化学

竹を利用したセルロース系接着剤の生成

兵庫県立神戸高等学校　自然科学研究会化學班
2 年　飯森優貴，傍士涼世，山本英瑠，圓藤夏凜

1.　動機及び目的

近年，放置竹林で竹が繁殖し土地が荒廃する「竹害」が問題となっている．植物のセルロースを原料とするカルボキシメチルセルロースナトリウム（$C_6H_9O_5CH_2COONa)_n$（以下 CMC-Na)が優れた増粘性・吸水性・保水性を有し，多様な分野で用いられていることを知った．そこでその粘着力に着目し，竹から CMC-Na を合成し，日常的に使いやすい糊を開発することを目的とした．

2.　方針

① 竹粉末からセルロースを分離
② セルロースからアルカリセルロースを生成
③ アルカリセルロースをクロロ酢酸ナトリウムと反応させ，CMC-Na を生成
④ 生成した CMC-Na を用いて糊を作り，接着強度などの品質を評価

CMC-Na の合成方法には，主に水を溶媒とする「水媒法」とイソプロパノール，アセトン，エタノールなどを溶媒とする「溶媒法」があるが，溶媒の準備や廃液処理が簡易な水媒法を用いた．

3.　実験

実験Ⅰ．セルロースの分離

竹の主な成分はセルロース(50 %),ヘミセルロース（20～30 %),リグニン（20～30 %）である．このうちヘミセルロースとリグニンは特定の条件下でアルカリ溶液に溶解する性質がある．このことを利用し，竹からセルロースを分離するために下記のように処理した．

【方法Ⅰ】

20 g の乾燥竹粉末（孟宗竹，日本エイム製造）を NaOH 水溶液（5 %,10 %,20 %）400 ml で 2，4 時間 80℃で加熱処理し沈殿を回収した。

【結果Ⅰ】

結果を表 1 に示した．

表1　NaOH 水溶液の濃度・処理時間とセルロースの分離

濃度 [%]	処理時間 [h]	収量 [g]
5	2	18.31
5	4	17.51
10	2	13.57
10	4	9.61
20	2	7.37
20	4	5.41

【考察Ⅰ】

竹の成分組成より，竹 20 g には 10 g 程度のセルロースが含まれていると考えられる.予想された収量 10 g を大きく超えるものは，セルロース以外のヘミセルロースやリグニン等の不純物を十分に除去できなかったと考えられる.NaOH 水溶液の濃度，処理時間が大きい条件ほど得られるセルロースの収量が減少する傾向が見られた．

実験Ⅱ．CMC-Na の合成

CMC-Na には 2 通りの合成法がある．

合成法（ⅰ）

まず CMC-Na を合成しやすくするため前段階として,セルロース$(C_6H_{10}O_5)_n$の6位のヒドロキシ基の H を Na に置換しアルカリセルロースを生成する．

次に塩基性条件下でクロロ酢酸ナトリウム $ClCH_2COONa$ でエーテル化し，カルボキシメチルセルロースナトリウムを生成する．

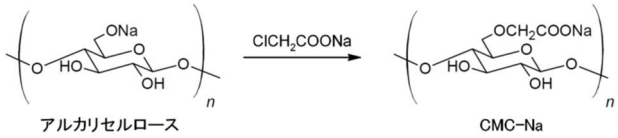

図 1 アルカリセルロースのエーテル化

合成法（ⅱ）

（ⅰ）のアルカリセルロース生成の手順を省略し，一段階でエーテル化を行う．

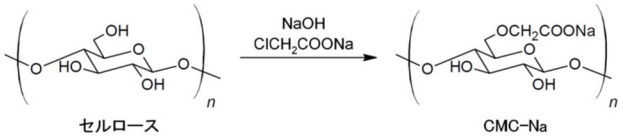

図 2 CMC-Na 合成の一段階反応

ここでは，手順の少ない合成法（ii）で，CMC-Na の合成を行った．このとき

$ClCH_2COONa + NaOH \rightarrow HOCH_2COONa + NaCl$ …❶

が起こり，グリコール酸ナトリウム $HOCH_2COONa$ が生成され，クロロ酢酸ナトリウムの 20 %～60 %が浪費される．

生成した CMC-Na は水溶性である．そこで，塩酸を加えエーテル部分のカルボキシナトリウムをカルボキシ基にし，水に不溶な CMC にし，ろ過することで分離した．

