

# リグノセルロースのヒドロゲル化(第4報)

- 微細構造と吸水性 -

斎藤 直人

清水 祐一\*

高井 光男\*

林 治助\*

## Hydrogelation of Lignocellulosic Materials (IV)

- Fine structure and water absorbency -

Naoto SAITO  
Mitsuo TAKAI

Yuichi SHIMIZU  
Jisuke HAYASHI

The effects of pretreatment of woodmeal with acidic sodium chlorite (AC) on the fine structures and the swelling behaviors of phosphorylated products were investigated. The crystallinity of woodmeal increased with increasing of reaction time. After freeze-drying, the product gave the X-ray pattern of cellulose, and the water absorbency of the phosphorylated product increased with decreasing its crystallinity. These results indicate that the hydrogelation of the phosphorylated product takes place upon the formation of the hydrophilic fibrils.

Keywords : fibrillation, urea-phosphoric acid, hydrogel, woodmeal, water absorbency  
フィブリル化, 尿素 - リン酸, ヒドロゲル, 木粉, 吸水能

木粉を亜塩素酸塩 (AC) 処理し, リン酸化物の微細構造や吸水性に及ぼす影響を調べた。AC 処理の処理時間の増加に伴って結晶化度が増加した。これらをリン酸化して得られる凍結乾燥物は, いずれもセルロース特有の結晶構造を示し, この結晶化度の低いものに吸水能の向上が見られた。すなわち, AC処理木粉は, リン酸化による繊維のフィブリル化によりヒドロゲル化すると思われる。

### 1. はじめに

亜塩素酸塩 (AC) 処理木粉は, リン酸化により高吸水能が付与されヒドロゲル化する。これまで, 木粉のヒドロゲル化には, 前処理における脱リグニンが重要な因子であることを明らかにした<sup>1,2)</sup>。ここでは,

ACの処理時間を変えて結晶化度の異なるAC処理木粉を調製し, リン酸化物の吸水能や微細構造の変化を調べた。そして, 高吸水性の発現機構を, 結晶性や微細構造の観点から考察した。

## 2. 実験方法

### 2.1 前処理およびリン酸化

脱脂トドマツ木粉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 °Cで4時間加熱した。これを繰り返して0, 1, 4, 8時間処理し、4種類の前処理木粉を調製した。これらのAC処理木粉を純水、アセトン、メタノールで順次洗浄した後、風乾した。

AC処理木粉を尿素 - リン酸法<sup>1)</sup>でリン酸化した。反応物をろ別後、洗浄し、凍結乾燥した。また、ろ液は透析し、析出してきた再生物を凍結乾燥した。

### 2.2 X線回折と形態観察

スライドガラスにのせた凍結乾燥物をゴニオメータの試料台に装着し、X線回折強度を反射法で測定した。測定条件はCu-K 線で20mA-30kV、スリット間隔を1°-0.15mm<sup>-1</sup>、走査速度1°-2 /minとした。また、凍結乾燥物に金をコーティングした後、日立S-430型走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して写真撮影を行った。

### 2.3 吸水量および化学組成

吸水量、リグニン量およびリン含有量は前報<sup>2)</sup>と同様の方法で求めた。

第1表 亜塩素酸塩処理木粉およびリン酸化物の化学特性  
Table 1. Chemical composition of chlorite-treated woodmeal and their phosphorylated products

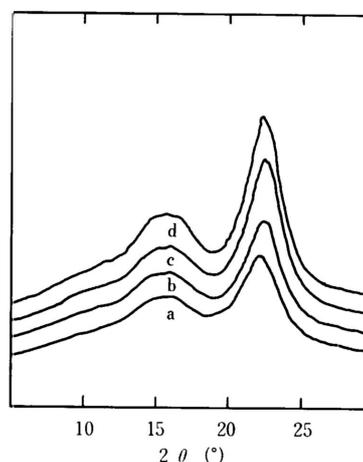
リン酸化前 Before phosphorylation			リン酸化後 After phosphorylation		
時間 Times (h)	収率 Yields <sup>a)</sup> (%)	リグニン Lignin <sup>a)</sup> (%)	収率 Yields <sup>a)</sup> (%)	リン P <sup>b)</sup> (mmol/g)	吸水量 WA <sup>c)</sup> (g H <sub>2</sub> O/g)
0	100.0	30.1	114.8	2.07	6
1	96.3	22.4	71.6	2.06	25
4	79.6	6.3	45.1	1.62	119
8	67.1	1.1	42.2	1.55	109

- a) % 対木粉  
% of woodmeal
- b) リン含有量  
Phosphorus contents
- c) 吸水量  
Water absorbencies

