

木材による *o*-メチロールフェノールの吸着
o-メチロールフェノールの吸着量と
木材の膨潤度との関係

大 黒 昭 夫⁽¹⁾

Akio ÔKURO: Adsorption of *o*-Methylphenol on Wood Surface.
Relation between amount of adsorbed *o*-methylphenol and relative
swelling of wood

要 旨: エゾマツ (*Picea jezoensis* CARR.) 辺材を4種の非水液体: *n*-ブチルアルコール(外部膨潤容積比 13.5), *n*-プロピルアルコール(同 45), アセトン(同 63), エチルアルコール(同 83) および水(同 100) により膨潤させた後, 膨潤溶媒をベンゼンに置換し, *o*-ハイドロキシベンジルアルコール(*o*-メチロールフェノール)をベンゼン溶液より吸着させ, 吸着質の吸着量と木材の膨潤度との関係について検討し, 次のような結果を得た。(1) 吸着経過曲線(Fig. 8, 9)において, 吸着質はいわゆる1次反応形式で吸着がおこなわれることを示した。(2) 吸着等温線(Fig. 12~16)において, Langmuir plot は直線を与え, 吸着質は単分子層で木材表面に吸着されているものと考えることができる。(3) Langmuir plot から決定した飽和吸着量 b は, 木材の膨潤度が高くなると大きくなり, *o*-メチロールフェノールの吸着は木材の内部膨潤表面と密接な関係があるといえる。

1. 結 言

木材とフェノール樹脂の結合を明らかにする一手段として, すでに木材によるレゾールタイプのフェノール樹脂の吸着について報告²⁾した。

フェノール樹脂は反応生成物である数種類のメチロールフェノールのほかに, メチルアルコール, 水, 触媒の NaOH, および未反応のフェノール, ホルムアルデヒドなどから構成され, それぞれが木材との間に複雑な相互作用を有していると考えられる。メチロールフェノールは, 木材の表面に到達したのち接着に有効な結合を形成することができるが, このメチロールフェノールと木材との結合に関する詳細な知見をうるには, このような樹脂を用いた実験では困難であると考えられる。このため, メチロールフェノールの単体として容易に入手できる *o*-メチロールフェノールを用いて, 木材の膨潤度が *o*-メチロールフェノールの吸着に及ぼす影響について検討をおこなった。

水による木材の膨潤において, 繊維飽和点までの含水率と容積膨潤率はほぼ直線関係を示すことから, 木材内部表面における活性吸着点の増加と外部膨潤容積の増大とは比例関係があるといえる。また一般的にこの関係は, 非水液体による木材の膨潤にもあてはまると考えられる。以上のことから, 木材の膨潤を示す量としては, 水による膨潤量を100とした場合の各種膨潤剤による膨潤量の割合を示した外部膨潤容積比の値を用いた。

この研究をおこなうにあたり, 助言と指導をいただいた当研究室室長岩下 睦技官, 高木 純技官および, 木材試料の製作をしていただいた強度研究室田中辰五郎技官に感謝いたします。

2. 実験方法

2.1 実験試料

2.1.1 木材試料の調整と膨潤方法

エゾマツ (*Picea jezoensis* CARR.) 辺材 (気乾比重 0.45) を木口面 2.5mm 角, 繊維方向 5 mm に切断したものを, あとにのべる分光分析の妨害になる樹脂などを除くために, ソックスレー抽出器を使用して水, アルコール・ベンゼン混液 (容積比 1:2) の順に約 10 時間ずつ抽出した。抽出後溶媒を常温で揮発させ, さらに真空下で溶媒を除去した。この試料を次のような方法で膨潤させた。

膨潤度 (0) (a) 加熱乾燥: 試料約 0.5g (全乾換算) を秤量管にとり精秤後, 105°C の恒温器で 48 時間加熱乾燥した。(b) 真空乾燥: 同様に試料を秤量管にとり精秤後, 五酸化リン上で恒量となるまで真空乾燥した (2~3 mmHg で約 1 週間要した)。この試料をさらに 105°C で 48 時間加熱乾燥したとき, 2.7% の減量を示した。

膨潤度 (13.5~83) 非水液体による膨潤: 膨潤剤としては次のものを用いた。各膨潤剤の膨潤度は STAMN⁴⁾の報告によった。

膨 潤 度	13.5	n-ブチルアルコール
"	45	n-プロピルアルコール
"	63	アセトン
"	83	エチルアルコール

膨潤は真空下で十分乾燥した木材試料約 0.5g を秤量管にとり, 精秤後それぞれの膨潤剤を加え, 減圧処理して十分注入し常圧にもどして約 1 週間室温下に放置しておこなった。膨潤処理後, 膨潤剤は約 1 週間を要してベンゼンに溶媒置換をおこない, それぞれの膨潤度を保持させた。また 105°C で 48 時間加熱乾燥した試料も, 同様の方法で膨潤させた。

