各種有機液体の木材主要構成成分への吸着性^{*1}

中谷丈史^{*2}, 石丸 優^{*2}, 飯田生穂^{*2}, 古田裕三^{*2}

Adsorption of Some Organic Liquids onto the Main Constituents of Wood^{*1}

Takeshi NAKATANI^{*2}, Yutaka ISHIMARU^{*2},
Ikuho IIDA^{*2} and Yuzo FURUTA^{*2}

The adsorption of six kinds of organic liquid onto dry and preswollen adsorbents, i.e., wood pulp, holocellulose and wood meal, from their dilute benzene solutions were studied as the first step of clarifying the affinity of some organic liquids for the three main constituents of wood.

The results obtained were as follows: ethanol and DMSO showed stronger affinity for dry lignin than dry cellulose or hemicellulose. Comparison of adsorption onto dry and preswollen samples, suggested that less energy is necessary for adsorption of the liquids onto dry lignin than onto dry cellulose or hemicellulose by cutting their hydrogen bonds. Liquids having relatively small molar volume such as methanol can create new adsorption sites in cellulose and hemicellulose as well as lignin without so much energy, and can then approach the sites.

Keywords: adsorption, cellulose, hemicellulose, lignin, organic liquid.

木材の主要3構成成分に対する各種有機液体の親和性について新たな知見を得ることを目的として、木材パルプ、ホロセルロースおよび木粉の乾燥および膨潤試料について、6種類の有機液体すなわちメタノール、エタノール、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンおよびジメチルスルホキシドの希薄ベンゼン溶液からの吸着性を比較して検討した。その結果、供試液体の中で、エタノール、ジメチルスルホキシドは乾燥リグニンに対して強い親和性を示した。また、乾燥試料と膨潤試料の吸着性の比較から、乾燥リグニンには乾燥セルロースやヘミセルロースと比較して、吸着サイトの新生にあまり大きなエネルギーを必要とせずに液体分子が近接できる吸着サイトがより多く存在していること、分子容の小さなメタノールの吸着には、乾燥リグニンだけでなく、セルロース、ヘミセルロースにおいても、吸着サイトの新生にあまりエネルギーを必要とせずに近接可能なサイトが存在していることが示唆された。

1. 緒 言

木材の物性は、その内部に含まれる水分の量、すなわち膨潤量に大きく影響される。一方、木材は水だけでなくさまざまな有機液体によっても膨潤されることが知られている。石丸ら¹⁾は、10種の有機液

体で膨潤された木材の力学的性質を、水により膨潤された木材のそれと比較し、飽水以下の膨潤域では、有機液体の膨潤試験片は、一部の例外を除き、同程度の膨潤量の水分による膨潤材より弾性率や強度が高く、流動性が低いという結果を得た。そしてこの結果は、液体の分子容の差に基づく木材構成成分分子間の水素結合の切断数の差、および液体分子と木材構成成分との吸着力および液体の凝集力の差に起因するものと解釈している。しかしながら、木材は多成分物質であるため、液体によって個々の木材構成成分に対して異なった親和性を有し、そのことが力学的性質に影響を与えている可能性が十分に考え

^{*1} Received October 14, 2005; accepted March 8, 2006. 本報の一部は、第55回日本木材学会大会（2005年3月、京都）において発表した。

^{*2} 京都府立大学大学院農学研究科 Research Division of Agriculture, Graduate School of Kyoto Prefectural University, Kyoto 606-8522

られる。例えば、ヘミセルロースやリグニンを選択的に膨潤させる液体があれば、その液体によって膨潤された木材は水による膨潤材と異なる力学的挙動を示す可能性がある。したがって、ある木材構成成分を選択的に膨潤させる液体による膨潤材の力学的性質を調べることにより、木材主要3成分の力学的性質に及ぼす影響について新たな知見が得られると考えられる。そのためにはまず、液体による個々の木材構成成分に対する親和性を明らかにする必要がある。

一方、森里²⁻⁴⁾らは、4種の有機液体について、乾燥木材と膨潤木材に対するベンゼン溶液からの吸着性を比較して検討し、分子容の大きな液体ほど1分子の吸着のために、木材構成成分分子内あるいは分子間の水素結合をより多く切断させる必要があり、したがってより大きな切断のエネルギーが必要であることを明らかにした。さらに、乾燥木材には分子容の小さなメタノールが容易に吸着しうる先在空隙や、木材構成成分分子間の水素結合の比較的ルーズな部分が存在していることを示唆したが、それらがいずれの木材構成成分に多く存在するかまでは明らかにしていない。

