

木材と溶媒の相互作用 (第5報)

SO₂-DMSO 系および SO₂-アミン-DMSO 系溶剤 と木材の相互作用

白石 信夫・本吉 泰次・松山 将壮・横田 徳郎

The Interaction of Wood with Organic Solvents. V.
Action of Solutions of Sulfur Dioxide and Sulfur Dioxide-
Amine in Dimethylsulphoxide on Wood.

Nobuo SHIRAIISHI, Yasutsugu MOTOYOSHI, Masatake MATSUYAMA,
and Tokuo YOKOTA

目 次

要 旨.....	205	3. 実験結果および考察.....	207
1. 緒 言.....	205	引用文献.....	215
2. 実験方法.....	206	Résumé	215

要 旨

無水亜硫酸の DMSO 溶液を用い脱リグニン条件でマカンバからリグニン、ヘミセルロースを溶出させるさい、セルロースは溶出されないのみならず、その結晶構造の変化も起らない。その溶出液の水沈澱物質は溶出ヘミセルロースの一部を含むリグニンからなるが、そこで得られるリグニンは IR スペクトルによる検討の範囲内では milled-wood lignin とほぼ完全に一致する。SO₂-DMSO 溶液に diethylamine (DEA) を加えた溶液で木材を同様に処理するときには、リグニン、ヘミセルロースの溶出が認められなくなる。その際、セルロースの溶出も起らないが、その結晶構造は著しく変化し、結晶内でも錯体が形成すること、それが SO₂-DEA 錯体の寄与によること、およびその後の洗浄・乾燥により非晶化木材のえられることが知られた。関連して、この溶液に単離セルロースが溶解すること、その水さらにはクロロホルム沈澱物が非晶化セルロースであることを示した。SO₂-DMSO 溶液による脱リグニン残渣の SO₂-アミン-DMSO 溶液による溶解に関してはゾル状に近い強膨潤を認め、その可能性を提示した。

1. 緒 言

近年 Clermont¹⁾らは SO₂, N₂O₄ あるいは Cl₂ の dimethylsulfoxide (DMSO) 溶液を用いる蒸煮 (140°C, 0.5~3 時間) により、木材から容易にリグニンを溶解除去して、 α -セルロース含量が高く、しかも相対的に変性、崩壊の少ないパルプを分離しうること、さらに、このパル

ブ廢液に水を添加するだけリグニンを沈澱分離しうることを明らかにしている。他方、セルロースを溶解する非水系溶媒として、アミン-SO₂ 錯体、N₂O₄、nitrosyl chloride^{2)~4)}あるいは無水chloralをそれぞれ含む各種有機溶媒(DMSOなど)系が最近注目されている。すなわち、類似の溶液系で、木材中のリグニン、ヘミセルロースおよびセルロースといった主成分が条件に応じて、別個に溶解するわけである。

そこで、ある成分が溶解する条件下で、他方の不溶解成分が溶液系とどのような相互作用をしているか、セルロース溶剤で直接木材を処理するとき、木材中でセルロースはどの様に挙動するか、さらにはこれらの溶液処理の組合せにより、脱リグニンからセルロースの溶解までを連続的に行いうるかといった事柄が興味ある問題点となる。また、ここで溶媒として用いられているDMSOなどは多くのビニルポリマーの良溶媒でもある。このことは、いわゆるビニル重合体グラフト木材のグラフト機構の検討に、これらの各種木材成分溶出溶剤を用いうる可能性を示す。すなわち、細胞壁中で重合したポリマーについて、リグニンあるいはセルロースとのグラフト重合体の単離定量とか、それら木材成分組織内部に沈着包埋されたホモポリマーの定量といった問題を考えると、グラフト木材中から、木材の各成分をビニルポリマーと共に個々に溶解、抽出しうると解析に便利であり、直接の回答をうることが可能となる。本報はこれらに関連して、あるいはその基礎として、木材とSO₂-DMSOおよびSO₂-アミン-DMSO系溶媒との相互作用を検討したものである。

2. 実験方法

試料木材はマカンバ(*Betula maximowiczii Regel*)の辺材部を用い、48~80メッシュの冷水抽出木粉として供試した。ホロセルロースおよび α -セルロースは20~40メッシュのマカンバ辺材木粉から常法により調製したものをを用いた。

DMSOは市販一級試薬を3回減圧蒸留して、またSO₂は市販品を濃硫酸および五酸化リンで脱水して使用した。Diethylamine (DEA)は市販特級試薬、またクロロホルム、苛性ソーダ、酢酸などその他試薬は一級試薬を用いた。

SO₂-DMSO溶液は所定量のSO₂をDMSO中に吹きこむことにより、他方、SO₂-DEA-DMSO溶液は先のSO₂-DMSO液で木材あるいはセルロースを分散後、DEAを所定量添加するという形で調製された。また、SO₂-DEA溶液の調製は耐圧ガラス容器に脱水精製塔を介してSO₂ポンペを接続し、一度脱気後、-15°C以下に冷却しつつSO₂を導入して凝結させ、次いで結合部をはずしたのち所定量のDEAを添加し、ゆっくりと常温に戻して混合することによった。

SO₂-DMSO溶液処理はその無水あるいは含水溶液と木粉との比を10:1として、所定温度(140°C近傍)の油浴に浸漬した封管中で行った。処理後、不溶解残渣を沪集し、処理液および水で洗浄し乾燥のち、恒量およびIR吸収スペクトルを求めると共に、処理直後および水あるいはクロロホルム洗浄物についてのX線回折を行った。他方、沪液は濃縮後、多量の水中に投入して沈澱物を分取した。これを充分水洗浄し、乾燥後恒量およびIRスペクトルを得た。