膨潤度 100 のものについては, 水で飽和させたものと, ベンゼンに溶媒置換したものの 2 種類を用意した。(a) 加熱または真空乾燥した試料を前と同様の方法で水で膨潤させた。(b) 水で膨潤させた試料をエチルアルコールを経てベンゼンに溶媒置換した。

2.1.2 o-メチロールフェノール (OMP)

吸着質の o-メチロールフェノールは, 市販特級品をベンゼンから再結晶した後, 水溶液またはベンゼン溶液として用いた。Fig. 1 にその構造式を示した。

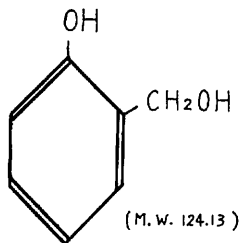


Fig. 1 o-メチロールフェノールの分子構造
Formula of o-methylolphenol.

2.1.3 溶 媒

本実験で用いた各種溶媒は, すべて市販特級品をそのまま用いた。

2.2 吸着実験方法

2.2.1 吸着用アンプルの洗じょう

吸着実験に用いた 50cc 容アンプルは, 重クロム酸カリウム・硫酸混液で約 4 時間熱処理後水洗し, さらにチオ硫酸ナトリウムの 0.1% 水溶液で酸を除き, 水洗後, 15 分間水蒸気洗じょうしたものを乾燥して用いた。

2.2.2 吸 着

吸着は $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ でおこなった。吸着量は初濃度および所定時間経

過後の濃度から、あとにのべる式 (1) より求めた。

膨潤処理した試料 (膨潤度 0 のものを除く) は、水またはベンゼンで飽和されて湿潤状態となっており、溶媒の蒸発による試料の乾燥をさけるため、少量の水またはベンゼンのはいつているアンプル中に試料を移した。このアンプルに濃度既知の *o*-メチロールフェノールの水溶液またはベンゼン溶液 30 cc をピペットで加え、よくかき混ぜた後ただちにその 10cc をピペットでとり、これを初濃度の測定に供した。膨潤度 0 の試料には 20cc の溶液を加え、初濃度の測定はおこなわなかった。溶液が水溶液の場合、アンプルはそのまま溶封し、ベンゼン溶液の場合は、アンプルをドライアイス・メタノール浴中で深冷後溶封した。このアンプルを 20°C の恒温水槽中にととき振とうしながら所定時間保持した。所定時間経過後アンプルをあげ、溶液 10cc をピペットでとり濃度の測定に供した。

2.3 *o*-メチロールフェノールの濃度

の測定

o-メチロールフェノールは、Fig. 2 に示すような紫外吸収スペクトルを示すので、275 mμ ににおける吸光度を、日立 101 型分光光度計で測定して濃度を決定した。Fig. 3 に濃度と吸光度の検量線を示した。検量線からもわかるように、*o*-メチロールフェノールの濃度が 4~5 mg/100cc の場合が吸光度測定の精度がよい濃度であるので、濃度測定の場合は、測定試料をピペット・メスフラスコを使用して、4~5 mg/100cc の濃度になるよう希釈した。しかし、ベンゼン溶液の場合、ベンゼンの吸収と *o*-メチロールフェノールの吸収が重なるので、試料溶液からベンゼンを揮発させ、さらに真空中で完全に除去後、水溶液として測定に供した。

2.4 吸着量の計算法

吸着量は次式によって求めた。

$$\frac{M_0 \cdot (C_0 - C)}{X \cdot (1 - C)} = G \quad (\text{g/g}) \cdots (1)$$

G は吸着媒 (木材) 1 g あたりに吸着された

吸着質 (*o*-メチロールフェノール) の重量 (g),

M_0 は溶液の重量 (g),

C_0 は溶液の初濃度 (g/g),

C は溶液の平衡濃度 (g/g),

X は吸着媒の全乾重量 (g),

である。

前にものべてあるように、吸着質の所定量を含

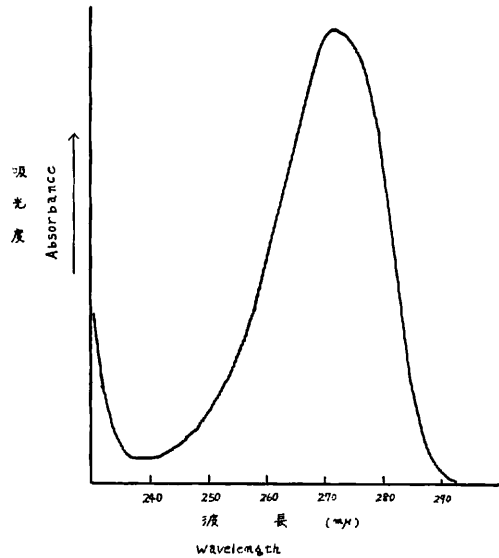


Fig. 2 *o*-メチロールフェノールの
紫外吸収スペクトル
Ultraviolet spectra of *o*-methylolphenol.

