

杉樹皮製油吸着材の吸油メカニズムに関する研究 (第2報)

齊藤雅樹*・石井信義*・高橋芳朗*・園田正樹*・江藤幸一**・石川雄一***・信岡かおる***・小野陽介***

*材料開発部・**林業試験場木材部・***大分大学工学部応用化学科

Oil Absorbing Mechanism of SBS (*Sugi* Bark Sorbent) (2nd Report)Masaki SAITO*, Nobuyoshi ISHII*, Yoshiro TAKAHASHI*, Masaki SONODA*, Koichi ETO**,
Yuichi ISHIKAWA***, Kaoru NOBUOKA***, Yosuke ONO***

*Material Development Division, **Oita Prefectural Forestry Experimental Station, ***Oita University

要旨

昨年度より、地域環境プロジェクト研究事業として当センター、大分大学、県林業試験場の三者共同にて本研究を開始した。杉樹皮製油吸着材(SBS)は今年度、当センターが中心となり実用化に成功したが、その吸油メカニズムを解明すべく、乾燥状態、繊維サイズによる吸油機能の相違につき検証を行い、既に相関がある程度明らかになっている。本研究では、杉樹皮の化学的要素と吸油機能の関連を中心に検討したところ、樹皮繊維中の水酸基を化学的に疎水化或いはリグニンを増量することにより吸油機能が向上することが判明した。また、QCM(Quartz Crystal Microbalance)による実験により芳香族性のリグニンがベンゼンと強い親和性があることが判明し、杉樹皮の重油に対する親和性はリグニンが要因の一つであることが証明された。

1. はじめに

乾燥状態にある杉の樹皮は、重油などの油を速やかに多量に吸い込む性質があり、これを原料とした油吸着材(SBS)が今年度、当センターなどの取組みにより実用化された¹⁾。このSBSの吸油特性と樹皮の形状との関連は昨年度実施した研究においてある程度明らかにされているが²⁾、化学的な視点から親油性を検討することについてはこれまで着手していなかった。本研究では、優れた吸油性能が、樹皮のいかなる分子化学的な構造に起因しているのかを明確化することを中心に、昨年度に引き続き杉樹皮繊維の物理的構造が吸油に及ぼす影響の検討として杉樹皮繊維の細孔分布測定を行うことにより、SBSの吸油メカニズムの検討を行った。

杉樹皮の主な構成成分は、水酸基を多く持つセルロースポリマーとフェノール性芳香環が二次元に架橋したリグニンからなっている³⁾。その化学構造から、前者の水酸基は水と水素結合により、後者はベンゼンやトルエンなどの油類と疎水力で馴染みやすいことが容易に推察される。

本研究の具体的な目的は、(1)セルロース水酸基およびリグニンのフェノール性水酸基を化学的に疎水化する事がいかなる吸油機能の変化をもたらすか、また、(2)杉樹皮中のリグニン量を意図的に増加、減少させる事により吸油機能を制御できないか、(3)ナノグラムの化学吸着量を計測できる水晶発振子を利用したQCM(Quartz Crystal

Microbalance)を利用して油類とリグニンとの化学的親和性を評価することにある。

また、物理的影響の検討として、これまで繊維サイズと吸油機能の検討を行い、直径50 μ m前後の繊維ユニットが短手方向に連結された形状の樹皮繊維のうち、連結数の少ないいわゆる細い繊維よりも連結数の多いいわゆる太い繊維の方が吸油機能に優れることがこれまで判明している。今回は、繊維サイズと細孔分布の検討も併せて行っている。

2. 実験方法

2.1 水酸基の疎水化

塩化アシル誘導体は、反応性が高く水酸基と容易にエステル結合する。生成したエステル基は、反応前の水酸基より親水性が低下する。ここでは、塩化アシル誘導体の導入を計画した。アシル基誘導体として、もっとも構造が簡単な脂肪族性の(1)アセチル基、より脂溶性が大きな(2)2-エチルヘキシル基、ベンゼン骨格が入り芳香族に馴染みやすい(3)ベンゾイル基、またこれらカルボニルエステルと異なりスルホン型との結合を与える(4)トシル基の導入を行った。

2.1.1 アセチル基の導入

約1-3mmHg, 90 $^{\circ}$ Cで1時間、乾燥処理した15 gの杉樹皮を、無水酢酸10mL, トルエン300mL, ピリジン1mLに懸濁させ、還流した。1時間ごとに反応液の一部を吸引る

