

木から作る高吸水性材料

齋藤直人

はじめに

紙オムツや結露防止用シートには、ヒドロゲルと呼ばれる高吸水性材料が使用されています。ヒドロゲルは、速やかに自重の数百から数千倍の水を吸収し、しかもいったん吸水膨潤すると、多少の圧力をかけても水を離さない性質を持っています。このような高吸水性材料は、1974年に米国農務省北部研究所で、トウモロコシのデンプンとアクリルニトリルの共重合体から初めて作られました。その後、吸水能や吸水速度などの改良、用途に応じた成形技術の開発によって、高吸水性材料は衛生材料、農園芸材料、化粧品、トイレタリーなどに幅広く利用されるようになりました。今後、その需要はさらに伸びるものと予想されています。しかし、ヒドロゲルの大部分は、合成高分子系の材料から作られており、このために腐りにくく、しかも燃えにくいので、後始末に問題があります。

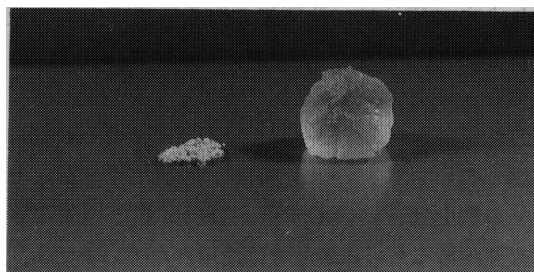
このような問題を持たない天然の吸水材として、パルプが知られています。パルプの吸水機構は毛細管現象に基づいているために、手で押さえると簡単に水を離します。この吸水能は、十倍程度に過ぎません。そこで、パルプの吸水能を高めるために、様々な化学処理が行われてきました。しかし、リグニン量の多いパルプを原料とした場合は、大きな改質効果が得られず、せいぜい自重の20倍程度の吸水量にとどまっています。

セルロースからは、吸湿性や吸水性を有する誘導体が作られています。吸湿量や吸水量は、置換基の性質や置換度に影響されます。たとえば、メ

1992年12月号

チル基やアセチル基などの疎水基を置換基とした場合は、置換度の低い段階で、数倍程度の吸水能が付与されます。しかし、さらに置換度が增加すると、置換基本来の疎水性が影響し、吸湿性や吸水性は低下します。一方、硫酸基のような親水基では、置換度の増加とともに親水性が増加し、高置換度では粘稠な溶液となります。

親水基の一つに、リン酸基があります。セルロースでは、リン酸基の導入により、難燃性やイオン交換性が大きく向上します。一方、ポリビニルアルコール系繊維、寒天、グルテンなどにリン酸基を入れると、生成物がゲル化することが分っています。最近、このような方法で木粉からもヒドロゲルが得られることが分かりました。



ヒドロゲルであるリン酸エステル化物（写真左）に水を加えると、無色透明なゼリー状物質（写真右）になります。

高吸水性を付与するための前処理

木材に高吸水性を付与するためには、酸化またはパルプ化のような前処理を行った後、リン酸エステル化することが必要です。ここでは、高吸水性を付与するための効果的な前処理方法と、吸水

能が増加する理由について述べます。

エステル化に対する木粉の反応性を高める前処理としては、それぞれ明確な区別はできませんが、加水分解、酸化、パルプ化、脱リグニンなどがあります。先ほど、セルロース誘導体は、膠質性や水溶性を有するものが多いことを述べました。木材においても、主成分であるセルロースの化学処理により、ゲル化の可能性が高くなると考えられ、セルロースの分解、溶出が少ない以下の二つの方法が、前処理として有効であると思われます。すなわち、クラフトやサルファイトなどの化学パルプ化法と、亜硫酸ナトリウムや過酢酸などの酸化剤を用いる脱リグニン法です。

パルプ化法は製紙用の原料を作る方法のことであり、この中には機械的に処理してつくる機械パルプ化法、化学的処理によってつくる化学パルプ化法、軽く化学処理してから機械的にパルプ化するセミケミカルパルプ化法があります。ここでは、セルロース含有量が高い、クラフトパルプ（KP）、サルファイトパルプ（SP）、サーモメカニカルパルプ（TMP）、ケミサーモメカニカルパルプ（CTMP）法について述べます。KP法は、水酸化ナトリウムと硫化ナトリウムの混合液を用いる方法で、強度の高いパルプが得られます。SP法は、亜硫酸と重亜硫酸塩の混合液を用いて蒸煮し、リグニンをスルホン化して、リグニンスルホン酸塩として溶出させる方法です。白色度が高く、漂白も容易であり、溶解パルプに適しています。この方法は、化学パルプ法としての歴史は古いのですが、公害問題と原木の選択性があるために最近では使用されていません。TMP法は、アスブルンド型ディファイブレッタで解繊する方法です。CTMP法は、重亜硫酸塩液中で浸せきした後、軽く蒸解し、TMPと同様に解繊する方法です。

