

氏 名	すぎ やま まさ き 杉 山 真 樹
学位(専攻分野)	博 士 (農 学)
学位記番号	論農博第2674号
学位授与の日付	平成20年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Viscoelastic and Dielectric Relaxation Phenomena of Chemically Treated Wood (化学処理木材の力学緩和および誘電緩和現象)

論文調査委員 (主査) 教授 矢野浩之 教授 中野隆人 准教授 師岡敏朗

### 論 文 内 容 の 要 旨

化学処理は、木材の欠点を除去もしくは軽減することを目的に研究・開発され、一部の処理については実用化されている。また、木材に新たな性能や機能を付与したり、木材を全く新しい材料に変換する手段としても極めて有効である。化学処理は、木材の構造をマクロからミクロなレベルまで物理的・化学的に変化させ、その結果として生じる物性変化により、製品として必要とされる性能を木材に付与する。処理による木材の構造変化は、分子レベルから細胞壁レベルに至るまで多岐にわたるため、化学処理による木材の物性の変化を正確に理解するには、化学処理による木材の構造変化と物性変化の関係を統一的に理解することが不可欠である。本論文は、この様な観点から、無処理および代表的な8種類の化学処理木材について、動的粘弾性および誘電特性の解析を行い、それらを構造変化と関連づけて比較、解析したもので、6章から構成されている。その主な内容は以下の通りである。

第1章では、木材における様々な化学処理について概説し、既往の研究では統一的な検討が不十分であることを示している。また、本論文において、物性として、動的粘弾性と誘電特性に着目した理由について述べるとともに、本論文で取り扱った8種類の処理について説明している。

第2章では、全乾状態の化学処理木材（ホルマール処理、アセチル処理、プロピレンオキシド処理、WPC処理、PEG処理）について、広範な温度範囲（ $-150\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）での動的粘弾性の温度依存性を測定し、観測される力学緩和現象と、処理により木材の分子レベルで引き起こされた、架橋の形成、水酸基の置換による新たな官能基の導入などの構造変化との関係を明らかにした。

第3章では、化学処理により構造が変化しない結晶領域の力学特性への影響を除去するために、動的粘弾性の実測値に対して木材細胞壁をセルロースマイクロフィブリルとマトリクスからなる並列構造で近似した2軸モデルを適用し、化学処理における反応の場である木材細胞壁のマトリクス物質のみの粘弾性挙動を明らかにした。また、木材の非晶領域に存在するメチロール基の緩和が観察される $-100^{\circ}\text{C}$ 、木材の構成成分分子のマイクロブラウン運動の緩和が観察される $200^{\circ}\text{C}$ における、化学処理によるマトリクスの動的粘弾性の変化について比較・検討を行い、それぞれの化学処理の特徴を明確にした。

第4章では、全乾状態の無処理木材および化学処理木材について、広範な温度・周波数範囲（ $-150\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{ kHz}\sim 1\text{ MHz}$ ）で誘電測定を行い、動的粘弾性測定において $0^{\circ}\text{C}$ 以下の温度域で観察される緩和と同一の機構に基づく緩和、すなわちメチロール基の緩和（アセチル化の場合、導入されたアセチル基の緩和）であることを明らかにした。また、それぞれの処理木材において観測された誘電緩和に対してCole-Coleの円弧則を適用し、緩和スペクトルを決定するとともに、これらの緩和スペクトルを相互比較し、処理による構造変化と物性変化の特徴を整理した。

第5章では、化学処理木材の処理レベルの異なる試料について、Cole-Coleの円弧則から、緩和強度、平均緩和時間、緩和時間の分布の程度に関するパラメータを算出し、緩和スペクトルを決定するとともに、処理による重量変化とこれらのパラメータとの関係から、化学処理レベルの違いによる構造変化と物性変化の特徴について考察を行い、ホルマール化、プロ