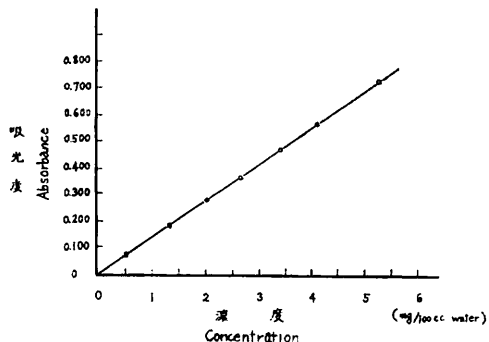


Fig. 3 検量線
Calibration curve. *o*-methylolphenol
concentration vs. absorbance at 275 mμ.

むように、あらかじめ調整した溶液（濃度 C_{00} ）30cc を吸着媒に加えるが、このとき吸着媒に付着している溶媒 ϵ g（水あるいはベンゼン）によって濃度が変化する。したがって、よくかきまぜた後、ただちに 10cc をピペットで採取して、あらためて初濃度 C_0 を決定する。 C_{00} が C_0 に変化したのは溶媒量の変化によるものと考え、溶液の量を次式によって計算で求めた。なお液体の採取はすべてピペットでおこなっているが、濃度、その他すべて重量で処理しているので、容積に比重を乗じて重量になおした。比重（ r ）は水および水溶液の場合は $r=1,000$ 、ベンゼンおよびベンゼン溶液の場合は $r=0.878$ とした。

$$C_0 = \frac{30 \cdot r \cdot C_{00}}{(30 + \epsilon) r} \dots\dots\dots (2)$$

$$M_0 = (20 + \epsilon) r \dots\dots\dots (3)$$

(2), (3) 式より

$$M_0 = \frac{30 \cdot r \cdot C_{00}}{C_0} - 10 \cdot r \dots\dots\dots (4)$$

3. 実験結果と考察

3.1 吸着速度

加熱および真空乾燥試料（膨潤度 0）、水膨潤試料（100）の *o*-メチロールフェノールの水溶液からの吸着経過を、それぞれ Fig. 4, 5, 6 に示した。また加熱乾燥試料（0）、アセトン膨潤試料（63）、水膨潤試料（100）の *o*-メチロールフェノールのベンゼン溶液からの吸着経過を、それぞれ Fig. 7, 8, 9 に示した。*o*-メチロールフェノールの初濃度は、0.49~0.51g/100cc の範囲である。

o-メチロールフェノールの水溶液からの吸着の場合、加熱乾燥試料ではほぼ24時間で平衡に達しているのに対し、真空乾燥試料の平衡時間は約 48 時間である。これは乾燥条件の差による影響と考えられる。また水膨潤試料の平衡時間は約 15 時間で、乾燥試料にくらべて短時間で平衡に達する。これは乾燥試料における吸着が、木材中への水の拡散速度によって律速されるのに対し、すでに膨潤した空けきが水で満たされている試料では、木材実質間の水の中への *o*-メチロールフェノール拡散速度に律速されているためと考えられる。

o-メチロールフェノールのベンゼン溶液からの吸着の場合、加熱乾燥試料の見かけの平衡時間は約 2 時

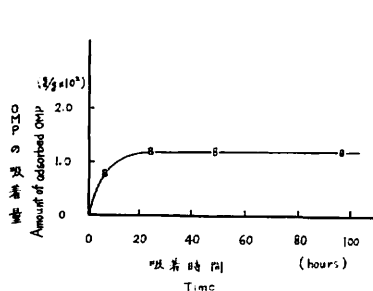


Fig. 4 吸着経過曲線

Rate of adsorption, *o*-methylolphenol from water solution on oven-dry sample (Relative swelling 0).
Initial concentration : 0.51g/100cc.

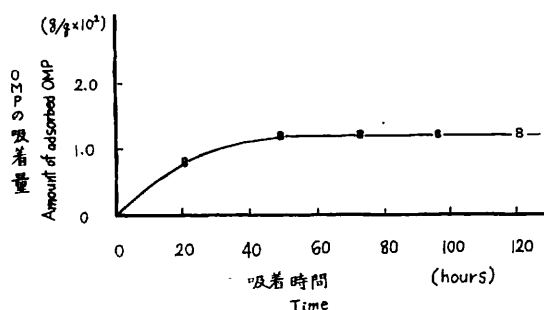


Fig. 5 吸着経過曲線

Rate of adsorption, *o*-methylolphenol from water solution on vacuum-dry sample (Relative swelling 0).
Initial concentration : 0.50g/100cc.

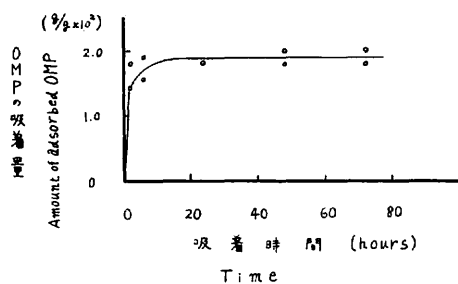


Fig. 6 吸着経過曲線

Rate of adsorption. *o*-methylolphenol from water solution on water-swollen sample (Relative swelling 100). Initial concentration: 0.49g/100cc.

