

- 研究要旨 -

リグノセルロースのヒドロゲル化 (第3報)

- リン酸エステル化と吸水性 -

斎藤 直人 関 一 人
青山 政和

Hydrogelation of Lignocellulosic Materials ()

- Effects of phosphorylation of chlorite-treated wood meal on water absorbency -

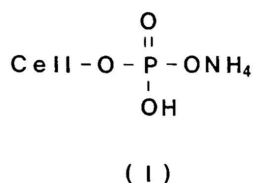
Naoto SAITO Kazuto SEKI
Masakazu AOYAMA

The effects of phosphorylation with phosphoric acid-urea on swelling behavior of wood meal were investigated. The water absorbencies reached a maximum at the phosphorus content of 6.6% (0.43 ester group/glucose anhydride unit). Sufficient hydrogelation required the phosphorylation with 60g of urea and 1.5g of phosphoric acid on 2g of chlorite-treated wood meal at 150 for 60 min.

吸水能に及ぼすリン酸エステル化の影響を検討した。リン酸基の導入量がエステル化物の吸水能に大きく影響し、リン含有率が6.6% (置換度0.43) のとき最も高い値を示した。そして、ヒドロゲル化に有効なエステル化条件は、反応温度150、反応時間60分間、液比30 l/kg、尿素およびリン酸の混合比が60:1.5 (g/g) であることが明らかとなった。

1. はじめに

亜塩素酸塩 (AC) により脱リグニン処理した木粉は、尿素とオルトリン酸 (リン酸) を用いたリン酸エステル化により、吸水能が大きく向上した¹⁾。エステル化物のリン酸基はモノエステル型構造 (1) として存在しており、この構造が高吸水性に寄与することを報告した²⁾。

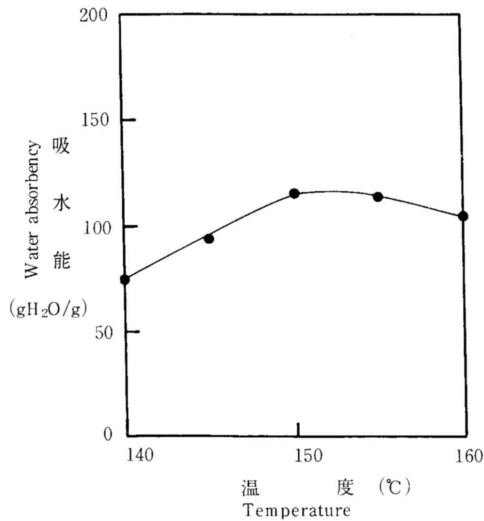


本報では、ヒドロゲル中のリン含有量から置換度を算出し、吸水能との関係を求めて、吸水性に及ぼすリン酸基の影響を検討した。また、ヒドロゲル化のためのリン酸エステル化の最適条件を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 亜塩素酸塩処理

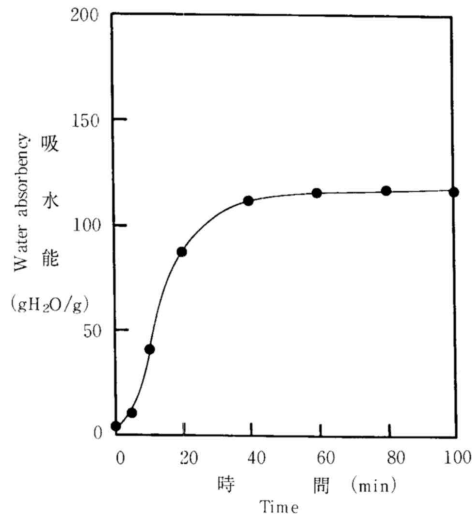
AC処理は、Wiseの方法³⁾に準じて行った。すなわち、脱脂トドマツ (*Abies sachalinensis* Mast.) 木粉2.5gと蒸留水150mlを三角フラスコに入れ、亜塩素酸ナトリウム1gと氷酢酸0.2mlを加えて、75で1時間加温した。この処理を4回行った。



第1図 反応温度とリン酸エステル化物の吸水能
Fig. 1. Temperature versus water absorbency of phosphorylated products

注) 亜塩素酸塩処理木粉(2g)を尿素(60g)とリン酸(1g)の混合溶液に加え60分間反応させた。

Note: Chlorite-treated wood meal (2g) was immersed in 60g of urea and 1g phosphoric acid for 60 min.



