

令和 2 年 6 月 26 日現在

機関番号：82105

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K15300

研究課題名(和文)有機液体を利用した木材の最大変形能の探求

研究課題名(英文)Exploration of wood deformability by utilizing organic liquid

研究代表者

三好 由華 (Miyoshi, Yuka)

国立研究開発法人森林研究・整備機構・森林総合研究所・研究員

研究者番号：50781598

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：木材の変形能の増大に寄与する因子や変形のメカニズムについて新たな知見を得ることを目的として、様々な処理を施した木材試験片に、有機液体または水と有機液体の混合液を含浸させ、膨潤状態および膨潤収縮過程における力学的特性を評価した。木材の力学的特性は木材構成成分と液体の親和性に依りて大きく変化した。特に、脱ヘミセルロース処理や混合液を用いた条件で、クリープ変形が極めて増大することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、木材構成成分の改質や除去、また膨潤液体の種類や混合比を変化させることで、木材の力学的性質を自在に制御できることを明らかにした。これらの結果は、低エネルギーでこれまで以上に木材を変形できる可能性を示すものであり、従来の概念にとらわれない木材変形加工技術の創成に寄与できるものである。

研究成果の概要(英文)：Mechanical properties of the wood samples with various treatment which were swollen by organic liquid or mixture of water and organic liquid were examined, to explore the factors contribute to the increase of deformability and the mechanism of the deformation of wood. Mechanical properties of wood were changed due to the affinity between the wood constituents and the liquid. In particular, the creep deformation was significantly increased in the sample swollen by mixture of water and acetone, and/or the sample with the hemicellulose removal treatment.

研究分野：木材物理

キーワード：変形 有機液体 アセチル化 脱リグニン処理 脱ヘミセルロース処理 熱軟化特性 クリープ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

木材の変形能を向上させることを目的とした研究が、これまでに数多く行われてきた。例えば、木材に水熱を与えるといった一般的な手段の他に、木材細胞の圧縮変形や変形回復を利用した加工、木材細胞間の流動現象を利用した加工、木材の塑性変形能を高めるための化学処理をあらかじめ行う加工の研究など、その手法や着眼点は様々である。このような中、近年、水とエタノールの混合液で膨潤させた木材のクリープを乾燥過程で測定すると、単一の液体で膨潤させた木材よりもクリープ量が著しく大きくなる現象が報告された^①。この興味深い現象は、液体の脱着過程で、木材構成分子が熱力学的に極度の不安定状態に陥るため、流動性が増加することが原因で生じると推察されている。しかしながら、このメカニズムの詳細はまだ不明な点が多く、この現象を木材の変形能の向上に積極的に応用しようとする研究は行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、水とエタノールの混合液の脱着過程において、変形量が著しく増加する現象のメカニズムの解明を目指して、有機液体を利用することによる木材の変形能の変化を詳細に明らかにすることとした。また、木材の変形能の増大に関与する因子を明らかにし、その知見を利用することによって、有機液体を用いた木材の最大変形能の探求を行うこととした。

木材の弾性的性質、粘性的性質、破壊特性の各観点から変形能を評価するために、(1)有機液体による膨潤状態および膨潤過程における動的粘弾性、(2)有機液体による膨潤と曲げ特性の関係、(3)有機液体および混合液の脱着過程におけるクリープ特性について検討を行った。なお、木材を改質することによっても力学的性質が変化することが予想されたため^②、上記の3つの検討には、無処理木材に加えて改質処理や脱成分処理を施した木材も用いた。得られた結果から、木材の変形能の増大に関与する因子や変形のメカニズムについて考察を行った。

