

# 木材の化学的成分とその基本的諸性質との関係

## 第4報 脱リグニンの木材の強度に及ぼす影響

福 渡 七 郎 . 柴 田 清

(林産製造学研究室及び木材加工学研究室)

Shichiro FUKUWATARI and Kiyoshi SHIBATA

### Relation between the chemical components and the elementary properties of woods (IV)

#### Effects of the delignification on the strength properties of woods

リグニンは木材細胞の接合物質であり、同時に細胞壁に強さを与えるとともに、抗膨潤性を与えるが、このリグニンの果している機能に関する定量的な研究は比較的少ない。本研究は、先ず木材の薄板を脱リグニンして、その木材の性質の変化を測定した。先報では、脱リグニンによる比重、及び膨張収縮につき報告したが、ここには木材の強さについて初期の実験結果を報告する。但し、この実験については、既に1944年、旅順における日本工業化学会にて発表した、戦争のため今日まで公表の機会を失っていたものであることをお断りしておき度い。

### (1) 実 験 法

実験材料は広葉樹のアムール・シナノキ、*Tilia amurensis* Ruprecht の薄板、即ちロータリーレスで丸はぎしたベニヤ単板を用いた。厚さ約0.4 (mm) である。この木材片からリグニンを抽出した時の強さの変化を測定した。試験片はA型とB型とあり、A型は 210 (mm) × 5 (mm) で繊維方向に長辺をとり、繊維の方に平行なる引張り強さをはかるに用い、B型は 210 (mm) × 10 (mm) で、年輪方向に長辺をとり、年輪方向の強さを測るに用いた。

脱リグニンの前処理として各試験片をアルコール、ベンゾール (1:2) の混液にて5 (hr) 処理して、更に局法アルコールにて1 (hr) 処理して、最後に蒸溜水にて1 (hr) 処理して、アルコール、ベンゾール及び水に可溶成分を除き乾燥して本処理への試料とした。

本処理の方法はこの試料片を塩素化し、できた塩化リグニンをmono-ethanolamine と ethylalcohol との3:97混液で処理して除く。塩素化時間は5, 15, 30, 45, 60(分)の5種とし、脱リグニンの後に、アルコール及び熱水にて洗滌し、2昼夜の気乾に附し、その時の重量減をもって脱リグニン量とした。この脱リグニンの方法は

Ritter-van Bechumの方法<sup>(8)</sup>によったものである。両氏はこの方法により、extractive-free の木粉からリグニンのみ抽出され、ヘミセルローズ等はHolocelluloseとして完全に残されることを明らかにした。即ち、リグニンとホロセルローズとの和は99.5%以上に達する。

### (2) 脱リグニンによる強さの変化

先ず前処理、即ちアルコール、ベンゾール及び冷水処理後の強さの変化を見るに第1表の如く何らの影響を与えないことを示した。

Table 1. Preliminary Treatment of *Tilia amurensis*.

Experimental number	Alcohol-benzol (1:1) extraction (hr)	Cold Water Treatment (hr)	Extractive E (%)	Tensile Strength perpendicular to Fibre, Ft. l (kg/mm <sup>2</sup> )
Blank	—	—	—	0.351
G	6	1	4.35	0.350
H	6	1	4.35	0.353
mean	6	1	4.35	0.352

次に脱リグニンの実験を試みた試片の強さの変化は第2表及び第1図に示す通りである。抽出量が12%以上に達すると木材組織が解離して来るので、それ以上の実験は不可能であった。即ち脱リグニン量が12%に達すると木材は解離(Defibrate)して木材としての組織は失われる。従ってパルプ化の初限界点を示しているものと言えよう。この量はアムール・シナノキの全リグニン量の約50%に相当する。然しErmolaewaらの説によれば、全リグニンの半量が中間膜リグニンであると言われるが、下記の如く、リグニンの作用は連続的である。

次に繊維方向、即ち縦引張り強さの変化をA型試片に

Table 2. Delignification of *Tilia amurensis* Ruprecht-(I)  
(treated with monoethanolamine-alcohol)

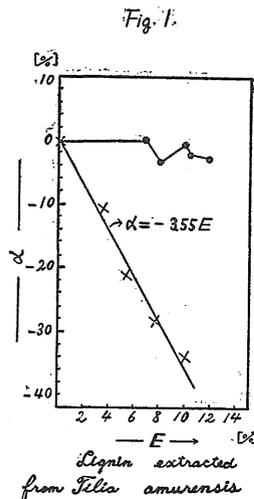
Experimental number	Chlorination Time [minute]	Extractive E [%]	Tensile Strength (l)	
			Ft <sub>l</sub> [kg/mm <sup>2</sup> ]	α [%]
a	0	0	0.351	—
b	5	3.75	0.312	-11.0
c	10	5.50	0.275	-21.7
d	30	7.80	0.250	-28.8
e	60	10.00	0.230	-34.5

