

# リグノセルロースのヒドロゲル化（第6報）

—リン酸化物の吸水特性—

齋藤 直人 青山 政和  
清水 祐一\*<sup>1</sup> 高井 光男\*<sup>2</sup> 林 治助\*<sup>2</sup>

## Hydrogelation of Lignocellulosic Materials (VI) —Water absorbency characteristics of phosphorylated materials—

Naoto SAITO Masakazu AOYAMA  
Yuichi SHIMIZU\*<sup>1</sup> Mitsuo TAKAI\*<sup>2</sup> Jisuke HAYASHI\*<sup>2</sup>

Studies were made on effects of ions and solvents upon the water absorbency of phosphorylated products prepared from lignocellulosic materials. It was found that the water absorbency became smaller as a result of adding ions and organic solvents. The product showed volume-phase transition in a solution of 56% acetone and shrank considerably. From these results, it can be concluded that the electrolytic dissociation of phosphate groups contributes to high water absorbency.

*Keywords*: ion, lignocellulosic, phosphate, water absorbency.

イオン, リグノセルロース, リン酸基, 吸水能

イオンや溶媒などの要因が、木質材料のリン酸化物の吸水能に及ぼす影響を調べた。塩や有機溶媒の混入によって、リン酸化物の吸水性は著しく低下した。また、アセトン-水56% (v/v) で体積相転移を示し、リン酸化物は著しく収縮した。リン酸化物の吸水機構がリン酸基の解離に基づき、塩や有機溶媒の混入がその解離を抑制し、吸水能が低下するものと思われる。

### 1. はじめに

亜塩素酸塩 (AC) 処理木粉をリン酸化すると、純水中で膨潤し、ヒドロゲル化する<sup>1)</sup>。これまで、マイクロフィブリル化による多孔構造の発達<sup>2)</sup>が、リン酸化物の高吸水性に寄与することを明らかにした<sup>2)</sup>。AC処理木粉のリン酸化物の保水原理は、マイクロフィブリルセルロース<sup>3)</sup>のそれに類するが、リン酸化物はリン酸基<sup>4)</sup>を有することで浸透圧が高く、より高い吸水性を示すと思われる。一方、リン酸基の導入によってセルロー

スの重金属<sup>5, 6)</sup>、ウラン<sup>7)</sup>、その他<sup>8-11)</sup>に対するイオン捕集能の増加が知られる。このことは、リン酸化物の吸水能が、電解質溶液中で大きく変化することを示唆する。紙おむつ、生理用品などの衛生用材料が主な用途である高吸水性材料では、イオンを含む水溶液下の吸水能が重視される。そこで、リン酸化物の吸水能に及ぼすイオン濃度やその種類などの影響を調べた。さらに、リン酸化物の吸水能と有機溶媒および温度との関係を求めた。

2. 実験方法

2.1 リン酸化物の調製と吸水特性

脱脂トドマツ木粉をAC処理後、尿素-リン酸法でリン酸化した<sup>1)</sup>。なお、リン酸化物の吸水能は116 (g H<sub>2</sub>O/g)、リン含有量は4.8%であった。

2.2 塩添加およびpHの影響

所定量の塩化物(ナトリウム、カリウム、水素、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄)を含む水溶液90mlに、吸水状態のリン酸化物10g(乾物重量<sup>かくはん</sup>0.1g)を加え、10分間攪拌後、これをろ別して吸水量を求めた。

