

- 研究要旨 -

リグノセルロースのヒドロゲル化(第5報)

- 結晶構造と吸水性 -

斎藤直人 清水祐一*
高井光男* 林治助*

Hydrogelation of Lignocellulosic Materials

- Crystalline structure and water absorbency -

Naoto SAITO Yuichi SHIMIZU
Mitsuo TAKAI Jisuke HAYASHI

To clarify the swelling mechanism of the chlorite treated woodmeal followed by phosphorylation with urea and phosphoric acid, effects of morphological structure and chemical components of the woodmeal on the water absorbency of the phosphorylated product were investigated. The treatment with hydrochloric acid helped increase crystallinity and decrease water absorbency of the phosphorylated product. With 10% NaOH solution, the woodmeal was transformed into Cellulose and its product had the largest water absorbency (133 g H₂O/g absorbent). The products prepared from milled woodmeal were also found to become amorphous and dissolved into a solution. These results suggest that the crystallinity, and fine structures such as microfibril and porosity, of the pretreated woodmeal exert great influence on the water absorbency of the phosphorylated products.

Keywords : crystallinity, microfibril, phosphorylation, water absorbency, woodmeal.

結晶性, ミクロフィブリル, リン酸化, 吸水量, 木粉.

リン酸化による亜塩素酸塩 (AC) 処理木粉の吸水機構を明らかにするため, 木粉の形態や化学成分がリン酸化物の吸水性に及ぼす影響を調べた。酸処理はリン酸化物の結晶性を向上し, 吸水性を低下させた。10%濃度のアルカリ処理により, AC処理木粉はセルロースへ移行し, 最も高い吸水能が付与された。また, AC処理木粉の粉砕物は非晶化し, リン酸化により溶解した。これらの結果から, リン酸化物の吸水性は前処理木粉の結晶性, ミクロフィブリルや空隙など微細構造に強く影響されることが示唆された。

1. はじめに

亜塩素酸塩 (AC) 処理木粉を、リン酸化すると高吸水性が付与されヒドロゲル化する¹⁾。ここでは、酸処理、アルカリ処理および振動ミルによる粉碎によって亜塩素酸塩処理木粉の化学成分や微細構造を変化させ、リン酸化後の吸水性に及ぼす影響を調べた。そして、微細構造の観点から、リン酸化物の吸水機構を考察した。

2. 実験方法

2.1 前処理

脱脂トドマツ木粉より、亜塩素酸塩と酢酸を用いて亜塩素酸塩処理木粉を調製した²⁾。これを100 の2.4 N塩酸中に所定時間 (10, 20, 40, 60分間) 浸せきして酸処理を行った。同様に、所定濃度 (1, 5, 10, 15%) の水酸化ナトリウム水溶液に、20 で24時間浸せきしてアルカリ処理を行った。また、振動サンプルミルで所定時間 (3, 5分間) 粉碎した。

2.2 リン酸化

前処理試料を尿素-リン酸法³⁾でリン酸化した。反

応物はろ別し、残さを水洗、高膨潤化させた後に凍結乾燥した。ろ液は回収して透析し、析出した沈殿を再びろ別し、凍結乾燥した。

2.3 吸水量および一般分析

吸水量とリン酸化度の測定³⁾、X線回折と走査型電子顕微鏡による観察は、前報¹⁾と同様に行った。また、光学顕微鏡を用いて繊維形態を普通光と偏光下で観察した。

3. 結果

3.1 酸処理と吸水性

亜塩素酸塩で4時間処理した木粉を塩酸で加水分解し、結晶性や化学成分に及ぼす影響を調べた。酸処理の時間の増加に伴って、ヘミセルロースやリグニンが溶出し、残さ収率は大きく低下した (第1表)。希酸を用いたセルロースの加水分解では、平均重合度の低下とセルロース鎖の再配列による結晶化が知られる⁴⁾。亜塩素酸塩処理木粉の場合にも、加水分解による結晶性の向上が見られた (第1図)。そして、木粉の表面が

第1表 亜塩素酸塩処理木粉の前処理とリン酸化物の化学特性
Table 1. The effects of pretreatments with hydrochloric acid, sodium hydroxide or milling on the chemical composition of chlorite-treated woodmeal and its phosphorylated product

