

木材防腐剤に関する研究

第23報 PCP-Na 水溶液の木材滲透性の不良原因について

木材化学第二研究室 西本孝一・布施五郎

(昭和32年5月31日受理)

Koichi NISHIMOTO and Goro FUSE : Studies on the Wood Preservatives.
XXIII. On the Cause of the bad Penetrability of Sodium Pentachlorophenol
Solution into Wood.

緒 言

P.C.P.-Na の木材への透透性不良なる原因として 1) P.C.P.-Na の分子が細胞壁に吸着する, 2) 木材が弱酸性である為材中で中和して遊離の P.C.P. を生ずる, 3) 木材成分と化学結合する 4) Na-P.C.P. の分子の大きさ等が推察せられているがこのいづれによるか明らかでない。而し不良なる原因がこれ等の 1 つのみに依つて支配されていると思えず 2, 3 の因子によるものと考えられる。我々は P.C.P.-Na の木材への浸潤性を改良せんとして種々の実験を行つて来たが殊にその基礎的問題である浸潤性不良の原因に就いて興味を持ちその原因が何によるかを究明せんとして二三の実験を行いその大要を知り得たのでここにまとめて報告する次第である。本実験を行うにあたり終始御指導を賜つた京都大学農学部井上吉之教授に深謝いたします。

Na-P.C.P. の木材細胞壁への吸着に就いて

(1) 薄片における吸着

木材試料としてブナ, ヒノキ, マツの極く薄い鋸屑(厚さ $3.9 \times 10 \mu$) を用い, 之等を絶乾にして適当なる試験管に 1 g を入れて約 1%, 2%, 5% の Na-P.C.P. 水溶液を 30 ml 注ぎ 20°C , 40°C , 60°C に保つた恒温槽に所定時間放置した後溶液をピペットにて正確に 20 ml 取つて別のフラスコに移し最初の標準液の 20 ml と共に之にブタノールを加え, 更に 0.01N-HCl 溶液を Na-P.C.P. と反応するに要する HCl の計算量より過剰になる如く一定量加えてよく振盪し液を透明にしてからブロムフェノールブルーを指示薬として過剰の HCl を 0.01N-NaOH で滴定して Na-P.C.P. 量を定量する。最初の標準液も同様に Na-P.C.P. 量を定量し, 両者の差を薄片への吸着量とした。更に比較の為に dimethylol urea $[\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2]$ hydroxymethyl methyl ether $[\text{CH}_3\text{OCH}_2\cdot\text{OH}]$ のヒノキ薄片に対する吸着量を調べた。これ等の吸着量の決定は予め既知濃度の比重を一定温度で測定し濃度-比重表を作製しておき吸着後の溶液の比重を測定することにより濃度を算出し吸着量を計算した。但し dimethylol urea は 2.34, 4.30, 5.94%, hydroxymethyl methyl ether は 6.00, 11.63, 16.32% の溶液を用いた¹⁾。本実験は各濃度別の Na-P.C.P. 溶液中の Na-P.C.P. の温度並びに時間的变化に伴う吸着量を測定し, 吸着平衡に到達する時間的变化を調べるを目的としたもので実験の結果は第 1 表の通りである。

Table 1.

P.C.P.-Na の木材薄片への吸着
(Adsorption of P.C.P.-Na in shavings).

(a) 13°C

浸漬時間 (Immersing times)	1% P.C.P.-Na 溶液 ¹⁾ (1% P.C.P.-Na solution)			浸漬時間 (Immersing times)	2% P.C.P.-Na 溶液 ²⁾ (2% P.C.P.-Na solution)			浸漬時間 (Immersing times)	5% P.C.P.-Na 溶液 ³⁾ (5% P.C.P.-Na solution)		
	ブナ (Beech)	ヒノキ (Cypress)	マツ (Redpine)		ブナ (Beech)	ヒノキ (Cypress)	マツ (Redpine)		ブナ (Beech)	ヒノキ (Cypress)	マツ (Redpine)
1 hr.	28 mg	16 mg	15 mg	30 m.	39 mg	22 mg	18 mg	1 hr.	78 mg	78 mg	77 mg
2 hrs.	28	18	17	1 hr.	40	26	21	2 hrs.	95	92	86
3 "	30	21	18	2 hrs.	43	29	23	3 "	119	91	86
4 "	29	26	19	4 "	39	35	22	4 "	119	95	80
5 "	30	30	25	6 "	53	41	24	5 "	118	105	84
24 "	35	29	26	24 "	59	47	37	24 "	128	106	81
48 "	34	31	25	48 "	63	50	38	48 "	126	108	85

(b) 40°C

1 hr.	29 mg	15 mg	15 mg	30 m.	38 mg	27 mg	20 mg	1 hr.	99 mg	92 mg	56 mg
2 hrs.	29	16	15	1 hr.	48	28	24	2 hrs.	95	89	60
3 "	28	14	18	2 hrs.	63	32	29	3 "	105	93	60
4 "	30	23	18	4 "	62	38	34	4 "	101	94	59
5 "	30	25	24	6 "	60	40	34	5 "	100	90	60
24 "	35	29	26	24 "	64	44	39	24 "	99	90	61
48 "	33	33	24	48 "	65	46	42	48 "	103	88	59

〔註〕 P.C.P.-Na 全量 (Total P.C.P.-Na).

¹⁾ 180 mg, ²⁾ 365 mg, ³⁾ 965 mg.

