

## セルロース溶媒中でアセチル化した木粉の溶解性

誌名	静岡大学農学部研究報告 = Reports of the Faculty of Agriculture, Shizuoka University
ISSN	05598850
著者	寺谷, 文之 山下, 武司 伊藤, 敦
巻/号	38号
掲載ページ	p. 21-28
発行年月	1988年3月

## セルロース溶媒中でアセチル化した木粉の溶解性

寺谷文之\*<sup>1</sup>・山下武司\*<sup>2</sup>・伊藤敦\*<sup>3</sup>・江尻昭宏\*<sup>4</sup>

(昭和63年10月30日受理)

## Solubility of Acetylated Wood Meal in Cellulose Solvents

Fumiyuki TERATANI,\*<sup>1</sup> Takeji YAMASHITA,\*<sup>2</sup> Atsushi ITO\*<sup>3</sup> and Akihiro EJIRI\*<sup>4</sup>

### Summary

Wood meals of softwood (*Abies homolepis* Sieb. et Zucc.) and hardwood (*Fagus crenata* Blume) were acetylated in nonaqueous solvent of cellulose and the solubilities of these acetylated woods in organic solvents were investigated.

(1) In the successive reaction of decrystallization and acetylation, acetyl chloride was more suitable than acetic anhydride in respect to less dose of reagent, high degree of acetylation and high yield.

(2) The pretreatments of wood such as partial delignification, microwave-irradiation, cooking in autoclave and explosion were effective on accelerating the acetylation reaction and the dissolution of acetylated wood.

(3) Sonication and heating at 180°C in solvent brought about the remarkable advancement in dissolving the acetylated wood.

(4) The almost complete dissolutions in dioxane were obtained for both acetylated soft and hardwood by using the most adequate pretreatment and dissolving process. However, the yield of the methanol-soluble fraction of dioxane-soluble material was influenced considerably with the difference of pretreatment.

(5) When the microwave-irradiated soft and hardwood which were acetylated in DMF-CHL-AcCl-PR system to 13~15% acetyl content, their solubilities in water reached to the maximum values, 59% and 40% respectively.

### 1. 緒 言

セルロースがジメチルスルホキシド (DMSO)-パラホルムアルデヒド (PF) 系に溶解することが発見されて以来,<sup>1)</sup>セルロースを非水溶媒中で溶解した後アセチル化する反応は、製法の簡素化及びアセテートの物性の向上をもたらす方法として広く研究されつつある。<sup>2-6)</sup>この反応に用いられるその他の非晶化溶媒系として、ジメチルホルムアミド (DMF)-クロラル (CHL) 系<sup>7,8)</sup>ジメチルアセトアミド (DMA)-PF系<sup>9,10)</sup>などが報告され、それぞれの系に

\*<sup>1</sup> 静岡大学農学部木材化学研究室

Laboratory of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Shizuoka Univ., 836 Ohya, Shizuoka, 422.

\*<sup>2</sup> 松岡紙業株式会社

Matsuoka Paper Trading Co., Ltd.

\*<sup>3</sup> 三井東圧化学株式会社

Mitsui Toatsu Chemical Co., Ltd.

\*<sup>4</sup> 富山県庁

Toyama Prefectural Office.

おけるアセチル化の特徴が明らかにされた。また、アシル化木材のプラスチック化及び溶液化に関する研究の一端として、アセチル化もとりあげられている。<sup>11)</sup>

著者らはバイオマスの有効利用の見地から、セルロースの水可溶性について検討し、低置換度セルロースアセテートの水可溶性条件を見出し、これをさらに木材へ適用する可能性について探求した。<sup>12)</sup>本研究では、アセチル化の条件とアセチル化木粉の有機溶媒及び水に対する溶解性について検討した。

