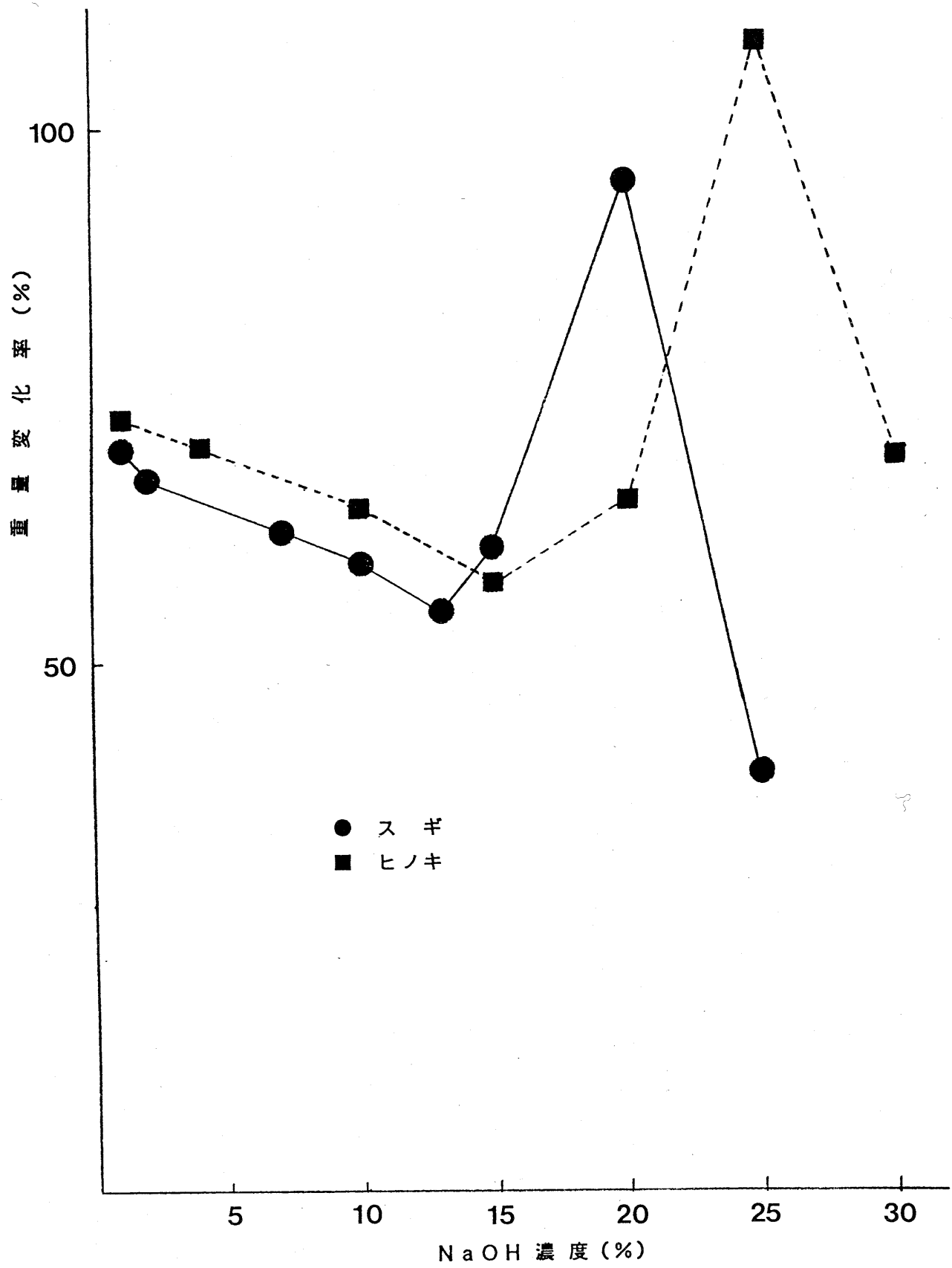


Fig. 4-5 NaOH 濃度と重量変化率の関係

(4) 最適条件

以上の結果から明らかになったNaOH濃度、シアノエチル化温度・時間に関する最適条件を調製フローと対比させてFig. 4-6に示す。

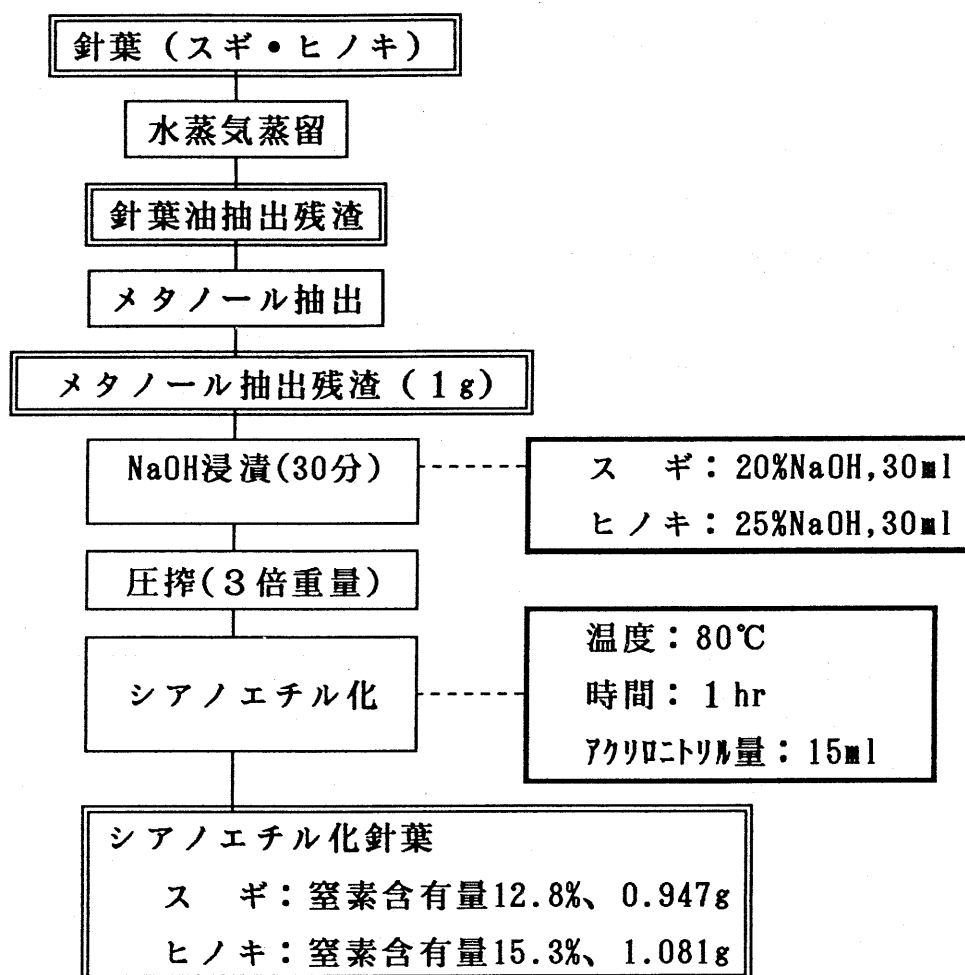


Fig.4-6 調製フローと処理条件

4. 2. 2 シアノエチル化針葉の特性

Fig. 4-6にしたがって調製したシアノエチル化針葉のIRスペクトルを測定し、シアノエチル基導入による-CN基伸縮振動の吸収帯を確認するとともに、熱流動性と有機溶媒への溶解性を検討した。

(1) IRスペクトル

シアノエチル化処理前後の試料のIRスペクトルをFig. 4-7および4-8に示す。スギおよびヒノキ針葉ともにシアノエチル化処理を行うと、 2250cm^{-1} 付近に-CN基の伸縮振動による吸収帯が観察されるようになり、シアノエチル基の導入が確認された。

(2) 熱流動性

Fig. 4-1に示した熱流動測定装置を用いて加熱し、ガラス棒が1mm以上降下し始めた温度を熱流動開始温度とした。

スギおよびヒノキシアノエチル化針葉の熱流動開始温度は各々130および90℃であり、対照のシアノエチルセルロースの220℃と比べより低温で熱流動性を示すことが判明した。

(3) 有機溶媒への溶解性

シアノエチルセルロースは、アセトニトリル、アセトン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアミン、ニトロメタン等の有機溶媒に溶解することが知られている。そこで、本実験ではTable 4-1に示すようなアセトンとアセトニトリルを用いてシアノエチル化針葉の溶解性を検討した。なお、シアノエチル化針葉としてはFig. 4-6の最適条件下で調製した窒素含有量12.8%および15.3%のスギおよびヒノキシアノエチル化針葉と、これらよりも窒素含有量の少ないシアノエチル化針葉を供試した。

