

## アルカリ処理木材の水分吸着特性と細胞構造\*1

石倉由紀子\*2, 中野隆人\*3

Adsorption Properties and Structural Features  
of Alkali Treated Wood\*1

Yukiko ISHIKURA\*2 and Takato NAKANO\*3

In order to investigate the influence of alkali treatment on structural features and on hygroscopic properties, weight and dimensions were measured after wood samples (*Picea jezoensis* Carr.) were treated with aqueous solutions of various NaOH concentrations and conditioned at various relative humidity conditions.

In the oven-dry condition, volume and cross-sectional area of wood samples treated at NaOH concentrations ranging from 0 to 15% decreased, and at NaOH concentrations ranging from 15 to 20% they remained constant. Longitudinal contraction occurred in wood samples treated at NaOH concentrations ranging from 12 to 15%. These observations were due to both dissolution of wood components and wood structure deformation resulting from transformation of cellulose microfibrils.

The equilibrium moisture content of treated wood samples was larger than untreated wood samples except when the wood samples were treated with aqueous solutions of 5% NaOH concentration and conditioned below 71% RH. The water sorption isotherms of untreated and treated wood samples were analyzed by using the Hailwood & Horrobin equation. The number of sorption sites per 1 g of wood sample decreased in the NaOH concentration range of 0 to 5% and increased at the NaOH concentration of 20%. The equilibrium constant of formation of hydrated water increased in the NaOH concentration range above 10%. It was speculated that the hygroscopicity at low relative humidity was reduced due to dissolution of hemicellulose in the NaOH concentration range of 0 to 5% and increased due to increases in the proportion of amorphous components in the NaOH concentration range above 10%. Cluster size increased in the NaOH concentration ranges of 0-5% and 10-12% at high relative humidity. It is suggested that the changes in hygroscopicity at high relative humidity were due to increased void spaces as a result of dissolution of hemicellulose and of intermicellar and intramicellar swelling.

*Keywords*: alkali treatment, contraction, structural features, microfibrils, adsorption properties.

アルカリ処理による木材細胞構造と吸湿特性の変化を検討するため、エゾマツ試験片を用いて、NaOH処理（処理濃度0～20%）し重量、寸法変化の測定と、調湿9条件で吸着試験を行った。絶乾状態において体積と断面積は処理濃度15%まで減少し、15%以上ではほぼ一定となった。繊維方向収縮は12～15%で生じその前後で一定の値を示した。これらは、処理濃度5%までの木材成分の溶脱と、処理濃度12%以上での細胞壁のマイクロフィブリルの収縮による細胞構造の変化に起因すると考えられた。

吸着試験の結果、NaOH処理濃度5%において相対湿度71%以下で未処理材より含水率が減少し、その他の条件では含水率が増加した。Hailwood & Horrobin解析の結果、木材1g当たりの吸着サイト数は、処理濃度5%で減少し20%で増加、水和水の生成に関わる平衡定数は、処理濃度10%以上で増加した。低相対湿度での吸湿性は、処理濃度5%ではヘミセルロースの溶脱により

\*1 Received January 4, 2005; accepted June 3, 2005. 本研究の一部は第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 北海道立林産試験場 Hokkaido Forest Products Research Institute, Asahikawa 071-0198

\*3 島根大学総合理工学部 Faculty of Science and Engineering, Shimane University, Matsue 690-8504

減少し、10%以上ではセルロースの非晶領域の増加に伴い増加することが考えられた。吸着点1つに吸着する水分子の数(クラスサイズ)は、高相対湿度になるに従い変化が認められ、処理濃度5%で増加した後12%で再び増加した。高相対湿度における吸湿性は、処理濃度5%までの木材成分の溶脱と、処理によるセルロースのミセル間及びミセル内膨潤により生じる木材中の空隙に起因して変化することが考えられた。

## 1. 緒 言

著者らは、木材資源の低環境負荷材料としての有効利用の観点から、木材の緩衝材としての利用を試みている<sup>1,2)</sup>。アルカリ処理により、木材には収縮、ねじれの応力が生じる<sup>3-6)</sup>。こうしたアルカリ処理により生じるねじれと収縮の応力が薄片の木材に対してねじれと収縮といった形状変化を引き起こすことを明らかにした<sup>2)</sup>。

アルカリ処理により生じる嵩高さは木材の緩衝材としての利用の可能性を示す。緩衝材としての性質は、使用する際の相対密度、構成するエレメント自身の密度やヤング率などに左右されるので、エレメント自身の性質を把握することはアルカリ処理木材を緩衝材として利用する上で重要である。前報<sup>1)</sup>では、アルカリ処理木材は、処理濃度により密度が著しく変化すること、吸湿性が著しく変化することを報告し、これらの変化により木材の弾性率が変化することを明らかにした。

