

令和 5 年 5 月 30 日現在

機関番号：82105

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15570

研究課題名（和文）リグニンおよびヘミセルロースが担う力学的役割を木材の加工性の観点から探る

研究課題名（英文）Exploring the mechanical roles of lignin and hemicellulose from the viewpoint of wood processing

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・主任研究員 等

研究者番号：50781598

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：様々な樹種の熱軟化特性とリグニン構造の関係を明らかにするとともに、リグニンやヘミセルロースを選択的に除去した木材試験片の力学的性質の変化を検討した。様々な樹種の熱軟化特性は、針葉樹と広葉樹で大きく異なり、熱軟化温度とリグニンのシリングル核比が関係することが明らかになった。また、脱成分処理木材の動的粘弾性とクリープ試験の結果から、流動変形の増加にはリグニンの構造変化だけでなくリグニンとヘミセルロースの相互作用の低下が大きく影響すると考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

科・属・種、組織構造、産地等が異なる約80個体の木材標本について抽出処理前後の熱軟化特性を測定し、学術的に資料性の高いデータを詳細にそろえることができた。また、これまで根拠の乏しかった熱軟化温度とリグニン構造の関係について、リグニンのシリングル核比を用いて検証を行い、両者の関係性を示す結果を新たに得ることができた。さらに、リグニンとヘミセルロースの除去が変形特性へ及ぼす影響についても明らかにできた。以上の結果は、木材の加工性を効率的かつ高度に制御するための基礎として技術に応用できるものであり、社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）： In this study, the relationship between thermal-softening properties and lignin structure of various wood species, and changes in mechanical properties of wood specimens with selective removal of lignin and hemicellulose were examined to obtain a basic knowledge for controlling the processability of wood.

It was found that the thermal-softening properties of various wood species differed between softwoods and hardwoods, and that the thermal-softening temperatures roughly corresponded to the syringyl ratio of the lignin. The results of dynamic viscoelasticity and creep tests of the delignified or hemicellulose-extracted wood indicated that the increase in fluidity was due to a decrease in the interaction between lignin and hemicellulose as well as structural changes in the lignin.

研究分野：木材物理

キーワード：熱軟化特性 リグニン ヘミセルロース

1. 研究開始当初の背景

木材の熱軟化温度は針葉樹と広葉樹で異なることが知られており、木材乾燥や変形加工の分野においても針葉樹と広葉樹の熱軟化特性の違いに基づいた乾燥スケジュール管理や加工条件の設定が行われている。木材の熱軟化温度が針葉樹と広葉樹によって異なることは古田らの論文で報告されており、熱軟化温度は樹種ごとに異なるが、針葉樹の方が広葉樹よりも高い温度域に分布することが示されている。そのため、木材の加工性制御や製造コストの観点からは、様々な樹種の熱軟化特性をはじめとする力学的多様性を理解して、適切な条件を選択すること理想的である。しかしながら、前述の論文では、熱軟化特性の多様性がリグニン構造の違いに基づいて生じることが考察されているものの、熱軟化特性とリグニン構造の関係を明確に示す根拠は示されていない。また、木材の力学的性質は測定までに与えられた「乾燥処理」や、高温から低温へ冷却した際の「冷却速度」の影響を受けて大きく変化することが報告されているが、前述の論文では、冷却速度を統一した測定が実施されていない。以上の背景から、熱軟化特性の精密な把握とその発現機構に関わる主要な因子の影響をあらゆる樹種で議論するためには、乾燥や冷却の履歴を統一した試験片で実験を行う必要があると考える。また、含水率や温度変化に伴う木材の力学的性質の変化は、結晶性のセルロースではなく、非晶性のマトリックス成分(非晶性セルロース、ヘミセルロース、リグニン)の状態に起因して生じるため、リグニンと同様にヘミセルロースについても、木材の力学的性質の発現へどのように関与しているか理解することが重要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、木材の加工技術を向上させるためには、リグニンやヘミセルロースが木材中で力学的にどのような役割を担っているかを解明する必要があると考えた。そこで、(1)様々な樹種の木材の熱軟化特性を明らかにし、(2)リグニン構造との関係について検討するとともに、(3)リグニンまたはヘミセルロースを除去した木材の力学的性質の評価から、木材中でリグニンやヘミセルロースが担う力学的役割について考察することを目的とした。(1)と(2)の検討を中心に、研究方法と結果を以下に示す。

