

# 木材の湿潤性に関する研究 II

木材（木材—水系）の湿潤性に及ぼす 2・3 の抽出処理の影響

梶田 熙・椋代 純 輔

HIROMU KADITA and JUNSUKE MUKUDAI: Studies on the wettability of wood II. Influences of some extracting treatments on the wettability of wood.

**摘要** 本研究は木材の化学的性質と湿潤性の関係を明らかにする目的で、2種のラワン材を用いて6種の抽出処理を行い、それぞれの抽出処理試料の水に対する湿潤性を毛管上昇法によって測定し、木材の湿潤性に及ぼす各種抽出処理の影響を検討した。その結果、

(1) 各種抽出処理試料の毛管上昇経過曲線の実験式として、 $\log h = a \log t + \log b \dots \dots (2)$  が得られる。(2)式より上昇速度式は  $dh/dt = abt^{a-1} \dots \dots (3)$  となり、上昇速度の指標として定数  $ab$  をとることができ。したがって、毛管上昇法によって木材の湿潤性を検討するには、初期上昇高  $b$  および前記  $ab$  ならびに平衡上昇高 ( $h_{72}$ ) を用いるのが妥当である。

(2) 冷水 (20°, 40°C) 抽出処理試料の  $b$ ,  $ab$  および  $h_{72}$  は、無処理試料のそれよりも小さく、冷水抽出処理は、木材の湿潤性に負の作用を及ぼす。

(3) 水抽出温度が高くなるとともに、また 100°C では抽出時間が長くなるとともに、木材の湿潤性は高くなる。

すなわち、60°~100°C の水温で抽出される物質の湿潤性は低いと考えられる。

(4) アルカリ抽出処理試料の  $b$ ,  $ab$  および  $h_{72}$  は、無処理試料のそれよりもかなり小さい (Table 1.)。これはヘミセルロースなどが多量除去されて表面に親和性の低い物質が現われたことによるものと思われる。

(5) エーテル抽出処理試料の湿潤性は、無処理のそれよりも低くなり、抽出時間を長くしても効果はない。

(6) 短時間 (3 および 6 時間) のアル・ベン抽出処理試料の湿潤性は低い。これは木粉粒子内の抽出物の分布状態が変化し、粒子表面の親和性が低下したことによるものと考えられる。抽出時間が長くなるとともに処理試料の湿潤性は、無処理試料のそれよりも高くなる。

したがって、アル・ベン抽出物 (樹脂様物質) は、木材の湿潤性に負の作用を及ぼすと思われる。

(7) 脱リグニン処理試料の湿潤性は、両樹種ともかなり高い。すなわち、木材の主要成分であるホロセルロースの湿潤性は高く、リグニンの木材の湿潤性に及ぼす効果は負である。

(8) ホロセルロースから段階的に脱ヘミセルロース処理を行なった試料の湿潤性を検討した結果から、ヘミセルロースを構成している個々の成分の湿潤性に及ぼす影響は、各々異なるものと思われ、その中でもウロン酸の効果が最も大きいと推定される。またセルロースの湿潤性は、素材のそれよりもかなり高い。

## I 緒 言

前報<sup>1)</sup>では、木材—水系の湿潤性測定法として毛管上昇法、接触角測定法をとりあげ、各測定法について基本的な検討を加え、測定条件を確立した。

木材の湿潤性に関係する因子としては多くのものが

あり、液体のもつ性質と木材自体の性質とに大別でき、後者は、木材構成要素の量的・質的相違および配列、細胞の大小などの解剖学的性質および表面あざなどの物理的性質のほか、木材実質の成分組成などの化学的性質とが考えられる。

本実験では、それらのうち木材実質の化学的性質と

湿潤性の関係を明らかにすることを目的とし、試料としては熱帯産材の代表的樹種であるレッド・ラワンおよびホワイト・ラワンを選んだ。水、アルカリ、エーテルおよびアルコール・ベンゾール混液（以後アル・ベンという）などで木材従属成分の抽出処理を行い、さらに主成分であるリグニン、ヘミセルロースの脱処理などを行なった。それらの処理試料について、湿潤性測定法の1方法である毛管上昇法を適用して、湿潤性に及ぼす抽出処理の影響について検討した。

各種抽出処理によって木材はある成分を失うのみでなく、物理的にも変化する。したがって、木材実質の化学的性質と湿潤性の関係を検討する場合、次の3点を考慮しなければならない。すなわち、(1)抽出物の組成とその量、(2)抽出処理による木粉の物理的变化、(3)抽出処理による木粉表面の activity の変化などがおたがいに関連し組合わさり、これらの総合的な結果として木材の湿潤性に影響を及ぼすと考えられる。本報告の結果は特定の成分と木材の湿潤性の関係を検討したのではなく、各種抽出処理と木材の湿潤性の関係をみたものである。

なお本研究に当って種々のご教示と温かいご配慮を下さった中戸莞二京都大学教授、福山萬治郎本学教授に感謝するとともに、測定に協力していただいた富野広之君に謝意を表します。

