

アミン類による木材の膨潤と剛性の変化

佐 道 健・山 口 栄 一

The Swelling of Wood in Amines and the Rigidity of Wood

Swollen with the Amines

Takesi SADOH and Eiichi YAMAGUCHI

目 次

要 旨	276	4. 実験結果および考察	278
1. 緒 言	276	4.1 単一膨潤剤による膨潤	
2. 実験材料	277	4.2 アミン-水混合物による膨潤	
2.1 木材試料		4.3 膨潤による木材セルロースの結晶構造の変化	
2.2 膨潤剤		5. 結 論	282
3. 実験方法	277	文 献	283
3.1 膨潤測定		Résumé	283
3.2 剛性測定			
3.3 X線回折			

要 旨

膨潤剤による木材の可塑化の基礎的問題として、ヒノキおよびマカンバを用いて、木材に対する膨潤効果が水より大きいアミン類 (*n*-ブチルアミン, エチレンジアミン, ホルムアミド, *n*-ブチルアミン-水混合物, エチレンジアミン-水混合物) による木材の体積膨潤と膨潤木材の RT-および RL-方向の剛性の関係を検討した。

水による膨潤に対してこれら膨潤剤による膨潤比は 1.2~1.5 の範囲で、せん断応力-ヒズミ線図を比較すれば、水で膨潤した木材に比べてアミン類で膨潤した木材では比例限度が不明確となり、破壊までの平均剛性率が著しく低下する。X線回折の結果から、この平均剛性率の低下はセルロースのミセル内膨潤に基づくものではない。ミセル内膨潤を起こさない範囲でアミンによる木材の膨潤は同時に破壊ヒズミの増大をとまうが、アミンがセルロースのミセル内膨潤を起こす濃度以上となれば、膨潤木材は比較的小さいヒズミで破壊に至る。

1. 緒 言

一般に木材の弾性率 (ヤング率および剛性率) は膨潤することによって低下することが知られている。水による膨潤では、含水率と膨潤率および含水率と弾性率の関係から明らかなように、約 8% 以上の含水率で弾性率は膨潤率の増加にしたがってほぼ直線的に低下する。KUMAR によれば、アルコール、有機酸などによって膨潤した木材では膨潤比と弾性率の低下の間にそれぞれ同族のものについて一定の関係が存在する¹⁾。このような膨潤による木材の弾性率の低下の原因の一つとして膨潤による単位負荷面積あたりの木材実質量の減少が考えられるが、むしろ膨潤によって木材を構成する分子

間の2次結合が断たれ、力を負担する結合数が減少することによると考えた方がよい。しかし、膨潤剤による木材構成分子間の2次結合切断数と膨潤率の関係は、膨潤剤分子の大きさ、立体構造および膨潤機構の相違などにより必ずしも一義的に定まるとは言えない。

すでに木材を著しく膨潤させることが知られているアミン類²⁾の多くは、セルロースの結晶領域に入ってこれを膨潤させることが知られている³⁾。このように結晶領域に入ったアミン類は、この領域でのとくに高い弾性率に寄与しているセルロース分子間の2次結合を切断するので、アミン類によって木材の弾性率の低下が推定される。このような膨潤による木材の力学的性質の変化を測定し、その機構を明らかにすることは、基礎的には木材の物性を解明するための新しい資料を提供することとなり、また実用的には木材の可塑性の可能性についての一つの指標を与えるものとして重要である。

本研究は、水よりも大きい膨潤率を木材に与えることが知られている *n*-ブチルアミン、エチレンジアミンおよびホルムアミド、およびアミン-水混合物による木材の膨潤と膨潤木材の剛性を測定し、さらに膨潤による木材中のセルロースの結晶構造の変化から、木材の膨潤と軟化の関係を明らかにし、膨潤剤による木材の可塑性の基礎的問題を考察したものである。

2. 実験材料

2.1 木材試料

試料として用いた木材は、ヒノキ (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) およびマカンバ (*Betula maximowiczii* REGER) で、これらの全乾比重はそれぞれ 0.42~0.44 および 0.62~0.70 であった。