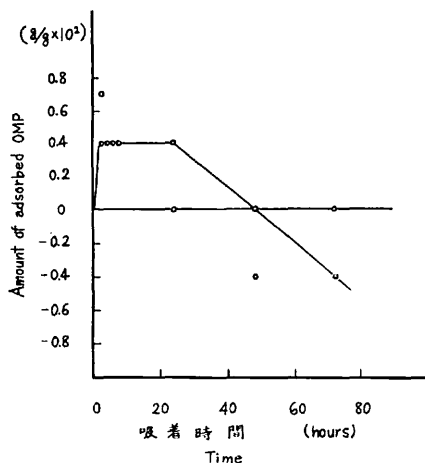


Fig. 7 吸着経過曲線

Rate of adsorption. *o*-methylolphenol from benzene solution on oven-dry sample (Relative swelling 0). Initial concentration: 0.50g/100cc.

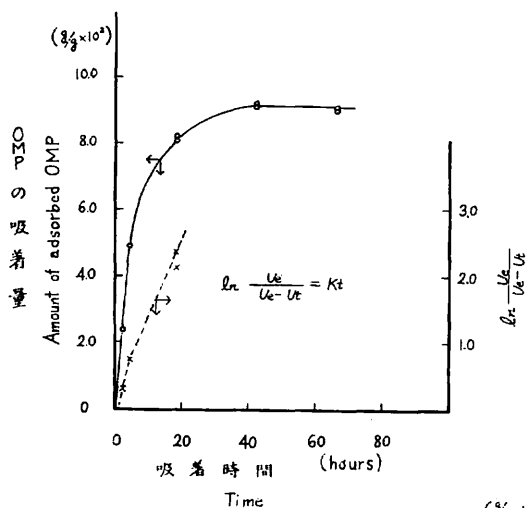


Fig. 8 吸着経過曲線と吸着速度式の検定

Rate of adsorption. *o*-methylolphenol from benzene solution on acetone-swollen sample (Relative swelling 63). Initial concentration: 0.50g/100cc, and examination of the equation (6).

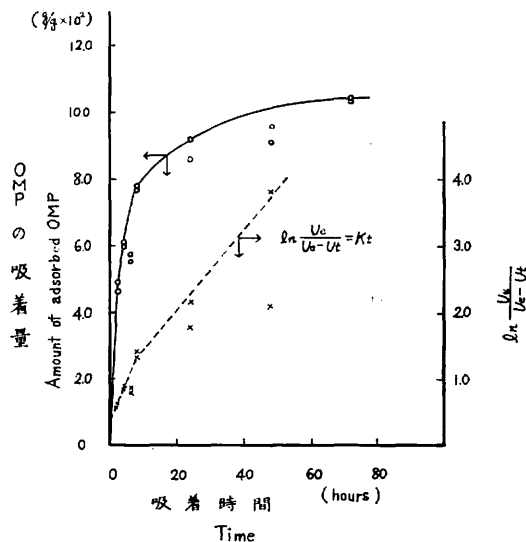


Fig. 9 吸着経過曲線と吸着速度式の検定

Rate of adsorption. *o*-methylolphenol from benzene solution on water-swollen sample (Relative swelling 100). Initial concentration: 0.50g/100cc, and examination of the equation (6).

間で、その後木材中へのベンゼンの吸収がすすむにつれて負吸着を示すようになり、溶媒の吸収による平衡濃度への影響があらわれている。またアセトン膨潤試料ではほぼ 40 時間で平衡に達するが、さらに膨潤度の大きい水膨潤試料では、72 時間後でも完全な平衡に達していない。

このように、膨潤がすすむにつれて平衡時間が長くなるのは、次のような理由によるものと考ええる。膨潤によって吸着点の数は増加するが、より多孔性となるため吸着質が吸着点の近くまで拡散するのに、より多くの時間を要するようになるためである。したがって、膨潤度の高いものほど、拡散による律速性が大になると考えられる。

さて、一般に平滑表面への吸着質の吸着が吸着質の溶液中での拡散速度と、表面における吸着と離脱の平衡時間のみによると仮定した場合、吸着が一次反応形式でおこなわれ、次式で示すことができる。

$$-\frac{dU_t}{dt} = k(U_e - U_t) \dots \dots \dots (5)$$

U_e は平衡吸着量、 U_t は t 時間後の吸着量、 k は速度定数である。(5) 式を変形した (6) 式のプロットを作り、これらのデータにおいてこの速度式が成立するかどうか検討した。

$$\ln \frac{U_e}{U_e - U_t} = kt \dots \dots \dots (6)$$

データから (6) 式左辺を計算し、 t に対してプロットしたものを Fig. 8, 9 の中に破線で示した。

その結果、アセトン、水膨潤試料とも 4～8 時間を境とする 2 つのほぼ直線部分が得られ、吸着初期の方が勾配の大きい直線となっている。また、両試料とも直線は原点を通らず、速度式と一致しない。これは木材内部表面において、*o*-メチロールフェノールの比較的近づきやすい部分への吸着と、それにつづく拡散が困難な表面への吸着と 2 つの吸着の過程が考えられることと、木材内部表面のフェノール性物質の選択的吸着も考えられ、単純な速度式では示すことができない。木材試料のように多孔性の吸着媒の場合、その平衡時間は数時間から数十時間かかり、その吸着のプロセスは (5) 式で示されるように単純ではないと考えられる。

