

セルロースおよび木材の 非加熱エーテル化

Etherification of Cellulose and Wood Materials without Heating

阿部 充
Mitsuru Abe

産業技術総合研究所 マルチマテリアル研究部門(主任研究員)
Multi-Materials Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)(Senior Researcher)

KEYWORD ▶

アルカリ水溶液

木材

エーテル化

非加熱

疎水化

はじめに

01

地球温暖化が大きな社会課題となっている昨今、木材などの天然資源のさらなる利活用に期待が寄せられている。木材は光合成によって成長するため、二酸化炭素を固定できる再生可能資源であるという特徴を有し、SDGsへの貢献が期待されるマテリアルの一つである。木材やその成分をそのまま使うことももちろん可能であるが、誘導体化などの化学処理を施してその性質を制御できれば、木材の欠点を補い、新たな機能を付与するなどの高付加価値化が可能となる。筆者らは、木質系資源の主成分で難溶性多糖類として知られるセルロースを溶解するイオン液体の開発過程において、優れたセルロース溶解能を有するアルカリ水溶液を見出し、さらに当該アルカリ水溶液が木材成分の誘導体化反応の溶媒としても有用であることを見出した。本稿では、セルロースや木材の誘導体化反応、具体的には、ベンジル化を中心とした種々のエーテル化反応に適用した研究事例について、筆者の取り組みを中心に紹介する。

いる¹⁻³⁾。筆者らは、イオンサイズが小さく、かつ分子内で電荷が局在化したアニオンを有するイオン液体がセルロースの溶解に有利であるという知見を基に、水酸化物イオンと有機カチオンの組み合わせを検証した。その結果、テトラブチルホスホニウム水酸化物(以下、 $P_{4,4,4,4}OH$)水溶液をはじめとする複数のオニウム型水酸化物が、水を含んだ状態で、室温でセルロースを溶解できることを見出した⁴⁻⁶⁾。ここで見出された $P_{4,4,4,4}OH$ などの水溶液は、狭義にはイオン液体ではなく、アルカリ水溶液の一種に分類される。しかしながら、イオン液体の化学構造と極性の関係に関する知見を基にデザインされたイオン構造を有すること、近年ではイオン液体と他成分の混合溶媒も多数検討されていることなどを踏まえると、イオン液体に類似した、いわば親戚のような関係にあると捉えることも可能であろう。本特集号はイオン液体に着目したものであるが、 $P_{4,4,4,4}OH$ 水溶液についての検討を紹介することをご容赦願いたい。

セルロースを溶解するイオン液体と アルカリ水溶液

02

イオン液体はその溶媒分子構造をデザインすることで種々の物性を制御できるデザイナー溶媒として知られ、難溶性多糖類であるセルロースを溶解するイオン液体も複数報告されて

セルロースの高効率エーテル化反応

03

$P_{4,4,4,4}OH$ 水溶液は非常に強力なプロトン受容能を有しており、それによってセルロースの水素結合ネットワークを切断して溶解する。なお、この水酸化物水溶液のプロトン受容能は、 H^1 NMR測定時の水由来シグナルの出現位置(ppm)を算出することで定量化できることも報告している⁶⁾。この強力なプロトン受容能は、セルロースの溶解のみならず、エーテル化反応(図1)を促進する

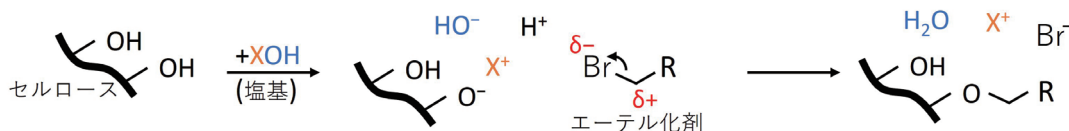


図1 エーテル化剤として臭化物を使用した、セルロースのエーテル化反応の概要。図中の“R”はアルキル基やベンジル基などの側鎖構造を示す。

可能性がある。図1においてXOHで示された塩基のプロトン受容能が高ければ、反応全体が促進されると期待される。そこで、 $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液を溶媒としたセルロースのエーテル化反応を検討した。

