

二三の樹種の赤外線吸収および核磁気共鳴吸収曲線

山 田 正*・角 谷 和 男*

Tadashi YAMADA* and Kazuo SUMIYA* : A Note on Infrared Absorption and Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Wood.

は じ め に

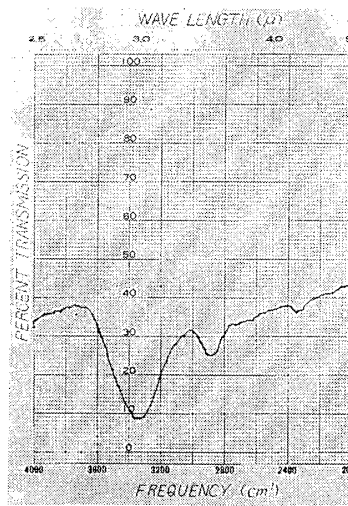
木材の巨視的構造たとえば年輪、晩材率、心辺材などあるいは光学顕微鏡による細胞構造たとえば導管、柔細胞、膜孔の排列などの研究は古くから広く行なわれ、電子顕微鏡の発達に伴う細胞膜の構造の研究も近年盛んに行なわれるようになった。このように木材の巨視的あるいは微視的構造に関する知見が広く得られるようになるにつれて、これらとその物理的性質たとえば吸湿、粘弾性、破壊などとの関連性を得ようとするのは当然のことである。しかしこの場合筆者らがさきに吸湿機構において内部表面の拡大を考え¹⁾、非結晶領域の水素結合の重要性を指摘した²⁾ように、また破壊機構において速度論的取扱いができることを示した³⁾ように、さらに微細な分子構造あるいはその運動の知識が必要とされるに至った。

木材構成分子の構造あるいはその化学処理などによる変化については化学的あるいは物理化学的な間接的方法が主として用いられ、わずかにセルロースの結晶構造の研究に始まるX線解析が物理的、直接的方法としてWARDROP⁴⁾などによつて二次膜のミセル配列の決定などに用いられているに過ぎない。

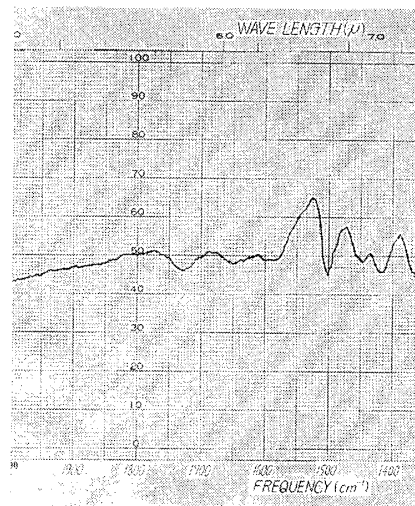
ここに筆者らが問題とする赤外線（以下 IR と略記する）吸収あるいは核磁気共鳴（以下 NMR と略記する）吸収による方法は合成高分子の分子構造、結晶化度、熱分解、化学反応による変化などの解明に広く用いられるようになり、分子構造あるいはその運動の知識を得るために有効であることが証明された⁵⁾。また天然高分子であり木材構成要素の一つであるセルロースの構造決定、吸着水の問題やリグニンの問題などにもこれらの方法が用いられている。すなわち IR についての比較的系統的な C. Y. LIANG らのセルロースの近赤外領域における吸収帯の研究⁶⁾、H. J. MARRIAN らの 3μ 近傍の吸収帯による水素結合、重水との反応機構の研究^{7)~10)}、J. W. ROWEN らのセルロースの酸化の研究¹¹⁾、坪井の偏光赤外線による配向セルロースの研究¹²⁾、福原のセロフェンの再結晶化の研究¹³⁾、H. G. HIGGINS らの近赤外吸収帯の研究¹⁴⁾、B. D. SAKSENA らの吸収帯と構造との関係についての研究¹⁵⁾、F. G. HURTUBISE のセルロースアセタートの研究¹⁶⁾、J. K. SMITH ら¹⁷⁾、J. MANN ら^{18) 19)}のセルロースの配向、結晶性に関する研究、さらに NMR による小田島の吸着水の研究^{20)~22)}、D. E. BLAND らによるメタノールリグニンの研究²³⁾などがそれである。

