

木材の物理的性質とその化学成分との関連性に関する研究

脱リグニン木材の吸湿性について

佐 道 健

TAKESI SADOH: Studies on the relations between physical properties and chemical components of wood. —On the hygroscopicities of delignified wood.

木材の吸湿に及ぼすセルロース以外の木材構成成分の役割について、さきにヘミセルロースについては、ホロセルロースからヘミセルロースを除去することによつてその試料の吸湿性が減少すること¹⁾、およびヘミセルロース自体の吸湿測定から^{2), 3)}、木材ヘミセルロースは非常に親水性の物質であることを知つた。現在までに得た実験結果によれば、ヘミセルロースはセルロース以上に親水性物質であり、これらの結果は、RUNKEL⁴⁾、CHRISTENSEN⁵⁾等の研究ともほぼ一致する(第1表)。

これに対してリグニンの吸湿性は、古く SAECHTLING⁶⁾、SEBORG⁷⁾、JUNKER⁸⁾等によつて、また、最近は RUNKEL⁴⁾、CHRISTENSEN⁵⁾等によつて種々のリグニンについて研究報告されている。いずれも吸湿等温線が得られているが、比較のため 75% RH での吸湿量が第2表に示す。この表からリグニンは単離する方法によつて、異なつた吸湿性を示す試料の得られることがわかる。一般に、木材中の炭水化物を分解、または溶解して除去し、リグニンを残渣として単離した場合のリグニン試料(硫酸リグニン、酸化銅アンモニア・リ

Table 1 Hygroscopicity of hemicellulose. (% in round numbers. at 75% RH)

Kinds of hemicelluloses	Moisture regain	References
Beech (Eur.)	29. —32.	(4)
Eucalyptus	24.5—28.5	(5)
Beech (Jap.)	24.0—29.0	(2, 3)
Hardwoods (7 sp.)		(1)
Xylan fraction	17.5—21.0	
Uronic anhyd. fraction	36.5—44.5	

Table 2 Hygroscopicity of lignins. (% in round numbers. at 75% RH)

Kind of lignin	Species	Moisture regain	References
Cu-oxam	Spruce	12.5	(7)
Cu-oxam & H ₂ SO ₄	Spruce	12.5	(6)
KLASON	Eucalyptus	11.0—13.0	(5)
Dioxane	Spruce	7.0	(8)
Dioxane	Spruce	8.0	(4)
Methanol	Eucalyptus	5.5	(5)
BRAUNS	Spruce	5.0	(4)

グニン)は、溶剤によつて木材中のリグニンを溶解し、これより再生して得たリグニン試料(ジオキサン・リグニン、アルコール・リグニン)に比較して高い吸湿性を示す。これらの試料のうち“天然リグニン”と呼ばれている Brauns lignin について木材と吸湿等温線を比較すると、第1図に示すようにリグニンの吸湿性は木材に比較して低く、また木材の場合とことなつてS字型等温線を画かない。したがつて、木材よりリグニンを除去すれば疎水性物質が除かれる故に吸湿性は増加するものと考えられる。

