

木材の Rheo-optics I

ヒノキクリープ過程の赤外吸収*

山田 正**・角谷和男**・金谷紀行***

Tadashi YAMADA**, Kazuo SUMIYA**, Noriyuki KANAYA***: Rheo-optics of Wood I. Variations of Infrared Spectra with Creep in Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* SIEB. et ZUCC.)

緒 言

木材のレオロジーについてはとくに最近線形領域でしかも温度、湿度など環境条件一定すなわち平衡状態における実験データが数多く集積され、非平衡状態における粘弾性的挙動または非線形領域の挙動が今後の問題になろうとしている。

しかし、セルロースなどの結晶性高分子をその主な構成要素とする木材においては、緩和スペクトルが時間に比較的鈍感であり、時間—温度重ね合わせ原理の適用に対する制限、線型性の成立が高々1%以下の歪み範囲であるなど¹⁾ 無定形高分子と異なつた挙動を示す。したがつて外力に対する木材の応答機構を考える場合、無定形高分子の変形機構から発達した非経験的分子論などは適用することができず、粘弾性諸量と同時に構造変化についての知見を得て、変形機構を明らかにすることがぜひ必要となる。

木材の構造変化を考える場合、木材が細胞の集合より成つているために細胞構造の変化、さらに細胞の微細構造の変化を考えねばならないことはもちろんであるが、構成分子の構造変化すなわち形態変化、配向性さらに結晶構造の変化なども追求しなければならない。

この広い意味の分子構造の変化に直接関係した光学的量と応力あるいは変形の時間依存性を同時に測定し、両者の関係を解明しようとする研究方法は Rheo-optics (流動光学) と呼ばれ、X線回折、複屈折、光散乱、赤外二色性などが分子構造変化追跡の実験手段として用いられる²⁾。

筆者らはヒノキ切片のクリープと赤外吸収スペクトルとを同時に測定し、クリープに伴なう赤外スペクトルの変化など若干の知見を得たのでここに報告する。

なお本報告は文部省科学研究費(機関研究)「木材の形成および加工過程に関する分光学的研究」の一部をもなすものである。

実 験 方 法

樹種は本邦の代表であるヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* SIEB. et ZUCC., 高野産) を用い、

* 第16回日本木材学会大会(1966年4月)にて発表

** 木材物理研究部門(Division of Wood Physics)

*** 京都大学農学部(Faculty of Agriculture, Kyoto University)

半径約 35cm の 1 本の心材の一部から繊維方向 4cm, 半径方向 1cm, 接線方向 2~3cm のブロック多数を任意に切り出し, 常温で水を約 1 日吸水させるのみで厚さ 20μ の半径切片をミクロトームにて取り, 本実験を行なつた $23\pm 0.2^{\circ}\text{C}$, $45\pm 2\%$ R. H. の恒温恒湿室で十分乾燥させた後任意に取り出し, 繊維方向に引張荷重を加えながら同時に分子配向の情報を得るために荷重方向およびこれに直角方向に偏光した赤外線吸収スペクトルを $4000\sim 650\text{cm}^{-1}$ にわたつて測定する。

スペクトル測定用分光計は日本分光製回折格子赤外分光光度計 402G 型 (複光束, 偏光は内蔵の AgCl 偏光子による) を用い, 試験片に荷重をかけるために分光器試料側窓枠の下部にその一端を固定, 他の一端は分光器の上に置いた化学天秤の桿の一端につりさげられた棒に固定して保持する。その場合試料の有効長は約 30mm である。なお試料の取り付けを容易にし, 取り付け後のたるみをできるだけ少なくするため取り付け時には紙枠を用い, 荷重前にこの上下のつながきを焼ききる。これらについては Photo. 1, 2 を参照。

荷重用装置としては上述のように化学天秤を用いているが, 滑らかに荷重するため Photo. 2

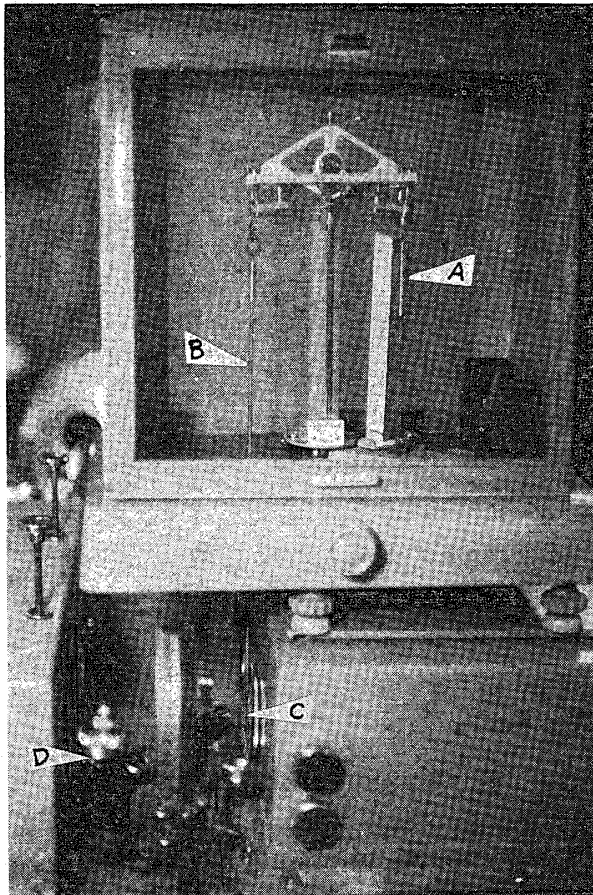


Photo. 1. The loading system for samples.