3. 研究の方法

(1) 有機液体による膨潤状態および膨潤過程における動的粘弾性

ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa*) を用いて、無処理およびアセチル化処理 (重量増加率 24%) を施した 40mm (半径方向) × 3mm (接線方向) × 1mm (繊維方向) の試験片を作製した。これらの試験片を全乾状態にした後、各種有機液体に浸漬し膨潤平衡に達した状態、並びに各種有機液体に浸漬させ膨潤する過程において、動的粘弾性測定を行った。測定には動的粘弾性測定装置 (DMS) を用い、スパン長は 20mm、±5 μ m の引張振幅で合成波による測定を行い、0.05Hz の結果について比較を行った。用いた液体は、メタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、2-プロパノール (PrOH)、1-ブタノール (BuOH)、アセトン (Act)、メチルエチルケトン (MEK)、エチレングリコール (EG)、ホルムアミド (FA)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、トルエン (Tol) および水であった。液体ごとに融点および沸点を考慮して測定温度プログラムを定めた。

(2) 有機液体による膨潤と曲げ特性の関係

ホオノキ (*Magnolia obovata*) を用いて、無処理、脱リグニン処理 (重量減少率 13%)、脱ヘミセルロース処理 (重量減少率 16%) を施した 100 mm (半径方向) × 15 mm (接線方向) × 4 mm (繊維方向) の試験片を作製した。これらの試験片は、熱履歴を統一した後、EG、DMSO、EtOH、Act および水で膨潤させ、膨潤率を測定したのち試験に供した。曲げ試験は、3点荷重方式で行い、スパンは 80mm、負荷速度は 8mm/min とした。得られた結果から、弾性率、強度、破壊たわみを求めた。

(3) 有機液体および混合液の脱着過程におけるクリープ特性

ホオノキ (*Magnolia obovata*) を用いて、無処理、アセチル化処理 (重量増加率 17%)、脱リグニン処理 (重量減少率 23%)、脱ヘミセルロース処理 (重量減少率 13%) を施した 100 mm (半径方向) × 15 mm (接線方向) × 4 mm (繊維方向) の試験片を作製した。これらの試験片は、熱履歴を統一した後、水、EtOH、Act、水-EtOH 混合液 (モル分率 0.8:0.2)、水-Act 混合液 (モル分率 0.8:0.2) で膨潤させ、試験に供した。クリープ試験は、スパン 80mm の 3点荷重方式とし、乾燥空気を流した密閉デシケータ内で実施し、クリープ量をレーザー変位計で読み取った (図 1)。クリープ荷重は、各試験片の曲げ試験から得られた最大荷重値の 10% とした。試験片の乾燥速度を把握するために、クリープ試験と同時に試験片の重量も電子天秤で測定した。

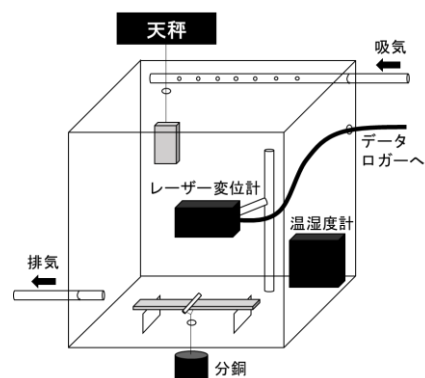


図1 クリープ試験の様子

4. 研究成果

(1) 有機液体による膨潤状態および膨潤過程における動的粘弾性

結果の一例として、水よりも木材の膨潤性が高い有機液体 (EG、FA、DMSO) で膨潤させた無処理およびアセチル化処理木材の動的粘弾性の温度分散の結果を図 2 に示す。比較として水で膨潤させた木材の結果も示す。tan δ のピーク温度 (熱軟化温度) は、膨潤液体の種類によって大