この結果によると定量的に今一つ正確な値が得られなかつたが、大体の傾向を見ると各濃度共に温度に依る吸着量の変化は殆んどなく高濃度の場合には温度の上昇と共に吸着量が若干減少する傾向がある。この傾向は3樹種について言える事で特にマツに於いてその傾向が大きい様である。次に時間的变化による場合低濃度においては平衡状態に達するにかなりの時間を要し、高濃度に於いては1時間後に既に平衡状態に達している。同一濃度では温度が高い方が平衡状態に早く達する様である。更に比較の為に用いた dimethylol urea, hydroxymethyl methyl ether とその吸着率を比べて見ると平衡状態に達した時に於いて数倍の値を示し平衡到達時間においては約1/6の短時間である。この事実は Na-P.C.P. の分子が木材の細胞壁に非常に吸着し易いことを示していると思われる。

(2) 木粉に於ける吸着

吸着剤試料として、ブナ、ヒノキの 80~10 mesh の木粉(絶乾)を用いた。先ず28.83 g の Na-P.C.P. を定容壺に入れ蒸留水を加えて溶かし 500 ml になる迄薄めると 0.2N の Na-P.C.P. 溶液が得られる。この溶液を蒸留水で適宜に薄めて、0.1N, 0.05N, 0.025N, 0.0125N, と濃度の異なる溶液を 50 ml 宛作り 100 ml 三角フラスコにこの5種の溶液を移す、次いでこの溶液より 10 ml 宛ピペットで取り出し他のフラスコに入れ残りの 40 ml 溶液の各々には 0.25 g の前記の木粉を加えよく混和する。これ等のフラスコを 25°C の恒温槽中に24時間放置した後各フラスコを取出し木粉の混和してある試料をグラスフィルターで以つて木粉を濾別

しその濾液をピペットで 10 ml づつ別のフラスコに移し木粉の入れてない 10 ml 溶液と共に薄片の場合と同様の滴定操作を行つて各溶液中の Na-P.C.P. の濃度を決定した。

かくして各溶液中の Na-P.C.P. の濃度を決定した。これにより色々の濃度の Na-P.C.P. 溶液から木粉の単位量によつて吸着される溶質の量を算出し、また平衡濃度の値を規定単位より、mmol/l 単位に換算した処の C の値を求め x/m と C との値の対数を計算し、両者の関係を調べた。同時に吸着率も計算した。更に吸着剤として活性炭(武田製薬 K・K 製)を用い全く上記の実験操作と同様にして活性炭に対する吸着を測定する事により他の種々の薬剤との比較を行つた。E. J. Miller 及び E. R. Linner & R. A. Dortner 等は各種の酸、塩基或は有機酸の活性炭に対する吸着を測定しているが P.C.P.-Na に於ける吸着等温線は Fig. 1 の如くなり活性炭に於いては Freundlich の吸着等温式 $x/m = KC^{1/n}$ によく当嵌るが木粉の場合には明瞭な吸着等温線を示さずこの範囲の

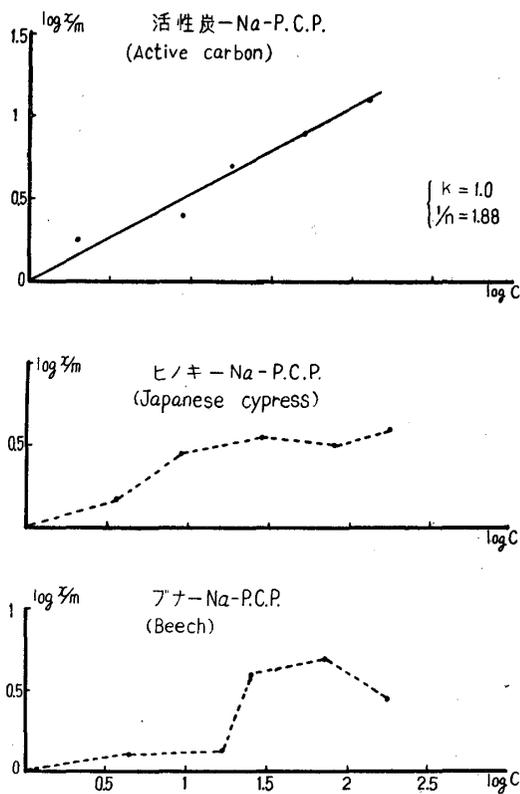


Fig 1 Freundlich. の吸着等温線
Adsorption isotherm of Freundlich

濃度では吸着率は濃度に比例しないものと思われる。之等の実験結果は第2表の通りであるが、表に示されている如くヒノキ、ブナの吸着率は活性炭のそれと 0.025N の濃度以外は全般に低く特に高濃度に於いてはその傾向が著しい。之は一定量の木粉に対してはその吸着量に一定の限界があるので濃度の上昇と共に吸着量も増加するとは限らず一定の吸着量にて止るものと考えられ従つて濃度の高い Na-P.C.P. 溶液を用いるとこの吸着力は比較的短時間で満たされ浸潤速度は早くなるものと思われる。猶活性炭に対する Na-P.C.P. の吸着等温式の恒数 K , $1/n$ を求めると $K=1$, $1/n=1.88$ であつた。

Table 2. Na-P.C.P. の木粉への吸着
(Adsorption of P.C.P.-Na in the wood powder).