## 2. 実 験

### 2.1 試料

ウラジロモミ脱脂木粉、ブナ木粉 (いずれも100~200メッシュ)、アカマツ及びブナのチップを爆砕処理したものをを用いた。

### 2.2 木粉の前処理

#### 2.2.1 脱リグニン

木粉1gに0.2N塩酸を含むジオキサン-水混液(9:1, v/v) 10mlを加え、90℃で3時間処理してろ過した。ジオキサン及びメタノールで順次洗浄し、風乾し、真空乾燥した。この処理によるウラジロモミ木粉の重量減少は19%であった。

#### 2.2.2 マイクロ波照射

木粉1gに溶媒50mlを加え、1~24時間浸漬した後、電子レンジ(日立MRO5600型、出力500W、週波数2450MHz)中で5~15分間処理した。水またはジオキサンを用いた場合は、ろ過、乾燥した。

#### 2.2.3 加圧蒸煮

木粉1gに水50mlを加え、オートクレーブ(容量100ml)を用いて7℃/分の速度で昇温させ、180℃で0.5時間保持した。室温まで放置冷却し、ろ過、乾燥した。処理による重量減少は、ウラジロモミでは17.5%、ブナでは18.3%であった。

#### 2.2.4 爆砕

チップを225℃-26kg/cm<sup>2</sup>の条件下で5分間処理し、爆砕した。脱水して真空乾燥した。

### 2.3 非晶化-アセチル化分離処理

#### 2.3.1 DMSO-CHL系による非晶化

木粉1gにDMSO 40ml及びCHL 5mlを加え、時々振とうしながら2日間処理した。5倍量の含水

メタノール中に投入し、2日間放置した後、ろ過しメタノールで洗浄し、乾燥した。

#### 2.3.2 Ac<sub>2</sub>O-PR系によるアセチル化

非晶化木粉1gに無水酢酸(Ac<sub>2</sub>O) 20ml及びピリジン(PR) 20mlを加え、100℃で2~4時間処理した。冷却後、冷水200ml中に投入し、ろ過、乾燥した。

#### 2.3.3 DMF-AcCl-PR系によるアセチル化

非晶化木粉1gにDMF 40ml、PR 2ml及び塩化アセチル(AcCl) 1.5mlを加え、100℃で2~4時間加熱し、前項と同様に処理した。

#### 2.3.4 DMSO-AcCl-PR系によるアセチル化

非晶化木粉1gにDMSO 20mlを加えて2時間放置し、PR 20mlを加え、AcCl 1.0~3.85mlを滴下した。室温で2日間かくはんした後、67%メタノール700ml中に投入し、ろ過した。ついで67%エタノール300ml中に投入し、ろ過、乾燥した。

### 2.4 非晶化-アセチル化連続処理

#### 2.4.1 DMF-CHL-AcCl-PR系処理

木粉1gにDMF 20ml、PR 3.8ml及びCHL 3.8mlを加え、室温で2日間かくはんした。PR 15mlを加え、冷却しながらAcCl 3.1mlを滴下し、室温で2日間反応させた。前項と同様に処理し、乾燥した。

#### 2.4.2 DMF-PF-AcCl-PR系処理

木粉1gにDMF 20ml及びPF 5gを加え、100℃で3時間反応させた後、130℃に昇温し、30分間保持して未反応PFを除去した。冷却し、前項と同様にPRとAcClによりアセチル化した。

### 2.5 アセチル基の定量

前報<sup>13)</sup>と同じアルカリけん化法により定量した。

### 2.6 アセチル化木粉の溶解性

#### 2.6.1 溶解

a. 還流 試料1gに溶媒50mlを加えて加熱し、2~4時間還流させた。

b. 加圧蒸煮 オートクレーブ中の試料に溶媒50mlを加え、180℃で30分間処理した。加熱に先立ち、水以外の場合は、窒素置換を行った。

#### c. 超音波処理

前報<sup>13)</sup>と同じ条件を用い、20~60分間処理した。

#### 2.6.2 溶解度

溶解処理後の不溶解残さを分離し、メタノールで

洗浄し、乾燥した。残さを除いた溶液を過剰のメタノール中に投入し、生じた沈澱を遠心分離し、乾燥してメタノール不溶画分とした。また、上澄液を蒸発乾固させ、メタノール可溶画分の重量を求めた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 非晶化-アセチル化分離方式について

