

木材の流動成形における化学処理の微視的制御

田中 聡一^{1*}

Microscopic control of chemical treatment for wood flow forming

Soichi Tanaka^{1*}

概要

木材の流動成形は、塊状の木材に自由に形状付与できる加工技術であり、木材の工業的利用のための新しい手法として注目されている。同技術では、成形体の形状を保持するために成形前の木材に化学処理物質を導入する必要がある。しかし化学処理木材から作った成形体は、苛酷な環境下では、変色、表面荒れ、および寸法変化を生じる。これは、木材中に処理された細胞と未処理の細胞（巨視的処理ムラ）が存在するだけでなく、細胞壁中でも処理されて安定化された箇所と未処理の不安定な箇所（微視的処理ムラ）が存在するためである。著者は、特に微視的処理ムラの解消を図る手法として、物質溶液含浸木材の養生工程（溶媒を蒸発させる工程）における細胞壁への物質拡散現象に着目した。具体的には、溶媒蒸発に直接的に関わる相対湿度（RH）と温度を操作して、細胞壁中の不安定箇所への物質拡散を促すことで、微視的処理ムラを解消できると考えた。本稿では、養生工程における RH・温度が物質拡散に及ぼす影響の解明を目的として、物質にポリエチレングリコール（PEG）を用いて行った研究についてまとめた。

1. はじめに

1.1 木材の流動成形の特徴と課題

近年、塊状の木材を流動させて自由に形状付与をすることができる「流動成形技術」¹⁾が注目されている。同技術では、木材に熱を加えて細胞と細胞の間を柔らかくしたうえで、細胞を外力により移動させて最初に隣接していた細胞とは別の細胞と再結合させる。従って流動成形技術では、1つ1つの木材細胞の破壊を抑えつつも自由度の高い木材の加工ができ、優れた機械的性質を有する細胞構造（細胞1本の引張強度が0.4-1.4 GPa²⁾）を生かした材料設計が可能である。例えば流動成形体は、高い曲げ強度（180 MPa以上とポリカーボネートを凌駕）や、高い寸法安定性（合成樹脂より1桁低い線膨張率）を示すことが知られており³⁾、工業材料として通用する可能性が見出されつつある。

流動成形技術で安定した成形体を得るには、成形前の木材に化学物質を導入する必要がある。それは、木材の細胞壁の中にある不安定構造が水分を収脱着したり、分解の起点となったりするのを防ぎ、成形体の変形、劣化、および分解を抑制するためである。しかし現状では、化学処理した木材で作った成形体にも、高温高湿などの苛酷な環境下では変色する、寸法が不安定である、強度がばらつくという問題が生じている。これは、成形前の木材中に処理された細胞と未処理の細胞（巨視的処理ムラ）が存在するだけでなく、細胞壁中にも処理されて安定化された箇所と未処理の不安定な箇所（微視的処理ムラ）が存在するためである。これらのムラの解消は、流動成形はもちろんのこと、バルク木材や他の全ての木質系材料においても求められている。

2017年7月10日受理。

¹⁾〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所学際萌芽研究センター

* E-mail: soichi_tanaka@rish.kyoto-u.ac.jp

1.2 木材の化学処理方法と微視的処理ムラ解消の可能性

化学処理には処理物質を液相や気相で作用させる方法があり、より一般的なのは液相法である。液相法のプロセスには、処理物質の溶液を木材に注入する「含浸過程」とその後に大気下で溶媒（水の場合が多い）を蒸発させる「養生過程」がある。近年、特に養生過程において、溶媒蒸発に伴い処理物質が細胞壁中の不安定領域へ拡散すること、およびその拡散量は含浸過程後に細胞壁中の不安定領域に存在する物質量よりも多い場合があることなどがわかってきた⁴⁾。また、拡散量には養生雰囲気相の相対湿度（RH）や温度が影響することも明らかになってきた^{5,6)}。従って、養生過程の操作により細胞壁への物質拡散を促すことで、微視的処理ムラを解消できる可能性がある。

1.3 本稿の内容

本稿では、溶液含浸木材の養生過程における細胞壁への物質拡散制御のための戦略を示したうえで、拡散に及ぼすRHの影響とその機構を述べ、それに基づき温度の影響に関する機構解明のための戦略と結果の一部を示す。また、拡散を促進するための今後の課題や展望について、木材試験片の含水率と膨潤の関係や、RH・温度のスケジューリング方法の観点から述べる。

