

- 研究要旨 -

リグノセルロースのヒドロゲル化 (第1報)

- ゲル化のための前処理 -

齋藤直人 関一人
青山政和

Hydrogelation of Lignocellulosic Materials ()

- Pretreatment for Gelation -

Naoto SAITO
Masakazu AOYAMA

Kazuto SEKI

Hydrogels were prepared from oxidized wood meals and chemical pulps by phosphorylation with phosphoric acid and urea. A transparent hydrogel obtained from chlorite-oxidized wood meals by phosphorylation was capable of absorbing 115 g H₂O/g absorbent.

リン酸と尿素によるリン酸エステル化で、酸化木粉および化学パルプからヒドロゲルが得られた。亜塩素酸塩で酸化後、エステル化して得られた透明なヒドロゲルは、吸水量115を有した。

1. はじめに

木材の高度利用化技術の一環として、吸水性による機能化に着目し、ヒドロゲル化を検討した。その結果、適当前処理とエステル化の組み合わせにより、木材、樹皮、ササなどのリグノセルロース類がゲル化することを見いだした。

本報では、ヒドロゲル化のための前処理条件と得られたゲルの吸水能について報告する。

2. 実験

2.1 試料

脱脂トドマツ木粉(42~60メッシュ)を酸化およびエステル化試料として用いた。トドマツチップ(20×15×3mm)をパルプ化試料として用いた。

2.2 前処理

2.2.1 酸化

亜塩素酸塩処理は Wise の方法¹⁾、過酢酸処理は Haas の方法²⁾に準じて行った。なお、過酢酸処理は、反応時間を1時間とした。

オゾン処理は気相法で行った。ナス型フラスコに含水率:55%に調整した木粉30g(絶乾重量)を入れ、これを回転させながら、オゾンを室温で1時間送入した。なお、オゾン送入量は2.2g/hrとした。その後、内容物をろ過し、1%水酸化ナトリウム水溶液、希塩酸、蒸留水で順次洗浄した。

2.2.2 パルプ化

クラフトパルプ(KP):3l容のオートクレーブにチップ300g(絶乾重量)を入れ、活性アルカリ80g/l、硫化度25%、液比5、最高温度170℃、到達時間1時間、保持時間1.5時間の条件で蒸解した。

サルファイトパルプ(SP):あらかじめ1時間煮沸処理したチップ300g(絶乾重量)を3l容のオー

トクレープに入れ, 結合亜硫酸1.5%, 全亜硫酸7.0% 液比5, 最高温度140, 到達時間1.5時間, 保持時間4時間の条件で蒸解した。

サーモメカニカルパルプ (TMP) :十分に湿潤したチップ500g (絶乾重量) をアスブルンド型ディファイブレータに充填し, 135 で4分間保持し, 3分間リファイニングした。

ケミサーモメカニカルパルプ (CTMP) :チップ400gを, 3%重亜硫酸ナトリウム水溶液中 (液比6) で一昼夜浸せきした。その後, オートクレープで, 最高温度145, 到達時間1時間, 保持時間25分間の条件で蒸解した。内容物は洗浄後, TMPと同様の方法で蒸解, 解繊した。

なお, 4種のパルプ化によって得られた蒸解物は洗浄後, 標準解繊機で解繊し, 12カットのスクリーンで精選した。パルプは粉碎して42~60メッシュに調製後, 希塩酸, 蒸留水で順次洗浄した。

2.3 リン酸エステル化

リン酸エステル化は, 尿素・リン酸法³⁾に準じて行った。すなわち, オルトリン酸1gと尿素60gを300

ml容三角フラスコ中で溶解し, これに木粉または前処理した風乾試料2gを加え, 150 のオイルバス中で1時間反応させた。反応後, 内容物を17G2のガラスフィルター (GF) でろ過し, 蒸溜水1l, アセトン500ml, 蒸溜水500mlで順次洗浄した。

2.4 吸水量の測定

乾物重量0.1gに相当する反応物に100mlの純水を加えて5分間攪拌後, 1G2のGFに移して10分間吸引ろ過し, 重量既知の1G3のGFに移して乾燥前の重量を秤量した。これを, 105 で一昼夜乾燥し, 乾燥前後の重量から吸水量を算出した。

2.5 一般分析

リグニンはEfflandの方法⁴⁾, カルボキシル基は酢酸カルシウム法⁵⁾により求めた。

3. 結果と考察

リン酸エステル化した酸化木粉とパルプの吸水能を第1表に示した。酸化を行わずに直接エステル化した木粉は, ゲル化しなかった。しかし, 亜塩素酸塩で前処理後, リン酸エステル化したものは高吸水能を示し

第1表 木質材料の前処理とリン酸エステル化による特性

Table 1 Properties of wood materials with various pretreatments before and after phosphorylation

前処理法 Chemicals or ways for pretreatment	エステル化処理前 Before phosphorylation			エステル化処理後 After phosphorylation	
	吸水量 WA ^a (g/g)	リグニン* Lignin (%)	COOH ^{b,*} (mmol/g)	吸水量 WA ^a (g/g)	ゲル Gel ^c
無処理 Non-pretreated	2.4	30.0	0.07	5.5	-
亜塩素酸ナトリウム Sodium chlorite	3.5	6.2	0.46	114.9	+
過酢酸 Peracetic acid	4.1	0.0	0.20	89.3	+
オゾン Ozone	2.1	22.5	0.17	12.6	+
クラフトパルプ KP	6.6	2.1	0.04	66.2	+
サルファイトパルプ SP	7.8	3.9	0.05	29.1	+
サーモメカニカルパルプ TMP	2.9	27.2	0.13	8.1	-
ケミサーモメカニカルパルプ CTMP	3.3	25.7	0.24	10.7	-

a Water absorbency

b カルボキシル基 Carboxyl group

c +: ゲル化有 Gelation, -: ゲル化無 Non-gelation

* 対酸化木粉およびパルプ Based on oxidized wood meal and pulp

KP: Kraft pulp, SP: Sulfite pulp, TMP: Thermomechanical pulp

CTMP: Chemithermomechanical pulp

吸水量115を有する無色なゲルとなった。過酢酸処理、KP、SPでは、亜塩素酸塩よりも吸水能が劣るが、吸水量89、66、29のゲルが得られた。

表から明らかなように、脱リグニンが進行した試料で吸水能の高いゲルが得られた。また、カルボキシル基の多い酸化試料で高い吸水能が示された。しかし、脱リグニン率の低いTMPやCTMPでは、カルボキシル基含有量が多いにもかかわらず、吸水能の大きな向上は認められなかった。これらのことから、ヒドロゲル化には脱リグニンとカルボキシル基の導入が影響し、前者は後者よりも、重要な因子であることが明らかとなった。

なお、本報は平成2年度繊維学会年次大会で発表し、

詳細は繊維学会誌(1991年5月号)に掲載された。

文 献

- 1) L. E. Wise, M. Murphy, A. A. D'Addieco, Paper Trade J., **122** (2), 35 (1946)
- 2) H. Haas, W. Schoch, U. Ströle, Papier, **9**, 469 (1955)
- 3) 勝浦嘉久次, 水野敏雄, 繊維学誌, **22**, 510 (1966)
- 4) M. J. Effland, Tappi **60** (10), 143 (1977)
- 5) 日本木材学会, 化学編編集委員会, 「木材化学実験書」, 中外産業調査会, (1985)

—利用部 成分利用科—

(原稿受理 平 3. 3. 8)