- A: Spring to decide the loading weight.
- B: Rod to pull up the sample.
- C: Sample.
- D: Microscope with ocular micrometer to read extension of sample.

に示すようにあらかじめ検定した鋼製スプリングの伸縮により荷重, 除荷を行ない, 荷重値はスプリングの側にそなえつけた物差で伸び量として読む。

まず, 引張応力により赤外スペクトルに如何なる変化が現われるかを見るために, 1 切片につき破壊応力 (あらかじめ任意に抽出した 20 枚の切片より求めた) の 20% レベルより 20% レベル間隔で破壊するまでの応力を段階的に負荷あるいは除荷し, そのつど両偏光方向につき各方向ともスペクトル全域の走査時間約 15 分で赤外スペクトルを記録する。

ついで, 引張クリープと赤外スペクトルの変化の対応を考え, あわせて引張に伴なう分子の配向を検出するために, 先の実験で変化の認められ, 比較的帰属のはつきりしている吸収線に分光計の波数をそれぞれ固定し, 試料のクリープ, 回復 (各 12 分間) に伴なう伸びの変化を測定すると同時に各吸収線, 各偏光方向の透過率の時間変化を記録する。本実験に使用した分光計は波数固定, その時間変化の記録が可能である。

この場合引張に伴なう試料の伸びは接眼

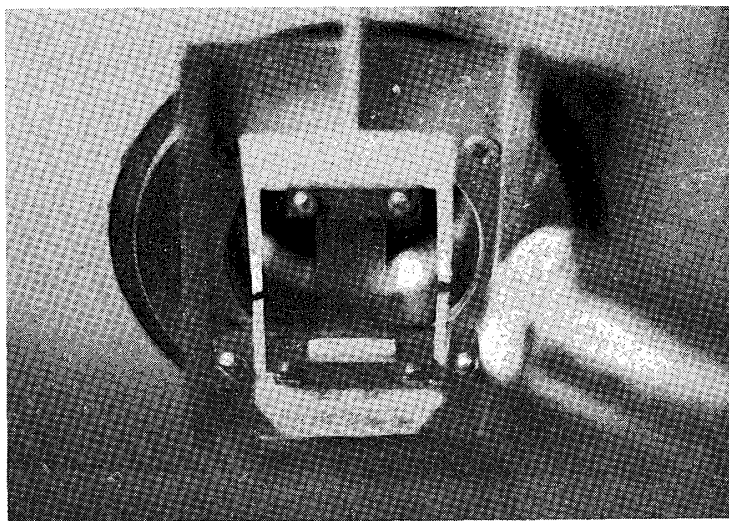


Photo. 2. The sample under stretching.

測微計 (0.8 μ /目盛) をつけた読取顕微鏡により試料下端の固定端より上部固定端付近の任意に定めた標点(たとえば放射組織)までの距離を読む。この時の標点間距離は約 25mm である。

実験結果

(1) 引張応力による赤外スペクトルの変化

典型的な 1 例を Fig. 1 に示す。木材は多孔構造で均一、透明な切片が得難く試料中での散

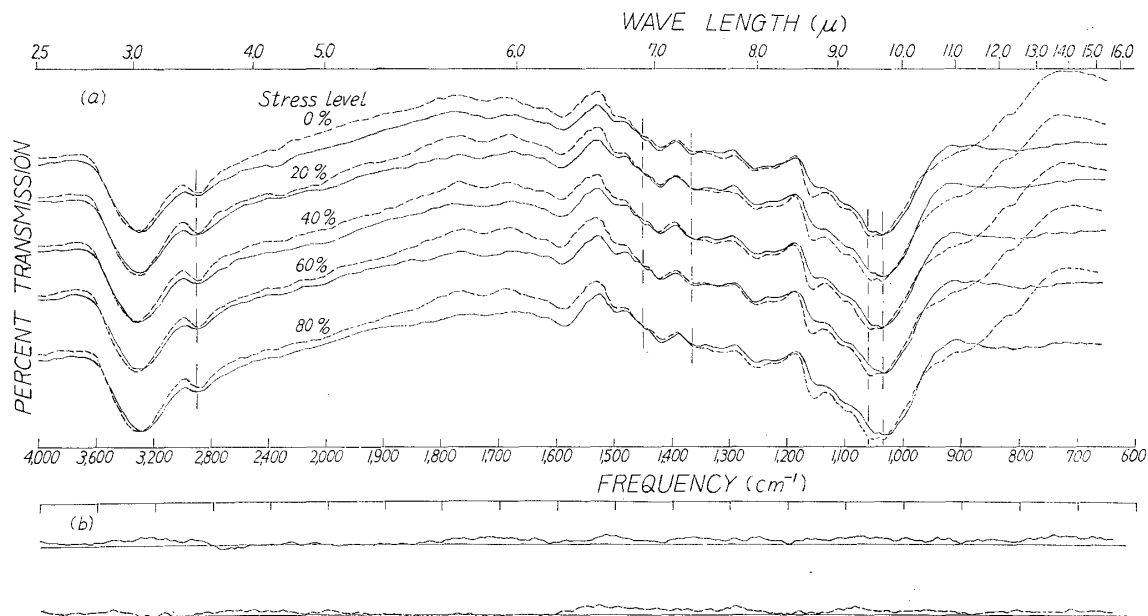


Fig. 1. (a) Variations of polarized infrared spectra of Hinoki radial section with stretching parallel to the grain.