以上のような観点から、本研究では、木材主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンに対する各種液体の親和性、さらには、上で述べた先在空隙や水素結合の比較的ルーズな部分がいずれの成分により多く存在するかを明らかにすることを目的として、6種の有機液体を用いて、乾燥状態と膨潤状態における木材パルプ、ホロセルロースおよび木粉への吸着性を比較して検討した。

2. 実験

2.1 実験試料

2.1.1 吸着媒試料

本研究は木材主要構成成分であるセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンに対する各種有機液体の親和性の差異について情報を得ることを目的としている。したがって、単離したセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの各成分について吸着性を検討することが最も直接的な検討方法と考えられるが、単離による変成は避けられない。そこで、本研究で用いる各試料には、(1)脱脂した木粉をセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンの3成分を含むものとして、(2)その木粉からさらに脱リグニンしたホロセルロースをセルロースおよびヘミセルロースの2成分を含むものとして、(3)またセルロース成分のみを持つものとして α -セルロース含有量

の高いパルプ繊維をそのまま用いた。

以下にその調整方法を記す。

(1) 木粉試料 (セルロース+ホロセルロース+リグニン)

ヒノキ (*Chamaecyparis obtuse* Endl.) の成熟材を反応や溶媒抽出などの化学的処理に対してできるだけ均一に挙動し、かつ処理後の操作を容易にするために、適度の大きさに調整した。まず、ウィレーミルを用いて磨砕して細粉化し、これを篩い分けて60~83メッシュ (250 μ m ~177 μ m) の粒径の木粉を得た。次いで、油脂やタンニンなどを除去するため、常法によるアルコール・ベンゼン混液 (エタノール1容:ベンゼン2容) により約40時間の抽出処理を行って脱脂木粉を得た。これをドラフト内で約1週間風乾させた後、吸着実験の時まで乾燥デシケーター内に保管した。

(2) ホロセルロース (セルロース+ヘミセルロース)

上述のようにして得た脱脂木粉について、リグニン成分を取り除くため常法の亜塩素酸法⁵⁾ による脱リグニン処理を行ってホロセルロースを得た。処理後蒸留水にて十分に洗浄し、ドラフト内で約1週間風乾させ、吸着実験の時まで乾燥デシケーター内に保管した。

(3) パルプ (セルロース)

日本製紙ケミカル株式会社より提供を受けた針葉樹溶解パルプ (α -セルロース含有量92.3%) を蒸留水にて十分に洗浄した後風乾させ、吸着実験の時まで乾燥デシケーター内に保管した。

2.1.2 供試液体

供試液体としては、水素結合に関する性質や分子容の大きさを考慮して、アルコール類からはメタノールとエタノール、エステル類からは酢酸メチルと酢酸エチル、ケトン類からアセトン、そして水よりも木材を大きく膨潤させるものとして知られるジメチルスルホキシド (DMSO) の6種を用いた。

また吸着実験の溶媒として、吸着質液体との混和性や木材との親和性を考慮してベンゼンを用いた。なおベンゼンは非極性液体であり、木材を膨潤させないとされているが、ある程度水素結合能を持つことが知られている²⁾。したがって、木材の膨潤性吸着サイトに対してある程度の親和性を持つが、本研究ではすべての吸着実験に溶媒としてベンゼンを用いて比較するため、吸着媒に対する個々の吸着質液体間の親和性の差を検討する上での問題はない。

なお、いずれの供試液体も試薬特級以上のグレードのものをさらに精製することなく用いた。これら液体の吸着に関与すると考えられる物性値を Table

Table 1. Some properties of the liquids used.