両樹種のシアノエチル化針葉とも窒素含有量が増加するにつれて溶解性が向上し、最大の窒素含有量を示すスギおよびヒノキのシアノエチル化針葉ではアセトンに53および66%、アセトニトリルに48および69%溶解した。

Table 4-1 有機溶媒への溶解性

	スギ			ヒノキ	
	N=8.7%	N=8.9%	N=14.3%	N=10.1%	N=16.8%
アセトン	21.9%	24.4%	52.5%	21.2%	65.6%
アセトニトリル	16.8	31.6	47.5	19.9	68.9

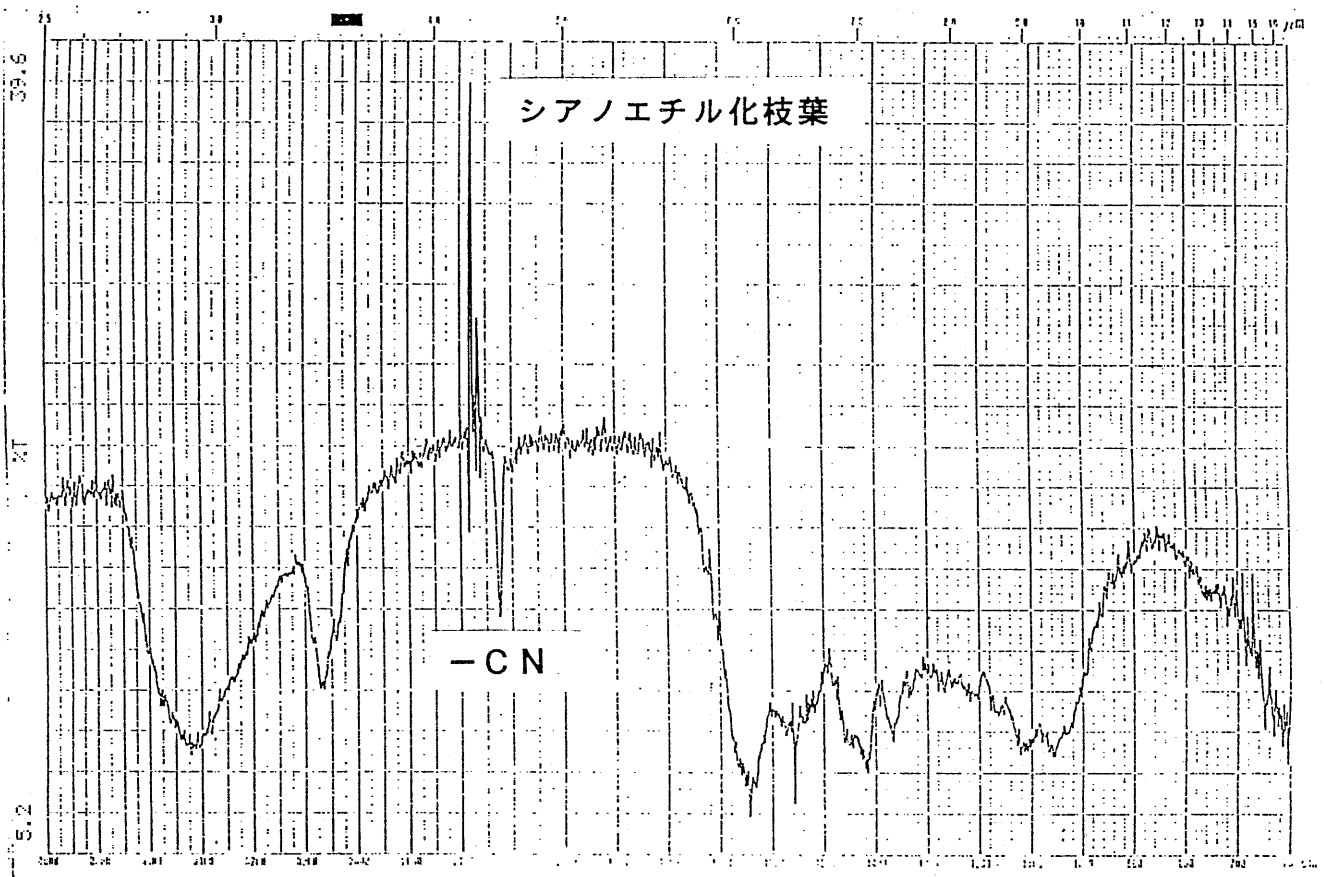
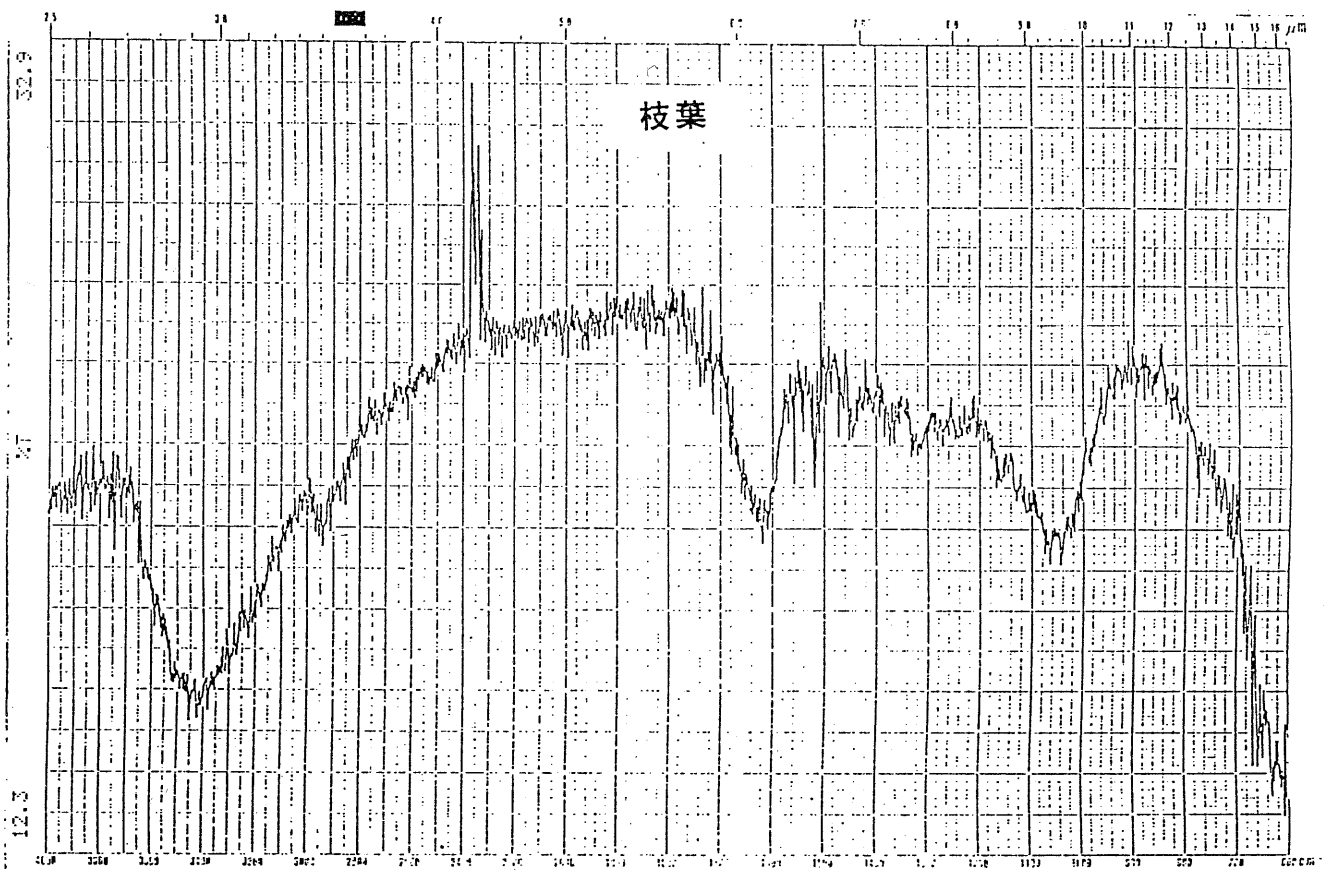