アルカリ処理木材の木材細胞構造と吸湿特性については、しかし詳細には検討されていない。本研究では、アルカリ処理木材の性質を詳細に把握するため、アルカリ処理による木材細胞構造の変化と処理材の吸湿特性の変化について検討を行った。

## 2. 材料及び方法

### 2.1 絶乾, 飽水状態における寸法変化

試料は2.5(R)×2.5(T)×0.5(L)cm エゾマツのプロック材を使用した。試料をP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上で70℃一昼夜真空乾燥した後、重量と寸法を測定した。アルカリ処理は以下の手順で行った。NaOH処理濃度は0~20% (w/w) の9条件で行った。処理濃度0%は未処理材を蒸留水のみで処理した。試料を所定濃度のNaOH溶液に浸漬し減圧注入後、室温で一晩静置した。その後一週間流水で水洗した後、飽水状態の試料の寸法を測定した。4日間風乾した後、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>上で70℃、一昼夜真空乾燥し、絶乾後の試料の重量と寸法を測定した。重量と寸法の測定値より、重量変化率、体積変化率、木口断面積変化率、繊維方向変化率を算出した。結果はいずれも処理前の絶乾状態に対する比で示した。

### 2.2 吸着試験

2.1と同様の試料をNaOH処理濃度0~20% (w/w) の6条件で、アルカリ処理、水洗、風乾、真空乾燥した後、絶乾後の試料の重量を測定し、吸着試験に使用した。吸着試験は、相対湿度9条件で行った。所定の飽和塩溶液を静置した密閉容器中に試料において、25℃、1ヶ月間調湿した。用いた飽和塩は、LiCl・H<sub>2</sub>O (RH 11%), CH<sub>3</sub>COOK (RH 22%), MgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O (RH 33%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>・2H<sub>2</sub>O (RH 43%), NaBr・2H<sub>2</sub>O (RH 57%), SrCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O (RH 71%), BaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O (RH 88%), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (RH 95%), K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (RH 97%)である。調湿後の試料の重量を測定し、含水率を求めた。得られた測定値をもとに吸着等温線を作成し、Hailwood & Horrobin 解析<sup>7)</sup>を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 木材細胞構造の変化

前報<sup>1)</sup>において、アルカリ処理により木材の密度が上昇することが示された。本報では、密度変化に関わる細胞構造の形態変化について検討した。

Fig. 1にアルカリ処理濃度と絶乾状態、飽水状態における試料の寸法変化を示した。体積(上図)、木口断面積(中図)、繊維方向寸法(下図)の変化率とアルカリ処理濃度との関係を示した。

処理材の体積は、絶乾状態では処理濃度の増大に伴い15%まで漸減し、それ以上では一定となり、他方飽水状態では10~12%で減少が生じ、その前後ではほぼ一定であった。飽水状態の変化を考慮すると、絶乾状態における処理濃度11%までの体積の減少と12%以上の体積の減少は異なる要因により生じているものと推察される。

木口断面積の変化率は、体積変化率と類似の傾向を示した(Fig. 1中図)。すなわち、絶乾状態において処理濃度の上昇とともに収縮し、飽水状態において膨潤した。処理濃度12%以上では飽水状態においても断面積は収縮した。

木材の断面積の変化について、Stöckmann<sup>4)</sup>は、パルプ化に伴う木材の断面積構造の変化を観察し、飽水状態における木材の細胞構造の変化について検討を行っている。パルプ化初期(脱リグニン20%以下)では、S<sub>2</sub>層の木材成分の溶脱による成長応力の

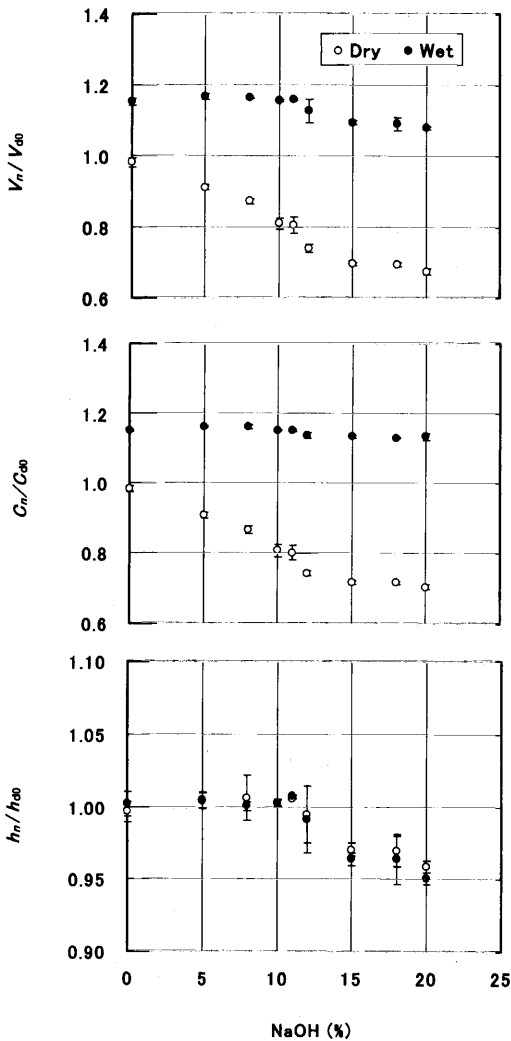


Fig. 1. Relationship between changes of volume, longitudinal length, and cross section area of treated wood and concentration of NaOH aqueous solutions.

