

木材の湿潤性に関する研究 (第7報)*

木材—水系の湿潤熱 (その2)

梶田 熙・椋代 純 輔

HIROMU KADITA and JUNSUKE MUKUDAI: Studies on the wettability of wood VII. The heat of wetting of wood in water. (2).

要旨: 木材—水系の湿潤熱に及ぼす樹種の影響ならびにヒノキ材については各種主要構成成分の影響を、双字型微量熱量計を用いて検討した。その結果、

- 1) 供試した30種の木材の水に対する湿潤熱は、12.65~18.60cal/gwood の範囲にある。
- 2) 辺材の湿潤熱は、心材のそれに比べてやや大きい、春材の湿潤熱と夏材のそれにはほとんど差異はない。
- 3) アル・ベン混液による抽出率の大きい樹種ほど、湿潤熱は小さい傾向がある。
- 4) ヒノキ材から単離した各種構成成分の水に対する湿潤熱は、ヘミセルロース $>$ α ・セルロース \geq ホロセルロース $>$ リグニンの順となり、またリグニンについては、それを単離する方法によって、試料の湿潤熱は異なる。

I. 緒 言

木材—水系の湿潤熱に影響を及ぼす因子としては、木材試料の形状、初期含水率、温度、供試樹種、ならびに供試液体の種類およびその純度などが考えられる。

既報¹⁾においては、供試樹種をヒノキとして、湿潤熱に及ぼす木材試料の形状および初期含水率の影響について報告した。

本報では、前報に続いて湿潤熱に及ぼす供試樹種の影響について検討するとともに、ヒノキについては、それを構成している主要成分を単離し、それぞれの試料の水に対する湿潤熱を測定した。

II. 実験方法

1. 供試材料

供試材としては、日本産木材16種 (針葉樹3種, 広葉樹13種), 外国産木材14種 (針葉樹3種, 広葉樹11種), 合計30種である。これらの一般名, 学名を Table. 1 に示した。

それぞれを実験室用ミルで粉砕し、標準ふるいを用いて200~250mesh 木粉に篩別した。そして2cc容アンプルにその木粉を約300mg入れ、五酸化リン上の真

空ラインで絶乾になるまで十分脱気したのち熔封し、湿潤熱測定用試料とした。

2. 各種木材構成成分単離方法

供試樹種としてはヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) の心材木粉とし、次の方法で各種構成成分を単離した。

1) 脱脂試料

上記木粉をエタノール・ベンゼン混液 (1:2) で常法²⁾により脱脂したのち風乾し、さらに五酸化リン上で充分乾燥した。そして再び200~250meshの木粉に篩別してアンプルに入れ、脱気、熔封し、それを湿潤熱測定用試料とした。なお、他の単離成分試料の乾燥・アンプルへの充てん・脱気・熔封は同じ操作である。また・アル・ベン抽出物についても溶媒を揮散させたのち、水に対する湿潤熱を測定した。

2) ホロセルロース

脱脂試料について、亜塩素酸ソーダ法^{2), 3)}により脱リグニン処理を行なった。なお、ホロセルロースのリグニン残存率は72%硫酸法²⁾で求めた。

3) α ・セルロース

ホロセルロースから17.5%苛性ソーダ水溶液により単離した²⁾。

4) ヘミセルロース

京都府立大学農学部木質材料学研究室

Laboratory of Wood Materials, Faculty of Agriculture, Kyoto Prefectural University, Kyoto, Japan,

* Report VI: 京都大農・灌報, 15, 82(1970).

本報は第20回日本木材学会大会で発表した (1970. 9),

昭和46年7月31日受理

ホロセルロースから5%苛性カリ水溶液により抽出単離する方法^{4), 5)}を用いた。なお、抽出は窒素気流中で行なった。

5) リグニン

木材からリグニンを単離する方法には、①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する方法、②溶剤によって木材中のリグニンを溶解し、これより再生して得る方法とがある⁶⁾。本実験では比較のため、前者のものとして硫酸リグニン、後者のものとしてアルコール・リグニン、Milled Wood Lignin を用いた。

(1) 硫酸リグニン

常法²⁾により単離した。

(2) アルコール・リグニン

エタノール法^{7), 8)}により単離した。

(3) Milled Wood Lignin

Björkman 法^{9), 10)}により単離した。

3. 湿潤熱測定方法

湿潤熱測定装置および測定方法は、既報¹⁾の方法と同じである。なお、測定温度は30°Cである。

III. 結果および考察

1. 各種木材—水系の湿潤熱

供試した30種の木材の水に対する湿潤熱(全湿潤熱)を Table 1 に示した。湿潤熱は 12.65 ~ 18.60 cal/g_{WOOD} の範囲内にあり、その値の大きいものとして

Table 1. The total heat of wetting of various woods for water.

