

木質セメントボードにおける結合形成に関する カラマツ小片の油前処理の促進効果

山 岸 宏 一 *佐 野 嘉 拓
*榊 原 彰

Accelerating Effect of Oil Pretreatment of Larch Particles on Bond Formation in Wood-Cement Boards

Koichi YAMAGISHI Yoshihiro SANÔ
Akira SAKAKIBARA

In order to elucidate the accelerating effect of the oil pretreatment of wood on the bond formation in wood-cement boards, particles before and after the pretreatment were extracted with the dilute alkali being the water extract of portland cement.

The extractives were mainly divided into neutral, acidic and water soluble fractions. They were weighted and were characteristic. Phenolic extractives and polysaccharides soluble in the solution were similar in nature with each other, but the amounts of all of the fractions were decreased in comparison with those of the untreated. The tendency was remarkable in the early stage of cement-water-particles mixing. These findings indicate that the inhibitors of cement hardening become soluble more slowly in the medium of wood-cement mixture by treatment with the oil spraying of particles.

木質セメントボードの結合形成に関する油前処理効果を明らかにするため、前処理前後の小片をポルトランドセメント浸せき液である希アルカリで抽出した。

抽出物は主として中性部、酸性部と水可溶部に分別し、ひょう量と性質を測定した。フェノール性抽出物と多糖類は各々とも性質は同じであった。しかし、全フラクションともその量が無処理と比較して減少していた。その傾向はセメント・水・小片混合の初期段階で顕著であった。これらのことは木片の油噴霧処理によって、木質セメント混合物中に、セメント硬化阻外物質がゆるやかな溶出となることを示すものである。

1. はじめに

主伐材生産の過程で副生する間伐材を付加価値の高い用途に利用する技術開発は、林業、林産業界にとって重要な研究課題であり、貴重な天然資源の有効利用の面からも不可欠な課題である。特に北海道では多量のカラマツ間伐材が市場に出回っており、その用途開

発は急務となっている。

北海道立林産試験場では、カラマツ間伐材を木質難燃ボードに利用する研究が行われている^{1)~5)}。しかしながら、カラマツ材はセメントの硬化不良を起こす代表的な樹種のひとつであるために、これを防止する必要がある。このセメント硬化不良防止の試みとして、

硬化阻害物質の抽出除去、薬剤処理、熱処理等の前処理法がある。しかし、これらの処理方法は大規模な企業ベースの処理には適さず、実生産には採用されていない。

林産試験場では廉価で、大規模処理が可能な硬化不良防止法を種々検討し、カラマツ小片に油を噴霧、混合する簡便な前処理法を見出した。このことにより、カラマツ間伐材を用いた木質セメントボードの製造が可能になったという興味ある結果を得た¹⁾。

本研究はカラマツ材のセメントボード製造における、油噴霧、混合前処理法の技術を確立するための基礎資料を得るためのものである。そして、カラマツ小片の油処理前後におけるセメント浸出液による抽出成分量の変化とセメント硬化不良防止効果の関係を検討したものである。

2. 実験

2.1 供試小片と油処理方法

実験に用いた木質はカラマツ間伐材のフレーク状小片(厚さ約0.4mm,長さ40mm)である。油前処理は小片を混合機(容量約160 l)中でかくはんしながら、油をエアースプレーで噴霧する方法で行った。用いた油は流動パラフィンであり、処理量は木質比5%である。なお、混合機のかくはん羽根の回転数は60rpm,エアースプレーガンの噴霧圧は3kg/cm²である。

2.2 セメント浸出液の調製

セメント1kgに対し、水1.2lを加え、時々かくはんしながら、室温中で1時間放置した。このセメント混練水をろ別し、そのろ液に新たにセメント1kgを加え同様に処理した。この方法をくりかえし、水1.2lに対してセメント3kgになるように(水/セメント比で0.4)セメント浸出液を調製した。