	C	C'	W	$W/G \times 100$	x/m	c
(active carbon) 活性炭	0.2	0.1203	0.916	35.7	12.71	120.3
	0.1	0.0510	0.565	48.9	7.49	51.0
	0.05	0.0184	0.365	63.4	5.07	18.4
	0.025	0.0095	0.179	62.0	2.48	9.5
	0.0125	0.0020	0.130	85.2	1.80	1.9
(beech) ブナ木粉	0.2	0.1817	0.212	9.2	2.94	181.7
	0.1	0.0695	0.352	30.5	4.88	69.5
	0.05	0.0252	0.286	49.7	3.97	25.2
	0.025	0.0166	0.097	33.6	1.34	16.6
	0.0125	0.0047	0.096	62.9	1.33	4.7
(Japanese cypress) ヒノキ木粉	0.2	0.1743	0.296	12.8	4.11	174.3
	0.1	0.0804	0.226	19.6	3.14	80.4
	0.05	0.0275	0.253	43.8	3.51	27.5
	0.025	0.0078	0.198	68.6	2.75	7.8
	0.0125	0.0034	0.110	72.2	1.52	3.4

- (註) G : 初めの溶質の量 (initial amounts of solute)
 x : 吸着ミリモル数 (millimol values of W)
 m : 吸着剤の重量 (0.25 g) (weights of adsorbent)
 W : 吸着量 (amounts of adsorption)
 C : 初濃度 (-N) (initial concentration)
 C' : 吸着平衡後の濃度 (-N) (concentration in the equilibrated adsorption)
 c : 平衡濃度 (C') の値を規定単位より $m \text{ mol/l}$ 単位に換算した値 (C' exchanged to $m \text{ mol/l unit}$)

(3) 考 察

以上の如く Na-P.C.P. 分子の木材細胞壁への吸着は大きく迅速で而も活性炭に対する如き単純なものでなくかなり複雑なものである。

殊に本実験で問題となるのは温度上昇に伴う吸着量の変化である。界面張力による吸着の場合 Gills に依つて熱力学的に導かれた法則に於いても又 Van der Waal の力或は分子引力によつて吸着される場合においても明らかに温度の上昇によつて吸着量は減少すべきである。而し dimethylol urea, hydroxymethyl methyl ether は温度上昇によつて吸着量は増大して全く逆の結果となつている。之は dimethylol urea 等は木材との間に化学結合が存在するものと考えられるが、P.C.P.-Na に於ては dimethylol urea の如き明確な変化が得られずむしろ之とは反対に低濃度では温度上昇によつても殆んど変化がなく高濃度に於いては反つて若干減少する傾向であつた。之は本実験に於いて吸着量とした値の中に木材の酸性や木材成分と反応して P.C.P. に変化した P.C.P.-Na 量も含まれるので低濃度では吸着量自体が少ない上に上記の物理的吸着と化学的結合が相殺して大きな変化を示さないものと考えられ高濃度になると化学的結合量に対する物理的吸着量が大きくなりその影響が強くなり現われて温度上昇に伴つて吸着量が減少するものと考えられる。従つて P.C.P.-Na 分子の木材細胞壁への吸着の機構は物理的な現象が主体でその吸着量にも一定の限界があると結論し得る。

Na-P.C.P. の木材中に於ける変化に就いて

我々は吸着の実験によつて Na-P.C.P. の木材細胞壁への物理的吸着量のかなり大きい事を知つたが更に浸透性改良の実験に於いて木材成分による P.C.P. の析出が浸透性の大きな障害となつている事を知つた⁶⁾。そこで P.C.P.-Na の木材成分による P.C.P. への変化が定量的に如何なる傾向を示すか、又その析出が木材成分によるか木材の酸性のみによるか或いはいずれが大きいか等の関係について知る事はその原因解明の一手段であらうと考えかかる意味に於いて Na-P.C.P.-木材-P.C.P. の量的関係を微量定量により明白にせんとして以下の実験を行つた。

(1) 定 量 法

P.C.P. の定量に関しては滴定法による定量²⁾、比色法による定量³⁾、或いは分光分析による定量⁴⁾等報告されているが本実験では木粉中の P.C.P.-Na の変化量を知る為に P.C.P. と P.C.P.-Na の量を同時に定量する事が必要であり而も微量まで正確な値を必要とするので色々と之等の定量法を検訂した結果分光分析による定量が操作も簡単でこの目的に最も適當であつた。即ち紫外部吸収スペクトルを測定して分光分析により微量定量を行う方法であつて紫外部スペクトルの測定は MR 31型 Beckman Spectrophotometer を用いて行つた。而し実際に正確に定量するには障害になる因子が多々あり次の如き方法が最も正確であつた。

○ 供 試 薬 品

P.C.P. ; 市販の P.C.P.-Na の水溶液に HCl を加え沈澱する P.C.P. をエーテル、メタノール、ベンゾールで数回精製して mp. 188~190° の P.C.P. を得た。

P.C.P.-Na ; 上記の P.C.P. を理論量の加温した N-NaOH 水溶液にとかし之を蒸発乾固して P.C.P.-Na を得た。

メタノール：市販メタノールを蒸溜して使用した。

エーテル：市販エーテルを硫酸鉄液（結晶硫酸第一鉄 600 g+ 濃硫酸 60 cc+ 水 110 cc）で洗滌した後重クロム酸液で洗滌し次いでアルカリで洗滌して無水炭酸ソーダを加えて蒸溜したものを使用した。

○ P.C.P. 及び P.C.P.-Na の各種溶媒に於ける紫外外部収吸スペクトル

P.C.P. 及び P.C.P.-Na 100 γ を含むメタノール，蒸溜水，エーテルの各溶液に就いて波長別に吸光度を測定した。スペクトルは Fig. 2 の通りで P.C.C. は約 304 $m\mu$ で P.C.P.-Na は約 322 $m\mu$ に最大吸収があつた。P.C.P., P.C.P.-Na 10~100 γ を含む各溶液に就いて 304, 322 $m\mu$ に於ける吸光度を測定し各濃度に対する吸光度をプロットすれば Fig. 3 の如く原点を通る直線となる。この結果より Fig. 3 で直線をなす部分の量は 0.01~0.08 mg の濃度で，測定する際の濃度をこの範囲内に稀釈してその吸光度を求めると各溶液の P.C.P., P.C.P.-Na の定量が可能である。