2.2 膨潤剤

膨潤剤としては *n*-ブチルアミン (m.w.=73.1, b.p.=77.1°C), エチレンジアミン (m.w.=60.1, b.p.=116°C) およびホルムアミド (m.w.=45.0, b.p.=210°C), さらに *n*-ブチルアミン-水およびエチレンジアミン-水を用いた。アミン-水混合物の混合比はいずれもアミン:水=3:1, 1:1, 1:3 の3種である。

3. 実験方法

3.1 膨潤測定

膨潤測定用試片は 30 (R) × 30 (T) × 5 (L) mm の寸法で、正しく2方マサに木取りしたものを用いた。まずできる限り正確に半径および接線方向が得られる位置に、辺に直角に標線を入れ、これを 100~105°C で全乾とし、両方向の標線長を 1/100mm 精度のスクリーマイクロメータで測定した。ついで所定の膨潤剤中に浸漬し、室温で約1週間放置したのち、膨潤寸法を上と同じ方法で測定した。膨潤前後の寸法から、全乾寸法を基準とした膨潤率を求め、両方向の膨潤率の和を近似的に体積膨潤率とした。

3.2 剛性測定

剛性測定用には、a) 100 (R) × 10 (T) × 2 (L) mm および、b) 100 (R) × 10 (L) × 2 (T) mm の2種類の寸法の試片を用いた。膨潤測定用試片と同様、全乾とした試片を所定の膨潤剤中に浸漬し、室温で約1週間放置したのち、長さが 80mm になるよう切断し、乾燥を防ぐため厚さ 0.02mm のポリエチレン袋に封入してネジリ試験に供した。

使用したネジリ試験機は板状試片のネジリ試験用に設計したもので、その機構の模式図を図1に示す。測定にあたっては、まず試片をチャック(1)および(2)に取りつける。両チャック間は 70mm で、これが有効ネジレ軸長となる。下部チャックは外筒およびハンドル(3)に連絡しており、これによって試片の下端部を正負いずれの方向にも任意の角度までねじることができる。ネジレ角はハンドルに付いている指針と円形目盛板(4)によって知ることができる。また、上部チャックは試片に加わった

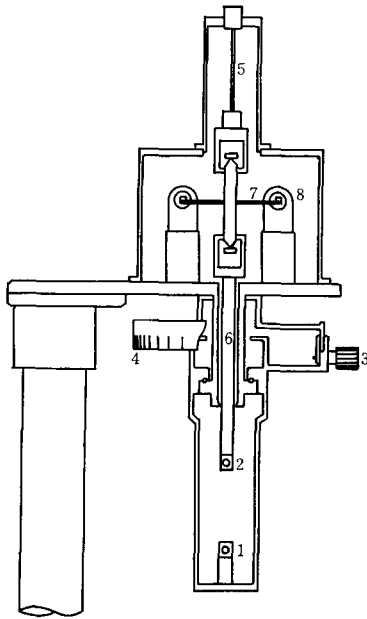


Fig. 1. Testing apparatus.

1, 2: Clamps 3: Handle with a pointer
4: Graduator 5: Torsion wire 6: Rod
7: Arms 8: Differential transformer

ネジレ角が大きい場合には無視できる大きさであるから、ここでは補正を行わなかった。

測定にあたっては、試片取付け部分を $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温器内に入れ、同期モータで毎分約 1% のヒズミ速度を与えて測定した。前述の乾燥防止用のポリエチレン袋の影響については、全測定範囲でまったく測定値に影響が認められなかった。

3.3 X 線 回 折

厚さ 2mm の板目試片 ($20 \times 10\text{mm}$) を用いて、透過法により赤道線上の X 線回折強度を測定した。測定条件はつぎのとおりである。

X 線線源: Cu 対陰極による Cu-K α 線; 使用電圧, 電流: 35kV, 15mA; 時定数: 1.25sec; 走査速度: $1^\circ/\text{min}$; スリット間隔: 1mm-1mm-0.15mm

4. 実験結果および考察

4.1 単一膨潤剤による膨潤

使用した各膨潤剤による木材の体積膨潤率を表 1 に示す。いずれも水より大きい膨潤率を木材に与

Table 1 Swelling of wood in amines

Swelling agents	Hinoki			Makanba		
	Rad. swelling (%)	Tang. swelling (%)	Vol. swelling*	Rad. swelling (%)	Tang. swelling (%)	Vol. swelling*
Water	3.0	7.8	10.8	6.7	9.1	15.8
n-Butylamine	3.2	12.5	15.8	7.5	15.3	22.8
Ethylenediamine	2.8	12.3	15.1	7.8	15.7	23.6
Formamide	3.0	9.4	12.5	6.8	11.8	18.5