ろ液は薄緑色で、PHは13.6であった。なお、セメントは普通ポルトランドセメントを使用した。

2.3 セメント浸出液による処理、無処理小片の抽出

処理および無処理小片をそれぞれ15gひょう量し、150mlのセメント浸出液を加え抽出を行った。その後、

小片をろ別し、ろ液を抽出液として以下の実験に供した。

抽出時間は抽出量の経時的変化を把握するため、20分間、1.2,3,6,および12時間とした。

2.4 抽出液の中性部と酸性部フラクション

各抽出時間により得られた抽出液から、各々50mlの液を採取し、石油エーテルで6時間連続抽出を行った。この石油エーテル抽出液に無水硫酸ナトリウムを加え、脱水、乾燥をした後、溶媒を減圧留去した。更に、この残渣(ざんさ)を45℃で減圧乾燥し、中性部フラクションとした。

一方、石油エーテル抽出した各残液は希硫酸でpHを2.0とした後、エーテルで6時間連続抽出を行った。エーテル抽出液は無水硫酸ナトリウムで脱水、乾燥した後、エーテルを減圧留去し、その残渣を40℃で減圧乾燥し、酸性部フラクションとした。

また、酸性部フラクションは95%アルコール50mlに溶解し、紫外線吸収スペクトルを測定した。更に、酸性部フラクションのフェノール性水酸基の性質を知るため、中性溶液とアルカリ溶液による示差吸収スペクトル測定した。

2.5 抽出液中の糖成分の分析

各抽出液から50mlを採取し、72%硫酸2.5mlに水を加え、3%の硫酸濃度に調製した。これを2時間静かに、還流冷却しながら、抽出液中の多糖類を酸加水分解した。この際、酸不溶物は1G3.のガラスフィルターでろ別し水洗浄した。また、この洗浄液もろ液に入れ、全容量を100mlとし、酸加水分解液とした。

加水分解後、メスピペットで10mlを採取し、含有する還元糖量をベルトランド法で測定した。還元糖の定量のために、カラマツの水抽出物から単離、精製したアラビノガラクトランを使用し検量線を作製した。

また、酸加水分解液中に含まれる単糖類を検討するため、陰イオン交換樹脂(IR-45CO₃型)で加水分解液を中和した。その溶液を減圧乾固し、2mlの水:アルコール(1:1)を加え、これに100mgの四水素化ホウ素ナトリウム(NaBH₄)を添加し、4時間放置して還元反応を行った。反応終了後、過剰な

NaBH₄は酢酸で分解し、陽イオン交換樹脂（IR-120H型）でナトリウムイオン（Na⁺）を除去し、10 mlのメチルアルコールを加え、減圧留去する操作を数回繰り返す、ホウ酸を除いた。更に、得られた糖残渣を十分に減圧乾燥した後、ピリジン2mlに溶解し、無水酢酸2mlを加え閉管し、105℃、24時間加熱により、アセチル化反応を行った。

アセチル化物は、ジオキサンに溶かし、ガスクロマトグラフィーにかけ、単糖類の測定を行った。

なお、ガスクロマトグラフィーの測定条件は下記の通りである。

- 1) 固定相液体 : ECNSS - M (3%)
(Organo silicon polymer)
- 2) 担体 : Gas chrom Q60 / 80 mesh
(Applied science社)
- 3) カラム温度 : 200
- 4) 注入口, 検出器温度 : 250
- 5) キャリアガス, 流量 : N₂ 50ml / min.

2.6 カラマツ材の化学分析

カラマツ材の化学組成を知るため、各種溶媒による抽出、およびリグニン含有量の分析を行った。用いた溶媒は石油エーテル、エーテル、95%エチルアルコール、アルコール：ベンゼン混液（1：2）、冷水（48h）、温水（3h）、1% NaOH（1h）である。このうち、冷水、温水抽出液は酸加水分解し、構成糖をガスクロマトグラフィーによって測定した。

3. 結果と考察

今回行った実験には実際のボード製造条件に合わせた条件を採用した。今までの実験の結果^{2), 3)}からは、木質/セメント比が1:3の時、水/セメント比は0.4:1が最適条件とされている。このため、木質100gに対しては水120g添加が上記条件に当たる。しかし、この条件で実験を行った場合、小片が水に十分浸せしめなかった。木質に対するセメント浸出液は木質が完全に浸せしめることが、再現性ある結果を得るために必要な条件である。このため、抽出操作には、実際のボード製造とは若干異なるが、小片15gに対し