(b) Discrepancies in spectra under stress of 40 and 10% level as revealed by the difference method.

Solid curve: electric vector parallel to the grain.

Broken curve: electric vector perpendicular to the grain.

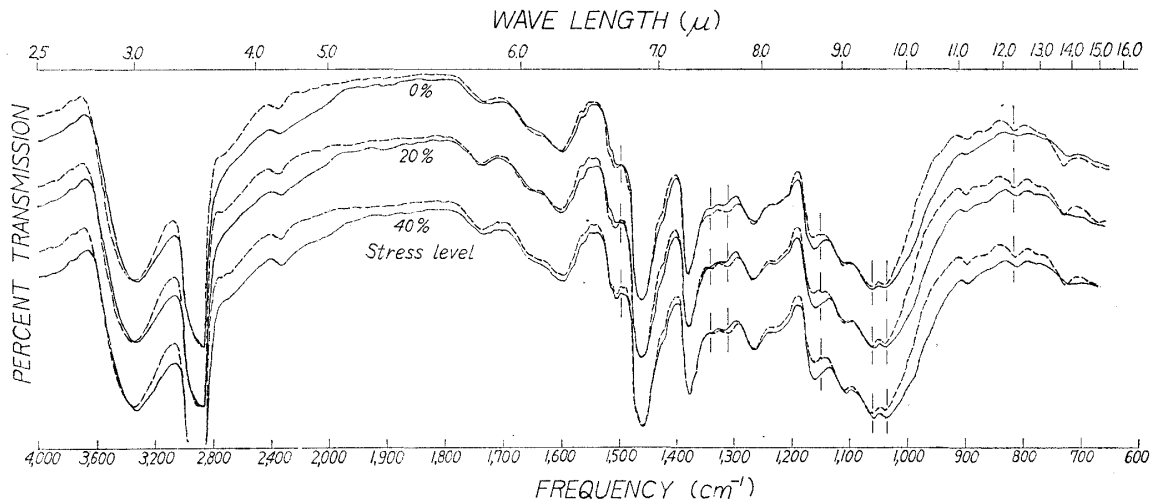


Fig. 2. Variations of polarized infrared spectra of Hinoki radial section contained a trace of Nujol with stretching parallel to the grain.
 Solid curve: electric vector parallel to the grain.
 Broken curve: electric vector perpendicular to the grain.

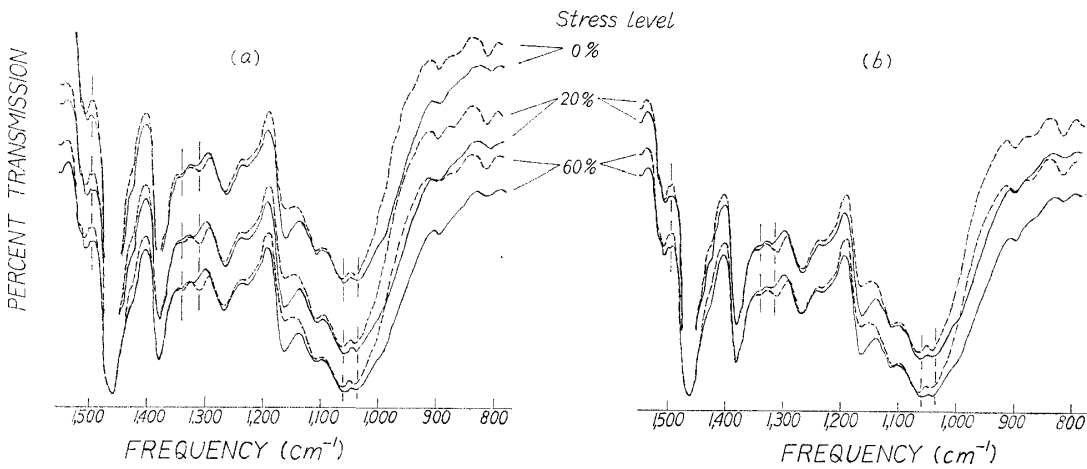


Fig. 3. The detail of variations of polarized infrared spectra of Hinoki radial section with stretching parallel to the grain.
 This section contains a trace of Nujol.
 Solid curve: electric vector parallel to the grain.
 Broken curve: electric vector perpendicular to the grain.
 (a) after creep
 (30 min. at 20% stress level)
 (20 min. at 60% stress level)
 (b) after recovery
 (30 min. at 20% stress level)
 (20 min. at 60% stress level)

乱などのために吸収線の分解が十分でないため、その変化がはつきりしないが、2900, 1450, 1365, 1060~1035 cm^{-1} にわずかな変化が認められるようである。

現在固体粉末の測定で赤外線散乱損失を少なくする方法としてペースト法³⁾がとられている。この方法は流動パラフィン(Nujol)などと試料でペーストとするものであるが、木材の小