* Presented as the sum of rad. and tang. swelling

トルクを測定する検出部として、上部を固定した剛性常数既知のトーションワイヤ (5) にロッド (6) で連結している。すなわち、試片に加わったトルクと平衡するだけトーションワイヤはねじられ、このネジリ角はロッドに付いた腕 (7) の両端部の振れとして差動トランス (8) によって電気信号に変換され、記録される。

本実験に用いた試片では、応力方向は a 試片については RT 方向, b 試片については RL 方向であり、それぞれ、せん断応力 (τ), およびせん断ヒズミ (γ) はネジレ角 (θ) およびトルク (T) から次式によって計算できる。

$$\tau = \frac{T}{\alpha ab^2}$$

$$\gamma = \frac{\beta b \theta}{\alpha l}$$

ここで a および b はそれぞれ試片断面の長辺および短辺の長さ, l は有効ネジリ軸長, α および β は試片断面の形状によって定まる定数で、本試片ではいずれも 0.29 である。

なお、試片の真のネジレ角は、目盛板に指示される角度と; トーションワイヤのネジレ角の差であるが、トーションワイヤのネジレ角は最大 1° で、本実験のように試片のネ

え、その効果は n -ブチルアミン $\gt$ エチレンジアミン $\gt$ ホルムアミドの順である。

つぎにこれら膨潤剤で膨潤した木材のせん断応力-ヒズミ線図の例を図2および3に示す。これら

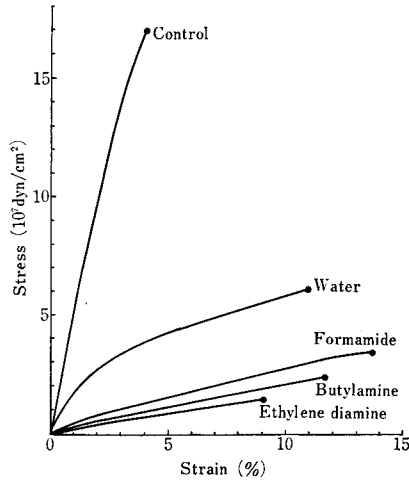


Fig. 2. Shearing stress-strain curves for Hinoki wood swollen with various swelling agents in RL-direction at 30°C.

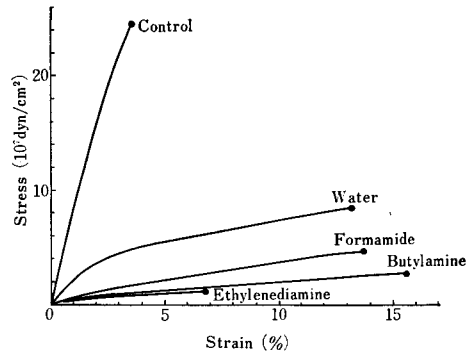


Fig. 3. Shearing stress-strain curves for Mikanba wood swollen with various swelling agents in RL-direction at 30°C.

の図はいずれも各条件で5個の測定のうちから平均的なものについて描いたものである。図からわかるように、両樹種ともアミン類で膨潤した材では応力とヒズミが比例する範囲が不明確となり、全ヒズミ量に対する比例限ヒズミの占める割合が極めて低下する。このような応力-ヒズミ線図から直線域における剛性率を求めることは困難である。そこで、ここでは破壊時までの平均剛性率で剛性を表わすこととした。このような平均剛性率、すなわち破壊時における応力/ヒズミ比を用いて材料を評価することは、とくに大きい非弾性的変形を示す材料については实际的である。

この平均剛性率を無膨潤材と比較すれば、表2に示すように水で膨潤した場合においてもかなりの

Table 2 Maximum stress and strain, and average rigidity of wood swollen with amines at 30°C.