Common Name	Botanical Name	Specific Gravity	Total Heat of wetting (cal/g _{WOOD})	Alcohol-Benzene Extract (%)
Japanese wood				
Sugi	<i>Cryptomeria japonica</i> D.DON	0.35	(H)* 16.12	4.35
Hinoki	<i>Chamaecyparis obtusa</i> ENDL.	0.39	(H) 17.40 (S) 18.21	6.82 2.84
Aka-matsu	<i>Pinus densiflora</i> SIEB. et ZUCC.	0.42	(H) 16.32 (S)(su)** 17.54 (sp) 17.82	3.94 1.80
Sen	<i>Kalopanax septemlobus</i> KOIDZ.	0.56	(H) 17.48	3.89
Ma-kanba	<i>Betula maximowiczii</i> REGEL	0.66	(H) 14.19	5.20
Katsura	<i>Cercidiphyllum japonicum</i> SIEB. et ZUCC.	0.50	(H) 14.17	5.67
Asada	<i>Ostrya japonica</i> SARG.	0.71	(H) 12.73	3.21
Buna	<i>Fagus crenata</i> BLUME	0.65	(H) 17.59	1.62
Oni-gurumi	<i>Juglans mandschurica</i> MAXIM.	0.46	(H) 13.23	5.42
Kusu-no-ki	<i>Cinnamomum camphora</i> SIEB.	0.51	(H) 14.23	5.60
Hô-no-ki	<i>Magnolia obovata</i> THUNB.	0.42	(H) 16.27	2.26
Shioji	<i>Fraxinus spaethiana</i> LINGELSH	0.60	(H) 17.46	1.56
Yama-zakura	<i>Prunus sargentii</i> REHD.	0.64	(H) 17.17	1.66
Haru-nire	<i>Ulmus davidiana</i> PLANCH.	0.48	(H) 16.67	2.41
Shina-no-ki	<i>Tilia japonica</i> SIMK.	0.50	(H) 14.82	4.34
Isu-no-ki	<i>Distylium racemosum</i> SIEB. et ZUCC.	0.82	(H) 16.14	3.63
Imported wood				
Douglas fir	<i>Pseudotsuga taxifolia</i> BRITT	0.45	(H) 15.00	3.23
Port Orford cedar	<i>Chamaecyparis lawsoniana</i> MURR.	0.46	(H) 18.60	1.65
Formosan cypress	<i>Chamaecyparis formosensis</i> MATSUM.	0.42	(H) 14.48	4.51
Rose wood	<i>Dalbergia latifolia</i> ROXB.	0.82	(H) 12.65	17.10
Zebra wood	<i>Microberinia blazzavilenis</i> A. CHEV.	0.81	(H) 15.29	2.19
Teak	<i>Tectona grandis</i> LINN.	0.55	(H) 13.39	9.28
Kapur	<i>Dryobanops aromatica</i> G.N.F.	0.77	(H) 16.86	1.73
Leone	<i>Hexalobas crispiflorus</i> A.RICH.	0.64	(H) 13.42	3.95
Walnut	<i>Juglans nigra</i> LINN.	0.52	(H) 16.55	7.70
Spinarl	<i>Anisoptera thurifera</i>	0.53	(H) 12.88	4.87
Makore	<i>Mimusops heckelii</i> HUCH.	0.61	(H) 16.33	4.35
Mangashinoro	<i>Shorea philippinesis</i>	0.44	(H) 16.32	2.68
Paldao	<i>Dracontomelum</i>	0.69	(H) 13.10	4.42
Mahogany	<i>Swietenia mahogany</i> JACQ.	0.50	(H) 15.43	4.57

* (H): Heartwood, (S): Sapwood.