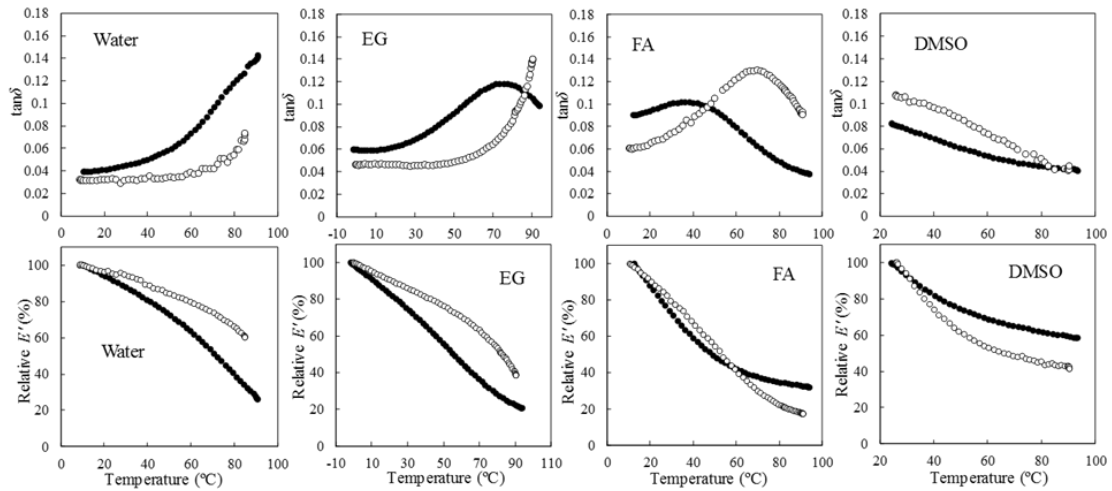


図2 膨潤性の高い各種有機液体および水で膨潤させた無処理木材およびアセチル化処理木材の半径方向における動的弾性率 (E') および損失正接 ($\tan \delta$) の温度分散^③ (●: 無処理木材, ○: アセチル化処理木材, Relative E' は測定温度範囲における最も低温の E' を100%としたときの相対値を意味する)

大きく異なった。また、同じ膨潤液体でも、木材をアセチル化することによって、熱軟化温度は大きく変化した。アセチル化処理では、木材の非晶領域に疎水性のアセチル基が導入されるため、液体と木材構成成分の親和性の低下によって、アセチル化処理木材の熱軟化温度は高温側にシフトしたと考えられる。同様の現象は、他の液体についても認められており、液体と木材構成成分の親和性の高い条件、すなわち木材の膨潤率が比較的大きい条件では熱軟化温度は低温側に、逆に、膨潤率が比較的小さい条件では熱軟化温度は高温側に存在することが明らかになった。しかしながら、熱軟化挙動の全容は膨潤率だけでは説明できず、液体の種類に応じて異なったことから、膨潤率以外にも各液体の凝集力や木材との吸着力の温度依存性等が影響していると考えられた。

(2) 有機液体による膨潤と曲げ特性の関係

無処理および脱成分処理を施した木材の曲げ試験の結果を図3に示す。結果は全て、各処理試験片の水による膨潤状態の値を100%として相対値で示している。脱リグニン処理によって試験片のリグニン量が低下すると、DMSOによる膨潤率は無処理よりも低下し、弾性率の減少率も低下した。DMSOは木材構成成分の中でもリグニンに対して高い親和性を示すことが吸着試験から明らかにされていることから^④、DMSOは木材構成成分の中でもリグニンを積極的に膨潤させ、弾性率の低下に大きく関与していると考えられる。また、脱ヘミセルロース処理を行うと、EGによる膨潤率が無処理よりも増加し、弾性率が大きく低下することが明らかになった。この結果か