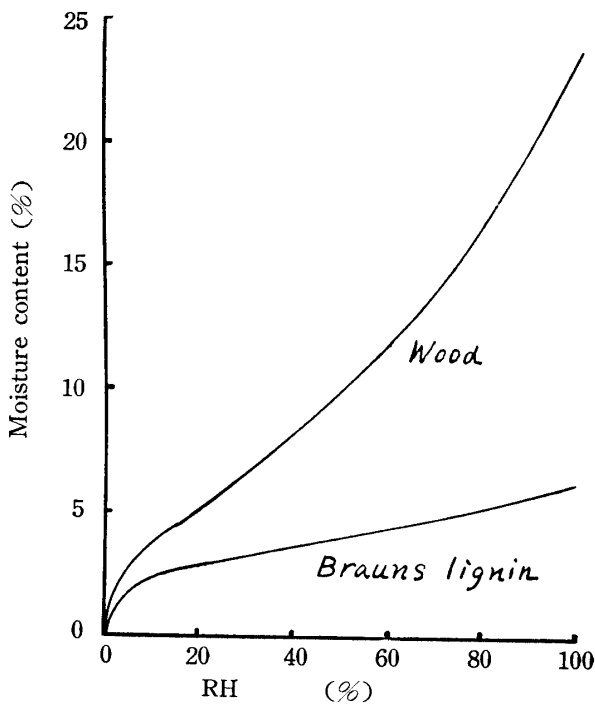


Fig. 1 Adsorption isotherms of water on wood and lignin (at 20°C).⁴⁾

本研究では、このような考えから木材より段階的にリグニンを除去し、これによる吸湿性の変化を測定し、木材の吸湿に及ぼすリグニンの影響を検討するとともに、リグニンの除去に伴う他の成分の吸湿性の変化についても考察を行った。

本研究の大部分は京都大学農学部在職中に行つたものであつて、終始御指導、御援助を賜つた京都大学梶田茂教授ならびに同研究室の諸氏に深く感謝の意を表します。

I 脱リグニン過程における吸湿性の変化

木材を段階的に脱リグニンし、得られた試料について吸湿測定を行い、木材の吸湿に及ぼすリグニンの影響を検討した。

(1) 実験方法

アルコール・ベンゼン(1:1)で脱脂したブナ(*Fagus crenata* Blume)の40~60メッシュの木粉をNaClO₂の酢酸酸性水溶液およびClO₂水溶液を用いて次の条件で脱リグニンした。

NaClO₂溶液の場合は、風乾脱脂木粉100gに対してNaClO₂35g、蒸留水3lを加え、これに酢酸を少量加え、弱酸性とした。75°Cで処理を進め、処理開始後1時間間隔で、これにNaClO₂を35g宛逐加した。また溶液量を一定に保つため、蒸留水を適時補給した。最低10分より最高5時間まで種々時間を変えて処理し、所定時間を経て後、試料を充分水洗し、メタノールで脱水、メタノールをベンゼンで置換した後、乾燥空気を通じ室温で乾燥した。

ClO₂水溶液の場合は、風乾脱脂木粉100gに対して0.3% ClO₂水溶液3lを使用し、20°Cで最低30分、最高24時間まで、種々時間を変えて処理し、所定時間後、上記同様の方法で風乾した。

湿潤試料を乾燥する際の条件はその後の吸湿量の測定値に大きく影響することは後に述べるが、上に述べた、水→メタノール→ベンゼンと順次置換後風乾する方法は、セルロース物質では角質化度を低く保つ乾燥方法として知られている⁹⁾ので、自由な吸湿能力を発揮させるに有効な乾燥方法であると考えてこの条件を採用した。

これら処理された試料中のリグニン含量は次の方法で求めた、試料1gに72%硫酸10ccを加え、よく攪拌しながら室温で4時間処理し、これに硫酸濃度が3%になるよう蒸留水を加え、還流冷却器を附して4

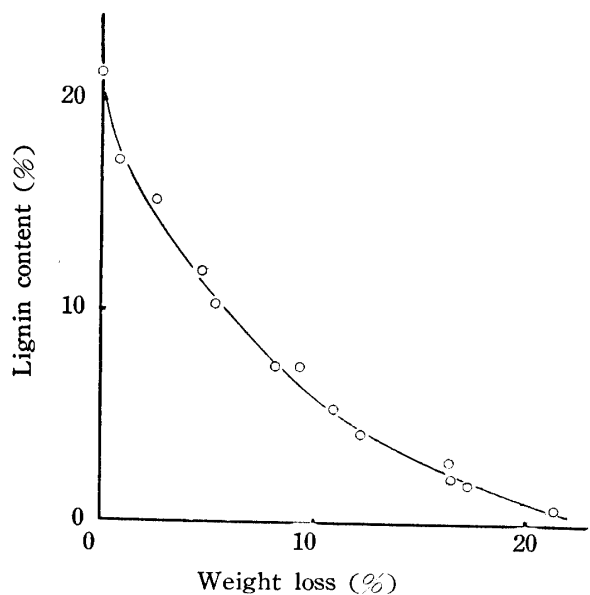


Fig. 2 Relations between weight loss and lignin content measured with 72% H₂SO₄ of delignified wood.