過しトルエン洗浄後、IR赤外分光器でエステル基の特性吸収帯を追跡する事によりエステル化の度合いを評価した。

2.1.2 ベンゾイル基の導入

アセチル基の導入と同じ質量の杉樹皮を塩化ベンゾイル (wako) 30g, 塩化ベンゾイルに対して1.1倍当量モルのトリエチルアミン, ピリジン1mlを含む乾燥トルエン300mlに懸濁させた。1時間ごとにIR赤外分光器により反応の進行度合いを確かめた。

2.1.3 2-エチルヘキサノイル基の導入

2-エチルヘキサノイル基を上記と同様な方法で導入を行った。

2.2 脱リグニン化

芳香環を基本骨格とするリグニンは、セルロースより大きな親油性を期待できる。リグニンの含有量と吸油機能にも相関があると考えられる。そこで、杉樹皮からエタノールに可溶性リグニンを排除し、吸油機能の低下につながるか実験を行った。脱リグニンは、99%エタノールによりソックスレー抽出器を用い24時間連続抽出した。

2.3 吸油機能の検証

親油性杉樹皮にベンゾイル基およびアセチル基を飽和量導入した試料の吸油機能を検証した。対象油にはA重油 (4.7cSt, 30℃) を用い、アメリカ材料試験協会 (ASTM) が定める油吸着材の吸着性能試験方法を参考に¹⁾、下記の手順で行った。

- (1) 試験シートを縦横10cm, 厚さ17mmとなるように製作し重量を測定した。
- (2) 油を満たした十分な大きさの容器に試験シートを静かに入れた。
- (3) 15分後、試験シートを引き上げ、30秒間油切りを行った。
- (4) 試験シートをトレイに載せて総重量を測定し、トレイの重量を減じて吸油の正味重量を求めた。

2.4 QCMによるリグニンの親油性評価

杉樹皮中のリグニンが実際にどの程度各種の油を吸着するのか、ナノグラムの重量変化を検知できるQCMを利用して検証した。水晶発振子の上にある物質が吸着すると吸着量に応じて振動数が低下する現象を利用したものQCMである。測定手順は、以下のとおりである。

- (1) 水晶発振子に塗布され、洗浄された面積2.53mm²の金の基板上に、デカンチオールを共有結合で導入し疎水化する。
- (2) 杉樹皮からエタノール抽出したリグニンを室温で吸着させる。
- (3) 水晶発振子の振動数を検出する。
- (4) ベンゼンのエタノール溶液に基板を室温で5分浸す。

(5) エタノールでよく洗浄乾燥後に水晶発振子の振動数の減少を計測する。

2.5 杉樹皮繊維の細孔分布測定

吸着現象には表面積の大きさや多孔性が寄与すると考えるのが一般的である。しかし、昨年度の実験から表面積が大きいと考えられる小サイズの繊維よりも表面積が小さいと考えられる大サイズの繊維の方が優れた吸油機能を示したことから、SBSの吸油メカニズムにおいては表面積の及ぼす影響は必ずしも大きくないものと考えられてきた。

このことを確認するため、水銀ポロシメータを用い杉樹皮繊維の表面積および細孔分布を求め、吸油機能との相関を検証した。測定には島津製作所製ポアサイザ 9310型を用いた。

3 結果と考察

3.1 水酸基の疎水化

3.1.1 アセチル基の導入

杉樹皮には観られなかった1735 (cm⁻¹) の吸収が出現し、反応時間と共に増加し10時間程度で飽和に達した。

3.1.2 ベンゾイル基の導入

アセチル基と同様に10時間程度で飽和に達した。

3.1.3 2-エチルヘキサノイル基の導入

2-エチルヘキサノイル基の導入をベンゾイル基の導入と同様の方法で行ったが、杉樹皮繊維が粉末状となり、吸油機能の確認が困難となったため、実験を断念した。

3.2 脱リグニン化

処理後の杉樹皮の質量は、処理前に比べ約7%減少した。杉樹皮に占めるリグニンの割合は外樹皮で約52%と言われており³⁾、含有するリグニンのごく一部を抽出したに過ぎない。