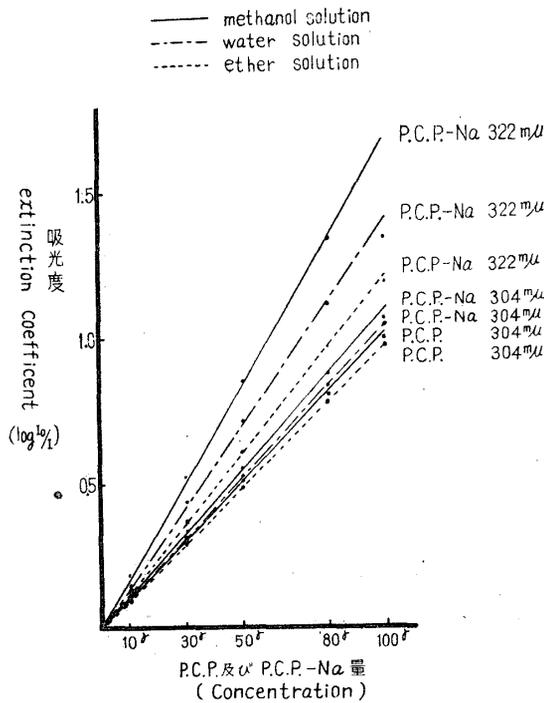


Fig. 2 紫外外部収吸曲線図
(Ultraviolet absorption curves of P.C.P. and P.C.P.-Na)

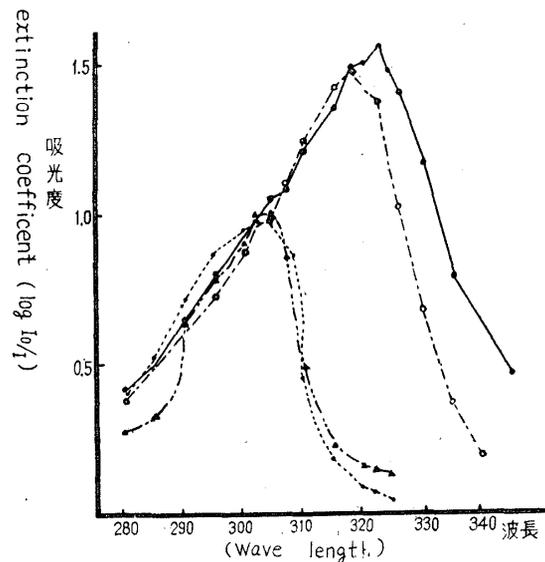


Fig. 3 吸光度濃度関係線
(Calibration curves of extinction coefficient-concentration)

○ P.C.P. 及び P.C.P.-Na の共存する場合の定量

この場合に於ける定量は先ず 322 $m\mu$ に於ける吸光度より 322 $m\mu$ で示される P.C.P. の僅かの吸光度を引いて得られた値を P.C.P.-Na の 322 $m\mu$ で示される吸光度となし濃度一

吸光度関係線 (Fig. 3) より P.C.P.-Na 量が求められる。この P.C.P.-Na 溶液の濃度が示す 304 m μ に於ける吸光度を求め 304 m μ で示される P.C.P. と P.C.P.-Na 混合液の吸光度よりこの値を引いた吸光度が P.C.P. の示す吸光度となり之より P.C.P. の量が決定出来る。而しここで問題になるのは 322 m μ で示す P.C.P. の吸光度である。この値は P.C.P. の濃度に比例しない。322 m μ に於ける P.C.P. の吸光度は第3表の通りであるがこの場合 P.C.P. の吸光度として之等の平均値を求め、322 m μ に於ける測定せんとする溶液の吸光度より差引いても多少の誤差を生じて来る。殊に P.C.P.-Na 量にくらべて P.C.P. 量がかなり少ない時又溶液の濃度が大きて稀釈率が大きい時には誤差が無視出来ない値となつてあらわれる。そこで注入材中の P.C.P.-Na P.C.P. を定量するには次の方法によつてその誤差を少なくした。即ち注入された P.C.P.-Na の内 P.C.P. に変化しないものは水洗によつて流し落し之に HCl を加えて P.C.P. に変えその沈澱をメタノールに溶かしてその吸光度を求め定量する。次に木粉中の変化せる P.C.P. と僅かの残留せる P.C.P.-Na をメタノールで流し落としその溶液については上記の方法で定量すれば P.C.P. 量と P.C.P.-Na 量は大差なく而も稀釈率は小さくなり測定による誤差も計算による誤差も少なくなつて正確な値が得られるわけである。

Table 3. 322 m μ に於ける P.C.P. メタノール溶液の吸光度
(Extinction coefficient of P.C.P. methanol solution at 322 m μ).

試料 (Sample)	濃度 (Concentration)					平均 (Average)
	100 γ	80 γ	50 γ	30 γ	10 γ	
No. 1	0.156	0.147	0.159	0.149	0.125	0.147
No. 2	0.178	0.166	0.148	0.152	0.113	0.151
No. 3	0.178	0.150	0.130	0.120	0.080	0.132
平均 (Average)	0.171	0.154	0.146	0.140	0.106	0.143

(2) 変化量の測定

○ 木粉に於ける吸着量と析出量との関係

Fig. 4 の如き器具にグラス繊維を密に置いてその上に 40 mesh の篩を通過せる気乾状態のヒノキ辺材木粉を20 g 入れる。次に1% P.C.P.-Na を10 cc づつ順次加えて行くと90 cc まで流出液には P.C.P.-Na が存在しないその後次第にその量を増し全注入量 200 cc になると注入液と流出液の濃度が一致して吸着が飽和に達する。その間の注入液の P.C.P.-Na 量(1972 mg) と流出液の P.C.P.-Na 量 (325 mg) の差が木粉と共に存在する量となりその量は 1647 mg である。次に之等の木粉に蒸留水を静かに加え P.C.P.-Na を流し落す、1回の洗滌に 25 cc を用い80回目にその洗滌液の吸光度 0.113 (濃度 25 cc 中 0.2 mg 含有) となり殆んど P.C.P.-Na が存在しない流出液が得られ殆んど完全に P.C.P.-Na が流し落された事になる。その流し落された P.C.P.-Na の総量を定量すると 1327.2 mg となつた。

