

水分の脱着による木材の赤外線吸収スペクトルの変化

谷口 麟・吉見 哲・原田 浩

Changes in the Infrared Spectra of Wood Produced by Desorption of Water

Takashi TANIGUCHI, Satoshi YOSHIMI and Hiroshi HARADA

目 次	
要 旨.....	301
1. まえがき	301
2. 実験方法	301
3. 結果および考察	302
4. 引用文献	305
Résumé	305

要 旨

水分の脱着によって起る木材の微細構造的な変化を明らかにするため赤外分光法の適用を試みた。木材中の水分の脱着により、その赤外線吸収スペクトルの吸収帯に変化が認められたのは 3350, 1635, 1450, 1340, 1110, 1060 および 1040 cm^{-1} である。これら吸収帯のうち 3350 と 1635 cm^{-1} は吸着した水分子自体の脱着にもとづくものであり、他の吸収帯は脱着による木材の微細構造の変化に対応するものと推定される。比較的变化量の大きい吸収帯 1110, 1060 および 1040 cm^{-1} について水分の脱着様式を変えることによってそれぞれの吸収帯の変化を検討した結果、これらの一連の吸収帯が水分の脱着によってもたらされる木材の微細構造の変化に対応することがわかった。

1. ま え が き

木材および木質材料（合板，パーティクルボード，ファイバーボードなど）と水分に関する種々の問題，例えば水分の吸着および脱着の機構，木材中での水分の挙動，水分の吸・脱着にともなう木材の膨潤・収縮，木材の力学的特性に対する水の影響，乾燥や寸法安定化処理などについてはいろいろの観点から多くの研究がなされている。木材から水が吸・脱着する際に生ずる現象変化（膨潤・収縮）は木材の構造，特に微細構造の変化に対応しているものと考えられる。そこで筆者らは水の吸・脱着により生ずる構造的変化を微細構造的な観点から調べるため赤外分光法の適用を試みた。すなわち水の吸・脱着により生じた微細構造の変化が赤外線吸収スペクトル上にどのような変化としてあらわれ、またそれらの変化は分子構造的に如何に解釈されるかを追究することが本研究の目的である。

なお本実験を行なうにあたり御指導いただいた京都大学農学部中戸莞二教授に、赤外分光器の使用上に御援助をいただいた同木材工学研究室佐道健助教授，京都大学木材研究所山田正教授ならびに角谷和男助教授に深謝いたします。

2. 実 験 方 法

1) 試 片

供試材はアカマツ (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) の辺材とし、飽水状態の春材から厚さ 30 μ の

板目切片をスライディングマイクロームを用いて作成し、自然乾燥後赤外分析用の試片とした。

2) 測定方法

2)-1. 水の吸・脱着による赤外線吸収スペクトルの変化

赤外線吸収スペクトル（以下赤外スペクトルと略記）測定用試片は、筆者ら¹⁾が既に報告した湿度調節セル内につくられたアルミ箔製のわくに試片の長軸方向の一端を固定し、他端は自由端として挿入した。これは水の吸・脱着にともなう膨潤・収縮変化に順応できるようにするためである。実験を行なった水の吸着および脱着過程は次のとおりである。

1) 関係湿度（以下 R.H. と略記）100%→R.H. 0%（脱着）。2) R.H. 100%→R.H. 60%→R.H. 0%（脱着）→R.H. 60%→R.H. 100%（吸着）。なお所定の関係湿度の調節は関係湿度 100% は純水、関係湿度 60% は恒湿室、関係湿度 0% は真空中にてそれぞれ行ない、試片の平衡状態は赤外スペクトルの OH 伸縮振動 (3350cm^{-1}) の吸収帯でチェックした。実験はすべて 20°C にて行なった。

