

# 有機溶媒・水混合溶媒による木材のカルボキシメチル化

本 間 千 晶      中 野 隆 人\*

## Carboxymethylation of Wood in Organic Solvent-Water Reaction Media

Sensho HONMA      Takato NAKANO

Studies were made on the effects of solvents on carboxymethylation of wood in various organic solvent-water solutions containing sodium hydroxide (NaOH) and sodium monochloroacetate ( $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ ). The amounts of introduced carboxymethyl groups were evaluated from the absorbance ratios of infrared spectra. It was found that dimethylsulfoxide (DMSO), hexamethylphosphorotriamide, 1, 1, 3, 3,-tetramethylurea and N-methylacetamide can be used as solvents of carboxymethylation. Also by studying reactions in a mixture of DMSO and water, it was found that the optimum condition was obtained when the molar ratio of NaOH to  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  is 1:1, and that of DMSO to water. is 7:3.

水酸化ナトリウム (NaOH) とモノクロル酢酸ナトリウム ( $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ ) をカルボキシメチル (CM) 化剤として含む各種水混合溶媒を用いて、木材へのCM基導入反応に対する溶媒および反応条件の影響について検討した。使用した溶媒は水と6種の有機溶媒 [ジメチルスルホキシド (DMSO), テトラメチル尿素 (TMU), ジメチルホルムアミド (DMF), ジメチルアセトアミド (DMAc), ヘキサメチルホスホリックトリアミド (HMPA), N - メチルアセトアミド (MAc) ] の混合物である。これらのうちDMSO, HMPA, TMU, MAcを用いた場合にCM基が導入された。さらにDMSO・水混合溶媒を用いて最適条件を検討した結果, NaOH /  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$  = 1 / 1の時置換度が最大値をとり, 等モル原則がほぼ成り立つこと, DMSO / 水 = 7 / 3の比率において最大値をとることが判明した。

### 1. はじめに

セルロースのCM化反応は一般に高アルカリ濃度で行われており、木材にこれを適用した場合、材の著しい変形が避けられなかった。このことは、ブロック状木材のCM化法としては適さないことを意味する。しかし、既報<sup>1)</sup>において、エタノール・水混合溶媒を

用いることによって、低アルカリ濃度での木材のCM化が可能であることを報告した。

セルロースのCM化については、早川等が、エタノール以外に、アセトン、ベンゼン、イソプロパノールと水との混合溶媒を用いた例を報告している<sup>2)</sup>。しかしこれらの方法は、いずれも高アルカリ濃度での反応で

あることや、多段反応であることからブロック状の木材には適用できない。ブロック木材を用いて反応を行う場合、エタノール同様、CM化剤存在下で、水とよく混合する溶媒を選択することが必要である。本報では、前報の結果を踏まえてエタノール以外の極性溶媒を用いたCM化反応を試み、溶媒の性状の相違が、反応に及ぼす影響について考察した。

なお、本報告は第41回日本木材学会大会における発表内容の要旨である。

## 2. 実験

### 2.1 試料

供試材として0.1(L) × 7(R) × 1(T) (cm)の形状のシナノキ (*Tilia japonica* Simk.) を使用した。

### 2.2 CM化処理

溶媒として、DMSO, TMU, DMF, DMAc, HMPA, MAc を用いた。CM化剤は、所定モル比率のNaOH / ClCH<sub>2</sub>COONaを、上記溶媒と蒸留水を所定比率に混合した混合液に溶解し、調製した。

CM化処理は以下の手順で行った。CM化剤を試片に減圧注入し、30分間浸漬した。その後容器を密栓し、ウォーターバス中で、60℃, 2時間反応させた。反応終了後5%酢酸水溶液中で洗浄した後、蒸留水で十分

洗浄し、105℃で24時間減圧乾燥した。なお、ClCH<sub>2</sub>COONaの代わりに酢酸ナトリウム (CH<sub>3</sub>COONa) を用いて同様の処理工程を経たものをコントロールとした。

### 2.3 金属塩処理

金属塩処理は次の手順で行った<sup>3)</sup>。105℃で、24時間減圧乾燥したCM化処理試料を、1.0mol / l 酢酸亜鉛 (Zn (OAc)<sub>2</sub>) 水溶液中に浸漬し、約30分間減圧注入した後、25℃の恒温水槽中で1時間反応させた。反応終了後十分水洗し、乾燥したものを試料とした。

### 2.4 CM基の確認と定量

CM基の確認は、赤外分光光度計を使用し、CM化木材及び金属塩処理したCM化木材の特性バンドの吸収強度の変化によった。すなわち、CM基導入によるカルボニル基 (>C=O) に基づく1735 cm<sup>-1</sup>の吸収強度の変化、およびZn (OAc)<sub>2</sub>処理後のカルボキシレート (-COO<sup>-</sup>) に基づく1595cm<sup>-1</sup>の吸収強度から評価した。赤外 (IR) スペクトルの測定は、KBr錠剤法により常法に従い行った。

CM基導入量は、IRスペクトルからリグニンのベンゼン環の吸収に帰属される1505cm<sup>-1</sup>と1595cm<sup>-1</sup>との吸光度比D<sub>1595</sub> / D<sub>1505</sub>を算出し、間接的に定量した。