## 3. 結果と考察

ACによる処理時間を変えて結晶性の異なるAC処理木粉を調製し (第1表), そのX線回折図を第1図に示した。処理時間の増加に伴い、非晶質のリグニンが溶出し、AC処理木粉の結晶性は向上した。そして、SEM観察からフィブリル束が解離して多数のフィブリルに分離することが認められた (第2図c)。しかし、8時間処理ではこれらが消失して、表面が全体的に平滑になった (第2図d)。パルプ収率が60%程度にまで低下すると、リグニンやヘミセルロースの溶脱で生じた空隙が乾燥過程で潰れ、比表面積や比容積が減少することが知られている<sup>3-5)</sup>。収率67%の8時間AC処理でも、空隙が潰れ、滑らかな表面になったと思われる。

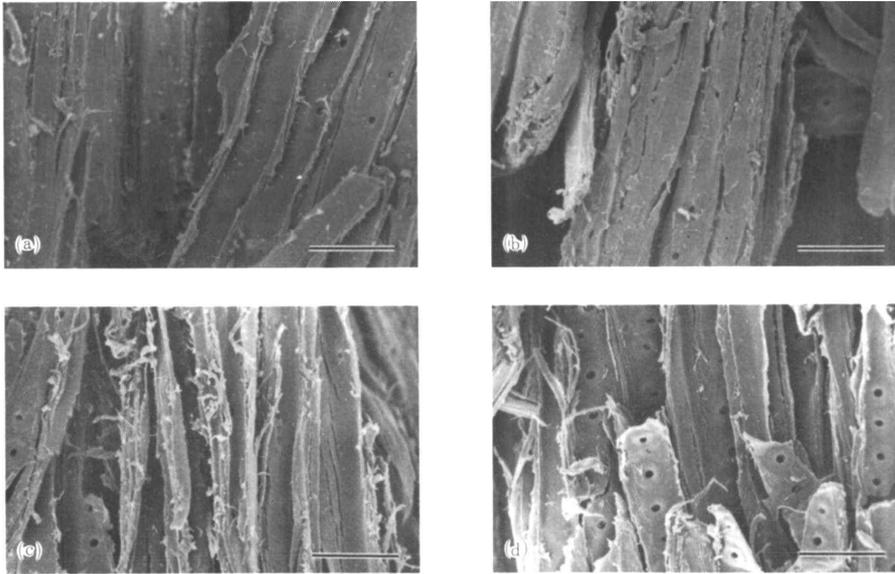
AC処理木粉を尿素 - リン酸法でリン酸化し、得られる反応物の形態、吸水量およびリン含有量を調べた (第1表)。0時間AC処理のリン酸化物は、形態に大きな変化が見られなかった (第3図a)。リン酸化物の吸水量は、脱リグニン率の低い段階で増加し、4時間で最も高く、それ以降は逆に低下を示した。そして、X線回折図 (第4図) から明らかなように、リン酸化物の凍結乾燥物は、いずれの条件においても結晶性が認められた。しかし、高吸水性のリン酸化物は、生じた薄膜が海綿状に絡み合って多孔構造となり (第3図



第1図 亜塩素酸塩処理の反応時間と結晶性  
Fig.1. X-ray diffractograms of woodmeal treated with chlorite for 0h (a), 1h (b), 4h (c), and 8h (d)

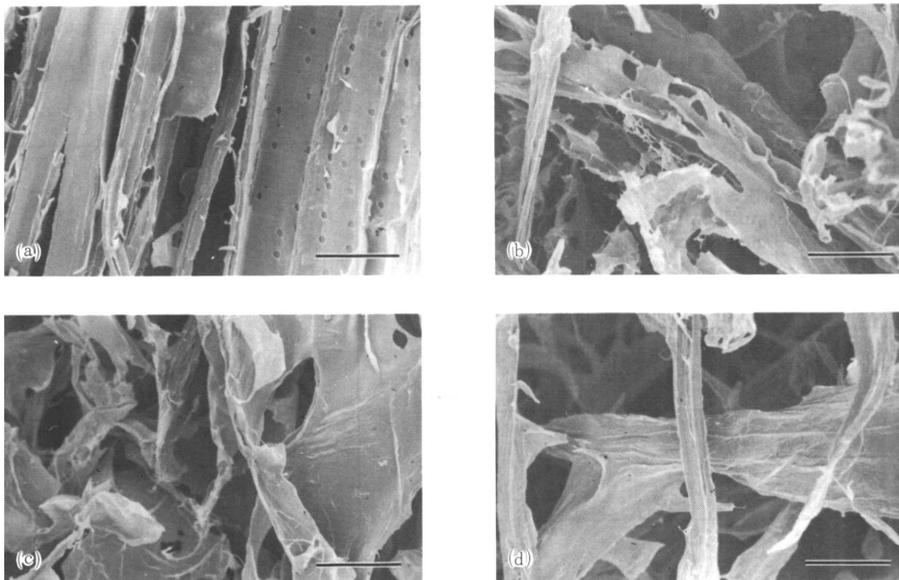
c), 結晶性は最も低かった。第4図のX線回折図はセルロースの結晶に由来するものと考えられ, セルロースが残存することを示唆する。したがって, 反応