## II 実験方法

### (1) 供試材

ラワン類の代表的2樹種—レッド・ラワン (*Shorea negrosensis* Foxw.) およびホワイト・ラワン (*Pentacme contorta* M. et R.)—の正常材を実験室用粉碎機で粉碎した後、40~60mesh に篩別したものを試料とし、これを抽出直前までポリエチレン製容器中に保存した。

### (2) 抽出処理方法<sup>2)3)4)5)</sup>

a. 水抽出処理：500cc 容ビーカーに木粉 4g をとり、純水 300cc を加え、しばしば攪拌処理しながら所定の水温および抽出時間で抽出処理した後、試料をじゅう分水洗乾燥した。なお本報の全ての処理木粉の乾燥は炉乾燥による変質をさける目的で風乾し、実験直前までシリカゲルデシケーター中に保存した。

b. アルカリ抽出処理：木粉 4g を 300cc 容ビーカーにとり、1% NaOH 溶液を 100cc 加え、しばしば攪拌しながら湯浴上で1時間煮沸を行い、濾過して熱水で洗滌後、稀酢酸で中和、冷水で洗滌乾燥した。

### c. 有機溶剤抽出処理

i) アル・ベン抽出処理：木粉 4g を円筒濾紙に入れ、アル・ベン混液(1:1)でソックスレー抽出器により所定時間抽出した後、乾燥した。

ii) エーテル抽出処理：木粉 4g を円筒濾紙にとり、ソックスレー抽出器で所定時間抽出し、乾燥した。

d. 脱リグニン処理：脱リグニン処理は木材分析法におけるホロセルロース単離法によった。すなわち、脱脂(アル・ベン6時間抽出処理)木粉 5g を 500cc 容三角フラスコにとり、純水 300cc、亜塩素酸ナトリウム 2g と氷酢酸 0.4cc を加え、小型三角フラスコで緩く栓をし、70°~80°C の湯浴上でときどき攪拌しながら1時間加温した。これを冷却しないで、さらに亜塩素酸ナトリウム 2g と氷酢酸 0.4cc を加えて、再び湯浴上で加温し、この操作を所定時間くり返した後、グラスフィルターで吸引濾過し冷水、アセトンの順に洗滌、乾燥した。

e. 脱ヘミセルロース処理：ホロセルロースよりヘミセルロースを除去する処理であるが、酸により選択的に加水分解する方法を用いた。この方法は残留部分を変化することなくヘミセルロースを除去することができるといわれている<sup>6)</sup>。すなわち、脱リグニン4時間処理木粉 5g を 500cc 容三角フラスコにとり、0.2% じゅう酸水溶液を 300cc 加え、還流冷却器をつけて湯浴上で所定時間加温した後、グラスフィルターで吸引濾過し、純水でじゅう分洗滌し、乾燥した。

### (3) 湿潤性測定法

測定法としては、既報<sup>1)</sup>の毛管上昇法を用いたが略記すると次のようである。処理木粉を再度40~60mesh に篩別したものを試料とし、供試ガラス管内径は 0.5 cm、つめ方としては供試木粉をガラス管中に自然落下させて 5cm 長さ堆積させた後、5cm の高さから5回ガラス管全体を落下させ、これをくり返して所定の高さまで充てんする方法を用いた。充てんしたガラス管を恒温箱内に垂直に立て液体(純水)の上昇高を経時的に測定した。なお測定温度は 30°C である。測定は各試料10本あて行ない、結果はそれらの平均値で示した。

## III 結果および考察

### (1) 毛管上昇高経過曲線の解釈

無処理および各種抽出処理試料の毛管上昇高経時変化の1例を Fig. 1 に示した。上昇速度は初期で大きく、時間の経過とともに小さくなる。また測定初期ではこの曲線が交錯する場合もあるが、いずれの場合も 50~72時間後にほぼ平衡値に達する。毛管中を液体が上昇する場合、上昇速度式として Washburn 式<sup>2)</sup>

$$h^2 = \left( \frac{r \delta_L \cos \theta}{2\eta} \right) t \dots\dots\dots [1]$$

がよく知られている。ここに、h は上昇高、r は毛管径、t は時間、 $\eta$ 、 $\delta_L$  はそれぞれ液体の粘度、表面張力であり、 $\theta$  は接触角を示す。しかし本実験のいずれの