ついて測定すると、第3表の通りである。この結果は抽出量約7%に達するまでは殆んど変化せず、その後12%に至るまで僅かに低下の傾向を示すに止っている。抽出量が約12%に達してもその強さの低下率は3%以下に止まり、殆んど変化はないと見てもよい。

Table 3. Delignification (II)  
(under same conditions as table 2)

Experimental number	Chlorination time [minute]	Extractive by Delignification E [%]	Tensile Strength (ll)	
			Ft <sub>ll</sub> [kg/mm <sup>2</sup> ]	α [%]
a	0	0	7.2	0
b	5	7.07	7.2	0.0
c	15	8.27	6.95	-3.5
d	30	10.44	7.05	-2.1
e	45	10.07	7.15	-0.7
f	60	11.82	7.00	-2.8

然るに横引張りの強さの変化は抽出量10%で既にその強さの34.5%を失っているのみでなく、その強さの低下するしかたは直線状であり、且つこの直線がグラフの原点を通ることは、第1図に示す通りである。即ち脱リグニンが初まると強さは最初から直線的に低下してゆく。従って、最初に抽出される12%量のリグニンは、繊維方向の強度には殆んど関係しないが、直角方向(年輪方向)の強さのみ関係することが明らかにされた。換言すると、少くとも12%の抽出物は繊維と垂直なる方向における強度成分であり、繊維の間を結



合する化学成分であることは明らかである。

(3) 脱リグニン量と強さとの関係式

上述の如く年輪方向の引張り強さの変化率αと脱リグニン量Eとの関係はほぼ一直線をなし、且つ直線は原点を通り、E=0なる時にαも亦0であると認められる。即ち、変化率は

$$\alpha = 100\{Ft_1 - Ft_{10}\} / Ft_{10}$$

で示され、負の値をとる。但し、Fは強度を、tは引張り(tensile)を、lは繊維に直角方向を、oは抽出せざる試料を意味す。αと脱リグニン量Eとの関係は

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= -k \cdot E \\ \text{且つ } k &= 3.55 \\ \text{但し } E &\geq 12\% \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

この式は、脱リグニン1%により強さはその3.55%を減ずることを示し、E=12[%]まで適用しうる。それ以上の実験は崩壊のために困難である。然し、もしα=-100[%]まで適用しうるとすると、その時は横方向の強さを全く失う時であり、この時に相当するEの値を上式から計算すると、-28.2%なる値をうる。即ち約28%の脱リグニンの行われた時に横方向の強さは消滅する。この値は、アムールシナノキのリグニン含有量の分析値、約25%に近い。この計算から、リグニンの分布の如何にかゝらず、すべてのリグニンは横方向の強さに関与する。即ち、リグニンは細胞やフィブリルの結合に関与しているものと見てよい。このような結果から、モデル的に、細胞やフィブリルを接着する機能をリグニンはもっており、その単位量がうけもつ働きは上式によって表わされるわけである。

更に脱リグニン量と年輪方向の強さ(Ft<sub>l</sub>)との直接の関係を求めるために、上式(1)のαを強さにおきかえると次の関係式をうる。

$$Ft_1 = Ft_{10} - k' \cdot E \dots\dots\dots (2)$$

本実験における各常数の値は次の如くである。

$$Ft_{10} = 35.1 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$$

$$k' = 1.247 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$$

即ち、アムールシナノキにおいては、リグニン、1%がうけもつ結合力は常に1.247 [kg/cm<sup>2</sup>]である。

(4) 脱リグニンの影響について

(a) アルコール・ベンゼン混液に可溶なるリグニンについて。

Freudenberg<sup>(11)</sup>等は Sprucewood から、アルコール・ベンゼン混液によって、リグニンが収量 1.0% 足らず抽出されるとし、このリグニンは methoxyl 基を含むこと少く15%にすぎず、“unformed lignin”と名づけた。

Table 4. The Tensile strength of the *Tilia amurensis* extracted with dilute alkaline solution.

