

- 研究要旨 -

リグノセルロースのヒドロゲル化 (第2報)

- リン酸基の構造 -

斎藤 直人 関 一人
青山 政和

Hydrogelation of Lignocellulosic Materials ()

- Structure of phosphate groups -

Naoto SAITO
Masakazu AOYAMA

Kazuto SEKI

Chemical properties and swelling behaviors of materials prepared from chlorite-treated wood meals by phosphorylation with phosphoric acid and urea were investigated. The ratio of phosphorus to nitrogen in the phosphorylated materials was 1 to 1. The ratio of phosphorus to acidic groups in their hydrogels was 1 to 2.

These results suggest that the structure of the substituted phosphate groups is mono-substituted ester. This structure presumably contributes to hydrogelation of the phosphorylated materials.

亜塩素酸塩処理木粉の尿素、リン酸によるリン酸エステル化物の化学特性および吸水性を検討した。エステル化物は、リンと窒素をモル比1:1で、リンと電解基をモル比1:2で含有した。これらの結果から、ヒドロゲルのリン酸基はモノエステル型構造であり、この構造がエステル化物のヒドロゲル化に寄与することが示唆された。

1. はじめに

前報¹⁾において、クラフトパルプ、サルファイトパルプおよび亜塩素酸塩(AC)処理木粉はリン酸エステル化により、それらの吸水能が大きく向上することを報告した。ここでは、AC処理トドマツ木粉のリン酸エステル化物の吸水能および化学特性を知り、導入されたリン酸基の構造を明らかにする。

脱脂トドマツ木粉(42-60メッシュ)を、Wiseの方法²⁾に従ってAC処理した。

2.2 リン酸エステル化

AC処理木粉2gを、尿素60gと所定量のオルトリン酸(リン酸)との混合物に加え、150℃で60分間エステル化した。反応後、内容物をG2ガラスフィルターでろ過し、アセトンおよび水で洗浄した。

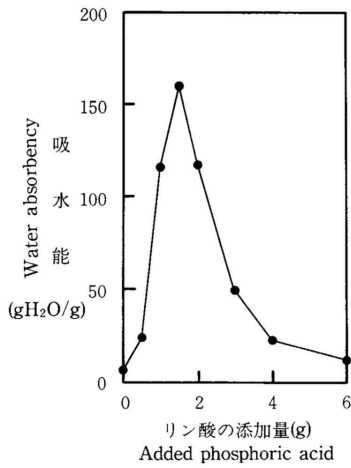
2.3 吸水量および一般分析

収率と吸水倍率は前報¹⁾に従い、重量比から算出した。リンと窒素は、リン-モリブデン酸吸光光度法とケル

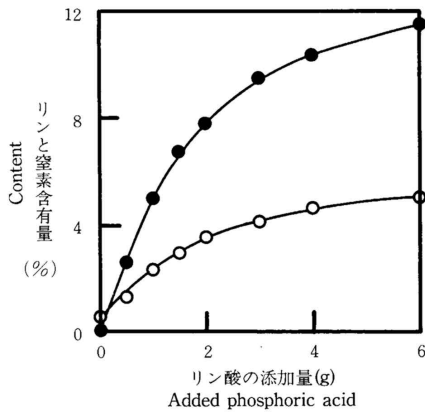
2. 実験方法

2.1 試料の調製

(林産学報 第3巻 第5号)



第1図 吸水能に及ぼすリン酸の添加量の影響
Fig. 1. Effect of added amounts of phosphoric acid on water absorbency



第2図 エステル化物のリンと窒素含有量に及ぼすリン酸の添加量の影響
Fig. 2. Effects of added amounts of phosphoric acid on phosphorus (●) and nitrogen (○) contents of phosphorylated products

ダール法で求めた。強弱両電解基密度は電導度滴定法で求めた。

3. 結果と考察

AC処理木粉2gを所定量(0~6g)のリン酸と尿素60gの混合物に加えてエステル化した。エステル化物の吸水能を求め、リン酸量と吸水能との関係を第1図に示した。リン酸を加えない場合は、エステル化物はゲル化しなかった。リン酸添加量が0~1gの範囲

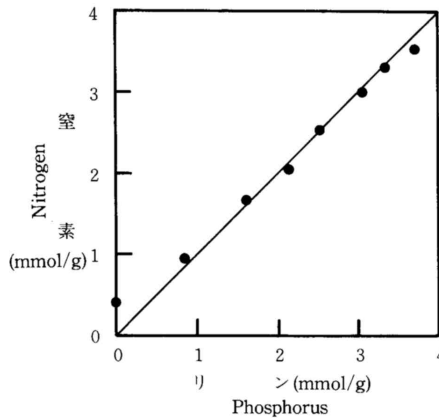
第1表 希塩酸および希アルカリ処理後のリンと窒素含有量

Table 1. Phosphorus and nitrogen contents of the phosphorylated products after scouring with dilute acid (pH2) and/or dilute alkaline solution (pH12)

Scouring treatments		Contents(mmol/g)	
Acid	Alkaline	Phosphorus	Nitrogen
-	-	1.57	1.60
-	+	1.43	0.16
+	-	1.58	0.19
+	+	1.40	0.14

+ : 洗浄処理あり Scoured, - : 洗浄処理なし Untreated.
注) リン酸エステル化物は、200mlの塩酸および水酸化ナトリウム溶液で洗浄後、十分に水洗した。

Note : Phosphorylated products(0.1g) were scouring with 200ml dilute hydrochloric acid(pH 2) and/or dilute sodium hydroxide solution (pH 12), then washed thoroughly with water.



