

木材ヘミセルロースの吸湿に関する研究 (第2報)

吸 湿 量

佐 道 健

TAKESI SADOH: Studies on the sorption of water vapour by wood hemicellulose. II. Amount of vapour adsorbed.

摘 要 広葉樹材より単離したヘミセルロースの吸湿量を測定し、これに考察を加えた。結果を要約すれば:

- (1) ヘミセルロースの吸湿等温線は典型的なS字型曲線である。
- (2) 原木の樹種による吸湿量の本質的な差異は認められない。

(3) ヘミセルロースの吸湿能力は全関係湿度範囲に亘つて木材の1.8~2.5倍である。

(4) ヘミセルロースとセルロースの吸湿等温線をそれぞれ吸着式を用いて解析し、ヘミセルロースの単位重量当りの1次吸着点および全吸着点の数と、セルロースの非結晶領域の単位重量当りのそれらの数とがほぼ一致することを明らかにした。

ヘミセルロースの吸湿能力については、すでに2, 3の研究者によつて推定、あるいは実測されている。本報においては、単離したヘミセルロースについて吸湿量を測定し、これらによつて既往の研究の結果を確認するとともに、吸湿等温線を吸着式を用いて解析することによつて、吸着能力の基礎となる吸着表面積を求め、これに検討を加えた。

1. 試 料

40~60メッシュのブナ、シナ、マカンバの脱脂木粉より、第1報¹⁾に記した方法を用いてヘミセルロースを単離し、膜状試料を得た。試料の分析値、重合度は第1表に示した。ここにもちいられた分析法は次の通りである。

- a) ペントザン: 臭素法²⁾ (キシランとし定量, 無水ウロン酸を補正した)。
- b) 無水ウロン酸: DICKSON 法³⁾。

c) 重合度: 10% KOH 水溶液を溶媒とした粘度法⁴⁾。試料を測定に供するにあつて、あらかじめ試料を充分コンディショニング⁵⁾した。

2. 測 定 法

吸湿量の測定には次の2方法を併用した。

1. 秤量瓶法

絶乾重量既知の試料を秤量瓶中に入れ、これを乾燥状態より一定温度で所定の関係湿度で吸湿させた。恒量に達したのち秤量し、絶乾重量を基準として吸湿量を求めた。所定の関係湿度を得るためには、種々の濃度を変えた硫酸水溶液、または種々の塩の飽和水溶液を用いた。これら水溶液をデシケータ中に入れ、この内部の関係湿度を一定に保つようにした。硫酸水溶液上の関係湿度は吸湿平衡後の硫酸濃度から硫酸濃度-水蒸気分圧表を、塩飽和溶液上の関係湿度はそれぞれ所定の表を用いた。この方法による吸湿量の測定法を

Table 1 Hemicellulose samples used.

| | Buna (<i>Fagus crenata</i> BLUME) | Shina (<i>Tilia japonica</i> SIMK.) | Makanba (<i>Betula Ma- ximowicziana</i> REGEL) |
|--------------------------|---------------------------------------|---|---|
| Pentosans, % | 84.4 | 83.2 | 85.5 |
| Uronic anhydrides, % | 8.9 | 9.0 | 8.7 |
| Ash, % | 3.4 | 4.0 | 3.5 |
| Degree of polymerization | 110 | 100 | 110 |

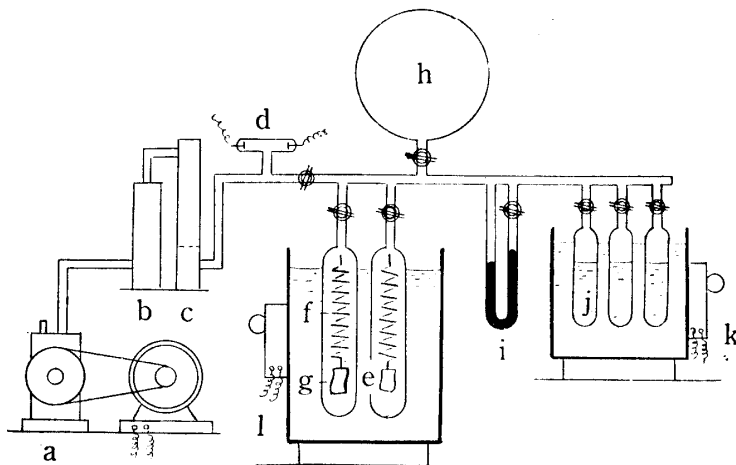


Fig. 1 Apparatus used for measuring sorption.