** (su): Summerwood, (sp): Springwood.

は、日本産木材ではヒノキ、ブナ、セン、外国産木材ではベイヒ、カポール、小さいものとしては、日本産木材ではアサダ、外国産木材ではローズウッド、スピナル、パルダオ、チークなどである。供試した針葉樹材の種類が少ないのではっきりしたことはいえないが、本実験では広葉樹材の方が湿潤熱はやや小さいようである。

ヒノキとアカマツについては、心材と辺材について湿潤熱を測定したが、表にみられるように、両者の間には大きな差異はないが、やや辺材の方が大きい。また、アカマツの辺材については春材と夏材について測定したが両者にはほとんど差異は認められない。原田・谷口¹⁰⁾は、アカマツの春材と夏材の結晶化度をX線回折強度曲線から求め、両者のそれには著しい差異はないとしている。このことからすると、上記の結果は妥当なものである。

つぎに、湿潤熱に及ぼす抽出物の影響を検討するため、アルコール・ベンゼン混液(1:2)による各種木材の抽出率を求め、結果をTable 1に示した。表にみられるように抽出率の高いものほど、湿潤熱は小さいようである。一般に、水蒸気の吸着では、抽出物を多く含む材(例えば、Red wood, Teak, Mahoganyなど)は、他の木材よりも吸湿性が低いとき¹¹⁾、また、Wangaard, F.F. & Granados L. A.¹²⁾は、抽出物を多く含む9種の木材のF.S.P.

が20.5~32.8%であったものが、抽出物を除去することにより30.4~38.0%になるとしている。そこで、供試樹種から数種を選び、その脱脂(アル・ベン混液で10時間抽出処理した)試料について湿潤熱を測定し、その結果をFig. 1に示した。2・3の木材を除いて、ほとんどの木材で脱脂試料の湿潤熱は、無処理材のそれに比べて高くなるが、その差は著しくはない。

このように、各樹種により湿潤熱に差異が認められるが、これは吸着の強さの差異によるというよりも、むしろ水に対するaccessibilityの差異に基因するものと考えられ、木材のaccessibilityを他の方法で測定し、それらの結果とあわせて検討する必要がある。また、樹種によって木材を構成している成分が異なる

Port Orford cedar
Yama-zakura
Haru-nire
Asada
Sugi
Makore
Paldao
Formosan cypress
Spinarl
Oni-gurumi
Katsura
Hinoki
Walnut
Teak
Rose wood

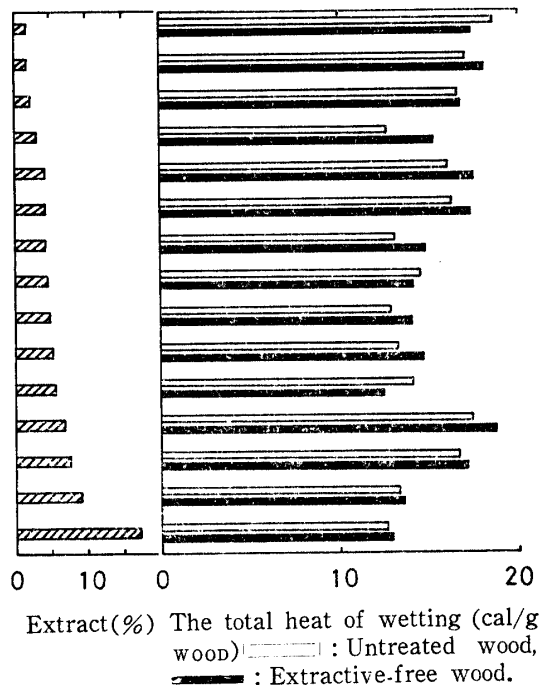


Fig. 1 Effect of alcohol-benzene extraction on the total heat of wetting of woods for water.

Table 2. The total heat of wetting of Hinoki wood and the products derived from it.

Material	Treatment	The total heat of wetting (cal/g)
Hinoki wood	None	17.40
	Extracted with alcohol-benzene for 6 hr.	17.44
Holocellulose	Extractive-free wood extracted with sodium chlorite solution.	19.27
	Holocellulose extracted with 17.5% sodium hydroxide solution.	19.46
Hemicellulose	Precipitated with alcohol.	20.50
Lignin	Klason lignin	17.82
	Alcohol lignin	10.65
	Milled wood lignin	15.39
Extraneous components	Extracted with alcohol-benzene.	2.53

こと、同一成分でもその構成割合が異なることなどが原因することはいうまでもない。

2. 各種木材構成成分—水系の湿潤熱

木材と水あるいは他の化学薬剤との反応は、木材の構成成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンおよびその他の物質と関連して生じると考えられる。したがって、木材—水系の湿潤熱に及ぼす各種木材構成成分の役割についても知っておく必要がある。