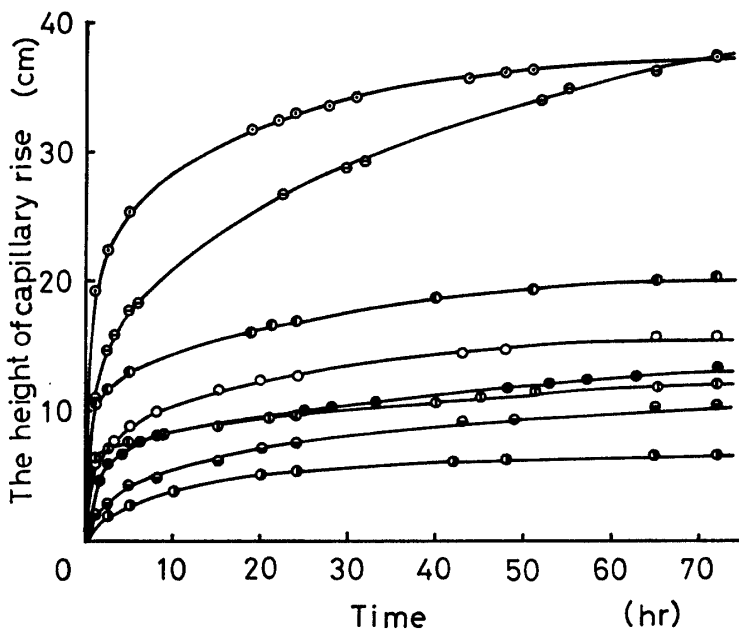


Fig. 1. Change of the height of capillary rise of water with time for various extracted wood  
 Species: Red lauan, 40~60mesh  
 Inside diameter of the glass tubes:  $0.53 \pm 0.05\text{cm}$   
 Fill method: b) (see Report I<sup>1)</sup>)  
 Temperature:  $30^\circ\text{C}$

- Holocellulose (delignified four times)
- Cellulose (removed hemicellulose from holocellulose)
- Alcohol-bezol extracted wood (9hr)
- Ether extracted wood (9hr)
- Water extracted wood ( $100^\circ\text{C}$ , 9hr)
- " ( $20^\circ\text{C}$ , 48hr)
- Alkali extracted wood
- Control (not treated)

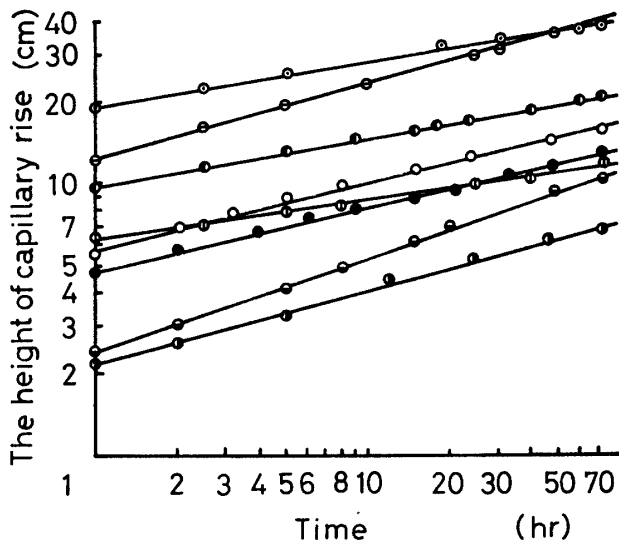


Fig. 2. Logarithmic relationship between the height of capillary rise and the time in hours.  
 Species: Red lauan  
 Symbols: Same as shown in Fig. 1.

場合も全測定時間内について【1】式は適用できない。そこで、上昇高および時間とを対数軸にとると、Fig. 2に示すような関係が認められ、実験式として次式が得られる。

$$\log h = a \log t + \log b \dots\dots【2】$$

ここで、この二つの定数 a および b の意味を考えてみよう。

いまある径の毛管を液体中に立てたとき、毛管力によって液体は上昇するが、この場合その上昇速度および上昇高の平衡値は、毛管の径、液体の粘度および表面張力、毛管内壁と液体の間の接触角などによって決まる。これらの因子が総合的に関連しあって毛管中を液体が上昇するが、初期では上昇速度が大きく、漸次その速度が小さくなり、ある平衡値に達して毛管上昇を停止する。

しかし、本報での木粉カラムにおける液体の毛管上昇を考える場合、(1)木粉粒子間および木粉とガラス壁で形成される毛管の中の液体の上昇（ここでは、一応表面ぬれという）のほかに、(2)粒子内の間隙への液体の浸透（ここでは内部ぬれという）の二つの要因を考慮しなければならない。前記実験式における定数 b は、上昇速度の大きい初期（本報においては、便宜上、一応1時間）の上昇高を示し、これは主として前記(1)が関連したものと考えられる。したがって、b の大きいものは表面ぬれが大きく、粒子表面の供試液体に対する親和性が高いことを示す。

前記(1)にともなって、木粉粒子内の(1)の場合よりも小さい径の毛管間隙への液体の浸透（すなわち前記(2)）がなされ、(1)によるよりも高いその間隙の平衡上昇高に達する。このようにして時間とともにより小さな毛管径を有する間隙を液体が上昇して、次第により高い平衡値に達する。しかし、この上昇過程において、これら上下に連続している毛管から横方向の毛管への浸透およびより低い水面の毛管への流入が行われるため、毛管上昇速度は小さくなる。その結果上昇高—時間の関係は、Fig. 1 に示すように飽和曲線になるものと考えられる。

そこで、【2】式から

$$h = bt^a \dots\dots\dots【3】$$

$$\text{または } \frac{dh}{dt} = abt^{a-1} \dots\dots\dots【4】$$

となる。【4】式は上昇速度式であり、上昇速度の指

標として ab をとることができる。ぬれが良好であるほど単位時間あたりの上昇は高いので、当然 ab は大きくなると考えられる。

また、毛管上昇高の平衡値 ( $h_{72}$ ) は、前記(1), (2)が組みあわさって決まるものであり、これと b および ab は、試料固有の値と考えられる。以上のような観点に立って毛管上昇法により湿潤性を検討する。

