

学位論文題名

リン酸化によるリグノセルロースのヒドロゲル化

学位論文内容の要旨

近年、生産量の急増する機能性素材の一つに高吸水性材料があげられる。これは有限な石油を主原料としており、生分解性に乏しく燃えにくいなど廃棄に問題がある。本研究は木材に簡易な化学処理で高吸水能を付与して、保続的生産が可能で、環境に優しい吸水性材料を開発したものである。ヒドロゲル化の前処理およびリン酸化の最適条件を調べ、リン酸化物の吸水特性、微細構造や結晶構造、その吸水機構を明らかにした。

第1章では、木粉に高吸水能を付与するための前処理条件を調べた。尿素-リン酸によるリン酸化で、亜塩素酸塩(AC)処理木粉は吸水量が大きく向上した(115 g H₂O/g)。クラフトやサルファイトパルプからのリン酸化物は、褐色で吸水量が低いことから、前処理としてはAC処理が優れていた。そこで、ACの最適条件を調べた。AC処理は選択的に脱リグニンし、木粉からの多糖類の溶出は少なかった。脱リグニン率が0-30%の範囲では、その増加に伴ってリン酸化物の吸水能が増加し、30%を越えた場合にはカルボキシル基量や結晶性の影響が示唆された。そして、脱リグニンがヒドロゲル化の重要な要因であり、脱リグニン率65%のとき最も高い吸水能(141 g H₂O/g)が付与されることが明らかになった。

第2章では、リン酸化物の化学特性とその吸水機構を考察した。ヒドロゲル化には、温度150℃、60分間、液比30 L/kg、尿素およびリン酸の混合比60:1.5 (g/g)が有効なリン酸化条件であった。リン酸基の導入量が吸水能に影響し、リン含有率6.6% (置換度0.43)のとき最大吸水能を示した。そのリン酸基はモノエステル型で、この構造の親水性がヒドロゲル化に寄与する。さらに置換度が向上すると、リン酸化物に架橋構造が形成され、これが膨潤を束縛する。すなわち、リン酸化の過程で一部成分が溶出することで、より微細な空隙の多い構造となり、より微細な構造単位でリン酸化が生じることで、多孔構造が発達し、リン酸化物はヒドロゲル化すると考える。

第3章では、微細構造と結晶構造の観点から、リン酸化物の吸水機構を考察した。木粉をAC処理し、リン酸化物の微細構造に及ぼす影響を調べた。リン酸化物はセルロース特有の結晶構造を示し、結晶化度の低下に伴って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り、フィブリル化されて表面積が大きく増加し、ここで多量の水を保持することでヒドロゲル化すると思われる。そこで、AC処理木粉を酸、アルカリ処理および粉碎し、リン酸化物の形態や吸水性に及ぼす影響を調べた。酸処理はAC処理木粉の結晶性を向上し、リン酸化物の吸水能を低下した。10%濃度のアルカリ処理により、AC処理木粉はセルロースIIへ移行し、最も高い吸水能が付与された。また、AC処理木粉の粉碎物は非晶化し、リン酸化物は溶解した。従って、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。さらに、AC処理木粉のリン酸化物がセルロースIの結晶構造を示すことから、リン酸化がミクロフィブリルのような微小構造単位で起こり、より表面積が増加し、ミセル間膨潤によって保水することで、リン酸化物はヒドロゲル化すると考える。このため、リン酸化物は乾燥の過程

で再結晶化や収縮が起こりやすく、親水性が低下し、高吸水性が消失すると考える。

リン酸化物の膨潤特性を顕微鏡で観察した。木粉は脱リグニンを伴うAC処理により、細胞壁のP層やS₁層が破壊され、繊維の水和と柔軟化が進行する。リン酸化により、仮道管に球状や螺旋状の繊維間膨潤が形成された。リン酸化度が増加するに伴って、膨潤形態は球状から螺旋状に移行し、遂にはマイクロフィブリルは分散した。さらにリン導入量が増加すると逆に吸水能は抑制された。これらの結果からも、親水性のマイクロフィブリルの分散による多孔構造の発達により、リン酸化物がヒドロゲル化することが示唆された。