	Swelling agents	RT-direction			RL-direction		
		τ_{max} (10^6 dyn/cm 2)	γ_{max} (%)	τ_{max}/γ_{max} (10^6 dyn/cm 2)	τ_{max} (10^6 dyn/cm 2)	γ_{max} (%)	τ_{max}/γ_{max} (10^6 dyn/cm 2)
Hinoki	Water	15.8	10.6	1.49	58.9	10.8	5.46
	<i>n</i> -Butylamine	5.25	11.0	0.48	25.1	12.1	2.07
	Ethylenediamine	2.64	9.5	0.28	15.1	9.1	1.69
	Formamide	7.83	12.8	0.61	36.1	13.4	2.68
	Non-swollen	29.3	4.9	6.02	174	3.9	44.8
Mikanba	Water	40.7	13.3	3.06	81.9	12.6	6.52
	<i>n</i> -Butylamine	14.4	12.5	1.15	27.9	14.7	1.90
	Ethylenediamine	5.24	6.0	0.88	12.0	6.6	1.82
	Formamide	26.2	14.7	1.78	50.2	13.7	3.67
	Non-swollen	136	5.8	23.5	242	3.6	67.5

低下が認められるが、アミン類によって膨潤した木材ではその低下が著しい。その平均剛性率を低下させる効果は、使用した膨潤剤の間で、エチレンジアミン $\gt$ n -ブチルアミン $\gt$ ホルムアミド $\gt$ 水の順である。

さらに、膨潤した木材の特徴としてみられる現象に変形量の増大がある。変形量の増大は平均剛性率の低下とともに、可塑化の基礎問題としてみた場合に重要な要素となる。本実験では、破壊に至るまでのヒズミは膨潤木材のいずれもが無膨潤木材に比較して大きい（図2および3、表2）が、変形量を増加させる効果は使用した膨潤剤の間でおおむねホルムアミド $>$ n -ブチルアミン $>$ 水 $>$ エチレンジアミンの順である。ホルムアミドによって膨潤した木材は無膨潤材の3~4倍の最大ヒズミを示すことがあるが、 n -ブチルアミン、エチレンジアミンは著しい膨潤率を与えるにもかかわらず、変形量の増大効果はさほど大きくない。

4.2 アミン-水混合物による膨潤

木材に対する水とアミン類の膨潤効果および木材の力学的性質におよぼす両者の効果の違いは上に述べた結果から知ることができる。そこで、水とアミンを混合した場合にその混合比が異なることによって水およびアミンがそれぞれどのように木材に効果的に作用するかをみた。使用した混合膨潤剤は

n -ブチルアミン-水およびエチレンジアミン-水で、混合比はアミン：水=3:1, 2:2, 1:3の3種類である。

図4に混合比と体積膨潤率の関係を示す。図から明らかに、アミンの比率の増大にしたがって膨潤率も増大するが、混合比と比例的な関係ではなく、アミンの膨潤効果への寄与が大きく現われている。

このようにしてアミン-水混合物で膨潤した木材のせん断応力-ヒズミ線図の例を図5および6に示す。これらの図は、アミン-水混合膨潤剤によって膨潤した木材の力学的性質が混合比とともに単調に変化するのではないことを示している。アミンを含む膨潤剤は水に比較して木材の平

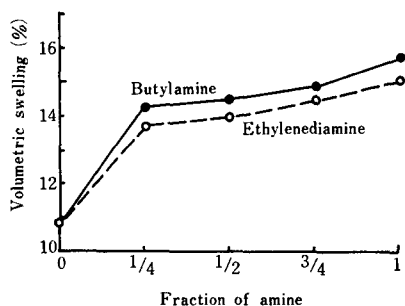


Fig. 4. Volumetric swelling of Hinoki wood in amine-water mixtures

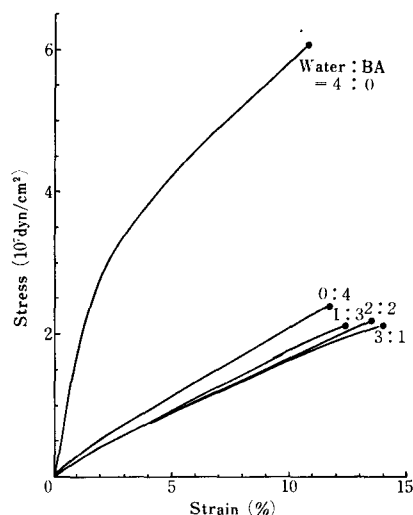


Fig. 5. Shearing stress-strain curves for Hinoki wood swollen with n -butylamine-water mixtures in RL-direction at 30°C.