第2図 反応時間とリン酸エステル化物の吸水能
Fig. 2. Time versus water absorbency of phosphorylated products

注) 亜塩素酸塩処理木粉(2g)を尿素(60g)とリン酸(1g)の混合溶液に加え150°Cで反応させた。

Note: Chlorite-treated wood meal (2g) was immersed in 60g of urea and 1g phosphoric acid at 150 °C

2.2 リン酸エステル化

所定量のリン酸(0~6g)および尿素(15~180g)を混合溶解した300ml容三角フラスコ中にAC処理木粉2gを加え, 所定温度(140~160)のオイルバス中で, 所定時間(0~100分間)反応させた。反応後, 内容物を17G2ガラスフィルターでろ過し, 蒸留水1lアセトン500ml, 蒸留水500mlで順次洗浄した。

2.3 吸水量および一般分析

吸水量は前々報⁴⁾に従い算出した。リンは, リンモリブデン酸吸光度法より求めた。

3. 結果と考察

3.1 リン酸エステル化の反応条件

エステル化物の吸水能に及ぼす種々の反応条件について調べた。

3.1.1 温度の影響

AC処理木粉2gを, リン酸1gと尿素60gの混合物に加え, 所定温度(140~160)のオイルバスの中で60分間反応させた。得られたエステル化物の吸水能と反応温度の関係を第1図に示した。吸水能は150

のとき最も高く(116gH₂O/g), 140ではエステル化に対する反応性が低いため, 付与される吸水能も低かった。160では反応中に尿素の分解や昇華が激しく起こり, 反応液の組成や液比が変化するため, 付与される吸水能が低下したと思われる。反応温度は145~155が適当である。

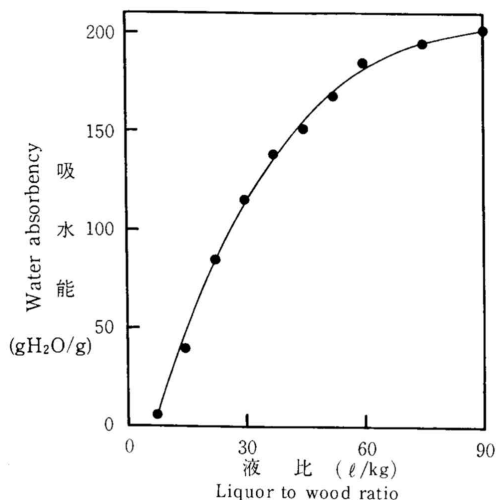
3.1.2 時間の影響

AC処理木粉2gを, リン酸1gと尿素60gの混合物に加え, 150のオイルバスの中で所定時間(0~100分間)反応させた。得られたエステル化物の吸水能と反応時間の関係を第2図に示した。反応時間が5~40分の間では, 時間の増加に伴って吸水能が急激に増加した。その後は, 吸水量(110gH₂O/g)に大きな変化は見られなかった。このことから, AC処理木粉のリン酸エステル化は短時間に起こり, 60分を超えると反応が進まないために吸水能も増加しないと思われる。反応時間は60分間が適当である。

3.1.3 液比の影響

AC処理木粉2gを, 尿素およびリン酸を60:1(g/g)の割合で混合した所定量の反応液に加えて,

150 のオイルバス中で60分間反応させた。得られたエステル化物の吸水能と液比の関係を第3図に示した。液比が増加すると吸水能も増加し、吸水量が100

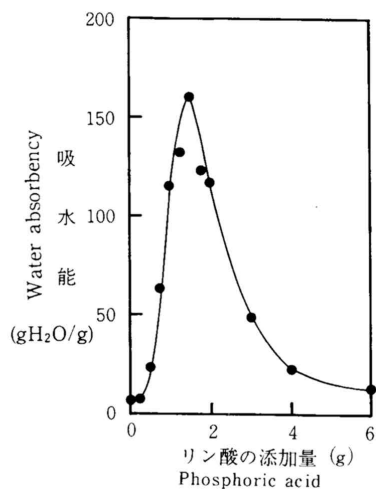


第3図 液比とリン酸エステル化物の吸水能

Fig. 3. Liquor to wood ratio versus water absorbency of phosphorylated products

注) 亜塩素酸塩処理木粉(2g)を所定量の尿素:リン酸(60:1g/g)混合溶液に加え150℃, 60分間反応させた。

Note: Chlorite-treated wood meal (2g) was immersed in desired amounts of urea and phosphoric acid (60:1 g/g) at 150 °C for 60 min.



