

木材のレオロジーに関する研究 (V)

——脱リグニン及び酸加水分解の動的弾性率に及ぼす影響——

石 原 茂 久*

山 田 正**

On the Rheology of wood (V)

——Effect of Delignification and Acid Hydrolysis on the Dynamic
Young's Modulus of Sugi Wood——

Shigehisa ISHIIHARA*

Tadashi YAMADA**

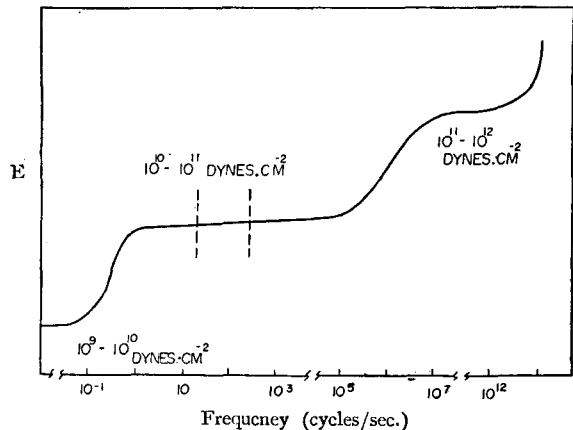
目 次

I 目 的	272	IV 結 果 と 考 察	276
II 試 料	273	文 献	280
III 実 験 方 法	273	Summary	284

1. 目 的

木材は木材実質と空隙との混合体とみなせるが、木材実質の比重は樹種の如何を問わずほぼ一定とされている故、空隙の量を示すものは比重である。比重とヤング率との関係は多くの研究がなされていて、中には簡単な混合則 $E = m E_s$ (E_s は木材実質のヤング率, m は木材実質の分率) がおよそ成り立つ場合がある。その例として本邦産主要36樹種¹⁾についての堀岡の結果から計算すれば、木材実質の静的ヤング率はおおよそ $4 \times 10^8 \text{ kg/cm}^2$ となり、繊維素についてセルローズ模型の原子間距離および原子価²⁾角変化から理論的に Meyer らが計算した値 $8.9 \times 10^{11} \text{ dyne/cm}^2$ の $1/2$ 近い値に達する。

Fig. 1 Assumed over-all spectrum of dynamic modulus (E) of cellulose samples (Horio and Coworkers)



* 京都大学木材研究所

** 京都大学農学部

上記の木材実質についての値は含水率15%における静的方法によるものであるが、セルロースの弾性率と周波数との関係を示す Fig. 1⁵⁾ を参照するならば、乾燥した木材実質のこの値は多少大きくなることが予想され、事実、木材についての研究は多い。もしこの Meyer⁴⁾ らの理論値を基準にとつて木材のヤング率を考察するならば実測値との差は次の諸要因にもとづくものと考えられる。すなわち、

- (1) 木材の組成分はセルロースのみではないこと。
- (2) セルロースについて考えても、細胞膜はミセルの傾斜を異にする層状構造をなすこと。
- (3) 非晶領域の鎖状分子の配列の乱れ
- (4) 紋孔などの存在、およびそれに伴う配向の乱れ
- (5) 巨視的、顕微鏡的な不均質性

などである。この中、第2の要因は異方性と関連し、また繊維方向に限つても極端な場合として、ア材のヤング率が正常材の1/2になる例がある。さらに木材の異方性弾性に関する研究は多い。

非晶領域の役割については鎖間の水素結合のヤング率への寄与が先に研究されているが、本報告では組成分、特にほぼ30%をしめるリグニンや非晶域のホロセルロースの役割を木材の化学的処理のヤング率に及ぼす影響の実験結果から考察する。

本研究を行うに当り終始御指導していただいた京都大学名誉教授梶田茂先生および試験片の作製を快諾された秋田県林業試験場長佐佐部堅氏に深く感謝の意を表します。

2. 試 料

本実験で使用した試料はアカマツ (*Pinus densiflora* S. et Z.) およびスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don.) で、アカマツ試片は市販されているスライズドベニヤ胚目材を用い、寸法は厚さ0.02cm、幅0.1~0.2cm、長さ2.0~3.0cmである。スギは秋田県林業試験場から寄贈されたスライズドベニヤ（胚目材）から、厚さ0.01~0.33cmの範囲のものを幅0.1~0.2cm、長さ2.5~3.0cmの寸法に作製した。