3.1ベンジル化

ベンジルセルロースは、液晶性を示す、熱軟化性や優れた疎水性を有する、などの特徴が報告されている⁷⁾。しかし、従来法では100℃程度で数時間の加熱撹拌が必要であり、反応効率に課題があった。これはすなわち、反応効率が改善されれば、当該マテリアルを様々な分野で利用できる可能性を示している。そこで、 $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液を用いたセルロースの高効率ベンジル化プロセスの開発に着手した⁸⁾。

反応プロセスの具体的な手順は以下の通りである。 $P_{4,4,4,4}$ OHの50%水溶液に、3 wt%となるようセルロース粉末を添加し、25℃で1時間撹拌することで均一透明な溶液を得た。その後、得られたセルロース溶液を撹拌しながら、ベンジル化試薬として臭化ベンジルを滴下した。

実験の結果、臭化ベンジルを滴下したのち1～2分が経過した段階で、溶液がわずかに熱を発しながら白濁した(図2a)。その後、10分が経過した段階で白色の粒状固体が分散している様子が確認され、撹拌を止めると容器の底に堆積した。得られた白色堆積物について種々の分光学的測定を行い、その化学構造を解析したところ、ベンジルセルロースであることが確認された。セ

ルロースは、その構成単位であるグルコース1ユニットにつき3つの水酸基を有するため、置換度の最大値は3である。なお、セルロースの繰り返し構造の単位は厳密にはグルコースではなく、2つのグルコースが繋がったセロビオースと呼ばれる構造である。しかしながら、誘導体化反応における置換度を表す際には、グルコースを基本構造とし、置換度の最大値を3とするのが一般的である。 $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液を溶媒として用い、25℃の環境下で白色析出物として回収されたベンジルセルロースの置換度を算出したところ、その値は2.5であった。同程度の置換度のベンジルセルロースを得るためには、従来法では長時間の加熱撹拌が必要であったことから、 $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液を溶媒として用いることで、効率的なベンジル化反応が達成されたと言える。また、種々の反応条件と置換度の関係を精査し、①臭化ベンジルの添加量は置換度に大きな影響を与えるが、グルコース1ユニットに対し9倍モル量(セルロースの水酸基に対し3等量)以上の添加は置換度の上昇に寄与しない(図2b)、②臭化ベンジルの添加後10分間で反応が終了する(図2c)、③反応溶液を加熱すると得られるベンジルセルロースの置換度が低下する(図2d)、といった傾向を確認している。

3.2アリル化

前節で述べたセルロースの誘導体化のプロセスは、ベンジル化以外の種々のエーテル化反応にも適用できると期待される。ここでは、一例としてアリル化を行った研究について紹介する⁹⁾。