前処理 Pretreatments	前処理物 Pretreated product			リン酸化物 Phosphorylated product				
	収率 Yields ^{a)}	リグニン Lignin ^{a)}		収率 Yields ^{b)}	吸水量 WA ^{c)}	リン P ^{d,e)}		
		キシロース Xy.	マンノース Man.				グルコース Glu.	
(%)	(%)	(%)	(%)	(g H ₂ O/g)	(m mol/g)			
HCl 0min	100.0	7.9	5.0	10.9	56.5	58.0	96.2	2.07
10min	83.1	6.2	6.6	7.5	68.5	65.1	88.4	2.19
20min	74.3	5.8	4.8	6.3	63.7	55.3	67.2	2.21
40min	63.7	4.9	2.6	3.8	59.4	60.1	52.6	2.06
60min	57.8	5.3	1.9	2.8	54.7	70.5	39.1	2.41
NaOH 1%	77.7	3.2	2.5	10.6	60.9	59.4	67.6	2.40
5%	66.3	2.7	1.9	9.1	52.7	62.0	70.0	2.52
10%	57.5	2.3	2.0	4.9	53.2	79.3	133.3	3.13
15%	58.9	2.4	1.7	4.5	54.2	92.5	41.8	3.43
粉碎 Milling 3min	100.0	5.7	3.2	11.4	53.8	0.0	-	-
5min	100.0	5.4	3.1	11.2	61.5	0.0	-	-

a) 対亜塩素酸塩処理木粉
of chlorite treated woodmeal

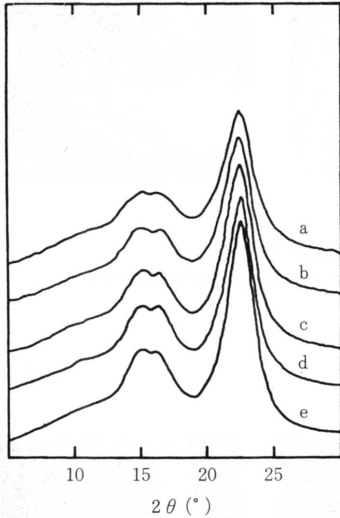
b) 対前処理木粉
of pretreated product

c) 吸水量
Water absorbencies

d) 対リン酸化物
of phosphorylated product

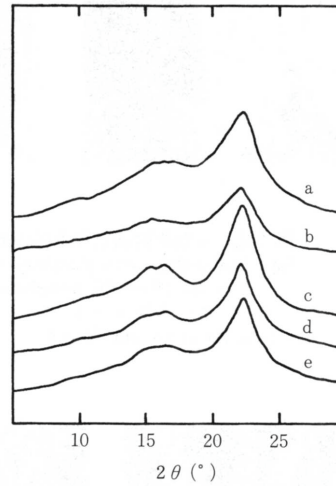
e) リン含有量
Phosphorus contents

ら毛羽立ちがなくなって滑らかになり (第2図c), 木粉は微細化しやすかった。なお, 40分以上の処理では, 残さ収率の低下は小さかった。塩酸による加水分解は, 最初は非晶領域や木粉表面の反応が主であるが, その後は結合がより強固なマイクロフィブリル本体の溶解となるので, 重量減少速度が小さくなると思われる⁵⁻⁷⁾。



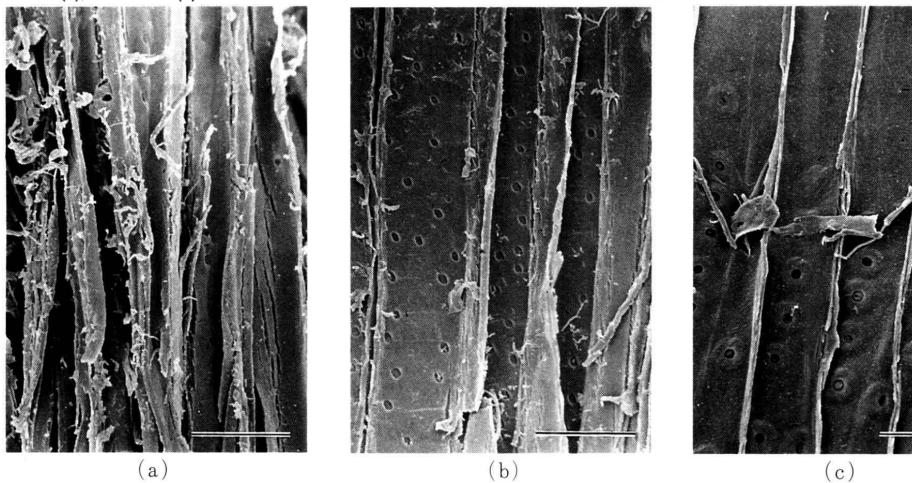
第1図 亜塩素酸塩処理木粉の酸処理とX線回折図

Fig.1. X-ray diffractograms of woodmeal which was treated with chlorite and then hydrolyzed with 2.4 N hydrochloric acid for 0 min (a), 10 min (b), 20 min (c), 40 min (d), and 60 min (e)