3.2 吸着等温線

加熱乾燥試料 (膨潤度 0)、水膨潤試料 (膨潤度 100) の *o*-メチロールフェノールの水溶液からの吸着等温線を、それぞれ Fig. 10, 11 に示した。吸着平衡時間は 48 時間である。

加熱乾燥試料では平衡濃度 0.6g/100g で飽和吸着量に達し、その時の吸着量は木材 1g あたり $1.2 \sim 1.5 \times 10^{-2}$ g である。水膨潤試料では平衡濃度が 0.8g/100g になっても、等温線はほぼ直線的に増加しつづけている。

膨潤度 13.5～100 の試料の *o*-メチロールフェノールのベンゼン溶液からの吸着等温線を Fig. 12, 13, 14, 15, 16 に示した。吸着平衡時間は膨潤度 100 のものが 72 時間、その他の試料は 48 時間である。

これらの試料の吸着等温線はいずれも飽和に達せず、またベンゼン溶液からの吸着にくらべて、水溶液からの吸着は低い吸着量を示している。水溶液からの吸着の場合は、飽水された試料を使用しているため、木材内部表面の活性 OH 基の周囲には水が存在して、吸着質—水—OH 基の系を形成しており、ベンゼン溶液からの吸着の場合の、吸着質—ベンゼン—OH 基の系の場合より吸着熱が小さく、したがって、吸着された *o*-メチロールフェノールの脱着の確率が高いために平衡吸着量が小さくなるものと考えられる。

これらの吸着等温線は、BRUNAUER¹⁾らのいういわゆる I 型に属するもので、一応吸着が単分子層でお

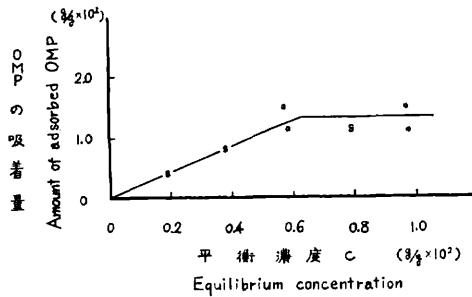


Fig. 10 吸着等温線

Adsorption isotherm. *o*-methylolphenol from water solution on oven-dry sample (Relative swelling 0).

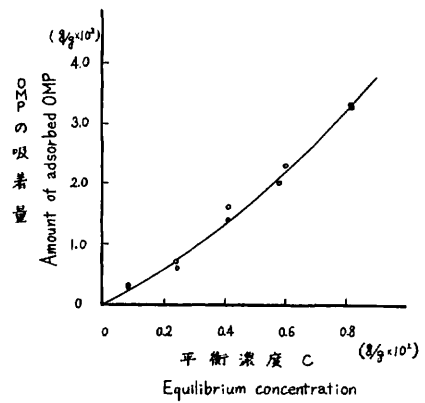
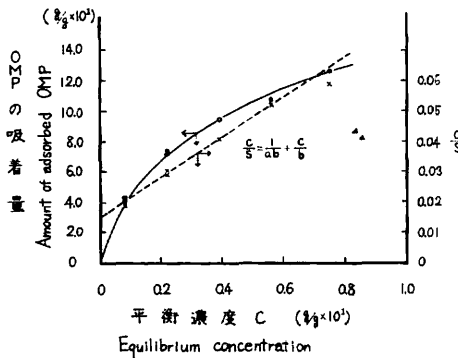


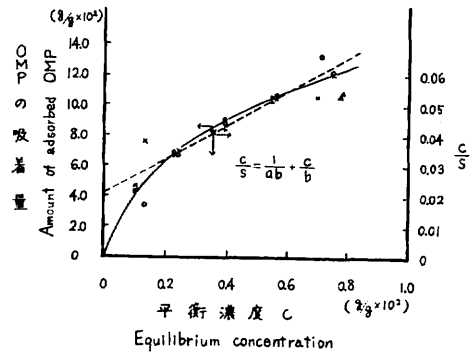
Fig. 11 吸着等温線

Adsorption isotherm, *o*-methylolphenol from water solution on water-swollen sample (Relative swelling 100).



Remark : Δ The value of oven-dry sample.