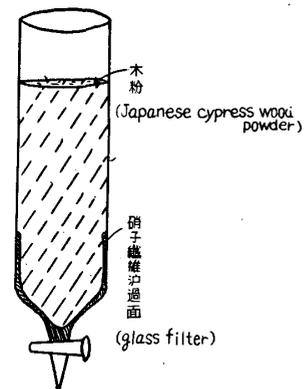


Fig 4

最後にこの木粉にメタノール液を加えて P.C.P. を流し落して定量すると P.C.P. 量は 66.7 mg, P.C.P.-Na 量は 45 mg であつた。猶この時の定量操作は次の実験でくわしく述べる。この結果 P.C.P. 量は木粉中に存在する P.C.P.-Na 量の約 4% 程度となるが而しこの実験は定量的に多々問題があり、実際において木粉に吸着する P.C.P.-Na 量に対する P.C.P. の析出量の比率はもつと大きな値を示すものと考えてよい。

○ 各木材成分による P.C.P.-Na の変化量

40 mesh の篩を通過せる気乾状態のヒノキ木粉をソツクスレー抽出器を用い蒸留水、メタノール、アルコールベンゼン (1:1), エーテル, ベンゼンで以つて夫々 5 時間抽出処理し夫夫異つた成分の抽出されたヒノキ木粉を得た。次に之等の木粉及び亜硫酸パルプを漂白して造つた純セルローズのレーヨンパルプ (R. P.) と 16% のリグニン, 8% のヘミセルローズを含む中性亜硫酸セミケミカルパルプ (N. S. S. P.) を蒸留水に浸漬一昼夜放置し濾過しこの洗滌操作を 3 回繰返えした後 35°C で 24 時間乾燥して供試材料とした。その他鉋屑の薄片, 無処理のヒノキ木粉も併せて使用し之等に対する P.C.P.-Na の変化量を測定した。猶予め試料の PH を測定するため夫々 2 g を秤量し 40 cc の蒸留水に 3 日間浸漬して濾過後その濾液について PH の測定を行つておいた。

Table 4. ヒノキ木粉の種々の溶媒による抽出成分
(The extracts of Japanese cypress by various solvents)

溶 媒 (Solvent)	温 水 (Hot water)	メタノール (Methanol)	アルコール+ベンゼン (Alcohol : benzol)	エーテル (Ether)	ベンゾ ル (Benzol)
抽 出 量 (Extracting amounts)	2.91	2.63	2.03	1.11	0.95
主 な 抽 出 物 (Main extracts)	Hemicellulose Lignin Tannin Coloring matter Alkaloid Glycoside	Hemicellulose Lignin Tannin Coloring matter Alkaloid Resin Essential oil	do.	Resin Essential oil Fat and oil Wax	do.

Table 5. 各溶媒により抽出処理したヒノキ木粉の PH 値
(PH of Japanese cypress wood powder treated by various solvents).

無 処 理 (Untreated)	処 理 溶 媒 (Solvents)						対 照 (Distilled Dater)	
	温 水 (Hot watel)	メタノール (Methanol)	アルベン (Alcohol benzol)	エーテル (Ether)	ベンゾ ル (Benzol)	N.S.S.P.		R.P.
5.00	6.10	6.05	6.00	6.00	5.95	6.10	6.30	6.30

そこでこの様に準備された木粉, パルプ, 薄片を各 5 g 秤量しビーカーに入れ 1% P.C.P.-Na 液 20 cc を加えて 35°C に 3 日間放置した後之を取出しソツクスレー抽出器でメタノールに

て2時間抽出しその抽出液を濾過しメタノールを溜去し更にエーテルに溶かし再び濾過してエーテルを溜去しメタノールで適当な濃度に稀釈してその吸光度を測定し P.C.P.-Na と P.C.P. の共存する量を測定したが、P.C.P.-Na 量にくらべ P.C.P. 量は少なく又稀釈率も高いので正確な値が得られず次の実験の参考値とした。

次に我々は同様に処理した木粉、パルプ、薄片に1% P.C.P.-Na 20 cc 加え乾燥後之に蒸溜水 200 cc を加えて浸漬、一昼夜放置後グラスフィルター No. 4 で濾過し更に 100 cc 蒸溜水を加え一昼夜放置して濾過する。之を4回繰返えして P.C.P.-Na. を流出させ最後の濾過液の吸光度を第6表の如く得た。

Table 6. 最終洗滌液に残った P.C.P.-Na の吸光度
(The extinction coefficient of P.C.P.-Na remaining in the final wash liquids).

溶 媒 (Solvents)	無 処 理 (Untreated)	温 水 (Hot water)	メタノール (Methanol)	アルベン (Alcohol benzol)	エーテル (Ether)	ベンゼン (Benzol)	N.S.S.P.	R.P.	鉋屑 (Shavings)
吸光度 (efficient)	0.200	0.202	0.146	0.203	0.206	0.243	0.358	0.00	0.196
P.C.P.-Na 量 (Amounts)	(mg) 1.17	1.20	0.82	1.20	1.22	1.42	2.10	0	1.15

* 322 μ に於ける吸光度 (The extinction coefficient at 322 μ wave length).