第3図 亜塩素酸塩処理木粉の酸処理とリン酸化物のX線回折図

Fig.3. X-ray diffractograms of phosphorylated products which were prepared from woodmeal hydrolyzed for 0 min (a), 10 min (b), 20 min (c), 40 min (d), and 60 min (e)

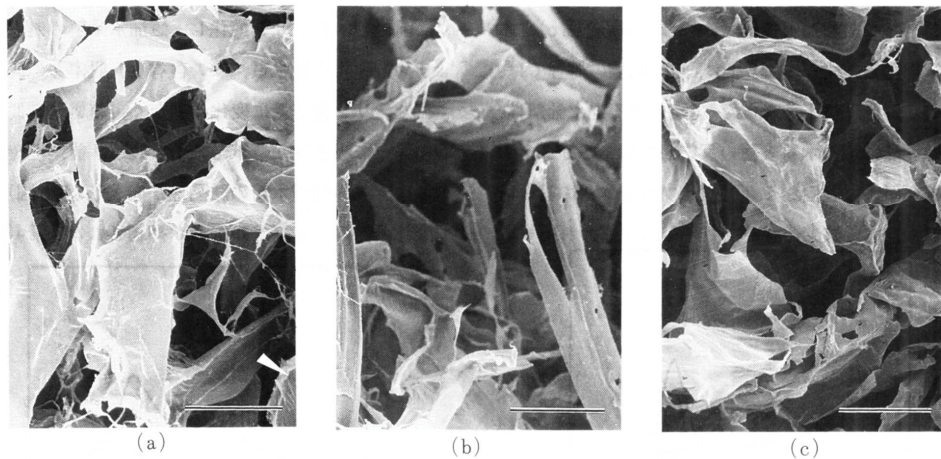


第2図 亜塩素酸塩処理木粉の酸処理と電顕写真

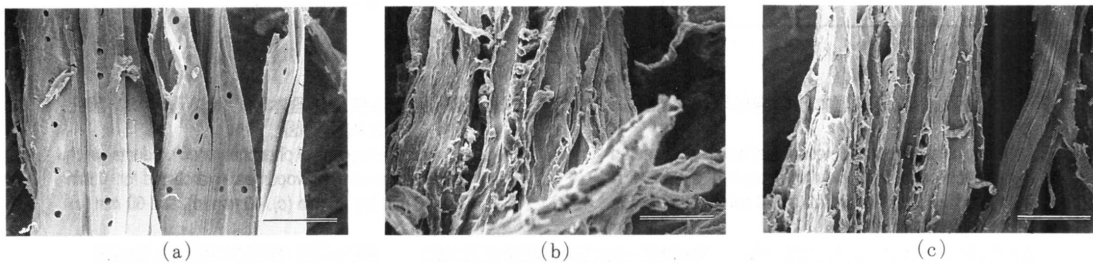
Fig.2. SEM(scanning electron microscopy) photographs of woodmeal which was treated with chlorite and then hydrolyzed with 2.4 N hydrochloric acid for 0 min (a), 20 min (b), and 60 min (c)

注: スケールは 50 μ m.

Note: Bars represent 50 μ m.



第4図 亜塩素酸塩処理木粉の酸処理とリン酸化物の電顕写真
 Fig.4. SEM photographs of phosphorylated products which were prepared from woodmeal hydrolyzed for 0 min (a), 20 min (b), and 60 min (c)
 注: スケールは $50 \mu\text{m}$.
 Note: Bars represent $50 \mu\text{m}$



第5図 亜塩素酸塩処理木粉のアルカリ処理と電顕写真
 Fig.5. SEM photographs of woodmeal treated with chlorite and then NaOH of prescribed concentrations. 5% (a), 10% (b), and 15% (c)
 注: スケールは $50 \mu\text{m}$.
 Note: Bars represent $50 \mu\text{m}$.