Liquids	Molecular weights	Molar volumes [cm ³ /mol]	P. A. P. $\Delta v^{a)}$ [cm ⁻¹]	H-bonding properties	C. E. ^{d)} [kJ/mol]	Relative swelling ^{e)} [%]
MeOH	32	40.7	187	AD ^{b)}	34.8	91.5
EtOH	46.1	58.5	187	AD	40.7	81.8
MeAc	74.1	79.7	36	A ^{c)}	30.1	61.2
EtAc	88.1	98.5	39	A	34.1	46.2
Act	58.1	74	64	A	29.7	67.4
DMSO	78.1	70.9	141	A	49.4	132
Ben	78.1	88.7	0	A	31.3	-1
Water	18	18	390	AD	41.6	100

^{a)}Proton accepting powers : the data are cited from a table of Kagiya and others⁷⁾, Crowley and others⁸⁾ and Ishimaru and others¹⁶⁾. ^{b)}Liquid having both proton accepting and donating properties for hydrogen bonding. ^{c)}Liquid having only proton accepting properties for hydrogen bonding. ^{d)}Cohesion energy : the data are calculated from the data of cohesion energy densities⁹⁾. ^{e)}Relative swelling compared with that in water : the data are cited from a table of Sakai and others and Ishimaru and others^{1, 18)}.

Legend : MeOH : methanol, EtOH : ethanol, MeAc : methyl acetate, EtAc : ethyl acetate, Act : acetone, DMSO : dimethylsulfoxid

1に示す。

2.2 実験方法

2.2.1 乾燥試料による吸着実験

上述のように準備した各乾燥吸着媒を、予め重量を測定しておいた100 ml 容のサンプルビン10個に約2 g ずつ量り取るとともに、吸着媒を入れない空のサンプルビン(ブランク)を9 個用意した。ついで、水分の混入を避けるため、吸着媒を入れたサンプルビンを105℃の乾燥器中で15時間放置した後、五酸化二リンを入れたデシケーター内で室温になるまで冷却させて、全乾試料を秤量した。これら吸着媒の入ったサンプルビンと空のサンプルビン各9 個に、吸着質濃度を9 段階に調整した溶液を40 ml ずつ分け入れた。ついで、手早くテフロンライナー付きパッキングを具えた蓋で密栓し、重量を測定した後、25℃の恒温水槽中で60時間放置した。その後これらのサンプルビンを恒温水槽から取り出し、付着した水分を十分に拭き取った後、再度重量を測定した。この時、明らかに異常な重量減少のあるものはデータから取り除いた。ガスクロマトグラフによって、ブランク用のサンプルビンの上澄み液から検量線を作成し、吸着媒を入れたサンプルビンの上澄み液と、吸着前後の濃度をそれぞれ9 個の濃度別に測定した。

なお、吸着媒の入ったサンプルビン1 本については、吸着系の溶媒であるベンゼンを40 ml 入れ、吸着媒から溶脱される濃度測定の際の妨害物質の有無を調べるのに用いたが、いずれの吸着系についても妨害物質は認められなかった。

2.2.2 膨潤試料による吸着実験

前述のように、あらかじめ木材を膨潤させておくことにより、木材構成成分分子内あるいは分子間の水素結合を切断し、遊離の吸着サイトを存在させておくことは分子容の大きな液体の吸着に有利に働くことが証明されている⁴⁾。本研究は木粉に対する既往の試料調整法⁶⁾を用いて各吸着媒の膨潤試料を得た。すなわち、まず吸着実験前日に、吸着媒試料約25 g を105℃で15時間加熱乾燥させた後、室温でDMSO 中に一昼夜浸し、このDMSO を含む膨潤吸着媒を内径約7 cm のガラスカラムに移し、カラム上部に分液ロートを取付け、濃度を緩やかに変化させるため約6 時間かけてベンゼン2L を連続的に滴下させ、カラム下部から廃液させることでDMSO をベンゼンに置換させた。その後溶媒に残ったわずかなDMSO を一気に洗い流すため1L のベンゼンを流した。このようにして得たベンゼンを含む膨潤試料を乾燥重量で約2 g になるように量り取り、あらかじめ重量を測定しておいた100 ml 容のサンプルビン10個に分け入れ、手早くテフロンライナー付きパッキングを具えた蓋で密栓し、再度重量を測定した。次いで、吸着質と溶媒を9 段階の濃度に調整した溶液を空のサンプルビン9 個と吸着媒を入れたサンプルビン9 個とに40 ml ずつ分け入れて再び密栓し、重量を測定した後、25℃の恒温水槽中で60時間放置した。吸着後、恒温水槽から取り出した後の濃度測定操作は、乾燥吸着媒の場合と同様である。また、膨潤試料の乾燥重量は、上澄み液を採った後の吸着媒をドラフト内で風乾後、105℃で加熱乾燥させて、乾燥デシケーター内で室温に放冷させた後秤量し

○: MeOH ●: EtOH △: MeAc ▲: EtAc ◆: Act ◇: DMSO

Fig. 1. Adsorption isotherms of the organic liquids onto dry wood pulp from their dilute benzene solutions at 25°C.