対応するSO₂-DEA-DMSO溶液処理として、5%SO₂-DMSO溶液にSO₂と等モルのDEAを加えた溶液を用い、10:1の溶液対木粉比で、140°Cおよび20°Cで所定時間木粉と反応させた。別に、0.8gの木粉、0.4gのホロセルロースあるいは α -セルロースに対し、DMSO 20mlと共にSO₂-DEA(1:1 mole)錯体を試料のグルコース残基1 moleあたり1~20 mole(木粉はセルロース含量50%と仮定)に加え、20°Cで24時間処理することも検討した。得られた不

溶解残渣および溶出物の水あるいはクロロホルム沈澱物の両者について充分洗浄後、恒量、IR スペクトルおよび X 線回折図を求めた。

DEA, DEA-DMSO 溶液および SO₂-DEA (等モル比) 溶液での処理は 10:1 の溶液対木粉比で、封管中 140°C (1~3 hr) および 20°C (24 hr) で行った。処理残渣の未乾燥および乾燥物について X 線図を得た。

また、SO₂-DMSO 溶液による脱リグニン木材の SO₂-DEA-DMSO 溶液に対する溶解性についても若干検討した。IR 吸収スペクトルおよび赤道線上の X 線回折強度分布曲線の測定の条件および方法に関して、その大筋は既報^{5,6)}に準じた。

3. 実験結果および考察

3. 1. SO₂-DMSO 溶液による木材の処理

DMSO と SO₂ に少量の水を加えた系は、140°C 程度のあまり高くない温度で 1~3 時間蒸煮することにより、木材から高 α-セルロース含有のパルプを製造する方法として用いうる。本報においても、まず、5% あるいは 10% の SO₂ を含有する DMSO 溶液での木材の処理を無水および 5% 含水系で、マカンバ木粉について検討した。Fig. 1 に 1 例として、5% SO₂ 含有系についての結果を示す。図よりパルプ収率がとくに反応初期に急激に減少し、反応時間 6 時間後にはその値は 40% 程度にまで達することが知られる。また、添加水の影響については反応初期に加速効果が認められるが、パルプ収率の減少速度の小さい反応後期には殆んどそれは認められなくなる。Clermont¹⁾ らはとくに脱リグニン速度に関して反応系への水の添加効果が大きいことを見出している。そして、この水の存在が処理液の PH を低くするという測定結果、Hossain⁷⁾ による少量の鉍酸を含む DMSO 溶液で脱リグニンが生ずるという研究、および本系により単離されたリグニン中に硫黄が化学的に結合していないという事実などを考え合わせて、この脱リグニンが加水分解と、それに引続く加水分解リグニンの溶解に基づくものであるとしている。次に、処理後溶液を大量の蒸留水中に投入して生じた沈澱物重量の仕込み木粉量に対する割合は、Fig. 2 に例示されるように、処理時間あるいは SO₂ 濃度とともに増すが、Fig. 1 との関連で処理による溶出物総量に比べると、その値は小さい。これは溶出物として、水中に投入しても沈澱しない水溶性あるいは水溶化されたヘミセルロースなどが多量に含まれていることを示す。ペントーザンが容易にこの処理により溶出され、しかもその溶出速度は SO₂-DMSO 溶液中の水の存在に本質的に無関係であることが認められている⁸⁾。

一方、この溶出物質の水沈澱区分の IR 吸収スペクトルを Fig. 3 に例示する。図において、最も穏和な処理より得られたスペクトル 1 は既報の各種単離リグニンの IR スペクトルと比較して、milled-wood lignin (MWL) のそれとよく一致している。たとえば Bolker⁹⁾ らは spruce からの各種の単離リグニンの IR スペクトルに認められる差を明示しているが、ここでのスペクトル 1 はこれが広葉樹に由来することをも

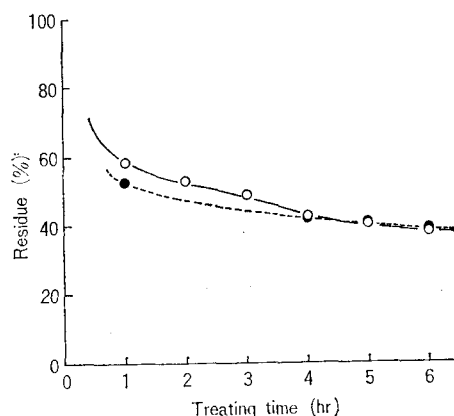


Fig. 1 Decrease in unsolved wood residues with treating time for solution of 5% SO₂ in DMSO at 140°C. ○: no water, ●: 5% water added

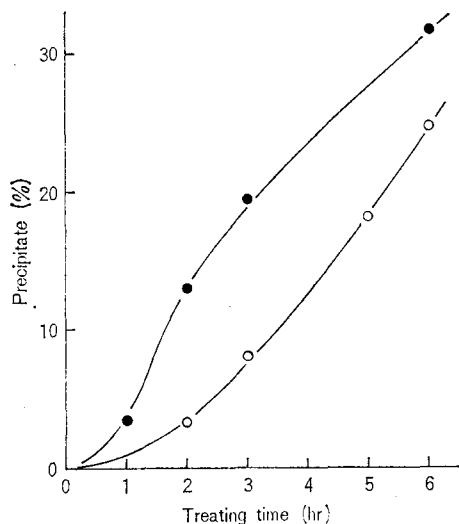


Fig. 2 Relation between the per cent precipitate to wood prepared from cooking liquor by addition of water and treating time of cooking with 5 or 10% SO₂ in DMSO at 140°C. ○ : 5% SO₂-DMSO, ● : 10% SO₂-DMSO