木粉の非晶化に用いた試薬を除去することがアセチル化の進行に与える影響について検討した。前処理しないモミ木粉をDMSO-CHL系で非晶化し、洗浄し、乾燥した後、異なるアセチル化剤を用いて反応させた結果をTable 1に示す。同程度のアセチル含量に達するに要する試薬量は、無水酢酸よりも塩化アセチルの方が少ない。反応時間の延長により取量はかなり増加するが、アセチル含量はそれほど増加しない。全般的にアセチル含量から推測される取量より著しく低い値であったことから、分離方式ではヘミセルロースなどの一部の木材成分の溶脱が生じると考えられる。アセチル化木粉の溶解性も極めて低いが、概してクロロホルムよりもジオキサンの方が高い溶解力を示した。これらの結果から本研

究では主として非晶化-アセチル化連続方式を採用することとした。

#### 3.2 脱リグニン前処理の効果

アセチル化木粉の溶解性を増すための前処理の一つとして、脱リグニンの効果について検討した。脱リグニン率約60%のモミ木粉を非晶化-アセチル化連続方式により処理した結果をTable 2に示す。木粉の水酸基量を正確に定量することは困難であるが、概ね $1.6 \times 10^2 \text{ mol/g}$ と仮定すると、完全にアセチル化された場合のアセチル含量は約40%となるので、同表中の値は部分脱リグニン木粉がほぼ完全にアセチル化されたことを示唆する。

非晶化反応の直前に超音波処理を施した場合、アセチル含量は変化しないが、取量が著しく減少した。これは超音波処理により低分化した木材成分が反応媒質中に溶解したためと考えられる。また、非晶化直後に超音波処理した場合は取量が極端に低下するとともに、アセチル含量も低い値を示した。DMF-CHL系中でアセチル化すると、セルロースに結合したクロラルヘミアセチル水酸基がアセチル化されるが、<sup>8)</sup>超音波照射によりクロラルヘミ

Table 1. Effect of acylating process of the decrystallized fir wood meal on the solubility in organic solvents.

Reaction process* <sup>1</sup>	Acylating reagent ml/g	Reaction time h	Acetyl content %	Weight increase %	Solvent* <sup>2</sup>	Solubility* <sup>3</sup> %	MeOH-insoluble fraction %	MeOH-soluble fraction %
I	20	2	25.2	7.2	C	8.0	3.1	0
〃	〃	〃	〃	〃	D	13.0	10.6	—
〃	〃	4	35.0	29.3	C	10.6	1.8	7.6
〃	〃	〃	〃	〃	D	11.6	2.5	3.9
II	1.5	2	30.7	7.9	C	5.6	0	8.5
〃	〃	〃	〃	〃	D	4.9	0	8.8
〃	〃	4	31.2	21.1	C	9.5	0	8.5
〃	〃	〃	〃	〃	D	26.4	19.3	13.8
III	2.3	2	29.9	32.0	C	3.8	0	4.3
〃	〃	〃	〃	〃	D	5.7	0	10.1
〃	〃	〃	〃	〃	M	5.3	0	0.5

\*<sup>1</sup> Separative acetylation of wood meal decrystallized by DMSO-CHL system.

I : AC<sub>2</sub>O-PR, II : DMF-AcCl-PR, III : DMSO-AcCl-PR systems.

\*<sup>2</sup> C : chloroform, D : dioxane, M : dichloromethane-ethanol (9 : 1).

\*<sup>3</sup> Dissolution under refluxing for 4h.