150mlのセメント浸せき液を用いた。

3.1 処理および無処理小片の抽出量の変化

第1表は処理および無処理小片の各抽出時間における抽出量の変化と酸性部フラクションの紫外線吸収スペクトル、示差吸収スペクトルの極大値の変化を示したものである。

表からも明らかのように、実際のボード製造条件より、かなり多量の水を抽出操作に用いたが、油処理と無処理小片の全フラクションにおいて、抽出物含有量に顕著な差が観察された。各フラクションの抽出量は抽出時間が多くなると増加する傾向にあった。

抽出物のなかでは中性部が3~9%と最も少く、酸性部は13~27%であり、糖類が最も多く60~80%を占め、セメント浸出液では糖類が主体となって抽出されることを示している。又小片からの抽出率は6時間の抽出で10%程度であった。

3.2 抽出時間と抽出量の関係

第1図は処理および無処理小片の抽出量の変化を示したものである。

抽出時間20分における抽出量は処理小片が467mgであったのに対し無処理は813mgであり、油処理によって抽出量が半分に減少することが分かった。抽出時間が増えると両者とも抽出量は多くなるが、処理小片の抽出量の増加傾向は小さく、明白な油前処理効果が観察される。抽出時間が6時間では両者の差はあまり大きくない。しかし、セメント硬化現象でみると、セメントの硬化はセメントと水の混合後、数十分程度で開始されるので、セメントが硬化不良を起こすのはこの間に障害物質が作用するためと考えられる。油前処理では、セメント、木質、水の混合の初期において、木質からの抽出物が大きく抑制されるため、効果を示し、セメントの硬化が障害されないものと思われる。

3.3 中性部および酸性部フラクション

第2図は中性部と酸性部フラクションの時間的抽出量変化を示したものである。

3.3.1 中性部フラクション

中性部フラクションには - ピネン, 1-メントールなどのテルペノイド類物質, - シトステロール,

第1表 処理および無処理小片の抽出量とその紫外線吸収スペクトル

抽出時間	無 処 理 小 片 (100g)				U V 吸 収 ス ペ ク ト ル (吸 光 度)			処 理 小 片 (100g)				U V 吸 収 ス ペ ク ト ル (吸 光 度)		
	抽 出 量 (mg)				95%EtOH λ 287m μ	示 差 λ 332m μ	$\Delta\lambda$ 332m μ λ 287m μ	抽 出 量 (mg)				95%EtOH λ 287m μ	示 差 λ 332m μ	$\Delta\lambda$ 332m μ λ 287m μ
	中性部	酸性部	還元糖	合 計				中性部	酸性部	還元糖	合 計			
20分	72.1 (8.9)	220.2 (27.1)	520.4 (64.0)	812.7 (100)	0.62	0.42	0.68	23.5 (5.0)	90.3 (19.3)	353.2 (75.7)	467.0 (100)	0.56	0.43	0.77
1時間	96.0 (7.8)	231.9 (18.9)	899.7 (73.3)	1227.7 (100)	1.16	0.86	0.74	51.7 (6.7)	119.3 (15.5)	596.7 (77.7)	767.8 (100)	0.88	0.66	0.75
2時間	103.4 (6.5)	371.7 (23.4)	1113.2 (70.1)	1588.3 (100)	1.56	1.07	0.69	50.1 (4.9)	154.4 (15.0)	822.3 (80.1)	1026.8 (100)	1.14	0.85	0.75
3時間	102.1 (6.3)	312.2 (19.3)	1200.7 (74.3)	1615.0 (100)	1.86	1.38	0.74	88.4 (6.6)	242.3 (18.7)	999.9 (75.1)	1330.6 (100)	1.42	1.04	0.75
6時間	109.1 (6.7)	320.7 (19.7)	1195.3 (73.6)	1625.1 (100)	2.34	1.57	0.67	58.9 (3.7)	212.1 (13.4)	1316.2 (82.9)	1587.2 (100)	1.78	1.36	0.76
12時間			1454.1							1334.6				