3. 研究の方法

(1) 履歴を考慮して様々な樹種の木材の熱軟化特性を評価する

森林総合研究所の木材標本庫に所蔵されている木材標本(TWTw)から、科・属・種、組織構造、産地等の観点から約80個体の標本を選定し、各標本から繊維方向に1mm厚の木口面サンプルを採取した。木口面サンプルから、幅約3.2mm(接線方向)、長さ約30mm(半径方向)の短冊形の動的粘弾性測定用サンプルを6個、約15mm角の板状の重量測定用サンプルを2個切削した。短冊形サンプルのうち半数の3個は、20℃一定に保たれた蒸留水中に浸漬し、飽水状態とした。残りの3個の短冊形サンプルと板状サンプルは、ソックスレー抽出器を用いて、エタノール・ベンゼン(1:2)による6時間の蒸煮を行い、処理後のサンプルは常温で乾燥させたのち凍結乾燥によってベンゼンを十分に揮発させた。乾燥後の短冊形サンプルは、20℃一定に保たれた蒸留水中に浸漬し、飽水状態とした。飽水状態の無処理および抽出処理サンプルは、それぞれ動的粘弾性測定に供した。

動的粘弾性測定は、DMA 42E-SF 28 Artemis(ネッチ・ジャパン株式会社製)を用いて行った。チャック間距離10mmでサンプルを測定部に取り付け、0.1Hzと0.5Hzの正弦波を引張負荷で与え、水中で測定を行った。測定直前の熱履歴を統一するために、水の温度は常温から98℃まで一旦昇温させた後3℃まで低下させ、再度、98℃まで昇温した。昇・降温速度は全て1℃/minに統一し、2度目の昇温過程で得られた結果を比較した。なお、動的粘弾性測定は、全て水中で行っており、サンプルは測定過程において2度の煮沸を経ている。そこで、重量測定用の板状チップについても、抽出処理を行った後に水中浸漬させ、2回の煮沸を行った後に再度乾燥させ、有機溶媒と温水のそれぞれの抽出処理による重量減少量を測定した。

(2) シリンギル核リグニンの割合(S核比)の推定

リグニンの部分構造の構成比はリグニンのS核/G核に応じて変化するため²⁾、リグニン構造を把握する手段としてS核比を推定した。動的粘弾性測定後のサンプルを、20℃、65%RHの室内で乾燥させ、その後、サンプル長の間付近からガラス製のやすりを用いて木粉を作製した。木粉と顆粒状のKBrを1:100の重量比で混ぜ合わせ、60℃の減圧乾燥機で一晩乾燥させた後に、錠剤作製に用いた。

S核比は、KBr錠剤法を用いてフーリエ変換赤外分光光度計(日本分光株式会社製FT/IR-4700)によって測定した。4000~500cm⁻¹の範囲において、積算回数64回、分解能4cm⁻¹で測定を行った。得られたデータは、Huangら⁴⁾の手法に倣って、ベースライン補正を行った後に、1595cm⁻¹と1509cm⁻¹のピークの面積を求め、両スペクトルの面積比の対数からS核比を算出した。なお、S核比の算出に用いた検量線は、スペクトルの面積比の対数とアルカリ性ニトロベンゼン酸

化法から求めた S 核比の関係から得られた直線回帰式であり、相関係数は 0.98 であった³⁾。

4. 研究成果

測定までの履歴を統一して熱軟化温度を測定したところ、抽出処理の有無に関わらず、既往の研究¹⁾と同様に、針葉樹の方が広葉樹よりも高い温度域に分布し、広葉樹の中でも熱帯産広葉樹の熱軟化温度が高いことが明らかになった。熱軟化温度とリグニン構造の関係について検討するために、木材の熱軟化特性を表す指標の一つである損失弾性率 (E'') のピーク温度と FTIR 測定から求めた各サンプルの S 核比の関係を図 1 に示す。 E'' のピーク温度は、S 核比が大きいほど低く、S 核比の低下に伴って上昇する傾向が認められた。S 核リグニン比が大きい木材では、G 核リグニン比の大きい木材よりも、リグニン量が少なく、非縮合型構造(主に高分子の直鎖を担う -0-4 構造など)の量が多いことが報告されている²⁾。そのため、本実験に用いたサンプルにおいても、S 核比が大きいサンプルほど、リグニン量が少なく、直鎖状のリグニン構造であったとすると、G 核リグニンの多い木材よりもリグニンの三次元網目状の構造は疎となり、リグニンのガラス転移に起因すると考えられる E'' のピーク温度も低温に分布したと解釈できる。

熱軟化特性の多様性が生じる理由について考察を行うため、樹種、生育場所、抽出処理による重量変化率、組織構造等の観点から結果の整理を試みた。しかしながら、各種因子と熱軟化特性に単純な関係性は認められず、同一の樹種であっても個体によって熱軟化特性は多様であることも明らかになった。