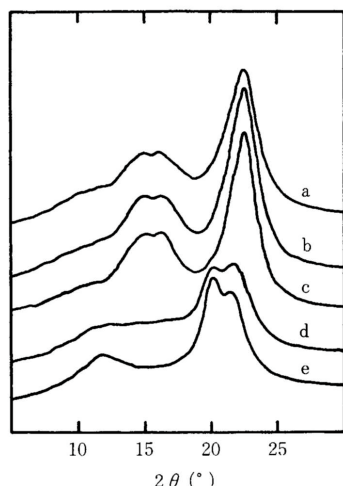
のため、リン酸化物の表面積の増加率が低下し、吸水性が低下したと思われる。すなわち、酸処理により微細化するが、これは吸水性に影響するような微細な単位で起こるものではなく、ヘミセルロースおよびリグニンの溶出により、残された強固な水素結合を持つセルロースが反応の主体となり、リン酸化の不均一性が増大し、吸水性が低下すると考える。

3.2 アルカリ処理と吸水性

4時間亜塩素酸塩処理した木粉を次いでアルカリ処理し、処理後の結晶性や化学成分の変化を調べた。ア

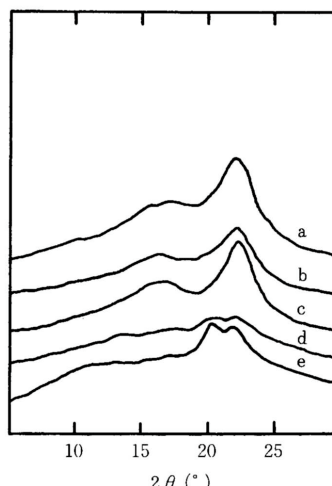
ルカリ濃度の増加に伴ってヘミセルロースおよび一部のセルロースの溶出が見られた(第1表)。しかし、10と15%濃度間では収率や化学組成に変化が少なく、リグニンやヘミセルロースが比較的低濃度で溶出することが認められた。なお、10%濃度で結晶構造がセルロースへ転移し(第5図)、繊維には萎縮が見られた(第6図c)。

アルカリ処理した亜塩素酸塩処理木粉を、それぞれリン酸化し、リン酸化物の吸水量、収率およびリン含有量を求めた。アルカリ濃度が高いほど、その過程で



第6図 亜塩素酸塩処理木粉のアルカリ処理とX線回折図

Fig.6. X-ray diffractograms of woodmeal treated with chlorite and then NaOH of prescribed concentrations. 0% (a), 1% (b), 5% (c), 10% (d), and 15% (e)



第7図 亜塩素酸塩処理木粉のアルカリ処理とリン酸化物のX線回折図

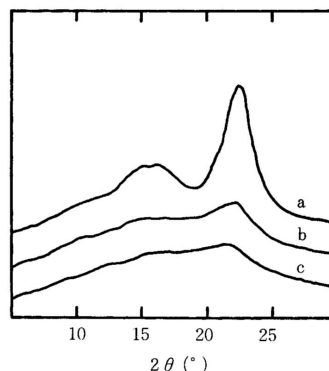
Fig.7. X-ray diffractograms of phosphorylated products which were prepared from woodmeal pretreated with NaOH solutions of prescribed concentrations. 0% (a), 1% (b), 5% (c), 10% (d), and 15% (e)

ヘミセルロースが溶出するために、リン酸化における溶出物が少なく、リン酸化物の収率は増加した(第1表)。そして、前処理によりリン含有量が増加し、吸水性が低下した。前報において¹⁾リン酸化の際のヘミセルロースや低分子量のセルロースの溶出が、高吸水性に寄与することを明らかにした。高濃度アルカリで前処理した場合、前処理段階でこれらの非晶質が溶出して、残さ部分の微細構造の緻密性および結晶性が高まるため、リン酸化反応の不均一性が強まり、マイクロフィブリル化が達成されず、吸水性が低下したと思われる。

10%濃度のアルカリ処理した亜塩素酸塩処理木粉が、高吸水性を示した。この処理木粉は結晶構造の転移過程にあり(第7図)、不完全な結晶が多く、分子レベルでの回転が比較的自由であるために⁶⁾、セルロースのリン酸化がより微細な構造単位で進行し、リン酸化度も高くなったと考える。非晶化はこの傾向を促進するもので、これらが高吸水性の原因と思われる。