これらの方法を用いた木材についての報告はきわめて少なく、ただ IR については Nujol

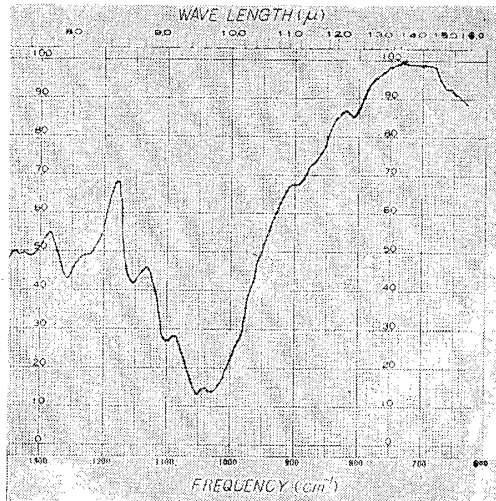
* 木材物理研究部門 Div. of Wood Physics, Wood Res. Inst., Kyoto Univ.



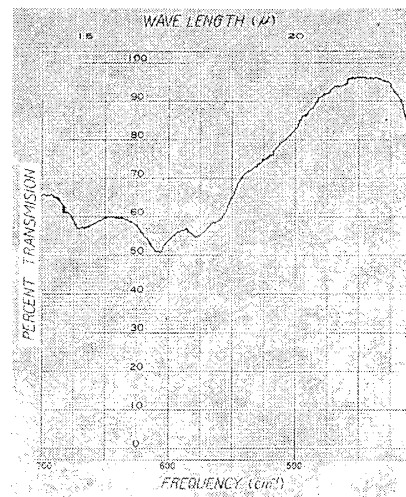
(a)



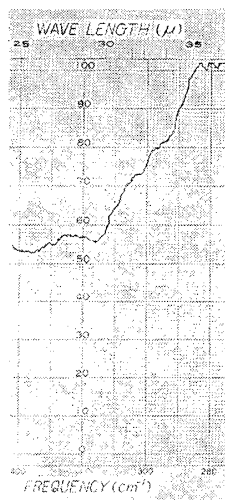
(b)



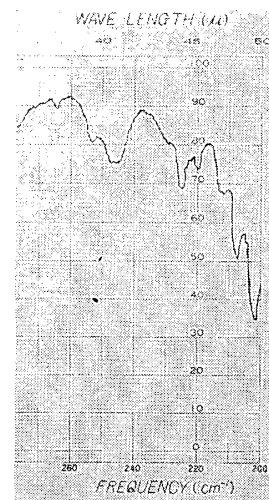
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 1. ヒノキ半径面の赤外吸収スペクトル.

法, KBr 錠剤法による微細な木片あるいは木粉の結果が R. H. MARCHESSAULT らの研究^{24) 25)}に見出され, NMR 吸収については T. SWANSON らがレーヨン, 木綿の他に木材(樹種不明)についてもふれ²⁶⁾, その使用の可能性を示している。したがってここでこれらの方法を木材そのものに適用し, 木材と水との作用, 力あるいは熱などによる木材の変化を分子構造の面から追求し, 木材加工処理上の基礎を基本的な分子構造と関係づけて確立しようと思いつた。

このためにはまずこれらの方法を木材に適用して吸収線を得るためにはどのような試片まで用いることができるかといった問題を解決しなければならない。ここにその解答の一部になると思われるごく予備的なデータを得たので資料として提供する。

実験方法およびその結果

(I) IR 吸収曲線

(i) 供試材料：手鉋によりできるだけ薄く削られた気乾状態ヒノキの半径面(厚さ約 25μ , 繊維方向長さ約 30 mm, 幅約 10 mm) およびポリエチレンに包埋(処理温度約 120°C)した木粉(ヒノキ, ブナ混入)。