Fig. 12 吸着等温線とラングミュアプロット
Adsorption isotherm and Langmuir plot. *o*-methylolphenol from benzene solution on *n*-butyl alcohol-swollen sample (Relative swelling 13.5).

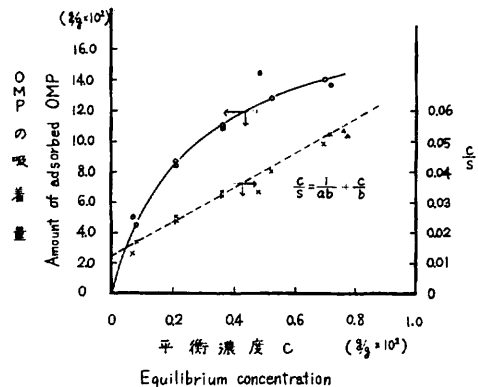


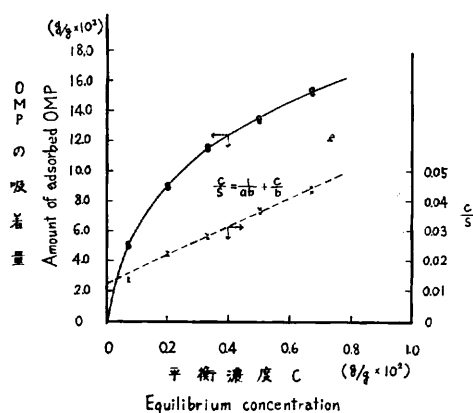
Remark : Δ The value of oven-dry sample.

Fig. 13 吸着等温線とラングミュアプロット
Adsorption isotherm and Langmuir plot. *o*-methylolphenol from benzene solution on *n*-propyl alcohol-swollen sample (Relative swelling 45).

Remark : Δ The value of oven-dry sample.

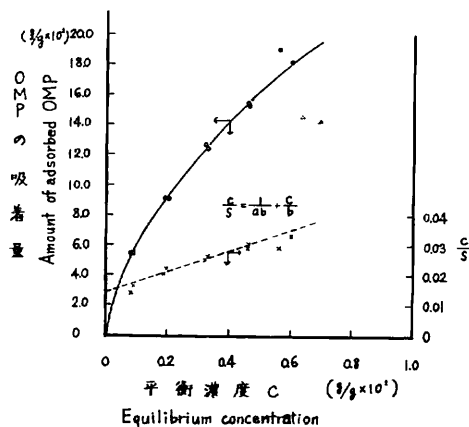
Fig. 14 吸着等温線とラングミュアプロット
Adsorption isotherm and Langmuir Plot. *o*-methylolphenol from benzene solution on acetone-swollen sample (Relative swelling 63).





Remark : Δ The value of oven-dry sample.

Fig. 15 吸着等温線とラングミュアープロット
Adsorption isotherm and Langmuir plot.
o-methylolphenol from benzene solution
on ethyl alcohol-swollen sample (Relative
swelling 83).



Remark : Δ The value of oven-dry sample.

Fig. 16 吸着等温線とラングミュアープロット
Adsorption isotherm and Langmuir plot.
o-methylolphenol from benzene solution
on water-swollen sample (Relative swelling
100).

こなわれると考え、Langmuir 式によって検討を試みた。

$$S = \frac{a \cdot b \cdot C}{1 + a \cdot C} \dots \dots \dots (7)$$

Langmuir 式 (7) において、 S は平衡濃度 C における吸着量、 b は飽和吸着量、 a は表面における吸着の強さを示す定数である。この (7) 式を書きかえた (8) 式から、平衡濃度 C に対して、 S/C をプロットした Langmuir plot をそれぞれ、Fig. 12, 13, 14, 15, 16 の中に破線で示した。

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{C}{b} \dots \dots \dots (8)$$

この等温線から勾配 $1/b$ および、切片 $1/a \cdot b$ が求まり、 b および a を決定できる。

Fig. 12~16 において Langmuir plot はほぼ直線となり、一応単分子層吸着であると考えられる。

o-メチロールフェノールのベンゼン溶液からの吸着によって得られた吸着等温線が、Langmuir 式とかなり良い一致を示すのに対し、水溶液からの吸着等温線は、Langmuir plot が直線にならなかった。

3. 3 膨潤度と吸着量との関係

木材の膨潤度と*o*-メチロールフェノールの吸着量との関係を求めるため、膨潤度に対して Langmuir plot より求めた飽和吸着量 b の値をプロットしたものを Fig. 17 に示した。

これによると、木材の外部膨潤容積比である膨潤度が大きくなると *o*-メチロールフェノールの吸着量も大きくなり、一応の関係が認められる。木材の膨潤度はその内部膨潤表面の大きさを示しているので、*o*-メチロールフェノールのこの飽和吸着量から STAMM³⁾の式によって吸着表面積を計算してみた。

$$\frac{Sm \cdot N \cdot W}{M} = A \text{ (cm}^2\text{)} \dots \dots \dots (9)$$

A は吸着媒 1gあたりの吸着表面積 (cm²)、 Sm は吸着質分子 1 個の分子断面積 (cm²)、 M は吸着質分子の分子量 (g)、 N は Avogadro's number 6.02×10^{23} 、 W は吸着媒 1g に吸着された吸着質の重量 (g)