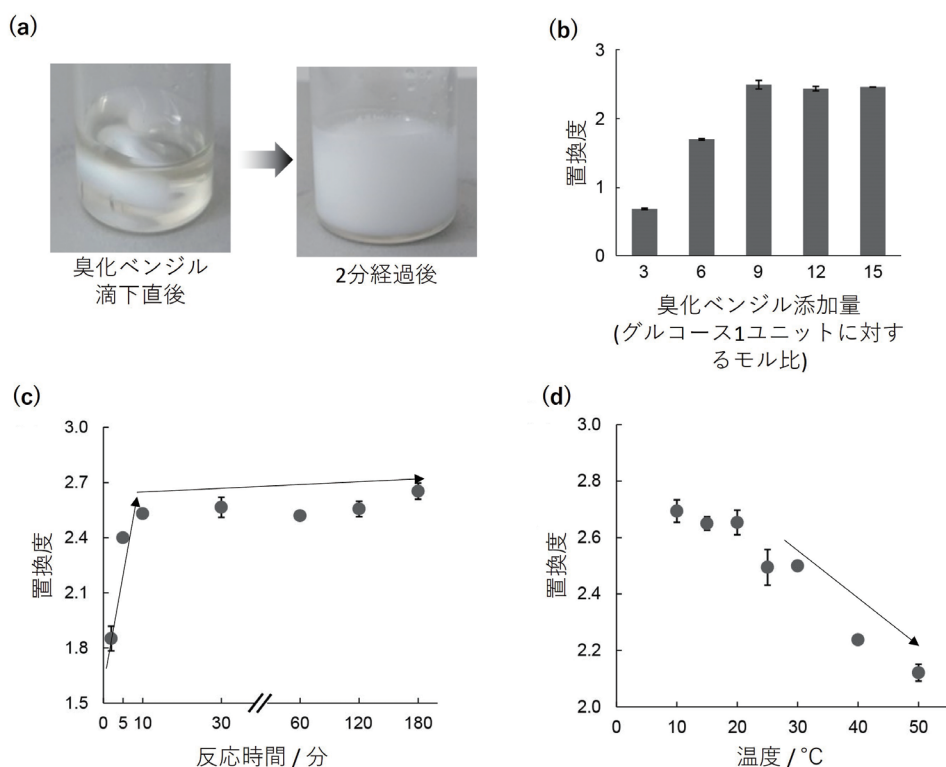


図2 ベンジル化反応時の溶液の外観(a)と、置換度と臭化ベンジル添加量(b)、処理時間(c)、処理時の温度(d)との関係。

基本的な実験の流れはベンジル化と同様であり、エーテル化試薬として臭化アリルを使用した(図3)。

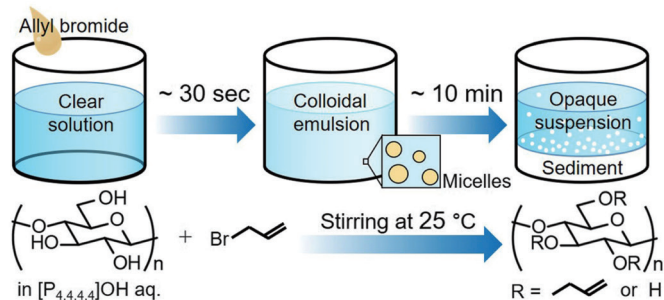


図3 セルロースのアリル化反応の概要。

アリル化剤の添加量、反応時間、反応温度の影響については、ベンジル化反応の場合とほぼ同様の傾向が確認された。一方で、検討した条件において得られたアリルセルロースの置換度の最大値は1.98であり、ベンジル化の場合よりも低かった。これは、得られるエーテル化セルロースの種類によって、反応溶液への溶解度が異なり、アリルセルロースの場合はベンジルセルロースよりも低置換度で析出したためであると考えられる。また、アリルセルロースについては、種々の有機溶媒への溶解性についても評価しており、興味深い結果が得られた(表1)。既存の報告では、アリルセルロースがテトラヒドロフラン(THF)やクロロホルムに溶解するためには、少なくとも2.5以上の置換度が必要とされていた¹⁰⁾。また、置換度が2.9に達した場合でも溶解しない例が確認されており、これについてはアリル基同士の結合などが影響している可能性が言及されている¹⁰⁾。一方で、筆者らが合成したアリルセルロースは、置換度2以下でクロロホルムに完全に溶解し、さらにTHFにおいては、置換度1.5でも均一に溶解した。原料として用いたセルロースの分子量は既存の報告とほぼ同じであり、また、アリル化反応に伴って分子量の低下などが生じていないことは確認している。以上から、アリルセルロースの溶解性の違いは、アリル基同士の結合などが生じにくい温和な条件下での短時間の処理プロセスであったことに起因する可能性がある。このように、P_{4,4,4,4}-OH水溶液を用いたエーテル化プロセスは、目的の誘導体化合物を迅速かつ簡便に合成できる点だけでなく、得られたエーテル化セルロースについて、新たな物性や特性が見出される可能性を有するという点でも特異的な誘導体化プロセスである。

表1 種々の有機溶媒に対するアリルセルロースの溶解性^{a)}

置換度 ^{b)}	DMSO	THF	ピリジン	クロロホルム	アセトン	トルエン
1.98	++ ^{c)}	++	++	++	++	+
1.53	++	++	++	-	-	-