第4章では、リン酸化物の吸水特性、粘性、生分解性を調べた。イオンの種類や濃度、溶媒などの要因が、リン酸化物の吸水能に及ぼす影響を調べた。塩や有機溶媒の混入によって、リン酸化物の吸水性は低下した。リン酸化物の吸水能はイオン濃度に影響され、3価のイオンはリン酸基において認められる架橋構造を形成し、吸水性を低下した。また、アセトン-水56% (v/v) で体積相転移を示し、リン酸化物が著しく収縮した。吸水機構がリン酸基の解離に基づき、塩や有機溶媒の混入がその解離を抑制し、吸水能が低下することが明らかである。また、リン酸化物は電解質特有の構造粘性を示した。そして、セルロース分解酵素により速やかに分解され、生分解性が高い吸水性材料と認められた。

第5章では、吸水-脱水の繰返しが可能で高吸水性材料に改質するためのアルカリ処理の最適条件を求めた。水酸化ナトリウムを含むエタノール-水溶液で煮沸したリン酸化物は、乾燥後も高吸水性を示した。アルカリ処理により、リンに対するモル比2を越えるナトリウムが導入され、この導入が乾燥過程で生じる水素結合を阻害すると思われる。なお、アルカリ処理物はセルロースIの結晶構造を示した。従って、イオンの導入によってリン酸化物の溶解性が増加するとともに、親水性のマイクロフィブリルの分散により凍結乾燥後もアルカリ処理物は高吸水性を示すと考える。

第6章では、原材料の多様化を図るため、農林産バイオマス資源の化学成分およびそのリン酸化物の吸水性能を調べた。繊維形態や化学成分が吸水能に影響し、トドマツやカラマツなどの針葉樹材に高い吸水性が認められた。また、ポテトパルプにも、リン酸化によって高吸水能が付与され、その吸水能は木粉と同じくリン導入量が大きく影響した。

これまで、ラミーやリスターからのリン酸セルロースには、高吸水性が見られなかった。しかし、ラミーの粉碎物はリン酸化により、透析後にゲル状の沈殿物を再生した。ラミーは、リン酸化の過程での溶出物が少なく、高結晶性のため、フィブリルが形成されにくいので高吸水能が付与されないと考える。従って、粉碎のような物理的処理で表面積を増加させることで、ラミーにも高吸水能が付与されることがわかった。

第7章では、木質系高吸水性材料の実用化を目指し、マスバランスの作成と木質系高吸水性材料の製造コストを試算した。

最後に、木粉は亜塩素酸塩処理とリン酸化により、高吸水性が付与されヒドロゲル化すること、その吸水機構は多孔構造の発達とリン酸基の解離による浸透圧に基づくことを明らかにした。すなわち、リン酸化によってセルロース-尿素付加物が形成され、マイクロフィブリル間の水素結合が切断される。これが水洗時に再結合することなく水と置換されるとともに、導入されたリン酸基の解離によって浸透圧が向上しヒドロゲル化する。本研究により、木質材料から生分解性を持つ優れた吸水性材料が創出され、低位な利用にとどまる林産副産物の高付加価値化が可能となった。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 林 治 助
副 査 教 授 横 田 和 明
副 査 教 授 高 井 光 男

学位論文題名

リン酸化によるリグノセルロースのヒドロゲル化

近年高吸水性材料が機能性材料として、紙おむつ、紙タオル、食品、農業材料その他に使用されている。しかし従来の合成高分子系の材料では廃棄後の処理が問題になるので、本研究では生物分解性のリグノセルロースをベースとし、リン酸化によつて高吸水性材料を開発したものである。ヒドロゲル化のための、前処理およびリン酸エステル化の最適条件を検討し、また生成物の吸水特性、微細構造および結晶構造から、その吸水機構を明らかにしている。論文は七章から成っており、その主たる成果は次の通りである。