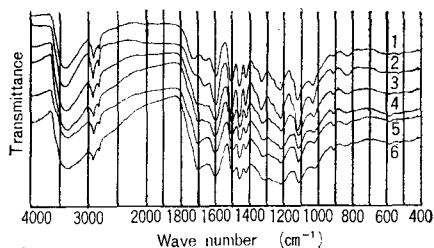


Fig. 3 Infrared spectra of precipitates prepared from cooking liquors by addition of water. Cooking conditions are as follows : 1 : 5% SO₂-DMSO, 140°C, 1hr ; 2 : 10% SO₂, 140°C, 1hr ; 3 : 10% SO₂, 140°C, 2hr ; 4 : 5% SO₂-5% H₂O-, 140°C, 3hr ; 5 : 10% SO₂, 140°C, 3hr ; 6 : 5% SO₂, 140°C, 6hr.

Table 1 Assignments of bands in the I.R. spectra of milled-wood lignin and 5% SO₂-DMSO dissolved substance.

Assignment	M. W. L.		5% SO ₂ -DMSO dissolved substance	
	μ	cm ⁻¹	μ	cm ⁻¹
Bonded O-H str.	2.91	3435	2.94	3400
CH antisymmetric str.	3.40	2940	3.45	2900
CH str. in tertiary CH groups	3.48	2880	3.47	2890
C=O str. of β keto groups	5.77	1730	5.77	1730
C=O str. of α keto groups	6.02	1660	6.02	1660
C=C str. of benzene ring	6.28	1595	6.38	1600
C=C str. of benzene ring	6.65	1505	6.67	1500
C-H bend	6.85	1460	6.85	1460
C-H bend in methoxyl groups	7.02	1425	7.02	1420
O-H in plane bend	7.35	1360	7.30	1370
Unassigned			7.46	1340
C-O-C asymmetric str. of aryether linkages	7.90	1265	7.87	1270
C-O-C asymmetric str. of aryl alkyl ether linkages	8.15	1230	8.15	1230
C-O-C asymmetric str. in dialkyl ether linkages	8.90	1120	8.90	1120
C-O-C symmetric str. in dialkyl ether linkages	9.70	1030	9.70	1030
	10.85	922	10.87	920
C-H out of plane bend	11.45	875		
C-H out of plane bend	11.95	835	11.90	840
	16.10	620		
C-O-C bend	(18.90)	(530)	18.80	535
	21.20	470		

考慮すると、そのうちの MWL のそれとほぼ完全に一致する。また、Table 1 にユーカリよりの MWL の IR スペクトル中の吸収帯の帰属と Fig. 3 のスペクトル 1 の対応する吸収帯の比較を示すが、これからも両者がよく一致していることが知られる。Fig. 3 および Table 1 の吸収帯に関して若干補足説明すると次のようになる。まず、 $1700\sim 1730\text{cm}^{-1}$ の吸収について二つの側面が考えられる。その一つは単離されたリグニンの β -ケト構造によるとするものである。すなわち、リグニンと炭水化物間にはアセタールまたはヘミアセタール結合が存在し、この結合はアルカリには安定であるが酸により加水分解し、リグニンケト基を生成するとするものである。その第 2 の側面として、アセチルエステル基の $\text{C}=\text{O}$ の吸収が考えられている。しかし、この基はヘミセルロースに存在し、リグニンには存在しない。そこで、もし単離リグニンの IR スペクトルにこの吸収が大きく出るとすれば、それはヘミセルロースが多量残っているとするものである。Fig. 3 において、 SO_2 -DMSO 溶液による処理時間あるいは SO_2 濃度が大きくなると、この吸収が大きくなり、 1660cm^{-1} の吸収が不明確になり、ついには消失するのは後者によるものといえよう。すなわち、ウロン酸を含むキシランが多量混合して来たためであろう。次に 1660cm^{-1} の吸収はベンゼン環に結合している α -ケトカボニル基による。なお、試料に吸着した水の変角振動に基ずく吸収もこの近傍に表われる。 1600 と 1500cm^{-1} の吸収は芳香族化合物の特性吸収で、ベンゼン環の $\text{C}=\text{C}$ 振動によるものであり、前者は吸着水の影響を受けるので用いられないが、後者はリグニンのキーバンドとして用いうる。 1460cm^{-1} の吸収は CH 変角振動によるものであり、針葉樹ではこのピークは 2 つに分かれるとされている。 1420cm^{-1} の吸収は OCH_3 基の CH 結合によるもので、したがって広葉樹の吸収の方が針葉樹のそれよりも強度が大きい。図においてはショルダーである 1370cm^{-1} の吸収は OH 変角振動による。なお、この吸収帯は重水素化により変化せず、 CH_2 変角振動に帰属している場合もある。 1300 から 1000cm^{-1} の吸収の帰属は困難であるが、酸素を含む結合の振動に基ずくものとされ Table 1 の様に帰属されている。 $835\sim 845\text{cm}^{-1}$ 付近にピークを持つ広幅のなだらかな吸収帯は広葉樹に特徴的で、1, 2, 3, 5 位で置換したベンゼン環の CH 面外変角振動に対応している。針葉樹の場合にはこの吸収は $825, 860\text{cm}^{-1}$ 近傍の 2 つの吸収となり、1, 3, 4 位で置換したベンゼン環の CH 面外変角振動に対応する。 920cm^{-1} の吸収も芳香環の CH 面外変角振動によるとされているが、帰属は充分でない。 800cm^{-1} 以下の吸収帯も充分帰属されていないが、針葉樹リグニンは 560 と 470cm^{-1} 付近に弱い吸収があり、広葉樹では 535cm^{-1} に弱い吸収を示すとされている。