2)-2. 水の脱着様式の違いによる赤外スペクトルの変化

a) 脱着様式の違いとして常温真空乾燥（乾燥窒素ガスとの併用）と凍結真空乾燥を行ない両者の赤外スペクトルを比較した。すなわち前者はセル内に湿潤試料（水中に十分浸漬したもの）を挿入し、乾燥窒素ガスで前乾燥した後真空乾燥を行なったものであり、後者は湿潤試料を -80°C の寒剤中（ドライアイス+エチルアルコール）に浸漬、凍結した後、これをあらかじめドライアイスで冷却したセル内に挿入しドライアイス在中で凍結真空乾燥を行なったものである。

b) 乾燥の際に生ずる収縮を固定し乾燥した試料（以下拘束乾燥と記す）と収縮を自由にして乾燥した試料（以下未拘束乾燥と記す）の赤外スペクトルを比較した。この場合、乾燥方法はドライヤーによる熱風乾燥であり、また乾燥により生ずる収縮の固定、すなわち拘束乾燥は Fig. 1 のような付属装置を試作して行ない、これを赤外分光器に取り付けて測定した。なお測定は恒温恒湿 (20°C, 60%) で行なった。

3) 測定機器

測定に使用した赤外分光光度計は日立 EPI-G 型赤外分光光度計および日本分光 DS-402G 型赤外分光光度計であった。

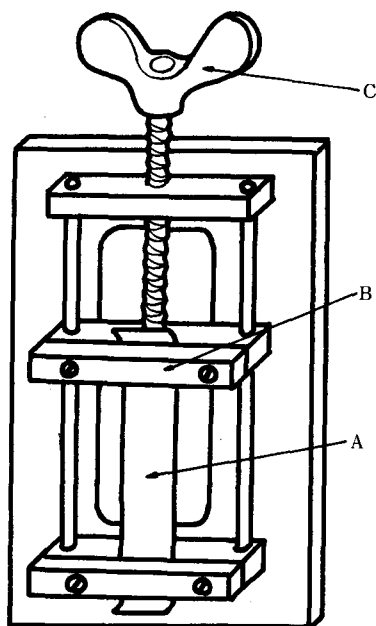


Fig. 1. The schematic diagram of the apparatus for infrared spectroscopic measurement with tension.
A; Sample
B; Sample holder
C; Screw for setting tension.

3. 結果および考察

関係湿度 100% で平衡に達したときの含水状態およびそれより水分を脱着することにより得た絶乾状態（関係湿度 0%）でのアカマツ供試片の赤外スペクトルは Fig. 2 のとおりである。図中(↓)の吸収帯は水が脱着することにより変化した箇所である。この赤外スペクトルについてまず最初に検討しなければならない点は、水の脱着にともなう生ずる木材の微細構造の変化がスペクトルの吸収帯上において追跡できるかどうかということである。ところで脱着する場合の赤外スペクトルの変化をみると、吸収強度の減少したところは、単に水分子自体が存在しなくなったことによるものか、あるいは水が脱着することにより生じた微細構造の変化に対応するものかこの二通りの原因が考えられる。

一方水が脱着することにより吸収強度の増加したところは水分子自体の存在によるものでなく、脱着過程に生じた微細構造の変化に対応するものと考えられる。以上の観点により水の脱着前後の赤外スペクトルを比較すると、水の脱着により吸収強度の減少したところは 3350 および 1635cm^{-1} の吸収である。これらの吸収帯のうち 3350cm^{-1} の吸収は OH 伸縮振動に帰属されているが²⁾、これは木材中の OH 基による振動と吸着水分子の OH 基による振動とが含まれている。また 1635cm^{-1} の吸収は吸着水によるものと帰属されている²⁾。しかしながら前者 3350cm^{-1} の吸収は、OH 基が主体となる脱着の際の微細構造の変化を示すとも考え

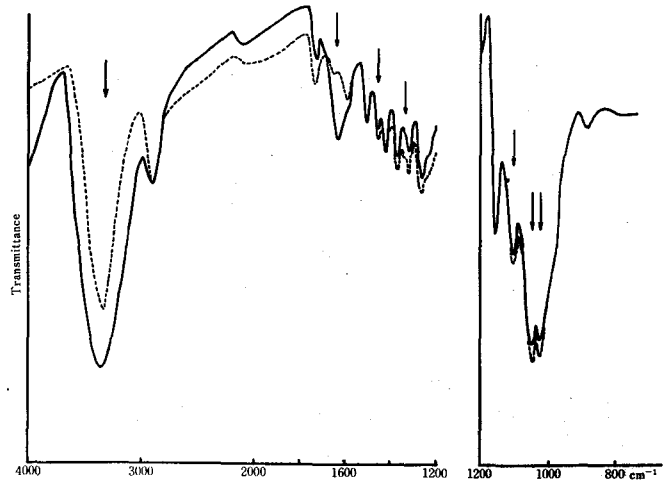


Fig. 2. The effect of water desorption on infrared spectra of wood section of Japanese red pine (*Pinus densiflora* Sied. et Zucc.).
 Solid curve : wet state (relative humidity 100%)
 Broken curve : dry state (relative humidity 0%)
 The arrows show the changes of the spectrum on water desorption.