Note: See Table. 1 for designation of liquids.

○: MeOH ●: EtOH △: MeAc ▲: EtAc ◆: Act ◇: DMSO

Fig. 2. Adsorption isotherms of the organic liquids onto preswollen wood pulp from their dilute benzene solutions at 25°C.

た。

なお、溶媒置換後の膨潤試料を入れたサンプルビン 1 本については、ベンゼン 40 ml のみを加え、吸着媒から溶脱される DMSO や濃度測定の際の妨害物質の有無を調べるのに用いたが、それらの影響は無視できる程度であった。

2.2.3 吸着量の算出方法および吸着等温線

吸着量は吸着前後の吸着質の濃度（モル分率）差から、次式によって算出した。

$$n = \frac{m(x_0 - x)}{G(1 - x)} \quad (1)$$

ただし、 n : 吸着量 (mol/g), m : 溶液の全モル数 (mol), x_0 : 吸着前の溶液中の吸着質のモル分率, x : 吸着後の上澄み液中の吸着質のモル分率, G : 吸着媒重量 (g)

このようにして求めた吸着量を用いて吸着等温線を作成し、乾燥および膨潤状態の木材主要構成成分に対する各供試吸着質液体の吸着性の差異を比較して検討した。

2.2.4 吸湿等温線

各供試液体による吸着媒間の吸着量の相対的な比較を行うためには、測定が容易で信頼性の高い吸着量を基準とする方が望ましい。そこで、本研究では容易かつ正確に得られる水による吸湿量を基準とすることにし、以下のように吸湿等温線を得た。

2.1.1 に述べたように保管しておいたパルプ、ホロセルロースおよび木粉の吸着媒試料約 2 g を、あらかじめ重量を測定しておいた 50 ml 容のサンプルビン中に量り取り、水分の混入を避けるため 15 時間 105°C で加熱乾燥後、五酸化二リンを入れたデシケーター内で室温に冷却させて全乾重量を測定した

後、25°C の恒温恒湿室に設置した 5 種類の飽和塩を入れたデシケーター中で調湿した。これを 1 か月後に取り出して重量を測定し、全乾重量との差から吸湿量を求め、吸湿等温線を作成した。

3. 結果と考察

3.1 セルロースの吸着性

パルプへの各供試液体の希薄濃度域の吸着等温線を、乾燥試料については Fig. 1 に、膨潤試料については Fig. 2 に示す。なお、ほとんどの吸着実験はより高濃度域まで行っているが、ここでは全ての実験系をカバーできる希薄濃度域のみを示した。両図によれば液体の種類によって程度は大きく異なるが、いずれの液体についても乾燥試料より膨潤試料の方が高い吸着量を示した。この結果は、膨潤試料では、パルプ中の構成成分分子内あるいは分子間の水素結合が切断され、液体の吸着に際してあらかじめ遊離の吸着サイトが存在していることに起因するものと考えられる。

両図を少し詳細に比較すると、エタノールおよび DMSO の膨潤試料への吸着量は、乾燥試料の場合より顕著に高くなっていることがわかる。しかしながら、水素結合に関与し得る官能基としてエタノールと同様に -OH の官能基を持つメタノールの吸着量には、乾燥試料と膨潤試料とであまり大きな差は認められない。この結果は、比較的分子容の小さなメタノールの、乾燥パルプ中のセルロースの非晶領域への吸着においては、吸着サイト新生のために水素結合切断のエネルギーをあまり必要としなかったためと解釈できる。

3.2 ヘミセルロースの吸着性

ホロセルロースへの各種供試液体の希薄濃度域の

○: MeOH ●: EtOH △: MeAc ▲: EtAc ◆: Act ◇: DMSO

Fig. 3. Adsorption isotherms of the organic liquids onto dry holocellulose from their dilute benzene solutions at 25°C.

○: MeOH ●: EtOH △: MeAc ▲: EtAc ◆: Act ◇: DMSO

Fig. 5. Adsorption isotherms of the organic liquids onto dry wood meal from their dilute benzene solutions at 25°C.