之等の全洗滌濾過液に HCl を加えて P.C.P.-Na を沈澱させグラスフィルター No. 4 で濾過して水洗し乾燥後エーテルに溶かし再び濾過してエーテルを溜去しメタノールに適当な濃度に溶解稀釈しその吸光度を求め P.C.P.-Na 量を定量した。

猶念の為にその沈澱を濾過した後の濾過液の吸光度をそのまま測定したが無視出来る値であつた。

かくして水洗後残った木粉を乾燥し之にメタノール液を加えて P.C.P. と残りの P.C.P.-Na をソックスレー抽出器で1時間半抽出し抽出液を濾過後メタノールを溜去し更にエーテルにとかし同様溜去してメタノールで適濃度に稀釈しその吸光度を求め P.C.P. 量と残りの P.C.P.-Na 量を定量した。この方法は P.C.P.Na 量と P.P.P. 量は大差なく而も稀釈度は500倍で比較的正確な値が得られる。之等の抽出操作に於いて一般に使用される円筒濾紙の代りに硝子繊維を使用した。又この際のソックスレーによる抽出操作によりどの程度 P.C.P. が抽出されるかは問題であるが予備実験の結果96~98%の抽出率を示し殆んど完全に抽出される事を知つた。エーテル液は前に述べた如く精製したものを使用した。この理由は若し市販のエーテルを蒸溜のみで使用すれば吸光度は零でもその中に含まれる不純物(遊離酸、過氧化物等)の為に P.C.P.-Na は P.C.P. に変化する恐れがあるからで、例えば 200 mg の P.C.P.-Na を秤量し夫々蒸溜水、蒸溜エーテル、精製エーテルに溶かして 40 r に稀釈しその吸光度を求め更にエーテルを溜去してメタノール溶液として稀釈しその吸光度を求めると第7表の如くなり蒸溜エーテルではかなり P.C.P. に変化している事が認められた。又エーテルに処理するのは木粉中に含まれるリグニン等を除去する為でリグニン等が存在するとそれ自体が吸光度を示し P.C.P. 量の正確な値が得られないのである。従つて定量に際し P.C.P.Na を加えない前記の木粉パルプ薄片そのものを同様な抽出操作によつて抽出した液が如何なる吸光度を示すかは問題は第8

Table 7. エーテル溶液による P.C.P.-Na の変化量
(Amounts of P.C.P.-Na changed to P.C.P. by various solvents).

溶 媒 (Solvent)	吸光度 (Extinction coefficient)		PCP 量 (Amounts)	PCP-Na 量 (Amounts)
	322 m μ	304 m μ		
蒸 溜 水 (Distilled water)	0.565	0.408	0	40
蒸 溜 エ ー テ ル (Distilled ether)	0.195	0.385	—	—
精 製 エ ー テ ル (Refined ether)	0.465	0.387	—	—
蒸溜エーテル処理メタノール1) (Methanol -A)	0.413	0.410	23	16
精製エーテル処理メタノール2) (Methanol -B)	0.665	0.435	3	38
メ タ ノ ー ル (Methanol -C)	0.675	0.440	0	40

- [註] 1) P.C.P.-Na を蒸溜エーテルに溶かした後エーテルを蒸去し、このエーテル処理した P.C.P.-Na をメタノールに溶かした液
(Methanol-A : P.C.P.-Na is dissolved with distilled ether and ether is distilled out. The treated P.C.P.-Na is dissolved with methanol.)
2) 蒸溜エーテルの代わりに精製エーテルを用う
(Methanol-B : The refined ether is used in place of the distilled ether.)
3) エーテル処理せず P.C.P.-Na をメタノールに溶かした液
(Methanol-C : P.C.P.-Na methanol solution).

Table 8-a

木粉の処理法 (Treatment)	メ タ ノ ー ル 洗 滌 (Extracting with methanol)					無処理木粉の抽出液の 吸光度 (Extract's extinction coefficient of wood powder)	
	稀釈液量 (Diluted solution) (cc)	吸光度 (log I ₀ /I)		P.C.P.-Na 量 (Amounts of P.C.P.-Na)	P.C.P. 量 (Amounts of P.C.P.)	304 m μ	322 m μ
		304 m μ	322 m μ				
無 処 理 (Untreated)	2,500	0.770	0.943	132.5	46.5	0.075	0.057
温 水 (Hot water)	〃	0.760	1.090	141.0	34.0	0.023	0.009
メタノール (Methanol)	〃	0.740	1.100	142.0	29.0	0.018	0.007
アルコール ベンゾール (Alcohol ; benzol)	〃	0.737	1.060	140.0	32.0	0.019	0.007
エ ー テ ル (Ether)	〃	0.810	1.164	150.0	36.0	0.058	0.033
ベンゾール (Benzol)	〃	0.820	1.140	148.0	39.0	0.054	0.036
中性亜硫酸 セミケミカル パルプ (N.S.S.P.)	〃	0.773	1.050	134.0	38.0	0.028	0.013
レーヨンパル プ (R.P.)	〃	0.820	1.250	186.3	—	0.000	0.000

Table 8-b.