アセタール結合が開裂したことを推測させる。

溶解性は未処理木粉に比べてかなり向上し、30分間の超音波処理と還流処理を組合せることにより、ジオキサンへの溶解度を52%に高めることができた。

### 3.3 マイクロ波照射前処理の効果

化学的部分脱リグニンによるセルロースミクロフィブリルの緩徐な解放に対して、マイクロ波照射

は内部加熱によるリグニンネットワークの部分的破壊の効果が期待される。Table 3にマイクロ波照射時間及び溶媒を変えて処理した結果を示す。アセチル化木粉の溶解に還流と超音波処理を組合せて用い、遠心分離した残さに再度同じ処理を施した。

DMSO中で照射した場合は、アセチル化木粉の収量が負の値を示し、調製中に大量の木材成分が溶出

Table 2. Dissolution of the acylated fir wood meal previously removed 61% of the original lignin.

Reaction process	Acetyl content %	Weight increase %	Dissolving method*3	Solvent	Solubility %	MeOH-soluble fraction %
IV*1	45.4	188.5	R4	C	31.7	29.3
〃	〃	〃	〃	D	33.1	34.0
〃	〃	〃	〃	M	21.7	20.0
〃	〃	〃	S0.5+R1	C	32.3	30.5
〃	〃	〃	〃	D	50.9	50.4
〃	〃	〃	〃	〃	52.4	52.0
IVa*2	45.0	86.3	〃	〃	33.8	33.5
IVb	38.0	28.0	R4	〃	26.5	28.5

\*1 Successive decrystallization and acetylation in DMF-CHL-AcCl-PR system.

\*2 Sonication was applied before (IVa) and after (IVb) decrystallization.

\*3 R: refluxing, S: Sonication, and the numerals indicate the period (h) of treatment.

Table 3. Effect of the pretreatment by microwave-irradiation in different media on the solubility of acylated fir wood meal.

Medium of irradiation	Irradiation time min	Acetyl content*1 %	Weight increase %	Solubility in dioxane*2 %
Water	5	48.4	154.7	28.8
〃	10	48.9	146.9	33.6
〃	15	49.6	155.0	39.3
Dioxane	5	46.3	149.6	38.2
〃	10	45.5	151.5	43.1
〃	15	55.5	160.7	40.3
Dimethyl formamide	0	45.1	214.0	42.2
〃	5	57.7	160.7	63.5
〃	10	53.1	138.9	49.6
〃	15	54.1	154.5	68.7
Dimethyl sulfoxide	5	38.1	-6.0	41.4
〃	10	34.5	-10.5	30.4

\*1 Reaction process: IV

\*2 Dissolving method: R2 + S0.3 and repetition with the undissolved fraction.

したと考えられ、また生成物のアセチル含量も低下した。水及びジオキサン中で照射した場合は、アセチル含量及び溶解性に顕著な差異が認められなかった。DMF 中での照射は最も良好な結果を与え、55%前後のアセチル含量を示すとともに、ジオキサン溶解性が一段と向上し64~69%に達した。アセチル含量が理論予想値をかなり超えているが、これはヘミアセチル結合しているクロラールがけん化に際して遊離し、ギ酸に酸化されてアルカリ消費量を増大させる<sup>8)</sup>ことに起因すると考えられ、定量法の改善の必要性を示唆している。しかしながら、マイクロ波照射は操作が簡単なうえ、非常に短時間で処理できるので、前処理として効果的と認められる。

### 3.4 各種の前処理の比較

前述した脱リグニン及びマイクロ波照射のほかに、細胞壁により激しい作用を及ぼすオートクレーブ蒸煮及び爆砕処理した試料について、針・広葉樹の比較検討を行った。連続方式により調製したアセチル化物の溶解性を向上させるために、オートクレーブ加熱、超音波処理、還流の組合せ溶解法を用いた。

