

平成21年5月26日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2006年～2008年

課題番号：18580165

研究課題名（和文） 吸着水分子の存在形態と細胞壁の膨潤挙動に関する研究

研究課題名（英文） Study on formation of adsorption water and swelling behavior of cell wall

研究代表者 中野隆人（NAKANO TAKATO）

京都大学・大学院農学研究科・教授

研究者番号：20362907

研究成果の概要：

- 1). H. 18 年度：木材及び処理木材の吸着・膨潤挙動実験、および実験結果への吸着理論の適用。新たな吸着理論の適用。
- 2). H. 19 年度：追試の実施と解析結果の修正と再構築。高次構造の寄与についての検討。
- 3). H. 20 年度：内部表面のフラクタル解析、高次構造を考慮した実質膨潤の解析。吸着の熱力学的解析。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	2,700,000	0	2,700,000
2007年度	500,000	150,000	650,000
2008年度	400,000	120,000	520,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	270,000	3,870,000

研究分野：農学

科研費の分科・細目：林産科学・木質工学

キーワード：木材細胞、水、吸着、膨潤、理論解析

1. 研究開始当初の背景

水分と木材諸物性に関する国内外の研究は非常に多い。しかし、木材中の水分子の存在形態に関する高次構造モデルに基づいた理論解析、その結果に踏まえた熱力学的解明はほとんどない。木材中の水分子の存在状態に関する議論は、半世紀以上前の Stamm らの研究以来新たな進展をみせておらず、その議論は定性的なものにとどまっている。吸着水分子と木材実質との相互作用に密接に関与する木材内部表面に関しても、近年進展が著しい新たな解析方法の適用は十分ではな

い。本研究において試みるフラクタル解析をはじめとした新たな手法の適用による内部表面の評価や熱力学を基礎とした吸着水分子と木材物性との関係についての議論もまた、適用方法に限界のある Avramidis らの研究を除いて見当たらない。このように、本課題に関わる研究領域の現状は国内外において十分とは言えず、本研究は木材物理学分野のみならず木質系新素材創生において重要な位置を占めるものと考えられる。

2. 研究の目的

再生可能な資源である木質系資源は、低環境負荷・循環型資源として有効活用が期待されている資源である。この木質系資源を基礎とした新素材の創生には、基礎物性の未解明領域への着手が不可欠である。中でも最も重要な領域は、吸着水分子との相互作用に関わる領域である。何故なら、木材の諸物性は水の存在およびその存在形態に大きく依存するからである。しかしながら、吸着水分子の細胞壁中における存在形態と諸物性との関係に関わる問題は、未だ十分解明されているとは言い難い。

本研究は、木材高次構造のモデル化に基づく膨潤挙動の解析とフラクタル解析などによる新たな解析方法による内部表面評価にふまえて、木材物性を支配する細胞壁中の吸着水分子の存在形態とそれに伴う膨潤機構の解明を試みる。さらに、その結果をもとに内部表面特性を熱力学的に明らかにし、木質系資源を基礎とした新素材の創生において重要である吸着水分子が関与した木材諸物性を予測可能な理論構築の基礎を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

①下記の課題について素材を用いた実験を実施し測定結果に関する解析を行う。

a.木材および処理木材の吸着挙動・膨潤挙動の実験 b.前処理による内部表面の新たな形成処理 c.実験結果の解析および理論適用の可能性の検討

②上記の結果をもとに下記の解析を行うとともに、解析結果にふまえた追試実験を実施する。

a.二元収着理論の適用によるパラメータの変動に対する解析 b.二元収着理論の成分を考慮した新たな吸着理論の検討 c.フラクタル理論に関する膨潤補正を考慮した定式化についての検討