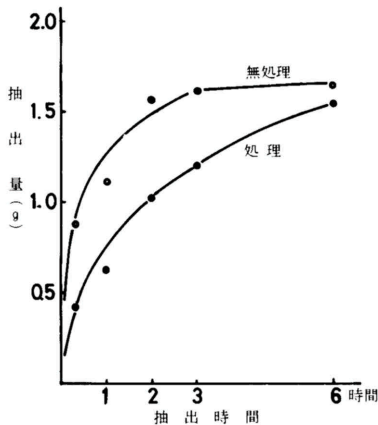
注：() 内は%

テトラコシルアルコールなどの高級アルコール物質等を含んでいる。20分において処理木片が23.5mgであるのに対し、無処理は72.1%で抽出量は約3倍近くになる。このことは油処理効果が中性部フラクションにおいてもみられることを意味している。抽出量は時間とともに増加するが、他のフラクションと多少異なり、抽出量は1時間の抽出でほぼ定量状態となり、それ以上ではほとんど同じであることを示している。

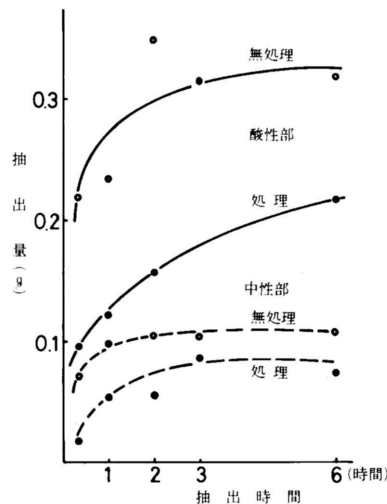
また、中性部フラクションに含有する物質は主として親油性物質が主であるため、このような水系の抽出液にはあまり溶解しないためと思われる。

3.3.2 酸性部フラクション

酸性部フラクションは樹脂酸のような脂肪酸類およびフラボノイド、リグナン、タンニンなどのポリフェノール類を含むフラクションである。酸性部フラクションも中性部フラクションと同様に明確な差が認められ、抽出量は油処理によって約半分程度に減少することを示している。また、抽出時間が増加してもその傾向は同じである。



第1図 抽出量の経時変化



第2図 中性部酸性部フラクションの経時変化

3.3.3 酸性部フラクションの紫外線吸収スペクトル

酸性部のポリフェノール類に関する知見を得るために、酸性部を95%アルコールに溶解して紫外線吸収スペクトルを測定した。また、ポリフェノール類の水酸基の置換パターンおよび水酸基含量に関する知見を得るため、中性溶液とアルカリ性溶液の示差吸収スペクトルを測定した。

第3図は287m μ での吸光度の変化を経時的に示したものである。処理、無処理小片とも抽出時間の増加とともに、吸光度は大きくなる傾向を示している。

第4、5図は紫外線吸収スペクトルと示差吸収スペクトルの抽出時間の違いにおける曲線を示したものである。

両曲線とも油処理の有無にかかわらず、又抽出時間

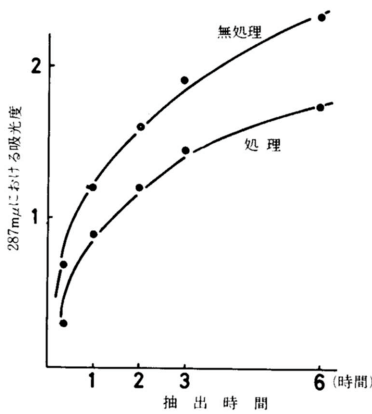
の増加に関係なく、ほとんど類似したパターンを示している。このことは、酸性部のポリフェノール類がすべてほぼ同一組成であることを示している。しかし、極大吸収を示す287m μ の吸光度は抽出時間の増加に伴い大きくなる傾向を示しており、ポリフェノール類の抽出量がしだいに増加することが認められる。

ポリフェノール類の水酸基含量の指針となる287m μ の吸光度に対する示差吸収スペクトル曲線の極大吸収を示す250m μ と332m μ の吸光度の比は油処理の有無にかかわらず、おおよそ0.74を示した。

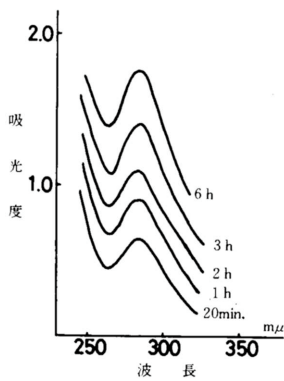
簡単なリグニンモデル化合物を参考にして計算するとセメント浸出液により抽出されたポリフェノール類は芳香核当たり0.5個のフェノール性水酸基を有すると思われる。287m μ の極大吸収波長はジヒドロフラバノール類が主要なポリフェノール類の1つと推定される。