Note:  $V_n$ , Volume of treated wood under wet and dry conditions,  $V_{d0}$ , Volume of untreated wood under dry condition,  $h_n$ , Longitudinal length of treated wood under wet and dry conditions,  $h_{d0}$ , Longitudinal length of untreated wood under dry condition,  $C_n$ , Cross section area of treated wood under wet and dry conditions,  $C_{d0}$ , Cross section area of untreated wood under dry condition.

解放により細胞内腔径が減少し細胞壁厚が増大することを観察した。Fig. 2 に重量減少を示した。処理濃度 5% まで重量は大きく減少し、5% 以上ではほぼ一定の値を示した。これは、処理濃度 5% までの処理により、わずかにマトリックス物質の溶脱が生

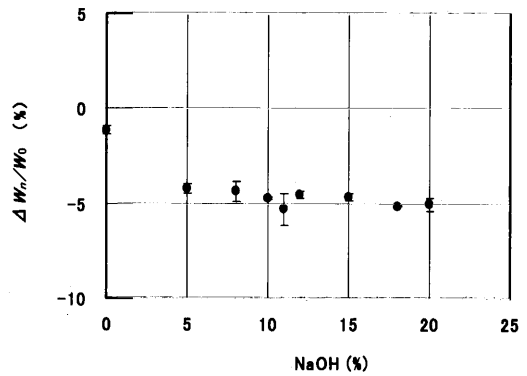


Fig. 2. Relationship between weight loss of treated wood and concentration of NaOH aqueous solutions.

Note:  $\Delta w$ , Decrease of weight of oven-dried wood samples after the treatment,  $w$ , Weight of oven-dried wood samples before the treatment.

じることを示している。

Fig. 1 下図に繊維方向の寸法変化を示した。処理濃度 12% から繊維方向の収縮が生じた。繊維方向の収縮は絶乾状態、飽水状態ともにはほぼ同様の値であった。Nakano ら<sup>5)</sup> は、アルカリ処理濃度 10% から木材の繊維方向の収縮が生じることを観察し、木材の応力緩和とねじれ角の測定から、アルカリ処理による木材の繊維方向の寸法変化がマイクロフィブリルの収縮に起因することを実験的に明らかにした。したがって、Fig. 1 の処理濃度 12% 以上における寸法変化は、マイクロフィブリルの収縮に起因する<sup>3-5)</sup>。

Fig. 1 の結果と Fig. 3 に示した Stöckmann<sup>3,4)</sup> のモデルを基に処理によるマイクロフィブリルの収縮応力と木材の断面積の収縮について考察する。Fig. 3, a は、Stöckmann<sup>3)</sup> の示した木材繊維細胞に働く応力の模式図である。今、仮に木材繊維細胞を四角柱 ABCDEFGH とする。木口断面 IJKL (Fig. 3, b)、細胞内腔 ijkl (Fig. 3, c) の半径方向の応力  $R$  は、以下の式で示される<sup>3,4)</sup>。

$$R = |T| 2 \cos 45^\circ \tag{1}$$

ここで、接線方向の応力  $T$  は、マイクロフィブリルの長さ方向の収縮力を  $f$ 、マイクロフィブリル傾角  $\theta$  とすると以下の式で示される<sup>3,4)</sup>。

$$T = f \sin \theta \tag{2}$$

式(1)と(2)は、半径方向の応力  $R$  が接線方向の応力  $T$  により左右されることを示す。他方、マイクロフィブリル傾角  $\theta$  はアルカリ処理により増加するがごくわずかである<sup>6)</sup> ことから、マイクロフィブリル傾角の寄与はごくわずかとみなすと、 $\sin \theta$  はすべての処理濃度で一定である。このとき、半径方向の応力  $R$  はマイクロフィブリルの収縮応力  $f$  に比例する。