a, vacuum pump ; b, diffusion pump ; c, trap ; d, Geislers tube ; e, measuring tube ; f, quartz helix ; g, specimen ; h, reserver ; i, mercury manometer ; j, vapour source ; k, l, water bath with thermostat.

以度本研究において“秤量瓶法”と呼ぶ。

2. 吸着秤法

この方法には第1図に示した装置を用いる。この装置の概略は真空ポンプに接続した吸着測定管、水蒸気発生管およびマンメータよりなる。吸着測定管および水蒸気発生管は、それぞれ恒温水槽中に保持されている。それぞれの水蒸気発生管中には濃度の異なる硫酸水溶液が入れてあり、硫酸水溶液の濃度およびその温度を適当に選ぶことによって自由に望む蒸気圧の水蒸気が発生できる。吸着測定管には試料を吊した石英スプリングが装置されている。試料の重量はスプリングの伸びを外から読取顕微鏡で測定することによって求めることができる。

この装置を用いて、まず試料を 45°C 、 10^{-3} mmHg で乾燥させ、恒量となつたときを基準状態とした。ついで種々の水蒸気圧の下で試料に水蒸気を吸着させ、恒量に達したときの重量増加をもつて吸湿量とした。この装置を用いた測定方法を、以後本研究においては“吸着秤法”と呼ぶ。

3. 結果および考察

1. 測定結果

測定結果を関係湿度—平衡含水率の関係、すなわち吸湿等温線で表した。測定温度は 16°C である(第2図)。測定法による差は認められなかつた。

2. 吸湿等温線の解析

ヘミセルロースの吸湿能力の評価は単に“親水性である”とか“膨潤能力が大きい”といった抽象的な表

現か、あるいは限られた関係湿度においての数値が示されていたにすぎなかつた。しかし吸湿能力を広い範囲に亘つて定量的に表わすには吸湿等温線による必要がある。一般に吸着現象において吸着等温線を吸着式を用いて解析することによつて、現在ではある程度、吸着媒の構造、吸着の機構を明らかにすることができる。このような見地から本項ではヘミセルロースの吸湿等温線について考察を加えた。

現在までに、木材ヘミセルロースの吸湿等温線は僅かに R. O. H. RUNKEL, M. LÜTHGENS (1956)⁶⁾ および G. N. CHRISTENSEN, K. E. KELSEY (1958, 1959)^{7,8)} によつて報告されているにすぎない。ここではこれらの研究者によつて得られた等温線との比較検討も行う。