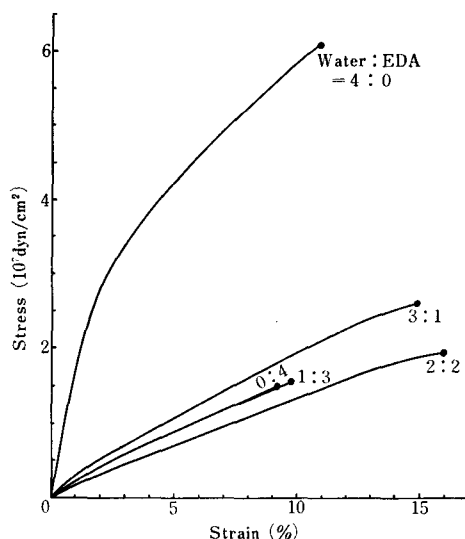


Fig. 6. Shearing stress-strain curves for Hinoki wood swollen with ethylenediamine-water mixtures in RL-direction at 30°C.

均剛性率を低下させる効果は著しいが、膨潤剤中のアミンと水の混合比によってはアミン単独の場合よりも木材に低い剛性を与えることがある。これら混合膨潤剤では、アミンの比率の増大にしたがって膨潤率が増大するので、膨潤率と平均剛性率の間に単純な関係はない。

Table 3 Maximum stress and strain, and average rigidity of wood swollen with amine-water mixtures at 30°C. (Hinoki)

Swelling agents	RT-direction			RL-direction		
	$\tau_{\max}$ (10 ⁶ dyn/cm ²)	$\gamma_{\max}$ (%)	$\tau_{\max}/\gamma_{\max}$ (10 ⁶ dyn/cm ²)	$\tau_{\max}$ (10 ⁶ dyn/cm ²)	$\gamma_{\max}$ (%)	$\tau_{\max}/\gamma_{\max}$ (10 ⁶ dyn/cm ²)
<i>n</i> -Butylamine+ water						
(0 : 4)	15.8	10.6	1.49	58.9	10.8	5.46
(1 : 3)	3.93	12.2	0.36	21.1	13.8	1.53
(2 : 2)	4.11	12.2	0.34	22.2	13.6	1.64
(3 : 1)	4.45	12.4	0.32	21.3	12.4	1.53
(4 : 0)	5.25	11.0	0.48	25.1	12.1	20.7
Ethylenediamine+ water						
(0 : 4)	15.8	10.6	1.49	58.9	10.8	5.46
(1 : 3)	5.88	13.2	0.44	26.2	14.7	1.79
(2 : 2)	4.83	13.9	0.34	19.9	15.9	1.27
(3 : 1)	3.83	11.4	0.34	16.6	10.6	1.57
(4 : 0)	2.64	9.5	0.28	15.4	9.1	1.69
Non-swollen	29.3	4.9	6.02	174	3.9	44.8

つぎに混合比と最大変形量の関係をみれば、図 5, 6 および表 3 からわかるように、ある混合比で破壊ヒズミが最大になる。この傾向はとくにエチレンジアミン-水の場合に著しく現われる。ヒノキの RT および RL の両方向についてエチレンジアミン：水=2:2 の比率のときに最大の破壊ヒズミが現われた。この膨潤剤で膨潤した木材は無膨潤木材に比較して RT 方向で 2.8 倍、RL 方向で 4.1 倍の破壊ヒズミを示した。

4.3 膨潤による木材セルロースの結晶構造の変化

アミンと水が共存する膨潤剤、とくにエチレンジアミン-水系では、それぞれを単独に用いるよりも木材の剛性を低下させ、最大変形量を増大させる。この現象を膨潤剤による木材中のセルロースの結晶性の変化と関連させて検討した。*n*-ブチルアミンを含む膨潤剤によって膨潤した木材は、*n*-ブチルアミンの沸点が低いために膨潤状態で X 線回折を行なうことが困難であるので、ここでは沸点の高いホルムアミド、エチレンジアミン、エチレンジアミン-水混合物で膨潤した木材についてのみ測定した。