他方、処理残渣木粉の IR スペクトルの例として、5% SO_2 -DMSO 溶液で 1~6 時間、 140°C で処理した場合の非溶解残渣のそれを Fig. 4 に示す。また、無処理マカンバ、ホロセルロース および α -セルロースの IR スペクトルの帰属との比較で、この SO_2 -DMSO 溶液処理残渣のそれを、既往のデータを参考にしてまとめ、Table 2 に示す。Fig. 4 において、グルクロノキシランの $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に由来する 1730cm^{-1} の吸収は処理時間とともに減少し、ヘミセルロースの溶出を示している。各スペクトルについて、この 1730cm^{-1} の吸収と 2887cm^{-1} のそれについてベースライン法によ

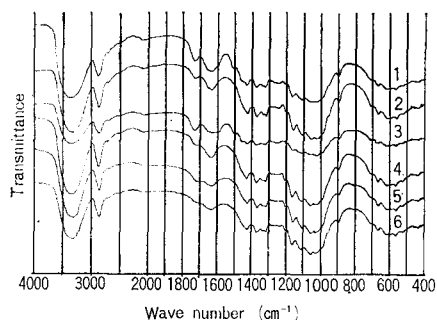


Fig. 4 Infrared spectra of unsolved residues of wood cooked with 5% SO_2 -DMSO solution at 140°C . Cooking times are as follows : 1 : 1 hr ; 2 : 2 hr ; 3 : 3 hr ; 4 : 4 hr ; 5 : 5 hr ; 6 : 6 hr.

Table 2: Assignments of bands in the I. R. spectra of α -cellulose, untreated wood, holocellulose and 5% SO_2 -DMSO unsolved substance.

Assignment	α -cellulose		untreated wood		holocellulose		5% SO_2 -DMSO unsolved substance	
	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}	μ	cm^{-1}
Bonded O—H str.	3.03	3300	3.03	3300	3.03	3300	3.03	3300
C—H str.	3.45	2900	3.45	2900	3.45	2900	3.45	2900
C=O str. in glucuronoxylan			5.77	1730	5.77	1730	5.77	1730
Lignin			6.02	1660				
O—H bend in absorbed water	6.10	1640	6.05	1650	6.10	1640	6.05	1650
Lignin			6.28	1595			6.25	1595
Lignin			6.65	1505			6.65	1505
Lignin, CH_2 bend in xylan, and OH in plane bend	6.85	1460	6.85	1460	6.85	1460	6.85	1460
CH_2 bend in cellulose	7.00	1430	7.00	1430	7.00	1430	7.00	1430
CH bend in cellulose and hemicellulose	7.30	1370	7.30	1370	7.30	1370	7.30	1370
O—H in plane bend in cellulose and hemicellulose	7.49	1335	7.49	1335	7.49	1335	7.49	1335
CH_2 wag. in cellulose	7.60	1315	7.58	1320	7.60	1315	7.60	1315
CH bend	7.81	1280						
Lignin			7.94	1260			7.94	1260
Lignin and OH in plane bend	8.13	1230	8.06	1240	8.06	1240	8.06	1240
Band in cellulose and hemicellulose	8.30	1205	8.30	1205	8.30	1205	8.30	1205
C—O—C antisymmetric bridge str. in cellulose and hemicellulose	8.62	1160	8.62	1160	8.62	1160	8.62	1160
Lignin and O—H association band in cellulose and hemicellulose	9.01	1110	8.93	1120	9.01	1110	9.01	1110
C—O str. in cellulose and hemicellulose	9.45	1060	9.45	1060	9.45	1060	9.45	1060
Lignin and C—O str. in cellulose and hemicellulose	9.70	1030	9.70	1030	9.70	1030	9.70	1030
C—O str. in cellulose and hemicellulose	10.10	990	10.10	990	10.10	990	10.10	990
C_1 group frequency in cellulose and xylan	11.10	895	11.10	895	11.10	895	11.10	895
Lignin			11.90	835				
O—H out of plane bend	14.90	670	14.90	670	14.90	670	14.90	670

り吸光度を求め、両者の比を計算し、その値と処理時間の関係をプロットすると Fig. 5 がえられる。図より、いずれの場合も処理時間とともに残渣中に残存するヘミセルロース量が規則的に減少することが知られる。また、Fig. 4 において、 1500cm^{-1} のリグニンキーバンドは処理時間とともに減少、消失し、処理によるリグニンの溶出と対応する。 1460cm^{-1} の吸収はリグニンの CH 変角振動、キシランの CH_2 変角振動、OH 面内変角振動と帰属されており、無処理木材では明確であるが、セルロースおよび SO_2 -DMSO 処理残渣では不明瞭になる。 1430cm^{-1} の CH_2 変角振動による吸収はキシラン、 α -キシロースのスペクトルには見られないものであり、セルロースに特徴的ピークとされている。 α -セルロース、無処理木材において認められる 1335cm^{-1} の吸収はセルロースおよびヘミセルロースの OH 面内変角振動に対応する。しかし、ホロセルロース、無処理木材、 SO_2 -DMSO 処理残渣については 1315cm^{-1} の変角振動との分離が悪くなっている。 α -セルロースでは 1280cm^{-1} の CH 変角振動による吸収が明らかに認められるが、他の SO_2 -DMSO 処理残渣などでは 1230cm^{-1} の吸収との重なりにより分離が悪くなっている。

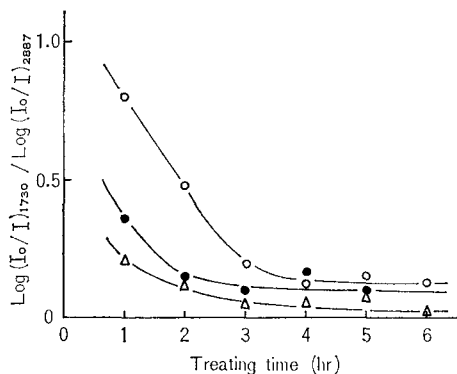


Fig. 5 Decrease in hemicellulose in unsolved residues of wood with treating time for solution of 5 or 10% SO_2 in DMSO at 140°C ○: 5% SO_2 , no water; ●: 10% SO_2 , no water; △: 5% SO_2 , 5% water.