2. 養生過程における細胞壁への物質拡散制御のための戦略

2.1 背景と目的

含浸過程で仮に処理溶液が全ての細胞内腔と細胞壁に行き渡ったとして、細胞壁中の不安定な非結晶構造周辺（図 1i）は、まだ多くの溶媒（水）を含有するため不安定なままである。養生過程において木材から水が蒸発するとき（図 1ii）、細胞壁よりも細胞内腔からの蒸発が多いため、溶質である処理物質の濃度は細胞内腔が細胞壁よりも高くなり、処理物質はこの濃度差を駆動力として細胞壁へ拡散し⁷⁾、非結晶構造周辺の水を置換すると考えられる。

この処理物質の拡散と水の置換が十分に起こらなければ非結晶領域の多くが不安定なままとなり微視的ムラが生じるが、それらが促されれば非結晶領域全体は安定化され、ムラは生じにくくなるはずである。また、拡散を生じさせるのは水分蒸発であり、水分蒸発に直接的に影響するのは周辺のRHと温度である。従って、RHや温度を操作すれば（図 1ii）、細胞壁への処理物質（溶質）の拡散、すなわち処理物質による水の置換を制御でき、非結晶領域の安定化の促進が十分に期待できる。

このような背景から著者らは、溶液含浸木材の養生過程のRHや温度が細胞壁への処理物質（溶質）の拡散に及ぼす影響を明らかにすることを目的として研究を行った。

2.2 実験方法

木材にはヒノキ（*Chamaecyparis obtusa*）の木口試験片〔25mm（R方向）×25mm（T方向）×5mm（L方向）〕を用いた。ヒノキ材を用いたのは、同材が国産の代表的樹種であり、かつその早晚材の密度差が小さく材全体で均等な変化が起こりやすいと考えられるためである。また、木口試験片を用いたのは、物質拡散の駆動力となる細胞内腔と細胞壁からの水分蒸発速度の差を生じやすくするためである。一方、処理物質にはポリエチレングリコール（PEG1540、以下PEGと称する）を用いた。同物質を用いたのは、試験片の外部寸法から細胞壁中の物質量を算出するためである⁸⁾。

試験片は、PEG水溶液の含浸に先んじて、試験片の質量と寸法が一定となるまで蒸留水中に含浸した。その後、試験片は温度20℃、相対湿度55～75%の雰囲気下で恒量になるまで放置し、続けて105℃乾燥器中で恒量になるまで放置して全乾状態とした。

含浸過程（図 1i）では、密閉容器に全乾の試験片を入れて減圧したあと、20 mass%のPEG水溶液を注入して試験片を浸漬状態としてから密閉容器を大気に開放して、水溶液の試験片への浸透を促した。その後、試験片は水溶液中で寸法と質量が一定となるまで放置した。