A. The Tensile strength perpendicular to the fibre grain (Ft<sub>I</sub>)

Number	NaOH Treatment			Extractive E %	Tensile Strength		Specific gravity S	Breaking length	
	Conc. %	Time min	Temp °C		Ft kg/mm <sup>2</sup>	α %		G (km)	α' %
Blank	—	—	—	—	0.350	—	0.384	0.91	—
B	1.0	10	100	14.2	0.295	-16.4	0.408	0.73	-19.0
C	1.0	60	100	17.9	0.295	-16.4	0.391	0.76	-17.8
E	1.0	150	100	18.7	0.318	-10.0	0.380	0.84	-9.0
mean						-13.3	0.395		-15.3
T	5.0	10	100	20.7	0.262	-25.6	0.461	0.57	-37.9
K	5.0	60	100	25.3	0.285	-19.6	0.460	0.62	-32.1
L	5.0	150	100	27.0	0.275	-22.0	0.458	0.60	-34.0
mean						-22.4	0.460		-34.8
M-1	0.1	60	100	8.18	0.350	± 0.0	0.384	0.91	± 0.0
M-2	0.5	60	100	14.04	0.325	-7.2	—	—	—
M-3	1.0	60	100	17.94	0.295	-16.4	0.390	0.76	-16.6
M-4	5.0	60	100	25.06	0.262	-25.6	0.422	0.62	-32.3
M-5	10.0	60	100	30.13	0.250	-28.6	0.430	0.58	-36.6

B. The Tensile strength parallel to the fibre grain (Ft<sub>II</sub>)

N-1	0.1	60	100	13.02	7.4	± 0.0	0.384	19.3	± 0.0
N-2	0.5	60	100	16.15	7.8	+ 4.7	—	—	—
N-3	1.0	60	100	20.73	7.8	+ 4.7	0.390	20.0	+ 3.5
N-4	1.5	60	100	25.63	5.8	-21.6	0.422	13.8	-27.5
N-5	10.0	60	100	30.13	4.7	-34.8	0.430	10.9	-41.8

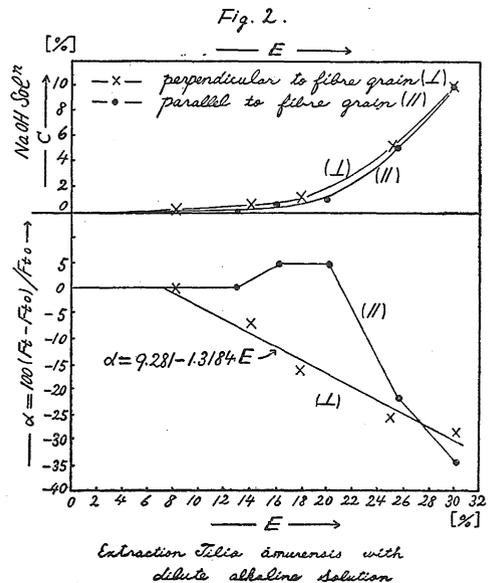
又この種のリグニンは Sprucewood の中に 4% ほどふくまれているとした。我々の実験によれば、アルコール・ベンゼン抽出による引張り強さの変化は認められなかったため、この種のリグニンは、強さに関与しないものであると考えられる。即ち“非成形性リグニン”とでもいうべきであろう。

尚、*Eucalyptus marginata* をアルコール・ベンゼンで処理し、リグニンの増加することを Cohen 等が報告している。この種のリグニンは、むしろ化学的な機能に富むものである。

(b) 水に可溶性リグニンについて

水、特に熱水処理によってしばしばリグニン含有量(硫酸法)の値の低下が報告された。例えば Ritter 等は 5 種の木材を熱水で 2 時間処理し、リグニン収量 0.16—2.9% の低下を見出した。又 Cohen 等は maplewood を熱水で 3 時間処理し、リグニン含有量 1.7% (リグニン全量の約 8%) の低下を見出したが、メトキシル基の含有量の変化はなかったとしている。木材中のリグニンの可溶性はまだ充分明らかでない。我々の場合は少なくとも冷水処理 1 時間の場合、強度に対する影響は認められ

なかつたし、更に 0.1% 程度のアルカリを加えた水溶液で煮沸しても殆んどその効果を認めていない。



アルコール・ベンゼン及び水で処理し、いわゆる extractive free にした材についての実験によれば、第1図に示す如く、直線は坐標の原点を通過し、塩素(Cl<sub>2</sub>)と作用するリグニンは直接に材の強さ、特に直角方向に関係しているので、この種のリグニンは成形性リグニンと称すべき機能をもつと考えられる。これはFreudenbergの“formed Lignin”に相当するものであろう。

(c) 稀アルカリ可溶成分、特にヘミセルローズとの関係について

Doree等<sup>(15)</sup>は5%の冷NaOHで、ベンゼン・アルコール抽出後に処理しても、メトキシ基の含有量はナラの場合に変化を見なかつたので、リグニンは抽出されないと考え、リグニン分析にアルカリ前処理をすゝめた。但しこの場合もH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>法によるリグニン含有量は平均3.5%程度低下している。