(ii) 測定機：ヒノキ半径面の測定には日本分光製回折格子赤外分光光度計 402G (double beam, 格子 4 段切換えて $4000\sim 200\text{ cm}^{-1}$ 測定可能) および木粉の測定には日立遠赤外分光光度計 FIS-1 (double beam, 格子切換えて $500\sim 60\text{ cm}^{-1}$ 測定可能) を用いた。

なお測定はすべて恒温恒湿室中で行なわれた。

(iii) 実験結果：ヒノキの半径面における結果を Fig. 1 (a)~(f) に, 木粉の結果を Fig. 2 に示す。この実験では試料の透過が十分でなく, 試料のない方の光路に絞りをを用いたため図中の透過率は絶対値を示すものではない。

Fig. 1 (a)~(c) における $4000\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ の各吸収線の位置は上記 MARCHESSAULT ら²⁴⁾における western red cedar のものと非常によく似ている。ただ本実験の場合は木材の薄片をそのまま用いているために散乱により短波長での透過が弱く, 全体として短波長に行くにしたがい透過率の低い曲

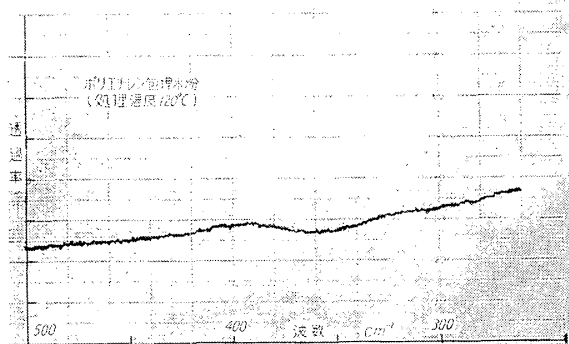


Fig. 2. 木粉の赤外吸収スペクトル.

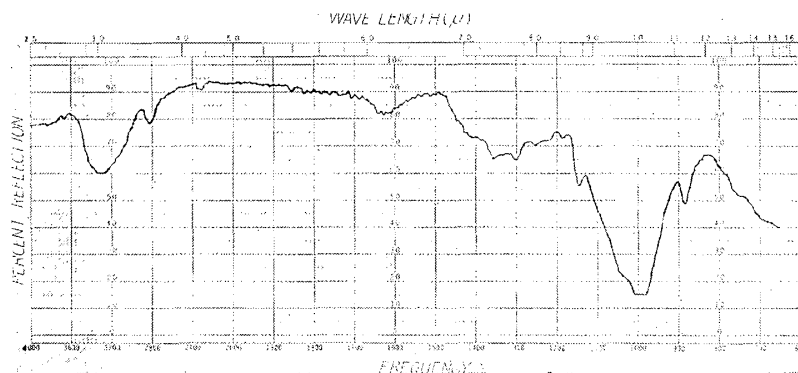


Fig. 3. セロファンの反射赤外スペクトル.

線が得られている。

$1000\sim600\text{ cm}^{-1}$ の吸収線の位置は red cedar より western hemlock に近いものである。これらの原因については今後の一つの問題として残される。

またこの木材の吸収曲線と Fig. 3 に示したセロファンの IR 吸収曲線(分散系として NaCl プリズムを用いた日本分光製簡易赤外分光光度計 S-5B にて本実験と同時に反射法によつて測定したもの) を比べると $1800\sim1200\text{ cm}^{-1}$ における吸収線が木材の方が著しくかつ複雑である。このことよりこの範囲のものは主としてヘミセルロース, リグニンによる吸収と考えられ, この結果は MARCHESSAULT らのものとはほぼ一致する。

Fig. 1 (d)~(f) および Fig. 2 に示されるように $500\sim250\text{ cm}^{-1}$ における木材の吸収曲線はほぼ平坦で 400 cm^{-1} 近傍のものを除いては吸収線は認められず, $250\sim200\text{ cm}^{-1}$ に再び吸収線が現われる。後者の吸収はなお今後の研究によらなければならないが主として吸着水によるものと推測される。