試験片は上記のように小薄片であるために、同一のスライズドベニヤから春材と秋材を別々に採取した。ヤング率の異方性はスギのスライズドベニヤについて検討した。すなわち繊維方向に対して切削角度5°, 15°, 25°（それぞれ10スライズドベニヤについて）と変化したものから試験片を作製した。この際、春材、秋材各試片は同じスライズドベニヤにおいて、春材、秋材相隣接した部位より採取したもので年輪密度は平均8/cmである。

化学的処理試片は研究目的にしたがつて次の2種の方法によつて作成した。(a) リグニン含有率と動的弾性率の関係は、スギのスライズドベニヤの脱リグニン処理材について検討した。脱リグニン処理は(1) 二酸化塩素水溶液に浸漬する場合、および(2) 次亜塩素酸ソーダによる場合について行つた。前者による場合は Schmidt 法の条件よりもよほど緩な 0.9% ClO₂ 水溶液（温度30°C）中にして塩化リグニンを生成せしめアルカリで洗滌するものであり、後者はセルロース、ヘミセルロース¹⁸⁾ 浸漬などに損傷を与えないとされている Weise の提唱するホロセルロースの定量法によるもので、処理回数を重ねて所定のリグニン含有量とした。リグニンの定量は TAPPI 法による。

(b) 加水分解の影響の検討には、スギ、スライズドベニヤを塩酸処理（1, 1.5, 2.5, 5 および10規定のそれぞれの塩酸溶液中で温度 105°C, 15分間処理）して酸加水分解を行つた。処理後、試験片を熱水で十分洗滌してから水洗し、酸根の認められなくなつたものを風乾してから実験に使用した。

3. 実 験 方 法

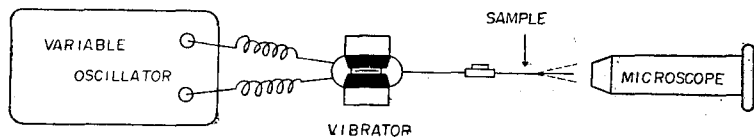
一般に、固体材料の粘弾性を追求する手段の一つとしてはいくつかの動的測定方法があるが、本研

究では振動リード法 (Vibrating reed method) を木材に適用し、上述のスギおよびアカマツを試片として実験を行つた。振動リード法は片持梁の固定端に振動を与えて、自由端の振幅を測定する方法であつて、その長所は

- (1) 試片を極く小さく出来るため、試料の化学的処理を均一に出来ること。
- (2) 装置が簡単で、試片を保持して振動させるバイブレーターを小さいガラス容器内に納めて、外部から測定出来るため、試片の小さいことと相俟つて温湿度条件の調節が迅速かつ容易であること。
- (3) 試片に全く負荷がかからない状態で測定できること。

などであつて、上記の目的には好都合な方法といえる。反面、試料が非常にうすいため、条件変化によつては形が変つたり、また繊維方向、太さなどの差異が誤差を生ずる。なおこの方法は繊維、紙をはじめフィルム、シートなどの固体試料の動的測定に用いられて多くの成果を上げている。

Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus.



装置の概略は Fig. 2 に示すようにCR発振器、ダイナミックスピーカーを改造したバイブレーターおよび振幅測定用の低倍率顕微鏡からなる。原理は試料の一端を固定してたわみ振動をさせ、自由端の振幅と周波数との関係図 (共振曲線) を求めるもので、今 Fig. 3 のように粘弾性梁の座標をきめると、撓み振動の方程式は、梁の材料の弾性係数 E 、粘性係数 η を用いて次の式で与えられる。^{7,8)}

$$\rho \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + Ek^2 \frac{\partial^4 y}{\partial x^4} + \eta k^2 \frac{\partial^5 y}{\partial x^4 \partial t} = 0 \quad (1)$$

ここに ρ は梁の密度、 k は断面の慣性モーメント (長方形断面では $bd^3/12$, b は巾, d は高さ) と断面積との比である。

上記のような梁を一端固定、他端自由のいわゆる片持梁の支持条件で、梁の固定端に周期的な変位を与えた場合の複素弾性率 E^* の実数部 E_1 および虚数部 E_2 は共振周波数 ν_r および共振 $1/\sqrt{2}$ 値幅 $\Delta\nu$ によつて次のように与えられる。^{9~12)}

$$E_1 = \rho (4\pi/a_n^4 k^2) l^4 \{ \nu_r^2 + 1/8 (\Delta\nu)^2 \} \quad (2)$$

$$E_2 = \rho (4\pi/a_n^4 k^2) l^4 \nu_r \Delta\nu \quad (3)$$

ここで l, ρ は試験片の長さおよび密度で、 a_n は振動の型によつて定まる常数で、基本振動では 1.875 である。なお力学的損失率は $\tan \delta = E_2/E_1 = \Delta\nu/\nu_r$ で与えられる。なお、A. Nolle による近似解は上式の第二項の $1/8$ が $1/2$ になる。