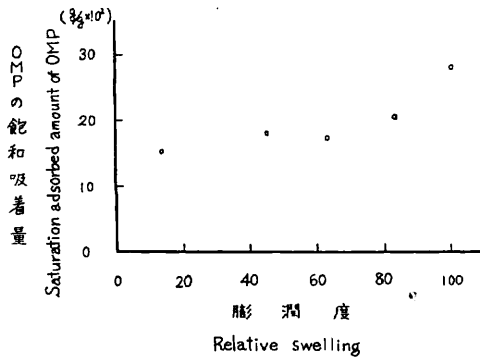


Fig. 17 膨潤度と飽和吸着量との関係
Relation between saturation adsorbed amount of *o*-methylolphenol (The value of *b* in Langmuir equation) and relative swelling.

これらの値はいずれも真空乾燥処理試料より低く、加熱処理による木材の結晶領域量の増大に基づく活性吸着点の減少によるものと考えられる。

したがって、*o*-メチロールフェノールの吸着は、木材の内部膨潤表面の状態と密接な関係があるといえる。

4. 摘 要

木材の膨潤度が、*o*-メチロールフェノールの吸着におよぼす影響について実験をおこなった。木材試料は、エゾマツ (*Picea jezoensis* CARR.) 辺材の木口面 2.5mm 角、繊維方向 5mm のものを、ソックスレー抽出器で水、アルペン混液により樹脂分などを抽出したものをを用いた。

木材の膨潤は次のようにしておこなった。

膨潤度 (0) : (a) 105°C, 48 時間の加熱乾燥。(b) 五酸化リン上, 2~3 mmHg の真空乾燥。

膨潤度 (13.5~83) : 真空乾燥試料を次の 4 種の非水液体で膨潤した後、ベンゼンで溶媒置換をおこない所定の膨潤度を保持した。

n-ブチルアルコール (13.5)

n-プロピルアルコール (45)

アセトン (63)

エチルアルコール (83)

膨潤度 (100) : (a) 加熱または真空乾燥した試料を水で膨潤した。(b) 水で膨潤した試料をエチルアルコールを経てベンゼンに溶媒置換し、無水膨潤試料とした。

吸着された *o*-メチロールフェノールの量は、吸着前後の *o*-メチロールフェノールの濃度差から決定した。濃度は *o*-メチロールフェノールの水溶液における 275mμ の紫外部吸収を利用して測定した。

吸着条件は次のとおりである。0.5g の試料を 20cc の *o*-メチロールフェノールの水溶液またはベンゼン溶液の中に、48 時間または 72 時間浸漬した。

得られた結果は次のとおりである。

である。ここで、*o*-メチロールフェノールの分子断面積は実験的に求められていないので、近似値としてフェノールの $24.0 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ を用いた。その結果、木材全乾重量 1g について膨潤度 13.5 の試料の吸着表面積は $1.75 \times 10^6 \text{cm}^2$, 45 では $2.10 \times 10^6 \text{cm}^2$, 63 では $20.3 \times 10^6 \text{cm}^2$, 83 では $2.41 \times 10^6 \text{cm}^2$, 100 では $3.31 \times 10^6 \text{cm}^2$ になった。これらの値はいずれも STAMM⁵⁾ の値と同じ大きさをもっており、木材の内部膨潤表面の領域で吸着がおこなわれていることを示している。

なお、Fig. 12~16 の中に加熱乾燥処理した試料を、真空乾燥処理した試料と同様の方法で膨潤し、平衡吸着量を測定したデータを△印で示したが、こ

(1) 吸 着 速 度

吸着経過曲線を Fig. 4～9 に示した。

膨潤試料の吸着平衡時間は、*o*-メチロールフェノールの水溶液では約 15 時間であるのに対し、ベンゼン溶液では 48～72 時間以上を要する。また Fig. 8, 9 に示すように膨潤試料において、次の吸着速度式 (5) は成立せず、いわゆる一次反応形式の吸着ではないことを示している。

$$-\frac{dU_t}{dt} = k(U_e - U_t) \dots \dots \dots (5)$$

(2) 吸 着 等 温 線

無水膨潤試料の *o*-メチロールフェノールのベンゼン溶液からの吸着等温線を Fig. 12～16 に示した。これらの Langmuir plot (8) は直線を与え、一応 *o*-メチロールフェノールは単分子層で木材表面に吸着されているものと考えることができる。

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{C}{b} \dots \dots \dots (8)$$

(3) 膨潤度と吸着量の関係

膨潤度と *o*-メチロールフェノールの吸着量の関係を Fig. 17 に示した。吸着量は、Langmuir plot から求めた飽和吸着量 *b* の値である。