(1) 一般的特徴

ヘミセルロースの吸湿等温線を既往の研究で示されている木材およびセルロースのそれと比較するとき、次に記するような類似点および相違点が認められる。類似点として：

- 典型的なS字型曲線を示す。
- 吸、脱着のヒステリシスが存在する*

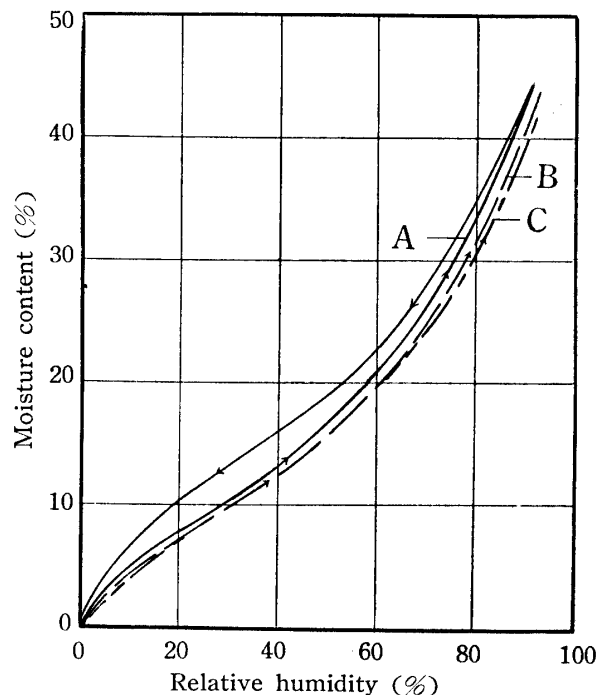


Fig. 2 Sorption isotherms for hemicelluloses prepared from different wood at 16°C . A, Buna ; B, Shina ; C, Makanba.

* ヒステリシスについては続報に詳しく記す。

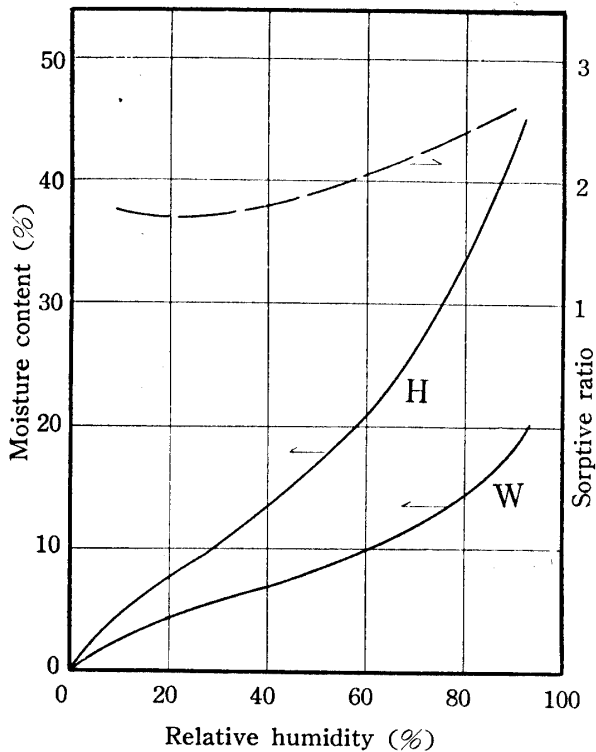


Fig. 3 Sorption isotherms for wood (W) and hemicellulose (H), and sorptive ratio of hemicellulose based on wood. Species : Buna.

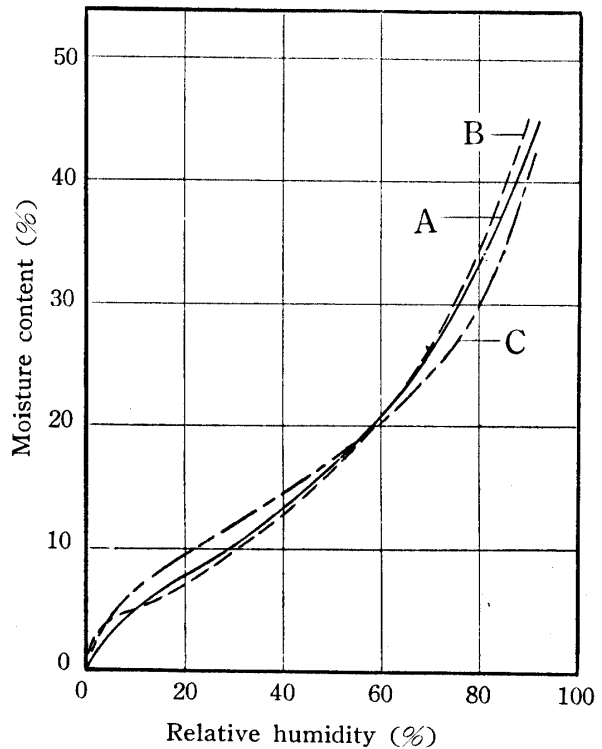


Fig. 4 Sorption isotherms for hemicelluloses prepared from different wood. A, Buna ; B, beech⁶⁾ ; C, Eucalyptus^{7,8)}.