実験によつて測定可能な量は ν_r および $\Delta\nu$ である。振幅の測定は電氣的な方法^{13~15)} を用いないで、低倍率の読取顕微鏡を用いる場合は精度が低く、 $\Delta\nu$ の測定は時間と熟練を要し、このために測定誤差を含むことがあるが近似的に粘性を無視して弾性率を測定したいときは ν_r のみの測定で足りる。

周波数変化はダイヤルにより 1 c/s 毎に行われ、また共振周波数 ν_r の変化はもつぱら試料の長さ

Fig. 3 The transversal vibration of a viscoelastic beam.

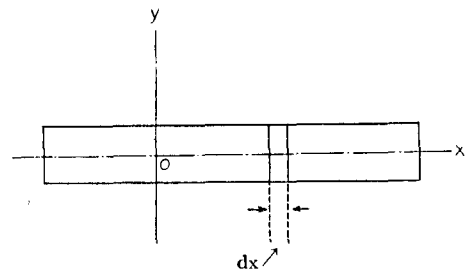
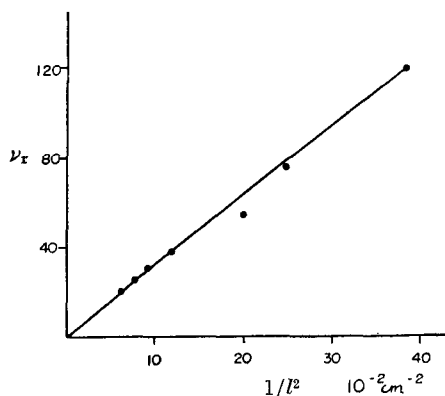


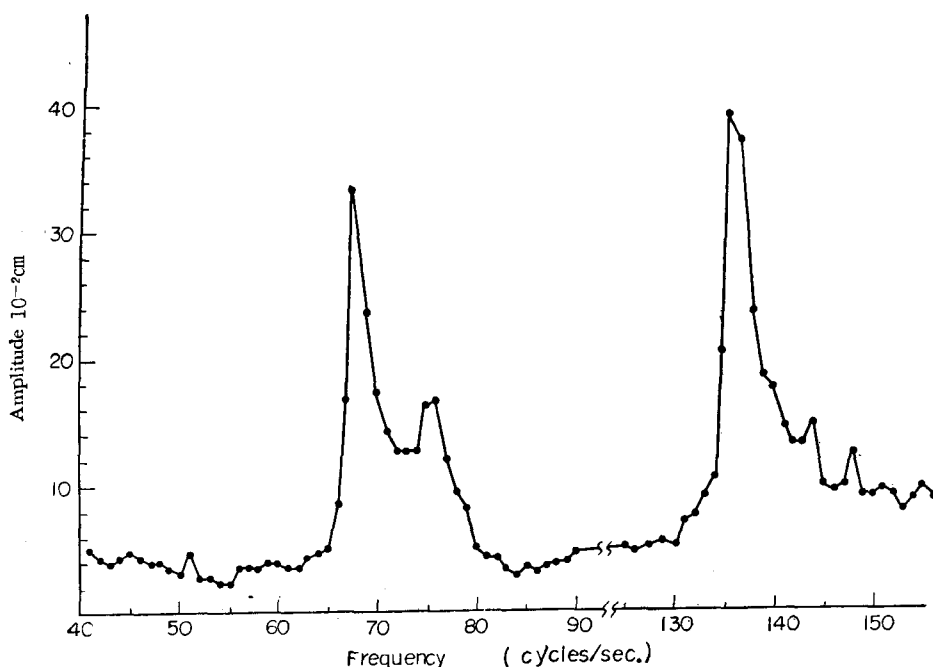
Fig. 4 Relation between ν_r and $1/l^2$ 

と振動型式（振動次数）の変更による。20c/s 以下では装置の固有振動が入つき、また高い周波数では試片の長さが短くなりすぎる。 ν_r と $1/l^2$ との関係から E_1 を求めた結果、紙、フィルムおよび木材について周波数範囲 20c/s~80c/s、 $1/l^2$: 0.40 以下で実測値と計算値とは大略一致し、この範囲で ν_r および l を決定する。Fig. 4 に ν_r と $1/l^2$ の関係を示す。