○: MeOH ●: EtOH △: MeAc ▲: EtAc ◆: Act ◇: DMSO

Fig. 4. Adsorption isotherms of the organic liquids onto preswollen holocellulose from their dilute benzene solutions at 25°C.

○: MeOH ●: EtOH △: MeAc ▲: EtAc ◆: Act ◇: DMSO

Fig. 6. Adsorption isotherms of the organic liquids onto preswollen wood meal from their dilute benzene solutions at 25°C.

吸着等温線を、乾燥試料については Fig. 3 に、膨潤試料については Fig. 4 に示す。全体的にはパルプへの吸着の結果と類似の結果が得られた。ホロセルロースの主要構成成分はセルロースとヘミセルロースである。したがって、この結果は、ヘミセルロースに対する供試液体の吸着性がセルロースの場合と大差がないことを示すものと考えられる。

しかしながらより詳細に検討すると、メタノールの吸着性はパルプに対しては乾燥試料と膨潤試料とで大差は見られないにもかかわらず、ホロセルロースに対しては高濃度域において乾燥試料よりも膨潤試料に対して明確に高い吸着量を示している。木材からの脱リグニン処理とパルプ化によって残されたセルロース非結晶領域の構造がまったく同じであるとは言いきれないため断定はできないが、この結果は、メタノールの吸着に際して、ある程度吸着が進んだ段階でヘミセルロースはセルロースよりも吸着

サイト新生のための水素結合切断により大きなエネルギーを必要とする可能性を示唆するものと考えられる。

3.3 リグニンの吸着性

木粉への各供試液体の希薄濃度域の吸着等温線を、乾燥試料については Fig. 5 に、膨潤試料については Fig. 6 に示す。両図を比較して直ちにわかることは、木粉試料では、パルプおよびホロセルロースへの吸着に比べて、乾燥試料へもエタノールおよび DMSO がある程度の吸着量を示しており、乾燥状態から膨潤状態への著しい吸着量の増大が見られないことである。この結果は、エタノールおよび DMSO についてリグニンを含む木粉では、乾燥試料でも吸着サイト新生のための水素結合切断にあまりエネルギーを必要とせずに、比較的容易に吸着できることを示すものと解釈できる。

なお、乾燥試料における DMSO の吸着等温線は、

エタノールのそれとは異なり、極希薄濃度域で下に凸の挙動を示している。この理由は、DMSO が持つ強い水素結合力による吸着サイト切断のため DMSO の濃度増加に伴う木粉中の構成成分分子間および分子内の水素結合切断の進行によって、吸着有効表面積が増加したと推測される。また、こうした水素結合切断の容易さには分子容の大きさも関係しているものと考えられる。

さらに両図を比較して注目すべき点は、メタノールによる吸着等温線の立ち上がりの部分において、乾燥試料の方が膨潤試料よりも高い吸着性を示していることである。このような傾向は、パルプおよびホロセルロースでは認められない。ところで、ベンゼン中で膨潤状態が保たれた膨潤試料への吸着では、吸着質（メタノール）は先に吸着していた溶媒（ベンゼン）と置換吸着する必要がある。森里²⁻⁴⁾によれば、ベンゼンはわずかながら水素結合を有しているため、ある濃度において乾燥試料と膨潤試料のどちらに高い吸着量を示すかは、吸着媒中の構成成分分子内あるいは分子間の水素結合切断か、ベンゼンの脱着かのいずれにより大きなエネルギーを必要とするかによって決定されることが明らかとなっている。したがって、上述の結果は乾燥木粉へのメタノールの極希薄濃度域の吸着では、木粉中の構成成分分子内あるいは分子間の水素結合切断には、膨潤試料中でベンゼンの脱着よりも小さなエネルギーしか必要としないことを意味すると考えられる。