第4図 リン酸の添加量とリン酸エステル化物の吸水能

Fig. 4. Amounts of phosphoric acid versus water absorbency of phosphorylated products

注) 亜塩素酸塩処理木粉(2g)を尿素(60g)と所定量のリン酸の混合溶液に加え150℃, 60分間反応させた。

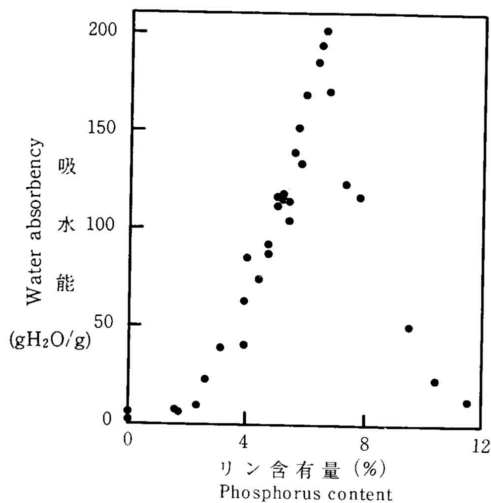
Note: Chlorite-treated wood meal (2g) was immersed in 60g of urea and desired amounts of phosphoric acid at 150 °C for 60 min.

($\text{gH}_2\text{O}/\text{g}$)以上のエステル化物が液比30 l/kgから得られ、液比90 l/kgのときに吸水量は200 ($\text{gH}_2\text{O}/\text{g}$)に達した。液比が高くなると、反応中における反応液の組成変化が少なくなるとともに、尿素が緩衝剤としても働くことから、高吸水能が付与されると考えられる。吸水量が100 ($\text{gH}_2\text{O}/\text{g}$)以上のゲルを得るには、液比は30 l/kg以上が必要である。

3.1.4 尿素とリン酸の混合比の影響

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、150℃, 60分間反応させた。得られたエステル化物の吸水能と加えたリン酸量の関係を第4図に示した。リン酸を加えない場合は、生成物はゲル化しなかった。リン酸の添加量が0~1gの範囲では、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(159 $\text{gH}_2\text{O}/\text{g}$)を示した。しかし、1.5g以上のリン酸添加でエステル化物の吸水能は大きく減少した。リン酸の添加量が、得られるエステル化物の吸水能に大きく影響することが明らかである。尿素とリン酸の比は、60:1.5(g/g)が適当である。

以上の結果から、AC処理木粉のヒドロゲル化のためのエステル化条件は、温度150℃, 時間60分間、液比



第5図 リン酸エステル化物の吸水能に及ぼすリン含有量の影響

Fig. 5. Effects of phosphorus content on the water absorbency of phosphorylated products

30 ℓ/kg, 尿素とリン酸の混合比60:1.5 (g/g) が適当である。

3.2 吸水能とリン酸基の置換度

3.1で得られたエステル化物のリン含有量と吸水能との関係を第5図に示した。両者の関係は、エステル化の条件にかかわらず、リン含有量6.6%をピークとする曲線で示され、リン含有量の増減が吸水能に大きく影響することが明らかである。ここで、リン酸基がモノエステル型構造とすると、置換度0.3~0.45で高吸水性が付与された。このように、リン酸基は低置換度で、エステル化物の親水性を大きく向上させる。しかし、リン酸基は二価のアニオン基であるため、過剰にリンが導入(6.6%以上)されると一部に架橋構造が形成され、吸水能が低下したと思われる。これらの結果から、本法のリン酸エステル化によるヒドロゲル化では、置換度0.43のときに最大吸水能(200gH₂O/g)を示すエステル化物が得られ、それ以

上の吸水能は期待できないものと思われる。

なお、本研究の一部は、第41回日本木材学会大会(平成3年4月、松江市)で発表した。

文 献

- 1) 斎藤直人, 関 一人, 青山政和, 織学誌, **47**, 255 (1991)
- 2) N. Saito, K. Seki, and M. Aoyama: *Mokuzai Gakkaishi*, **38**, 382 (1992)
- 3) L. E. Wise, M. Murphy, and A. A. D'Addieco: *Paper Trade J.*, **122** [2], 35 (1946)
- 4) 斎藤直人, 関 一人, 青山政和: 林産試験場報, **5**, 5, 6-8 (1991)

—利用部 成分利用科—
(原稿受理 H 4. 12. 15)