時間煮沸した。これを濾過し、残渣を蒸留水でよく洗い、105°Cで乾燥秤量した。この残渣の量をリグニン量として絶乾試料当たり百分率で表わした。この結果は第2図に示すように処理による重量減少以上のリグニンの減少みられる。このことはリグニンが処理によつて変質し、通常分析法にかからぬ状態になっているものと推察される。

吸湿量の測定は、前述のように調製した試料を数日間 CaCl_2 上で含水率を低下させ、ついで 25°C, 75.5% RH (NaCl 飽和水溶液上) で5日間吸湿させ秤量し、その後 105°C で絶乾とし、絶乾重量を基準とし

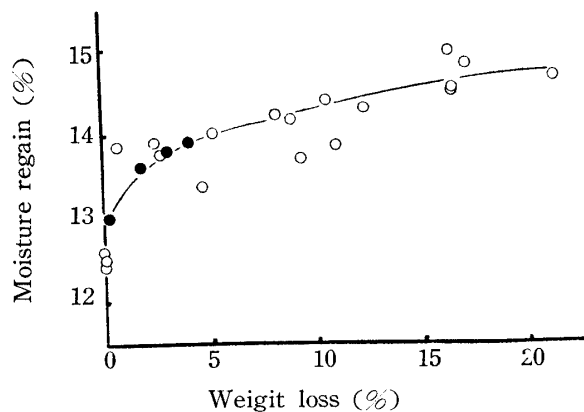


Fig. 3 Relations between weight loss and moisture regain at 75.5% RH and 25°C of delignified wood.

Open circles : delignified with NaClO_2 soln. at 75°C.

Solid circles : delignified with ClO_2 soln. at 20°C.

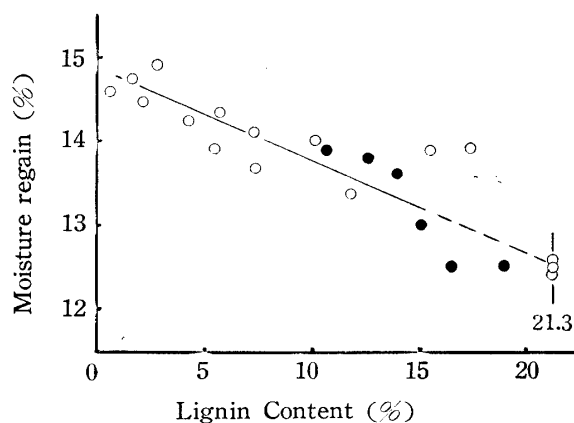


Fig. 4 Relations between lignin content measured with 72% H_2SO_4 and moisture regain at 75.5% RH and 25°C of delignified wood.

Symbols : same as Fig. 3.

て吸湿量を百分率で表わした。

(2) 結果と考察

測定結果は処理による重量減少重と吸湿量の関係を第3図に、リグニン量と吸湿量の関係を第4図に示した。まず、重量減少量と吸湿量の関係をみると、重量減少が極く僅かな試料においても急激な吸湿量の増加がみられ、その後は脱リグニン処理が進むにつれて漸次吸湿量が増加する。つぎにリグニン量との関係でみると、リグニン量の減少にともなつて吸湿量はほぼ直線的に減少する。しかしこれらの図は重量減少量とリグニン量の関係が明らかでなく、したがつて脱リグニン過程の吸湿性の変化を適確に把握することは困難である。そのため、重量減少とリグニン減少の関係を考慮に入れた、脱リグニン過程の吸湿量の変化を第5図に示した。