相違点, またはヘミセルロースの等温線の特徴として:

- a) 木材, セルロースと比較して全関係湿度に亘つて著しく高い吸湿量を示す。
- b) 特に高関係湿度では殆んど溶解状態を示すまで吸湿する。

ヘミセルロースとこれを得た原木との吸湿量を比較すれば, 第3図にみられるように全関係湿度に亘つて木材に対して 1.8~2.5 倍の吸湿量を示す。また原木の樹種による差異に関してはブナ, シナ, マカンバおよび R. O. H. RUNKEL らの *Buche*⁶⁾, G. N. CHRISTENSEN らの *Eucalyptus*^{7,8)} からのヘミセルロースの吸湿等温線を比較した場合に示される (第2, 4図) ように本質的な差は認め難い。

(2) 吸着式の適用

吸着測定結果は多くの場合, これを吸着式に適用し, 吸着式中の定数の値を求めることによつて解析される。現在まで多くの研究者によつてそれぞれの見地から理論的に, または半経験的に吸着式が導かれた。これらの吸着式にはその適用範囲の限られているもの, 実験的にはよく一致するが定数の意義の明確でないもの, 実験的にはよく一致した定数の物理的意義も明確であるが定数を決定するための計算の困難なものなどがあり, その適用に関しては充分注意が払われ

ねばならない。梶田・山田の吸着式⁹⁾ はS字型等温線を示す膨潤ゲルを対象として誘導され, 定数の意義も明らかでその値の決定も比較的容易であり, 木材の吸湿では広い範囲で実測値ともよく一致することが知られている。ヘミセルロースもまた膨潤ゲルであり, S字型吸湿等温線を示すので, ここではこの式を用いて吸湿等温線を解析し, 木材, セルロースの場合と比較した。本式は,

$$u = \frac{v_m \cdot cx}{1+cx} \cdot \frac{1-x^n}{1-x} \tag{1}$$

で示される。ここに x は関係湿度, u は平衡含水率を示す。 v_m, n, c はそれぞれ系固有の定数で, v_m は1次吸着点が水分子で単分子的に飽和されたときの吸湿量, n は吸着点がすべて水分子で単分子的に飽和されたときの吸湿量が nv_m であることを表わす。 c は吸着点の吸着エネルギーに関係する定数である。それゆえ, 吸湿等温線に本式を適用し, これらの定数を求めることによつて吸湿特性の一端を知ることができる。

ヘミセルロースの吸湿測定で得られた実測値に本式を適用して得られた定数の値を第2表に示す。

(3) 吸着式の定数に関する考察

上述の定数の値を木材, セルロースに関して得られた定数と比較検討した。

c : 吸着点の吸着エネルギーに関する定数であるが, (1)式の誘導にあつては, 2種のことなる吸着エ

Table 2 Values of parameters of equation (1).

| | c | v_m | n | nv_m |
|-------------------------------------|------|-------|-----|--------|
| Hemicellulose | | | | |
| Buna | 6.9 | 10.7 | 5.8 | 62.0 |
| Shina | 7.0 | 10.4 | 6.0 | 62.4 |
| Makanba | 6.5 | 9.9 | 6.0 | 59.4 |
| Wood | | | | |
| Buna ¹⁾ | 14.2 | 4.4 | 4.0 | 17.6 |
| Regenerated cellulose ¹⁾ | 28.9 | 5.7 | 4.9 | 28.0 |

c : Parameter relating to sorptive energy.

v_m : Weight of water adsorbed on primary sorption sites (g/g).

nv_m : Weight of water adsorbed on total sorption sites (g/g).