第1表 使用溶媒による木材へのカルボキシメチル基導入量の相違 (IR吸光度比D<sub>1735</sub> / D<sub>1505</sub>, D<sub>1595</sub> / D<sub>1505</sub>の変化)

Table 1. Effects of the various solvents on the absorbance ratios of D1735 or D1595 to D1505

使用溶媒 solvents	Concentrations of solvents (wt. %)	D <sub>1735</sub> /D <sub>1505</sub>		D <sub>1595</sub> /D <sub>1505</sub>	
		CMW <sup>a)</sup>	CMW-Zn <sup>b)</sup>	CMW	CMW-Zn
Untreated	—	1.31	1.28	1.03	1.02
DMSO	70	0.97	0.63	0.98	1.31
Control	70	0.66	0.49	0.98	1.07
DMF	70	1.27	1.25	0.95	0.99
Control	70	0.95	0.92	0.98	1.04
DMAc	60	0.73	0.59	0.97	1.06
Control	60	0.66	0.53	1.01	1.05
MAc	70	0.80	0.59	1.01	1.13
Control	70	0.57	0.49	0.98	1.07
TMU	55	0.80	0.60	0.97	1.20
Control	55	0.61	0.53	0.98	1.03
HMPA	65	0.86	0.58	0.96	1.24
Control	65	0.64	0.54	0.97	1.06

a) CM 木材 (Carboxymethylated wood.)

b) 酢酸亜鉛処理試料 (After treatment with Zn (OAc)<sub>2</sub> solution.)

D<sub>1735</sub>, D<sub>1595</sub>, D<sub>1505</sub>はそれぞれ1735cm<sup>-1</sup>, 1595cm<sup>-1</sup>, 1505cm<sup>-1</sup>における吸光度を示す。

D<sub>1735</sub>, D<sub>1595</sub> and D<sub>1505</sub> are absorbance at 1735cm<sup>-1</sup>, 1595cm<sup>-1</sup> and 1505cm<sup>-1</sup>, respectively.

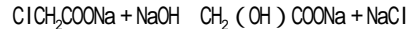
### 3 結果と考察

#### 3.1 混合溶媒によるCM化反応

溶媒の相違がCM化反応へおよび影響を検討するために、所定濃度の各種溶媒を用いてCM化を試みた。処理液の濃度は、NaOHを0.4mol/l、ClCH<sub>2</sub>COONaを0.4mol/lとした。反応条件は、反応温度が60℃、反応時間が2時間である。反応の結果を第1表に示す。処理木材の吸光度比D<sub>1735</sub>/D<sub>1505</sub>は、反応に用いた溶媒において0.73~1.27であった。これらCM化処理木材を、1.0mol/l濃度のZn(OAc)<sub>2</sub>水溶液で処理するとDMFを除く5種類の溶媒ではD<sub>1735</sub>/D<sub>1505</sub>は0.73~0.97から0.58~0.63と減少し、同時にD<sub>1595</sub>/D<sub>1505</sub>値は0.96~1.01から1.06~1.31に増大した。これは既報<sup>3)</sup>で報告したように、CM基末端のカルボキシル基に金属が結合したためである。DMFでは、これらの変化は起こらなかった。この結果から、DMFを除く5種類の溶媒でCM化が起こったと考えられる。

DMFを用いた処理で、反応が生じなかった原因は以下のように考えられる。IR等のデータより、ヘミセルロースがほとんど溶脱していないことが示されているが、このことは、ナトリウムがセルロースのOH基に吸着せず他の反応に消費された可能性を示唆す

る。これらの溶媒を用いた場合、主反応であるエーテル化より、むしろ次式に示すような副反応が促進されることが考えられる<sup>1,4)</sup>。



なお、HMPA、TMUなどの溶媒の場合、DMSOより低い置換度しか得られなかった要因は、溶媒の水への溶解性の低さによるものと考えられる。

#### 3.2 DMSO・水混合溶媒によるCM化反応

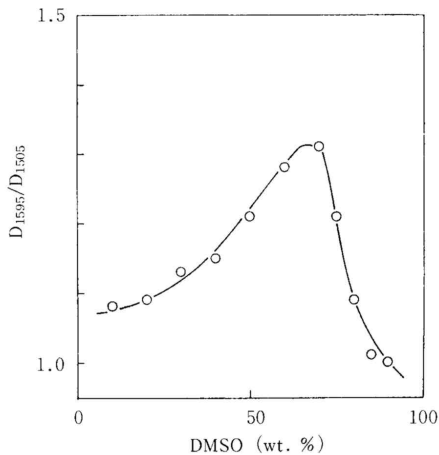
##### 3.2.1 DMSO濃度の影響

上記の結果から、最も反応性がよかったDMSOを用いて、CM化の最適条件を検討した。第1図に金属塩処理後の吸光度比D<sub>1595</sub>/D<sub>1505</sub>と、DMSO・水混合溶媒中のDMSO濃度との関係を示した。なお、処理液として、DMSO・水混合溶媒に対しNaOHを0.4mol/l、ClCH<sub>2</sub>COONaを0.4mol/lの割合で含むものを用いた。CM基の導入量はDMSO濃度の上昇にともない、70%を超えると急激に下降し、90%ではほとんどCM基が導入されない。すなわち、DMSO濃度が70%の時に最大値を示す。この結果は前報<sup>1)</sup>のエタノール・水混合溶媒の結果と異なる。エタノール・水混合溶媒では最大値は現れない。DMSO・水混合溶媒において最大値を有することは、早川等<sup>2)</sup>のCM化に関する報告で述べられているように有機溶媒が一定の濃度を超えると副反応が促進され、CM化が阻害されることが原因のひとつかも知れない。