実験は予め動的弾性率におよぼす不均質、異方性および含水率の影響について検討した。その中、不均質性については巨視的に健全材の不均質性を示す主因子の1つである春秋材について、各別に試片を採取してヤング率を測定した。また異方性については試料条件の制約から木理傾斜角による限られた角度の範囲内の実験になった。最後に含水率との関係の実験は関係湿度 0~100% の範囲（試験片含水率 0~25%）の恒温、恒湿の容器中で実験を行った。すなわち Fig. 2 に示した測定装置のうち、試験片をクランプした振動器を恒温器内に収めた高真空用ガラス製恒湿容器中に設置し、別に含水率測定用として同様の試片を同一容器内の石英スプリングにつるして排気し、 10^{-3} mmHg の真空下で一定重量に達した状態を基準乾燥状態として、硫酸を用いて蒸気圧を異にする 5 箇の水蒸気発生管から徐々に容器内に水蒸気を送って吸湿せしめ、吸湿にともなう石英スプリングの伸びから含水率を求め、同時にヤング率を測定する。測定温度は 20°C である。化学薬品処理の影響についても同様の装置中で測定を行った。

なお実験は発振周波数 25c/s~120c/s の範囲で共振曲線を求めた。その例を Fig. 5 に示す。同図にみるように 1c/s ずつの周波数変化に対して、山の幅が狭いことや、振幅測定を低倍率読取顕微鏡

Fig. 5 An example of resonance curve for Sugi wood.



で行つたため、読取つた値の精度が低いことなどから、共振 $1/\sqrt{2}$ 値幅 4ν の値を精密に求めることは困難なため、粘性部を無視して、共振周波数 ν_r のみの測定にとどめた。すなわち(1)式の右辺第二項を省略して動的弾性率のみの測定を行つた。

4. 結果と考察

(1) 春材と秋材の動的弾性率

スギおよびアカマツのスライスドベニヤの柾目材から春材、秋材の別に採取した試験片の測定結果を Table 1 に示す。

Table 1 Dynamic moduli of elasticity in longitudinal direction
(20°C. R.H. 75%)

Specimen	Dynamic modulus ($\times 10^{11}$ dyne/cm ²)		
	max.	min.	mean
Sugi (<i>Cryptomeria japonica</i> D. Don.)			
Spring wood	0.50	0.20	0.40
Summer wood	1.25	0.78	1.04
Akamatsu (<i>Pinus densiflora</i> S. et Z.)			
Spring wood	0.62	0.40	0.52
Summer wood	1.45	0.75	1.10

この結果と動的撓み振動による秋山の結果¹⁹⁾(スギで 6.5×10^{10} dyne/cm², アカマツで 9.4×10^{10} dyne/cm²)と比較すると、春材では約40%の低い値を示し、秋材では約60%の高い値を示す。本実験において春材の値は秋材のそれに比べて1/2以下の値を示すが、このことは木材組織構成上の相違、すなわち構成や密度の大小による相違と考えられ、この点からも木材が如何に不均質なものであるかがうかがえる。また静的な測定結果と比較すると、秋山、深田、松本らの報告と同様やや大きな弾性率を示している。

(2) スライスドベニヤの切削角度と動的弾性率

切削角度と動的弾性率の関係を Table 2 に示す。繊維方向に対して25°以上のものは試片の都合上実験出来なかつたが、切削する角度が繊維方向に対して大きくなる程弾性率は減少し、0°~25°の範囲では松本と同様な傾向に減少している。なお春材と秋材の減少の傾向はやや異り、今後の詳細な研究を必要とする。

Table 2 Angular dependence of dynamic modulus
(Sugi, *Cryptomeria japonica* D. Don.)

$\theta(^{\circ})$	Dynamic modulus ($\times 10^{11}$ dyne/cm ²)	
	Spring wood	Summer wood
0	0.40	1.04
5	0.25	0.95
15	0.23	0.72
25	0.18	0.65

θ is the angle from the fibre direction

(3) 含水率の影響

吸湿にともなう動的弾性率の変化を Fig. 6 に示す。春材、秋材ともに含水率の増加にしたがい動

的弾性率は減少するが、この結果は先に報告された縦波共振法による測定結果のように含水率4~5%で弾性率が最大値（繊維方向）を示す現象をしめさない。このことは測定方法の相違に起因するものと考えられる。すなわち、上記のデーターが吸湿にもとづくミクロな構造変化の応答を知るために本報より高い周波数の音波を用いているのに対し、本法の周波数範囲が20~120c/sの低周波数領域であつて、ミクロな構造変化に対して応答を得るには十分でなかつたことも考えられるが、試片の乾燥に伴う形の変化の影響によるものとも推察される。

関係湿度の動的弾性率におよぼす影響については、紙に対して行われた、堀尾・小野木の結果と同様な傾向を示す。(Fig. 7)

Fig. 6 Influence of moisture content upon dynamic Young's moduli in longitudinal direction.