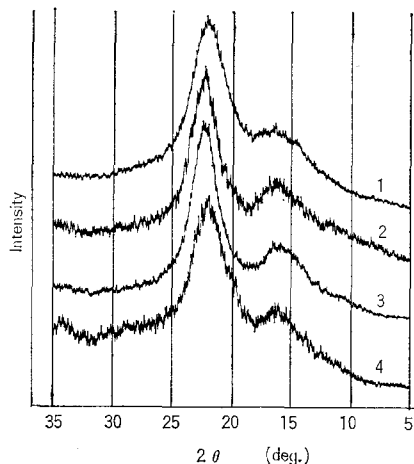


Fig. 6 X-ray diffraction curves of unsolved residues of wood cooked with 10% SO_2 -DMSO liquor at 140°C . 1: untreated wood; 2: cooking 1hr, vac. dry 24hr; 3: cooking 2hr, washed with CHCl_3 ; 4: cooking 3hr, vac. dry 48hr.

その 1230cm^{-1} 付近にはリグニン、セルロースおよびヘミセルロースに基づく吸収があり SO_2 -DMSO 処理残渣などでは、これらが重なって強くなっていると考えられる。 1205cm^{-1} の弱い吸収は OH 面外変角振動という帰属もあるが、確定的でない。 1110cm^{-1} の吸収はリグニンによる吸収と、セルロース、ヘミセルロースの OH 会合吸収帯と帰属されている。その他の吸収帯の帰属については Table 2 の帰属欄の記述より知りえよう。

次に各種の SO_2 -DMSO 溶液処理より得られた不溶解残渣の X 線回折を試みた。Fig. 6 に、10% SO_2 -DMSO 処理後、真空乾燥あるいはクロロホルム洗浄し、できるだけ DMSO を除去した試料についての赤道線上の回折強度分布曲線が無処理木材と対比させて例示した。DMSO は $2\theta=12^\circ$ 付近に極大をもつハローを X 線図上で示すことから、これの除去が必須であった。後述するように、木材のセルロース結晶内での反応をとまなう SO_2 -DEA-DMSO 溶液処理の場合に、この真空乾燥および溶媒置換の操作が生起している結晶構造変化の観察に影響を与えないことを考慮すると、Fig. 6 の結果は SO_2 -DMSO 溶液による処理がセルロース結晶構造に変化を与えないことを示す。すなわち、この SO_2 -DMSO 溶液処理により、リグニン、ヘミセルロースは溶出されるが、他のもう一つの主成分であるセルロースはその結晶構造すら崩壊されず、溶出されないということになる。

3. 2. SO_2 -アミン-DMSO 溶液による木材の処理

5% SO_2 -DMSO 溶液に SO_2 と等モルの DEA を添加した溶液を用い、 140°C で木材を処理したときの残渣量と処理時間の関係を Fig. 7 に示す。図より、この溶液によって木材成分は殆ど抽出されず、溶出量は 6% までであることが知られる。この場合、溶出液を濃縮後大過剰の水に投入しても沈澱は生じなかった。また、残渣木粉の IR スペクトルからも、ヘミセルロースおよびリグニンの溶出が生じないことが傍証された。すなわち、 SO_2 -DMSO 溶液に DEA を加えた溶液を用い、 140°C で木材を処理するときにはセルロースを溶出しないばかりか、 SO_2 -

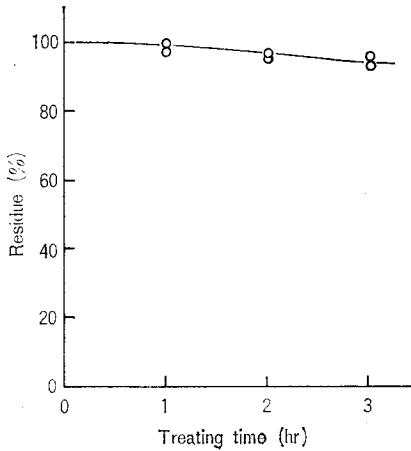


Fig. 7 Relation between unsolved residue of wood treated with SO_2 -diethylamine (DEA)-DMSO solution and treating time. (SO_2 5%, SO_2 :DEA = 1:1 moles, wood:solution = 1:10 by weight, 140°C)

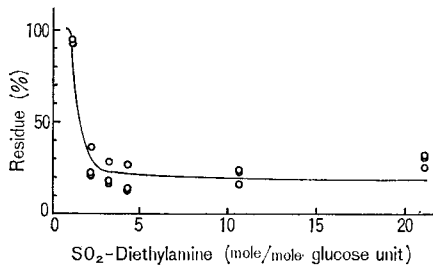


Fig. 8 Relation between the unsolved residue of α -cellulose treated with SO_2 -DEA-DMSO sol. and the concentration of the SO_2 -DEA (1:1 moles) complex.