第5図において、横軸に重量減少量を取り、縦軸に多糖類、リグニン、変質リグニンの量および吸湿量をとつた。また図上に、多糖類(ホロセルロース)の吸湿量を本実験の実験値より 14.6g/100g^{*}、リグニンの吸湿量を CHRISTENSEN⁵⁾等のメタノール・リグニンの値^{**}より 5.3g/100g として各々の成分の負担する吸湿量を計算し、図示した。

いまこの図について検討する。

未処理木材では計算値が実測値よりやや大きい。このことは、木材中の成分の相互に何らかの結合が存在し、互に吸湿性に影響を及ぼし合っていることを意味する。現在の木材化学は、リグニンと木材多糖類、とくにヘミセルロースとの間に化学結合が存在することを示唆している¹⁰⁾。したがつて、リグニン・ヘミセルロース結合が存在し、木材中ではヘミセルロースの親水基がリグニンによつて何らかの形で被覆されているものと仮定するならば、脱リグニン処理によつてリグニン・ヘミセルロース結合が切断され、ヘミセルロースの親水性が回復するとの推定が成立つ。この様に考えれば処理によつて吸湿量の増加が期待できる。またこの推定はⅡの乾燥方法によつて脱リグニン試料の吸湿量が著しく影響をうけること、いわゆる角質化が未処理木材では比較的起り難く、脱リグニンを行うことによつて非常に起り易くなることより裏付けられる。

しかしこれらの考え方で以つてしても、処理の初期の段階での吸湿量の増加の著しさは完全に説明できない。これに対して、リグニンが変質して生じた物質がこの段階で急激に増加することから、この物質がリグ

* ホロセルロース中にはなお2~3%の変質リグニンが存在する。したがつて 14.6g/100g の値を多糖類の吸湿量とすることには疑問があるが、結果的にみて、変質リグニンの吸湿量もこれと同程度の値となるので以下示す計算値に及ぼす影響は少ないものと考えてこの値をとつた。

** 同じ広葉樹リグニンであり、またメタノール・リグニンは変質の少ないリグニンと考えられている。

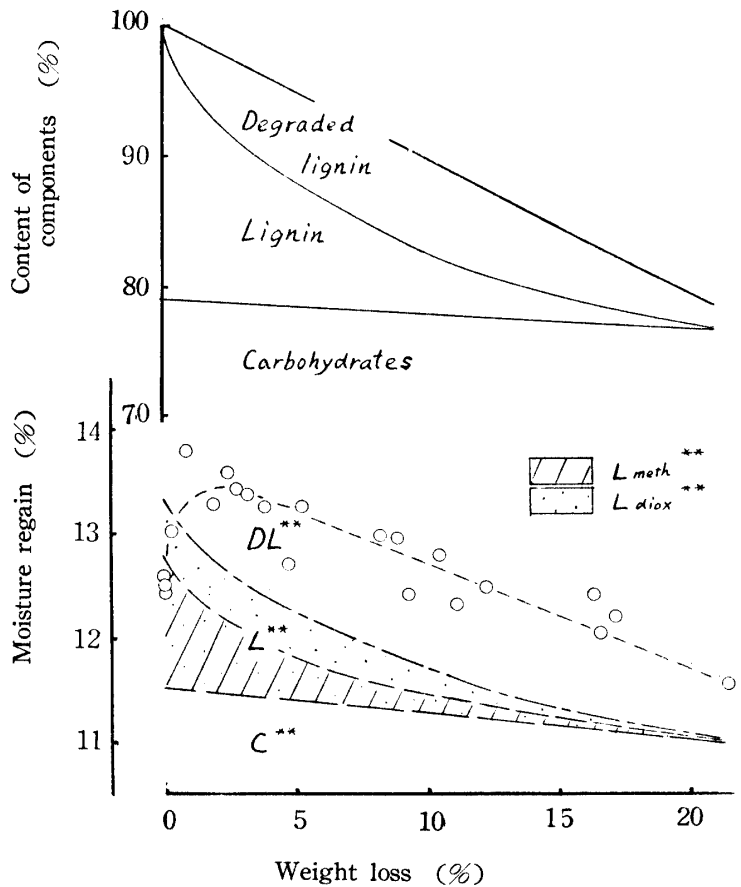


Fig. 5 Relations between weight loss and content of, and moisture regain at 75.5% RH and 25°C owing to each component in delignified wood.