そこで、本実験では、ヒノキ材から単離した各種構成成分の水に対する湿潤熱を測定し、結果を Table 2 に示した。アル・ベン混液による6時間抽出処理試料の湿潤熱は10時間抽出処理試料のそれ (Fig. 1) に比べてやや小さいが、これは十分抽出処理が行なわれていなかったためと考えられる。いずれにしても、ヒノキ材ではアル・ベン抽出処理により湿潤熱はやや大きくなる。また、比較のため、アル・ベン抽出処理によって得た抽出物の水に対する湿潤熱を求めたが、予想されたごとく非常に小さい値を示した。

脱脂試料から亜塩素酸ナトリウムにより脱リグニン処理して得たホロセルロースの湿潤熱は、無処理材および脱脂試料のそれより大きくなるが、高々10%増にすぎない。なお、脱リグニン率は29.1%、ホロセルロース中のリグニン残存率は0.04%であった。また、KELSEY, K.E. & CHRISTENSEN G.N.¹³⁾ は *Eucalyptus regnans* F. MUELL. から得たホロセルロースの湿潤熱を測定しているが、本実験で得た値と一致していることは興味深い。

ホロセルロースから17.5%苛性ソーダ水溶液で処理して得た α -セルロース (収率は58.5%) の湿潤熱はホロセルロースのそれとほぼ同じ値である。なお、KELSEY, K.E. ら¹³⁾ が得た値 (10%苛性ソーダ水溶液で処理) と比べると、大きな差異はない。

ホロセルロースから5%苛性カリ水溶液で抽出し、さらにメタノールで沈でんさせて得た単離ヘミセルロースの湿潤熱は、他の単離試料のそれらのうちで最も大きい値となっている。これは、これまでに得られている木材構成成分の吸湿性についての結果^{13), 14), 15)} を考慮すれば妥当なものである。しかし、KELSEY, K.E. ら¹³⁾ がエタノールで沈でんさせて得たヘミセルロースについて測定した湿潤熱の値 (35.65 cal/g) は、本実験で得た値に比べて大きい。この差異は単離試料の調製方法およびヘミセルロースを構成している成分の差異によるものと思われる。

次にリグニンについてみると、表にみられるように、リグニンを単離する方法によって、試料の湿潤熱は異なるようである。すなわち、木材中の炭水化物を

溶解・分解して除去し、残渣としてリグニンを単離した試料 (硫酸リグニン) の湿潤熱は、溶剤により木材中のリグニンを溶解し、それから再生して単離リグニン試料 (アルコール・リグニン, Milled Wood Lignin) のそれに比べて大きい。これは、単離リグニンの吸湿性についての既往研究結果¹⁶⁾ の傾向とも一致している。硫酸リグニンの湿潤熱については、KELSEY, K.E. ら¹³⁾ も測定し、15.8~18.2 cal/g を得ているが、本実験結果もこの範囲内にある。硫酸リグニンは、単離操作で十分水洗しても硫酸を完全に除去することは困難なため硫黄を含有し、また木材中のたんぱく質は濃硫酸での処理によっても分解されないで単離リグニン中に残存する¹⁷⁾ といわれている。したがって、これらのことが原因して湿潤熱が大きくなったとも考えられよう。

アルコール・リグニンは比較的緩やかな処理で抽出単離したもので、その試料の変質は少ない^{17), 18)} といわれ、木材中で炭水化物との結合にあづからず、三次元構造とならず、形態学的に抽出されやすい部分に存在していたものと考えられる。このことは、抽出率が本実験では全リグニン量の7.5%にすぎなかったことによってもうなずける。なお、KELSEY, K.E. ら¹³⁾ は、メタノール・リグニンの湿潤熱は8.3 cal/g と報告している。

Milled Wood Lignin (MWL) は、振動式ボールミルで摩砕したのち、ジオキサンで抽出単離したものであるが、リグニンが物理的操作により形態学的に抽出されやすい状態になるとともに、セルロースの崩壊、リグニンの三次元構造の分解などがおこるとされ、また、単離した MWL には少量のヘミセルロースが存在するが、化学的変質は少ない¹⁹⁾ とされている。なお、本実験での抽出率は、全リグニンの48.2%であった。

アルコール・リグニンおよび MWL の湿潤熱は、他の木材主要構成成分のそれに比べて小さいが、これは上記のことを考慮すると、これらのリグニンに存在する吸着サイトの総数が、他の構成成分に比べて少ないことを示している。