#### (2) 水抽出処理による影響

水抽出処理によって木材から溶解される成分は、でんぷんやヘキソーズ、ペントーズなどの一部のヘミセルロースであり、このほか従属成分であるタンニン、色素、アルカロイドなどが抽出されるといわれている

<sup>27)</sup>。水抽出処理試料についての実験結果は、Table 1 に示した。両樹種とも、b, ab および  $h_{72}$  は、熱水 (100°C, 6 時間) 抽出処理 > 無処理 > 冷水 (20°C, 6 時間) 抽出処理の順である。 $h_{72}$  では熱水抽出処理試料は、無処理試料よりもレッド・ラワンで18%, ホワイト・ラワンで28%大であり、また冷水抽出処理試料は、無処理試料よりもレッド・ラワンで29%, ホワイト・ラワンで4%小である。なお、95%の信頼度で検定すると、ホワイト・ラワンの冷水抽出処理と無処理間を除いて、無処理と冷水または熱水抽出処理間にはいずれも有意の差が認められた。つぎに、レッド・ラワンの冷水抽出処理試料の b および  $h_{72}$  と熱水抽出

Table 1. Relations between extract by various treatments and the constant a, b, ab, the height of capillary rise ( $h_{72}$ ), which are the indexes for estimating of the wettability of two species using the capillary rise method.

Conditions	Red lauan					White lauan				
	Extract* (%)	a	b	ab	$h_{72}$ ** (cm)	Extract* (%)	a	b	ab	$h_{72}$ ** (cm)
Control (not treated)	—	0.235	4.8	1.128	13.0	—	0.241	3.5	0.844	11.7
The extracting treatment with water.										
20°C 6hr	0.96	0.350	2.1	0.735	9.2	4.55	0.356	2.6	0.926	11.2
" 24	1.58	0.342	1.7	0.581	10.0					
" 48	1.66	0.344	2.4	0.826	10.5					
40 6	1.41	0.317	3.2	1.014	11.8					
60 "	1.66	0.292	3.9	1.139	13.1					
80 "	2.17	0.280	4.5	1.260	14.2					
100 3	4.78	0.281	4.3	1.208	14.0					
" 6	5.20	0.262	5.2	1.362	15.4					
" 9	5.25	0.244	5.7	1.391	15.8					
The extracting treatment with 0.1% caustic soda.										
1 hr	13.23	0.260	2.2	0.572	6.7	12.61	0.264	3.0	0.792	10.7
Ether extraction.										
3 hr	4.59	0.216	4.5	0.972	11.8	5.60	0.328	0.9	0.295	4.0
6	5.55	0.270	2.7	0.729	8.4					
9	6.96	0.164	6.1	1.000	12.1					
12	7.06	0.320	3.4	1.088	10.0					
Alcohol-benzol extraction.										
3 hr	4.90	0.214	2.2	0.471	5.3	7.31	0.134	3.3	0.442	6.2
6	4.62	0.187	4.0	0.748	12.7					
9	6.18	0.165	9.6	1.584	20.4					
12	6.20	0.155	10.5	1.628	19.9					
Delignification										
0.5 hr	11.90	0.198	13.0	2.574	30.6	2.00	0.217	9.6	2.083	24.9
1	16.31	0.194	16.0	3.104	36.9	10.26	0.197	11.3	2.226	26.0
2	23.36	0.181	16.5	2.987	36.1	17.46	0.177	10.8	1.912	27.7
3	24.91	0.167	17.7	2.956	36.6	23.65	0.174	12.8	2.227	27.8
4	32.59	0.158	19.3	3.049	37.3	29.15	0.180	13.6	2.448	29.1
Removing hemicellulose.										
2 hr	7.55	0.276	9.0	2.484	28.3	8.40	0.275	7.4	2.035	22.2
4	17.01	0.264	11.0	2.904	33.9	13.68	0.262	9.3	2.437	27.8
6	19.23	0.263	11.7	3.077	35.0	18.43	0.266	9.9	2.633	29.4
8	20.95	0.261	12.0	3.132	35.4	21.92	0.246	10.2	2.509	31.0
10	23.75	0.258	12.5	3.225	37.4	22.66	0.244	10.5	2.562	31.9

\* based on oven dry weight.

\*\* at the reading time of 72 hours.

処理試料のそれぞれの間にかなり差が認められるので、抽出時間および抽出温度を変えてその影響をみた。一般に抽出温度が高くなると、親水性のヘミセルロースの一部がコロイド状になって溶解され、従属成分の抽出量も多くなるといわれている<sup>2)</sup>。そこで抽出時間を6時間とし、抽出温度を20°, 40°, 60°, 80°, 100°Cの5段階とし、それぞれの処理試料について上昇高を測定した結果を Fig. 3 に、定数 b, ab および抽出率

