

|         |                      |
|---------|----------------------|
| 氏 名     | なか の たか と<br>中 野 隆 人 |
| 学位の種類   | 農 学 博 士              |
| 学位記番号   | 論 農 博 第1478号         |
| 学位授与の日付 | 平成元年3月23日            |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当         |
| 学位論文題目  | エステル化木材の粘弾性に関する研究    |

(主 査)  
論文調査委員 教授 山田 正 教授 岡村圭造 教授 白石信夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

エステル化木材の熱可塑性発現の機構を明らかにするために、導入側鎖の種類、量を変化させて調製した種々のエステル化木材の静的、動的粘弾性挙動を検討した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

第1章では無処理木材、エステル化木材について、線型粘弾性理論の適用の可否を検討した。結果は応力緩和における Boltzmann の重ね合わせの原理は、無処理材、処理材ともにほぼ成立することが明らかになった。

第2章では、応力緩和挙動に及ぼすエステル含量の影響を検討した。エステル化処理反応中に生成するトリフルオロ酢酸 (TFA) は緩和時間の長時間側の分布を減少させた。これは、TFA によるリグニンの分子結合の開裂による網目構造の変化による。又、緩和剛性率の温度依存性をみると、エステル含量が大きくなる程、温度の増大に伴う緩和剛性率の減少の割合は大きく、低エステル含量で高温領域に認められた平坦域が、高エステル含量では認められなかった。これは、木材成分中のカプリル化されていない OH 基が存在し、あるいは結晶領域が架橋点として作用しているためと推察される。なお、エステル含量の増大に伴い、緩和スペクトルは短時間側に移行し、その温度変化から複数の緩和過程の存在を確めた。

第3章では応力緩和挙動に及ぼすアシル基炭素数の影響について検討した。炭素数の少ない側鎖を導入した場合の緩和挙動は無処理材と類似した傾向を示したが、大きな側鎖を導入すると緩和剛性率の値が低下した。又、緩和剛性率の温度依存性は炭素数の増大にともない大となり、緩和剛性率の急激な低下の始まる温度がより低温側に移行した。このような挙動の違いは、導入されたアシル基の大きさの違いに基づくものと考えられた。

第4章では動的粘弾性挙動について検討した。低エステル含量のカプリル化木材は高温側から  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  の4つの分散を示したが、エステル含量の増大とともに、 $\alpha$ 、 $\gamma$  は不明瞭になり、最終的には  $\beta$ 、 $\delta$  の2つの分散となった。 $\alpha$ 、 $\beta$  はそれぞれ材中の拘束されたセルロース主鎖の運動に基づき、 $\delta$  は導入された側鎖の運動に基づく分散である。 $\gamma$  は木材成分分子鎖のローカルモードと他の運動との2つの分散

が重なったものと推察された。低エステル含量のとき、カプリル化木材では、さらに高温側に $\alpha$ が広がるのが認められ、プロピオニル化木材では、この温度域において明らかなピークを示した。この高温側の広がり、あるいはピークはリグニン主鎖の運動に基づくと考えられた。また、低エステル含量のカプリル化木材では、 $\delta$ のさらに低温側にメチロール基に基づく分散が認められた。

第5章では動的粘弾性挙動に及ぼす導入アシル基の炭素数の影響について検討した。動的剛性率はこの炭素数が3乃至10で著しく低下し、この傾向は温度の高い程大であった。アセチル化木材、プロピオニル化木材は高温側から $\alpha'$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ の5つの分散を示したが炭素数の増大に伴って $\alpha'$ 、 $\alpha$ 、 $\gamma$ の順に消失し、カプリル基以上の炭素数の側鎖を導入した場合、 $\beta$ 、 $\delta$ の2つの分散のみとなった。なお $\delta$ を除く各分散の挙動はエステル含量増大の場合と類似した。

第6章ではエステル化処理による空隙の形成と粘弾性挙動との関係を検討した。木材内に導入された木材実質単位質量当りの側鎖分子容 $V_i$ を算出し、それと膨潤率との関係を考察して空隙量が $V_i$ と比例することを見出した。緩和剛性率、動的剛性率は、室温以上の温度域では導入アシル基の種類に関係なく $V_i$ のみに依存して変化し、 $V_i$ の増大とともに同一曲線にそって減少した。分散の温度位置 $T$ もまたセルロースの関与する分散域ではアシル基の種類に関係なく $V_i$ のみに依存して変化した。しかし、側鎖の分散域では種類の異なる側鎖の $T$ は、 $V_i$ の増大とともにそれぞれ異なる直線にそって低温側に移行した。温度分散ピークの値は、セルロースの拘束のゆるい領域に基づく分散および側鎖分散では $V_i$ の増大に伴って減少の仕方が2本の直線に分かれた。

第7章では、以上の結果からエステル化木材の熱可塑性発現の要因を考察した。すなわち、第1に、反応中に生成したTFAの作用によって、リグニンの分子内結合の開裂が生じネットワークが切断される。第2に、処理に伴いセルロースの結晶領域が変化し、セルロースの拘束性が低下する。第3に、分子容の大きな側鎖もしくは多量の側鎖の導入によって、木材成分分子鎖間の相互作用が低下し、主鎖の易動性が大きくなる。このような処理に伴う木材の成分分子鎖の易動性とそれをとりまく環境の変化によりエステル化木材は熱可塑性をもつに至るものと考えた。

## 論文審査の結果の要旨

化学修飾による木材改質の研究は新しい用途の開発など木材を利用する上で意義があるばかりでなく、木材の物性発現機構を解明するためにも重要である。

本研究は導入側鎖の種類、量を変化させて調製した種々のエステル化木材の静的、動物粘弾性挙動を考察して、熱可塑性発現の機構を究明したものである。得られた成果について評価される主な点は次の通りである。

すなわち、エステル化木材の応力緩和現象に Boltzmann の重ね合わせの原理が成立することを確めて緩和スペクトルを求め、その温度依存性を検討してエステル化木材に種々の緩和過程が存在することを確めた。また動的損失の温度依存性を測定して、種々の分散の存在を確かめ、それらの帰属を解明し、側鎖の種類、量による剛性率や動的損失の変化の特徴を明らかにした。

又、エステル化によって木材に導入された木材実質単位質量当りの側鎖分子容を算出し、それが処理に

よって形成された空隙量に比例することを見出して、エステル化木材の粘弾性に及ぼす自由体積の影響を考察した。

これらの結果から、木材のエステル化処理の際、先ず、反応中に生成した TFA の作用により、リグニンの分子内結合の開裂によりそのネットワークが切断され、ついで処理に伴い、セルロースの結晶領域が変化し、セルロースの拘束性が低下する。さらに分子容の大きな側鎖もしくは多量の側鎖の導入によって木材成分分子鎖間の相互作用が低下し、主鎖の易動性が大きくなることを明らかにし、このような処理に伴う木材の成分分子鎖の易動性と、それをとりまく環境の変化によりエステル化木材は熱可塑性をもつようになる結論している。

このように、著者は、木材の粘弾性挙動に及ぼすエステル化処理の影響を究明して、木材の熱軟化の機構について重要な知見を得たものであり、木材物理学、木材化学並びに木材加工材料学に寄与するところが大きい。

よって、本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。

なお平成元年 2 月 20 日論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、農学博士の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。