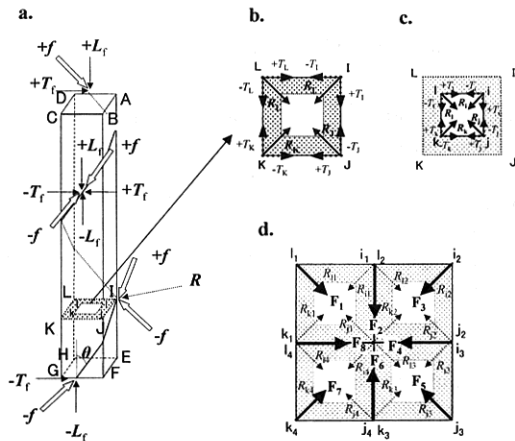


Fig. 3. Contraction forces for treated tracheids (a, b, c), and treated wood (d) with NaOH aqueous solution. Note:  $f$ , Contraction force within fibrils,  $L$ , Longitudinal component force,  $T$ , Tangential component force,  $\theta$ , Fibril angle,  $R$ , Radial force,  $F$ , Contraction force for treated wood.

したがって、Fig. 1 下図に示した繊維方向の収縮（収縮応力  $f$  の増大）を考慮すると、式(2)は、処理濃度11%以下では  $h_n/h_{n0}$  一定 ( $f$  が一定) であるから、 $R$  が一定となり、処理濃度12%以上では  $h_n/h_{n0}$  減少 ( $f$  が増大) するから、 $R$  が増加することを示す。

Fig. 3, d に木材繊維細胞 4 つの場合に働く応力を示す。木口外周には  $F_1 \sim F_8$  の応力が働くことがわかる。材の木口断面についても同様に考えることが可能である。その結果、マイクロフィブリルの収縮に伴い木口断面は収縮する。

上記の議論から、Fig. 1 に示したアルカリ処理による細胞構造の変化には処理濃度 5% までの木材マトリックス物質の溶脱と処理濃度12%以上のマイクロフィブリルの収縮が関与すると考えられる。

### 3.2 吸着特性の変化

Fig. 4 にアルカリ処理濃度ごとの吸着等温線（上図）と、各調湿条件での処理濃度 0% の含水率に対する含水率比と処理濃度の関係（下図）を示した。処理濃度 0% は未処理材として示した。Fig. 4 下図に示すように NaOH 処理濃度10%以上ではすべての相対湿度で未処理材より高い含水率を示した。他方、NaOH 処理濃度 5% では、相対湿度71%以下で未処理材より含水率が低下した。Fig. 4 の結果をふまえて、吸湿性の特性の変化について考察を行う。

#### 3.2.1 木材の表面の変化による吸湿特性の変化

Fig. 4 上図に示した吸着等温線のデータを用いて、それぞれの処理濃度ごとに Hailwood & Horrobin 解析を行った。Hailwood & Horrobin 解析において、

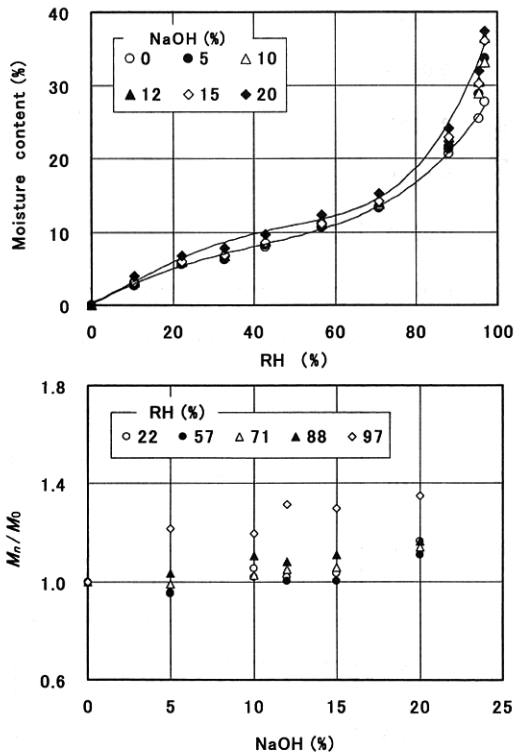
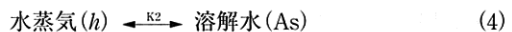
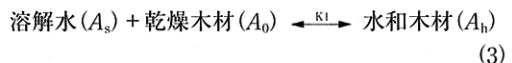


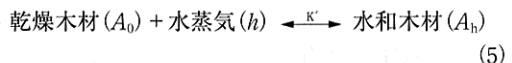
Fig. 4. Water sorption isotherms at 25°C for wood samples treated with NaOH aqueous solution and relationship between the ratio of  $M_n$  to  $M_0$  and the concentration of NaOH aqueous solution.

Note: RH, Relative humidity,  $M_0$ , Moisture content of untreated wood samples,  $M_n$ , Moisture content of wood samples treated with NaOH aqueous solution.