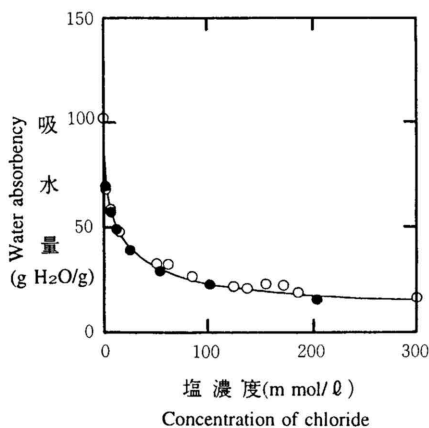
3. 結果と考察

3.1 塩が吸水性に及ぼす影響

所定の塩化物を含む水溶液にリン酸化物を加え、イオン濃度やその種類が吸水能に及ぼす影響を調べた。ナトリウムおよびカリウムイオンの添加により、リン酸化物の吸水能が大きく低下した(第1図)。吸水能が塩の種類よりも、その濃度に影響することが明らかであった。純水に対して1000 (g H<sub>2</sub>O/g) に及ぶポリアクリル酸塩系の吸水性材料の吸水能は、尿や血液に対して50 (g H<sub>2</sub>O/g) に低下する<sup>12)</sup>。吸水機構が浸透圧に基

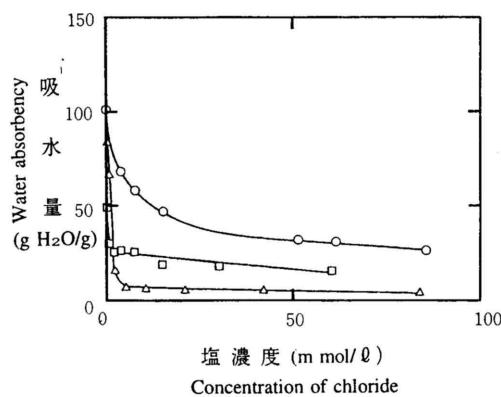
づき、溶液中のイオン濃度の増加によって、吸水性材料内の浸透圧が相対的に低下されるためである。リン酸化物も0.9% (154mmol/l) 食塩水に対する吸水能は23 (g H<sub>2</sub>O/g) に低下した。このことから、吸水機構はリン酸基の解離による浸透圧に基づき、塩の混入はその解離を阻害し、膨潤度を低下すると考える。

マグネシウムやアルミニウムなどの多価塩を加え、リン酸化物の吸水能に及ぼす影響を調べた(第2図)。1価の塩と同様に、添加量の増加に伴って吸水能が低下した。しかし、価数の多い塩が添加されるほど、低濃度の段階で吸水性も低下した。マグネシウムやアルミニウムなどの多価イオンがもたらす浸透圧の低下が、1価のイオンによるものよりも大きいと考える。なお、リン酸基はモノエステル型構造( )で<sup>4)</sup>、3価のアニオン基と言える。以前報告したリン含有量と吸水能との関係<sup>1)</sup>を、そのリン量をモル濃度で算出し、吸水能との関係を求めた。過剰量(リン含有量6.6%以上)の範囲でリンの導入によってもたらされる吸水能の低下は、リン含有量6.6%のリン酸化物へのアルミニウムや鉄など3価の塩を添加した場合の変化と一致した。これまで、リンの導入量が増加すると、ジエステルやトリエステル型の架橋構造が形成され、これ



第1図 ナトリウムおよびカリウム塩添加とリン酸化物の吸水性

Fig.1. Water absorbency of a phosphorylated product containing 4.8% phosphorus in a NaCl (○) or KCl (●) aqueous solution.



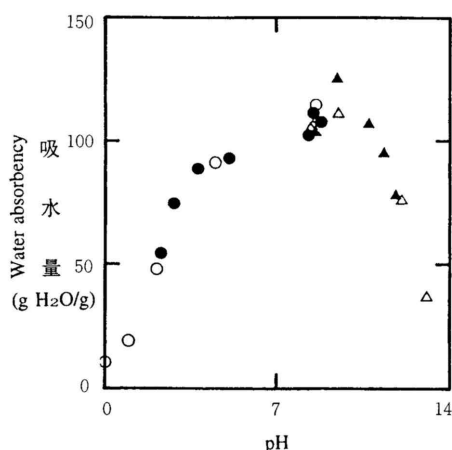
第2図 ナトリウム、マグネシウムおよびアルミニウム塩添加とリン酸化物の吸水性

Fig.2. Water absorbency of a phosphorylated product containing 4.8% phosphorus in a NaCl (○), MgCl<sub>2</sub> (△), or AlCl<sub>3</sub> (□) aqueous solution.