アセチル化剤の添加量と生成物のアセチル含量との関係を Fig. 1 に示す。前処理を施すことによって少量の塩化アセチルにより高アセチル含量に到達す

ることが明瞭となった。しかし、マイクロ波照射したブナの場合は、アセチル含量30%以上に向上させることは困難のようである。

Table 4 についてアセチル含量42%以上の生成物を比較すると、蒸煮または爆砕による細胞壁構造の破壊の著しい試料では、重量増加が大きく、針・広葉樹間に大きな差異は認められなかった。溶解手段にオートクレーブ加熱を組み込むことにより、ジオキサン溶解性は著しく増大し、アセチル化木粉の90~95%が可溶となった。さらに、この可溶部のメタノール溶解性を比較すると、ジオキサンに高度に溶解した試料ほどメタノールによって沈澱する画分が増大する特徴を示した。

オートクレーブ処理による顕著な溶解効果は、ジオキサンによるソルボリス効果は小さいと考えられるので、脱アセチルによって生成する酢酸による加水分解の影響に基づくものであろう。実際にオートクレーブ処理後の不溶部のアセチル含量を測定した結果、ウラジロモミ、ブナともに1~2%程度の減少を認めた。可溶部についても同様と推定され、セルロース及びリグニンの低分子化を引起す根拠となり得る。

本研究で調製したアセチル化木粉のジオキサンへ

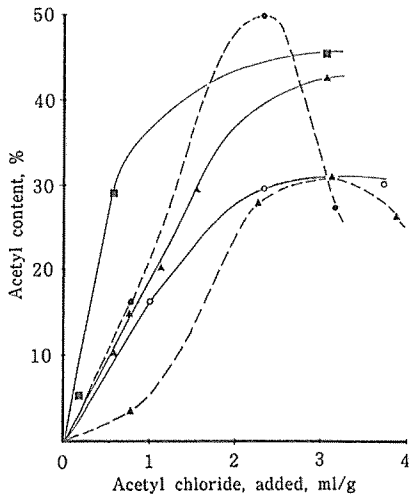


Fig. 1. Acetylations of softwood (Urajiromomi) and hardwood (Buna). Type of pretreatment: ○ none, ▲ microwave-irradiation, ■ partial delignification, ● autoclave-heating.

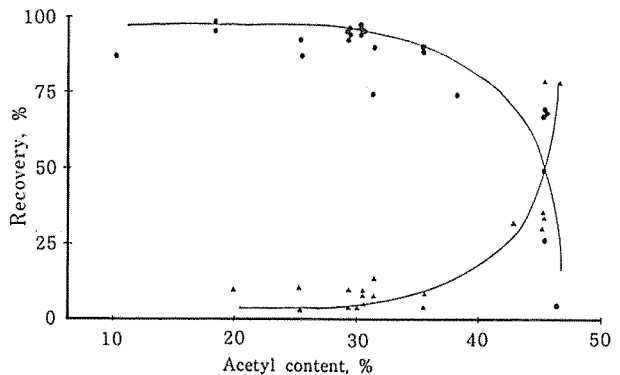


Fig. 2. Relation of acetyl content of acetylated softwood to the solubility in dioxane; ● insoluble fraction, ▲ dioxane-soluble and methanol-soluble fraction.

Table 4. Effect of various pretreatments on the solubility of wood meal acylated by the successive reaction process (IV).

Pretreatment	Wood species	Acetyl content %	Weight increase %	Solubility in dioxane* <sup>5</sup> %	MeOH-insoluble fraction %	MeOH-soluble fraction %
Delignifying* <sup>1</sup>	Fir	45.0	86.3	73.3	0	75.4
Microwave* <sup>2a</sup>	〃	42.5	142.4	92.5	76.9	12.7
irradiation	Beech	42.2	135.6	88.1	49.0	32.6
〃* <sup>2b</sup>	〃	32.5	79.8	37.9	0	28.9
Cooking in* <sup>3</sup>	Fir	46.7	183.9	95.5	18.1	76.9
autoclave	Beech	27.7	182.2	61.0	0	46.0
〃	〃	50.0	185.9	93.4	61.4	29.4
Exploding* <sup>4</sup>	Pine	42.3	184.0	86.4	—	—
〃	Beech	43.7	170.5	96.4	—	—

\*<sup>1</sup> Sonication was applied before decrystallization.\*<sup>2</sup> Irradiation for 5 min on wood meal in 8 ml ( a ) and 50 ml ( b ) of water.\*<sup>3</sup> Heating at 180°C for 0.5 h in autoclave.\*<sup>4</sup> Explosion after treating at 225°C—26Kg/cm<sup>2</sup> for 5 min.\*<sup>5</sup> Dissolution by cooking at 180°C in autoclave (A) for 0.5 h + S0.5 + R1.