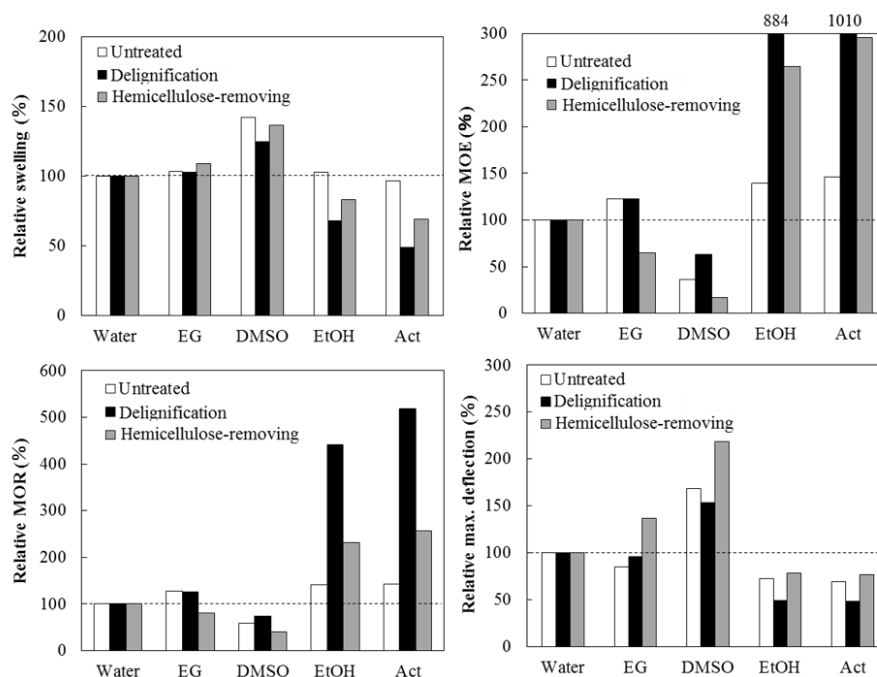


図3 各種有機液体で膨潤させたホオノキ試験片の膨潤率と曲げ試験の結果 (各処理試験片の飽水状態の値を100%として示す。相対MOEはEtOHとActの値が極めて大きかったため、図上部に値を記載した。)

ら、ヘミセルロースの除去は、EG によるリグニンの膨潤を促進し、弾性率の低下に關与している可能性がある。EtOH および Act では、脱成分処理によって膨潤率が低下し、弾性率が増加した。この傾向は、脱リグニン処理試験片で顕著であったことから、EtOH や Act も DMSO と同様に、木材構成成分のなかでもリグニンを積極的に膨潤させ、弾性率の低下に關与していると考えられる。得られた結果から、木材中の主要構成成分への吸着性は液体の種類によって異なり、吸着状態の違いに基づいて力学的性質が変化することが明らかになった。

(3)有機液体および混合液の脱着過程におけるクリープ特性

数種の有機液体および混合液で膨潤させた各処理試験片を用いて、液体の脱着過程におけるクリープを測定した。得られたクリープコンプライアンスの結果を図 4 に示す。無処理試験片で最もクリープ量が大きい条件は、水-EtOH 混合液と水-Act 混合液であり、クリープコンプライアンスの値も過去の報告^①と同程度であった。アセチル化処理試験片では、ほとんどの液体において、無処理試験片よりもクリープ量が減少した。アセチル化処理によってクリープ量が減少した原因として、木材の非晶領域に導入されたアセチル基によって、流動性の増加に作用する領域への液体の吸着量が減少したことが考えられる。一方で、脱成分処理を施した試験片では、いずれの膨潤液体においても、無処理試験片よりクリープ量が著しく増加した。最もクリープ量の大きかった水-Act 混合液で膨潤させた脱ヘミセルロース処理試験片では、水とエタノール混合液で膨潤させた無処理試験片に対して約 17 倍のクリープ量を示した。脱成分処理試験片において、水-Act 混合液の方が水-EtOH 混合液よりも変形が大きかったのは、混合液の活量^⑤の大きさが關与していると考えられる。また、この傾向が脱ヘミセルロース処理試験片で顕著であるのは、液体の吸脱着とそれに伴う力学的性質の変化にリグニンが大きく關与しているためであると考えられる。