この結果と、前述のエタノールおよび DMSO の乾燥木粉への吸着においては吸着サイト新生のための水素結合の切断にあまりエネルギーを必要としないという結果は、乾燥木材に存在すると考えられてきた⁴⁾ 微細な空隙あるいはルーズな水素結合しかしていない部分がセルロースの非晶領域やヘミセルロースよりもリグニン中に多く存在することを示唆するものと考えられる。ただし、本研究で用いたホロセルロースは脱リグニン処理を、パルプはパルプ化処理を受けている。そうした処理の過程で、セルロースやヘミセルロースの微細構造が変化し、分子内あるいは分子間の吸着に関与しうる水素結合の強さが変化している可能性も否定できない。そのため、現在、このセルロースの非晶領域やヘミセルロースの構造的に乱れた部分の吸着性への寄与をより明確にするため、木粉から脱リグニン処理を受ける過程での吸着媒への各種液体の吸着性や、構造的に異なったセルロースの吸着性について検討を続けている。しかしながら、3次元網目構造をしたリグニンの分子構造から考えて、上述の考えの妥当性は高い

Fig. 7. Adsorbed volume of the organic liquids onto dry adsorbents at 0.02 mole fraction relative to that of moisture adsorption at 20% RH.

Fig. 8. Adsorbed volume of the organic liquids onto preswollen adsorbents at 0.02 mole fraction relative to that of moisture adsorption at 20% RH.

と考えている。

3.4 吸着量の相対比較

吸着性の比較を容易にするために各乾燥吸着媒試料に対する相対湿度20%における吸湿量を100とした各液体のモル分率0.02における各吸着媒試料への吸着量の比を、乾燥試料についてはFig. 7に、膨潤試料についてはFig. 8に示す。両図において、吸着質液体の各吸着媒への相対吸着量が横一列に並んだとき、その吸着質の各吸着媒に対する吸着量の比率が乾燥試料への吸湿の場合のそれと等しいことを表す。なお、それぞれの吸着量 (mmol/g) は、膨潤との対応を容易にするために吸着体積 (cc/g) で示し、吸着体積の算出には近似的に純液体状態の密度を用いている。両図の比較から全体を概観すると、希薄濃度における各吸着媒に対する吸着性は、ほとんどの液体で乾燥試料よりも膨潤試料で高いことがより明確にわかる。

まず、乾燥試料への吸着 (Fig. 7) に注目すると、メタノールがいずれの吸着媒にも高い吸着性を示し

ているのに対して、エタノールとDMSOは木粉に対してはメタノールの半分程度の吸着量を示すが、パルプおよびホロセルロースに対してはエタノールの吸着量はメタノールに比べてはるかに少なく、特にDMSOではさらに少ない。このことから、エタノールおよびDMSOは乾燥セルロースおよびヘミセルロースよりも乾燥リグニンに対して強い親和性を示し、この傾向はエタノールに比べてDMSOの方が著しいと判断される。

次に、乾燥試料と膨潤試料に対する吸着量の差について検討すると、上述のように、乾燥試料では、パルプおよびホロセルロースに対するエタノールおよびDMSOの吸着量はメタノールのそれらに比べてはるかに小さかったにもかかわらず、膨潤試料への吸着では、いずれの吸着媒に対してもメタノール、エタノールおよびDMSOの体積的な吸着量にそれほど大きな差は見られない。

この原因をメタノールとエタノールについて考えると、両者ともに水素結合に関与する官能基は-OHであるから、両液体の分子容の違いに起因する可能性が高い。すなわち、膨潤試料ではあらかじめ遊離の吸着サイトが存在するためサイト新生のために水素結合の切断を必要としないが、乾燥試料では水素結合の切断を必要とする。1分子の吸着に際して必要となる水素結合切断数、したがって切断のエネルギーは、分子容の大きな液体ほど大きいことは明らかである。したがって、分子容の小さいメタノールの吸着の場合よりも分子容の大きなエタノールの吸着ではより多くの水素結合切断のエネルギーを必要とする。このような解釈によれば、膨潤試料より乾燥試料に対してエタノールがメタノールに比較して著しく吸着量が少なくなることを矛盾なく説明できる。しかし、吸着媒ごとにもう少し詳しく見ると、膨潤試料から乾燥試料への吸着量の低下の程度は、木粉ではパルプやホロセルロースほど著しくない。このことは先にも述べたように、パルプやホロセルロースより木粉への吸着において、吸着サイト新生のための水素結合切断に少ないエネルギーしか必要としないことを意味する。言い換えれば、リグニン中にはエタノールの吸着に際しても水素結合切断にあまりエネルギーを必要とせずに吸着しうるサイトが存在することを示唆する。

これと同様の考察はメタノールやエタノールと官能基が異なるDMSOに対しても成り立つと考えられる。すなわち、エタノールよりも分子容の大きいDMSOは、いずれの乾燥試料に対しても吸着サイト新生のための水素結合切断により大きなエネルギーが