薄片を液に浸すなどして木材にも応用できる有効な方法である⁴⁾。しかも木材を侵さず，膨潤など構造変化を起こさない液体を用いれば荷重による木材の変形に影響を与えず便利である。われわれは吸収線の変化をさらに確認するために Nujol 液を選び，筆でその両表面に軽く塗布する方法をとった。この典型的な例を Fig. 2, 3 に示す。2900, 1460, 1380 cm^{-1} 附近の大きな吸収は用いた Nujol の特性吸収である。この結果引張に伴う 1495 cm^{-1} に小さな新しい吸収線の出現，1340, 1310 cm^{-1} における荷重方向に直角な偏光の吸収強度比の変化が確認された。さらに 1150 cm^{-1} の新しい小さな吸収の出現，1060~1035 cm^{-1} の2つの吸収線の明確な分離，815 cm^{-1} のわずかな変化が時に認められるようである。

これらの変化は破壊応力の20%レベルですでに現われ，応力の増加によつてそれほど変化がいちじるしくない。また除荷によつてもとの状態にもどることもきわめて少ないように思われる。

なお Fig. 1~3 の測定には補償光路に減光器を用いている。

(2) 引張クリープと吸収線の時間変化の対応

先の実験で引張に伴う変化が現われ，しかも比較的帰属のはつきりしている吸収線として 2900, 1450, 1365, 1340, 1320 cm^{-1} 附近の吸収線を選び，クリープ，回復に伴う時間変化とクリープ量，回復量との対応をとつた典型的な例をそれぞれ Fig. 4~8 に示す。この場合一定応力として破壊応力の40%レベルを選び，基準応力としては零応力をとらず破壊応力の10%レベルの応力をとる。すなわち10%レベルの応力を負荷してクリープ量，吸収線の時間変化が平衡に達して後ただちに40%レベルに応力をあげ，さらにクリープさせる方法をとつた。これは木材特有の吸収線のない 1850 cm^{-1} の負荷による時間変化 (Fig. 9) に示されるように無負荷から始める場合は試験切片取り付け時のわずかなたるみなど切片の形態変化の影響が結果に

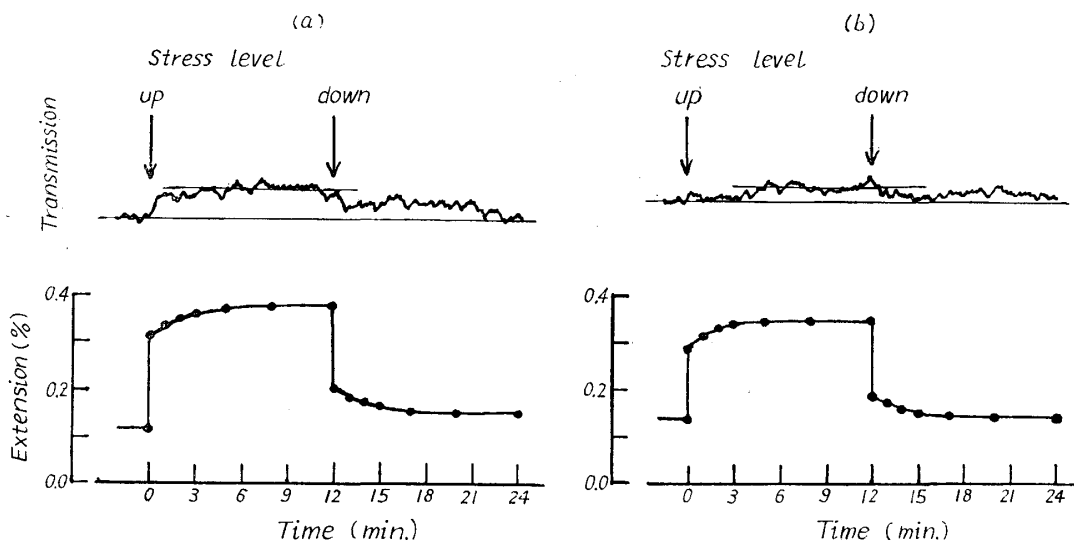


Fig. 4. Variations of transmission at 2900 cm^{-1} and creep behavior. (Stress level: 10→40→10%)

- (a) Electric vector parallel to the grain.
- (b) Electric vector perpendicular to the grain.