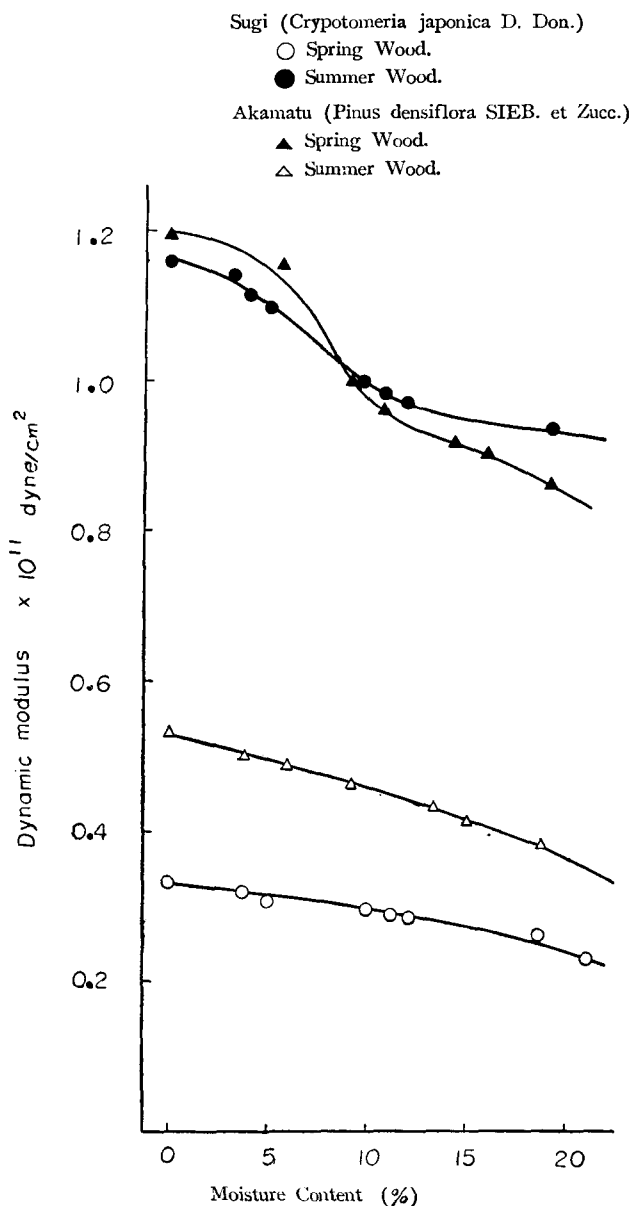
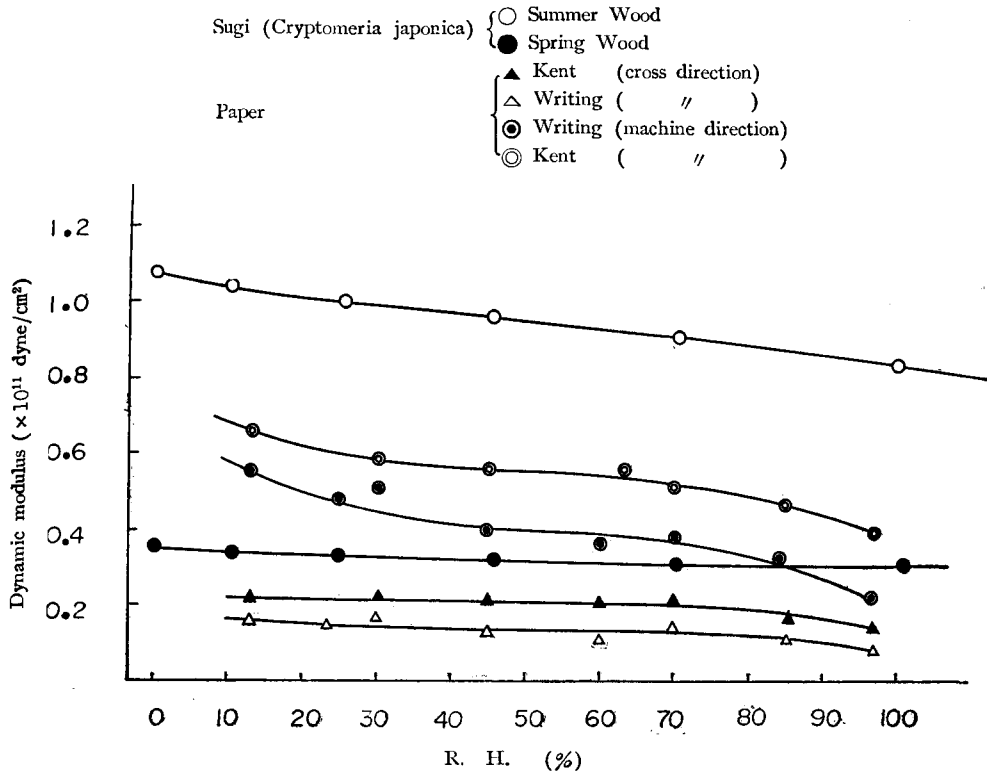