第一章では、木粉に高吸水能を付与するための前処理として、脱リグニンが必要であることを指摘し、クラフト法、サルファイト法、亜塩素酸塩法その他の方法により、脱リグニンを行つた後、尿素-リン酸によるリン酸エステル化を行なつて、吸水能を比較した。脱リグニンによる前処理効果は、脱リグニンの度合いではなく、その方法に大きく左右される。とくに顕著な効果を示したのは、亜塩素酸塩法であり、非常に高い吸水能が付与されることを見いだした。脱リグニンの選択性が高いため、細かい多孔構造が出来るためである。脱リグニン率が65%の時最も高い吸水能 $141\text{gH}_2\text{O/g}$ が得られ、それ以上脱リグニンが進み過ぎると、一旦生じたマイクロフィブリル化または他の多孔構造が崩壊するため、吸水能はかえつて低下することを示した。

第二章ではリン酸化の条件およびリン酸基の状態について検討している。リン酸化は尿素：リン酸重量比=60:1.5、液量30L/kg、 150°C 、1時間が最も良かつた。リン含有率6.6%（置換度0.43）の時最大吸水能を示し、それ以上導入されると急速に吸水能が低下する。導入されたリン酸基がモノエステル型で、酸性基の一つがアンモニウム塩であることを次の点から確かめている。導入されたリンと窒素が等モル関係にあり、酸性にしてアンモニウム塩を外した後の、第一酸性基と第二酸性基が等モル関係にある。後者の関係が成立するのは、リン含有率が6.6%迄で、それ以上リンが以上導入されると、第一酸性基のみが増加し、第二酸性基はほぼ一定の値となる。従つてそれ以上導入されたリン酸は、セルロースリン酸モノエステル間の架橋を形成し、このため吸水膨潤が制限されて行くことを明らかにした。また採用したリン酸化の方法においては、反応中にヘミセルロースの溶出がおこり、これがさらに微細な多孔構造を発達させ、ヒドロゲル化を促進していると結論している。

第三章では微細構造と結晶構造の観点から、リン酸化物の吸水機構を考察している。亜塩素酸およびリン酸化処理で結晶化度が低下する程吸水能が向上した。またアルカリ処理で非晶化およびIIへの転移が起こることによつても、吸水能が向上した。しかし磨砕処理

で完全に非晶化させると、リン酸化物は溶解してしまい、結晶構造がある程度残る必要を示した。セルロースIの結晶構造を残す、高吸水材料は、驚くことに、100倍以上の水を吸ったヒドロゲル化後も、安定結晶型のIIに転移することなく、Iの構造を示した。これは、リン酸化が微細な多孔構造の表面だけで起こり、吸水も微細な多孔構造間だけで起こっており、残存結晶は架橋点として働いていることを示している。得られた高吸水材料の水膨潤特性を顕微鏡観察した結果も、これを裏づけた。ヒドロゲル化は、微細な多孔構造表面に親水基を導入、未反応微結晶を架橋剤として利用することにより出来たと結論された。

第四章では、この材料のイオン共存下での吸水能、粘性挙動を研究すると共に、生物分解性について試験した結果について述べている。吸水能はイオン濃度の増加により、低下した。3価イオンはリン酸基間で架橋的に塩を形成し吸水能を低下させた。有機溶媒の混入によっても吸水能は低下し、吸水機構が、リン酸基の解離に基づくことを明らかにした。また生成物が高い生物分解性をもつことが確認された。

第五章ではアルカリ処理による、吸水-脱水の繰り返し可能な材料への改質、第六章では原料バイオマスの種類による影響、第七章では、製造コストの試算について述べられている。

これを要するに、著者は、生物分解性の高吸水性材料の開発を行なったもので、セルロース化学、木材化学および材料化学の基礎ならびに応用に貢献するところが大きい。よって本論文は北海道大学博士（工学）の学位論文を授与される資格あるものと認める。