3.3 吸油機能の検証

結果をFig. 1 に示す。

この実験で使用した樹皮の形状は、肉眼ではほぼ同じものである。アシル化をおこなった杉樹皮は、未処理の杉樹皮の吸油量を凌駕してSorbency Ratio (g/g) でほぼ10に近づいている。杉樹皮の水酸基のアシル化による疎水化は、油吸着材の吸油機能向上に寄与していることがわかる。Sorbency Ratioが倍増するような結果ではないが、樹皮の水酸基を疎水基で化学修飾する事は、親油性向上の一つの有効な方法であると考えられる。

また、エタノールに可溶性リグニンを取り出した低リグニンの樹皮は、未処理の樹皮よりも吸油能力が低下している。リグニンの存在量も吸油機能に対する一つの因子であることがわかる。

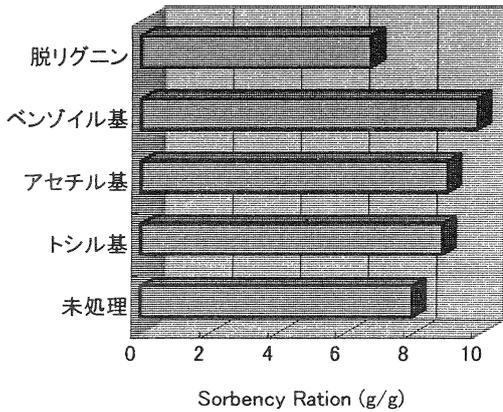


Fig. 1 リグニンの水酸基置換および脱リグニン処理と吸油能力の関係

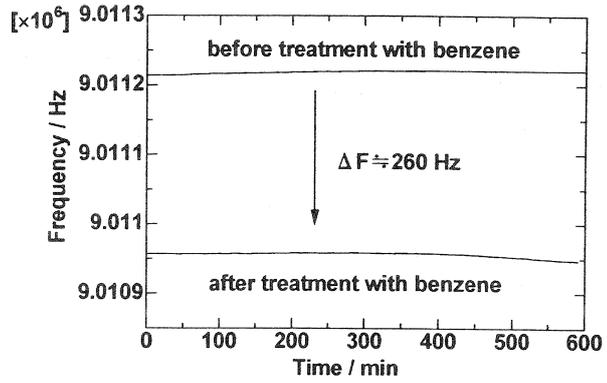


Fig. 2 リグニン固定金基板のベンゼン吸着前後の周波数変化

3.4 QCMによるリグニンの親油性評価

Fig. 2 に芳香族性の油としてベンゼンがQCM上の金の基板にどの程度吸着するか示している。横軸は時間、縦軸は振動数である。リグニンを固定した状態のデータは測定開始から10時間たっても一定であり、剥離などが生じていない。このリグニンを固定した基板をベンゼンのエタノール溶液に室温で5分間浸け、十分にエタノールで洗浄リンスし、乾燥させると振動数(実線)は260Hz低下した。室温で10時間放置して元の値に増加することはない。260Hzの振動数の低下は、449.8ngの重量の増加に相当する。ベンゼンの分子量78と金の表面積2.53mm²を考慮すると1Å²あたり1.0×10¹⁸個のベンゼンが吸着して、少なくとも室温で10時間たっても揮発性のベンゼンが蒸発せずに金の基板に固定化されていることを意味している。リグニンの架橋高分子の編み目に多量のベンゼンが取り込まれて、揮発できないと推測できる。

リグニンが、同じ芳香族性のオイルであるベンゼンと強い親和性があることが本実験から明らかである。多種の油類につき吸油が可能なSBSの原料としての杉樹皮の吸油機能を議論するには、今後オクタンなどの脂肪族性オイルやA重油などQCMの評価を行うことが必要である。しかし、重質油には、ガソリンなどと異なり芳香性オイルが多量に含まれていることを考慮すると、杉樹皮の重油に対する親和性はリグニンが主要因であることが結論付けられる。

3.5 杉樹皮繊維の細孔分布測定

実験の結果をFig. 3 およびFig. 4 に示す。試料1 (φ 300~425μm) および試料2 (φ under 52μm) とともに直径10⁵~10⁶Å程度の細孔が中心であることがわかる。例えば、代表的な吸着材料と細孔分布を比較すると活性炭や活性炭白土で平均細孔径は10¹~10³Åとされており⁵⁾、杉樹皮繊維