Table 5. Water solubility of the acylated wood meal previously subjected to different pretreatments.

Wood species	Pretreatment	Reaction process	Acetyl content %	Weight increase %	Dissolving method	Solubility %	MeOH-soluble fraction %
Fir	Delignifying	IV	29.2	39.9	R4	4.9	4.0
〃	〃	〃	〃	〃	S1+R4	6.6	5.2
〃	Microwave	〃	10.0	15.1	A0.5+S0.3+R1	12.3	10.0
〃	irradiation	〃	15.0	21.0	〃	59.0	31.7
〃	〃	〃	20.0	34.5	〃	10.0	4.0
〃	〃	〃	29.5	62.8	〃	18.1	7.0
〃	〃	〃	42.5	142.4	〃	7.4	—
〃	〃	V* <sup>1</sup>	10.7	9.8	〃	13.1	10.9
Beech	〃	IV	13.4	14.4	〃	39.7	20.3
〃	〃	V	3.5	27.8	〃	39.2	22.0
〃	Cooking in	IV	15.9	17.5	〃	16.3	—
〃	autoclave	V	39.9	—	〃	18.2	—
〃	〃	〃	5.8	6.0	A0.5	6.6	1.4

\*<sup>1</sup> Successive decrystallization and acetylation in DMF-PF-AcCl-PR system.

の溶解性とアセチル含量との関係を一括して Fig. 2 に示す。一般的にアセチル含量35%程度までは溶解度25%を超えることはないが、それ以上にアセチル化が進むと、溶解性が向上し、同時にジオキサン可溶メタノール可溶画分も急激に増大した。

Fig. 3 に代表的な生成物の IR スペクトルを示す。CHL を用いて非晶化したアセチル化木粉の溶解画分のすべてに、C-Cl 振動に基づく特徴的な強い吸収 ( $790\text{cm}^{-1}$ )<sup>14)</sup> が認められた。ジオキサン不溶部は、前処理法とあまり関係なく、ほぼ同様のスペクトルを示したが、これらはアセチル化リグニンのそれと類似しており、芳香核に起因する吸収帯が観察された。メタノール可溶画分と不溶画分を比較すると、前者は  $860\text{cm}^{-1}$  に、後者は  $1450$  及び  $1500\text{cm}^{-1}$  にそれぞれ小さな吸収帯を示し、また前者のスペクトルはセルロースアセテートのそれに近似していた。ウラジロモミ及びブナの対応する画分のスペクトルの間に大きな相違はなく、全体的によく類似していることを確認した。

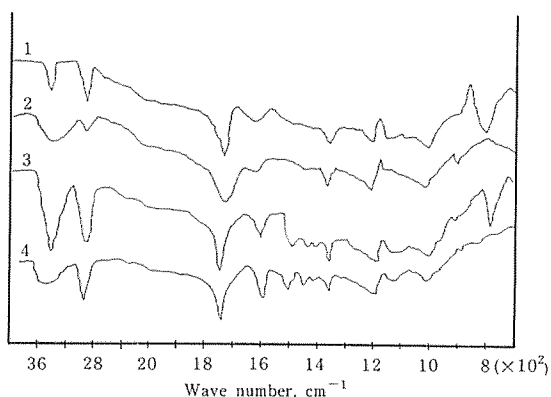


Fig. 3. IR spectra of the dioxane-soluble and methanol soluble fraction (1) and the dioxane-insoluble fraction (3) of acetylated softwood, cellulose acetate (2) and acetylated lignin (4).