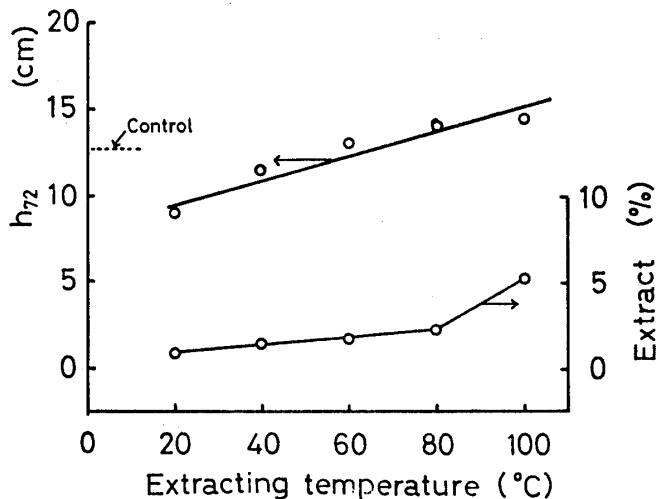


Fig. 3. Relations between the extracting temperature of water extraction and the height of capillary rise after 72 hours ( $h_{72}$ )  
Species: Red lauan, 40~60mesh  
Extracting time: 6hr

を Table 1 に示した。図にみられるように、水抽出処理の抽出温度が増すとともに抽出率も高くなり、 $h_{72}$  も直線的に増大する。また抽出温度が 20°C (冷水抽出処理) および 40°C の試料の  $h_{72}$  は、無処理試料のそれよりそれぞれ 29%, 9% 小さい。また定数 b および ab は、抽出温度上昇にともなって次第に大きくなる。すなわち、低温度の水で抽出処理した試料の毛管上昇経過曲線は、高い水温で処理したものよりも初期の上昇高増加率が小さく、その後の増加率も小さい。これは表面ぬれおよび内部ぬれがわるいことによるものと思われる。また抽出温度が 20°C および 100°C (熱水抽出処理) の場合、抽出時間と上昇高 ( $h_{72}$ ) の関係を Fig. 4 に示した。冷水 (20°C) 抽出処理試料の  $h_{72}$  は、抽出時間を長くしてもほとんど変化せず、無処理試料のそれよりも低い。また抽出率 (Table 1) は抽出時間が長くなると増すが、最大約 1.7% にすぎない。一方、熱水 (100°C) 抽出処理では、抽出時間が長くなると抽出率は増し、9 時間抽出処理で約 5% にも達する。また  $h_{72}$  は、熱水抽出処理によって高くなり、その増加率は、3 時間処理で 8%, 6 時間で 18%, 9 時間で 22% である。定数 ab は 20°C, 100°C と

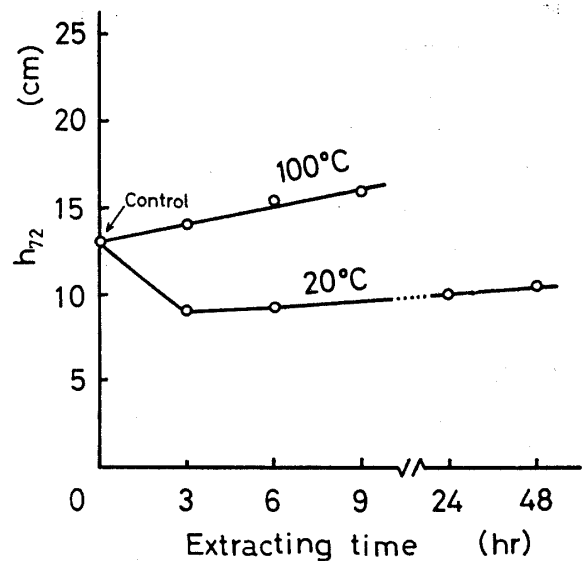


Fig. 4. Relations between the height of capillary rise ( $h_{72}$ ) and the extracting time of water extraction.  
Species: Red lauan, 40~60mesh  
Extracting temperature: 20° and 100°C

も抽出時間が長くなると大きくなり、b も大きくなる (Table 1)。すなわち、抽出時間が長くなると、抽出処理試料の表面ぬれおよび内部ぬれは良好となり、試料の水に対する湿潤性が高くなるといえる。以上水抽出処理の影響を全体的にまとめてみる。抽出温度が 40°C 以下ではラワン材の湿潤性は改良されず、むしろ無処理材のそれよりも低くなる。抽出温度が 60°C 以上では、処理材の湿潤性は無処理材のそれよりも高くなり、100°C では抽出時間が長くなるほどそれは顕著である。このように抽出処理温度条件によって、抽出処理試料の上昇高に差があらわれるのは、各温度で抽出される成分が異なるためと考えられ、このことは (20°C, 48時間) 処理と (60°C, 6時間) 処理の抽出量が一致しているにもかかわらず、前者の b, ab,  $h_{72}$  が後者のそれより小さいことから明らかである。

また抽出温度 (とくに 100°C) が一定の場合、抽出時間が長くなると湿潤性は高くなっているが、これは抽出率からも明らかのように、木粉に残留する抽出物の量と木粉内のその分布状態が変化し、それによっても木粉表面の activity が増したことによるものと考えられる。

### (3) アルカリ抽出処理による影響

アルカリ抽出物は水抽出物とほぼ同じものであるが、それらが多量抽出される。このほか樹脂、精油、油脂などの一部がケン化溶解され、リグニンの一部も同時にアルカリリグニンとして抽出されるといわれている<sup>27)</sup>。