Fig. 7 Influence of relative humidity upon dynamic Young's moduli of Sugi (in the longitudinal direction) and papers (in the machine and cross direction).

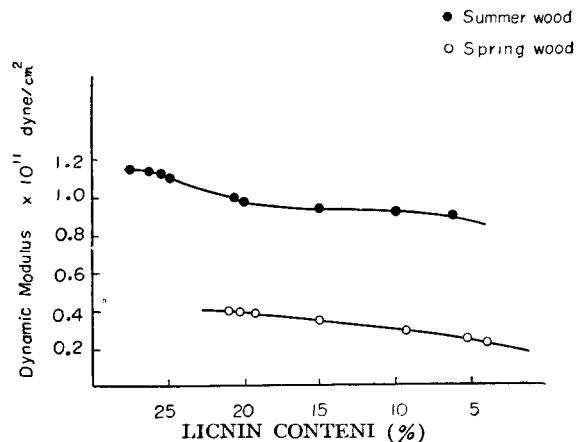


(4) リグニン含有率の影響

次亜塩素酸ソーダによる処理の実験結果によると、リグニン含有量の減少にしたがつて動的弾性率はFig. 8のように緩慢に低下するが、春材と秋材の関係は無処理の場合と同様に春材は秋材に対して約1/2の値を示している。さきに、G. J. Ritter および A. J. Bailey が述べているように、リグニンの大部分は複合中間層（中間層と第一次膜）に存在し、B. O. Lindgren²⁴⁾の言っているようにリグニンは重合度の低いヘミセルローズと結合していて、特に、第二次膜中ではセルローズフィブリルの間隙は埋めてはいるが、木材強度維持の最大要素であるセルローズとの結合はないと考えられる。これがリグニン含有率の減少によつて動的弾性率の極端な低下をみない原因と思われる。

試験片の密度はリグニン含有率の減少によつて低下するが、密度の低下ほどに弾性率の減少は認められない。このことは次に述べる塩酸処理の結果から考えても、細胞膜の骨格形成にセルローズ分子のように

Fig. 8 Influence of lignin content upon dynamic modulus in longitudinal direction (Sugi, *Cryptomeria japonica* D. Don.)



寄与していないため、この方向では弾性変形に著しい影響を与えないものと考えられる。

なお、二酸化塩素水溶液中での浸漬処理時間とヤング率との関係は Fig. 9 のようになる。やはり春材の方が秋材よりも処理の影響は小さい。

Fig. 9 Influence of the treating time upon dynamic Young's modulus of Sugi wood
(E_0 : the dynamic Young's Modulus of untreated specimen.)