③上記の知見を取りまとめて、下記の項目について検討する。

a.内部表面のフラクタル解析による評価とその木材因子依存性の検討 b.木材の外部膨潤と実質部膨潤の関係の高次構造を考慮した解析 c.吸着水分子体積の吸着形態による相違に関する熱力学的解析 d.これまで得られた知見にふまえ本課題の結果を総合的なとりまとめを行う。

4. 研究成果

木材と吸着水分子との相互作用に関わる

領域について、種々の吸着理論を適用し、吸着水分子の細胞壁中における存在形態と諸物性との関係に関わる問題を解明できる諸要因を明らかにした。さらに、木材高次構造のモデル化に基づく膨潤挙動の解析とフラクタル解析などによる新たな解析方法による内部表面評価にふまえて、木材物性を支配する細胞壁中の吸着水分子の存在形態とそれに伴う膨潤機構を明らかにした。加えて、内部表面特性を熱力学的に明らかにし、木質系資源を基礎とした新素材の創生において重要である吸着水分子が関与した木材諸物性を予測可能な理論構築の端緒を切り開いた。研究成果の概要は下記のとおりである。

①木材および低温熱処理木材の水分吸着特性

熱処理過程での木材の水の吸着挙動の変化を検討するために、150、175、そして200°Cの温度で所定時間（最大240hr）熱処理して得られた試片について吸着実験を実施した。得られた吸着等温線をH&H理論、D&R理論、そしてNeimarkのフラクタル理論を適用して、それぞれのパラメータを導出し、熱処理に伴う吸着挙動について考察した。

水分吸着挙動は、いずれの熱処理温度で得られた試片に着いても概ね重量減少率で統一的に記述できた。飽和吸着量は、重量減少率 ΔW の増大に伴って $\Delta W = -0.2$ までは減少した。これは $\Delta W = -0.2$ までは吸着サイトの減少による吸着量の減少であった。しかし、それ以上の重量減少率の領域では、熱処理による実質部のガス化により微細な空孔の形成が進行するために、形成されたキャピラリー内で凝縮する水分が増大した。本実験の結果から、重量減少率0.2の点が木材の吸着機構の変化する重量減少率であることが明らかになった。しかし、フラクタル解析の結果、内部表面構造の変化は熱処理温度に依存することが示唆された。

②木材および熱処理木材の吸着脱着過程の解析

100~800°Cの温度で熱処理したエゾマツに関して、室温下における水分の吸脱着挙動を検討した。絶乾からの吸着はRH97%、25°Cの条件下で実施し、レベルオフに達したおよそ1000hr経過後、RH11%、25°Cの条件下で脱着させた。吸脱着過程の曲線をlogistic関数回帰することによって、そのパラメータを導出し、得られたパラメータによって吸脱着過程における挙動に対する熱処理温度の影響を評価

した。その結果、250°C以下では吸脱着挙動に著しい違いはなかったが、それ以上の温度では吸脱着挙動が著しく異なった。これは300°C以上の温度においては、熱分解によって実質部がガス化して形成される空隙構造が影響しているものと考えられた。すなわち、空隙構造の形態とその分布が熱処理温度において異なることが吸脱着挙動に影響したと考えられた。

③竹材および低温熱処理竹材の水分吸着特性

モウソウチクを空气中200°Cの温度で様々な処理時間熱処理を施し、水分の吸着特性の変化を検討した。加熱処理試料を20°Cの温度下で所定の飽和塩水溶液を入れた密閉容器に入れ所定時間調湿し、吸着等温線を得た。吸着等温線を親水性高分子に適用されるHailwood & Horrobin理論と炭化物に適用されるDubinin & Rudshkevich理論で解析した。解析結果から、処理時間2~5hr付近で水分吸着特性が変化し、熱処理によって吸着サイトである水酸基の減少および竹材実質に形成される微細毛管の形状がこの処理時間を境に変化していると推察された。