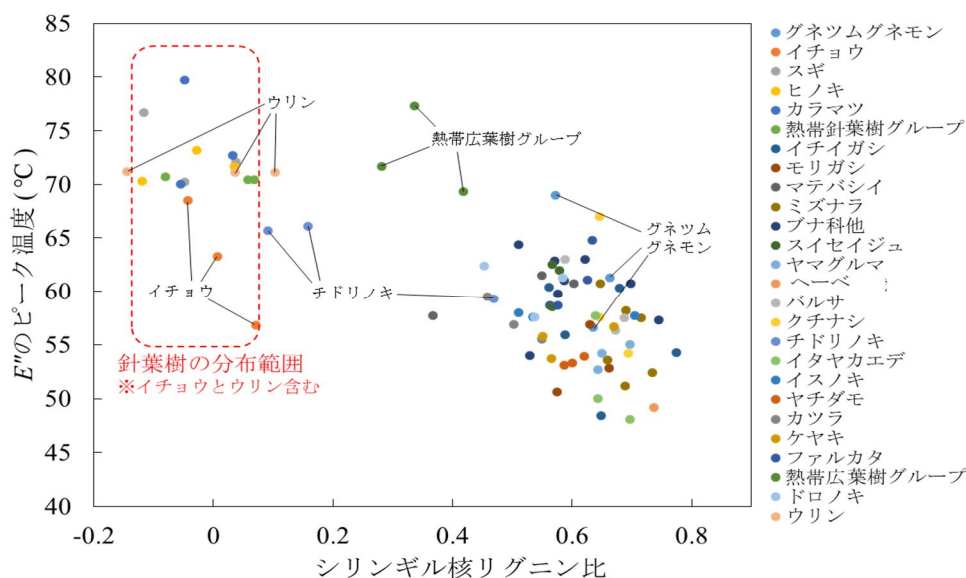


図 1 シリングル核リグニン比と E'' のピーク温度の関係

上記(1)(2)の検討に加えて、(3)の検討では、水および有機液体の脱着過程における無処理、脱リグニン処理および脱ヘミセルロース処理ホオノキ試験片の動的粘弾性測定を行い、過去に同条件下で測定した曲げクリープの結果と対比させて、流動変形へのリグニンやヘミセルロースの影響を考察した。無処理および脱リグニン処理試験片では、動的粘弾性測定で得られた損失弾性率 (0.1Hz) の増加が大きい条件ほどクリープ変形量も大きく、両者におおよその関係性があることが明らかになった。また、脱ヘミセルロース処理試験片の曲げクリープ試験で認められた著しい流動変形の増加には、木材細胞壁内のセルロースとリグニンの相互作用が低下することによる両成分の界面における滑りが関与することを後押しする結果が新たに得られた。

全期間で得られた結果から、木材中でリグニンとヘミセルロースが担う力学的役割について考察を行った。ヘミセルロースはリグニンとセルロースを繋げて両成分の発現する力学特性を伝達し、主要三成分が一体となって細胞壁の力学特性を発現するために不可欠な役割を果たしていると考えられた。リグニンは細胞壁の非晶領域の質を支配し、細胞壁の非晶領域に由来する力学特性を主として決定づけていると考えられた。得られた見解は、低エネルギーで木材を大きく変形させるためにどのような化学処理を木材に施せば効率的に加工が可能かといった、木材の加工性を高度に制御するための基礎的知見として活用できる。

< 引用文献 >

- 1) 古田裕三、中嶋聖充、中谷文史、神代圭輔、石丸 優：材料、57 (4) 344-349 (2008)
- 2) 秋山拓也：グリーンスピリッツ第 15 巻第 1 号、pp.2-8
- 3) Yu Huang, Linchan Wang, Yuesheng Chao, Deded Sarip Nawawi, Takuya Akiyama, Tomoya Yokoyama, Yuji Matsumoto: Journal of Wood Chemistry and Technology, 32:294-303 (2012)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyoshi Yuka, Furuta Yuzo	4. 巻 77
2. 論文標題 Effect of the interaction between wood constituents and swelling liquid on the creep properties of wood during drying	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Holzforschung	6. 最初と最後の頁 248 ~ 259
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/hf-2022-0109	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5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、安部 久、堀山彰亮、神代圭輔、古田裕三
2. 発表標題 IRスペクトルから推定したリグニン構造と熱軟化特性の関係
3. 学会等名 第72回 日本木材学会大会研究発表要旨集、C16-03-1115
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 堀山彰亮、神代圭輔、伊藤貴文、古田裕三
2. 発表標題 針葉樹材および広葉樹材の一成長輪内における力学的性質の変化 熱軟化挙動からの考察
3. 学会等名 第72回 日本木材学会大会研究発表要旨集、C15-P-04
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三好由華、安部 久、堀山彰亮、神代圭輔、古田裕三
2. 発表標題 木材標本(TWTw)データベースを活用して解析する様々な樹種の飽水状態における熱軟化特性
3. 学会等名 第71回 日本木材学会大会発表要旨集、1P54
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀山彰亮、神代圭輔、伊藤貴文、古田裕三、三好由華
2. 発表標題 マツ科針葉樹材の一年輪内における力学的性質の変動 - 熱軟化挙動と成分組成からの考察 -
3. 学会等名 第71回 日本木材学会大会発表要旨集、 2-02-01
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三好由華、古田裕三
2. 発表標題 木材構成成分と膨潤液体の相互作用が液体脱着過程の木材の動的粘弾性に及ぼす影響
3. 学会等名 第73回 日本木材学会大会発表要旨集、 C14-04-1600
4. 発表年 2023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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------