られるが、後述するように脱着様式を種々変化させてもこの吸収の強度・形の変化は同じであった。したがってこれら 3350 と 1635cm^{-1} の両吸収帯の変化は水分子自体の脱着により生じたものと考えられる。一方水の脱着により吸収強度の増加した吸収は 1450 , 1340 , 1110 , 1060 および 1040cm^{-1} である。これは水分子の脱着により吸収強度の増加したものであるから水分子自体による吸収ではなく、吸着した水分子が脱着することにより生じた微細構造の変化に対応するものと推定される。さてこれら変化を示した吸収帯 (1450 , 1340 , 1110 , 1060 , 1040cm^{-1}) のうち 1450cm^{-1} の吸収帯は Liang³⁾ および Harrington⁴⁾ によれば 1460cm^{-1} は CH_2 bending vibration と benzene vibration に、 1450cm^{-1} は OH in plane bending vibration にそれぞれ帰属されている。ここに得られた結果では分光器の測定条件により 1460 と 1450cm^{-1} の吸収が混成し、 1450cm^{-1} における一つの吸収帯として観察されたもので、実際には 1460cm^{-1} と 1450cm^{-1} のうちどちらが変化しているかは不明である。またこの吸収帯の変化量はきわめて少ないので変化が認められるとはいふもののこの吸収帯によって微細構造の変化を追跡することは難かしいように思われる。次に 1340cm^{-1} の吸収帯は CH_2 wagging vibration に帰属されているが²⁾、この吸収も変化量はきわめて少ない。しかし 1450cm^{-1} と 1340cm^{-1} の変化を合わせ考えるとどちらも CH_2 の変角振動という共通点があり、木材の微細構造の変化の一部を表わしているようにも思われる。さて 1110 , 1060 および 1040cm^{-1} の吸収帯は脱着による変化量は比較的大きいが、これらの吸収帯は木材の赤外スペクトルにおいては確たる分子振動型への帰属はいまだなされていない。しかし筆者ら⁵⁾ が既に報告したように、これら一連の吸収帯は結晶性に何らかの関連性をもつという推定のもとに Crystalline-sensitive band と名づけられており、水の脱着に際してこれらの吸収帯の強度が増加することは木材の微細構造の変化を示すものと考えられる。そこで以上一連の吸収帯 (1110 , 1060 および 1040cm^{-1}) について検討を加えた。

水分の吸・脱着状態を関係湿度 $100\% \rightarrow \text{R.H. } 60\% \rightarrow \text{絶乾状態} \rightarrow \text{R.H. } 60\% \rightarrow \text{R.H. } 100\%$ と順次変化させて得た赤外スペクトルは Fig. 3 (a), (b) である。それによるとこれら一連の三つの吸収帯はいずれも水分の脱着により吸収強度が増加し、水分の吸着により吸収強度が減少することが認められる。また関係湿度 100% の状態から水が脱着し絶乾状態にいたり、再び吸着過程を経て関係湿度 100% の

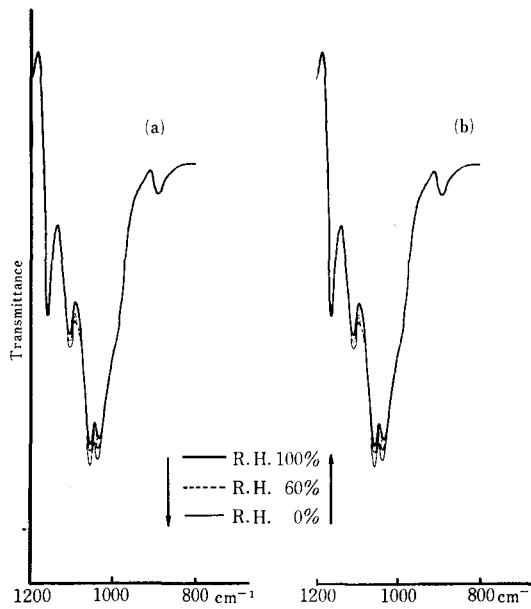


Fig. 3. The effect of water desorption (a) and absorption (b) on infrared spectra of wood section in the region $1200\sim 800\text{cm}^{-1}$. R.H. : relative humidity
↓ : direction of desorption and absorption.