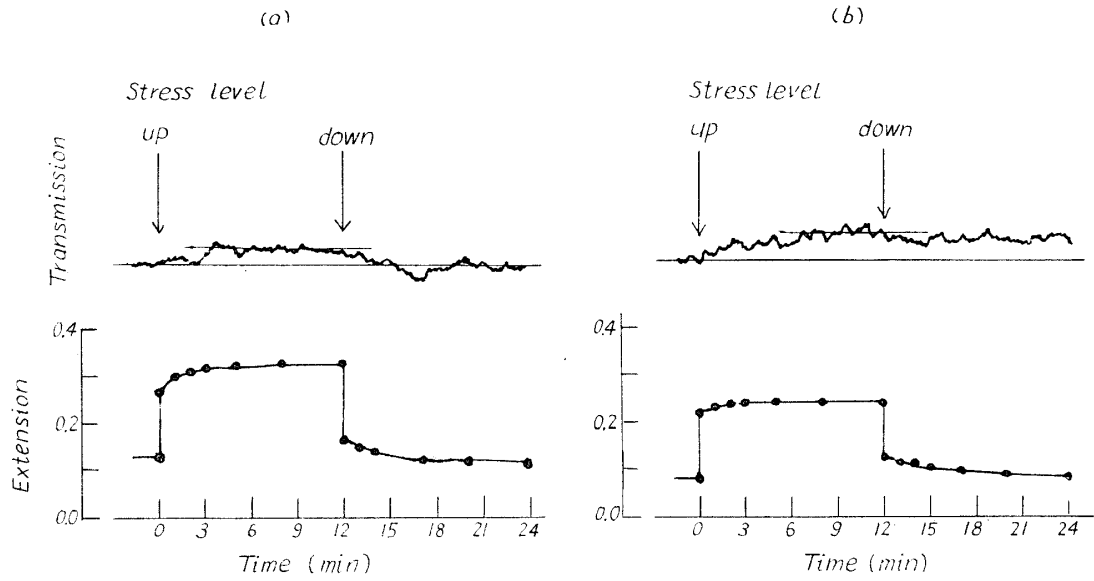


Fig. 5. Variations of transmission at 1448cm^{-1} and creep behavior. (Stress level: 10→40→10%)

- (a) Electric vector parallel to the grain.
- (b) Electric vector perpendicular to the grain.

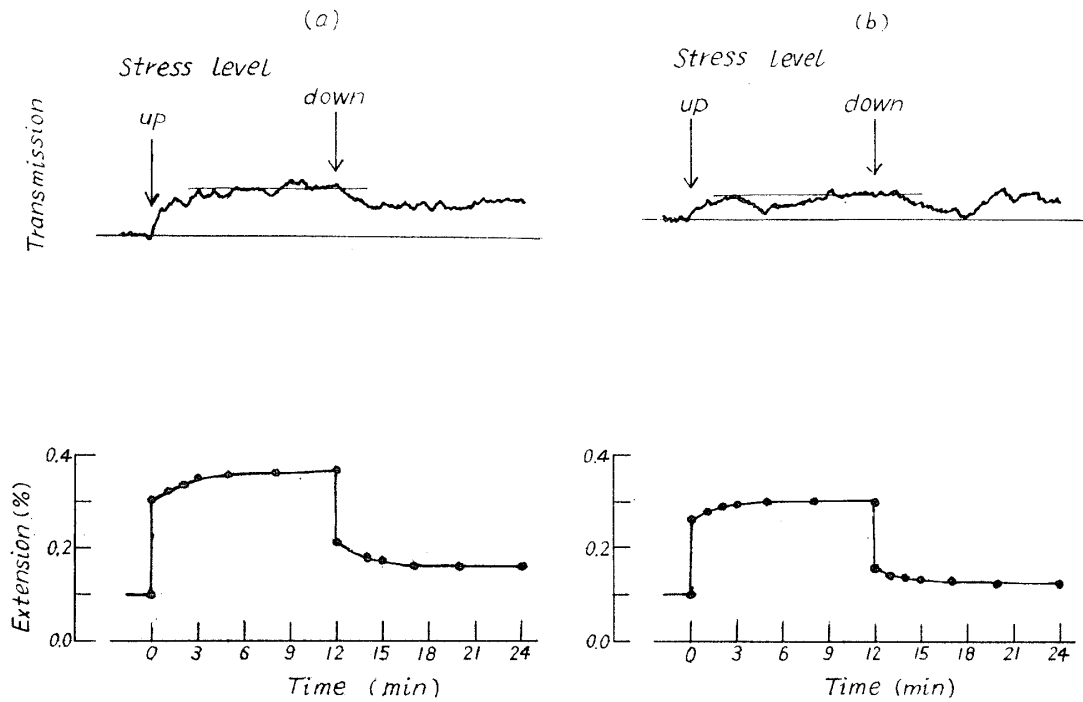


Fig. 6. Variations of transmission at 1365cm^{-1} and creep behavior. (Stress level: 10→40→10%)

- (a) Electric vector parallel to the grain.
- (b) Electric vector perpendicular to the grain.