Fig. 4-7 スギ枝葉およびスギシアノエチル化枝葉のIRスペクトル

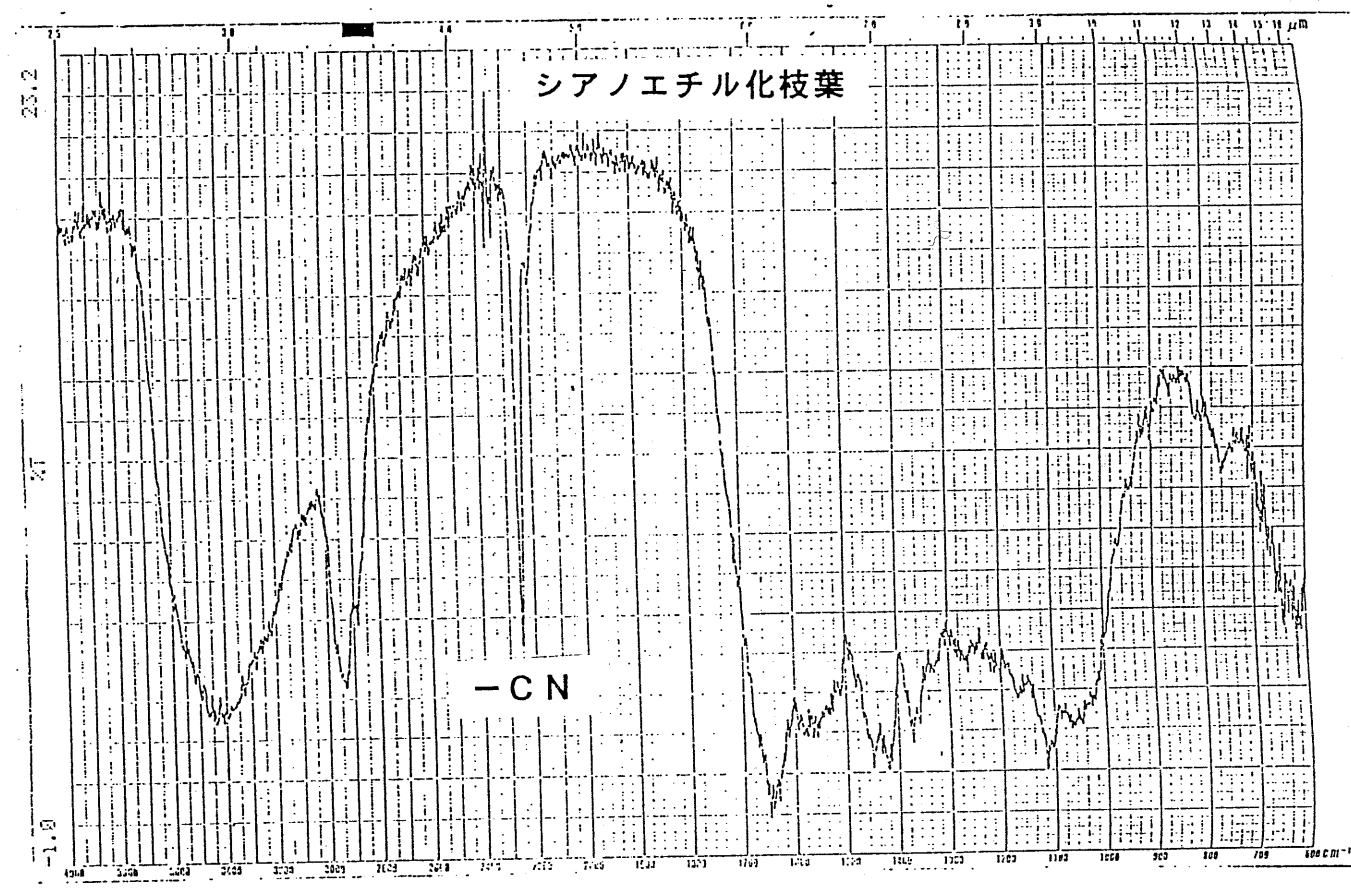
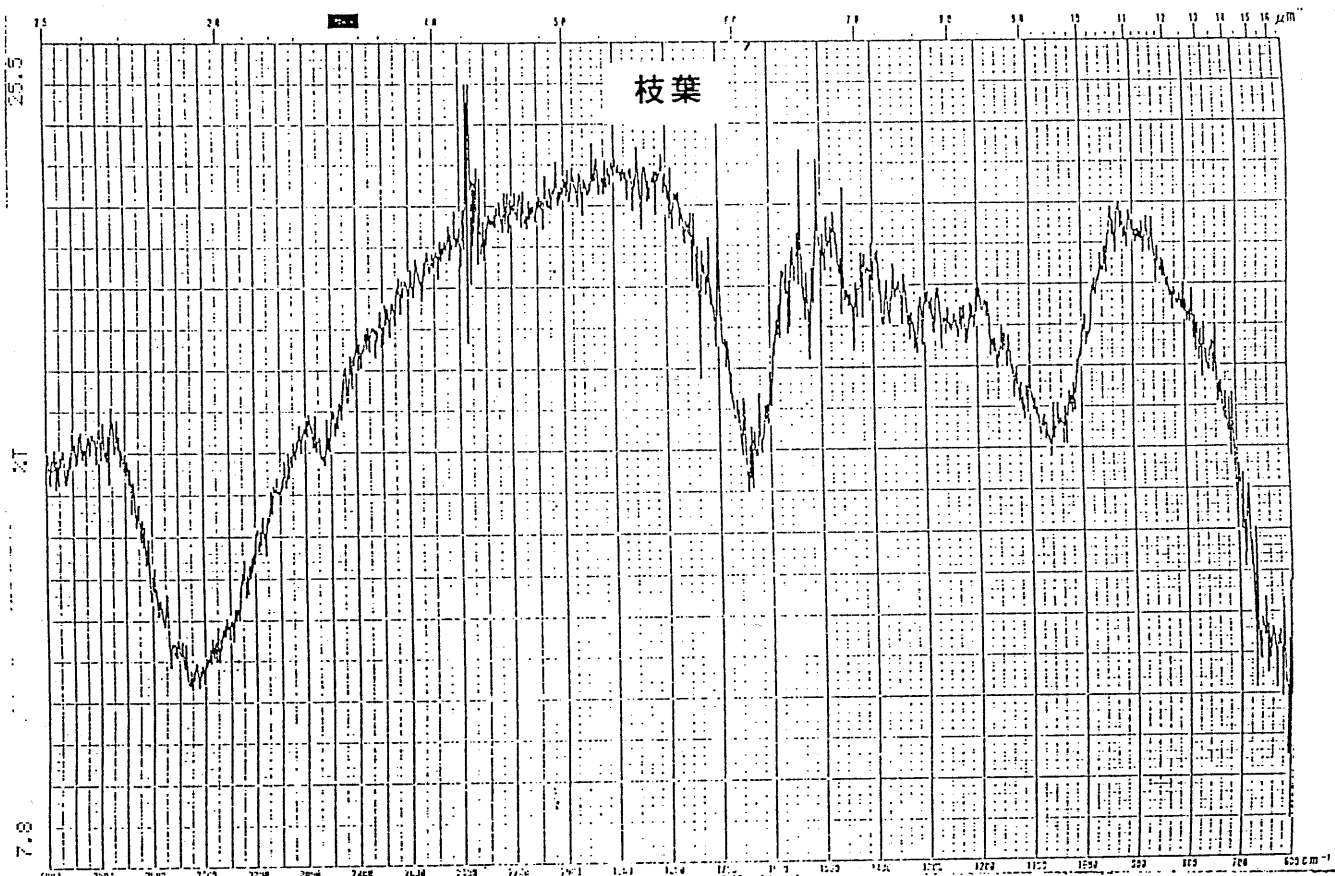