ピレンオキシド処理，低分子フェノール樹脂処理では，処理による重量増加に伴い，緩和強度は低下し，平均緩和時間は短くなること，緩和強度の低下は，処理により木材中のメチロール基が置換され減少したことと，処理による木材体積の増加により，単位体積当たりのメチロール基の数が減少した結果であることを結論づけている。さらに，アセチル化の場合，重量増加率20%まで，PEG処理の場合，重量増加率50%までは他の処理と同様の傾向であるが，それ以上の重量増加により全く異なった傾向が現れることを示し，アセチル化の場合，20%を境にアセチル基の緩和が，残存しているメチロール基の緩和に重なって現れるようになったため，PEG処理については，50%を境に導入されたPEG分子の緩和が圧倒的に大きく現れるようになったためと結論づけている。

第6章では，7段階の相対湿度で調湿した化学処理木材の誘電測定の結果に対してCole-Coleの円弧則を適用し，吸湿に伴う化学処理木材のCole-Coleパラメータの変化の特徴について検討を行っている。さらに，化学処理木材に吸着した水の誘電緩和について，絶対反応速度論に基づいて解析し，吸着した水分子の会合状態が，化学処理の種類や含有水分量に関わらず，液体の水ではなく，氷の結晶に類似していることを明らかにしている。一方，吸着水のクラスタサイズの分布は，化学処理の種類により大きく異なることを推測している。

### 論文審査の結果の要旨

化学処理は，木材の構造をマクロからミクロなレベルで物理的・化学的に変化させ，その結果として生じる物性変化により，製品として必要とされる性能を木材に付与する。処理による木材の構造変化は，分子レベルから細胞壁レベルに至るまで多岐にわたるため，化学処理による木材の物性の変化を正確に理解するためには，化学処理による木材の構造変化と物性変化の関係を統一的に理解することが不可欠である。しかし，既往の研究では，個々の処理についての研究は詳細に行われているものの，様々なタイプの化学処理木材の物性について比較・検討を行った例は極めて少ない。

本論文は，化学処理による木材の構造変化と物性変化の関係を統一的に理解することを目的として，無処理および代表的な化学処理木材について，動的粘弾性および誘電特性の解析および比較を行ったものである。得られた主要な成果は以下の通りである。

- (1) 動的粘弾性の温度依存性において観測される力学緩和現象の解析から，化学処理により木材の分子レベルで引き起こされた，架橋の形成，水酸基の置換による新たな官能基の導入などの構造変化を，木材構成成分分子のミクロブラウン運動や非晶領域に存在する一級水酸基の運動に及ぼす影響について統一的に明らかにした。
- (2) 各種化学処理木材について，動的粘弾性の実測値に対して2軸の力学モデルを適用し，化学処理における反応のある木材細胞壁のマトリクス物質のみの粘弾性挙動を明らかにした。
- (3) 無処理および各種化学処理木材について，0℃以下の温度域で観察される誘電緩和過程と力学緩和過程は，ともに同じ機構に基づくことを明らかにした。また，その機構はアセチル化の場合は処理により導入されたアセチル基の緩和，その他の処理においては残存するメチロール基の緩和であることを明らかにした。
- (4) 広い温度ならびに周波数範囲での誘電測定において観測された誘電緩和現象の解析から，木材の非晶領域に存在する一級水酸基の量的変化や運動性の化学処理による変化を統一的に明らかにした。
- (5) 様々な湿度で調湿した化学処理木材の誘電特性を解析することにより，化学処理木材に吸着した水分子の挙動を，処理による木材の構造変化と関連づけて明らかにした。

以上のように，本論文は，無処理および代表的な化学処理木材について，動的粘弾性および誘電特性の解析を統一的に行い，化学処理による木材の構造変化と物性変化の関係を広い視点から整理，比較したものであり，これまでさまざまな研究者により個別に進められてきた化学加工研究を結びつけ，それらをより深く理解する上で極めて重要である。これらの業績は，木材の化学加工研究，木材物性研究のみならず，木材工業の発展に大きく寄与すると考えられる。

よって，本論文は博士（農学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお，平成20年2月13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，博士（農学）の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。