3.3 粉碎と吸水性

亜塩素酸塩で4時間処理した木粉を振動ミルで粉碎し、その結晶性や化学成分の挙動を調べた。亜塩素酸塩処理木粉は短時間処理で結晶性が低下し、5分間で

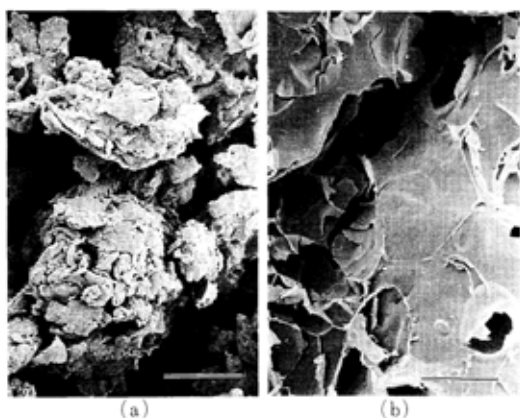


第8図 亜塩素酸塩処理木粉の粉碎時間とX線回折図

Fig.8. X-ray diffractograms of woodmeal treated with chlorite and then milled for 0 min (a), 3 min (b), and 5 min (c)

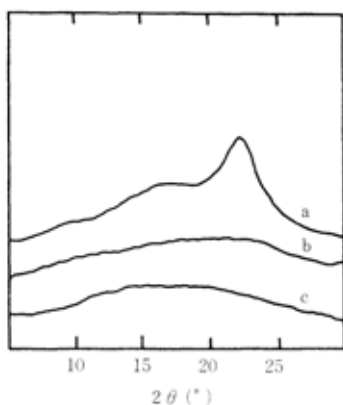
ほぼ完全に非晶化した(第8図)。そして、繊維は微細になるとともに、粉碎過程で凝集して塊状となった(第9図)。

粉碎した亜塩素酸塩処理木粉をリン酸化し、その吸水量や微細構造を調べた(第1表)。3分間処理のリン酸化物は水溶性で、凍結乾燥後もアモルファスであった(第10図)。この溶解物は、透析後にリン含有量の多いゲルを再生した(第9図b)。しかし、その吸水量は



第9図 亜塩素酸塩処理木粉の粉砕物とリン酸化物の電顕写真
 Fig.9. SEM photographs of woodmeal (a) which was milled for 3 min and its phosphorylated product (b)
 注：スケールは50 μ m.
 Note: Bars represent 50 μ m.

わずかに10 (g H₂O/g) と非常に低かった。一方、5分間処理の粉砕物からは、透析後もリン酸化物はゲルを再生しなかった。勝浦は低結晶性セルロースがリン酸化によって水溶化することを報告している⁸⁾。亜塩素酸塩処理木粉の粉砕による非晶化が、リン酸化反応の均一化とセルロースの低分子化を一段と進め、水溶化するすなわち分子状分散に至らせたものと思われる。高吸水性のゲルとなるためには、微細な原構造が残っていないければならず、3分間粉砕処理でいったん水溶化し



第10図 亜塩素酸塩処理木粉の粉砕時間とリン酸化物のX線回折図
 Fig.10. X-ray diffractograms of phosphorylated products which were prepared from woodmeal milled for 0 min (a), 3 min (b), and 5 min (c)

たものを再生させても高吸水性は付与されないと考える。

これらの結果から、リン酸化物の吸水性は前処理木粉の結晶性、マイクロフィブリルや空隙など微細構造に強く影響されることが示唆された。すなわち、ヒドロゲル化においては微細構造の要因が大きく、リン酸化がマイクロフィブリルのような微細な構造単位の表面で起こり、マイクロフィブリル間隙を広げることで表面積や容積を増加し、高吸水性が付与されると考える。

本報は日本化学会第65春季年会（1993年3月，東京都）で発表した要旨であり，詳細は木材学会誌⁹⁾に掲載されている。

文 献

- 1) 斎藤直人，清水祐一，高井光男，林 治助：木材学会誌，40(9)，937（1994）
- 2) 斎藤直人，関 一人，青山政和：繊維学会誌，47(5)，255（1991）
- 3) 斎藤直人，関 一人，青山政和：繊維学会誌，49(4)，197（1993）
- 4) 祖父江 寛，湊 宏：工業化学雑誌，60(3)，327（1957）
- 5) H. G. Ingersoll：J. Applied Phys.，17，924（1946）
- 6) P. H. Hermans，A. Weidinger：Polymer Sci.，4，317（1949）
- 7) F. C. Brenner，V. J. Frilette，H. Mark：J. Am. Chem. Soc.，70，877（1948）
- 8) 勝浦嘉久次，水野博光：繊維学会誌，22(11)，510（1966）
- 9) 斎藤直人，清水祐一，高井光男，林 治助：木材学会誌，40(11)，1200（1994）

- 利用部 成分利用科 -
 - *北海道大学工学部 -
 （原稿受理H7.3.20）