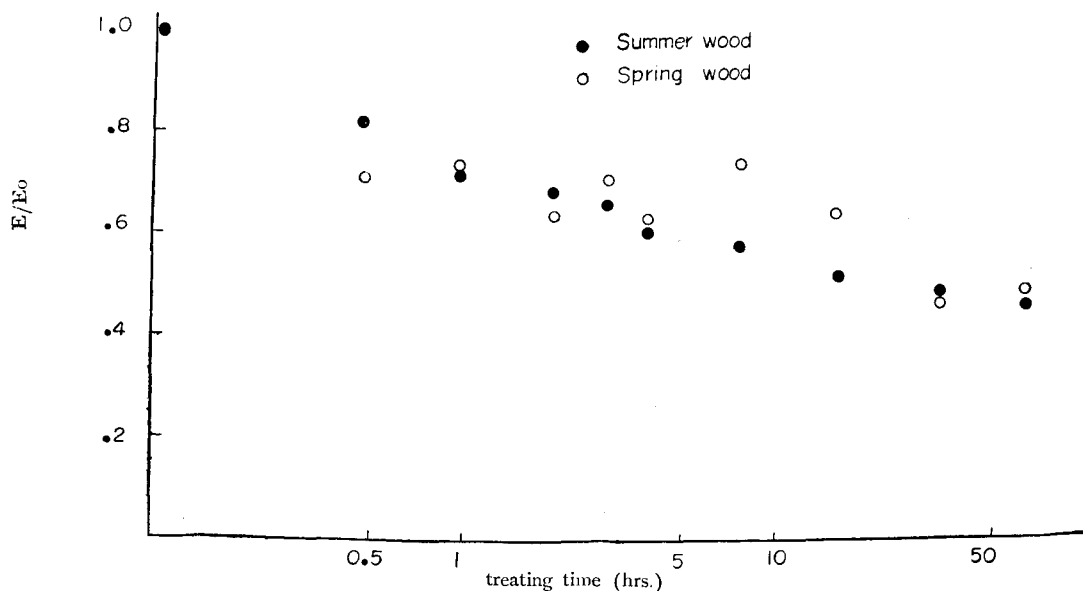
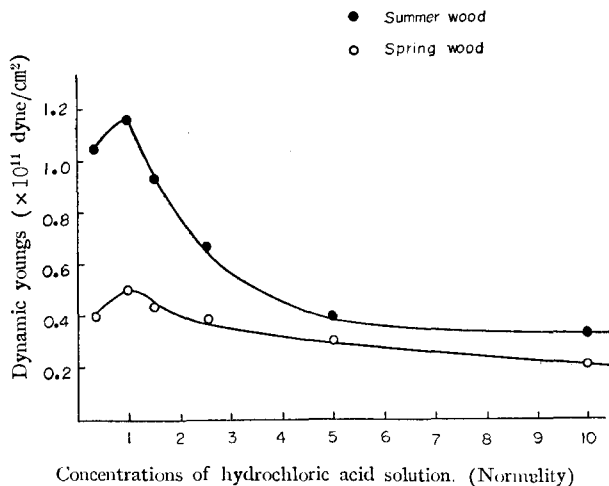


Fig. 10 Influence of boiling treatment with HCl upon dynamic modulus in longitudinal direction of sugi wood
(*Cryptomeria japonica* D. Don.)



(5) 酸加水分解の影響

リグニンの含有率が動的弾性率に及ぼす影響については上述のような結果を得たので、つぎにセルロース分子を加水分解する目的で前述のように試片を塩酸で処理して木材の実質を分解した結果、ヤング率は塩酸濃度とともに Fig. 10 に示すように変化する。これによると動的弾性率は 1 規定の塩酸 (105°C, 15 分間) 処理のものが最大値を示し、塩酸濃度が高くなるにつれて動的弾性率は減少している。

1N-HCl の処理で動的弾性率が最大値を示すことは、酸加水分解の初期において H. G. Ingersoll, P. H. Hermans, H. Mark²⁵⁾ らによつて報告されているのと同様に、セルロース分子の結晶化が起きているためと推察出来る。すなわち 1N-

HClで105°Cの温度で15分間処理したもののよう初期加水分解では、酸の作用と温度の上昇によって、不安定な状態で相互に凝着していた結合鎖の緩和と結晶部分の歪みの是正すなわち規則性向上による結晶化と思われる。強力人絹に対して祖父江らが行ったX線分析の結果によると、1.5N-HCl、95°Cで8~11分間で加水分解の結晶化は完結し、結晶化の原因としては無配列の非結晶部分が新しい配列を生むよりは結晶部分の歪みの是正すなわち中間領域の規則性向上による結晶化の方が起り易いことを指摘しているところからも上述のことが推察出来る。一方E. E. Harris²⁹⁾が稀薄な鉍酸溶液中(硫酸、塩酸および硝酸)に木材を浸漬しても、常温では木材の分解は生じないことを報告しているが、本実験においてもこの段階では木材実質、特に、セルロース分子の分解にまで至っていないものと考えられる。

一定の塩酸濃度から動的弾性率は急激に低下し、秋材では5N-HClから動的弾性率の低下は緩慢になる。これは塩酸濃度が高くなるにつれて結晶領域の拡大、配向性の向上よりも加水分解によつて非結晶部分が分解されていき、これにしたがつて弾性率の低下をきたし、5N-HCl近辺で非結晶部分の分解が停滞する。R. F. Nickerson³⁰⁾らがセルロースの結晶部分、非結晶部分の定量の方法として、塩酸による加水分解法を採用し、2.5N-HCl、105°Cの温度で15分間処理して非結晶部分の除去を行っているが、木材の場合も同じような傾向で非結晶部分の加水分解が進行するためと考えられる。5N-HCl近辺まで動的弾性率の減少することは木材にはセルロース分子の他にリグニン、樹脂、その他の構成要素が加水分解の進行に影響しており、特に春材においては構造上の相違からこの経過が速やかに進行するのであろう。

