

|         |                               |
|---------|-------------------------------|
| 氏名      | 佐 道 健<br>さ どう たけし             |
| 学位の種類   | 農 学 博 士                       |
| 学位記番号   | 論 農 博 第 1 号                   |
| 学位授与の日付 | 昭 和 35 年 9 月 27 日             |
| 学位授与の要件 | 学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当       |
| 学位論文題目  | 木材ヘミセルロースの吸湿に関する研究<br>(主 査)   |
| 論文調査委員  | 教 授 梶 田 茂 教 授 館 勇 教 授 杉 原 彦 一 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

木材の物理的性質はその組織学的構造と、それを構成する化学的成分およびその存在状態と密接な関係があるが、本論文は木材ヘミセルロースの吸湿を取り扱ったもので4章からなっている。

第1章では木材ヘミセルロースの定義と構造について述べ、またセルロースにおいて特に吸湿性と密接な関係にある accessible part が木材中にあるかどうかのような構成成分よりなり、またそれがヘミセルロースとどのような関係にあるかを記述している。ヘミセルロースは2～3の多糖類の混合物で原木の樹種、単離方法によって量比を異にし、吸湿性研究の一段階としては、再現性の得られる単離膜状試料が用いられるべきであると力説している。

ヘミセルロースを構成するおのおのの多糖類はおおむね単糖類が鎖状に結合した鎖状高分子で、セルロースにきわめて似た構造をもち、それぞれ親水性のOH基をもっている。特に異なる点は重合度と結晶性である。著者はブナ材ヘミセルロースの X 線的研究によって特に単離膜試料では結晶構造を有し、ネットワーク構造をもち、分子鎖間は二次結合によることを明らかにし、それには水酸基が主役を演じているものと推論している。吸着挙動を支配する因子は主として水分子を吸着する吸着点の数および水分子との吸着エネルギーであるとしている。

実験の結果ヘミセルロースの accessible part は木材中では19～33%を占め、この量は広葉樹材では75%、針葉樹材では35%がペントザンからなることを明らかにしている。

第2章ではヘミセルロースによる水分子の吸着について述べ、吸着特性を実証的に明らかにするため吸湿量、吸湿等温線、吸着熱および膨潤量を測定し得られた数値からヘミセルロースの吸着点の状態を明確にし、木材およびセルロースの場合との比較研究を行なっている。

ヘミセルロースにあっては結晶構造をとる場合においても無限膨潤をすることはセルロースの結晶領域と異なるところであり、これはヘミセルロースの分子鎖間結合がセルロースのそれに比較して弱いことを示すものとしている。

単離したヘミセルロースの吸湿能力は、木材のその1.8~2.5倍であるが、木材中に存在するヘミセルロースは、木材を構成する他の成分との間に何等かの結合が存在し、ヘミセルロースの高い吸湿能力が制限されるものと推論している。

ヘミセルロースおよびセルロースの吸着等温線を吸着式を用いて解析した結果、ヘミセルロースの高い吸湿能力は吸着点の数（吸着表面積）が大であることによるものであり、ヘミセルロースの吸着点の数、吸着エネルギー分布状態は、セルロースの非結晶領域のそれらとほぼ一致することを明らかにした。

ヘミセルロースは水分子を吸着することによって絶乾付近では吸着水の液相での容積の約60%、含水率20%付近では吸着水の液相での容積の約90%に相当する容積増加を示し、極限においては溶解することを実証している。

第3章ではヘミセルロースの吸湿現象を時間的因子を入れた動的立場から考察している。著者はヘミセルロースは吸湿に際してヘミセルロースネットワークの変形を行なうことから、吸湿挙動を時間的に検討する場合には、その変形速度を考慮すべきことを力説している。実験の結果によればヘミセルロース水蒸気系の拡散は含水率20%以下では不定常流の場合は Non-Fick 型拡散であることを明らかにし、定常流による水分子移動では拡散係数の値は平均含水率の増加により、また温度上昇により増大することを認め Fick 型吸湿であることを明らかにしている。またヘミセルロース中の水分子の活性化エネルギーの値が空気中における水蒸気拡散の活性化エネルギーの値より著しく大きいのは、ヘミセルロース中の水分子移動が蒸気圧勾配による分子ネットワーク中の空隙での拡散ではなく、他の機構に基づくものとし、ヘミセルロースの活性化エネルギーの値は化学結合ではないが、何等かの型の分子間の結合、分離を伴っていることを示唆するものとしている。