### 3.5 アセチル化木粉の水溶性

前報<sup>12)</sup>において、DMSO-CHL系で非晶化し、ついで DMSO-PF-Ac<sub>2</sub>O-PR系でアセチル化する分離

方式によって、脱リグニン前処理したモミ木粉から約50%の水溶性物質が得られた。本研究では、その他の前処理を含め、連続方式を用いて検討を行ったが、その結果を Table 5 に示す。

モミでは、マイクロ波照射前処理したアセチル含量15%の試料が最高の水溶性(59%)を示した。ブナでは、同じ処理によってアセチル含量13%(DMF-CHL系)及び4%(DMF-PF系)の試料が40%の水溶性を示した。セルロースアセテートが水に溶解する最適のアセチル含量は11~16%であることから、木粉の場合も概ねこの範囲内にあると認められるが、DMF-PF-AcCl-PR系では非常に低いアセチル含量で可溶性となった。この原因について、非晶化反応において生成するメチロールセルロースのオキシメチレン鎖の長さが十分に大きく、適当に分布するならば可能と推察されるが、今後の検討が必要である。

## 4. 摘 要

ウラジロモミ、アカマツ、ブナの木粉などを非水系セルロース溶媒中でアセチル化し、有機溶媒及び水に対する溶解性について検討し、次の諸点を明らかにした。

- (1) 塩化アセチルを用いる非晶化-アセチル化連続方式は、薬品添加量、収量及びアセチル化度の観点からアセチル化木粉の調製に適している。
- (2) 部分脱リグニン、マイクロ波照射、加圧蒸煮、爆砕などの前処理は、アセチル化の促進及び溶解性の向上に効果的であった。
- (3) アセチル化木粉の溶媒中における超音波処理及びオートクレーブ加熱は、溶解性の著しい増大をもたらした。
- (4) 適切な前処理及び溶解法を用いた場合、ジオキサンに対する最高溶解度はモミ、ブナととも約96%であった。しかし、前処理の相違によりジオキサン可溶メタノール可溶画分の収量は著しく変動した。
- (5) マイクロ波照射前処理し、DMF-CHL-AcCl-PR系中で反応させたアセチル含量13~15%のアセチル化木粉は最高の水溶性を示し、モミでは59%、ブナでは40%の値に達した。



文 献

- 1) Nicolson, M. D., Johnson, D. C. and Haigh, F. C. : Appl. Polym. Symp., **28**, 931 (1976).
- 2) Shiraishi, N., Katayama, T. and Yokota, T. : Cellulose Chem. Technol., **12**, 429 (1978).
- 3) Seymour, R. B. and Johnson, D. C. : J. Polym. Sci., Polym. Chem., **16**, 1 (1978).
- 4) 荒井健一郎, 萩原允隆, 豆生田映司 : 織学誌, **34**, T-557 (1978).
- 5) Baker, T. J., Shroeder, L. R. and Johnson, D. C. : Cellulose Chem. Technol., **15**, 311 (1981).
- 6) Miyagi, Y., Shiraishi, N. and Yokota, T. : J. Wood Chem. Technol., **3**, 59 (1983).
- 7) Clermont, L. P. and Manery, N. : J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2773 (1977).
- 8) Isogai, A., Ishizu, A. and Nakano, J. : Cellulose Chem. Technol., **17**, 123 (1983).
- 9) Leoni, R. and Baldini, A. : Carbohydr. Polym., **2**, 298 (1982).
- 10) Terbojevich, M., Cosani, C. and Carraro, C. : Carbohydr. Polym., **5**, 351 (1985).
- 11) 白石信夫 : 木材学会誌, **32**, 755 (1986).
- 12) 寺谷文之, 山下武司, 伊藤敏彦 : 静大農研報, No. 36, 59 (1986).
- 13) El-Kafrawy, A. and Turbak, A. : J. Appl. Polym. Sci., **27**, 2445 (1982).