④竹材および低温熱処理竹材の水分吸着特性

モウソウチクを200°Cという低い温度で所定時間の熱処理し、さまざまな熱変化した試料を作成し吸着特性を検討した。熱処理を施した試料についてRH97%の環境下での水分吸着過程を測定し、得られた曲線をロジスティック関数に回帰させ回帰曲線の諸パラメータを比較検討するとともに、先の報告で得られた同様の熱処理資料について得られたDubinin & Rudshkevich理論のパラメータと吸着過程のパラメータとの比較を行った。

その結果、吸着媒である熱処理モウソウチクの特徴が処理時間5hrを境に異なることにより、吸着過程の特徴が2つの領域に分けられた。これは、5hrまでは熱処理時間の増大に伴って吸着サイトである水酸基の減少が生じ吸着特性が変化したのに対して、それ以上では吸着サイトはほとんど消失し熱分解によるガス化によって微細毛細管が形成され吸着特性が変化したことによると考えられた。こうした吸着過程の特徴は、Dubinin & Rudshkevich理論のパラメータとの関係から、微細毛細管が形成されることで吸着特性が変化する過程で生じることが明らかになった。

⑤竹材の水分吸着における微細構造の影響

水分吸着に及ぼす竹材の高次構造の影響が、形状の異なる試料に関する吸着等温線によって示された。その寄与は、維管束鞘の横断面における分布と吸着等温線との比較から、厚壁細胞である維管束鞘によるものであることが確認された。さらに、膨潤拘束によるケミカルポテンシャル変化を考慮した熱力学的考察から、竹材の高次構造の寄与が基礎付けることができた。発現機構として、吸着量の増大に伴い細胞壁の円周が増大する結果、円周方向にヘリカルワインディングしたマイクロフィブリルを有する層においてマイクロフィブリルの長さ方向の引張応力が作用し、拘束力が発現することが推察された。以上の議論から、竹材の水分吸着は木材と同様に高次構造による膨潤拘束の影響を受けることが熱力学的に定量的に検証された。

⑥木材に関する水分吸着の温度依存性の二元吸着モデルによる解析

木材の水分吸着の温度依存性を二元吸着モデルに基づいて解析した。その結果、Langmuir吸着の飽和吸着量と親和力定数の温度依存性とHenry則の平衡定数の温度依存性は、リグニンのガラス転移温度であると推定される温度60°Cで屈曲点を有した。多成分系であることを考慮して解析を試みた結果、木材の吸着等温線から得られた諸定数は構成成分の諸定数が寄与したものであり、それらのガラス転移温度に依存することが明らかになった。すなわち、屈曲点の発現は、木材が多成分系でありそれらのガラス転移温度がことなることによると結論された。本報告では、ガラス転移温度の吸着量依存性を無視した。また、 C_H と K_D の温度依存性における屈曲点前後の傾きの大小についての議論はできなかつた。これは、吸着に伴う可塑化効果や、諸定数の値が不明だからである。今後これら諸定数を明らかにした上、より厳密な議論が望まれる。

⑦水分吸着に伴う膨潤と細胞壁断面の形態変化の寄与

木材細胞を円筒モデルで近似し、実質膨潤率と実測される外部膨潤率との関係を導いた。部分モル容積を用いることによって、細胞壁の内部側への膨潤と外部への膨潤が生じる条件を下式に基づいて議論することが可能になった。 $\Delta h/\Delta r$ の密度依存性は下式を用いて議論することができ、

$$\frac{\Delta w}{m\rho} = \frac{\bar{V}}{M} \frac{1}{(\Delta h/\Delta r - 1)\sqrt{1-\rho/d} + 1}$$

さらに、 $\Delta h/\Delta r$ の含水率依存性は、下式を用いて議論できた。

$$\frac{\Delta h}{\Delta r} = \frac{\rho\bar{V}/\alpha M - (1 - \sqrt{1-\rho/d_S})}{\sqrt{1-\rho/d_S}}$$