木粉の処理法 (Treatment)	蒸 溜 水 洗 滌 (Extracting with distilled water)				メ タ ノ ール 洗 滌 (Extracting with methanol)				P.C.P.-Na ²⁾ の 総 量 (Total P.C.P.-Na)	無処理木粉の抽出 液の吸光度 (a) (Extract's ext- inction coeffie- nt of wood pow- der)			
	稀釈液量 (Diluted solution (cc))	吸光度 (log I ₀ /I)		P.C.P.-Na 量 ¹⁾ (Amounts of P.C.P.-Na)	稀釈液量 (Diluted solution (cc))	吸光度 (log I ₀ /I)		P.C.P.-Na 量 ¹⁾ (Amounts of P.C.P.-Na)		P.C.P.量 ¹⁾ Amounts of P.C.P.	の 総 量 (Total P.C.P.-Na)	無処理木粉の抽出 液の吸光度 (a) (Extract's ext- inction coeffie- nt of wood pow- der)	
		304 mμ	322 mμ			304 mμ	322 mμ					304 mμ	322 mμ
無 処 理 (Untreated)	2,000	0.556	0.162	121.0 ^(mg)	500	1.207	0.725	17.0 ^(mg) (15.6)	44.5 ^(mg) (39.5)	138.8 ^(mg) (136.6)	0.102	0.087	
温 水 (Hot water)	〃	0.648	0.160	137.0	〃	0.840	0.668	15.8	24.1	152.8	0.034	0.022	
メタノール (Methanol)	〃	0.675	0.153	144.6	〃	0.768	0.674	16.1	20.7	160.7	0.028	0.017	
アルコール ベンゾール (Alcohol ; Benzol(11))	〃	0.655	0.158	139.8	〃	0.865	0.735	17.5	22.4	157.3	0.030	0.019	
エーテル (Ether)	〃	0.640	0.160	137.1	〃	0.955	0.755	17.5 (16.5)	27.2 (25.5)	154.6 (153.6)	0.090	0.071	
ベンゾール (Benzol)	〃	0.643	0.159	138.2	〃	1.020	0.750	18.0 (16.6)	30.0 (27.8)	156.2 (154.8)	0.089	0.068	
中性亜硫酸 セミケミカル パルプ (N.S.S.P.)	〃	0.625	0.155	134.5	〃	0.913	0.742	17.8	24.7	152.3	0.034	0.023	
レーヨンパル プ (R.P.)	3,000	0.595	0.142	189.5	100	0.101	0.116	0.8	—	190.3	0.00	0.00	
鉤 屑 (Shaving)	2,000	0.652	0.160	140.2	500	0.887	0.692	16.6	26.7	156.8	0.041	0.029	

- 〔註〕 1) 測定操作3回の平均値
 2) 木粉を浸漬せる P.C.P.Na 液の全 P.C.P.-Na 量は 192.8 mg
 3) () の値は (a) を用いての補正值

表に示してあるが、その抽出液の精製過程に於いてリグニン等がエーテル処理によつて完全に除去されず僅かに残るため、その影響を受けて抽出液に吸光度が若干現われる。しかしこの値は定量的には無視出来る値である。但しエーテル処理、ベンゾール処理、無処理の木粉に就いては補正を必要とする。

実験結果即ち P.C.P. と P.C.P.-Na の関係量は第8表の如し。

(3) 考 察

P.C.P.-Na は無処理の木粉により P.C.P. に変化する量は約20%である。之に反してメタノール処理の木粉による変化率は 10.7%で無処理の木粉による率の約1/2である。之はメタノールによつて P.C.P.-Na を変化させる成分が取り除かれた為と考えられ、メタノールによつて抽出される成分は木材の PH に関係する酸性成分以外に樹脂、精油、リグニン、ヘミセルローズ、タンニン、色素、アルカロイド、配糖体等と考えられる。之等の成分の内 P.C.P.-Na を変化させる成分は木材の PH に関係する成分のみに起因するのではなく他の成分例えばリグニン、ヘミセルローズ、樹脂等にも関係するものと考えられる。何故ならリグニン、ヘミセルローズを含んだ N.S.S.P. と純セルローズのみの R.P. で明らかに N.S.S.P. に P.C.P.-Na の変化が示されその値も12.8%でかなり大きい。R.P. では全く変化が認められない。

又エーテルやベンゼンで処理した木粉は15%前後の変化率を示しているが、この処理木粉では酸性成分の他に樹脂、精油、油脂、蠟等が取除かれリグニン、ヘミセルローズ等は溶解せず木粉中に存在する。従つてこの木粉はリグニン、ヘミセルローズ等の存在の為メタノール処理木粉よりも大きな変化率を示すものと考えられる。唯前述した如く無処理、エーテル処理、ベンゾール処理の木粉自体を抽出した液の吸光度はかなり大きく補正しても13.2% (エーテル) 14.4% (ベンゾール) となりメタノール処理にくらべてかなりの相異がある。之等の結果よりすればリグニン、ヘミセルローズ等と P.C.P.-Na との反応が当然推察せられる。次に温水で処理する事により PH に関係する成分以外にリグニン、ヘミセルローズ、タンニン、色素、アルカロイド、酸糖体等の一部を溶解し去り樹脂、精油、油脂、蠟を残す。この場合の変化率は12.5%となり之等の成分の一部も P.C.P.-Na の変化に関係するように思われる。猶前述の如く之等の抽出木粉の PH 値を測定した結果は表の如くでこの値より抽出木粉及びパルプでは PH 値は P.C.P.-Na の変化に余り影響せないものと考えた。

結 論

吸着の場合に於いても、P.C.P.-Na の変化量に於いても最初予期した如き明確な値が得られず又この実験は木粉、薄片、パルプ (殊にパルプ中のリグニン、ヘミセルローズは蒸解によつて変化を受け反応性に富む) で行つたので、直ちに木材片の場合にあてはめる結論する事は危険であるが一応の傾向として述べれば次の如く考えられる。

- (1) P.C.P.-Na は想像以上に木材細胞壁或は成分に対し活性で滲透性の悪条件をつくつてゐる。
- (2) 吸着量も他の薬剤に比べ著しく大きく、吸着平衡に到達するにも短時間で完了する。
- (3) P.C.P.-Na の木粉による変化量は飽和吸着量に対して5%前後であるが、木材片に注入

される場合には P.C.P.-Na 溶液は漸次木材細胞壁と接触して行くので、この変化量は浸透性に関して相当問題となり殊に紋孔附近では大きな障害となる事が容易に考えられる。