一般に、フラボノール類は、320~370m μ 、カテキン誘導体、タンニン類およびリグナン類は270~285m μ 、スチルベン類は360m μ 付近に極大吸収を示す。このことから、示差吸収スペクトルによる332m μ の波長は5.7.4 - トリヒドロキシフラボノールの置換パターンに酷似した。

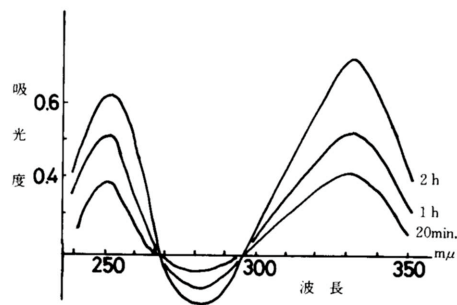
タンニン類、フミン質やリグノスルホン酸カルシウム等のポリフェノール類がセメントの硬化に悪影響を及ぼすことが良く知られている。これらのフェノール類はセメント可溶性成分である水酸化カルシウムと反応し、にかわ質や難溶性の物質を形成し、セメント粒子の周囲に沈着し、セメントの水和、結晶化を阻害す



第3図 287m μ における経時変化



第4図 紫外線吸収スペクトル曲線 (処理)



第5図 示差吸収スペクトル曲線 (処理)

る。このためセメントの硬化不良を生ずる。

5.7.4 - トリハイドロキシフラボノール類もタンニン酸の骨格であるカテキン誘導体の水酸基置換パターンを有するので、同様にカラマツの硬化阻害物質の1つと推定される。

なお、酸性部の脂肪酸の量的割合は検討しなかったが、樹脂酸は心材部よりも辺材部に多く含有する成分なので、カラマツ間伐材においても重要な成分となる。脂肪酸のあるものはセメント硬化不能もしくは硬化を遅らせることが知られている。この酸はセメントペーストに混入すると約30分でセメントペースト中のカルボン酸濃度が著しく減少する。また、影響を与えないものは30分を経過しても、終結後もセメントペースト中の濃度の低下は極めてわずかである。

これは、生じた脂肪酸カルシウムの溶解度の相違に基因し、カルシウム塩の溶解度の小さいものは、セメント粒子の表面に析出し、異常硬化を引きおこすためである。

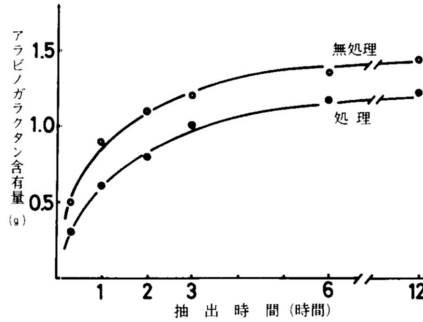
3.4 多糖類およびアラビノガラクトンの抽出量
 多糖類も中性部、酸性部の場合と同様に、油処理することにより、多糖類の溶出を抑制することが認められた。またその抑制効果は浸せき時間、すなわち抽出時間が短い程大きいことが観察される。

セメント浸出液により、抽出されるカラマツ間伐材の抽出物中に占める多糖類の量および比率は油処理小片で20分間、1時間、6時間の抽出で各々353mg (75.7%)、597mg (77.7%)と1、316mg (82.9%)無処理では各々520mg (64%)、899mg (73.3%)と1、190mg (73.6%)であり、抽出時間の増加に伴い、その量、比率が増加する傾向にある。

第6図は抽出物中のアラビノガラクトンの抽出量の経時的変化を示したものである。

図からもみられるように、油処理の有無にかかわらず、抽出時間の増加に伴い、アラビノガラクトンの抽出量は大きくなることを示している。油処理小片は無処理より約30%ほど抽出量が少ない傾向にある。