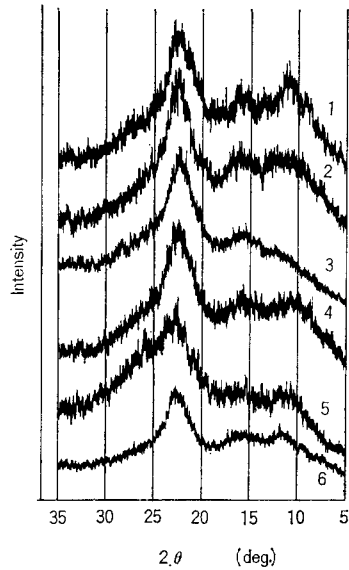


Fig. 9 X-ray diffraction curves of wood treated with 5% SO_2 -10% DEA-DMSO sol. at 140°C . 1: treating 1 hr, vac. dry 24hr; 2: 1hr, vac. dry 72hr; 3: 1 hr, washed with CHCl_3 ; 4: 2hr, vac. dry 72 hr; 5: 3hr, vac. dry 72hr; 6: 3hr, washed with CHCl_3 .

DMSO 溶液処理の場合に溶出したリグニン、ヘミセルロースなども溶出しなくなるといえる。同様の困理を 20°C で行った場合にも同じ結果が得られた。一方、マカンバ木粉より得た α -セルロース 0.4g をグルコース残基 1 mole あたり 1~20 mole の SO_2 -DEA 錯体を含む DMSO (20ml) 溶液で 24hr. 20°C で処理するとき、3 mole 以上の SO_2 -DEA 錯体量で著しい溶解の生ずることを Fig. 8 に示す。図の結果はその後の厳密な定量的検討からみても定性的には正しく、この溶液処理で単離セルロースは溶解するものの、木材中のセルロースは少なくとも細胞壁外に溶出されないといえる。

次に、類似組成の 5% SO_2 -10% DEA-DMSO 溶液を用い木材を 140°C で 1~3 時間処理し、残渣を滷集後、真空乾燥あるいはクロロホルム洗浄した試料の赤道面における X 線回折強度分布曲線を Fig. 9 に示す。この図と Fig. 6 との比較より明らかなように、この SO_2 -DEA-DMSO 溶液処理により、とくに 2θ の低角度側に新しい吸収を生じ、セルロース結晶構造に変化を生じているといえる。これと関連して、Fig. 10 に木材 0.8g をそのグルコース残基単位モルあたり 1~20 mole の SO_2 -DEA (1:1) 錯体を含む DMSO (20ml) 溶液で処理 (24hr, 20°C) 後、クロロホルム洗浄した試料の X 線図を示す。図より SO_2 -DEA 錯体濃度の増加に

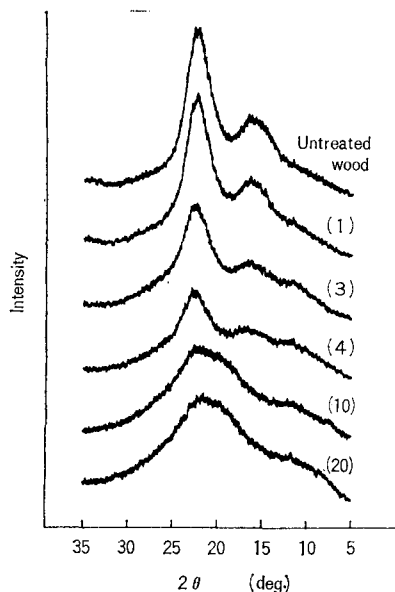


Fig. 10 X-ray diffraction curves of wood treated with SO_2 -DEA-DMSO sol. and subsequent washing with CHCl_3 followed by drying. Numerical values in parentheses represent the concentration of SO_2 -DEA complex in mole per mole glucose unit of wood cellulose.

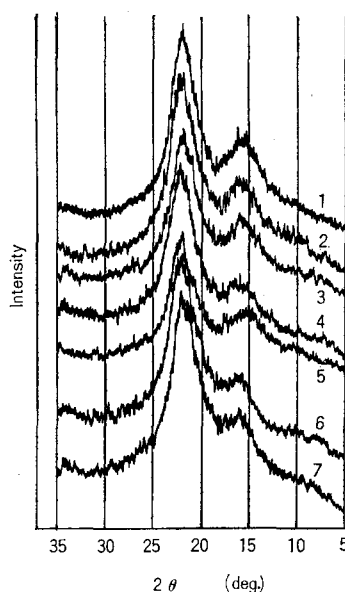


Fig. 11 X-ray diffraction curves of wood treated with DEA or DEA-DMSO sol.. 1 : DEA, 140°C , 3hr; 2 : 70% DEA-DMSO, 140°C , 3hr; 3 : 60% DEA-DMSO, 140°C , 3hr; 4 : 10% DEA-DMSO, 140°C , 3hr; 5 : DEA, 20°C , 24hr; 6 : 80% DEA-DMSO, 20°C , 24hr; 7 : 20% DEA-DMSO, 20°C , 24hr.

