

硫化水素型合成温泉水処理による木材の化学修飾(第一報)

佐々木 陽^{*}、久保田 史^{**}、成田 榮一^{***}

- 1) C(1s)をガウス式によりピーク分割したばあい、前処理を行うことでC1の比率が減少しC2の比率が増加することが確認された。このことより、硫酸水溶液、合成温泉水、蒸留水の順で木材表面が加水分解され、親水性をもつことがわかった。
- 2) 合成温泉水で前処理された木材表面は加水分解され、親水性を持つため、アセチル化およびアリル化反応がすすむ。

キーワード：温泉水、アセチル化、アリル化

Production and Characterization of Woods Treated with Hot Spring Water (Part 1)

SASAKI Akira, KUBOTA Fumito and NARITA Eiichi

- 1) The rate of C1 decreased and the rate of C2 increased on the surface of treated woods with AHS(Artificial hot spring)-water. This tendency of treated woods happend in the following order: H_2SO_4 , AHS-water and Distilled water.
- 2) Treated woods with AHS-water, easily can make reaction as acetylation and allylation.

key words: hot spring water, acetylation, allylation

1 緒 言

未利用資源である間伐材の多くは針葉樹であり、その用途開発が非常に困難を極めている一方で、あらたに木材工業から排出される端材や樹皮、おがくずなどの産業廃棄物、都市空間から出る街路樹等の伐採樹、建築廃材などの処理も木質素材の有効利用という点で大きな社会的課題を生んでいる。そこで、これら未利用木材資源を対象とした、木材の高度加工技術が早急に求められているが、一般に木材を改質化する加工工程では大きなエネルギーが必要とされているため、製造コストも必然的に高くなり、結果的に市場性が出ない場合が多い。これらの問題を解決するためには、できるだけ省力化された新しい木材の加工工程を検討しなければならない。そこで本研究では環境に優しい資源として注目を集めている上に、総合的なエネルギー利用の可能な地熱エネルギーや地熱水の成分を活用した木材の改質化を試みた^{1),2)}。硫化水素型の地熱水には酸加水分解の作用があることから、セルロース系の素材を化学修飾する溶液としての可能性を持っているが、地熱水中の微

量成分が木質材料の改質化に与える影響をマクロ的な構造変化や結晶領域の変動で検討した事例はなく、また化学修飾する上での水酸基の反応性や可塑性、熱的流動性と接着性など、機能性木質素材を検討する上での基礎的な検証はほとんどなされていない。よって、本研究では硫化水素型地熱水による木質素材の改質化とそのメカニズムを明らかにすることを目的、化学修飾の可能性や改質化された木材から得られる新たな機能性材料について検討を加えた。

2 実験方法

2-1 木材試料

木材試料は岩手県北地区で伐採されたスギおよびナラを用い、木取りは木口面を $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 、厚さ 1.0 cm とした。スギの平均年輪は4本/2cm、ナラの平均孔圏幅は8本/2cmである。木材試料はいずれも屋外で6ヶ月以上自然乾燥された形態の安定した木材から採取したもので、これらを100メッシュ以下の粉末状にしたものをアセチル化³⁾およびアリル化試料

* 化学部

** (株) ニュートン

*** 岩手大学工学部

とした⁴⁾。

2-2 温泉水

本実験では同じ泉脈から得られた湯花を用いて調整した合成温泉水 (Artificial hot spring water: AHS-water) を用いた。合成温泉水は岩手県八幡平松川地区から産出する湯花 5.0 g を 1 dm³ の蒸留水に添加し、30 分間煮沸処理して得られた懸濁液のろ液を pH2.7 に調整したものである。合成温泉水と実際の温泉水の成分分析結果をを比較してみると温泉水には Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ イオンが、合成温泉水には Al²⁺、Fe²⁺、³⁺、SO₄²⁻ イオンがより多く含まれているが、温泉水の化学成分が不安定であること、および両溶液の pH が同じであること、並びに実際の温泉水と木材の処理効果について大きな差が見られなかったことから、本実験では温泉水の代わりに合成温泉水を用いることにした。