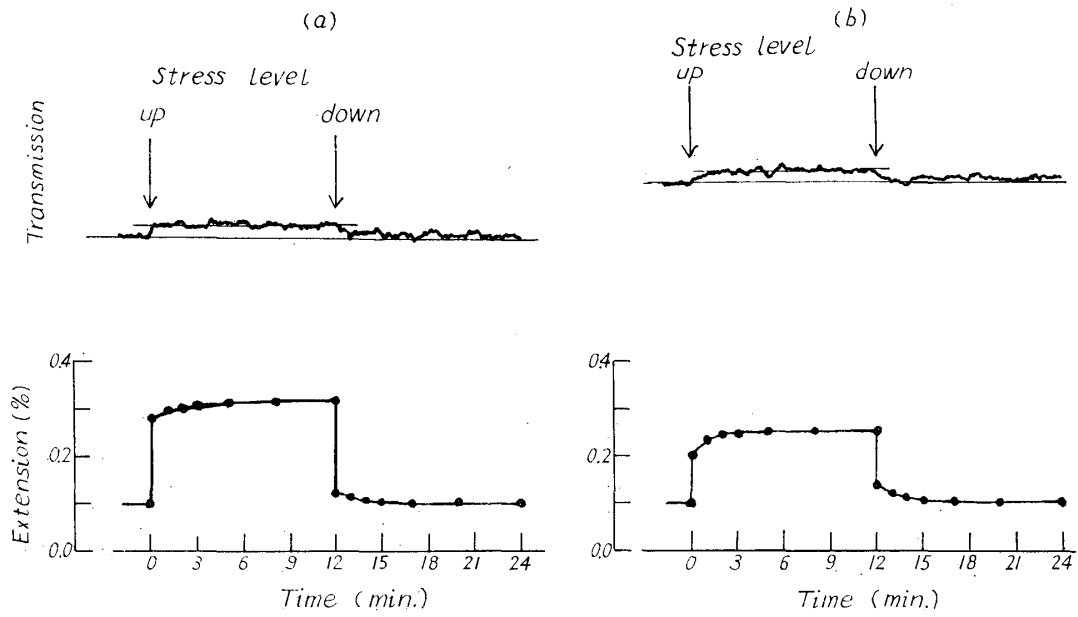


Fig. 7. Variations of transmission at 1340cm^{-1} and creep behavior. (Stress level: 10→40→10%)

- (a) Electric vector parallel to the grain.
- (b) Electric vector perpendicular to the grain.

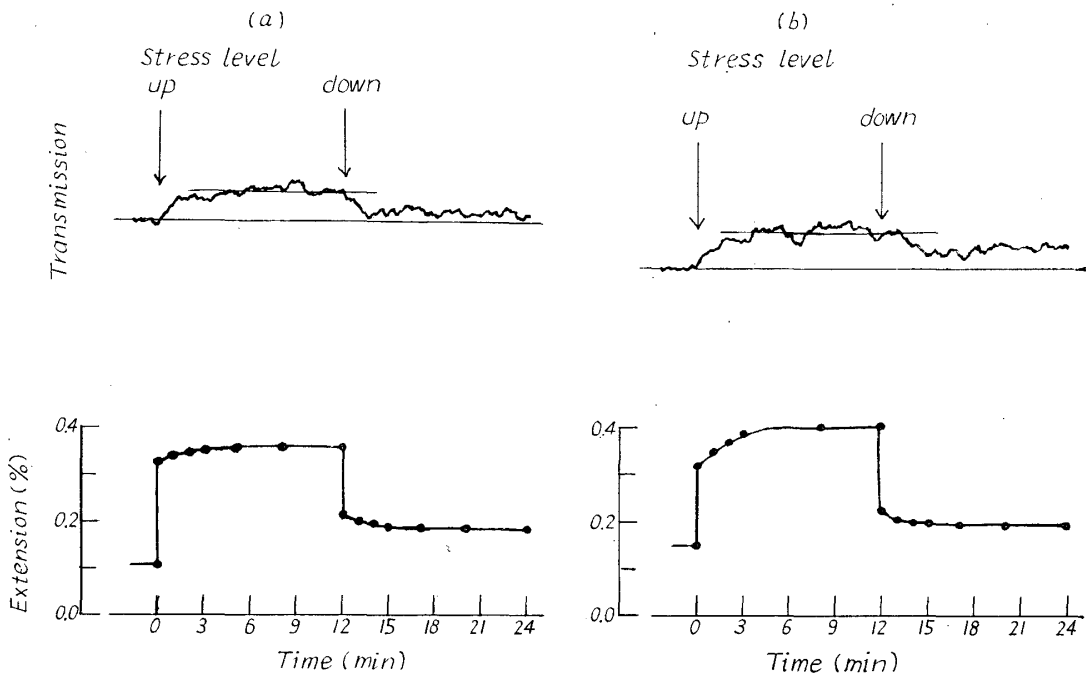


Fig. 8. Variations of transmission at 1318cm^{-1} and creep behavior. (Stress level: 10→40→10%)

- (a) Electric vector parallel to the grain.
- (b) Electric vector perpendicular to the grain.