また、この飽和吸着量から STAMM の式 (9) で計算した木材の吸着表面積は $1.75 \times 10^6 \text{cm}^2 \sim 3.31 \times 10^6 \text{cm}^2$ で、いずれも木材の膨潤内部表面の領域の値を示した。

$$\frac{Sm \cdot N \cdot W}{M} = A \text{ (cm}^2\text{)} \dots \dots \dots (9)$$

文 献

- 1) BRUNAUER, Stephen, Lola S. DEMING, W. Edwards DEMING and Edward TELLER: On the theory of the van der Waals adsorption of gases. JACS, 62, p. 1723, (1940)
- 2) 大黒昭夫: 木材による ^{14}C -フェノール樹脂の吸着, 林試研報, 223, 1～10, (1964)
- 3) STAMM, Alfred J. and Merrill A. MILLETT: The internal surface of cellulosic materials. J. Phys. Chem., 45, 43～53, (1941)
- 4) STAMM, Alfred J.: Wood and cellulose science. The Ronald Press Company., New York, p. 258, (1964)
- 5) ————— : " , p. 193, (1964)

Adsorption of *o*-Methylolphenol on Wood SurfaceRelation between amount of adsorbed *o*-methylolphenol and relative swelling of wood

Akio ÔKURO

Summary

The adsorption of *o*-methylolphenol (OMP) by wood has been investigated to ascertain the effect of relative swelling of wood on adsorptive.

Small square pieces (2.5×2.5×5.0mm) of Yezo spruce sapwood (*Picea jezoensis* CARR.) used for the experiment were extracted with water and alcohol-benzene mixture to remove the obstructive constituents for spectrophotometry.

Preparation of adsorptives were as follows:

Relative swelling (RS. 0) : (a) Wood samples were oven-dried at 105°C for 48 hours. (b) Wood samples were vacuum-dried over phosphorus pentoxide.

Relative swelling (RS. 13.5~83): After vacuum-dried samples had been swollen in swelling agents, swelling agents were exchanged to benzene to obtain swollen unhydrous adsorptives.

Four swelling agents were used to obtain RS. 13.5~83: *n*-butyl alcohol to RS. 13.5, *n*-propyl alcohol to RS. 45, acetone to RS. 63, ethyl alcohol to RS. 83.

Relative swelling (RS. 100) : (a) Oven or vacuum-dried samples were swollen in water at room temperature. (b) Water in swollen samples were exchanged through alcohol to benzene, to obtain swollen unhydrous adsorptives.

The amount of adsorbed *o*-methylolphenol was determined from the difference in the concentration of *o*-methylolphenol in solution before and after the adsorption period.

A spectrophotometric method, based on the absorbance of *o*-methylolphenol at 275mμ was used for the determination of the concentration of *o*-methylolphenol solution.

The adsorbing condition was as follows: 0.5 g of wood sample were immersed in 20 cc of *o*-methylolphenol aqueous or benzene solution at 20°C for 48 hours or 72 hours.

The results obtained were as follows:

(1) Rate of adsorption

The rate of adsorption is shown in Fig. 4~9.

The adsorption equilibrium time of swollen wood samples requires up to 15 hours for *o*-methylolphenol water solution, but for benzene solution 48~72 hours is required.

The adsorption velocity equation (5) could not be applied to swollen wood samples, as shown in Fig. 7~8.

$$\frac{dUt}{dt} = k (Ue - Ut) \dots\dots\dots (5)$$

where, *Ue* is the equilibrium adsorbed amount, *Ut* is the adsorbed amount at time *t*.

(2) The adsorption isotherms of unhydrous swollen wood samples from *o*-methylolphenol in benzene solution are shown in Fig. 12~16.

These Langmuir plots showed good linearity, therefore, these results suggest that the adsorption of *o*-methylolphenol on internal wood surface shows a similar relationship to the

Received December 25, 1969

(1) Wood Technology Division

Langmuir's mono molecular layer adsorption.

(3) Relation between the amount of *o*-methylolphenol and relative swelling of wood (Fig. 17).

Saturation adsorbed amount was calculated from equation (8).

$$\frac{C}{S} = \frac{1}{ab} + \frac{C}{b} \dots\dots\dots(8)$$

where, C : equilibrium concentration
 S : equilibrium adsorbed amount
 b : saturation adsorbed amount
 a : constant

The apparent adsorption area calculated from saturation adsorbed amount (b), by STAMM's equation (9) was $1.75 \times 10^6 \text{ cm}^2$ to $3.31 \times 10^6 \text{ cm}^2$.

$$\frac{Sm \cdot N \cdot W}{M} = A \text{ (cm}^2\text{)} \dots\dots\dots(9)$$

Where, Sm : cross section of adsorbed molecular
 N : Avogadro's number
 W : weight of adsorbate per unit weight of adsorbent
 M : molecular weight of adsorbate

This value indicated that *o*-methylolphenol was adsorbed on swollen internal surface of wood.