吸着水は 2 つの状態、すなわち溶解水と、水和水からなり、固相に存在する 3 つの成分、溶解水、乾燥木材、水和水は理想固溶体を形成すると仮定する。単分子吸着を形成するために 1 個の水分子と結合可能な乾燥木材の単位を分子量  $W$ 、下式(3)~(4)の反応の平衡定数を  $K_1$ ,  $K_2$  とする。



式(3), (4)から、下式を得る。



(3)~(5)より、式(3)の平衡定数は  $K' = K_1 K_2$  で表される。

水和水、乾燥木材、溶解水、水蒸気の活量をそれぞれ  $A_h$ ,  $A_0$ ,  $A_s$ ,  $h$  とするならば、 $K_1 = A_h / A_0 A_s$ ,  $K_2 = A_s / h$  で表される。理想状態では、活量係数が

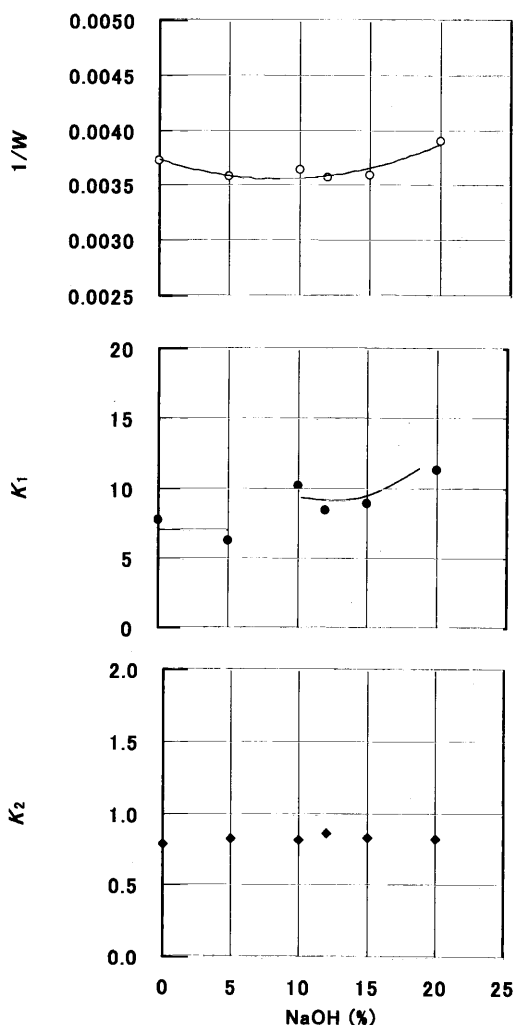


Fig. 5. Results of the Hailwood & Horrobin analysis.

Note:  $W$ , Molecular weight of the unit of the polymer molecule which is capable of combining with one molecule of water to form monohydrate.

1となり、 $A_h$ ,  $A_0$ ,  $A_s$ ,  $h$ は溶液中のモル分率に等しくなる。吸着質(乾燥木材)1g当たりの吸着サイト数  $1/W$ , 吸着に関する平衡定数  $K_1$ ,  $K_2$ を用いて吸着に関わる因子について比較を行った。

Fig. 5に  $1/W$ ,  $K_1$ ,  $K_2$ と処理濃度との関係を示す。 $1/W$ は、吸着サイトの量的な寄与、 $K_1$ ,  $K_2$ は吸着サイトの質的な寄与のパラメータである。 $K_2$ は処理によりほとんど変化しなかった。 $K_2$ の変化は、水蒸気と溶解水との平衡と関わるので、吸着媒である木材の変化を敏感に反映しないからである。 $K_2$ を一定とすると、式(5)より、 $K_1$ は乾燥木材に水蒸気が吸着し水和木材となる際の平衡定数  $K'$ とほぼ

Table 1. Results of a Hailwood & Horrobin analysis of data from a paper by Christensen<sup>8)</sup>.

	$1/W_c$	$K_1$	$K_2$
Cellulose (NaOH 5%) <sup>a)</sup>	0.0028	9.10	0.84
Cellulose (NaOH 10%) <sup>b)</sup>	0.0033	10.38	0.79
Hemicellulose A <sup>c)</sup>	0.0050	8.40	0.80
Hemicellulose B <sup>d)</sup>	0.0056	16.65	0.86
Klason I Lignin <sup>e)</sup>	0.0031	4.63	0.75
Klason II Lignin <sup>f)</sup>	0.0036	5.32	0.76
Methanol Lignin <sup>g)</sup>	0.0017	2.94	0.67

Note: <sup>a)</sup>, Residue of extraction with 5% NaOH aqueous solution from holocellulose, <sup>b)</sup>, Residue of extraction with 10% NaOH aqueous solution from holocellulose, <sup>c)</sup>, Residue of extraction with ethanol from precipitation with acid of filtrate after prepared NaOH 5% cellulose, <sup>d)</sup>, Precipitated with acid of filtrate after extraction with ethanol from hemicellulose A, <sup>e)</sup>, <sup>f)</sup>, These were prepared by different persons, <sup>g)</sup>, Extracted with methanol from reproducible wood samples.