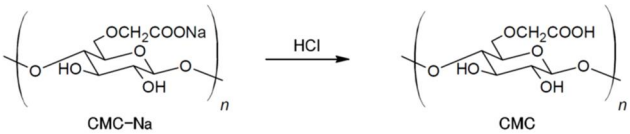

図 3CMC-Na から CMC の生成

糊として使用する際は，水に溶かすために，炭酸ナトリウム $NaCO_3$ 水溶液を用いて CMC を再び水溶性の CMC-Na とした．

【方法Ⅱ】

(1) セルロース粉末，または実験Ⅰの処理後の竹粉末 1 g にクロロ酢酸ナトリウム 1.8 g，NaOH 水溶液 10 mL（クロロ酢酸ナトリウムに対して物質量比 1，2，3）を加え，80 ℃で 90 分間反応させた．

表 2 竹粉末からのセルロース抽出条件

試料	原料	NaOH 濃度[%]	処理時間[h]
A～C	竹粉末	10	4
D～F	竹粉末	20	2
G～I	セルロース粉末	−	−

G～I は市販のセルロース粉末が原料

(2) 反応後に塩酸を加え，水に不溶な CMC を析出させた．

(3) 沈殿を回収し，Na_2CO_3 水溶液を加えた．

(4) 生成物を用いた糊の接着強度を測定した．

【結果Ⅱ】

手順(2)で試料 A～I に塩酸を加えると，白い沈殿が析出した．NaOH の物質量比が大きいものほど，沈殿の析出がみられなくなるまでに要した塩酸の量は多かった．また，この時点での沈殿物の収量等の結果を表 3 に示した．

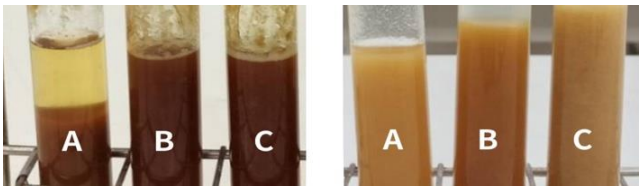

図 4 CMC の析出 （左：塩酸添加前 右：塩酸添加後）

表 3 エーテル化条件と CMC の収量

試料	NaOH [物質量比]	収量[g]	生成物の色
A	1	0.850	黄
B	2	0.875	黄
C	3	0.871	黄
D	1	0.853	黄
E	2	0.780	黄
F	3	0.783	黄
G	1	0.794	白
H	2	0.556	白
I	3	0.724	白

手順(4)においては，接着強度を比較するため日本工業規格を参考に接着力試験を行った．

坪量 75～80 g/m^2 の紙 60×30 mm の 30×30 mm の部分にのりを薄く均等に塗布し,図 5 のようにはり合わせた．一方の紙を 180° 折り返し，おもりを付け引っ張った．

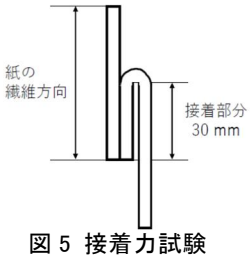

図 5 接着力試験

生成物はいずれも $NaCO_3$ 水溶液には溶けにくく，また市販の CMC-Na のような粘着力を示さなかった。試料Ⅰはわずかに粘性が見られたが，接着力を示す物ではなかった．

【考察Ⅱ】

生成物の収量について，A～I でほとんど差が無かったことより，実験Ⅰでのセルロースの分離はできていたと考えられる．また，塩酸を加えた際に，白色の沈殿が析出したことより，CMC は合成できていると考えられる．しかし，生成物が水に溶けにくく，接着強度の小さい点については，以下が考えられる．

① 未反応のセルロースの割合が大きい

② エーテル化が不十分であった

これらの要因としては，反応❶における浪費によるクロロ酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムの不足や，反応時間が不十分であった可能性が考えられる．今後，反応条件を再検討していきたい．また，合成された CMC と未反応のセルロース

③ 手順(3)における反応が不十分であった

CMC を CMC-Na に戻す際に，炭酸ナトリウムを用いたが，より強い塩基性を持つ水酸化ナトリウムを用いることで十分に反応させられる可能性がある．

4. 今後の展望

CMC-Na の合成において，市販品のような接着強度の大きい物質は得られなかった．今後，より接着強度の大きい CMC-Na の合成を行うために反応条件の変更を検討していこうと思う．また，実験Ⅱ-方法(ⅰ)のように 2 段階で CMC-Na を合成し，実験Ⅱ-方法(ⅱ)との比較も行いたい．

5. 参考文献

1) 渡辺鋼市郎,“Na-CMC とその用途”，生産研究，**12**，218-221(1960)

2) 西内豊道 他，”澱粉製造における廃棄物の利用(第 1 報)”，澱粉工業学会誌，16，87-91(1968)

3) 田中豊，”CMC 業界の動向”，繊維と工業，**22**，152-157(1966)