ここで、 α は外部膨潤率と含水率との直線関係の傾き、 Δr は外径の外側への膨潤量、 Δh は壁厚の全膨潤量、 ρ は木材の密度、 d_S は木材実質の密度、 \bar{V} は部分モル容積、 M は水の分子量である。 $\Delta h/\Delta r$ は細胞壁の内側方向と外側方向の膨潤に関するパラメータとみなすことができる。すなわち、 $\Delta h/\Delta r=1$ のときは細胞壁の外側への膨潤と内側への膨潤量が等しく、 $\Delta h/\Delta r>1$ のときは内側への膨潤の減少すなわち内孔径の増大を意味し、 $\Delta h/\Delta r<1$ のときは内側への膨潤増大すなわち内孔径の減少を意味する。本議論は、極めて粗い円筒モデルに基づくものであるが、細胞壁の膨潤挙動の近似的記述が可能であることを示唆している。今後は、より厳密なモデルに基づいた検討が必要であり、さらに、レーザー顕微鏡など光学的手法を用いた断面形状の水分吸着に伴う変化の観察結果との対比が不可欠である。

上記の成果は、下記の種々の学術雑誌に掲載の諸論文ならびに学会において公表した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- 1) Y. Ohmae, Y. Saito, M. Inoue, T. Nakano: Water adsorption process of bamboo heated at low temperature, J Wood Sci, DOI 10.1007/s10086-008-0981-5. (査読有)
- 2) Y. Ohmae, Y. Saito, M. Inoue, T. Nakano: Mechanism of water adsorption capacity change of bamboo by heating, Holz als Roh- und Werkstoff, DOI 10.1007/s00107-008-0281-1. (査読有)
- 3) Y Ohmae and T. Nakano: Water adsorption properties of bamboo in the longitudinal direction, Wood Sci. & Technol, DOI 10.107/s00226-008-0225-2. (査読有)

- 4) 志賀政宣、中野隆人: 低温熱処理木材の水分吸着特性, 材料, 58, 175-179 (2009). (査読有)
- 5) 別所宏治、中野隆人: 熱処理木材の水分吸着脱着過程の解析, 材料, 58, 印刷中 (1月号掲載) (2009). (査読有)
- 6) T. Nakano: Analysis of cell wall swelling on the basis of a cylindrical model, Holzforschung, 62, 352-356 (2008). (査読有)
- 7) 中野隆人, 山本慎二, 則元 京, 中井毅尚, 石倉由紀子: 竹の水分吸着における微細構造の影響, 木材学会誌, 52, 352-357 (2006). (査読有)
- 8) T. Nakano: Analysis of the temperature dependence of water sorption for wood on the basis of dual mode theory, J. Wood Sci., 52, 490-495 (2006). (査読有)

[学会発表] (計 4 件)

- 1) 山本慎二、中野隆人、則元京、竹材の熱処理物水分吸着特性における熱処理温度依存性、第56回日本木材学会大会(秋田)(2006, 8/8-10).
- 2) 大前芳美、中野隆人、島根県産竹材の低温熱処理物の水分吸着特性、第56回日本木材学会大会(秋田)(2006, 8/8-10).
- 3) 大前芳美、井上雅文、斎藤幸恵、中野隆人、200℃熱処理竹材の水分吸着過程の解析、第57回日本木材学会大会(広島)(2007, 8/8-10).
- 4) 大前芳美、斎藤幸恵、井上雅文、中野隆人、竹炭の炭化に伴う吸着特性の変化、第58回日本木材学会大会(つくば)(2008, 3/17-19).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

京都大学大学院農学研究科
教授 中野隆人(NAKANO TAKATO)
研究者番号: 20362907

(2) 研究分担者

島根大学総合理工学部
准教授 中井毅尚(NAKAI TAKAHISA)
研究者番号: 90314616

(3) 連携研究者

茨城大学教育学部
准教授 大谷 忠(OHTANI TADASHI)
研究者番号: 80314615