技術報文

(平成2年9月7日受理)

リグノセルロースのリン酸エステル化による高吸水性材料

北海道立林産試験場 斎藤 直人・関 一人・青山 政和

SUPER ABSORBENT MATERIALS FROM LIGNOCELLULOSIC MATERIALS BY PHOSPHORYLATION*By Naoto Saito, Kazuto Seki, and Masakazu Aoyama*Hokkaido Forest Products Research Institute,
Nishikagura 1-10 Asahikawa, Hokkaido, 071-01 Japan

ABSTRACT: Hydrogels were prepared from oxidized wood meals and chemical pulps by phosphorylation with phosphoric acid and urea. A transparent hydrogel, which was prepared from wood meals by oxidation with chlorite followed by phosphorylation, was capable of absorbing 115 g H₂O/g sample. As oxidant, peracetic acid and ozone were also applicable to the pretreatment. Colored gels were obtained from phosphorylated kraft and sulfite pulps. The water absorbency of phosphorylated kraft pulp was 66 g H₂O/g, while that of phosphorylated sulfite pulp was 29 g H₂O/g. Wood meals phosphorylated without oxidation and the chemical pulps absorbed only several times each weight of water. These results indicate that the pretreatment with chlorite is the most effective for the hydrogelation.

(Received September 7, 1990)

1. 緒 論

高吸水性材は、速やかに自重の数日から数千倍の水を吸収してヒドロゲルとなり、しかもいったん吸水膨潤すると、多少の圧力をかけても離水しない性質を持つ。このような吸水材として、ポリアクリル酸系グラフト重合物[1,2]が一般に良く知られている。ヒドロゲルは衛生材料としての使用量が急増しており、そのほかにも農園芸材料、化粧品、トイレタリーなど需要拡大が期待される。

古くからパルプは吸水材として知られており、保水能を高める目的で、木材パルプの化学処理が数多く検討されてきた。しかし、リグニン含有量の多いパルプを原料とした場合は、改質効果は少なく、保水能はいずれも自重の20倍程度にとどまっている。高吸水能が付与された木質物としては、カルボキシメチル(CM)化リファイナーメカニカルパルプ(RMP)のオゾン酸化物[3]と、パルプへのアクリルアミドまたはアクリル酸のグラフト重合物[4]が報告されている。

ポリビニルアルコール系繊維[5-7]、寒天[8,9]、グルテン[10]ではリン酸エステル化によるゲル化が認めら

れている。一方、セルロースではリン酸エステル化により難燃性[11-13]やイオン交換性[6,14-16]が付与されることが知られ、それ以外にもリン酸基の導入によるセルロースの水溶性化[17]や可溶化[18]が試みられている。しかし、吸水性や保水性の向上を目的とした報告は見当たらない。

最近、我々は適当な前処理とエステル化の組合わせにより、木材、樹皮、ササ等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、高吸水性化のための処理条件とそ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)を酸化及びエステル化試料として用いた。トドマツチップ(20×15×3 mm)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[19]、過酢酸処理は Haas の方法[20]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、オゾン室で1時間送入した。なお、オゾン送入量を2.2g/h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容のオートクレーブに入れ、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、オートクレーブで、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[12]に準じて行った。すなわち、木粉または前処理した風乾試料2gを、オルトリン酸1gと尿素60gを混合溶解した300mL

容三角フラスコ中に加え、これを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、蒸留水1L、アセトン500mL、蒸留水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、乾燥後の重量を求め、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[21]、カルボキシル基は酢酸カルシウム法[22]、還元糖はSomogyi-Nelson法[22]により求めた。

3. 結 果

吸水能を付与する前処理として、亜塩素酸塩、過酢酸、オゾンによる酸化と、クラフト、サルファイト、サーモメカニカル、ケミサーモメカニカルによるパルプ化を検討した。

3.1 酸 化

リン酸エステル化した酸化木粉の吸水能を表1に示した。併せて、エステル化に用いた酸化木粉の化学成分も示した。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、115倍(g H₂O/g 試料)の吸水量を有する無色のゲルとなった。過酢酸処理でも、亜塩素酸塩よりは劣るが高い吸水能が付与された。これらのゲルでは、CM化RMPのオゾン酸化物[3]に匹敵する吸水能が認められた。