つれ、木材試料中のセルロース結晶構造が無定形化され、とくに、その 10 mole 以上で著しいことが知られる。このことは木材細胞壁中で、この溶液によりセルロースが溶解状態になりうることを示しているものであろう。なお、 SO_2 と DEA が 1 : 1 錯体を形成することをも考慮すると、Fig. 9 の 5% SO_2 -10% DEA-DMSO 溶液10部で木材1部を処理するという条件は、Fig. 10 で用いている単位に換算すると、木材をそのグルコース残基 1 mole あたり 2.81 mole の SO_2 -DEA 錯体で処理したことになり、Fig. 10 と Fig. 9 などとの対応関係も認められる。なお、そのさい SO_2 -DEA 錯体によるセルロースの溶解には負の温度依存性があることも考慮に入れる必要がある。

次いで、Fig. 9 および10より知られる木材セルロース結晶内での付加化合物の生成が SO_2 -DEA 錯体の作用に基づくものであることを確認するため以下の検討を試みた。まず、木材を DEA のみおよび各種濃度の DEA-DMSO 溶液で処理したものについて X 線回折を行った。Fig. 11 に得られた結果の数例を示す。図より、まず DEA により木材を 140°C で3時間または 20°C で24時間処理するとき、いずれの場合でもその処理木材の X 線図は無処理木材のそれと変わらないことが知られる。一般に木材ないしセルロースを一置換のアミンで処理するとアミン付加化合物が生成することが知られているが、二置換のアミンである DEA によってアミン付加化合物を少なくとも結晶内では生成しないということになる。さらに、Fig. 11 より、木材を DEA-DMSO 溶液によって同様に処理するときにも、全て、処理木材の X 線図は無処理木材のそれと変わらないといえる。すなわち、DEA は DMSO の助けを借りてもアミンセルロースを木材中で形成しえないということになる。そこで次に、木材を等モル比の SO_2 -DEA 溶液で同様に

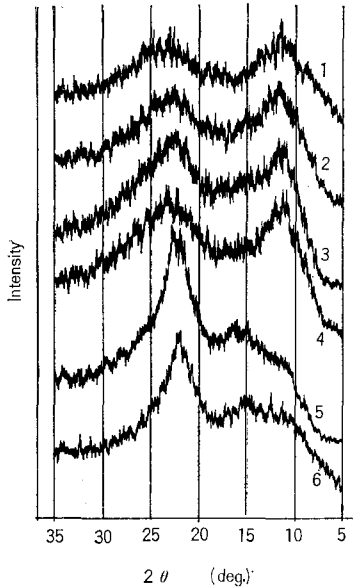


Fig. 12 X-ray diffraction curves of wood treated with SO_2 -DEA (1:1 moles) sol..
 1: 107°C , 1hr, vac. dry 312hr; 2: 107°C , 2hr, vac. dry 312hr; 3: 140°C , 3hr, vac. dry 288hr; 4: 140°C , 4hr, vac. dry 288hr; 5: 20°C , 215hr, vac. dry 312hr; 6: 20°C , 24hr, vac. dry 72hr.

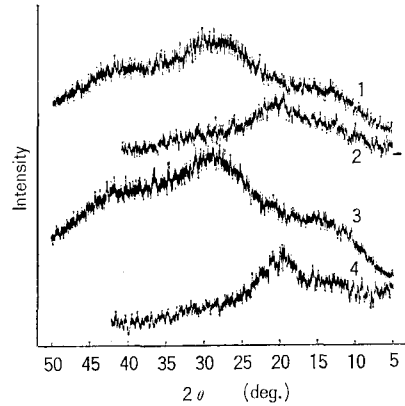


Fig. 13 X-ray diffraction curves of regenerated holo- and α -celluloses precipitated from its SO_2 -DEA-DMSO sol. with water or chloroform. 1: holo-cellulose, regenerated by water; 2: holo-cellulose, by CHCl_3 ; 3: α -cellulose, by water; 4: α -cellulose, by CHCl_3 .

処理した木材の X 線回折図を求めた (Fig. 12)。図より明らかなように、処理木材は明らかに無処理木材の X 線図と異なるそれを示し、木材中のセルロースと SO_2 -DEA 錯体との間で付加化合物を生成しているといえる。すなわち、DEA はそれ自身では付加化合物形成能を持たないが、DEA が SO_2 と錯体を形成するとその錯体はセルロース結晶内においてもこれと付加化合物を形成する能力をもつようになるということになる。Fig. 6 の結果をも考慮すると、これらの結果より、 SO_2 -DEA-DMSO 系溶剤処理により生ずる木材のセルロース結晶構造の変化は、 SO_2 -DEA 錯体の寄与によるといえる。

他方、 SO_2 -DEA-DMSO 溶液に溶解したホロセルロースおよび α -セルロースを水およびクロロホルムに投入し、再生させた試料について X 線回折も行った。Fig. 13 にセルロースグルコース残基あたり 3 mole の SO_2 -DEA を含有する DMSO 溶液に溶解したセルロースについての結果を示す。図において、クロロホルム浴で再生した両セルロース試料の X 線回折曲線は、たとえば Nelson¹²⁾ の示している磨砕非晶セルロース、小松¹⁸⁾ がビスコースにアミンを添加して作成した非晶セルロースのそれに極めて類似しており、非晶セルロースが得られたことを示す。これはさきの Fig. 10 の結果などに対する説明を裏付けるものである。水浴で再生したセルロースの場合は $2\theta=12^\circ$ と 28° 近傍に表われる試料中の水の回折ハローが重なり、干渉ピークが不明確になっているが、そのピークの位置から再結晶が部分的に起っていると解せられる。

3. 3. SO_2 -アミン-DMSO 溶液による各種前処理木材の処理

前述のように無処理木材を SO_2 -アミン-DMSO 溶液で処理しても、木材主要成分の溶出は認められない。そこで、この溶解性に対する SO_2 -DMSO 溶液処理を基本とした二・三の前処