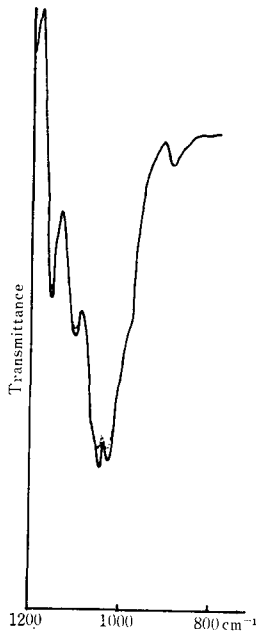


Fig. 4. The effect of water desorption at 20°C (solid curve) and -80°C (broken curve) in vacuo on infrared spectra of wood sections in the region $1200\sim 800\text{cm}^{-1}$.

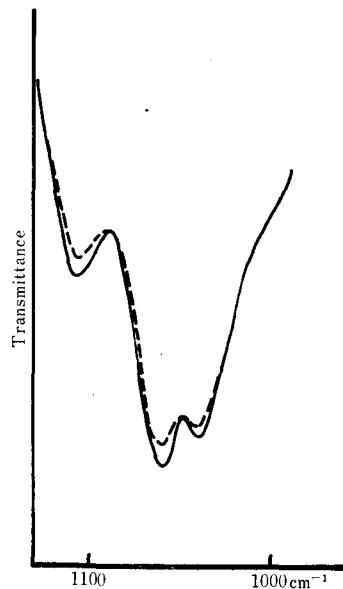


Fig. 5. The effect of heat-drying with and without tension on infrared spectra of wood section in the region $1200\sim 900\text{cm}^{-1}$. Solid curve : heat-drying without tension
Broken curve : heat-drying with tension.

元の状態にいたるとき、ともに関係湿度 100%の状態にある最初と最後のスペクトルを比較すると両者の吸収は完全に一致した。このことから水の吸・脱着による木材の微細構造の変化に対応してスペクトル上にあらわれたこれらの域は水の吸・脱着に対して可逆的な変化をすることが推定される。しかし吸着等温線に見られるようなヒステレシスの現象はこの過程では観察されなかった(脱着過程での関係湿度60%の吸収と吸着過程での関係湿度60%の吸収の強度値に差が見られない)が、これは木材に赤外スペクトルに対応す微細構造的変化がないのかそれとも使用した分光器の測定精度ではその変化が追跡できないかの何れか不明である。

ところでこれら吸収帯が *crystalline-sensitive band* であるとするならば水分子の脱着にともなう木材中の分子の配列状態の変化の一部を赤外スペクトルが表わしていると言

ことができよう。すなわち水分子が脱着する際には、水分子と結びついていた木材の分子中のアクセシブルな OH 基が主体となって再配列を行ない、結晶状態に近い領域が一部形成されるものと考えられる。次に水分の脱着様式をかえて、すなわち乾燥窒素ガスで前乾燥後常温で真空乾燥した試料と、 -80°C で凍結真空乾燥した試料とにより得られた赤外スペクトルは Fig. 4 のとおりである。この赤外スペクトルによると一連の三つの吸収帯はその吸収強度がいずれも常温真空乾燥でのものが凍結真空乾燥のものよりも大となってい