養生過程（図 1ii）では、試験片の質量・寸法をモニターした。RHと温度の条件は各節で示す。

減圧乾燥過程では、養生後の試験片を五酸化二リン (P₂O₅) 上で恒量になるまで減圧乾燥して質量と寸法を測定した。

蒸留水含浸後、PEG 含浸前全乾状態、および含浸・養生・減圧乾燥の各過程における質量と寸法を用いて、試験片の含水率と比膨潤率をそれぞれ計算した。

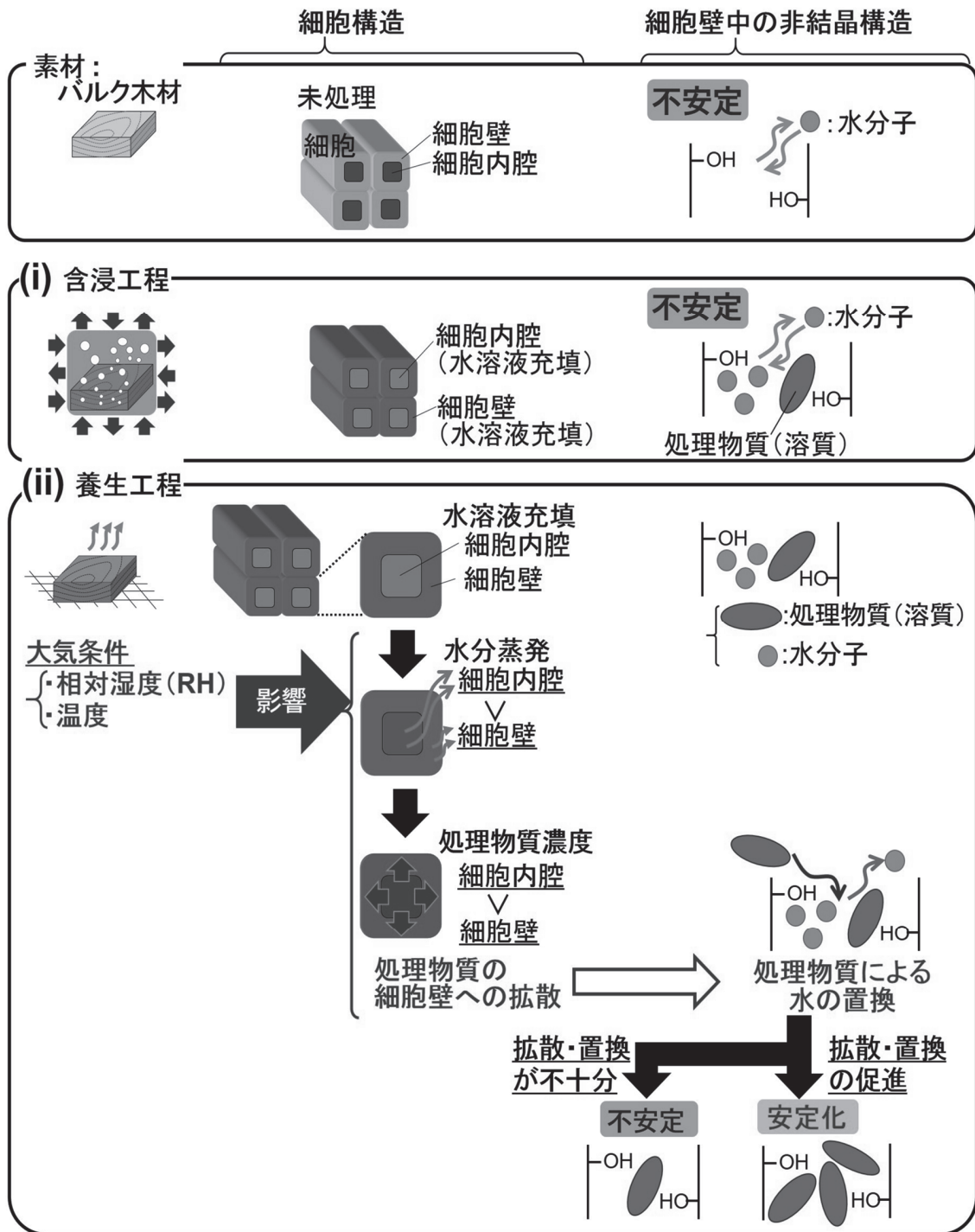


図1：木材の化学処理の微視的制御のための戦略

3. 養生 RH が細胞壁への PEG 拡散に及ぼす影響⁵⁾

3.1 養生方法と PEG 拡散

養生過程では、40℃の環境下で各種塩により11%、32%、53%、75%、または91%のRHに調湿した空气中で試験片を 2.17×10^3 h 放置した。なお、各RHについて3回ずつ試験を行った。

図2に全過程後の試験片の比膨潤率と養生のRHの関係を示す。このときの試験片は減圧乾燥過程を経ており、試験片の細胞壁中にはPEGだけが存在していると考えられるので、縦軸の比膨潤率は細胞壁中のPEG量と解釈できる⁸⁾。さらに、減圧乾燥過程は細胞壁中PEG量とRHの関係に影響を及ぼさないため⁹⁾、図2は養生中のPEG拡散とRHの関係と解釈できる。従って図2より、PEG拡散はRHの増加に伴い55%までは増加し、より高いRHでは減少したといえる。これは、RHがPEG拡散に影響することと、PEG拡散を極大化するRHが存在することを示している。

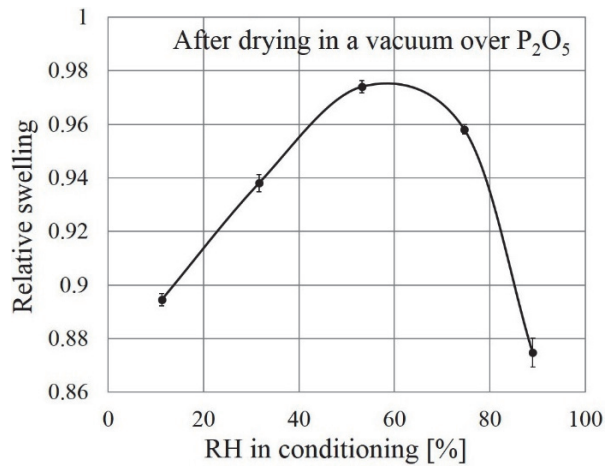


図2: 全過程後の試験片の比膨潤率と養生のRHの関係。エラーバーは標準偏差

3.2 RH が PEG 拡散に及ぼす影響の解釈

PEG拡散に直接的に影響する因子の1つは、図1iiより細胞内腔-細胞壁間でのPEGの濃度差である。もう1つの直接的因子は、細胞壁へのPEGの拡散性(拡散のしやすさ)であると考えられる。