##### 3.2.2 ClCH<sub>2</sub>COONaとNaOHのモル比の影響

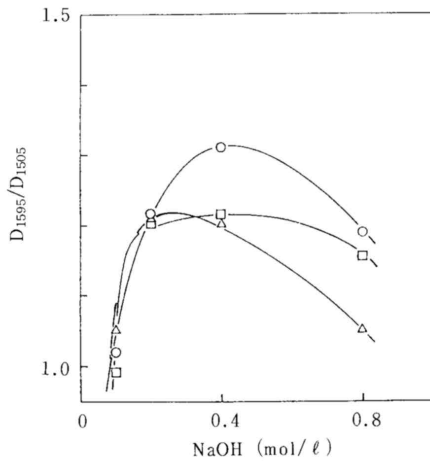
次に、ClCH<sub>2</sub>COONaとNaOHとのモル比の影響を検討した。なお、データは、金属塩処理後の吸光度比D<sub>1595</sub>/D<sub>1505</sub>で表した。

結果を第2図に示す。ClCH<sub>2</sub>COONa濃度が0.2, 0.4mol/lでは、それぞれNaOH濃度が0.2, 0.4mol/lの場合に最大値を示した。ClCH<sub>2</sub>COONa濃度0.8mol/lでは、NaOH0.4mol/lの場合に最大値を示した。また図には示していないが、反応温度を110℃に設定した場合にも同様の結果が得られた。さらにClCH<sub>2</sub>COONa濃度が0.1mol/lにおいては



第1図 カルボキシメチル基導入量に対するジメチルスルホキシド(DMSO)濃度の影響

Fig. 1. Effects of the concentrations of dimethylsulfoxide on the absorbance ratio of D<sub>1595</sub> to D<sub>1505</sub>



第2図 カルボキシメチル基導入量に対する、水酸化ナトリウム (NaOH) 濃度の影響

Fig. 2. Effects of the concentrations of sodium hydroxide on the absorbance ratio of  $D_{1595}$  to  $D_{1505}$

モノクロル酢酸ナトリウム濃度 (mol/l) :  $\Delta$ ; 0.2,  $\circ$ ; 0.4,  $\square$ ; 0.8.

Concentrations of sodium monochloroacetate (mol/l) :  $\Delta$ ; 0.2  $\circ$ ; 0.4  $\square$ ; 0.8

NaOH濃度が0.1mol/lの場合に最大値を示した。すなわち、 $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 濃度0.8mol/lを除き、 $\text{NaOH} / \text{ClCH}_2\text{COONa} = 1 / 1$ のとき最大値を示す。この結果は、既報<sup>1)</sup>の水・エタノールを用いたCM化反応において、 $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ とNaOHが、1/1の場合 (NaOH /  $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ では2/1のモル比) に最大のCM化度が得られたことと一致する。 $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ 濃度0.8mol/lにおける結果は、CM化剤中の溶質の溶解度が関係していると考えられる。

第2図に示した結果は、DMSO・水混合溶媒におい

ても、前報<sup>1)</sup>のエタノール・水混合溶媒と同様に、早川等<sup>4)</sup>の示した等モル原則が成立することを示している。以上のことから、DMSO・水混合溶媒によるCM化の最適条件は、DMSO濃度70%で等モル原則の成立する場合であると判断される。

今回の実験では、CM基導入量の定量に関しては、エタノールを溶媒として用いたときと異なり、 $D_{1735} / D_{1505}$ 値や中和滴定による置換度測定による定量ができず、 $D_{1595} / D_{1505}$ 値によって評価するという間接的な方法を用いた。従ってCM基導入量については、他の溶媒で得られた数値と直接比較することはできない。しかし、これらの結果から非プロトン性極性溶媒であるDMSOをはじめTMU、HMPA等によってもCM化反応は可能であることが判明した。

## 文 献

- 1) 中野隆人, 本間千晶, 江畑進, 松本章: 木材学会誌 36, 193 - 199 (1990)
- 2) 早川栄治, 森田弥左衛門: 東京工業試験所報告, 55, 177 - 221 (1960)
- 3) 中野隆人, 本間千晶, 江畑進, 松本章: 木材学会誌 36, 644 - 650 (1990)
- 4) 早川栄治, 小川敏男, 森田弥左衛門: 東京工業試験所報告, 49, 331 - 406 (1954)

- 利用部 化学加工科 -  
- \*性能部 接着塗装科 -  
(原稿受理 H5.3.24)