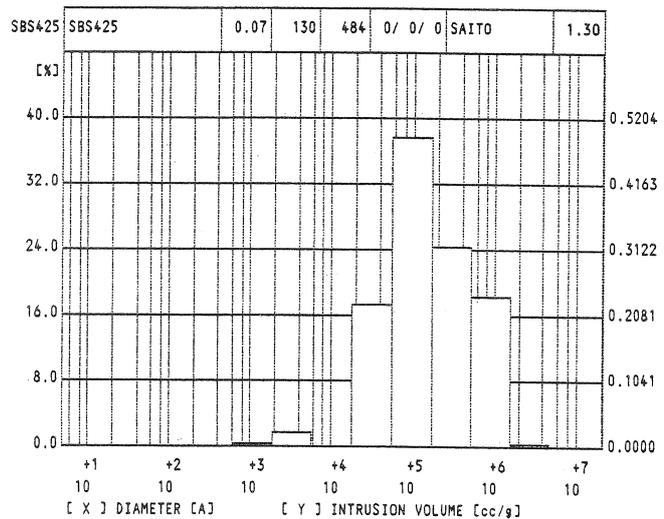


Fig. 3 杉樹皮繊維(φ 300~425μm)の細孔分布

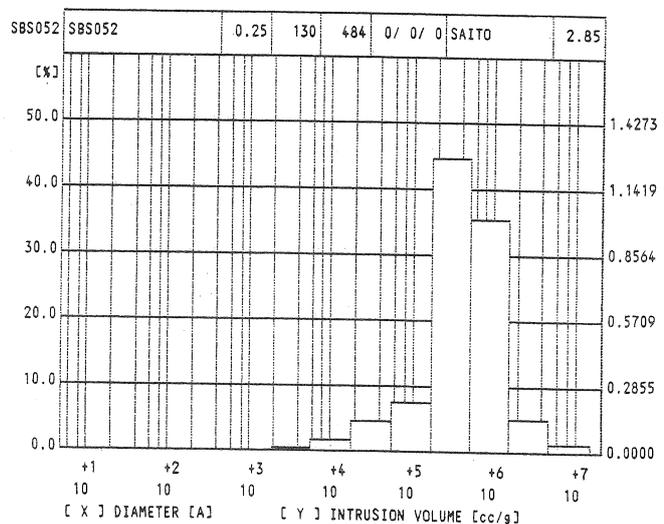


Fig. 4 杉樹皮繊維(φ under 52μm)の細孔分布

維の細孔径はこれらと大きく異なっている。

また、細孔分布から計算⁶⁾により求められる比表面積は試料1、試料2とも0.2~0.6m²/g程度にとどまる。例えば、代表的な吸着材料と比表面積を比較すると活性炭で700~2500m²/g、活性白土で120m²/gなどとされており⁵⁾、杉樹皮繊維の比表面積は著しく小さいことがわかる。

以上より、SBSの吸油においては通常の吸着現象で重要とされる細孔分布や表面積といった要因ではなく、他のメカニズムで吸油を引き起こしていることを示すと考えられる。

3. まとめ

- (1) 杉樹皮繊維のリグニンを減量すると吸油機能は低下した。
- (2) 杉樹皮繊維のリグニンの水酸基を疎水基に置換すると吸油機能が向上した。
- (3) 杉樹皮を構成するリグニンと重油を構成するベンゼンとの親和性が確認された。
- (4) 杉樹皮繊維の多孔分布は代表的な吸着材である活性炭や活性白土などと大きく異なっており、比表面積についても著しく小さいことが判明した。

以上より、SBSの主原料である杉樹皮の吸油メカニズムは活性炭や活性白土など従来の吸着材のそれとは異なったものであることがうかがわれ、「樹皮繊維ユニット間が吸油タンクの役割を果たす」という仮説²⁾を立証することが、吸油メカニズムの全容を解明する上で更に重要になったと考えられる。

参考文献

- 1) Masaki Saito, Nobuyoshi Ishii, etc. : Development and Water Tank Test of SBS (*Sugi* Bark Sorbent), 2001 International Oil Spill Conference Proceedings
- 2) 斉藤雅樹 : 平成11年度大分県産業科学技術センター研究報告, p.157-160, 2000
- 3) 浅野猪久夫 : 木材の事典, p.431-433, 1982
- 4) 海上災害防止センター : 油防除資機材の性能の評価及び再評価に関する調査研究報告書II, p.25-64, 1999
- 5) 立本英機 : 活性炭のはなし, p.6, 1997
- 6) 竹内 雍 : 多孔質体の性質とその応用技術, p.249-252, 1999