Table 1 に示すように、両樹種とも、アルカリ抽出処理試料の  $b$ ,  $ab$  および  $h_{72}$  は、無処理試料のそれより小さい。すなわち、アルカリ抽出処理試料の表面ぬれおよび内部ぬれはわるい。前記したように、アルカリ処理によって木材は熱水抽出物を多量抽出されるのであるから、アルカリ抽出試料の湿潤性は、熱水抽出処理試料のそれより高くなると考えられるが、他の抽出処理試料のそれに比べてもかなり低い。熱水抽出物のほか、比較的疎水性と思われる樹脂、精油およびアルカリリグニンなどの一部も抽出し、これらの成分の総和がレッド・ラワンで13.2%、ホワイト・ラワンで12.6%にも達するため、試料自体もかなり物理的変化をうけると考えられる。

またアルカリ抽出処理により、ある種の湿潤性に負の作用をする物質（例えば、リグニン）が、処理試料表面に現われ、材表面の activity が低くなり、上昇したがって湿潤性が低下するとも考えられる。なお、この現象はスギ、ヒノキ、ブナについても認められる<sup>8)</sup>。

#### (4) 有機溶剤による抽出処理の影響

有機溶剤によって木材から抽出される成分は、樹脂、油脂、精油、ろう質、色素、アルカロイドなどであるといわれ<sup>27)</sup>、有機溶剤の種類によって抽出量に差があり、またその成分も相違する。Table 1 に示すように、6時間抽出試料の  $b$ ,  $ab$ ,  $h_{72}$  は両樹種とも、無処理>アル・ベン>エーテルの順で、 $h_{72}$  は無処理試料のそ

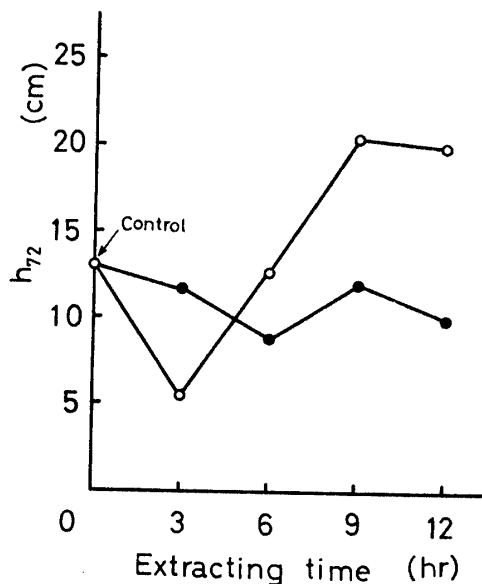


Fig. 5. Relations between the height of capillary rise ( $h_{72}$ ) and the extracting time of solvent extractions.

Species: Red lauan, 40~60 mesh.

Open circles: Alcohol-benzol extracted wood.

Solid circles: Ether extracted wood.

れよりレッド・ラワンでは、アル・ベン抽出試料で12%、エーテル抽出試料で35%低く、ホワイト・ラワンでは、それぞれ47%、66%低い。そこでレッド・ラワンについて抽出時間を変えて検討し、結果を Fig. 5 に示した。図に示すように、比較的短時間（3時間）アル・ベン抽出処理した試料の  $h_{72}$  は、無処理試料のそれより59%も低い。抽出時間が長くなるにつれて抽出率は大きくなり（Table 1）、 $h_{72}$  も高くなる。一方エーテル抽出処理では、抽出時間を長くすると抽出率が増加するにもかかわらず、抽出処理試料の  $b$ ,  $ab$  および  $h_{72}$  は、無処理試料のそれよりも小さい。アル・ベン抽出処理でみられたように、短時間抽出処理試料の湿潤性が、無処理試料のそれより低いのは、抽出物の量的変化、すなわち材中に含まれている樹脂様物質の存在状態が原因しているものと思われる。抽出時間を長くすると細胞膜に浸透して間隙を充ていた樹脂様物質が抽出され、材表面の activity が変化し、表面ぬれおよび内部ぬれが良好となると考えられる。

アル・ベン抽出試料の  $h_{72}$  とエーテル抽出試料のそれの間にかんがりの差があるが、これはそれぞれ抽出される成分が相違することに原因していると思われる。抽出物を肉眼的にみても明らかに差が認められた。

#### (5) 脱リグニン処理による影響

アル・ベン処理試料を亜塩素酸ナトリウムで処理すると、木材はホロセルロースのみとなる。しかし、木材分析法に示される時間（4時間）処理を行っても完全に脱リグニン処理されたとはいえず、72%硫酸法<sup>28)</sup>により脱リグニン処理試料中のリグニン残存量を求めると0.03~0.04%程度である。