図 7 は水、エチレンジアミン、混合比の異なるエチレンジアミン-水混合物およびホルムアミドで膨潤した木材の赤道面における X 線回折図の一部を示したものである。ここでエチレンジアミン-水系ではエチレンジアミン：水の混合比が 0:4~2:2 の範囲では膨潤木材の X 線回折図はセルロース I の X 線図を示すが、混合比が 3:1~4:0 では明らかにエチレンジアミン・セルロースの X 線図を示す。すなわちエチレンジアミンは木材中のセルロースの結晶領域内に入り、面間隔を変化させている。この図から計算した面間隔は (101) 面で 12.2 Å, (002) 面で 4.4 Å であり、LOEB ら⁴⁾によって求められたエチレンジアミン・セルロースについての値と一致する。

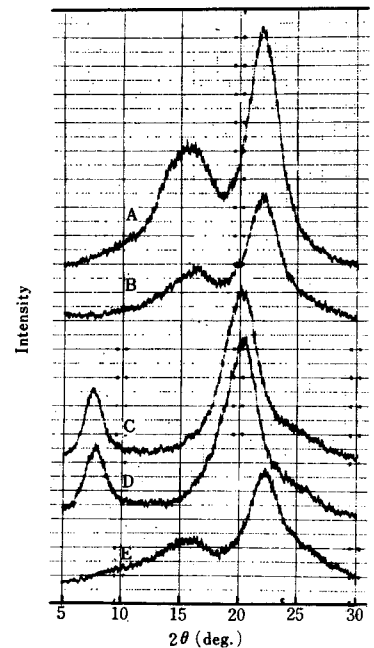


Fig. 7. X-ray diffractograms of Hinoki wood swollen with : A, water ; B, water + ethylenediamine (2:2) ; C, water + ethylenediamine (1:3), D, ethylenediamine and E, formamide.

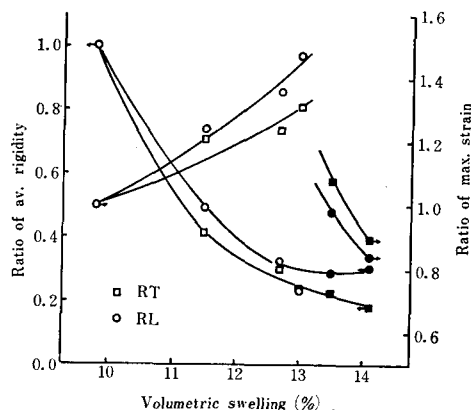


Fig. 8. Variation of rigidity and max. stress with swelling for Hinoki wood, relation to intramolecular swelling (solid symbols).

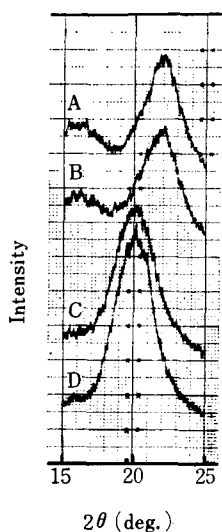


Fig. 9. X-ray diffractograms of Hinoki wood swollen with ethylenediamine-water mixture of : A, 55% ; B, 60% ; C, 65% and D, 70% amine.

この混合比による膨潤木材のX線回折図の変化と、さきに述べた力学的性質の変化とは明らかな対応を示している。いま、X線回折を行なった試料について、ミセル内膨潤とミセル間膨潤を区別して膨潤量と平均剛性率および最大ヒズミの関係を示したのが図8である。図において、エチレンジアミンを含む膨潤剤によって膨潤した木材はいずれも水で膨潤した木材に比較して剛性の低下が著しく、平均剛性率がほぼ同じ程度にまで低下している。しかし最大変形量についてみれば、セルロースⅠの結晶構造をもつ試料が膨潤量の増大とともに最大ヒズミを増すに対して、エチレンジアミン・セルロースの結晶構造を示す試料、すなわちミセル内膨潤した試料の最大ヒズミは逆に膨潤量の増大にしたがって低下する。