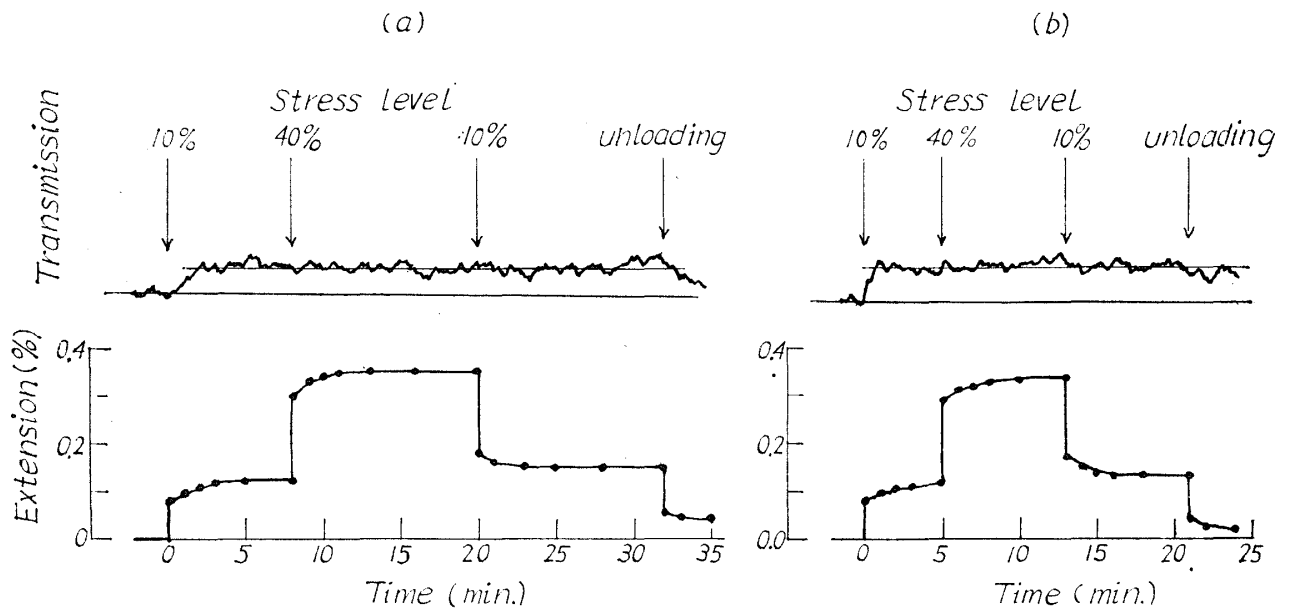


Fig. 9. Variations of transmission at 1850cm^{-1} and creep behavior. (Stress level: $0 \rightarrow 10 \rightarrow 40 \rightarrow 10 \rightarrow 0\%$)

(a) Electric vector parallel to the grain.

(b) Electric vector perpendicular to the grain.

混入するが、10%レベルより始める場合はこれを除き得るためである。なおこの測定には補償光路に減光器を用いるとともに補償側絞りを改造し、透過率目盛を約4倍に拡大している。また、先の実験で除荷によつてスペクトル変化の回復がきわめて少なく、応力履歴の効果が現われるので、各偏光方向の測定は別々の切片で行なつた。

各吸収線、各偏光方向の透過率の荷重に伴う変化を比較するために、破壊応力の40%レベル、10%レベルにおける透過率の平衡値の差を記録紙上の目盛の差(吸収率の増加を正とする)として表わしたものを Table 1 に示す。各切片によるばらつきは非常に大きい、 2900cm^{-1} で引張方向の光の吸収率の減少がやや大きい、すなわち垂直二色性を示すと考えられるようである。その他の吸収線の変化についてははつきりした結論を下すことはさらに不可能である。なお Table 1 に示すすべての波数で引張に伴つて透過率がよくなる傾向があるが、これは

Table 1. Values of variation of transmission at some frequencies.

Frequency (cm^{-1})	Electric vector parallel to the grain	Electric vector perpendicular to the grain
2900	-2.14 ± 5.60	-0.86 ± 3.34
1448	-1.36 ± 2.80	-1.54 ± 2.40
1365	-1.50 ± 3.06	-2.38 ± 2.66
1340	-2.91 ± 4.32	-3.18 ± 6.06
1318	-2.67 ± 3.78	-1.73 ± 2.92

First and second terms in the second and third columns represent a mean value and a confidence limit at 95% level, respectively.

The minus sign represents the decrease of absorption.

引張に伴う分子基の振動の拘束によるものと思われる。

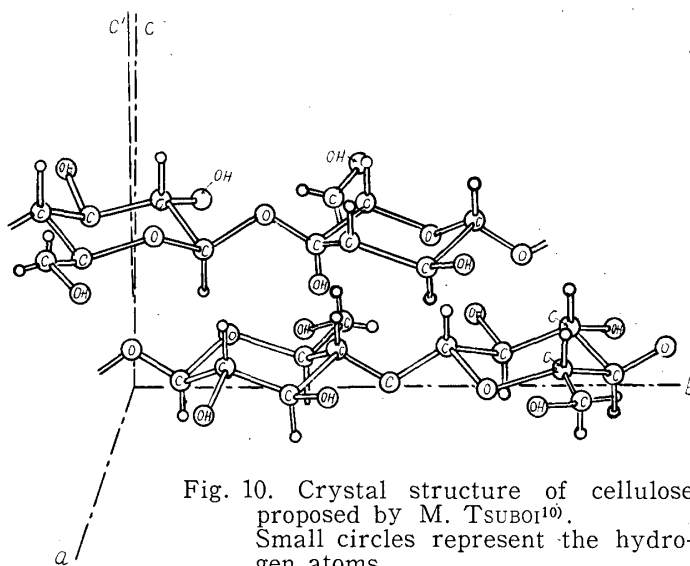
クリープ伸び量と赤外線透過率の時間変化の対応はほぼ良好である。

考 察

以上の結果より繊維方向の引張荷重に伴う赤外スペクトルの変化として (1) 1495 (時に 1150) cm^{-1} の新しい吸収線の出現 (2) 2900cm^{-1} の二色比の変化が挙げられるが、これらはそれぞれ構成分子の形態変化と線状分子の配向性に起因すると考えられる。その他の吸収線の変化についてははつきりした結論を下すことができないのでここでは上の2点について考えてみよう。

dehydro-diconiferyl alcohol など phenyl coumaran 基を含む物質は 1500cm^{-1} に2つの吸収線をもち、 1515cm^{-1} の吸収は guaiacyl 基、 1495cm^{-1} の吸収は coumaran 基によるものと考えられている⁵⁾ から、これらの基を含むと考えられる針葉樹リグニン⁶⁾ の形態変化により coumaran 基が増加すれば、認めうる程度の 1495cm^{-1} の吸収線の出現が期待されるが、他の分子の形態変化による他の吸収線の分岐も考えられ、この吸収線の帰属を伴う今後の研究によつて分子形態変化のくわしい情報が得られるであろう。