2-3 前処理

木材試料の前処理は還流冷却付きコニカルビーカーの中に合成温泉水 0.2 dm³ を入れ、木材試料を浸漬後、所定時間、煮沸して行った。処理された木材試料は 1.05℃ で 24 時間減圧乾燥したのちデシケーター内で保存し、次の化学修飾実験に用いた。なお、合成温泉水の効果と比較するために同じ pH の硫酸水溶液および蒸留水でも同様の前処理を行った。

2-4 アセチル化処理³⁾

前処理した木材試料は粉末化し、その 0.4 g を無水酢酸 20 cm³ 中でアセチル化した。すなわち所定の処理温度の 80℃～110℃ に達した時点で粉末状の試料を無水酢酸中に投入し反応を行った後、ガラス濾過器 (G4) で木粉を濾過し乾燥した。また、アセチル化率はアセチル化前後の重量増加率から求めた。

2-5 アリル処理⁴⁾

粉末状体の木材試料を水酸化ナトリウム水溶液 20 cm³ (重量パーセント 10, 20, 30, 40 %) に入れ、常温で所定時間浸漬させた後、この溶液に臭化アリル 20 cm³ を加え、60, 70, 80℃ で反応させた。その後試料は濾過しメタノール水溶液 (1:1) で繰り返し洗浄し、60℃ で減圧乾燥させた。副生成物除去の確認は濾液の以下の溶液に対する発色、沈殿の有無により行った。アリル化物はフロログリシノール 10% のエタノール溶液と濃塩酸混合溶液 (1:9) で、カセイソーダーはフェノールフタレンで、ハロゲン化物は硝酸銀で確認を行った。また、アリル化度の定量はヨウ素付加法で求めた。すなわちアリル化した試料をクロロホルムに溶解し、ヨウ素 50 g / エタノール 1 dm³ の溶液 20 cm³ を加え、暗所で一晩放置後ヨウ素を 0.1 N チオ硫酸ナトリウムで逆滴定し下記式から求めた。

$$\text{アリル化度} = 0.127 \times a \times N \times 100 / w$$

a : 逆滴定して求めたチオ硫酸ナトリウム水溶液の消費量 (cm³) , N : チオ硫酸ナトリウム水溶液の規定度 (0.1 N) , w : 試料の重量 (0.2 g)

2-6 XPS, FT-IR 分析

合成温泉水、硫酸水溶液および蒸留水で前処理された木材表面は X 線光電子分光分析 (XPS/ アルバックファイ(株)製) で表面分析を行った。この場合の XPS スペクトルの化学シフトは、C-C の結合炭素の結合エネルギー (284.28 eV) を基準とした。アリル、アセチル化された木材試料の化学修飾状態は赤外分光分析 (FT-IR/ 日本分光製、FT-IR 8900 型) で確認を行った。