* Based on original wood.

** Circles : observed.

C : owing to carbohydrates.

L : owing to lignin (L_{meth} , L_{diox} : using the values of methanol lignin⁵⁾ and dioxane lignin^{4,6)} respectively.

DL : owing to degraded lignin (?).

ニンに比較して吸湿性の高い物質と考えれば理解できる。このような見地に立つて変質リグニンの吸湿能力を図上より計算すれば 14~16g/100g でホロセルロースと同程度の吸湿性を示す。

以上はリグニンの吸湿量としてメタノール・リグニンの値をとつたが、他のリグニン、例えばジオキサン・リグニンの値をとると、無処理木材の吸湿量(計算値)は 13.3% となり、実測値との差は更に大きくなるので、木材中の成分が相互に吸湿性に影響し合う程度は大きくなる。リグニンの吸湿量としてどの値を用いるかは、天然リグニン、リグニン・ヘミセルロース化合物、変質リグニンの性質、特に吸湿性についてなお詳細な知見を必要とする。

II 脱リグニン試料の吸湿性及び乾燥方法の影響

セルロース、ヘミセルロース等が湿潤状態から乾燥

される場合に角質化の現象を生じ、吸湿性に影響を及ぼすことが知られている。ここでは脱リグニン木材の乾燥方法による吸湿量の変化を測定し、脱リグニンによるセルロース、ヘミセルロースの水和性の変化をみた。

(1) 実験方法

I に用いたと同じブナの脱脂木粉を用い、これを3段階に程度を変えて脱リグニンした試料を得た。それぞれの処理条件は第3表に示してある。試料は処理後水洗して湿潤状態で水中に保存された状態から、次の2方法を用いて乾燥した。まず試料の一部を採つて、(i)直接 105°C で8時間加熱した。また残りの試料を(ii)メタノール中に入れ水分をメタノールで置換し、これを数回繰返して脱水した。ついでメタノール湿潤試料をベンゼン中に入れメタノールをベンゼンで置換し、これを数回繰返し、ベンゼン湿潤状態となつたものに乾燥空気を通じて常温で乾燥した。比較のため、原木粉を数日間水中に浸漬し、充分膨潤したものを上記の2方法で乾燥し、測定試料を得た。これらの試料をIと同じ方法で吸湿させた。

(2) 実験結果

得られた結果を第6図に示す。この図からいずれの試料においても、水湿潤状態から熱乾した試料の吸湿量 M_{aq} は、メタノール→ベンゼン置換後風乾した試料の吸湿量 M_{or} より少なくなつている。また $\frac{M_o - M_{aq}}{M_{or}}$ を Q で表わすと、無処理木材が最も Q の値が小さく、木材を僅かに脱リグニンした試料においても Q の値は大きくなる。

セルロース、ヘミセルロースのような物質では、非結晶部分の水和した分子表面から水のような水酸基に対する親和性の大きい分子が除去されるとき隣接した分子表面の水酸基同志は相互に強く引き寄せられる。そして、水分子が離脱するときに水酸基同志が相互に作用しうる距離に近づいて種々の強さの結合を生じ、いわゆる角質化現象を示す。したがつて角質化によつて吸湿能力は減少する。ただ結晶化と異なつて規則正しい配列はしない。それ故、まず水と任意に混合しうる有機液体で水を置換し、さらに非極性液体で置換して、最後にそれら液体を蒸発乾燥すれば角質化は相当に防止しうる。

これらのことより Q の値は角質化の程度を表わす一

Table 3 Samples for Exp. II.