つぎに線状分子の配向について考える。 2900cm^{-1} の吸収は CH 伸縮振動によるものと考えられる⁷⁾⁸⁾。またマイクロフィブリル中でセルロース結晶の 101 面がその表面に平行に存在し⁹⁾かつセルロース分子が結晶格子中で Fig. 10 に示すような配置をとると考えられる¹⁰⁾から、セル



ロース分子あるいは細胞膜各層のフィブリル中のセルロース結晶が細胞長軸方向への引張力によつてその方向に配向するならば、 2900cm^{-1} における繊維方向に偏光した光の吸収率の減少が直角方向に偏光した光のそれより大きいことが期待できる。この傾向と同じものは祖父江、福原が再生三酢酸セルロース膜できわめてはつきりした形で見い出している¹¹⁾。

摘 要

木材の粘弾性挙動に対する分子構造の役割を明らかにする研究の一環としてヒノキの半径面

切片 (厚さ約 20μ) の繊維方向への引張応力による $4000\sim 650\text{cm}^{-1}$ にわたる赤外吸収スペクトルの変化の測定および引張クリープと赤外吸収強度の時間変化の同時測定を行なった。とくに分子の配向状態の情報を得るために赤外線は引張方向およびこれに直角方向に偏光したものをを用いた。

その結果 (1) 1495 (時に 1150) cm^{-1} に新しい小さな吸収が現われること, および (2) 2900cm^{-1} の吸収線においてクリープに伴ないわずかに垂直二色性を示す傾向があることが認められた。なお後者の赤外吸収強度の時間変化はクリープ量とほぼよい対応を示す。

この事実より木材構成分子の引張に伴なう形態変化および線状分子(とくにセルロース分子)の引張方向への配向が推論される。

Summary

The rheo-optical techniques such as X-ray diffraction, birefringence, light-scattering, dichroism of infrared spectrum, etc. are very useful to study the relation between visco-elastic properties and structures of crystalline polymers. In this paper, we investigated the variations of polarized infrared spectra with creep under stretching along the fiber axis simultaneously for radial sections of Hinoki wood (*Chamaecyparis obtusa* SIEB. et ZUCC.).

The double beam and grating type infrared spectrometer, the modified chemical balance, as shown in Photo. 1, and the microscope with ocular micrometer were used to investigate the spectra, to stretch the samples, and to measure their extension, respectively. The polarized radiations whose electric vectors were parallel and perpendicular to the stretching direction were used in this study.

Firstly, the variations of spectra accompanied with stretching were measured. As shown in Figs. 2 and 3, it was found that the new weak bands appeared at 1495cm^{-1} and sometimes at 1150cm^{-1} , and that the perpendicular band at 1310cm^{-1} became to be deeper than at 1340cm^{-1} . Moreover, one may find the small variations of 2900 , 1450 , 1365 , $1060\sim 1035$ and 815cm^{-1} bands in Figs. 1 and 2. These results, especially the appearance of new bands whose assignments are not still decided, will suggest some conformational changes of molecules in wood. These variations could be seen at 20% stress level and did not increase in proportion to stress.

Secondly, the variations in time of intensities of the bands at 2900 , 1450 , 1365 , 1340 and 1320cm^{-1} were measured with creep when stress level was up to 40% from 10% . These results are shown in Figs. 4~8 and Table 1. From Table 1 one may find that the transmission of parallel band at 2900cm^{-1} more increased than perpendicular band. If the crystal structure of cellulose is the one shown in Fig. 10 and the orientation of micell arranges along the direction of stretching, one will be able to understand these results.

引用文献

- 1) 山田正, 京大演習林報告, No. 34, 159 (1963).
- 2) たとえば材料学会関西支部他主催, 高分子の構造と物性 とくに「流動光学」に関する講習会テキスト (1966).
- 3) 近畿化学工業会編, 赤外吸収スペクトル, 115, 朝倉書店 (1964)
- 4) LIANG, C. Y., K. H. BASSETT, E. A. MCGINNES and R. H. MARCHESAULT, Tappi, **43**, 1017 (1960).
- 5) KOLBOE, S. and Ø. ELLEFSEN, Tappi, **45**, 163 (1962).
- 6) MEIER, M., The Formation of Wood in Forest Trees (M. H. Zimmermann ed.), 138, N. Y., Academic Press (1964).
- 7) MARCHESAULT, R. H., Wood Chemistry (IUPAC), 107, London, Butterworth (1962).
- 8) HARRINGTON, K. J., H. G. HIGGINS and A. J. MICHELL, Holzforschung, **18**, 108 (1964).
- 9) WARDROP, A. B., reference 6), 90
- 10) TSUBOI, M., J. Polym. Sci., **15**, 159 (1957).
- 11) 祖父江寛, 福原節雄, 工化, **61**, 1304 (1958)