文 献

- (1) 堀岡邦典：林試報，第68号（1954）
- (2) Meredith編：Mechanical Properties of Textile Fibers（1956）
- (3) Ott, Spurlin：Cellulose and Cellulose Derivatives “Part III”（1955）
- (4) 例えば Hearmon：Elasticity of Wood and Plywood（1948）
- (5) 尾中文彦：木材研究 No. 1（昭24）
- (6) 梶田，山田，鈴木：木材誌 7. No. 1（1961）
- (7) K. Sezawa：Bull. Earthquake Res. Inst. Japan 1, 50,（1927）
- (8) K. Suyehiro：Pro. Imp. Acad. (Tokyo) 4, 267,（1928）
- (9) S. Onogi, M. Horio：J. Applied phys. 22, 977,（1951）
- (10) D. R. Bland, E. H. Lee：J. Applied Phys. 26, 1947,（1955）
- (11) D. R. Bland, E. H. Lee：Brown University Report PA-TR/9（1955）
- (12) E. H. Lee, D. R. Bland：Society of Plastic Eng. J. 11, 14,（1955）
- (13) 岡田紀夫，廉成根：応用物理 25, 125,（1956）
- (14) D. W. Robinson：J. Sci. Inst. 32, 2,（1955）
- (15) H. S. Sack, J. Motz, H. L. Raub, R. N. Work：J. Applied Phys. 18, 450,（1947）
- (16) M. Horio, S. Onogi：J. Applied Phys. 22, 971,（1951）
- (17) 樋口道夫：卒業論文，第6回木材学会大会にて発表。
- (18) L. E. Weise：Paper Trade J. 322 No. 2 TAPPI Sect 12（1946）
- (19) 秋山朗：東大理工研報告 1, 38,（1947）
- (20) 深田栄一，応用物理 19, 130,（1950）
- (21) 松本：岩手大学農学部報告 3, 46,（1956）
- (22) G. J. Ritter：Ind. Eng. Chem. 17, 194,（1925）
- (23) A. J. Bailey：Ind. Eng. Chem. anal. ed. 8, 52,（1936）
- (24) B. O. Lindgren：Acta. Chem. Scand. 12, 477,（1958）
- (25) H. G. Ingersoll：J. Applied Phys. 17, 924,（1946）
- (26) P. H. Hermans, A. Weidinger：J. Polymer Sci. 4, 317,（1949）
- (27) F. C. Brenner, V. J. Frilette, H. Mark：J. Ame. Chem. Soc. 70, 877,（1948）

- (28) 祖父江寛, 湊宏 : 工業化学雑誌 **60**, 327, (1957)
- (29) E. E. Harris, R. L. Mitchell : Ind. Eng. Chem. anal. ed. **11**, 153, (1939)
- (30) R. F. Nickerson : Ind. Eng. Chem. **33**, 1022, (1941), **34**, 85, 148C, (1942), **37**, 1145, (1945), **38**, 299 (1946), **39**, 1507, (1947)

Summary

In this report we investigate the effect of some chemical treatment on the dynamic Young's modulus of early wood and late wood of Sugi(*Cryptomeria japonica* D. Don.) by the vibrating reed method. Dimension of the specimen used in this study is about 0.2 mm in tangential, 0.15 cm in radial and 2.5 cm in longitudinal direction, and the apparatus is shown in Fig. 2 schematically. Influence of moisture content relative humidity and grain angle upon dynamic elastic moduli of the specimen is measured beforehand. The results are shown in Figs. 6 and 7, and in Table 2.

The experimental results are as follows:

(1) Effect of chemical treatment with NaClO_3 and ClO_2 is shown in Figs. 8 and 9. Figures show that the dynamic modulus decreases slowly with decreasing lignin content within the wood fibers in longitudinal direction.

(2) Effect of boiling treatment with hydrochloric acid for 15 min. is given in Fig. 10. The Figure shows that the maximum value of dynamic elastic modulus is observed at 1 N-HCl. This is consistent with the view that hydrochloric acid, in dilute solution, will have some effects on crystallization but in concentrate, the hydrolysis of hemicellulose and cellulose in the amorphous portion will occur.

From the above it seems that lignin in the wood fiber has comparatively a little contribution to the dynamic modulus in this direction, and so the modulus will mainly depend on the hemicellulose, especially in amorphous region.