脱リグニン4時間処理試料の  $b$ ,  $ab$  および  $h_{72}$  は、無処理試料のそれに比べてはるかに高くなり（Table 1）、 $h_{72}$  の増加率はレッド・ラワンで187%、ホワイト・ラワンで149%である。これはホロセルロースの水に対する湿潤性が、無処理試料および他の抽出処理試料よりもかなり高いことを示し、ホロセルロースを構成している成分は、他の成分に比較して著しく高い湿潤性を示すものと考えられる。一般にリグニンは芳香族化合物であるフェニール・プロパン体 ( $C_6-C_3$ ) からなっていて、疎水性であるといわれ、本実験の結果からも、リグニンはセルロース、ヘミセルロースよりも湿潤性が低く、木材全体の湿潤性には負の作用をするものであることが理解できよう。また、脱リグニン処理を段階的に行ない、処理時間と処理試料の  $h_{72}$  およびリグニン残存量の関係を Fig. 6 に示した。短時間の脱リグニン処理により、処理試料の  $h_{72}$  はかなり高くなり、無処理試料のそれを100とすると、0.5時間

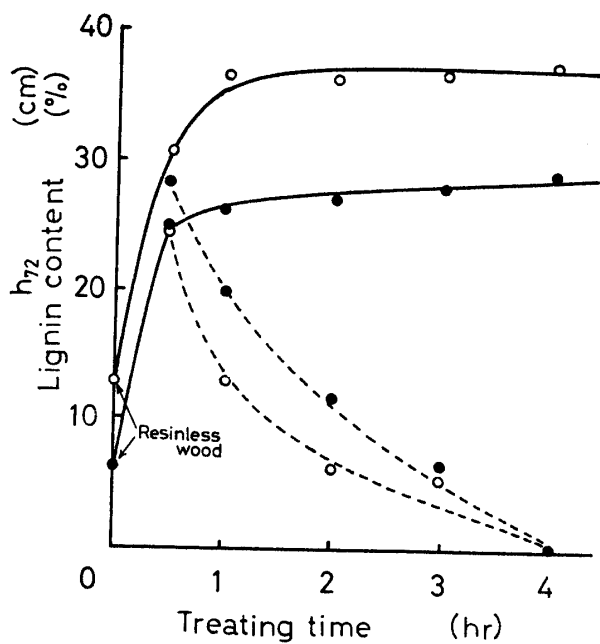


Fig. 6. Relations between the height of capillary rise (solid line), lignin content in delignified wood (dotted line) and the treating time of delignification.

Open circles: Red lauan  
Solid circles: White lauan

処理試料のそれは 235, つまり 2.35倍にもなっている。また, 前記実験式の定数  $b$  および  $ab$  (Table 1) は, 両樹種ともに, 短時間処理では小さく, 処理時間が長くなるとともに大きくなる。すなわち, 短時間処理のものほど, 毛管上昇速度が小さいことを示している。

脱リグニン処理前の試料はすでに従属成分を失っており, また脱リグニン処理が過酷な処理であり, 処理時間が長くなるとともに主要成分の一つであるリグニンの抽出量が増し, その結果木材の組織がゆるんで微細な間隙が拡がり, 木粉の多孔度が大きくなり, 親和性の高い表面が増すと考えられる。

#### (6) 脱ヘミセルロース処理による影響

前記脱リグニン(4時間)処理試料を, 0.2%しゅう酸で10時間処理すると試料中のヘミセルロースが大部分除去され, セルロースのみとなる。この処理法は, 残渣を変化することなくヘミセルロースを除去できるといわれている。

セルロース試料(レッド・ラワン)の毛管上昇経過曲線は Fig. 1 に示したが, ホロセルロース試料のそれと同じように, 測定全時間を通じて無処理試料および他の抽出処理試料のそれよりもかなり高い。またホロセルロース(脱リグニン4時間処理)試料の経過曲線とセルロース(脱ヘミセルロース10時

間処理)試料のそれとを比較してみると, 両者の平衡値はほぼ等しい(レッド・ラワン)かまたは後者の方がやや大きい(ホワイト・ラワン)が, その経過状態が異なっている。すなわち, 前者が短時間で急激に上昇し, 以後の上昇速度が小さくなり, 漸次平衡値に近づいているのに対し, 後者は長時間にわたって上昇を継続している。このことは, Table 1 の  $b$  および  $ab$  で示される。表にみられるように, ホロセルロース試料の  $b$  が, セルロース試料のそれより大きいことは, ホロセルロース中のヘミセルロースの存在が大きく影響していると思われ, ヘミセルロースの湿潤性が高いこと示している。

また, この脱ヘミセルロース処理を段階的に行くと, 次のようなことが知られている。すなわち, しゅう酸で2時間程度処理すると, ヘミセルロースのうち無水ウロン酸の大部分が除去され, 処理時間が長くなるとともにペンタゼンなどが抽出され, 10時間処理でほとんどセルロースのみになる。各段階で脱ヘミセルロース処理した試料の  $h_{72}$  と抽出時間の関係は Fig. 7 に, 前記実験式の定数  $b$  および  $ab$  は Table 1 に示した。図および表から明らかなように, 両樹種