エネルギーを持つ吸着点を仮定している。しかし一般に吸着媒に存在する吸着点はある吸着エネルギー分布を示すものと考えられ、 c は実際の吸着エネルギー分布と統計的に等価なエネルギー分布の単純なモデルを仮定して誘導されたと考えればよい。したがって吸着エネルギーの考察は吸着熱の測定値を用いて行うことが望ましいと考えられる。吸着熱に関しては次報に詳しく記述する。

v_m , nv_m : v_m の値は乾燥状態で存在する吸着点の数を示す値であり、ヘミセルロースの値が木材、セルロース¹⁾に比較して大であることは、分子鎖相互の結合の密度が小であることを示している。 nv_m は全吸着点の数によつて定まり、内部表面積の指標となる。ヘミセルロースの nv_m の値は木材の 2.8 倍、再生セルロースの約 2 倍の値を示す。この事実はこれらの物質の構造と密接な関係にあるものと思われる。セルロースでは、吸湿に関与するのが非結晶領域に限られている。そしてこの量は綿セルロースで 30~40%、再生セルロースで 50~65% である¹⁰⁾。いま非結晶領域の単位重量当りに換算した v_m の値を求めると 8.8~11.5 でヘミセルロースの v_m とほぼ一致する。 nv_m の値も同様に非結晶領域の単位重量当りに換算すると 43~56 でヘミセルロースの nv_m とほぼ一致する。これらの

ことからヘミセルロースの吸着点の状態がセルロースの非結晶領域のそれと類似することが示される。

引用文献

- 1) 佐道 健 (1961) : 京府大学報・農, 12, 113.
- 2) 右田伸彦 (1952) : パルプ及製紙工業実験法.
- 3) DICKSON, A. D., OTTERSON, H. & LINK, K. P. (1930) : J. Am. Chem. Soc. 62, 775.
- 4) TOMPSON, J. O. & WISE, L. E. (1952) : Tappi, 35, 331.
- 5) 佐道 健 (1959) : 木材学会誌, 5, 218.
- 6) RUNKEL, R. O. H. u. LÜTHGENS, M. (1956) : Holz als Roh- u. Werkst. 14, 424.
- 7) CHRISTENSEN, G. N. & KELSEY, K. E. (1958) : Aust. J. Appl. Sci. 9, 265.
- 8) CHRISTENSEN, G. N. u. KELSEY, K. E. (1959) : Holz als Roh- u. Werkst. 17, 189.
- 9) 山田 正・梶田 茂 (1952, 1953) : 木材研究, No. 9, 42 ; No. 11, 5.
- 10) OTT, E., SPURLIN, H. M. & GRAFFLIM, M. W. (1954) : Cellulose and Cellulose Derivatives, I, 231.
- 11) 佐道 健・梶田 茂 (1957) : 木材学会誌, 3, 100.

Summary

In this report the sorption isotherms of water vapour on hemicelluloses isolated from wood of Buna (*Fagus crenata* BLUME), Shina (*Tilia japonica* SIMK.), and Makanba (*Betula Maximowicziana* REGEL) are determined at 16°C. The results are analyzed with sorption equation.

The results obtained are summarized as fol-

lows :

- 1) The sorption isotherms for hemicelluloses show typical sigmoid curves as for wood and cellulose, and hysteresis loop is also observed (Fig. 2). The shape and the magnitude of the sorption isotherms do not vary greatly from species to species of original wood (Fig. 2 and 4).

2) The amounts of water vapour adsorbed per a unit weight of the hemicelluloses are much greater than those of wood with a whole range of relative humidity, and the adsorption ratio varies between 1.8 and 2.5 (Fig. 3). The hemicelluloses tend to dissolve in saturated vapour.

3) The values of parameters of the equation (1) obtained by sorption isotherms for hemicelluloses are compared with them for wood and cellulose (Table 2). The numbers of grams ad-

sorbed on primary sorption sites per gram of sorbent (v_m) and on total sorption sites per gram of sorbent (nv_m) for hemicelluloses approximate to those numbers per gram of amorphous region of cellulose which are calculated using the values of v_m and nv_m and the ratio of amorphous/crystalline regions of cellulose. It is also found that the hemicellulose have the sorptive surfaces about 2.8 times of wood.