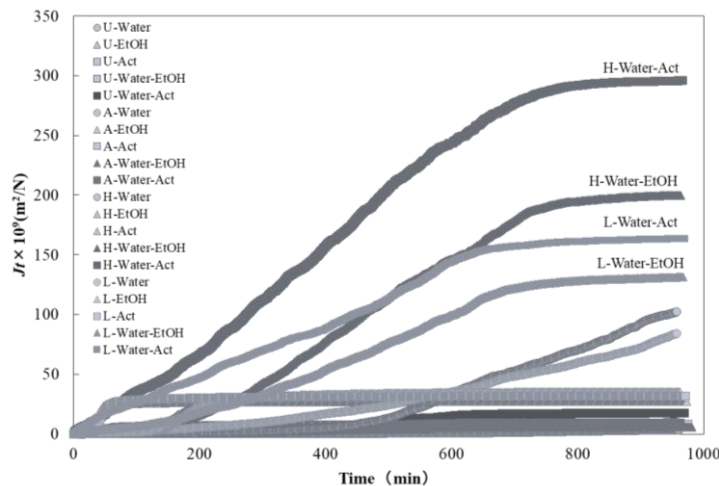


図 4 各種液体の脱着過程におけるクリープコンプライアンス

(U: 無処理試験片、A: アセチル化処理試験片、H: 脱ヘミセルロース処理試験片、L: 脱リグニン処理試験片)

(4)まとめ

今回行った一連の検討から、木材構成成分への有機液体の吸着性は、液体の種類に応じてそれぞれ異なり、液体と木材構成成分の親和性に基づいて力学的性質も大きく変化することが明らかになった。変形の増加には、膨潤状態における熱軟化温度が低いこと、混合液の場合は、脱着する混合液の活量が大きいことが重要な因子であることが明らかになった。また、液体の吸脱着とそれに伴う力学的性質の変化にリグニンが大きく關与していることを示唆する結果が得られることから、ヘミセルロースを除去することも、木材の変形能を向上するための新たな手段として注目できると考える。本研究では、まずは多様な条件で実験を行うことに重きを置いたため、定性的な議論を行うにとどまったが、将来的に木材の変形能を制御する技術を確立するためには、定量的な議論ができる実験系でさらなる検討を行うことが必要であると考えられる。

<引用文献>

- ① 神代圭輔、柳井俊輔、中谷丈史、古田裕三、石丸 優、水・メタノール・エタノールによる膨潤木材の乾燥過程および乾燥後におけるクリープ挙動と微細構造、材料、61 巻、2012、329-334
- ② 古田裕三、中嶋聖充、中新絵里、大越 誠、木材の熱軟化特性に及ぼすリグニンおよびヘミセルロースの影響、木材学会誌、56 巻、2010、132-138
- ③ Yuka Miyoshi, Ai Sakae, Nao Arimura, Keisuke Kojiro, Yuzo Furuta, Temperature dependences of the dynamic viscoelastic properties of wood and acetylated wood swollen by water or organic liquids, Journal of Wood Science, 64, 2018, 157-163
- ④ 中谷丈史、石丸 優、飯田生穂、古田裕三、各種有機液体の木材主要構成成分への吸着性、木材学会誌、52 巻、2006、285-292
- ⑤ 石丸 優、酒井温子、混合液による木材の膨潤 (第 1 報) 水・エタノール、水・アセトン系について、木材学会誌、34 巻、1988、889-895

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Miyoshi Y, Sakae A, Arimura N, Kojiro K, Furuta Y	4. 巻 64
2. 論文標題 Temperature dependences of the dynamic viscoelastic properties of wood and acetylated wood swollen by water or organic liquids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science	6. 最初と最後の頁 157-163
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10086-017-1688-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Miyoshi Y, Sakae A, Arimura N, Kojiro K, Furuta Y	4. 巻 66
2. 論文標題 Dynamic viscoelastic properties of wood and acetylated wood in nonequilibrium states swollen by water or organic liquids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Society of Materials Science	6. 最初と最後の頁 未定
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s10086-020-1856-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 三好由華、神代圭輔、古田裕三
2. 発表標題 水および各種有機液体で膨潤させた脱成分処理木材の曲げ特性と動的粘弾性
3. 学会等名 日本木材学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三好由華、神代圭輔、古田裕三
2. 発表標題 水および各種有機液体で膨潤させた脱成分処理木材の力学的性質
3. 学会等名 日本材料学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三好由華、神代圭輔、古田裕三
2. 発表標題 水および有機液体の脱着過程におけるクリープ挙動 - アセチル化処理木材および脱成分処理木材を用いた検討 -
3. 学会等名 日本木材学会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----