脱リグニン法は、ホロセルロースの調製法としても知られ、試料中に混在するリグニンを溶解し、あとにセルロース、ヘミセルロースを残す方法です。亜硫酸塩法は、亜硫酸ナトリウムと氷酢酸を用いて、70～80℃で広葉樹材の場合は3

回、針葉樹材の場合では4回繰り返し処理する方法です。脱リグニンが進んだ段階では炭水化物の分解が進みますが、操作は簡単です。過酢酸法は、過酢酸を用いて、90℃で広葉樹材は15～20分、針葉樹材は30～60分間と、短時間で処理できる方法です。

効果的な前処理法を見つけるために、これらの六つの方法でトドマツ木粉を前処理した後、リン酸エステル化し、ヒドロゲル化を試みました。なお、リン酸エステル化は、試料2gを尿素60gとオルトリン酸（リン酸）1gで150℃、1時間の条件で反応させます。吸水量は、乾燥前後の重量比から算出します。また、生成物が、ペースト状か否かでゲル化を判定します。

結果を表1に示します。TMPとCTMPはゲル化しませんでした。亜硫酸ナトリウムで前処理した後、リン酸エステル化したものは、吸水量が100倍以上に達しました。過酢酸、KP、SPはいずれも吸水能は向上しましたが、亜硫酸ナトリウムよりも劣っていました。さらに、KPとSPからの生成物は褐色でしたが、亜硫酸ナトリウムや過酢酸を用いた場合は、無色透明なゲルが得られました。これらの結果から、亜硫酸ナトリウム法が前処理として最も有効であることが分りました。

表1から、亜硫酸ナトリウム法よりもTMPとCTMPはリグニン含有量が多く、KPとSPはカルボキシル基量が少ないことが分ります。こ

表1 前処理とリン酸エステル化による特性の変化

前処理法	エステル化前			エステル化後	
	吸水量 (g/g)	リグニン* (%)	COOH ^a * (mmol/g)	吸水量 (g/g)	ゲル ^b
無処理	2.4	30.0	0.07	5.5	—
亜硫酸ナトリウム	3.5	6.2	0.46	114.9	+
過酢酸	4.1	0.0	0.20	89.3	+
クラフトパルプ	6.6	2.1	0.04	66.2	+
サルファイトパルプ	7.8	3.9	0.05	29.1	+
サーモメカニカルパルプ	2.9	27.2	0.13	8.1	—
ケミサーモメカニカルパルプ	3.3	25.7	0.24	10.7	—

^aカルボキシル基^b+：ゲル状，—：ゲル状でない

* 対前処理木粉の含有量

のことから、木材のヒドロゲル化の前処理として亜塩素酸ナトリウム法が有効であるのは、それが木材の膨潤を束縛するリグニンを除去する作用を持つこと、親水性の高いカルボキシル基を多く導入する作用を持つことなどによると思われます。

リン酸基の構造

それでは、リン酸エステル化により導入されたリンは、どのような状態で存在し、ヒドロゲル化に寄与するのでしょうか。

リン酸基の化学構造を調べるために、得られたエステル化物のリンと窒素含有量を求め、両者の関係を図1に示しました。図から明らかなように、リンと窒素のモル比は1:1で示されます。しかし、ヒドロゲルを希塩酸や希アルカリ溶液で処理すると、ゲル中の窒素量は減少しますが(表