(Ⅱ) NMR 吸収曲線

(i) 供試材料: イチョウ, ホオノキ, ヒノキ, ブナの気乾状態丸棒(径約 10 mm, 繊維方向長さ約 40 mm)。

(ii) 測定機: 日立製磁気共鳴分析計 MNB-3B を用い, 30Mc によりプロトン共鳴を磁場掃引時間15分にて測定。

測定はすべて恒温恒湿室中で行なわれた。

(iii) 実験結果: 実測された微分曲線を Fig. 4~7 に示す。これらにはポリエチレンの場合²⁷⁾のように鋭いピークと幅の広い山の部分が重なつて現われるが, 前者は吸着水によるもの, 後者は木材実質によるものと考えられる。

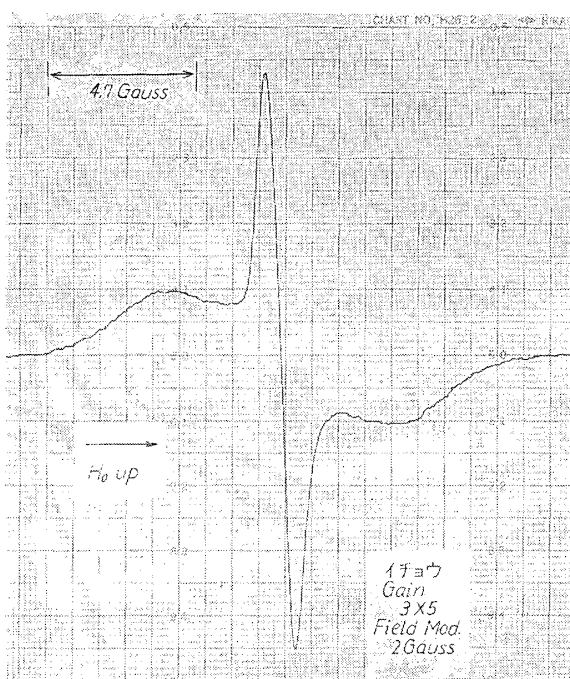


Fig. 4. イチョウの NMR 吸収における微分曲線.