多糖類の構成糖残基を検討するために、抽出物の酸加水分解液の単糖類を糖アルコールアセテートにかえ



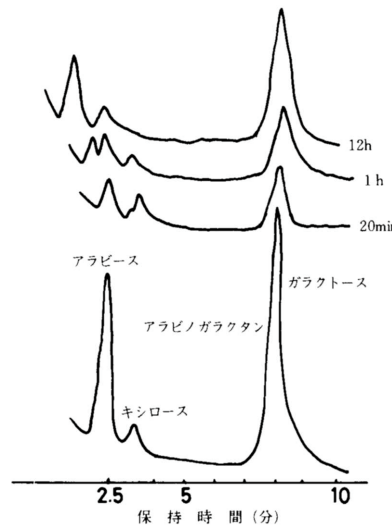
第6図 アラビノガラクトン含有量の経時変化

てガスクロマトグラフィーで分析した。

第7図はアラビノガラクトンと抽出物の酸加水分解物のガスクロマトグラムを示したものである。

抽出物のガスクロマトグラムはアラビノガラクトンとはほぼ一致し、アラビノースとガラクトースに相当する主要なピークとキシロースに相当する小さなピークの存在を示した。したがって、抽出物の糖はアラビノガラクトンと結論づけられる。

糖類がセメント硬化に悪影響を与えることは良く知られている。ショ糖の研究の結果によると、ごく微量であってもセメント凝結硬化には有害で、0.075~0.1%で緩結が最もひどく、0.1~0.2%付近で急結性と



第7図 アラビノガラクトン抽出物酸加水分解物の糖アルコールアセテートのガスクロマトグラム

なる。0.2~0.5%においては瞬結となり、硬化したセメントの表面は乾燥状態を引き起こす。糖類はセメントペースト中の水酸化石灰とカルシウムサッカレート $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$ に似た構造を持つ難溶性物質を形成する。ガラクトンも同様にセメントや水酸化石灰と練り混ぜた時に著しい濃度低下を示す事から、セメントの硬化異常を引き起こすものと思われる。

3.5 カラマツ材の化学組成

カラマツ木粉をソックスレー抽出器で石油エーテル、エーテル、95%アルコール、およびアルコール・ベンゼン混液で順次抽出したが、各溶媒の収率は各々0.4, 0.3, 2.2と0.6%であった。アルコール・ベンゼン混液で抽出すると先に抽出された全抽出物が得られるので、全抽出量は3.5%となる。

溶媒抽出残渣である脱脂木粉の冷水、温水および1%NaOH抽出物量は脱脂木粉に対し各々4.4, 5.8, 23%であり、未脱脂木粉に対しては各々4.3, 5.6, 22.2%であった。

カラマツ材のアルカリ抽出液は褐色を呈し、なお若干のポリフェノール類を含むものと思われる。

脱脂木粉のKlasonリグニン含有量は31.4%であったが、温水およびアルカリ抽出後のカラマツ残渣木粉のそれはそれぞれ29.6と26.0%であった。したがって、温水、アルカリ抽出によって1.8と5.4%の高分子フェノール類が溶出する。

なお、各抽出物のセメント硬化に及ぼす影響は今後の研究課題である。

4. おわりに

カラマツ材のセメント硬化不良防止法として開発された、油噴霧、混合の前処理法の有効性を検討した。

セメントペーストから調製したセメント浸出液によるカラマツ間伐材のフレーク状小片の抽出量は油処理によって減少し、20分間、1, 3, 6時間の抽出で各々467.0, 767.8, 1330.6と1587.2mgであり、未処理小片に対し、初期においては約半分であった。このことは、油処理が小片からの硬化阻害物質の溶出を抑制する効果を持つことを示唆する。この効果はセメント硬化に大きな影響をもつ、浸出の初期段階で顕著であった。

抽出物中の中性部、酸性部および還元糖の各フラクションも、類似した傾向を示した。

以上のことから、カラマツ小片を油処理した時、小片の表面が油の被膜で覆われ、セメントのアルカリ性浸出液が小片内部に浸透することが防げられ、セメント硬化阻害物質の溶出を抑制することが結論づけられた。

なお、各フラクションがセメント硬化に如何なる影響を与えるかについては、今後の精査すべく課題である。

文 献

- 1) 山岸宏一ほか3名：林産試月報，342，7（1980）
- 2) 同上：同上，347，8（1980）
- 3) 同上：同上，358，1（1981）
- 4) 同上 ほか4名：同上，362，10（1982）
- 5) 同上 ほか4名：同上，369，1（1982）

- 林産化学部 木材保存科 -

- *北海道大学農学部 -

(原稿受理 昭58.2.16)