Beckmann等<sup>(16)</sup>は1.5% NaOH液で48時間冷液で処理し更に加熱抽出して、リグニン3%を針広両樹種ともに失っていることを認めた。

HarleyとCampbell<sup>(17)</sup>によると1% NaOHで1時間100°Cで処理しリグニン含有量は29.3%から27.7%に、即ち1.6%だけ低下した。

要するにリグニンは、稀アルカリにより、若干抽出されると一般に信ぜられている。

川村、樋口両氏は、木材中においてリグニンがXylose又はその重合体と化学的に結合していると認めている。リグニンが、稀アルカリにより抽出されるヘミセルローズと共溶出されることも想像されるところである。

又中谷、岩田両氏<sup>(9)</sup>は5%のアルカリ溶液で抽出したハゼ・ヘミセルローズを精製抽出し、尚その中に8.02%のリグニンが含まれていることを認めた。

次に脱リグニンの場合にヘミセルローズその他の成分が共に抽出されはしないかという問題がある。

van Bechum及びRittr<sup>(8)</sup>の研究によると、extractive-freeの木粉を上記方法で脱リグニンした結果、抽出されたリグニン量と残査のホロセルローズ(全くリグニンをふくまない)との和は、例えばAspen 99.5%, Maple 99.8, であり、針葉樹ではJack pine 99.7%, Eastern Hemlock 100%である。この場合も広葉樹では僅かであるが0.3~0.5%程度の物質が抽出されていることが認められる。次にヘミセルローズの抽出を主たる目的として著者等が行った稀アルカリ処理による実験結果をこゝに吟味し、リグニンとの関係を考察しよう。

著者等は先に木材を稀アルカリ水溶液で抽出し木材の性質の変化を測定した<sup>(1)(2)</sup>。この場合はヘミセルローズが主として抽出されるが、上述の如くリグニンの抽出も伴う。実験は濃度0.1~10%のNaOH水溶液で100°Cで抽

出、洗滌、乾燥した。原料をExtractive-freeにしていない。その他は脱リグニンの場合と同じで、材料もアムールシナノキを用いている。但しリグニンが抽出される量を定量していないので、こゝでは単に脱リグニンに於て得た結論との関係を考察するに止める。

稀アルカリ抽出の場合は脱リグニンの場合と異り、抽出量が30%に達するまで実験が可能である。勿論ヘミセルローズが主として抽出せられるためであるが、抽出による強度変化の状態も異っている。

第2図に示された通り、年輪方向の引張り強さ(Ft<sub>I</sub>)は、抽出量が7~8%に達するまで、強度は変化せず、低下を来さない。この成分は強度に関係しない成分として、H・I成分と名づけた。これに対するアルカリ濃度は0.1%以下である。縦方向の強さ(Ft<sub>II</sub>)は殆んど低下しない。低下しても極めて僅かで実験誤差の範囲に止まっている。更にアルカリ濃度を増加し抽出量が20%に達するまではこのようにして、横方向のみが強度の低下を示めすので、この抽出成分をH・IIと名づけた。アルカリ濃度は1.9%以下である。この範囲に属する低下はリグニン抽出と同様に直線的である。その関係式は、E≥E<sub>0</sub>なる条件の下において、

$$\left. \begin{aligned} E &= E_0 - k'' \cdot \alpha \\ \text{又は } \alpha &= \beta - k \cdot E \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(3)$$

但し、αは前と同じ強さの変化率である。又 k = 1/k'' ; β = E<sub>0</sub>/k

なる関係をもつ。アムール・シナノキにおける本実験によりえられた常数の値は、直線を最小自乗法で求めると

$$\begin{aligned} E_0 &= 7,040 (\%), & \beta &= 9,281 \\ k &= 1,3184, & k'' &= 0.7585 \end{aligned}$$

即ち、H・I成分に属する抽出量E<sub>0</sub>は7.04%と計算され、抽出量1%による強さの低下率は1.3184%である。

αを横引張りの強さ(Ft<sub>I</sub>)におきかえると、

$$Ft_I = 38.2 - 0.462 E \text{ [kg/cm}^2\text{]} \dots\dots\dots(4)$$

但しE ≥ 7,040 [%]  
なる式をえる。抽出量1%によるFt<sub>I</sub>の強さの低下は、0.462 [kg/cm<sup>2</sup>]で、これを脱リグニンの場合に比較すると、アルカリ抽出による強さの低下は、リグニン抽出による低下の2.7分の1に止まっている。即ち約3分の1に近い。若しも、この強さの低下が、リグニンの共溶出によるものとするれば、稀アルカリ抽出物のうちにその37%だけリグニンが含まれて居らねばならない。