理の効果について次に検討した。まず、5および10% SO_2 -DMSO 溶液前処理 (140°C, 6時間) 残渣について、単位モルのグルコースの残基あたり 3 mole の SO_2 -DEA (残渣を α -セルロースと仮定) を含む DMSO 溶液で処理 (20°C, 24時間) した。それらのさいの溶出量は前処理残渣に対して、それぞれ 8.1 および 17.2% であり、さきの Fig. 7 の結果と比較して量的には増大しているが、前処理により SO_2 -DEA-DMSO に溶解するようになったといえない量である。関連してこの溶解処理前後の試料の IR スペクトルについて比較したが、両スペクトルに差は認められなかった。また、5% SO_2 -DMSO 処理に引続いて 17.5% NaOH 水溶液で処理してえた残渣についての同様な検討でも類似の結果が得られた。他方、5% SO_2 -DMSO 溶液処理残渣を、引き続き DMSO により室温で 24時間処理したのち水洗、乾燥した試料について、1 mole のグルコース残基あたり 9 mole の SO_2 と DEA を含む DMSO 溶液で同様に処理したが、この場合は 1G3 のガラスフィルターを通過せず溶解したとはいえないものの、溶液中での試料の膨潤はこれまでの 2例に比して著しく大きく、溶液全体に拡がって膨潤しており、溶解の可能性を今後に残した。しかし、その別により集められた残渣試料の IR スペクトルは対応する前処理直後の試料のそれと差を認めるには至らなかった。

引用文献

- 1) Clermont, L. P. and F. Bender : Effect of solutions of nitrogen dioxide, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, and chlorine in dimethylformamide and dimethylsulfoxide on wood, *Pulp Paper Mag. Can.*, **62** (1), T-28 (1961); Further studies on the delignifying action of solutions of SO_2 , NO_2 and Cl_2 in Dimethylsulphoxide, *ibid.*, **69** (5), T-141 (1968)
- 2) 中尾統一, 中川三郎, 広瀬寿一, 山崎茂幸: セルロースおよびグラフトセルロースの有機溶媒系への溶解 (第1報) 溶解と溶媒の働き, 第19回高分子討論会講演予稿集第2分冊, p. 1143 (1970)
- 3) 秦邦男, 横田金吾: 液体亜硫酸中における高分子物質の挙動 (第1報) 天然セルロースの溶解現象, *織学誌*, **22**, 96 (1966)
- 4) 中尾統一: 新しいセルロース溶剤, *繊維と工業*, **4** (3), 128 (1971)
- 5) 白石信夫, 横田徳郎, 木村恒雄, 住沢浩二: 木材と溶媒の相互作用 (第3報) 木材の結晶構造変化とアセチル化反応性, *木材誌*, **18**, 215 (1972)
- 6) Shiraishi, N., K. Sumizawa and T. Yokota : The interaction of wood with organic solvents. IV. Some additional characterizations of woods acetylated after pretreatments with organic solvents, *Mokuzai Gakkaishi*, **19**, 241 (1973)
- 7) Hossain, S. : Action of dimethyl sulphoxide on wood and sulphite pulps, *Pulp Paper Mag. Can.*, **59** (8), 127 (1958)
- 8) Hergert, H. L. : Infrared spectra, Sarkanen, K. V. and C. H. Ludwig, ed. "Lignins" p. 267, Wiley-Interscience (1971)
- 9) Bolker, H. I. and N. G. Somerville : Infrared spectroscopy of lignins. Part II Lignins in unbleached pulps, *Pulp. Paper Mag. Can.*, **64** (4), T-187 (1963)
- 10) Michell, A. J., A. J. Watson and H. G. Higgins : An infrared spectroscopic study of delignification of *Eucalyptus regnans*, *Tappi*, **48** (9), 520 (1965)
- 11) 白石信夫, 佐藤秀次, 横田徳郎: 木材と溶媒の相互作用 (第6報) アミン- SO_2 -DMSO 系溶剤を用いる木材の非晶化と木材細胞膜内ビニル重合, 第23回木材学会大会研究発表要旨, p. 136 (1973)
- 12) Nelson, M. L. and R. T. O' Connor : Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II, *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 1325 (1964)
- 13) 小松直二, 阪田滉: 非晶性繊維素の製造法ならびにその結晶度の測定, *工化誌*, **61**, 1626 (1958)

Résumé

On treating birch wood meal with a solution of SO_2 in dimethylsulphoxide (DMSO) under

the delignifying condition,¹⁾ it is found that cellulose does not dissolve out with the solution from the wood cell wall, and yet no changes in crystal structure of cellulose is observed. The dissolved lignin and the part of dissolved hemicellulose can be precipitated by adding excess water to the treating liquor.¹⁾ The lignin thus obtained shows almost the same infrared spectrum as that of milled-wood lignin. When diethylamine (DEA) is added to the SO₂-DMSO solution, and the wood meal is treated with this mixed solution under conditions of delignification and / or of dissolution of cellulose,^{2)~4)} lignin and hemicellulose become unextractable (insoluble). In this case, the crystal structure of cellulose is remarkably changed depending on the SO₂-DEA concentration in spite of the fact that cellulose is not dissolved out of the wood cell wall. Thus, it is found that some cellulose complex is formed even within the crystal region of original cellulose due to the presence of SO₂-DEA molecular complex, and that a kind of amorphous or decrystallized wood is obtained by the combined procedure of this solution-treatment and subsequent chloroform washing followed by drying. In connection with this, it is shown that certain amounts of cellulose dissolve readily in specified concentrations of SO₂-DEA-DMSO solution, and that regenerated celluloses prepared from this by contact with water, or, preferably with chloroform, have a markedly decrystallized form. From the experiment concerning the dissolution of the SO₂-DMSO delignified residue into SO₂-DEA-DMSO solution, it is shown, that some sol-like strong swelling of the sample, which is fully expanded and dispersed in the whole solution, is formed, and this result reveals the dissolution potential.