PEGの拡散性および濃度差はそれぞれ養生中の試験片の含水率およびその減少と関係付けることができる。これは、細胞壁の水分量が増加すればPEGが動きやすくなることと、濃度差が水分蒸発(含水率減少)により生じることによる(図1ii)。PEGの拡散性はまた、養生中の細胞壁の膨潤量、すなわち比膨潤率と関係付けることができる。これは、細胞壁が膨潤するほどPEGが拡散できる潜在的な空間が増大するためである。

そこで養生中の試験片の含水率・比膨潤率の時間変化に注目した(図3)。含水率は(図3a)、いずれのRHにおいても最初の100hでほぼ恒量に達し、養生過程の大半は平衡状態にあったことから、平衡含水率がPEG拡散性に寄与すると考えられる。また、初期含水率と平衡含水率の差がPEG濃度差に寄与すると考えられる。一方、比膨潤率も、いずれのRHにおいても最初の500hでほぼ平衡に達し、養生の大半は平衡状態にあったことから、平衡比膨潤率がPEG拡散性に寄与すると考えられる。

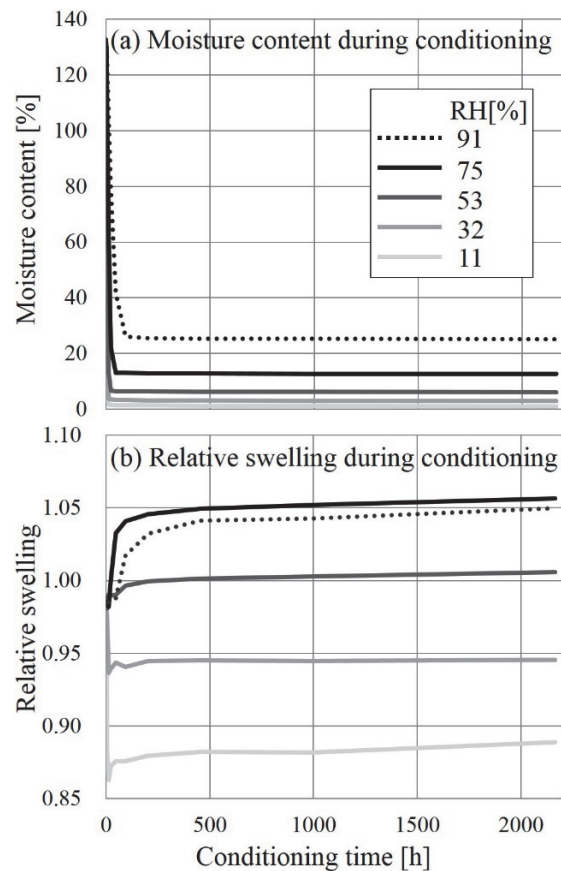


図3: 各RHで養生中の試験片の (a)含水率と(b)比膨潤率の時間変化

PEG 濃度差に寄与する含水率減少と PEG 拡散性に寄与する平衡含水率・平衡比膨潤率を図 4 に示す。含水率減少は RH の増加に伴い減少した。これは、RH が増加すると細胞内腔-細胞壁間の PEG 濃度差が生じにくくなることを示唆している。一方、平衡含水率は RH の増加に伴い増加し、平衡比膨潤率は RH の増加に伴い RH 75% までは増加してそこから僅かに減少した。これらの結果は、RH が増加すると PEG 拡散性は増大する傾向にあることを示唆している。

PEG 拡散と RH の関係 (図 2) に立ち返ると、PEG 拡散の RH 増加に伴う増加は PEG 拡散性の増加 (図 4b) によるものであり、PEG 拡散の RH 増加に伴う減少は細胞内腔-細胞壁間の PEG 濃度差の減少 (図 4a) によるものと解釈できる。