同じ挙動を示す。従って、この解析により得られた  $1/W$ ,  $K_1$ を用いて処理による吸着サイトと水和水に関する変化を考察できる。

Fig. 5において、 $1/W$ は処理濃度0~5%で低下し、その後ほぼ一定の値を示し、処理濃度20%で上昇した。他方、 $K_1$ は、0~5%でほぼ一定の値を示し、5~10%で上昇した後、10~15%ではほぼ一定となり20%でわずかに上昇傾向を示した。Fig. 5の結果は、処理に伴う吸湿性の変化は0~5%, 5~10%, 15~20%の3つの処理濃度に分けられることを示唆する。

木材中に含まれる成分はそれぞれ異なる吸着特性を示す<sup>8,9)</sup>。Christensenら<sup>8)</sup>は、木材 (*Eucalyptus regnans* F. Muell.) 中の主要成分をそれぞれ単離し、吸着等温線を作成した。そこで、Christensenらの吸着等温線のデータを用いて、それぞれの成分について Hailwood & Horrobin 解析を行った。Table 1に解析結果をそれぞれ示した。各成分1g当たりの吸着点の数  $1/W_c$ は、ヘミセルロース (0.0050~0.0056)、セルロース (0.0028~0.0033)、リグニン (0.0017~0.0036)であった。これは、各成分の構造の違いによる。ヘミセルロースとセルロースは多糖類であり親水性である。ヘミセルロースは非晶、セルロースは非晶と結晶からなり<sup>10,11)</sup>、非晶部分が多いほど吸湿性が高い。一般にリグニンは単離方法で吸湿性が異なることが報告されており、多糖類を除去する方法で得たリグニンは抽出によって得たリグニンよりも高い吸湿性を示すとされる。Table 1の  $1/W_c$ は、

Table 2. Contents of chemical components in *Picea jezoensis* Carr.<sup>12)</sup>.

	Contents (%) <sup>a)</sup>
Cellulose	54.9
Hemicellulose	15.9
Lignin	27.8
Water extracted	3.7
Alcohol-benzene	2.9
Ash	0.9

Note: <sup>a)</sup> The middle value of the maximum and the minimum reported in the paper<sup>12)</sup>.

こうした成分の特性が反映された結果であると考えられる。

Table 2 に本実験に用いたエゾマツに関する主要成分の構成比を示した<sup>12)</sup>。この構成比を用いて Table 3 にその主要成分の構成比から予測されるエゾマツ木材 1 g におけるそれぞれの成分の吸着点数  $1/W_p$  を算出した。算出には、Table 1 の  $1/W_c$  を用いて  $1/W_p$  (エゾマツ 1 g におけるそれぞれの成分の吸着サイト数) =  $1/W_c \times [\text{contents}(\%)/100]$  として算出した。Christensen らの結果は、*E. regnans* F. Muell. であり、今回試験したエゾマツとは樹種が異なるが、Table 3 に示した結果を考慮すると、本実験の  $1/W$  の値は、それぞれの成分の吸着サイト数の総和として理解できる。

一般にアルカリ処理により、ヘミセルロースと樹脂、精油、油脂、蠟質などの一部、リグニンの一部が溶出することが知られている<sup>9)</sup>。本実験のアルカリ処理は室温における穏やかな処理であるが、Fig. 2 の処理濃度 5% における重量減少は、これらの溶脱が生じたものと考えられた。Table 1 を考慮すると、セルロースの倍量の吸着サイト数を有するヘミセルロースの溶脱は、木材全体の吸着サイト数の減少に寄与する。従って、Fig. 5 の処理濃度 0~5% において吸着サイト数が減少することは、処理によるヘミセルロースの溶脱が影響したことによると推察される。しかし、下に記すように種々の要因が関与していると考えられ、本実験だけでは確かなことは言えない。

小幡谷<sup>13)</sup> は、葦材、竹材の低相対湿度における吸湿性が水抽出によって増加し、材の  $W$  が減少することを報告した。また、山本<sup>14)</sup> は 2% の NaOH 処理により、竹材の  $1/W$  が増加することを示した。これは、親水性の物質の溶脱が必ずしも材全体の吸着サイト数  $1/W$  の減少とならないことを示す。木材中の成分は相互にある程度結合しており、その吸

Table 3. Calculated sorption sites of each component in 1 g of *Picea jezoensis* Carr.