^{a)} 濃度：1 wt%、温度：25 °C、攪拌時間：1時間。

^{b)} アリルセルロースの置換度。

^{c)} ++: 完全に溶解、+: 膨潤のみ、-: 不溶。

木材のベンジル化

04

木材の利活用を妨げる大きな要因のうち、腐る、割れるという問題については、いずれも水分が大きく影響する。木材に疎水性を付与できれば、カビやシロアリ等の被害を抑えられ、また、吸水と乾燥に伴う膨張、収縮の繰り返しによって生じる割れも抑制できる可能性がある。従来の木材疎水化技術として一般的なものには、樹脂含浸、アセチル化などの化学修飾、コーティングなどがあるが、いずれも処理の複雑さや効果の持続性に課題があった¹¹⁻¹³⁾。化学修飾の一例としてベンジル化も報告されており¹⁴⁾、木材に優れた疎水性を付与し、かつ効果が長期間持続するという利点を有する。本章では、セルロースの高効率ベンジル化プロセスの知見を基に、短時間で簡便に木材をベンジル化して疎水性を付与する手法を開発した事例を紹介する。

木材と一口に言っても、素材レベルによって扱いは大きく異なる。大まかに、①セルロースなどの構成成分、②粉末、③板材の3段階に分けられる。セルロースについては前章で述べた通り、非加熱下、十数分間程度でのベンジル化が達成されている。この技術を木粉や板材へと適用するにあたっては、新たに多数の要素を考慮しなければならない。まず、セルロースの場合は、P_{4,4,4,4}-OH水溶液に一旦セルロースを均一に溶解させ、その後にベンジル化試薬を滴下することで反応を開始した。しかしながら、木を対象とする場合は、当然ながら均一溶解させることはできない。正確には、対象が木粉であれば、均一溶解を伴うプロセスも選択肢の一つとなり得るが¹⁵⁾、板材に疎水性を付与するという目的での処理においては、必然的に固-液反応、すなわち不均一反応にならざるを得ない。さらには、セルロース以外の種々の成分の存在や、細胞壁などの微細構造、さらに大きな組織レベルでは年輪や放射組織と呼ばれる構造が存在し、これらが複雑に影響を与える可能性がある。そのため、処理の対象を①セルロース→②木粉→③板材、と段階を踏んで検討を重ね、各因子の影響を評価しながら検討を進めることが重要である。

4.1 木粉のベンジル化

木粉のベンジル化プロセスとして、木粉にNaOH水溶液またはP_{4,4,4,4}-OH水溶液を染み込ませ、ベンジル化試薬を加え、攪拌した後に洗浄するという非常にシンプルな手法を検討した¹⁶⁾。IRスペクトルのOH由来ピーク、ベンゼン環由来ピークを観察したところ、従来法のNaOH系では加熱しないと反応が進まなかったのに対し、P_{4,4,4,4}-OHを使用した場合は非加熱下でも水酸基がベンジル基に置換されていることが明らかになった。また、得られたベンジル化木粉は熱可塑性を示し、熱プレスによって半透明のフィルムが得られたことから、木粉にベンジル基が導入されたことが示唆された(図4)。

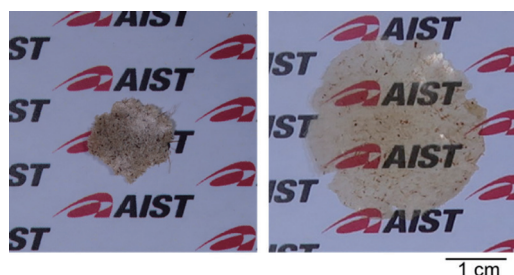


図4 未処理木粉(左)とベンジル化木粉(右)の160 °Cプレス後の様子。

置換度は反応効率を評価する際の重要な指標の一つだが、木材を対象とする場合はその算出が容易ではない。セルロース以外の種々の成分にも複数の水酸基が存在し、かつ、その水酸基の個数や単位重量当たりの存在比率が均一でないため、置換度の値を一律に算出することができない。そこで、IRのピーク強度からベンジル化度を推察する手法を用いた。具体的には、反応の前後でほとんど変化しないCHピークを基準として、OH由来ピークとベンゼン環由来(Bn)ピークの強度比を算出した。ベンジル化が進行すれば、OH/CHのピーク強度比は減少し、Bn/CHのピーク強度比は増大することになる。このような計算を行った結果、NaOH水溶液を用いて110 °Cの加熱撹拌を必要とした従来法に対し、 $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液を使用した場合は非加熱で同程度のベンジル化が進行したことが明らかになった。