る。このことは前者の乾燥による木材中の分子の再配列効果の方が後者の乾燥によるそれよりも大きいことを示すものとみなされる。一方筆者ら⁶⁾がセルロースについて常温真空乾燥した試料と凍結真空乾燥した試料とをX線回折して得た結果を比較すると凍結乾燥した試料の方が結晶の度合いが小さくなっており、この一連の三つの吸収帯の変化とよく一致する。以上の結果を総合するとこれらの三つの吸収帯から水の脱着により生ずる微細構造の変化の一部を追跡することが可能であると言えよう。また水で膨潤した木材中から水分子が脱着する場合収縮がおり、微細構造的には水と結合していた分子鎖の再配列がおこると考えられるが、その際収縮を拘束して脱水した場合分子の再配列に如何なる変化を生ずるか、それを検討したのが Fig. 5である。未拘束乾燥試料（乾燥の際に生ずる収縮を拘束しないで乾燥）と拘束乾燥試料（収縮を拘束して乾燥）とを比べると、一連の三つの吸収帯の吸収強度はいずれも未拘束乾燥のものが拘束乾燥のものより大きい。収縮を拘束することは、拘束によって生ずる引張方向（この実験の場合長軸方向）への分子鎖の再配列効果と収縮を拘束した方向以外の方向への分子鎖の再配列をさまたげる効果とが加算されたものと考えられるが、本実験の結果からは拘束乾燥は分子鎖の再配列効果に負の影響を及ぼしたものと推定される。

以上の結果より水の吸・脱着の際に生ずる構造の変化は赤外スペクトル上では1450, 1340, 1110, 1060および1040 cm^{-1} として示されたが、そのうち1110, 1060および1040 cm^{-1} の一連の吸収帯が比較的よく木材の微細構造の変化と対応した。これらの吸収帯はその分子振動型の確たる帰属はまだ未定であるが、水分の吸・脱着に対応し変化する部位は脱着の際の分子の再配列によりもたされる結晶領域に非常によく似た域を示すものと考えられる。また角谷ら⁷⁾は木材の水分非定常状態下での引張クリープによる赤外スペクトルの変化からこれら三つの吸収帯と力学的挙動との対応性を認めている。したがって水による木材の示す微細構造の変化をよりよく把握するための一方法として赤外分光法による研究は可能である。なお現在得られた結果は定性的なものであったが、赤外分光器にA-D変換器やスペクトラム・コンピューターを採用することによって水分の脱着にともなう微細構造の変化に有意な情報が得られるものと考えられる。

引用文献

- 1) 谷口麟, 原田浩, 中戸莞二: 木材誌, 12, 215, (1966)
- 2) Marchessault, R. H.: Wood Chemistry, Butterworths, p.107, (1962)
- 3) Liang, C. Y., Basset, K. H., McGinnes, E. A. and Marchessault, R. H.: Tappi, 43, 1017, (1960)
- 4) Harrington, K. T., Higgins, H. G. and Michell, A. J.: Holzforsch., 18, 108, (1964)
- 5) 谷口麟, 原田浩, 中戸莞二: 木材誌, 11, 142, (1965)
- 6) 谷口麟, 原田浩: 未発表
- 7) 角谷和男, 山田正, 茅原正毅: 第18回日本木材学会大会要旨集, p.119, (1968)

Résumé

The changes of the fine structure in wood caused by desorption of water was preliminarily investigated by means of infrared spectroscopy. The infrared spectra of wood both in wet and dry state are shown in Fig. 2. The intensities of infrared absorption bands at 3350, 1635, 1450, 1340, 1110, 1060 and 1040 cm^{-1} changed as desorption of water from wood proceeded. The intensity decrease in the bands at 3350 and 1635 cm^{-1} is directly related to the desorption of H_2O molecules from wood. On the other hand, the intensity increase in the bands at 1450, 1340, 1110, 1060 and 1040 cm^{-1} might be caused by the changes of the fine structure in wood on desorption. The bands at 1110, 1060 and 1040 cm^{-1} , whose intensities increase pronouncedly during the desorption process, have been studied in detail.

The effect of water desorption on fine structure of wood was studied by the following procedures

examining the infrared spectrogram in $1200\sim 900\text{cm}^{-1}$ region ; i.e., 1) changing the relative humidity, 2) drying the wetted samples at -80°C and 20°C in vacuo, 3) heat-drying of the wetted sample with and without tension during drying. In the process of the results obtained are shown in Figs. 3, 4 and 5. On the basis of these data, it seems to be reasonable to assume that the intensity increase of these three bands (1110 , 1060 and 1040cm^{-1}) on desorption represents the molecular structure change of wood, that is, the degree of orientation in the amorphous region is increased by reorientating the molecular chains in wood during desorption.