3.2 パルプ化

リン酸エステル化したパルプの吸水能を表2に示した。併せて、エステル化に用いたパルプの化学成分も示した。エステル化されたTMP及びCTMPではゲル化は

Table 1 Gelation of Oxidized Wood Meal by Phosphorylation

Oxidation	Phosphorylated oxide			Chemical composition of oxide				
	WA ^{a)} (g H ₂ O/g)	Gel ^{b)}	Yield ^{c)} (%)	WA ^{a)} (g H ₂ O/g)	Lignin ^{c)} (%)	Sugar ^{c,d)} (%)	COOH ^{c,e)} (mmol/g)	Yield ^{f)} (%)
Chlorite	114.9	+	57.7	3.5	6.2	71.3	0.46	77.6
Peracetic acid	89.3	+	70.5	4.1	0.0	78.1	0.20	54.4
Ozone	12.6	+	96.5	2.1	22.5	63.5	0.17	85.1
Non-pretreated	5.5	-	114.8	2.4	30.0	56.0	0.07	100.0

^{a)} Water absorbency, ^{b)} +, gelation; -, non-gelation, ^{c)} based on oxidized wood meal,

^{d)} reducing sugar, ^{e)} carboxyl content, ^{f)} based on wood meal.

Table 2 Gelation of Wood Pulp by Phosphorylation

Pulping	Phosphorylated pulp			Chemical composition of pulp				
	WA ^{a)} (g H ₂ O/g)	Gel ^{b)}	Yield ^{c)} (%)	WA ^{a)} (g H ₂ O/g)	Lignin ^{c)} (%)	Sugar ^{c,d)} (%)	COOH ^{c,e)} (mmol/g)	Yield ^{f)} (%)
KP	66.2	+	91.3	6.6	2.1	87.2	0.04	—
SP	29.1	+	85.9	7.8	3.9	85.7	0.05	—
TMP	8.1	—	116.0	2.9	27.2	63.3	0.13	96.4
CTMP	10.7	—	110.9	3.3	25.7	65.9	0.24	84.9
Non-pretreated	5.5	—	114.8	2.4	30.0	56.0	0.07	100.0

^{a)} Water absorbency, ^{b)} +, gelation; —, non-gelation, ^{c)} based on pulp, ^{d)} reducing sugar,

^{e)} carboxyl content, ^{f)} based on wood meal. KP, kraft pulp; SP, sulfite pulp; TMP, thermo-mechanical pulp; CTMP, chemithermomechanical pulp.

見られなかった。また、KPとSPでは、亜塩素酸塩や過酢酸処理よりも吸水能が劣り、吸水量が66倍と29倍のゲルが得られた。これらのゲルは褐色であった。着色は、食品や化粧品添加物としての利用において障害になると考える。

4. 考 察

酸化木粉及びバルブの化学成分と吸水能の関係をみると、吸水能の高いゲルが得られた試料は、いずれもリグニン含有率が6.2%以下であった。リグニン含有量がバルブの膨潤能や保水能に影響することは、Ehrnroothの亜塩素酸塩処理[23]、Bach Tuyetらのオゾン処理[3]、大久保らの次亜塩素酸塩-オゾン処理[24]で認められている。また、45%以上のリグニンを除去すると膨潤能[23]や保水能[24]が急増することも示されている。なお、この値は、本研究に用いたトドマツ木粉の場合、16.5%以下のリグニン含有率に相当するが、本研究でも、脱リグニンが進行した試料(リグニン含有率6.2%以下)では、高い吸水能が認められた。