以上を踏まえて、RH が PEG 拡散に及ぼす影響に関する解釈を図 5 に要約した。

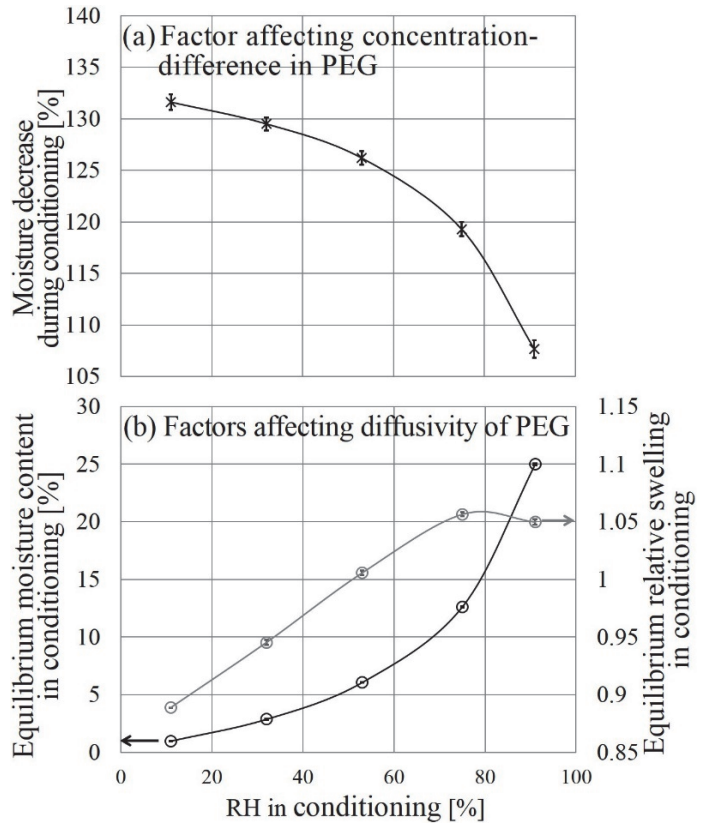


図 4: (a) PEG 濃度差・(b) PEG 拡散性に影響する因子と RH の関係。エラーバーは標準偏差

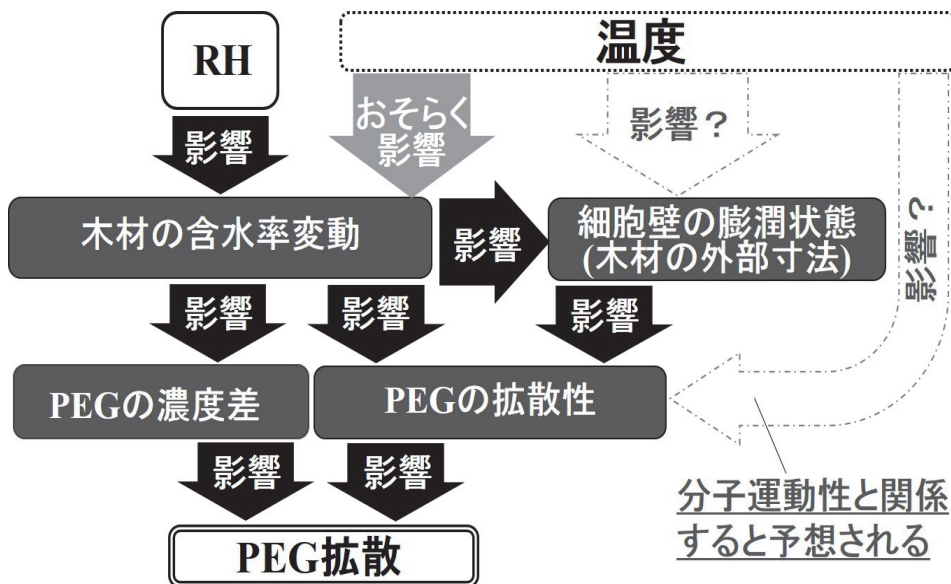


図 5: PEG 拡散に及ぼす養生 RH の影響に関する解釈および養生温度の影響に関する予想

4. 養生温度が細胞壁への PEG 拡散に及ぼす影響⁶⁾

4.1 戦略

細胞壁への PEG 拡散に及ぼす温度の影響も、基本的には図 5 で説明できると予想される。しかし、その影響は RH の影響と比べると複雑である。それは RH (図 5) が直接的には含水率の時間変化 (以下、含水率変動と称す) にしか影響しないのに対し、温度は含水率変動はもちろんのこと試験片の膨潤挙動や PEG 拡散性 (分子運動性に関係) にも直接的に影響すると予想されるためである。

そこで、少なくとも温度が含水率変動に及ぼす影響を統一することによって PEG 濃度差の寄与 (図 5) を除外すれば、PEG 拡散に及ぼす温度の影響を単純化できるという考えに至った。

4.2 含水率変動を揃えた養生方法

含水率変動は主に平衡含水率と水分蒸発速度に分けられる。例えば調湿塩を用いて異なる温度で試験片を養生すれば (図 6a)、平衡含水率も水分蒸発速度も温度によって異なる^{10,11)}。