以上の結果から、エチレンジアミンによる木材の平均剛性率の低下および最大変形量の増大はセルロースの結晶領域における変化に基づくものではなく、他に原因を求める必要がある。このことは、木材を同様著しく軟化し、その最大変形量を増大させるホルムアミドで膨潤した木材のX線回折図が、図7に示すように水で膨潤した木材のそれと同じであることから推測される。一方、エチレンジアミンの比率が高い場合に認められる膨潤木材の最大変形量の低下はセルロースのミセル内膨潤によることは明らかである。セルロースがミセル内膨潤をしたとき、セルロース分子間の結合力は極度に低下し、これにともなって破壊応力が低下することが考えられる。このためミセル内膨潤した木材では大きなヒズミに到るまでに破壊が生ずるものと思われる。

なお、エチレンジアミン-水の混合比が2:2~3:1の間での膨潤剤が木材のセルロースの結晶構造に与える作用をさらに詳細に検討したが、図9に示すように、エチレンジアミンの濃度が60%までではセルロースⅠのX線図を与えるが、65%以上ではエチレンジアミン・セルロースのX線図を与えることが知られる。

5. 結 論

アミン類が木材を著しく膨潤し、そのうち多くのものがセルロースのミセル内膨潤をひきおこすことから、アミン類で膨潤した木材の軟化について注目した。しかしながら本実験の結果は、アミン類による木材の剛性の低下が、基本的にはセルロースのミセル内膨潤にもとづくものではなく、ミセル内膨潤を示さない試料についても認められることを明らかにしている。また、アミン類による木材の膨潤は木材の軟化と同時に最大変形量の増大をもともなうことが知られた。しかし、セスルロのミセル内膨潤をひきおこすような条件のもとでは木材は比較的小さい変形量で破壊に至る。したがって、アミン類を用いて木材を可塑化するにあたって、軟化と同時に最大変形量の増大を望むならばセルロースのミセル内膨潤をひきおこす可塑剤の使用は適当でない。

また、このアミンの軟化作用がミセル内膨潤にもとづくものでないことから、アミンの作用する領

域と考えられるのはセルロースの非晶領域，ヘミセルロースおよびリグニンであり，これらの成分とアミンの結合について今後検討する必要がある。

文 献

- 1) Kumar, V. B. : Holz als Roh- u. Werkst., 15, 424, (1957).
- 2) Stamm, A. J. : "Wood and Cellulose Science", Ronald, N. Y., p. 258, (1964).
- 3) Howsmon, J. A. and W. A. Sisson : in E. Ott ed. "Cellulose and Cellulose Derivatives", vol. 1, Interscience, N. Y., p. 324, (1964).
- 4) Loeb, L. and L. Segal : J. Polymer Sci., 15, 343, (1955).

Résumé

The swelling of wood in *n*-butylamine, ethylenediamine, formamide and some amine-water mixtures, and the torsional properties of the swollen wood have been determined for Hinoki (*Chamaecyparis obtusa* ENDL.) and Mankanba (*Betula maximowiczii* REGEL) to obtain the fundamental knowledges about the plasticization of wood with swelling agents.

Wood swells in *n*-butylamine, ethylenediamine and formamide 1.2 to 1.5 times the swollen volume in water (Table 1). The shearing stress-strain curves of the swollen wood show that these swelling agents diminish the elastic region and lower the average rigidity (Fig. 1 and 2, Table 2). A particular increase in the deformation has been observed for wood swollen in formamide. In both *n*-buthylamine- and ethylenediamine-water mixtures, the swelling of wood increases with increasing amine fraction in the mixtures (Fig. 4). Average rigidity of wood swollen with the 1:3 or amine-richer mixtures falls to one third of that of water swollen wood (Table 3). From X-ray studies of wood swollen with water, ethylenediamine, formamide and ethylenediamine-water mixture, it has been found that the intramolecular swelling of wood occurs as wood is treated with ethylenediamine and ethylenediamine-water mixture containing 65% or more amine (Fig. 7 and 9). These experimental facts suggest that the fall in average rigidity is not essentially due to the intramolecular swelling of cellulose. The maximum deformation of the swollen wood increases three to four times that of the non-swollen wood with increasing swelling within a limit of intermicellar swelling (Fig. 8).