脱リグニンが進行した試料では、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(表1)。親水基であるカルボキシル基の増加は、木質物の親水性を向上するとともに、一部の結晶構造を崩壊してエステル化に対する反応性を高め、ゲル化を容易にすると思われる。一方、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高いにもかかわらず、吸水能の大きな向上は認められなかった。このことから、ヒドロゲル化に対し、脱リグニンがカルボキシル基の導入よりも、より重要な因子であることが示唆された。

これまで、勝浦らはセルロース類のリン酸エステル化による水溶性化[17]、可溶化[18]を報告しているが、本研究では、ホロセルロースとして位置付けられる酸化木

粉や数%のリグニンを含む化学バルブのエステル化で、ヒドロゲル化することが見いだされた。

5. 結 論

尿素とリン酸によるリン酸エステル化と脱リグニン作用のある前処理の組合わせが、吸水能の付与に有効であった。木質物のヒドロゲル化の場合には、亜塩素酸塩で処理することが前処理として最も優れていた。トドマツ木粉から、無色透明なヒドロゲルが得られ、その吸水量は自重の115倍であった。

付 記

本研究の試料調製において、ご指導、ご助言頂いた北海道大学農学部香山 彊、寺澤 實、三浦 清、小島康夫の各先生に感謝申し上げます。なお、本報の一部は、平成2年度繊維学会年次大会で発表した。

文 献

1. 大森英三,「高吸水性樹脂の開発動向とその用途展開」, テクノフォーラム, p. 3 (1987)
2. 増田房義,「高吸水性ポリマー」, 共立出版, p. 1 (1987)
3. L. T. Bach Tuyet, 飯山賢治, 中野準三, 木材学会誌, **31**, 752 (1985)
4. 林 伸一, 吉延匡弘, 坂田 功, 木材学会, 第39回日本木材学会大会研究発表要旨集, p. 323 (1989)
5. 本里義明, 江川博明, 前垣宏澄, 国武敬司, 工化, **59**, 479 (1956)
6. G. C. Daul, J. D. Reid, and R. M. Reinhardt, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1042 (1954)
7. 勝浦嘉久次, 山根 兵, 繊維誌, **24**, 378 (1968)
8. 布施恒明, 農化, **43**, 296 (1969)

9. 布施恒明, 後藤富士雄, 農化, **43**, 365 (1969)
 10. A. Mohammad, D. K. Mecham, and H. S. Olcott, *Agric. Food Chem.*, **2**, 136 (1954)
 11. F. V. Davis, J. Findlay, and E. Rogers, *J. Text. Inst.*, **40**, T839 (1949)
 12. 勝浦嘉久次, 水野博光, 織学誌, **22**, 510 (1966)
 13. S. Coppick and W. P. Hall, "Flameproofing Textile Fabrics" (R. W. Little, Ed.), Reinhold Publishing Corp., New York p. 179 (1947)
 14. J. F. Jurgens, J. D. Reid, and J. D. Guthrie, *Text. Res. J.*, **42** (1948)
 15. J. D. Guthrie, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2187 (1952)
 16. 寺田 進, 上田那須雄, 近藤紘一, 竹本喜一, 高分子化学, **29**, 500 (1972)
 17. 勝浦嘉久次, 藤波達雄, 工化, **71**, 771 (1968)
 18. 勝浦嘉久次, 水野敏雄, 木本久司, 伊藤純也, 織学誌, **19**, 472 (1963)
 19. L. E. Wise and E. C. Jahn, "Wood Chemistry", 2nd Edn., Reinhold Publishing Corp., New York, p. 1144 (1952)
 20. H. Haas, W. Schoch, and U. Ströle, *Papier*, **9**, 469 (1955)
 21. M. J. Effland, *Tappi*, **60**, [10], 143 (1977)
 22. 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)
 23. M. L. Ehrnröoth, *Svensk Papperstidn.*, **87**, R74 (1984)
 24. 大久保克美, 沖 妙, 石川久雄, 紙パ技協誌, **36**, 807 (1982)
-