そこで予備実験により、1 つの養生 RH について温度ごとに調湿塩を別々に選定し、試験片である PEG 含浸木材の平衡含水率が揃うようにした (図 6b)。

水分蒸発速度は、試験片と調湿塩の間に穴の開いた仕切りを設けた上で、穴の直径の大きさによる制御を試みた。しかしながら、予備実験で水分蒸発速度を厳密に揃えるのが困難だった。そこで、穴の直径、つまり水分蒸発速度を 3 水準設けて (図 6c)、各温度について PEG 拡散と水分蒸発速度の関係を求め、同一の水分蒸発速度について、温度が PEG 拡散に及ぼす影響を調べた。

温度は 20 °C、35 °C、50 °C とし、RH はそれぞれに対応させて 70%、72%、74% として試験片を 2.03 × 10³ h 養生し、平衡含水率を統一した。PEG 拡散は、3.1 節と同様、全過程後の試験片の比膨潤率を指標とした。

4.3 PEG 拡散に及ぼす温度の影響とその解釈

各温度について PEG 拡散は水分蒸発速度の増加に伴い増加した。また、どの水分蒸発速度についても PEG 拡散は 35 °C、50 °C、20 °C の順に多かった。この傾向からは PEG 濃度差の PEG 拡散への寄与 (図 5) が除外されているので、PEG 拡散性はこの順に高かったといえる。

PEG 拡散性が 35 °C、50 °C、20 °C の順に高かったことは、分子運動の観点のみからは説明ができない。なぜなら温度が高いほど分子運動は活発であるため、PEG 拡散性は温度の増加に伴い増加するはずだからである。そこで、もう一つの観点である養生の平衡膨潤率と PEG 拡散の関係を

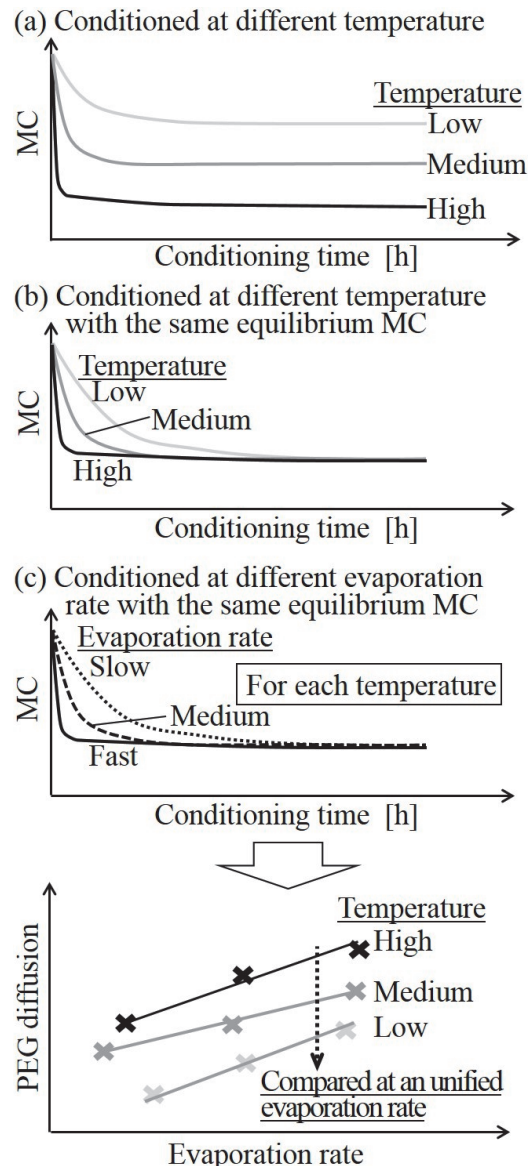


図 6 : 養生温度が PEG 拡散に及ぼす影響に関する機構解明のための戦略。MC は含水率

調べたところ、良好な正の相関がみられた ($R^2 = 0.946$)。これより、図 5 において特に温度が養生過程における試験片の膨潤に及ぼす影響が重要であることが明らかとなった。詳しくは文献⁹⁾を参照されたい。

5. 細胞壁への物質拡散促進のための課題と展望

5.1 試験片の含水率と膨潤の関係

RH (3.2 節) や温度 (4.3 節) が細胞壁への PEG 拡散に及ぼす影響の解釈より、拡散を促すには養生中の試験片の含水率と膨潤の制御が重要である。そのためにはまず、試験片の含水率と膨潤の関係を解明する必要がある。