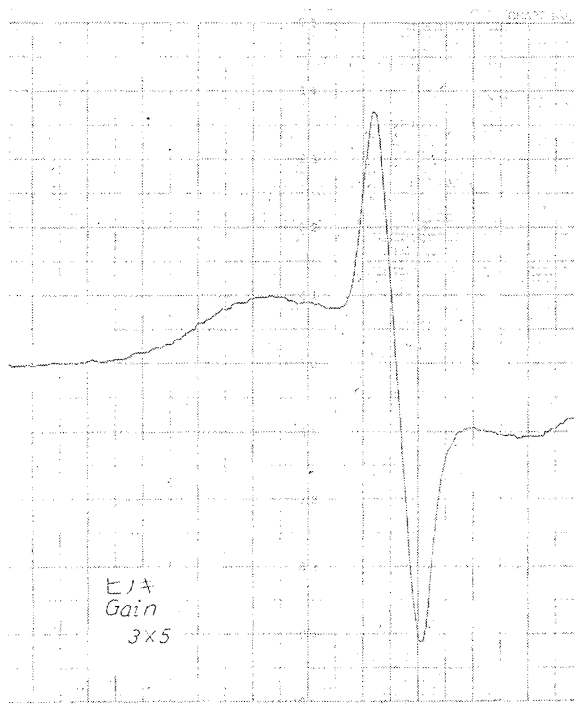


Fig. 5. ヒノキの NMR 吸収における微分曲線

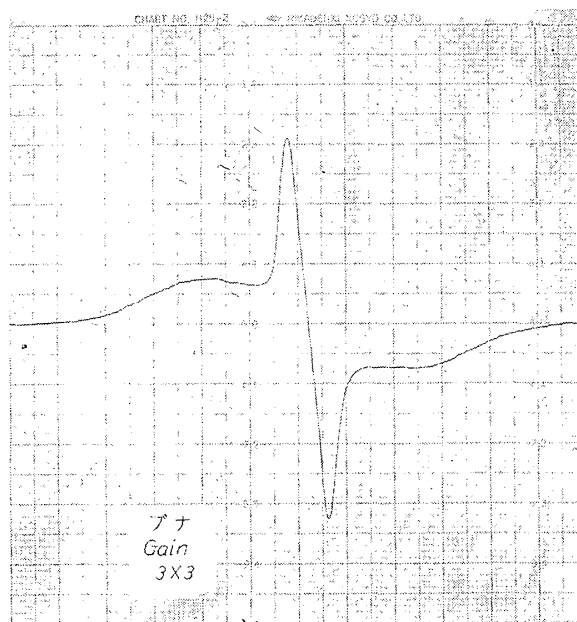


Fig. 6. ブナの NMR 吸収における微分曲線.

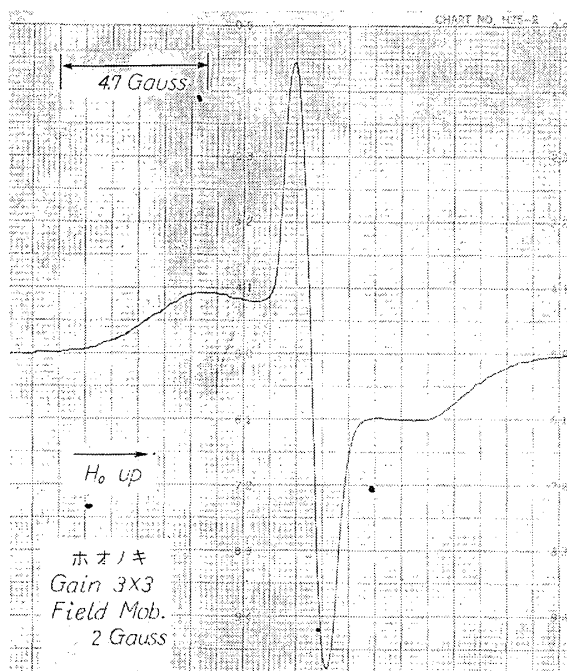


Fig. 7. ホオノキの NMR 吸収における微分曲線

吸収曲線の幅は同一分子内あるいは異分子に属するプロトンの磁気双極子間相互作用によるものであり、その広い狭いの差異は核の運動の速さの程度により、それを表示する一つの方法にピーク間隔 (maximum slope width) $\Delta H_{m.sl}$ があり、ピークの山と谷の間隔で示す。さらに吸収曲線の形を全体として把握し、理論的に構造を解析したり、曲線の形の変化を調べる上の必要性から二次能率 $\langle \Delta H^2 \rangle$ を求めることが多い。これは実測微分曲線を $f'(\Delta H)$ ($\Delta H = H - H_0$, H_0 は吸収曲線の中心磁場) とすれば

$$\langle \Delta H^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{\int (\Delta H)^3 f'(\Delta H) d(\Delta H)}{\int (\Delta H) f'(\Delta H) d(\Delta H)}$$

にて与えられ、実測曲線より図式積分にて求められる。われわれのイチョウ、ホオノキ、ヒノキ、ブナの $\Delta H_{m.sl}$, $\langle \Delta H^2 \rangle$ を Table 1 に示す。常温における木材実質のこれらの値は T. SWANSON らの値に近く、低温におけるポリエチレンの場合²⁷⁾²⁸⁾に比べ小さいから、木材中のプロトンは比較的運動しやすい状態にあると考えてよいであろう。

Table 1. 二三の樹種の NMR 吸収におけるピーク間隔と二次能率

樹 種	$\Delta H_{m.sl}$ (Gauss)		$\langle \Delta H^2 \rangle$ (Gauss ²)
	木材実質と考えられるもの	吸着水と考えられるもの	木材実質と考えられるもの
イチョウ	7.3	1.0	6.3
ホオノキ	6.8	1.0	6.4
ヒノキ	7.7	1.5	8.6
ブナ	7.3	1.4	8.2