必要となるため、膨潤試料から乾燥試料への吸着量の低下は、エタノールの場合よりも著しいと期待され、事実、パルプやホロセルロースへの吸着についてはより著しい低下を示している。しかしながら、木粉への吸着では著しい低下は見られない。したがって、リグニン中には比較的分子容の大きなDMSOの吸着に際してもあまり水素結合切断を必要とせずに吸着しうるサイトが存在していると考えられる。

このことから、前節でメタノールの吸着について述べたことと同様に、エタノールおよびDMSOに対しても吸着サイトの新生のための水素結合切断にあまりエネルギーを必要としない微細な空隙、あるいはルーズな水素結合しかしていない部分がセルロースの非晶領域やヘミセルロースよりもリグニン中に多く存在することを示唆するものと解釈できる。

4. 結 論

6種の有機液体の乾燥状態および膨潤状態における木材3主要構成成分への吸着性の差を比較して検討し、以下の結果を得た。

- (1) 乾燥試料については、エタノールおよびDMSOはセルロースおよびヘミセルロースよりもリグニンに対して高い親和性を示し、その傾向はエタノールに比べてDMSOの方が著しい。
- (2) あらかじめ膨潤状態を保っておくことで、各吸着媒の構成成分分子内あるいは分子間の水素結合を切断させて、遊離の吸着サイトを存在させておくことは比較的分子容の大きな液体の吸着に有利に働き、その効果はパルプ、ホロセルロースで高く、木粉ではあまり顕著ではなかった。このことから、リグニン中にはセルロースの非晶領域やヘミセルロースよりも微細な空隙あるいはルーズな水素結合しかしていない部分が存在することが示唆された。
- (3) メタノールではすべての吸着媒で乾燥状態でも膨潤状態に近い吸着性を示すことから、比較的分子容の小さなメタノールの吸着では、セルロース非晶領域、ホロセルロースおよびリグニン中におけるいずれの吸着サイトの新生にもエネルギーをあまり必要としないことが示唆された。

謝 辞

本報告をまとめるにあたり、針葉樹溶解パルプをご提供頂いた日本製紙ケミカル株式会社平中氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) 石丸 優, 水無瀬孝男: 木材学会誌 38(6),

- 550-555 (1992).
- 2) 石丸 優, 横山 操, 森里 恵: 木材学会誌 **43**(1), 1-7 (1997).
 - 3) 石丸 優, 森里 恵: 木材学会誌 **43**(1), 8-15 (1997).
 - 4) 森里 恵, 石丸 優, 浦上弘幸: 木材学会誌 **43**(12), 986-992 (1997).
 - 5) “木材科学実験書 II 化学編” 改訂版, 日本木材学会編, 中外産業, 1989, p. 159-160.
 - 6) 石丸 優: 木材学会誌 **22**(1), 22-28 (1976).
 - 7) Kagiya, T., Sumida, Y., Inoue, T.: *Bull Chem Soc Jap.* **41**(4), 767-773 (1968).
 - 8) Crowley, J., Teague, G., Lowe, J.: *J Paint Technol.* **38**(496), 269-280 (1966).
 - 9) Hansen, C. M.: *ibid.* **39**(505), 104-107 (1967).
 - 10) Primentel, G. C., McClellan, A. L.: “The hydrogen Bond”, Reinhold Publishing Co., New York, 1960, p. 202.
 - 11) Robertson, A.: *Pulp and Paper MagCan.* **65**, T171-T178 (1964).
 - 12) 鈴木正治, 中戸寛二: 木材学会誌 **9**(3), 90-96 (1963).
 - 13) 長沢長八郎, 白石信夫, 中神照太: 木材学会誌 **18**(4), 175-182 (1972).
 - 14) 白石信夫: 木材工業 **27**(5), 233-235 (1972).
 - 15) 白石信夫, 石丸 優, 中戸莞二, 横田徳郎: 木材学会誌 **15**(1), 20-23 (1962).
 - 16) 石丸 優: 木材学会誌 **27**(3), 163-169 (1981).
 - 17) 石丸 優, 足立有弘: 木材学会誌 **34**(3), 200-206 (1988).
 - 18) 酒井温子, 石丸 優: 木材学会誌 **35**(6), 465-472 (1989).