これを木材に対する含有量として計算すると、稀アルカリ抽出により木材の約20%が抽出された場合は、抽出されたリグニンは木材に対し7.4%である。この抽出量に相当するアルカリ溶液の濃度は1.6~2.0%であるから、この計算値は過大であり、強度低下の一部は抽出さ

れたヘミセルローズに負うものであろう。即ち, Beckmann等が1.5% NaOH, 6時間の熱水処理によって認められた針広葉樹のリグニン抽出量は3%に過ぎなかった。中谷, 岩田氏の例を適用すれば, 上記20%をヘミセルローズとすると結合リグニンは1.6%となる。要するにアルカリ処理による横方向の強さの低下の50%以上はヘミセルローズに負うと考えてよいであろう。

次に繊維方向の強さは稀アルカリによる抽出が20%を超えると, その低下が初まる。リグニンの場合は年輪方向の強さが3.5%に達しても繊維方向の強さは殆んど低められなかった事実から, この低下はヘミセルローズ抽出又はアルカリ抽出に伴う現象と見られ, この抽出物をH・Ⅲとした。

### (5) 結 論

本実験の結果を要約すると, リグニンのうち少くとも成形性リグニンは繊維に直角なる方向の強さに関係し, アムールシナノキの場合, リグニン含量1%は1,247 [kg/cm<sup>2</sup>] だけの結合力をうけて持っている。而もリグニンの大部分はその分布の如何に拘らず, 横方向の接着作用に関与する可能性が多い。但し, 細胞の接着にはヘミセルローズも之に関係していると認められた。かゝる機能をもたないリグニンが存在することを認めても尚大部分のリグニンは“成形性リグニン”又は“接着性リグニン”と名づける機能をもったものである。

本研究の研果について, 今後さらに明らかにせねばならない点は, 第1に脱リグニンのときリグニン以外の成分もいくらか抽出されているのでないかという疑問に対する解決, 第2には脱リグニンは均一に行われているものとは考えられず, むしろ試片の周辺より進行しているものと考えられるので, 脱リグニンの進行方向とその速度を決定することなどである。これらの点につき目下実験中であるから近く次報にて報告する。

### 参 考 文 献

(1) 福渡, 柴田: 木材の化学的成分と其基本的諸性質との関係 (第1, 2報), 満洲航空, 12. 12 (1944)

- (2) 福渡: ヘミセルローズの機能について (上記の第3報): 東北農学院学報, 1, No. 3 (1950)
- (3) Ritter, G., J.: Ind. Eng. Chem. 17 1194 (1925)
- (4) 右田伸彦: 木材化学, 1950
- (5) Clarke, S., H., Trop. woods, Nr 52, S. 1
- (6) Brauns, F., E., The Chemistry of Lignin, 1952
- (7) Ritter, G., T. and Kurth, E., F.: Ind. Eng. Chem., 25, 1250, (1933); J. Am. Chem. Soc. 50, 2720 (1934)
- (8) Van Beckum, W. G. and Ritter G. T., Paper Trade J. 104 No.19, 49 (1937), 105, No.18, 127 (1937); TAPPI, Tentative standard, T. 9. m-40. (1940)
- (9) 中谷, 岩田: 日農化, 26, 196 (昭27)
- (10) Bailey, A. T. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8.52 (1936)
- (11) Freudenberg, K., Janson, A., Knopf. E. and Haag, A., Ber., 69, 1415 (1936)
- (12) Jayme, G., d Wettstein, R., Papier-Fabr., 36. 519 (1938)
- (13) 川村, 樋口: 岐阜大農報, 3, 46-54 (1954)
- (14) Vieweg: Ber. 40. 3876(1907). Z. Angew. Chem. 37. 1008 (1924)
- (15) Dore, W. H. Ind. Eng. Chem., 12. 476 (1920)
- (16) Beckmann, E., Liesche, O., Lehmann, F. Z. Angew. Chem. 34. 285, (1921)
- (17) Hawley L. F. and Campbell W. G., Ind. Eng. Chem. 19, 742 (1927)
- (18) Cohen, W. E., Australia, Council Sci. Ind. Research, Div. Forest Products, Tech Paper, No.20 (1936) Cohen. W. E., and Dadswell, H. F., 全上誌, No. 3 (1931)
- (19) Ritter, G. T., Seborg, R. M., d Mitchell, R. L., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4. 203 (1932)
- (20) Cohen, W. E., d Harris, E. E., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9. 234 (1937)