が膨潤を束縛することを報告している<sup>4)</sup>。多価の塩はリン酸化物の浸透圧を低下させるとともに、架橋構造を形成し、これがリン酸化物の膨潤を束縛して吸水能を低下させると考える。

### 3.2 pHの影響

リン酸化物のpHに対する吸水性を調べた(第3図)。尿素-リン酸で処理して得られるリン酸化物のリン酸基は、アンモニウムイオンを含む構造( )である<sup>4)</sup>。そして、アンモニウムイオンは酸やアルカリに対して不安定<sup>4)</sup>、この遊離により、リン酸化物は弱アルカリ性を示す。そのため、pH4-11の範囲の水溶液では、緩衝作用が生じpH10で安定した。そして、この範囲でリン酸化物は高吸水性を示した。一方、強酸や強アルカリ水溶液下では、吸水能が大きく低下した。多量のアニオン、カチオンイオンの混入により、浸透圧が低下し、リン酸化物の吸水能が低下したと思われる。なお、pH調整に用いた塩酸と酢酸、アンモニアと水酸化ナトリウムの相違は見られず、この結果からも、等価のイオン間ではリン酸化物の吸水能がイオンの種類よりも、イオン濃度に影響されることが認められた。



第3図 リン酸化物の吸水性と pH の関係  
Fig.3. Effects of pH on the water absorbency of a phosphorylated product containing 4.8% phosphorus.

注) pHは塩酸(○), 酢酸(●), 水酸化ナトリウム(△), アンモニア(▲)で調整した。

Legend: The pH was adjusted with hydrochloric acid (○), acetic acid (●), sodium hydroxide (△), or ammonia (▲).

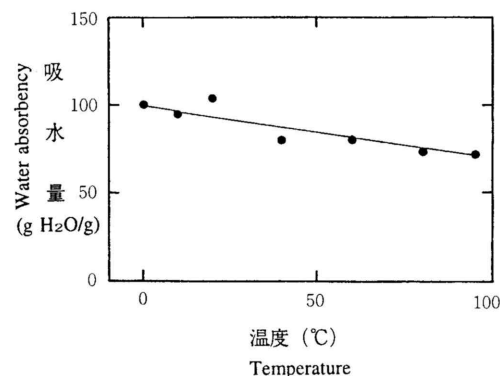
### 3.3 温度の影響

溶媒の温度変化に対するリン酸化物の吸水挙動を調べた。0~80 の範囲では、リン酸化物の吸水能に及ぼす影響は小さく(第4図)、-5 まで凍結しなかった。これよりも低温下では凍結するが、解凍後は再びゲル状となり、吸水能に変化は見られなかった。リン酸化物の高吸水能が、加熱や凍結では失なわれず、温度に対して安定であることから、その吸水機構はリン酸基の解離よりも、微細構造を主要因とすることが示唆された。

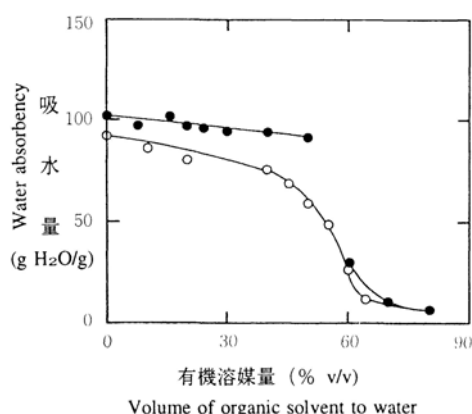
### 3.4 溶媒の影響

アセトンまたはエタノール-水の混合溶媒に対するリン酸化物の吸水挙動を調べた(第5図)。膨潤したリン酸化物に所定量のアセトンを添加すると、その増加に伴って吸水能が低下した。そして、アセトン容積比56% (v/v)で白濁し、ろ別されにくくなり、ろ過法による測定方法では吸水量が得られなかった。その後は、吸水能が大きく低下した。ここがリン酸化物のアセトンに対する体積相転移点である。このような転移点は、アクリルアミドとアクリル酸塩系の共重合体、ゼラチン、アガロースなどでも見られ、網目構造を有するゲルの特性である。また、このことは、アセトンを用いることで、膨潤したリン酸化物から水を容易に分離できることを示唆する。

エタノール-水の相転移点は明確でなく、エタノール



第4図 リン酸化物の吸水性と温度の関係  
Fig.4. Effects of temperatures on the water absorbency of a phosphorylated product containing 4.8% phosphorus.