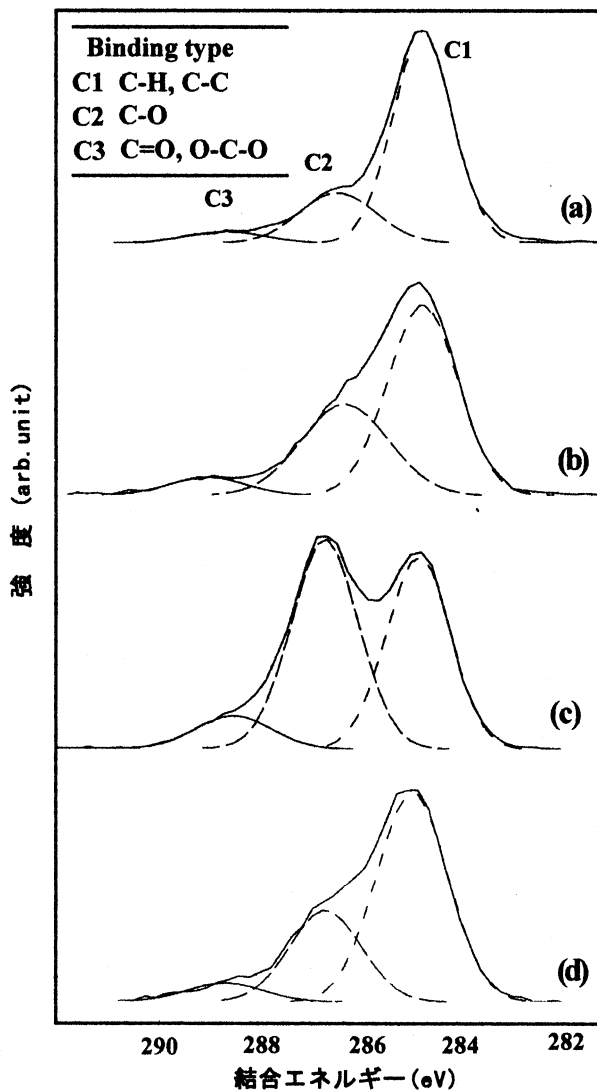


図1 96時間処理したナラ表面のC 1s軌道強度

(a): 未処理, (b): 合成温泉水処理,
(c): 硫酸水溶液処理, (d): 蒸留水処理.

3 結果と考察

3-1 前処理木材のXPS分析

蒸留水およびpH2.7に調整した合成温泉水、硫酸水溶液中で96時間煮沸処理したナラ材表面のC 1s軌道の結合エネルギーについて、XPSで解析を行った結果を図1に示す。また各軌道を285 eV付近のC-C、C-H結合に基づくピークをC1、287 eV付近のC-O結合に由来するピークをC2、289 eV付近のC=O、O-C-O結合に基づく

ピークをC3として示し、表1に各前処理条件ごとのC1, C2, C3のピーク値と面積比を示す。一般的にC1のピーク値は疎水性を意味し、C2は親水性を意味する。前処理を行うことでC1の比率は減少しC2の比率が高くなることから、加水分解と共に木材表面の親水性が向上しているのがわかる。その結果C2の比率は未処理、蒸留水、温泉水、硫酸水溶液処理の順に大きくなった。よって、前処理を行うことで木材表面の反応性が高くなることが推測された。

3-2 アセチル化された木材のFT-IR

スギの木粉試料を60~120℃の反応温度で2時間アセチル化した場合の反応後の重量変化を図2に示す。処理温度が高くなるにしたがい重量は直線的に増加し、また約90℃の反応温度を境に反応速度が変わっていることから、前処理した木粉のアセチル化は80℃と110℃の温度条件で行うことにした。110℃の温度条件でアセチル化したナラのFT-IRの結果を図3に示す。アセチル化処理することで

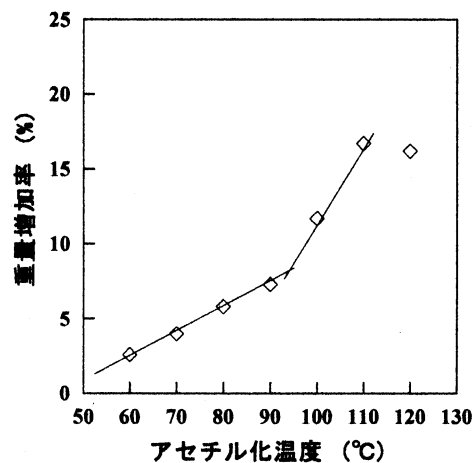


図2 アセチル化における温度の影響
処理時間: 2h.

1234 cm⁻¹ 付近の酢酸エステル (CH₃COOR)、1373 cm⁻¹ のアルカンメチル基の新たな吸収ピークが生じており、また1747 cm⁻¹のアセチル基 (C=O)はさらに吸収ピークを大きくしていることから、無水酢酸によるアセチル化が確認された。また処理温度が高いほうがそれぞれのピーク強度も強く現れた。このことはアセチル化による木粉の重量増加