Sample	Treatment	Weight loss (%)	Lignin content (%)
I	None	—	21.3
II	0.3% ClO ₂ soln., 20°C 5 hrs.	0.5	17.0
III	0.3% ClO ₂ soln., 20°C 24 hrs.	4.0	13.5
IV	NaClO ₂ soln., 75°C 5 hrs.	21.0	0.7

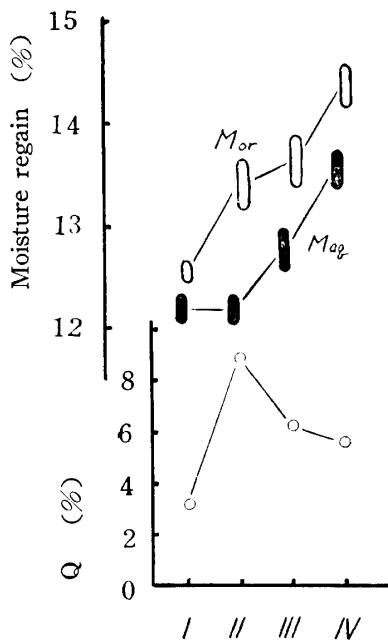


Fig. 6 Variation with drying process of moisture regain at 75.5% RH and 20°C of original and delignified wood.

M_{or} : drying after replacing water with organic liquids.

M_{aq} : drying from swollen state directly.

Q : $(M_{or} - M_{aq}) / M_{or}$.

つの指標となる。角質化現象が上に述べたように分子の非結晶部分に属する水酸基の間の何らかの結合に基因するものと考えれば、無処理木材においてもホロセルロースと同じようにセルロース、ヘミセルロースの非結晶部分が存在するのであるから、 Q の値はほぼ等しくなければならない。しかし、ホロセルロースの Q の値が無処理木材の Q の値より大きいことは、脱リグニン初期の段階で Q の値が急激に増加することを考慮に入れて、木材中のセルロース、ヘミセルロースの水に対する挙動はホロセルロース中のそれらの挙動と異なることを示すものである。特に非結晶部分におけるヘミセルロースの占める割合¹¹⁾、紙・パルプのコロイド

の性質に及ぼすヘミセルロースの役割¹²⁾、リグニン・ヘミセルロース結合の可能性¹⁰⁾を考えると、ヘミセルロースの親水性がリグニンによつてある程度被覆されていて、木材中では水和性に制限を受けており、脱リグニン処理によつて水和性を回復し、角質化増大の原因となると同時に吸湿性もまた増加すると考えることは可能である。

III 総 括

木材からリグニンを除去すると吸湿性の高まることはリグニンが木材に比較して吸湿性に乏しいことより当然期待されるのであるが、ClO₂でリグニンを除去する場合*にはその過程において試料の吸湿性が急激に増加する現象が認められた。また木材とホロセルロースの角質化の難易について検討した結果、木材を脱リグニンすると著しく角質化を起し易くなることを認めた。I, IIにおいてそれぞれの実験結果を考察したが、それらを総括すると：

木材中ではこれを構成する各成分は相互にある程度結合している。そして相互に吸湿性に影響を及ぼし合っている。とくにリグニンはそれ自体吸湿性に乏しい物質であるが、木材中ではさらにヘミセルロースと結合して、ヘミセルロースの高い吸湿性を抑制しているらしい。またヘミセルロースが吸湿性の高い物質であることは最初にのべたが、これは木材より単離した場合、または、ホロセルロース中に存在する場合であつて、木材中では恐らくリグニンと結合しているので、その親水基はリグニンで覆われており、自由に吸湿性を発揮することができず、リグニンを除くことによつてはじめて自由に吸湿性(親水性)を発揮しうるようになるものと推定される。

(本文中に吸湿性、水和性、親水性の語を用いたが、吸湿性は気状水に対する親和性、水和性は液状水に対する親和性、親水性は一般的に水に対する親和性を表わす語として用いたものである)

引用文献

1. 佐道 健・梶田 茂：木材学会誌, 2, 237 (1956)
2. 佐道 健・梶田 茂：木材学会誌, 3, 100 (1957)
3. 佐道 健：木材学会誌, 5, 218 (1959)
4. RUNKEL, R.O.H. & LÜTHGENS, M. : Holz als Roh- u. Werkstoff, 14, 424 (1956)
5. CHRISTENSEN, G.N. & KEISEY, K.E. : Aust.