養生過程で RH を 75% で 2.18×10^3 h、66% で 1.00×10^2 h、53% で 3.34×10^2 h、32% で 4.82×10^2 h、11% で 3.61×10^2 h と逐次変化させた後 (40°C)、 P_2O_5 上で減圧乾燥したときの試験片⁹⁾の比膨潤率と水のモル分率 (含水率に相当) の関係を図 7a に黒色曲線で示す。なお、水のモル分率が 1 のときの比膨潤率を 1 としたのは比膨潤率の定義に従った。水のモル分率と比膨潤率の関係は上に凸の曲線であり、最大値を有した。同傾向は、希薄な PEG 水溶液を含浸した木材を段階的に濃度の高い PEG 水溶液に置き換える溶液置換法で得られた関係¹²⁾と類似していた。

図 7a は、混合液体による木材の膨潤挙動の混合液各成分の活量を用いた説明¹³⁾で解釈できる。活量は成分間の全相互作用の影響を含む濃度の意味合いを持つ。同説明では、混合によって純粋液体より各成分どうしの分子間相互作用が弱まる時には活量は理想溶液挙動から正の逸脱を示して膨潤挙動は上に凸の曲線となり、相互作用が強まる時には負の逸脱を示して膨潤挙動は下に凸の曲線になる。

水-PEG の混合系では、特に PEG が高分子であることに注意する必要がある。本研究で用いた PEG1540 の平均分子量は約 1500 で、構造式は $HO[CH_2CH_2O]_{33.7}H$ と表せる。図 7b および図 7a の黒色曲線はそれぞれ PEG1540 全体を 1 分子として求めた活量曲線と比膨潤率を示している。なお、活量曲線 (図 7b) は様々な RH の雰囲気下 (20°C) で PEG に吸着した水分から求めた。このとき活量は理想溶液挙動 (図 7b 点線) から負の逸脱を示し、上述の説明と合わなかった。これは、PEG が高い分子屈曲

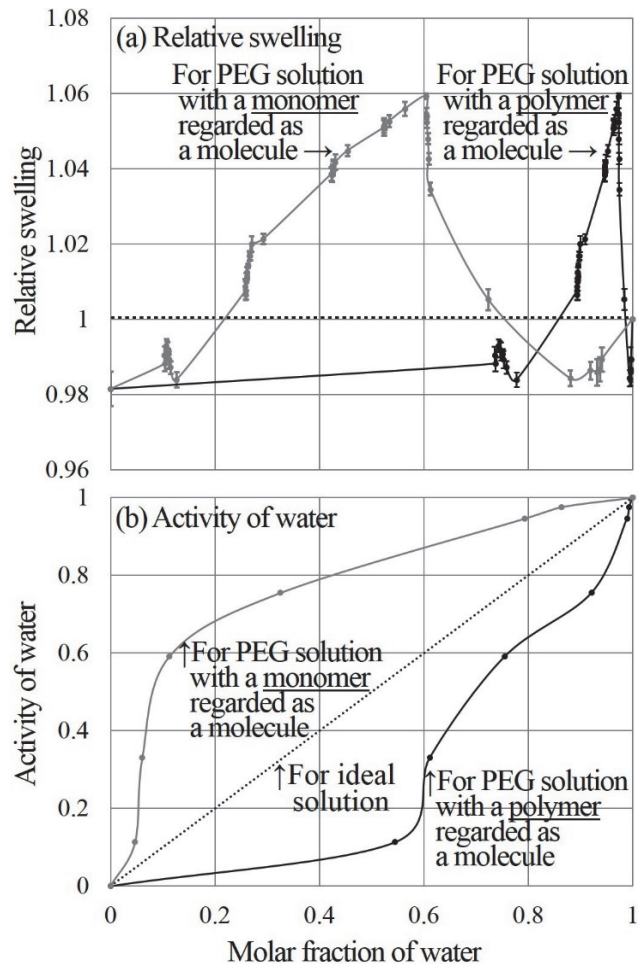


図 7: PEG 水溶液含浸木材の養生過程での(a)木材の比膨潤率・(b)水の活量と水のモル分率の関係。エラーバーは標準偏差

性を持ち、各セグメントが比較的自由に動けることによると思われた。そこで極端な場合として、PEGの1量体(HOCH₂CH₂OH)を1分子として求めた活量曲線と比膨潤率を図7bおよび図7aに灰色曲線で示す。このとき活量は正の逸脱を示し、上述の説明と合致した。実際には各セグメントは運動に制限を受けるため、より正確には灰色と黒色の曲線の中間的な挙動を示すと思われる。今後、同曲線に及ぼす温度・PEG分子量の影響、および養生法と溶液置換法による相違についてより詳細な検討が必要である。