	$1/W_p$ ( $1/W$ in 1g of wood sample)
Cellulose (NaOH 5%)	0.0015
Cellulose (NaOH 10%)	0.0018
Hemicellulose A	0.0008
Hemicellulose B	0.0009
Klason I Lignin	0.0009
Klason II Lignin	0.0010
Methanol Lignin	0.0005

湿性に影響を及ぼし合っていることが報告されている<sup>15)</sup>。したがって、木材成分の溶脱による吸着サイト数の変化には、複数の要因によって生じる木材表面の変化が関与していると考えられる。

Fig. 5 の  $1/W$  と  $K_1$  の対応した処理濃度領域に着目すると、 $1/W$  は処理濃度 5~15% では一定の値を示し、20% で上昇し、 $K_1$  は処理濃度 5~10% で上昇し 20% でさらに上昇した。処理濃度 5% 以上では、重量減少がほとんど生じないことを考慮すると、この変化はヘミセルロースの溶脱以外の要因によるものである。これに関連して、Christensen ら<sup>8)</sup> はアルカリ処理濃度の異なる単離セルロースの吸湿性を検討している。Table 1 において、NaOH 処理濃度 10% で処理したセルロースは、5% で処理したものに比べ  $1/W_c$  が高く、 $K_1$  の値が高い。このことは、Fig. 5 の処理濃度 5~10% において  $K_1$  が上昇し、処理濃度 20% において  $1/W$  が上昇したとの傾向に対応する。したがって、本実験における処理濃度 10% からの変化は、処理に伴うセルロースの吸湿性の変化によるものと考えられる。

アルカリ処理に伴いセルロースの結晶構造が変化し<sup>10, 11, 15-20)</sup>、結晶化度が低下する<sup>10, 11, 20)</sup> ことは Christensen ら<sup>8)</sup> をはじめ多くの研究者により報告されている。セルロース繊維の結晶化度の低下は処理濃度 11~13.5% で生じる<sup>10, 20)</sup>。この濃度は、Fig. 5 の  $K_1$  の変化した濃度とほぼ一致する。従って、Fig. 4 に示したアルカリ処理濃度 10% 付近での吸湿性の変化は、セルロースの非晶領域の増大に伴う吸着サイト数の増加によるものと考えられる。

### 3.2.2 吸着特性の変化とクラスタサイズ

Fig. 6 に吸着点 1 つに吸着する水分子の数 (クラスタサイズ) とアルカリ処理濃度との関係を示す。クラスタサイズは、吸着サイト 1 個あたりの水分子数であるから、Hailwood & Horrobin 解析の結果を用いるならば、クラスタサイズ =  $(m(\%)/1800)/(1/W) = (m \times W)/1800$  で与えられる。式の分子は吸着水分子のモル数、分母は吸着サイト数である。クラスタ

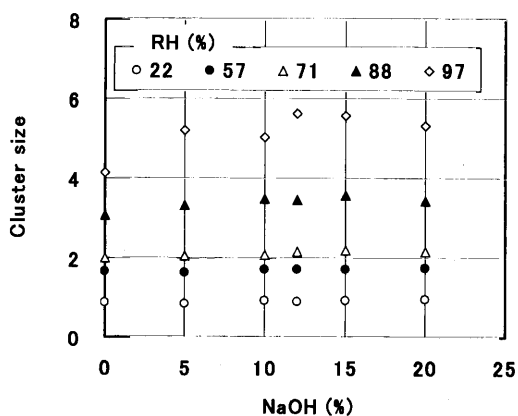


Fig. 6. Relationship between cluster size and the concentration of NaOH aqueous solutions.

サイズは低相対湿度においては、処理濃度依存性が低く、高相対湿度になるに従い、差が認められた。

Nakano<sup>21)</sup>は、木材ブロックと木粉の吸着試験を行い、含水率の違いを検討し、両者の違いは相対湿度40%以上で現れ、溶解水において認められることを報告した。ブロック木材においては、細胞壁のS<sub>2</sub>層の膨潤がS<sub>1</sub>, S<sub>3</sub>層により制限され、木粉に比べ含水率が低下することを示し、木材の構造により高相対湿度における吸湿性が異なることを示した。他方、横山ら<sup>22)</sup>はアセチル化したヒノキについて水分吸着の変化を検討し、重量増加率の増加に伴い、含水率は低下するが、吸着水のクラスタは大きくなることを報告した。すなわち、アセチル基の導入に伴い、水分子が多く凝集できる構造が形成されることを示した。これらの報告を基にするならば、Fig. 6における、高相対湿度のクラスタサイズの変化は、処理による木材細胞壁実質の構造変化との関連が考えられる。

沢辺ら<sup>23)</sup>は、窒素吸着を用いて木材ホロセルロースの空隙構造の解析を行い、アルカリ処理による空隙構造の変化を検討した。溶媒置換乾燥した木材ホロセルロースでは、アルカリ処理濃度の増加とともに空隙が増加することを観察し、この空隙の増加は、主にNaOH処理による空隙の大径化による複合拡大であることを示した。空隙増加は、アルカリ処理によるヘミセルロースの溶脱後の容積に加えて、NaOHの膨潤作用によって生成した空隙の容積の変化が関与するとした。処理により直径の頻度分布のピークは大径側に移動し、処理濃度4%においてマイクロフィブリル間隙は未処理の2倍(直径40~50Åと70Å)に拡大し、処理濃度の増加とともに大径空