また、詳細は論文¹⁶⁾に譲るが、ベンジル化剤の添加量、反応温度、アルカリ水溶液による前処理時間、ベンジル化反応の処理時間など、種々の反応条件がベンジル化反応の効率に与える影響を評価した。以上から、 $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液を用いることで、加熱せずに木粉を効率的にベンジル化することに成功した。

4.2 板材のベンジル化

本節では、板材表面の高効率ベンジル化を検討した例を紹介する。木材表面をベンジル化する手法としては、使用する薬剤や処理プロセスの異なる複数の報告例がある^{14,17)}。比較的簡便なものでも、110 °Cで2時間程度の処理が必要とされていた。筆者らは、より簡便で迅速な処理プロセスを開発するため、木材の

板目面を、2種類の薬剤、すなわち $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液とベンジル化試薬に順番に浸すだけの方法を検討し、得られた木材の外観や化学構造、疎水性などの物性について、従来法と比較して評価した¹⁸⁾。

ベンジル化反応の進行具合については、前節で紹介した木粉の場合と同様、IRスペクトルから算出した。NaOH水溶液を用いた従来法では、非加熱では反応が全く進行しなかったが、数時間の加熱撹拌を行うことで、木材表面の水酸基のおよそ8割がベンジル基に置換された。一方、 $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液を用いた場合は、非加熱下、20分間の処理で同程度のベンジル化反応が達成された。また、外観については、加熱を伴う従来法では板材が若干白く変色する傾向が見られた。さらに、ほぼ同様の条件での処理にもかかわらず板材が黒く変色する場合もあり、処理前の板材の外観を維持することは困難な課題の一つであった¹⁷⁾。一方、 $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液を用いた新手法では木材の外観にほとんど変化が見られず、外観を維持したままベンジル基を導入できることが示された。

次に、ベンジル化板材表面の疎水性を評価した。疎水性の指標として、板材表面に水を滴下し、1分後の接触角を評価した。その結果、ベンジル化処理を施していない木材においてはすぐに水が染み込んで接触角の値を算出できなかったのに対し、ベンジル化板材における1分後接触角は60°以上であった(図5)。また、ベンジル化板材は熱可塑性を示したことから、150 °Cで5分間の加熱処理を施したベンジル化-熱処理板材を調整し、同様に接触角測定を行った。その結果、滴下1分後の水の接触角は110°以上であった。これは、特別な薬剤や樹脂を染み込ませていない木材としては世界トップレベルの値である。なお、ベンジル化せずに熱処理のみを行った板材は未処理板材と同様すぐに水滴が染み込んで接触角を測定不能であったことも付記する。以上の結果から、非常に簡便な処理のみで板材に疎水性を付与できたことが示された。溶媒中での長時間の加熱撹拌などが不要であるため、大型部材の処理や、逆に特定の範囲のみに限った部分的な処理なども可能になると考えられ、幅広い分野での利用が期待できる。