5.2 RHと温度のスケジューリング方法

3節や4節に示した検討では、養生のRHや温度は試験片に変化が起こらなくなるまで一定としたが、拡散をより短時間でより促進するためには、これらのスケジュールを最適化する必要がある。RHについては、ある特定の条件下で最適なスケジュールが明らかになっており^{9,14,15)}、5.1節で述べた試験片の含水率と膨潤の関係を正確に理解する必要があるとわかったが、ここでは紙面の都合上割愛する。

6. おわりに

本稿では、木材の流動成形で問題となる微視的処理ムラについて、溶液含浸木材の養生過程における細胞壁への物質拡散現象の制御による解消方法を紹介し、これまでに得られた知見をまとめた。具体的には、拡散現象の制御にはRHと温度が重要な因子となること、および養生中の木材の含水率と膨潤の関係を正確に理解する必要があることを示した。

参考文献

- 1) 三木恒久, 木質系材料の新規塑性加工技術(細胞界面のすべり現象による大変形を利用した賦形技術), *木材工業*, **67**, 553-556, 2012.
- 2) Groom, L., Mott, L., Shaler, S., Mechanical properties of individual Southern Pine fibers. Part I. Determination and variability of stress-strain curves with respect to tree height and juvenility, *Wood Fiber Sci.*, **34**, 14-27, 2002
- 3) 金山公三, 木材の微細構造制御と高機能化, *日本材料学会木質材料部門委員会第288回定例研究会講演要旨集*, 1-7, 2015.
- 4) Tanaka, S., Seki, M., Miki, T., Shigematsu, I., Kanayama, K., Solute diffusion into cell walls in solution-impregnated wood under conditioning process II: effect of solution concentration on solute diffusion, *J. Wood Sci.*, **62**, 146-155, 2016.
- 5) Tanaka, S., Seki, M., Miki, T., Shigematsu, I., Kanayama, K., Solute diffusion into cell walls in solution-impregnated wood under conditioning process I: effect of relative humidity on solute diffusivity, *J. Wood Sci.*, **61**, 543-551, 2015.
- 6) Tanaka, S., Seki, M., Miki, T., Umemura, K., Kanayama, K., Solute diffusion into cell walls in solution-impregnated wood under conditioning process IV: effect of temperature on solute diffusivity, *J. Wood Sci.*, Under revision.
- 7) Stamm, A.J., Dimensional stabilization of wood with carbonwaxes, *Forest Prod. J.*, **6**, 201-204, 1956.
- 8) 石丸優, PEGと木材のはなし, *木材保存*, **19**, 204-218, 1993.
- 9) Tanaka, S., Seki, M., Miki, T., Umemura, K., Kanayama, K., Solute diffusion into cell walls in solution-impregnated wood under conditioning process III: effect of relative-humidity schedule on solute diffusion into shrinking cell walls, *J. Wood Sci.*, **63**, 263-270, 2017.
- 10) Greenspan, L., Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sec. A: Physics and Chemistry*, **81A**, 89-96, 1977.
- 11) Kollman, F. "32. Feuchtigkeit, Sorption, Quellung und Kapillarkondensation von Holz" In: *Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe*, Springer-Verlag, Bd. 1, Aufl. 2, pp.387, 1951.

- 12) Sadoh, T., Hashihira, M., A note on the swelling of wood with polyethylene glycols (in Japanese), *Bull Kyoto Univ Forests*, **45**, 227-237, 1973.
- 13) 石丸優, 酒井温子, 混合液体による木材の膨潤(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**, 889-895, 1988.
- 14) 田中聡一, 三木恒久, 関雅子, 重松一典, 金山公三, 溶液含浸木材の養生過程における細胞壁への溶質拡散機構の検証:相対湿度がポリエチレングリコール水溶液含浸木材の膨潤・収縮挙動に及ぼす影響, *材料*, **64**, 369-374, 2015.
- 15) 田中聡一, 関雅子, 三木恒久, 重松一典, 梅村研二, 金山公三, 溶液含浸木材の養生過程における細胞壁への溶質拡散に及ぼす溶媒蒸発速度の影響, *材料*, **65**, 359-364, 2016.

著者プロフィール



田中 聡一 (Soichi Tanaka)

<略歴> 2007年京都大学工学部工業化学科卒業/2013年京都大学大学院農学研究科博士後期課程修了(博士(農学))/同年産業技術総合研究所特別研究員/2015年京都大学生存圏研究所特定研究員/2016年同研究所ミッション専攻研究員、現在に至る。<研究テーマと抱負>木質系材料の工業利用のために基礎研究で貢献したい。<趣味>ハンマー投・野球・カラオケ(モットーはお腹で投げる・打つ・歌う)、器楽演奏、音楽鑑賞(バロック音楽～昭和歌謡まで)。