ここで、木材を構成している各種主要成分割合が前記実験より、 α -セルロース41.5% (木材を100として収率より計算)、リグニン29.1%であるので、残りの29.4%をヘミセルロースが占めていると仮定して、各種単離成分について得た湿潤熱をこの比率で計算し、その値を合計すると19.30 cal/g となる。この値は、無処理および脱脂試料のそれよりも大きい。なお、リグニンの湿潤熱値としては硫酸リグニンのそれを用いたが、アルコール・リグニンおよび MWL の

場合には、それぞれ17.21, 18.59cal/gとなる。一方、ホロセルロースが70.9%, リグニンが29.1%として計算すると、18.85cal/gとなり、やや無処理および脱脂試料のそれに近づく。

以上、ヒノキ材を構成する各種成分を単離して得た試料の水に対する湿潤熱について検討したが、本報では単離操作による試料の変質や湿潤熱発生時の他の構成成分の役割などについては無視してきた。しかし、木材から成分を単離する過程の試料についても湿潤熱を測定してみる必要がある。また、本報では全湿潤熱についてのみ報告したが、木材と水あるいは他の化学薬剤との相互作用を熱的な面から検討していくためには、熱動力学 (thermokinetics) 的な面からも検討する必要がある、これらについては後日報告する予定である。

なお、実験に際してお世話になった京都大学農学部木材化学研究室岡本一教授、岡村圭造助教授、木材構造学研究室谷口隼助手の各位に感謝の意を表す。

引用文献

- 1) 梶田熙・椋代純輔 (1970) : 京府大学報・農, 22 : 76.
- 2) 東京大学農学部林産化学教室編 (1965) : 林産化学実験書, P.91, 産業図書.
- 3) 梶田熙・椋代純輔 (1967) : 京府大学報・農, 19 : 76.
- 4) 今村力造 (1952) : 繊維学会誌, 8 : 445.
- 5) 佐道健 (1960) : 京府大学報・農, 12 : 113.
- 6) 右田伸彦ら編 (1968) : 木材化学 (上), P. 328, 共立出版.
- 7) 右田伸彦 (1954) : 木材化学基礎編, P. 127, 産業図書.
- 8) Browning, B. L. (1967) : Methods of Wood Chemistry, Vol. II. p. 726, J. Wiley & Sons.
- 9) Björkman, A. (1957) : Ind Eng. Chem., 49 : 1395.
- 10) 原田浩・谷口隼 (1971) : 京大・農・演報, 42 : 205.
- 11) Stamm, A. J. (1964) : Wood and Cellulose Science, p. 142, Ronald press Co.
- 12) Wangaard, F. F. & Granados L. A. (1967) : Wood Sci. & Tech. 1:253.
- 13) Kelsey, K.E. & Christensen G.N. (1959) : Australian J. Appl. Sci., 10 : 269.
- 14) 佐道健・梶田茂 (1957) : 木材学会誌, 3 : 100.
- 15) 佐道健 (1959) : 木材学会誌, 5 : 218.
- 16) 佐道健 (1959) : 京府大学報・農, 11 : 114.

Summary

The total heat of wetting of the woods of different species and the major wood components were measured by using a twin-type conduction microcalorimeter under the temperature of 30°C.

The major wood components used in this experiments were the following products derived from Hinoki wood (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) : (1) Holocellulose, (2) alpha-Cellulose, (3) Hemicellulose, (4) Sulfuic acid lignin, (5) Alcohol lignin, and (6) Milled wood lignin.

Results obtained are as follows: (1) The total heat of wetting of 30 species for water ranges from 12.65 to 18.60 calories per gram of dry wood (Table 1). (2) The total heat of wetting of sapwood is somewhat larger than that of heartwood and the value of springwood is about the same as that of

summerwood. (3) The total heat of wetting of the woods such as rose wood and teak, which are high in extractives, tends to be somewhat less than the other woods (Table 1 and Fig. 1). (4) The total heat of wetting of holocellulose is about 10 percent greater than that of the untreated Hinoki wood (Table 2). (5) The value of alpha-cellulose is about the same as that of holocellulose, but the value of hemicellulose isolated from holocellulose is the largest of the other major components. (6) The values of lignin such as ethyl alcohol lignin and milled wood lignin, are lower than those of the other major components. The value of sulfuric acid lignin is somewhat larger than those of lignin mentioned above, but it is in excellent agreement with the determined value for Klinki pine¹³⁾.