第3図 エステル化物のリンと窒素含有量の関係

Fig. 3. Phosphorus and nitrogen in phosphorylated products

注) 斜線はリンと窒素含有量の等量を示す。

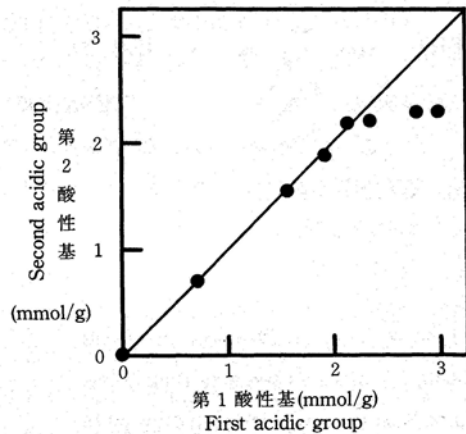
Note : The slant line indicates equivalent amounts of phosphorus and nitrogen .

では、リン酸の増加に伴ってエステル化物の吸水能が増加し、1.5gのとき最も高い値(159gH₂O/g)を示した。しかし、1.5g以上の添加では、吸水能が大きく減少した。これらの結果から、エステル化におけるリン酸の添加量が、エステル化物の吸水能に影響することが認められた。

ここでエステル化におけるリン酸の添加量と、リンおよび窒素量の関係を第2図に示した。リン酸量の増加に伴って、リンと窒素の含有量が増加した。なお、エステル化物を希塩酸や希アルカリで洗浄すると、ゲ

ル中の窒素は減少するが(第1表), ゲル状を示した。このことから, ゲル形成に比較的影響しない状態で, 窒素が存在すると思われる。

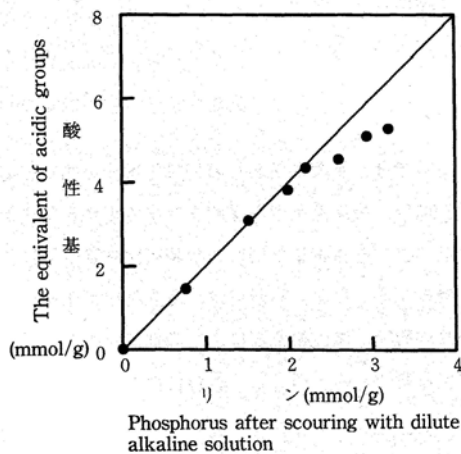
エステル化物のリンと窒素量の関係を第3図に示した。リンと窒素のモル比は1:1で示された。また, エステル化物の強弱両電解基密度は, 2mmol/gまで



第4図 エステル化物の酸性基

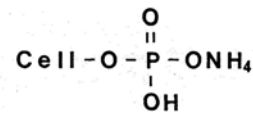
Fig. 4. Two acidic groups in phosphorylated products

注) 斜線は第1,第2酸性基の等量を示す。
Note: The slant line indicates equivalent amounts of each type of groups.

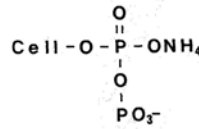


第5図 エステル化物のリン含有量と酸性基の関係
Fig. 5. Relationship between phosphorus and acidic groups in phosphorylated products

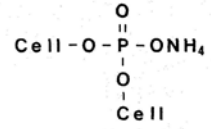
注) 斜線はリン含有量と酸性基のモル1:2を示す。
Note: The slant line indicates that the ratio of equivalent amounts of phosphorus and acidic groups which are given as total sodium hydroxide equivalents correspond to 1:2.



(I)



(II)



(III)

の範囲では, 強弱両電解基密度比が1:1で示された。

(第4図)。さらに, 電解基密度とリン量の関係がモル比2:1(第5図)であることから, 得られたヒドロゲル中のリン酸基は, モノエステル型の架橋結合を有しない, 二塩基性エステル型と推定される(I)。この構造がエステル化物のヒドロゲル化に寄与すると思われる。また, この構造であるため, 希塩酸や希アルカリによる洗浄で, 窒素は安易にゲル中からアンモニアとして放出されることが考えられる。

しかし, リンの含有率が高いエステル化物では, 強電解基密度が高くなり, 付与される吸水能も低下した。弱電解基密度が2mmol/g以上では, 架橋構造(II, III)が形成され, この構造が膨潤を束縛するために吸水能が低下すると思われる。

なお, 本報は第41回日本木材学会大会(1991年4月, 松江)で発表し, 詳細は木材学会誌(1992年, 38巻4号)³⁾に掲載されている。

文献

- 1) 斎藤直人, 関 一人, 青山政和: 織学誌, 47, 255 (1991)
- 2) Wise, L. E., M. Murphy, and A. A. D'Addieco: *Paper Trade J.*, 122 (2), 35 (1946)
- 3) Saito, N., K. Seki, and M. Aoyama: *Mokuzai Gakkaishi*, 38, 382 (1992)

—利用部 成分利用科—
(原稿受理 平4. 4. 21)