はセルロース結晶の内部まで進行する均一的なものではなく, ある構造単位の表面から進行しているものと思われる。



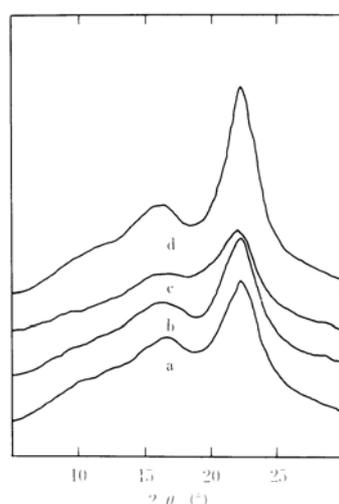
第2図 亜塩素酸塩処理の反応時間と微細構造

Fig.2. SEM (scanning electron microscopy) photographs of woodmeal treated with chlorite for 0h (a), 1h (b), 4h (c), and 8h (d)  
Note : Bars represent 50  $\mu$ m.



第3図 亜塩素酸塩処理の反応時間とリン酸化物の微細構造

Fig.3. SEM photographs of phosphorylated products prepared from woodmeal treated with chlorite for 0h (a), 1h (b), 4h (c), and 8h (d)  
Note : Bars represent 50  $\mu$ m.



第4図 亜塩素酸塩処理の反応時間とリン酸化物の結晶性  
Fig.4. X-ray diffractograms of phosphorylated products prepared from woodmeal treated with chlorite for 0h (a), 1h (b), 4h (c), and 8h (d)

セルロース系高吸水性材料に、マイクロフィブリルセルロース (NIFC) が挙げられる<sup>6)</sup>。これは、セルロースを高温高圧下で機械的に処理し、繊維全体をフィブリル化したものである。フィブリルは大きな比表面積を持ち、そこに水和能力を持つ水酸基を露出させている。また、フィブリルは水中で網目状に絡み合い、微小な空間を無数に形成する。これらによる高度の水和力で多量の水を捕獲し、MFCはヒドロゲルとなる。

AC処理木粉のリン酸化物 (第3図c) はMFCの凍結乾燥物と共通の形態を示した。このことは、リン酸化物がMFCと同様な吸水機構を持つことを示唆する。AC処理によるリグニンの脱離により生じた空間を通して、リン酸化が微小構造単位の表面から進み、その結果、フィブリル化が進行し、生じたフィブリル同士が絡み合って空間の多い状態を形成する。そこで多量の水を捕獲することで、リン酸化物はヒドロゲルを形成すると思われる。なお、MFCはフィブリル表面の水和を主とする吸水機構であるが、リン酸化物ではリン酸基が電解性の官能基であるため、浸透圧が高くなることも吸水性を高めることに寄与していると考えられる。また、4時間AC処理木粉の吸水能が高かったのは、この場合に最も構造単位が小さく、その結果フィブリル化がより均一に進行したためと思われる、結晶化度も低下したと考える。

一方、高結晶性の8時間AC処理のリン酸化物には、針葉状のフィブリル化されていない繊維が多く観察された (第3図d)。この試料のリン含有量 (4.8%) および吸水能は、4時間処理からのリン酸化物よりも低かった。8時間処理木粉ではいったん生じた組織内の空隙が乾燥過程で崩れたために、リン酸化が大きな構造単位でおこることになり、フィブリル化が進まなかったと思われる。したがって、セルロースの結晶性が高い状態にとどまり、4時間処理のリン酸化物よりも高結晶化度を示したと考える。

これらの結果から、リン酸化によるAC処理木粉のヒドロゲル化は、AC処理による多孔性の増加と、これによるリン酸化反応の均一化によって、繊維の離解とフィブリル化が進み、比表面積や比容積が大きく増加することでおこると考える。

なお、本報は日本化学会第65春季年会 (1993年3月、東京) で発表した一部で、詳細は木材学会誌<sup>7)</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, 47(5), 255 (1991)
- 2) 斎藤直人, 関 一人, 青山政和: 同上, 49(4), 197 (1993)
- 3) J. E. Stone, A. M. Scallan: *Pulp Paper Mag. Can.*, 69(6), T288 (1966)
- 4) J. G. McNaughton, W. Q. Yean, D. A. I. Goring: *Tappi*, 50(11), 548 (1967)
- 5) J. E. Stone, A. M. Scallan: *ibid.*, 50(10), 496 (1967)
- 6) 福井克任: *New Food Industry*, 27(6), 1 (1985)
- 7) 斎藤直人, 清水祐一, 高井光男, 林 治助: 木材学会誌, 40(9), 937 (1994)

—利用部 成分利用科—

—\*北海道大学工学部—

(原稿受理H6. 12. 9)