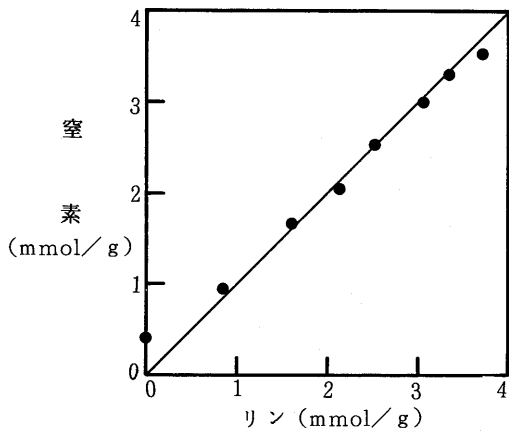


図1 エステル化物のリンと窒素含有量の関係

注) 斜線はリンと窒素含有量の等量を示す

表2 酸およびアルカリ処理後のリンと窒素

洗浄処理		含有量 (mmol/g)	
酸	アルカリ	リン	窒素
-	-	1.57	1.60
-	+	1.43	0.16
+	-	1.58	0.19
+	+	1.40	0.14

+ : 洗浄処理あり, - : 洗浄処理なし

注) リン酸エステル化物は、200mlの塩酸および水酸化ナトリウム溶液で洗浄後、十分に水洗した

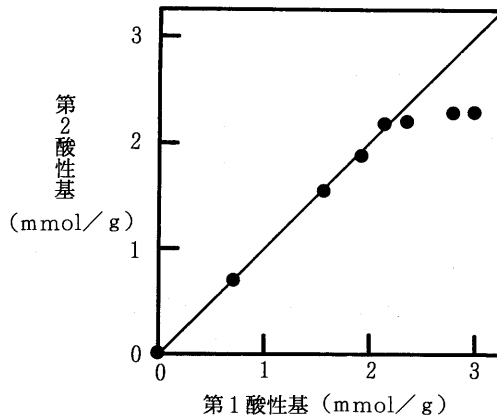
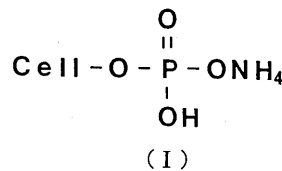


図2 エステル化物の酸性基

注) 斜線は第1, 第2酸性基の等量を示す

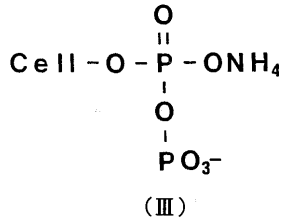
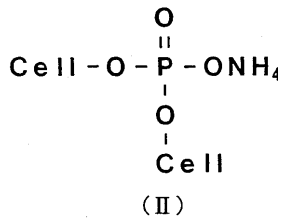
2), 依然, 高吸水性を示します。このことから、ゲル形成には影響しない状態で、窒素が存在すると推定されます。

セルロースではリン酸化により重金属を捕集する能力が向上し、その誘導体はイオン交換材料として使用されます。イオン交換性は、電解基の働きによるものです。そこで、リン酸エステル化によって得られたヒドロゲルのイオン交換性、すなわち、電解基密度を求めました。2種類の電解基が認められ、2mmolまでの範囲では両電解基密度比が1:1であることがわかりました(図2)。このように得られたヒドロゲルの窒素とリンのモル比が1:1であること、また、2種類の電解基を持ち、その密度比が1:1であることから、ヒドロゲルのリン酸基はモノエステル型()と推



定されます。この構造であるために、先ほど述べたように希塩酸や希アルカリ溶液により、窒素はゲル中からアンモニアとして放出され減少したものと考えられます。

しかし、リン含有量の高いゲルでは、それまでの挙動と異って第1電解基の密度が高く(図2), 付与される吸水能は低いものでした。リン



含有率の高い場合は、リン酸基がジエステル型 () やポリリン酸型 () などの架橋結合を形成し、これが吸水時の膨潤作用を束縛するために吸水能が低下すると考えられます。

これらの結果から、木材のヒドロゲル化にはリンの導入量が大きく影響し、導入されたリン酸基

がモノエステルで、この構造が高吸水性を有するために、ヒドロゲル化が引き起こされると思われます。

おわりに

以上林産試験場で開発した木材に、高吸水性を付与する技術を紹介しました。木質系吸水材は、合成高分子系の吸水材と異なって微生物によって簡単に分解されるという優れた性能を持っています。また、カルボキシメチルセルロースよりも曳糸性が低くさらりとしたゲルです。これらの特性を活かすことで、環境に優しい材料として、食品や化粧品およびエコロジー分野での利用が期待されます。今後は、吸水能や吸水特性の改良、用途にあわせた製造法について研究する必要があると思われま

(林産試験場 成分利用科)