お わ り に

以上の実験より木材の IR 吸収および NMR 吸収曲線が比較的大試片でしかも割合容易に得られることが判明した。したがってこれらの解析や種々の物理的性質あるいは化学的処理との関連性が今後の新しい研究課題として大いに発展が期待される。

最後に測定機の使用を心よくお許し下さった日本分光、日立製作所の方々に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 山田正, 他: 木材研究 No. 9: 42 (1952), 同前 No. 11: 5 (1953), 日本林学会講演要旨集 (1953), 木材研究 No. 13: 224 (1954)
- 2) 山田正, 他: 木材誌 7: 29 (1961)
- 3) 角谷和男: 木材研究 No. 29: 1 (1963)
- 4) WARDROP, A. B.: Tex. Res. J. 22: 22 (1952)
- 5) たとえば高分子実験学講座 2 (高分子の固体構造) 4, 5章, 東京 (1958)
- 6) LIANG, C. Y. *et al.*: J. Polym. Sci. 37: 335 (1959), *ibid* 39: 269 (1959), *ibid* 43: 71, 85, 101 (1960), *ibid* 59: 357 (1962), *ibid* A1: 1687 (1963)
- 7) MARRIAN, H. J. and J. MANN: J. Appl. Chem. 4: 204 (1954)
- 8) MARRIAN, H. J. and J. MANN: J. Polym. Sci. 21: 301 (1956)
- 9) MANN, J. and H. J. MARRIAN: Trans. Faraday Soc. 52: 481 (1956)
- 10) MARRIAN, H. J. and J. MANN: J. Polym. Sci. 27: 595 (1958)
- 11) ROWEN, J. W., F. H. FORZIATI and R. E. REEVES: J. Am. Chem. Soc. 73: 4484 (1951)
- 12) TSUBOI, M.: J. Polym. Sci. 25: 159 (1957).
- 13) 福原節雄: 高分子と水討論会要旨: 21 (1961)
- 14) HIGGINS, H. G., C. M. STEWART and K. J. HARRINGTON: J. Polym. Sci. 51: 59 (1961)
- 15) SAKSENA, B. D., K. C. AGARWAL and G. S. JAUHRI: J. Polym. Sci. 62: 347 (1962)
- 16) HURTUBISE, F. G.: TAPPI 45: 460 (1962)
- 17) SMITH, J. K., W. J. KITCHEN and D. B. MUTTON: J. Polym. Sci. C 2: 499 (1963)
- 18) HERITAGE, K. J., J. MANN and L. ROLDAN-GONZALEZ: J. Polym. Sci. A1: 671 (1963)
- 19) MANN, J.: Proceeding of Wood Chemistry Symposium held in Montreal, Canada, August 1961: 91 (1962)
- 20) 小田島晟: 物性論研究 3: 524 (1958)
- 21) ODAJIMA, A.: J. Phys. Soc. Japan 14: 308 (1959).
- 22) SASAKI, M., T. KAWAI, A. HIRAI, T. HASHI and A. ODAJIMA: J. Phys. Soc. Japan 15: 1652 (1960)
- 23) BLAND, D. E., and S. STERNHELL: Nature 187: 985 (1962)
- 24) LIANG, C. Y., K. H. BASSETT, D. A. MCGINNES and P. H. MARCHESSAULT: TAPPI 43: 1017 (1960)
- 25) MARCHESSULT, R. H.: Proceeding of Wood Chemistry Symposium held in Montreal, Canada, August 1961: 107 (1962)
- 26) SWANSON, T., E. O. STEJSKAL and H. TARKOW: TAPPI 45: 929 (1962)
- 27) WILSON, C. W. and G. E. PAKE: J. Polym. Sci. 10: 2122 (1953)
- 28) NEWMAN, P.: J. Chem. Phys. 18: 1303 (1950)