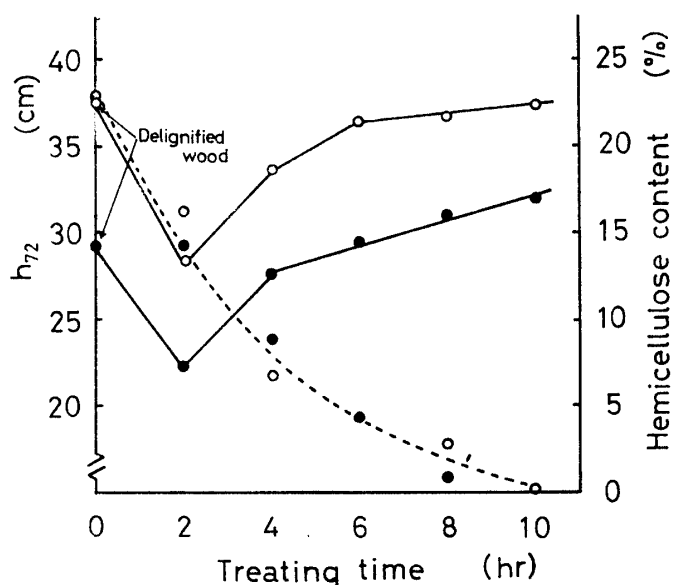


Fig. 7. Relations between the height of capillary rise ( $h_{72}$ ) of flour removed hemicellulose from holocellulose using 0.2% oxalic and the treating time.

Symbols: Same as shown in Fig. 6  
Solid line: The height of capillary rise ( $h_{72}$ )  
Dotted line: Hemicellulose content in holocellulose.

とも, 処理試料の  $h_{72}$  はかなり高く, 無処理試料のそれの2~3倍近くに達している。2時間抽出試料の  $h_{72}$  は, 脱ヘミセルロース処理試料中最も低いが, こ

れはウロン酸の溶出によるものと思われる。ウロン酸はカルボキシル基をもち、水に対して親和性の高い分子構造であると推測される。このように activity の高い物質が抽出された結果、湿潤性がやや低下したと考えられる。また6～8時間抽出すると、ウロン酸、ペントザンがかなり除去されるが、 $h_{72}$  は漸次高くなる傾向があり、処理時間が長くなると試料中のヘミセルロース成分が減少し、前記セルロースの上昇経過曲線に似てくるようである。このように脱ヘミセルロース処理は湿潤性に対して複雑な挙動を示すので、ヘミセルロースを構成する各成分の湿潤性については、さらに検討する必要がある。

### Summary

The purpose of the present study is to obtain the knowledge about the relationship between the chemical constituents of wood and the wettability of wood. The wettability of wood which is extracted with water, caustic soda, ether, alcohol-benzol, sodium chlorite, and oxalic acid, respectively, are investigated and compared with that of untreated wood using the capillary rise method (shown in 1st report<sup>1)</sup>).

The wood flour prepared from Red lauan (*Shorea negrosensis* Foxw.) and White lauan (*Pentacme contorta* M. et R.) were used for this experiment, and water was used as a wetting liquid.

Results obtained are as follows:

1) When the logarithm of the height of capillary rise ( $h$ ) in the extractive treated wood flour were plotted against the logarithm of time ( $t$ ), the linear relationship was obtained (Fig. 2). From the straight line the empirical formula may be expressed by Eq. (2):  $\log h = a \log t + \log b \dots \dots (2)$

Then the Eq. (2) becomes  $dh/dt = ab t^{a-1} \dots \dots (3)$  where  $dh/dt$  is the rate of the capillary rise.

The constant  $ab$  in the Eq. (3) can be used as the index to evaluate the rate of the capillary rise. Therefore, it seems that the initial height  $b$  ( $b$ : the height of capillary rise at one hour after the start of measuring.), the constant  $ab$  above mentioned, and the height of rise after 72 hours ( $h_{72}$ ) are needed as the indexes for estimating

### 引用および参考文献

- 1) 梶田熙・中戸莞二(1966): 京大農演林報38: 2151.
- 2) 東京大学農学部林産化学教室論(1965): 林産化学実験書, 産業図書 p.91.
- 3) 右田伸彦(1961): 高分子実験学講座8, 共立出版 p.159.
- 4) 京都大学農学部農芸化学教室編(1960): 農芸化学実験書下巻, 産業図書 p.841.
- 5) 右田伸彦(1950): パルプ及製紙工業実験法, 共立出版.
- 6) 佐道健・梶田茂(1956): 木材学会誌, 2(6): 237.
- 7) 右田伸彦(1954): 木材化学基礎編, 産業図書.
- 8) 梶田熙: 未発表.

of the wettability of wood using the capillary rise method.

2) The extracting treatment with cold water (20°, 40°C) decreases the wettability of wood. However, an increase in temperature of water, which is used for extracting treatment, increases the height of capillary rise, and the degree of increase at 100°C becomes larger with longer extracting time (Fig. 3 and 4).

3) The extracting treatment with caustic soda (1%) decreases considerably the wettability of wood (Table 1).

4) The wettability of wood increases gradually by the alcohol-benzol extraction, but the wettability of extracted wood at the short time (3, 6 hours) is lower than that of untreated wood (Fig. 5).

5) The wettability of wood also increases considerably by the delignification and especially rapidly with more delignification. It is shown that the wettability of holocellulose is higher than that of other components (Fig. 6).

6) The wettability of flour removed hemicellulose from holocellulose with 0.2% oxalic acid, is higher than that of untreated wood. The higher capillary rise resulted from removing of the more hemicellulose and the curve of process of capillary rise is gradually nearer that of cellulose by such a treatment.