Fig. 4-8 ヒノキ枝葉およびヒノキシアノエチル化枝葉のIRスペクトル

4. 2. 3 シアノエチル化針葉のフィルム化

最適処理条件下で調製したスギおよびヒノキのシアノエチル化針葉（窒素含有量：14.3%および16.8%）のアセトン可溶部を用いて、キャスト法でフィルム化した。その結果、かなり粘着性があり伸びの大きい黄色のフィルムを得ることができた。今後、フィルムの性質を詳細に検討し、どのような用途に利用できるのかを明らかにする予定である。

4. 3 まとめ

スギおよびヒノキ針葉から精油を抽出した残渣に化学修飾を施して熱流動性や有機溶媒への溶解性を付与し、プラスチック化することを試みた。

セルロースの代表的な化学修飾法であるシアノエチル化をとりあげ、最適の処理条件の検討を行った。その結果、スギおよびヒノキ針葉に各々14.3%および16.8%の窒素を含有させることができ、シアノエチル化したスギ針葉については130℃で、ヒノキ針葉については90℃で熱流動を始めるようになった。また、スギおよびヒノキのシアノエチル化針葉はアセトンに53%および66%、アセトニトリルに48%および69%溶解するようになり、これらの針葉から粘着性のある伸びの大きい黄色フィルムを作成することができた。

参 考 文 献

- 1) 京都大学農学部農芸化学教室：“農芸化学実験書”，産業図書株式会社，1965，p.518
- 2) 右田伸彦；米沢保正；近藤民雄：“木材化学（上）”，共立出版株式会社，1969，p.223
- 3) Morita, S.; Sakata, I.: J. Appl. Polym. Sci., 31, 831-840(1986)