(4) P.C.P.-Na の変化は木材の PH のみに関係せず、樹脂、ヘミセルローズ、リグニン等の成分とも関係して起るものと考えられる。

(5) この量的関係を数的に明示する事は本実験では困難であるが、木材の PH に関する成分と、その他の成分とが同等に影響して P.C.P.-Na を P.C.P. に変化せしめるものと考えられる。この事は H. Tönjes⁹⁾ が P.C.P.-Na 水溶液の PH 値を 10~11 にして浸透性改良の若干の研究を行つてゐるが満足な結果を得てない。これに就いて彼は浸透性不良の原因に木材の PH 即ち酸性による析出以外の他の原因もあり得ると述べている。本実験に於いてもこの暗示を裏付けする事実を見出している。

(6) 我々の P.C.P.-Na の浸透性不良原因に関する今迄の実験を総合して考えられる事は P.C.P.-Na のこの不良原因は木材への吸着、木材の PH、木材成分との化学的反應の諸因子が複合して形成されたもので、この中の一つを取り除いても僅かな改良が得られるのみで根本的な解決とはなり難い事である。

Résumé

In this paper, writers deal the results of the experiments on the adsorption of sodium pentachlorophenol (P.C.P.-Na) to wood cell wall, the quantity of P.C.P.-Na and P.C.P. in the impregnated wood, and the amounts of P.C.P. changed from P.C.P.-Na in wood.

(1) On the adsorption of P.C.P.-Na to wood cell wall.

Wood powder and thin leaf are used as the samples of wood cell wall. The amounts of adsorption were measured at various concentration and temperature. The results are shown in Table 1-2 and Fig. 1. The adsorption of P.C.P.-Na to wood cell wall was more extensive than dimethylol urea and hydroxymethyl methyl ether. It reached to an equilibrium in short time.

(2) On the quantitative method.

When P.C.P.-Na solution is impregnated in wood, some P.C.P.-Na are converted to P.C.P. by the acidic components of wood or others. Literature has recorded methods of analysis of P.C.P. by determining total chlorine, and by colorimetric procedures. An ultraviolet spectrophotometric method has also been developed for the quantitative determination of P.C.P. in mixture solution of P.C.P. and P.C.P.-Na.

On the methanol, ether or distilled water solution contained 100 γ of P.C.P. or P.C.P.-Na, the extinction coefficient was measured separately in several wave length with Beckman Spectrophotometer, and the results are shown in Fig. 2. P.C.P. showed a maximum coefficient at 304 $m\mu$ wave length and P.C.P.-Na at 322 $m\mu$. After determining the coefficient for P.C.P. and P.C.P.-Na at these two wave lengths a series of known mixtures was analyzed using these data. The wood

impregnated with P.C.P.-Na solution was powdered and P.C.P.-Na contained was washed out by distilled water. HCl was added to this extract, and the obtained precipitation was filtered and dried. It was dissolved in ether and filtered and ether was distilled out and the residue was dissolved in methanol to adequate concentration. The extinction coefficient of this methanol solution was measured and the amounts of P.C.P.-Na was calculated from the obtained amounts of P.C.P. Then, the converted P.C.P. and the remaining P.C.P.-Na in wood powder was extracted with methanol and filtered and methanol was distilled off. The residue was dissolved in ether and filtered and ether was distilled off. The residue was diluted with methanol in adequated concentration. The coefficient of this solution was measured and the amounts of P.C.P. and P.C.P.-Na were determined from Fig. 3. In this case, the error of calculation is not negligible, if the amounts of P.C.P. are very little in comparison with that of P.C.P.-Na in measured solution of the dilution ratio is large.

(3) On the changed amounts of P.C.P.-Na to P.C.P.

Samples are Japanese cypress wood powder extrated with distilled water, methanol, alcohol-benzene (1 : 1), ether and benzene for 5 hrs., and rayon and neutral sulfite semichemical pulp. Samples of each 5 g. were placed in 50 cc. beaker with 20 cc. of 1 % P.C.P.-Na solution for 72 hrs. at 35°C., and then P.C.P.-Na and P.C.P. in each sample were measured by the above-mentioned method. The results are shown in Table 8. About 20 % of P.C.P.-Na was converted into P.C.P. in untreated wood powder, but it was 10.7 % in wood powder treated with methanol, 12.8 % in neutral sulfite semichemical pulp and 0 % in rayon pulp. In the wood powder treated with ether or benzene, the extract itself showed a large coefficient. Therefore, it was 13.2 % in ether-treated wood powder and 14.4 % in benzene, if it was corrected. The facts show that the change of P.C.P.-Na in wood is due not only to pH of wood, but also to resin, hemicellulose and lignin etc.

文 献

- 1) 西本, 佐道 : 樹脂加工 313, (1955)
- 2) P.C.P.研究会 : 木材防腐剤としてのペンタロールフェノールおよびその塩類に関する研究, 6~8, (1955)
- 3) M. H. Swaun : Anal. Chem. **21** 804~6, (1949).
G. R. Walli : Anal. Chem. **22** 1208~9, (1950).
W. T. Haskins : Anal. Chem. **23** 1672~4, (1951).
- 4) J. B. Laclair : Anal. Chem. **23** 1760~3, 1951).
中村, 高橋 : 信大農学部学術報告 4 (1955)
- 5) A. Simon, H. Tönjes : Holz als Rohu. Werkstoff **11**. 3, 104~111 (1953).
- 6) 西本, 布施, 井上 : 木材学会誌 **2** 158~61 (1956)

西本・布施：木材防腐剤に関する研究

- 7) Nayer, A. N. & Hosofeld, R. L. : J. Am. Chem. Soc. **71** 2852. (1949)
- 8) 西田屹二：木材化学工業 上巻
- 9) 後藤廉平：膠質化学
- 10) K. Freudenberg : Fortschritte der Chem. Org. Naturstoff. 43~82 (1954).