の結果と傾向と一致する。合成温泉水および硫酸水溶液で木材を煮沸処理すると、木材は酸加水分解を受けて重量が減少する。減少したものの多くは加水分解されたヘミセルロースあるいはセルロースの一部であることが確認されているため、そのことはFT-IRの結果の1733 cm⁻¹のピークの減少として検証される。しかし、合成温泉水で処理した後に木粉をアセチル化した場合、逆にアセチル基の吸収ピークは大きくなっている。このことは、新たなアセチル基の導入を示唆しているが、前処理時間による大きな差は見られなかった。以上の結果から、木材は合成温泉水および硫酸水溶液によって加水分解されることによりヘミセルロースなどが分解、流出するため、そこに帰属する水酸基は減少する。よってアセチル化に要する水酸基の数は全体として減るものと思われるが、しかしFT-IRによる解析では合成温泉水、

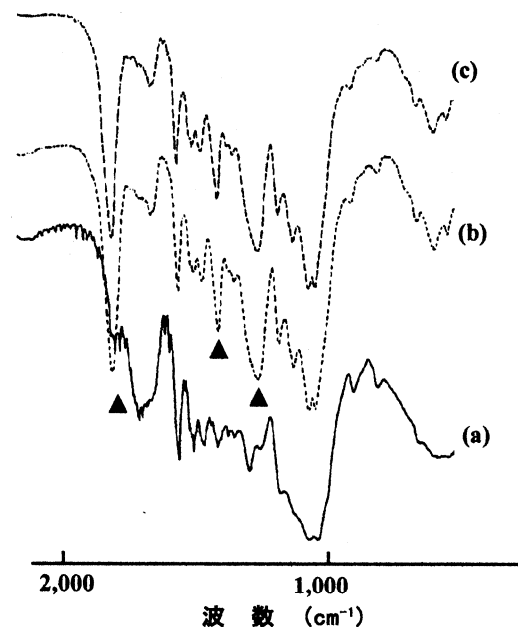


図3 合成温泉水処理されたスギのFT-IRスペクトル
アセチル化条件: 110℃, 2h.

(a): 未処理,
(b): 96時間処理後アセチル化,
(c): 144時間処理後アセチル化.

図1 96時間処理したナラ表面のC1s軌道強度

Treatment	Fractional area ^{a)}			Binding energy(eV)			FWHM ^{b)}			Chemical shift ^{c)} (eV)		
	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3	C1	C2	C3
Untreated	0.73	0.22	0.05	284.9	286.5	288.6	1.33	1.67	1.70	0.0	1.6	3.7
AHS-water	0.59	0.35	0.06	284.8	286.3	288.9	1.58	1.97	1.70	-0.1	1.4	4.0
H ₂ SO ₄	0.42	0.50	0.08	284.9	286.7	288.5	1.43	1.54	1.70	0.0	1.1	3.6
D-water ^{d)}	0.65	0.29	0.06	285.1	286.8	288.7	1.59	1.60	1.70	0.2	1.9	3.8

a) C1s ピークの構成比. b) 半価幅.

c) C1の結合エネルギー (284.9 eV) に対する各値の化学的シフト量.

d) 蒸留水.

硫酸水溶液で前処理を行った後のアセチル化処理により木材が十分にアセチル化されることが確認された。

3-3 アリル化された木材のFT-IR

アリル化度に対しアルカリ処理時間が大きな影響を与えないことを確認できているので、アルカリ処理とアリル化を同時に行う方法でアリル化処理を行った。合成温泉水および硫酸水溶液で24時間前処理を行いその後30%水酸化ナトリウム水溶液中で70℃、1.5時間でスギをアリル化した試料のFT-IRの結果を図4に示す。920 cm⁻¹付近に末端オレフィンのC-H面外伸縮振動、1655 cm⁻¹付近にビニル基のC=C伸縮振動、3080 cm⁻¹付近に末端ビニル基のC-H伸縮振動のピークとその増加が見られたことから木材試料のアリル化が確認された。

3-4 アリル化度

合成温泉水および硫酸水溶液で前処理したスギをNaOH濃度を変えてアリル化した場合のアリル化度を図5に示す。前処理時間の影響はアリル化時のNaOH濃度に依存し、30%濃度でアリル化した場合アリル化度は高いが前処理時間が長くなると、アリル化度は減少していく。20%濃度では前処理時間にほとんど影響を受けず、しかし10%濃度でアリル化した場合わずかにアリル化度の向上が見られた。またアリル化度に対する合成温泉水処理および硫酸水溶液処理の差は見られなかった。以上のことから、NaOH濃度が30%の場合、アリル化の反応温度は70℃で前処理時間が48時間以下の試料をアリル化することが望ましいことが分かった。