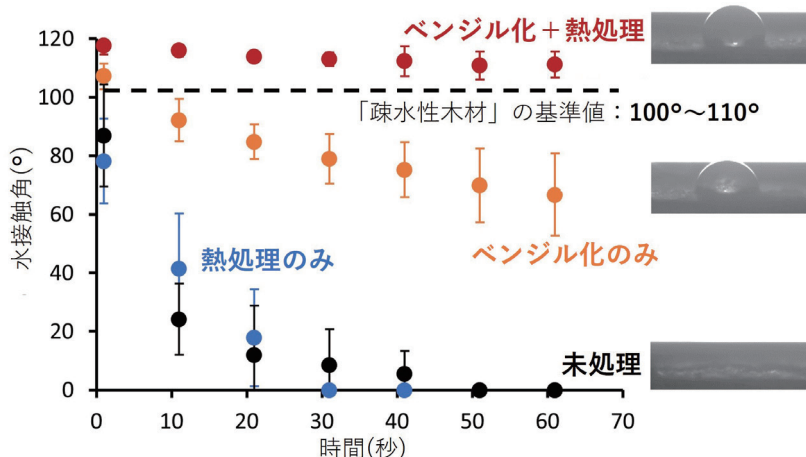


図5 板材表面(板目面)における水接触角の測定結果。

おわりに

05

本稿では、優れたセルロース溶解能を示すアルカリ水溶液について、セルロース及び木材のエーテル化反応の反応溶媒として適用した一連の研究を紹介した。ここで紹介した $P_{4,4,4,4}$ OH水溶液はあくまで難溶性多糖類であるセルロースの溶解を目的とした研究の中で見出されたものである。そのため、エーテル化反応におけるエーテル化試薬、誘導体化する対象となる多糖類や樹種、その組織構造によっては、より最適なイオン構造や、適切なプロセス条件が存在する可能性は大いにある。これらの一連の研究はまだ緒に就いたばかりであり、カチオン構造の安定化や薬剤コスト、環境負荷、LCAなど、改善すべき点も多く残されている。本稿が、イオン液体やアルカリ水溶液のポテンシャルを示す一例となると共に、木材のさらなる利活用に貢献するものとなれば幸いである。

参考文献

1. R. P. Swasloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 4974-4975.
2. Y. Fukaya, A. Sugimoto, and H. Ohno. Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formats. *Biomacromolecules*. 2006, 7, 12, 3295-3297.
3. Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, and H. Ohno. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions. *Green Chem.* 2008, 10, 44-46.
4. M. Abe, Y. Fukaya, and H. Ohno. Fast and facile dissolution of cellulose with tetrabutylphosphonium hydroxide containing 40 wt% water. *Chem. Commun.* 2012, 48, 1808-1810.
5. M. Abe, K. Kuroda, and H. Ohno. Maintenance-Free Cellulose Solvents Based on Onium Hydroxides. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015, 3, 1771-1776.
6. A. Tsurumaki, M. Tajima, M. Abe, D. Sato, and H. Ohno. Effect of the cation structure on cellulose dissolution in aqueous solutions of organic onium hydroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, 22, 22602-22608.
7. A. Isogai, A. Ishizu, and J. Nakano. Preparation of tri-O-benzylcellulose by the use of nonaqueous cellulose solvents. *J. Appl. Polym. Sci.* 1984, 29, 6, 2097-2109.
8. M. Abe, K. Sugimura, Y. Nishiyama, and Y. Nishio. Rapid Benzoylation of Cellulose in Tetra-n-butylphosphonium Hydroxide Aqueous Solution at Room Temperature. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5, 4505-4510.
9. M. Abe, K. Sugimura, and Y. Nishio. Rapid allylation of cellulose without heating in tetra-n-butylphosphonium hydroxide aqueous solution. *Cellulose*. 2020, 27, 6887-6896.
10. T. Heinze, T. Lincke, D. Fenn, and A. Koschella. Efficient allylation of cellulose in dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride trihydrate. *Polym. Bull.* 2008, 61, 1-9.
11. M. J. Spear, S. F. Curling, A. Dimitriou, and G. A. Ormondroyd. Review of functional treatments for modified wood. *Coatings*. 2021, 11, 3, 327.
12. M. Fredriksson. On wood-water interactions in the over-hygroscopic moisture range—Mechanisms, methods, and influence of wood modification. *Forests*. 2019, 10, 779.
13. C. A. Teacă and F. Tanasă. Wood surface modification—Classic and modern approaches in wood chemical treatment by esterification reactions. *Coatings*. 2020, 10, 629.
14. 木口 実, 山本幸一. エーテル化による木材の表面化学修飾 (第3報) ベンジル化による自己接着パーティクルボードの諸性質. *木材学会誌*. 1992, 38, 2, 150-158.
15. M. Abe, S. Yamanaka, H. Yamada, T. Yamada, and H. Ohno. Almost complete dissolution of woody biomass with tetra-n-butylphosphonium hydroxide aqueous solution at 60 °C. *Green Chem.* 2015, 17, 4432-4438.
16. M. Abe, M. Seki, T. Miki, and M. Nishida. Rapid benzylation of wood powder without heating. *Polymers*. 2021, 13, 1118.
17. 青木 務, 則元 京. 木材表面のプラスチック化. *木材研究・資料*. 1986, 22, 66-77.
18. M. Abe, M. Seki, T. Miki, and M. Nishida. Surface Hydrophobization of Block-Shaped Wood with Rapid Benzylation. *Forests*. 2021, 12, 1028.