第4章ではヘミセルロースの吸湿性に及ぼす履歴の効果について述べている。実験に基づき吸着等温線を検討した結果、ヘミセルロースにおいても木材と同様に再現性のあるヒステシスループを認め、吸脱着比は低関係湿度においては1.4であり、関係湿度が増加するとともに減少し、関係湿度50%以上では1.1ではほぼ一定の値を示し、木材とはやや異なることを明らかにしている。また膨潤ヒステシス実験の結果、容積変化は含水率20%以上では吸湿過程と脱着過程とは一致するが、それ以下ではその容積は吸湿過程にあるものが脱着過程にあるものより小である。これは脱着時にはネットワーク変形が低含水率では水分子の離脱に対しておくれることを意味し、Smith, White および Eyring の膨潤系ヒステシス理論の妥当性を示すものである。

## 論文審査の結果の要旨

木材の物理的性質はその組織学的構造と、それを構成する化学成分、およびその存在状態に密接な関係がある。木材は種々の細胞よりなり、また細胞はセルロース、リグニン、ヘミセルロースなどによって構成されている。これらの物質はそれぞれの物理的性質をもち、木材がこれらの物質によって構成されている以上、木材はこれらの量、存在状態組み合わせなどによって種々の性質を示すものと考えられる。それゆえ、木材の物理的性質を究明するためには、木材を構成する成分の物理的、化学的性質とその量および木材中における存在状態の物理的意義について知ることが必要である。

木材の物理的性質のうち最も重要なものの一つである吸湿性に関しても同様なことがいえる。木材構成

成分のうちセルロース、リグニンの吸湿性に関する研究は古くから行なわれ、多くの業績が公表せられているが、ヘミセルロースについてはきわめて少ない。かかる事情のもとにおいて、本論文は再現性あるヘミセルロースの吸湿特性を明らかにしたものである。

単離したヘミセルロースがX線的に結晶構造をとる膜状試料では吸湿挙動において再現性があり、無限膨潤をすることを認め、セルロースの結晶領域と異なる点、ヘミセルロースの分子鎖間の結合はセルロースのそれに比較して弱いことを明らかにした点は注目に値する。

単離したヘミセルロースの吸湿特性を明らかにするために、多くの精細な実験によって吸湿量、吸湿等温線、吸着熱および膨潤量を測定し、ヘミセルロースの吸着点の状態を明確にし、単離ヘミセルロースの吸湿能力が木材のその 1.5~2.5 倍であり、木材中のヘミセルロースは木材を構成する他の成分との間に相互に何等かの結合が存在し、ヘミセルロースの吸湿能力の制限されることを見出した功績は大きい。

ヘミセルロースおよびセルロースの吸着等温線を吸着式を用いて解析し、ヘミセルロースの吸着点の状態はセルロースの非結晶領域における吸着点の状態と一致し、また両者の吸着エネルギーの分布も一致することを明らかにしたことはきわめて高く評価されてよいと考える。

定常流および不定常流におけるヘミセルロース中の水分子の移動機構を明らかにし、拡散の活性化エネルギーを検討し、その値の大きいことからヘミセルロース中の水分子の移動は蒸気圧勾配によらず、水分傾斜に基づく吸着点間の水分子の跳躍であり、拡散係数は温度および含水率の増加とともに増大することを明らかにした。またヘミセルロースの吸湿における履歴効果を究明し、木材のそれとやや異なる点を明らかにした。これらの功績は高い価値をもつものとする。

以上のように、本論文は木材の吸湿特性および膨潤機構に重要な役割をもつヘミセルロースの吸湿に関して、幾多の新知見を加えたもので、農学博士の学位論文として価値あるものと認める。

---

## 〔主論文公表誌〕

### 第1章

- 第1節 京都府立大学学術報告 農学 第12号 (昭. 35)
- 第2節 木材学会誌 第2巻 (昭. 31) 第2号

### 第2章

- 第1節 京都府立大学学術報告 農学 第12号 (昭. 35)
- 第2節 京都府立大学学術報告 農学 第12号 (昭. 35)
- 第3節 木材学会雑誌 第6巻 (昭. 35) 第6号
- 第4節 A 京都府立大学学術報告 農学第11号 (昭. 34)
- 第4節 B 木材学雑誌 第2巻 (昭. 31) 第6号

### 第3章

- 第1節 A 木材学雑誌 第4巻 (昭. 33) 第4号
- 第1節 B 木材学雑誌 第6巻 (昭. 35) 第6号
- 第2節 木材学雑誌 第6巻 (昭. 35) 第2号
- 木材学雑誌 第6巻 (昭. 35) 第6号

#### 第4章

第1節 木材学雑誌 第6巻(昭. 35) 第6号

第2節 木材学雑誌 第5巻(昭. 34) 第6号

〔参 考 論 文〕

な し