* NaClO₂による脱リグニンも最終的にはClO₂と木材の反応によるものである。

- J. Appl. Sci., **9**, 265 (1958)
6. SAECHTLING, H. J. & ZOCHER, H. : Kolloid-Z., **72**, 336 (1935)
7. SEBORG, C. O., SIMMONDS, F. A. & BAIRD, P. -K. : Ind. Eng. Chem., **28**, 1245 (1936)
8. JUNKER, E. : Kolloid-Z., **95**, 213 (1941)
9. 長谷部 亮・松本健次・前田弘邦 : 繊維学会誌, **12**, 203 (1956)
10. MEREWETHER, J. W. T. : Holzforschung, **11**, 65 (1957)
11. 佐道 健・梶田 茂 : 木材学会誌, **2**, 73 (1956)
12. 上野桂助 : 紙の強度, (昭30) p. 89

Summary

Lignin is hygrophobic material, so that it is expected that moisture sorption of delignified wood may be higher than original wood. In this report moisture regain of delignified wood which are obtained by stepwise treatments with ClO_2 or NaClO_2 solution are measured to confirm above inference, and some effects of delignification on hygroscopicity of wood are discussed.

I. On the variation of moisture regain during delignification process.

Alcohol-benzene extracted wood meal (40-60 mesh) of Buna (*Fagus crenata* Blume) was used as starting material. The wood meal was delignified by aqueous solution of NaClO_2 with a few acetic acid at 75°C , or by 0.3% ClO_2 aqueous solution at 20°C with various time intervals. Lignin content of treated wood given by 72% H_2SO_4 method are less than the value expected from weight loss (Fig. 2). Delignified wood was dried after replacing water with methanol and next benzene. The moisture regain of prepared samples was measured at 75.5% RH and 25°C .

The results of experiment are shown in Fig. 3 for weight loss vs. moisture regain and Fig. 4 for lignin content (as Klason-lignin) vs. moisture regain. These figures show that even a few weight loss bring to steeply increase of sorption, and that the ratio of sorption of holocellulose to wood approaches to 1.2. In Fig. 5 moisture regain based on original wood was plotted against weight loss comparing with the content of components contained in sample. And moisture content owing to each component, which calculated with the values of their sorptive capacity and their content, was given in same figure. The calculated value of original wood is higher than measured value. This suggests that some components combine with others and have influence on hygroscopicity of other component in wood. And increase of moisture regain in first stage of treatment

suggests that hygroscopicity of components in wood may be liberated for reason of cutting off of a certain linkage between them, in addition hygrophilic degraded-lignin is formed.

II. Effect of drying processes on the hygroscopicity of delignified wood.

Samples which receive different grades of lignification were used (Table 3), and following two drying processes were applied : i) oven drying for 8 hrs. at 105°C from swollen state directly and ii) air drying after replacing water with methanol and secondary with benzene at room temperature. Untreated wood which was used as control sample was dried from swollen state through above two processes. Moisture regain of samples obtained was measured at 75.5% RH and 25°C .

The results of experiment are shown in Fig. 6. In all case M_{or} is higher than M_{aq} . Q , which indicates a facility of cornification, is the least on wood and increases on delignified wood. The fact suggests that the behaviours against water of amorphous part of cellulose or hemicellulose in wood are different from that in holocellulose.

III. Conclusions.

From these results and previous works investigated by others in related fields, especially on the role of hemicellulose for colloidal properties of pulp and paper and on the possibility of lignin-hemicellulose linkage, the following conclusions may be drawn :

- 1) Each components have influence upon hygroscopicity of others by mean of a certain linkage, when they exist in wood.
- 2) Lignin is hygrophobic material and in addition may restrict the hygroscopicity of hemicellulose existing in wood.
- 3) Hemicellulose is high hygrophilic material, but the hygroscopicity may be restricted by lignin existing in wood.