4 結 論

1) 前処理された木材のXPS分析によりC1の比率が減少しC2の比率が増加することが確認された。よって硫酸水溶液、温泉水、蒸留水の順で木材表面が加水分解され、親水性をもつことがわかった。また前処理によるO1sのピーク強度が高くなることから、木材表面の反応性の向上が示唆された。

2) 木材は合成温泉水および硫酸水溶液によって加水分解されることによりヘミセルロースなどが分解、流出するため、そこに帰属する水酸基は減少する。よってアセチル化、アリル化に要する水酸基の数は全体として減るものと思われたが、しかしFT-IRによる解析では合成温泉水、硫酸水溶液で前処理を行った後の、アセチル化およびアリル化処理で木材が十分にアセチル化、アリル化されることが確認された。よって硫化水素型合成温泉水による木材の前処理が、化学修飾の反応性に効果的に寄与することが確認された。

文 献

- 1) 佐々木 陽, 久保田 史, 高橋 亨, 梅津芳生, 成田榮一, 森 邦夫: 高分子論文集, 54 (5), 316 (1997).
- 2) 佐々木 陽, 蓬田 茂, 梅津芳生, 成田榮一, 森 邦夫: 高分子論文集, 56 (2), 61 (1999).

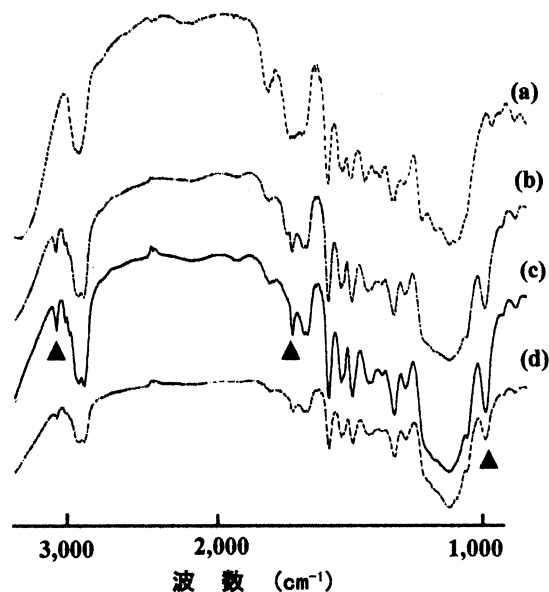


図4 アリル化されたスギのFT-IRスペクトル

(a): 未処理, (b): 未処理でアリル化,
(c): 合成温泉水で24時間処理後アリル化,
(d): 硫酸水溶液で24時間処理後アリル化.
アリル化条件: NaOH 30%, 70℃, 1.5h.

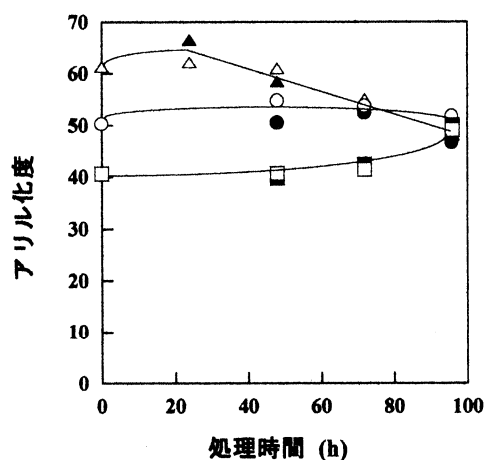


図5 処理時間とアリル化度の関係

NaOH 10% ■: 合成温泉水処理, □: 硫酸水溶液処理,
NaOH 20% ●: 合成温泉水処理, ○: 硫酸水溶液処理,
NaOH 30% ▲: 合成温泉水処理, △: 硫酸水溶液処理.

- 3) 青木 努ら: 木材研究資料, 15, 61 (1980).
- 4) 吉村三郎: 繊維学会誌, 21 (6), 317 (1965).