隙(100Å以上)の数が増加することを報告した。詳細には、ミセル間膨潤を示す4%処理試料と一部ミセル内膨潤を示す10%処理試料は分布パターンが類似し、ミセル内膨潤を起す17.5%処理試料では分布パターンが変化することを示した。Fig. 6は、ホロセルロース以外の成分を含む木材の結果であるが、沢辺らの結果を考慮するならば、クラスタサイズの変化には、処理濃度0~5%のヘミセルロースの溶脱、セルロースのミセル間膨潤、10~12%のセルロースのミセル内膨潤による木材の空隙構造の変化が関与すると考えられた。

#### 4. 結 論

アルカリ処理材における吸着特性を検討したところ、以下のことが明らかとなった。

- 1) アルカリ処理により、木材は収縮し、体積は減少した。絶乾状態における断面積細胞構造の変化は、処理濃度5%までのヘミセルロース等の溶脱と処理濃度12%以上のセルロースマイクロフィブリルの収縮に起因すると考えられた。
- 2) アルカリ処理により、処理濃度5%の低相対湿度では、木材の吸湿性は低下したが、それ以外の処理濃度、相対湿度では吸湿性は上昇した。
- 3) Hailwood & Horrobin 解析の結果から、低相対湿度において、処理濃度10%未満では、吸着サイト数が減少し、吸着量が低下すること、10%以上では、セルロースの結晶化度が低下し非晶領域が増加するため吸着サイト数が増加し、吸着量が増加することが考えられた。高相対湿度において、クラスタサイズは処理濃度5%で増加し、12%で再び増加した。クラスタサイズの増加は、アルカリ処理による木材マトリックスの溶脱により形成された空隙とミセル間、ミセル内膨潤により生じた空隙に起因することが考えられた。

#### 文 献

- 1) 石倉由紀子, 中野隆人: 木材学会誌 **50**, 214-219 (2004).
- 2) 石倉由紀子, 中野隆人: 木材学会誌 **51**, 92-97 (2005).
- 3) Stöckmann, V. E.: *Tappi* **54**, 2033-2037 (1971).
- 4) Stöckmann, V. E.: *Tappi* **54**, 2038-2045 (1971).
- 5) Nakano, T., Sugiyama, J., Norimoto, M.: *Holzforchung* **54**, 315-320 (2000).
- 6) 藤本高明, 中野隆人: 木材学会誌 **46**, 238-241 (2000).

- 7) Hailwood, A. J., Horrobin, S. : *Trans. Farad. Soc.* **42B**, 84-92 (1946).
- 8) Christensen, G. N., Kesley, K. E. : *Holz, R., W.* **17**, 189-203 (1959).
- 9) 梶田 茂, 中戸堯二 : 木材研究 **2**, 9-21 (1949).
- 10) Fengel, D., Jakob, H., Strobel, S. : *Holzforschung* **49**, 505-511 (1995).
- 11) Ishikawa, A., Okano, T., Sugiyama, J. : *Polymer* **38**, 463-468 (1997).
- 12) 右田伸彦, 米沢保正, 近藤民雄: “木材化学(上)” 共立出版, 東京, 1968, pp. 10-11.
- 13) 小幡谷英一: 木材研究・資料 **32**, 30-65 (1996).
- 14) 山本慎二, 中野隆人, 則元 京, 宮崎淳子: 投稿中
- 15) 佐道 健: 京都府立大学学術報告, 農 **11**, 114-119 (1959).
- 16) Nishiyama, Y., Kuga, S., Okano, T. : *J. Wood. Sci.* **46**, 452-457 (2000).
- 17) Okano, K., Nishiyama, Y. : *Cell. Commun.* **2**(1), 2-5 (1995).
- 18) Nishimura, H., Okano, T., Sarko, A. : *Macromolecules* **24**, 759-770 (1991).
- 19) Okano, T., Sarko, A. : *J. Appl. polym. Sci.* **29**, 4175-4182 (1984).
- 20) Okano, T., Sarko, A. : *J. Appl. polym. Sci.* **30**, 325-332 (1985).
- 21) Fink, H., Philipp, B. : *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 3779-3790 (1985).
- 22) Nakano T. : *Holzforschung* **57**, 213-218 (2003).
- 23) 横山 操, 大前宏輔, 則元 京: 木材学会誌 **46**, 531-539 (2000).
- 24) 沢辺 攻, 森 和雄: 木材学会誌 **27**, 409-413 (1981).