第5図 アセトンおよびアルコール添加とリン酸化物の吸水性

Fig.5. Effects of the addition of acetone (●) or ethanol (○) on the water absorbency of a phosphorylated product containing 4.8% phosphorus.

容積比55%以上の添加で吸水能に大きな低下が見られた。アセトンでは置換後にリン酸化物は収縮したが、エタノールでは個々の繊維に収縮が見られるものの、膨潤時の容積がほぼ維持された。エタノールはプロトン受容性と供与性の両性を持ち、水に近い自己会合性の極性溶媒である。そのためにエタノールと水との交換がスムーズに行なわれ、膨潤時の容積がほぼ維持されると思われる。一方、アセトンはプロトン受容性のみを持つ溶媒であるため、水と置換するに伴い、それまでの多孔構造や水和に基づく3次元構造も奪われ、収縮すると考える。

#### 4. まとめ

これまで、リン酸化の過程で木材繊維が激しくフィブリル化され、これにより比表面積や比容積が増加して多孔構造が発達することで、リン酸化物がヒドロゲル化することを明らかにしてきた<sup>2)</sup>。そして、これらの結果から、リン酸化物の高吸水性はいくつかの要因によってもたらされ、リン酸基の導入による浸透圧の増加も、大きな要因の一つであることが示唆された。すなわち、多孔構造の発達したリン酸化物は、強固な水素結合とリン酸基によるイオン反発力とのバランスにより、超巨大分子集合体となってヒドロゲルを形成

すると思われる。なお、本報の詳細は木材学会誌<sup>13)</sup>に掲載されている。

#### 文献

- 1) 斎藤直人, 関 一人, 青山政和: 繊維学会誌, 49(4), 197-201(1993).
- 2) 斎藤直人, 清水祐一, 高井光男, 林 治助: 木材学会誌, 40(9), 937-942(1994).
- 3) 福井克任: *New Food Industry*, 27(6), 1-5(1985).
- 4) Saito, N.; Seki, K.; Aoyama, M.: *Mokuzai Gakkaishi*, 38(4), 382-385(1992).
- 5) 坂口孝司, 堀越孝雄, 中島 暉: 農芸化学, 53(5), 149-156(1979).
- 6) 寺田 進, 上田那須雄, 近藤紘一, 竹本喜一: 高分子化学, 29(327), 500-504(1972).
- 7) 坂口孝司, 堀越孝雄, 中島 暉: 農芸化学, 53(6), 211-217(1979).
- 8) Reid, J. D.; Mazzeno, Jr., L. W.; Buras, Jr., E. M.: *Ind. Eng. Chem.*, 41(12), 2831-2834(1949).
- 9) Daul, G. C.; Reid, J. D.; Reinhardt, R. M.: *ibid.*, 46(5), 1042-1045(1954).
- 10) Jurgens, J. F.; Reid, J. D.; Guthrie, J. D.: *Text. Res. J.*, 18, 42-44(1948).
- 11) Guthrie, J. D.: *Ind. Eng. Chem.*, 44(9), 2187-2189(1952).
- 12) 増田房義: “高吸水性ポリマー”, 共立出版, 1987, p. 51-80.
- 13) 斎藤直人, 青山政和, 清水祐一, 高井光男, 林 治助: 木材学会誌, 41(2), 179-185(1994).

—利用部 成分利用科—

—\*1 苫小牧工業高等専門学校—

—\*2 北海道大学大学院工学研究科—

(原稿受理 H7. 9. 13)